

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SULU ORTAMLARDA NİTRAT VE
METRONİDAZOLÜN (MNZ) SIFIR DEĞERLİKLİ
DEMİR İLE EŞ ZAMANLI GİDERİMİ**

Cemile SERTDEMİR

Yüksek Lisans Tezi
Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özge HANAY

ELAZIĞ-2017

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ORTAMLARDA NİTRAT VE METRONİDAZOLÜN (MNZ) SIFIR
DEĞERLİKLİ DEMİR İLE EŞ ZAMANLI GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Cemile SERTDEMİR
(141112107)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 3 Mayıs 2017
Tezin Savunulduğu Tarih: 22 Mayıs 2017

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özge HANAY

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Arzu Yadigar DURSUN

Yrd. Doç. Dr. Mehtap TANYOL



MAYIS - 2017

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Tez çalışmam FÜBAP 1530 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı FÜBAP'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleriyle kendisini örnek aldığım, kaynak araştırmalarında ufkumu açan ve beni tezin her aşamasında cesaretlendiren ve bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük emekleri geçen çok değerli hocam Doç. Dr. Özge HANAY' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yardım ve desteğini tez çalışmam boyunca esirgemeyen sevgili Arş. Gör. Burçin YILDIZ'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her alanında beni destekleyen ve arkamda duran canım aileme çok teşekkür ederim.

Cemile SERTDEMİR
ELAZIĞ-2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. NİTRAT VE FARMASÖTİK BİLEŞİKLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ	3
2.1. Nitrat İyonu ve Yapısal Özellikleri	3
2.2. Nitrat Kaynakları.....	4
2.2.1. Yapay Nitrat Kaynakları	5
2.2.2. Doğal Nitrat Kaynakları	6
2.3. İçme Sularında Nitrat Limitleri ve Limitlerin Tarihsel Gelişimi	9
2.4. Yeraltı ve Yüzeysel Sularda Nitrat Kirliliği.....	10
2.5. Nitrat Kirliliğinin Çevresel Önemi ve İnsan Sağlığına Etkisi.....	10
2.6. Nitrat Kontrol Sistemleri	11
2.7. Farmasötikler.....	12
2.7.1. Farmasötiklerin Kaynakları.....	14
2.7.2. Antibiyotikler	14
2.7.2.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması	15
2.7.2.2. Dünyada ve Türkiye’de Antibiyotik Tüketimi.....	16
2.7.2.3. Çevredeki Antibiyotiklerin Kaynakları	18
2.7.2.4. Antibiyotiklerin Çevresel Etkisi.....	19
2.7.2.5. Çevrede Antimikrobiyal Kirlenme.....	19
2.7.2.6. Antibiyotik Giderim Prosesleri	20
3. SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR (nZVI) İLE KİRLLETİCİ GİDERİMİ	21
3.1. nZVI Toksisitesi	23
3.2. Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir (nZVI) ile İlgili Arıtılabilirlik Çalışmaları	23
4. MATERYAL VE METOT	28

4.1.	Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demirin Hazırlanması.....	28
4.2.	Metronidazolün Fizikokimyasal Özellikleri.....	29
4.3.	SEM ve EDX Analizi	29
4.4.	Kesikli Deney Serileri	30
4.5.	Metronidazol Analizi.....	31
4.6.	Nitrat, Nitrit ve Amonyum Analizi	31
5.	BULGULAR ve TARTIŞMA	33
5.1.	SEM ve EDX Analiz Sonuçları.....	33
5.2.	nZVI ile Yapılan Deney Serileri	34
5.2.1.	pH'ın Etkisi	34
5.2.2.	nZVI Dozajının Etkisi	36
5.2.3.	Sıcaklığın Etkisi	37
5.2.4.	Başlangıç MNZ Konsantrasyonunun Etkisi	37
5.3.	Nitrat Giderim Çalışması.....	38
5.4.	MNZ ve Nitratın nZVI ile Eşzamanlı Giderim Çalışmaları.....	39
6.	SONUÇLAR.....	43
7.	KAYNAKLAR.....	44
	ÖZGEÇMİŞ	55

ÖZET

Bu tez çalışmasında, su kaynaklarında kirliliğe neden olabilen nitrat ve metronidazolün sıfır değerlikli nano demir (nZVI) ile birlikte giderimi indirgen şartlar altında araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan sıfır değerlikli nano demir laboratuvarında kimyasal şartlar altında üretilmiştir.

Optimum giderimi sağlayan pH, nZVI dozajı, başlangıç nitrat ve metronidazol konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi işletme şartları belirlenmiştir. Her iki kirletici en iyi giderim verimini sağlayan pH değeri 5 ile 7 aralığında olduğu belirlenmiştir. Metronidazol ve nitratın etkili giderimi için sırasıyla 0,8 mg/L ve 1 g/L nZVI dozajı yeterli bulunmuştur.

Her iki kirleticinin etkin giderimi için gerekli olan parametreler belirlendikten sonra, metronidazolün giderim mekanizması araştırılmıştır. Adsorpsiyonun etkinliğini belirlemek için desorpsiyon çalışması yapılmış ve desorplanan miktarın çok az olduğu bu nedenle metronidazolün daha çok ara ürünlere dönüşerek ana bileşikteki konsantrasyonunda azalma olduğu düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Metronidazol, nitrat, sıfır değerlikli nano boyutlu demir, indirgenme.

SUMMARY

Simultaneous Removal of Nitrate and Metronidazole (MNZ) From Aqueous Solutions By Using Zero Valent Iron

In this thesis, using nano scale zero valent iron the removal of nitrate and metronidazole that can result in pollution water resource was evaluated in reduction condition. nZVI was synthesised by chemical reduction.

The operation parameters such as pH, nZVI dosage, initial nitrate and metronidazole concentration and reaction time that provide optimum removal were determined. For both pollutants in terms of their removal rates, optimum pH was in the range of 5 and 7. For the efficient removal of nitrate and metronidazole, nZVI dosage was 0.8 and 1 g/L, respectively.

After determining the parameters for efficient removal, the mechanism of metronidazole removal was evaluated. To assess the significance of adsorption process, desorption study was conducted. Since the amount of desorbed amount of metronidazole was very low we thought that metronidazole may be transformed to its by-product that can lead to reduction of main metronidazole molecule.

Key Words: Metronidazole, nitrate, nano scale zero valent iron, reduction.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Nitrat iyonunun kimyasal yapısı.....	3
Şekil 2.2. Nitrat iyonunun rezonans yapısında gösterimi	3
Şekil 2.3. Nitrat birikiminin kaynakları ve canlılarla olan ilişkisi.....	5
Şekil 2.4. Su içerisinde amonyum ve serbest amonyak dağılımı üzerine pH ve sıcaklığın etkisi	7
Şekil 2.5. Deniz suyunda azot döngüsü	8
Şekil 2.6. Azot Döngüsü	9
Şekil 2.7. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları	13
Şekil 2.8. Dünyada ilaç gruplarına göre tüketim verileri.....	17
Şekil 2.9. Türkiye’de ilaç gruplarına göre tüketim verileri.	17
Şekil 2.10. Farmasötik Maddelerin Çevresel Sucul Ortamlara Muhtemel Taşınım Yolları.....	18
Şekil 4.1. Metronidazolün kimyasal yapısı.....	29
Şekil 4.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve metronidazol kromatogramı	31
Şekil 4.3. Merck Spectroquant NOVA 60 cihazı.....	32
Şekil 5.1. Nano boyutlu sıfır değerlikli demirin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	33
Şekil 5.2. Farklı pH değerlerinde MNZ giderim verimi (MNZ:60 mg/L, T:30 °C, nZVI: 0,2 g/L)	35
Şekil 5.3. Farklı nZVI dozajlarında MNZ giderim verimi (pH 5, T:30 °C, MNZ: 60 mg/L)	36
Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda MNZ giderim verimi (MNZ: 60 mg/L, pH 5, nZVI:0,8 g/L).	37
Şekil 5.5. Farklı başlangıç MNZ konsantrasyon değerlerinde MNZ giderim verimi(nZVI: 0,8, pH 5)	38
Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinde kalıntı NO ₃ -N ve NH ₄ -N konsantrasyon değerleri (nZVI: 1 g/L, T: 30 °C).....	39
Şekil 5.7. MNZ ve nitratın eş zamanlı giderimi (pH 5,7; nZVI: 0,8, 1 g/L; MNZ ve nitrat başlangıç konsantrasyonu: 50 mg/L).	40

Şekil 5.8. MNZ ve nitratin eş zamanlı giderimi. (pH 5, nZVI: 1 g/L, Başlangıç MNZ ve nitrat konsantrasyonu: 20 mg/L).....	41
Şekil 5.9. 50 ppm standart MNZ için kromatogram	42
Şekil 5.10. Desorpsiyon sonucu elde edilen kromatogram (Nitrat ve MNZ konsantrasyonu: 20 mg/L, pH 5 , nZVI: 1 g/L).....	42



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1. Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın çevresel kirlleticiler.	22
Tablo 4.1. Metronidazolün fizikokimyasal özellikleri	29
Tablo 5.1. Nano boyutlu ZVI için % ağırlıkça ve atomik olarak yüzde değerleri. ...	34
Tablo 5.2. Başlangıç pH değerine karşılık son pH değerleri.....	36



KISALTMALAR

A.B.D	: Amerika Birleşik Devletleri
BM	: Birleşmiş Milletler
BNP	: Bimetalik Nano Ölçekli Partiküller
BOİ₅	: 5 Günlük Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CNT	: Karbon Nano Tüp
ÇO	: Çözünmüş Oksijen
DDD	: Belirlenmiş Günlük Doz
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MNZ	: Metronidazol
mZVI	: Mikro Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir
NH₄-N	: Amonyum azotu
NO₂-N	: Nitrit azotu
NO₃-N	: Nitrat azotu
nZVI	: Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demir
ORP	: Oksidasyon Redüksiyon Potansiyeli
PRB	: Reaktif Geçirgen Bariyer
TOK	: Toplam Organik Karbon
UL	: En Üst Alım Seviyesi
ZVI	: Sıfır Değerlikli Demir

1. GİRİŞ

Yaşamın vazgeçilmez unsurlarından biri olan su, son yıllarda dünya kamuoyunun ve Birleşmiş Milletler (BM) dâhil uluslararası ve bölgesel örgütlerin gündeminin ön sıralarına yerleşmiştir. Bu arada sınırlı olan su kaynaklarının bir kısmı endüstrileşme ve hızlı şehirleşme sonucu hızla ve bilinçsiz bir şekilde tüketilirken bir kısmı da kirletilerek kullanılamaz ve çevreye zarar verir hale gelmiştir. Dolayısıyla suyun etkin kullanımı, arıtımı ve geri kazanımı acilen çözüme kavuşturulması gereken bir mesele haline gelmiştir.

Yoğunlukla zirai uygulamalarda, toprağın iyileştirilmesi amacıyla kullanılan hayvansal atıklar, gübreler ile kentsel atık sularda yüksek miktarda bulunan nitrat, yüzey ve yeraltı su kaynaklarını kirletme potansiyeline sahiptir. Son yıllarda, dünyadaki yeraltı sularında nitrat konsantrasyonunun iki kat artış gösterdiği düşünülmektedir. Toprağın kirleticilere karşı yavaş bir şekilde değişim gösterdiği ve bu sebeple bazı yeraltı su kaynaklarının henüz nitrat ile kirlenmediği, ancak önümüzdeki yıllarda kirliliğin bu kaynaklara da ulaştığında on yıllarca sürebilecek bir nitrat kirliliğine sebep olacağı öngörülmektedir.

Son yıllarda birçok araştırmacının ilgisini çeken bir diğer kirletici grup; evsel, endüstriyel ve hastane atık suları ile giderek daha fazla miktarlarda alıcı ortamlara karışan farmasötiklerdir (Pekey, 2017). Farmasötikler modern çağın önemli ve vazgeçilmez unsurlarından biridir. İnsanlar ve hayvanlar için ilaçlarda, tarımda ve su kültüründe kullanılırlar. Farmasötikler 1970'li yıllarda bilim çevresinin ve halkın ilgisini çekmeye başlamıştır. Ancak doksanlı yıllara kadar farmasötiklerin doğada bulunuşları, davranışları ve etkileri hakkında çok az çalışılmıştır. Bu süre kapsamında ağır metaller, polisiklik hidrokarbonlar, dioksinler, furanlar, pestisitler ve deterjanlar gibi çevresel kirleticiler geniş ölçekte incelenmiştir. Doksanların başından itibaren endokrin sistem ilaçları ve lipit düşürücü ilaçlar gündeme gelmiştir (Daughton ve Ternes, 1999). Bu tarihten sonra hormonlar ve diğer farmasötikler için A.B.D. ve Avrupa' da pek çok çalışma yapılmıştır. Tıbbi maddeler ile bu denli ilgilenilmesinin sebebi biyolojik bir etki yaratmak için üretilmiş olmalarıdır. İlaçlar, uzun süre depolanabilmeleri ve kolayca yutulabilmeleri için mümkün olduğunca stabil üretilirler. Membranları geçebilecek kadar lipofiliktirler ve etkiye noktalarına ulaşabilmeleri için özellikle ağızdan alınan ilaçların enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve midenin asidik pH değerinde hidrolize olmamaları şarttır. Dayanıklı

olmaları ve sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması gereklidir (Halling-Sorensen vd., 1998; Ternes, 1998). Bu özellikleri nedeniyle ilaç aktif maddeleri / dönüşüm ürünleri biyoakümüle olabilirler ve sucul veya karasal ekosistemlerde etkilere neden olabilirler (Halling-Sorensen vd.,1998; Ternes, 1998).

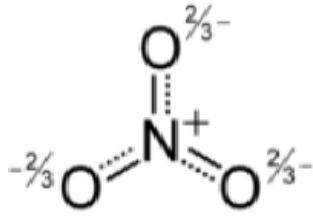
1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmada amaç, yeraltı sularında önemli bir kirletici olan nitratın ve eser konsantrasyonlarda bile ciddi sağlık ve çevresel risklere neden olan farmasötik bileşiklerden olan metronidazolün sıfır değerlikli nano demir (nZVI) ile birlikte giderimini araştırmaktır. Literatürde nitrat ve nZVI ile yapılan giderim çalışmaları mevcuttur. Fakat nitrat ile birlikte farklı bir kirleticinin olduğu sulu ortamlarda giderim durumları ortaya konmamıştır. Sıfır değerlikli nano boyuttaki demir yüksek reaktiviteye, düşük partikül boyutundan dolayı yüksek yüzey alanına sahiptir ve iyi bir elektron vericisidir. Bu nedenle oksitlenmiş kirleticilerin giderimlerinde iyi bir alternatif olabilmektedir. Aynı zamanda metronidazolün düşük biyoparçalanabilirliğinden dolayı biyolojik sistemlerde giderimi güç olduğundan kimyasal prosesle giderimini gerçekleştirmek daha kolay ve makul olacaktır. Bu nedenle çalışmada, her iki kirleticinin de birlikte bulunduğu sulu ortamda ve indirgen şartlarda nZVI ile giderim şartları optimize edilerek giderim mekanizması araştırılmıştır.

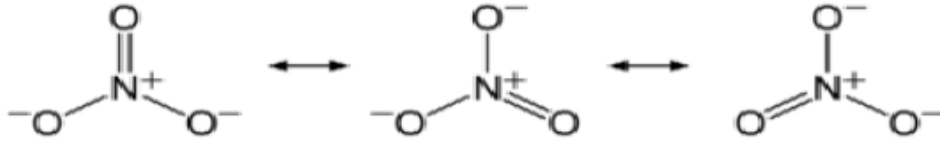
2. NİTRAT VE FARMASÖTİK BİLEŞİKLERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

2.1. Nitrat İyonu ve Yapısal Özellikleri

Nitrat, doğadaki azot döngüsünün bir parçası olarak, doğal yollarla oluşmaktadır. Nitrat, NO_3^- molekül formülüne sahip bir poliatomik iyondur ve moleküler ağırlığı 62,0049 g/mol'dür. Nitrik asidin konjuge bazı olup, merkezdeki bir azot atomuna, eşit açılarla bağlanmış 3 oksijen atomundan oluşur. Nitrat iyonu eksi bir (-1) elektriksel yük taşımaktadır.



Şekil 2.1. Nitrat iyonunun kimyasal yapısı (Erol ve Pamir, 2014)



Şekil 2.2. Nitrat iyonunun rezonans yapısında gösterimi (Erol ve Pamir, 2014)

Hemen hemen tüm inorganik nitrat tuzları, standart sıcaklık ve basınç altında suda çözünebilme özelliği göstermektedirler. Nitrat, kararlı bir bileşik olduğundan kimyasal olarak reaktif olmasa da mikrobiyal aktivite sonucu indirgenebilmektedir.

Hem nitrat hem de nitrit, çok iyi çözünen maddelerdir ve toprağa bağlanmazlar. Buharlaşmadıkları için, bitkiler ya da organizmalar tarafından tüketilmediği müddetçe suda kalırlar. Bu nedenle nitrat, yeraltı suyu ile taşınım için yüksek potansiyel risk bulundurmaktadır (Erol ve Pamir, 2014).

2.2. Nitrat Kaynakları

Nitrat iyonları; atmosferde, toprakta, yiyeceklerde ve daha çok su kaynaklarında bulunmaktadır. Nitrat, yeterli oksijen varlığında su ve toprakta bakteriler aracılığıyla organik azotun oksidasyonu sonucu meydana gelmektedir (Anonymous,1985). Nitrat kaynakları doğal ve yapay olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Yapay kaynaklı nitrat bileşikleri doğal kaynaklı nitrat bileşiklerine kıyasla daha çok önem arz eder (Uslu ve Türkman, 1987). Bu bileşikler;

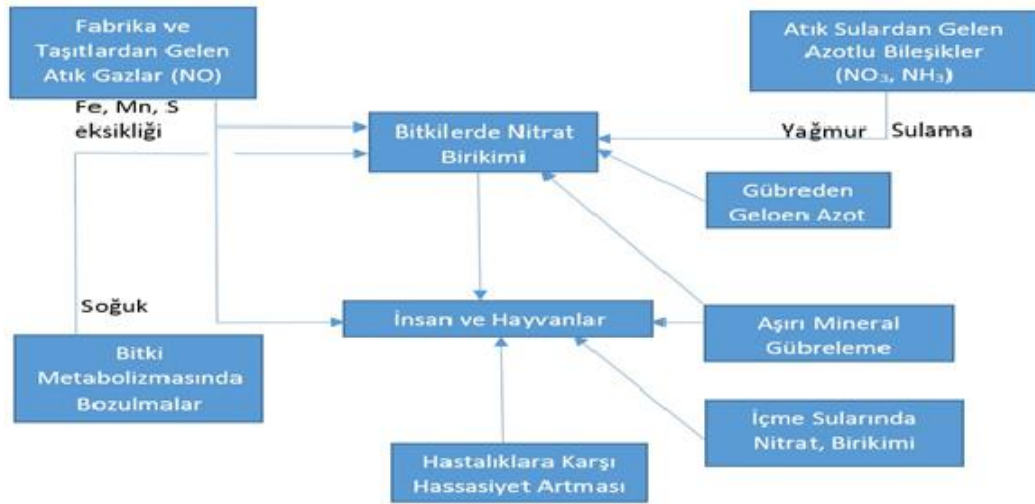
1. Yapay kaynaklı nitrat bileşikleri

- Tarımsal amaçlı gübre kullanılması
- Kentsel atık sular
- Endüstriyel atık sular (yapay gübre fabrikaları, hayvancılık tesisleri, tekstil sanayisi, gıda sanayisi vb.)
- Çöp deponileri
- Maden ocakları (NH_4NO_3 , grizu gazını tutuşturmadığı için maden ocaklarında patlayıcı madde olarak kullanılır).

2. Doğal kökenli nitrat bileşikleri

- Atmosferik azot fiksasyonu
- İnsan etkilerinden uzak bölgelerdeki yağmur suları
- Toprakta bitki ve hayvan atıkları gibi organik bileşiklerin bakteriyel ayrışması
- Ana kayalar, tortul kayalar ve okyanus (Anonymus, 1985).

Nitrat birikiminin kaynakları ve canlılarla olan ilişkisi Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.3. Nitrat birikiminin kaynakları ve canlılarla olan ilişkisi (Erol ve Pamir, 2014)

2.2.1. Yapay Nitrat Kaynakları

Tarımda verimi arttırması münasebeti ile azotlu gübrelerin ve doğal gübrelerin aşırı dozda kullanılması bitkilerde nitrat birikimini destekleyen en önemli faktörlerden biridir. Bitkiler tarafından kullanılmayan nitrat, yağmur suları ile birlikte yüzeysel ve yer altı sularına karışmakta ve nitrat miktarını arttırmaktadır. Özellikle insanlar tarafından doğrudan tüketilen sebzelerde ve hayvancılıkta kullanılan yem bitkilerinde, nitrat birikimi oldukça önem arz etmektedir (Cantilife, 1973). Alınan nitratın kuraklık, soğuk, güneşli gün sayısı, Fe, Mn, Se, Mo eksikliği gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak parçalanamaması sonucunda bitkilerde birikimi teşvik etmektedir. Bitkilerin azot içerikleri üzerinde iklim faktörlerinin önemli etkisi bulunur. Işık, bitkilerin nitrat metabolizmasında rol oynar. Işık yoğunluğu ve gün uzunluğu önemlidir. Yapılan çeşitli araştırmalar ile kış mevsimi gibi ışık yoğunluğunun düşük olduğu koşullarda nitrat birikiminin arttığı, yüksek ışık yoğunluklarında ise nitrat içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. Günün farklı saatlerinde de nitrat içerikleri değişir. Sıcaklık artışı ile bitkilerde nitrat miktarı artmakta ancak 30 °C sıcaklığın üzerinde bu aktivite yavaşlamaktadır (Boşgelmez vd., 1997). Bitkilerin azot ihtiyaçlarını karşılamak amacı ile uzun yıllar çeşitli hayvan dışkıları gübre olarak kullanılmıştır. Gübreler mikroorganizma faaliyetleri sonucu ayrıştırılarak nitrata dönüştürülmektedir (Anonymus, 1985).

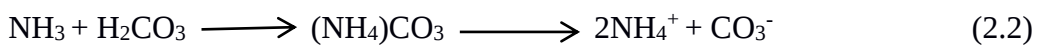
Nitrat, yüksek çözünme özelliğine sahip olması nedeniyle, tarım alanına uygulandıktan sonra yağışlarla kolaylıkla suya geçebilmektedir. Sonuçta bitki tarafından kullanılmayan fazla miktardaki nitrat topraktan yıkanma sonucu sızarak yeraltı sularına ulaşmaktadır. Tarımsal faaliyetler sonucu yeraltı sularının nitrat ile kirlenmesinde iklim, gübrenin türü, tarım toprağının özellikleri, ürün ve tarımsal yöntemler etkili olmaktadır (Aslan, 2001).

Diğer bir yapay kirlilik kaynağı olarak, arıtılmadan veya yeterli arıtımı yapılmadan atıksuların yüzeysel sulara drenajı gösterilebilir. Düzenli planlanmayan katı atık deponi alanlarında oluşan sızıntı suları da yeraltı ve yüzey sularında nitrat kirliliğine neden olmaktadır (Dahab, 1992).

2.2.2. Doğal Nitrat Kaynakları

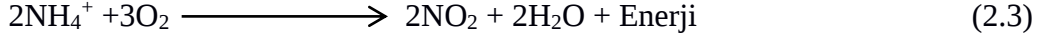
Atmosferde % 78 oranında azot gazı bulunmakta olup, en yaygın gazdır. Fakat sucul ortamlarda ve toprakta sınırlı nütrienttir. Gelişen ülkelerde milyonlarca insan topraktaki azot eksikliğinden dolayı ürün yetiştirememekte ve yetersiz beslenmektedir. Bunun nedeni ise, azot gazı çoğu organizma tarafından direkt olarak kullanılmamakta olup, azotun önce bazı bakteriler tarafından amonyağa dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu olay biyolojik azot fiksasyonudur. Bitkiler ise nitrat (NO_3^-) ve amonyum (NH_4^+) iyonları halindeki azotu kullanırlar (Şahinkaya, 2016). Organik azotlu bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılarak mineral forma dönüştürülmesi olayına azot mineralizasyonu denir. Bunun sonucunda amonyum iyonlarının tüketilmesine amonifikasyon, topraktaki özel bakteri grupları tarafından amonyum iyonlarının kademeli olarak nitrit ve nitrat iyonlarına yükseltgenmesine de nitrifikasyon denilir.

Amonifikasyon ve minerilazasyon ile ilgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Boşgelmez vd., 1997);



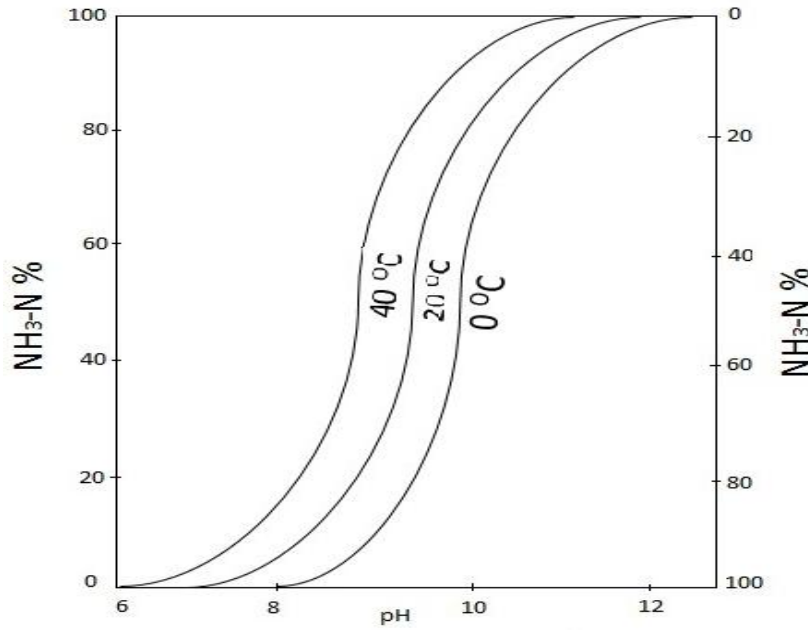
Bu aşama sonrası NH_4^+ iyonlarının kullanıldığı ve bakterilerin faaliyetleriyle gerçekleştirilen nitrifikasyon olayı gerçekleşir. Nitrifikasyon 2 aşamalı olup ilk aşamada

nitrosomonas bakterilerinin etkisi ile NH_4^+ iyonları NO_2^- formuna oksitlenir. İkinci aşamada ise *nitrobakter* aracılığıyla NO_2^- iyonları NO_3^- iyonlarına dönüştürülür (Boşgelmez vd., 1997).



Amonyak azotundan nitrata geçilebilmesi, belirtilen bakterilerin bulunmasının yanı sıra toprağın havalanmasına, sıcaklığa, O_2 miktarına, neme ve dönüştürülebilir azotlu bileşik miktarına bağlıdır (Cantilife, 1973).

Su içerisinde amonyum ve serbest amonyak dağılımı üzerine pH ve sıcaklığın etkisi Şekil 2.4’de görülmektedir.



Şekil 2.4. Su içerisinde amonyum ve serbest amonyak dağılımı üzerine pH ve sıcaklığın etkisi (İleri, 2000)

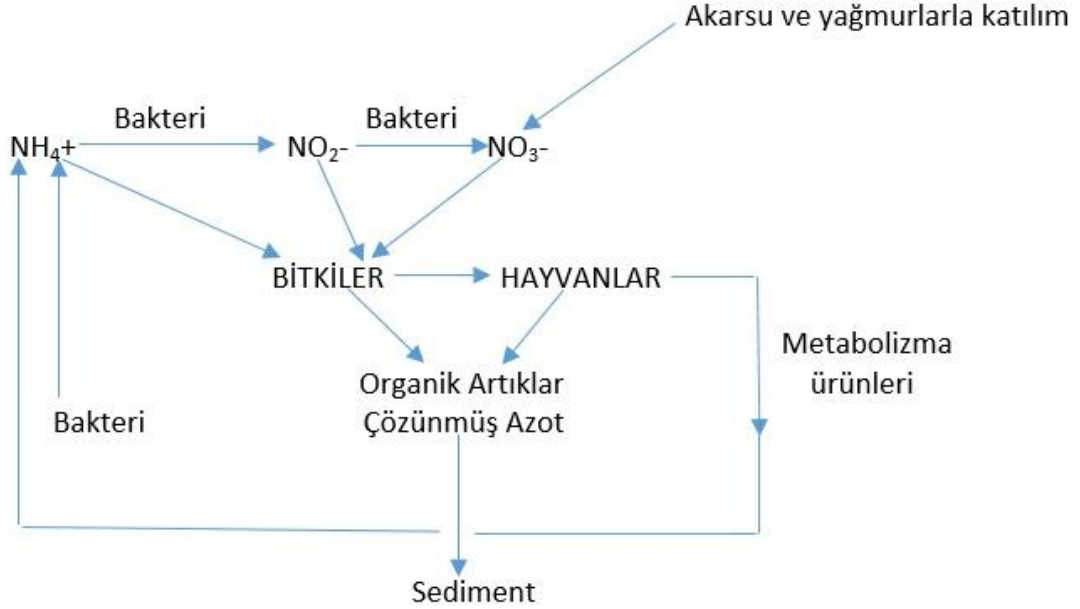
Deniz suyundaki azot; mineral, çözünmüş gaz, çözünmüş veya asılı organik bileşikler şeklinde bulunur. Bunlardan mineral azot besleyici elementlere dâhildir,

amonyum, nitrit ve nitrat şekillerinde bulunur. Azotun bu üç şekli de fitoplankton ve bentik algler tarafından kullanılır (Altındağ, 2016).

Denizel ortamda bulunan organik maddelerin içerdiği azot nitrata dönüştükten sonra algler tarafından kullanılabilir. Organizmalarda mineral şeklinde içerdikleri azotu ortama bırakmakla tekrar denizel ortamın azotça zenginleşmesini sağlarlar (örneğin; deniz hayvanlarının azotlu metabolizma atıkları). Mevcut fitoplankton türlerinin gelişebilmesi için ortamda yeteri kadar azotun bulunması gerekir. Bazı çok hücreli alg ve hayvanların azot yönünden zengin ortamlarda daha iyi geliştikleri saptanmıştır (Altındağ, 2016).

Deniz ortamında çözünmüş ya da dipte bulunan organik maddeler, bakterilerin etkisi ile dolaylı yoldan azotun remineralizasyonunu sağlarlar. Bu organik maddeler bakteriler tarafından amonyuma kadar parçalanırlar. Açığa çıkan amonyumun bir kısmı, fitoplanktonlar tarafından kullanılır, geri kalan kısmı da nitrit ve sonra nitrata dönüşür. Denizlerde belli derinlikten sonra, nitrit ve amonyuma rastlanmaz; tüm mineral azot nitrat formunda depo edilir (Geldiay ve Kocataş, 1970).

Deniz suyundaki azot döngüsü ve doğadaki azot çevrimi sırasıyla Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Deniz suyunda azot döngüsü (Kocataş, 1986)

(TS 266), nitrat için müsaade edilen maksimum değer 10 mg/L NO₃-N' dir. Bu değer, EPA tarafından belirlenen maksimum kirlilik limiti ile aynıdır.

2.4. Yeraltı ve Yüzeysel Sularda Nitrat Kirliliği

Yer altı suyu ve yer üstü suyundaki nitrat kirliliği gittikçe önemsenen çevresel bir sorun haline gelmiştir. Azotlu gübreler, hayvansal atıklar ve septik sistemler gibi antropojenik kaynaklar, yeraltı suyu nitrat kirliliğinin sebebidir. Zirai faaliyetlerde toprağın iyileştirilmesi amacıyla kullanılan hayvansal atıklar ve inorganik azotlu gübreler gereğinden fazla ya da yeterli çalışma yapılmaksızın bilinçsiz olarak kullanıldığında, içme suyu kaynaklarında nitrat kirliliğine sebebiyet verir. Topraktaki nitrat bitkiler tarafından emilerek azotlu bileşiklerin sentezi için kullanılır ancak toprakta bitkilerin ihtiyacından daha fazla nitrat bulunması durumunda, bu arta kalan kısım yeraltı suyuna karışmakta veya yerüstü sularıyla taşınmaktadır (Erol ve Pamir, 2014).

Yüzeysel sularda nitrat seviyeleri, dışarıdan bir kirletici mevcut değil ise genellikle 0 – 18 mg/L düzeyindedir. Yeraltı sularında ise aerobik koşullar altında yalnızca birkaç ppm nitrat bulunduğu bilinmektedir. Yeraltı sularında bahsedilen durum, jeolojik konum ve toprak yapısına sıkı bir şekilde bağlıdır. Azotlu bileşikler, gökyüzünde şimşek çakması sonucu da oluşabildiği için, endüstriyel bölgelerde yağmur sularında dahi 5 mg/L oranında nitrat bulunduğu gözlenmiştir. Kırsal oranlarda bu oran daha düşüktür. Tarımsal faaliyetler sonucu nitrat seviyelerinin kolaylıkla birkaç yüz mg/L değerlerine ulaşabildiği bilinmektedir. Yapılan bir çalışma, yeraltı su kaynaklarında nitrat seviyesinin 1500 mg/L nitrata kadar yükselebildiğini göstermiştir (Erol ve Pamir, 2014).

2.5. Nitrat Kirliliğinin Çevresel Önemi ve İnsan Sağlığına Etkisi

Yüksek nitrat konsantrasyonu, su kütlelerinde ötrofikasyonu artıran en önemli parametrelerden birisidir. Suda rastlanan amonyak taze bir kirlenmeyi gösterirken, nitrit ve özellikle de nitrat ise daha eski bir kirlenmeyi işaret eder.

Nitrat iyonu, doğrudan insanlar için toksik değildir. Nitrat, insan ve hayvan vücudundan kolayca atıldığı için toksik etki yapmamaktadır. Ancak, nitratin çeşitli faktörlerin etkisi altında kalması sonucu oluşan nitrit zararlıdır. İnsan vücuduna ulaşan yüksek konsantrasyondaki NO₃⁻ mide ve bağırsaklarda ve ağız boşluğunda

mikroorganizmalar tarafından indirgenerek NO_2^- 'e dönüşmektedir Nitrit sekonder aminlerle birleşerek kanserojen bir madde olan nitrosaminleri oluşturmaktadır (Özdemir ve Kırımhan, 1982).

İçme sularında ise canlı sağlığı üzerinde on beş farklı kanser türüne, kalıtsal bozukluğa, yetişkinlerde yüksek tansiyona ve özellikle altı aydan küçük bebeklerde mavi bebek hastalığı olarak da bilinen methemoglobinemia sebep olmaktadır (Mirvish, 1991). Nitratlar, mavi bebek hastalığı için uyarıcı maddedir. Methemoglobinemia, bebeklerin üst sindirim sisteminde bakteriyel etki ile nitratların nitrite dönüşümü ile ilgilidir. Bir kez dolaşıma geçen nitrit kandaki hemoglobini methemoglobine dönüştürür. Hemoglobin oluşumu yetersiz ise akciğerden dokulara oksijen taşıma kapasitesi azalır, oksijen eksikliği oluşur (Uslu ve Türkman, 1987).

Su kirliliği açısından incelendiğinde oksijen bilançosunun etkilenmesi ve içme sularında nitrat, insan sağlığı açısından üç tip zehirlilik etkisi söz konusudur (Uslu ve Türkman, 1987);

1-Primer zehirlilik; içme sularında yüksek nitrat konsantrasyonları 50 mg/L'yi aşması halinde, yetişkinlerde sindirim ve idrar sistemlerinde iltihaplanmalar görülmektedir.

2-Sekonder zehirlilik; içme sularında yüksek nitrat konsantrasyonları (>50- 100 mg/L) bebeklerde methamoglobinemia hastalığına (mavi bebek hastalığı) neden olmaktadır. Hemoglobin metahemoglobine dönüştürken içerdiği Fe^{+2} , Fe^{+3} 'e yükseltgenmekte ve böylece kan, oksijen taşıma işlevini kaybetmekte, bunun sonucu bebekler boğularak ölmektedir. Ancak ilerleyen yaşlarda mide asitlerinin artması, nitratin yarattığı bu olumsuz sonucun ortadan kalkmasını sağlamaktadır.

3-Tersiyer zehirlilik; tersiyer zehirlilik nitritlerin asit ortamında sekonder ve tersiyeraminler, alkil amonyum bazlar ve amidlerle reaksiyona girmeleri sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda ise nitrosaminler ve nitrosamidler oluşmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalarla bu bileşiklerin (özellikle dimetilnitrosamin ve dietilnitrosamin) kuvvetli kanserojen etkileri saptanmıştır (Uslu ve Türkman, 1987).

2.6. Nitrat Kontrol Sistemleri

Nitrat kontrol sistemleri üç kategoride sınıflandırılabilir (Dahab, 1992);

1-Nitratin kaynaktan indirgenmesi veya elimine edilmesi:

a. Nitrat üreten kaynakların en aza indirgenmesi veya son verilmesi

b. Mümkün olduğunca, etkin nitrat üreten endüstriyel, kentsel, tarımsal sistemleri kontrol altına almak sureti ile kaynaklardaki nitrati azaltmak veya etkin bir Şekilde gidermek.

Bu durum, sularının ve maksimum etkiye sahip olabilecek doğal arıtma sistemlerindeki azot yüklerinin minimize edilmesi ya da kaynağında nitrat indirgenmesini sağlayacak arıtmanın gerċekleŐmesi ile mümkündür.

2-KirlenmiŐ kaynakların temiz su kaynakları ile seyreltilmesi ve direkt tüketim ićin alternatif su kaynaklarının araŐtırılması.

3-Nitrat ićeriėini azaltmak veya nitrat giderme yönteminden birini kullanarak kirlenmiŐ suyun temizlenmesiyle nitrat ićeriėini azaltmak veya nitrati tamamen gidermek.

İćme suyundan nitrat gideriminde iyon deėiŐtirme, ters osmoz, distilasyon, elektrodializ, kimyasal koagülasyon, kirećle yumuŐatma, kimyasal indirgeme, kimyasal denitrifikasyon yöntemleri de kullanılmaktadır (Ritmann ve Huck, 1989). Ancak kimyasal koagülasyon ve kirećle yumuŐatmanın arıtmada etkili olmamaları; kimyasal indirgemenin etkili olmakla birlikte pratik olmaması; ters osmoz ve elektrodializin etkili ancak pahalı olması bu yöntemlerin etkin kullanımını sınırlandırmaktadır (Sorg, 1980).

Nitratin etkili giderimi ićin ne sürülen ćeŐitli kimyasal redüksiyon yöntemleri arasında, sıfır deėerlikli demir (ZVI) mkemmek bir alternatif olarak ćok ilgi görmüŐtür. Dahası nano lćekli sıfır deėerlikli demirin (nZVI) adaptasyonu, mikro lćekli ZVI ile karŐılaŐtırıldıėında düŐük dozaj, yüksek ve sabit reaktivite gibi birćać avantajlarının olduėu görülmüŐtür.

2.7. Farmasötikler

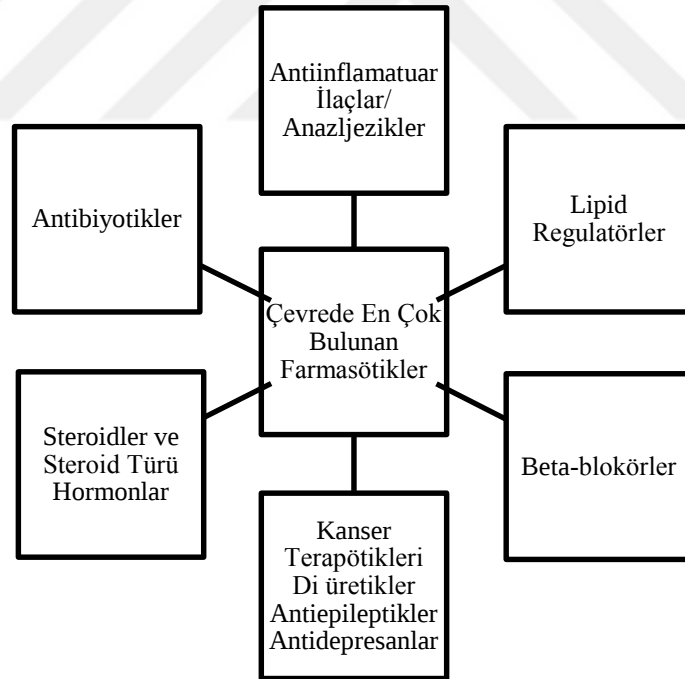
Farmasötik aktif bileŐikler, medikal özelliklere sahip olan bir kimyasal madde grubudur. Günümüzde tıpta ve veteriner hekimlikte, tarımda ve su kültüründe olmak üzere yaygın bir alanda kullanılmalarıyla modern hayatın önemli ve vazgećilmez unsurları arasında yer almaktadır (Ikehata vd., 2006).

Farmasötikler farklı fonksiyonları, fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri ile kompleks moleküllerdir. Modern farmasötiklerin birćoėu molekül aėırlıėı 500 daltonın altında kćk organik bileŐikler olmalarına raėmen, bu kimyasal maddeler hem inorganik hem de organik yapıları ićerirler. Bu bileŐikler biyoyumlu ve biyoaktif olmak ićin

lipofilik oldukları kadar kısmen suda çözünür özelliktedirler. Bu farmasötik bileşikler organizmaya alındıktan sonra absorbe olurlar, organizmada böbrekler ve karaciğerde metabolize olmalarının ardından ise üre ve dışkı ile vücuttan uzaklaştırılırlar (Ikehata vd., 2006). Sahip oldukları özellikleri ile çevreye ulaşan ilaç aktif maddeleri çevrenin farklı katmanlarında biyoakümüle olabilirler. Sucul veya karasal ekosistemlerde olumsuz etkilere neden olabilirler (Halling Sorensen vd.,1998; Ternes, 1998).

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

Çevrede en yaygın bulunan farmasötik bileşikler; antipiretikler, analjezikler, kan-lipit regülatörleri, antibiyotikler, antidepresanlar, kemoterapik ajanlar ve gebeliği önleyici ilaçlar olarak sınıflandırılabilir (Ikehata vd., 2006). Bu gruplar Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Çevrede yaygın olarak tespit edilen farmasötik grupları (Karaalp, 2010).

2.7.1. Farmasötiklerin Kaynakları

Farmasötiklerin atıksuda, sucul çevrelerde ve içme sularında bulunması ile ilgili birçok çalışma farklı ülkelerde yapılmıştır. Seksenden fazla farmasötik atıksu, yüzeysel su ve yeraltı sularında saptanmıştır (Heberer vd., 1997; Halling-Sorensen vd., 1998; Ternes, 1998; Daughton ve Ternes, 1999; Hirsch vd., 1999; Jorgensen ve Halling-Sorensen, 2000; Scheytt vd., 2000; Zuccato vd., 2000; Farre vd., 2001; Kümmerer, 2001; Heberer, 2002, Jones vd., 2002; Kolpin vd., 2002; Kümmerer, 2002; Reddersen vd., 2002).

Antibiyotikler/antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, antiepileptik ilaçlar, sitostatik ilaçlar, beta-blokerler, kandaki yağı düzenleyici ilaçlar ve sentetik steroidler çeşitli araştırmacılar tarafından sularda bulunan ilaçlardır.

Çeşitli endüstrilerde ilaç sektörü için kimyasal ham madde üretilmektedir. İlaç endüstrisi tarafından oluşturulan atıksuların ana kaynakları; kimyasal atıksular (formülasyon tesisi), tesis içi temizlik, laboratuvar atıkları ve dökülmelerdir. Formülasyon tesisi atıksuları düşük ve orta derecede BOİ₅, KOİ ve toplam askıda katı madde içermelerine rağmen içerdikleri dirençli yapılı kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunurlukları düşüktür. Biyolojik olarak bozunmayan, madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Tam olarak arıtılamayan bu atıksular kanalizasyon sitemine verilmekte oradan da alıcı ortama ulaşmaktadır. Hastanelerde tedavi ve sterilizasyon amacıyla pek çok kimyasal madde kullanılır. Ayrıca laboratuvarlarda araştırma ve tahliller için de değişik kimyasallar kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra röntgen filmi çekimlerinde ve bazı özel hastalıkların tedavilerinde de radyoaktif maddelerin kullanıldığı bilinmektedir (Kümmerer ve Al-Ahmad, 2000; Kümmerer, 2001).

2.7.2. Antibiyotikler

Antibiyotikler; bazı bakteriler (*aktinomyctes* vb.) veya mantarlar gibi mikroorganizmalar tarafından üreme ortamında oluşturulan, mikroorganizmalar üzerine öldürücü (biyosidal) veya üremelerini durdurucu (biyostatik) etki gösteren ve enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde kullanılan maddelerdir (Koyuncu, 2012). Organik kimyadaki gelişmelerle birlikte, birçok antibiyotik artık kimyasal sentez ile de elde edilmektedir.

Diğer yandan, antibiyotikler şüpheli çevresel kirleticilerdir çünkü biyolojik olarak aktif olup, lipofilik özelliklere ve düşük biyobozunabilirliğe sahiptir (Yalap, 2008).

Antibiyotikler, enfeksiyonları önlemek ve tedavi etmek amacıyla tıpta ve veteriner hekimlikte kullanılmalarıyla birlikte balık çiftliklerinde ve hayvancılıkta büyüme faktörü olarak da yaygın bir şekilde kullanılan, önemli farmasötik bileşiklerden biridir. Son yıllarda bu tanım, antibiyotiklerin sentetik olarak da elde edilmelerinden dolayı sentetik ve yarı sentetik bileşikleri de içine alacak şekilde genişletilmiştir (Karaalp, 2010).

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

2.7.2.1. Antibiyotiklerin Sınıflandırılması

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

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

a. Antibiyotiklerin Etki Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılmaları

Antibiyotikler etki mekanizmalarına göre beş grupta incelenebilirler:

- i. Bakteri hücre duvar sentezini bozan ve litik enzimleri aktive edenler: Beta-Laktamlar
- ii. Sitoplazma membran permeabilitesini bozanlar: Polimiksinler, gramisidin, nistatin, amfoterisin B, kandisein, ketokonazol ve diğer antifungal imidazoller, flukonazol ve diğer antifungal trizoller, heksaklorofen, katyonik deterjanlar
- iii. Ribozomlarda protein sentezini bozanlar: Tetrasiklinler, aminoglikozitler, makrolidler, amfenikoller, linkozamidler, füsidik asit
- iv. Bakteri genetik materyali üzerine etki yapanlar (DNA ve RNA sentezini bozanlar): Florokinolonlar, rifamisinler, nalidiksik asit, metronidazol, aktinomisinler, mitomisinler, bleomisin, asiklovir, doksorubisin, daunorubisin, metotreksat

v. Bakteriyel antimetabolitler: Sülfonamidler, sülfonlar, izoniazid (INH), etambutol, trimetoprim

b. Antibiyotiklerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

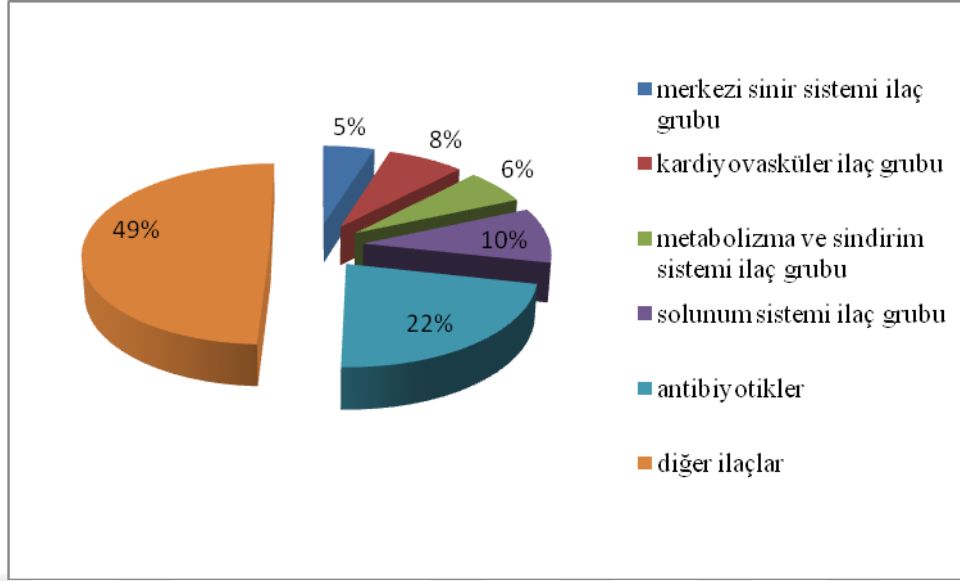
Antibiyotikler kimyasal yapılarına göre sekiz grupta incelenebilirler:

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

2.7.2.2. Dünyada ve Türkiye’de Antibiyotik Tüketimi

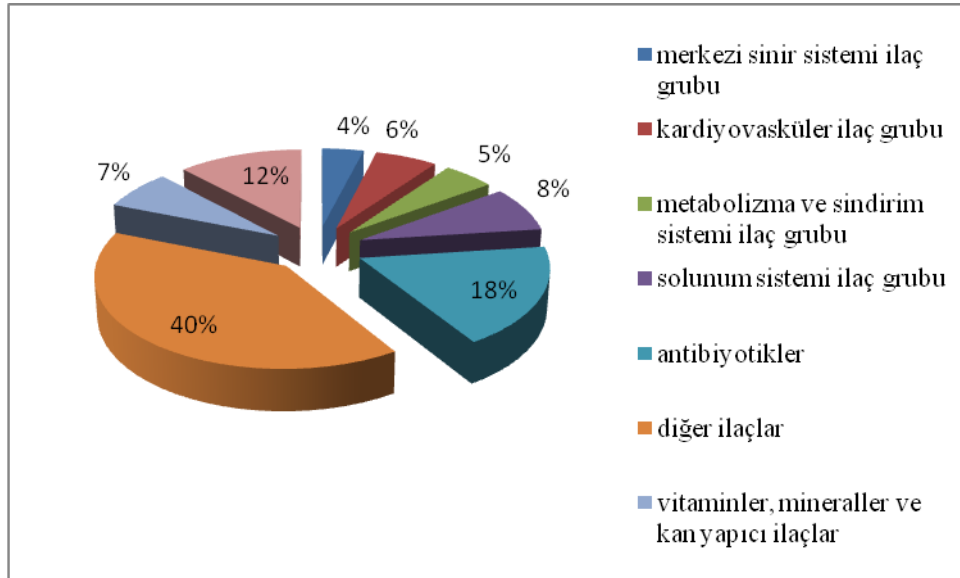
Antibiyotik tüketimi ile ilgili veriler ülkeden ülkeye değişiklik göstermekle birlikte, antibiyotik tüketiminde uluslararası karşılaştırılabilir bilgiler nadirdir (Kümmerer, 2009). Dünya antibiyotik pazarının yaklaşık 100 ile 200 bin ton arasında olduğu tahmin edilmektedir (Karaalp, 2010).

2001 yılı verilerine göre dünya ilaç tüketiminin %19,3’ünü kardiyovasküler ilaç grupları, %16,9’unu merkezi sinir sistemi ilaç grupları, %15,3’ünü metabolizma ve sindirim sistemi ilaç grupları, %9,5’ini solunum sistemi ilaç grupları ve %8,9’unu antibiyotikler (anti enfeksiyon ilaçları) oluşturmaktadır (Karaalp, 2010). Şekil 2.8’de dünya çapında tüketilen ilaçların oranları gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Dünyada ilaç gruplarına göre tüketim verileri (Karaalp, 2010).

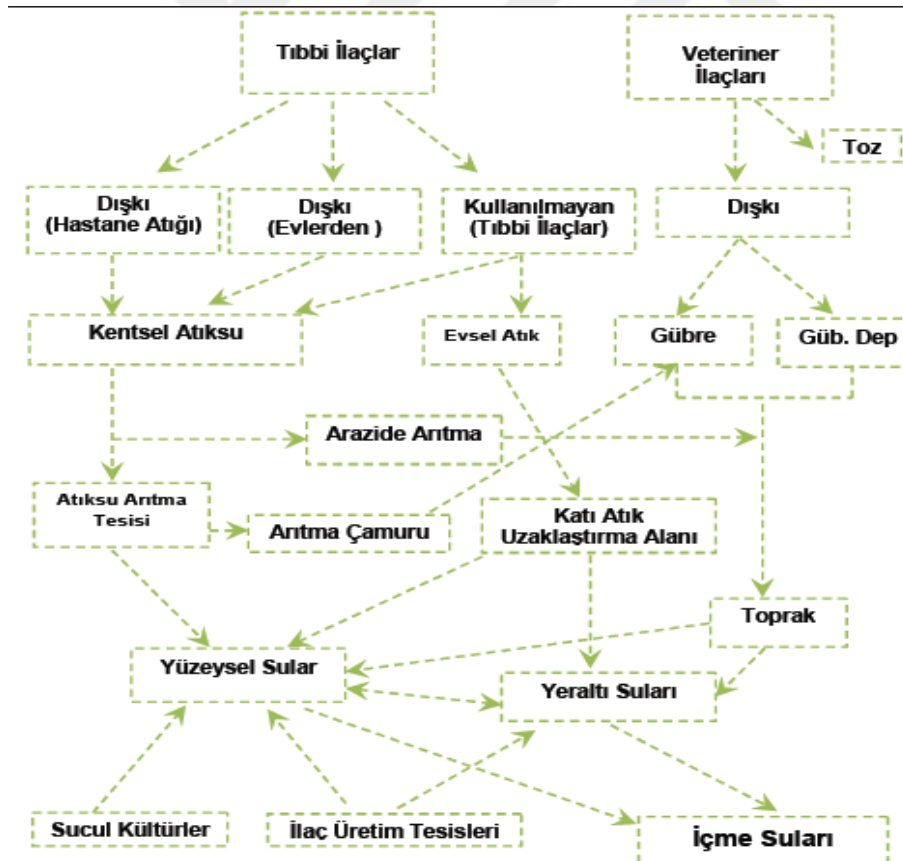
Oysa aynı tarihte Türkiye’de antibiyotikler %18,1 ile ilk sırada tüketilirken, antibiyotikleri sırasıyla solunum sistemi ilaçları (%8,4), kalp-damar sistemi ilaçları (%6,3), metabolizma ve sindirim ilaçları (%5,2) ve son olarak da merkezi sinir sistemi ilaçları (%3,7) izlemiştir. Ülkemizde 2003-2006 yılları ilaç tüketimine ait veriler incelendiğinde, antibiyotikler yine ilk sırada tüketilmiştir. Şekil 2.9’da 2001 verilerine göre Türkiye’de ilaç gruplarına göre % tüketim verilerinin dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Türkiye’de ilaç gruplarına göre tüketim verileri (Karaalp, 2010).

2.7.2.3. Çevredeki Antibiyotiklerin Kaynakları

Çevreye giren farmasötikler ve biyoaktif metabolitlerinin miktarı muhtemelen düşüktür. Fakat çevreye sürekli girişleri ve dayanıklılıkları, uzun vadeli yüksek konsantrasyonlara yol açabilir, sucul ve karasal organizmalar üzerinde fark edilemeyen olumsuz etkileri arttırabilir (Erdoğan, 2009). Bu etkiler yavaş yavaş birikerek geri dönüşü olmayan değişikliklere yol açarlar (Akçeşme Özdemir, 2010). Antibiyotikler, farklı yollarla çevreye girebilirler. Atıksu arıtma tesisi ve ilaç endüstrisi atıksuları, sınırlı hayvan besleme faaliyetlerindeki atıklar ve gübreler antibiyotik kirliliği için kaynak olabilir (Şekil 2.10) (Kumar, 2005). Öte yandan, hiçbir antibiyotik kolaylıkla parçalanmaz (Alexy vd., 2004) ve çoğu çevrede diğer eliminasyon mekanizmalarına karşı direnç gösterir (Kümmerer, 2009). Bunun bir sonucu olarak, antibiyotikler yüzey suyu, yeraltı suyu ve atıksu arıtma tesisi çıkış sularında $\mu\text{g} / \text{L}$ aralığında tespit edilebilirler (Kümmerer, 2008).



Şekil 2.10. Farmasötik Maddelerin Çevresel Sucul Ortamlara Muhtemel Taşınım Yolları (Heberer vd., 2002).

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

2.7.2.4. Antibiyotiklerin Çevresel Etkisi

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

2.7.2.5. Çevrede Antimikrobiyal Kirlenme

Antibiyotiklerin çevreye ulaşmalarındaki en önemli yollarından biri metabolize edilemeyen antibiyotiklerin önemli konsantrasyonlarının mevcut olduğu hayvan gübresi ve insan atıkları ile olur (Haller vd., 2002; Sorensen, 2001). Antibiyotiklerin çevredeki davranışları fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlıdır (Ingerslev and Halling-Sorensen, 2001). Antibiyotikler özellikle toprağa sorpsiyon ve fiksasyon ile fotodegradasyondan korunabilirler (ör; tetrasiklin ve tilosin) ve bundan dolayı dirençli antibiyotiklerin kalıntı miktarları su kaynaklarına ulaşabilir. Antibiyotikler arıtma tesisleri çıkış suları ve biyolojik katıların yanısıra yüzey sularında, yer altı suyunda ve toprakta, µg/L (suda) ve mg/kg (topraklarda) konsantrasyon aralığında tespit edilmiştir.

Çeşitli ortamlarda antibiyotiklerin varlığı, yerel bakteri topluluklarında antibiyotik direncinin gelişimine neden olan potansiyel bir risk oluşturur (Chee-Sanford vd., 2001; Guardabassi vd., 1998; Kummerer and Henninger, 2003). Direnç, doğal olarak mutasyon ya

da seçim ile gelişebilmesinin yanısıra, plazmidler gibi hareketli genetik elementlerin alınmasıyla da gelişebilir (Chiew vd., 1998).

2.7.2.6. Antibiyotik Giderim Prosesleri

Tıbbi kimyasalların çoğu organik madde, azot ve fosfor gibi nutrientlerin giderimi üzerine projelendirilmiş konvansiyonel atıksu arıtma prosesleri ile etkili olarak giderilmemekte ve olumsuz etkiler yaratacak konsantrasyonlarda sucul ortamlara deşarj edilirler. Araştırmalar bu kimyasalların büyük çoğunluğunun uygulanan atıksu arıtım tesisinde tamamıyla giderilmediğini bu nedenle çıkış suyunda bulunduklarını belirtmiştir (Ternes, 1998; Boyd vd., 2003; Metcalfe vd., 2005; Gomez vd., 2006; Roberts ve Thomas, 2006). Çıkış suyunda bulunan bu kirleticilerin alıcı ortama deşarjıyla yüzey sularına, içme sularına ve yeraltı sularına bulaştığı belirlenmiştir (Sacher vd., 2001; Heberer, 2002; Kolpin vd., 2002; Bendz vd., 2005). Sulardan kirleticilerin gideriminde etkili olan en önemli faktör doğal (kil, sediment, mikroorganizmalar) veya ortama eklenen (aktif karbon, koagülant) katı partiküllerin birbirlerini etkileyerek fizikokimyasal (çökme, flotasyon) veya biyolojik proseslerle (biyodegradasyon) giderilmesidir. Bununla birlikte, düşük adsorpsiyon katsayılı bileşikler sıvı fazda kalma eğilimindedirler. Bu yolla anti-inflammatuarlar, antibiyotikler gibi sıvı fazda kalan bazı PPCP'ler (misk ve östrojen gibi) çamura adsorplanırlar (Koyuncu, 2012).

3. SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR (nZVI) İLE KİRLETİCİ GİDERİMİ

Demir, atom numarası 26 olan bir geçiş metalidir. Periyodik tablonun 4. periyodunda ve 8. grubunda yer alır. Birçok izotopa sahiptir ancak en önemlilerinden bazıları; yarılanma ömrü $> 3.1 \times 10^{22}$ yıl (5,8 %) olan radyoaktif ^{54}Fe , kararlı ^{56}Fe (91,72 %), kararlı ^{57}Fe (2,2 %) ve kararlı ^{58}Fe (0,28 %)’ dir.

Demir, dünyada en çok bulunan 6. elementtir. Çok reaktif bir element olup, çok hızlı bir şekilde oksitlenebilir ve sonuç olarak doğada magnetit (Fe_3O_4) ve hematit (Fe_2O_3) formunda bulunmaktadır. Demir, redoks reaksiyonu yoluyla oksijen bağladığı için hemoglobin ve miyoglobin proteinleri üzerinde oksijen taşınmasını kolaylaştırdığından canlı organizmalar için temel element konumundadır. Kandaki demir seviyesinin düşük olması anemiye neden olabilmektedir. Demirin fazla miktarda olması ise, serbest demir radikalleri üretmek için peroksitler ile serbest demir reaksiyona girdiği için toksik olabilir ki DNA’ya zarar verebilir. En üst alım seviyesi (UL) yetişkinler için 45 mg/gün, on dört yaşın altındaki çocuklar için 40 mg/gün ’dür (Efecan, 2008).

Sıfır değerlikli demir (ZVI) ıslaha dayalı, ucuz, toksik olmaması ve çevreye uygun olması gibi özellikleri nedeniyle cazip bir arıtım seçeneği olmaktadır. Nanopartiküller eşsiz kimyasal özellikleri sayesinde birçok kirleticinin ıslahı için uygundur (Zhang, 2003, 2005). Nano partiküllerin reaktivitesi yüzey alanlarının artması ile artmaktadır (Gottpagar vd., 1997; Li vd., 2003).

Nanoboyutlu sıfır değerlikli demir, mikropartikül boyutlu sıfır değerlikli demir gibi diğer demirlere göre daha yüksek reaktif yüzey alanı, daha hızlı ve daha tam reaksiyonlar ve akifere daha iyi enjeksiyonu açısından daha avantajlıdır. Yeraltı suyu ıslahı için nZVI’nin etkinliği, nanopartiküllerin flokülasyona ve ağır oksidasyona uğramadan su/kirleticili yüzeyine iletilmesine bağlıdır. nZVI enjeksiyonu mZVI’den daha kolay iken, nZVI hala manyetik ve Van der Waals kuvvetleri yüzünden partiküller arası çekim nedeniyle birleşirler. Birleşen partiküller daha çok mZVI gibi davranırlar ve çökelirler. Partiküller, kum taneleri gibi akifer materyallerine de yapışırlar. nZVI’nin bu özellikleri, kirleticilerin degradasyonu için mevcut etkili yüzey alanını azaltırlar (Lu vd., 2007).

Sulu ortamda nZVI zamanla magnetit, maghemit, lepidokrosit ve geotit gibi demir oksitlere oksitlenirler (You vd., 2005). Araştırmalar nZVI’nin yalnız çözülmüş oksijen ve su ile değil çeşitli çevresel kirleticiler ile de reaksiyona girebildiğini ve daha etkili ve daha

az maliyetli ıslah alternatifi olarak karşımıza çıkabileceğini göstermiştir. nZVI kirleticileri ya indirgenme ile ya da adsorpsiyon ile gidermektedir (You vd., 2005) .

Uzun bir süre birleşme olmaksızın partiküllerin stabilitesini sağlamak birincil hedef olmalıdır (Lu vd., 2007). Temel zorluk çözünmüş oksijen ve oksijen içeren bileşenlere karşı yüksek reaktiviteleri nedeniyle saf nanopartiküllerin (ör., nZVI) kullanılması ile ortaya çıkmaktadır. Ancak oksidasyon, nZVI ile arıtımın temel mekanizmasını oluşturmaktadır. Bu yüzden hedef kirleticiler tarafından oksidasyona izin verilirken hedef olmayan nZVI'nin oksidasyondan korunması önemli bir unsurdur. Ayrıca hedef kirleticilere karşı modifiye nZVI'nin birleşme eğilimi oluşturması istenilmektedir (Saleh vd., 2005). nZVI'nin stabilizasyonu için olası birçok teknik bulunmaktadır. nZVI'nin elektrosterik (elektrostatikden ziyade) itmeyi sağlayan bir polimer ya da sürfaktan ile kaplanmasına manyetik ve van der Waals çekim kuvvetlerinin dengesini sağlamak için ihtiyaç duyulmaktadır (Sousa vd., 2001; Shen vd., 1999; Lu vd., 2007; Saleh vd., 2008).

Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın kirleticiler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Nano ölçekli demir partikülleri ile giderilebilen yaygın çevresel kirleticiler (Thiruvengkatachari vd., 2007).

Klorlu metanlar Karbon tetraklorür Kloroform Diklorometan Klorometan Klorlu benzenler Hekzaklorobenzen Pentaklorobenzen Tetraklorobenzenler Triklorobenzenler Diklorobenzenler Klorobenzen Pestisitler DDT Lindan Trihalometanlar Bromoform Dibromoklorometan Diklorobromometan	Ağır metal iyonları Civa Nikel Gümüş Kadmiyum Organik boyalar Orange II Chrysoidine Tropaeolin O Acid Orange Acid Red Klorlu etanlar Tetrakloroeten Trikloroeten cis-Dikloroeten trans-Dikloroeten 1,1-dikloroeten Vinil klorid	Diğer poliklorlu hidrokarbonlar PCBs Dioksinler Pentaklorofenol Diğer organik kirleticiler N-nitrosodimetilamin TNT Polisiklik aromatik hidrokarbonlar İnorganik anyonlar Dikromat Arsenik Perklorat Nitrat
---	---	---

3.1. nZVI Toksisitesi

Potansiyel risk ve tehlike değerlendirmesinde bir bileşenin akıbeti ve taşınımını anlamak önemli bir husustur. Artan yüzey alanı ve bundan dolayı daha fazla reaktif yüzey alan sayısı birim kütle başına daha fazla biyolojik aktiviteye karşılık geldiğinden dolayı nZVI'nin toksisitesi doğrudan mikro ölçekli demir ile karşılaştırılamamaktadır.

nZVI'nin toksisitesi hakkındaki endişeler genellikle çok az olmaktadır. Bu endişeler, daha önce toprakta pas olarak bulunan ıslah boyunca büyük ölçüde oluşan demiroksitler ile alakalıdır. (Watlington, 2005). Demir vücutta oksijen taşınımı, elektron transferi ve kataliz için gerekli bir nütrient olmasına karşılık, DNA hasarı, oksidatif stres, lipid peroksidasyonu ve hemokromatoz kanser gibi ciddi hastalıklarda neden olabilecek seviyelerde birikebilmektedir. Demirin potansiyel toksisitesi, süperoksit (O_2^-) ve hidrojen peroksitten (H_2O_2) hidroksil radikalleri (OH^-) oluşumunu katalize edebilme yeteneğine dayanmaktadır (Wardman and Candeias, 1996). Serbest radikaller, onları daha fazla reaktif yapan bir veya daha fazla eşleşmemiş atom içeren bileşenlerdir, kararsız moleküller stabilizasyon için ilave bir elektrona ihtiyaç duymaktadırlar (Halliwell ve Gutteridge, 1999). Bu nedenle serbest radikallerin antioksidant enzimatik aktiviteleri, membran yağlarının peroksidasyonu, protein ve DNA oksidasyonlarını artırdığı ve redoks durumunu bozduğu gözlenmiştir (Di Giulio ve Meyer, 2008). Demir toksisite çalışmaları öncelikli olarak Fe^{+2} ve oksitleri üzerine odaklanmış olup nZVI ile makro ZVI'a özgü toksisite çok az bilinmektedir.

3.2. Nano Boyutlu Sıfır Değerlikli Demir (nZVI) ile İlgili Arıtılabilirlik Çalışmaları

Yeraltı suyu ve yüzeysel sularda nitrat kirliliği gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde giderek artan ciddi bir sorun haline gelmektedir. Elektrokimyasal metot, adsorpsiyon ve kimyasal redüksiyon dâhil olmak üzere çok sayıda arıtma prosesi, kirlenmiş sulardan nitratın giderilmesi için geliştirilmiştir. Fakat, bu arıtma proseslerinin, bakımlarının zor olması, nispeten pahalı olmaları veya konsantre atıklar üretmeleri gibi dezavantajları bulunmaktadır (Fu vd., 2014).

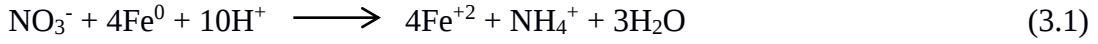
Son yıllarda, yüzeysel su ve yeraltı suyunda ZVI'nin nitratı (NO_3^-) indirgeme yeteneği üzerine yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Nitrat, NH_3 , N_2 ve NH_4^{+} 'e indirgenebilir ve

demir, reaksiyon koşullarına bağlı olarak Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 'e oksitlenebilir. (Fu vd., 2014).

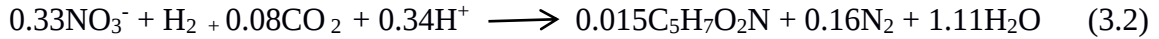
Suzuki ve diğ., (2012) NO_3^- 'in Fe^0 ve bir asit ile üretilen bir H_2 ile olmasının yerine doğrudan bir demir korozyon ürün tabakası yoluyla ZVI'den elektron aldığını rapor etmişlerdir. ZVI ile nitrat redüksiyonu, asidik koşullar altında hızlı bir süreçtir. Fe^0 ile nitratın giderim boyutunun, solüsyonun birincil pH'ına oldukça bağımlı olduğunu göstermişlerdir. Örneğin, nitratın %50 sinden daha azı $\text{pH}>5$ 'de giderilirken, nitratın %95'i güçlü asidik koşullar altında ($\text{pH}<2-3$) ZVI ile hızlı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Başlangıç nötr pH'da ZVI ile nitratın redüktif etkinliği, demir yüzeyi üzerinde elektron transferini tercih eden ve nitrat indirgeyici denitrifikasyon hızını arttıran Fe_3O_4 'ün üretilmesi eşliğinde, Fe^{+2} 'nin eklenmesi ile artmıştır (Xu vd., 2012). Fe oksidasyonu ve NO_3^- redüksiyonu her ikisi pH'ın asit eklemeden hızlı kabarmasıyla sonuçlanan, asidite tüketmiştir. Yüksek oranlı uygun redükte koşullarını devam ettirmek için, reaksiyon solüsyonu sürekli asit ya da organik tampon çözeltiyle beslenmelidir, pH sıkı bir şekilde kontrol edilmelidir. Demir nanopartikülleri ile nitrat indirgenmesi nispeten yüksek pH'da (ör, 8-10) demir oksidasyon reaksiyonları için engelleyici olduğu bilinen aralıkta daha hızlıdır. Örneğin, Sohn ve diğ., (2006) tekarlayan deneyler düzenlemiş ve reaksiyon hızları, 6 kez yeni nitrat çözeltisine maruz kaldıktan sonra bile aynı kaldığı gözlenmiştir. Bu alkali çözeltilerde anyonik hidrokso türleri ($\text{Fe}(\text{OH})^{2-y}_y$ ya da $\text{Fe}(\text{OH})^{3-x}_x$) çözünür ve daha sonra demir oksidin çöktürülen farklı fazı büyük olasılıkla magnetittir (Fe_3O_4). Nispeten kararlı bir reaksiyon hızı ile sonuçlanan faz dönüşümü, taze ZVI yüzeyi nitrate maruz kalabilir (Türk, 2014).

Fe^{2+} teorik olarak ayrıca nitratı redükte edebilir. $\text{Fe}(\text{II})$ 'nin belirli katalistlerin varlığında da (örn.: Cu^{2+} , Sn^{2+} , Ag^+) hızlıca nitratı redükte edebildiği kaydedilmiştir (R.J.Buresh ve J.T.Moraghan, 1976; C.J.Ottley vd.,1997). Alkali şartlar altında nitrat ağırlıklı olarak serbest Fe^{2+} ile değil, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ile amonyaka redükte oldu, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ise ferrik demire oksidize olmuştu. Anoksik toprak ve sediment koşulları altındakine benzer nitrat redüksiyonda yeşilimsi $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ hidroksitler katılımı kaydedilmiştir. Bu hidroksitler yeşil pas (GR) olarak adlandırılmıştır ve muhtemelen ortamda Cl^- , SO_4^{2-} ve CO_3^{2-} kalınca demir korozyonu esnasında oluşmuştur. Azot oksit nitritin GR ile redüksiyonunda üretildi ve amonyak muhtemelen daha yüksek pH'da oluştu (H.C.B.Hansen vd.,1996).

Choe ve diğ., (2000), granüler ZVI'dan daha büyük spesifik yüzey alanı ve yüzey reaktivitesine uygun bir şekilde yapmışlardır. Yang ve Lee 2005, nötre yakın pH'da anaerobik koşullar altında basit bir şekilde solüsyonu nZVI tozuyla temas ettirerek, birkaç dakika içinde komple denitrifikasyon sağlanabileceğini gösterdiler. Abiyotik nitrat redüksiyon için reaksiyon 3.1 ile tanımlanabilir.



Yukarıda gösterildiği gibi, nZVI ile nitratın kimyasal redüksiyonu ayrıca su işleminde bir başka zor işe yol açacak olan, büyük miktarda amonyum üretebilir. Biyolojik denitrifikasyon, tercih edilen bir yaklaşımdır çünkü nitrat tamamen N₂ ve diğer zehirli olmayan nihai ürünlere dönüştürülebilir. Bu yaklaşım potansiyel olarak iyon alış veriş ve ters osmoz metodolojilerine kıyasla daha yüksek maliyetlidir ve aşırı biyokitle ve çözülebilir mikrobiyal ürünlerin üretimi heterotrofik bakteriler kullanıldığında bir endişe kaynağı olabilir. Buna alternatif olarak, bir elektron verici olarak hidrojeni kullanan ototrofik denitrifikasyon, daha az kalıntı organiklerin üretimiyle nitrat çıkarımını daha temiz yapabilir ki bu reaksiyon 3.2 ile tanımlanabilir.



Ancak, tasarlanmış denitrifikasyon sistemlerinde hidrojen kullanımı oldukça yüksek maliyetli, üretimde ve hidrojen gazı tedarikinde yaşanan teknik zorluklar, saklama konusundaki patlayıcı özellikleri dikkate alındığında uygulanması büyük ölçekte kısıtlıdır. Birkaç araştırmacı (Kielemoes vd., 2000; Till vd., 1998; Biswas ve Bose, 2005.), Reaksiyon 3.3 tanımlanan, anaerobik demir korozyon hidrojen gazını, protonların redüksiyonuyla üretmiştir ve bu katodik hidrojen denitrifiye popülasyonlarla kullanılabilir. Bu sistem hidrojen kullanan denitrifikasyonla bağlantılı sınırlamaların üstesinden gelebilir.



ZVI tozu yerine nZVI partikülleri kullanmak, Shin ve Cha (2008), tarafından da tanımlandığı gibi, denitrifikasyonun performansını geliştirebilir, ancak, daha yüksek

redüktif kapasitesinden dolayı kombine sistemdeki nZVI ayrıca büyük miktarda amonyum oluşumuna yol açabilmektedir.

Önceki araştırmalar (Cheng vd.,1997; Huang vd.,1998), anoksik ve aerobik koşullar altında nitratın metalik demir ile tamamen redükte olabileceğini göstermiştir. Ve başlıca redüksiyon ürünü amonyak olarak bulunmuştur. Nitrat denitrifikasyonunda kullanılan demirin spesifik yüzey alanı ne kadar büyükse, denitrifikasyon oranı bir o kadar hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Spesifik yüzey alanını büyütmenin en iyi yolu da nano ölçek partiküllerini kullanmaktır. Bugüne kadar bu alanla ilgili olarak birkaç çalışma gerçekleştirilmiştir. Nano ölçek partiküllerin yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek aktif yüzey avantajları var ve bunlar da nitratın gittikçe yükselen denitrifikasyon oranına yol açar (Wang ve Zhang, 1997).

Yu-Hoon Hwang ve diğ., (2011) nano ölçek sıfır değerlikli demirle, nitrat redüksiyonu ve ilgili reaksiyon mekanizmalar esnasında azot türlerinin akıbetini araştırmıştır. Deneyler için kullanılan nZVI, stabilize katkı maddesi olmadan kimyasal indirgenme ile hazırlanmıştır. nZVI, nitratı indirgemek ya da konsantrasyonun düşürme potansiyeline sahiptir. Çalışma sonucunda bazik şartlar altında nitratın amonyum iyonuna dönüştüğü belirlenmiştir. Reaksiyon hız kinetiğinin yalancı birinci dereceden kinetiğine uyumluluk göstermiştir.

Jiang Xu ve diğ., (2012) nitratın sıfır değerlikli demirle (Fe^0) ile redüktif etkinliğinin nötr koşullar altında arttığını belirlemişlerdir. İşlem boyunca NO_3^- ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında düşmekte olan bir ivme görülmüştür, ama genel süreç üç aşamaya bölünmüştür. Bu, Fe^{2+} 'nin sistemin pH'ını tamponlamada önemli bir rol oynayan Fe_3O_4 üreterek ve H^+ iyonize etmek eşliğinde, demir yüzeyin aşınmasını hızlandırabildiğini göstermiştir. Fe_3O_4 demir yüzeyinde elektron transferi kolaylaştıran ve Fe^0 ile Fe^{2+} ile nitratın redüktif denitrifikasyonunu hızlandıran, iyi bir kondüktör olarak işlev görmüştür.

Yi An ve diğ., (2009) Bir tür hidrojenotropik denitrifikasyon bakterisi olan *Alcaligenes eutrophus* ve nano ölçek sıfır değerlikli demir ile nitratı giderimini ve amonyum oluşumunu azaltmak için çalışmışlardır. 8 gün içinde nZVI partiküllerini ve bakterileri içeren reaktörlerde, amonyum oluşum hızı sadece %33 iken nitrat tamamen giderilmiştir.

Kyung-Hee Shin ve Daniel K. Cha., (2008) nano ölçek sıfır değerlikli demir ile nitratın mikrobiyal redüksiyonu, biyolojik nitrat indirgenmesinde nZVI kullanım potansiyellerini belirlemişlerdir. Nano boyutlu Fe^0 için, oldukça yüksek yüzey alanı ve

yüksek reaktiviteye sahip olduğu ve nitrat indirgenme reaksiyonlarının yalancı birinci dereceden reaksiyona uygun olduğu tespit edilmiştir.

Huan ve diğ., (2006) grafit üzerinde desteklenen nano ZVI partikülleri, H₂O/etanol sistemde indirgeyici madde olarak KBH₄ kullanılarak hazırlanmıştır. Desteklenen ZVI materyali, çevresel iyileştirme uygulamaları için genellikle daha yüksek aktivite ve esnekliğe sahiptir. Deney sonuçları, nötr pH değerlerinde nitratın amonyuma daha hızlı indirgenebileceğini göstermiştir.

Nano ölçek sıfır değerlikli demir ile sulu solüsyonlardan farmasötiklerin giderimi de araştırılmıştır. Antibakteriyel ve anti enflamatuvar özellikleri olan metrodinazol (MNZ), klinik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve *Ciardia lamblia* ile *Trichomonas vaginalis* gibi anaerobik bakteri ve protozoanın neden olduğu, bulaşıcı hastalıkların tedavisi için yaygın olarak kullanılan bir tür nitroimidazol antibiyotiktir. İnsanlar için genellikle antibiyotik olarak kullanılmasının yanında, parazitlere karşı MNZ ayrıca tavuk ve balık yemi olarak yanlış bir şekilde kullanılmaktadır. Sonuç olarak, MNZ hayvanlarda, balık çiftliği suyu ve et endüstrisi akışkanlarında toplanmıştır (Kummener vd., 2002).

Fang ve diğ., (2011) nZVI ile sulu solüsyonda bir antibiyotik türü olan metronidazol (MNZ) giderimini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar MNZ'nin nZVI ile tamamen giderildiğini, pH 5,60, 0,1 g/ L⁻¹ nZVI dozajında ve başlangıç MNZ konsantrasyonunun 80 mg/L⁻¹ olduğu şartlarda ilk 5 dakikada hızlıca giderildiğini gözlemlemişlerdir. nZVI dozajı, başlangıç MNZ konsantrasyonu ve başlangıç pH gibi etkili faktörler sistematik olarak araştırılmıştır.

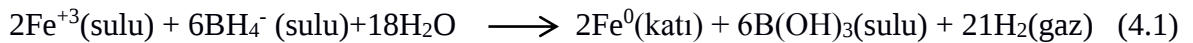
Chen ve diğ., (2012) antibiyotik metronidazolün (MNZ), nZVI partiküllerle sulu çözeltilerden giderim mekanizmasını ortaya koymaya çalışmışlardır. Aynı zamanda çalışmada demir iyonlarının (Fe²⁺ ve Fe³⁺) ve demir oksidasyon ürünlerinin MNZ giderimine olan etkileri araştırılmıştır. Giderim verimliliğinin demir iyonları ya da demir oksidasyon ürünlerinin %5'ten daha az olduğu sonucuna varılmıştır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Nano Ölçekli Sıfır Değerlikli Demirin Hazırlanması

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan distile su öncelikle yaklaşık 20 dakika süreyle azot gazından geçirilmiş ve bu gaza doyurulmuştur. Hwang ve diğ., (2010), nano boyutlu ZVI için indirgen maddenin konsantrasyonunun ve bunu reaksiyon ortamına verme hızının (bu işlemde NaBH_4) ve prekürsör konsantrasyonunun (yine bu işlemde FeCl_3) elde edilecek nZVI'nın yüzey reaktivitesini, yüzey alanını ve de partikül boyut büyüklüğünü oldukça etkilediğini belirlemişlerdir. Daha yüksek nZVI reaktivitesi daha yüksek prekürsör konsantrasyonunda ve daha hızlı indirgeyici çözeltisinin ortama verilmesiyle elde edilmiştir. Farklı reaktivite demir hidroksitlerin daha az çökmesinden veya demirin daha az yüzey aşınmasıyla alakalıdır.

Literatürdeki bu bilgilere dayanarak, prekürsör madde olarak 500 mL'lik 71,7 mM Fe^{+3} , FeCl_3 kimyasalından (Merck) hazırlanmıştır. İndirgen madde olarak 500 mL'lik 358,5 BH_4^- ise NaBH_4 'den (Merck) hazırlanmıştır. Reaksiyon ise dört boyunlu altı düz tabanlı cam kaptaki gerçekleştirilmiştir. Dört boyunlu cam kabın bir boynundan manyetik karıştırıcının pervanesi geçirilmiş, diğerinden NaBH_4 çözeltisi verilmiş, kalan ikisinden de azot gazının giriş ve çıkışı sağlanmıştır. Bu sentez işleminde indirgen maddenin ortama verilme hızı yukarıda açıklandığı gibi partikülün birçok özelliğini önemli ölçüde değiştirdiğinden dolayı çalışmada 20 mL/dak olacak şekilde uygulanmıştır. Eşit hacimdeki (500 mL) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 250 rpm'de çalıştırılan manyetik karıştırıcı altında eşit hacimdeki NaBH_4 verilmiştir. Fe^{+3} iyonları aşağıda verilen reaksiyon 4.1'e göre elementel demire indirgenecektir.

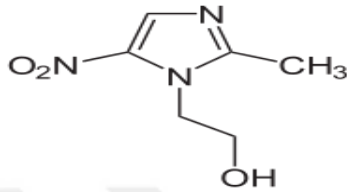


Elde edilen siyah çökelek sıfır değerlikli demirin oluştuğunu göstermektedir. Daha sonra nZVI vakum filtrasyonu ile 30 dakika süre sonunda çözeltiden ayrılmış ve toplanan nZVI üç kez etanol ile yıkanarak analizde kullanılıncaya kadar etanol içerisinde buzdolabında bekletilmiştir. Daha sonra anaerobik poşet içerisinde sürekli azot gazı altında kurutmaya tabi tutulmuştur. nZVI'nin etanol içerisinde bekletilmesi önemli bir durumdur.

Reaksiyon ortamına etanol ilave ederek partikül boyut kontrolü sağlanmıştır (Zhang ve Manthiram, 1997) .

4.2. Metronidazolün Fizikokimyasal Özellikleri

Metronidazolün kimyasal yapısı Şekil 4.1’de ve bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Metronidazolün kimyasal yapısı

Tablo 4.1. Metronidazolün fizikokimyasal özellikleri

Moleküler formül	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
Moleküler ağırlık (g mol ⁻¹)	171,2
Sudaki çözünürlüğü (g L ⁻¹)	9,5
pKa	2,55
Erime noktası (°C)	159–163

4.3. SEM ve EDX Analizi

Hazırlanan nano boyutlu sıfır değerlikli demir partiküllerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Elektron Mikroskobu (FÜEM) Laboratuvarı’nda yapılmıştır. SEM ve EDX analizleri Jeol-JSM-7001F (Japonya) marka elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Numune, analizden önce altın kaplama ile bir ön işleme tabi tutulmuştur.

4.4. Kesikli Deney Serileri

Metronidazol (MNZ) ve nitrat indirgenmesi çalışmaları; sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerde yapılmıştır. Çözeltiler hazırlanırken azot gazından geçirilmiş distile su kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilere nZVI eklenmesiyle deney serileri başlatılmıştır. Metronidazol bileşiklerinin abiyotik koşullardan oldukça etkilendiği belirtilmiştir. Bu nedenle ışığın etkisiyle oluşabilecek parçalanmaları engellemek amacıyla süspansiyonların bulunduğu cam şişeler alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Ayrıca stok çözeltiler, deneylerde kullanılıncaya kadar +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Farklı reaksiyon süreleri sonunda alınan örnekler 0,22 µm membran filtrelerden geçirilerek bekletilmeden HPLC'de analiz edilmiştir. Nitrat, nitrit ve amonyum çözeltileri ise 0,45 µm membran filtrelerden geçirilerek spektroquant cihazında analiz edilmiştir. Her bir deney serisinde tek nitrat ve tek metronidazol ile nZVI içeren çözeltiler hazırlanmış böylelikle tekli ve ikili kirletici içeren sistemlerde nZVI'nin giderim performansı ve mekanizması detaylı araştırılmıştır. Çalışmadaki deney serilerinde izlenen aşamalar şu şekildedir;

i. Farklı başlangıç pH değerleri: Nitrat indirgenmesi pH'a bağlı bir reaksiyondur. Bu nedenle sabit nZVI ve nitrat ve metronidazol konsantrasyonlarında farklı pH şartlarında (3, 5, 7, 9) nitrat ve metronidazol giderimleri incelenmiştir.

ii. Farklı miktarlardaki nano Fe⁰ : 0,1-1 g/L aralığında değişen farklı miktarlardaki sıfır değerlikli nano demir çözeltilere ilave edilerek optimum pH değerinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. nZVI ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda bir dakika bekletildikten sonra reaksiyonlar başlatılmıştır.

iii. MNZ farklı başlangıç konsantrasyonları: 50-100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında çalışmalar yürütülmüştür.

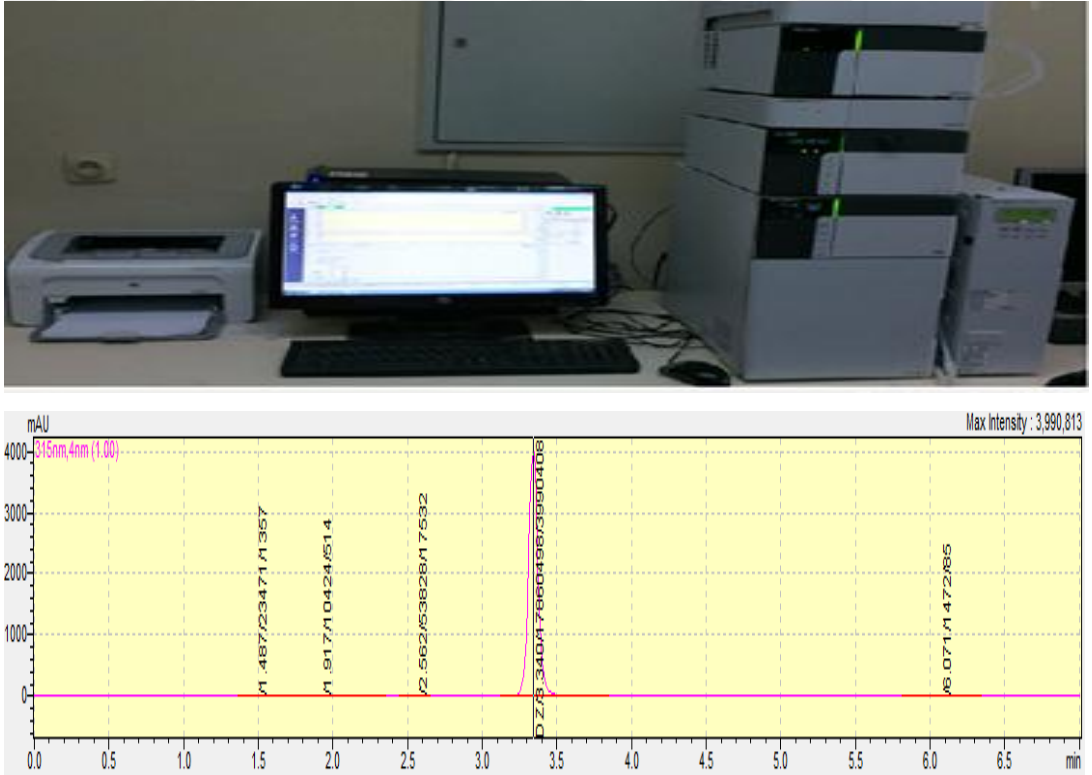
iv. Farklı reaksiyon sıcaklıkları: 30, 45 ve 55 °C aralığında değişen farklı sıcaklıklardaki giderim verimleri araştırılmıştır.

v. Farklı reaksiyon süreleri: partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, reaksiyon kinetiğini belirlemek amacıyla 30 dk ile 300 dk gibi farklı zaman aralıklarında örneklemeler yapılmıştır.

4.5. Metronidazol Analizi

Metronidazol analizi, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. HPLC'deki metot geliştirme denemeleri neticesinde alıkonma süresi olası en küçük değere indirilmiştir. Metotta mobil faz olarak amonyum dihidrojen fosfat/asetonitril (80/20, v/v) karışımı kullanılmıştır. Mobil fazın pH değeri 2,45-2,55 aralığında tutulmuştur. Akış hızı 1,2 mL/dk, dedektör dalga boyu: 269 nm ve örnekleme hacmi ise 100 µL olarak ayarlanmıştır. Kolonun tipi ise AllureBiPh 5µm, 150x4,6 mm. Bu metoda göre alıkonma süreleri, metronidazol için 3.4 dk olarak belirlenmiştir.

Metronidazol kromatogramı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve metronidazol kromatogramı

4.6. Nitrat, Nitrit ve Amonyum Analizi

Nitrat azotu ($\text{NO}_3\text{-N}$), nitrit azotu ($\text{NO}_2\text{-N}$) ve amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$) analizleri 0,45 µm filtrelerinden süzildükten sonra gerçekleştirilmiştir. Ölçüm aralığı 2-150 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$, 0,002-1 mg/L $\text{NO}_2\text{-N}$ ve 0,1-25 mg/L $\text{NO}_3\text{-N}$ olan Merck test kitleri kullanılarak

NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N konsantrasyonları Merck Spectroquant Nova 60 (Şekil 4.3.) cihazı ile belirlenmiştir.

MNZ bileşiği ve olası ara ürünlerinin sorplanma durumlarını belirlemek amacıyla alınan 1 mL sıvı örneğe 10 µL konsantre HCl ilave edilerek 3 dk çalkalanmış ve daha sonrasında 20 dk santrifüjlenerek elde edilen supernatant HPLC’de analizlenmiştir.

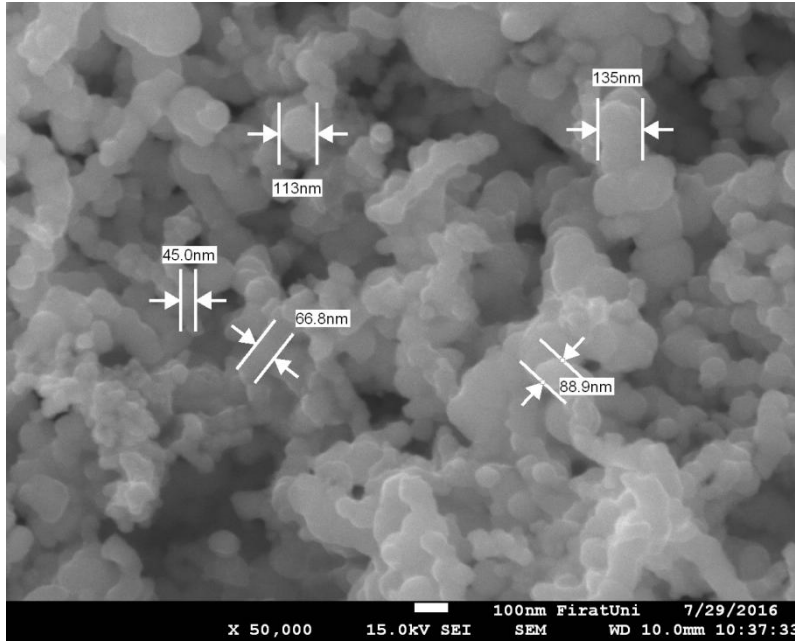


Şekil 4.3. Merck Spectroquant NOVA 60 cihazı

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. SEM ve EDX Analiz Sonuçları

Nano boyutta hazırlanan sıfır değerlikli demirin morfolojisi ve partikül boyutu SEM ile belirlenmiştir. Aynı zamanda EDX analizi yapılarak elementel yapıları belirlenmiştir.



Şekil 5.1. Nano boyutlu sıfır değerlikli demirin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

Şekil 5.1 'de görüldüğü gibi, sentezlenen nZVI partikülleri üniform bir yapıda olup, bağlı bir zincir görünümüne sahiptir. Nano boyutlu ZVI 45-135 nm aralığında partikül boyut büyüklüğü olduğu çalışmamızda belirlenmiştir.

Tablo 5.1'de nano boyutta sentezlenen ZVI için EDX grafiği ve % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri verilmiştir. Buna göre elementel analiz sonucunda ağırlıkça % 1,75 oranında karbon, % 6,39 oranında oksijen ve % 91,87 oranında ise demir elementi tespit edilmiştir.

Tablo 5.1. Nano boyutlu ZVI için % ağırlıkça ve atomik olarak yüzde değerleri.

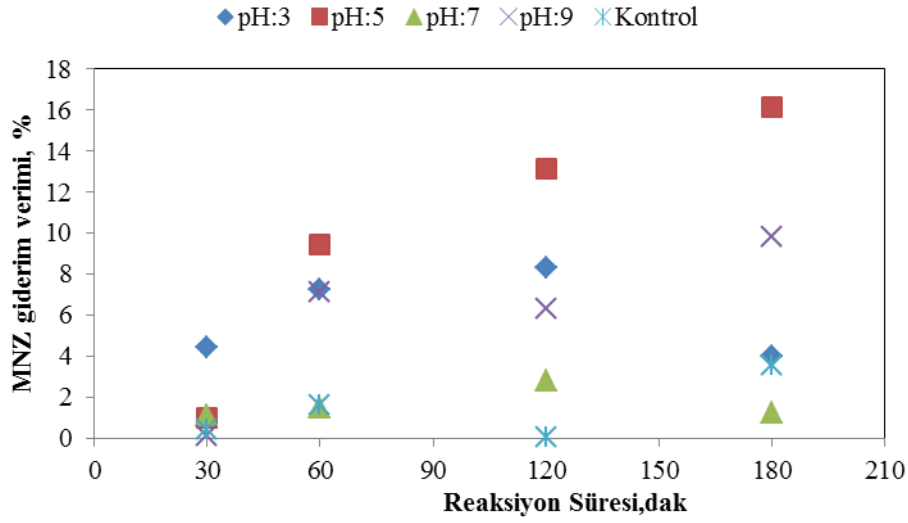
Element	% Ağırlıkça	% Atomikçe
C	1,75	6,64
O	6,39	18,23
Fe	91,87	75,12
Toplam	100	100

5.2. nZVI ile Yapılan Deney Serileri

5.2.1. pH'ın Etkisi

Sucul ortamlarda sıfır değerlikli demirin kirletici giderimini etkileyen en önemli unsurlardan bir tanesi ortamın pH değeridir. Çözelti pH'sı adsorbentin yüzey yükünü, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesini ve adsorbentin aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların ayrışma boyutunu değiştirmektedir (O'Carroll vd., 2013). Bu nedenle deney serilerine başlangıç metronidazol konsantrasyonu 60 mg/L, sıcaklık 30 °C ve nZVI dozajı 0,2 g/L ve pH 3-9 aralığında olacak şekilde başlanılmıştır. Tablo 5.2' de de gösterildiği gibi reaksiyon sonunda son pH değerleri ölçülmüş ve sunulmuştur. Çünkü demirin oksijensiz ortamda suyla reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidroksil iyonları ortam pH'ında değişime neden olmaktadır.

Şekil 5.2 farklı pH değerlerinde MNZ giderim verimlerini göstermektedir. Metronidazolün pH 3-9 aralığında giderim verimliliğine bakıldığında pH 5 ve pH 9'da reaksiyon süresi arttıkça giderim verimliliğinin de arttığı görülmektedir. pH 9'da 180 dakika sonundaki giderim verimi % 9,80 iken pH 5'te giderim verimi %16,13 olarak belirlenmiştir. Optimum pH, en iyi giderimin gerçekleştiği pH 5 olarak seçilmiştir. pH 3' te giderim 120 -180 dk aralığında düşmeye başlamıştır ve % 3,53 oranında giderim tespit edilmiştir. pH 7 de ise önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



Şekil 5.2. Farklı pH değerlerinde MNZ giderim verimi (MNZ:60 mg/L, T:30 °C, nZVI:0,2 g/L)

Tablo 5.2’de gösterildiği gibi başlangıç pH’sı 3 olan şartlarda son pH değerleri yaklaşık iki birim artarak daha yüksek son pH değeri gözlenmiştir. Bu durum düşük pH değerlerinde demir korozyonunun daha hızlı gerçekleşmesiyle açığa çıkan OH⁻ iyonlarından kaynaklanır. Düşük pH, korozyon olayını hızlandırır ve yüksek pH değerleri ise demir yüzeyinin pasivasyonunu artırır (O’Carroll vd., 2013). Metal oksitlerinin oluşturulması enerji girişini gerektirir. Doğal-düşük enerji basamağına dönmek için materyal güçlü bir termodinamik sürücü kuvvetine sahiptir. Bu dönüşüm prosesine korozyon adı verilmektedir. Demir metali korozyona karşı oldukça hassastır. Korozyon reaksiyonunda primer bileşen su ve çözünmüş oksijendir. Bu nedenle demirin korozyonu kaçınılmaz bir durumdur. Korozyon ürünleri Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeOOH gibi bileşiklerdir. Her ne kadar materyal metalik olarak belirtilse de doğal şartlarda metalin çevresinde yüzey oksitten oluşan ince bir kapsül tabakası yer almaktadır. Bu ince oksit tabakası aynı zamanda metalin elektron transferine müsaade eder. Korozyon ürünlerinin miktarı materyal porozitesini artırır ve bu durum Fe⁰ ile kirlertici reaksiyonlarını sınırlandırarak kirlertici giderim performansını değiştirmektedir.

Tablo 5.2. Başlangıç pH değerine karşılık son pH değerleri.

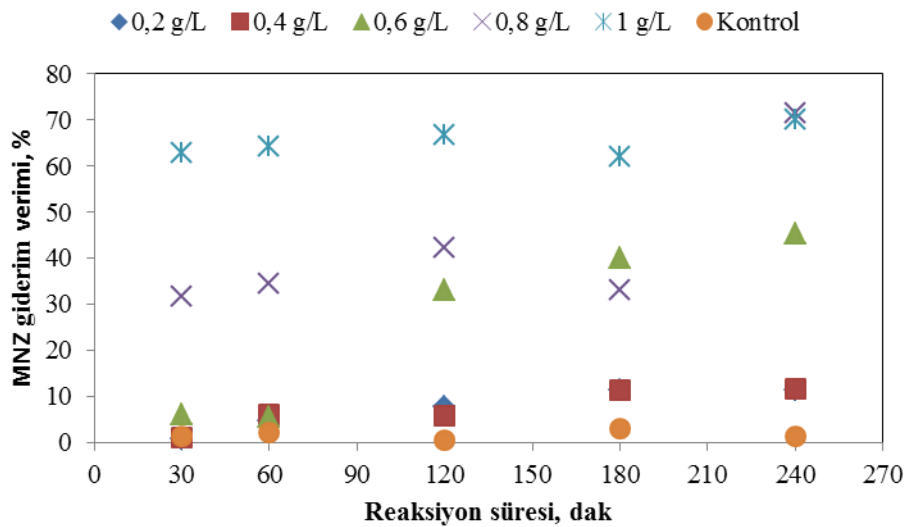
Başlangıç pH	3	5	7	9
Son pH	5,73	5,68	5,97	6,49

5.2.2. nZVI Dozajının Etkisi

Bu aşamada MNZ'nin maksimum giderimin sağlandığı uygun pH belirlendikten sonra 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1 g/L nZVI dozajlarında 4 saat süre ile çalışmalar yürütülmüştür. pH 5'te, 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve 30 °C sıcaklıkta yürütülen reaksiyon süresince metronidazol konsantrasyonu izlenmiştir.

Şekil 5.3'te de görüldüğü gibi yüksek giderim verimleri nZVI dozajlarının artırılmasıyla gözlenmiştir. Örneğin 0,4 g/L gibi düşük bir dozajda 4 saat sonunda giderim verimi % 11,52 iken bu değer 0,8 g/L için % 71,31 olarak belirlenmiştir.

Düşük nZVI konsantrasyonlarında giderimin düşük, yüksek nZVI konsantrasyonlarında giderimin yüksek olması nZVI yüzey alanının artmasıyla ilgilidir. Daha yüksek konsantrasyonlarda nZVI, daha fazla yüzey alanına sahiptir bu durum da metronidazolün etkileşime girebileceği daha fazla reaktif alan anlamına gelir. Fang ve diğ., (2011) çalışmasında da benzer durum gözlenmiş ve nZVI dozajının artmasıyla birlikte MNZ giderim konsantrasyon veriminin de arttığı belirlenmiştir.

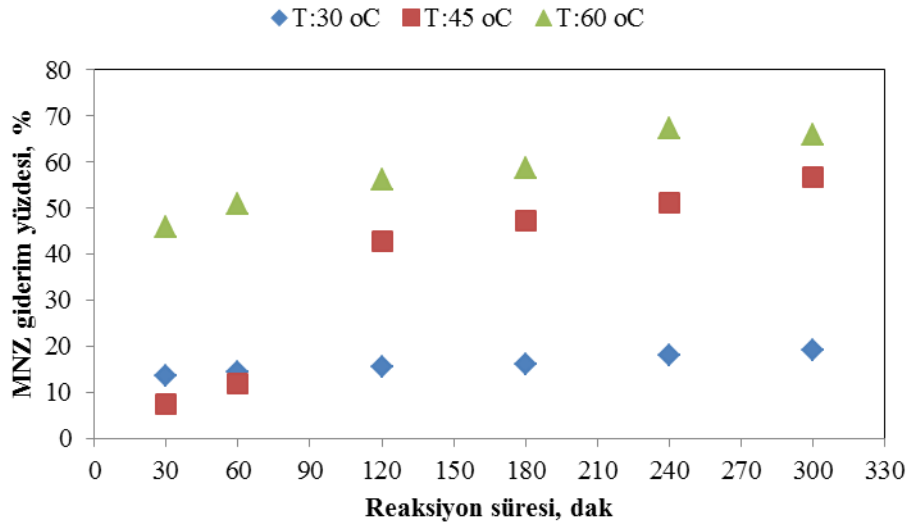


Şekil 5.3. Farklı nZVI dozajlarında MNZ giderim verimi (pH:5, T:30°C, MNZ: 60 mg/L)

5.2.3. Sıcaklığın Etkisi

Başlangıç metronidazol konsantrasyonu 60 mg/L, pH: 5, nZVI konsantrasyonu 0,8 g/L olan sabit koşullar altında sıcaklığın metronidazolün giderim verimine olan etkisini araştırmak amacıyla 30, 45 ve 60 °C'de reaksiyonlar ayrı ayrı yürütülmüştür.

Şekil 5.4'de reaksiyon sıcaklığının 30 °C'den 60 °C'ye çıkartılması metranidazolün giderim verimini arttırmıştır. 60°C de giderim verimi en yüksek % 67,61 olarak tespit edilmiştir. Bu durum sıcaklık artışıyla metronidazol partiküllerinin nZVI'ya doğru hareketliliğinin artmasıyla açıklanabilir. Bu aşamada giderim veriminin sıcaklık ile artışının, elektrostatik etkileşimi, çözeltideki kimyasal bağları, ZVI parçacıklarını ve MNZ partiküllerini doğrudan etkilediği için giderim veriminin artmış olabileceği düşünülmektedir. Buna ilaveten daha yüksek sıcaklıklarda reaksiyon süresi azaltılabilir; çünkü 240 ve 300 dk'lık reaksiyon sürelerinde hesaplanan giderim verimleri yaklaşık olarak aynıdır.



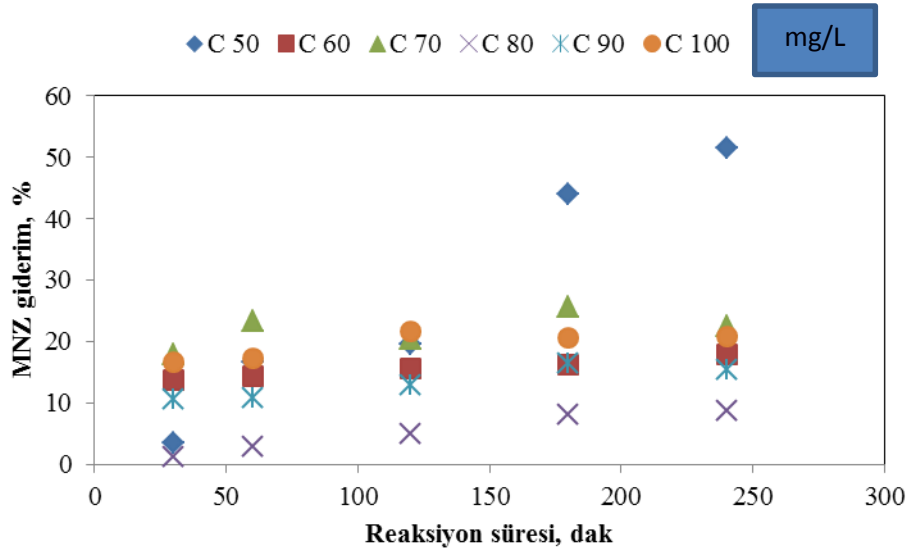
Şekil 5.4. Farklı sıcaklıklarda MNZ giderim verimi (MNZ: 60 mg/L, pH:5, nZVI:0,8 g/L).

5.2.4. Başlangıç MNZ Konsantrasyonunun Etkisi

Bilindiği üzere herhangi bir bileşiğin başlangıç konsantrasyonu, sulu faz ve katı faz arasında bileşiğin kütle taşınım dirençlerinin üstesinden gelecek önemli bir sürücü kuvvet sağlamaktadır. Bu nedenle metronidazolun daha yüksek başlangıç konsantrasyonu giderim kapasitesini değiştirecektir. Bu nedenle çalışmanın bu aşamasında farklı metronidazol

dozajlarında giderim verimleri araştırılmıştır. Buna göre optimum pH'da ve nZVI dozajının 0,8 g/L olduğu koşullarda 50 mg/L, 60 mg/L, 70 mg/L, 80 mg/L, 90 mg/L ve 100 mg/L MNZ çözeltileri hazırlanarak deneysel çalışma yürütülmüştür.

Şekil 5.5'de farklı başlangıç konsantrasyonlarında çok büyük değişim gözlenmezken 50 mg/L MNZ konsantrasyonunda reaksiyon süresinin 180 ile 240 dk olduğu aralıkta giderim veriminin arttığı ve % 51,44 olduğu görülmektedir. Yine görülebileceği gibi MNZ konsantrasyonu arttıkça MNZ giderim verimi düşmektedir. Bu düşüşün sebebi nZVI partikül yüzey alanı sabit kalırken MNZ konsantrasyonunun artmasından kaynaklanabilmektedir.

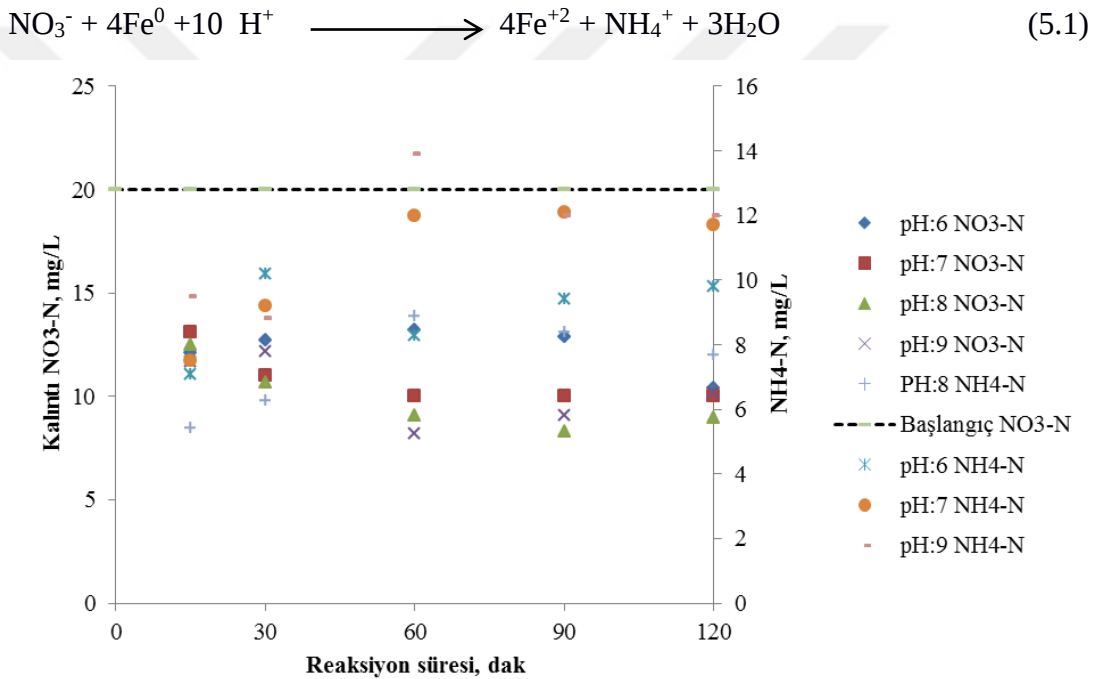


Şekil 5.5. Farklı başlangıç MNZ konsantrasyon değerlerinde MNZ giderim verimi (nZVI:0,8, pH:5)

5.3. Nitrat Giderim Çalışması

Nitrat giderim çalışması MNZ giderim çalışmalarından ayrı yürütülmüştür. Burada elde edilen optimum şartlar dikkate alınarak MNZ ile birlikte giderim çalışmalarında dikkate alınacak deneysel parametreler optimize edilmiştir. Şekil 5.6'da farklı pH değerlerine karşılık başlangıç nitrat konsantrasyonu ve amonyum konsantrasyonu gösterilmiştir. Tüm pH değerleri için başlangıç nitrat konsantrasyonu 20 mg/L olarak seçilmiştir. Şekil 5.6'da nitrat konsantrasyonu azalırken nitratın dönüşüm ürünleri olan

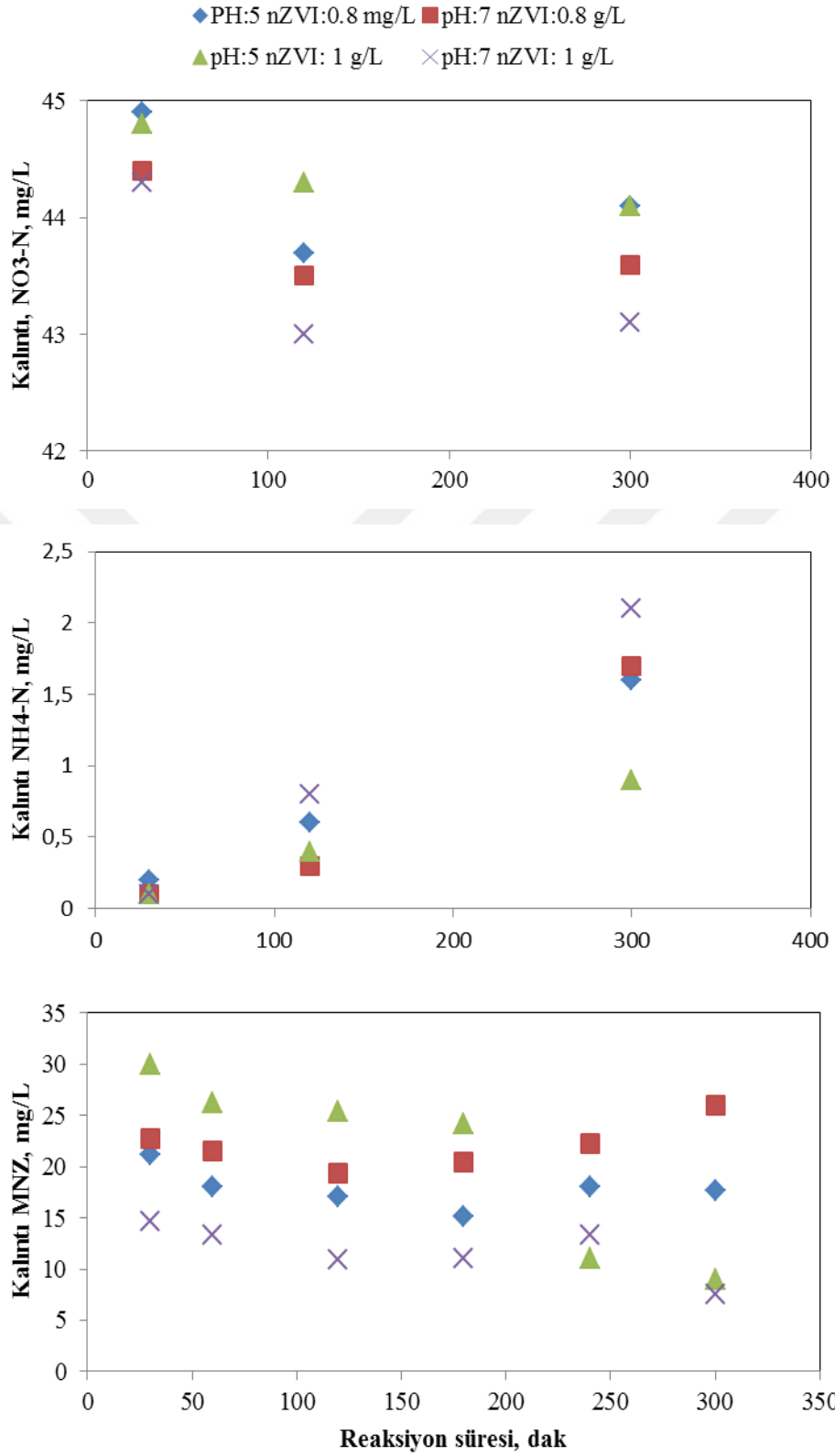
amonyum veya nitrit konsantrasyonunun arttığı görülmektedir en uygun pH 6 olarak gözlenmektedir. Nitrat ile nZVI giderim mekanizması önceki çalışmalarda araştırılmış ve giderim mekanizması ortaya konulmuştur. Xu ve diğ., (2012), yaptıkları çalışmalarında nitrat gideriminin sulu ortamın pH değerine oldukça bağlı olduğunu göstermişlerdir. Sulu ortamda nitratın % 95'i kuvvetli asidik şartlarda ($\text{pH} < 2-3$) Fe^0 ile hızlı bir şekilde giderilirken, $\text{pH} > 5$ olduğu durumlarda giderimin % 50'den küçük olduğu görülmüştür. Zhang ve diğ., (2010), nitratın denitrifikasyonu çalışmalarında nitratın indirgenme hızının artan pH değeriyle hızlı bir şekilde azalırken, nano ölçekli Fe^0 artan dozajıyla büyük ölçüde arttığı sonucuna varmışlardır.



Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinde kalıntı $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyon değerleri (Nitrat başlangıç konsantrasyonu: 20 mg/L nZVI: 1 g/L, T: 30 °C).

5.4. MNZ ve Nitratın nZVI ile Eşzamanlı Giderim Çalışmaları

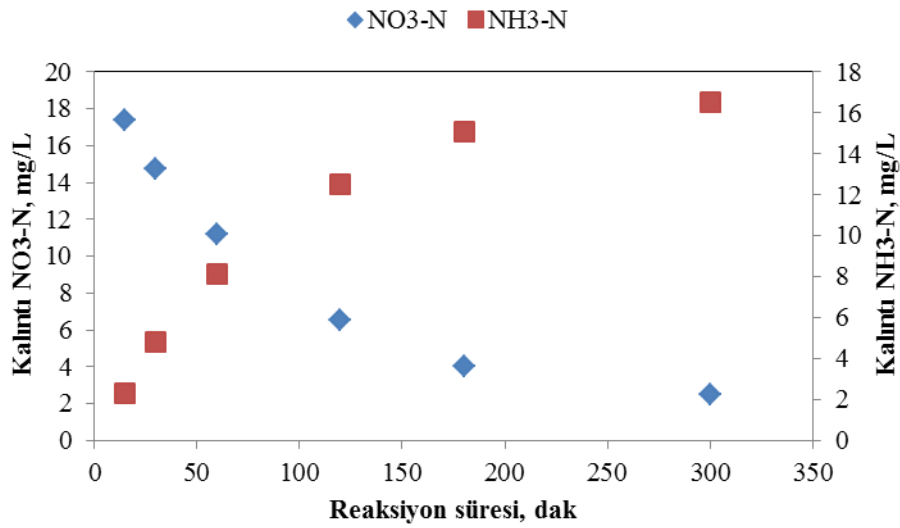
Tek başına MNZ ve nitratın nZVI ile giderim çalışmalarının yapıldığı deney serileri tamamlandıktan sonra her iki kirleticinin de bulunduğu sulu ortamda giderim performansları araştırılmıştır. Deney serileri pH 5 ve 7'de ve nZVI dozajı 0,8 ve 1 g/L olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7. MNZ ve nitratın eş zamanlı giderimi (pH 5,7; nZVI: 0,8, 1 g/L; MNZ ve nitrat başlangıç konsantrasyonu: 50 mg/L).

Şekil 5.7’de MNZ ve nitratın eş zamanlı giderimi gösterilmiştir. Başlangıç MNZ ve nitrat konsantrasyonu 50 mg/L, pH 5 ve 7, nZVI ise 0,8 ile 1g/L olacak şekilde deney serileri yürütülmüştür.

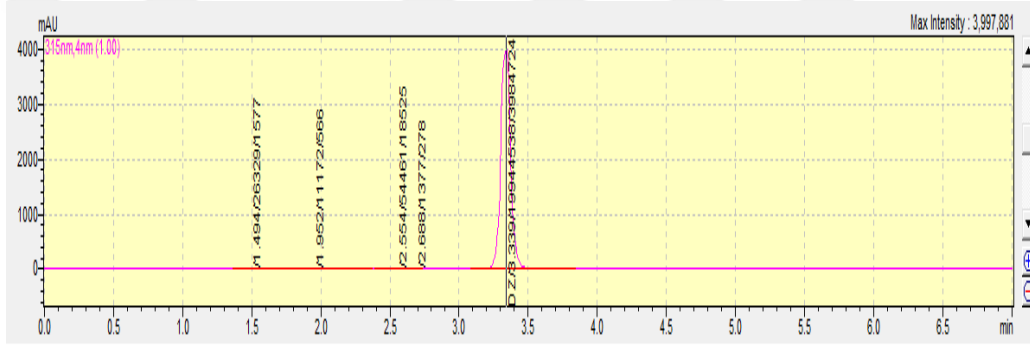
Şekillerde de görüldüğü gibi pH 7 ve nZVI dozajının 1 g/L olduğu durumlarda kalıntı MNZ ve kalıntı nitrat konsantrasyonu azalırken kalıntı amonyum konsantrasyonu artmıştır. pH 7 ve nZVI 1 g/L’de kalıntı nitrat konsantrasyonu 43,1 mg/L, kalıntı MNZ konsantrasyonu ise 7,51 mg/L olarak ölçülmüştür. Nitrat gideriminin istenilen düzeyde gerçekleşmemesinden dolayı başlangıç nitrat konsantrasyonu düşürülerek giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Böylelikle başlangıç nitrat konsantrasyonu 20 mg/L olarak alınmıştır. Şekil 5.8 reaksiyon süresine karşılık kalıntı nitrat ve amonyum konsantrasyon değerlerini göstermektedir. Buna göre 5 saatin sonunda kalıntı nitrat azotu konsantrasyonunun 2,5 mg/L’ye kalıntı amonyak azotunu konsantrasyonunun ise 16,5 mg/L’ye çıktığı görülmektedir. Metronidazol ve nitrit son konsantrasyon değerleri 0,01 mg/L’nin altında olduğundan dolayı grafikte yer verilmemiştir.



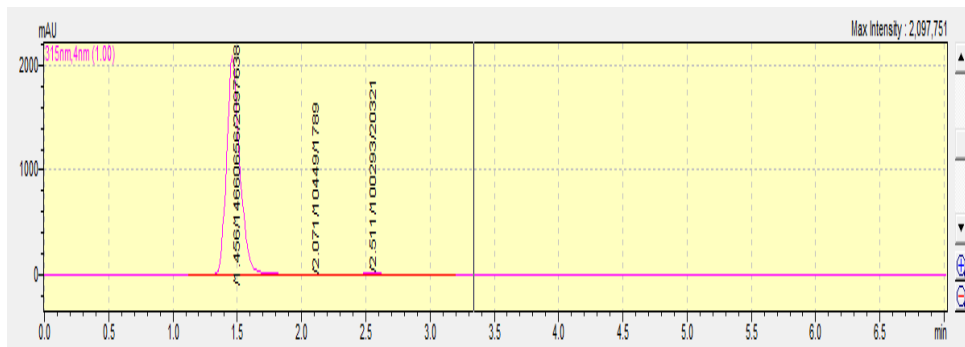
Şekil 5.8. MNZ ve nitratın eş zamanlı giderimi. (pH 5, nZVI: 1 g/L, Başlangıç MNZ ve nitrat konsantrasyonu: 20 mg/L).

Yapılan desorpsiyon çalışmalarında nZVI yüzeyine adsorblanan miktarların reaksiyon süresince 0,1 mg/L’nin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle özellikle MNZ giderimi mekanizmasının adsorpsiyondan ziyade transformasyona bağlı olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle MNZ’nin olası parçalanma ürünleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Reaksiyon sonunda alınan numunelerde HPLC’de elde edilen kromatogram görüntüleri yorumlanmaya çalışılmıştır. Buna göre metronidazol gideriminde ana molekülde parçalanmanın gerçekleştiği ama bu parçalanma bileşik veya bileşiklerin kısa sürede desorplandığı belirlenmiştir. Bir başka deyişle metronidazol ana molekülündense parçalanma ürünlerinin adsorplandığı düşünülmektedir. Şekil 5.9, 50 ppm standart metronidazol için elde edilen kromatogram görüntüsünü gösterirken, Şekil 5.10 desorpsiyon sonucu elde edilen kromatogram görüntüsünü göstermektedir. Şekil 5.10, Şekil 5.9 ile kıyaslandığında elde edilen pikin çok daha erken sürede belirlendiği ve buna bağlı olarak metronidazolun bir parçalanma ürünü olacağı düşünülmektedir.



Şekil 5.9 50 ppm standart MNZ için kromatogram



Şekil 5.10. Desorpsiyon sonucu elde edilen kromatogram (Nitrat ve MNZ konsantrasyonu: 20 mg/L, pH 5, nZVI: 1 g/L).

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada yüzeysel ve yeraltı sularından nitrat ve metronidazol gibi antibiyotik içeren bileşiklerin gideriminde nZVI partiküllerinin etkili olduğu görülmüştür. Böylece su kaynaklarının korunması ve su kaynaklarından bu bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanımı mümkündür. Aynı zamanda bu partiküllerin kolaylıkla laboratuvar şartlarında hazırlanabilmesi de uygulanabilirlik açısından ekonomik bir seçenektir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar ise aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

- Kimyasal sentezleme ile elde edilen nZVI partiküllerinin boyutu literatürdeki değerlerle uyumlu ve partikül boyutunun 45-135 nm aralığında olduğu belirlenmiştir.
- Analiz edilen metronidazol bileşiğinin pH 5'te nitrat bileşiğinin ise pH 6'da giderim veriminin yüksek olması metronidazol ile nitratın nZVI ile arasında güçlü bir elektrostatik çekimin olduğunu göstermiştir.
- Reaksiyon süresince tüm sıcaklıklar için metronidazol giderim verimleri incelenmiş ve giderim veriminde sıcaklığın etkisinin fazla olmamakla beraber sıcaklıkla verimin arttığı görülmüştür. Bu durum da metronidazol partiküllerinin nZVI partiküllerine doğru hareketliliğinin artmasıyla açıklanır.
- nZVI dozajının artmasıyla birlikte giderilen nitrat ve MNZ konsantrasyonu da artmıştır. 1 g/L nZVI dozajında giderilen kalıntı metronidazol konsantrasyonunun 7,51 mg/L olduğu görülmüşken kalıntı nitrat konsantrasyonunun ise 43,1 mg/L olduğu görülmüştür. Bu durum nZVI yüzey alanının artmasıyla ilgilidir. Metronidazolün ve nitratın etkileşime girebileceği daha fazla reaktif alan anlamına gelmektedir.
- Bununla birlikte sabit nZVI dozajı için artan başlangıç metronidazol ve nitrat konsantrasyonları için ise giderim verimlerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni ise nZVI yüzeyi sabit kalırken metronidazol ve nitrat konsantrasyonunun artıyor olmasıdır.

7. KAYNAKLAR

- Akçeşme Özdemir, H.**, 2010, Antibiyotik İçeren Sulu Çözeltilerin Fotokatalitik Oksidasyonu: TiO_2 , ZnO ve Fe Yüklü Zeolit ve Beydellit Katalizörü Kullanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze.
- Alexy, R., Kümpel, T., Kümmerer, K.**, 2004, Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test, *Chemosphere* 57, 505–512.
- Altındağ, A.**, 2016, Deniz suyunda çözünmüş halde bulunan gazlar ve organizmalara etkisi. <http://docplayer.biz.tr/19562361-Deniz-suyunda-cozunmus-halde-bulunan-gazlar-ve-organizmalara-etkisi-prof.-Dr.-Ahmet-Altindag.html>
- Anonymous**, 1985, LISEDA, Health Effect Criteria Document for Nitrate / Nitrite USEPA Criteria and Standards Division, Office of Drinking Water, Washington DC.
- Aslan, Ş.**, 2001, İçme Sularından Biyolojik Denitrifikasyon Yöntemiyle Nitrat Giderimi, 3. Kentsel Altyapı Ulusal Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s.293-303, Eskişehir
- Bendz, D., Paxeus, N.A., Ginn, T.R., Loge, F.J.**, 2005. Occurrence and Fate of Pharmaceutically Active Compounds in The Environment, A Case Study: Höje River in Sweden. *J. Hazard. Mater.* 122: 195-204.
- Biswas, S., Bose, P.**, Zero-valent iron assisted autotrophic denitrification. *J Environ Eng* 2005;131:1212-20
- Blackwell, P.A., Lützhof, H-C. H., Ma, H-P., Halling-Sørensen, B., Boxall, A.B.A., Kay, P.**, 2004. Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with highperformance liquid chromatography-UV detection, *Journal of Chromatography A*, **1045**, 111-117.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ., Savaşçı, S., Paşlı, N. ve Kaynaş, S.**, 1997, “Ekoloji-I”, Başkent Kiliş ve Matbaacılık, Yayın No. 6, Ankara, s. 106-145.
- Bound, J.P., Voulvoulis, N.**, 2004, Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Comparison of Risk Assessment Strategies. *Chemosphere*, 56:1143-1155.

- Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm, D.A., Mitra, S.,** 2003. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Surface and Treated Waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 311: 135-149.
- Boyd, GR., Zhang, S., Grimm, DA.,** 2005, Naproxen Removal from Water by Chlorination and Biofilm Processes. *Water Research*, 39: 668-676.
- Boxall, A.B.A., Johnson, P., Smith, E.J., Sinclair, C.J., Stutt, E., Levy, L.S.,** 2006. Uptake of veterinary medicines from soils into plants, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**, 2288-2297.
- Cantilife, D.J.,** 1973, Nitrate Accumulation in Table Beets and spinach as Affected by Nitrogen, Sources and Potential Health Effect, *Journal AWWA*, Vol.55 , No:3 , s.120 -135.
- C.J.Ottley, W.Davison, W.M.Edmunds,** Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (2), *Geochim, Cosmochim, Acta* 61(1997) 1819-1828.
- Chee-Sanford, J.C., R.I. Aminov, I.J. Krapac, N. Garrigues-Jeanjean, and R.I. Mackie.** 2001. "Occurrence and Diversity of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Underlying Two Swine Production Facilities." *Appl. Environ. Microb.* 67(4): 1494–1502.
- Cheng IF, Muftikian R, Fernando Q, Korte N.** Reduction of nitrate to ammonia by zero valent iron . *Chemosphere* 1997; 35: 2689-95.
- Chiew, Y.F., S.F. Yeo, L.M.C. Hall, and D.M. Livermore.** 199, "Can Susceptibility to an Antimicrobial be Restored by Halting its Use? The Case of Streptomycin versus Enterobacteriaceae." *J. Antimicrob. Chemoth.* 41(2): 247–251.
- Choe S., Chang Y.Y., Hwang, K.Y., Khim, J.,** Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere* 2000; 41: 1307-11.
- Dahab, F.M.,** 1992, Nitrate Treatment Methods: An Overview , NATO ASI Series G. 30, s. 289- 405.
- Daughton, C. G. ve Ternes T. A.,** 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment : Agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives Supplements*, Volume 107, Number 56, 907 – 938.
- Daughton, CG.,** 2004, Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, 24 (7-8): 711-732.

- Diaz-Cruz, M.S., Lopez de Alda M.J., Barceló, D.,** 2003, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *Trends in Analytical Chemistry*, **22**, 340–351.
- Di Giulio, RT. and Meyer, JN.,** 2008, Ch. 6 Reactive Oxygen Species and Oxidative Stress. The Toxicology of Fishes. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL. 273-324.
- Efecan, N.,** 2008, Characterization of the adsorption behaviour of aqueous Cd(II) and Ni(II) ions on nanoparticles of zero-valent iron, *Yüksek Lisans Tezi*, İzmir Teknoloji Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İzmir.
- Erdinç, A.,** 2009, Sorption and destruction of veterinary antibiotics on natural minerals, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Erol, B. ve Pamir, Ö.,** 2014. nZVI kullanılarak nitrat ile sülfatın eş zamanlı giderimi. *Bitirme Ödevi*. Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ.
- Farre, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu L., Vilanova M., Barcelo, D.,** 2001, Determination of Drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography – mass spectrometry : methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*., *J. Chromatogr. A* 938, 187 – 1
- Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H.,** 2014, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *Journal of Hazardous Materials*, **267**, 194-205.
- Gomez, M.J., Mezcua, M., Martinez, M.J., Fernandez-Alba, A.R., Aguera, A.,** 2006. A New Method for Monitoring Oestrogens, Noctylphenol, and Bisphenol A in Wastewater Treatment Plants by Solidphase Extraction-gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 86, 3-13.
- Gotpagar, J.K., Grulke, E.A., Tsang, T. and Bhattacharyya, D.,** 1997, Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron, *Environ. Progr.*, 6: 137-143.
- Geldiay, R. ve Kocataş, A.,** 1970, Deniz Biyolojisine Giriş. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi No:31, s. 301

- Guardabassi, L., A. Petersen, J.E. Olsen, and A. Dalsgaard.,** 1998, "Antibiotic Resistance in *Acinetobacter spp.* Isolated from Sewers Receiving Waste Effluent from a Hospital and a Pharmaceutical Plant." *Appl. Environ. Microb.* 64(9): 3499–3502.97.
- Haller, M.Y., S.R. Muller, C.S. McArdell, A.C. Alder, and M.J.F. Suter.,** 2002, "Quantification of Veterinary Antibiotics (Sulfonamides and Trimethoprim) in Animal Manure By Liquid Chromatography–Mass Spectrometry." *J. Chromatogr. A* 952(1–2): 111–120.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, PF., Ingerslev, F., Lutzhoft, HC., Jorgensen, SE.,** 1998, Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment a Review. *Chemosphere*, 36: 357–93.
- Halliwell, B. and Gutteridge, JMC.,** 1999, *Free Radicals in Biology and Medicine*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford.
- H.C.B. Hansen, C.B. Koch, H.N. Krogh, O.K. Borggaard, J. Sorensen.,** Abiotic nitrate reduction to ammonium; key role of green rust, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2053-2056.
- Heberer T., Dünnebier U., Reilich C. ve Stan H.-J.,** 1997, Detection of drugs and drug metabolites in groundwater samples of a drinking water treatment plant, *Fresenius Envir. Bull*, 6: 438 – 443.
- Heberer, T.,** 2002, Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water. *Journal of Hydrology*, 266: 175-189.
- Heberer T.,** 2002, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131, 5–17.
- Hirsch R., Ternes T., Haberer, K., Kratz, K.,** 1999, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment*, 225: 109 -118
- Huang, C.P., Wang, H.W., Chiu, P.C.,**1998, Nitrate reduction by metallic iron. *Water Res.*32, 2257-2264.
- Huang, Y.H, Zhang.,** TC.Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder. *Water Res* 2004; 38: 2631-42.
- Ingerslev, F., and B. Halling-Sorensen.,** 2001, "Biodegradability of Metronidazole, Olaquinox, and Tylosin and Formation of Tylosin Degradation Products in Aerobic Soil Manure Slurries." *Ecotox. Environ. Safe.* 48(3): 311–320.

- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. and El-Din, M.G.,** 2006, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering*, **28**, 353–414.
- Jiang Xu, Zhiwei Hao, Chunsheng Xie, Xiaoshu Lv, Yueping Yang, Xinhua Xu.,**2012, Promotion effect of Fe^{+2} and Fe_3O_4 on nitrate reduction using zero valent iron. 284, 9-13.
- Jinghui Zhang, Zhiwei Hao, Zhen Zhang, Yueping Yang, Xinhua Xu.,**2010, Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero valent iron,88 :439-445.
- Jorgensen, S.E. and Halling-Sorensen B.,** 2000, Drugs in the environment, *Chemosphere*, 40 : 691 – 699.
- Jones O.A.H., Voulvoulis N., Lester J.N.,**2002, Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals, *Water Research*, 36 (2002), 5013–5022.
- Karaalp, D.,** 2010. İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötiklerin parçalanmasının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Bornova-İzmir.
- Karacı, A.,** 2008. Investigation of tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone antimicrobial compounds in manure and agricultural soils in North Marmara Region, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Kielemoes J, De Boever P, Verstraete W.,** Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder.*Environ Sci Technol* 2000; 34: 663-71.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T.,** 2002, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000 : A national reconnaissance, *Environmental Science Technology*, 36, 1202 – 1211.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zuggg, S.D., Barber, L.B. and Buxton, H.T.,** 2002. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1202-1211.
- Koyuncu, G.,** 2012. Sulu çözeltilerde amoksisilin ve sefalotin antibiyotiklerinin ileri oksidasyon teknikleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*,

Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

- Kumar, K., Gupta, S. C., Chander, Y., Singh, A. K.,** 2005. Antibiotic use in agriculture and its impact on the terrestrial environment, *Advances in Agronomy*, **87**, 1-54.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V.,** (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, **40**, 701-710.
- Kümmerer, K.,** 2001. Drugs In The Environment: Emission of Drugs, Diagnostic Aids and Disinfectants into Wastewater by Hospitals in Relation to Other Sources - A Review. *Chemosphere*, 45:957-969.
- Kümmerer K.,** 2002, Introduction : Pharmaceuticals in the environment- Chapter 1; Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) as environmental pollutants, EPA,
- Kummerer, K., and A. Henninger.** 2003. “Promoting Resistance by the Emission of Antibiotics from Hospitals and Households into Effluent.” *Clin. Microbiol. Infect.* 9(12): 1203–1214.
- Kümmerer, K.,** 2008. Pharmaceuticals in the environment, sources, fate, effects and risk, 3rd edn. Springer, Berlin.
- Kümmerer, K.,** 2009. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*, **75**, 417–434.
- Kinney, C.A., Furlong, E.T., Wemer, S.L., Cahil, D.,** 2006. Presence and Distribution of Wastewater-Driven Pharmaceuticals in Soil Irrigated with Reclaimed Water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(2):317-326.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Kroiss, H.,** 2004. Relevance of the Sludge Retention Time (SRT) as Design Criteria for Wastewater Treatment Plants for the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals from Wastewater. *Water Science and Technology*, 50(5): 149-156.
- Kyung Hee Shin., Daniel K., Cha.,** 2008. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero valent iron ,72: 257-262.
- Liu, F., Ying, G., Tao, R., Zhao, J., Yang, J., Zhao, L.,** 2009. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities, *Environmental Pollution*, **157**, 1636–1642.

- Lu, A.H., Salabas, E.L., and Schuth, F.,** 2007. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 46,1222-1244
- Metcalf, CD., Koenig, BG., Bennie, DT., Servos, M., Ternes, TA., Hirsch, R.,** 2003. Occurrence of Neutral and Acidic Drugs in the Effluents of Canadian Sewage Treatment Plants. *Environ. Toxicol. Chem*, 22 (12):2872–2880.
- Mirvish S.,** 1991, The Significance for Human Health of Nitrate, Nitrite and Nitroso
- M. Sancehez Polo., J. Lopez., Pen Alver., G.Prodos Jaya., M.A. Ferro Garcia.,J. Rivera, Utrilla.,**2009. Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment, *Water Res*,43: 4028-4036.
- O’Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C.,** 2013. Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources*,51, 104- 122.
- Olajire A. A., Olajide A. J.,** 2014. Kinetic Study of Decolorization of Methylene Blue with Sodium Sulphite in Aqueous Media: Influence of Transition Metal Ions. *Journal of Physical Chemistry & Biophysics*, 2014.
- Özdemir, M., ve Kırımhan, S.,** 1982, “Erzurum Merkez Çevre Sularında Nitrat ve Nitrit Araştırılması”, *TÜBİTAK, Doğa Derg. Seri B, Cilt 6, 2, s.49-53*
- P.F.Lanzky., B. Haning sorensen.,**2000. The etoxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms, *chemosphere*,40: 701-710.
- Pekey, B.,** 2016, Yüzeysel sulardaki kimyasal kirlilik ve sağlık üzerine etkisi, Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü.
<http://docplayer.biz.tr/9645354-Yuzeyssel-sulardaki-kimyasal-kirlilik-ve-saglik-uzerine-etkisi.html>
- Reddersen K., Heberer T., Dünnbier U.,** 2002, Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water, *Chemosphere*, 49, 539 – 544.
- Rittman, B.E., and Huck, P.M.,** 1989, Biological Treatment of Public Water Supplies, *Critical Reviews in Environmental Control*, 19, pp. 119-184.
- R.J.Buresh, J.T.Moraghan.,** Chemical reduction of nitrate by ferrous iron, *J.Environ Qual.* 5 (1976)320-325

- Roberts, P.H., Thomas, K.V.,**2006. The Occurrence of Selected Pharmaceuticals in Wastewater Effluent and Surface Waters of Lower Tyne Catchment. *Sci. Total Environ.* 356: 143-153.
- Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Blankenhorn, I.,** 2001. Pharmaceuticals in groundwaters. Analytical methods and results of a monitoring program in Baden- Wurtemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 938: 199-210.
- Saleh, N., Phenrat, T., Sirk, K., Dufour, B., Ok, J., Sarbu, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V.,** 2005. Adsorbed triblock copolymers deliver reactive iron nanoparticles to the oil/water interface, *Nano. Lett.*, 5, 2489 -2494.
- Saleh, N., Kim, H.-J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., and Lowry, G.V.,** 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe⁰ nanoparticles in water-saturated sand columns, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 3349-3355.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.R., Boxall, A.B.A.,** 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*, **65**, 725-759.
- Scheytt T., Heberer T., Stan H-J.,** 2000, Vorkommen und Verhalten von Arzneimittelwirkstoffen im Grundwasser, Schriftenreihe Wasserforschung, Band 6, Berlin, 13–22.
- Shen, L., Laibinis, P.E., and Hatton, T.A.,** 1999. Bilayer surfactant stabilized magnetic fluids: Synthesis and interactions at interfaces, *Langmuir*, 15, 447-453.
- Shin, K.H., Cha, D.K.,** Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero valent iron. *Chemosphere* 2008; 72: 257-62.
- Shon, K., Kang, S.W., Ahn, S., Woo, M. and Yang, S.K.,** 2006. Fe⁰ Nanoparticles for Nitrate Reduction: stability, Reactivity, and Transformation *Environ. Sci. Technol.* 40, 5514.
- Sousa, M.H., Tourinho, F.A., Depeyrot, J., da Silva, G.J., and Lara, M.C.F.L.,** 2001. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures, *J. Phys. Chem. B.*, 105, 1168-1175.
- Sorg, T.J.,** 1980, CompareNitrateRemovalMethods, *WaterandWastesEngineering*, December, pp. 26-31.

- Sorensen, B.H., Sengelov, G. and Tijornelund, J.,** 2001. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 42, 263–271.
- Stan, H.J., Heberer, Th.** 1997. Pharmaceuticals in the Aquatic Environment. in: Suter, M.J.F. (Ed.), *Dossier Water Analysis. Analysis 25*, pp. M20–M23.
- Suzuki, T., Moribe, M., Oyama, Y., Niinae, M.,**2012. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies, *Chemical Engineering Journal*,**183**, 271–277.
- Şahinkaya, E.,** 2016, Çevre Mikrobiyolojisi Ders Notları 2. [Eng.harran.edu.tr/moodledata/26/çevre mikrobiyolojisi_2 erkan şahinkaya.pdf](http://Eng.harran.edu.tr/moodledata/26/çevre_mikrobiyolojisi_2_erkan_şahinkaya.pdf)
- Şalcıoğlu, Aslı Ş.,** 2007. Sorption of tetracycline antibiotics on natural and modified zeolite, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul
- Ternes, T.A.,** 1998. Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Res.*, 32: 3245–3260.
- Ternes, T.A.,** Stumpf, M, Mueller, J, Haberer, K, Wilken, RD., Servos, M., 1999. Behavior and Occurrence of Estrogens in Municipal Sewage Treatment Plants. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.*, 225 (1/2):81–90.
- Ternes, T.A.,** 2001. Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. In C. G. Daughton & T. L. Jones-Lepp (Eds.),
- Ternes, T.A., Andersen, H., Gilberg, D., Bonerz, M.,** 2002. Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. *Anal. Chem.*, 74 (14):3498–3504.
- Thiele-Bruhn, S.,** 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils-a review,*Journal Plant, Nutrient, Soil Science*,**166**, 145-167.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Naidu, R.,** 2007. Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 145–156

- Türk, H.**, 2014. Nano boyutlu demir partikülleri ile sulu ortamlarda tetrasiklinlerin giderim mekanizmasının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- Uslu, D. ve Türkman, A.**, 1987, Su Kirliliği ve Kontrolü, T.C.Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara, s.140-154.
- Wang, C.B. and Zhang, W.X.**,1997, Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environ Sci Technol*,31: 2154-2156.
- Wardman, P. and Candeias, LP.**, 1996. Fenton Chemistry: An Introduction. *Radiation Research*, 145(5), 523-531
- Watlington, K.**, 2005. Emerging Nanotechnologies for Site Remediation and Wastewater Treatment. Available at: http://www.chemengr.com/download/studentpapers/K_Watlington_Nanotech.pdf. Accessed June 16, 2009.
- Wettstein, F.E.**, 2004. F.E. Wettstein, Auftreten und Verhalten von Nonylphenoxyessigsäure end Weiteren Nonylphenolverbindungen in der Abwasserreinigung. In: Ph.D. Thesis, ETH-Zürich, Zurich.
- Xu, J., Hao, Z.W., Xie, C.S., Lv, X.S., Yang, Y.P., Xu, X.H.**, 2012. Promotion effect of Fe^{2+} and Fe_3O_4 on nitrate reduction using zero-valent iron, *Desalination*,284, 9–13.
- Yalap, K.S.**, 2008. Effects of water components on the photocatalytic and ozone oxidation of oxytetracycline antibiotic, *Yüksek Lisans Tezi*, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Yang GCC., Lee H.L.**,.Chemical reduction of nitrate by nanosized iron kinetics and pathways. *Water Res* 2005; 39: 884-94.
- Yi An, Tielong Li, Zhaohui Jin, Meiying Dong, Qianqian Li, Shuaima Wang.**,2009, Decreasing ammonium generation using hydrogenotrophic bacteria in the process of nitrate reduction by nanoscale zero valent iron 407, 5465-5470.
- Yi An, Tielong Li, Zhaohui Jin, Meiying Dong, Hongcai Xia, Xue Wang.**,2010, Effect of bimetallic and polymer coated Fe nanoparticles on biological denitrification 101, 9825-9828.

- Yoon I. H., Yoo G., Hong H. J., Kim J., Kim M. G., Choi W. K., Yang, J. W., 2016.** Kinetic study for phenol degradation by ZVI-assisted Fenton reaction and related iron corrosion investigated by X-ray absorption spectroscopy. *Chemosphere*, 145, 409-415.
- You, Y., Han, J., Chiu, PC. and Jin, Y., 2005.** Removal and inactivation of waterborne viruses using zerovalent iron, *Environ Sci Technol.*, 39, 9263-9269
- Yu-Hoon Hwang, Do-Gun Kim, Hang- Sik Shin.,2011,** Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron 185, 1513-1521.
- Zhang, W.X., 2003.** Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *J. Nanopart. Res.*, 5, 323-332.
- Zhang, W.X., 2005.** Nanoscale environmental science and technology: challenges and Opportunities, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 94A-95A.
- Zhang, H., Jin Zhao H., Han L., Qin Cheng H.,2006.** Synthesis of nanoscale zero valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate,16:345-349.
- Zhangiang, F., Jin Hang C., Xinhang Qiu Xiugi oiu., Wen Cheng,Licai Zhu.,2011.** Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero valent iron particles, 268: 60-67.
- Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., 2000,** Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*, 355 : 1789 – 1790.

ÖZGEÇMİŞ

19.02.1990 tarihinde Bitlis’de doğdum. İlk, orta ve lise eğitimimi Elazığ’da tamamladım. 2008 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümüne yerleştim. 2012 yılında lisans eğitimimi tamamladım. 2014 yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri programında yüksek lisans öğrenimime başladım ve 2017 yılında yüksek lisans eğitimimi tamamladım.

