

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE
ATIKSULARDAN TETRASİKLİN GİDERİMİ**

**Hazırlayan
Muhammed ARSLANTAŞ**

**Danışman
Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ**

Yüksek Lisans Tezi

**Mart 2022
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE
ATIKSULARDAN TETRASİKLİN GİDERİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Muhammed ARSLANTAŞ**

**Danışman
Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ**

**Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
Tarafından FYL-2021-10724 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Mart 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Muhammed ARSLANTAŞ

“Anodik Oksidasyon Yöntemi İle Atıksulardan Tetrasiklin Giderimi” adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Muhammed ARSLANTAŞ

Danışman

Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her türlü yardım ve fedakârlıklarını esirgemeyen, farklı bakış açıları ile büyük katkıları olan değerli hocam sayın danışmanım Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ'a ve Öğr. Gör. Mahmut SOYLU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasına maddi destek veren Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (Proje No: FYL-2021-10724) teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım süresince sabır göstererek, bana olan desteklerini bir an olsun eksiltmeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Muhammed ARSLANTAŞ

Mart 2022, Kayseri

ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE ATIKSULARDAN TETRASİKLİN GİDERİMİ

Muhammed ARSLANTAŞ

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Mart 2022
Danışman: Doç. Dr. Ömür GÖKKUŞ**

ÖZET

Bu çalışmada dünya genelinde yaygın olarak kullanılan antibiyotik tetrasiklin etken maddesinin doğrudan elektrooksidasyon yöntemlerinden birisi olan anodik oksidasyon prosesi ile giderimi amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar esnasında titanyum anot ve paslanmaz çelik katot elektrot konfigürasyonu ile 60 dakikalık elektroliz esnasında tetrasiklin giderimi araştırılmıştır. Çalışmada elektrokimyasal proses performansını etkileyen pH, akım şiddeti, destek elektrolit konsantrasyonu ve ilaç etken madde konsantrasyonu gibi temel işletme parametrelerinin optimum düzeyleri tespit edilmiştir. Ayrıca optimum işletme koşullarında prosese ait kinetik parametreler incelenerek yapancı birinci derece reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir. Buna göre titanyum anot kullanılarak yürütülen deneysel çalışmalarda optimum işletme koşulları pH, akım şiddeti, destek elektrolit konsantrasyonu ve tetrasiklin başlangıç konsantrasyonu sırasıyla 3, 100 mA, 10 mM NaSO₄ ve 10 mg/L tetrasiklin konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Belirtilen bu çalışma koşullarında %55,35 tetrasiklin giderimine ulaşılmıştır. Diğer taraftan 20 – 120 mA akım şiddetleri için reaksiyon hız sabitleri incelendiğinde ise 100 mA akım şiddeti değerinde en yüksek reaksiyon hız sabiti değerine ($k=0,0148$) ulaşıldığı görülmüştür. Optimum işletme koşullarında toplam organik karbon (TOK) giderimi incelendiğinde ise %25,8 TOK giderimine ulaşılabildiği görülmüştür.

Deneysel çalışmalar esnasında incelenen diğer bir parametre ise sistem enerji tüketimleridir. Bu bağlamda 10 mg L⁻¹ tetrasiklin konsantrasyonu için anodik oksidasyon prosesi uygulandığında 120 mA'lık akım şiddetinde 46,80 kWh/m³ lük bir enerji tüketimi söz konusudur. Ancak prosesin optimum giderim sağladığı 100 mA akım şiddeti için 43,20 kWh/m³ lük bir enerji gereksinimi duyulmaktadır.

Anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi için yapılan çalışmalar neticesinde belirlenen koşullarda toksisite testleri de yapılmış olup, deneysel çalışmalarda

kullanılan tetrasiklin konsantrasyonu için herhangi bir toksisite bulgusuna rastlanmamıştır.

Anahtar kelimeler: Tetrasiklin, Titanyum anot, Paslanmaz Çelik Katot, Elektrooksidasyon, Farmasotik



REMOVAL OF TETRACYCLINE FROM WASTEWATERS WITH ANODIC OXIDATION METHOD

Muhammed ARSLANTAŞ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, March 2022

Supervisor: Assoc. Dr. Ömür GÖKKUŞ

ABSTRACT

In this study, it was aimed to remove the antibiotic tetracycline, which is widely used around the world, by the anodic oxidation process, which is one of the direct electrooxidation methods. During the experimental studies, tetracycline removal was investigated during 60 min electrolysis with titanium anode and stainless steel cathode electrode configuration. In the study, the optimum levels of the basic operating parameters such as pH, applied current, background electrolyte concentration, and initial drug concentration, which affect the electrochemical process performance, were determined. In addition, pseudo-first-order reaction rate constants were determined by examining the kinetic parameters of the process at optimum operating conditions. Accordingly, in the experimental studies performed with titanium anode, the optimum operating conditions were determined as pH, applied current, background electrolyte concentration and initial tetracycline concentration of 3, 100 mA, 10 mM NaSO₄, and 10 mg L⁻¹, respectively. At these experimental conditions, 55.35% tetracycline removal was attained. On the other hand, when the reaction rate constants were examined at the applied current of 20 – 120 mA, it was seen that the highest reaction rate constant value ($k=0.0148$) was reached at the applied current of 100 mA. When the total organic carbon (TOC) removal is analyzed at optimum operating conditions, 25.8% TOC removal was attained.

Another parameter examined during the experimental studies is electrical energy consumption. In this context, when the anodic oxidation process is applied for initial tetracycline concentration of 10 mg L⁻¹, the electrical energy consumption of the process was calculated as 46.80 kWh/m³ at an applied current of 120 mA. However, the energy consumption of 43.20 kWh/m³ is calculated at the applied current of 100 mA as the optimum current value.

Toxicity tests were also carried out at the optimum conditions and no toxicity findings were found for the tetracycline concentration used in the experimental studies.

Keywords: Tetracycline, Titanium anode, Stainless Steel Cathode, Electrooxidation, Pharmaceutic.



İÇİNDEKİLER

ANODİK OKSİDASYON YÖNTEMİ İLE ATIKSULARDAN TETRASİKLİN GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
ÖNSÖZ / TEŞEKKÜR	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT	viii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiv
GİRİŞ	1

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. İlaçlar ve İlaç Atıksuları.....	4
1.2. Tetrasiklin, Çevresel Etkileri ve Toksisite	7
1.3. Tetrasiklinin Çevresel Toksisite Etkileri	11
1.4. Tetrasiklin antibiyotiklerinin karasal organizmalar üzerindeki etkileri;	12
1.5. Tetrasiklin antibiyotiklerinin östrojenik etkileri	12
1.6. Tetrasiklin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	13
1.7. Tetrasiklin Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar	14
1.8. Elektrokimya	20
1.8.1. Anodik süreçler:	21

BÖLÜM 2

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Deneysel Çalışma.....	26
2.2. Kullanılan Materyal.....	27
2.3. Kullanılan Kimyasallar	29

BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine pH Etkisinin İncelenmesi	30
3.2. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi	32
3.3. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine Akım Şiddetinin Etkisinin İncelenmesi	34
3.4. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine Başlangıç Etken Madde Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi	35
3.5. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi Çalışmasında TOK Gideriminin ve Mineralizasyon Akım Verimi Değerlerinin İncelenmesi	38
3.6. Anodik Oksidasyon ile Tetrasiklin Giderimi için Enerji Tüketim hesaplaması ve Kinetik Değerlendirme	40
3.6.1. Anodik Oksidasyon Prosesi için Kinetik Değerlendirme	40
3.6.2. Anodik Oksidasyon Prosesi için Enerji Tüketimlerinin Hesaplanması.....	41
3.6.3. Anodik Oksidasyon Prosesi ile Tetrasiklin Giderimi için Toksisite Değerlendirmesi	43

BÖLÜM 4

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar	45
4.2. Öneriler	46
KAYNAKÇA	48
ÖZGEÇMİŞ.....	64

KISALTMALAR VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
A	Akım	(amper)
AC	Alternatif Akım	(amper)
EAOP	Elektrokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri	--
PCP	Kişisel Bakım Ürünleri	--
EDC	Endokrin Bozucu Kimyasallar	--
TOK	Toplam Organik Karbon	(mg/L)
BOI	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L O ₂)
DOC	Çözünmüş Organik Karbon	--
DC	Doğru Akım	(amper)
EC	Elektrokoagülasyon	--
Ef	Elektroflotasyon	--
EF	Elektro-Fenton	--
EOx	Elektrooksidasyon	--
EMK	Elektro Motor Kuvveti	(volt)
OTC	Oksitetrasiklin	--
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı	(mg/L O ₂)
L	Hacim	(litre)
t	Süre	(dakika)
TOK	Toplam Organik Karbon	(mg/L)
λ	Dalgaboyu	(nm)
V	Potansiyel Fark	(volt)
PEF	Foto-elektroFenton	--
WHO	Dünya Sağlık Örgütü	--
TC	Tetrasiklin	--
ET	Enerji tüketimi	(kWh/m ³)
Ti	Titanyum	--
Pt	Platin	--

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Tetrasiklin antibiyotiğine ait temel karakteristik özellikler	14
Tablo 1.2.	Literatürde Anodik Oksidasyon ile Tetrasiklin Giderimi Çalışmaları ve DeneySEL Koşullar	23
Tablo 4.1.	Anodik Oksidasyon Prosesi ile Tetrasiklin Giderimi için İdeal İşletme Koşulları.....	46



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Tetrasiklin'in açık kimyasal formülü.....	14
Şekil 2.1.	Deneyel çalışmalarda kullanılan deney düzeneğine ait şematik diyagram.	26
Şekil 2.2.	Tetrasiklin için maksimum absorbans taraması sonuçları	27
Şekil 2.3.	Elektrokimyasal deneyel düzeneğine ait genel görünüm.....	28
Şekil 3.1.	Tetrasiklin gideriminde çözelti pH'sının anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması	31
Şekil 3.2.	Tetrasiklin gideriminde destek elektrolit konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması.....	33
Şekil 3.3.	Tetrasiklin gideriminde akım şiddetinin anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması	35
Şekil 3.4.	Tetrasiklin gideriminde başlangıç etken madde konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması.....	36
Şekil 3.5.	Optimum koşullarda tetrasiklin gideriminin zamana bağlı spektrum tarama sonuçları.....	37
Şekil 3.6.	Optimum koşullarda tetrasiklin giderimi için zamana bağlı TOK Giderimi ve Mineralizasyon Akım Verimi Değerleri.....	39
Şekil 3.7.	Farklı Akım Şiddeti Değerlerinde Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi için Kinetik Değerlendirme.	40
Şekil 3.8.	Farklı Akım Şiddeti Değerlerinde Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi için Enerji Tüketimleri.	42

GİRİŞ

Sudaki antibiyotikler biyolojik etkileri ve çevre ve insan sağlığı için potansiyel riskleri nedeniyle gün geçtikçe artan ilgi görmektedir [1-2-3]. Tetrasiklin, insan sağlığı üzerinde önemli etkileri olan en yaygın kullanılan antibiyotiklerden biridir ve bu nedenle çıkarılması için uygun yaklaşımlara ihtiyaç duyar [4-5-6]. Çeşitli antibiyotikler arasında tetrasiklin, büyük terapötik değerleri nedeniyle insan hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [7]. Tetrasiklin genellikle hayvanlarda ve insan vücudunda zayıf ayrışması nedeniyle sindirim sisteminde herhangi bir değişime uğramaksızın çevreye deşarj edilmektedir. Bu nedenle, çevresel ortamda en çok rastlanılan ilaç kalıntı maddelerden birisidir. Atıksularda, tetrasiklin konsantrasyonunun ortalama 2,2 mg/L değerlerine ulaştığı ve su ortamlarında dikkatle incelenmesi gereken kirleticilerden birisi olduğu düşünülmektedir [8]. Buna ek olarak, yeraltı suyu ve yüzey suyunda (0,1-4,5 mg / L) yüksek konsantrasyonlarda tetrasiklin varlığı çeşitli literatür çalışmalarında da rapor edilmektedir [9]. Tetrasiklin, mikrobiyal popülasyonlar arasındaki farmasötik direnç tehditlerini yoğunlaştırabilir ve buna ek olarak çeşitli toksik bozunma yan ürünlerinin oluşumuna yol açabilir. Tüm bu belirtilen olumsuz etkilerinden ötürü, tetrasiklin su ortamından giderilmesi gereken önemli bir kirletici olarak görülmektedir [6-10-11].

Biyolojik prosesler de dâhil olmak üzere atıksudan tetrasiklin giderimi için çeşitli arıtmayöntemlerinin performans değerlendirmesi birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır [12]. Atıksulardan tetrasiklin giderimi için biyolojik işlemler, koagülasyon flokülasyon, adsorpsiyon, ozonlama, fotokataliz ve fotoelektrokataliz dâhil olmak üzere çeşitli teknikler detaylı bir şekilde araştırılmıştır [13]. Biyolojik arıtma, koagülasyon ve flokülasyon ve adsorpsiyon prosesleri gibi konvansiyonel yöntemler tetrasiklin giderimi için özel olarak tasarlanmadıkları için etkili bir giderim performansı sağlayamamaktadırlar [12-14-15]. Ozonlama, yüksek oksidasyon kapasitesi nedeniyle atıksulardan tetrasiklin giderimi için etkili bir yöntemdir, ancak toplam organik

karbonun (TOK) giderim verimi yetersiz kalmaktadır. Bunun sebebi ise ozonlama yönteminin tipik olarak organik bileşikleri kısa zincirli karboksilik asitlere indirgeyerek, tamamen CO₂ ve H₂O'ya dönüştürememesi ile açıklanabilir [10-16]. Yüksek tetrasiklin ve TOK uzaklaştırma verimleri, yüksek katalitik oksidasyon aktiviteleri için fotokataliz ve fotoelektrokataliz ile elde edilebilir, ancak prosesin nispeten yüksek maliyeti, büyük ölçekli uygulamalarını sınırlandırabilmektedir [11-13-17]. Bu nedenle, atıksu arıtma tesislerinin atıksularından tetrasiklin giderimi için daha verimli süreçler geliştirmesi gerekmektedir. Son yıllarda, elektrokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin (EAOP) güçlü oksitlenme kabiliyeti, basit işletim koşulları ve çevresel uyumluluklarından dolayı tetrasiklin giderimi için umut verici bir arıtım yöntemi olduğu rapor edilmektedir. EAOP'lerin arıtım verimliliği büyük ölçüde kullanılan anot malzemenin türüne ve kararlılığına bağlıdır. Konu ile ilgili mevcut literatür çalışmaları incelendiğinde elektrokimyasal yöntemlerle tetrasiklin giderimi için Ti / RuO₂, Ti / RuO₂-IrO₂ ve bor katkılı elmas (BDD) elektrot gibi çeşitli elektrot malzemelerin oldukça başarılı giderim sonuçları sağladıkları belirtilmektedir. Ti / RuO₂ ve Ti / RuO₂-IrO₂ anotları, sulu çözeltilerden yüksek verimlilikte (>% 90) tetrasiklin giderebildikleri rapor edilmektedir, ancak KOİ ve TOK gideriminde yeterli ölçüde giderim sağlayamadıkları (<% 30) bilinmektedir. BDD daha iyi bir elektrokimyasal anot malzemedir, çünkü tetrasiklin ve parçalanma sürecinde ortaya çıkan ara ürünleri neredeyse tamamen mineralize edebilmekte ve sonuç olarak yüksek oranda konsantrasyon (>% 95), KOİ (% 93) ve TOK (% 87) giderim verimlilikleri sağlayabilmektedir [4-6-18-19]. Gözenekli Ti₄O₇ anodunun reaktif bir elektrokimyasal membran olarak kullanılması ile atıksudaki fenolik bileşikler (yaklaşık % 100) için tatmin edici bir giderim verimliliği elde edilebilir [20]. Konu ile ilgili literatürde yer alan çalışmalara bakıldığında elektrokimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak Ti₄O₇ anodunun tetrasiklin giderim verimini ve proses performansı üzerinde etkili işletimsel koşulları inceleyen oldukça az sayıda çalışma bulunduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi çalışmalarında toksisite gideriminin araştırılması ise arıtım süreci sonrasında sucul canlılar üzerinde tam mineralize olmamış ilaç etken madde kalıntılarının ne oranda olumsuz etki yaratacağı konu ile ilgili farklı bir sorunun cevabı olacaktır. Bu nedenle, tetrasiklin mineralizasyonu, parçalanma sürecinde oluşan diğer organik kirleticilerin (ara ürünlerin) toksisitesini değerlendirilebilmesi için daha fazla çalışma yapılmasına ihtiyaç bulunmaktadır [21-22]. Örneğin bezafibrat ve ofloksasinin

ozonlama işlemindeki mineralizasyon ara ürünleri, ana bileşiklerinden daha toksiktir ve bu da atıksuların toksisitesinin artmasına neden olabilmektedir [6-18-19]. Elektrokimyasal tetrasiklin oksidasyonu sonucunda yetersiz mineralizasyon, atıksulardaki oluşabilecek muhtemel kalıntı ara ürünlerin toksisitesi nedeniyle son zamanlarda endişeler yaratmaktadır.

Önceki yıllarda yapılan bazı çalışmalarda, atıksu toksisitesini önemli ölçüde değiştiren ozonlama ve fotokataliz sonrasında tetrasiklin için mineralizasyon ara ürünleri rapor edilmiştir. Ancak, tetrasiklin için elektrokimyasal oksidasyon yoluyla tam mineralizasyon sağlanamadığı ve ara ürünlerden kaynaklanan toksisite değişim mekanizmasının belirsizliğini koruduğu belirtilmektedir. Tetrasiklin giderimi için elektrokimyasal oksidasyon mineralizasyon ürünlerine ilişkin daha derin araştırmalar, toksisiteden sorumlu ara bileşiklerin daha kapsamlı bir şekilde anlaşılmasını sağlayabilir ve tetrasiklin içeren atıksular için elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerinin seçimi konusunda fayda sağlayabilir. [20-23-24-25].

Bu çalışmada Tetrasiklin anodik oksidasyon prosesi üzerinde etkili işletimsel faktörler (uygulanan akım şiddeti, elektrotlar arası mesafe ve başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu) için optimum koşullar araştırılmış ve çeşitli kinetik değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca, mineralizasyon sonrasında atıksuyun toksisite değerlendirmesi de çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Çevreye ulaşan antropojenik kaynaklı kirletici maddeler arasında farmasötikler, kozmetikler, biyomedikal, kişisel bakım ürünleri (PCP'ler), endokrin bozucu kimyasallar (EDC'ler) ve alev geciktiriciler arıtım süreci sonrasında alıcı ortamlar açısından oldukça önemlidir [26]. Çeşitli ilaç etken madde sınıfları, insan sağlığı açısından uzun vadeli olumsuz sonuçlara yol açabilmekte endişe yaratmakta [27], su döngü yoluyla, nihayetinde içme sularına karışabilmektedir Hidrofilik özellikleri ve konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde yeterli ölçüde arıtılamadıkları için çıkış sularında ng/L ila birkaç mg/L arasındaki konsantrasyonlarda alıcı ortamlara verilebilmektedirler [28]. Tetrasiklin gibi ilaç etken madde türlerinin su sistemlerine sürekli olarak deşarj edilmesi, bu bileşiklerin kalıntılarının her türlü sucul ortama karışmasına ve doğada kalıcı olmasına neden olmaktadır [28].

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. İlaçlar ve İlaç Atıksuları

Son birkaç yılda, insan ve hayvan sağlığını korumak için tıp alanında ilaçların kullanılması, çevrede ilaç atıklarının istenmeyen birikmelerine neden olmuştur. Bu farmasötiklerin çoğu kararlı yapıya sahip olup, klasik arıtım yöntemleri ile giderimleri mümkün olamamaktadır. Bu bileşiklerin önemli bir kısmı, farklı su ortamlarında (atıksu, yüzey suyu, içme suyu, yeraltı suyu) ve katılarda (çamur, toprak ve tortular) sıklıkla tespit edilmiştir [28]. Konu ile ilgili mevcut araştırmalar incelendiğinde aşırı oluşumları ve çevrede kalıcı karakterlerinden dolayı farmasötik kalıntıların giderimi konusunda araştırmacıların yoğun bir ilgisi olduğu anlaşılmaktadır. Çevredeki farmasötik ürünlere uzun süreli ve düşük dozda maruz kalma, hedef organizmalar üzerinde endokrin bozulması, kronik toksisite ve antibiyotik direnci gibi olumsuz etkilere yol açmaktadır [29].

Çevrede bulunan farmasötik bileşikler arasında antibiyotiklere özel ilgi gösterilmektedir. Antibiyotikler, insan ve hayvan tıbbında hastalığı tedavi etmek ve önlemek, ayrıca hayvancılık ve kümes hayvanı endüstrilerinde yem verimliliğini artırmak ve büyüme oranını iyileştirmek için yaygın olarak kullanılan bir ilaç sınıfına aittir [30]. Avrupa Birliği'nde büyümeyi desteklemek için yemlerde antibiyotik kullanımı yasaklanmıştır. Kanada, ABD ve Kore gibi bazı ülkelerde kullanımları hala yaygındır [31]. Yıllık ilaç üretim hacminin birkaç yüz ton olarak tahmin edilmesine karşın, yıllık kullanımının küresel olarak 100.000 ila 200.000 ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. Örneğin, 2003 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nde tarım için yaklaşık 9.200 ton antibiyotik üretildiği tahmin edilmekteydi. Karşılaştırıldığında, Çin'deki yıllık antibiyotik üretim kapasitesi yaklaşık 210.000 ton (% 85'i hayvancılık ve

ilaç için kullanılır), Japonya'daki yıllık antibiyotik üretimi ise 2.200 ton civarındadır (% 30'u insanlar için, % 60'ı ise hayvancılık için kullanılmaktadır) [32-33]. Kullanımları sırasında antibiyotikler *in vivo* olarak tamamen emilemez veya metabolize edilemezler ve önemli bir kısmı ise (% 30 ila 90 arasında) metabolit formlarında idrar ve dışkı yoluyla çevreye deşarj edilmektedir. [34]

Endokrin bozucu özellikleri nedeniyle ortaya çıkan çevresel kirleticiler olarak kabul edilen farmasötikler, ya doğal kökenlidir ya da sentetik olarak üretilir [35]. İlaçlar genellikle insanlar üzerinde amaçlanan etkileri için yüksek kararlılıkta üretilirler ve sonuç olarak vücutta biyokimyasal işlemlerle metabolize edilir [36]; suda çözünür metabolitlere kısmen veya tamamen dönüştürüldükten sonra veya bazı durumlarda metabolize edilmeden insan vücudundan elimine edilebilirler. Sınıflandırmaları genellikle terapötik kullanımlarına dayanır ve çevresel açıdan ilgi çekenler, steroidal olmayan antienflamatuar ilaçlar, antibiyotikler, beta blokerler, antiepileptikler, lipid düşürücü ajanlar, antidepresanlar, hormonlar ve antihistaminikler olmak üzere sekiz gruba ayrılabilir [37].

İlaç kalıntı maddelerinin son zamanlarda dünya etrafında araştırılması önem kazanmıştır. İlaç etken maddeleri vücuda erişdikten sonra hedef noktaya varabilmesi için midenin asidik pH'ı ve enzimlere karşı dayanıklı olarak üretilmektedirler. Bu nedenle ilaç etken maddeleri biyolojik Emilime uğramadan karasal ve sucul ortamlarına katılarak olumsuz etkilere sebep olmaktadır. Sürekli olarak çevreye salınan ilaç kalıntı maddeleri ciddi bir çevre kirliliği sorunu şeklinde karşımıza çıkmaktadır. İlaç etken/kalıntı maddelerinin ciddi olumsuz etkilere sahip olduğu düşünüldüğünde, tamamıyla parçalanamaması ya da uzaklaştırılamaması nedeniyle peş peşe süre gelen yeni ilaç etken kalıntı maddeleri ile birlikte karasal ve sucul ortam ekosistemlerinde birikime neden olmaktadır. Bilinçsiz ve aşırı ilaç tüketim miktarı bu birikimin fazlaşmasında daha da büyük bir etkidir. Avrupa Birliği ülkelerinde ağrı kesici ve antienflamatuar ilaçlar, kontraseptivler (gebelik önleyici ilaçlar), antibiyotikler, beta-blokerler, nöroaktif bileşikler ve daha başka birçok ilaç insanlar yaklaşık 3500'den fazla farklı ilaç türünden birkaçıdır. Bunlar arasında da antibiyotikler ve antienflamatuar ilaçlar sayılabilir. Avrupa Birliği'nde çok sık tüketilen ilaçların oranı yılda yüzlerce ton miktarındadır [38].

Ülkemizde en sık tüketilen ilaçlar sistemik antienfektiflerdir. Bu ilaçların başında antibiyotikler, antieflamatuvar ve antidiyabetik ilaçlar gelmektedir. Ülkemizde tüketim oranının çokluğu, bilinçsiz olarak azımsanmayacak kadar çok kullanım ve reçetesiz ilaç ticaretine bağlı olarak ilaç kalıntı maddelerinin de özellikle alıcı ortamlarda olumsuz etkilerde bulunması kaçınılmazdır. Son yıllarda bilinçsiz kullanım ve reçetesiz ilaç tüketimini önlemek üzere ülkemizde ciddi yeni yaptırımlar yer almaya başlamıştır [39].

Endokrin-üreme sistemini farklı şekillerde bozan kimyasallar (Endocrine-Disrupting Compound - EDC), tıbbi ilaçlar ve kozmetik/bakım ürünleri (PPCP), hormonal olarak aktif maddeler (Hormonally Active Agent, HAA) ve antibiyotikler genel olarak mikrokirleticiler olarak isimlendirilmektedir [39].

Konu ile ilgili yürütülen bazı çalışmalar ki sucul ortamlarda bulunan bazı mikrokirleticiler biyolojik organizmaya yerleştğinde hormonal fonksiyonlarını önleyerek endokrin sistemlerini etkilemektedir. Son zamanlarda gelişmiş ülkelerde daha çabuk etkilenen ve düşük konsantrasyonları değerlendirilebilen bilimsel metotların ve analitik ölçüm yöntemlerinin önem kazanmasıyla, daha önce analiz edilememiş, mevzuatlarda henüz görülmemiş ve tespit edilememiş doğal ve içme suyu kaynaklarındaki mikrokirleticiler daha etkin ve aktif pozisyona getirilmiştir [39].

Kimyasal maddeler en fazla sucul ortam koşullarını etkilemektedir. Bu kimyasallardan mikrokirletici sınıfına giren EDC, PPCP ve HAA'lar, evsel ve endüstriyel atıksulara ulaşmakta olup zamanımızda oldukça fazla ve etken olarak kullanılan konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde uzaklaştırılması sağlanamayarak alıcı ortamlara iletilmekte olup, yeraltı ve yerüstü sularında, içme suyu kaynaklarında ve ayrıca besin zincirlerine kadar ulaşarak biyolojik birikime neden olmaktadır. Bu karmaşık bileşikler inhibe edici özelliğe sahiptirler. Bu nedenden ötürü ileri biyolojik arıtım tesislerinde mikroorganizmalar tarafından giderilmemekte ve metabolitleri oluşmaktadır. Bazı mikrokirletici türleri ise biyolojik arıtım sürecinde aktif çamura adsorbe olarak giderilmiş gibi düşünülmektedir. Ancak gerçekte durum bu şekilde olmamakla beraber aktif çamurda adsorbe edilen mikrokirleticiler halen tehlikeli atık özelliklerini sürdürmektedirler. Bu durum mevcut tehlikeli kimyasalların kararlı ve kalıcı yapıda

olmaları nedeniyle bozunmalarını güç hale getirdiği gibi doğada senelerce farklı formlarda varlıklarını devam ettirmektedirler [40].

Çoğalan dünya nüfusu beraberinde ilaç tüketimini ve buna bağlı olarak ilaç endüstrisi atıksularındaki mikrokirletici seviyesini de bir hayli çoğaltmıştır. Bilimsel çalışmalar çok fazla oranlarda mikrokirletici içeren bu atıksuların alıcı ortama deşarj edilmeden önce bir ön arıtıma tabi tutulmasının kaçınılmaz olduğunu belirtmektedir. Günümüzde mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan en etkili giderim yöntemleri arasında membran prosesler veya elektrokimyasal esaslı ileri oksidasyon prosesleri sayılabilir [41].

1.2. Tetrasiklin, Çevresel Etkileri ve Toksisite

Tetrasiklin antibiyotikleri, veterinerlik, insan tedavisi ve tarımsal amaçlı kullanılan başlıca antibiyotik gruplarından biridir. Kullanılan farklı antibiyotikler arasında, ekolojik riskler ve insan sağlığına zararlar dahil olmak üzere ciddi çevre sorunlarına neden olduğu için tetrasiklin dikkat çekici bir ilaç etken madde olarak gösterilmektedir [41]. Kapsamlı kullanımları nedeniyle, gerçek kanıtların çoğu, tetrasiklin antibiyotiklerinin farklı ekolojik bölmelerde bulunan her yerde bulunan bileşikler olduğunu göstermektedir.

İlaçlamadan sonra tetrasiklin antibiyotiklerinin %70'inden fazlası insan ve hayvanlardan idrar ve dışkı yoluyla atılır ve aktif formda çevreye salınır. Yüksek hidrofilik karakterleri ve düşük uçuculukları, su ortamında uzun yıllar kalıcılığa neden olmaktadır. Literatürde az sayıda çalışma, çevresel ortamlarda tetrasiklin antibiyotiklerinin akıbetini ve toksisitesini tanımlamaktadır. Bu konuda aşağıda verilen birkaç önemli hususun dikkate alınması gerekmektedir [42]. Bu hususlar ise şu şekilde sıralanabilir; bileşiklerin suda ve karada yaşayan organizmalar üzerindeki toksisitesi; östrojenik etkileri; farklı ekolojik sistemlerdeki davranışları ve; su arıtımı sırasında oluşan yan ürünleri. Bu antibiyotik kalıntıları, belirli düzeyde enfeksiyon riskini artırarak insan sağlığına olumsuz etki yapabilen antibiyotiğe dirençli mikroorganizmaların gelişimini teşvik etmektedirler. Son yıllarda yürütülen bazı araştırmaların sonuçlarına göre, çevrede tetrasiklin antibiyotiklerinin ortaya çıkması, bazı karasal ve sucul türlerin büyümesini engellemektedir.

Ayrıca, bu tür ilaçların kalıntı konsantrasyonları steroidojenik yolu etkileyebilir ve sonuç olarak suda yaşayan türlerin endokrin bozulmasına neden olabilir. Atıksu arıtma tesislerinin çoğu, tetrasiklin antibiyotiklerini etkili bir şekilde uzaklaştırma yeteneğine sahip değildir. Bu nedenle, onları sulardan uzaklaştırmak için alternatif proseslerin geliştirilmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Sularda bulunan tetrasiklin antibiyotiklerinin daha yüksek bozunmasını ve mineralleşmesini sağlamak için alternatif yöntemler olarak ileri oksidasyon prosesleri önerilmektedir [42].

Bir antibiyotik türü olan tetrasiklin, geniş spektrumlu ilaç etken maddelerdir ve hem Gram (+) hem de Gram (-) mikroorganizmaların yanı sıra mikoplazma, klamidy, riketsiya ve protozoan parazitlerin neden olduğu enfeksiyonlara karşı yok edici aktivite gösterirler [42]. Tetrasiklin, veterinerlik amaçlı, beşeri tedavi amaçlı ve tarım sektöründe yem katkı maddesi olarak kullanılan başlıca antibiyotik gruplarından biridir [43-44]. Düşük maliyetleri ve daha yüksek anti-mikrobiyal aktiviteleri nedeniyle Tetrasiklin antibiyotikleri, çeşitli bulaşıcı hastalıkları tedavi etmek amacıyla hayvan çiftliklerinde veteriner ilaçları olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [45]. Tetrasiklin ayrıca hayvanın büyümesini teşvik etmek için yem katkı maddesi olarak kullanılır [46].

Tetrasiklin asidik çözeltilerinde nispeten stabildir, ancak alkali ortamlarda kararlılıklarını yitirmektedirler [47]. Tetrasiklin, su ürünleri yetiştiriciliği ve veterinerlik alanında en sık kullanılan antibiyotiklerden biridir diğer taraftan klortetrasiklin ve oksitetrasiklin ise Amerika Birleşik Devletleri'nde büyüme hızlandırıcı olarak ruhsatlandırılmış on antimikrobiyalden ikisidir [48]. Oksitetrasiklin ve tetrasiklin de sıklıkla kullanılmasına rağmen, ABD'de domuz üretiminde en yaygın olarak klortetrasiklin kullanıldığı rapor edilmektedir [49].

Kapsamlı kullanımları ve daha yüksek adsorpsiyon yetenekleri nedeniyle tetrasiklin karasal ve su ortamında tespit edilebilmektedir. Yüzey suyu [46], yeraltı suyu, atıksu [49-69], belediye kanalizasyon suları [46], toprak ve tortular bu nedenle geleneksel atıksu arıtma tesisleri bu mikro kirleticileri tamamen ortadan kaldırmaya yeterli değildirler. Atıksu arıtma tesislerinde tetrasiklinin giderim verimliliği %12 ile %80 arasında değişmektedir. Tetrasiklin, ekosistemdeki riskleri göz önünde bulundurularak çevresel kontaminasyonunu önlemek için yeni alternatif arayışları gerekli hale getirmiştir [46-49-69].

Tetrasiklin türü antibiyotiklerin üretimi 1940'larda hız kazanmaya başlamış ve insan sağlığını korumak için terapötik kullanımları 1950'lerde başlamıştır [50]. Ayrıca, tetrasiklin kullanımı, 1950'lerden beri Kuzey Amerika'da büyüme destekleyicileri olarak hayvancılık üretim endüstrisinde ve yem katkı maddesi olarak tarım sektöründe popüler hale gelmiştir. Her yıl dünya çapında tetrasiklin üretiminin binlerce ton olduğu tahmin edilmektedir [51].

Son zamanlarda yapılan araştırmalar, tetrasiklin dünya çapında antibiyotik üretimi ve kullanımında ikinci sıradadır. Çin'de ise kullanım açısından birinci sırada olduğunu göstermektedir. Tetrasiklinler, bugün mevcut olan en ucuz antibiyotik sınıflarından biri olarak kabul edilir. Sınırlı sağlık bütçesi olan gelişmekte olan ülkelerde kullanım için ilgi çekicidir [50]. Örneğin, 1997 yılında Avrupa Birliği'nde tedavi amaçlı kullanılan tetrasiklin miktarı 2.294 ton civarındayken, 2000-2001 döneminde ABD'de tetrasiklin tüketimi sırasıyla 3.000 tondan 3.200 tona çıkmıştır. Birkaç çalışmaya göre [50-51-52-54], tetrasiklin hala birçok ülkede hastalıkların önlenmesi, tedavisi ve hayvanlarda büyümenin teşvik edilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Tetrasiklin, veterinerlik alanında gastrointestinal, solunum ve cilt bakteriyel enfeksiyonlarının, lokomotif organların ve genito üriner sistemin bulaşıcı hastalıklarının yanı sıra sistematik enfeksiyonlar ve sepsis tedavisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [54].

ABD, dünyadaki en büyük tetrasiklin tüketicisi (3.200 ton / yıl) olup bu sıralamada onu Kore (723 ton / yıl) takip etmektedir. Veterinerlik alanında tetrasiklin kullanımı, hem Kore'de hem de ABD'de çok sayıda hayvan varlığı ve yem takviyesi olarak tetrasiklinin yaygın tarım uygulaması nedeniyle bazı Avrupa ülkelerinden (diğerlerinin yanı sıra İsveç, Danimarka, Fransa gibi) önemli ölçüde daha yüksek bir tüketim söz konusudur [55].

Sağlık alanında ise tetrasiklin, farklı enfeksiyon türlerinin, özellikle *Mycoplasma pneumonia*, *Chlamydia pneumonia* ve *Chlamydia psittaci*'ye bağlı solunum yolu enfeksiyonlarının (pnömoni) tedavisinde kullanılmaktadır. Tetrasiklin son on yılda, *Plasmodium falciparum* nedeniyle sıtmanın tedavisinde de tercih edilen ilaç olmuştur (50). Ek olarak, Smith ve Rajan tarafından, *flayal nematod*lar ile enfekte olmuş insanın tedavisinde tetrasiklin antibiyotiklerinin faydalı olabileceği öne sürülmüştür, Chopra ve Roberts; ise tetrasiklin türü antibiyotiklerin *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia*,

Leishmania major, *Trichomonas vaginalis* ve *Toxoplasma gondii* ile enfeksiyonları tedavi etmede etkili olduğunu göstermiştir. Tetrasiklin türü antibiyotiklerin dünya çapındaki bu başarılı kullanımı, anti-enflamasyon, immünosupresyon, lipaz ve kollajenaz aktivitesinin inhibisyonu, yara iyileşmesi ve dişeti fibroblast hücre ekinin artırılması, antibakteriyel etkiler veya iki özelliğin kombinasyonu gibi antibakteriyel olmayan etkilerden kaynaklanmaktadır [50-51-52].

Son yıllarda, tetrasiklin türü antibiyotiklerin veterinerlik ve tıp alanında olumsuz etkilerinin artması ile birlikte bu tür bileşiklerle çevresel kontaminasyon vakalarında bir artış meydana gelmiştir [56]. Sucul ortamlarda tetrasiklin türü antibiyotiklerin bulunması, bakterilerin anti-enfektiflere karşı direncini artırmaya yönelik potansiyel katkılarından dolayı büyük ilgi görmüştür [57]. Bu tür bileşikler kullanıldıktan sonra, tetrasiklin antibiyotiklerinin bir kısmı aktif olmayan bileşiklere metabolize edilir. Tetrasiklin türü antibiyotiklerin birçoğu, tedavi amaçlı olarak kullanıldıktan sonra insanlardan ve hayvanlardan idrar, dışkı ve gübre yoluyla çevresel ortamlara salınmaktadır. Konu ile ilgili araştırma sonuçlarına göre, hayvanlara uygulanan tetrasiklin türü antibiyotiklerin yaklaşık %25-75'i, hatta %70-90'ı vücuttan idrar ve dışkı yoluyla aktif formda çevreye salınmaktadır [58]. Hayvanlardan tetrasiklin türü antibiyotikler salındığında, gübre, süzme veya akıntı yoluyla toprağı ve dolayısıyla yüzey ve yeraltı sularını kirletmektedirler. Benzer şekilde, insan kullanımları sonucunda tetrasiklin antibiyotikleri, atılım yoluyla, kanalizasyon şebekesine girerek ve atıksu arıtma tesislerine ulaşarak çevreye verilmektedir.

Almanya'daki çeşitli kanalizasyon, yüzey ve yeraltı sularında tetrasiklin türü antibiyotikleri izleme araştırmalarında bulunan Hirsch ve ark, test edilen bu sucul ortamlarda tetrasikline ilişkin herhangi bir ara ürün tespit edilemediğini rapor etmektedirler. Bu sonuç şaşırtıcı değildir çünkü tetrasiklin kalsiyum gibi katyonlarla kolayca çökelebilmekte ve kanalizasyon çamurunda veya tortularında birikebilmektedirler [59]. Ancak tetrasiklin, klortetrasiklin ve oksitetrasiklin dâhil tetrasiklin antibiyotikleri için ABD yüzey suyu örneklerinde tespit edilen ortalama tetrasiklin, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin konsantrasyonları sırasıyla 0,11, 1,34 ve 0,15 ng/L civarındadır. Ayrıca bu sularda bir karşılaştırma yapıldığında ise Kolpin ve arkadaşları (2002) tarafından en yaygın olarak saptanan ilaç etken madde türü tetrasiklin (0,11 ng/L) olmuştur [59].

1.3. Tetrasiklinin Çevresel Toksisite Etkileri

Tetrasiklinin antibiyotik kalıntılarının ekolojik riskine ve potansiyel toksik etkilerinin araştırılmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır [60]. Tetrasiklin antibiyotik kalıntıları, meyve ve sebze yıkama için kullanılan içme suyunda veya sulama suyunda mevcut olduğunda insan sağlığına olumsuz etkilere neden olabilen antibiyotiğe dirençli mikroorganizmaların evrimini veya gelişimini desteklemektedir [61-62-63-64]. Bu antimikrobiyal ajanlar, insan bağırsağının mikroflorasını bozabilir ve enfeksiyon risklerini artırabilir [65]. Bu konu göz önüne alındığında, tetrasiklin antibiyotiklerin sucul ve karasal türler üzerindeki toksisitesini ve hatta östrojenik etkilerini belirlemeye ve tahmin etmeye çalışan birçok araştırma bulmak şaşırtıcı değildir [66].

Tetrasiklin antibiyotiklerinin suda yaşayan türler üzerindeki etkileri ise; tetrasiklin antibiyotiklerinin çeşitli su türleri üzerindeki kronik ve akut toksik etkilerinin geniş çapta incelenmesi ile araştırılmıştır. Halling-Sorensen (2000) tarafından bildirildiği gibi, tetrasiklin antibiyotikleri, geniş bir antimikrobiyal aktivite spektrumu ile esas olarak bakteriyostatiktir. Aktif bir taşıma süreci sayesinde, tetrasiklin antibiyotikleri hassas bakteri hücrelerine alınır. Hücre içine girdikten sonra ribozomun 30s alt birimine geri dönüşümlü olarak bağlanırlar, aminoasit transferinin DNA'ya bağlanmasını engellerler ve protein sentezini ve dolayısıyla hücre büyümesini engellerler. [67]

Fotoototrofik mikroalgler, birincil üreticiler olarak, tüm su ekosisteminin yapısında ve işleyişinde önemli bir rol oynar. Literatür verilerinde bildirildiği gibi mikroalgler, kabuklulardan ve balıklardan tetrasiklin antibiyotikler gibi antibakteriyel ajanlara karşı daha duyarlıdır. Yang ve ark. (2008), klortetrasiklinin tatlı su sistemlerinde yeşil alg büyümesini potansiyel olarak etkileyebileceğini göstermiştir. Yang ve arkadaşları, büyümeyi inhibe etme testine dayanarak, klortetrasiklinin medyan inhibe edici konsantrasyon değerini 3,49 mg olarak hesaplamışlardır. Öte yandan, Brain ve arkadaşları (2004), klortetrasiklinin bir tür su bitkisi olan *Lemna gibba* üzerinde 114 ng / L'lik konsantrasyon değerinde foto-toksik etkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Oksitetrasiklinin (büyüme inhibisyonu) çeşitli su türleri (*Microcystis aeruginosa*, *Rhodomonas salina* ve *Selenastrum capricornutum*) üzerindeki toksik etkisi Holten Lutzhoft ve ark. tarafından rapor edilmiştir. Oksitetrasiklin türü antibiyotikler ise, bir

Üretim havuzundan çıkan su ve tortuda ve balık çiftliklerinden alınan su örneklerinde belirlenmiştir [68].

1.4. Tetrasiklin antibiyotiklerinin karasal organizmalar üzerindeki etkileri

Ekinler de dâhil olmak üzere karasal organizmalarda tetrasiklin antibiyotiklerinin toksik etkileri üzerine yeterli araştırma bulunmamaktadır. Xie ve diğerkleri (2010) tarafından belirtildiğı gibi, bitkilerde klortetrasiklinin büyümesi ve genotoksisitesi üzerindeki ikili etkiye (teşvik ve inhibisyon) ilişkin bilgiler açısından eksiklikler bulunmaktadır. Ekinlerde tetrasiklin antibiyotiklerin fototoksik etkilerine ilişkin ilk rapor, klortetrasiklinin varlığının topraktaki barbunya fasulyesinin büyümesini olumsuz etkilediğini göstermektedir [70]. Benzer sonuçlar Xie ve arkadaşları (2010) tarafından da rapor edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda klortetrasiklinin buğdayın çimlenme yüzdesini (25-300 mg/L), kök uzunluğunu (25-300 mg/L), tomurcuk uzunluğunu (50-300 mg/L) ve mitotik indeksini (25-300 mg/L) olumsuz yönde etkilemektedir. Ek olarak, en düşük klortetrasiklin konsantrasyonu, kök uçlarındaki mikronükleus (MN), kromozomal aberasyon (CA) ve kardeş kromatid değışimini (SCE) hafifçe artırarak akut hücre toksisitesine neden olmaktadır. Kardeş kromatid değışiminin klortetrasikline çok duyarlı olduğunu, bunu kromozomal sapmanın izlediğini ve buğdayda klortetrasiklin genotoksisitesine en az duyarlı olanın mikronükleus olduğunu belirtmişlerdir [70-71].

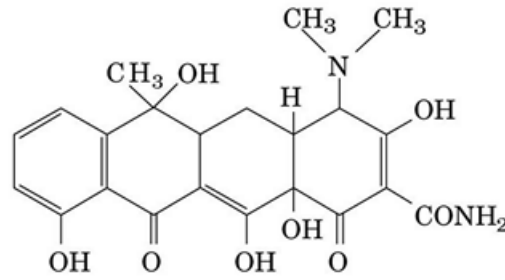
1.5. Tetrasiklin antibiyotiklerinin östrojenik etkileri

Japon medaka balıkları için üreme ile ilgili tetrasiklin antibiyotiklerinin etkileri rapor edilmektedir. Örneğın, oksitetrasiklin ve klortetrasiklin, Oryzias Latipes gibi erkek Japon medaka balıklarında vitellogenin üretimini azaltmaktadır. Kim (2007) tarafından kaydedilen sonuçlar, klortetrasiklin (CTC)'nin erkek medakada vitellojenin indüklediğini ve sonuç olarak balıklarda endokrin bozulmasına neden olabileceğini göstermektedir. 10 mg/L'den itibaren klortetrasiklin, erkek balıklarda vitellogenin indükleyici iken, 0,1 mg/L klortetrasiklin konsantrasyonundan dişi balıklarda vitellogenin azaltıcı etkiye sahiptir. Ek olarak, klortetrasiklin ve oksitetrasiklin, üremenin ilk günü, dişi başına düşen ge sayısı ve popülasyonların büyüme hızı gibi üreme ile ilgili çeşitli sonlanım noktalarını etkilemiştir[54-72].

1.6. Tetrasiklin Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Tetrasiklinler, ortak bir perhidronaftasen iskeletine sahip geniş spektrumlu bir antibiyotik ailesi olarak tanımlanabilir. Klortetrasiklin ve oksitetrasiklinde daha sonra keşfedilmesine rağmen, tetrasiklin isimlendirme amacıyla ana bileşik olarak kabul edilir. Bu üç tetrasikline ek olarak, yaygın klinik kullanım alanı bulan diğer tetrasiklinler demetilkloritetrasiklin, rolitetrasiklin, metasiklin ve doksisisiklindir. Bazı yaygın ticari isimler ve tetrasiklinlerin tipik oral ve günlük dozajı bu bölümde özetlenmiştir.

Tetrasiklin antibiyotiklerin ilk üyeleri, CTC ve oksitetrasiklin (OTC), 1940'ların sonlarında, antibiyotik keşfinin Altın Çağı'nın erken döneminde, doğal ürün taramasının bir sonucu olarak keşfedildi. Bu bileşikler, çeşitli fizyolojik, ekolojik ve genetik kökenden gelen çok sayıda mikroplara karşı etki gösteren geniş spektrumlu antibiyotiklerdir ve onları farmasötik endüstrisi için çekici kılar. Üretilmeleri nispeten kolay ve ucuz olmakla kalmaz, aynı zamanda ciddi yan etkilere neden olmazlar ve uygun oral biyoyararlanım ve farmakokinetik parametrelere sahiptirler [73]. Etkileyici biyoaktivitelerinin bir sonucu olarak, tetrasiklinler klinik deneyler yoluyla hızla desteklenmiştir. Tüm bu özellikler, tetrasiklinleri bakteriyel enfeksiyonlara karşı birinci basamak savunma olarak uygun bir ilaç seçimi haline getirmiştir. Kısa süre sonra, bu antibiyotik grubunun daha birçok üyesi toprakta yaşayan organizmalar tarafından üretilen fermentasyon ürünleri olarak izole edilmiş ve tetrasiklinleri geniş bir antimikrobiyal ailesi haline getirmiştir. Aynı zamanda Stokstad ve ark., CTC üreticisi *Streptomyces aureofaciens*'in fermentasyon ürünlerinin dâhil edilmesinin kanatlıların büyümesini hızlandırdığını gözlemledi ve bu da bu bileşiklerin tarım endüstrisinde büyümeyi teşvik edici ajanlar olarak potansiyelini gösterdi (Stokstad ve diğerleri 1949). Doğal olarak tetrasiklinlerin hem klinikte hem de tarımda yaygın kullanımı, dirençli izolatlar için büyük bir seçim baskısı yaratmıştır. Kimyasal formülü $C_{22}H_{24}N_2O_8$ olan tetrasiklin bugün bir grup antibiyotiğe verilen genel isimdir ve tetrasiklin de bu antibiyotiklerden birisidir, açık formülü **Şekil 1.1**'de ayrıca tetrasikline ait karakteristik özellikler ise **Tablo 1.1**'de verilmektedir [74].



Şekil 1.1. Tetrasiklin'in açık kimyasal formülü [13].

Tablo 1.1. Tetrasiklin antibiyotiğine ait temel karakteristik özellikler

Parametre	Açıklama
Moleküler Formül	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈
Molar Kütle	444,435 g/mol
Erime Noktası	172,5 °C
Toplam Organik Karbon (TOK)*	13,11 mg/L
Çözünürlük (25 °C'de)	231 mg/L
Doğal pH Değeri (Doygun Çözeltide)	3,0 – 7,0
pKa (25 °C'de)	3,3

* 10 mg/L Tetrasiklin konsantrasyonu için

Tetrasiklinler sarı renkte, acı lezzette, suda erimeyen, yağlı solventlerle eriyen kristalize tozlardır. Asit ve bazlarla tuzlar yapan amfoter bileşiklerdir. Dört tetrasiklinin suda çabuk eriyen klorhidrat tuzu kullanılır. Kuru ortamda dayanıklı maddelerdir, ancak sıcak ve nemli yerlerde esmerleşir ve nefrotoksik özellik kazanırlar. Suda eriyebilirliğini ve dayanıklılığını artırmak için moleküllerine bir hidrofil bağı eklenerek politetracycline (yanscyline) ve penetracyne (penisilin ve tetrasiklinle kombine) gibi enjektabl solüsyonları elde edilir [74].

1.7. Tetrasiklin Giderimi İçin Yapılan Çalışmalar

Aktif çamur sistemlerinde ilaç etken maddelerinin biyolojik olarak parçalanabilirliği hakkında yapılan araştırmalar incelendiğinde bu etken maddelerin çoğunun (Ciprofloxacin, Thioridazine, Amoxicillin, Oxytetracycline, vb.) biyolojik olarak bozunmadığı saptanmıştır [75-76-77].

Bazı çalışmalarda ise; Amitriptyline, Dextropropoxyphene, Meprobamate, Sulphamethoxazole, Cyclophosphamide, ifosfamide, Metronidazole, Ciprofloxacin ve Ofloxacin etken maddelerinin de biyolojik olarak parçalanmadığı kanıtlanmıştır [75-76].

Farklı bir araştırmada da beş (Oxytetracycline, Amitriptyline, Thioridazine, Fluoxetine, Dextropropoxyphene) ilaç etken maddesinin günümüzde ve gelecekte çevresel açıdan risk taşıdığı vurgulanmıştır [77] ve bazılarının tamamen metabolize olamadan suya karışabildiği, [78-79] çevrede düşük konsantrasyonda bulunmalarına karşın insanlar üzerindeki etkilerinin tam olarak anlaşılamadığı belirtilmiştir. Antibiyotiklerle ilgili de sadece zararlı mikroorganizmaları değil sucul ortamlardaki tüm mikroorganizmaların ölümüne yol açtığı vurgusu yapılmıştır.

Söz konusu ilaçlar uzun yıllardır tedavi amaçlı olarak insan ve hayvanlarda kullanılmalarına karşın, çevre alanında sebep oldukları olumsuz etkiler çok yakın zamanlarda irdelenmeye ve anlaşılmaya başlanmıştır. Bu kirleticiler insan ve hayvanlarda tam olarak metabolize edilmediği için dışkı ve idrar yolu ile atılarak, su kaynakları yolu ile yeniden insanlara ve diğer canlı türlerine ulaşabilmektedir. Klasik atıksu ve içme suyu giderim yöntemleri ile ham suda bulunan ilaç artıkları ancak kısmen giderilebilmektedirler. Uzun yıllardır uygulanan çalışmalarda klasik yöntemlerle arıtılamayan bu artıkların, kalıntı maddelerin değişik yöntemler ile (adsorbsiyon, ileri biyolojik arıtım yöntemleri, ileri kimyasal oksidasyon yöntemleri vs.) arıtılabilirliği araştırılmaktadır [80]. Yapılan bu incelemeler gözden önüne alındığında, ileri oksidasyon prosesleri ile yürütülen çalışmaların ilaç kalıntılarının gideriminde avantaj sağladığı tespit edilmiştir. Çalışmaların çoğunun temel amacı işletme ve çevre şartlarının optimize edilmesidir. Bu çalışmada, ilaç artıklarının çevresel ortamlarda bulunmaları ve kaynakları, çevresel etkileri ve özellikle ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi incelenmiştir [80].

Anodik oksidasyon işleminde ana prensip çözünmeyen titanyum (Ti), rutenyum (Ru), platin (Pt), paslanmaz çelik gibi elektrotlar kullanılarak açığa çıkan hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) gazları ile oksidasyonu sağlamaktır. Bu proses ile biyolojik olarak parçalanması zor olan bileşikler kolay parçalanabilen organik maddelere ya da son ürün olan CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürülürler. Anodik oksidasyonda aktif rol oynayan elektrot anottur. Bu yüzden anottaki elektrotun katalitik etkinliği çok önemlidir. Anodik

oksidasyon proseslerinde literatürde genellikle Ti/Pt-Ir, Ti/RhO_x-TiO₂, Ti/PdO-CO₃O₄, TiO₂/TiRuO₂, Ti/Pt, PbO₂/SnO₂, PbO₂/Ti, SnO₂, PbO₂, BDD vb. anot elektrotlar kullanılmaktadır. Anodik oksidasyon prosesinde anot bölgesinde gerçekleşen reaksiyonlar katot'da gerçekleşen reaksiyonlardan daha baskın gelişir [80]. Dolaylı oksidasyon sürecinde organik kirleticilerin oksidasyonunda etkili olan klor, hipoklorit, ozon, hidrojen peroksit gibi ajanlar anodik olarak üretilebilir. Oksidasyonun doğrudan organik molekülün anoda absorplanması ile gerçekleşmesi doğrudan oksidasyon (anodik oksidasyon) olarak adlandırılır [81]. Doğrudan elektrooksidasyonda kirleticiler önce anot yüzeyine absorbe olurlar daha sonra elektron transferi gerçekleşir. Organik maddelerin oksidasyon hızı, organik maddelerin anotta absorblanırken difüzyon hızı, akım şiddeti ve anodun katalitik aktivitesine bağlıdır. Doğrudan anodik oksidasyonda aktif oksijenin iki farklı türü anotta üretilebilir. Biri kimyasal olarak absorblanmış, elektrokimyasal çevirimden sorumlu aktif oksijen MO_{x+1} diğeri ise MO_x(OH)_n fiziksel olarak absorblanmış elektrokimyasal parçalamadan sorumlu oksijendir [82-83].

Farmasötiklerin çevredeki varlığı ve akıbetleri, tasarımları gereği biyolojik anlamda aktif madde içeriğine sahip olmaları, lipofilik ve biyodegradasyona dirençli olmaları nedeniyle çevre açısından birikim potansiyeline sahip olup, dirençli bileşiklerdir. µg/L ve ng/L seviyelerinde düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen farklı ve sinerjik oluşumlarla canlılar ve ekosistem üzerinde çeşitli olumsuz etkilerin oluşmasına neden olabilir [84].

Elektrokimyasal teknikleri çevre dostu, uygulanabilirlik alanı anlamında çeşitlilik sunması, yüksek enerji verimliliği, güvenli olması, arıtmada kirleticiler anlamında seçici olmaması, otomasyona elverişli olması ve maliyet anlamında etkinliği arıtım sisteminin avantajları arasında sayılabilir. Elektrokimyasal esaslı sistemlerin kontrol edilebilir reaksiyonların oluşturulmasına izin veren konvansiyonel sistemlere göre daha küçük boyutta sistemlerin kurulmasına imkân vermesi, herhangi bir kimyasal veya mikroorganizma kullanılmasına ihtiyaç duymadan sadece elektrotların faaliyet gösterdiği bir su arıtım sistemi olması da diğer önemli avantajları arasında sayılmalıdır [85].

Son yıllarda ilaç ve ilaç metabolitlerinden kaynaklanan mikrokirleticilerin çevrede olan varlıkları büyük bir sorun haline gelmektedir. Elektrokimyasal teknolojilerle su ve

atıksularda bulunan bu dirençli organik kirleticilerin giderimi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Biyoaktif kimyasal potansiyelleri nedeniyle ilaç etken maddelerin çevreye olan salınımları ile ilgili endişeler artmaktadır. Bununla birlikte hükümetlere bağlı veya bağımsız kuruluşlar tarafından konu ile ilgili yasal bir düzenleme ve düzenleme süreci ile ilgili herhangi bir girişim de bulunamamaktadır. Her ne kadar bu konu ile ilgili kapsamlı araştırmaların başlangıcı yirminci yüzyılın son yıllarına dayansa da ilaç, ilaç etken madde, ilaç aktif içerik ve kişisel koruyucu ürünler ile ilgili endişe artarak devam etmektedir [86].

Antibiyotikler insan ve veterinerlik ilaçları içerisinde yer alarak bakteriyel enfeksiyondan kaynaklı hastalıkların tedavi ve önlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Antibiyotik maruziyeti önemli bir konu olmasıyla birlikte kalıntı antibiyotiklerin çevreye girişleri ile ilgili akıbetleri genel olarak göz ardı edilmektedir. İlaç endüstrisi atıksuyu, kullanılmayan antibiyotiklerin sorumsuz şekilde atıksu sistemine verilmesi ve metabolize olmadan vücuttan atılan antibiyotiklerin düşük konsantrasyonlarla kanalizasyon sistemine dâhil olmaları ilaçların başlıca kirletici kaynakları arasında sayılabilir. Atıksu arıtma tesisleri atıksu içeriğinde bulunabilecek olan ilaç kalıntılarının uzaklaştırmasında kullanılan filtre sistemlerine sahip olmamaları halinde, kalıntı antibiyotikler su sistemine katılabilir. Veterinerlik alanında kullanılan antibiyotikler diğer önemli bir kalıntı antibiyotik kaynağıdır. Gübre gibi tarımsal atıklar ve antibiyotik içeriğine sahip sular yıkanmayla toprağa ve yeraltı sularına kadar taşınabilir [87]. Günümüzde dünyada toplamda 3000'i aşkın bileşik ilaç olarak kullanılmakla birlikte tüketimleri yüzlerce tonla ifade edilmektedir [88]. Bu değerlere balık üretim ve besi tesislerinde kullanılan antibiyotik ve diğer ilaçlar da eklenince ortaya çıkan miktar devasa boyutlardadır. Her yıl binlerce ton ilacın tüketildiği dünyamızda nihai olarak su ve toprak ortamında kalıntılarının bulunması kaçınılmazdır. Atıksu arıtma tesisleri, kirlilik yükleri ne kadar yüksek olursa olsun atıksuların arıtımında olumlu ve yüksek verimler göstermekle birlikte; ilaç kalıntıları, deterjanlar, dezenfektanlar ve adsorplanabilir organik bileşikler gibi geniş spektrumlu mikrokirleticilerin gideriminde yüksek verimlere ulaşamazlar [89]. İlaç kalıntı maddeleri atıksu ortamında yüksek polarlı bileşikler olmaları nedeniyle arıtım tesislerinde tam olarak giderimleri mümkün değildir.

Atıksu arıtma tesislerinde bu maddelerin akıbeti ile ilgili üç senaryo olabilir. Buna göre; (1) bileşikler tümü parçalanarak karbondioksit, inorganik iyon ve suya dönüşür. (2) lipofilisiteleri nedeniyle bu bileşikler bozunmaz ve çökelen çamurda kısmen tutulur ve (3) kalıntı bileşikler daha hidrofilik türlere dönüşür ve sisteme katılır. Böylece atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda biyolojik olarak bozunamayan ilaç kalıntı veya metabolitlerini içerir ve yüzey sularına kadar ulaşır [90-91]

1995 ile 2015 arasında hastane atıksularının arıtımında en çok araştırılmış teknolojiler ikincil arıtımda ultrafiltre membranlara sahip membran biyoreaktörler, aktif karbon filtrasyon sonrası ozonlama olarak öne çıkmaktadır. Bununla beraber biyolojik arıtmadan önce biyodegradasyonu artırmak amaçlı foto-Fenton süreçlerinin kullanımına olan ilgili dikkat çekmektedir [92].

Yapılan birkaç çalışma örneğinde; 100 ml model atıksu hacmi ile 0,245 mM siprofloksasin antibiyotiği içeren çözeltinin; 0,05 M Na₂SO₄ destek elektrolit ve pH 3 koşullarında elektrokimyasal oksidasyon (elektriksel oluşumla hidrojen peroksit içeren elektrooksidasyon-H₂O₂), elektro-Fenton (EF), UVA foto-elektroFenton (PEF) ve güneş destekli foto-elektroFenton (SPEF) çalışmaları incelenmiştir [93]. Elektroliz çalışmaları karıştırmalı tank reaktörleri ile BDD veya platin anot ve hava difüzyonun da katot olarak kullanılacağı şekilde tasarlanmıştır. ElektroFenton, foto-elektroFenton ve güneş destekli foto-elektroFenton çalışmalarında siprofloksasin etken maddenin, demir elektrot ile gerçekleştirilen anodik Fenton reaksiyonları kullanılarak OH• radikalleri yerinde oluşumu ile hızlıca giderilmesini sağlamıştır. Bu çalışmalarda siprofloksasin mineralizasyonu sonucu reaksiyon dizisinde, 10 birincil ara bileşikler ve 11 hidroksil türevleri LC-MS ile tanımlanmıştır. Aynı antibiyotik konsantrasyonunda üre ve PO₄³⁻, SO₄²⁻ ve Cl iyonları içeriğine sahip sentetik idrar matrisi ile gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında farklı davranışlar sergilemiştir. Bu ortamda gerçekleştirilen Fenton oksidasyonu çalışmaları arasından elektrooksidasyon ve elektrooksidasyon hidrojen peroksit çalışmalarının daha etkin olduğu belirlenmiştir. Üre çözeltisi ile gerçekleştirilen BDD/paslanmaz çelik hücreler ile olan elektrooksidasyon çalışmalarında %96 siprofloksasin giderimi 360 dakikada, elektroliz süreci de pH 3 ve 66,6 mA cm⁻² elektroliz koşullarında; %98 mineralizasyon verimi sağlanmıştır. Bununla beraber serbest kalan inorganik iyonların gelişimleri ve değişimleri iyon kromatografisi ile takip edilmiştir [93].

Parasetamol ve diklofenak içeren atıksu çözeltilerinin elektrooksidasyon çalışmaları elmas katkılı bor (BDD) anot ve paslanmaz çelik katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 1,56 ila 6,25 mA cm⁻² arasında farklı akım yoğunluğu değerleri uygulanmıştır. Elektrooksidasyon koşullarından BDD yüzeyinde yüksek miktarda oluşan yüksek konsantrasyonda OH⁻ miktarına bağlı olarak, NH₄⁺ ve NO₃ iyonlarının serbest bırakılmasıyla mineralizasyon %50'e seviyesine ulaşmıştır. Aynı çözeltilerin elektro-Fenton prosesi ve BDD anot kullanılan elektrooksidasyon süreçleri ile karşılaştırılması yapılmış ve elektro-Fenton ile %80 verime kadar mineralizasyon verimliliğine ulaşılmıştır [94].

2005 yılında ilk kez gerçekleştirilen elektrokimyasal oksidasyon ile ilaç endüstrisi çıkış suyu için demir elektrotlar kullanılarak %72 seviyesinde KOİ giderimi elde edilmiştir ve anodik oksidasyonla etkili bir ön arıtım süreci olduğu belirlenmiştir. Abhijit ve arkadaşları ilerleyen yıllarda yaptıkları farklı çalışmalarla birlikte değerlendirildiğinde daha uzun biyolojik arıtım gerektiren bu bileşikler için elektrokoagülasyon ön arıtımı ile sağlanan enerji tüketimi minimize edilebileceği sonucu çıkarılabilmektedir [95].

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) (2013)'e göre hastane atıksuyu medikal (operasyon, acil, ilk yardım, laboratuvar, teşhis, radyoloji ve benzeri faaliyetler) ve evsel nitelikli (tuvalet, mutfak ve çamaşırhane gibi faaliyetler) faaliyetler sonucunda bir bütün olarak değerlendirilmektedir. Evsel içerikli atıksuların evsel deşarj, medikal olan kısmın ise toksik veya zararlı maddeleri içerebilen özel deşarj olarak kategorize edilmesinin gerekliliğini vurgulamaktadır [96]. Ancak hastane deşarj sularının içerdiği kimyasal maddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine olan etkileri ile ilgili bir mevzuat düzenlemesi bulunmamaktadır. Bu maddelere farmasötik bileşikler, kimyasal kalıntılar, radyo elementler, antibiyotik direncine sahip suşlar ve patojenler örnek verilebilir [97].

Literatür taramaları belirtmektedir ki; ilaç artıkları mikrokirleticilerin parçalanmasında kullanılan yöntemler arasında heterojen katalizörler, Fenton ve UV oksidasyonun kullanıldığı çalışmalar ön sıralarda yerini almıştır. İlaç kalıntısı mikrokirleticilerin ayrışması için ultrasonik oksidasyon temelli yöntemlerin kullanıldığı çalışmalar hala yok denecek kadar azdır ve bu tarz çalışmaların daha da çoğaltılmasına ihtiyaç vardır [98]. Ayrıca, ultrasonik oksidasyonun yararlanıldığı çalışmaların çoğu tek frekanslı ekipmanlar kullanılarak yürütülmüştür. Multifrekans sistemlerin tek frekans sistemlere

göre daha büyük kavitasyon şiddetine sahip olduğu bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [99]. Ultrasonik reaktör tasarımı (çözelti hacmi, yüksekliği, düşük-yüksek frekans seçimi, güç şiddeti, güç yoğunluğu) geliştirmek ve homojen/heterojen katalizörlerle kombinasyonlarını etkinleştirmek ile ilaç kalıntısı mikrokirleticilerin oksidasyon ve mineralizasyon verimlerinin daha da artacağı öngörülmektedir. Ayrıca yürütülen bütün incelemelerin laboratuvar ölçeğinden endüstriyel ölçeğe aktarılması ve gerçek atıksu matrislerinde ilaç kalıntılarının ayrıştırılmasının araştırılması, elde edilecek verilerin yeni yasal düzenlemelerde karar alma mercileri tarafından etkin olarak kullanılmasında fayda sağlayacaktır.

Geçmişte veya günümüzde yürütülen çalışmalar göstermektedir ki; eczacılık ürünlerinin yerel satışı ile evsel atıksu arıtma tesislerine girişleri arasında güçlü bir bağlantı bulunmaktadır. Bu da evsel atıksu arıtma sistemlerine gelen atıksuyun dikkate değer boyutlarda antibiyotik ve türevlerini içerdiği anlamına gelmektedir. Antibiyotikler bilhassa biyolojik olarak aktif olmak amacıyla üretildiklerinden dolayı diğer kimyasallara oranla daha düşük konsantrasyonlarda bile riskli etkileri vardır [100]. İngiltere’de en çok kullanılan 25 ilaç etken maddelerinin riskleri hakkında yapılan çalışmada, çoğu ilaç etken maddesinin vücut tarafından tam metaliz olmadığı ve bağırsaklarda tam emilime uğramadan dışkıyla vücuttan atıldığı saptanmıştır [75-99-100].

1.8. Elektrokimya

Elektrokimyasal süreçler, kirlilik sorunlarının önlenmesi ve giderilmesi için umut verici birkaç yaklaşım sunar. Cazip olan ana özellikler arasında (i) çok yönlülük vardır - doğrudan veya dolaylı oksidasyonlar ve indirgemeler, faz ayrımları, konsantrasyonlar veya seyreltmeler, biyosit işlevleri, gazlar, sıvılar ve katılar gibi birçok kirleticiyle başa çıkabilir ve mikrolitreden milyonlarca litreye kadar arıtılabilir. Litre ve enerji verimliliği elektrokimyasal proseslerde genellikle eşdeğer elektrokimyasal olmayan muadillerinden (örneğin termal yakma) daha düşük sıcaklık gereksinimlerine sahiptir. Potansiyeller kontrol edilebilir ve elektrotlar ve hücreler, zayıf akım dağılımı, voltaj düşüşleri ve yan reaksiyonlardan kaynaklanan güç kayıplarını en aza indirecek şekilde tasarlanabilir.

Diğer özellikler arasında (iii) otomasyona uygunluk - elektrokimyasal işlemlerde kullanılan elektriksel değişkenler (I, E) özellikle veri toplama, işlem otomasyonu ve

kontrolünü kolaylaştırmak için uygundur, (iv) çevresel uyumluluk - buradaki ana reaktif, elektron, bir 'temiz reaktif' ve genellikle fazladan reaktif eklemeye gerek yoktur. Ek olarak, bu proseslerin birçoğunun yüksek seçiciliği, istenmeyen yan ürünlerin üretimini önlemek için kullanılabilir ve (v) maliyet etkinliği - gerekli ekipman ve işlemler genellikle basittir ve uygun şekilde tasarlanırsa ucuzdur [101].

Bir elektrotta doğrudan elektrokimyasal oksidasyona veya indirgemeye maruz kalabilen kirleticiler, prensip olarak, elektrokimyasal reaktörlerde uygun potansiyellerin uygulanmasıyla su akışlarından veya rezervuarlardan dönüştürülebilir ve/veya çıkarılabilir. Burada oksidasyon veya indirgeme işlemleri, diğer maddelerin (örneğin elektron araçları, biyosidal türler) katılımı olmadan doğrudan inert elektrotlar üzerinde gerçekleşir. Ne yazık ki, baskın elektrot prosesi olan istenmeyen materyalin uzaklaştırılmasından ziyade, yan reaksiyonlar, özellikle solvent bozulması, neredeyse her zaman meydana gelir.



1.8.1. Anodik süreçler

Anodik oksidasyonda ana prensip çözünmeyen grafit, titanyum (Ti), rutenyum (Ru), platin (Pt), paslanmaz çelik gibi elektrotlar kullanılarak açığa çıkan hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) gazları ile oksidasyonu sağlamaktır. Anodik oksidasyon hücresi içerisine akım verildiğinde sülfürik asit ve su ayrışmaya başlar. Ayrışma sonucu oluşan H^+ iyonları eksi yüklü katoda giderek hidrojen gazına indirgenir. Aynı anda negatif yüklü anyonlar (hidroksit, sülfat, oksit) artı yüklü anoda doğru yönelirler. Akımın verilmesiyle oluşan elektriksel yük, alüminyum metalinin çözünerek pozitif yüklü alüminyum iyonları (Al^{3+}) oluşturmaya neden olur. Oluşan Al^{3+} iyonları yüzeyde oksit/hidroksit iyonları ile reaksiyona girerek alüminyum oksit formu oluşturmaktadır. Anotta gerçekleşen reaksiyonlar, hem metal/oksit ara yüzeyinde hem de oksit/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Oksit oluşumu bir yandan devam ederken diğer bir yandan da çözünmesi olarak devam etmektedir. Bu proses ile biyolojik olarak parçalanması zor olan bileşikler kolay parçalanabilen organik maddelere ya da son ürün olan CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürülürler. Grafit, platin, titanyum dioksit, iridyum oksit,

kurşun oksit, çeşitli titanyum esaslı alaşım ve dahası bor katkılı elmas (BDD) elektrotların anot olarak, uygun elektrolit (NaCl) ilavesinde, ilaçlar dahil pek çok organik içeriğe sahip atıksuyun arıtımında kullanılır. Bu yöntem temelinde inert özellik gösteren metal elektrotların kullanıldığı reaktörde organik maddelerin dolaylı veya doğrudan oksitlenmesine dayanır [102].

Organik içeriklerin elektrokimyasal bozunmasından iki ana mekanizma sorumludur:

- a. Doğrudan anotsal oksidasyonla anodun yüzeyinde kirletici adsorbsiyonu ve anodik elektron transfer reaksiyonu ile parçalanması,
- b. Dolaylı oksidasyonla sıvı bulk içerisinde elektrokimyasal süreçle oluşturulmuş hipoklorit, klor, hidroksil radikalleri, ozon ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenler aracılığı ile sağlanan arıtım ifade edilir [103].

Bu süreçte performansı etkileyen en önemli parametreler; Elektrot malzemesi destek elektrolit tipi ve uygulanan akımdır. Organik içeriklerin elektrokimyasal bozunmasından iki ana mekanizma sorumludur.

Doğrudan elektrolitik oksidasyon, birçok organik ve inorganik bileşiği parçalama yeteneğine sahiptir. Anodik oksidasyon prosesi ile sulu çözeltilerden tetrasiklin giderimine ilişkin literatürden örnekler **Tablo 1.2'**de verilmektedir.

Tablo 1.2. Literatürde Anodik Oksidasyon ile Tetrasiklin Giderimi Çalışmaları ve Deneysel Koşullar

Uygulanan Akım	pH	Destek Elektrolit Türü	Destek Elektrolit Kons.	Anot Malzeme	Tetrasiklin Konsantrasyonu (mg/L)	Reaktör Hacmi (mL)	Elektroliz Süresi (dak)	Giderim Verimi (%)	Ref.
300 A cm ⁻²	2,00	Na ₂ SO ₄	5 g/L	BDD	200	20	360	% 93 KOI % 87 TOK % 99 Abs	[105]
25 mA cm ⁻²	3,00	-	-	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	100	500	300	%36,7 *DOC	[106]
300 A m ⁻²	2,00	Na ₂ SO ₄	5 g/L	BDD	100	20	240	%100 TOK %100 KOI	[107]
25 mA cm ⁻²	-	Na ₂ SO ₄	30 mM	Ti/Ti ₄ O ₇	5	37,5	40	%95,8 Abs	[108]
15,9–63,5 mA/cm ²	3,90	Na ₂ SO ₄	0,05–0,20 mol/L	Ti/RuO ₂ –IrO ₂	47,6	200	60	>%90 Abs	[109]
100 mA cm ⁻²	1,00	-	-	DSA®/Pt	0,45 mM	100	180	%97,2 Abs	[110]
13.33 mA/cm ²	4,42	Na ₂ SO ₄	50 mM	Pt	50	250	240	%31,3 Abs	[111]
0,1 A cm ⁻²	7,60	Na ₂ SO ₄	0,1 M	BDD	100	100	150	%100 Abs	[112]
0,02 A cm ⁻²	7,00	Na ₂ SO ₄	1 g/L	Ti/IrO ₂	100	500	360	%99,3 Abs	[113]
3 mA cm ⁻²	6,00	Na ₂ SO ₄	100 mM	Ti ₄ O ₇	50	100	300	>%98,4 Abs	[114]

*DOC: Çözülmüş Organik Karbon

Doğrudan bir işleme iyi bir örnek, Cr(III)'ün Cr(VI)'ye oksidasyonudur [34].



Bu reaksiyonun bir uygulaması, Cr(VI)'nın farmasötik, elektronik ve havacılık endüstrilerinde yenilenebilir bir oksidan olarak kullanılmasıdır. Kullanılmış likör akışlarında Cr(III)'ün oksidasyonu, bir ayırıcı membran olarak Nation® içeren bir akış hücresinde gerçekleştirilebilir. Antimon katkılı kurşun oksit veya paslanmaz çelik anotlar kullanılmıştır, ancak daha girişken florür içeren aşındırma ortamı için Ebonex® bazlı PbO₂ ile modifiye edilmiş seramik elektrotlar uygundur.

Nation®, kullanılmış likördeki (örneğin A¹³⁺, Cu²⁺) katyonik safsızlıkları, katma değerli yan ürünleri yeniden oluşturmak için metale indirgenebilecekleri katot bölmesinde ayırmanın önemli bir işlevine hizmet eder. Sonuç, prosese geri dönüştürülebilen daha temiz bir asitleme çözümüdür.

Organik türlerin elektrokimyasal oksidasyonunun kolaylığı, işlem sırasında elde edilen ortalama akım verimliliği hakkında bir fikir veren elektrokimyasal oksitlenebilirlik indeksi (EOI) kullanılarak tahmin edilebilir [36-39]. Bu değer ne kadar büyük olursa, türler o kadar kolay oksitlenebilir. Ayrıca, (suyu oksitleyen fraksiyonun aksine) organik türleri oksitleyen akım fraksiyonu hesaplanarak ve bunu organik türlerin gramı başına oksijen gram cinsinden eşdeğerine dönüştürerek, bir elektrokimyasal oksijen ihtiyacı (EOD) aşağıdaki gibi tanımlanmıştır (Eşitlik 1.1) [36-38]:

$$\text{EOD} = \text{WO}_2/\text{W}_{\text{org}} = (\text{It}/4\text{F})(\text{EOI})(32)/\text{W}_{\text{org}} \quad (1.1)$$

Burada 'I' elektrolitik akımdır, 't' (anlık) akım veriminin pratik olarak sıfır olduğu elektroliz zamanıdır, 'W_{org}' mevcut organik türlerin ağırlığıdır ve 'F' Faraday sabitidir.

Bir pilde akımın geçişini sağlayan kısım elektrolit kısım olarak adlandırılır. Elektrik akımının oluşmasına olanak sağlayan ve çözeltiye batırılmış halde bulunan kısım ise elektrotları ifade eder. Elektrotlar metal ya da grafit malzemeden yapılmış olabilirler. Tüm bu bilgilere ek olarak, bir de bu elektrotlara verilen özel isimler vardır. Bu adlandırmalar; yükseltgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrot olan anot, indirgenme reaksiyonunun gerçekleştiği elektrot olan katottur. Kullanılan bu elektrotlar inert maddelerden yapılmış ise anottan kopan parçalar katot üzerinde birikecektir [115].

İstemli redoks reaksiyonlarında, reaksiyonlar yazıldığı şekilde ürünler vermek üzere yürümektedir. Eğer bu istemli redoks reaksiyonlarının elektrokimyasal hücre olarak nitelendirdiğimiz uygun düzeneklerde yürümeleri sağlanırsa, sahip oldukları kimyasal enerjinin bir kısmı elektrik enerjisine dönüşür. İstemsiz bir redoks reaksiyonunun bir elektrokimyasal hücrede yazıldığı şekilde yürümesi, ancak reaksiyona bir dış kaynaktan elektrik enerjisi verilerek mümkün olmaktadır. İstemsiz redoks reaksiyonlarının dışarıdan elektrik enerjisi verilerek yürütülmesi olayına "Elektroliz" denir [116].

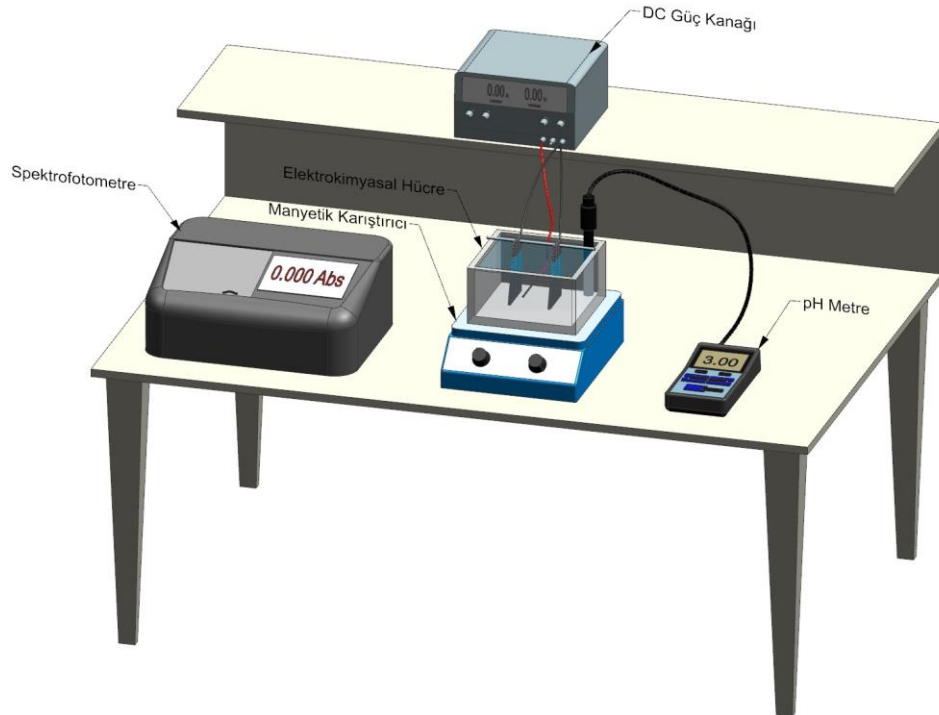


BÖLÜM 2

YÖNTEM ve MATERYAL

2.1. Deneysel Çalışma

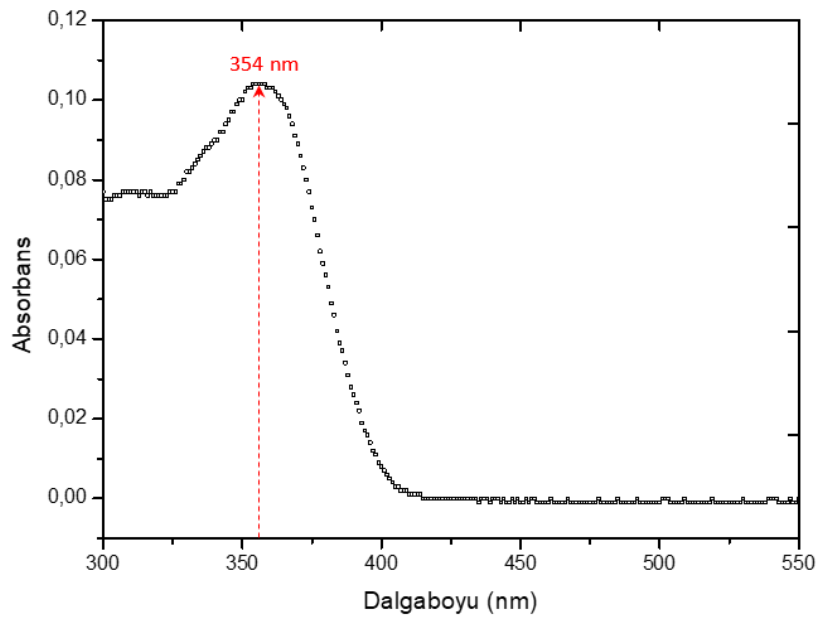
Tez çalışması kapsamında anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi için yürütülen deneyler 60 dakikalık elektroliz sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun elektroliz süresine bağlı olarak azalışını değerlendirmek üzere her 10 dakikada bir elektrokimyasal hücreden örnekler alınarak absorbans ölçümleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda efektif hacmi 250 mL olan bir elektrokimyasal hücre kullanılmış olup periyodik olarak 2,5 mL numuneler reaktörden alınarak ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan elektrokimyasal hücreye ait şematik diyagram Şekil 2.1’de verilmektedir.



Şekil 2.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan deney düzeneğine ait şematik diyagram.

Deneysel çalışmalarda anodik oksidasyon prosesinin tetrasiklin giderimindeki verimliliğini değerlendirebilmek amacıyla işletimsel parametrelerin aralık değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çeşitli ön denemeler gerçekleştirilerek pH, akım şiddeti, elektroliz süresi, tetrasiklin konsantrasyonu gibi parametreler için çalışma aralıkları belirlenmiştir.

Tez çalışmasında tetrasiklin konsantrasyonunun zamana bağlı azalışını inceleyebilmek için spektrofotometrik analizler yapılmış olup, öncelikle tetrasiklin için 300 – 700 nm aralığında bir absorbans taraması gerçekleştirilmiştir. 100 mg/L Tetrasiklin konsantrasyonu için yürütülen absorbans taraması sonucu Şekil 2.2’de verilmektedir. Spekturum taraması ile numunelerin analizinde kullanılacak dalga boyu değeri 354 nm olarak tayin edilmiştir.



Şekil 2.2. Tetrasiklin için maksimum absorbans taraması sonuçları

2.2. Kullanılan Materyal

Deneylerde kullanılan dikdörtgen şeklinde bölünmemiş hücre (undivided cell) pleksiglass maddeden yapılmış olup 12,5 x 7,5 x 6 cm boyutlarına sahiptir. Deneyde anot malzeme olarak, 10 x 7 x 5 boyutlarında titanyum levha ve katot malzeme olarak aynı boyutlarda SS-316L malzemeden yapılmış paslanmaz çelik levha tercih edilmiştir. Elektrotlar, GW Instek 3606 marka dijital bir güç kaynağına bağlanmış ve sabit akım koşullarında kullanılmıştır. Anodik oksidasyon ile tetrasiklin giderimi çalışmalarında

gerek duyulan elektrolitik iletkenlik stok konsantrasyonu 2M Na_2SO_4 farklı konsantrasyonlarda destek elektrolit ile sağlanmıştır. Anodik oksidasyon çalışmalarına ait ön denemelerde düşük akım şiddetleri uygulandığı için önemli bir ısı artışı gözlemlenmemiştir. Reaktör ortamında anodik oksidasyon reaksiyonlarının gerçekleşebilmesi için tetrasiklin çözeltisinin doğal pH değeri elektroliz işlemi öncesinde 0,1N H_2SO_4 veya 0,1N NaOH çözeltileri kullanılarak asidik şartlara ayarlanmıştır. Elektroliz işlemleri esnasında oluşan reaktiflerin çözelti ortamında homojen dağılımının gerçekleşebilmesi için IKA C-MAG HS7 manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 200 dev/dak. karıştırma hızında sürekli karıştırılmıştır. Elektrokimyasal reaktör ortamının pH, iletkenlik, sıcaklık değerleri Hach-Lange HQ40D bir multiparametre ölçer kullanılarak ölçülmüştür. Elektrokimyasal oksidasyon deney düzeneği Şekil 2.3’de verilmektedir.



Şekil 2.3. Elektrokimyasal deneysel düzeneğine ait genel görünüm

Tetrasiklin giderimi için absorbans ölçümleri Hach-Lange DR 6000 marka bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda ayrıca tetrasiklin çözeltisinin karakterizasyonu amacıyla elektroliz öncesi ham sentetik çözeltinin toplam organik karbon (TOK) değerleri de analiz edilmiştir. TOK analizleri

için Kayseri Su ve Kanalizasyon İdaresi (KASKİ) laboratuvarlarında Shimadzu TOC-L marka bir TOK analizörü kullanılarak yüksek sıcaklıkta yakma “High-Temperature Combustion” metoduna göre 720 °C fırın sıcaklığı ve yüksek saflıkta kuru hava kullanılarak yapılmıştır.

2.3. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda pH ayarlamak amacıyla 0,1N H₂SO₄ veya 0,1N NaOH kullanılmış olup, bu çözeltileri hazırlamak için sülfürik asit ve sodyum hidroksit (Merck %97) kullanılmıştır. Anodik oksidasyon denemelerinde sodyum sülfat (Merck %99) destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

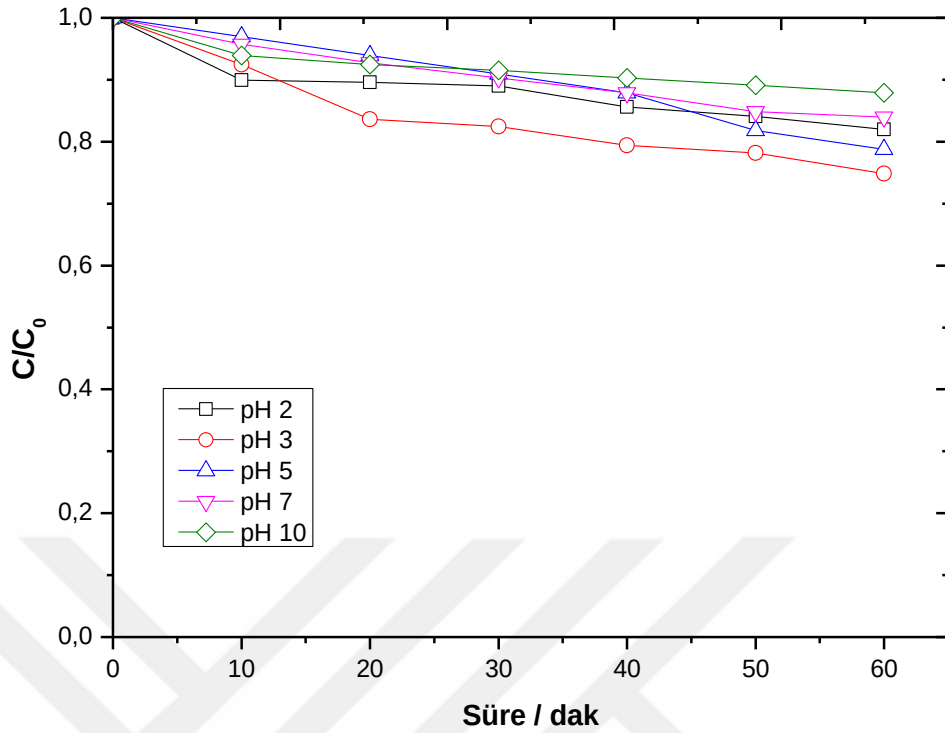
BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine pH Etkisinin İncelenmesi

Konu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde birçok makalede pH'ın anodik oksidasyon prosesi üzerinde kilit öneme sahip bir parametre olduğu rapor edilmektedir ancak sonuçlar genellikle çelişkilidir. Aslında bazı yazarlar anodik oksidasyon prosesinin alkali ortamlarda tercih edildiğini belirtmekte, diğer taraftan bazı yazarlar ise asidik ortamlarda prosesin daha verimli işletilebildiğini ifade etmektedirler. Bununla birlikte bazı araştırmacılar ise proses performansının pH değişimleri ile önemli ölçüde etkilenmediğini bildirdikleri görülmektedir [117].

Bu sebeple tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalara ilk olarak pH parametresi için en iyi giderim veriminin belirlenmesine yönelik araştırma ile başlanılmıştır. Bu amaçla pH 2-10 arasında farklı değerler uygulanmak suretiyle en uygun pH değeri araştırılmıştır. Deneylerde diğer değişkenler tetrasiklin konsantrasyonu, akım şiddeti ve destek elektrolit konsantrasyonu sırasıyla 10 mg/L, 20 mA ve 25 mM olarak sabit tutulmuştur. pH denemelerine ilişkin bulgular Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Tetrasiklin gideriminde çözelti pH'sının anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması

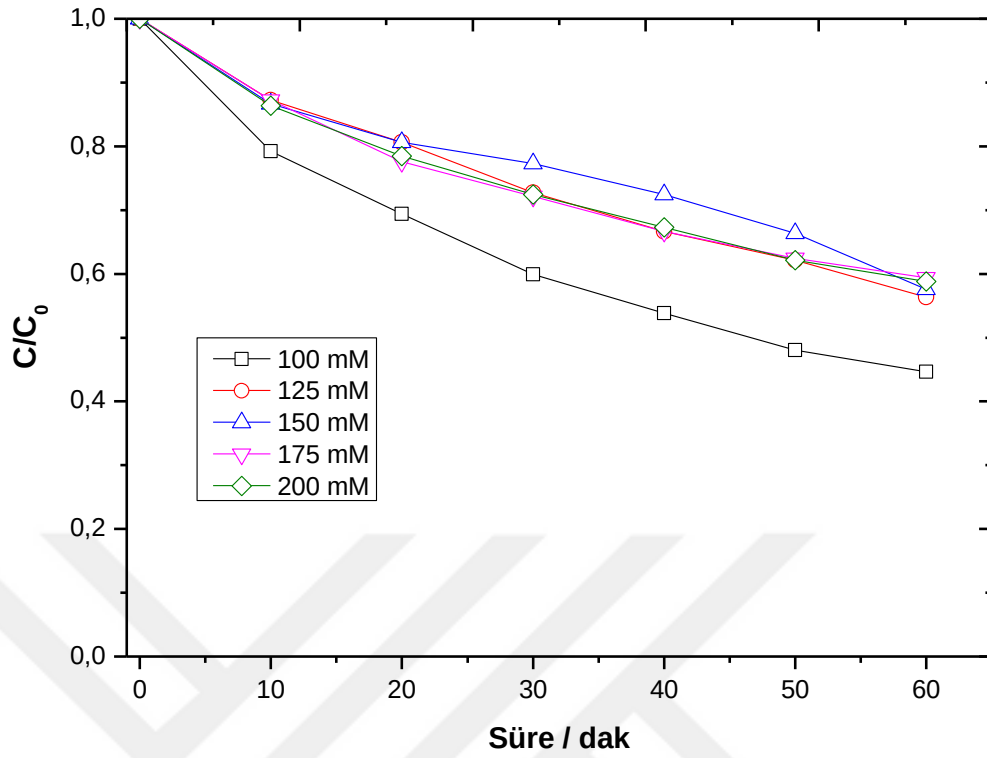
Şekil 3.1'e bakıldığında tetrasiklin giderim verimlerinin pH ile değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak özellikle asidik pH değerlerinde tetrasiklin gideriminin daha iyi olduğu, alkali şartlarda ise pH değişimlerinin anodik oksidasyon verimini önemli ölçüde etkilemediği görülmektedir. Çözelti içerisindeki organik bileşikler çoğunlukla güçlü bir oksidant olan hidroksil radikalleri vasıtasıyla parçalanmaktadırlar ve hidroksil radikallerinin oksidasyon potansiyelleri pH ile önemli ölçüde etkilenmemektedirler.

pH araştırması sonuçlarına göre anodik oksidasyonla tetrasiklin giderimi için en iyi pH değerinin 3 olduğu görülmektedir (%25 tetrasiklin giderimi). Klidi ve arkadaşlarının (2018) kâğıt endüstrisi atıksularının elektrooksidasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin TiRuSnO_2 anot ve BDD anot ile karşılaştırıldığı bir çalışmada anodik oksidasyon için en iyi çözelti pH değeri 3 olarak rapor etmektedirler [117]. Diğer taraftan Dos Santos ve diğ. (2020) BDD elektrot kullanılarak Tartrazin azo boyasını anodik oksidasyonla gidermeye çalıştıkları farklı bir çalışmada çözelti pH değerini 3-9 arasında değiştirerek boya giderim performansını araştırmışlardır. Araştırma sonuçlarına göre pH 3 ve pH 9 değerleri arasında önemli bir boya giderimi olmadığını (pH 3 ve 9 için sırasıyla %92 ve %94 boya giderimi) rapor etmektedirler [118].

3.2. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Elektrooksidasyon çalışmalarında kullanılan yaygın destek elektrolit türleri genellikle sülfatlar, nitratlar, perkloratlar ve klorlu bileşiklerdir. Sülfatlar ve klorlu bileşikler genellikle sıvı çözeltilerdeki aktif elektrolitler olarak bilinmektedirler. Özellikle klorür ve sülfatların sulu çözeltide bulunması anodik oksidasyon gibi elektrokimyasal prosesler açısından avantajlı bir durumdur. Çünkü elektrokimyasal süreç içerisinde sülfat radikalleri ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) ve aktif klor gibi güçlü oksidantların oluşumuna sebep olmaktadır. Ancak yüksek klorür konsantrasyonları organik klorlu bileşiklerin oluşumu nedeniyle olumsuz sağlık etkilerine sahip olmakla birlikte elektrokimyasal çalışmalarında sülfatlar daha makul ve etkili elektrolitler olarak düşünülmektedirler [119].

Tez kapsamında ilk aşama deneysel çalışmalar sonucunda optimum pH değeri 3 olarak belirlendikten sonra, deneysel çalışmalar kapsamında araştırılan ikinci parametre destek elektrolit konsantrasyonudur. Bu amaçla destek elektrolit konsantrasyonu 100 – 200 mM aralığında değişen destek elektrolit konsantrasyonlarının (Na_2SO_4) tetrasiklin giderim verimine ilişkin bulgular Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bu deneylerde ilk kısımda optimize edilen pH değeri 3 olarak belirlenmiş ve uygulanmış, diğer etkin parametreler ise 10 mg/L başlangıç tetrasiklin konsantrasyonu, 50 mA akım şiddeti olarak sabit tutulmuştur.



Şekil 3.2. Tetrasiklin gideriminde destek elektrolit konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması

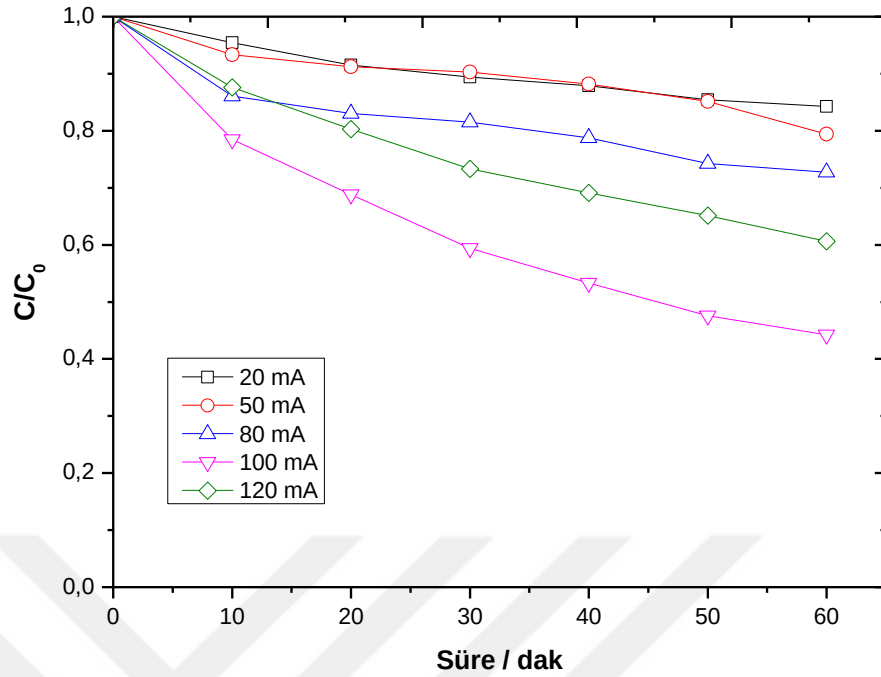
Şekil 3.2'ye bakıldığında 60 dakikalık elektroliz süresinde en etkili giderim veriminin 100 mM Na₂SO₄ destek elektrolit konsantrasyonu ile sağlandığı anlaşılmaktadır. Optimum destek elektrolit konsantrasyonu olan 100 mM Na₂SO₄ konsantrasyonu ile yürütülen deneysel çalışmada 10 ppm başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun %26,62 oranında giderimi sağlanmıştır. Uygulanan diğer destek elektrolit konsantrasyonlarında ise benzer arıtım verimleri elde edildiği görülmektedir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre 100 mM üzerindeki destek elektrolit konsantrasyonları arıtım verimini önemli ölçüde etkilememektedir. Destek elektrolit konsantrasyonundaki artış ile birlikte hücre potansiyelinde de küçük bir miktar artışa neden olmuştur. Bu sonuç yüksek elektrolit konsantrasyonlarında elektrot yüzey üzerinde bir tuz filminin oluşması ile açıklanabilir. Oluşan tuz filmi ise elektrot yüzeyinde oluşan hidroksil radikal miktarının azalmasına ve dolayısıyla da tetrasiklin gideriminde küçük bir azalışa neden olabilmektedir. Tez çalışmasında elde edilen sonuçlar literatürde benzer çalışma sonuçları ile paralellik göstermektedir [120].

3.3. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine Akım Şiddetinin Etkisinin İncelenmesi

Tüm elektrokimyasal proseslerde olduğu gibi anodik oksidasyon prosesi için de uygulanan akım şiddeti proses verimliliği açısından oldukça önemli bir parametredir. Anodik oksidasyon prosesinde akım şiddeti parametresi çözelti içerisinde elektron transferini yönetmekte ve ayrıca proses esnasında üretilen reaktif oksidantların miktarını doğrudan etkilemektedir [120]. Türkay ve ark. (2018), akım şiddeti değerinin artması ile birlikte suyun oksidasyonu yoluyla üretilen $\text{OH}^\bullet$ radikal miktarlarının da arttığını bildirmektedir [121]. Ancak uygulanan yüksek akım şiddetlerinden ileri gelebilecek çeşitli handikaplar da yine aynı zamanda çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmektedir. Bu mahsurlar ise şu şekilde verilebilir;

Yüksek akım şiddeti değerlerinde oluşan $\text{OH}^\bullet$ radikallerinin oksijen gazı ile verdiği parazitik reaksiyonlar veya $\text{OH}_2^\bullet$ gibi daha zayıf radikallerin oluşumu ile birlikte $\text{OH}^\bullet$ radikalleri arasında gelişen rekabet neticesinde hedef kirleticinin gideriminde bir azalış meydana gelebilmektedir. Yine diğer bir olumsuz durum ise anodik oksidasyon elektrot yüzeyinde fiziko-adsorbe edilmiş $\text{OH}^\bullet$ radikalleri ile heterojen bir şekilde gerçekleştiğinden, sınırlayıcı akım yoğunluğuna ulaştıktan sonra elektrokimyasal bozunma hızı, kirleticilerin elektrot yüzeyine doğru kütle aktarım hızı ile doğru orantılı bir şekilde gerçekleşmektedir [122].

Tez çalışmasının bu kısmında incelenmesi gereken diğer bir parametre olarak akım şiddeti seçilmiş ve 20-120 mA aralığında değişen akım şiddetlerinde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen tetrasiklin giderim verimleri Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Bu deney setinde daha önce optimize edilen pH değeri ve destek elektrolit konsantrasyonu sırasıyla 3 ve 100 mM olarak uygulanmış ve diğer etkin parametre olan tetrasiklin konsantrasyonu 10 ppm olarak sabit tutulmuştur.



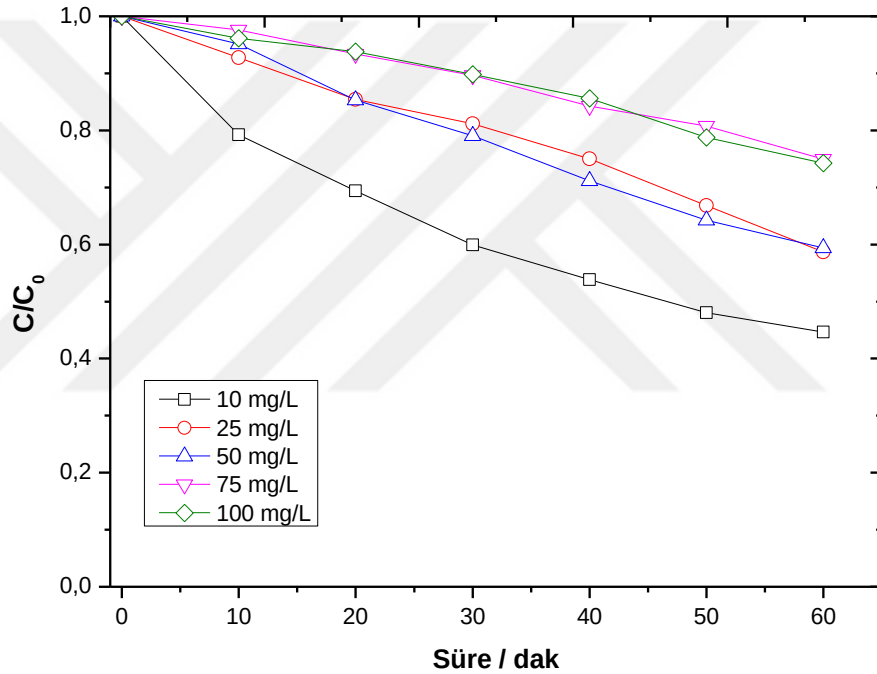
Şekil 3.3. Tetrasiklin gideriminde akım şiddetinin anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi akım şiddetinin artması ile birlikte tetrasiklin gideriminde dikkate değer bir artış gözlemlenmektedir. Akım şiddeti değerinin 100 mA değerine ulaşması ile birlikte %55,35'lik bir tetrasiklin giderimi elde edilmiştir. Bu davranış artan akım şiddeti değerleri ile anotta meydana gelen oksijen gazının artışı ile açıklanabilir. Oluşan oksijen miktarındaki artış ile çıkış suyunda çözünmüş organik miktarda bir azalış gözlemlenmektedir. Ancak oluşan oksijen miktarının da kullanılan anot malzemenin doğası ile ilgili olduğu unutulmamalıdır. BDD gibi aktif anot malzemelerin daha yüksek oksijen oluşturma potansiyellerine sahip olduğu bililmektedir [123]. Ancak daha yüksek akım şiddeti değerleri uygulandığında ise (120 mA) tetrasiklin gideriminde bir azalış meydana gelmektedir. Daha önce de belirtilen parazitik reaksiyonlar gereğince akım şiddetinin belirli bir değerden yüksek olması halinde giderim verimlerinin düşmesi beklenen bir durumdur. Bu sebeple anodik oksidasyon denemelerinde optimum akım şiddeti değerinin 100 mA olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

3.4. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi üzerine Başlangıç Etken Madde Konsantrasyonunun Etkisinin İncelenmesi

Şekil 3.4'de başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Bu deney setinde başlangıç konsantrasyonunun

etkisini değerlendirmek amacıyla tetrasiklin konsantrasyonu 10 – 100 mg/L arasında değiştirilmiş ve daha önceki deney setlerinde belirlenmiş olan pH 3, 100 mA akım şiddeti ve 10 mM destek elektrolit konsantrasyonu deneysel koşullar olarak kullanılmıştır. şekil 3.4’de görüldüğü üzere başlangıç tetrasiklin konsantrasyonundaki artış ile orantılı bir şekilde giderim verimlerinde bir azalış olduğu gözlemlenmiştir. Tetrasiklinin elektrooksidasyon ile mineralizasyon sürecinde anot yüzeyinde meydana gelen doğrudan elektron transferi ve radikal oluşumu, giderim mekanizmasının temelini oluşurmaktadır.

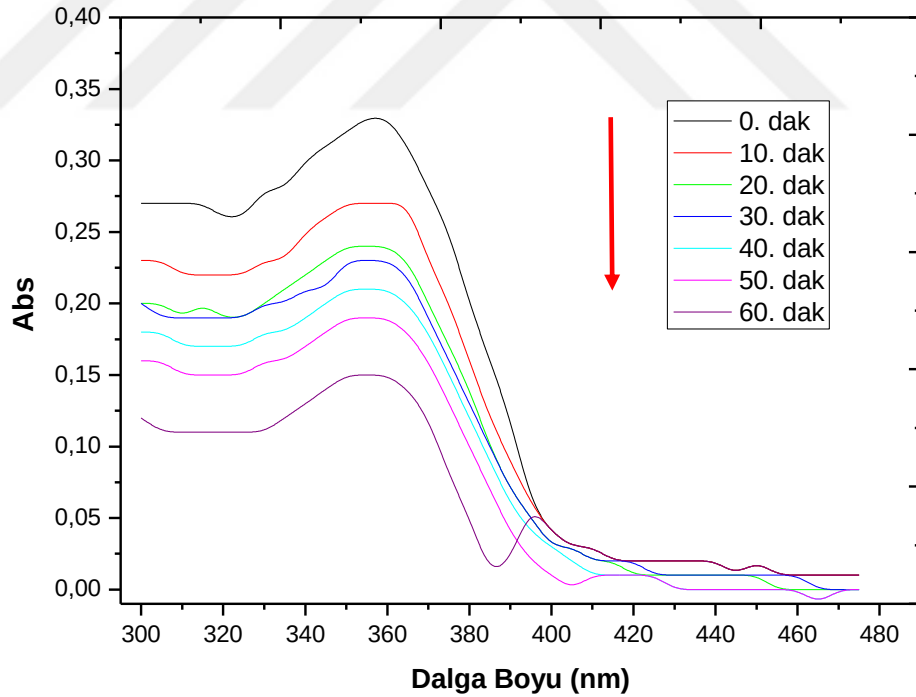


şekil 3.4. Tetrasiklin gideriminde başlangıç etken madde konsantrasyonunun anodik oksidasyon verimi üzerine etkisinin araştırılması

Elektrokimyasal anodik oksidasyon prosesleri sulu çözeltilerde bulunan ilaç etken maddelerin geniş bir konsantrasyon aralığında başarılı sonuçlar sağlayabilmektedir. Çalışmalar, anodik oksidasyonun düşük akım yoğunluğu veya yüksek ilaç etken madde konsantrasyonu altında uygulanan akım tarafından kontrol edildiğini ve bu işlemin yüksek akım yoğunluğu veya düşük ilaç etken madde konsantrasyonu altında kütle transferi kontrollü bir yöne doğru eğilim gösterdiğini belirtmektedir [120]. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun 10 mg/L’den 100 mg/L’ye arttırılması ile 60 dakikalık elektroliz süreci sonunda %55,35’den %25,72’ye azalmaktadır. Başlangıç ilaç etken

madde konsantrasyonunun bozunma verimi üzerindeki etkisi, ilaç etken madde ve güçlü oksitleyici türler arasındaki reaksiyon dengesinin elektrokimyasal anodik oksidasyon süreçlerinde oluşmasından kaynaklanması muhtemeldir. Yüksek ilaç etken madde konsantrasyonu anot yüzeyi üzerinde daha fazla ilaç etken madde molekülün difüzyonuna yol açabilirken düşük akım şiddeti değerlerinde anot yüzeyinde oluşan güçlü oksitleyici türler, etkili ilaç etken maddenin anodik oksidasyonu için yeterli olmadığına, ilaç etken madde anodik oksidasyon sürecini akım kontrollü hale getirmektedir. Tersine, kütle transferi kontrollü süreç, düşük ilaç etken madde konsantrasyon ve yüksek akım şiddeti koşulları altında gerçekleşebilir [120].

Tez çalışması kapsamında ayrıca optimum koşullarda tetrasiklin mineralizasyonunu değerlendirmek amacıyla 300 – 475 nm dalga boyu aralığında zamana bağlı absorbans azalışı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.5. Optimum koşullarda tetrasiklin gideriminin zamana bağlı spektrum tarama sonuçları

Tetrasiklin spektrumu, ultraviyole bölgesinde 275 ve 355 nm'de bulunan tepe noktalarına sahip iki ana bant ile karakterize edilmektedir. Sözü edilen iki tepe, tetrasen halkalarıyla ilgili π - π geçişinin absorpsiyonuna atfedilir [123]. Şekil 3.5'ten görüldüğü

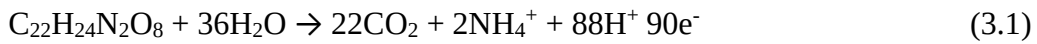
üzere özellikle tetrasiklinin maksimum absorbands verdiği 354 nm ana pik, zamana bağlı önemli bir azalış göstermektedir. Bunun dışında UV bölgede önemli başka bir pik gözlemlenememiştir. Nunes ve diğ (2016), 354 nm'de 276 nm'ye göre daha yüksek bir düşüş olduğunu gözlemlemiş ve 354 nm'de absorbanstan sorumlu olan üç kaynaşmış halka tarafından oluşturulan yapının yok edilmesiyle başlayan bir bozunma mekanizmasını ve/veya absorbe eden metabolitlerin oluşumunu rapor etmişlerdir. Ayrıca 276 nm bölgesinde ve bu dalga boyunda absorbansta daha yavaş bir azalmaya katkıda bulunduğunu belirtmektedirler [124].

3.5. Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi Çalışmasında TOK Gideriminin ve Mineralizasyon Akım Verimi Değerlerinin İncelenmesi

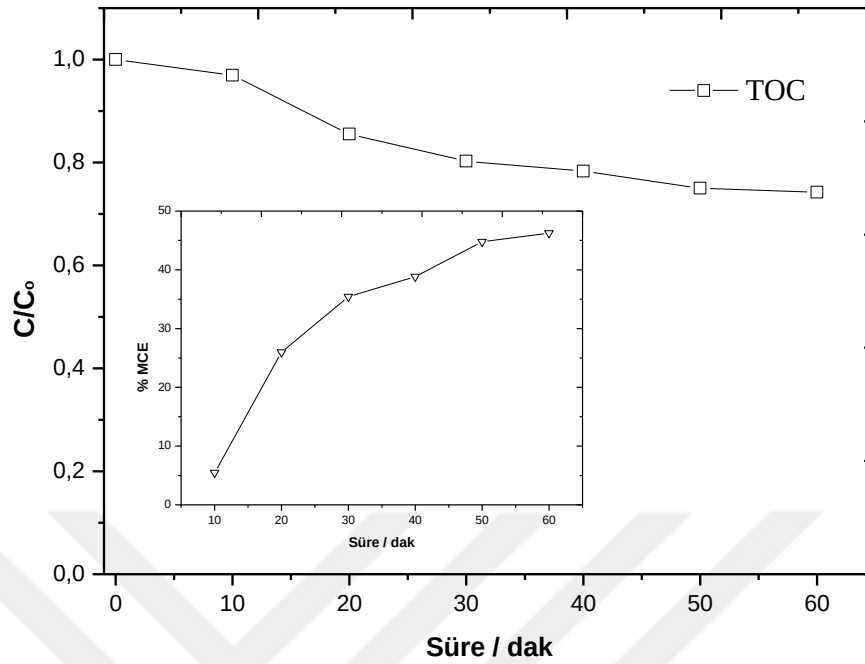
Optimum işletme koşullarında (pH=3, 100 mA akım şiddeti, 100 mM Na₂SO₄) yürütülen deneysel çalışmada zamana bağlı TOK azalışı ve mineralizasyon akım verimi değerlerindeki değişim incelenmiştir. Mineralizasyon akım verimi (MCE) belirtilen deney koşullarında sabit akım şiddeti (Amper cinsinden) ve 60 dakikalık deney süresinde TOK azalışına bağlı olarak Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% MCE = \frac{nFV\Delta(TOC)_{exp}}{4,32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada F Faraday sabiti (96.485 C/mol), m tetrasiklin molekülündeki karbon atom sayısını ($m=22$), n mineralizasyon prosesi esnasında Reaksiyon 3.1 gereğince transfer edilen elektron sayısını ($n=90$), I akım şiddetini ve t ise elektroliz süresini temsil etmektedir [116,124,125].



TOK giderimi ve %MCE için elde edilen sonuçlar Şekil 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.6. Optimum koşullarda tetrasiklin giderimi için zamana bağlı TOK Giderimi ve Mineralizasyon Akım Verimi Değerleri

Şekil 3.6'ya bakıldığında TOK gideriminde zamana bağlı bir azalış olduğu görülmektedir. Optimum işletme koşullarında 60 dakikalık elektroliz süresinde yaklaşık olarak %25,8 giderim oranına ulaşılmıştır. Deneysel çalışma süresince ilk 30 dakikalık elektroliz süresinde hızlı bir TOK giderimi gerçekleşmesine rağmen son 30 dakikalık süre zarfında TOK gideriminde bir yavaşlama olduğu ve kararlı bir platoya ulaşıldığı dikkat çekmektedir.

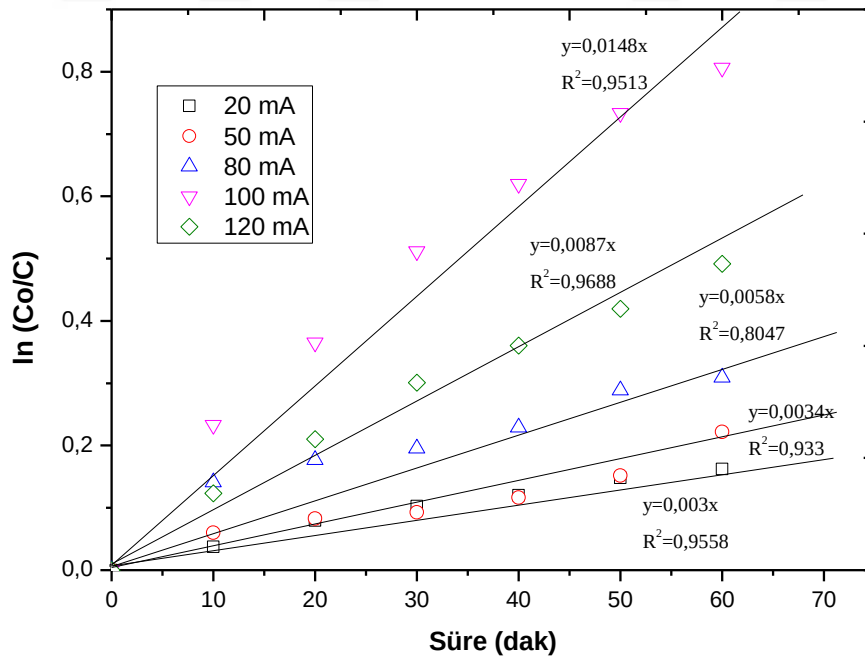
%MCE değerleri prosesin TOK giderim performansının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. TOK giderim veriminin artışı ile orantılı olarak %MCE değerleri de artış göstermektedir. %MCE değerlerine ise bakıldığında elektrolizin 10. dakikasında yaklaşık olarak %5,47 düzeylerinde iken 60 dakika sonunda yaklaşık olarak %46,3 değerine ulaştığı görülmektedir.

3.6. Anodik Oksidasyon ile Tetrasiklin Giderimi için Enerji Tüketim hesaplaması ve Kinetik Değerlendirme

3.6.1. Anodik Oksidasyon Prosesi için Kinetik Değerlendirme

Tez çalışmasının bu bölümünde daha önceki bölümlerde akım şiddeti için yürütülen deneysel çalışma sonuçları esas alınarak anodik oksidasyon prosesi kullanılarak tetrasiklin giderimi için kinetik değerlendirme ve proses enerji tüketim hesaplamalarına yer verilmiştir.

Anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi çalışmaları için yalancı (pseudo) birinci derece reaksiyon kinetiği kullanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Farklı akım şiddeti değerlerinde tetrasiklin giderimi için elde edilen sonuçlar Şekil 3.7’de görülmektedir. Kinetik değerlendirme sonuçları ile reaksiyonun akıbeti ve elde edilen sonuçların güvenilirliği değerlendirilmektedir. Proses verimini etkileyen en baskın parametrelerden birisi olan akım şiddeti doğrudan proses kinetik verilerini etkileyeceği için bu parametre için yürütülen deney setinin verileri kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Farklı Akım Şiddeti Değerlerinde Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi için Kinetik Değerlendirme.

Şekil 3.7’den görüldüğü gibi 100 mA akım şiddeti değerinde en yüksek reaksiyon hız sabiti değerine ($k=0,0148$) ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Bunu sırasıyla $k=0,0087$, $0,0058$,

0,0034 ve 0,0030 değerleri ile 120 mA, 80 mA, 50 mA ve 20 mA akım şiddeti değerleri izlemektedir. Ayrıca kinetik değerlendirme için elde edilen R^2 değerlerine bakıldığında ise 100 mA akım şiddeti değerinde 0,9513 ve 120 mA akım şiddeti değerlerinde ise 0,9688 değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Diğer taraftan 80 mA akım şiddeti değerinde ise R^2 değerinin düşük olması tetrasiklin gideriminin kararlı bir platoya ulaşması ve doğrusallığın azalması ile açıklanabilir. Yüksek R^2 değerlerine sahip akım şiddetlerinde anodik oksidasyon prosesi ile zamana bağlı tetrasiklin giderimi çalışmalarında giderim verimlerinin halen devam ettiği ve zamana bağlı giderim yüzdelerinin artış gösterdiği söylenebilir.

3.6.2. Anodik Oksidasyon Prosesi için Enerji Tüketimlerinin Hesaplanması

Bu bölümde anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin giderimi çalışmasında uygulanan elektrokimyasal yöntem için enerji tüketimlerinin hesaplamaları ve karşılaştırılması verilmektedir. Organik kirleticinin mineralizasyonu için sistemin enerji gereksinimi Eşitlik 3.2. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$ET \text{ (kWh m}^{-3}\text{)} = \left[\frac{V \times I \times t}{v} \right] \quad (3.2)$$

ET = Enerji tüketimi (kWh/m³)

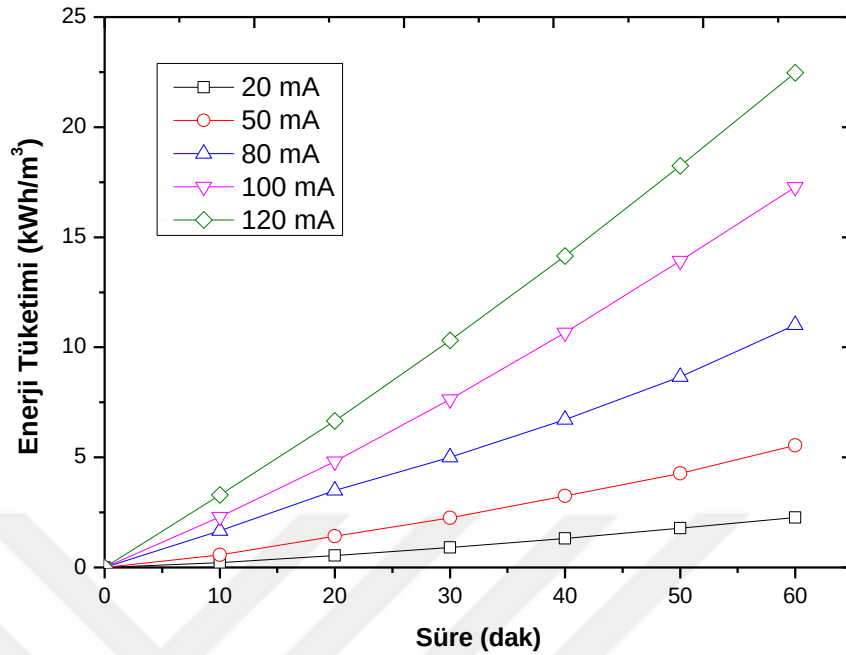
I = Akım şiddeti (A)

v = Çözelti hacmi (L)

V = Potansiyel fark (V)

t = Elektroliz süresi (saat)

Enerji tüketimi grafikleri elektrokimyasal sistemde enerji tüketimi açısından en önemli parametre olan akım şiddeti değerleri esas alınarak değerlendirilmektedir. Şekil 3.8’de anodik oksidasyon prosesi için 60 dakikalık elektroliz süresinde 20 – 120 mA değişken akım şiddeti değerlerinde hesaplanan sistem enerji tüketimleri verilmektedir.



Şekil 3.8. Farklı Akım Şiddeti Değerlerinde Anodik Oksidasyonla Tetrasiklin Giderimi için Enerji Tüketimleri.

Şekil 3.8'den da görüleceği üzere 60 dakikalık elektroliz süresinde sistem enerji tüketimleri 28,40 ile 46,80 kWh/m³ arasında değişiklik göstermektedir. Eşitlik 3.1'den de anlaşılabileceği üzere elektrokimyasal sistemde uygulanan akım ile orantılı olarak sistem enerji tüketimleri de artış göstermektedir. Tetrasiklin ilaç etken maddesi için 10 mg L⁻¹ konsantrasyonu anodik oksidasyon prosesi ile giderebilmek için uygulanan akım şiddetleri için en yüksek 120 mA'lık akım şiddetinde 46,80 kWh/m³ lük bir enerji tüketimi söz konusudur. Ancak prosesin optimum giderim sağladığı 100 mA akım şiddeti için 43,20 kWh/m³ lük bir enerji gereksinimi duyulmaktadır. Elde edilen enerji tüketim verileri kullanılarak birim atıksu arıtımı için harcanacak enerji birim fiyatı aşağıda hesaplanmıştır.

1 kWh/m³ enerji birim fiyatı 0,4463 TL $\approx$ 0,033 \$

43,20 kWh/m³ x 0,033 \$ $\approx$ **1,43 \$**

Birim m³ atıksu arıtımı için harcanacak elektrik enerjisi tutarı 1,43 \$ şeklinde hesaplanmıştır ancak bu tutar içerisine başka bir maliyet dâhil edilmemektedir. Bu maliyete personel giderleri ve bakım onarım masraflarının ilave edilmesi ile birlikte

birim atıksu arıtımı için enerji maliyetinin yaklaşık olarak 2 – 2,5 \$ düzeylerinde olacağı düşünülmektedir.

Ülkemizde enerji birim maliyetlerinin yüksek olması, anodik oksidasyon ve buna benzer elektrokimyasal sistemlerin kullanımını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Ancak bu tür sistemlerin güneş enerjisi panelleri ile entegre edilmesi veya enerji giderlerinin minimize edilebilmesi için yakıt hücresi kullanımı gibi alternatif çözümler, elektrokimyasal sistemlerin en dezavantajlı yönü olan elektrik enerjisi kullanımı noktasında sistemi daha makul hale getirebilecektir.

Öte yandan tetrasiklin ilaç etken maddesinin toksik etkisinede değinecek olursak 16 adet ilacın artığı BM'in gruplandırmasında yer alan tüm bölgelerde tespit edilmiştir. Ek olarak tetrasiklin bütün BM bölgelerindeki atık su arıtma tesislerinde tespit edilmiştir. Küresel düzeyde en sık tespit edilen ilaç diklofenak olmakla birlikte karbamezapin, sülfametoksazol, ibuprofen ve naproksen de yüksek sıklıkla görülmektedir. Bunun dışında tespit edilen diğer ilaçlar arasında östrojenler yer almaktadır. Afrika, Latin Amerika ve Karayipler gibi yeterli çalışma yapılmayan bölgelerden gelecek sonuçlarda eklenirse tespit edilen ilaç artıklarının çeşidi ve konsantrasyonu artabilir.

Veri tabanı girişleri göz önüne alındığında, kentsel atık su, baskın yayılma yoludur. En sık listelenen ikinci yayılma kaynakları hastanelerdir. Çoğu hastanenin yerinde kanalizasyon arıtma tesisi yoktur ve doğrudan kentsel kanalizasyon sistemlerine bağlıdır. İlaç artıkları için en sık listelenen üçüncü yayılma kaynağı ticari hayvancılıktır. Hayvanların idrar ve dışkılarından atılan veteriner ilaçları ve metabolitleri, yağış olaylarından sonra yüzey sularına ve yeraltı sularına ulaşabilir. İnsan ve hayvanlarda ortak olarak kullanılan bazı antibiyotiklerden ötürü bu ilaçların kesin dağılım yollarının bilinmesi mümkün olmamaktadır. En sık bildirilen 10 ilacın her biri antibiyotik grubuna ait olup diğer ilaçların veri girişlerinde bölgesel farklılıklar mevcuttur. [126]

3.6.3. Anodik Oksidasyon Prosesi ile Tetrasiklin Giderimi için Toksisite Değerlendirmesi

Tetrasiklin, *Streptomyces rimosus* isimli bakteri tarafından üretilen bir antibiyotiktir. Birçok bakteriyel enfeksiyonlarda kullanılır. Tetrasiklinler bugün bir grup antibiyotiğe verilen genel isimdir, tetrasiklin de bu antibiyotiklerden birisidir. tetrasiklinler kullanma

süresi dolduktan sonra kullanılmaları halinde zehirlenmeye yol açabilirler. Tetrasiklinler zamanla toksik olma özelliğine sahip nadir antibiyotiklerdendir, bu yüzden kullanım süresi dolduktan sonra kullanılırsa, özellikle böbreklere zarar verebilirler. Böbrek hastalarında, hamile kadınlarda ve küçük yaştaki çocuklarda (8 yaş altı) kullanılmamalıdır. [127]

Anodik oksidasyon projesi uygulanarak yürütülen çalışmalarda arıtım öncesi ve arıtım sonrası 10 mg/L tetrasiklin örneğinde TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında toksitite analizleri yaptırılmış olup belirtilen konsantrasyon için herhangi bir toksitite özelliği belirlenememiştir.

Arıtma öncesi ve arıtma sonrasında su örneklerinde ISO/EN/DIN 11348-3 metoduna uygun olarak Microtox 500 cihazı kullanılarak *bioluminesanas* bakterisi ile akut zehirlilik testi analizi yapılmış olup etkili konsantrasyonu yani EC50 değeri; herhangi bir ilacın maksimum etkisinin %50'sine eşit bir etki oluşturan molar ilaç konsantrasyonu arıtım öncesi %243,5 arıtım sonrası ise herhangi bir sonuca rastlanılamamıştır. Elde edilen analiz sonuçları tez çalışmasında EK-1 olarak verilmektedir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Sudaki antibiyotikler biyolojik etkileri, çevre ve insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri gibi nedenlerle artan ilgi görmektedir. Ülkemizde birçok yerde herhangi bir ön giderime tabi tutulmadan kentsel atıksu arıtma sistemlerine erişen hastane atıksularının muhteva ettiği makro ve mikro kirleticilerin çoğu, metabolize olmadan alıcı ortamlara erişerek su kaynaklarında görünmeyen uzun vadeli ciddi problemler yaratmaktadır. Sözü edilen kirleticiler içerisinde önemli bir yer tutmakta olan ve büyük terapötik değerleri nedeniyle hastalıkların tedavisinde oldukça yaygın bir kullanım alanı olan tetrasiklin, insan sağlığı üzerinde önemli etkileri olan antibiyotiklerden biridir ve bu nedenle giderilmesi için uygun yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Yapılan çalışmada tetrasiklin ilaç etken maddesinin anodik oksidasyon yöntemi ile giderimi üzerine yürütülen çalışmalar sonucunda klasik yöntem ile giderilmesi oldukça güç olan bu ilaç etken maddenin %55,35 oranında giderilebildiği tespit edilmiştir. Tetrasiklin için değişen pH, destek elektrolit konsantrasyonu, akım şiddeti ve başlangıç ilaç etken madde konsantrasyonu değerlerini içeren bulgular neticesinde maksimum giderim veriminin gerçekleştiği değişik koşullarda ve seri deneyler neticesinde belirlenmiş olan optimum koşullar sırasıyla 10 mg/l tetrasiklin, uygun pH 3, akım şiddeti 20 mA, destek elektrolit konsantrasyonu ise 100mM olarak neticelendirilmiştir. Tetrasiklin konsantrasyonu 10 – 100 mg/L arasında değiştirilmiş ve daha önceki deney setlerinde belirlenmiş olan pH 3, 100 mA akım şiddeti ve 10 mM destek elektrolit konsantrasyonu deneysel koşullar olarak kullanılmıştır. Başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun 10 mg/L'den 100 mg/L'ye artırılması ile 60 dakikalık elektroliz süreci sonunda %55,35'den %25,72'ye azalmaktadır. Başlangıç ilaç etken madde

konsantrasyonunun bozunma verimi üzerindeki etkisi, ilaç etken madde ve güçlü oksitleyici türler arasındaki reaksiyon dengesinin elektrokimyasal anodik oksidasyon süreçlerinde oluşmasından kaynaklanması muhtemeldir. Akım şiddeti ise 20-120 mA aralığında değişen akım şiddetlerinde çalışılmış olup, akım şiddeti değerinin 100 mA değerine ulaşması ile birlikte %55,35'lik bir tetrasiklin giderimi elde edilmiştir. Optimum destek elektrolit konsantrasyonu ise 100 mM Na₂SO₄ belirlenmiş olup 100mM konsantrasyonu ile yürütülen deneysel çalışmada ise 10 ppm başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun %26,62 oranında giderimi sağlanmıştır. pH ise 2-10 arasında farklı değerler uygulanmak suretiyle en uygun pH değeri araştırılmıştır. Optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiş olup ortam koşullarında %25 tetrasiklin giderimi elde edilmiştir. İlavenen yürütülen çalışmalarda tetrasiklin için belirtilen konsantrasyon için herhangi bir toksitite özelliğine rastlanılamamıştır. Tablo 1.3'de deney sonuçlarına ait giderim verimleri ve ortam koşulları yer almaktadır.

Tablo 4.1. Anodik Oksidasyon Prosesi ile Tetrasiklin Giderimi için İdeal İşletme Koşulları

Elektroliz Süresi (dak)	pH	Akım Şiddeti (mA)	Destek Elektrolit (mM)	Tetrasiklin Kons. (mg/L)	Tetrasiklin Giderimi (%)	TOK Giderimi (%)
60	3	100	100	10	52,6	25,8

4.2. Öneriler

Yapılan çalışma muhtevasında titanyum esaslı materyal test edilerek tetrasiklin giderim verimleri açısından değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonucunda tetrasiklin gibi ilaç etken maddelerin giderimin de paslanmaz çelik katot ve titanyum anot malzemelerinin etkili ve ucuz bir materyal olarak değerlendirilebileceği anlaşılmaktadır. Ayrıca elektrotların etkin yüzey alanının, kullanılan tetrasiklin oranlarının ve ortam koşullarının giderim verimi üzerinde anodik oksidasyon proseslerinde oldukça etkin olduğu görülmektedir. Titanyum elektrotu ilaç etken maddesi giderim üzerindeki verimi sebebi ile bir anot elektrot materyal olarak ilaç etken maddesi giderimi için yüksek oranda tercih sebebi olmaktadır.

Yapılan çalışmada anodikoksidasyon yönteminin tetrasiklin gideriminin oldukça faydalı olduğu ve pH, destek elektrolit, akım şiddeti, tetrasiklin konsantrasyonunun giderim verimi üzerinde oldukça etkili olduğu görülmüştür. Anodik oksidasyon prosesi ile tetrasiklin gideriminde en ideal koşulların belirlendiği ve elektrot malzemesi anot malzeme titanyum, katot malzemedede SS316-L paslanmaz çeliğin olduğu tespit edilmiştir. Titanyum anodun deney süresinin kısa süre olmasına rağmen oldukça etkin bir giderim verimi performansı ortaya koyduğu çok net anlaşılmaktadır. Ancak uzun deney sürelerinde bu verimin biraz daha artacağı, ancak anodikoksidasyon prosesinde maliyet ve ekstra bir enerji gerekliliği olması sebebiyle daha uygun olmayacağı öngörülmektedir. Gerçek endüstriyel atıksu artımında tez çalışmasında belirtilen anodikoksidasyon konfigürasyonun ilaç etken maddelerinin giderimi üzerinde uygun bir arıtım alternatifi olarak düşünülebilir. Düşük işletme maliyeti, kolay tasarım, arıtım işlemi sonucu oluşan maddelerin miktarının daha az olması sebebiyle söz konusu prosesi konvansiyonel arıtım sistemlerinden daha üstün kılmaktadır. Ancak burada olumsuz olarak enerji maliyeti karşımıza çıkmaktadır. Ülkemizde enerji birim maliyetlerinin yüksek olması, anodik oksidasyon ve buna benzer elektrokimyasal sistemlerin kullanımını önemli ölçüde sınırlandırmaktadır. Ancak bu tür sistemlerin güneş enerjisi panelleri ile entegre edilmesi veya enerji giderlerinin minimize edilebilmesi için yakıt hücresi kullanımı gibi alternatif çözümler, elektrokimyasal sistemlerin en dezavantajlı yönü olan elektrik enerjisi kullanımı noktasında sistemi daha makul hale getirebilecektir.

KAYNAKÇA

1. Brinzila, C. I., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., Ciobanu, R. C., Lopes, A., 2012. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. **Chemical Engineering Journal**, **209**: 54-61.
2. Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., Amrane, A., 2013. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. **Chemical Engineering Journal**, **221**: 418-425.
3. Brinzila, C., Monteiro, N., Pacheco, M., Ciriaco, L., Siminiceanu, I., Lopes, A., 2014. Degradation of tetracycline at a boron-doped diamond anode: influence of initial pH, applied current intensity and electrolyte. **Environmental Science and Pollution Research**, **21**: (14): 8457-8465.
4. Wang, J., Zhi, D., Zhou, H., He, X., Zhang, D., 2018. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode. **Water Research**, **137**: 324-334.
5. Zhang, H., Liu, F., Wu, X., Zhang, J., Zhang, D., 2009. Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, **4**: (5): 568-573.
6. da Silva Santos, J. P. T., Tonholo, J., de Andrade, A. R., Del Colle, V., e Silva, C. L. d. P., 2021. The electro-oxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA® modified by electrodeposited platinum. **Environmental Science and Pollution Research**, **28**: (19): 23595-23609.
7. Liu, J., Zhong, S., Song, Y., Wang, B., Zhang, F., 2018. Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **809**: 74-79.
8. Chen, T.-S., Tsai, R.-W., Chen, Y.-S., Huang, K.-L., 2014. Electrochemical degradation of tetracycline on BDD in aqueous solutions. **Int. J. Electrochem. Sci**, **9**: (8422): e8434.
9. Miyata, M., Ihara, I., Yoshid, G., Toyod, K., Umetsu, K., 2011. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry. **Water Science and Technology**, **63**: (3): 456-461.

10. Liang, S., Lin, H., Yan, X., Huang, Q., 2018. Electro-oxidation of tetracycline by a Magnéli phase Ti₄O₇ porous anode: Kinetics, products, and toxicity. **Chemical Engineering Journal**, **332**: 628-636.
11. Klidi, N., Clematis, D., Delucchi, M., Gadri, A., Ammar, S., Panizza, M., 2018. Applicability of electrochemical methods to paper mill wastewater for reuse. Anodic oxidation with BDD and TiRuSnO₂ anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **815**: 16-23.
12. dos Santos, A. J., Brillas, E., Cabot, P. L., Sirés, I., 2020. Simultaneous persulfate activation by electrogenerated H₂O₂ and anodic oxidation at a boron-doped diamond anode for the treatment of dye solutions. **Science of The Total Environment**, **747**: 141541.
13. Zhang, J., Zhou, Y., Yao, B., Yang, J., Zhi, D., 2021. Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique. **Journal of Hazardous Materials**, **418**: 126313.
14. Belkacem, S., Bouafia, S., Chabani, M., 2017. Study of oxytetracycline degradation by means of anodic oxidation process using platinized titanium (Ti/Pt) anode and modeling by artificial neural networks. **Process Safety and Environmental Protection**, **111**: 170-179.
15. Zhu, K., Qi, H., Sun, X., Sun, Z., 2019. Anodic oxidation of diuron using Co₃O₄/graphite composite electrode at low applied current. **Electrochimica Acta**, **299**: 853-862.
16. Turkay, O., Barışçı, S., Ulusoy, E., Şeker, M. G., Dimoglo, A., 2018. Anodic oxidation of anti-cancer drug Imatinib on different electrodes: Kinetics, transformation by-products and toxicity assessment. **Electrochimica Acta**, **263**: 400-408.
17. Gurung, K., Ncibi, M. C., Shestakova, M., Sillanpää, M., 2018. Removal of carbamazepine from MBR effluent by electrochemical oxidation (EO) using a Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrode. **Applied Catalysis B: Environmental**, **221**: 329-338.
18. Oliveira, E. M. S., Silva, F. R., Morais, C. C. O., Oliveira, T. M. B. F., Martínez-Huitle, C. A., Motheo, A. J., Albuquerque, C. C., Castro, S. S. L., 2018. Performance of (in)active anodic materials for the electrooxidation of phenolic

- wastewaters from cashew-nut processing industry. **Chemosphere**, **201**: 740-748.
19. A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A. L. Giraldo-Aguirre, O. A. Flórez-Acosta, R. A. Torres-Palma, “High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillanic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water” **Ultrasonics Sonochemistry** **31**: 276–283, 2016.
 20. A.T. Besha, A.Y. Gebreyohannes, R.A. Tufa, D.N. Bekele, E. Curcio, L. Giorno, Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: a review, **J. Environ. Chem. Eng.** **5** (2017) 2395–2414, [19]
 21. Abafe, O.A., Späth, J., Fick, J., Jansson, S., Buckley, C., Stark, A., Pietruschka, B., Martincigh, B.S., 2018. LC-MS/MS determination of antiretroviral drugs in influents and effluents from wastewater treatment plants in KwaZulu-Natal, South Africa. *Chemosphere* **200**, 660–670. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.105>.
 22. Abhijit, A., Lokesh, K.S., Bejankiwar, R.S., Gowda, T.P.H. (2005). Electrochemical oxidation of pharmaceutical effluent using cast iron electrode. **J. Environ. Sci. Eng.**, **47**: 1, 21–24.
 23. Akarsu, C., Taner, F., Ayol, A. Sızıntı suyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtılması. **Akademik Platform**: 915-920. [78].
 24. Aminot, Y., Le Menach, K., Pardon, P., Etcheber, H., Budzinski, H., 2016. Inputs and seasonal removal of pharmaceuticals in the estuarine **Garonne River**. **Mar. Chem.** **185**, 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.05.010>.
 25. Aminot, Y., Litrico, X., Chambolle, M., Arnaud, C., Pardon, P., Budzinski, H., 2015. Development and application of a multi-residue method for the determination of 53 pharmaceuticals in water, sediment, and suspended solids using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.** **407**: 8585– 8604. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9017-3>.
 26. Antonin, V.S., Santos, M.C., Garcia- Segura, S., Brillas, E. (2015). Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix. **Water Research**, **83**: 31-41.

27. Azuma, T., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H., 2012. Synchronous Dynamics of Observed and Predicted Values of Anti-influenza drugs in Environmental Waters during a Seasonal Influenza Outbreak. **Environ. Sci. Technol.** **46**: 12873–12881. <https://doi.org/10.1021/es303203c>.
28. Azuma, T., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H., 2013. Mass balance of antiinfluenza drugs discharged into the Yodo River system, Japan, under an influenza outbreak. **Chemosphere** **93**: 1672–1677. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.025>.
29. Daghrir, Rimeh, and Patrick Drogui. "Tetracycline antibiotics in the environment: a review." **Environmental chemistry letters** **11.3** (2013): 209-227.
30. Azuma, T., Nakada, N., Yamashita, N., Tanaka, H., 2014. Optimisation of the analysis of anti-influenza drugs in wastewater and surface water. *Int. J. Environ. Anal. Chem* **94**: 853–862. <https://doi.org/10.1080/03067319-2014.921290>
31. Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic toxicology**, **76**(2): 122-159.
32. Björklund, Erland, et al. "Dichlobenil and 2, 6-dichlorobenzamide (BAM) in the environment: what are the risks to humans and biota?." **Science of the total environment** **409.19** (2011): 3732-3739.
33. Wang, Q., Wu, Z., Tay, H. H., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., ... & Borgna, A. (2011). High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: effect of the charge compensating anions and the synthesis pH. **Catalysis today**, **164**(1): 198-203.
30. Barr, A.L., Young, E.H., Smeeth, L., Newton, R., Seeley, J., Ripullone, K., Hird, T.R., Thornton, J.R.M., Nyirenda, M.J., Kapiga, S., Adebamowo, C.A., Amoah, A.G., Wareham, N., Rotimi, C.N., Levitt, N.S., Ramaiya, K., Hennig, B.J., Mbanya, J.C., Tollman, S., Motala, A.A., Kaleebu, P., Sandhu, M.S., 2016. The need for an integrated approach for chronic disease research and care in Africa. *Glob. Heal. Epidemiol. genomics* **1**: e19. <https://doi.org/10.1017/gh.2016.16>.
31. Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y., Iqbal, H.M.N., 2019. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – a

- review. **Environ. Int.** **124:** 336–353.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.011>.
32. Botitsi, E., Frosyni, C. and Tsipi, D. (2007). Determination of Sulfonamide Antibiotics in Wastewater by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Thermo Scientific Application Note:** 397.
 33. Boulard, L., Dierkes, G., Ternes, T., 2018. Utilization of large volume zwitterionic hydrophilic interaction liquid chromatography for the analysis of polar pharmaceuticals in aqueous environmental samples: benefits and limitations. **J. Chromatogr. A** **1535:** 27–43. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.-2017.12.023>.
 34. Hu L, Martin HM, Strathmann TJ (2010a) Oxidation kinetics of antibiotics during water treatment with potassium permanganate. **Environ Sci Technol** **44:** 6416–6422
 35. Brillas, E. and Sires, I. (2012). Electrochemical Remediation Technologies for Waters Contaminated by Pharmaceutical Residues *Environmental Chemistry for a Sustainable World, Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution*, Ed. Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J. Robert, D. **Chapter 8:** 297–346.
 36. C.I. Kosma, D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece, **J. Hazard Mater.** **179:** (2010) 804–817, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.075>.
 37. C.Y. Tang, Z. Yang, H. Guo, J.J. Wen, L.D. Nghiem, E. Cornelissen, Potable water reuse through advanced membrane technology, **Environ. Sci. Technol.** **52:** (2018) 10215–10223, <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00562>.
 38. Carraro, E., Bonetta, Si., Bertino, C., Lorenzi, E., Bonetta, S.A. Gilli, G. (2016). Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. **Journal of Environmental Management**, **168:** 185–199.
 39. De Clercq, E., 2007. Three decades of antiviral drugs. **Nat. Rev. Drug Discov.** **6:** 941. <https://doi.org/10.1038/nrd2485>.
 40. De Clercq, E., Li, G., 2016. Approved antiviral drugs over the past 50 years. **Clin. Microbiol. Rev.** **29:** 695–747. <https://doi.org/10.1128/CMR.00102-15>.
 41. Dévier, M.H., Le Menach, K., Viglino, L., Di Gioia, L., Lachassagne, P., Budzinski, H., 2013. Ultra-trace analysis of hormones, pharmaceutical

- substances, alkylphenols and phthalates in two French natural mineral waters. *Sci. Total Environ.* **443**: 621–632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.-2012.10.015>.
42. Samanidou VF, Nikolaidou KI, Papadoyannis IN (2007) Development and validation of an HPLC confirmatory method for the determination of seven tetracycline antibiotics residues in milk according to the **European Union Decision 2002/657/EC**. *J Sep Sci* **30**: 2430–2439.
 43. E.M. Golet, A.C. Alder, W. Giger, Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland, *Environ. Sci. Technol.* **36**: (2002) 3645–3651, <https://doi.org/10.1021/es0256212>.
 44. Liu H, Liu G, Fan J, Zhou Q, Zhou H, Zhang N, Hou Z, Zhang M, He Z (2011) Photoelectrocatalytic degradation of 4, 4'-dibromobiphenyl in aqueous solution on TiO₂ and doped TiO₂ nanotube arrays. *Chemosphere* **82**: 43–47.
 45. Onal A (2011) Overview on liquid chromatographic analysis of tetracycline residues in food matrices. *Food Chem* **127**: 197–203
 46. Sczesny S, Nau H, Hamscher G (2003) Residue analysis of tetracyclines and their metabolites in eggs and in the environment by HPLC coupled with a microbiological assay and tandem mass spectrometry. *J Agric Food Chem* **51**: 697–703.
 47. Halling-Sorensen B, Sengelov G, Tjornelund J (2002) Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant Bacteria. *Arch Environ Con Tox* **42**: 263–271
 48. Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J (2010) Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere* **78**(5): 533–540.
 47. Fisher, I.J., Phillips, P.J., Colella, K.M., Fisher, S.C., Tagliaferri, T., Foreman, W.T., Furlong, E.T., 2016. The impact of onsite wastewater disposal systems on groundwater in areas inundated by hurricane Sandy in New York and New Jersey. *Mar. Pollut. Bull.* **107**: 509–517. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.-2016.04.038>.

48. Funke, J., Prasse, C., Ternes, T.A., 2016. Identification of transformation products of antiviral drugs formed during biological wastewater treatment and their occurrence in the urban water cycle. **Water Res.** **98**: 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.045>.
49. Garcia-Montoya, M.F., Gutierrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, A., Galindo, R., Ornelas, R., Peralta-Hernandez, J.M. (2015). Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**: 31, 238-243.
50. Roberts MC (2003) Tetracycline therapy: update. **Clin Infect Dis** **36**: 3462-3467
51. J. Han, Y. Liu, N. Singhal, L. Wang, W. Gao, Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation, **Chem. Eng. J.** **213** (2012): 150–162, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.066>.
52. Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lansky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H.C., Jorgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate, and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. **Chemosphere**, **36** (2): 357-393. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53178-0.00006-7>.
53. J. Rosenfeldt, K. G. Linden, “Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes” **Environmental Science & Technology**, **38**: 5476–5486, 2004.
54. Chen Y, Li H, Wang Z, Tao T, Wei D, Hu C (2012) Photolysis of chlortetracycline in aqueous solution: kinetics, toxicity and products. **J Environ Sci** **24**: 254–260.
55. Kim S, Eichhorn P, Jensen J, Weber AS (2005) Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of tetracycline in the activated sludge process, environmental science and technology. **Environ Sci Technol** **39**: 5816–5823.
56. J.L. Liu, M.H. Wong, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China, **Environ. Int.** **59** (2013): 208–224, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>.

57. Jain, S., Kumar, P., Vyas, R.K., Pandit, P., Dalai, A.K., 2013. Occurrence and removal of antiviral drugs in environment: a review. **Water Air Soil Pollut: 224**. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1410-3>.
58. Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic Environmental Assessment of The Top 25 **English Prescription Pharmaceuticals, Water Research, 36**: 5013–5022.
59. K. Gurung, M.C. Ncibi, M. Sillanpasa, Removal and fate of emerging organic micropollutants (EOMs) in municipal wastewater by a pilot-scale membrane bioreactor (MBR) treatment under varying solid retention times, **Sci. Total Environ. 667 (2019): 671–680**, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.-2019.02.308>.
60. Kolpin DW, Furlong E, Meyer M, Thurman EM, Zaugg S, Barber L, Buxton H (2002) Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: a national reconnaissance. **Environ Sci Technol 36**: 1202–1211
61. Klavarioti, M., Mantzavinoss, D. and Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes – **Review article. Environment International, 35**: 402-417.
62. Kosma, C.I., Nannou, C.I., Boti, V.I., Albanis, T.A., 2019. Psychiatric and selected metabolites in hospital and urban wastewaters: occurrence, removal, mass loading, seasonal influence and risk assessment. **Sci. Total Environ. 659**: 230– 239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.421>.
63. Köhler, S. Venditti, E. Igos, K. Klepischewski, E. Benetto, A. Cornelissen, “Elimination of pharmaceutical residues in biologically pre-treated hospital wastewater using advanced UV irradiation technology: A comparative assessment” **Journal of Hazardous Materials**: 239–240, 70– 77, 2012.
64. Kummerer, K., Steger-Hartmann, T., Meyer, M., 1997. Biodegradability of the antitumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. **Water Research, 3(11)**: 2705–2710
65. Heuer OE, Kruse H, Grave K, Collignon P, Karunasagar I, Angulo FJ (2009) Human health consequences of use of antimicrobial agents in aquaculture. **Clin Infect Dis 49**: 1248–1253.

66. López-Pacheco, I.Y., Silva-Núñez, A., Salinas-Salazar, C., Arévalo-Gallegos, A., Lizarazo-Holguin, L.A., Barceló, D., Iqbal, H.M.N., Parra-Saldívar, R., 2019. Anthropogenic contaminants of high concern: existence in water resources and their adverse effects. **Sci. Total Environ.** **690**: 1068–1088. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.052>.
67. J. Ahmad, S. Naeem, M. Ahmad, A.R.A. Usman, M.I. Al-Wabel, A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes, **J. Environ. Manag.** **246** (2019): 214–228 <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.152>.
68. Migliore L, Brambilla G, Casoria P, Civitareale C, Cozzolino S, Gaudio L (1996) Effects of antimicrobials for agriculture as environmental pollutants. **Fresenius Environ Bull** **5**: 735–739
69. M. Gavrilescu, K. Demnerova, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation, **Nat. Biotechnol.** **32** (2015): 147–156, <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>.
70. Michael HF, James OB, Diana SA (2007) Chlortetracycline detoxification in maize via induction of glutathione-S-transferases after antibiotic exposure. **Environ Sci Technol** **41**: 1450–1456
71. Xie X, Zhou Q, He Z, Bao Y (2010) Physiological and potential genetic toxicity of chlortetracycline as an emerging pollutant in wheat (*Triticum aestivum* L.). **Environ Toxicol Chem** **29**: 922–928
71. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, “Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes” **Environment International** **35**: 402–417, 2009.
72. J.H. Al-Rifai, H. Khabbaz, A.I. Sch€afer, Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems, **Separ. Purif. Technol.** **77** (2011): 60–67, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.020>. [10]
73. M. Tokumura, A. Sugawara, M. Raknuzzaman, Md Habibullah-Al-Mamun, S. Masunaga, “Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes” **Chemosphere** **159**: 317–325, 2016.

74. S. Kim, P. Eichhorn, J.N. Jensen, A.S. Weber, D.S. Aga, Removal of antibiotics in wastewater: effect of hydraulic and solid retention times on the fate of Tetracycline in the activated sludge process, **Environmental Science and Technology** **39** (2005): 5816-5823.
75. Mosekiemang, T.T., Stander, M.A., de Villiers, A., 2019. Simultaneous quantification of commonly prescribed antiretroviral drugs and their selected metabolites in aqueous environmental samples by direct injection and solid phase extraction liquid chromatography - tandem mass spectrometry. **Chemosphere** **220**: 983–992. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.-2018.12.205>.
76. Mowla, M. Mehrvar, R. Dhib, “Combination of sonophotolysis and aerobic activated sludge processes for treatment of synthetic pharmaceutical wastewater” **Chemical Engineering Journal** **255**: 411–423, 2014.
74. H.T. Madsen, Membrane filtration in water treatment - removal of micropollutants, in: Erik G. Sogaard (Ed.), Chem. Adv. Environ. Purif. Process. Water Fundam. Appl, **Elsevier**, **2014**, pp: 199–248,
75. N. Tran, P. Drogui, S. K. Brar, A. De Coninck, “Synergistic effects of ultrasounds in the sonoelectrochemical oxidation of pharmaceutical carbamazepine pollutant” **Ultrasonics Sonochemistry** **34**: 380–388, 2017.
76. Kummerer, K., Steger-Hartmann, T., Meyer, M., 1997. Biodegradability of the antitumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. **Water Research**, **3(11)**: 2705–2710.
77. S. K. Mondal, A. K. Saha, A. Sinha, “Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization” **Journal of Cleaner Production** **171**: 1203-1214, 2018.
78. Laughlin, C., Schleif, A., Heilman, C.A., 2015. Addressing viral resistance through vaccines. **Future Virol** **10**: 1011–1022. <https://doi.org/10.2217/fvl.15.53>.
79. Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lansky, P.F., Ingerslev, F., Holten Luthoft, H.C., Jorgensen, S.E., 1998. Occurrence, fate, and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. **Chemosphere**, **36** (2): 357-393. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53178-0.00006-7>.

80. Sim, W-J., Lee, J-W., Lee, E.S., Shin, S-K., Hwang, S-R., Oh, J-E. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures, **Chemosphere**, **82**: 179-186.
81. İlhan, F., Kurt, U., Apaydın, Ö., Arslankaya, E., Gönüllü, M.T. (2007). Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması AB sürecinde **Türkiye’de katı atık yönetimi ve çevre sorunları sempozyumu içinde. İstanbul: YTÜ.**
82. Akarsu, C., Taner, F., Ayol, A. (2012). Sızıntı suyunun elektrooksidasyon prosesi ile arıtılması. Akademik Platform, 915-920.
83. Fil, B.A., Boncukoğlu, R., Yılmaz, A.E., Bayar, S. (2012). Antep fıstığı işleme atıksularının elektrooksidasyon yöntemiyle ön arıtım çalışmaları. **Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.**, **2(2)**: 29- 36.
84. Klavarioti, M., Mantzavinoss, D. and Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes – Review article. **Environment International**, **35**: 402-417.
85. Mosekiemang, T.T., Stander, M.A., de Villiers, A., 2019. Simultaneous quantification of commonly prescribed antiretroviral drugs and their selected metabolites in aqueous environmental samples by direct injection and solid phase extraction liquid chromatography - tandem mass spectrometry. **Chemosphere** **220**: 983–992.
86. Brillas, E. and Sires, I. (2012). Electrochemical Remediation Technologies for Waters Contaminated by Pharmaceutical Residues Environmental Chemistry for a Sustainable World, Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution, Ed. Lichtfouse, E., **Schwarzbauer, J. Robert, D. Chapter 8**: 297-346.
87. Botitsi, E., Frosyni, C. and Tsiipi, D. (2007). Determination of Sulfonamide Antibiotics in Wastewater by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Thermo Scientific Application Note**: 397.
88. Singer, A.C., Colizza, V., Schmitt, H., Andrews, J., Balcan, D., Huang, W.E., Keller, V.D. J., Vespignani, A., Williams, R.J., 2011. Assessing the ecotoxicologic hazards of a pandemic influenza medical response. **Environ. Health Perspect.** **119**: 1084– 1090. <https://doi.org/10.1289/ehp.1002757>.

89. W.H.O. (2013). In: Chartier, Y. et al. (Eds.), World Health Organisation. **Safe Management of Wastes from Health-care Activities, 2 edition.**
90. Brillas, E. and Sires, I. (2012). Electrochemical Remediation Technologies for Waters Contaminated by Pharmaceutical Residues Environmental Chemistry for a Sustainable World, Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution, Ed. Lichtfouse, E., **Schwarzbauer, J. Robert, D. Chapter 8:** 297-346.
91. Klavarioti, M., Mantzavinoss, D. and Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes – **Review article. Environment International, 35:** 402-417.
92. Y. Yoon, P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products, **J. Membr. Sci. 270 (2006):** 88–100, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.045>.
93. Antonin, V.S., Santos, M.C., Garcia- Segura, S., Brillas, E. (2015). Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix. **Water Research, 83:** 31-41.
94. Garcia-Montoya, M.F., Gutierrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, A., Galindo, R., Ornelas, R., Peralta-Hernandez, J.M. (2015). Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 31:** 238-243.
95. Abhijit, A., Lokesh, K.S., Bejankiwar, R.S., Gowda, T.P.H. (2005). Electrochemical oxidation of pharmaceutical effluent using cast iron electrode. **J. Environ. Sci. Eng., 47, 1:** 21–24.
96. Carraro, E., Bonetta, Si., Bertino, C., Lorenzi, E., Bonetta, S.A. Gilli, G. (2016). Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. **Journal of Environmental Management, 168:** 185-199.
97. Y. Wang, Y. Liu, Y. Yu, H. Huang, Influence of CNT-rGO composite structures on their permeability and selectivity for membrane water treatment, **J. Membr. Sci. 551 (2018):** 326–332, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.031>.
98. M. Tokumura, A. Sugawara, M. Raknuzzaman, Md Habibullah-Al-Mamun, S. Masunaga, “Comprehensive study on effects of water matrices on removal of

- pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes” **Chemosphere** **159**: 317-325, 2016.
99. P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes, **Environ. Sci. Technol.** **39** (2005): 6649–6663, <https://doi.org/10.1021/es0484799>.
 100. Gulkowska, A., Leung, H.W., So, M.K., Taniyasu, S., Yamashita, N., Yeung, L.W.Y., Richardson, B.J., Lei, A.P., Giesy, J.P., Lam, P.K.S., 2008. Removal of Antibiotics from Wastewater by Sewage Treatment Facilities in **Hong Kong and Shenzhen, China, Water Research**, **42**: 395- 403.
 101. Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002. Aquatic Environmental Assessment of The Top 25 English Prescription Pharmaceuticals, **Water Research**, **36**: 5013–5022.
 102. Verlicchi, P., Aukidy, M.A. and Zambello, E. (2015). What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives – Review. **Science of the Total Environment**, **514**: 467–491.
 103. Baker, H. (1991), **Genel Kimya KTÜ Yayınları**.
 104. Türk, H. (2007). Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture. **J. Mol. Catal. A: Chem.** **265**: 237-243.
 105. Brinzila, C. I., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., Ciobanu, R. C., Lopes, A., 2012. Electrodegradation of tetracycline on BDD anode. **Chemical Engineering Journal**, **209**: 54-61.
 106. Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., Amrane, A., 2013. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. **Chemical Engineering Journal**, **221**: 418-425.
 107. Brinzila, C., Monteiro, N., Pacheco, M., Ciriaco, L., Siminiceanu, I., Lopes, A., 2014. Degradation of tetracycline at a boron-doped diamond anode: influence of initial pH, applied current intensity and electrolyte. **Environmental Science and Pollution Research**, **21**: (14): 8457-8465.

108. Wang, J., Zhi, D., Zhou, H., He, X., Zhang, D., 2018. Evaluating tetracycline degradation pathway and intermediate toxicity during the electrochemical oxidation over a Ti/Ti₄O₇ anode. **Water Research**, **137**: 324-334.
109. Zhang, H., Liu, F., Wu, X., Zhang, J., Zhang, D., 2009. Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, **4**: (5): 568-573.
110. da Silva Santos, J. P. T., Tonholo, J., de Andrade, A. R., Del Colle, V., e Silva, C. L. d. P., 2021. The electro-oxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA® modified by electrodeposited platinum. **Environmental Science and Pollution Research**, **28**: (19): 23595-23609.
111. Liu, J., Zhong, S., Song, Y., Wang, B., Zhang, F., 2018. Degradation of tetracycline hydrochloride by electro-activated persulfate oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **809**: 74-79.
112. Chen, T.-S., Tsai, R.-W., Chen, Y.-S., Huang, K.-L., 2014. Electrochemical degradation of tetracycline on BDD in aqueous solutions. **Int. J. Electrochem. Sci**, **9**: (8422): e8434.
113. Miyata, M., Ihara, I., Yoshid, G., Toyod, K., Umetsu, K., 2011. Electrochemical oxidation of tetracycline antibiotics using a Ti/IrO₂ anode for wastewater treatment of animal husbandry. **Water Science and Technology**, **63**: (3): 456-461.
114. Liang, S., Lin, H., Yan, X., Huang, Q., 2018. Electro-oxidation of tetracycline by a Magnéli phase Ti₄O₇ porous anode: Kinetics, products, and toxicity. **Chemical Engineering Journal**, **332**: 628-636.
115. Klidi, N., Clematis, D., Delucchi, M., Gadri, A., Ammar, S., Panizza, M., 2018. Applicability of electrochemical methods to paper mill wastewater for reuse. Anodic oxidation with BDD and TiRuSnO₂ anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **815**: 16-23.
116. dos Santos, A. J., Brillas, E., Cabot, P. L., Sirés, I., 2020. Simultaneous persulfate activation by electrogenerated H₂O₂ and anodic oxidation at a boron-doped diamond anode for the treatment of dye solutions. **Science of The Total Environment**, **747**: 141541.

117. Zhang, J., Zhou, Y., Yao, B., Yang, J., Zhi, D., 2021. Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique. **Journal of Hazardous Materials**, **418**: 126313.
118. Belkacem, S., Bouafia, S., Chabani, M., 2017. Study of oxytetracycline degradation by means of anodic oxidation process using platinized titanium (Ti/Pt) anode and modeling by artificial neural networks. **Process Safety and Environmental Protection**, **111**: 170-179.
119. Zhu, K., Qi, H., Sun, X., Sun, Z., 2019. Anodic oxidation of diuron using Co₃O₄/graphite composite electrode at low applied current. **Electrochimica Acta**, **299**: 853-862.
120. Turkey, O., Barışçı, S., Ulusoy, E., Şeker, M. G., Dimoglo, A., 2018. Anodic oxidation of anti-cancer drug Imatinib on different electrodes: Kinetics, transformation by-products and toxicity assessment. **Electrochimica Acta**, **263**: 400-408.
121. Gurung, K., Ncibi, M. C., Shestakova, M., Sillanpää, M., 2018. Removal of carbamazepine from MBR effluent by electrochemical oxidation (EO) using a Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrode. **Applied Catalysis B: Environmental**, **221**: 329-338.
122. Oliveira, E. M. S., Silva, F. R., Moraes, C. C. O., Oliveira, T. M. B. F., Martínez-Huitle, C. A., Motheo, A. J., Albuquerque, C. C., Castro, S. S. L., 2018. Performance of (in)active anodic materials for the electrooxidation of phenolic wastewaters from cashew-nut processing industry. **Chemosphere**, **201**: 740-748.
123. Liu, S., Zhao, X.-r., Sun, H.-y., Li, R.-p., Fang, Y.-f., Huang, Y.-p., 2013. The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system. **Chemical Engineering Journal**, **231**: 441-448.
124. Nunes, M. J., Monteiro, N., Pacheco, M. J., Lopes, A., Ciriaco, L., 2016. Ti/β-PbO₂ versus Ti/Pt/β-PbO₂: influence of the platinum interlayer on the electrodegradation of tetracyclines. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, **51**: (10): 839-846.
125. Barhoumi, N., Oturan, N., Ammar, S., Gadri, A., Oturan, M. A., Brillas, E., 2017. Enhanced degradation of the antibiotic tetracycline by heterogeneous electro-

- Fenton with pyrite catalysis. **Environmental Chemistry Letters**, **15**: (4): 689-693.
126. Aus der Beek, T., Weber, F.-A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., & Küster, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology and Chemistry**, **35**(4): 823–835. doi:10.1002/etc.3339
127. Chopra I, Roberts M; Roberts (June 2001). "Tetracycline Antibiotics: Mode of Action, Applications, Molecular Biology, and Epidemiology of Bacterial Resistance". **Microbiol. Mol. Biol. Rev.** **65** (2): 232–260.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

TC :
Adı, Soyadı : MUHAMMED ARSLANTAŞ
Cinsiyet : Erkek

İLETİŞİM BİLGİLERİ

KARİYER

Kendimi geliştirme konusunda gerçekten kabiliyetli olduğuma kanaat getireceğinizden eminim. Çok çabuk öğrenme yeteneğine sahibim. Arslantaş İnşaatta satın alma ve şantiye sorumluluğu departmanlarında görevler aldım. Garenta Anadolu grupta Kayseri Erkilet Havaalanın da satış danışmanlığı görevinde bulundum. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Üskim laboratuvarlarında eğitim hayatım boyunca tekstil atıksuları, atık tekstil klima tozları ve çevre mühendisliği alanlarında çalışmalar yürüttüm atıksu arıtma tesisleri yapım aşamalarında bulundum arge proje pazarlarına proje ürettim ve geliştirdim takım çalışmaları yürüttüm liderlik ettim İş sağlığı ve güvenliği eğitimi aldım. Tmgd uzmanlığı eğitimi ve belgesi aldım. Çevre Görevlisi belgem mevcuttur. Gönüllü olarak birçok firmada çevre departmanlarında çalıştım. Şuan çevre mühendisi olarak çalışmaktayım atık taşıma işlemleri, atık yönetimi, entegre çevre bilgi sistemi, atık beyanı İsg ve Tmgd işlerini yürütmekteyim. Yüksek lisans tez dönemi öğrencisiyim. Kariyer hedeflerim arasında doktora eğitimi de mevcuttur askerlikle ilişkim yoktur.

BİLGİ, BECERİ VE YETKİNLİKLER

- Atık yönetimi yönetmeliği, Çevre ve izin lisan yön (Çevre izin lisansı), Çevre ve izin lisan yön (Atık su), Sanayi kaynaklı hava kirliliği kontrolü yönetmeliği, Toprak kirliliği kontrolü yönetmeliği, Su kirliliği kontrolü yönetmeliği hakkında bilgi sahibi olmak
- Aylık olarak Fabrika Çevre Enerji kurulunu yapmak

- Çevre ve Enerji yönetim sistemi dâhilinde oluşturulan kpi'ları takip etmek
- Çevre ve enerji projeleri ile doğal kaynak tüketimi (su, doğalgaz, elektrik) tasarrufu sağlamak ve proje oluşturmak ve projelerin gidişatlarını kontrol etmek.
- Yılda en az bir defa iç denetim gerçekleştirmek
- Yılda bir belgelendirme sürecinin güncellenmesi için denetlemeye tabi olmak
- Tabii olunan yönetmeliklere %100 uyum için gereklilikleri sağlamak
- Atık çıkışlarının Motat üzerinden sisteme miktarının girişi ve online takibinin yapılması
- Atık su analizlerinin aylık olarak yaptırılması
- Baca gazlarının çıkış parametrelerinin takibinin yapılması
- 500 tep üzeri endüstriyel işletmeler için yasal limitlerin takip edilmesi
- Firmalara ait Geri dönüşüm lisansları, Tehlikeli atık bertaraf lisansları, Atık beyanların yapılması
- Sera gazı yönetmeliği-Yasal sera gazı takibi ve ölçümünün yaptırılması
- Sıfır atık yönetmeliği-Atıkların kaynağında ayrıştırılmasının takibi ve kontrolünün yapılması
- Atık sahası, arıtma tesisi ve montaj alanı saha denetlemelerinin yapılması
- Taşeron lisanslarının kontrolünün yapılması
- Atık yönetim sistemi, atık beyanları, atık yönetim sistemi, endüstriyel atık yönetim planının yapılması
- Atıkların azaltılmasına yönelik çalışmalar yapmak

EĞİTİM BİLGİLERİ

Üniversite	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi-Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi-Çevre Mühendisliği-10/2012 – 06/2016
Lise	Melikgazi Mustafa Eraslan Lisesi –Fen Bilimleri - 09/2005-06/2010
İlkokul	Rauf Denктаş İlk Öğretim Okulu
Lisansüstü	Erciyes Üniversitesi –Çevre Mühendisliği 2020-2022

KURS / SERTİFİKA BİLGİSİ

2012	Temel Bilgisayar İşletmenliği Eğitimi – Başarı Belgesi
2015	Ksü 4. AR-GE Proje Pazarı – Katılım Belgesi
2016	21.Yüzyılın Işığında Girişimcilik ve Yenilikçilik – Katılım Belgesi ve Başarı Belgesi
2016	Ksü 5. AR-GE Proje Pazarı – Katılım Belgesi
2016	Çevre Görevlisi Belgesi – Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı
2019	Tehlikeli Madde Güvenli Danışmanlığı- Ulaştırma Ve Altyapı Bakanlığı

STAJLAR

07/2014	Kahramanmaraş Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü
07/2015	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi- Üskim Ve Çevre Mühendisliği Laboratuvarı

İŞ DENEYİMİ

-Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi- Üskim Laboratuvarı 2013-2016
(Atık geri dönüşüm tekstil atık sularda renk giderimi-arıtımı ve arge proje pazarlarına çevre noktasında proje geliştirme)

-Arslantaş İnşaat Tah. Müh. Gıda San. Tic. Ltd. Şti 2009-2012 Şantiye Sorumlusu
2013-2014-2015 Yaz Ayları Boyunca Yine Mevcut İşime Devam Etmekle Olup 2016-2017 Şantiye Sorumlusu

- Çintaş Taşımacılık Tur. Petr. Oto. San. Tic.Ltd.Şti- Çevre Mühendisi, Tmgd Uzmanı, İsg Uzmanı 2018-2021 (Şehirler arası karayolu ve demir yolu atık taşıma bertaraf ve geri kazanım işlerini Türkiye genelinde demir çelik firmalarıyla beraber yürütmekteyiz firmanın bütün danışmanlık, lisanslandırma, atık ve çevre yönetimi, iş sağlığı ve güvenliği ve tehlikeli madde güvenlik danışmanlık işlerini yürütmekteyim.)

YAYINLAR

- Tekstil Atık Sularında Renk Gidermede Kullanılan Koagulantlar: Nişasta ve CMPS'nin Floklaşmaya Etkisi KSÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi-Ekim 2016