



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

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE  
BAZI İLAÇ KALINTILARININ GİDERİMİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Gamze SÖNMEZ**

**DANIŞMAN**

**Prof. Dr. Mustafa IŞIK**

**AKSARAY, 2015**

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ONAY BELGESİ**

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 122311301 numaralı Doktora öğrencisi, "Gamze SÖNMEZ", ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE BAZI İLAÇ KALINTILARININ GİDERİMİ" başlıklı tezini, aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Mustafa IŞIK**      .....

**Aksaray Üniversitesi**

**Jüri Üyeleri :**      **Doç. Dr. Levent ALTAŞ**      .....

**Aksaray Üniversitesi**

**Jüri Üyeleri :**      **Doç. Dr. Mahmut ERZENGİN**      .....

**Aksaray Üniversitesi**

**Jüri Üyeleri :**      **Doç. Dr. Serkan ŞAHİNKAYA**      .....

**N. Hacı Bektaş Veli Üniversitesi**

**Jüri Üyeleri :**      **Doç. Dr. Şükrü DURSUN**      .....

**Selçuk Üniversitesi**

**Teslim Tarihi: 26 Ekim 2015**

**Savunma Tarihi: 27 Kasım 2015**

## ÖNSÖZ

Kullanılmış suların geri kazanılması ve farklı amaçlarla tekrar kullanılabilir hale getirilmesi günümüzde oldukça dikkat çeken bir konudur. Bu amaçla planlanan klasik arıtma tesisleri birçok kirletici unsur için yeterli olabilirken, biyolojik olarak bozunmaları zor olan bazı kirleticilerin giderilmesinde yeterli olmayabilmektedir. Bu konuda en sık karşılaşılan kirletici türleri ise insan ve hayvan sağlığı için kullanılan tıbbi ilaçlar, zirai mücadelede kullanılan pestisitler, endokrin/üreme sistemini bozan kimyasallar, antibiyotikler ve kozmetik bakım ürünleridir. Özellikle tıbbi ilaçların çok küçük derişimlerde sularda bulunmalarına rağmen kalıcılıkları ve farklı ilaçların bir arada bulunması durumunda ortaya çıkabilecek zararlı etkileri bu konudaki endişeleri her geçen gün artmaktadır. Geçmişte tespit edilemeyen bu mikro kirleticiler ölçüm metotlarının gelişmesiyle birlikte yeraltı ve yüzey sularında günümüzde tespit edilebilmektedir.

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalına Doktora tezi olarak sunulan “İleri Oksidasyon Prosesleri İle Bazı İlaç Kalıntılarının Giderimi” konulu bu tez çalışması ile söz konusu bu ilaç kalıntılarında Carbamazepine, Caffeine, Caffeine’in yan ürünü olan 1,7-Dimethylxanthine ve Paracetamol’ün sulardan ileri oksidasyon prosesleri ile giderilebilirlikleri araştırılmıştır. Yapılan bu tez çalışması ile Fenton, ozonlama, ultraviyole, ultraviyole-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ultrases ve ultrases-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemlerinin her biri için optimum arıtma koşulları belirlenmiştir.

Bu tez çalışması Aksaray Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 2013-16 nolu ‘İleri Kimyasal Oksidasyon Yöntemleri ile İlaç Kalıntılarının Giderimi’ başlıklı proje kapsamında desteklenmiştir.

## **DOĞRULUK BEYANI**

Doktora tezi olarak sunduğum bu çalışmanın tamamını; akademik kurallara ve bilimsel araştırma etik değerlerine bağlı kalarak gerçekleştirdim ve sundum. Bu kurallar ve ilkelere aykırı hiç bir yol ve yardıma başvurmadan bizzat kendim hazırladım. Yararlandığım eserlerin kaynaklar dizisinde gösterilenlerden olduğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orjinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Tezimle ilgili yaptığım beyana aykırı bir durumda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı şimdiden kabul ederim.

**Gamze SÖNMEZ**

## TEŞEKKÜR

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalına doktora tezi olarak sunulan bu çalışmada, emeğini hiçbir zaman esirgemeyen ve kendisinden çok şey öğrendiğim saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Mustafa IŞIK'a teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında desteğini ve emeğini esirgemeyen başta Uzm. Tolga BAHADIR ve Arş. Gör. Emine BAŞTÜRK olmak üzere tüm Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarındaki araştırma görevlisi ve uzman arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca yine laboratuvar çalışmalarımda yardımını esirgemeyen başta Uzm. Ömer SONKAYA olmak üzere ASÜ Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her konuda beni destekleyen eşim Doç. Dr. Mustafa SÖNMEZ ve oğlum Emir Alp SÖNMEZ'e teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca hep yanımda olup, hiçbir zaman emeklerini ve desteklerini esirgemeyen anneme ve ablalarıma teşekkür ederim.

Bu tezi rahmetli babam Fahri YURDAGÜL'e ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
DOĞRULUK BEYANI.....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
ÖZET.....	vi
ABSTRACT .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER DİZİNİ .....	xii
KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>4</b>
2.1 İlaç Kalıntıları ve Genel Özellikleri .....	4
2.2 İleri Oksidasyon Prosesleri .....	7
2.2.1 Fenton prosesi (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	9
2.2.2 Ozonlama prosesi (O <sub>3</sub> ) .....	12
2.2.3 Ultraviyole (UV) ve ultraviyole/ hidrojen peroksit (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	14
2.2.4 Ultrases (US) ve ultrases/hidrojen peroksit (US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	17
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>19</b>
3.1 Analizi Yapılan İlaçlar .....	19
3.2 Analizlerde Kullanılan Çeşme Suyunun Özellikleri .....	19
3.3 LC-MS/MS Cihazı ve Özellikleri .....	20
3.4 LC-MS/MS Cihazının Optimizasyonu.....	21
3.5 İlaç Bileşiklerinin Kalibrasyon Eğrileri .....	24
3.6 Metot Doğrulaması İçin LOD ve LOQ Hesabı .....	28
3.7 Çalışmada Uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri .....	29
3.7.1 Fenton prosesi .....	29
3.7.1.1 Fenton prosesinde kullanılan kimyasallar .....	29
3.7.1.2 Fenton prosesinin uygulanması .....	29
3.7.1.3 Sadece H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanılarak yapılan giderim çalışmaları.....	30
3.7.2 Ozonlama prosesi .....	30
3.7.2.1 Ozonlama prosesinin uygulanması.....	30
3.7.2.2 İyodimetrik yöntem ile gaz fazında ozon analizi.....	31
3.7.3 Ultraviyole (UV) prosesi.....	32
3.7.3.1 UV prosesinde kullanılan kimyasallar.....	32
3.7.3.2 UV prosesinin uygulanması .....	32
3.7.4 Ultraviyole / hidrojen peroksit (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) prosesi.....	33
3.7.4.1 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde kullanılan kimyasallar .....	33
3.7.4.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinin uygulanması .....	33
3.7.5 Ultrases (US) ve ultrases/hidrojen peroksit (US/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	34
3.7.5.1 US ve US/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proseslerinde kullanılan kimyasallar.....	34
3.7.5.2 US ve US/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proseslerinin uygulanması .....	34
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>35</b>
4.1 Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Prosesi ve Yalnızca H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CBZ Giderim Değerleri	35
4.2 Fenton(Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Prosesi ve Yalnızca H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CAF Giderim Değerleri	39
4.3 Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) Prosesi ile PRC Giderim Değerleri .....	44
4.4 Ozonlama Prosesi ile CBZ Giderimi.....	46
4.5 Ozonlama Prosesi ile CAF Giderimi .....	47

4.6	Ozonlama Prosesi ile PRC Giderimi.....	49
4.7	UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesleri ile CBZ Giderimi.....	50
4.8	UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesleri ile CAF ve 1,7-Dimethylxanthine Giderimi...	54
4.9	UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesleri ile PRC Giderimi .....	58
4.10	CBZ, CAF ve PRC Kalıntılarının Gideriminde UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Proseslerinin Karşılaştırılması.....	62
4.11	CBZ, CAF ve PRC İçin Ozonlama, UV ve UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesleri ile Kinetik Çalışması .....	65
4.12	US ve US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesleri ile CBZ Giderimi .....	69
4.13	US ve US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesleri ile CAF Giderimi .....	73
4.14	US ve US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Prosesleri ile PRC Giderimi .....	77
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>81</b>
	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>87</b>
	<b>EKLER.....</b>	<b>94</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>97</b>

## ÖZET

### İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE BAZI İLAÇ KALINTILARININ GİDERİMİ

Bu tez çalışmasında klasik su ve atıksu arıtım yöntemleriyle istenilen seviyelerde veya hiç giderilemeyen bazı ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri kullanılarak sulardan giderilebilirlikleri araştırılmıştır. Çalışılan ileri oksidasyon yöntemleri; Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozonlama ( $\text{O}_3$ ), ultraviyole (UV), ultraviyole/hidrojen peroksit ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), ultrases (US) ve ultrases/hidrojen peroksit ( $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ )'dir. Her bir proses ile giderim verimleri karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Bu prosesler ile en iyi giderim verimlerinin elde edilmesi için optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda yüzey sularında ve atıksularda yaygın olarak karşılaşılan ilaç kalıntılarında Carbamazepine, Caffeine ve Paracetamol seçilmiştir. Ayrıca Caffeine'in metaboliti 1,7-Dimethylxanthine'de araştırılmıştır. Bu çalışmada ilaç derişimleri LC-MS/MS cihazı kullanılarak ölçülmüştür. İleri arıtım yöntemlerinden Fenton prosesin de 30 dakikalık alıkonma süresi ve  $\text{pH} < 3,5$  değeri sabit tutularak farklı  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Fe}^{2+}$  derişimleri denenmiştir. Her üç ilaç içinde yaklaşık %100'e varan giderimler elde edilmiştir. Ozonlama prosesinde ise 50 L/saat gaz akış hızında, suyun doğal pH değerinde, 30 dakikalık proses süresi sonunda Paracetamol, Carbamazepine ve Caffeine ilaçları için sırası ile 0,46 mg/L, 0,46 mg/L ve 3,20 mg/L ozon derişiminde % 100 giderim sağlanmıştır. UV ile yapılan çalışmalarda yine 30 dakikalık süre sonunda yüksek giderimler sağlanmış, ancak prosesin  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile birlikte kullanılmasıyla daha kısa sürelerde her üç ilaç için %100'e yakın giderimler sağlanmıştır. Ayrıca arttırılan  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimlerinin giderimi daha da arttırdığı görülmüştür. Son olarak denenilen US ve  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  prosesleri ise ilaç kalıntılarının giderimi için denenilen diğer yöntemler içinde en düşük giderim değerlerini vermiştir. Suyun kendi pH değerinde, 60 dakikalık süre sonunda tek başına US ile hiçbir ilaç kalıntısı giderilemezken,  $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$  prosesinde 7 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişiminde sırasıyla Carbamazepine, Caffeine ve Paracetamol için %33, %25 ve %30'luk giderim gerçekleşmiştir. Çalışmalar ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon prosesleri ile sulardan etkin bir şekilde giderilebileceği göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Arıtım, İlaç kalıntıları, Kimyasal, Oksidasyon, Proses.

## ABSTRACT

### REMOVAL OF SOME PHARMACEUTICAL RESIDUES BY ADVANCED CHEMICAL OXIDATION PROCESS

In this thesis work, advanced treatment methods of pharmaceutical residues that are not removed at all or very little removed by using some of conventional water and wastewater treatment methods was studied. Advanced oxidation methods studied in this thesis was followed as Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  alone, the use of ozone ( $\text{O}_3$ ), ultraviolet (UV), ultraviolet/hydrogen peroxide (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ultrasound (US) and ultrasound/hydrogen peroxide (US/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) processes. Removal efficiency of each process was investigated with comparatively. Determination of optimum conditions was aimed in order to obtain the best removal efficiencies for these processes. In accordance with this purpose, pharmaceutical residues commonly encountered in surface water and wastewater such as Carbamazepine, Caffeine and Paracetamol were selected. In addition, one of the metabolite of Caffeine called as 1,7-dimethylxanthine has also been investigated. In this study, pharmaceutical concentrations were measured by using a LC-MS/MS instrument. In the Fenton process which is one of the advanced treatment methods, different  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations were tested while the pH value below 3.5 and the process time as 30 minutes were kept constant. For all of three pharmaceuticals, almost up to 100% removal has been achieved. In the process of ozonation, at the end of the 30 minutes process, by applying 50 L/h gas flow rate at the natural pH of the water, 100% removals of pharmaceuticals were achieved for Paracetamol, Carbamazepine and Caffeine pharmaceuticals at 0.46 mg/L, 0.46 mg/L and 3.20 mg / L ozone concentrations, respectively. A high removal rate was reached at the end of a 30 minutes period in the UV process; on the other hand, the removal rates were achieved in a shorter period of time for all three pharmaceuticals in the UV process with  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Moreover,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations were increased as the removal rates increased. The last processes which are the US and US/ $\text{H}_2\text{O}_2$  for the removal of pharmaceutical residues gave the lowest removal values comparing with other processes that had been tried before. The US process cannot be removed any pharmaceutical residues at the end of the 60-minute period for own pH value of natural water; however, US/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process with 7 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration yields 33%, 25% and 30% removals for Carbamazepine, Caffeine and Paracetamol, respectively. Studies showed that pharmaceutical residues could be removed efficiently from waters by the advanced oxidation processes

**Keywords:** Treatment, Pharmaceutical Residues, Chemical, Oxidation, Process.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 3.1: 500 ng'lık CBZ standart çözeltisinin kromotogramı .....	24
Şekil 3.2: 1000 ng'lık CAF standart çözeltisinin kromotogramı .....	25
Şekil 3.3: 2500 ng'lık 1,7 Dimethylxanthine standart çözeltisinin kromotogramı ..	25
Şekil 3.4: 500 ng'lık PRC standart çözeltisinin kromotogramı .....	26
Şekil 3.5: CBZ'nin kalibrasyon eğrisi .....	26
Şekil 3.6: CAF'ın kalibrasyon eğrisi .....	27
Şekil 3.7: 1,7 Dimethylxanthine'nin kalibrasyon eğrisi .....	27
Şekil 3.8: PRC'nin kalibrasyon eğrisi .....	28
Şekil 4.1: Fenton prosesi ile CBZ gideriminde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (sabit Fe <sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5) .....	36
Şekil 4.2: Fenton prosesi ile CBZ gideriminde Fe <sup>2+</sup> derişiminin etkisi (sabit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=0,6 mg/L, pH<3,5) .....	37
Şekil 4.3: Yalnız H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CBZ gideriminde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe <sup>2+</sup> =0 mg/L, pH<3,5) .....	39
Şekil 4.4: Yalnız H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CAF gideriminde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe <sup>2+</sup> = 0 mg/L, pH<3,5) .....	41
Şekil 4.5: Yalnız H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CAF giderimine H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe <sup>2+</sup> = 0 mg/L, musluk suyunun kendi pH değerinde) .....	41
Şekil 4.6: Fenton prosesi ile CAF gideriminde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (sabit Fe <sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5) .....	42
Şekil 4.7: Fenton prosesi ile CAF gideriminde Fe <sup>2+</sup> 'in etkisi (sabit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=7,5 mg/L, pH<3,5) .....	43
Şekil 4.8: Fenton prosesi ile PRC gideriminde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'in etkisi (sabit Fe <sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5) .....	45
Şekil 4.9: Fenton prosesi ile PRC gideriminde Fe <sup>2+</sup> nin etkisi (sabit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=5 mg/L pH<3,5) .....	46
Şekil 4.10: Ozonlama prosesi ile CBZ gideriminde ozon derişiminin etkisi .....	47
Şekil 4.11: Ozonlama prosesi ile CAF gideriminde ozon derişiminin etkisi .....	48
Şekil 4.12: Ozonlama prosesi ile PRC gideriminde ozon derişiminin etkisi .....	49
Şekil 4.13: UV prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (temas süresi:30 dk) .....	51
Şekil 4.14: UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi= 5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	52
Şekil 4.15: UV ile UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderimlerinin karşılaştırılması ..	52
Şekil 4.16: Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderim yüzdelerinin karşılaştırılması ...	53
Şekil 4.17: UV prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (Temas süresi= 30 dk) .....	55
Şekil 4.18: UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=5 mg/L) .....	56
Şekil 4.19: UV ile UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderimlerinin karşılaştırılması ..	57
Şekil 4.20: Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderim yüzdelerinin karşılaştırılması ...	58
Şekil 4.21: UV prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (temas süresi:30 dk) .....	59

<b>Şekil 4.22:</b> UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi= 5 mg/L) .....	61
<b>Şekil 4.23:</b> UV ile UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderimlerinin karşılaştırılması ..	61
<b>Şekil 4.24:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5 mg/L) ve farklı sürelerde UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	62
<b>Şekil 4.25:</b> CBZ, CAF ve PRC için UV prosesi ile giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	64
<b>Şekil 4.26:</b> CBZ, CAF ve PRC için UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 mg/L) prosesleri ile giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	64
<b>Şekil 4.27:</b> CAF için UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile giderim çalışmalarında sıfır (a), birinci (b) ve ikinci (c) dereceden reaksiyon kinetikleri .....	67
<b>Şekil 4.28:</b> CBZ için ozonlama prosesi ile giderim çalışmalarında sıfır (a), birinci (b) ve ikinci (c) dereceden reaksiyon kinetikleri. ....	68
<b>Şekil 4.29:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (1 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	71
<b>Şekil 4.30:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (3 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	72
<b>Şekil 4.31:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	72
<b>Şekil 4.32:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	73
<b>Şekil 4.33:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	73
<b>Şekil 4.34:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (3 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	75
<b>Şekil 4.35:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	75
<b>Şekil 4.36:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	76
<b>Şekil 4.37:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (3-5-7 mg/L) US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	76
<b>Şekil 4.38:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (3 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	78
<b>Şekil 4.39:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	79
<b>Şekil 4.40:</b> US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	79
<b>Şekil 4.41:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (3-5-7 mg/L) US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	80

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> Bazı önemli oksidasyon ajanlarının oksidasyon potansiyelleri .....	7
<b>Çizelge 2.2:</b> Fotokimyasal spektral sınırlar .....	15
<b>Çizelge 3.1:</b> Analizlerde kullanılan cihazlar ve özellikleri .....	20
<b>Çizelge 3.2:</b> Çalışmada kullanılan çeşme suyunun özellikleri .....	20
<b>Çizelge 3.3:</b> Zamana bağlı olarak kolondan geçen mobil faz oranları .....	21
<b>Çizelge 3.4:</b> Analizi yapılan ilaçların özellikleri .....	23
<b>Çizelge 3.5:</b> Metot doğrulama değerleri .....	28
<b>Çizelge 3.6:</b> Çalışılan ozon derişimlerinin ‘mg/L’ birimindeki değerleri (Süre=5 dk, Gaz akış hızı=50 L/saat,=0,83 L/dk) .....	32
<b>Çizelge 4.1:</b> Fenton prosesi ile CBZ gideriminde optimum H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin belirlenmesi (sabit Fe <sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5) .....	36
<b>Çizelge 4.2:</b> Fenton prosesi ile CBZ gideriminde optimum Fe <sup>2+</sup> derişiminin belirlenmesi (sabit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=0,6 mg/L, pH<3,5) .....	37
<b>Çizelge 4.3:</b> Yalnız H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CBZ gideriminde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe <sup>2+</sup> =0 mg/L, pH<3,5) .....	38
<b>Çizelge 4.4:</b> Yalnız H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CAF gideriminde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe <sup>2+</sup> = 0 mg/L, pH<3,5) .....	40
<b>Çizelge 4.5:</b> Yalnız H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile CAF giderimine H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe <sup>2+</sup> = 0 mg/L, musluk suyunun kendi pH değerinde) .....	40
<b>Çizelge 4.6:</b> Fenton prosesi ile CAF gideriminde optimum H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin belirlenmesi (sabit Fe <sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5) .....	42
<b>Çizelge 4.7:</b> Fenton prosesi ile CAF gideriminde optimum Fe <sup>2+</sup> derişiminin belirlenmesi (sabit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=7,5 mg/L, pH<3,5) .....	43
<b>Çizelge 4.8:</b> Fenton prosesi ile PRC gideriminde optimum H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişiminin belirlenmesi (sabit Fe <sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5) .....	44
<b>Çizelge 4.9:</b> Fenton prosesi ile PRC gideriminde optimum Fe <sup>2+</sup> derişiminin belirlenmesi (sabit H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=5 mg/L, pH<3,5) .....	45
<b>Çizelge 4.10:</b> Ozonlama prosesi ile CBZ gideriminde optimum ozon derişiminin belirlenmesi (Gaz akış hızı=50 L/saat, Temas süresi=30 dk, Başlangıç CBZ derişimi=123,471 µg/L) .....	47
<b>Çizelge 4.11:</b> Ozonlama prosesi ile CAF gideriminde optimum ozon derişiminin belirlenmesi (Gaz akış hızı=50 L/saat, Temas süresi=30 dk, Başlangıç CAF derişimi=301,888 µg/L) .....	48
<b>Çizelge 4.12:</b> Ozonlama prosesi ile PRC gideriminde optimum ozon derişiminin belirlenmesi (Gaz akış hızı=50 L/saat, Temas süresi=30 dk, Başlangıç PRC derişimi= 80,704 µg/L) .....	49
<b>Çizelge 4.13:</b> UV prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (Başlangıç CBZ derişimi= 79,158 µg/L) .....	50
<b>Çizelge 4.14:</b> UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi= 5 mg/L, Başlangıç CBZ derişimi= 70,297 µg/L) ...	51
<b>Çizelge 4.15:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde(1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde CBZ giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	53
<b>Çizelge 4.16:</b> UV prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (Başlangıç CAF derişimi= 116,378 µg/L) .....	54
<b>Çizelge 4.17:</b> UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=5 mg/L, Başlangıç CAF derişimi= 96,520 µg/L) .....	55

<b>Çizelge 4.18:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde CAF giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	57
<b>Çizelge 4.19:</b> UV prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (Başlangıç PRC derişimi= 28,809 µg/L) .....	59
<b>Çizelge 4.20:</b> UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi=5 mg/L, Başlangıç PRC derişimi= 28,809 µg/L) .....	60
<b>Çizelge 4.21:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5 mg/L) ve farklı sürelerde PRC giderim yüzdelerinin karşılaştırılması .....	62
<b>Çizelge 4.22:</b> CBZ, CAF ve PRC için ozonlama, UV ve UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile yapılan kinetik çalışması sonuçları .....	66
<b>Çizelge 4.23:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderim sonuçları (Başlangıç CBZ derişimi= 85,34 µg/L).....	70
<b>Çizelge 4.24:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderim sonuçları (Başlangıç CAF derişimi= 204,11 µg/L).....	74
<b>Çizelge 4.25:</b> Farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderim sonuçları (Başlangıç PRC derişimi= 426 µg/L).....	77

## SİMGELER DİZİNİ

<b><math>\mu\text{g}</math></b>	Mikrogram
<b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	Hidrojen peroksit
<b>Hz</b>	Hertz
<b>k</b>	Kinetik hız sabiti
<b>L</b>	Litre
<b>ng</b>	Nanogram
<b>nm</b>	Nanometre
<b><math>\text{O}_3</math></b>	Ozon
<b>pH</b>	Çözeltinin pH değeri

## **KISALTMALAR DİZİNİ**

<b>CAF</b>	Caffeine
<b>CBZ</b>	Carbamzazepine
<b>EC</b>	Elektriksel iletkenlik
<b>EDC</b>	Endokrin/üreme sistemini bozan kimyasallar
<b>HRT</b>	Hidrolik alıkonma süresi
<b>KOI</b>	Kimyasal oksijen ihtiyacı
<b>LC-MS</b>	Sıvı kromatografisi- Kütle spektrometresi
<b>LOD</b>	Tespit limiti
<b>LOQ</b>	Hesaplanabilir (ölçülebilir) limit
<b>PPCP</b>	Tıbbi ilaçlar ve kozmetik/bakım ürünleri
<b>PRC</b>	Paracetamol
<b>SNR</b>	Sinyal gürültü oranı
<b>TN</b>	Toplam azot
<b>TOK</b>	Toplam organik karbon
<b>US</b>	Ultrases
<b>UV</b>	Ultraviyole

## 1. GİRİŞ

Her geçen gün tıbbi ilaç kullanımının yanı sıra tarımsal-hayvansal faaliyetlerde kullanılan birçok ilaç kalıntıları atıksulara, yüzey ve yeraltı sularına kadar ulaşmaktadır. Mikrokirleticiler olarak adlandırılan bu tür maddelerin daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi veya arıtılmaları gerekmektedir. Aksi takdirde ilaç kalıntılarının gerek kimyasal yapıları ve gerekse ortamda bulunabilecek diğer maddelerle etkileşimleri nedeniyle olası zararlı etkileri artmaktadır.

Tıbbi maddeler, hastalar tarafından alındıktan sonra bir kısmı metabolizma tarafından kullanılırken, bir kısmı da idrar ve dışkı yoluyla dışarıya atılır (Kümmerer ve Al-Ahmad, 1997; Kümmerer vd., 2000; Kümmerer, 2001). Böylece kanalizasyona ve oradan da arıtma tesisine ulaşır. Bu sırada biyolojik olarak bozunmazlar ya da arıtma tesislerinde giderilemezlerse içme sularına kadar ulaşırlar. Ayrıca ilaç kalıntılarının sadece atıksularda değil, sedimentlerde de biriktiği görülmüştür. Arıtma tesisi çıkış suları ve çamurları tarım alanlarında kullanılabilir. Böylece de atıklar önce toprağa, oradan da yeraltı sularına ulaşabilir. Söz konusu atıklar bu şekilde bitkiler üzerinde de birikebilirler. Bu kompleks organikler sentetik olmalarından ve inhibe edici özelliklerinden dolayı doğal mikroorganizmalar tarafından parçalanamamakta yada kısmen parçalanmaktadırlar. Ayrıca bu maddeler kimyasal kararlılıklarından dolayı onlarca yıl doğada kalabilmektedirler (Roefler vd., 2000; USEPA, 1998).

İlaçlar yalnızca insanlar tarafından kullanılmamaktadır. Veterinerlikte ve hayvan yetiştiriciliğinde de pek çok ilaç ya tedavi amaçlı ya da büyüme hormonu olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle ilaçların çevreye olan etkileri değerlendirilirken insanlar için kullanılan tıbbi bileşiklerin yanı sıra veterinerlikte kullanılan ilaçlarda dikkate alınmalıdır (Sorensen vd., 1998).

Sularda tespit edilen ilaç kalıntıları diğer kirleticilere oranla her ne kadar çok daha düşük derişimler de bulunsa da insan ve çevre sağlığı üzerinde meydana getirdikleri zararlı etkiler oldukça önemlidir. İlaç kalıntılarının birçoğunun biyolojik olarak parçalanması zor veya mümkün olmadığından bu kalıntıları içeren suların klasik atıksu arıtma yöntemleri ile giderimleri tam olarak gerçekleşmemektedir. Çevreye

bırakılan bu sular içerisindeki ilaç kalıntıları insan ve bu suları kullanan tüm canlılar için tehlike oluşturmaktadır.

Özellikle son 10 yılda giderek artan bu ilaç kalıntılarının varlığı ve olabilecek etkileri, bu kirleticilerin sulardan giderimi ile ilgili araştırmaları arttırmıştır. Antibiyotikler, ağrı kesiciler, ateş düşürücüler, beta blokerler ve anti epileptik ilaçlar birçok araştırmacı tarafından sularda tespit edilen ilaçlardan bazılarıdır. Bu doğrultuda, özellikle gelişmiş ülkelerde ilaç kalıntılarının sağlık üzerine etkileri ve giderim yöntemleri yaygın bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır.

İleri oksidasyon prosesleri, organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}^\bullet$ ) oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali ( $\text{OH}^\bullet$ ), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca  $\text{OH}^\bullet$  radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidantdır (Loraine ve Glaze, 1992). Bu özelliğiyle sularda diğer yöntemlerle giderilemeyen sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksitleyicidirler (Zepp vd., 1987). İleri oksidasyon prosesleri ileri arıtım yöntemleri arasında daha az işletim problemlerine sahip ve daha yüksek arıtma verimi sağlamaktadırlar (Gogate ve Pandit, 2004a).

Kimyasal/biyolojik proseslere göre ileri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajı, kimyasal çöktürme, adsorbsiyon, uçurma gibi işlemlerde olduğu gibi kirleticiyi başka bir faza aktararak ya da biyokimyasal proseslerde olduğu gibi tehlikeli çamur oluşturarak giderim sağlamadığı için çevresel dost veya yeşil teknoloji uygulamaları olmalarıdır (İnce ve Apikyan, 2000).

İleri oksidasyon yöntemleri ilaç kalıntılarının gideriminde çok yaygın olarak değerlendirilen proseslerdir. Ancak genel anlamda her bir ilaç kalıntısının kimyasal yapısı farklı olduğundan ve ilaçların birbirleri ile etkileşimleri de söz konusu olduğundan bu konuda ki çalışmalar ayrıntılı olarak devam etmektedir.

Bu çalışmada kullanımı oldukça yaygın olan Carbamazepine (CBZ), Caffeine (CAF), Caffeine'nin metabolite 1,7-Dimethylxanthine ve Paracetamol'un (PRC) farklı ileri oksidasyon yöntemleriyle sulardan giderimleri araştırılmıştır. Yöntemler arasından bu konudaki literatürden de yararlanılarak Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), tek başına  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozonlama ( $\text{O}_3$ ), ultraviyole (UV), ultraviyole/hidrojen peroksit ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), ultrases (US) ve ultrases/hidrojen peroksit ( $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) prosesleri çalışılmıştır. Her bir ilaç

kalıntısı için prosesler ayrı ayrı denenmiştir. Çalışma kapsamında denenen ileri oksidasyon prosesleri için her bir ilaç kalıntısının gideriminde optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca ozonlama, UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için ilaçların giderim süreleri de dikkate alınarak kinetik çalışmaları yapılmış ve her bir ilaç için ayrı ayrı reaksiyon hız sabitleri tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalarında; ilk aşamada her bir proses için belirlediğimiz optimum çalışma koşulları dikkate alınmıştır.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1 İlaç Kalıntıları ve Genel Özellikleri

Günümüze kadar çeşitli Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalarda arıtma tesisi çıkış sularında, yüzeysel sular ve yeraltı sularında 100'ün üzerinde ilaç bileşimine rastlandığı bildirilmiştir (Heberer, 2002a). Bu bileşiklerin çevreye olan potansiyel etkileri çoğunlukla bilinmemektedir (Lange ve Dietrich, 2002).

İlaçlar, uzun süre depolanabilmeleri ve kolayca yutulabilmeleri için mümkün olduğunca stabil üretilirler. Membranları geçebilecek kadar lipofiliktirler ve etkime noktalarına ulaşabilmeleri için özellikle ağızdan alınanların enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve midenin asidik pH değerinde hidrolize olmaları şarttır. Bu özellikleri nedeniyle insan ve hayvan hastalıkları için kullanılan ilaç aktif maddeleri ve dönüşüm ürünleri sucul veya karasal ekosistemlerde etkilere sebep olabilirler (Halling-Sorensen vd., 1998; Ternes, 1998).

Ayrıca ilaçlar sadece insanlar için kullanılmamaktadır. Veterinerlikte ve hayvan yetiştiriciliğinde de pek çok ilaç ya tedavi amacıyla ya da büyüme hormonu olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, ilaçların ve tıbbi maddelerin çevreye etkileri değerlendirilirken insanlar tarafından kullanılan tıbbi bileşiklerin yanı sıra veterinerlikte kullanılan tıbbi bileşiklerin de dikkate alınması gerekir (Halling-Sorensen vd., 1998).

Fenoller, biyolojik olarak parçalanamayan klorlu çözücüler, böcek ilaçları ve yüzey aktif maddeler sulardan giderilmesi zor olan bileşikler olarak kabul edilmiştir. Son zamanlarda ilaçlar, kişisel bakım ürünleri (Pharmaceuticals Personal Care Products-PPCPs) ve endokrin bozucu kimyasallar (Endocrine Distributing Compounds-EDCs) kontrol altına alınmayan kirleticiler olarak kabul edilmiştir (Barcelo, 2003).

Antibiyotikler, antibakteriyel, ağrı kesici ve ateş düşürücü, antiepileptik, sitostatik, beta-blokerler, kandaki yağı düzenleyici ve sentetik steroidler ise çeşitli araştırmacılar tarafından sularda tespit edilmişlerdir. İlaçlar hastalar tarafından alındıktan sonra bir kısmı metabolize edilirken, kullanılmayan diğer kısmı idrar yoluyla dışarıya atılır (Kümmerer ve Al-Ahmad, 1997; Kümmerer vd., 2000, Kümmerer, 2001). Bu şekilde kanalizasyon sistemlerine ve buradan da arıtma

tesislerine kadar ulaşmaktadır. İlaç kalıntılarının klasik atıksu arıtım yöntemleri ile giderimi zor olduğundan, içme sularına kadar ulaşmaları veya sadece sularda değil sedimentlerde birikmeleri de söz konusu olabilmektedir. Bazı araştırmalar antibiyotiklerin atıksu arıtma sistemlerinde ve alıcı ortamlarda biyolojik olarak giderilemediğini göstermektedir (Ternes, 1998; Kümmerer vd., 2000; Heberer, 2002a). Taşındığı ortamlarda önemli problemlere yol açan ilaç kalıntılarının giderimi için alternatif giderim yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinin antibiyotiklerin sulardan gideriminde etkili olduğu bulunmuştur (Balcıoğlu ve Ötker, 2003; Dantas vd., 2008).

Kullanılan birçok tıbbi ilaç klasik atıksu arıtma tesislerinde farklı kimyasal yapılarından dolayı belli seviyede arıtılabilmekte veya hiç arıtılamamaktadır. Arıtma tesislerindeki ilaçların giderim oranları üzerindeki çalışmalar çoğunlukla giriş ve çıkış suyundaki ilaç derişimlerinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Giderim oranları kullanılan arıtma teknolojisine, hidrolik bekletme süresine, mevsimsel koşullara ve arıtma tesisinin performansına bağlı olarak büyük değişiklikler göstermektedir (Ternes, 1998; Heberer, 2002a; Carballa vd., 2004; Clara vd., 2004).

Sulardaki PPCP'lerin ve ilaçların çevresel etkileri konusunda giderek artan bir endişe vardır. Kapsamlı yapılan çeşitli çalışmalarda PPCP'lerin çeşitli yüzey suyu ve atıksularda mevcut olduğu tespit edilmiştir (Kasprzyk vd., 2008; Kosma vd., 2010; Yoon vd., 2010). Tipik olarak PPCP'lerin litre başına mikrogram ve nanogram aralığında olmasına rağmen, sürekli giriş ve kalıcılıkları uzun vadede sudaki organizmalar için risk teşkil edebileceği ifade edilmiştir (Klavarioti vd., 2009).

Yapılan çalışmalar, PPCP'lerin klasik atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderilemediğini göstermiştir (Lishman vd., 2006; Kasprzyk vd., 2009). Buna karşılık ileri oksidasyon prosesleri, atıksularda meydana gelen PPCP'leri gidermekte etkindir (Ikehata vd., 2006; Klavarioti vd., 2009; Rosario-Ortiz vd., 2010).

Yapılan birçok çalışmada çevrede bulunan sentetik ve doğal kimyasal maddelerin canlıların endokrin sistemlerinde olumsuz etkiler ortaya çıkardığı görülmüştür. Endokrin sistemini olumsuz etkileyen bu bileşenler, endokrin bozucu kimyasallar (EDCs) olarak tanımlanmaktadır. Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) endokrin bozucu kimyasalları "organizmaya harici olarak alınan, doğal veya insan kaynaklı, bireysel veya popülasyon seviyelerinde geri dönüşümlü veya dönüşümsüz negatif

etkiler yapan kimyasallar” olarak tanımlamaktadır (USEPA, 1997; USEPA, 1998). EDC’lerin vücuda alındığında doğal hormonları taklit ederek üreme sistemini bozduğu ve doğadaki birçok hayvan türlerinde cinsiyet bozuklukları, cinsiyetsiz doğumlar, sperm sayılarında azalmalar, erkek organizmalarda dişilik, dişi organizmalarda da erkeklik özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir (Pepper vd., 2006).

Bu çalışmada ileri oksidasyon prosesleri ile giderimleri araştırılacak olan ilaçlardan biri CBZ’dir. CBZ, kullanımı hızla artan, çeşitli psikiyatrik tedaviler için kullanılan ve nöbeti engelleyen bir ilaçtır. Çok yavaş bozunmasından dolayı, insan kaynaklı ideal bir iz bileşik olarak önerilmiştir. Mevcut prosedürler CBZ’yi iz düzeyde yüzey sularında tespit etmişlerdir. CBZ kanalizasyon sularında ise 0,1-5 µg/L arasında değişen seviyelerde bulunmuştur (Heberer, 2002b; Viglino vd., 2007). Ayrıca CBZ arıtma ünitelerinde doğal bozunmadan hemen hemen hiç etkilenmeyen birkaç bileşikten birisidir (Conkle vd., 2009).

CAF’in ise ana kaynakları kahve, çay, kola, kakao içeren ürünler ve bazı ilaçlardır. Bu farklı kaynaklardan gelen gerçek katkılar söz konusu ürünleri tüketim sıklıklarına göre farklılık gösterebilir. CAF’in büyük bir kısmı metabolize edilebilir, sadece yaklaşık %3’ü idrar yoluyla atılır (Tang-Liu vd., 1983). CAF derişimini ham kanalizasyon suyunda 20-300 µg/L, arıtılmış atıksuda ise 0,1-20 µg/L olarak tespit edilmiştir (Buerge vd., 2003; Viglino vd., 2007). Nehir, göl ve deniz sularında bildirilen derişimini 3-1500 ng/L arasındadır. Yeraltı sularında ise bu değer 10-80 ng/L arasındadır ( Buerge vd., 2003).

Acetaminopen’un baş ağrısı ve diğer küçük ağrıları hafifletmek için kullanılan hafif bir ağrı kesici olduğu bilinmektedir. Çok sayıda soğuk algınlığı ve grip ilaçları için önemli maddedir. Opioid analjezikler ile birlikte kullanıldığında, ameliyat sonrası ağrı ve ileri kanser hastalarında bakım gibi daha ağır ağrı tedavisinde kullanılabilir. PRC evsel atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderilmemekte ve buna bağlı olarak günümüzde doğal kaynaklar ve içme sularında en sık rastlanan bileşik olarak ortaya çıkmaktadır (Luna vd., 2012). Yapılan bir çalışmada Fransa da bulunan nehirlerde en fazla karşılaşılan bileşik olarak dikkat çekmektedir (Isariebel vd., 2009). Birkaç arıtma tesisindeki PRC miktarı 65 µg/L’den daha yüksek olarak tespit edilmiştir (Arredondo Valdez vd., 2012). Bu durumda PRC çevre için ciddi bir risk oluşturmaktadır. Ayrıca PRC atıksu arıtma tesislerinde klorlama sırasında toksik bileşiklere dönüşebilmektedir (Bedner ve Maccreehan, 2006).

## 2.2 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) 1970'li yıllardan bu yana, hem yüksek hem de düşük derişimlerdeki organik bileşiklerin yeraltı suları ile evsel ve endüstriyel atıksulardan gideriminde, çamur imhasında ve uçucu organik bileşiklerin kontrolünde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu prosesler yüksek yatırım ve işletme maliyetlerine sahip olmalarına rağmen, toksik, dirençli ve biyolojik olarak parçalanamayan bileşikleri içeren suların arıtılmasında kullanılmaktadır. Gerek duyulduğunda dezenfeksiyon özelliğinden faydalanılmaktadır (Kuburovic vd., 2007; Ray vd., 2006).

İOP'leri, organik maddelerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin ( $\text{OH}^\bullet$ ) üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali ( $\text{OH}^\bullet$ ), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girer ve ayrıca güçlü ve seçici olmayan bir kimyasal oksidantdır (Loraine ve Glaze, 1992). Dolayısıyla diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksitleyici maddedir (Zepp vd., 1987). Sulu çözelti içerisinde hidroksil radikallerini içeren reaksiyonlar için hız sabitlerinin  $106\text{-}109 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$  arasında olduğu tespit edilmiştir (Buxton vd., 1988; Haag ve Yao, 1992). Çizelge 2.1' de serbest hidroksil radikalının ikinci en yüksek oksidasyon potansiyeli sahip olduğu görülmektedir. Kullanılacağı zaman üretilen hidroksil radikalleri en kuvvetli oksitleyici olan flor ile karşılaştırıldığında organik maddelerin tam bir mineralizasyonu sağladığı ve daha az toksik özelliğe sahip olduğu söylenebilir (Ray vd., 2006). Çizelgeden de görüleceği üzere en yüksek oksitleme gücüne sahip olan oksidan flordur. Ancak bu gaz yüksek toksik etkisinden dolayı su arıtımında kullanılamaz (Pera-Titus vd., 2004).

**Çizelge 2.1:** Bazı önemli oksidasyon ajanlarının oksidasyon potansiyelleri.

Oksidant	Oksidasyon potansiyeli(eV)
Flor	3,0
Hidroksil radikali	2,8
Ozon	2,1
Hidrojen peroksit	1,8
Potasyum permanganat	1,7
Klor dioksit	1,5
Klor	1,4

İleri oksidasyon prosesleri arasında en etkili olanlar, serbest hidroksil radikalleri üretenlerdir. Bu metotlar,  $\text{O}_3$  ya da  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'in suda fotoliz olması esasına dayanmaktadır. Ancak, hidroksil radikalleri yarı iletken maddelerin suda, doğal ya

da yapay ışınımına maruz kalmaları ile de oluşabilmektedirler ve bu metot fotokataliz olarak isimlendirilmektedir (Robert ve Malato, 2002). Son 30 yıldır sıklıkla kullanılmakta olan fotokatalitik oksidasyon en önemli ileri oksidasyon proseslerinden biridir (Kuburovic vd., 2007).

Hidroksil radikali, yüksek termodinamik oksidasyon potansiyeline sahiptir.  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ , UV,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ , Fenton, foto-Fenton, sonokimyasal oksidasyon (Ultrasound/ $H_2O_2$ , Ultrasound/ $O_3$  vb.), fotokataliz prosesi gibi kombine ileri oksidasyon proseslerinin yüksek oksidasyon kapasitesine sahip radikal üretimi yapan prosesler olduğu belirtilmektedir (Legrini vd., 1993; Zhou ve Smith, 2002; Gogate ve Pandit, 2004a; Gogate ve Pandit, 2004b; Yonar, 2005).

Hidroksil radikalleri ile gerçekleşen oksidasyon reaksiyonları, kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğrayarak,  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Legrini vd., 1993).

Çok sayıda yapılmış çalışmalar göstermiştir ki; genel olarak mikrokirleticilerin ve özellikle ilaçların giderilmesinde ileri oksidasyon proseslerinin potansiyeli, ozon veya UV radyasyonunun farklı katalizörlerle kombinasyonlarına bağlıdır (Ikehata vd., 2006; Esplugas vd., 2007).

Su içerisindeki ilaç kalıntılarının UV/ $H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  (Fenton) ve  $O_3/UV/H_2O_2$  gibi birleşik homojen ileri oksidasyon prosesleri ile giderim çalışmaları ümit vericidir. Bu proseslerin hepsinde amaç suyun içerisindeki reaktiflerin fotoliz ve/veya hidroliz reaksiyonları sonucu fazla miktarda  $OH^*$  radikali oluşturmasını sağlamaktır (Ziylan ve İnce, 2011).

İleri oksidasyon proseslerinin başlıca avantajları; (a) organik maddelerin tamamen mineralizasyonu, (b) dirençli bileşiklerin giderimi, (c) biyolojik proseslerle kolay kombinasyon sağlayabilmesi sayılabilir (Ray vd., 2006).

Ayrıca kimyasal ve biyolojik proseslere göre ileri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajı, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, uçurma gibi işlemlerle kirleticiyi başka bir faza aktararak ya da biyokimyasal proseslerde olduğu gibi tehlikeli çamur oluşturma şeklinde giderim gerçekleştirmediği için çevre dostu veya yeşil teknoloji uygulamaları olarak dikkat çekmektedir (İnce ve Apikyan, 2000). Biyolojik arıtım işlemlerinden önce veya sonra ileri oksidasyon yöntemlerinin uygulanması mineralizasyon ve biyolojik parçalanabilirliğin geliştirilmesi ile sularda ilaç

kalıntılarının önemli oranda azalmasını sağlayabilir. İleri oksidasyon prosesleri düşük derişimlerde ilaç kalıntılarını içeren atıksularda bulunabilen ve ilaçlara karşı direnç kazanmış bakterilerin gideriminde de etkili olabilmektedir (Kümmerer, 2001; Schwartz vd., 2003).

Benitez vd., (2011) yaptıkları bir çalışmada; bazı su matrisleri içindeki ilaçların farklı kimyasal arıtım yöntemleri ile bozunmalarını incelemişlerdir. Seçilen ilaçlar; beta-bloker metoprolol, nonsteroid anti-enflamatuar naproxen, antibiyotik amoxicillin ve analjezik phenacetin'dir. Söz konusu ilaçların parçalanmaları tek başına UV radyasyonu, ozon, Fenton reaktifi, Fenton benzeri sistem, Foto-Fenton sistemi ve UV ile ozonun  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe(II)$  ve  $Fe(III)$  ile farklı kombinasyonları kullanılmıştır. Su matrisleri; ultra saf suya ilave olarak, rezervuar suyu, yeraltı suyu ve iki belediye atıksu arıtma tesisinin atıksularıdır. Çalışma sonucu elde edilen sonuçlar ortaya koymuştur ki herhangi bir ikinci oksitleyici varlığında  $UV/TiO_2$  ve  $O_3/TiO_2$  en yüksek azalma oranlarını gerçekleştirmiştir. Ayrıca, incelenen oksidasyon sistemlerinin çoğu için ilaçlarda bozunma oranları amoxicillin > naproxen > metoprolol > phenacetin olarak tespit edilmiştir.

### 2.2.1 Fenton prosesi ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )

Yaptığımız tez çalışması kapsamında farklı ilaçlar için farklı ileri oksidasyon prosesleri denenmiş ve bunlar için optimum çalışma koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu proseslerden birincisi Fenton prosesidir.

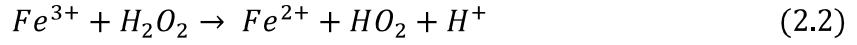
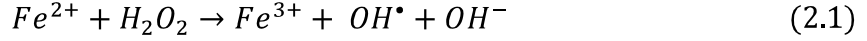
Fenton metodu 1894 yılında İngiliz kimyager Henry John Horstman Fenton tarafından bulunmuştur. Bu metotta kullanılan Fenton prosesi, hidrojen peroksit ve demir (II) tuzunun karışımı ile  $OH^\bullet$  radikali üretilmesi ile gerçekleşir (Spetch vd., 1996).

Çeşitli ileri oksidasyon yöntemleri içinde Fenton oksidasyonu; düşük maliyetli, reaktiflerinin toksisitesinin olmaması ve nispeten basit teknoloji olması nedeniyle cazip bir yöntemdir (Wang, 2008).

Genellikle Fenton prosesi ile gerçekleştirilen arıtım oksidasyon, nötralizasyon, koagülasyon/flokülasyon ve çökeltme olmak üzere dört aşamadan oluşur (Bidga, 1995; Deng, 2007).

Fenton proseslerinde, hidroksil radikalleri,  $Fe^{2+}$  tarafından  $H_2O_2$ 'in hızla katalizi sonucu üretilir (2.1).  $Fe^{2+}$  katalizörü 2. reaksiyon yoluyla yavaş bir hızda yeniden

üretir. Organik maddelerin (RH olarak belirtilen) oksidasyonu OH<sup>•</sup> radikalleri ve RH arasındaki reaksiyon yoluyla ilerler (Burbano vd., 2008; Bautista vd., 2008).



Fenton reaktifi (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve Fenton benzeri sistemler (Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) biyolojik olarak parçalanmayan atıksuların arıtımında yüksek verim göstermiştir (Mendez-Arriaga vd., 2010). Fenton prosesinin verimliliği; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> dozundan, atık organik maddelerin derişiminden, ortamın pH değerinden (optimum 2-4) etkilenmektedir (Trapido vd., 2009).

Ayrıca Fenton prosesinin verimliliği UV veya güneş ışığıyla geliştirilebilir. Foto-Fenton oksidasyonu olarak bilinen bu işlem Fe<sup>3+</sup> iyonlarının Fe<sup>2+</sup> iyonlarına foto-redüksiyonu olarak karakterize edilir ve bu durum OH<sup>•</sup> radikallerinin oluşumu ile desteklenir. Tek başına Fenton prosesi sadece asidik pH' değerlerinde verimli iken, Foto-Fenton prosesi nötr pH'larda bile etkili olabilmektedir (Bandala vd., 2004; Rozas vd., 2010).

Fenton prosesi ile kirleticilerin parçalanmasında pH etkin bir parametredir (Lin ve Lo, 1997; Kang ve Hwang, 2000). Fenton prosesiyle oksidasyon işleminin gerçekleşmesinde maksimum düzeyde OH<sup>•</sup> oluşturmak için ortam pH değerinin asidik aralıkta olması gerekmektedir. Bununla birlikte, ortam pH değeri 2'nin altına düşmemelidir. Eğer pH 2'den küçük olursa kompleks demir bileşiklerinin oluşumu nedeniyle reaksiyon yavaşlar veya [Fe<sup>2+</sup>(H<sub>2</sub>O)]<sup>+2</sup> oluşumu meydana geldiğinden daha az hidroksil radikali oluşturulur (Kwon vd., 1999). Diğer taraftan, yüksek pH değerinde (pH>4), ferric-hydroxo komplekslerinin oluşumu nedeniyle radikallerin oluşumu yavaşlar (Kuo vd., 1992). Fenton prosesi kullanılarak yapılan çalışmalarda, genellikle optimum pH değerinin 3 civarında olduğu bulunmuştur (Neyens ve Baeyens, 2003).

Diğer önemli bir parametre ise hidrojen peroksit derişimidir. Hidrojen peroksit derişiminin artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang ve Hwang, 2000). Ancak, ortamda fazla miktarda bulunan hidrojen peroksit hidroksil radikalleriyle reaksiyona girerek proses performansını düşüreceğinden tavsiye

edilmemektedir. Aynı zamanda fazla hidrojen peroksit derişimi KOI'nin artmasına da neden olmaktadır.

Fenton prosesinde diğer etkin bir parametre sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada 30°C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur (Lin ve Lo, 1997). Başka bir çalışmada ise sıcaklığın 10°C'dan 40°C'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40°C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği tavsiye edilmiştir (Rivas vd., 2001).

Literatürde Fenton prosesi ile suların ilaç kalıntılarının giderimiyle ilgili birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir:

Elmolla ve Chaudrhuri (2012), yaptıkları çalışmada amoxicillin ve cloxacillin adlı antibiyotikleri içeren bir atıksuyun Fenton prosesi ile ön arıtımında işletme koşullarının etkisini incelemişlerdir. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/KOI ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> molar oranlarını sırayla 2,5 ve 20 olarak tespit etmişlerdir. Optimum alışma koşullarında antibiyotiklerin 1 dakikada tamamen bozunduğunu bulmuşlardır. Aynı çalışmanın ikinci kısmında Fenton ile arıtılmış atıksu ile beslenen ve 239 gün süren ardışık kesikli reaktör farklı işletme koşullarında denenmiştir. 12 saatlik hidrolik alıkonma süresi (HRT) uygun bulunmuş, HRT'nin 24 ve 48 saate kadar arttırılması ardışık kesikli reaktörün etkinliğini arttırmamıştır.

Li vd. (2012), yaptıkları bir çalışmada, Fenton prosesinin atıksulardaki "Acetaminophen, Atenolol, Atrazine, Carbamazepine, Metoprolol, Dilantin, DEET, Diclofenac, Pentoxifylline, Oxybenzone, Caffeine, Fluoxetine, Gemfibrozil, İbuprofen, İpromide, Naproxen, Propranolol, Sulfamethoxazole, Bisphenol-A ve Trimethoprim" üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Atrazine ve iopromide dışındaki tüm PPCPs, 20 mg/L Fe(II) derişiminde ve 2,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe(II) molar oranında tamamen giderilmiştir.

Perez-Moya vd. (2010), yaptıkları çalışmada bir antibiyotik olan sulfamethazine'i 50 mg/L başlangıç derişiminde, ortam pH değeri 3 olan, 600 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 50 mg/L Fe(II) derişimindeki Fenton prosesi ile 2 dakikalık sürede tamamen giderilebildiğini tespit etmişlerdir.

De la Cruz vd. (2012), yaptıkları çalışmada, aktif çamur sistemine dayalı bir belediye atıksu arıtma tesisinde gelen atıksudaki 32 farklı mikrokirleticinin giderilmesini araştırmışlardır. Mikrokirleticilerin giderilmesinde tek başına UV (UV<sub>254</sub>), Fenton ve

Foto-Fenton proseslerini denemişlerdir. Foto-Fenton deneylerinde simüle güneş ışığı ve UV<sub>254</sub> gibi farklı radyasyon kaynakları kullanılmıştır ve farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve demir derişimlerinin giderim verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bütün deneylerde nötr pH değerlerine yakın değerlerde çalışılmıştır. Foto-Fenton prosesi UV<sub>254</sub> kullanıldığında ve 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde en iyi sonucu vermiştir. 30 dakikalık arıtım sonunda sırasıyla mikrokirleticilerin giderim yüzdeleri sırasıyla %98 ve %97 olarak elde edilmiştir. Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artmasıyla (10-25 ve 50 mg/L) giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. UV<sub>254</sub>, Fenton ve Foto-Fenton prosesleri simüle güneş ışığı altında daha düşük giderim yüzdeleri vermiştir.

### 2.2.2 Ozonlama prosesi (O<sub>3</sub>)

Bu çalışmada ilaç kalıntılarının gideriminde değerlendirilen diğer ileri oksidasyon yöntemlerinden biride ozonlamadır. Ozon, oksijenin bir allotropik şekli olup 3 atom oksijenin birleşmesiyle meydana gelir. Ozonda 2 atom oksijen 1 molekül oluşturmaya, üçüncü atom ise bu iki atomdan ayrılmaya çalışır. Bu nedenle okside olabilen yapılarla 3 atom oksijen kolaylıkla birleşeceğinden dolayı ozon çok çok kuvvetli bir oksidandır. Hipoklorik asit'ten (HOCl) 25 kat, hipoklorit'ten (OCl) 2500 kat, monokloramin'den (NH<sub>2</sub>Cl) 5000 kat daha etkilidir. Ozon, yüksek elektrokimyasal oksidasyon potansiyelinden dolayı su iyileştirme teknolojilerinde dikkat çekici bir yöntem olmuştur. Hem ozon üretiminin yüksek maliyetinden hem de sudaki organiklerin kısmen oksidasyonundan dolayı tek başına kullanımı ekonomik açıdan uygun olmamaktadır (Küni, 2009).

Ozon, kuvvetli bir oksidan olduğundan ve birçok organik madde ile reaksiyona girdiğinden, genellikle su ve atıksu arıtımında da dezenfektan olarak kullanılmaktadır. Organik moleküllerin doğrudan ozonlanması: (a) aldehit ve ketonları oluşturmak üzere çift bağı kırma, (b) bir benzen halkasına bir oksijen atomunu ekleme, (c) organik asitler oluşturmak üzere, bir alkol ile reaksiyona sokulması şeklinde gerçekleşebilir. Doğrudan ozonlama birçok durumda etkili bir süreç olmadığından, ozon çok sayıda hidroksil radikali oluşturmak üzere yüksek pH'ya sahip ortamlarda ayrıştırılır (Ray vd., 2006).

Ozonun kimyasal özelliklerden bazıları aşağıdaki ayrışma reaksiyonları ile tanımlanabilir (Metcalf, 2003; Ray vd., 2006).



HO<sub>2</sub><sup>•</sup>ve OH<sup>•</sup> oluşan serbest radikallerdir ve çok yüksek oksitleyici potansiyelleri vardır. Bu serbest radikaller sulu çözeltiler içerisindeki diğer yabancı maddelerle reaksiyona girmek üzere bir oksitleyici güce sahiptirler (Metcalf, 2003).

Ozonlama esnasında, mikrokirleticiler ozon moleküllerinin kendisiyle veya ozonun ayrışmasından türetilmiş hidroksil radikalleriyle oksitlenir. Ozon molekülü belirli fonksiyonel gruplarla seçici olarak reaksiyona girer, fakat hidroksil radikalleri ile oksidasyon seçici değildir (Von Gunten, 2003).

Ozonlamanın en önemli avantajlarından birisi ön arıtım prosesi olarak uygulandığında ilaçların biyolojik olarak parçalanabilirliğini geliştirmesidir. (Coelho vd., 2009). Ancak ozonlama prosesi toksisitenin azaltılması ve minerilizasyonunda çok etkili bir proses değildir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte ozonlama yapıldığında toplam organik madde gideriminin arttığı fakat toksisite azalma olmadığı gözlenmiştir (Andreozzi vd., 2003).

Ozonlama ile ilgili olarak yapılan çalışmalara göre:

Garoma vd. (2010), ozonlama prosesi ile sülfonamidlerin sudan giderilmesi ile ilgili yaptıkları bir çalışmada; Sülfonamid'ler sulu ozona karşı  $k_{O_3} > 2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'de pH=2'de ve 22<sup>0</sup>C'de orta reaktivite sergilediğini tespit etmişlerdir. Sülfonamidlerin giderimi bikarbonatların iyon derişiminin 8 mM'a kadar artmasıyla artar, ancak bikarbonat iyonundaki daha fazla artış giderimi azaltır. Ayrıca pH'nın 2-10 aralığında ki artışının, giderim verimini geliştirdiği gözlenmiştir.

Esplugas vd. (2007), yaptıkları bir çalışmada Ocak 2000-Mayıs 2007 döneminde PPCPs ve EDCs'lerin ileri oksidasyon prosesleri ile bozunmaları değerlendirilmiştir. Ozonlamanın en iyi sonuçlar vermesi beklenen ve en çok çalışılan oksidasyon süreci olmuştur. Verilen bilgilere göre; ozonlama yeni ortaya çıkan bu kirleticilerin giderilmesinde kullanılan bir yöntemidir. Bilimsel literatür de yer alan karanlık oksidasyon yöntemlerinden %90'ı ozonlamaya karşılık gelmektedir. Kirletici maddelerin giderimi 0,1-30 mg/L arasındaki dozlarda elde edilmiştir. Pestisiler,

antibiyotikler, doğal ve yapay östrojenler, anti-enflamatuar, anti-epileptikler gibi çeşitli bileşikler için %90'nın üzerinde giderim elde edilmiştir.

Andreozzi vd. (2002), ise yaptıkları bir çalışmada; çevrede bulunan CBZ'nin tüm yönleriyle incelenmesini ve algilere yönelik toksisitesinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Sulu ortamlardan ozonlama ile giderimi de araştırılmıştır. CBZ'nin ortamda kalıcılığı, algilere karşı toksisitesi ve ozonlama ile oksitlenebilirliği çalışılmış ve ozonlamanın içme suyu tesislerindeki koşullarda uygun bir yöntem olduğunu ortaya koymuşlardır.

Nakada vd. (2007), ise yaptıkları bir çalışmada; ozonlamanın hedef ilaçların çoğunun giderimin de etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur. PPCPs naproxen, thymol, triclosan ve crotamiton ilaçlarının gideriminde %80'nin üzerinde giderim elde edilmiştir. Bu çalışmada ozon derişimi 3 mg/L ve alıkonma süresi 27 dakikadır.

### **2.2.3 Ultraviyole (UV) ve ultraviyole/ hidrojen peroksit (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

Su içinde düşük derişimlerde bulunan kirletici maddeleri uzaklaştırmak için kullanılan fotokatalitik oksidasyon ile organik moleküller, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi çeşitli oksidantlar ve kısa dalga boylu UV ışığı (200-280 nm) radyasyonu ile mineralize olurlar. Parçalanma hidroksil radikallerinin oluşması ile meydana gelmektedir.

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri ise bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyada genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir (Çizelge 2.2). 1000 nm'den daha büyük dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşük olmakla birlikte 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar yüksektir (Bolton, 2001).

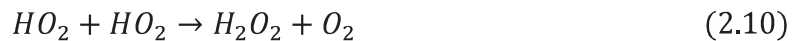
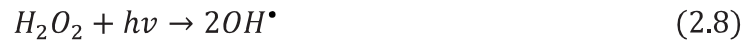
**Çizelge 2.2:** Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton, 2001).

Sınır Adı	Dalga boyu sınırı (nm)	Dalga Sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/Einstein)
Yakın infrared	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür ışık	400-700	14286-25000	171-299
Ultraviyole			
UV-A	315-400	25000-31746	299-380
UV-B	280-315	31746-35714	380-427
UV-C	200-280	35714-50000	427-598
Vakum-UV(VUV)	100-200	50000-100000	598-1196

UV radyasyonunun enerji dalgaları, X-ışınları ve görülebilir ışınlar spektrumları arasındaki (100-400 nm) elektromanyetik dalgalarıdır. UV radyasyonu; vakum UV (100-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm), ve UVA (315-400 nm) olarak sınıflandırılabilir. Öldürücü etki açısından optimum UV aralığı UV-B ve UV-C arasında olup 245-285 nm'dir. UV-A'nın öldürücü etkisi az olduğu için, uygulanabilir olmayan uzun temas süreleri gerektirir. Vakum UV mikroorganizmalara öldürücü etkiye sahip olsa da, küçük mesafelerde bile su tarafından fazlaca absorbe edilir, dolayısıyla dezenfeksiyon işleminde kullanımı fizibil değildir (Kitiş vd., 2009).

UV ışığı ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon proseslerinin en önemli problemlerinden birisi UV kaynaklarının yüksek elektrik enerjisine gereksinim duyması ve dolayısıyla yüksek işletme masraflarıdır. Bu nedenle reaksiyon süresinin minimize edilmesi ve diğer işletim koşullarının (pH, kimyasal madde seçimi ve derişim, kirletici madde oranı vb.) optimize edilmesi gerekir (Çatalkaya vd., 2004).

UV ışınlanması altında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin fotolizi sonucu iki adet hidroksil radikali oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girer veya bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parçalanma-oluşum döngüsünü gerçekleştirir (Crittenden vd., 1999).



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in bu parçalanma-oluşum döngüsü Benitez vd., (1996)'nın belirttiği gibi, arıtma süresince sabite yakın bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimini ifade etmek için kullanılmıştır. Burada dikkat edilmesi gerekli durum, aşırı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun radikal parçalanmalarını engelleyebilir olmasıdır. Diğer taraftan da, yeterli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hidroksil üretimini hızlandıran UV'yi absorbe edebildiğinden gerekli bir unsurdur (Benitez vd., 1996).

UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile ilaç kalıntılarının giderimi konusunda yapılmış birçok çalışma vardır. Bu çalışmalardan bazıları ve elde edilen aşağıda özetlenmiştir.

Benitez vd. (2011), yaptıkları bir çalışmada; bazı su matrisleri içindeki ilaçların (beta-bloker ‘metoprolol’, anti-inflamatory nonsteroidal ‘naproxen’, antibiyotik ‘amoxicillin’ ve analgesis ‘phenacetin’) çeşitli kimyasal arıtım metotları ile bozunmalarını araştırmıştır. Söz konusu ilaçların bozunmaları için, tek başına UV, ozon, Fenton, Fenton benzeri sistem, Foto-Fenton ve UV ile ozonun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe(II), Fe(III) ile kombinasyonlarıyla çalışılmıştır. Çalışmanın sonucuna göre; ikinci bir oksidant varlığında oksidasyon oranının arttığını ortaya konulmaktadır. UV/TiO<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub>/ TiO<sub>2</sub> sistemleri en yüksek bozunma oranlarını veren sistemlerdir. İncelenen oksidasyon sistemlerinin çoğunda bozunma oranı, amoxicillin> naproxen> metoprolol> phenacetin şeklindedir.

Kim vd. (2009a), yaptıkları bir çalışmada; UV yöntemiyle arıtım sırasında PPCP’lerin ve ilaçların foto bozunma karakteristiklerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışma sonucunda; UV arıtımına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave etmek suretiyle PPCP’lerin bozunmasının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemi, çeşitli PPCP’lerin gideriminde etkili olmasının yanı sıra ekonomik olması nedeniyle de tavsiye edilmektedir.

Vogna vd. (2004), CBZ’nin UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemiyle oldukça etkili bir şekilde giderilebildiğini, UV’nin tek başına CBZ gideriminde yeterli olmadığını ortaya koymuşlardır.

Lopez vd. (2003), yaptıkları çalışmada; UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleri ile sucul sistemlerde bulunabilen bazı ilaçların bozunmalarını çalışmışlar ve iki ilacın (5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-methylthio ve 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2thiol) foto-oksidadasyon ile bozunmalarının her zaman direk fotoliz ile bozunmalarından daha hızlı olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca direk fotoliz esnasında düşük giriş substrat derişiminin daha etkili bozunmaya sebep olduğu ortaya konmuştur.

Andreozzi vd. (2003), sulu ortamlarda ozonlama ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemleri ile PRC’nin oksidasyonunu çalışmışlardır. Her iki oksidasyon sisteminde de substrat’daki aromatik halkalarla birlikte, bir kısım karbonunda tahrip edilebildiğini ve ozonlama ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV sistemleri için sırayla %30 ve %40 kadar minerilizasyon derecesini ortaya koymuşlardır.

Kim vd. (2009b), yaptıkları çalışmada; gerçek atıksudan 41 çeşit ilacın giderilmesi için UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin etkinliğini araştırmışlardır. Tek başına UV'nin kullanıldığı proseste, sadece birkaç ilaç (ketoprofen, diclofenac ve antipyrine) için etkin bir giderim gözlenmekle birlikte, özellikle makrolit antibiyotikler için tek başına UV'nin 2768 mJ/cm<sup>2</sup> dozunda bile yeterli olmadığını tespit etmişlerdir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ise 923 mJ/cm<sup>2</sup> UV dozunda 39 ilaç için %90 giderim verimi sağlamıştır. Etkili ilaç giderimi için UV enerjisinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile kombinasyonun, tek başına UV'nin kullanıldığı prosesden daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

#### 2.2.4 Ultrases (US) ve ultrases/hidrojen peroksit (US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Yüksek enerjili ses dalgaları bir sıvı içinden geçtikleri zaman baloncuk veya kavitasyon oluştururlar. Ultrases işlemi, sıvı içinde hava kabarcıklarının oluşumu ile sonuçlanan mekanik etkidir. Kısaca kavitasyon, ses dalgalarının oluşturduğu kabarcıkların, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesi olayıdır. Bu esnada oluşan reaktif türleri (OH<sup>•</sup>, H<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) radikal zincir reaksiyonlarını başlatırlar. 18 kHz' in üzerindeki frekanslardaki ultrases kısa dalga boylu basınç dalgalarına yol açmaktadır. Bu işlem kirlilik faktörlerinin etkisizleştirilmesinde temel etken olan akustik kavitasyon (yüksek enerjili kabarcık oluşumu ve çökmesi) sonucu oluşan fiziksel etkiler ve pirolitik şartlardan meydana gelmektedir (Suslick, 1990; Thompson ve Doraiswamy, 1999).



İlaçların sonokimyasal parçalanması ile ilgili literatürde az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda frekans, ultrasonik güç, derişim, katalizör pH, çözülmüş gazlar gibi parametrelerin ilaç giderimlerine etkileri araştırılmıştır.

Isariebel vd. (2009), PRC'nin sonokimyasal olarak parçalanmasında 25 mg/L ilacın, 574 kHz ve 32 W'lık sesde 240 dakikalık süre sonunda maksimum giderimini elde etmişlerdir. İlaç tamamen parçalanmış %39 mineralizasyon elde edilmiştir. İlacın parçalanmasının; ilaç derişiminin düşmesi, OH<sup>•</sup> radikalını tüketen türlerin azalması ve gücün artması ile arttığını tespit etmişlerdir.

Méndez-Arriaga vd. (2008), yaptıkları çalışmada; İbuprofen (2-21 mg/L) ilacının gideriminin 300 kHz ultrases dalgasında, hava sirkülasyonu ve asiditenin artırılması ile arttığını ve 30 dakikalık reaksiyon sonunda İbuprofen'in tam olarak parçalandığını, %35 biyolojik parçalanabilirlik artışı sağlandığını tespit etmişlerdir.

Naddeo vd. (2009), kentsel bir atıksu arıtma tesisinin çıkış suyunda Diclofenac, Amoxicillin ve CBZ ilaçlarının tek başına ve üçünün bir arada olması koşullarında bozunmalarını incelemiştir. Güç yoğunluğu (25-100 W/L), giriş substrat derişimini (2,5-100 mg/L), çözeltinin giriş pH'sı (3-11) ve çözünmüş hava varlığı gibi birçok işletme koşullarını incelemiştir. İlaçların bozunmasının güç yoğunluğunun, asidik koşulların ve çözünmüş hava miktarının artmasıyla paralel olarak arttığı sonucuna ulaşmışlardır.

Tran vd. (2013), CBZ'nin sonokimyasal olarak bozunabilirliğini, elektriksel güç, arıtma süresi, pH ve giriş CBZ derişimi gibi birçok faktörü dikkate alarak araştırmışlardır. Çalışma sonucunda CBZ'nin en yüksek bozunması (%90); 120 dakikada, 40 W elektriksel güç ve giriş pH değeri 10 olduğunda elde etmişlerdir. Arıtma süresi ve elektriksel güç CBZ'nin bozunmasını etkileyen en önemli parametrelerdir.

Villaroel vd. (2014), doğal ve içme suları içerisinde en sık karşılaşılan Acetaminophen'in sonokimyasal yöntemle arıtımını, ultrasonik güç (20-60 W), giriş PRC derişimi (33-1323  $\mu\text{mol/L}$ ) ve pH (3-12) koşullarında araştırmışlardır. Yüksek ultrasonik güç ve düşük ya da doğal asidik pH ideal koşullar olarak belirlenmiştir.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Analizi Yapılan İlaçlar**

Tez kapsamında; Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), tek başına hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), ozonlama ( $O_3$ ), ultraviyole (UV), ultraviyole/hidrojen peroksit (UV/ $H_2O_2$ ) , ultrases (US), ultrases/hidrojen peroksit (US/ $H_2O_2$ ) ileri oksidasyon prosesleri ile sucul ortamdan giderimi planlanan CBZ, CAF, 1,7 Dimethylxanthine ve PRC etken maddelerini içeren ilaçlar, piyasada mevcut ve sık kullanılan ürünlerden temin edilmiştir. Bunlar: CBZ için ‘Tegretol’, CAF için ‘Ergafein’ ve PRC için ‘Parol’ adıyla piyasada mevcut olan ilaçlardır. 1,7 Dimethylxanthine ise CAF için yapılan çalışmalarda CAF’in yan ürünü olarak incelenmiştir.

Piyasadan elde edilen ilaçların her biri için ilk olarak bir adet tablet ağırlıkları tespit edildikten sonra, tabletler toz haline getirilmiştir. Bir tablet de bulunan etkin ilaç miktarına uygun olarak yapılan hesaplamalara göre ultra saf su ile stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan stoklar istenilen derişimlere çeşme suyu ile seyreltilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen giderim verimlerinin daha güvenilir olması için her bir proses öncesi hazırlanan ilaç çözeltilerinden tekrar giriş numuneleri alınmış ve LC-MS/MS cihazında giderim sonrası elde edilen numuneler ile birlikte derişimleri tespit edilmiştir.

Stok çözeltilerin hazırlanmasında ise; Caffeine, Carbamazepine ve Paracetamol için Dr. Ehrenstorfer marka, 1,7 Dimethylxanthine için LGC marka ilaç standartları kullanılmıştır.

#### **3.2 Analizlerde Kullanılan Çeşme Suyunun Özellikleri**

Tüm giderim çalışmalarında ilaç çözeltilerimizi hazırlamakta kullandığımız çeşme suyunun düzenli aralıklarla analizleri yapılmıştır. Analizler yapılırken kullanılan cihazlar ve özellikleri Çizelge 3.1’ de ve çalışmada kullanılan çeşme suyunun yapılan analiz sonuçları ise Çizelge 3.2’de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1:** Analizlerde kullanılan cihazlar ve özellikleri.

Analiz	Cihazın marka ve modeli
pH ve elektriksel iletkenlik ölçümü	Hach Lange marka HQ440D Multi model cihaz
Bulanıklık ölçümü	WTW marka, TURB 355 IRV model, Turbidty Meter
TOC ve TN ölçümü	Shimadzu marka, TOC-VCPN/TNM-1 model, Total Organic Carbon Analyzer.
SO <sub>4</sub> ölçümü	Dionex marka, ICS-1000 model, Ion Chromotography
UV Absorbance(254 nm) ölçümü	PG Instruments marka, T80+UV/VIS model, Spectrophotometer

**Çizelge 3.2:** Çalışmada kullanılan çeşme suyunun özellikleri.

Parametreler	Birim	Sonuçlar					Ort±s.sapma
pH	pH birimi	7,6	7,6	7,75	7,62	7,54	7,62±0,08
EC	µS/cm	707	708	757	743	761	735,20±26,16
Toplam sertlik	mg/L CaCO <sub>3</sub>	250	262	265	250	268	259,00±8,49
Alkanite	mg/L CaCO <sub>3</sub>	200	210	215	212	220	211,40±7,40
Bulanıklık	NTU	0	0	0	15	20	7,0±9,75
TOK	mg/L	1,356	2,254	5,789	7,481	9,547	5,29 ±3,46
TN	mg/L	-	0,547	0,796	0,956	1,511	0,95±0,41
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05	≤0,05	-
SO <sub>4</sub>	mg/L	39,82	39,81	31,74	34,8	36,12	36,46±3,45
UV Absorbans (254 nm)	cm <sup>-1</sup>	0,025	0,023	0,022	0,024	0,025	0,024±0,001

### 3.3 LC-MS/MS Cihazı ve Özellikleri

Tez kapsamında tüm ilaçların giderim öncesi giriş ve giderim sonrası çıkış derişimleri LC-MS/MS cihazında ölçülmüştür (Ek A). LC-MS/MS; ilaçların ve metabolitlerinin iyon yüküne göre küçük derişimlerde bile ölçülmesini sağlayan ve miktarsal tayin yapılmasının sağlayan bir cihazdır. LC-MS/MS tekniğinde; yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde fizikokimyasal özelliklerine göre ayrılan moleküller, kütle detektörü ile analiz edilmektedir. Birinci kuadrupol filtrede m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılan moleküller collision gaz adı verilen yüksek saflıkta özel bir gaz ile parçalanmaya tabi tutulmaktadır. İkinci kuadrupol filtrede parçalanma sonucu oluşan iyonların (daughter veya product ion) üzerinden teşhis ve miktar tayini yapılmaktadır.

Standart HPLC tekniğinde madde sadece alıkonma zamanı ile teşhis edilir iken LC-MS/MS teknolojisi ile alıkonma zamanına ek olarak “precursor ve product” iyonlar ile değerlendirilmektedir (URL-1, 2012).

Bu çalışmada kullanılan LC-MS/MS cihazı; Thermo Scientific TSQ Quantum Access Max marka kütle spektrometresi ile Thermo Scientific Ultimate 3000 HPLC kısımlarından oluşmaktadır. LC-MS/MS’de yapılan analizlerde; bu cihazla yapılmış daha önceki çalışmalardan yararlanılarak analizi yapılacak olan CBZ, CAF, CAF’ın parçalanma ürünü 1,7 Dimethylxanthine ve PRC için uygun olduğu tespit edilen saf metanol (B fazı) ve % 0,1’lik formik asit (A fazı) mobil fazlar olarak kullanılmıştır. Mobil fazları hazırlamakta kullandığımız metanol ve formik asit Merck marka ve MS saflıktadır. Her iki mobil fazda LC-MS/MS cihazına yerleştirilmeden önce membran filtreden geçirilmiş ve dekaze edilerek içerisine hava kabarcıklarının kalmaması sağlanmıştır. Farklı ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimleri araştırılacak olan ilaç kalıntıları pozitif modda elektrosprey iyonizasyonlu (ESI) kütle spektrometresinde ölçülmüştür.

Kolon olarak ise BDS HYPERSİL C18 (100 mm×4,6 mm×5µm) tercih edilmiştir ve kolona uygun olarak 0,4 µL/dk akışta çalışılmıştır. Mobil A ve Mobil B fazlarının kolondan zamana bağlı geçişlerinde Çizelge 3.3’ deki oranlar kullanılmıştır.

**Çizelge 3.3:** Zamana bağlı olarak kolondan geçen mobil faz oranları.

Zaman(dk)	A Mobil fazı (%0,1’lik formik asit)	B mobil fazı (metanol)
0	90%	10%
1	90%	10%
14	1%	99%
18	1%	99%
19	90%	10%
22	90%	10%

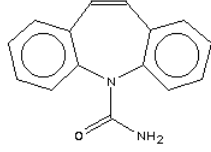
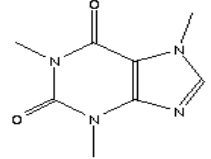
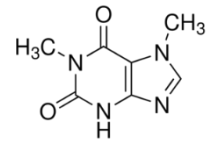
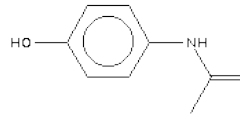
Daha sonraki aşama da cihazda ilk olarak analizi yapılması planlanan ilaçlar için sırayla optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında amaç, LC-MS/MS cihazında söz konusu ilaçlar için optimum çalışma değerlerinin belirlenmesi ve cihaza ilaçların tanıtılmasıdır.

### 3.4 LC-MS/MS Cihazının Optimizasyonu

LC-MS/MS cihazının optimizasyon çalışmalarında, söz konusu ilaçların Çizelge 3.4’de belirtilen özelliklere sahip standartlarından hazırlanan stok çözeltiler kullanılmıştır. Stok çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Her bir ilaç için temin edilen standarttan ilk olarak 100 mg/L derişimlerde stok çözeltiler elde edilmiştir. Daha sonra söz konusu stoklar 10’ar katlık seyreltmeler ile LC-MS/MS cihazının ölçüm limitlerine uygun olacak şekilde seyreltilmiştir. Elde edilen

özeltler ve çalışmalar süresince analizi yapılan tüm numuneler 0,45 µm boyutundaki membran şıringa ucu filtrelerden geçirilerek LC-MS/MS cihazında ‘ng/L’ cinsinden ilaç derişimleri tespit edilmiştir. Elde edilen değerler ile her bir ilaç için kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur.

**Çizelge 3.4:** Analizi yapılan ilaçların özellikleri

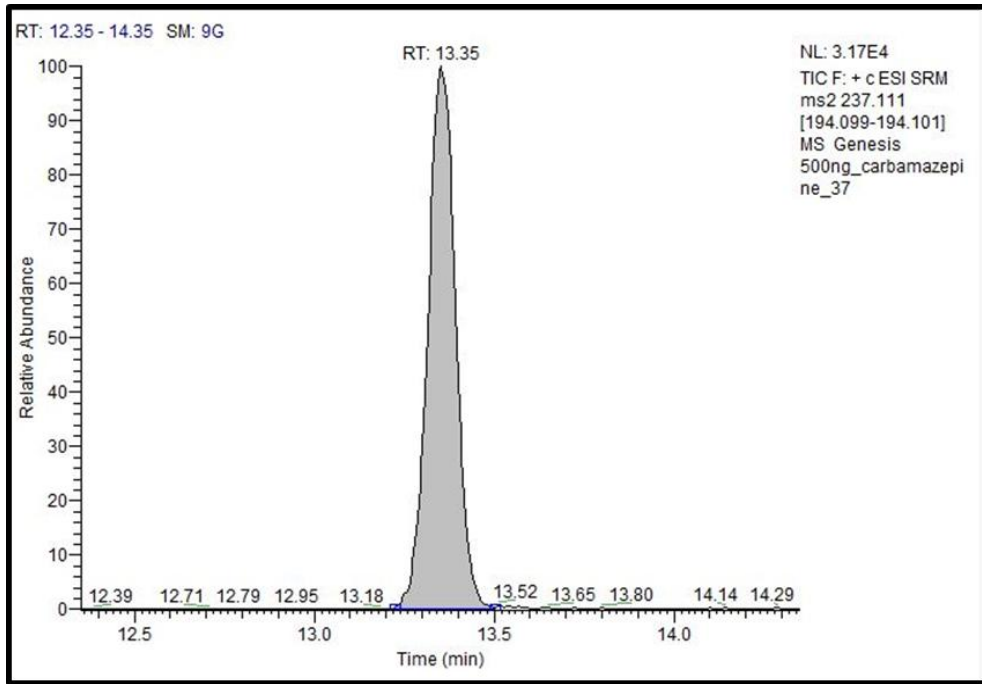
İlaçlar	Sınıflandırma	Moleküler Yapısı	Moleküler Formülü	CAS Numarası	Molekül Ağırlığı (g/mol)	LogK <sub>ow</sub>	İyonlaşma sabiti pKa	Suda çözünürlüğü (mg/L 20 °C)
CBZ	Beta-blockers- Antiepileptik		C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	298-46-4	236,27	2,45	13,9	18
CAF	-Solunum sistemi uyarıcı -Kalp atış hızı arttırıcı		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	58-08-2	194,19	-0,07	10,4	21600
1,7-Dimethylxanthine (Paraxanthine)	CAF metaboliti		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	611-59-6	180,16	-	-	-
Acetaminophen (PRC)	-Analjezikler -Antiinflammatuvar (ağrı kesiciler)		CH <sub>3</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	103-90-2	151,16	0,46	9,38	14000

### 3.5 İlaç Bileşiklerinin Kalibrasyon Eğrileri

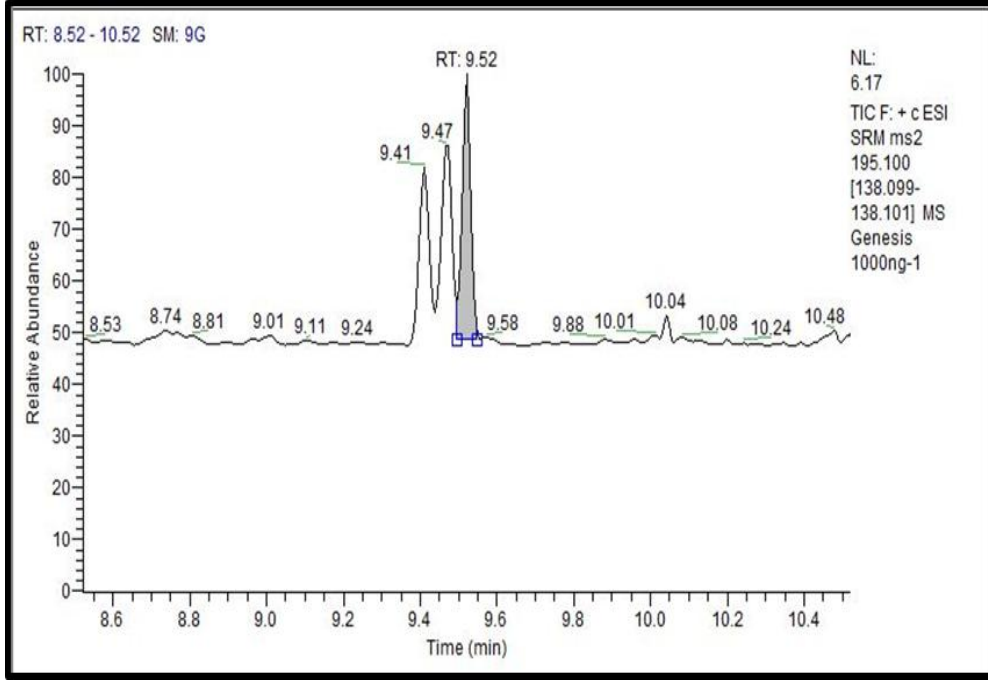
Optimizasyon çalışmaları sonucunda LC-MS/MS cihazında tüm ilaç bileşikleri için kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. Kalibrasyon eğrileri için 500-100000 ng/L arasında hazırlanan derişimlerde standart çözeltiler kullanılmıştır. Kalibrasyon çalışmalarında tüm ilaçlar için korelasyon katsayıları 0,99'dan büyük bulunmuş ( $R^2 > 0,99$ ), böylelikle de ölçümlerde yüksek derecede hassasiyet sağlanmıştır.

Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de LC-MS/MS'de sırayla CBZ için 500 ng/L'lik, CAF için 1000 ng/L'lik, 1,7 Dimethylxanthine için 2500 ng/L'lik ve PRC için 500 ng/L'lik örnekler için LC-MS/MS cihazında elde edilen kromotogramlar verilmiştir.

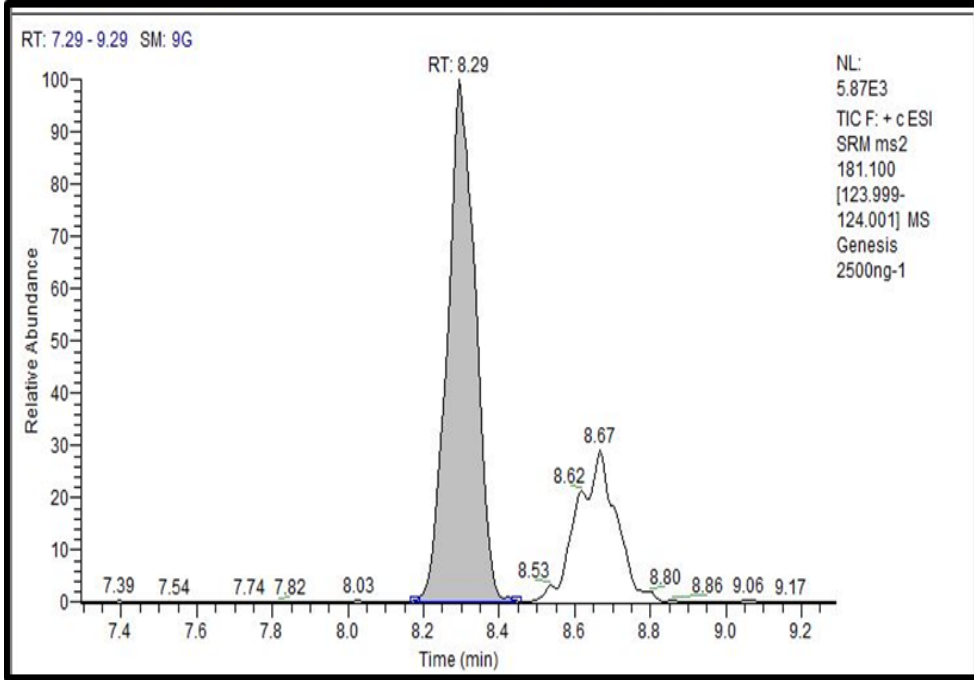
Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de ise giderimini araştırdığımız tüm ilaçlar için çalışmalarımızda kullandığımız kalibrasyon eğrileri görülmektedir.



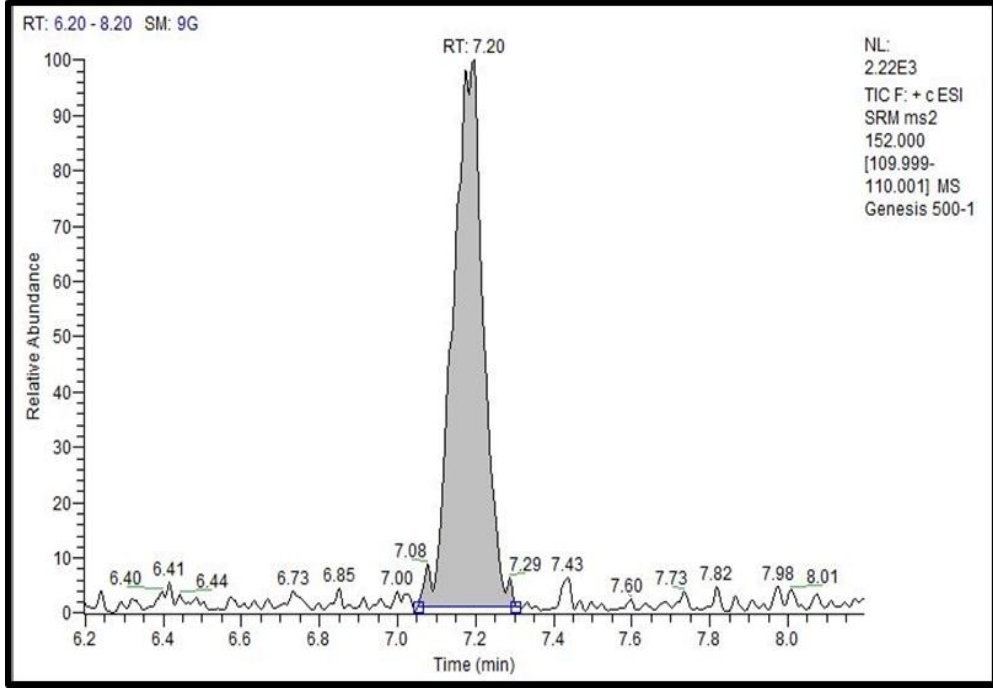
Şekil 3.1:500 ng'lık CBZ standart çözeltilisinin kromotogramı.



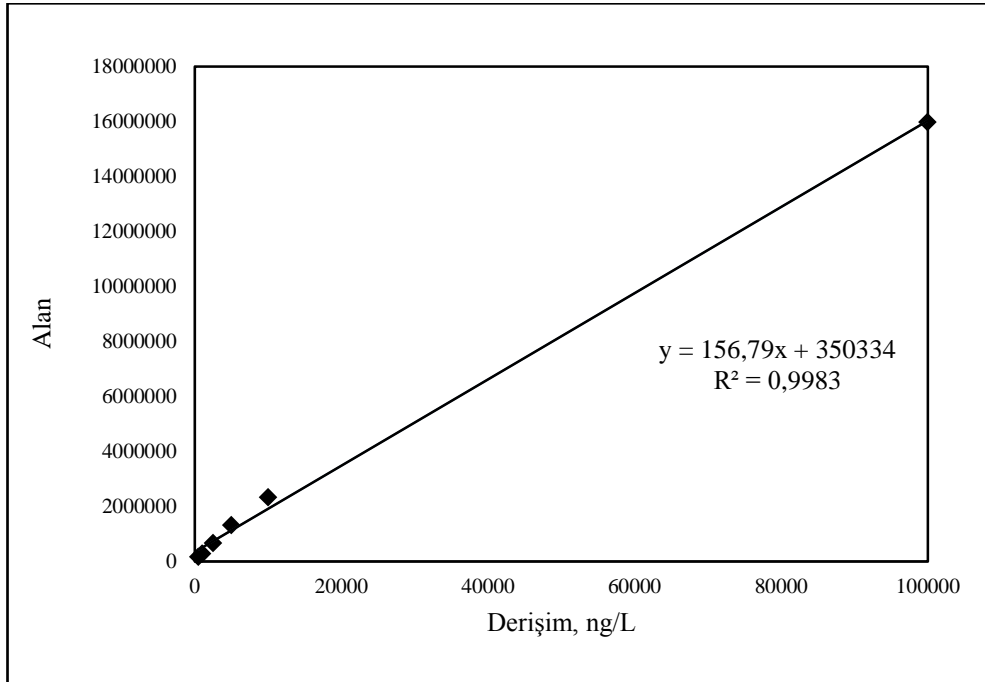
Şekil 3.2: 1000 ng'lık CAF standart çözeltisinin kromotogramı.



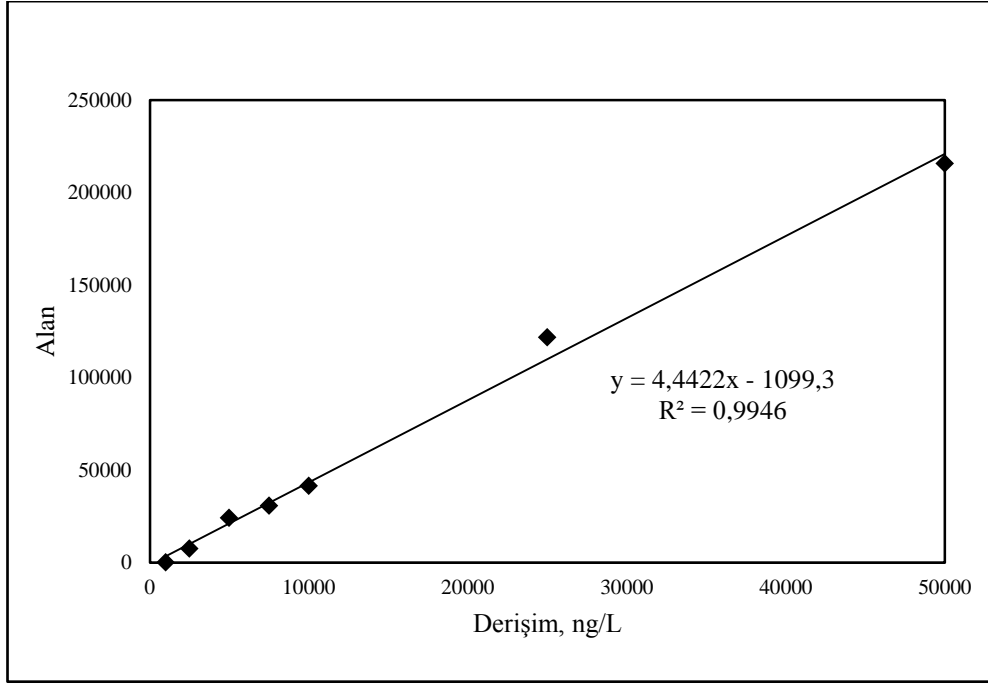
Şekil 3.3: 2500 ng'lık 1,7 Dimethylxanthine standart çözeltisinin kromotogramı.



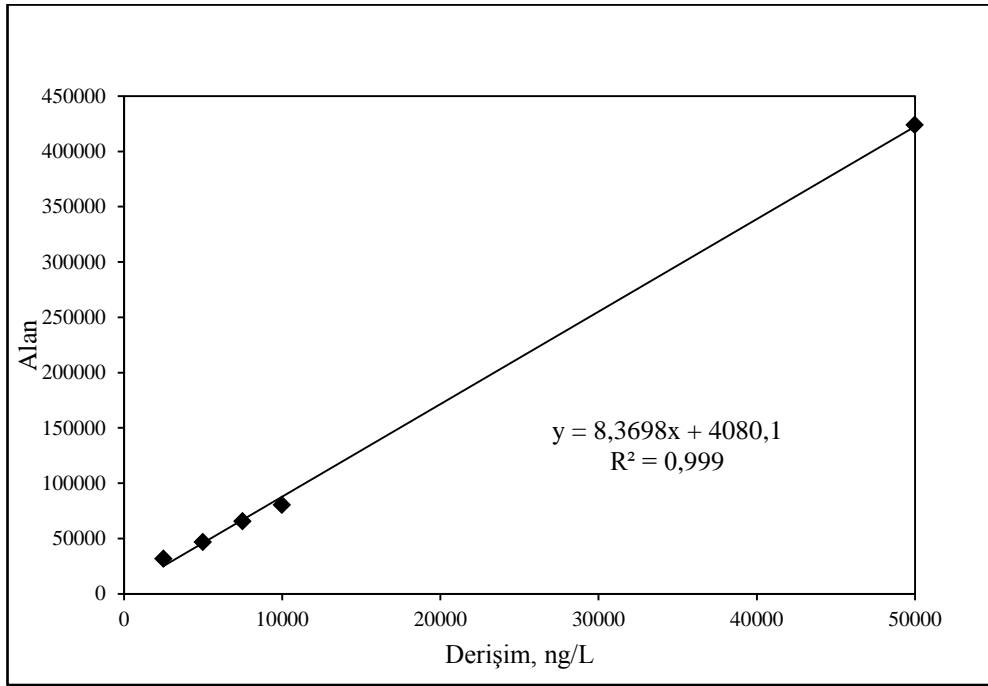
Şekil 3.4: 500 ng'lık PRC standart çözeltisinin kromotogramı.



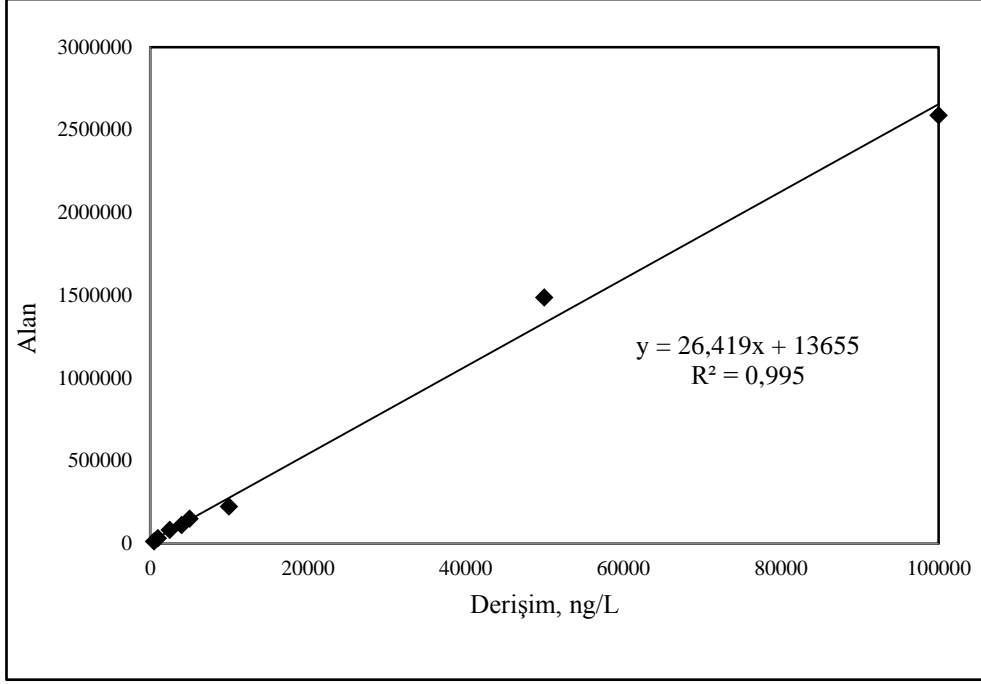
Şekil 3.5: CBZ'nin kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.6: CAF'ın kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.7: 1,7 Dimethylxanthine'nin kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.8: PRC'nin kalibrasyon eğrisi.

### 3.6 Metot Doğrulaması İçin LOD ve LOQ Hesabı

LC-MS/MS'de yapılan tüm analizlerde CBZ, CAF, PRC ve 1.7 Dimethylxanthine için tespit edilen "LOD" (tespit limiti-limit of detection) ve "LOQ" (ölçüm limiti-limit of quantification) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Her bir ilaç kalıntısı için LOD ve LOQ değerleri sorumlu pik yanındaki piklerin kıyaslanması ile oluşan sinyal gürültü oranından (signal to noise-SNR) faydalanılarak hesaplanır. Her bir kalıntının ölçümünde oluşan SNR değerleri LOD için 3 SNR, LOQ için 10 SNR ile karşılaştırılması sonucu elde edilen derişim değerleri sırasıyla LOD ve LOQ olarak kabul edilmiştir (Yang vd., 2010).

Çizelge 3.5: Metot doğrulama değerleri.

İlaç İsmi	Kalibrasyon eğrisi regresyon katsayısı ( $R^2$ )	LOD (tespit limiti) $\mu\text{g/L}$	LOQ (ölçüm limiti) $\mu\text{g/L}$	Alıkonma süresi dakika
CBZ	0,998	0,00267	0,0089	13,35
CAF	0,994	0,71382	2,37941	9,52
PRC	0,995	0,46078	1,53594	7,20
1,7 Dimethylxanthine	0,999	0,07557	0,25189	8,29

## 3.7 Çalışmada Uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri

### 3.7.1 Fenton prosesi

Bu çalışmada ilk olarak Fenton prosesi ile ilaç kalıntılarının giderimi çalışılmıştır. Bu konuda daha önceden yapılmış çalışmalardan yararlanılarak prosesin çalışma prosedürü, uygun pH değerleri, jar testi düzeneğinde uygun karıştırma hızları ve süreleri,  $Fe^{2+}$  dozu ve  $H_2O_2$  dozları hakkında bilgi edinilmiştir. Fenton prosesinin işleyiş prosedürü ve bu prosesin düşük pH'larda (<3,5) etkili olduğu daha önce yapılmış çalışmalarda (Li vd., 2012; Neyens ve Baeyens, 2003; Trapido vd., 2009) tespit edildiğinden, optimum pH denemeleri yapılmamıştır.

#### 3.7.1.1 Fenton prosesinde kullanılan kimyasallar

Çalışmanın başlangıcında Fenton prosesinde kullanılacak stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda denenecek optimum  $H_2O_2$  derişimlerini sağlamak için kullanılacak  $H_2O_2$  stok çözeltisi hazırlanırken; Merck firmasından temin edilen %35'lik, yoğunluğu  $1,13 \text{ g/cm}^3$  olan  $H_2O_2$  kullanılmıştır.  $1000 \text{ mg/L}$  derişiminde hazırlanan stok çözeltilerden denemek istenen  $H_2O_2$  derişimlerini sağlayacak şekilde  $250 \text{ ml}$ 'lik ilaç çözeltileri içerisine ilave edilmiştir.

$Fe^{2+}$  stok çözeltisi için ise  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (Surechem products ltd.-England) kimyasalı kullanılmıştır ve  $250 \text{ mg/L}$ 'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Yine denemek istenen  $Fe^{2+}$  derişimlerine göre hesaplanan miktarlarda ilaç çözeltileri içerisine ilave edilmiştir.

$pH < 3,5$  koşulunu sağlamak amacıyla derişik  $H_2SO_4$  çözeltisi kullanılmıştır.  $OH^{\cdot}$  radikallerinin oluşumunu durdurup, prosesi sonlandırmak amacıyla pH değerini arttırmak için ise  $5 \text{ N NaOH}$  çözeltisi kullanılmıştır.

#### 3.7.1.2 Fenton prosesinin uygulanması

Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarında her bir ilaç için ayrı ayrı en fazla giderim verimi sağlayan optimum  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  derişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Yapılan tüm deneysel çalışmalarda  $H_2O_2$  ilavesi ile tepkimeler başlamadan önce tüm numunelerden giriş ilaç derişimlerini belirlemek için ayrı ayrı örnekler alınmıştır. Bu örnekler Fenton prosesinin tamamlanmasından sonra alınan örneklerle birlikte LC-MS/MS'de giriş ve çıkış ilaç derişimleri olarak ölçülmüştür. Böylelikle her bir beherde başlangıç ve giderim sonrası çıkış ilaç derişimlerinin birebir

değerlendirilmesi yapılarak, daha sağlıklı giderim yüzdeleri elde edilmesi amaçlanmıştır.

Fenton prosesi ile giderim çalışmalarında ilk olarak  $Fe^{2+}$  derişimi 10 mg/L'de sabit tutularak optimum  $H_2O_2$  derişimi, sonrasında da belirlenen optimum  $H_2O_2$  derişimi sabit tutularak optimum  $Fe^{2+}$  derişimleri belirlenmiştir.

Fenton prosesi ile ilgili yapılan tüm deneyler 250 ml hacimde hazırlanan ilaç çözeltilerinde, oda sıcaklığında ve  $pH < 3,5$  koşullarında gerçekleştirilmiştir.  $pH < 3,5$  koşulunu sağlamak amacıyla çalışmanın başlangıcında beherlere uygun miktarlarda derişik  $H_2SO_4$  çözeltisi ilave edilmiştir. Çalışma sırasında tüm beherler 5 dakika 200 rpm'de hızlı, 25 dakika 15 rpm'de yavaş olmak üzere toplamda 30 dakika karıştırılmıştır. Bu işlemler jar testi düzeneğinde yapılmıştır. 30 dakikanın sonunda hidroksil radikali oluşumunu durdurmak için 5N NaOH çözeltisi ilave edilerek pH tekrar 8-8,5 değerine yükseltilmiştir. Son aşamada ise üst kısımdan süzülerek alınan numuneler LC/MS-MS cihazında derişimlerinin ölçülmesi için hazır hale getirilmiştir.

### **3.7.1.3 Sadece $H_2O_2$ kullanılarak yapılan giderim çalışmaları**

Fenton çalışmalarının sonunda yukarıda bahsedilen tüm deneysel koşullar aynı kalmak üzere ortama  $Fe^{2+}$  stok çözeltisinden ilave edilmeden tüm çalışmalar sadece 1000 mg/L'lik  $H_2O_2$  stok çözeltisi kullanılarak tekrarlanmış ve bu şekilde ki ilaç giderim yüzdeleri yine LC-MS/MS cihazında yapılan ölçümlerle değerlendirilmiştir.

### **3.7.2 Ozonlama prosesi**

Çalışmamızın ikinci kısmında; ozonlama ile ilaç kalıntılarının gideriminde optimum ozon derişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu işlemde OZ-15G (200W-220V50Hz) model ozon jeneratörü kullanılmıştır (Ek A). Ozon jeneratörünün özelliğine bağlı olarak cihaz farklı 'yüzde ozon' değerlerinde çalıştırılmıştır. Söz konusu yüzde ozon değerleri daha sonra iyodimetrik yöntem kullanılarak ozon derişimleri cinsinden hesaplanmıştır.

#### **3.7.2.1 Ozonlama prosesinin uygulanması**

Ozonlama işlemi her bir ilaç için ayrı ayrı uygulanmıştır. Ozon jeneratörü tüm ilaçlar için yapılan çalışmalarda 50 L/saat gaz akış hızında çalıştırılmıştır. Her bir ozon derişiminin denemesinde 400 ml'lik ilaç çözeltilerinde ve 30 dakikalık ozon ile

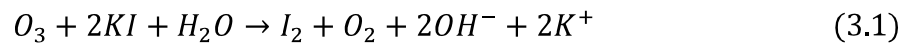
temas sürelerinde çalışılmıştır. Her bir ilaç çözeltisi için %20-%40-%60-%80 ve %100 ozon derişimleri kullanılarak optimum değer belirlenmiştir ve çalışma sonrasında bu ‘%’ olarak ifade edilen ozon miktarları iyodometrik yöntemle (gaz fazında ozon analizi) ‘mg/L’ cinsinden tespit edilmiştir.

Tüm ozonlama işlemi süresince çözeltiler manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen bir dağılım sağlanmıştır. Çözeltilerde herhangi bir pH ayarlaması yapılmamış, çeşme suyunun ölçülen ortalama 7-7,5 değerinde ve oda sıcaklığında çalışılmıştır. Ozonlama prosesinde pH ve ozon ile temas süresi belirlenirken literatürdeki daha önceden yapılmış çalışmalar dikkate alınmıştır (Nakada vd., 2007; Benitez vd., 2011). Ayrıca her giderim öncesinde daha sağlıklı giderim yüzdeleri hesaplaya bilmek için başlangıç numuneleri alınmış ve numuneler giderim sonrası alınan numuneler ile birlikte LC/MS-MS cihazında ilaç derişimleri ölçülmüştür.

Her üç ilaç kalıntısı için ozonlama ile giderim çalışmasının devamında kinetik çalışması yapılmıştır. Belirlenen optimum ozon derişimlerinde her ilaç tekrar çalışılmış ve daha sık aralıklarla numuneler alınarak LC/MS-MS cihazında kalıntı miktarları tespit edilmiştir. Elde edilen değerler den yararlanılarak her bir ilacın kaçınıcı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve reaksiyon hız sabiti (k) değerleri hesaplanmıştır.

### 3.7.2.2 İyodimetrik yöntem ile gaz fazında ozon analizi

Çalışmanın bu aşamasında ozon jeneratörün de ‘%’ olarak ifade edilen ozon derişimlerinin ‘mg/L’ birimindeki karşılıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda gaz fazında ozon analizi yapılmıştır. Klasik iyodimetrik metotla ilgili olarak çeşitli varyasyonlar ileri sürülmüştür. Genel olarak bu yöntemin esası belirli bir miktardaki gaz akımı belirli bir zaman periyodunda %2’lik KI çözeltisi ile dolu belirli hacimdeki (250-500 ml) bir kabın içine gönderilir. Ozon stokiyometrik olarak eşdeğer miktarda iyot oluşturmak üzere reaksiyona girer. Fazla miktarda iyot varlığında tri-iyodür ( $I_3^-$ ) iyonları oluşur.



Oluşan iyot daha sonra nişasta indikatöründe sodyum tiyosülfat ile titre edilir. Bu çalışma sonucunda %20, %40, %60, %80 ve %100 olarak ifade edilen ozon

derişimleri ‘mg/L’ olarak Çizelge 3.6’ de ifade edildiği gibi elde edilmiştir. Her bir derişim için işlemler 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

**Çizelge 3.6:** Çalışılan ozon derişimlerinin ‘mg/L’ birimindeki değerleri (Süre=5 dk, Gaz akış hızı=50 L/saat,=0,83 L/dk).

Ozon derişimi (%)	Gaz fazında ozon analizi sonucu hesaplanan ozon derişimi (mg/L)
20	0,093
40	0,463
60	4,303
80	3,123
100	3,400

### 3.7.3 Ultraviyole (UV) prosesi

#### 3.7.3.1 UV prosesinde kullanılan kimyasallar

UV prosesi ile ilaç kalıntılarının giderimi her bir ilaç için ayrı uygulanmıştır. İlk olarak stok ilaç çözeltileri hazırlanmış ve çeşme suyu kullanılarak istenilen derişimlere seyreltilmiştir. Çalışma boyunca pH ile ilgili bir ayarlama yapılmamış, çözeltilerin kendi pH değerlerinde çalışılmıştır. Bu nedenle de pH değerini ayarlamak için herhangi bir kimyasal kullanılmamıştır. Ancak prosesin başlangıcında ve çıkışında düzenli olarak pH ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen veriler giriş ve çıkış pH değerlerinde önemli bir değişme olmadığını göstermiştir.

#### 3.7.3.2 UV prosesinin uygulanması

Çalışmanın ilk aşamasında; UV reaktörünün tek başına kullanılması halinde ilaç giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. UV reaktörü olarak Tetra marka, Purfect 01 model, 50 Hz, 220 V, 254 nm dalga boyunda ışık yayan UV reaktör kullanılmıştır (Ek A). UV reaktör içerisine, hazırlanan ilaç çözeltileri Velp Scientifica SP311 model peristaltik pompa ile iletilmiştir. Pompa 1-10 rpm hız aralığında çalışmaktadır ancak yaptığımız tüm çalışmalarda sabit 10 rpm hız kullanılmıştır. Ayrıca tüm giriş ve çıkış numunelerinin pH değerleri Orion marka masa üstü pH metre ile ölçülmüştür ancak değerlerinde önemli değişim gözlenmemiştir.

UV reaktörü içerisine pompa ile verilen 350 ml hacmindeki ilaç çözeltileri 30 dakika süreyle UV ışığına tabi tutulmuştur. Bu süre içerisinde daha önceden belirlenen sürelerde reaktör çıkışından alınan örnekler ve UV reaktörü çalıştırılmadan önce

alınan giriş numunesi LC-MS/MS cihazında ölçülerek 'ng/L' cinsinden ilaç derişimleri belirlenmiş ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

### **3.7.4 Ultraviyole / hidrojen peroksit (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesi**

#### **3.7.4.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde kullanılan kimyasallar**

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile ilaç kalıntılarının giderimi çalışmalarında UV reaktörü içerisine verilen 350 ml ilaç çözeltilerine, denenmek istenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerini sağlayacak şekilde hesaplanan miktarlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltilisinden ilave edilmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisi hazırlanırken Merck firmasından temin edilen %30'luk, yoğunluğu 1,11 g/cm<sup>3</sup> olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmış ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisi hazırlanmıştır.

#### **3.7.4.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin uygulanması**

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde tüm çalışma koşullarının ve UV reaktörünün, UV prosesi ile aynı olması sağlanmıştır. Hazırlanan ilaç çözeltileri UV reaktörüne verilmeden önce, 350 ml ilaç çözeltilisinde 1-3-5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerini sağlanacak şekilde yapılan hesaplara göre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100 mg/L) stok çözeltilisinden ilave edilmiştir. Bu işlemlerin tamamı manyetik karıştırıcı üzerinde yapılmış ve giriş-çıkış pH değerleri ölçülmüştür.

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi de tek başına UV prosesinde olduğu gibi 30 dakika süreyle çalıştırılmış ve daha önceden belirlenen sürelerde reaktör çıkışından örnekler alınmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile ilaçların giderim verimleri, tek başına UV'nin kullanıldığı prosesdeki giderim verimleri ile karşılaştırılarak ilaç giderimde hangi prosesin daha etkili olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçların daha önceden yapılan literatür çalışmalarındaki sonuçlarla benzerlik gösterdiği görülmüştür (Vogna, 2004; Kim vd., 2009a; Kim vd., 2009b; Benitez vd., 2011). Ayrıca UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi sonucu denenilen 1-3-5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinden, CBZ, CAF ve PRC ilaçları için ayrı ayrı optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin tespit edilmesi sağlanmıştır.

Aynı ozonlama çalışmasında olduğu gibi UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri içinde kinetik çalışması yapılmış, her bir ilaç ve her bir proses için ayrı ayrı kaçınıcı dereceden reaksiyon kinetiğine uydukları ve reaksiyon hız sabitleri belirlenmeye çalışılmıştır.

### **3.7.5 Ultrases (US) ve ultrases/hidrojen peroksit (US/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

US ve US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerde her bir ilaç kalıntısının giderimi için ayrı ayrı uygulanmıştır. Çalışmada ilk olarak CBZ, CAF ve Pracetamol için stok ilaç çözeltileri hazırlanmış ve çeşme suyu kullanılarak istenilen derişimlere seyreltilmiştir. Hazırlanan ilaç çözeltileri öncelikle sadece ultrases tabi tutulmuş, sonrasında da tüm koşullar aynı kalmak koşulu ile ilaç çözeltilerine US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi uygulanmıştır.

#### **3.7.5.1 US ve US/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde kullanılan kimyasallar**

US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çalışmalarında denenmesi amaçlanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerini sağlamak için kullanılacak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltilisini hazırlamak için; Merck firmasından temin edilen %30'luk, yoğunluğu 1,11 g/cm<sup>3</sup> olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır ve ilaç çözeltileri reaktöre verilmeden önce çözelti içerine ilave edilmiştir.

Çalışma boyunca pH ile ilgili bir ayarlama yapılmamış, çözeltilerin kendi pH değerlerinde çalışılmıştır. Bu nedenle de pH değerini ayarlamak için herhangi bir kimyasal kullanılmamıştır.

#### **3.7.5.2 US ve US/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin uygulanması**

US ve US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çalışmaları için, Kudos marka, SK 222 OLHC model ultrasonik su banyosu kullanılmıştır (Ek A). Tüm çalışmalarda su banyosu 53 kHz frekansında ve 90W elektriksel güç ile, oda sıcaklığında çalışılmıştır. Tüm ilaçlar için yapılan denemelerde 50 ml numune hacmi kullanılmıştır. Tüm giriş ve çıkış numunelerinin pH değerleri Orion marka masa üstü pH metre ile ölçülmüştür.

Yalnızca US'in kullanıldığı çalışmalarda 50 ml hacmindeki ilaç çözeltileri ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiş ve 2,5-5-7,5-10-15-20-25-30-45 ve 60. dakikalarda örnekler alınmıştır. Toplamda her bir çalışma 60 dakikada tamamlanmıştır. US ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in birlikte kullanıldığı proseslerde ise 50 ml'lik ilaç çözeltilerine denemesi amaçlanan 1-3-5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerine göre hesaplanan miktarlarda stok H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltilerinden ilave edildikten sonra ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiş ve yine aynı sürelerde çıkış numuneleri alınmıştır. Tüm proseslerde giriş ve çıkışlardan alınan örnekler, süzöldükten sonra LC-MS/MS cihazında ilaç derişimleri 'ng/L' cinsinden ölçülmüştür. Böylece zamana ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimine göre değişen giderim verimleri hesaplanmıştır ve her bir ilaç için US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri belirlenmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) Prosesi ve Yalnızca $\text{H}_2\text{O}_2$ ile CBZ Giderim Değerleri

İlk olarak Fenton prosesi ile ilgili olarak yapılan tüm deneysel çalışmalarda  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi ile tepkimeler başlamadan önce tüm numunelerden giriş ilaç derişimlerini belirlemek için ayrı ayrı örnekler alınmış ve Fenton prosesinin tamamlanmasından sonra alınan örneklerle birlikte LC-MS/MS’de ölçülmüştür. Böylelikle her bir beherde ilave edilen ilaç derişimleri ile giderim sonrası çıkış derişimlerinin birebir değerlendirilmesi yapılarak, daha sağlıklı sonuçlar elde edilmesi amaçlanmıştır.

Fenton prosesi ile giderim çalışmalarında ilk olarak CBZ ilacı için çalışmalar yapılmıştır. Birinci aşamada  $\text{Fe}^{2+}$  derişimi sabit tutularak optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi, sonrasında da belirlenen optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimini sabit tutularak optimum  $\text{Fe}^{2+}$  derişimleri belirlenmiştir. Bunun için yapılan hesaplamalara göre, beherlerde istenilen derişimlere uygun olarak 1000 mg/L’lik  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve 250 mg/L’lik  $\text{Fe}^{2+}$  stok çözeltilerinden hesaplanarak belirlenen gerekli miktarlar beherlere ilave edilmiştir.

Tüm Fenton çalışmalarında pH ilk olarak 3,5’a ayarlanmış, çalışma sonunda yavaş karıştırma ile yumaklaştırma için tekrar 7,5-8’e yükseltilmiştir. Bu koşulların aynısı Tekin vd. (2006)’da yaptıkları bir çalışmada da kullanılmış ve birçok çalışmada belirlendiği üzere ideal pH koşulları olarak belirlenmiştir.

Çalışmada ilk olarak sabit 10 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  derişiminde 0-0,6 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimleri denenmiş ve Çizelge 4.1’ deki sonuçlar elde edilmiştir.

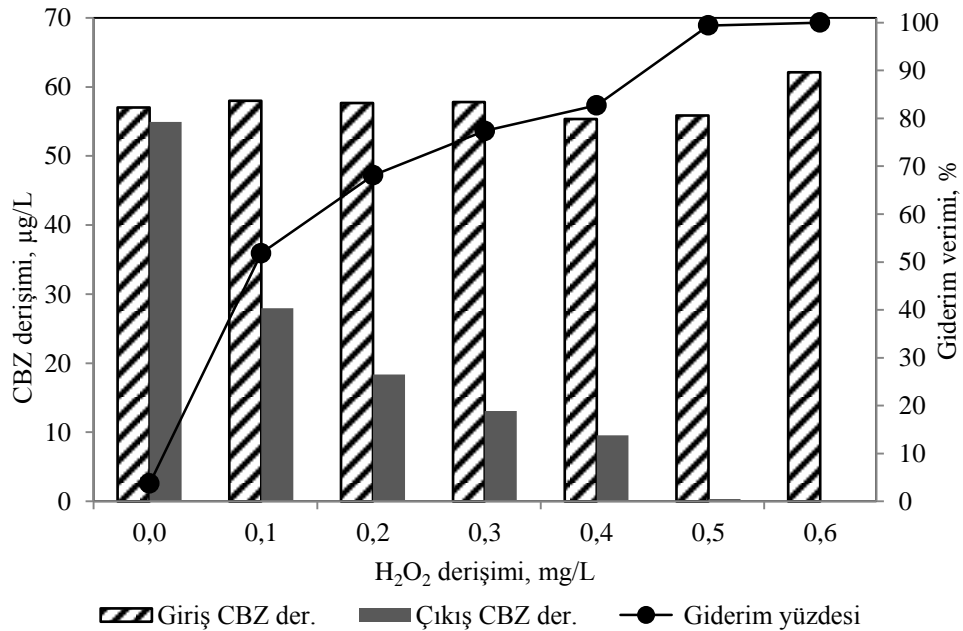
Elde edilen veriler doğrultusunda Fenton prosesi ile CBZ giderimin de  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişiminin artmasına paralel olarak giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.1). En yüksek oranda CBZ giderim verimi 0,6 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanıldığında, %100 olarak elde edilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Fenton prosesi ile CBZ gideriminde optimum  $H_2O_2$  derişiminin belirlenmesi (sabit  $Fe^{2+}$  derişimi=10 mg/L, pH<3,5).

$H_2O_2$ derişimi (mg/L)	Başlangıç CBZ derişimi ( $\mu$ g/L)	Son CBZ derişimi ( $\mu$ g/L)	Giderim %
0,0	57,03	54,91	3,71
0,1	57,99	27,93	51,83
0,2	57,65	18,38	68,12
0,3	57,78	13,08	77,36
0,4	55,34	9,56	82,72
0,5	55,87	0,33	99,40
0,6	62,10	0,00	100,00

Daha önce yapılan çalışmalar elde ettiğimiz bu sonucu doğrulamaktadır. Kang ve Hwang (2000), yaptıkları bir çalışmada Fenton prosesi ile giderim için önemli olan parametrelerden birinin de  $H_2O_2$  derişimi olduğu ve  $H_2O_2$  derişiminin artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalama hızının da arttığını ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada da her üç ilaç kalıntısı içinde Fenton prosesi ile giderim yapıldığında  $H_2O_2$  derişiminin artmasına paralel olarak giderim veriminin arttığı izlenmiştir.

Aynı şekilde De la Cruz vd. (2012), 32 farklı kirleticinin UV, Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile giderimlerinin araştırdıkları bir çalışmada, bizim çalışmamıza paralel olarak  $H_2O_2$  derişimi arttıkça giderim veriminin de arttığını gözlemlemişlerdir.



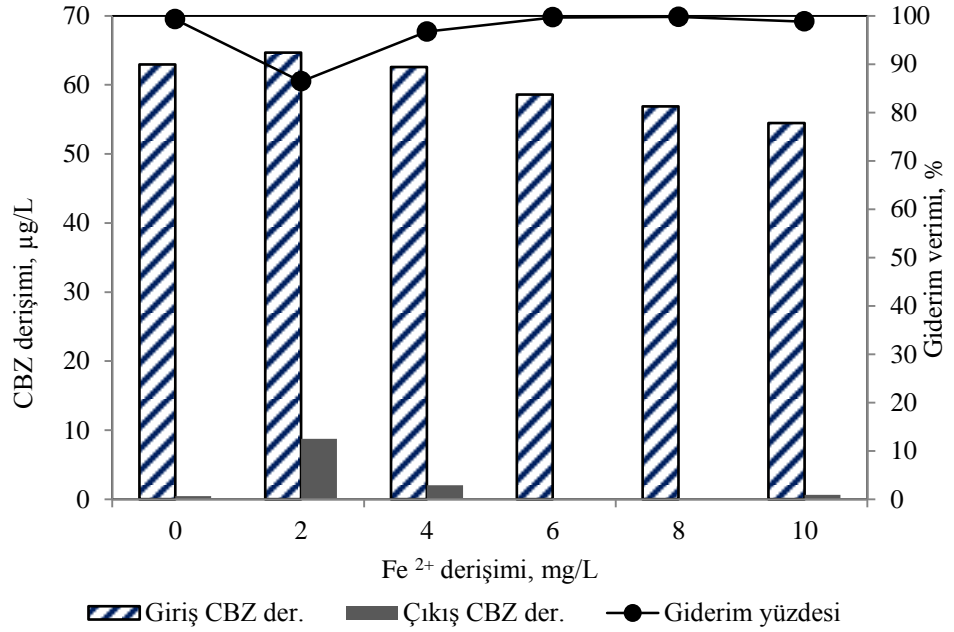
**Şekil 4.1:** Fenton prosesi ile CBZ gideriminde  $H_2O_2$  derişiminin etkisi (sabit  $Fe^{2+}$  derişimi=10 mg/L, pH<3,5).

Bu bilgiler doğrultusunda Fenton prosesi ile CBZ gideriminde optimum  $Fe^{2+}$  derişimini belirlemek için ikinci aşamada; aynı pH değerinde ( $pH < 3,5$ ) bu kez sabit  $H_2O_2$  derişimi 0,6 mg/L olmak üzere farklı  $Fe^{2+}$  (0-2-4-6-8-10 mg/L) derişimleri denenmiştir (Çizelge 4.2).

**Çizelge 4.2:** Fenton prosesi ile CBZ gideriminde optimum  $Fe^{2+}$  derişiminin belirlenmesi (sabit  $H_2O_2$  derişimi=0,6 mg/L,  $pH < 3,5$ ).

$Fe^{2+}$ derişimi (mg/L)	Başlangıç CBZ derişimi ( $\mu$ g/L)	Son CBZ derişimi ( $\mu$ g/L)	Giderim %
0,0	62,94	0,46	99,26
2,0	64,64	8,78	86,42
4,0	62,56	2,05	96,73
6,0	58,58	0,20	99,66
8,0	56,86	0,13	99,77
10,0	54,44	0,65	98,81

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Fenton prosesi ile CBZ gideriminde.  $Fe^{2+}$  derişiminin artmasıyla 8 mg/L'ye kadar giderimde artış gözlenmiştir. 6-8 mg/L  $Fe^{2+}$  ve 0,6 mg/L  $H_2O_2$  ile çalışıldığında maksimum CBZ gideriminin %99 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4. 2).



**Şekil 4.2:** Fenton prosesi ile CBZ gideriminde  $Fe^{2+}$  derişiminin etkisi (sabit  $H_2O_2$  derişimi=0,6 mg/L,  $pH < 3,5$ ).

Gürtekin ve Şekerdağ (2008), yaptıkları bir çalışmada demir iyonu derişiminin artmasıyla parçalanma hızının arttığını ifade etmişlerdir. Ancak belirli bir seviyenin

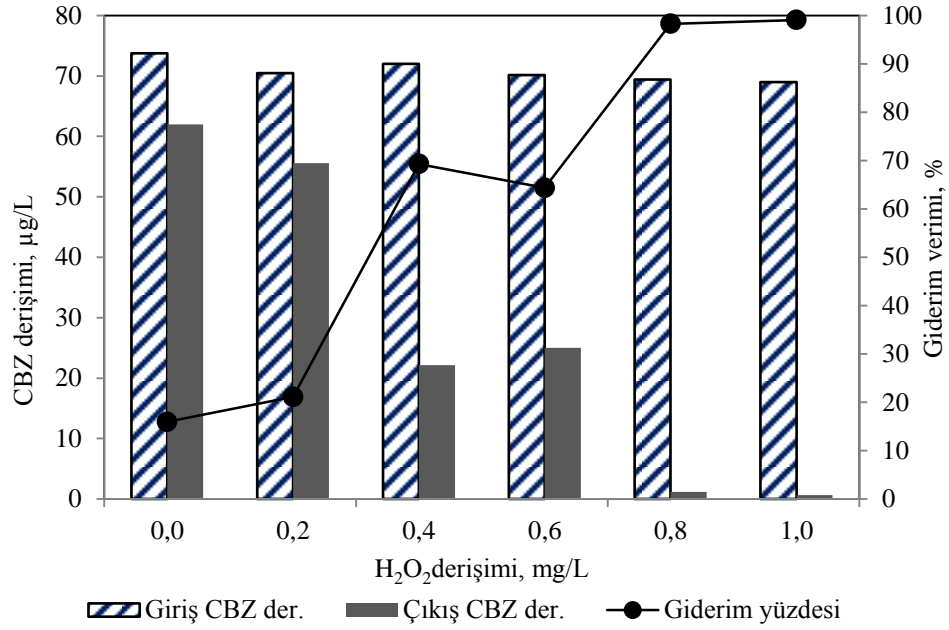
üzerinde fazla demir iyonunun kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarının artabileceğini ifade etmişlerdir. Bu çalışmada da 6 mg/L  $Fe^{2+}$  derişiminden sonraki artışın giderim üzerinde bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Ancak aynı koşullar altında  $Fe^{2+}$  derişiminin 0 mg/L iken giderim yüzdesinin %99,264 olması nedeniyle Fenton prosesinden farklı olarak sadece  $H_2O_2$  kullanıldığı ve  $Fe^{2+}$  ilavesinin yapılmadığı yeni bir deney setinde çalışılmıştır. Bu işlemle sadece  $H_2O_2$ 'in CBZ giderimi için yeterli olup olmadığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Denenen  $H_2O_2$  derişimleri 0,0-0,2-0,4-0,6-0,8-1,0 mg/L olarak belirlenmiştir. Aynı koşulların sağlanması amacıyla pH<3,5 olacak şekilde tüm Fenton çalışmalarına benzer şekilde  $H_2SO_4$  ilavesi ile pH ayarlaması yapılmış ve 30 dakikalık uygulama sonrasında NaOH ilavesi ile pH değeri yükseltilerek de tepkime durdurulmuştur. Bu çalışma sonucunda elde edilen değerler Çizelge 4.3' deki gibidir.

**Çizelge 4.3:** Yalnız  $H_2O_2$  ile CBZ gideriminde  $H_2O_2$  derişiminin etkisi ( $Fe^{2+} = 0$  mg/L, pH<3,5).

$H_2O_2$ derişimi (mg/L)	Başlangıç CBZ derişimi ( $\mu$ g/L)	Son CBZ derişimi ( $\mu$ g/L)	Giderim %
0,0	73,758	61,986	15,961
0,2	70,437	55,572	21,104
0,4	72,019	22,132	69,269
0,6	70,124	24,991	64,362
0,8	69,375	1,201	98,269
1,0	68,979	0,632	99,084

Bu çalışma sonucunda CBZ kalıntılarının gideriminin de Fenton prosesinden farklı olarak yalnızca  $H_2O_2$  kullanımının yeterli olabileceği görülmüştür. Şekil 4.3' de görüldüğü üzere  $H_2O_2$  derişiminin artmasına paralel olarak giderim verimi de artmaktadır. En yüksek giderim verimi 1,0 mg/L  $H_2O_2$  ilavesinin yapıldığı örnekte %99 olarak tespit edilmiştir.



**Şekil 4.3:** Yalnız H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile CBZ gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe<sup>2+</sup> =0 mg/L, pH<3,5).

#### 4.2 Fenton(Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Prosesi ve Yalnızca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile CAF Giderim Değerleri

Fenton prosesi ile yapılan giderim çalışmalarında ikinci olarak CAF ilacı ile çalışılmıştır. Bu ilaç içinde CBZ için kullanılan 250 mg/L Fe<sup>2+</sup> stok çözeltisi ve 1000 mg/L' lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltileri kullanılmıştır. Fenton prosesinin uygulanmasında tüm koşullar CBZ (pH, sıcaklık) ile aynı olacak şekilde düzenlenmiştir.

İlk olarak yalnızca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak, Fe<sup>2+</sup> ilavesi olmaksızın “musluk suyunun kendi pH değerinde” ve “pH ayarlaması (pH<3,5) yapılarak” olmak üzere iki deney setinde çalışılmıştır. Bu çalışmalarda amaç; Carbamazepin’de olduğu gibi tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımının CAF giderimi için yeterli olup olmadığının belirlenmesidir. Ayrıca farklı iki pH değerinde çalışılarak bu parametrenin giderim verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çizelge 4.4’ de pH ayarlaması yapılarak elde edilen giderim yüzdeleri, Çizelge 4.5’de ise pH ayarlaması yapılmaksızın musluk suyunun kendi pH değerinde elde edilen giderim verimleri gösterilmiştir.

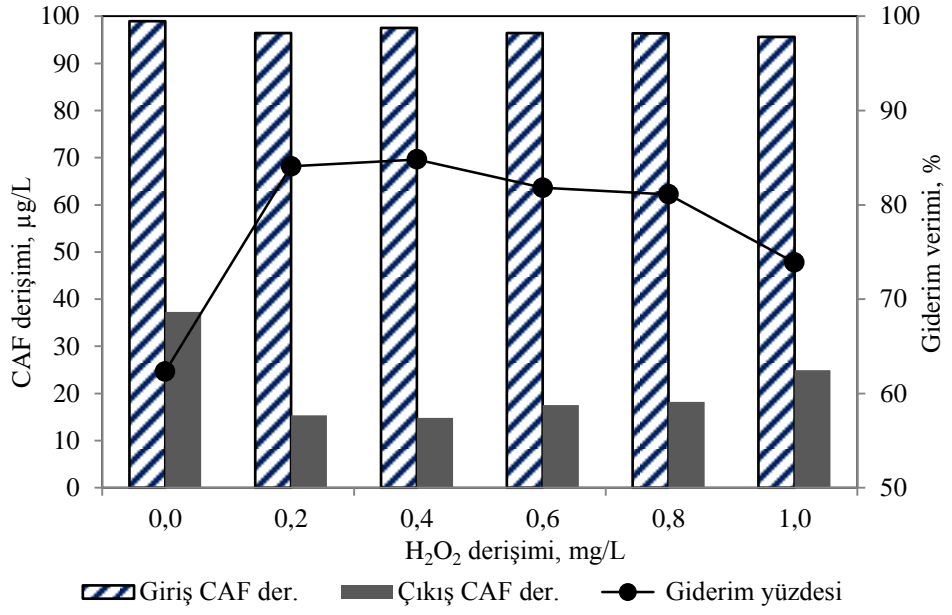
**Çizelge 4.4:** Yalnız H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile CAF gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe<sup>2+</sup>= 0 mg/L, pH<3,5).

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi mg/L	Başlangıç CAF derişimi µg/L	Son CAF derişimi µg/L	Giderim %
0,0	98,943	37,274	62,328
0,2	96,425	15,352	84,079
0,4	97,524	14,807	84,817
0,6	96,460	17,548	81,808
0,8	96,384	18,198	81,119
1,0	95,582	24,965	73,881

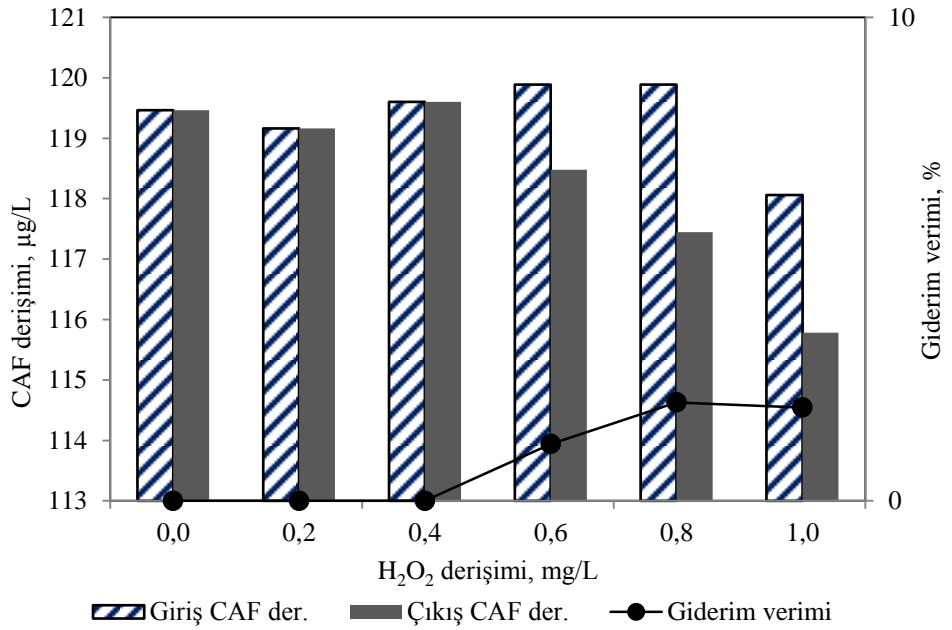
**Çizelge 4.5:** Yalnız H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile CAF giderimine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi(Fe<sup>2+</sup>= 0 mg/L, musluk suyunun kendi pH değerinde).

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (mg/L)	Başlangıç CAF derişimi (µg/L)	Son CAF derişimi (µg/L)	Giderim %
0,0	119,463	119,463	0,000
0,2	119,161	119,161	0,000
0,4	119,604	119,604	0,000
0,6	119,888	118,478	1,176
0,8	119,888	117,448	2,036
1,0	118,059	115,780	1,930

Her iki deney sonuçlarını da bakıldığında musluk suyunun kendi pH'ında yalnızca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in değişen derişimlerinde yapılan çalışmada CAF giderimini gerçekleşmemiştir. Ancak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile pH<3,5 olacak şekilde ayarlandığında ve NaOH ile pH yükseltilerek süreç durdurulduğunda ilave edilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri arttıkça giderim veriminin de buna paralel olarak arttığı görülmüştür. Bununla birlikte bu koşullarda bile elde edilen en yüksek giderim verimi %84 olduğu belirlenmiştir. Bu değerlere paralel olarak; yalnızca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında pH değeri düşükçe CAF gideriminin arttığı, fakat tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in CAF giderimi için yeterli olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in düşük pH değerlerinde daha etkili olmasıdır (Trapido vd., 2009). Çünkü düşük pH'larda hidroksil radikalleri daha etkili olmaktadır. CAF için pH<3,5 koşulunda ve suyun kendi pH değerinde yapılan her iki çalışmanın sonuçları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.4:** Yalnız H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile CAF giderimine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe<sup>2+</sup>= 0 mg/L, pH<3,5).



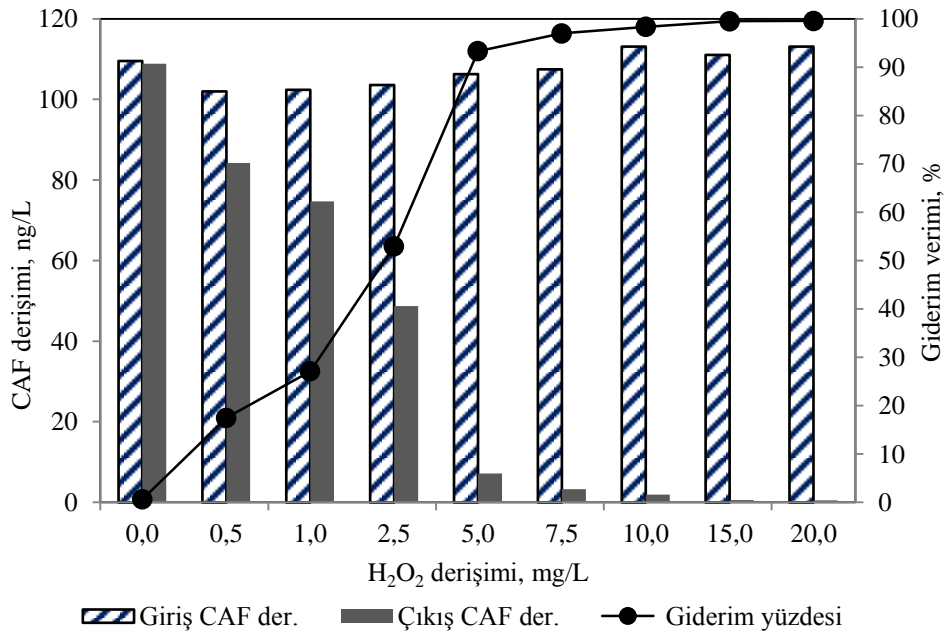
**Şekil 4.5:** Yalnız H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile CAF giderimine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi (Fe<sup>2+</sup>= 0 mg/L, musluk suyunun kendi pH değerinde).

CAF gideriminde Fenton prosesi ile yapılan çalışmalarda ilk olarak optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunu belirlemek için Fe<sup>2+</sup> derişimini 10 mg/L'de sabit tutularak farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri (0,0-0,5-1,0-2,5-5,0-7,5-10,0-15,0-20,0 mg/L) denenmiştir.

**Çizelge 4.6:** Fenton prosesi ile CAF gideriminde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin belirlenmesi (sabit Fe<sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5).

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (mg/L)	Başlangıç CAF derişimi (µg/L)	Son CAF derişimi (µg/L)	Giderim %
0,0	109,542	108,855	0,627
0,5	102,011	84,205	17,455
1,0	102,409	74,675	27,082
2,5	103,606	48,734	52,963
5,0	106,320	7,129	93,294
7,5	107,482	3,246	96,980
10,0	113,149	1,891	98,329
15,0	111,099	0,550	99,505
20,0	113,149	0,493	99,564

Yapılan bu çalışma sonucunda sabit 10 mg/L Fe<sup>2+</sup> derişiminde 7,5-10,0-15,0 ve 20,0 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde birbirine çok yakın değerlerde(%96-%99) giderimler elde edilmiştir (Şekil 4.6). 7,5 mg/L'nin altındaki derişimlerde ise giderim verimlerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda pH<3,5 ve 10mg/L Fe<sup>2+</sup> derişiminde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> değeri 7,5 mg/L olarak saptanmıştır.



**Şekil 4.6:** Fenton prosesi ile CAF gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin etkisi (sabit Fe<sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5).

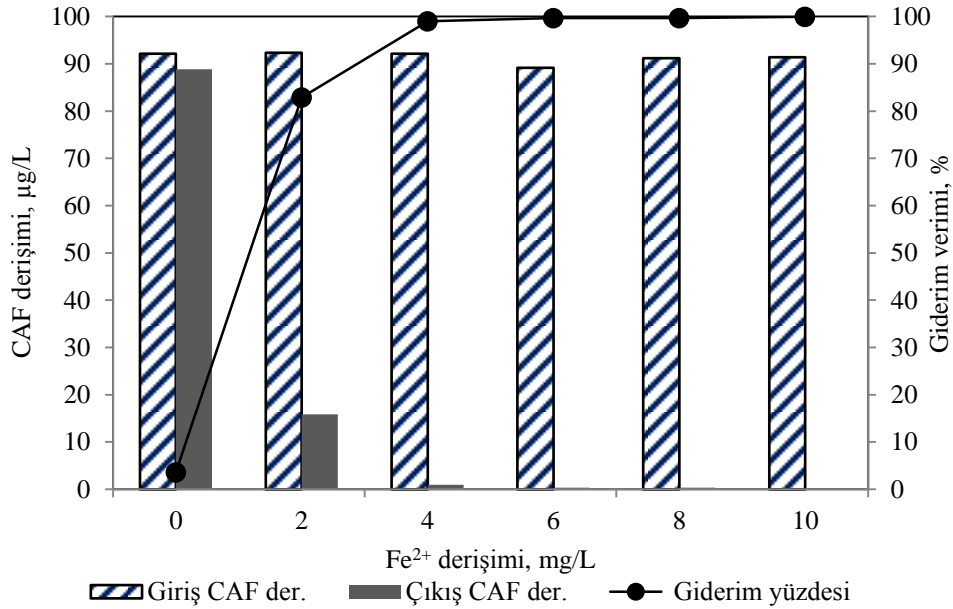
Fenton prosesi ile yapılan tüm giderim çalışmalarının da pH<3,5 koşulunda çalışılmıştır. Bunun nedeni daha önceden yapılan çalışmalarda Fenton prosesinin

özellikle asidik pH 'larda etkili olabildiğinin belirlenmiş olmasıdır (Bandala vd., 2004; Rozas vd., 2010; Neyens ve Baeyens, 2003)

Bu veriler doğrultusunda CAF gideriminde optimum  $Fe^{2+}$  derişiminin belirlenmesi çalışılmıştır. Bunun için pH<3,5 ve 7,5 mg/L  $H_2O_2$  derişimi sabit tutularak 0-2-4-6-8-10 mg/L  $Fe^{2+}$  dozları için Fenton prosesi ile CAF giderim çalışmaları tekrarlanmıştır. Yapılan çalışmada elde edilen başlangıç ve giderim sonrası CAF derişimleri Çizelge 4.7'deki gibi elde edilmiştir. Bu deney sonucunda 4, 6, 8 ve 10 mg/L  $Fe^{2+}$  derişimlerinde yaklaşık %99 CAF giderimi elde edilmiştir (Şekil 4.7).

**Çizelge 4.7:** Fenton prosesi ile CAF gideriminde optimum  $Fe^{2+}$  derişiminin belirlenmesi (sabit  $H_2O_2$  derişimi=7,5 mg/L, pH<3,5).

$Fe^{2+}$ derişimi mg/L	Başlangıç CAF derişimi $\mu$ g/L	Son CAF derişimi $\mu$ g/L	Giderim %
0,0	92,141	88,858	3,563
2,0	92,377	15,824	82,870
4,0	92,182	0,950	98,969
6,0	89,172	0,300	99,663
8,0	91,178	0,312	99,658
10,0	91,427	0,079	99,914



**Şekil 4.7:** Fenton prosesi ile CAF gideriminde  $Fe^{2+}$  'in etkisi (sabit  $H_2O_2$  derişimi=7,5 mg/L, pH<3,5).

Fenton prosesi ile CAF'in giderim veriminin araştırıldığı çalışmalar sonucunda pH<3,5 koşulu altında optimum  $H_2O_2$  ve  $Fe^{2+}$  derişimleri sırayla 7,5 mg/L ve 4 mg/L olarak tespit edilmiştir.

### 4.3 Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) Prosesi ile PRC Giderim Değerleri

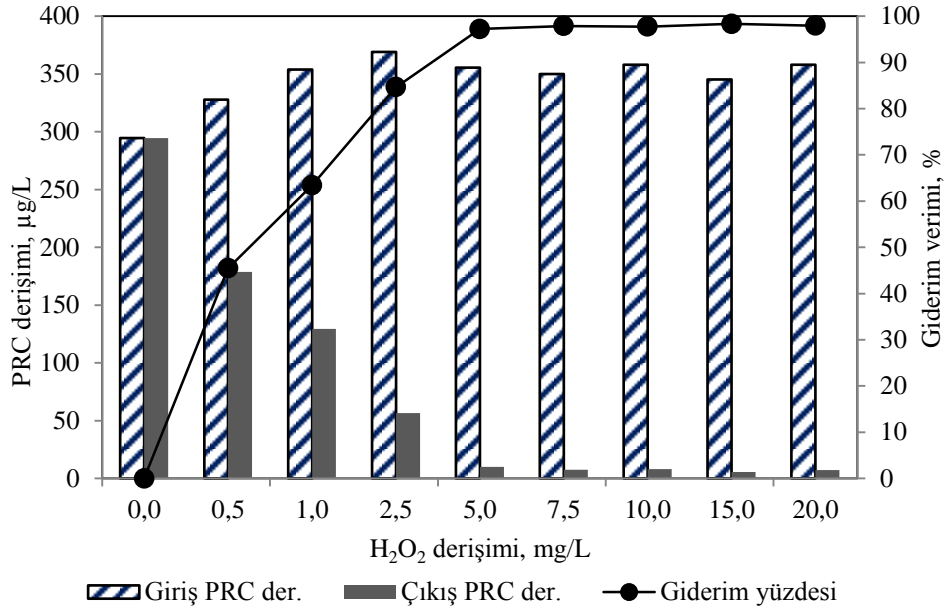
Giderimi çalışılacak üçüncü ilaç ise sularda sık karşılaşılmaması nedeniyle PRC (Acetaminophen) olarak tespit edilmiştir. CBZ ve CAF için uygulanan Fenton prosesinin tüm işleyiş koşulları PRC içinde gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak sabit 10 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  derişiminde değişen  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimleri denenerek optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi tespit edilmeye çalışılmıştır. Yine  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi yapılmadan, yani Fenton prosesi başlatılmadan önce giriş numuneleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8' deki gibi elde edilmiştir.

**Çizelge 4.8:** Fenton prosesi ile PRC gideriminde optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişiminin belirlenmesi (sabit  $\text{Fe}^{2+}$  derişimi=10 mg/L, pH<3,5).

$\text{H}_2\text{O}_2$ derişimi (mg/L)	Başlangıç PRC derişimi ( $\mu\text{g/L}$ )	Son PRC derişimi ( $\mu\text{g/L}$ )	Giderim %
0,0	294,503	294,503	0,000
0,5	327,647	178,687	45,463
1,0	353,744	129,351	63,434
2,5	369,162	56,656	84,653
5,0	355,447	9,866	97,224
7,5	349,975	7,422	97,879
10,0	358,010	8,022	97,759
15,0	345,231	5,673	98,357
20,0	358,010	7,303	97,960

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi 5 mg/L ve üzerindeki  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimlerinde yaklaşık aynı değerlerde giderimler elde edilmiştir. Bu nedenle sabit 10mg/L  $\text{Fe}^{2+}$  derişiminde ve pH<3,5 koşulunda optimum  $\text{H}_2\text{O}_2$  derişimi 5 mg/L olarak tespit edilmiştir.



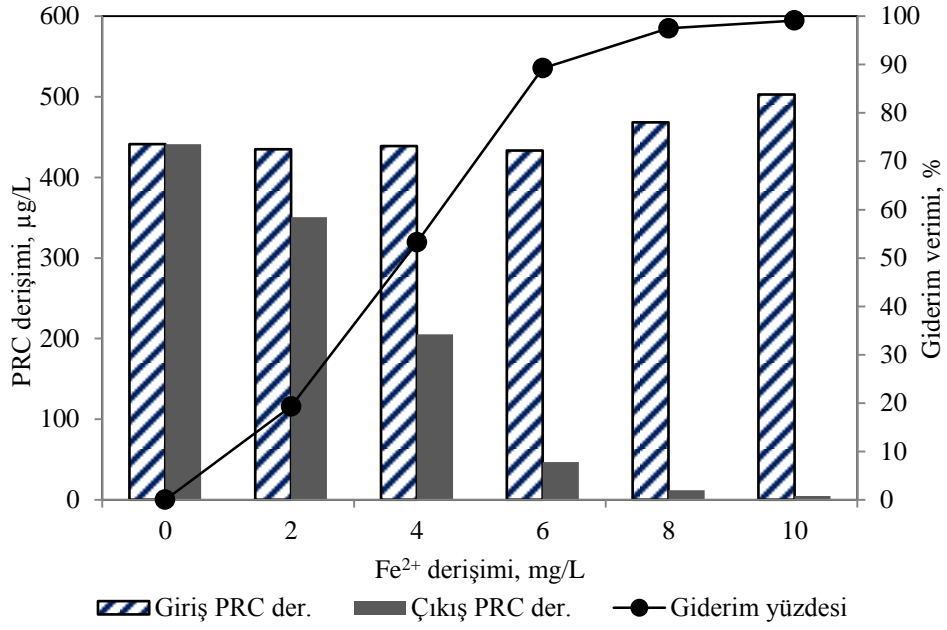
**Şekil 4.8:** Fenton prosesi ile PRC gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in etkisi (sabit Fe<sup>2+</sup> derişimi=10 mg/L, pH<3,5).

Yapılan bu çalışma sonucunda, 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> PRC gideriminde optimum doz olarak belirlenmiş ve çalışmanın bir sonraki adımında 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda farklı Fe<sup>2+</sup> derişimleri denenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen başlangıç ve giderim sonrası PRC derişimleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

**Çizelge 4.9:** Fenton prosesi ile PRC gideriminde optimum Fe<sup>2+</sup> derişiminin belirlenmesi (sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>derişimi=5 mg/L, pH<3,5).

Fe <sup>2+</sup> derişimi (mg/L)	Başlangıç PRC derişimi (µg/L)	Son PRC derişimi (µg/L)	Giderim %
0,0	441,294	441,294	0,000
2,0	434,760	350,832	19,304
4,0	438,974	205,302	53,231
6,0	433,268	46,603	89,244
8,0	468,122	11,666	97,508
10,0	502,864	4,469	99,111

Çalışmalar sonucunda elde edilen verilere göre; PRC için pH<3,5 değerinde optimum 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde, optimum Fe<sup>2+</sup> derişimi 8 mg/L olarak kabul edilebilir (Şekil 4.9).



**Şekil 4.9:** Fenton prosesi ile PRC gideriminde Fe<sup>2+</sup>'nin etkisi (sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi=5 mg/L pH<3,5).

Li vd., (2012) yaptıkları bir çalışmada PRC ve CBZ giderimi için Fenton prosesini uygulamış ve 20 mg/L Fe(II) derişiminde ve 2,5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) molar oranında tamamen giderim sağlamışlardır.

#### 4.4 Ozonlama Prosesi ile CBZ Giderimi

Ozonlama prosesi ile yapılacak giderim çalışmalarında ilk olarak % olarak ifade edilen ozon derişimlerinin iyodimetrik yöntemle 'mg/L' cinsinden değerleri tespit edilmiştir ve değerlendirmeler yapılırken 'mg/L' cinsinden elde edilen sonuçlar kullanılmıştır.

Tüm ilaçlar için yapılan giderim çalışmaları aynı koşullar altında tekrarlanmıştır ve tüm giderim öncesi giriş ve giderim sonrası çıkış numunelerinde LC-MS/MS cihazı ile 'ng/L' cinsinden ilaç derişimleri tespit edilmiştir.

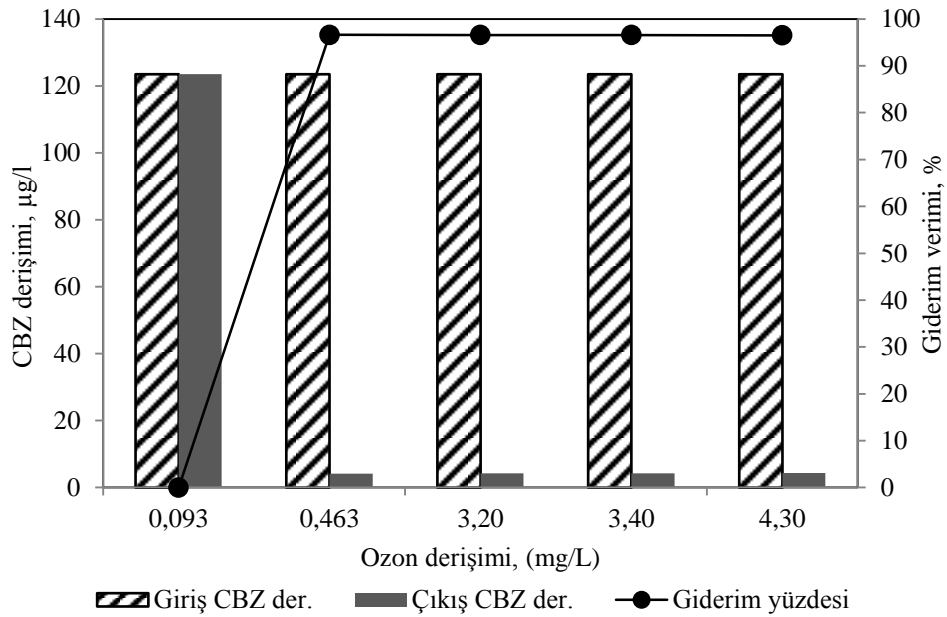
İlk aşamada CBZ için giderim çalışması yapılmıştır. 0,093-0,463-3,12-3,40 ve 4,30 mg/L ozon derişimlerinde, 50 L/saat gaz akış hızında, 30 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen CBZ giderimleri Çizelge 4.10'daki gibidir.

Literatürde ozonlama çalışmalarının genelinde 30-120 dk'lık reaksiyon sürelerinin tercih edildiği görülmüştür (Ziylan ve İnce, 2011). Sürenin uzun olmasının ekonomik anlamda uygulanabilirliğini olumsuz etkileyeceği düşünülmüş ve 30 dakikalık reaksiyon sürelerinde çalışmalar yapılmıştır.

**Çizelge 4.10:** Ozonlama prosesi ile CBZ gideriminde optimum ozon derişiminin belirlenmesi (Gaz akış hızı=50 L/saat, Temas süresi=30 dk, Başlangıç CBZ derişimi=123,471 µg/L).

Ozon derişimi (mg/L)	Çıkış CBZ derişimi (µg/L)	Giderim %
0,093	123,471	0,00
0,463	4,194	96,60
3,20	4,238	96,57
3,40	4,229	96,58
4,30	4,333	96,49

Elde edilen veriler doğrultusunda ozonlama prosesi ile CBZ giderimin de ozon derişiminin artmasına paralel olarak giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.10). 0,093 mg/L'lik ozon derişiminin CBZ giderimi için yeterli olmadığı ve bu değerde hiçbir giderimin gerçekleşmediği görülmüştür. 0,46-3,2-3,40 ve 4,3 mg/L'lik ozon değerlerinde ise %100 CBZ giderimi elde edilmiştir. Söz konusu koşullar altında 0,463 mg/L ozon derişiminin CBZ giderimi için yeterli olduğu tespit edilmiştir. Andreozzi vd. (2002), yaptıkları bir çalışmada ozonlamanın Carbamazepine gideriminde uygun bir yöntem olduğunu ifade etmişlerdir.



**Şekil 4.10:** Ozonlama prosesi ile CBZ gideriminde ozon derişiminin etkisi.

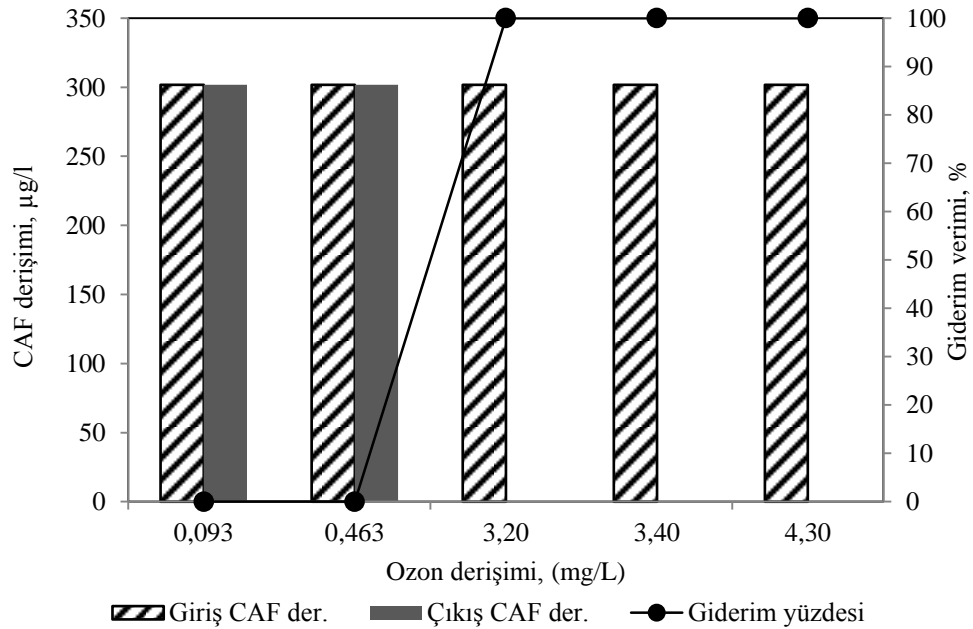
#### 4.5 Ozonlama Prosesi ile CAF Giderimi

Ozonlama prosesi ile yapılan giderim çalışmalarında ikinci olarak CAF ilacı ile çalışılmıştır. CBZ ilacında çalışılan aynı ozon derişimleri denenerek optimum ozon

değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.11:** Ozonlama prosesi ile CAF gideriminde optimum ozon derişiminin belirlenmesi (Gaz akış hızı=50 L/saat, Temas süresi=30 dk, Başlangıç CAF derişimi=301,888 µg/L).

Ozon derişimi (mg/L)	Çıkış CAF derişimi (µg/L)	Giderim %
0,093	301,888	0,00
0,463	301,888	0,00
3,20	0,000	100,00
3,40	0,000	100,00
4,30	0,000	100,00



**Şekil 4.11:** Ozonlama prosesi ile CAF gideriminde ozon derişiminin etkisi.

Şekil 4.11’de görüldüğü üzere 0,093 ve 0,463 mg/L’lik ozon derişiminde CAF giderimi sağlanamamıştır. Ancak 3,2 mg/L ve üzerindeki ozon değerlerinde CAF’ın tamamı giderilmiştir. Bu durum 3,2 mg/L’lik ozon derişiminin CAF giderimi için yeterli olduğunu göstermektedir.

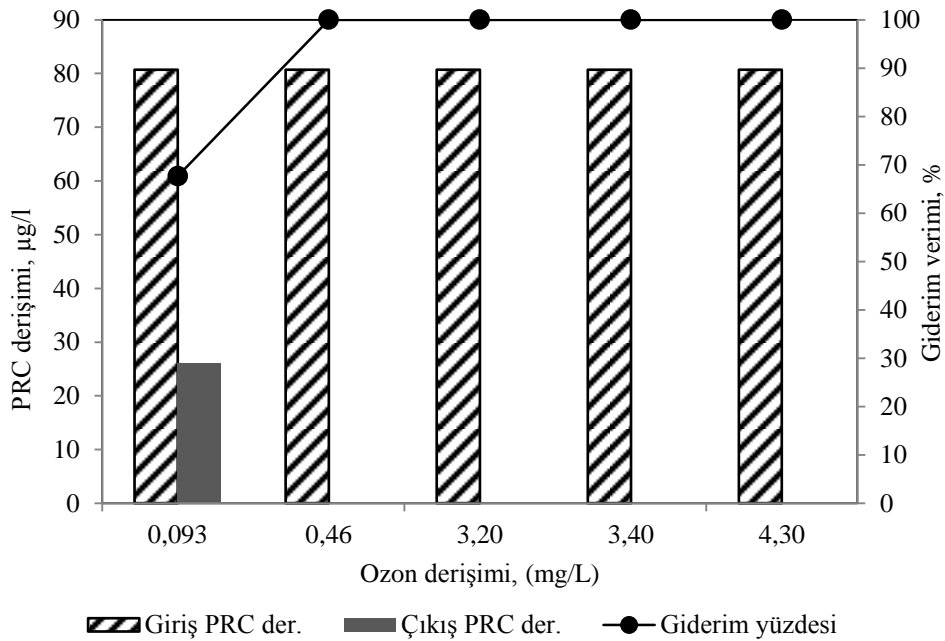
Çalışmanın bu aşamasında CAF’ın yan ürünü olan 1,7-Dimethylxanthine içinde ayrıca LC/MS-MS’de yapılan ölçümler tekrarlanmıştır. Bu ölçümlere göre denenen tüm ozon derişimlerinde yapılan giderimler sonrasında hiç birinde 1,7-Dimethylxanthine yan ürününe rastlanmamıştır.

#### 4.6 Ozonlama Prosesi ile PRC Giderimi

Üçüncü olarak ise PRC ilacının ozonlama proses ile giderimi çalışılmıştır. Bu çalışmada da artan ozon derişiminin diğer ilaçlarda olduğu gibi giderim verimini arttırdığı görülmektedir (Çizelge 4.12). Ancak CBZ ve CAF'dan farklı olarak en düşük ozon derişiminde bile %67 giderim gözlenmiştir. Buda ozonlama prosesinin PRC kalıntıları için diğer iki ilaç kalıntısına göre daha etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir. 0,463-3,20-3,40 ve 4,30 mg/L'lik ozon derişimlerinde ise aynı değerde yani %100 giderim söz konusudur. Bu sonuçlara göre ozonlama prosesi ile PRC gideriminde 0,463mg/L ozon değerini optimum doz olarak tespit edilmiştir (Şekil4.12).

**Çizelge 4.12:** Ozonlama prosesi ile PRC gideriminde optimum ozon derişiminin belirlenmesi (Gaz akış hızı=50 l/saat, Temas süresi=30dk, Başlangıç PRC derişimi= 80,704 µg/L).

Ozon derişimi (mg/L)	Çıkış PRC derişimi (µg/L)	Giderim %
0,093	26,113	67,64
0,463	0,000	100,00
3,20	0,000	100,00
3,40	0,000	100,00
4,30	0,000	100,00



**Şekil 4.12:** Ozonlama prosesi ile PRC gideriminde ozon derişiminin etkisi.

#### 4.7 UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri ile CBZ Giderimi

Çalışmamızın bu aşamasında Fenton ve ozonlama proseslerinden sonra CBZ, CAF, 1,7-Dimethylxanthine ve PRC ilaçlarının ileri oksidasyon tekniklerinden UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile arıtılabilirlikleri ve bu prosesler için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Yine tüm çalışmalarda giriş ve çıkış derişimleri her bir deneme için ayrı ayrı LC-MS/MS cihazında ölçülmüştür.

İlk olarak CBZ'nin tek başına UV reaktörü kullanılarak giderimi değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada 30 dakikalık işlem süresince 2,5-5-7,5-10-15-20-25 ve 30.dakalarda çıkış numuneleri alınarak bu sürelerdeki giderim verimleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.13'de ifade edilmiştir.

Şekil 4.13'de görüldüğü üzere tek başına UV kullanımının 30 dakikalık işlem süresinin sonunda bile ancak %74 seviyelerinde CBZ giderimi sağladığı görülmüştür. Bu bilgiler doğrultusunda tek başına UV kullanımının CBZ giderimde yeterli olmadığı veya daha uzun proses süreleri gerektirdiği söylenebilir. Bu durumda ekonomik açıdan uygun bir işletme koşulu değildir.

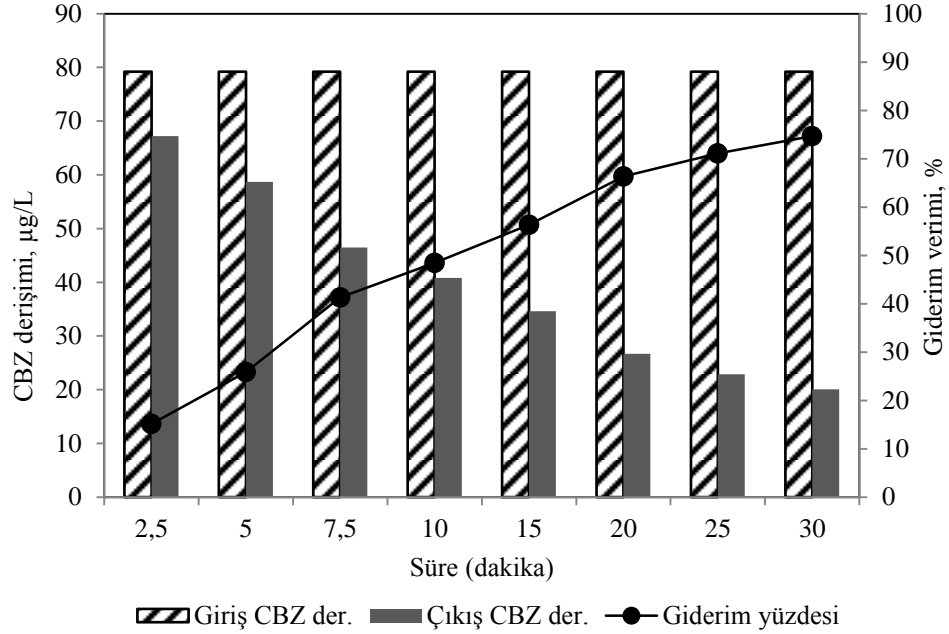
**Çizelge 4.13:** UV prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (Başlangıç CBZ derişimi= 79,158 µg/L).

Süre (dakika)	Çıkış CBZ derişimi (µg/L)	Giderim %
2.5	67,184	15,126
5	58,675	25,876
7.5	46,462	41,304
10	40,816	48,438
15	34,587	56,307
20	26,661	66,319
25	22,884	71,091
30	20,070	74,645

Vogna vd. (2004), yaptıkları bir çalışmada da, UV'nin tek başına CBZ gideriminde yeterli olmadığını ortaya koymuşlardır. Bu sonuç UV'i tek başına kullandığımız ve 30 dakika sonunda elde ettiğimiz %74'lik CBZ giderimi sonucuyla da örtüşmektedir. Çalışmanın devamında CBZ için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin çok daha etkili olduğu ortaya konulmuştur.

CBZ giderim çalışmaları için çalışmanın ikinci aşamasında UV reaktörüne ilave olarak OH<sup>•</sup> radikali oluşumunu arttırmak ve dolayısıyla da daha fazla giderim verimi elde etmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi de tek başına UV prosesinde

olduğu gibi 30 dakika süreyle çalıştırılmış ve daha önceden belirlenen sürelerde reaktör çıkışından örnekler alınmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile CBZ giderim verimleri, tek başına UV'nin kullanıldığı prosesdeki CBZ giderim verimleri ile karşılaştırılarak CBZ giderimde hangi prosesin daha etkili olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ilk olarak 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14'deki gibidir.



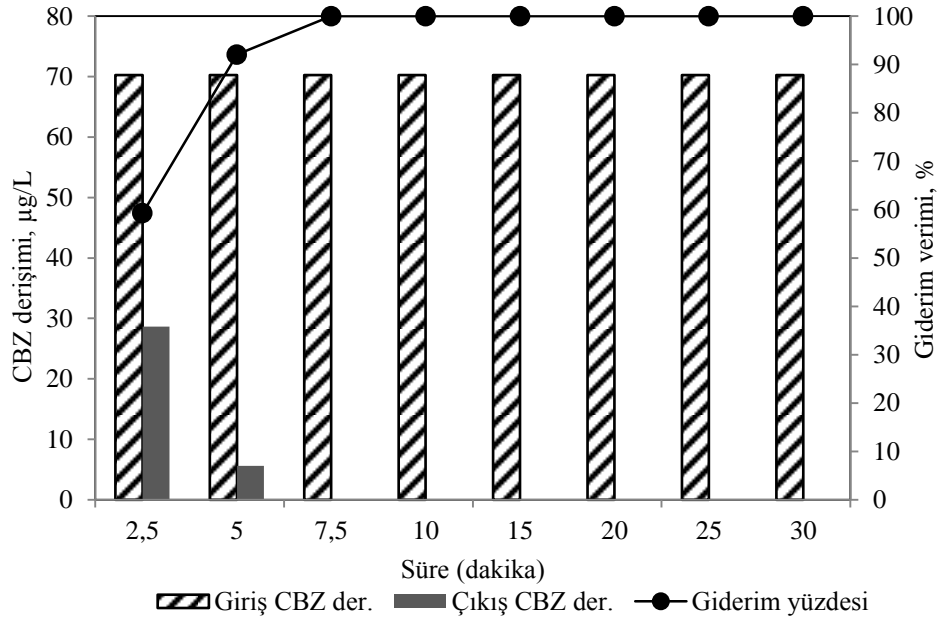
**Şekil 4.13:** UV prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (temas süresi:30 dk).

**Çizelge 4.14:** UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi= 5 mg/L, Başlangıç CBZ derişimi= 70,297 µg/L ).

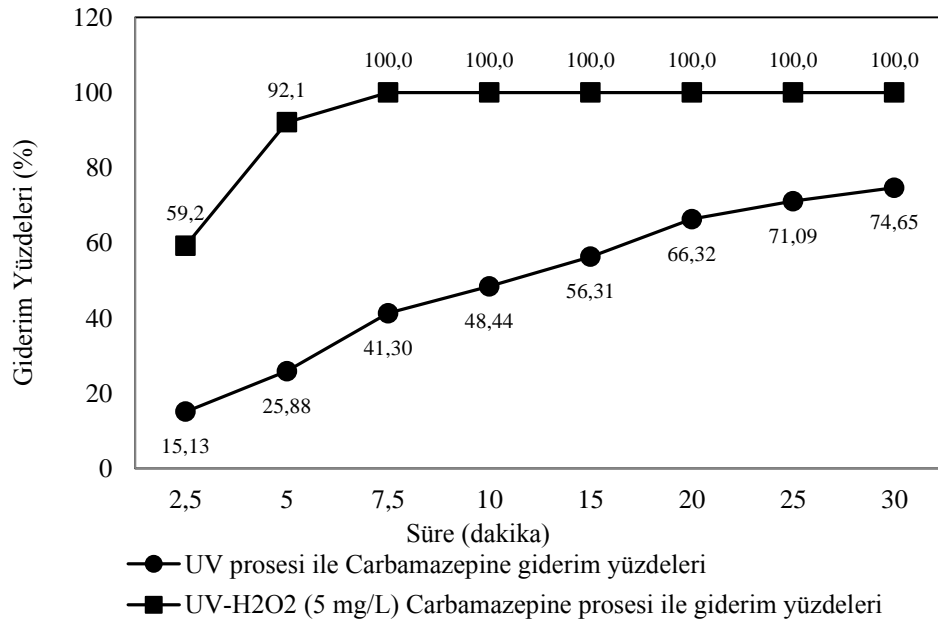
Süre (dakika)	Çıkış CBZ derişimi (µg/L)	Giderim %
2,5	28,651	59,243
5	5,576	92,067
7,5	0	100
10	0	100
15	0	100
20	0	100
25	0	100
30	0	100

Şekil 4.14'de görüleceği üzere 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında gerçekleştirilen UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile CBZ ilacının gideriminin de 5. dakikada %92, 7,5. dakikada ise %100 giderim sağlanmıştır. Bu sonuçlardan hareketle UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin tek başına UV

prosesine göre çok daha etkili olduğu görülmüştür. Daha önceden yapılan literatür çalışmaları da bu sonucu doğrulamaktadır (Vogna vd., 2004). UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile CBZ giderimi tek başına UV kullanımına göre çok daha kısa sürede yüksek giderimler sağlamıştır. Şekil 4.15’de her iki prosenin CBZ giderimi üzerindeki verimlerinin karşılaştırılması görülmektedir.



**Şekil 4.14:** UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi= 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



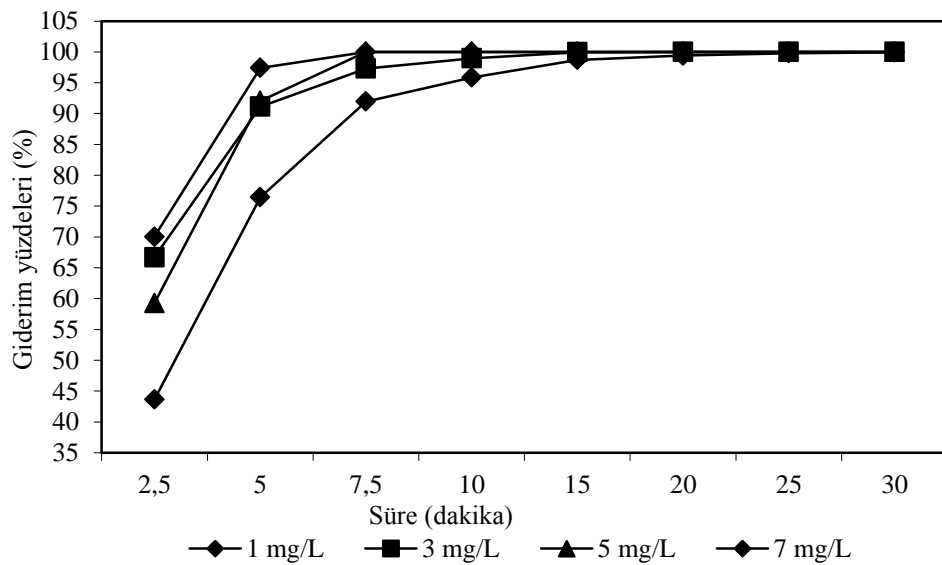
**Şekil 4.15:** UV ile UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderimlerinin karşılaştırılması.

CBZ için UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim çalışmalarında ikinci aşamada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin giderim verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bunun için 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin denenmesinin ardından, yine tüm proses koşulları aynı olmak üzere 1-3 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri kullanılarak UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri CBZ kalıntılarının giderimi için denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15’de ifade edildiği gibidir.

**Çizelge 4.15:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde(1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde CBZ giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

Süre (dakika)	UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde CBZ giderim verimleri (%)			
	UV+1mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+3mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+5mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2,5	43,63	66,70	59,24	70,02
5	76,44	91,12	92,07	97,41
7,5	91,94	97,31	100,00	100,00
10	95,86	98,97	100,00	100,00
15	98,70	99,96	100,00	100,00
20	99,40	100,00	100,00	100,00
25	99,81	100,00	100,00	100,00
30	99,93	100,00	100,00	100,00

Şekil 4.16’da görüldüğü üzere UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi arttıkça giderim verimi de daha kısa sürede daha yüksek değerler almaktadır. Ancak 5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında her iki proste de 7,5 dakikada giderim verimleri %100 değerine ulaşmaktadır. Buna bağlı olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin 5 mg/L’nin üzerinde kullanımının giderim verimi açısından bir faydası olmayacağı kanaatine varılmıştır.



**Şekil 4.16:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde(1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

#### 4.8 UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri ile CAF ve 1,7-Dimethylxanthine Giderimi

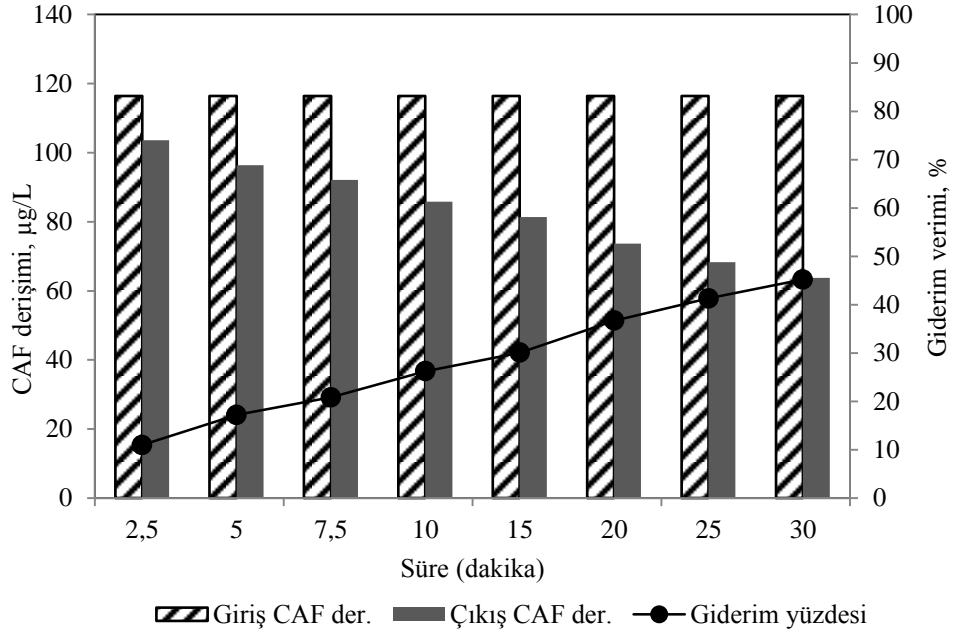
Diğer proseslerde olduğu gibi UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde de ikinci olarak CAF ilacının çeşme suyundan giderimi çalışmıştır. Belirli derişimde hazırlanan CAF stok çözeltisi CBZ ile aynı koşullarda ilk olarak tek başına UV, sonrasında 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ve son olarak da UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri kullanılarak giderim verimleri araştırılmıştır.

Çizelge 4.16'de tek başına UV'nin kullanıldığı proste CAF giderim yüzdeleri görülmektedir. Carbamazepine ile kıyaslandığında CAF tek başına UV'nin kullanıldığı proste gideriminin daha da düşük olduğu görülmüştür.

**Çizelge 4.16:** UV prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (Başlangıç CAF derişimi= 116,378 µg/L).

Süre (dakika)	Çıkış CAF derişimi (µg/L)	Giderim %
2,5	103,604	10,977
5	96,381	17,183
7,5	92,132	20,834
10	85,863	26,221
15	81,390	30,065
20	73,664	36,703
25	68,331	41,285
30	63,793	45,185

Şekil 4.17'de görüldüğü üzere 30 dakikalık UV prosesinin sonunda %45 CAF giderimi olmuştur.



**Şekil 4.17:** UV prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (Temas süresi= 30 dk).

CAF için yapılan çalışmaların ikinci kısmında UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde gerçekleştirilmiştir ve Çizelge 4.17'deki sonuçlar elde edilmiştir.

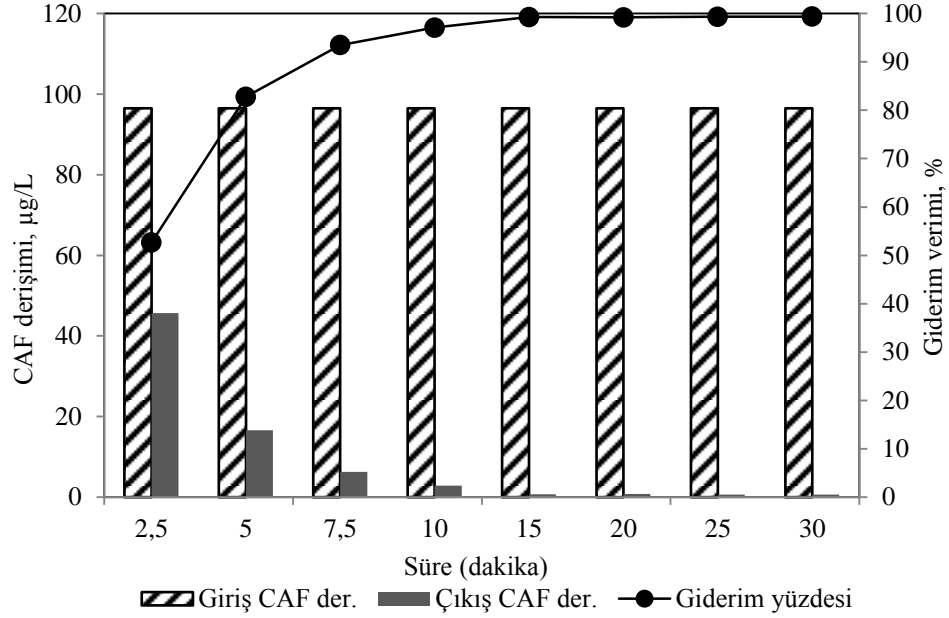
**Çizelge 4.17:** UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi=5 mg/L, Başlangıç CAF derişimi= 96,520 µg/L).

Süre (dakika)	Çıkış CAF derişimi (µg/L)	% Giderim
2,5	45,700	52,652
5	16,598	82,804
7,5	6,273	93,501
10	2,808	97,091
15	0,712	99,263
20	0,771	99,201
25	0,632	99,345
30	0,608	99,370

Şekil 4.18'da görüldüğü üzere 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde gerçekleştirilen UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 15. dakikadan sonra yaklaşık aynı giderimler elde edilmiştir ve CAF %99 oranında giderilebilmiştir. Bu sonuçlar UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin tek başına UV prosesine oranla ne kadar etkili bir giderim sağladığını göstermiştir.

Kim vd. (2009a), yaptıkları bir çalışmada; UV yöntemiyle arıtım sırasında PPCP'lerin ve ilaçların foto bozunma karakteristiklerinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin etkisini araştırmışlar ve UV arıtımına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave etmek suretiyle PPCP'lerin bozunmasının arttığı tespit edilmiştir. Bu

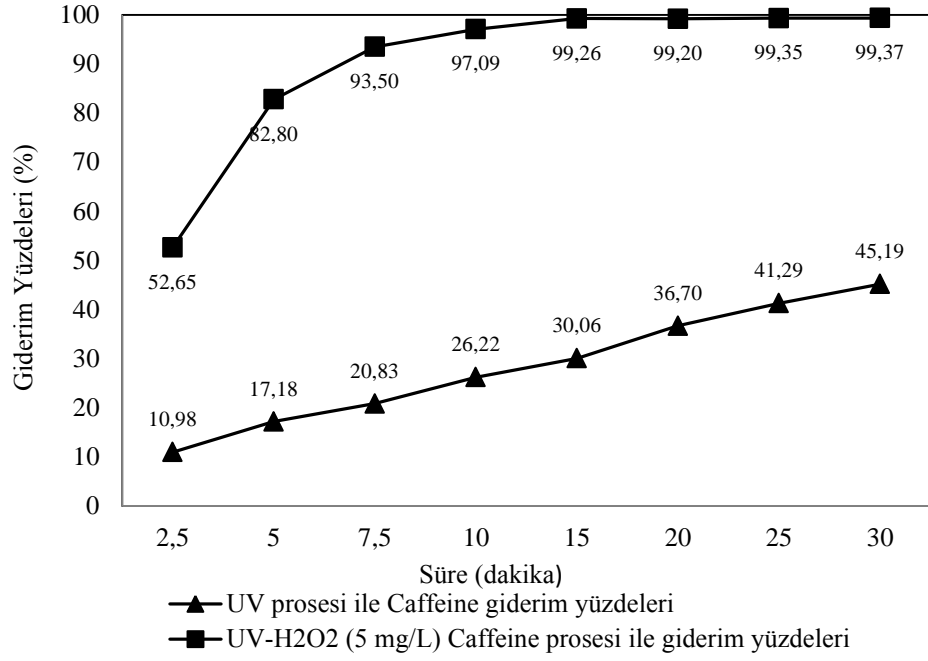
sonuç bizim UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yaptığımız tüm çalışmalarla örtüşmektedir. Ayrıca UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemi, çeşitli PPCP'lerin gideriminde etkili olmasının yanı sıra ekonomik olması nedeniyle de tavsiye edilmektedir. Bu çalışmada CBZ'de olduğu gibi CAF gideriminde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in varlığı giderimi olumlu etkilemiştir.



**Şekil 4.18:** UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi=5 mg/L).

CAF kalıntılarını giderimi için her iki proses bir arada değerlendirildiğinde Şekil 4.19'daki sonuçlar elde edilmiştir.

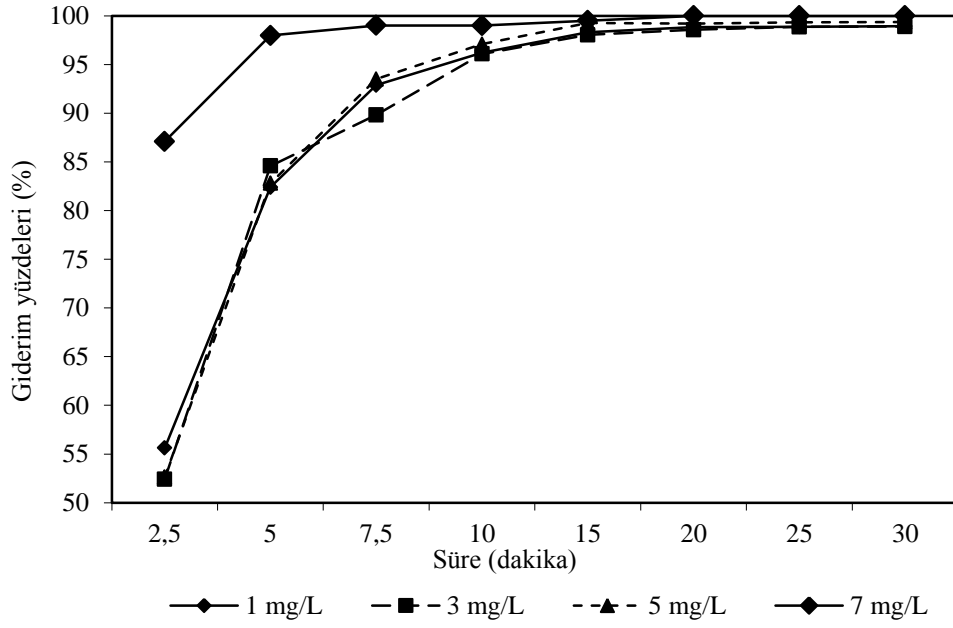
UV reaktörüne ek olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'in kullanımın CBZ kalıntılarının gideriminde olduğu gibi CAF kalıntılarının gideriminde de etkili olduğu görülmüştür. Çalışmanın bu aşamasında UV+5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> psosesindeki tüm çalışma koşulları aynı olmak üzere farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri denenerek CAF giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 1-3-7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri UV reaktörü ile birlikte ayrı ayrı denenmiş ve Çizelge 4.18'daki sonuçlar elde edilmiştir.



**Şekil 4.19:** UV ile UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderimlerinin karşılaştırılması.

**Çizelge 4.18:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde CAF giderim yüzdelilerinin karşılaştırılması.

Süre (dakika)	UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde CAF giderim verimleri(%)			
	UV+1mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+3mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+5mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2,5	55,62	52,41	52,65	87,10
5	82,40	84,58	82,80	97,98
7,5	92,89	89,83	93,50	99,01
10	96,22	96,09	97,09	98,99
15	98,30	98,05	99,26	99,50
20	98,83	98,58	99,20	100,00
25	98,87	98,86	99,35	100,00
30	98,92	98,90	99,37	100,00



**Şekil 4.20:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) ve farklı sürelerde UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.20'dede görüldüğü üzere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri ve süre arttıkça CAF giderim verimi de artmış, %100'lük giderim verimi UV+7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> birlikte kullanıldığı proseste 15. dakikadan itibaren gözlemlenmiştir.

CAF için yaptığımız tüm UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile giderim çalışmaları sonucunda elde ettiğimiz çıkış numuneleri LC-MS/MS cihazında birer defada CAF'ın yan ürünü olan 1,7-Dimethylxanthine için okutulmuştur. Ancak hiçbir numunede 1,7-Dimethylxanthine kalıntısına rastlanmamıştır.

#### 4.9 UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri ile PRC Giderimi

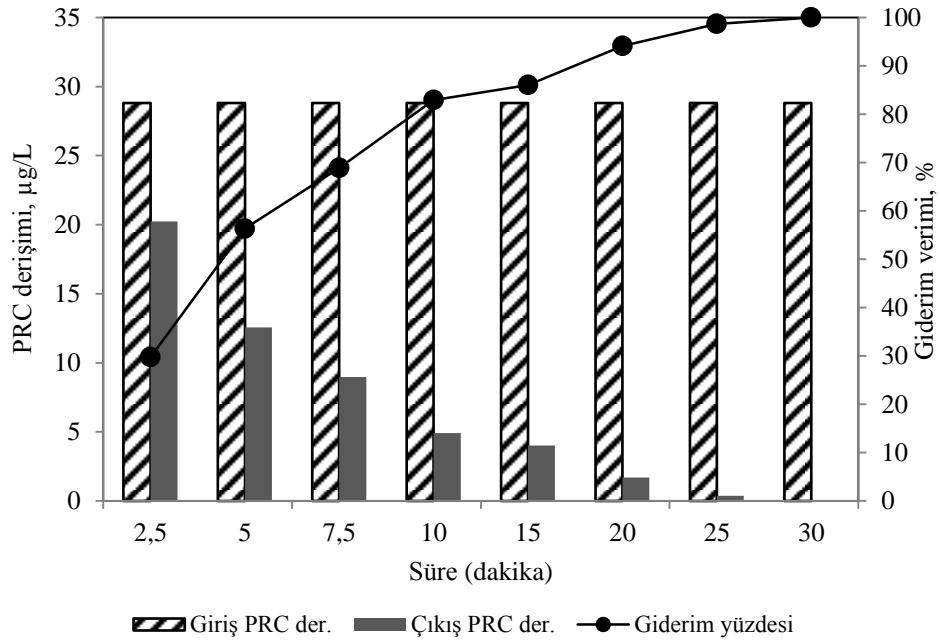
UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile son olarak PRC kalıntılarının giderimi çalışılmıştır. UV reaktörü, sıcaklık, pH, süre ve numune hacmi gibi tüm çalışma koşullarının CBZ ve CAF ile yapılan çalışmalarla aynı olması sağlanmıştır. İlk olarak belirli derişimde hazırlanan PRC stok çözeltisi 30 dakika süreyle UV reaktöründen geçirilmiş, herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19'de verilmiştir.

**Çizelge 4.19:** UV prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (Başlangıç PRC derişimi= 28,809 µg/L).

Süre (dakika)	Çıkış PRC derişimi (µg/L)	Giderim %
2,5	20,233	29,770
5	12,574	56,352
7,5	8,963	68,889
10	4,917	82,931
15	4,020	86,047
20	1,694	94,121
25	0,375	98,698
30	0,000	100,000

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi PRC tek başına UV reaktörünün kullanıldığı proseste ancak 30 dakikanın sonunda %100 giderilebilmiştir. Bu oranın, CBZ ve CAF kalıntılarının UV reaktörü ile giderimiyle kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu iki ilaç için daha önceden yapılan çalışmaların sonuçlarına bakıldığında tek başına UV reaktörünün 30 dakikanın sonunda bile %100 giderim sağlayamadığı görülmüştür.

Daha önceden yapılan ozonlama çalışmalarında da PRC’nin CBZ ve CAF göre daha kısa sürede giderildiği tespit edilmiştir.



**Şekil 4.21:** UV prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (temas süresi:30 dk).

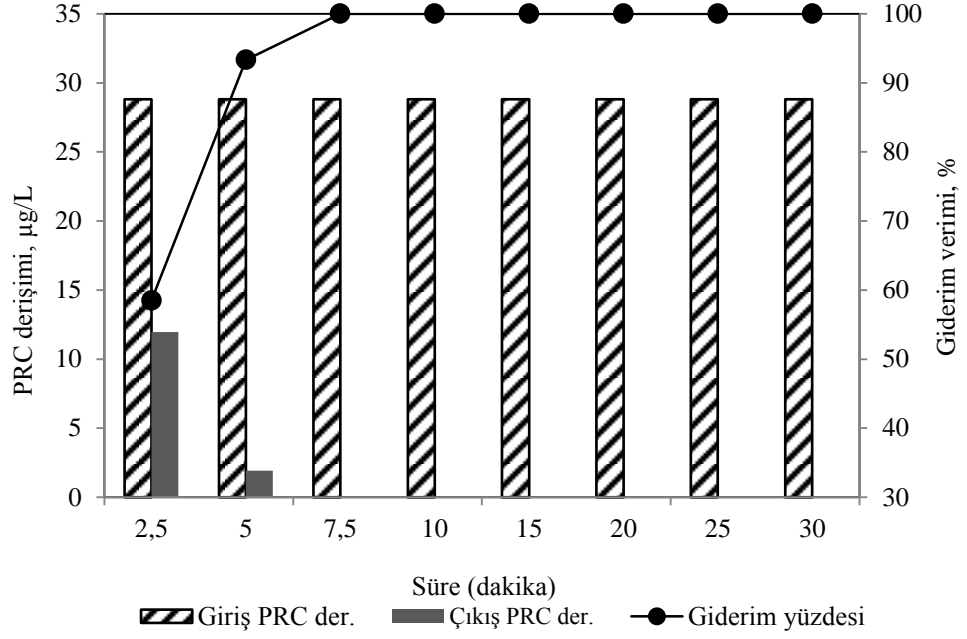
PRC için yapılan giderim çalışmalarının ikinci kısmında UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi çalışılmıştır. Bu amaçla tüm çalışma koşulları aynı kalmak şartıyla UV reaktörüne ilave olarak reaktöre verilen PRC içeren stok çözeltisine 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimini sağlayacak şekilde stok H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinden ilave edilmiştir. Bu koşullarda yapılan PRC giderim çalışmalarının sonucu Çizelge 4.20’de verilmiştir.

**Çizelge 4.20:** UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi=5 mg/L, Başlangıç PRC derişimi= 28,809 µg/L).

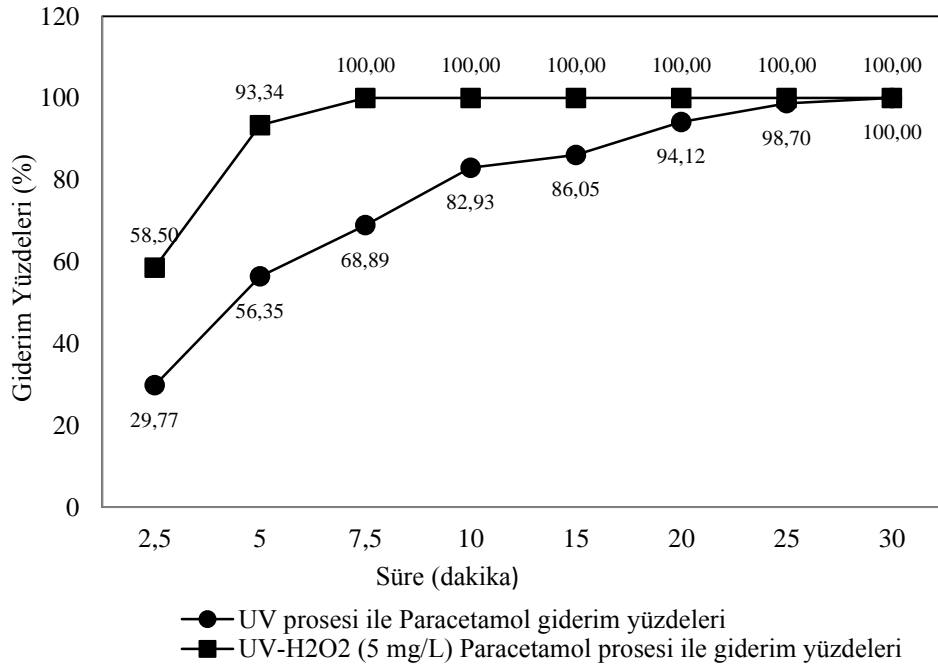
Süre (dakika)	Çıkış PRC derişimi (µg/L)	Giderim %
2,5	11,956	58,500
5	1,920	93,335
7,5	0	100
10	0	100
15	0	100
20	0	100
25	0	100
30	0	100

PRC için tek başına UV reaktörünün kullanıldığı proseste olduğu gibi UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde de CAF oranla daha yüksek giderimler elde edilmiştir. PRC için UV+ 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile 7,5 dakikanın sonunda %100 giderim sağlanırken, CAF için 15. dakikanın sonunda %99,2 giderim sağlanmıştır. PRC için UV+5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile giderim verimleri Şekil 4.22’de de gösterilmiştir.

PRC kalıntılarının giderimi için UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri bir arada değerlendirildiğinde Şekil 4.23 elde edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi tek başına UV reaktörüne oranla PRC gideriminde çok daha yüksek giderim sağlamıştır. Böylelikle giderim verimleri araştırılan tüm ilaçlar için UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin tek başına UV reaktörüne göre daha etkili olduğu analizler sonucu ortaya konulmuştur.



**Şekil 4.22:** UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi= 5 mg/L).

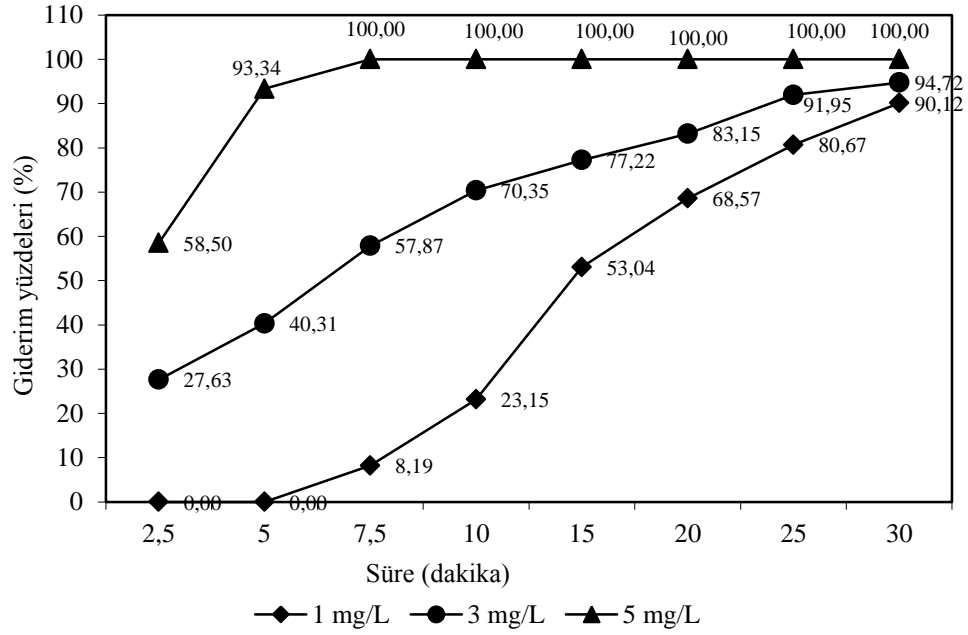


**Şekil 4.23:** UV ile UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderimlerinin karşılaştırılması. Çalışmanın son aşamasında ise UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri denenerek proses üzerinde değişen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinin etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21'de ifade edilmiştir.

**Çizelge 4.21:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde(1-3-5 mg/L) ve farklı sürelerde PRC giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

Süre (dakika)	UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimlerinde PRC giderim verimleri(%)		
	UV+ 1 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+ 3 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV+ 5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2,5	0,00	27,63	58,50
5	0,00	40,31	93,34
7,5	8,19	57,87	100,00
10	23,15	70,35	100,00
15	53,04	77,22	100,00
20	68,57	83,15	100,00
25	80,67	91,95	100,00
30	90,12	94,72	100,00

Şekil 4.24'dede görüleceği üzere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi arttıkça PRC giderim verimi de doğru orantılı olarak artmıştır ve %100'lük PRC giderimi ancak 5 mg/L'lik H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde ve 7,5 dakikalık proses sonunda elde edilmiştir.



**Şekil 4.24:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5 mg/L) ve farklı sürelerde UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

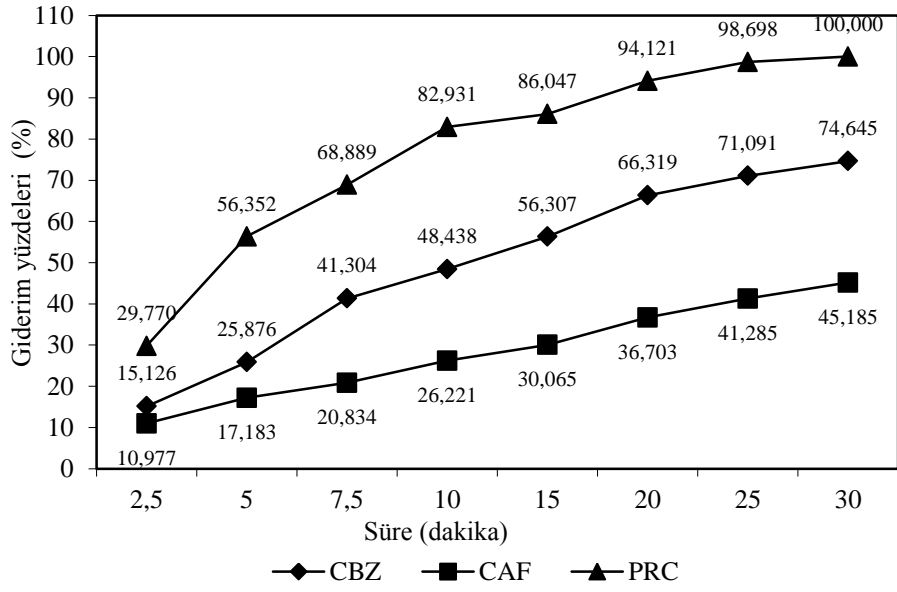
#### 4.10 CBZ, CAF ve PRC Kalıntılarının Gideriminde UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Proseslerinin Karşılaştırılması

Tek başına UV reaktörünün kullanıldığı processte, giderimlerini araştırdığımız üç ilaç kalıntısı için elde edilen sonuçlar Şekil 4.25'da bir arada değerlendirilmiştir. Genel

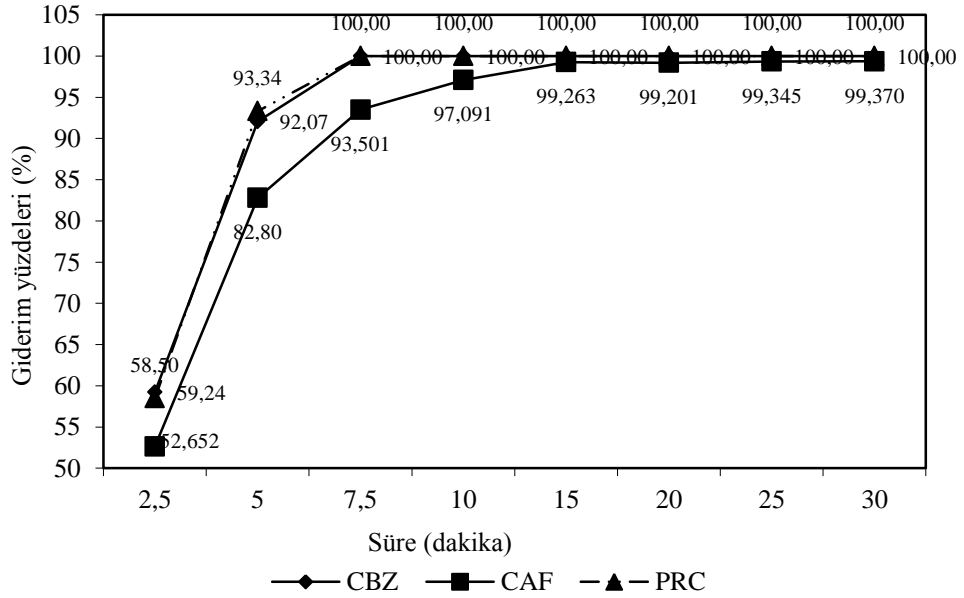
olarak UV'nin tek başına kullanımı sadece PRC kalıntılarında %100 giderim sağlasa da, bununla ancak 30 dakikalık proses süresi sonunda gerçekleştiği görülmüştür. Sırasıyla CBZ için 30 dakikalık proses sonunda %74, CAF kalıntıları için ise %45'lik giderim söz konusudur. Bu sonuçlar itibariyle tek başına UV kullanımının, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesine göre çok düşük giderim sağlayabildiği, yüksek giderim verimleri için daha uzun reaksiyon sürelerinin gerektiği görülmüştür. Bu şekilde tasarlanacak reaktörler ise kullanım açısından ekonomik olmayacaktır.

UV ışığı ile gerçekleştirilen ileri oksidasyon proseslerinin en önemli dezavantajlarından biri ise UV lambasını kullanımında yüksek derecede elektrik enerjisi gereksinimi olup, bu durum işletme masraflarının artmasına neden olur. Bu nedenden dolayı hem reaksiyon süresinin kısaltılması hem de verimin artırılması için diğer reaksiyon koşullarının (pH, kimyasal madde seçimi ve derişim, kirletici madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir (Çatalkaya vd., 2004). Bu nedenle de bu çalışmada tek başına UV reaktörünün kullanımına ek olarak UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi denenerek, daha kısa zaman da daha yüksek giderim verimlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır.

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile yapılan giderim çalışmalarının sonuçları ise Şekil 4.26'de ifade edilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere sonuçlar UV prosesi ile paralellik göstermektedir. En düşük giderim her iki proseste de CAF'da gözlenmiştir. Ancak CAF kalıntıları için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde her ne kadar diğer ilaçlara oranla düşük giderim elde edilse de 15. dakikadan itibaren %99 giderim söz konusudur. Bu giderim oranı UV prosesi ile kıyaslandığında oldukça yüksektir. Carbamazepine ve PRC ilaç kalıntılarında ise UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile 7,5. dakikadan itibaren %100 giderim elde edilmiştir. Bu sonuçlar itibariyle UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin ilaç kalıntılarının gideriminde diğer denenen proseslere çok daha kısa zamanda ve yüksek giderim verimleri sağlamışlardır.



**Şekil 4.25:** CBZ, CAF ve PRC için UV prosesi ile giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.



**Şekil 4.26:** CBZ, CAF ve PRC için UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mg/L) prosesi ile giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

Benitez vd. (2011), yaptıkları bir çalışmada; bazı seçilmiş ilaçların çeşitli kimyasal arıtım metotları ile bozunmalarını araştırılmıştır. Söz konusu ilaçların bozunmaları tek başına UV, ozon, Fenton, Fenton benzeri sistem, Foto-Fenton ve UV ile ozonun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe(II), Fe(III) ile kombinasyonlarıyla çalışılmıştır. Her bir prosesi ayrı ayrı denemiş ve giderim değerlendirmiştir. Çalışmanın sonucuna göre; ikinci bir

oksidant varlığında oksidasyon oranının arttığını ortaya konulmaktadır. Bu çalışmada da UV'e ek olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanımı, çalışılan tüm ilaçlarda giderim verimini arttırdığından söz konusu çalışmayla örtüşmektedir.

#### **4.11 CBZ, CAF ve PRC İçin Ozonlama, UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri ile Kinetik Çalışması**

Çalışmanın bu kısmında ozonlama, UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile giderim çalışmaları sonrasında belirlenen optimum koşullar da her bir ilaç için kinetik çalışması yapılarak reaksiyonların hız sabitleri belirlenmesi amaçlanmıştır.

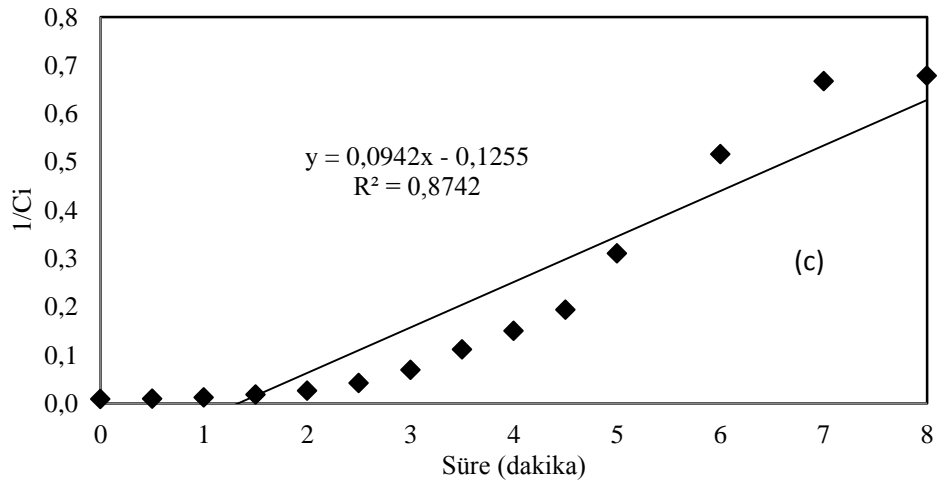
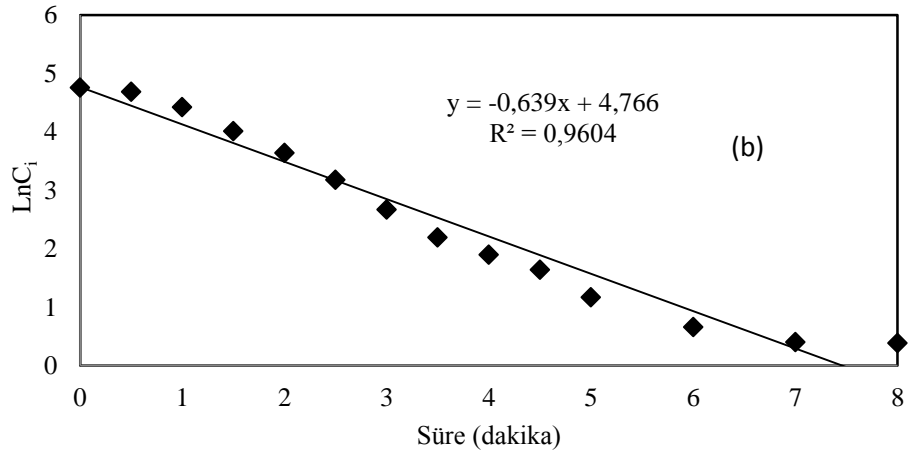
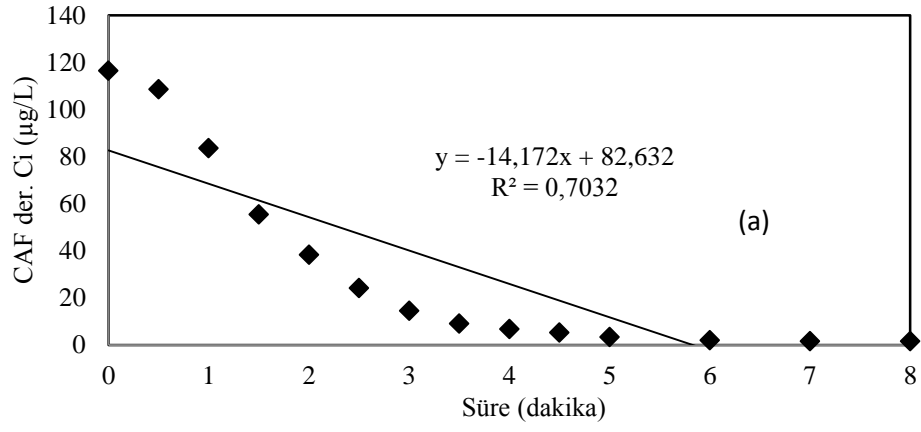
Reaksiyonlar sıfırcı, birinci ve ikinci derece olmak üzere üç düzeyde gerçekleşebilmektedir. Doğadaki değişimlerin, özellikle fiziksel değişimlerin çoğu sabit düzeyde gerçekleşmektedir. Birim zamandaki değişim miktarı hep aynıdır. Bu durum matematiksel olarak sıfırcı dereceden reaksiyon eşitliği şeklinde ifade edilir. Bir bileşende zamanla meydana gelen artma veya azalma, o bileşenin ortamda bulunduğu miktarla doğru orantılı ise birinci dereceden reaksiyon olarak ifade edilir. Bir bileşende zamana bağlı olarak meydana gelen değişimin, o bileşenin ortamdaki miktarının karesiyle doğru orantılı olduğu reaksiyonlar ise ikinci dereceden reaksiyonlar olarak tanımlanır (Metcalf, 2003).

Ozonlama çalışmasında; CBZ için belirlenen 0,463 mg/L optimum ozon derişiminde, CAF için belirlenen 3,2 mg/L ozon derişiminde ve PRC için belirlenen 0,463 mg/L ozon derişiminde kinetik çalışmaları yapılmıştır. UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yapılan çalışmalarda ise önce tek başına UV, daha sonra da 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile kinetik çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre reaksiyon düzeyleri ve hız sabitleri her bir proses ve her bir ilaç için ayrı ayrı belirlenmiş, Çizelge 22'de ifade edilmiştir.

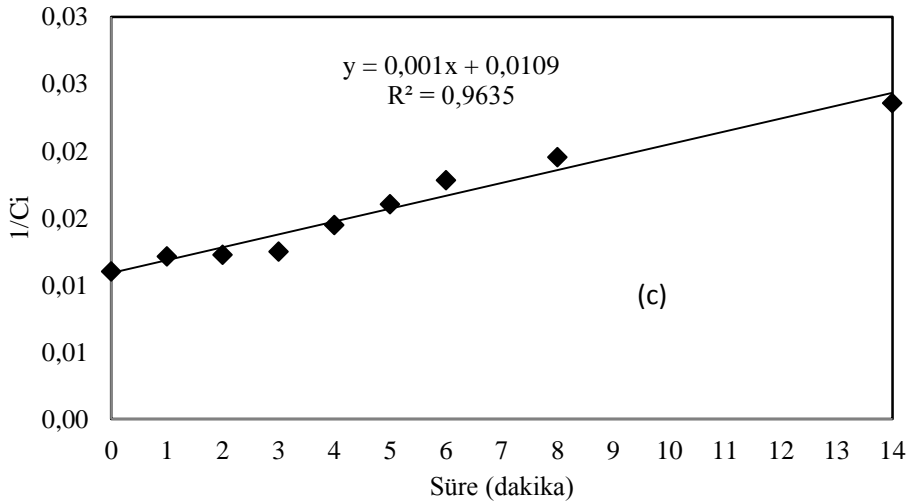
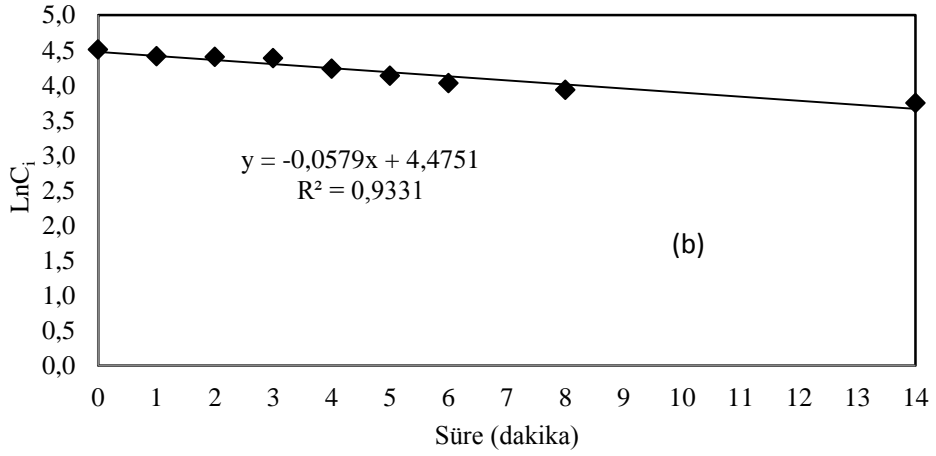
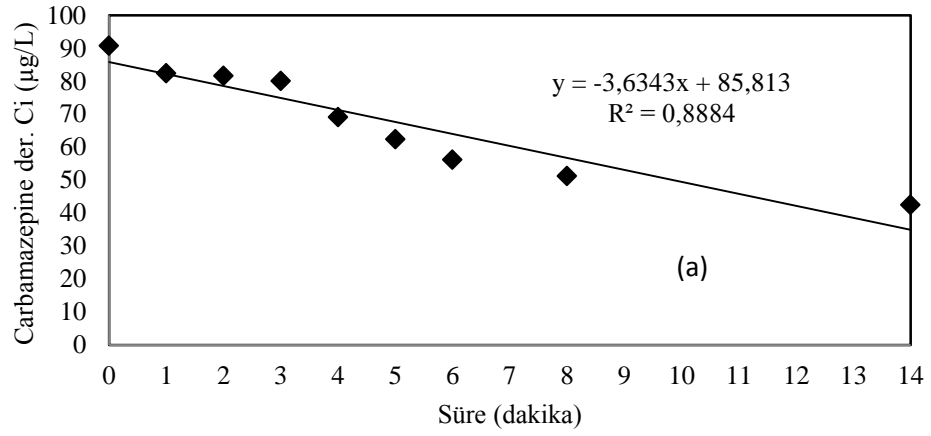
Yapılan kinetik çalışmalarına örnek olarak CAF'ın UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile gideriminde yapılan kinetik çalışmasından elde edilen sıfırcı, birinci ve ikinci dereceden grafikler Şekil 4.27'de; CBZ için ozonlama ile giderimde elde edilen grafikler ise Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Çalışmalar sonucunda ozonlama prosesi ile giderimde her üç ilaç kalıntısı da ikinci dereceden reaksiyon düzeyine sahiptir. UV prosesi ile giderimde ise CBZ ve CAF ikinci derece, PRC ise 1.derece reaksiyon düzeyindedir. UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise CBZ ve CAF birinci dereceden reaksiyonlar gerçekleştirmişlerdir.

**Çizelge 4.22:** CBZ, CAF ve PRC için ozonlama, UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile yapılan kinetik çalışması sonuçları.

İlaçlar		Sabitler	Ozonlama	UV	UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
CBZ	0.	k <sub>0</sub> (µg/L.dk)	3,6346	1,8687	32,586
		R <sup>2</sup>	0,8884	0,8882	0,8829
	1.	k <sub>1</sub> (1/dk)	0,0579	0,0459	1,0708
		R <sup>2</sup>	0,9331	0,9736	0,9736
	2.	k <sub>2</sub> (L/µg.dk)	0,001	0,0013	0,0999
		R <sup>2</sup>	0,9635	0,9961	0,6917
CAF	0.	k <sub>0</sub> (µg/L.dk)	34,246	1,5893	14,172
		R <sup>2</sup>	0,7992	0,9327	0,7032
	1.	k <sub>1</sub> (1/dk)	1,1189	0,0187	0,639
		R <sup>2</sup>	0,9545	0,9699	0,9604
	2.	k <sub>2</sub> (L/µg.dk)	1,0964	0,0002	0,0942
		R <sup>2</sup>	0,4037	0,9905	0,8742
PRC	0.	k <sub>0</sub> (µg/L.dk)	2,1347	0,9983	
		R <sup>2</sup>	0,4012	0,7728	
	1.	k <sub>1</sub> (1/dk)	0,1236	0,1596	
		R <sup>2</sup>	0,5674	0,9677	
	2.	k <sub>2</sub> (L/µg.dk)	0,0086	0,081	
		R <sup>2</sup>	0,7232	0,6253	



**Şekil 4.27:** CAF için UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi kinetik çalışmaları (a) sıfır, (b) birinci ve (c) ikinci dereceden reaksiyon kinetikleri.



**Şekil 4.28:** CBZ için ozonlam prosesi kinetik çalışmaları (a) sıfır, (b) birinci ve (c) ikinci dereceden reaksiyon kinetikleri.

#### 4.12 US ve US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri ile CBZ Giderimi

Çalışmamızın bu aşamasında Fenton, ozonlama, UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinden sonra CBZ, CAF, 1,7-Dimethylxanthine ve PRC ilaçlarının ultrases (US) ve ultrases-hidrojen peroksit (US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesleri ile artılabilirlikleri ve bu prosesler için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Yine tüm çalışmalarda giriş ve çıkış derişimleri her bir deneme için ayrı ayrı LC-MS/MS cihazında ölçülmüştür. Reaksiyon için 60 dakikalık süre belirlenmiştir. Daha önceden yapılan literatür çalışmasında 30, 120 ve 240 dakika gibi farklı reaksiyon sürelerinin denendiği tespit edilmiştir. Yapılan çoğu çalışmada sürenin, asidik koşulların ve çözünmüş hava varlığının giderim verimini ve biyolojik parçalanabilirliği etkileyen önemli işletme koşulları olduğu belirlenmiştir (Méndez-Arriaga vd., 2008; Isariebel vd., 2009; Naddeo, 2009; Tran vd., 2013).

US ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yapılan çalışmaların tamamında herhangi pH ayarlaması yapılmamış, ancak proses öncesi ve sonrası tüm numunelerde pH değerleri ölçülmüştür. Ölçülen pH değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

İlk olarak tüm ilaç kalıntıları için tek başına US kullanılarak giderimleri değerlendirilmiştir. Her ilaç için ayrı ayrı yapılan çalışmada 60 dakikalık işlem sürelerince 2,5-5-7,5-10-15-20-25-30-45 ve 60 dakikalarda çıkış numuneleri alınarak bu sürelerdeki giderim verimleri değerlendirilmiştir. Her üç ilaç için elde edilen sonuçlar yalnızca US'in kullanımı ile ilaç kalıntılarının giderilemediği göstermiştir. CBZ için % 2-3 oranında giderim söz konusu iken CAF ve PRC ilaç kalıntıları için giderim gerçekleşmemiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında her bir ilaç için ayrı ayrı denenmek üzere, farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerini (1-3-5 ve 7 mg/L) sağlayacak şekilde ilaç çözeltileri içine hesaplanan miktarlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltilisinden ilave edilmiştir.

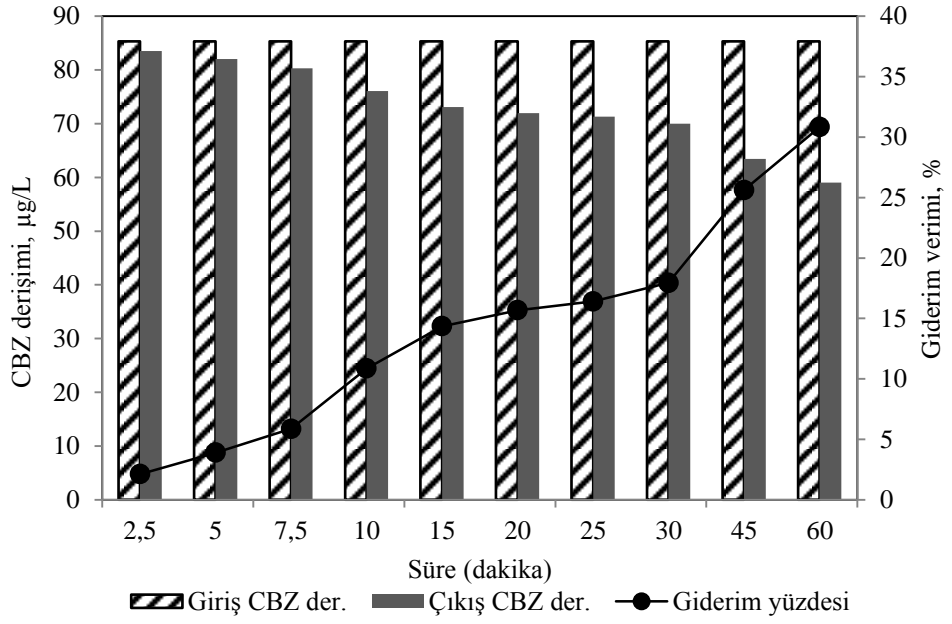
İlk olarak CBZ ilaç kalıntılarının giderimi için çalışılmıştır ve edilen sonuçlar Çizelge 4.23'de ifade edilmiştir.

**Çizelge 4.23:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderim sonuçları (Başlangıç CBZ derişimi=85,34 µg/L).

Süre (dk)	US+1 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		US+3 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		US+5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		US+7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Çıkış CBZ der. (µg/L)	Giderim %	Çıkış CBZ der. (µg/L)	Giderim %	Çıkış CBZ der. (µg/L)	Giderim %	Çıkış CBZ der. (µg/L)	Giderim %
2,5	83,53	2,12	83,98	1,60	77,70	8,96	74,58	12,61
5	82,02	3,89	80,44	5,74	75,69	11,30	74,75	12,41
7,5	80,33	5,87	79,35	7,02	73,88	13,43	73,38	14,01
10	76,08	10,85	76,79	10,02	73,89	13,41	70,79	17,04
15	73,01	14,35	70,45	17,45	68,42	19,83	68,51	19,72
20	71,96	15,68	68,70	19,49	62,56	26,65	65,33	23,45
25	71,34	16,41	69,00	19,15	58,39	31,58	60,03	29,66
30	70,03	17,95	68,86	19,31	59,29	30,53	58,21	31,79
45	63,47	25,63	63,53	25,55	59,76	29,98	57,80	32,27
60	59,03	30,82	58,92	30,96	58,74	31,17	56,81	33,43

US ile birlikte 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile çalışılan ilk denemede tek başına US 'in kullanıldığı çalışmaya göre daha iyi giderimler elde edilmiştir (Şekil 4.29). Çünkü tek başına US kullanımının CBZ gideriminde yeterli olmadığı görülmüştür. Ancak CBZ kalıntılarının gideriminin için US ve 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde, 60 dakikalık sürenin sonunda bile %30 giderim veriminin üzerine çıkılamadığı görülmüştür. Bu sonuç 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in UV reaktörü ile birlikte kullanıldığı çalışmaya göre çok düşüktür. Çünkü UV reaktörünün 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte kullanıldığı çalışmada sırasıyla 2,5 ve 30 dakikalık reaksiyon süreleri sonunda %43 ve %99 giderim sağlandığı gözlemlenmiştir.

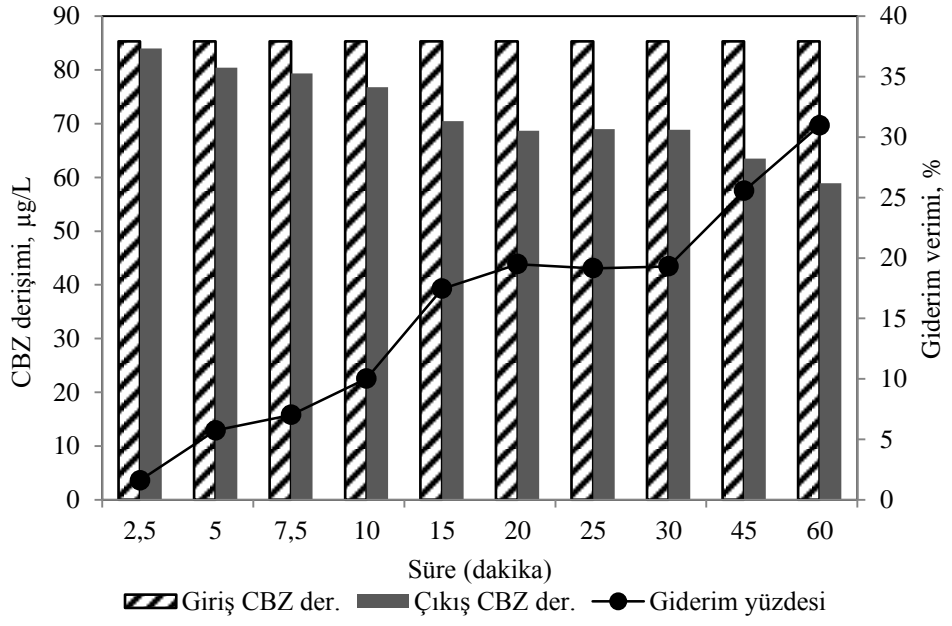
US ile birlikte denenen diğer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri ve elde edilen CBZ giderim verimleri sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de görülmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışına paralel olarak giderim verimleri de kısmen artmıştır. Ancak en yüksek 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve US'in birlikte kullanıldığı reaktörde bile 60 dakikalık reaksiyon süresinin sonunda %33 giderimin üzerine çıkılamamıştır. Bu giderim verimleri CBZ için daha önceden çalışılan Fenton, ozon, UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerine göre çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. 1-3-5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinin US ile birlikte kullanıldığı CBZ giderim çalışmalarında elde edilen giderim verimleri Şekil 4.33'de bir arada görülmektedir. Tüm bu sonuçlara bağlı olarak herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirilen US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin CBZ için yeterli bir artırım sağlayamadığı ortaya konulmuştur.



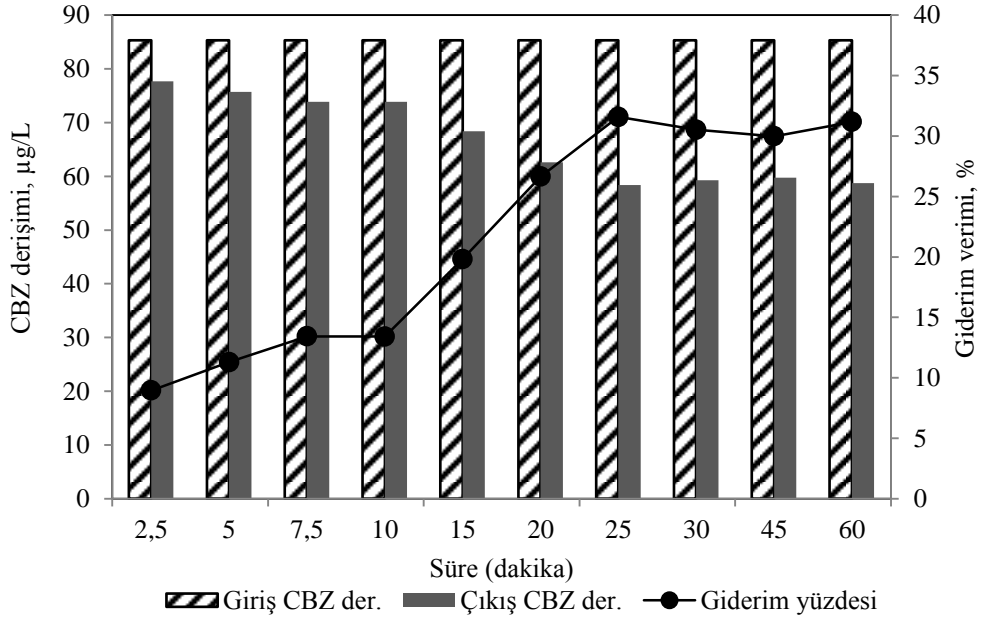
**Şekil 4.29:** US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

CBZ'nin sonokimyasal olarak bozunabilirliğini incelediği bir çalışmada, elektriksel güç, arıtma süresi, pH ve giriş CBZ derişimi gibi birçok faktörün giderim üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda CBZ'nin en yüksek bozunması %90 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç; 120 dakikada, 40 W elektriksel güç ve giriş pH değeri 10 olduğunda elde edilmiştir. Arıtma süresi ve elektriksel gücün CBZ'nin bozunmasını etkileyen en önemli parametreler olduğu belirlenmiştir (Tran vd., 2013).

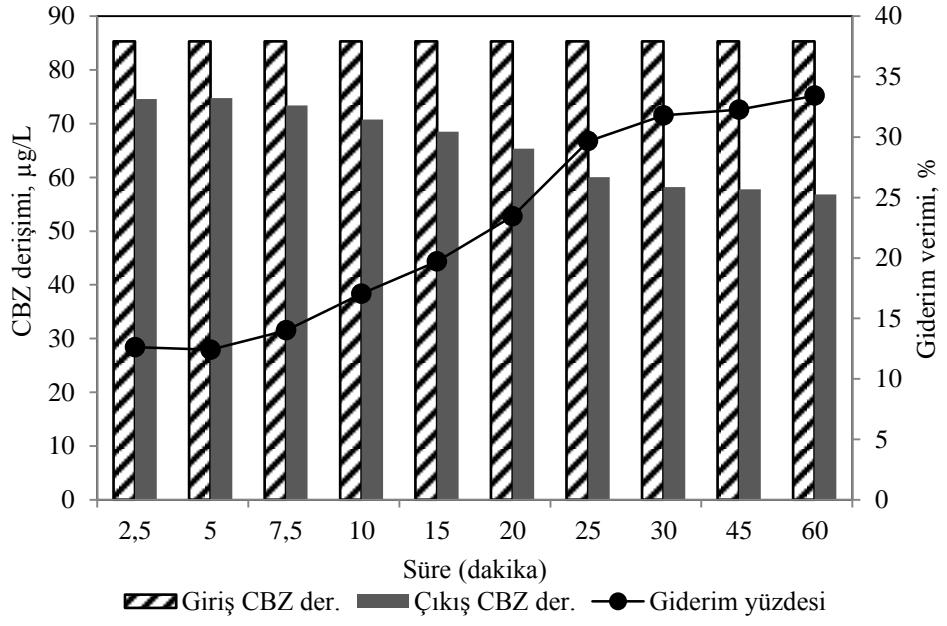
Bu konuda yapılmış diğer bir çalışmada ise; kentsel bir atıksu arıtma tesisinin çıkış suyunda Diclofenac, Amoxicillin ve CBZ ilaçlarının tek başına ve üçünün bir arada olması durumunda giderimleri incelemiştir. Çalışma koşulları olarak; güç yoğunluğu (25-100 W/L), giriş substrat derişimini (2,5-100 mg/L), çözeltinin giriş pH'sı (3-11) ve çözünmüş hava varlığı gibi birçok işletme koşullarını incelemiştir. Çalışma sonucunda söz konusu üç ilacın bozunmasının güç yoğunluğunun, asidik koşulların ve çözünmüş hava miktarının artmasıyla paralel olarak arttığını tespit etmişlerdir (Naddeo vd., 2009).



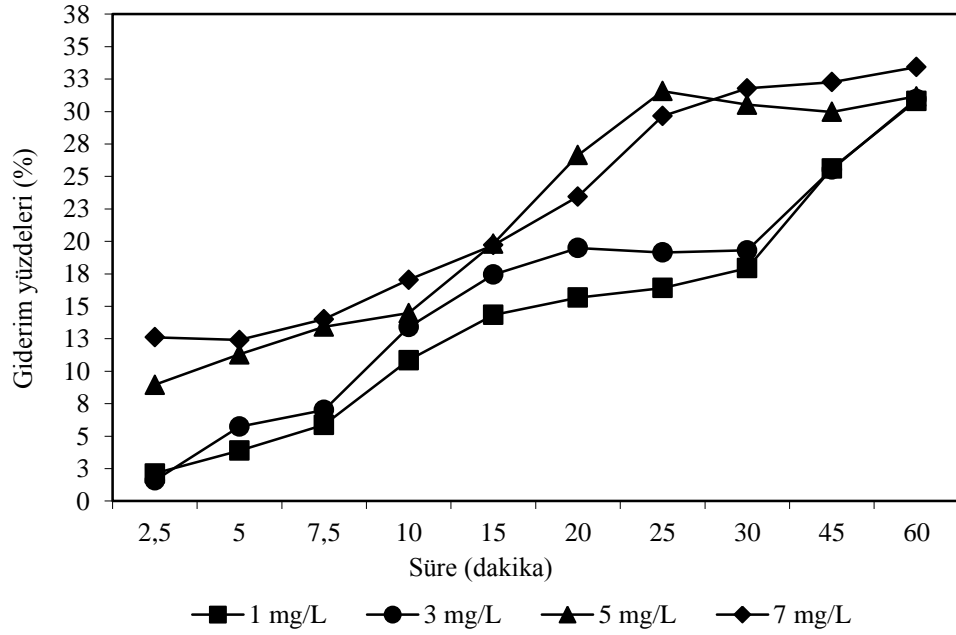
Şekil 4.30: US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (3 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Şekil 4.31: US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Şekil 4.32: US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CBZ giderim verimleri (7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Şekil 4.33: Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CBZ giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

#### 4.13 US ve US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri ile CAF Giderimi

Tek başına US'in kullanıldığı çalışmada diğer ilaçlarda olduğu gibi CAF kalıntılarının gideriminde de sonuç alınmamıştır. US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çalışmalarında ise CBZ'de olduğu gibi yapılan hesaplamalara uygun olarak 1, 3, 5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

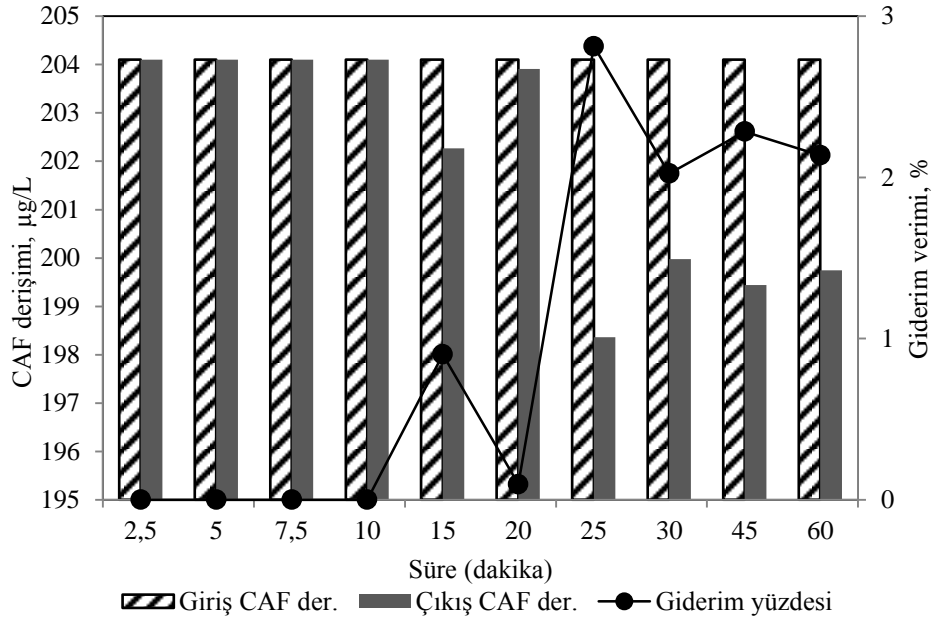
derişimlerini sağlayacak şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisinden ilave edilmiştir. Yine tüm çalışma koşulları aynı tutulmuş ve herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Çizelge 4.24’de ifade edilmiştir.

**Çizelge 4.24:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderim sonuçları (Başlangıç CAF derişimi=204,11 µg/L).

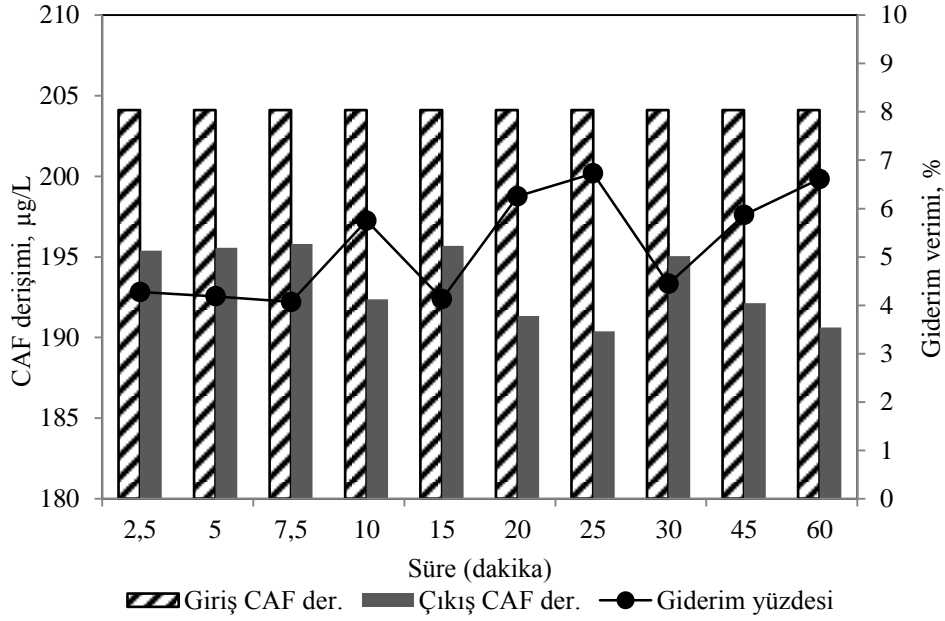
Süre (dk)	US+3 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		US+5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		US+7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Çıkış CAF der. (µg/L)	Giderim %	Çıkış CAF der. (µg/L)	Giderim %	Çıkış CAF der. (µg/L)	Giderim %
2,5	204,11	0	194,38	4,27	195,75	4,10
5	204,11	0	200,06	4,18	197,33	4,79
7,5	204,11	0	197,80	4,07	194,81	4,55
10	204,11	0	192,37	5,75	188,60	7,60
15	202,27	0,90	195,68	4,13	186,85	8,46
20	203,91	0,10	191,34	6,25	188,14	8,56
25	198,36	2,81	190,38	6,73	179,75	11,93
30	199,97	2,02	195,04	4,44	170,01	16,70
45	199,44	2,28	192,13	5,86	161,46	20,89
60	199,74	2,14	190,61	6,61	151,52	25,76

Çizelge 4.24’de 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çalışmasının sonuçlarına yer verilmemiştir. Çünkü tek başına US uygulamasında olduğu gibi bu çalışmada da CAF giderim verimi % 0 oranında olduğu görülmüştür. 3mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise 10. dakikanın sonuna kadar herhangi bir giderim gözlenmemiş, 60 dakikanın sonunda ise maksimum % 2 oranın da CAF giderimi sağlanmıştır (Şekil 4.34).

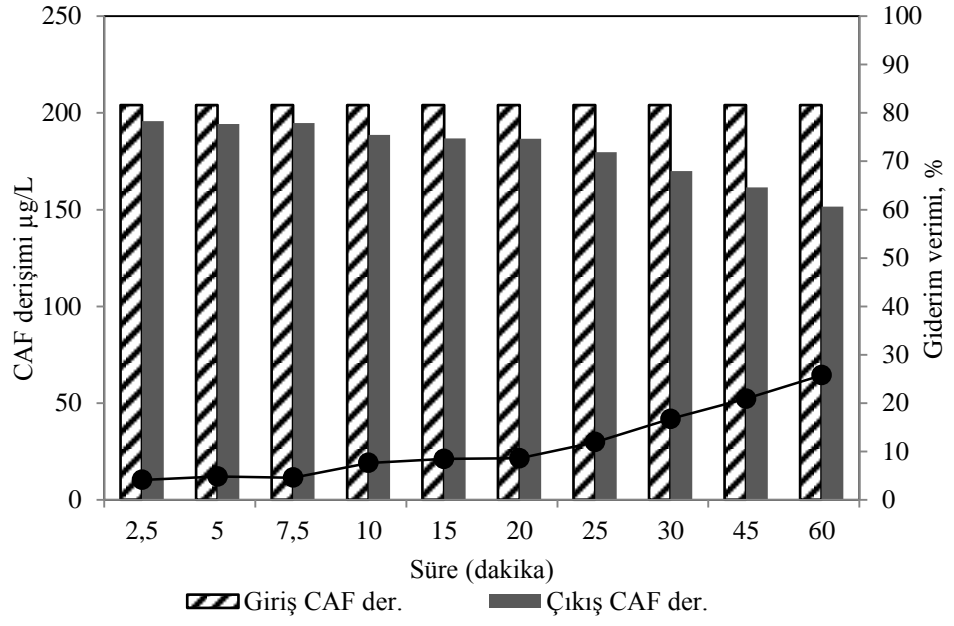
5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışına paralel olarak CAF gideriminde bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37). Ancak bu oran en fazla 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 60 dakikanın sonunda % 25,76’dır. CAF giderimi için diğer giderim prosesleri ile US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri karşılaştırıldığında en düşük giderim sağlayan proses olduğu söylenebilmektedir.



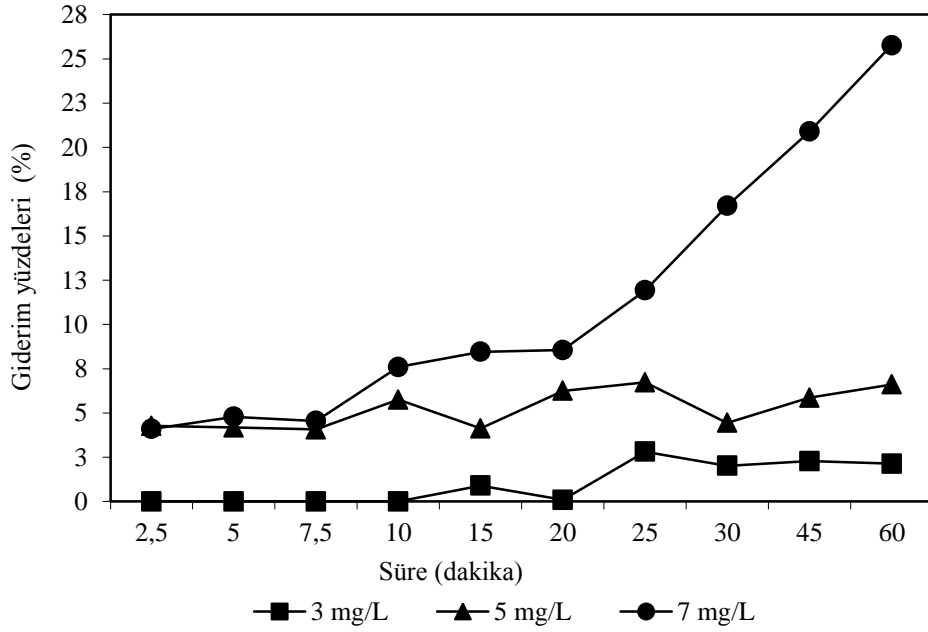
Şekil 4.34: US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (3 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Şekil 4.35: US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Şekil 4.36: US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde CAF giderim verimleri (7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



Şekil 4.37: Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde (3-5-7 mg/L) US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile CAF giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

#### 4.14 US ve US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri ile PRC Giderimi

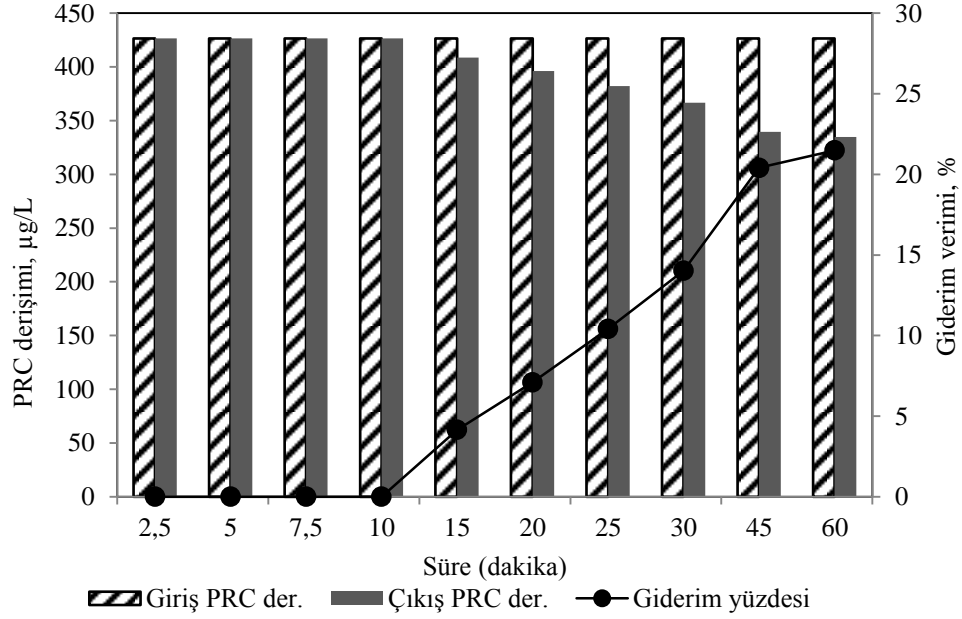
PRC kalıntılarının giderim çalışmalarında da ilk olarak tek başına US kullanılmış ve diğer ilaç kalıntılarında olduğu giderim gözlenmemiştir. US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çalışmalarında ise yine US ile birlikte, yapılan hesaplamalara uygun olarak 1-3-5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerini sağlayacak şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stok çözeltisinden ilave edilmiştir. Yine tüm çalışma koşulları aynı tutulmuş ve herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Çalışmanın ilk aşamasında 1 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi denenmiş ancak CAF kalıntılarının gideriminde olduğu gibi %0 giderim gerçekleşmiştir. Bu nedenle bu çalışma ile ilgili sonuçlara Çizelge 4.25’de yer verilmemiştir. 3mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise 10. dakikanın sonuna kadar herhangi bir giderim gözlenmemiş, 60 dakikanın sonunda ise maksimum %24,49 oranında PRC giderimi sağlanmıştır (Şekil 4.38). Bu oran aynı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde, 60 dakikanın sonundaki CAF giderimine (%2) göre yüksek, CBZ giderimine (%30) göre düşüktür. Denediğimiz diğer giderim prosesleri ile kıyaslandığında ise; US ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri pH ayarlaması yapılmadan ilaç kalıntılarının giderimde yüksek giderimler sağlamamıştır.

**Çizelge 4.25:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderim sonuçları (Başlangıç PRC derişimi=426 µg/L).

Süre (dk)	US+3 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		US+5 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		US+7 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Çıkış PRC der. (µg/L)	Giderim %	Çıkış PRC der. (µg/L)	Giderim %	Çıkış PRC der. (µg/L)	Giderim %
2,5	426,52	0,00	341,87	19,85	325,39	23,71
5	426,52	0,00	349,61	18,03	329,22	22,81
7,5	426,52	0,00	351,67	17,55	340,89	20,08
10	426,52	0,00	349,46	18,07	327,03	23,32
15	408,83	4,15	350,77	17,76	328,01	23,10
20	396,22	7,10	349,28	18,11	331,00	22,40
25	382,07	10,42	341,32	19,97	327,53	23,21
30	366,73	14,02	334,13	21,66	325,29	23,73
45	339,48	20,41	332,32	22,09	317,67	25,52
60	334,87	21,49	323,60	24,13	294,38	30,98

Isariebel vd. (2009), yaptıkları bir çalışmada; PRC’nin sonokimyasal olarak parçalanmasında 25 mg/L ilacın, 574 kHz ve 32 W’lık sesde 240 dakikalık süre sonunda maksimum giderimini elde etmişlerdir. Söz konusu çalışmada hem 240 dakikalık süre, hem de 574 kHz ses dalgası, bu çalışma ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek değerlerdir. Bu nedenle de daha yüksek giderimler elde edilmiştir.

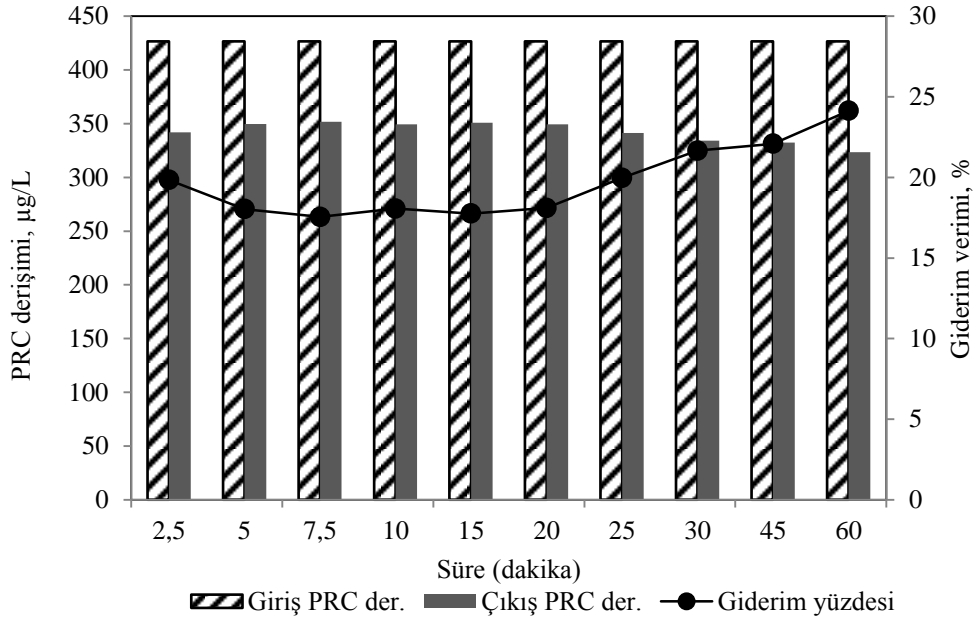
Doğal ve içme suları içerisinde en sık karşılaşılan PRC'nin sonokimyasal yöntemle arıtımı üzerine yapılan diğer bir çalışmada ise; ultrasonik güç (20-60 W), giriş PRC derişimi (33-1323  $\mu\text{mol/L}$ ) ve pH (3-12) gibi çalışma koşullarını araştırmışlardır. Yüksek ultrasonik güç ve düşük ya da doğal asidik pH ideal koşullar olarak belirlenmiştir (Villaroel vd., 2014).



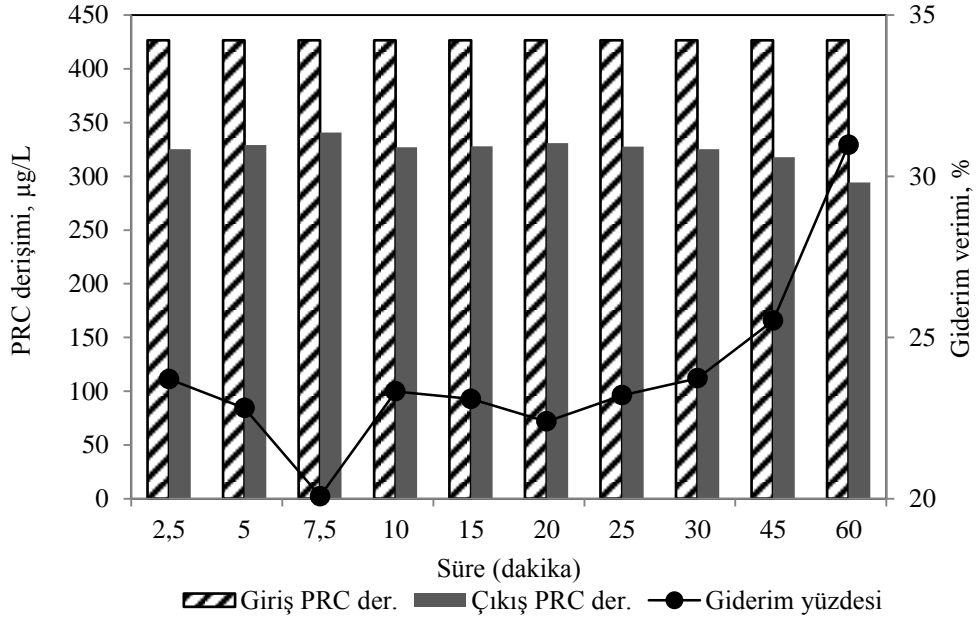
**Şekil 4.38** US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (3 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışına paralel olarak PRC gideriminde bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 4.39, Şekil 4.40). Ancak bu artış en fazla 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 60 dakikanın sonunda %30,98 PRC giderimidir. Bu oranın diğer giderim prosesleri düşünüldüğünde oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.

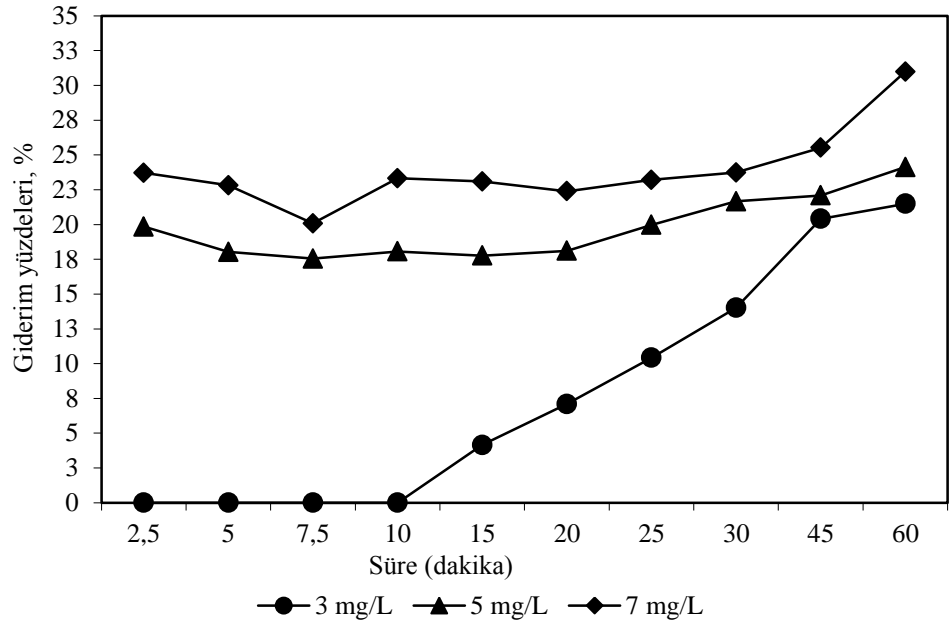
PRC kalıntıları için çalışılan 3-5 ve 7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için elde edilen PRC giderim verimleri Şekil 4.41'de bir arada değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.39:** US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



**Şekil 4.40:** US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile farklı sürelerde PRC giderim verimleri (7 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



**Şekil 4.41:** Farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde (3-5-7 mg/L) US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile PRC giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada CBZ, CAF, 1,7 Dimethylxanthine ve PRC ilaç kalıntılarının Fenton, tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozonlama, UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, US ve US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi ileri oksidasyon prosesleri ile giderimi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda her bir proseste, her bir ilaç için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi ve ozonlama, UV, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde belirlenen optimum koşullarda kinetik çalışmasının yapılması amaçlanmıştır. Yapılan tüm çalışmalarda ilaçlar çeşme suyunda çözülmüş ve giderim verimlerinin tespiti için tüm giriş ve çıkış ilaç derişimlerinin ölçümü LC-MS/MS cihazında yapılmıştır. Her bir ilaç için tüm prosesler ayrı ayrı uygulanmış ve giderim verimleri hesaplanmıştır.

İlk olarak ilaçların gideriminin de Fenton prosesi denenmiş ve optimum Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre CBZ için; sabit 10 mg/l Fe<sup>2+</sup> derişiminde denenilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerine göre 0,5 ve 0,6 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde %100'e yakın giderim verimi elde edilmiştir. Buna bağlı olarak 0,6 mg/l'de sabit tutulan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde denenilen Fe<sup>2+</sup> dozlarında ise 1,0 mg/l Fe<sup>2+</sup> derişiminde %99 giderim sağlanmıştır. CBZ için optimum koşullar; pH<3,5'da Fe<sup>2+</sup>= 1 mg/l ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 0,6 mg/l olarak tespit edilmiştir.

CBZ'nin Fenton prosesi ile giderim çalışmasında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,6 mg/l'de sabit tutulup Fe<sup>2+</sup> derişimi belirlenirken denenilen 0-2-4-6-8 ve 10 mg/l Fe<sup>2+</sup> derişimlerinde 0 mg/l'de bile çok yüksek giderim elde edilmesine bağlı olarak ortama Fe<sup>2+</sup> ilave edilmeden sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile pH<3,5 koşulunda 1 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında %99 CBZ giderimi elde edilmiştir.

İkinci olarak CAF ilacı çalışılmıştır. Ancak CBZ' de sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yapılan çalışmanın sonuçlarına bağlı olarak CAF için öncelikle Fe<sup>2+</sup> eklenmeden sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile çalışılmıştır. pH<3,5 ve pH=7,5-8 koşullarında yapılan iki denemede 0-0,2-0,4-0,6-0,8 ve 1 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında çalışılmıştır. pH<3,5 koşullarında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışına bağlı olarak CAF giderim verimi de artmış ancak 1 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında bile 30 dakikanın sonunda %70-80 oranında giderim sağlanabilmiştir. pH

ayarlaması yapılmadan musluk suyunun kendi doğal pH (pH=7,5-8) değerinde ise en fazla %2 oranında CAF giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlardan hareketle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in kullanıldığı proseslerde düşük pH değerinin giderim verimini önemli ölçüde etkilediği ortaya çıkmıştır.

CAF ile yapılan Fenton çalışmalarında ise yine 30 dakikalık proses sürelerinde çalışılmıştır. pH<3,5 koşulunda sabit 10 mg/l Fe<sup>2+</sup> varlığında denenen farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde 7,5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve üstünde %96-%99 oranında CAF giderimi elde edilmiştir. Optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi olarak belirlenen 7,5 mg/l sabit tutularak denenen Fe<sup>2+</sup> dozlarında ise 4 mg/l Fe<sup>2+</sup> %98 giderim verimi ile optimum doz olarak belirlenmiştir. Özetle CAF'ın Fenton prosesi ile giderimde oda sıcaklığında, pH<3,5 koşulunda optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> derişimleri 7,5 ve 4 mg/l olarak tespit edilmiştir.

PRC ile yapılan Fenton çalışmalarında da yine aynı koşullarda çalışılmıştır. 10 mg/l sabit Fe<sup>2+</sup> derişiminde denenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında %100 PRC giderimi elde edilmiştir. Daha sonra 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sabit tutularak denenen Fe<sup>2+</sup> derişimlerinde ise 8 mg/l Fe<sup>2+</sup> ile %98 oranında PRC giderimi elde edilmiştir. Özetle Fenton prosesi ile PRC giderimde pH<3,5 koşulunda optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+</sup> derişimleri sırasıyla 5 ve 8 mg/l olarak tespit edilmiştir.

Genel anlamda her üç ilaç içinde yapılan Fenton çalışmalarında artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin ilaçların giderim verimini de arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Fenton prosesinde hidroksil radikallerinin oluşumunda pH değerinin 3-3,5 civarında olmasının önemli bir parametre olduğu ortaya çıkmıştır. Daha yüksek pH değerleri radikal oluşumunu olumsuz etkilemekte ve dolayısıyla da giderim verimleri düşmektedir. Ayrıca tek başına H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in kullanıldığı uygulamada da pH ayarlamasının önemli olduğu ve pH<3,5 değerinin giderim verimini arttırdığı belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında aynı ilaçlar için ozonlama ile giderim çalışması yapılmış ve yine bu proses için optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır. 30 dakikalık proses süresi her bir ilaç için ayrı ayrı hazırlanan çözeltilere uygulanmıştır ve 0,093-0,46-3,20-3,40 4,30 mg/l'lik ozon derişimleri çalışılmıştır.

CBZ için 50 l/saat gaz akış hızında çalıştırılan ozon jeneratörü ile 0.093 mg/l ozon ile hiçbir giderim sağlanamamış ancak bir sonraki aşamada denenen 0.46 mg/l ozon derişiminde 30 dakika sonunda %100 CBZ giderimi elde edilmiştir.

CAF ve PRC için yapılan ozonlama çalışmalarında ise sırayla 3,20 ve 0,46 mg/l ozon derişimlerinde %100 giderimler elde edilmiştir. Ayrıca CAF için yapılan ozonlama çalışması sonucunda elde edilen çıkış numunelerinde CAF'ın yan ürünü olan 1,7-Dimethylxanthine içinde LC-MS/MS'de ölçüm yapılmış ancak söz konusu yan ürün giderim sonrası tespit edilememiştir.

Her üç ilaç için yapılan çalışmada % 100 giderim için en yüksek ozon derişimine ihtiyaç duyan ilaç kalıntısı CAF olmuştur.

Ozonlama çalışmaların ikinci kısmında her bir ilaç kalıntısı için belirlenen optimum ozon derişimlerinde kinetik çalışması yapılmış ve reaksiyon hız sabitleri belirlenmiştir. Buna CBZ, ve PRC'un ozon ile göstermiş oldukları reaksiyonların ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve hız sabitlerinin sırayla 0,001 ve 0,0086 L/μg.dk olduğu tespit edilmiştir. CAF ise birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uymakta ve hız sabiti 1,1189 1/dk değerindedir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında uygulanan giderim prosesleri ise UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri olmuştur. CBZ, CAF ve PRC için yapılan çalışmalarda sonuçların diğer proseslerle bir arada değerlendirilebilmesi için yine 30 dakikalık proses süresi sağlanmıştır. Proses sırasında UV reaktöründen 2,5-5-7,5-10-15-20-25 ve 30. dakikalarda çıkış numuneleri alınmıştır. İlk olarak giderim çalışmalarında UV reaktörü tek başına kullanılmış Carbamazepine için 30 dakika sonunda %74, CAF için 30 dakikanın sonunda %45 ve sadece PRC için 30 dakikanın sonunda %100 ilaç giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre tek başına UV reaktörünün CBZ ve CAF için yeterli olmadığı görülmüştür. En yüksek giderimin PRC için gerçekleştiği izlenmiştir.

UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi ile yapılan çalışmalarda ise ilk olarak UV reaktörüne verilen ilaç çözeltileri içine 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimini sağlayacak şekilde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilerek UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin giderimlerinin kıyaslanabilmesi amaçlanmıştır. CBZ için 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 5. dakikanın sonunda %92 ve sürenin devamında 30. Dakikanın sonuna kadar %100 giderim verimi elde edilmiştir. Aynı koşullarda CAF için 7,5 dakikanın sonunda %93 ve 15. Dakikadan 30. Dakikaya kadar %100 giderim elde edilmiştir. PRC için ise 5. Dakikanın sonunda %93 ve devamında 30. Dakikanın sonuna kadar %100 giderim sağlanmıştır.

UV ve 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin sonuçları karşılaştırıldığında UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin UV prosesine göre çok daha yüksek ilaç giderimleri sağladığı görülmüştür. Bu bilgi literatürde daha önceden yapılan çalışmalarla da örtüşmektedir. Ayrıca giderim oranlarına bakıldığında UV prosesi ile UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin sonuçları da paralellik göstermektedir. UV prosesinde en fazla giderim sağlandığı PRC, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi de en kısa zamanda en yüksek giderimin sağlandığı ilaç olmuştur.

UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ikinci aşamada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin değişiminin giderim verimi üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimleri denenmiştir. 1-3-5 ve 7 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinin sağlandığı UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde her üç ilaç kalıntısının gideriminde de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışına bağlı olarak giderim verimlerinde artış gözlenmiştir.

Genel olarak ilaç kalıntılarının UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile giderimde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in varlığının giderim verimi üzerinde olumlu etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi arttıkça daha kısa sürede daha yüksek giderimler elde edilmiştir. İlaçlardan aynı koşullarda farklı giderim yüzdeleri elde edilmesi ise her birinin farklı kimyasal yapılara sahip olmasından kaynaklanabilmektedir.

Ozonlama çalışmasında olduğu gibi yine belirlenen optimum koşullarda UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile ilaç kalıntılarının gideriminde de kinetik çalışması yapılmıştır. Buna göre UV prosesinde CBZ ve CAF ikinci derece reaksiyon kinetiğine uymaktadır ve reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0,0013 ve 0,0002 L/μg.dk'dır. PRC ise birinci derece reaksiyon kinetiğine uymakta ve hız sabiti 0,1596 1/dk'dır. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise hem CBZ hem de CAF birinci dereceden reaksiyon kinetiğine uymakta ve sırasıyla hız sabitleri 1,0708 ve 0,639 1/dk'dır.

İlaç kalıntılarının gideriminde son olarak US ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri denenmiştir. Diğer giderim proseslerinde olduğu gibi hem giderim yüzdeleri hem de süre ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi gibi farklı parametrelerde optimum çalışma koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

CBZ, CAF ve PRC için ilk olarak ultrases ile giderim çalışılmıştır. Her üç ilaç için de yapılan çalışmalarda tek başına ultrases uygulanmasının 60 dakikalık reaksiyon süresi sonunda bile giderim sağlamadığı görülmüştür.

US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise ilk olarak CBZ ilacı için çalışılmıştır. 1-3-5 ve 7 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı CBZ ilaç çözeltisi aynı koşullarda ultrasonik su banyosu içine yerleştirilmiştir. Sırayla 1 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin sağlandığı US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 60 dakikanın sonunda % 30,82, 3 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde % 30,96, 5 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde %31,17, 7 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde % 33,43 CBZ giderimi sağlanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artmasına paralel olarak giderim verimleri de artmış olmuştur. Ancak daha önce denenilen prosesler de elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında %30-33 civarında ki CBZ gideriminin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

1-3-5 ve 7 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde çalışılan US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ikinci olarak CAF ilacı için uygulanmıştır. Yine aynı koşullarda çalışılmıştır ve ilaç çözeltisinde pH ayarlaması yapılmamıştır. 1mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde yapılan US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde tek başına US uygulamasında olduğu gibi 60 dakikanın sonunda bile CAF giderimi elde edilememiştir. 3-5 ve 7 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde ise sırayla %2,14, %6,61 ve %25,76 CAF giderimi elde edilmiştir. CBZ kalıntılarının gideriminde olduğu gibi CAF kalıntılarının gideriminde de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminin artışına paralel olarak giderim artmıştır. Ancak bu giderim 60 dakikalık bir reaksiyon süresinde bile daha önce denenilen proseslere göre çok düşüktür.

Son olarak ise PRC için deneyler tekrarlanmıştır. Aynı CAF kalıntılarının giderimde olduğu gibi 1 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişiminde %0 giderim olmuştur. 3-5 ve 7 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimlerinde gerçekleştirilen denemelerde ise sırayla %24,49, %24,13 ve %30,98 PRC giderimi elde edilmiştir. Bu giderim sonuçları da diğer ilaç kalıntılarında olduğu gibi oldukça düşüktür.

pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirilen US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin hiç birinde, her üç ilaç içinde yeterli giderimin olmadığı gözlenmiştir. En yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi olan 7 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yapılan giderim çalışmasında sırayla ilaç giderimleri CBZ>PRC>CAF şeklindedir. Fenton, ozonlama, UV ve UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri ile karşılaştırıldığında 60 dakika sonundaki %33'lük maksimum CBZ giderimi bile oldukça düşüktür. Dolayısıyla US ve US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinin çalışılan koşullar altında ilaç kalıntılarının giderimi için en düşük verimlerin elde edildiği prosesler olduğu söylenebilir.

Kısaca; ilaç kalıntılarının gideriminde her üç ilaç içinde 30 dakikanın sonunda alınan %100 giderimler dikkate alındığında Fenton prosesinin etkili olabildiği ortaya çıkmıştır. Ancak bu prosesin uygulamasında pH değerinin 3,5 civarında olması

giderim verimini etkileyen önemli bir parametredir. Aynı sonuç tek başına  $H_2O_2$ 'in kullanıldığı prosesde pH ayarlaması yapılmadığında giderim verimindeki düşüş olarak ta gözlenmiştir. UV ve UV/ $H_2O_2$  prosesleri ise yine her üç ilaç kalıntısı içinde etkili olmuş, ancak UV/ $H_2O_2$  prosesinin tek başına UV'nin kullanıldığı procese göre çok daha etkili olduğu görülmüştür. Bunun nedeni ise  $H_2O_2$  varlığında oluşan hidroksil radikalının artmasıdır. Ayrıca  $H_2O_2$  derişiminin artması da daha kısa sürede daha yüksek giderim sağlamaktadır. Son olarak denenen US ve US- $H_2O_2$  proseslerinin ise ilaç kalıntılarının gideriminde yeterli oranda giderim sağlamadığı görülmüştür. Özellikle tek başına US kullanımı, 60 dakikalık reaksiyon süresine rağmen hemen hemen hiç giderim sağlamamıştır. US/ $H_2O_2$  prosesinde ise  $H_2O_2$ 'in varlığı aynı UV/ $H_2O_2$ 'de olduğu gibi giderimi arttırmış ancak yine de %30'un üzerinde giderimlere ulaşamamıştır.

Bu tez çalışması sonucunda; günümüzde içme sularına kadar ulaşmış olan ve klasik arıtma yöntemleri kısmen veya hiç giderilemeyen ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile daha etkili bir şekilde giderilebileceği ortaya konmuştur. Söz konusu ileri oksidasyon yöntemleri, her ne kadar içerdikleri yüksek organik madde miktarları sebebiyle atıksu arıtma tesisleri için uygun olmasa da, içme suyu arıtımında uygulanabilir. Bu çalışma kapsamında denenen yöntemlerin, optimum koşullar sağlanarak ekonomik bir şekilde içme suyu arıtımında kullanılması mümkündür.

Söz konusu kirleticiler miktar açısından değerlendirildiğinde diğer kirleticilere oranla çok düşük derişimlerde olsa da, zor parçalanabilir olmaları ve gelecekteki olası zararlı etkilerinin bilinmemesi nedeniyle tehlike oluşturabilirler. Bu nedenle de uygun arıtma metotları ile giderilmeleri gerekmektedir. Aksi takdirde ilerleyen yıllarda insanlar ve diğer canlılar üzerinde istenmeyen sonuçlara yol açabilir.

## KAYNAKLAR

- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R. ve Vogna, D., 2003. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, *Water Research*, 37, 993-1004.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. ve Pollio, A., 2002. Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity, *Water Research*, 36, 2869-2877.
- Arredondo Valdez, H.C., García Jiménez, G., Gutiérrez Granados, S. ve Ponce de León, C., 2012. Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO<sub>2</sub> and CuO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chemosphere*, 89, 1195–1201.
- Balcıoğlu, A.I. ve Ötker, M., 2003. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Chemosphere*, 50, 85-95.
- Bandala, E.R., Martí'nez, D., Martí'nez, E. ve Dionysiou, D.D., 2004. Degradation of microcystin-LR toxin by Fenton and photo-Fenton processes, *Toxicol.*, 43 (7), 829-832.
- Barcelo, D., 2003. Emerging pollutants in water analysis, Special issue, *Trends Anal. Chem.*, 22-10.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A. ve Rodriguez, J.J., 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83 (10), 1323-1338.
- Bedner, M. ve Maccreehan, W., 2006. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine, *Environ. Sci. Technol.*, 40(2), 516-522.
- Benitez, E.J., Beltran-Heredia, J., Acero, R.L. ve Gonzalez, T., 1996. Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: Ozone/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV radiation, *Water Research*, 30, 1597-1604.
- Benitez, F. J., Acero, J.L., Real, F.R., Roldan, G. ve Casas, F., 2011. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1149-1156.
- Bidga, R.J. 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (12), 62-66.
- Bolton, J. R., 2001. *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc. Edmonton, Canada, p.40.
- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D. ve Buser, H.R., 2003. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science and Technology*, 37, 691–700.
- Burbano, A.A., Dionysiou, D.D. ve Suidan, M.T., 2008. Effect of oxidant-to-substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Research*, 42 (12), 3225-3239.

- Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.P. ve Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•-) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref., Data* 17, 513–886.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M. ve Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant., *Water Research*, 2918–2926.
- Clara, M., Strenn, B. ve Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research*, 38 (4), 947– 954.
- Coelho, A.D., Sans, C., Aguera, A., Gomez, M.J., Esplugas, S. ve Dezotti, M., 2009. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac:intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci. Total Environ.*, 407, 3572-3578.
- Conkle, J.L., White, J.R. ve Metcalfe, C.D., 2009. Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana, *Chemosphere*, 73, 1741–1748.
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W. ve Gren, S.A., 1999. A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor, *Water Research*, 33, 2315-2328.
- Çatalkaya, E.Ç., Bali, U., ve Şengül, F., 2004. Fenol'ün fotokimyasal yöntemlerle parçalanması ve mineralizasyonu, *SKKD*, Cilt 14 Sayı 3, 31-41.
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., 2008. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 790-794.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, D., Grandjean, D. ve Alencastro, L.F., 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral Photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, *Water Research*, 46, 1947-1957.
- De Luna, M.D.G., Veciana, M.L., Su, C-C., ve Lu, M-C., 2012. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell, *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 200–207.
- Deng, Y., 2007. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1, 2), 334-340.
- Elmolla, E.S. ve Chaudhuri, M., 2012. The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment, *Desalination*, 285, 14-21.
- Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G. ve Dezotti, M., 2007. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals(EDCs) and pharmaceuticals and personal care products(PPCPs) in water effluents, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 631-642.
- Garoma, T., Umamaheshwar, S.K. ve Mumper, A., 2010. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation, *Chemosphere*, 79, 814-820.

- Gogate, P. R. and Pandit, A. B. 2004a. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551.
- Gogate, P. R. and Pandit, A. B. 2004b. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597.
- Gürtekin, E. ve Şekerdağ, N, 2008. Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton prosesi, *Pamukkale Ünv. Mühendislik Fak. Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14,3, 229-236.
- Haag, W.R. ve Yao, C.D., 1992. Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1005–1013.
- Halling – Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhof H.C. ve Jorgensen S. E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A Review, *Chemosphere*, 36, 357 – 394.
- Heberer, T., 2002a. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A Review Of Recent Research Data. *Toxicol. Lett.*, 131 (1/2), 5–17.
- Heberer, T., 2002b. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, *Journal of Hydrology*, 266, 175–189.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J., El-Din, M.G., 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Sci. Eng.*, 28, 353-414.
- İnce, N.H. ve Apikyan, I.G., 2000. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Research*, 34,(17), 4169–4176.
- Isariebel, Q.O., Carine, J.L., Ulises-Javier, J.H., Anne-Marine, W. Ve Henri, D., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions, *Ultrason. Sonochem.*, 16, 610-616.
- Kang, Y.W. ve Hwang, K. 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process, *Water Research*, (10), 2786-2790.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. ve Guwy, A.J., 2008. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK., *Water Research*, 42 (13), 3498-3518.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M. ve Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, 43 (2), 363-380.
- Kim, I., Yamashita, N. ve Tanaka, H., 2009a. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments, *Chemosphere*, 77, 518-524.
- Kim, I., Yamashita, N. ve Tanaka, H., 2009b. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1134-1140.

- Kitiş, K., Yiğit, N.Ö., Köseoğlu, H. ve Bekaroğlu, Ş., 2009. Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri-arıtılmış atıksuların geri kullanımı. T.C. Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları, SDÜ Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği, Isparta, 33-34.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35 (2), 402-417.
- Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A. ve Albanis, T.A., 2010. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1e3), 804-817.
- Kuburovic, N., Todorovic, M., Raicevic, V., Orlovic, A., Jovanovic, L., Nikolic, J., Kuburovic, V., Drmanic, S. ve Solevic, T., 2007. Removal of methyl tert-butyl ether from waste waters using photolytic and microbiological degradation processes, *Desalination*, 213, 123-128.
- Kuo, W.G., 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Research*, 26, 881-886.
- Kümmerer, K. ve Al-Ahmad, A., 1997. Biodegradability of the anti-tumour agents 5-fluorouracil, cytarabine and gemcitabine: impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluent. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 25, 166-172.
- Kümmerer, K., 2001. Drugs in the environment: emissions of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources: A review, *Chemosphere*, 45, 957-969.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. ve Mersch-Sundermann, V., 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, 40, 701-710.
- Küni, G., 2009. Reaktif kırmızı 195 azo boyar maddesinin ileri oksidasyon yöntemleri ile parçalanması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N. ve Yoon, J., 1999. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Research*, 33, 2110-2118.
- Lange, R. ve Dietrich, D., 2002. Environmental risk assessment of pharmaceutical drug substances-conceptual considerations, *Toxicol. Lett.*, 131, 97-104.
- Legrini, O., Oliveros, E. ve Braun, A. M., 1993. Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.
- Li, W., Nanaboina, V., Zhou, Q. ve Korshin, G.V., 2012. Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products, *Water Research*, 46, 403-412.
- Lin, S.H. ve Lo, C.C. 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research.*, 2050-2056.
- Lishman, L., Smyth, S.A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee, B., Servos, M., Beland, M. ve Seto, P., 2006. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal

- wastewater treatment plants in Ontario, Canada, *Sci. Total Environ.*, 367 (2,3), 544-558.
- Lopez A, Anna B, Giuseppe M, ve John K., 2003. Kinetic investigation on UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution, *J Photochem Photobiol A Chem.*, 156, 121–6.
- Loraine, G.A. ve Glaze, W.H., 1992. Destruction of vapour phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis, 47th. Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376, USA.
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S. ve Giménez, J., 2010. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton, *Water Research*, 44, 589–595.
- Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R.A., Peitrier, C., Espulgas, S., Gimenez, J. ve Pulgarin, C., 2008. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen, *Water Res.*, 42, 4243-4248.
- Metcalf-Eddy, 2003. *Wastewater engineering treatment, dispsak, reuse* 4 th. Edition, McGraw-Hill.
- Naddeo, V., Meriç, S., Kassnos, D., Belgiorno, V. ve Guida, M., 2009. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban waste water effluent under ultrasonic irradiation, *Science Direct*, 43, 4019-4027.
- Nakada, N., Shinohara, H., Murata, A., Kiri, K., Managaki, S., Sato, N. ve Takada, H., 2007. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a mmunicipal sewage treatment plant, *Water Research*, 41, 4373-4382.
- Neyens, E. ve Baeyens, J. 2003. A rewiev of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, B98 33-50.
- Pepper, I.L., Gerba, C.P., ve Brusseau, M.L., 2006. *Environmental and pollution science*, Elsevier Publication, USA.
- Pera-Titus, M., Molina, V., Banos, M. A., Gimenez, J. ve Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B-Environ.*, 47, 219-256.
- Pérez-Moya, M., Graells, M., Castells, G., Amigó, J., Ortega, E., Buhigas, G., Pérez, L.M. ve Mansilla, H.D., 2010. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Research*, 44 (8), 2533-2540.
- Ray, M.B., Chen, P., Wang, L.K. ve Pehkonen, S.O., 2006. Volume 4:Advanced Physicochemical Treatment Processes, Wang, L.K., Hung, Y.T. ve Shammass, N.K.(Editor), *Handbook of Environmental Engineering*, The Humana Press Inc., Totowa, NJ.
- Rivas, F.J. ve Beltran, F.J., Gimeno, O. ve Frades, J. 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (4), 1873-1880.

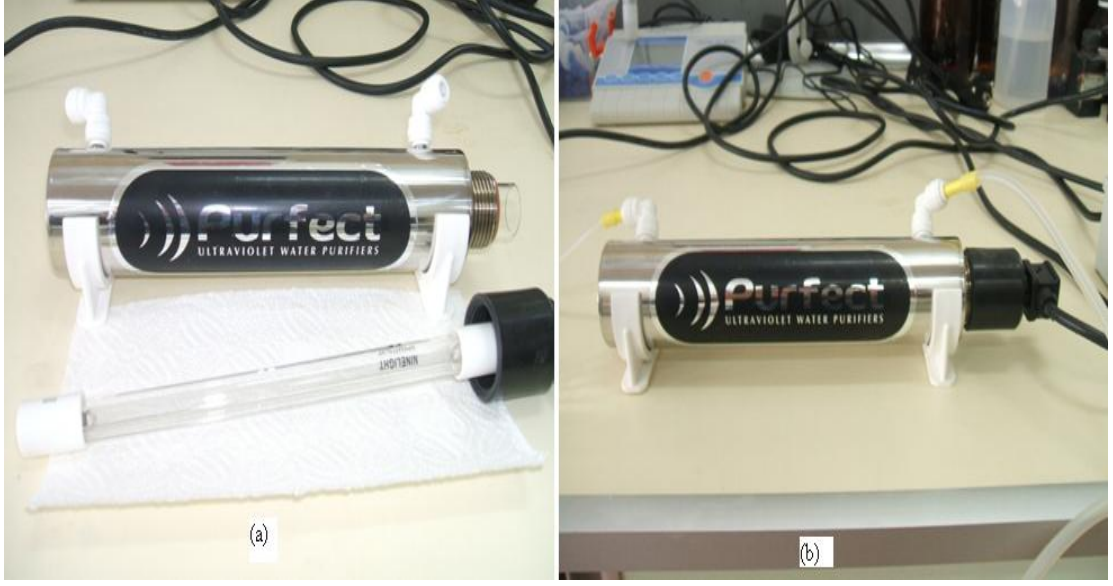
- Robert, D. ve Malato, S., 2002. Solar photocatalysis: a clean proces for water detoxification, *Sci. Total Environ.*, 291, 85-97.
- Roefler, P., Synder, S., Zegers, R.E., Rexing, D.J. ve Frank, J.L., 2000. Endocrine – Disrupting Chemicals in a Source Water, *Journal of AWWA*, 92(8), 52-58.
- Rosario-Ortiz, F.L., Wert, E.C. ve Snyder, S.A., 2010. Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater, *Water Research*, 44 (5), 1440-1448.
- Rozas, O., Contreras, D., Mondaca, M.A., Pe´rez-Moya, M. ve Mansilla, H.D., 2010. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the reatment of ampicillin solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (1-3), 1025-1030.
- Schwartz, T., Kohnen, W., Jansen, B. ve Obst, U., 2003. Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms, *FEMS Microbiol. Ecol.*, 43, 325–335.
- Spetch, O., Wurdack, I. ve Wabner, D., 1996. Fenton’s reagent in der abwasserreinigung, *Entsorga-Magazin Entsorgungswirtschaft*, Technische Universitet Munchen 11/96.
- Suslick, K.S., 1990. *Sonochemistry Science*, 247, 1439-1445.
- Tang-Liu, D.D., William, R.L. ve Riegelman, S., 1983. Disposition of Caffeine and its metabolites in man. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 224, 180–185.
- Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S.S., Balta, T.H., Ceribaşı, I.H., Sanin, F.D., Dilek, F.B. ve Yetis, U., 2006. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, B136,258-265.
- Ternes T.A., 1998. Occurence of drugs in german sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, 32, 3245-3260.
- Thompson, L.H. ve Doraiswamy, L.K., 1999. Sonochemistry: Science and Engineering. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 1215-1249.
- Tran, N., Patrick, D., Zaviska, F. ve Brar, S.K., 2013. Sonochemical deradation of the persistent pharmaceutical carbamazepine, *Journal of Environmental Management*, 131,25-32.
- Trapido, M., Kulik, N., Goi, A., Veressinina, Y. ve Munter, R., 2009. Fenton treatment efficacy for the purification of different kinds of wastewater, *Water Sci. Technol.*, 60 (7), 1795-1801.
- USEPA, 1997.(U.S. Environmental Protection Agency). Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis, office of research and development, Risk assessment forum, Washington, D.C.
- USEPA, 1998. (U.S. Environmental Protection Agency). Endocrine disrupter screening and testing advisory committee(EDSTAC) final report.
- Viglino, L., Aboulfadl, K., Daneshvar Mahvelat, A., Prévost, M. ve Sauve, S., 2007. On-line solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry to quantify pharmaceuticals, pesticides and some metabolites in wastewaters, drinking, and surface waters, *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 482–489.

- Villaroel, E., Silva-Agredo, J., Petrier, J., Taborda, G. ve Torres-Palma, R.A., 2014. Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix, *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1763-1769.
- Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A. ve d'Ischia, M., 2004. Kinetic and chemical assessment of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of antiepileptic drug carbamazepine, *Chemosphere*, 54, 497–505.
- Von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37 (7), 1443–1467.
- Wang, S., 2008. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes Pigm.* 76 (3), 714-720.
- Yang, J.F., Ying, G.G., Zhao, J.L., Tao, R., Su, H.C. ve Chen, F., 2010. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl rivers using RRLC-MS/MS. *Science of Total Environmental*, 408, 3424-3432.
- Yonar, T., Kaplan Yonar, G., Kestioğlu, K. ve Azbar, N., 2005. Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes, *Coloration Technology*, 121, 258-264.
- Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B.G. ve Snyder, S.A., 2010. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea), *Sci. Total Environmental*, 408 (3), 636-643.
- Zepp, R.G., Hoigne, J. ve Bader, H., 1987. Nitrate-Induced Photooxidation of Trace Organic Chemicals in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 443-450.
- Zhou, H. ve Smith, D.W., 2002. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1, 247-264.
- Ziylan, A. ve İnce, N.H., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 187, 24–36.
- URL-1 <<http://www.genetikdanismanlik.com/lc-msms-cihaz-nedir>>, alındığı tarih: 22.12.2012.

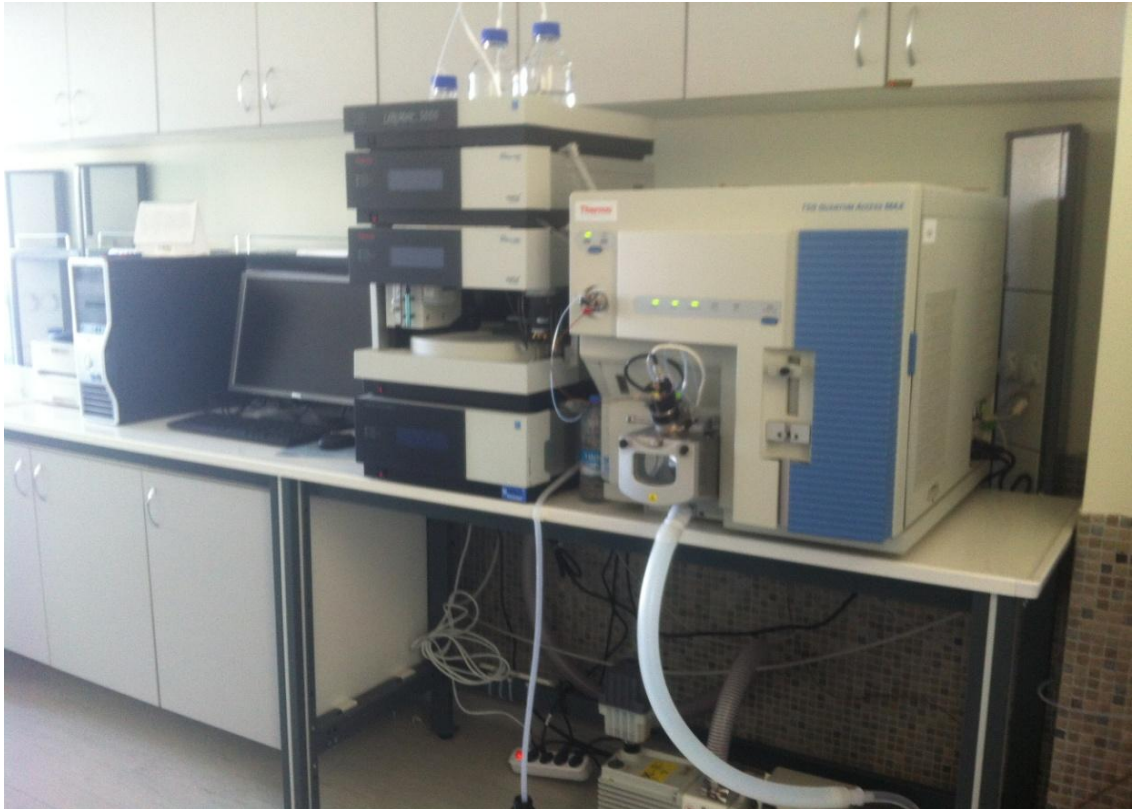
## **EKLER**

**Ek A** Analizlerde kullanılan cihazların resimleri

**Ek A:** Analizlerde kullanılan cihazların resimleri.



**Şekil A.1:** UV reaktörün a) Açık görünümü b) Kapalı görünümü.



**Şekil A.2:** LC-MS/MS cihazı görünümü.



Şekil A.3: Ozon jeneratorü.



Şekil A.4: Ultrasonik su banyosu.

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Adı ve Soyadı** : Gamze SÖNMEZ

**Doğum Tarihi ve Yeri:** 29.10.1977 / Sivas

**E-posta adresi** : gamzesonmez58@gmail.com

## **EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)**

**Lisans** :Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği bölümü, 1996-2000

**Yüksek Lisans** :Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 2001-2004

## **MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ**

- Öğretim Görevlisi, Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, 2007-Devam ediyor.

## **TEZDEN ÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER**

- Sönmez, G. ve Işık, M. 2012. Sulardaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Giderimi, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 6(1) 68-73.
- Sönmez G., Bahadır, T. ve Işık, M. 2014. Degradation of The CAF in Tap Water via Fenton Process, Second International Conference on Enviromental Science and Technology, Side-Turkey, Bildiriler Kitabı, 182.
- Sönmez, G., Bahadır, T. ve Işık, M. 2014. Carbamazepine Removal from Tap Water by Fenton Process, Second International Conference on Enviromental Science and Technology, Side-Turkey, Bildiriler Kitabı, 171.
- Sönmez, G. ve Işık, M., 2015. UV ve UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Prosesleri Kullanılarak Çeşme Suyundan Carbamazepine'nin Giderimi, ÇMO Kongresi, Bursa
- Sönmez, G., Bahadır, T. and Işık, M. Removal of some pharmaceuticals from tap water by the ozonation (hazırlanma aşamasında).