

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTO-FENTON PROSESİ İLE ANTİBİYOTİK İÇEREN
ATIKSULARIN ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Zeki Can UTKU**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğretim Üyesi Hüseyin CÜCE**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2019
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTO-FENTON PROSESİ İLE ANTİBİYOTİK İÇEREN
ATIKSULARIN ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**Hazırlayan
Zeki Can UTKU**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğretim Üyesi Hüseyin CÜCE**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Haziran 2019
NEVŞEHİR**

Dr. Öğretim Üyesi Hüseyin CÜCE danışmanlığında **Zeki Can UTKU** tarafından hazırlanan **“Foto Fenton Prosesi İle Antibiyotik İçeren Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması”** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

11 /06 /2019

Jüri

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Hakan DULKADİROĞLU

Üye (Danışman) : Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin CÜCE

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İsmail ŞİMŞEK

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 10/7/2019 tarih ve 4-40 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

10/7/2019
Prof. Dr. Şahin ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirim.

Zeki Can UTKU



TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında hoşgörüsünü, ilgisini, hem maddi hem manevi desteğini, esirgemeyen, her zaman bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, saygı değer hocam sayın Dr. Öğretim Üyesi Hüseyin CÜCE' ye sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bu günlere getiren, aileme sonsuz teşekkür ederim.



FOTO-FENTON PROSESİ İLE ANTİBİYOTİK İÇEREN ATIKSULARIN ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Zeki Can UTKU

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Antibiyotik türü ilaçlar, insan ve hayvanlar tarafından yaygın olarak kullanılan ilaçlardır. Bu antibiyotiklerin büyük kısmı, dışkı ve idrar yoluyla hiç bir değişime uğramadan kanalizasyonlara verilmektedir. Atıksuların arıtımı sırasında antibiyotik içeren atıksular klasik arıtma tesislerinde ya çok az ya da hiç giderilememektedir. Antibiyotik kalıntılarının çevreye ve ekosisteme verdiği zararları engellemek için farklı arıtma yöntemleri denenmektedir. Denen çalışmalarda ileri oksidasyon tekniklerinin avantajları büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada sefdinir (beta laktam türü antibiyotik) antibiyotiğinin fenton ve foto fenton yöntemleri ile optimum Fe^{2+}/H_2O_2 miktarları ve KOİ giderim oranları bulunmuştur. Fenton prosesinde KOİ giderim verimi %80,03 olurken, foto fenton prosesinde bu oran %97,38 olmuştur. Bu çalışma foto fenton yönteminin antibiyotik içeren atıksuların gideriminin de önemli bir teknik olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Fenton, Foto fenton, antibiyotik, atıksu*

Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Hüseyin CÜCE

Sayfa Adedi: 49

INVESTIGATION OF THE TREATMENT OF WASTES OF ANTIBIOTIC CONTENT WITH PHOTO-FENTON PROCESS

(M. Sc. Thesis)

Zeki Can UTKU

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June2019

ABSTRACT

Antibiotic drugs are widely used by humans and animals. Most of these antibiotics are given to the sewers without any change in the feces and urine. During the treatment of wastewater, the wastewater containing antibiotics cannot be removed either in conventional treatment plants or not at all. Different treatment methods are tried to prevent the damages caused by the antibiotic residues to the environment and ecosystem. The advantages of advanced oxidation techniques are of great importance. In this study, the amount of Fe^{2+} / H_2O_2 and COD removal rates of cefdinir (beta lactam type antibiotic) antibiotic were determined by fenton and foto fenton methods. The COD removal efficiency in the Fenton process was %80,03, while the rate of photo-fenton process was %97,38. This study showed that photo-fenton method is an important technique for the removal of antibiotic-containing wastewater.

Key Words: Fenton, photo fenton, antibiotic, wastewater

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr.Hüseyin CÜCE

Page Number: 49

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY:.....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
RESİMLER LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER	4
2.1. Antibiyotikler Ve Çevresel Etkileri	4
2.2 . Atıksu Arıtımında İleri Kimyasal Yöntemler	8
2.2.1. Ozon ve ozon bazlı teknikler	9
2.2.2. UV prosesler ve türevleri.....	9
2.2.3. Fenton oksidasyonu ve türevleri	9

2.2.3.1.	Foto-fenton oksidasyonu.....	10
2.2.3.2.	Elektro-fenton oksidasyonu	10
2.3.	Literatür Taraması.....	11
2.3.1.	Antibiyotik kullanımından kaynaklı atıksuların arıtımında ileri oksidasyon uygulamaları	11

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM.....	20	
3.1.	Materyal	20
3.2.	Yöntemler	22
3.2.1.	Antibiyotik çözeltilerin hazırlanması.....	22
3.2.2.	Klasik fenton oksidasyon deneyleri	22
3.2.3.	Foto-fenton deneyleri.....	23
3.2.4.	Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi	25
3.2.5.	Antibiyotik giderim veriminin belirlenmesi	26

BÖLÜM 4

BULGULAR.....	27
SONUÇ VE ÖNERİLER	38
KAYNAKLAR	42

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı antibiyotik çeşitleri ve etken maddeleri.....	4
Tablo 4.1.	Klasik Fenton İçin Optimum H ₂ O ₂ Miktarı	28
Tablo 4.2.	Klasik Fenton çalışması İçin Optimum Demir Miktarı	30
Tablo 4.3.	Foto Fenton deneysel çalışması Optimum Hidrojen Peroksit Miktarı	32
Tablo 4.4.	Foto Fenton arıtımında deneysel Optimum Demir Miktarı	33
Tablo 4.5.	Foto Fenton Zamana Karşı KOİ Giderimi	34
Tablo 5.1.	Antibiyotik İçeren Atıkların İleri Oksidasyon Prosesleri İle Giderim Verimleri	38

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	İlaç kalıntılarının çevreye yayılma şekli	2
Şekil 4.1.	Fenton İçin Optimum H_2O_2 Grafiği	28
Şekil 4.2.	Fenton İçin Optimum Fe (II) Grafiği	31
Şekil 4.3.	Foto Fenton İçin Optimum Hidrojen Peroksit Grafiği.....	32
Şekil 4.4.	Foto Fenton arıtımında Optimum Demir Grafiği	33
Şekil 4.5.	Foto Fenton Zamana Karşı KOİ Giderim Grafiği	35

RESİMLER LİSTESİ

Resim 3.6.1. Foto Fenton Deney Düzenegi	24
Resim 4.1. Fenton Deneyi Optimum H ₂ O ₂ Örnekler	29



SİMGELER VE KISALTMALAR

H ₂ O ₂ :	Hidrojen peroksit
Fe ²⁺ :	Demir (II)
·OH:	Hidroksi radikali
O ₃ :	Ozon
TiO ₂ :	Titanyum dioksit
ZnO:	Çinko oksit
UV:	Ultraviöle
KOI:	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
PPM:	mg çözünen / litre çözelti
UAKM:	Uçucu askıda katı madde
pH:	Ph değeri
Fe ⁺³ :	Demir 3
S ₂ O ₈ ⁻² :	peroksi sülfat
O ₂ :	Oksijen
CH ₄ :	Metan
HCO ₃ :	Bikarbonat
BOİ ₅ :	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Açkyr:	Anaerobik Çok Kademeli Yatak Reaktör
Sktr:	Sürekli Karıştırılmalı Tank Reaktör
Tuya:	Toplam Uçucu Yağ Asidi

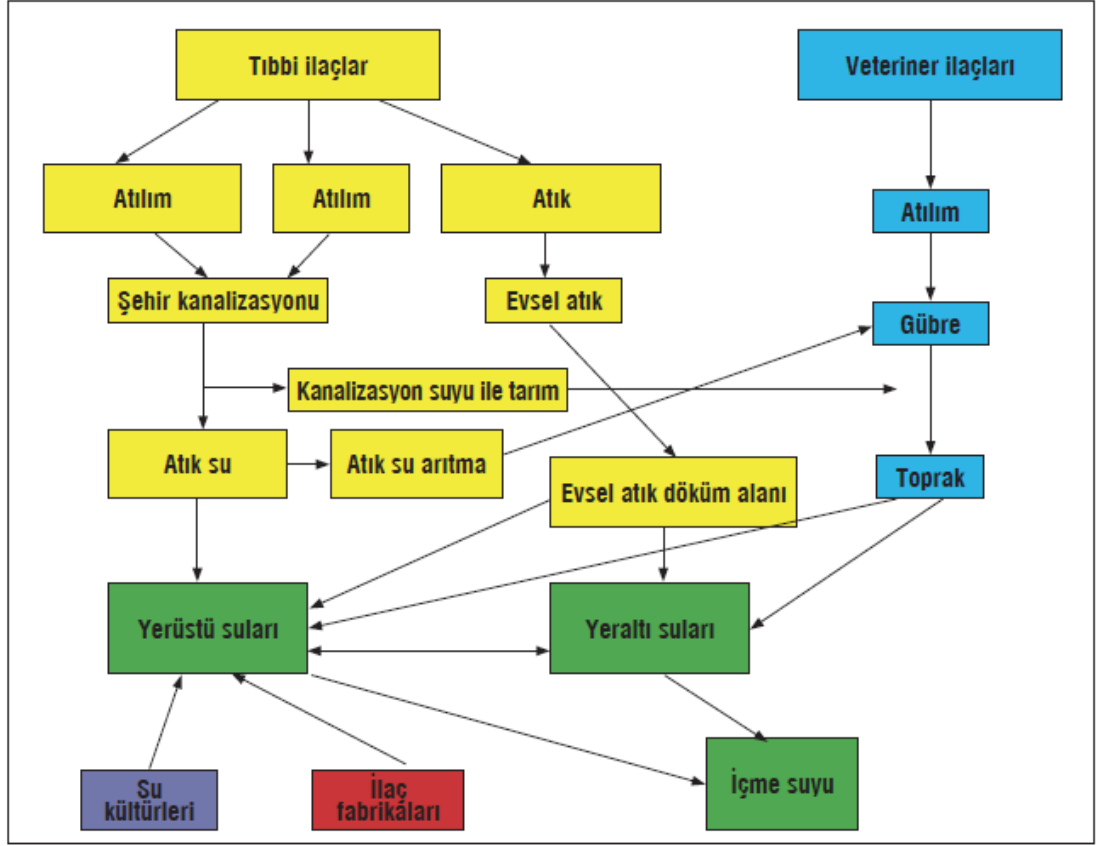
Hbs:	Hidrolik Bekleme Süresi
Mm:	Mini Molar
Tok:	Toplam Organik Karbon
M:	Molar
Dk:	Dakika
PFS:	Poliferrik sülfat
FeSO ₄ :	Demir II Sülfat
Mmol:	Mini mol
FeO _x :	Potasyum demiroksalat kompleksi
Nm:	Nano metre
PPG:	Prosen penisilin G
N:	Normal

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Antibiyotikler, insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde ve hayvanlarda büyümeyi destekleyici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Dünya çapında antibiyotik tüketiminin 100.000-200.000 ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. 1996 yılında Avrupa Birliği'nde yaklaşık 10.200 ton antibiyotik tüketilmiştir. Bu miktarın yaklaşık %50'si veteriner ilaçlarında ve büyümeyi destekleyici maddelerde kullanılmıştır [2]. Türkiye'de ise 2013-2015 yılları arasındaki e-reçetelerin yaklaşık %36' sında antibiyotik bulunmaktadır [3].

Organizmaya uygulanan antibiyotiklerin %90'a varan oranları, metabolize olmadan vücuttan atılırlar [4]. Bu nedenle, çevredeki antibiyotik kirliliğinin ana kaynağını teşkil eden insan ve hayvan dışkıları yüksek miktarda antibiyotik içerebilir. Antibiyotikler, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak toprağa, sedimentlere ve yeraltı sularına ulaşabilmektedir [5].Şekil 1.1.'de ilaç kalıntılarının çevreye yayılma şekli verilmiştir.



Şekil 1.1. İlaç kalıntılarının çevreye yayılma şekli [5]

Antibiyotik kalıntılarını içeren atıksuların yüzeysel sularda mikrogram hatta nanogram seviyeleri dahi akuatik ekosisteme zarar vermektedir ve bu maddelerin potansiyel çevresel toksik riskleri ihmal edilemeyecek düzeydedir (sucul ortamda bazı bakteri ve mikroorganizmaların dirençli hale gelmesi, dirençli patojenlerin gelişmesi, uzun sürede bozulan türlerin tüm canlıların kullanma/içme suyuna ulaşabilir olması). Mevcut çevre risk değerlendirmelerine dayanarak yapılan çalışma sonuçları, antibiyotik giderimi konusunda dünyadaki birçok ülkede benzer şekilde olduğu gibi ülkemizde de mevcut atıksu arıtma tesislerinin yetersizliğini ve bu sistemlerin antibiyotik emisyonlarını azaltmak maksadıyla özel tasarlanmadığını açıkça ortaya koymaktadır [6].

Bakterilerin çevrelerindeki değişime uyum sağlamaları, hayatta kalma direncidir. Bazı organizmalar fizyolojisi ya da biyokimyası gereği her zaman belirli bir madde için dirençli iken, bazıları da insanlar tarafından antibiyotik uygulanmalarından dolayı seçici etkilerin sonucunda direnç kazanmışlardır [7]. Hızlı artan sayıdaki antibiyotiğe karşı

dirençli bakteri patojeni, bulaşıcı hastalıkların kontrolünü ciddi şekilde zayıflatmakta ve şu anda halk sağlığı açısından en zorlu sorunlardan biridir. Antibiyotik direnç genleri , iyi bilinen, yenilenmesi kolay, kaybedilmesi zor kirleticilerdir. Genellikle, antibiyotik direnç bakterileri ve genleri, bazı antibiyotiklerin seçim baskısının olduğu ortamlarda ortaya çıkmaktadır, ancak antibiyotik direnç genleri, baskı kaybolduğunda bile kirli bölgelerden kolayca kaldırılamaz [8]. Antibiyotik dirençli genlerin, antibiyotik içermeyen ortamlarda da sıklıkla bulunduğu tespit edilmiştir [9].

Antibiyotiklerin kararsız ve dirençli yapılarından dolayı, antibiyotik formulasyon çıkış sularının klasik biyolojik arıtma yöntemleriyle gideriminde zorluklarla karşılaşmakta ve bu atıksular çevre kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca bazı tür antibiyotikler biyolojik olarak bozunamadıklarından dolayı konvansiyonel arıtmayla giderilememektedir. Bu durum, bu maddelerin aktif çamur sistemlerindeki mikroorganizmalara olan inhibisyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Antibiyotikler, atıksu arıtma tesislerinde genellikle ikincil ve ileri arıtım basamaklarında giderilmektedir [10]. Konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri, ilaçlar gibi kirleticilerin arıtımı için tasarlanmadığından; sadece düşük giderim verimi ile ilaçları giderebilmekte, dolayısıyla arıtılamayan bileşenler yüzeysel sulara karışmaktadır [5-8]. Bu çalışmada antibiyotik kullanımından kaynaklı atıksuların arıtımında ileri oksidasyon uygulamaları incelenmiştir. Araştırma kapsamında sentetik atıksu örnekleri üzerinde klasik fenton ve foto fenton yöntemleriyle arıtılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Arıtım kinetiğine yönelik uygun model seçimi yapılmıştır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Antibiyotikler Ve Çevresel Etkileri

Antibiyotikler mikroorganizmaların büyümesini durduran ya da öldüren biyolojik kaynaklı ya da sentetik olarak elde edilen çok etkili biyoaktif maddelerdir [11]. Etki tarzlarına ve etkiledikleri mikroorganizmalara göre çok fazla sayıda antibiyotik bulunmaktadır. Mikroorganizmanın hücre duvarını bozmak, protein sentezini bozmak veya mikroorganizmanın ihtiyaç duyduğu maddeleri yok etmek antibiyotiklerin etki etme şekilleri arasındadır. Tablo 2.1.'de bazı antibiyotik çeşitleri ve etken maddeleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı Antibiyotik Çeşitleri Ve Etken Maddeleri

Makrolidler	Beta laktamlar	Sülfonamidler	Linkozamidler	Tetrasiklinler
Eritromisin	Amoksisilin	Tetroksoprim	Linkomisin	Tetrasiklin
Azitromisin	Amfisilin		Klindamisin	Okshetrasiklin
Klaritromisin	Penisilin G			Dimetilklortetrasiklin
Tilosin	Oksasilin			Doksisiklin
Rositromisin	Kloksasilin			Minosiklin
	Sefalosporin			

Makrolidler

Doğal bir ürün olan eritromisin ve yarı sentetik olan azitromisin ve klaritromisin gibi makrolid cinsi antibiyotikler, günümüzde bakteriyal enfeksiyonların tedavi edilmesinde [12] kişi başı 1 gr/yıl miktarında yaygın olarak tüketilmektedir. Makrolidler, beta laktamail cinsi antibiyotiklerden sonra insan tıbbında kullanılan en önemli ikinci antibakteriyel ajanlardır [13]. Eritromisin ve klaritromisin cinsi antibiyotikler gibi

makrolid antibiyotikler, difteri, kızıl, boğmaca ve şarbon gibi hastalıklı organizmalara neden olan pneumococci, staphylococ civestreptococci tarafından uyarılmış pek çok önemli hastalıklara mücadelede yaygın olarak kullanılmaktadır. Değişik makrolid cinsi antibiyotiklerin kullanımı ülkeden ülkeye göre değişmektedir. Örneğin, İngiltere’ de eritromisin antibiyotiğinin tüketimi yüksek (1200 mg/kişi.yıl), İsviçre’ de ise düşüktür (24 mg/kişi.yıl). Diğer taraftan klaritromisinin antibiyotiğinin kullanımı Almanya’ da düşük (20 mg/kişi.yıl), İsviçre, Avusturya ve Fransa’ da 10 kata kadar daha yüksektir [14].

Beta laktamlar

Betalaktam türü antibiyotikler, tıpta, tarımda, veteriner uygulamalarında ve balık yetiştiriciliğinde 80 yıldan daha fazla bir süredir antimikrobiyal bir ilaç olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [15-17] ve hala antibiyotik grubunun en önemli üyelerinden birisidir. Beta laktam türü antibiyotikler, yarı sentetik penisilinlerin bir çeşitliliğinden oluşmaktadır (amoksisilin, amfisilin, penisilin G, oksasilin, kloksasilin ve sefalosporin vd.). Beta laktamlar, hem gram pozitif organizmalara hem de gram negatif organizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteler için kullanılmaktadır. Bu antibiyotikler, cilt, kulak, solunum sistemi ve üriner sistemlerinde bakteriyal enfeksiyonların da tedavisi için, insan tıbbında kullanılmaktadır [16].

Sefalosporin, Cephalosporium acremonium fungusu tarafından üretilmektedir ve bakterinin hücre duvarı sentezini inhibe eden beta laktam antibiyotiklerinin bir sınıfı olarak yer almaktadır [18]. Yarı sentetik olan sefalosporinler, betalaktam antibiyotiklerinde yarı sentetik penisilinlere göre daha önemlidir [19]. Sefalosporin türü antibiyotikler, yaygın bir şekilde veteriner ve insan tıbbında kullanılmaktadır. Fakat, bu antibiyotik türünün çevresel etkileri hala açıklanamamıştır. 2007 yılında Türkiye’ de sefalosporin türü antibiyotiklerin dağılım oranı 85.9 ton olmuş ve toplam tüketim miktarının yaklaşık %14,7’sini oluşturmuştur [20].

Sülfonamidler

Sülfonamid türü antibiyotikler, insanlarda bakteriyel enfeksiyonların tedavisi ve önlenmesi için genel olarak kullanılan ilk etkili kemoterapötik maddelerdir. Sülfür içeren bu tür maddeler, antibakteriyel, antifungal, antikanserojen olarak da bilinirler ve yaygın bir kullanım alanına sahiptirler [21]. İnsan ve hayvanlarda idrar yolu enfeksiyonu, kulak enfeksiyonları, bronşit, deri ve yumuşak doku enfeksiyonlarını da tedavi etmek için kullanılmaktadırlar [22]. Amerika Birleşik Devletleri'nde ve Japonya'da sefalosporinler en çok kullanılan antibiyotiklerdir. Sefalosporinler üst solunum yolları enfeksiyonlarının deri enfeksiyonlarının (yılancık, impetigo, apse ve benzeri), idrar yolu enfeksiyonu, safra enfeksiyonu, menenjit hastalığı, sepsisemi, endokardit (kalp iç zarı irini), otit (kulak irini), sinüzit ve bayan eşey sistemi enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır. Ameliyat gereken operasyonlarda enfeksiyonları önlemeye de faydalıdırlar.

Gao ve diğ. [23]' nin yaptığı bir çalışmada sülfonamid türü antibiyotiklerinin toplam konsantrasyonu kentsel atıksu arıtma tesisi atıksuyunda 1535,9 ng/L olarak bulunmuştur. Gracia-Lor ve diğ. [24] İspanya' da yaptıkları bir çalışmada, atıksu arıtma tesisleri giriş atıksularında sülfonamidlere rastlamışlardır.

Linkozamidler

İlk olarak yaklaşık 40 yıl önce kullanıma giren linkozamidlerin ilk iki üyesi linkomisin ve klindamisinidir. Gram pozitif mikroorganizmalara ve anaerob mikroorganizmalara etkili bu tür bazı mikrop plazma ve protozoonlara karşı da etkilidirler. Linkozamidler antibakteriyel spektrum ve etki mekanizması açısından eritromisin cinsi antibiyotik ile benzerlik gösterirler. Linkomisin kimyasal yapı olarak prolin aminoasidi ile kükürtlü amino oktoz molekülünün oluşturduğu bir amin olup, bu yapıda hidroksil yerine klor atomu yerleştirilmesi ile klindamisin elde edilmiştir. [25]

Tetrasiklinler

Bakteriyostatik hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilere karşı da etkin olan birbiriyle ilişkili antibiyotikten oluşmaktadır [26]. Tetrasiklinler mikroorganizmalardaki protein sentezlerini alıcı bölgeye erişimini önleyerek engeller [27]. Veterinerlikte yüksek tüketilmelerine ve beşeri hekimlikte önemli rol oynamalarına karşın, araştırmalarda yaygın olarak bu antibiyotiklerin farklı çevresel sucul matrislerde konsantrasyonlarının saptanmadığı bildirilmiştir. Dolayısı ile, toprağın üst tabakasındaki katı maddeler üzerinde kalmaları veya atık su arıtımı esnasında süspansiyon haline gelmiş maddeye bağlanmaları veya çamur oluşturma ihtimalleri daha yüksektir [28].

Antibiyotik içeren atıksuların sularda bulunma miktarları Tablo 2.1.2.' de verilmiştir.

Tablo 2.1.2. Antibiyotik Çeşitleri Ve Sucul Sistemde Bulunma Miktarı

Antibiyotik Çeşiti	Antibiyotik	Konsantrasyonu (ng/l)	Su Kaynağı	Çalışmayı Yapan
Makrolidler	Linkomisin	21,100	Yüzeysel Su	[33]
Makrolidler	Klaritromisin	0,5-0,7	Yeraltı Suyu	[31]
Makrolidler	Eritromisin	2,3-377,8	Yeraltı Suyu	[31]
Makrolidler	Roksitromisin	2,9-146,2	Yeraltı Suyu	[31-32]
Beta Laktamlar	Sefaklor	200	Yüzeysel Su	[34]
Sülfanoamidler	Sülfodiazin	9,6-46,3	Yeraltı Suyu	[34-32]
Sülfanomidler	Sülfomerazin	4,5-11,0	Yüzeysel Su	[34-32]
Sülfanomidler	Sülfatizol	1,4	Yüzeysel Su	[34]
Florokinolonlar	Oflokazin	1,9-382,2	Yeraltı Suyu	[34-32]
Florokinolonlar	Norflokazin	4,5-47,1	Yeraltı Suyu	[34-32]
Tetrasiklinler	Tetrasiklin	6-1082	Yeraltı Suyu	[34-32-35]

2.2. Atıksu Arıtımında İleri Kimyasal Yöntemler

Antibiyotik kullanımının fazla olması nedeniyle oluşan antibiyotik kalıntısı içeren suların arıtılması bir gereklilik haline gelmiştir. Bu nedenle gerek Türkiye’de gerekse Dünya’da bu konu hakkında yapılan çalışmalar artmıştır.

Yapılan farklı araştırmalar; farklı ilaç kalıntıları için farklı arıtım proseslerinden elde edilen arıtma verimlerinin değiştiğini ortaya koymuştur. Klasik arıtma ünitelerinin ilaç kalıntılarını gidermek için oldukça yetersiz olduğu yapılan çalışmalardan görülmektedir. Bu ilaç kalıntılarının giderilebilmesi için ileri arıtım teknolojilerinden faydalanılması gerekmektedir.

Antibiyotik kalıntısı içeren atıksuların arıtımında ileri oksidasyon prosesleri ile farklı çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar gelecek için umut vaat etmektedir.

Konvansiyonel atıksu arıtma işlemlerinin yeterli olmaması sebebiyle antibiyotikler gibi dirençli organik kirletici maddelerin arıtımında ileri oksidasyon teknikleri (İOT) tek başına olarak veya biyolojik arıtma prosesi öncesi kullanılabilir. İleri oksidasyon teknikleri, yüksek reaktifte radikallere, özellikle birincil oksidant olarak hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) dayalı ılımlı ortam sıcaklıklarda gerçekleştirilen teknikler olarak tanımlanmıştır.

İleri oksidasyon teknikleri çok değişik metotları içerir. Bunlar;

i) Ozon ve ozon bazlı teknikler (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$),

ii) Hidrojenperoksit (H_2O_2)/UV sistemleri,

iii) Fotokatalitik yöntemler (TiO_2/UV , ZnO/UV) ve

iv) Fenton reaksiyonuna dayanan yöntemler (Karanlık Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Foto-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Solar Foto-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -görünür ve Fenton reaktiflerinden bir veya ikisinin yerinde üretildiği elektro-Fenton, foto elektro-Fenton yöntemleri).

2.2.1. Ozon ve ozon bazlı teknikler

Kuvvetli bir oksidan olarak bilinen ozon, elektrofilik mekanizma sayesinde organik moleküllerin belirli fonksiyonel gruplarına seçicilikle saldırmakta ya da suda bozunarak kendisinden daha kuvvetli oksitleyici ajan olan hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlamaktadır. Substrat çeşidine ve operasyon koşullarına bağlı olarak değişse de ozonoksidasyonu, genellikle yüksek pH' larda gerçekleşmektedir. Ozon prosesinin; ışıkışınlaması, hidrojen peroksit ya da demir-bakır kompleksleriyle kombine edildiğinde arıtma performansı artmaktadır [29].

2.2.2. UV Prosesler ve türevleri

UV ileri oksidasyon prosesleri, mikrokirleticiler karşısında etkili bir bariyer olarak sıklıkla kullanılmaktadır. UV fotolizinin ve hidroksil radikali reaksiyonlarının kombinasyonu, birçok bileşiğin giderimini sağlamaktadır. Genel UV teknikleri; sadece UV, UV/H₂O₂, UV/Fe⁺³, UV/H₂O₂/Fe⁺³, UV/O₃, UV/S₂O₈⁻², UV/TiO₂, UV/klor ve UV' nin diğer katalizörlerle kombinasyonudur [36].

2.2.3. Fenton Oksidasyonu ve türevleri

19. yüzyılın sonlarında, H.J.H. Fenton hidrojen peroksit ve demir iyonlarının malik asiti okside ettiğini öne sürmüştür. Daha sonra yapılan çalışmalar, "Fenton reaktifi" olarak adlandırılan H₂O₂ ve bir demir tuzu kombinasyonunun çeşitli organik substratlar için etkili bir oksidant olduğunu göstermiştir [37].

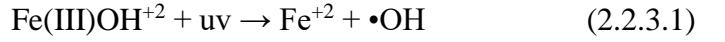
Fenton prosesi bir geçiş metalinin (M) peroksit ile reaksiyon oluşturması esasına dayanır. Geçiş metali olarak genellikle Fe, Mn, Cu, Cr gibi metaller kullanılmaktadır.



Bu proste metaller, katalitik etki oluşturarak oksidasyon hızını ve verimi arttırmaktadır. Demir iyonunun mevcut olduğu ortamda H₂O₂ gibi bir oksidant madde ortama hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) vererek inatçı kirliliklerin oksidasyonlarını sağlamaktadır [38].

2.2.3.1. Foto-Fentonoksidasyonu

Foto-Fenton oksidasyonu, Fenton prosesinin fotokatalitik olarak geliştirilmiş versiyonudur. Foto-Fenton prosesinde UV ışınları, Fe⁺³ ün Fe⁺² ye foto-indirgenmesini sağlayarak •OH oluşum hızını ve verimini arttırmaktadır. Bundan dolayı redoks döngüsü peroksit ortamda olduğu sürece devam etmektedir (2.2.3.1) [39].



Fenton oksidasyonu ve UV ışınlarının kombinasyonundan oluşan foto-Fenton prosesi, işletilmesi ve elde edilmesi kolay bir prosestir. Fakat bu tekniğin endüstriyel olarak uygulanması için reaktiflerin sürekli olarak ilave edildiği pilot-ölçekli ön çalışmalar yapılması gerekmektedir [40].

2.2.3.2. Elektro-Fentonoksidasyonu

Elektro-Fenton (EF) prosesi, O₂ gazının katotta iki elektron indirgenmesi, Fe⁺³ indirgenmesi ile Fe⁺² oluşumu ve Fenton reaksiyonu gerçekleşmesi ile atıksuya sürekli H₂O₂ teminini içermektedir. EF reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir [41].



Geleneksel proseslere kıyasla İOT'lerin en önemli avantajlarından biri de etkili bir şekildeörneğin membran proseslerinde olduğu gibi ikinci bir atık oluşturmadan organikbileşikleri parçalamasıdır. Ayrıca çoğu zamanda atık içersinde zararlı maddelerin oluşumu dasınırlıdır.

İleri oksidasyon teknikleri arasında yer alan, Fenton reaktiflerinin kullanıldığı oksidasyon yöntemleriKullanılan reaktiflerin toksik etki göstermemesi, çevreye zararlı kalıntı bırakmaması, basit teknolojisi ve en önemlisi de çok sayıda zararlı ve organik kirleticinin bozunmasında etkili bir yöntem olması nedeniyle cazip ve etkili teknolojilerdendir.

2.3. Literatür Taraması

2.3.1. Antibiyotik kullanımından kaynaklı atıksuların arıtımında ileri oksidasyon uygulamaları

Çelebi vd. [27] yaptığı çalışmada serum şişelerinde anaerobik granül halinde çamur kullanılarak Amoksisilin türü için IC50 değeri 195 mg/L bulunmuştur. Anaerobik kesikli proses çalışmalarında da Amoksisilin konsantrasyonu 5 mg/L'den 350 mg/L'ye arttırıldığında SMA'nın 1.2 gCH₄-KOİ/gUAKM.gün'den 0.18 gCH₄-KOİ/gUAKM.gün'e düştüğü gözlenmiştir. İşletme periyodunun 9 ve 10. Gününde ise KOİ giderim veriminin % 70'e çıktığı ve sabit kaldığı, metan üretiminin ise 9000 ml, metan yüzdesinin de % 50 olduğu gözlenmiştir. Toplam Uçucu Yağ Asidi (TUYA) miktarlarında 1.hazneden 3.hazneye geçişte azaldığı ve TUYA konsantrasyonlarının ise 500 mg/L'den 120–140 mg/L'ye düştüğü gözlenmiştir. 1.haznede pH'ın 6.98 olduğu fakat çıkışta ise pH değerlerinin arttığı (7.55) gözlenmiştir. HCO₃ alkalinitesinin ise 569–874 mg/L arasında olduğu ve TUYA/ HCO₃ oranının 0.15-0.38 arasında olduğu gözlenmiştir. Amoksisilin konsantrasyonu reaktör işletilmesinin 9 ve 19. günlerinde 150 mg/L'den 70 mg/L'ye düştüğü yani % 53 oranında arıtma verimi ile giderildiği gözlenmiştir. Amoksisilin içeren atıksuyun BOİ₅/KOİ oranının anaerobik arıtma süreci sonrası 0.05'ten 0.25'e yükseldiği gözlenmiştir.

Çelebi vd. [28] yaptığı bir başka çalışmada tilosin türü ve eritromisin türü antibiyotiklerinin arıtılabilirliği Anaerobik Çok Kademeli Yatak Reaktör (AÇKYR) ve onu takiben aerobik Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (SKTR) sistemi kullanılarak araştırılmıştır. Çalışmada artan konsantrasyonlarda (50, 100, 150, 200, 250 mg/l) reaktöre verilen tilosin türü ve eritromisin türü antibiyotiklerin KOİ, antibiyotik giderim verimleri ve AÇKYR'de gaz üretim miktarları üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca, artan tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarının AÇKYR'nin bölmelerinde ve çıkışında pH ve Toplam Uçucu Yağ Asidi (TUYA) değişimlerine etkileri de incelenmiştir. Tilosin ve eritromisin ile işletim boyunca atıksu debisi 2 l/gün ve Hidrolik Bekleme Süresi (HBS) ise 2.25 günde AÇKYR reaktörde sabit olarak tutulmuştur. KOİ giderim verimleri, AÇKYR'de eritromisin için %70–100 ve tilosin için ise %80-95 bulunmuştur.

Ardışık anaerobik/aerobik reaktör sisteminde ise tüm tilosin ve eritromisin konsantrasyonlarında %95 KOİ ve %100 antibiyotik giderim verimleri elde edilmiştir.

Balcıoğlu ve Ötker [29] , formülasyon atıksuları içerisinde bulunan Sefalosporin grubu (Seftriaskon Sodyum), Penisilin grubu ve Kinolon grubu(veteriner) antibiyotik içeren, sentetik halde hazırlanmış üç farklı atıksu örneklerinin biyolojik olarak arıtılabilirliğini artırmak için yine bu atıksuların ozonlama ile kimyasal ön arıtılabilirliklerini incelemiştir. Ayrıca H₂O₂ ilavesinin etkisini araştırmak için 5 farklı H₂O₂ konsantrasyonun da çalışılmış (10mM, 20mM,50mM, 75mM ve 100mM) ve çalışmada 20 mM H₂O₂ optimum konsantrasyon olarak bulunmuştur. H₂O₂ ilavesi sadece % 100 KOİ gideriminin elde edildiği II nolu örneğin oksidasyonunda avantaj sağladığı görülmüştür. Yapılan bu ön oksidasyon sonucunda ise her üç numune için de biyolojik arıtılabilirlik artmıştır. Sefalosporin grubu antibiyotik için BOİ5/KOİ oranı 0,01'den 0,07'ye, Penisilin antibiyotiği için 0'dan 0,28'e ve Kinolon antibiyotiği için ise 0,02'den 0,31'e yükselmiştir.

Samuk [30] tarafından yapılan bir diğer arıtılabilirlik çalışmasında, iki ayrı antibiyotiktüründe çalışılmış ve ozonlama prosesinin Antibiyotik I ve Antibiyotik II örneklerinin içinde bulunan organik maddenin biyolojik olarak ayrışabilirliğini artırıcı yönde bir avantajı olmadığı gözlenmiştir. Diğer yandan her iki numunede de % 30 oranında bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

Arslan-Alaton ve Çağlayan [31] tarafından yapılan araştırmada antibiyotik formülasyon atıksuyu (TOK = 920 mg/L, KOİ= 1555 mg/L, BOİ5= 0, absorbans A436 olarak renk = 0.024 l/cm) farklı pH'larda (3, 7 ve 11.5) ve pH tamponlu ve tamponsuz reaksiyon çözeltilerinde ozonlamaya (Ozon dozu = 46 mg/dak; 1.78 mgO₃/mg KOİ0) maruz bırakılmıştır. Ozonlama reaksiyonları sırasında pH, KOİ, TOK, renk (ara ürünlerin takibi için) ve BOİ5 parametrelerindeki farklar gözlenmiştir. Deney sonuçlarında; KOİ ve TOK bazında arıtma veriminin reaksiyonda harcanan ozon miktarına ve ayrıca çalışılan pH'a bağlı olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonun serbest •OH radikalleriyle dört kat daha hızlı gerçekleştiği saptanmıştır. En iyi ozonlama sonuçları ise sabit pH'ta (pH = 11,5) % 82 KOİ ve % 52 TOK giderimi olarak elde edilmiştir. Ozonlamaprosesi sonucunda biyolojik olarak arıtılabilirlik(BOİ5/KOİ oranı) 0'dan 0.08'e yükselmiştir.

BOİ5 ve dolayısı ile BOİ5/KOİ oranları ile elde edilen artışlar, ozonlama prosesinin atıksuyun biyolojik olarak arıtılabilirliğinin üzerindeki verimli etkisini ve ozonlama prosesinin penisilin formülasyonu atıksuları için önemli bir ön arıtma olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Martinez vd. [32] , KOİ değeri 362.000 mg/L olan çok kirli ilaç atıksuyunun ön-oksidadasyonunda bir deney dizayn tekniği kullanarak Fenton reaktifini çalışmıştır. Sıcaklık, demir iyonu ve hidrojen peroksit konsantrasyonları gibi KOİ giderimini etkileyen parametreler optimize edilerek KOİ %56,4 oranında azaltılmıştır. Önerilen deney dizaynının tamamı denenememiştir, çünkü bazı durumlarda (hidrojen peroksit konsantrasyonunun 5 M dan yüksek olduğu) Fenton reaksiyonu şiddetlenerek kontrol edilememiştir. Bu durumun KOİ oksidadasyonu ile ilişkili yüksek egzotermik etkiden kaynaklandığı düşünülmüştür. Deneyler sonucunda hidrojen peroksit ve demir iyonu konsantrasyonları sırasıyla 3 ve 0,3 M olarak bulunmuş ve sıcaklığın KOİ giderimi üzerinde hafif bir pozitif etki gösterdiği belirtilmiştir. Fenton reaksiyonunun ilk 10 dakikasında %90' dan fazla KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Yazarlar, Fenton reaksiyonunun bu tip atıksuların arıtımında uygun bir ön-arıtma yöntemi olarak kullanılabileceğini belirtmiştir.

Elmolla ve Chaudhuri [33] , antibiyotik çeşidi olan amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin içeren çözeltilerde, Fenton prosesinin işletme koşullarının, biyo-bozunma artışı ve mineralizasyonun etkisini incelemiştir. Ve ek olarak amoksisilin, ampisilin ve kloksasilinin optimum işletme koşulları altında giderimini incelemiştir. 104 mg/L amoksisilin, 105 mg/L ampisilin ve 103 mg/L kloksasilin içeren çözeltinin arıtımı için optimum işletme şartları H₂O₂/KOİ/Fe⁺² molar oranı 1/3/0,30 ve pH 3 olarak bulunmuştur. Optimum işletme şartlarında, amoksisilin, ampisilin ve kloksasilinin tamamen parçalanması 2 dakikada gerçekleşmiştir. 60 dk içerisinde biyo-bozunma (BOİ5/KOİ oranı) yaklaşık 0' dan 0,37' ye yükselirken KOİ ve çözülmüş organik karbon bozunması sırasıyla %81,4 ve %54,3 olarak bulunmuştur. Maksimum biyo-bozunma, her antibiyotik için sırasıyla 100, 250 ve 500 mg/L konsantrasyonlarda 10, 20 ve 40 dakikada gerçekleşmiştir. Amonyak ve nitrat konsantrasyonundaki artış, organik azotun mineralizasyonuna bağlı olarak gerçekleşmiştir, amonyak kons. 8 mg/L' den

13,0 mg/L' ye ve nitrat 0,3 mg/L' den 10 mg/L' ye yükselmiştir. Bu çalışma, Fenton prosesinin biyolojik arıtma öncesi amoksisilin, ampisilin ve kloksasilinin ön-arıtımında kullanılabileceğini göstermiştir.

Elmolla ve Chaudhuri [34] , yapmış oldukları farklı bir çalışmada da ilk etapta amoksisilin ve kloksasilin içeren atıksuyun Fenton sistemiyle ön arıtımında işletme koşullarının etkisini incelemiştir. Optimum $H_2O_2/KOİ$ molar oranı 2,5 ve H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı 20 bulunmuştur. Antibiyotikler ilk 1 dakikada tamamen parçalanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında, AKR (ardışık kesikli reaktör) 239 gün boyunca işletilmiş ve farklı işletme koşullarında Fenton ile arıtılmış atıksuyla beslenmiştir. Fenton ile arıtılmış atıksuyun 0,40' ın altında olan $BOİ5/KOİ$ oranı, AKR performansı üzerinde negatif etki göstermiştir. 12 saatlik hidrolik bekletme zamanı uygun bulunmuştur, bu sürenin 24 ve 48 saate çıkartılması SBR performansını arttırmamıştır. H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı ve Fenton reaksiyon süresini optimize etmek için istatistiksel analiz (ANOVA) yapılmış ve Fe^{+2} dozunu azaltmanın ve Fenton reaksiyon süresini arttırmanın mümkün olduğunu göstermiştir. En iyi işletme koşullarında ($H_2O_2/KOİ$ molar oranı 2,5; H_2O_2/Fe^{+2} molar oranı 150, Fenton reaksiyon süresi 120 dk ve hidrolik bekletme süresi 12 saat), kombine Fenton-AKR prosesinde %89 KOİ giderimi başarılmış ve AKR çıkış suyu deşarj standartlarına uyum sağlamıştır. Kombine Fenton-AKR prosesinin antibiyotik atıksuyu arıtımında uygun bir proses olduğu belirtilmiştir.

Ay ve Kargı [35] , sentetik olarak hazırlanan amoksisilin çözeltisinin Fenton prosesi ile ileri oksidasyonunu incelemiştir. Amoksilin bozunması ve mineralizasyonunda reaktif konsantrasyonlarının etkisini belirlemek için "Box-Behnken" istatistiksel deney dizaynı kullanılmıştır. Oksidasyon deneylerinde bağımsız değişkenler olarak amoksisilin (10-200 mg/L), hidrojen peroksit (10-500 mg/L) ve Fe^{+2} (0-50 mg/L) konsantrasyonları seçilmiştir. Maksimum proses verimini belirlemek için objektif fonksiyon olarak amoksisilin ve TOK giderimleri (mineralizasyonları) yüzde olarak belirlenmiştir. Amoksisilin bozunması için gerekli reaksiyon süresi 2,5 dk, mineralizasyonu için ise 15 dk olarak tespit edilmiştir. Peroksit ve amoksisilin konsantrasyonları, amoksisilin bozunmasını ve mineralizasyon derecesini etkilemiştir. Optimum set olarak belirlenen

peroksit/Fe/amoksisilin (255/25/105 mg/L) oranında, 15 dakikada %37 amoksisilin mineralizasyonu gerçekleşirken; 2,5 dakikada %100 bozunma gerçekleşmiştir.

Xing ve Sun [36] , bozunamayan antibiyotik fermantasyon atıksularının arıtımında poliferrik sülfat (PFS) koagülasyonu, Fenton ve sedimentasyon prosesinin kombinasyonunu incelemiştir. Optimum koşullar olarak bulunan 200 mg/L PFS dozajında ve pH 4,0' da %66,6 renk ve %72,4 KOİ giderimi sağlanmıştır. Fenton prosesinin optimal parametreleri 150 mg/L H₂O₂, 120 mg/L FeSO₄ ve 1 saat reaksiyon süresi olarak bulunmuştur. Fenton ile arıtılmış çıkış suyu pH 7,0' de tutulduğunda kirleticiler daha sonra sedimentasyon prosesiyle giderilebilmektedir. Renk, KOİ ve askıda katı madde sırasıyla %97,3; %96,9 ve %86,7 verimle giderilmiştir. Yazarlar, bu çalışmanın antibiyotik ve farmasotik endüstrisi atıksularının arıtımında etkili bir yol olduğunu belirtmiştir.

Elmolla ve Chaudhuri [37] , amoksisilin ve kloksasilin içeren antibiyotik atıksuyunun kombine foto-Fenton-ardışık kesikli reaktör (AKR) sistemleriyle arıtımını incelemiştir. Foto-Fenton ön arıtma prosesi için optimum H₂O₂/KOİ molar oranı 2,5 ve H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 20 bulunmuştur. Çalışmada 6 W gücünde, 365 nm dalga boyunda UV lamba kullanılmıştır. Antibiyotikler ilk 1 dakikada tamamen parçalanmıştır. AKR, farklı foto-Fenton işletme şartları altında (H₂O₂/KOİ ve H₂O₂/Fe⁺² molar oranı), farklı hidrolik bekletme sürelerinde çalıştırılmıştır. AKR performansının foto-Fenton ile arıtılmış atıksuyun BOİ5/KOİ oranına çok duyarlı olduğu görülmüştür. Sonuçların istatistiksel analizi, Fe⁺² dozunu azaltmanın ve foto-Fenton ön arıtma prosesinin ışınlama süresini arttırmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Kombine foto-Fenton-AKR sistemlerinin en iyi işletme koşulları, H₂O₂/KOİ molar oranı 2; H₂O₂/Fe⁺² molar oranı 150; ışınlama süresi 90 dk ve hidrolik bekletme süresi 12 saat olarak bulunmuştur. En iyi işletme koşullarında total nitrifikasyonla beraber %89 KOİ giderimi başarılı ve AKR çıkış suyu deşarj standartlarına uyum sağlamıştır.

Mavronikola vd. [38] , bir antibiyotik çeşidi olan amoksisilin yapay UVA ya da solar ışınlama aracılığıyla uygulanan foto-Fenton prosesiyle bozunmasını ve mineralizasyonunu incelemiştir. Deneyler deiyonize ya da yüzey suyuyla hazırlanan, 30 mg/L amoksisilin içeren çözeltinin 0,0179-0,0895 mmol/L Fe⁺² ve 1-10 mmol/L

H₂O₂ konsantrasyonlarında arıtılmasıyla yürütülmüştür. Numuneler 20 W/m² ışığa maruz kalırken 365 nm' de siyah-ışık ışınlaması 13 W/m² lambayla sağlanmıştır. Tüm durumlarda amoksisilin bozunması 5 dakikada gerçekleşmiş ve bu duruma daha düşük mineralizasyon hızlarıyla eşlik edilmiştir. Organik karbon mineralizasyonunun 1. dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve solar reaksiyonların yapay ışınlamaya göre sadece marjinal olarak daha hızlı olduğu görülmüştür. H₂O₂/Fe⁺² konsantrasyon oranının artışının mineralizasyonu bir noktaya kadar arttırabildiği ve amoksisilin homojen fotokatalizle parçalanarak daha düşük mineralizasyon hızına sahip olan daha kararlı ara ürünlere dönüşebileceği görülmüştür. Yazarlar, bu prosesin sürdürülebilir arıtma teknolojisi olan solar ışınlama ile yürütülebileceğini belirtmiştir.

Martins vd. [39] , Santa Maria Üniversitesi Hastanesi atıksuyunu arıtmak için heterojen fotokatalitik proses ve foto-Fenton prosesi uygulamış ve çalışma sonucunda sırasıyla %44 ve %64,6 KOİ azalma oranları bulmuştur. Toksikite testlerinde *Artemiasalina* kullanılmıştır. Arıtma sürecinde, foto-Fenton ve heterojen fotokatalitik proseslerinde toksisite inhibisyonu sırasıyla %43,5 ve %46,3 olarak belirlenmiştir. Amoksisilin, heterojen fotokatalitik proses ile 30 dk arıtım sonucu %100, foto-Fenton proses ile 60 dk arıtım sonucunda ise %85 oranında bozunmuştur.

Trovó vd. [40] , atıksudaki amoksisilin güneş simülatörü yardımıyla foto-Fenton prosesi kullanılarak parçalanması ile ilgili bir çalışma yapmış ve demir türlerinin prosese etkisi ile oluşan ara ürünleri tespit etmiştir. Amoksisilin bozulmasının, potasyum demiroksalat kompleksi (FeO_x) varlığında, demir sülfat (FeSO₄) varlığına göre daha iyi olduğu görülmüştür. Toplam amoksisilin oksidasyonu FeSO₄ varlığında 15 dk, FeO_x varlığında ise 5 dk sürmüştür. *Daphniamagna* ile yapılan toksisite testleri sonucunda, FeSO₄ varlığında 90 dk irradyasyon sonucunda toksisitenin %65' ten %5' e düştüğü görülmüştür. Fakat amoksisilinden daha toksik ara ürünlerin oluşmasından dolayı toksisite, 150 dk sonra %100' e, 240 dk sonra %45' e yükselmiştir.

Ay ve Kargı [41], foto-Fenton prosesi kullanarak çözeltilerde amoksisilin bozunmasını ve mineralizasyonunu incelemiştir. 254 nm dalgaboyunda ultraviyole ışık kaynağı hidrojen peroksit (H₂O₂) ve demir (II) ile birlikte kullanılmıştır. Amoksisilin bozunmasında ve mineralizasyonunda reaktif konsantrasyonu etkisi "Box-Behnken" istatistiksel deney

dizaynı kullanılarak sistematik olarak incelenmiştir. Amoksisilin (10-200 mg/L), H₂O₂ (10-500 mg/L) ve demir (II) (0-50 mg/L), bağımsız değişken olarak kullanılmış; giderim verimleri (%), amoksisilin bozunması ve TOK giderimi (mineralizasyon) üzerinden hesaplanmıştır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) ve demir (II) konsantrasyonları amoksisilin bozunma ve mineralizasyon kapsamını etkilemiştir. Amoksisilin bozunması (H₂O₂/Fe/amoksisilin oranı 100/40/105 mg/L olduğunda) 2,5 dakikada tamamlanmış ve 60 dakikada %53 mineralizasyon sağlanmıştır.

Xing vd. [42] , poliferrik sülfat koagülasyonu ile Fenton-benzeri oksidasyon prosesi kombinasyonunun, antibiyotik fermentasyon atıksularının arıtımındaki performansını araştırmışlardır. Koagülant dozu 200 mg/L, karıştırma süresi 12 dakika ve çöktürme süresi 1 saat şeklinde gerçekleştirilen proses şartlarına göre %62,2 KOİ ve %66,7 renk giderimi sağlandığı belirtilmiştir. Çalışmada, Fenton-benzeri prosesi için optimum deneysel koşullar; 150 mg/L H₂O₂ ve 45 mg/L oksalik asit olarak tespit edilmiş olup, Fenton-benzeri prosten elde edilen çıkış suları pH 7,0 değerine getirildikten sonra koagülasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elektron paramanyetik rezonans şeklindeki hidroksil radikalleri ölçümlerine göre Fenton-benzeri prosesin foto-Fenton prosesine nazaran daha fazla hidroksil radikali üretebileceği belirtilmiştir. Uygulanan deneysel şartlarda, kümülatif olarak KOİ ve renk giderme verimleri sırasıyla %93,5 ve %96,7 olarak tespit edilmiştir.

Arslan-Alaton ve Gürses [43] , prosen penisilin G (PPG) formülasyon çıkış suyunun Fenton-benzeri (Fe⁺³/H₂O₂) ve foto-Fenton-benzeri (Fe⁺³/H₂O₂/UV-A) prosesleriyle pH 3' te arıtımını incelemiştir. Başlangıç Fe⁺³ ve H₂O₂ konsantrasyonları, reaksiyon süresi ve UV-A ışını gibi farklı proses değişkenlerinin PPG formülasyon çıkış suyu bozunma hızına olan etkisi değerlendirilmiştir. Fenton-benzeri ve foto-Fenton-benzeri proseslerin performansını takip etmek için KOİ, BOİ5, TOK ve *Daphniamagna* akut toksisite testleri yapılmıştır. Atıksuyun KOİ, BOİ5 ve TOK konsantrasyonları; sırasıyla 600 mg/L, 53 mg/L ve 450 mg/L olarak bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında ([Fe⁺³] = 1,5 mM ve [H₂O₂] = 25 mM, pH = 3) karanlık Fenton-benzeri proste 30 dk arıtma sonrası giderim verimleri KOİ, %44 ve TOK, %35 iken aynı koşullarda foto-Fenton-benzeri proste giderim verimleri KOİ, %56 ve TOK, %42 olarak bulunmuştur.

Foto-Fenton-benzeri proses, BOİ5/KOİ oranının yani biyolojik bozunmanın arttırılmasında da karanlık Fenton-benzeri prosese göre daha üstün olduğu görülmüştür (Başlangıç BOİ5/KOİ oranı 0,10; Fenton-benzeri proses çıkışı 0,24; foto-Fenton-benzeri proses çıkışı 0,45). Akut toksisite test sonuçlarına dayanarak PPG formülasyon çıkış suyunun total detoksifikasyon ve kısmi oksidasyonunda foto-Fenton-benzeri prosesin uygun bir metot olduğu rapor edilmiştir. Asidik pH' da serbest radikal prop bileşiği olarak kullanılan klor iyonunun 1214 mg/L konsantrasyonunda KOİ giderim verimi foto-Fenton-benzeri prosesiyle 30 dk oksidatif arıtma sonucunda %44 ten %14' e düşmüştür. Bu durum her iki arıtma prosesinde de ($\bullet\text{OH}$) radikalinin ana oksitleyici olduğunu kanıtlamaktadır.

Garcia-Segura vd. [44] , bir antimikrobiyal ajan olan flumekin maddesinin EF ve UVA ışınları kullanılan fotoelektro-Fenton prosesleriyle mineralizasyonunu incelemiştir. EF yönteminde pH 3,0' te, 2,0 mM Fe^{+2} kullanıldığında (optimum) flumekin'in kısmi mineralizasyonu gerçekleşmiştir. Fotoelektro-Fenton prosesinde %94-%96 TOK giderim verimiyle neredeyse toplam mineralizasyon gerçekleşmiş ve bu prosesin EF' ye göre daha güçlü olduğu belirtilmiştir. Her iki proste de flumekin bozulması 1. dereceden reaksiyona ve hız sabitine uyum sağlamıştır.

Arslan-Alaton ve Çağlayan [45], PPG (procaine penicillin G) üretimi çıkış sularının ön arıtımında uygulanan O_3 (uygulanan doz = 1440 mg/saat; pH 7 ve pH 12) ve $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (uygulanan doz = 1440 mg/saat; pH 7; 10 mM H_2O_2) kombinasyonunun, bu farmakolojik suların biyolojik parçalanabilirliği ve akut toksisitesi üzerindeki performansını araştırmıştır. Çalışmada, ISO 8192 aktif çamur inhibisyon testi ve *Daphniamagna* akut toksisite testi kullanılmıştır. Araştırmacılar, PPG üretimi çıkış sularının gerçek anlamda biyolojik parçalanabilirlik durumunun değerlendirilmesinde tek başına BOİ5 ölçümlerinin yeterli olmadığını belirtmişler ve toksisite test sonuçlarıyla BOİ5 değerleri arasında önemli bir korelasyon görülmediğini ifade etmişlerdir. *D. magna* ve sentetik kentsel kanalizasyon çamuru ile gerçekleştirilen akut toksisite çalışmaları, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ oksidasyonunun inhibisyon etkisini ortaya koymuştur. Çalışmada, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ kombinasyonu ile ön arıtma işlemi uygulanması halinde PPG ihtiva

eden ve kanalizasyon çamuru ile aşılınmış farmakolojik atıksulardan KOİ giderim veriminin %79 dan %50 değerine düştüğü tespit edilmiştir.

Vasconcelos vd. [46] , hastane atıksuyu içerisinde bir antibiyotik çeşidi olan siprofloksasinin; foto-oksidasyon, heterojen fotokataliz, ozon ve perokson yöntemleriyle bozunmasını incelemiştir. Çalışma sonucunda, Foto-oksidasyon prosesinin siprofloksasinbozunmasında diğer proseslere nazaran çok daha yavaş bir yöntem olduğu gözlenmiştir. Ozon prosesi 30 dakikada siprofloksasini tamamen parçalayarak diğerleri arasında en verimli arıtma yöntemi gözlenmiştir.

Helvacıoğlu vd. [47], beta laktam türü antibiyotiklerin fenton prosesiyle giderimini incelemiştir. Çalışmasında pH:4, [Fe/H₂O₂]:1/10 olarak belirlenen optimum koşullar sağlandığında, >%80 KOİ, >%60 TOK giderim verimleri elde edilmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan sentetik numunelerin hazırlanmasında antibiyotik sefalosporin grubu olup tablet olarak kullanılmıştır. Oksidasyon deneylerinde, hidrojen peroksit (% 35, ağırlık / ağırlık) çözeltisi kullanılmıştır. Bu çalışmada katalizör demir sülfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{HO}$) kullanılmıştır. Ph ayarlaması ve fenton oksidasyonu nötralizasyonu için sülfürik asit (H_2SO_4) ve Sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır.

KOİ testi için potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Sülfürik asit (H_2SO_4), gümüş Sülfat (Ag_2SO_4) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Tekkim ve Merck'ten kullanılmıştır ve analitik saf derecededir.

Tablo 3.1 de bu çalışmada kullanılan cihazlar belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Santrifüj (Nf 200 Nüve) (Resim 3.1.)
Ph Metre (Ezodo PI-700pv) (Resim 3.1.)
Manyetik Karıştırıcı (A E Isıtma-Manyetik Karıştırıcı) (Resim 3.1.)
Uv Lambalar (Sharkoon 12" Uv Ccfl) (Resim 3.2.)
Koi Spektrofotometresi (Hach Dr 3900) (Resim 3.1.)
Etüv (JSR JSOF-050) (Resim 3.1.)
Analitik terazi (BEL Engineering)(Resim 3.1.)
Ultra saf su cihazı (MP Minipure DEST UP)(Resim 3.1.)

H₂O₂ stok çözeltisi, Sülfürik asit çözeltisi (1 N) ve Sodyum hidroksit çözeltisi (1 N) çözeltisi hazırlanmıştır. Tüm deneylerde ve kimyasal çözeltilerde deiyonize su kullanılmıştır. Tüm cam kaplar önce asit çözeltiyle, ardından musluk suyuyla ve sonra kullanmadan önce damıtılmış suyla durulanmıştır ve etüvlenmiştir.



Resim 3.1.Çalışmada Kullanılan Cihazlar



Resim 3.2. Uv Pilot Kabin

3.2. Yöntemler

3.2.1. Antibiyotik çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmanın örnek kirleticileri, sefdinir yüksek saflıkda(3.nesil sefalasporin grubu antibiyotik)3000 mg / L'lık stokdistile su içinde hazırlanmıştır ve %10 seyreltikerek çalışmalarda 300 mg/L denemeler yapılmıştır.Hazırlanan çözeltilerin tamamı + 4 ° C'de saklanmıştır ve haftada bir hazırlanmıştır.

3.2.2. Klasik fenton oksidasyon deneyleri

Bu deneyler,100 ml antibiyotik sulu çözeltisi ile 250 ml'lik bir erlenlerde gerçekleştirildi. Önceden belirlenmiş miktarda demir, FeSO₄.7H₂O şeklinde, sulu çözeltilere ilave edilmiştir. Reaksiyon sırasında tam homojenliği sağlamak için, bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra, karışıma belirlenmiş miktarda hidrojen peroksit eklenmiştir. pH, H₂SO₄ veya NaOH kullanılarak istenen değere ayarlanmıştır. Hidrojen peroksit çözeltilere eklendiğinde, deneylerin başlangıcı olarak kabul edilmiştir.

Klasik Fenton oksidasyonunun maksimum verimini belirlemek için, farklı Fe (II), farklı H₂O₂ konsantrasyonları antibiyotikli atıksuya uygulanmıştır, bu da giderim verimlerinin etkisini araştırmak ve bu parametrelerin optimal değerlerini bulmak için kullanılmıştır. Fenton prosesinin işleyiş prensibi prosesin düşük pH'larda (<3,5) etkili olduğu daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalarda [48-50] tespit edildiği için, optimum pH denemeleri yapılmamıştır.

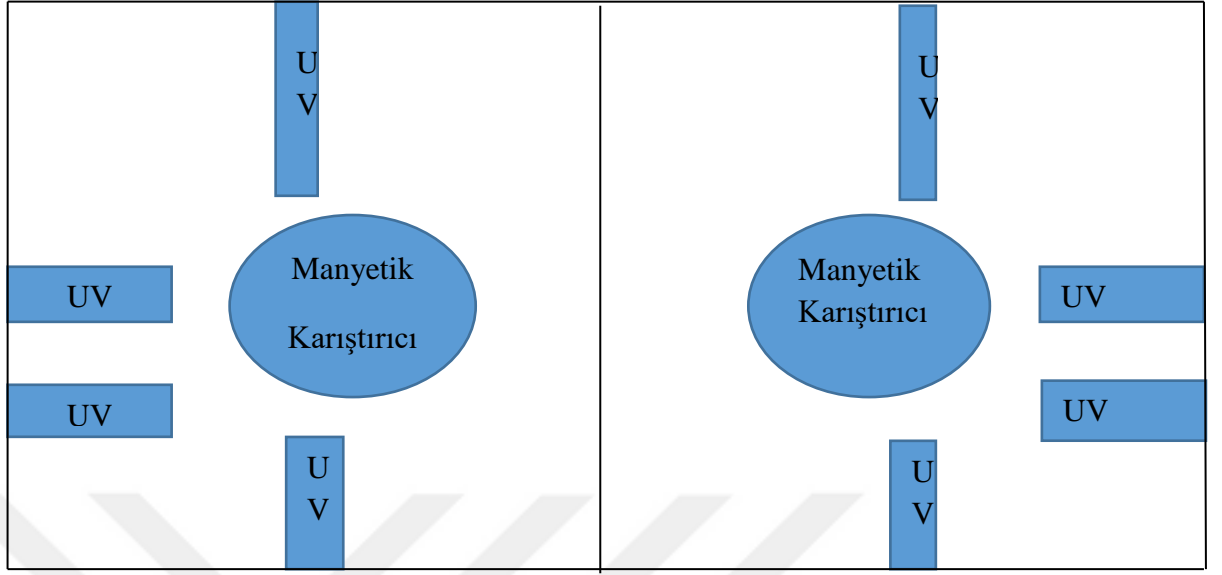
Bu çalışmada kullanılan Klasik Fenton işlemlerinin adımları aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

İlk olarak, pH'yi optimize etmek için 1 N H₂SO₄ kullanılmıştır. Optimum pH tespit edildikten sonra, antibiyotik solüsyonlarına farklı miktarlarda Fe (II) eklenmiştir. Tam bir homojenliğe sahip olmak için sulu çözeltiler manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. H₂O₂ ilave edilerek reaksiyon başlamıştır ve hidroksil radikalleri üretilmiştir. Optimum Fe(II) 'nin belirlenmesinden sonra, optimum H₂O₂

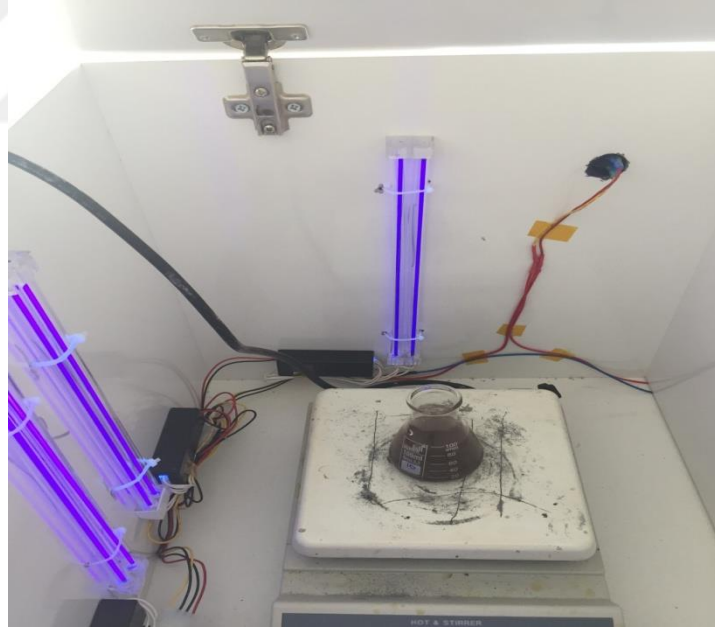
konsantrasyonunu bulmak için farklı deneyler yapılmıştır. 60 dakika karıştırıldıktan sonra (175rpm), nötralizasyon için çözeltiliye 1 N NaOH ilave edilmiştir ve pH, Fe (OH) çöktürebileceği şekilde optimum pH'a (7 ila 11) ayarlanmıştır. Nötrleştirmeden sonra, 60 dakika Fe (OH) tamamen çökmesini beklenmiştir; Sonunda, numunelerin tümü 5000 rpm'de 3 dakika santrifüj edilmiştir. Kimyasal oksijen analizleri 5220 C. Closed Reflux, Method kullanılarak yapılmıştır. Antibiyotik içeren sentetik atıksuyun KOİ giderimi belirlemek üzere arıtım öncesi ve sonrası tüm spektrometrik ölçümler için dr3900 spektrometresi ile belirlenmiştir.

3.2.3. Foto-fenton deneyleri

UV ışığının kaynağı, 365 nm dalga boylarında radyasyon yayan ve iki gözlü tasarlanan ahşap kabinin yanlarına yerleştirilen 4+4 UV lambasından sağlanmaktadır. Tüm foto-oksidasyon deneyleri, 150 ml antibiyotik sulu çözeltisi ile toplam 250 ml hacme sahip camdan yapılmış, 300 rpm hızda manyetik karıştırıcı vasıtasıyla homojenizasyonu sağlanan bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Örnekler, bir pipet kullanılarak önceden seçilmiş zaman aralıklarında alınmıştır. Daha sonra kimyasal oksijen ihtiyacı analizleri kapalı reflux metodu ile yapılmış olup antibiyotiklerin giderimi belirlenmiştir. Tüm deneyler üç kez test edilmiştir. Foto fenton düzeneğinin grafiksel dizaynı ve laboratuvar ortamında görüntüsü Resim 3.6.' da sunulmuştur.



Resim 3. 6. Uv Pilot Kabinin 2 Boyutlu çizimi



Resim 3.6.1. Foto Fenton Deney Düzeneği

3.2.3.1. Optimizasyon çalışmaları

Foto fenton deneyinde Antibiyotik içeren atıksuda Fenton prosesinin işleyiş prensibi prosesin düşük pH'larda (<3,5) etkili olduğu daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalarda [48-50] tespit edildiği için, optimum pH denemeleri yapılmamıştır.

Dolayısıyla bu çalışmada testler pH:3 de gerçekleştirilmiştir. Fe (II):50 ppm için değişen miktarlarda hidrojen peroksit verilerek optimum hidrojen peroksit miktarı belirlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan Foto Fenton işlemlerinin adımları aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir:

İlk olarak, pH'yi optimize etmek için 1 N H₂SO₄ kullanılmıştır. Optimum pH:3 e getirildikten sonra, antibiyotik içeren sentetik atıksuya farklı miktarlarda Fe (II) eklenmiştir. H₂O₂ ilave edilerek reaksiyon başlamıştır ve hidroksil radikalleri üretilmiştir. Optimum Fe (II) 'nin belirlenmesinden sonra, optimum H₂O₂ konsantrasyonunu bulmak için farklı deneyler yapılmıştır. 60 dakika karıştırıldıktan sonra (175rpm), nötralizasyon için çözeltiliye 1 N NaOH ilave edilmiştir ve pH, Fe (OH) in çökelebileceği şekilde optimum pH'a (7 ila 11) ayarlanmıştır. Nötrleştirmeden sonra, 60 dakika Fe (OH) tamamen çökmesini beklenmiştir; Sonunda, numunelerin tümü 5000 rpm'de 3 dakika santrifüj edilmiştir. Kimyasal oksijen analizleri 5220 C. Closed Reflux, Method kullanılarak yapılmıştır. Antibiyotik içeren sentetik atıksuyun KOİ giderimi belirlemek üzere arıtım öncesi ve sonrası tüm spektrometrik ölçümler hakkında 3900 spektrometresi ile belirlenmiştir.

3.2.4. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) analizi

Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi (KOİ), 1989, 5220 C. Closed Reflux Yöntem kullanılarak yapılmıştır.

Reaktiflerin hazırlanması ve standart:

1. Potasyum dikromat - Merkür Sülfat Solüsyonu: 33.3 gr HgSO₄ 700 ml saf su ve 167 ml H₂SO₄ (184 g / ml) içinde çözülmüştür. Çözelti soğutulmuştur ve sonra 10.216 gr K₂Cr₂O₇ (105 ° C'de 2 saat kurutulup) eklenmiştir. Çözelti, 1 litre damıtılmış su ile seyreltilmiştir.

2. Sülfürik Asit - Gümüş Sülfat Solüsyonu: 10.12 gr Ag₂SO₄, 1 litre H₂SO₄ (184 g / ml) içinde çözülmüştür. Kullanımdan 1 gün önce çözelti hazırlanmıştır.

4. KOİ standartlarının hazırlanması: 10 ml tüplerde COD stok çözeltisinden yapılan standartlar.

Aşağıdaki gibi reaktiflerle karıştırılmış standart çözeltiler:

- 2 ml standart çözelti (0, 100, 200, 400, 800, 1000 mg / L)
- 2,8 mL Sülfürik Asit - Gümüş Sülfat Karışım Solüsyonu
- 1,2 ml potasyum dikromat - Civa Sülfat Solüsyonu

Tüpler 152 ° C'de iki saat etüvde ile ısıtılmıştır. 2 saat sonra, standartların konsantrasyonu, spektrofotometre ile 605nm'de ölçülmüştür.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) bu standart yönteme göre ölçülmüştür.

3.2.5. Antibiyotik Giderim Veriminin Belirlenmesi

Antibiyotik konsantrasyonunun giderilmesi spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

Antibiyotiklerin giderilme yüzdesi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$D(\%) = (c_0 - c_v) / c_0 \times 100 \quad (3.2.5)$$

D :artım (giderim) verimliliği

C₀: İlk antibiyotik konsantrasyonu

C_v: son antibiyotik konsantrasyonu

Antibiyotik konsantrasyonlarını değişimini görmek için KOİ izleme parametresi olarak klasik fenton ve foto fenton yöntemlerinde kullanılmıştır. Sefdinir için bozunma kinetiği sıfır, birinci ve ikinci dereceden ve BMG modeli kinetikler için gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar bölümünde analiz ve kinetik sonuçları verilmiştir.

BÖLÜM 4

BULGULAR

Sentetik Atıksuyun Karakteristik Özellikleri

Sentetik olarak hazırlanan atıksudan 300 mg/l hazırlanmıştır. Aşağıdaki özellikleri laboratuvar analizleriyle ortaya çıkarılmıştır ve Tablo 4’de gösterilmiştir.

Tablo 4. Sentetik Atıksuyun Karakteristik Özellikleri

Parametreler	Alınan Değerler
KOİ (mg/l)	1182
pH	5,4
Konsantrasyon (mg/l)	300

Aşağıda klasik fenton ve foto fenton optimizasyonu için yapılan çalışmalardan elde edilen bulgular sırasıyla verilmiştir.

4.1. Klasik Fenton Arıtım Optimizasyon Çalışmaları

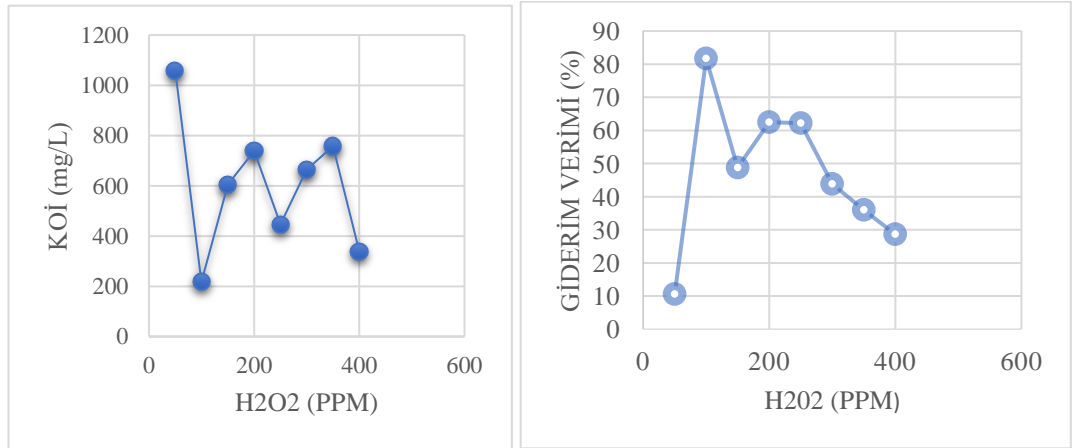
- **H₂O₂ Optimizasyonu:**

Antibiyotik içeren atıksu pH:3 de Fe: 50 ppm için değişen miktarlarda hidrojen peroksit verilerek optimum hidrojen miktarı belirlenmiştir. Fenton prosesinin işleyiş prensibi prosesin düşük pH’larda (<3,5) etkili olduğu daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalarda [48-50] tespit edildiği için, optimum pH denemeleri yapılmamıştır. H₂O₂ Miktarı (ppm) , KOİ (mg/L) ve Giderim verimi (%) Tablo4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Klasik Fenton İçin Optimum H₂O₂ Miktarı

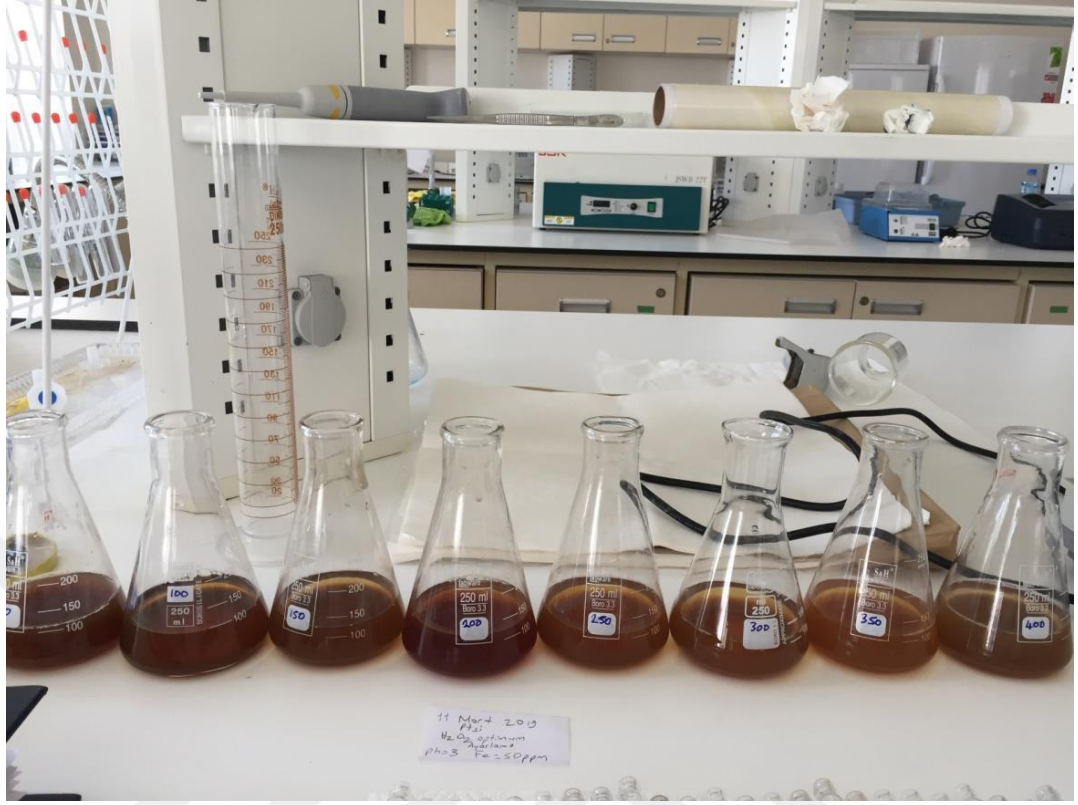
H ₂ O ₂ Miktarı (ppm)	KOİ (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	Numune giriş KOİ :1182	
50	1058	10,49
100	217	81,64
150	606	48,73
200	444	62,44
250	447	62,18
300	664	43,82
350	757	35,96
400	844	28,65

Koşullar pH:3, Fe (II):50 ppm, çalışma hacmi 100 ml



Şekil 4.1. Fenton İçin Optimum H₂O₂ Grafiği

Tablo 4.1 ve Şekil 4.1 'de görüldüğü üzere klasik fenton için optimum H₂O₂ dozu belirleme çalışmaları iki doz üzerine odaklanılmıştır dolayısıyla min optimum dozaj 100 ppm ve max 200 ppm olmuştur. Optimum koşul olarak 100 ppm seçilmiştir.



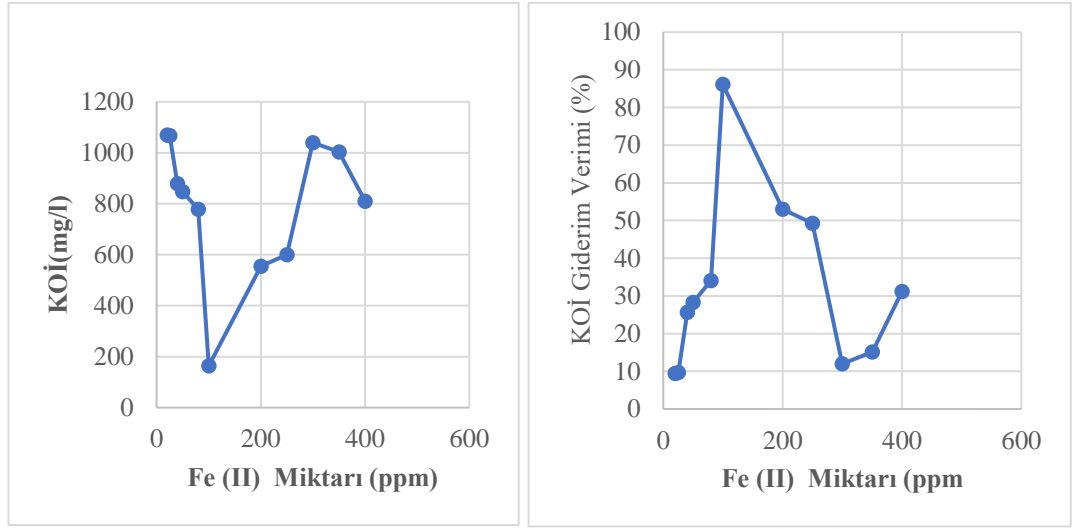
Resim 4. 1. Fenton Deneyi Optimum H₂O₂ Örnekler

- **Fe (II) Optimizasyonu**

Antibiyotik içeren atıksu pH:3'de hidrojen peroksit: 200 ppm için değişen miktarlarda demir verilerek optimum demir miktarı belirlenmiştir. Tablo 4.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Klasik Fenton çalışması İçin Optimum Demir Miktarı

Fe (II) Miktarı (ppm)	KOI(mg/l)	Giderim verimi (%)
0	Ham atıksu:1182	
20	1070	9,48
25	1067	9,73
40	879	25,63
50	848	28,26
80	779	34,09
100	164	86,13
200	555	53,05
250	600	49,24
300	1040	12,01
350	1003	15,14
400	810	31,14



Şekil 4.2. Fenton İçin Optimum Fe (II) Grafiği

Sonuç olarak klasik fenton için H_2O_2 :200 ppm Fe (II):50 ppm %81,64 100 ppmde ki değeri 84,13 dolayısıyla optimum değer 100 ppm seçilmiştir.

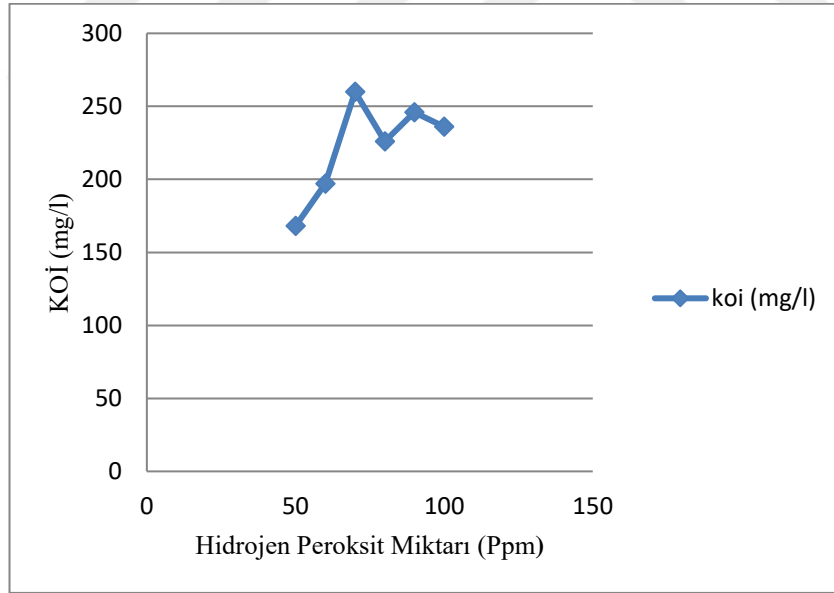
4.2 Foto Fenton Arıtımı Deneysel Çalışmalar

4.2.1. H_2O_2 optimizasyonu

Antibiyotikiçeren sentetik atıksu, pH:3'de Fe (II):50 ppm için değişen miktarlarda hidrojen peroksit verilerek optimum hidrojen peroksit miktarı belirlenmiştir. Tablo 4.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Foto Fenton deneysel çalışması Optimum Hidrojen Peroksit Miktarı

Hidrojen Peroksit Miktarı (ppm)	KOİ (mg/l)	Giderim verimi (%)
	Ham atıksu :1182	
50	168	85,79
60	197	83,33
70	260	78,00
80	226	80,88
90	246	79,19
100	236	80,03



Şekil 4.3. Foto Fenton İçin Optimum Hidrojen Peroksit Grafiği

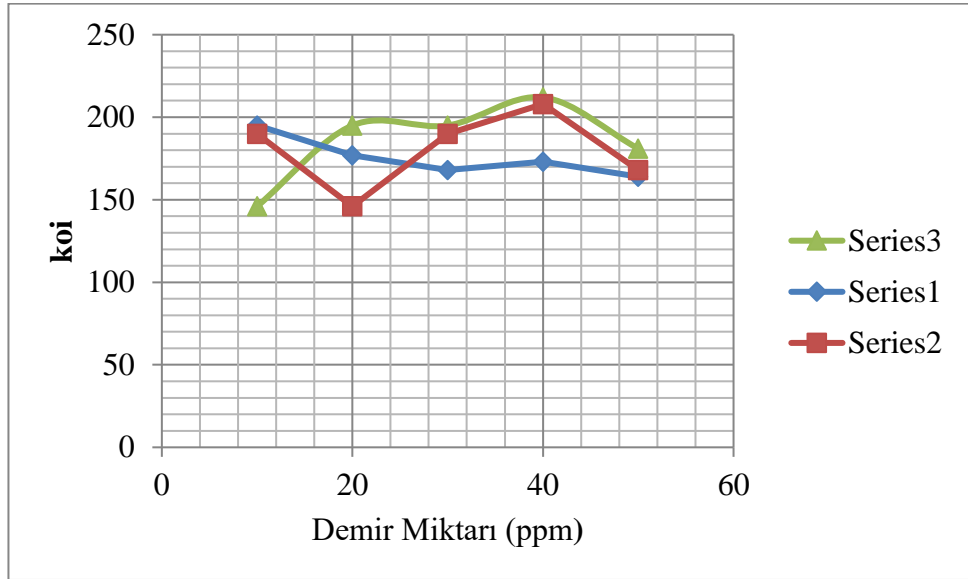
4.2.2. Foto Fenton arıtımında Fe (II) Optimizasyonu

Antibiyotik içeren atıksu, pH:3'de H₂O₂:100 ppm için değişen miktarlarda demir verilerek optimum demir miktarı belirlenmiştir. Tablo 4.4'de gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Foto Fenton arıtımında deneysel Optimum Demir Miktarı

Demir miktarı (ppm)	KOİ (mg/l) deney 1	KOİ (mg/l) deney 2	KOİ (mg/l) deney 3	KOİ (mg/l) ortalama	Giderim verimi(%)
				Ham atıksu:1182	
10	195	190	146	177	85,03
20	177	146	195	173	85,39
30	168	190	195	127	84,40
40	173	208	212	198	83,28
50	164	168	181	171	85,53

Koşullar, pH:3, H₂O₂: 100 ppm,150 ml hacim.



Şekil 4.4. Foto Fenton arıtımında Optimum Demir Grafiği

Sonuç olarak Foto Fenton için H₂O₂ :100 ppm Fe (II):50 ppm değerleri optimum değerleri seçilmiştir.

Foto Fentonarıtım çalışmalarında Kinetikhesaplamalar

Antibiyotik içeren atıksu, pH:3' de Fe (II):50 ppm ve H₂O₂:100 ppm verilerek Zamana karşı KOİ giderim miktarı belirlenmiştir. Tablo 4.5. 'de gösterilmiştir.

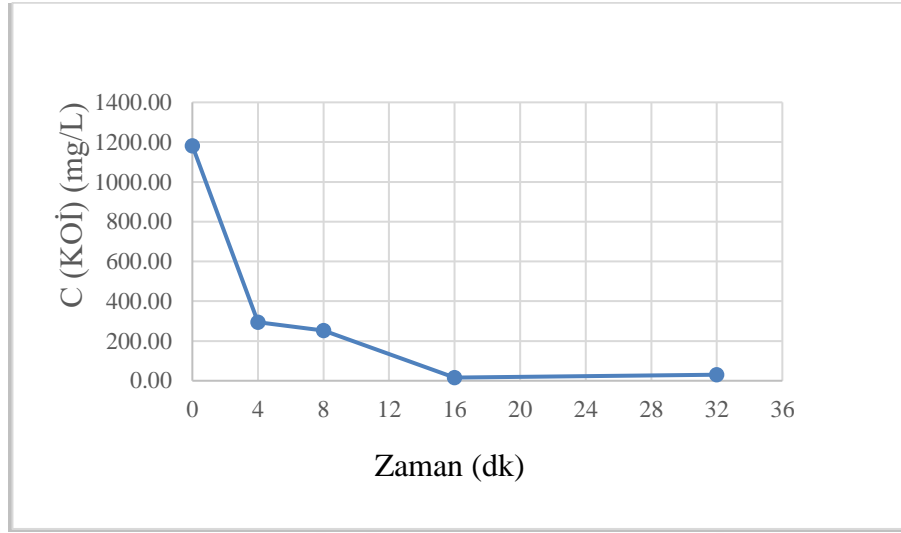
Tablo 4.5. Foto Fenton Zamana Karşı KOİ Giderimi

Zaman (Dk)	KOİ (mg/l)	Giderim verimi (%)
	Ham atıksu KOİ:1182	
4	295	75,04
8	252	78,68
16	16	98,65
32	31	97,38

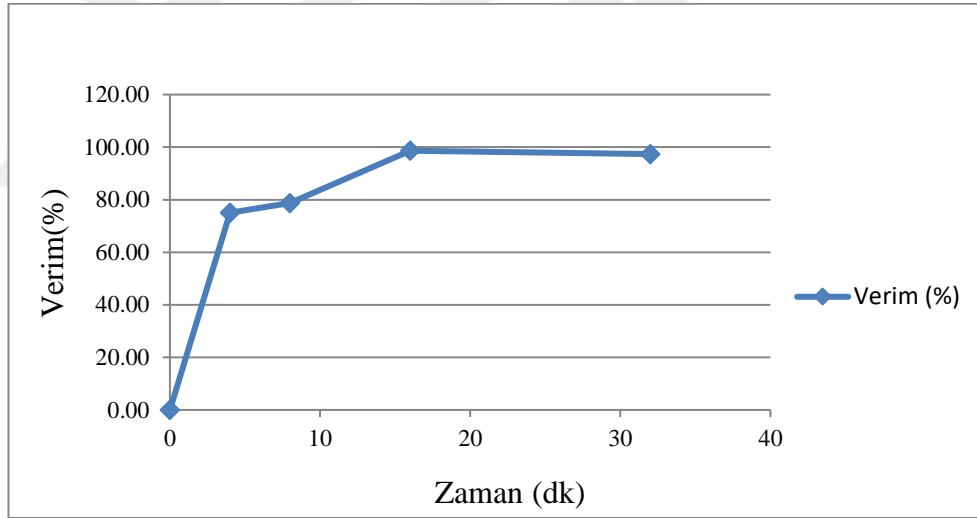
Koşullar ph:3 Fe (II):50 ppm H₂O₂:100 PPM çalışma hacmi 150 ml

BMG kinetik formülü aşağıdaki gibidir;

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{T}{m+b} \quad (4.5.1)$$



Şekil 4.5. Foto Fenton Zamana Karşı KOİ Giderim Grafiği



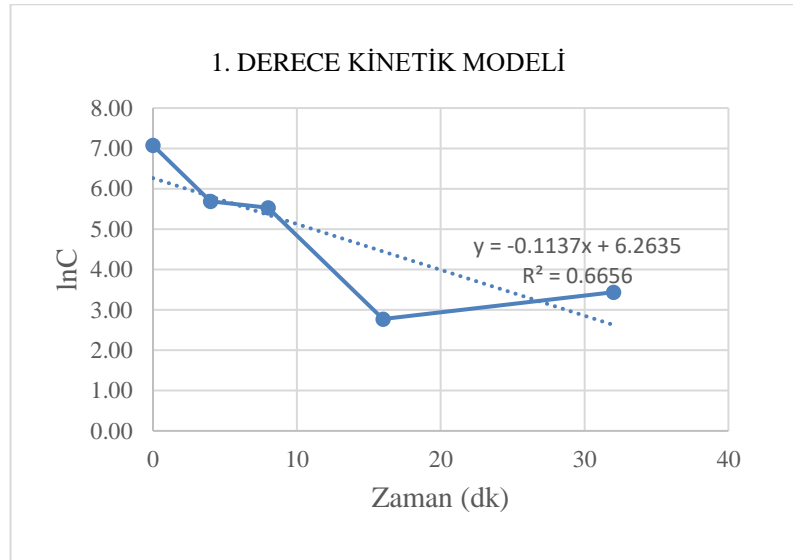
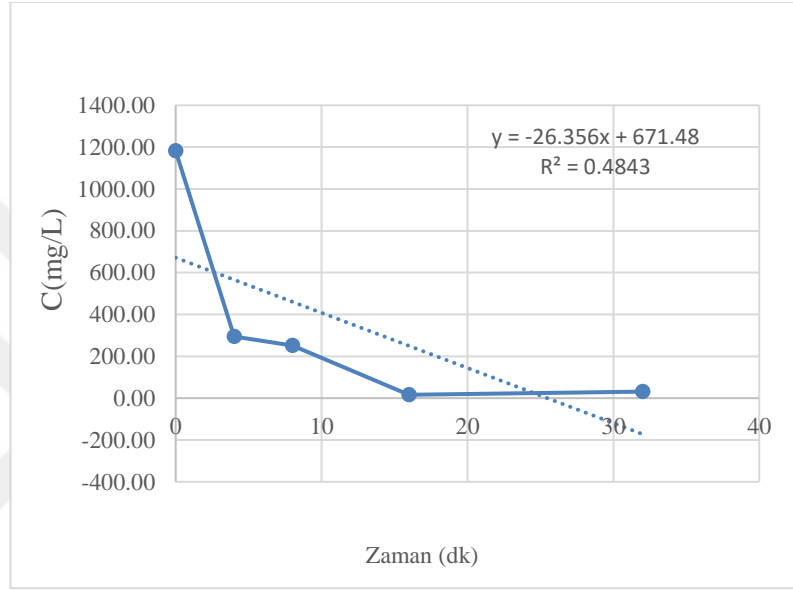
Şekil 4.6. Zamana Karşı Giderim Verimi

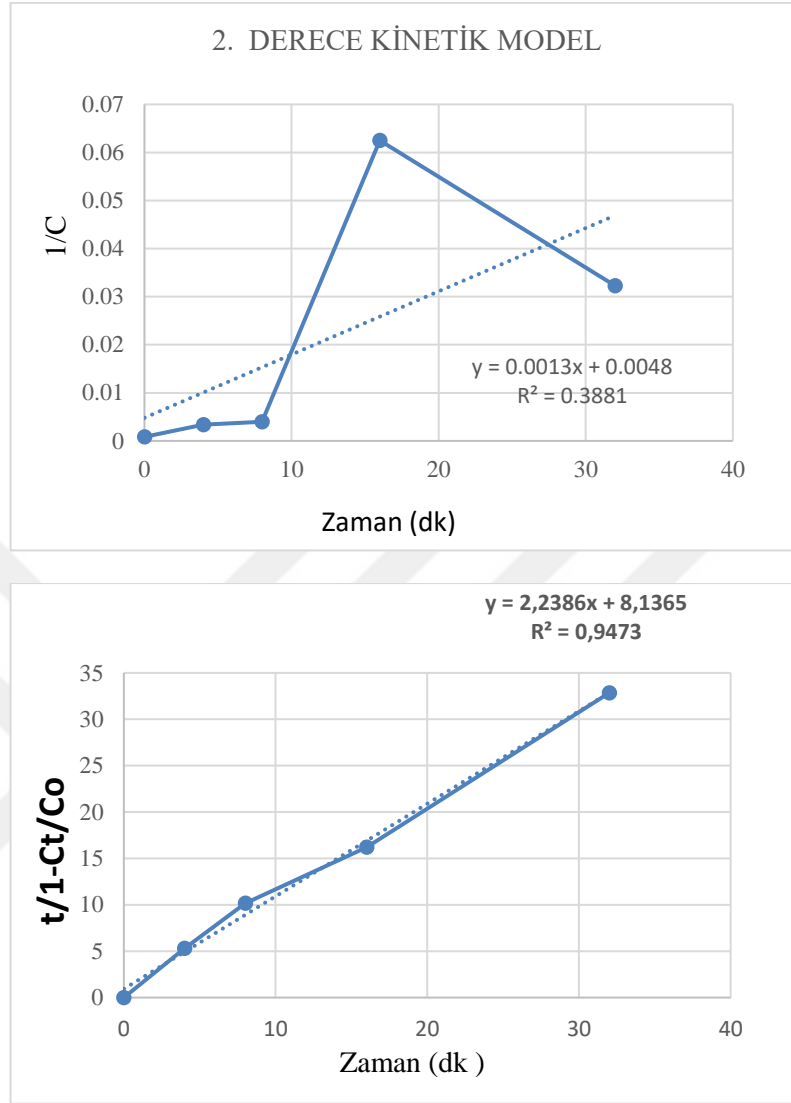
Şekil 4.5.' de görüldüğü üzere 300 mg/l antibiyotik çözeltisinin tümüyle tüketimi 16.dakikada gerçekleşmiştir.

Kinetik modelleme çalışmasında hangi kinetik modele uygun olduğu Şekil 4.6.'da tabloda gösterilmiştir. Sıfırıncı, birinci, ikinci ve BMG model kinetikleri uygulanmıştır. Uygun kinetik model BMGkinetik model bulunmuştur.

Cüce vd. yaptığı bir çalışmada, fenton BMG modelinin, Fenton prosesinden alınan eğilimleri en iyi kimyasal model olarak temsil etme avantajına sahip olduğu görülmüştür. [51]

Xu vd. yaptığı çalışmada fenton prosesinde uygun kinetik modeli BMG modeli olduğunu bulmuştur. [52]





Şekil 4.7. Sıfırncı,1.ve 2.Dereceden ve BMG modeli kinetik modeller

Şekil 4.7.' de de görüldüğü üzere kinetik model BMG modeli kinetik model kabul edilmiştir.

5. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sefdinir (3.nesil sefalasporin grubu antibiyotik) antibiyotiğinin ayrıştırılması için ileri oksidasyon tekniklerinin, Fenton ve foto-Fentonun uzaklaştırılma etkinlikleri incelenmiştir. Tablo 5.1.' de görüldüğü üzere diğer yapılan çalışmalar ve arıtma verimleri ve bu çalışmadaki arıtma verimleri belirtilmiştir.

Tablo 5.1. Antibiyotik İçeren Atıkların İleri Oksidasyon Prosesleri İle Giderim Verimleri

Yapılan Çalışmalar	Antibiyotik Türü	Kullanılan Yöntemler	Giderim Oranları
Elmolla ve Chaudhuri [33]	Amoxicillin (500mg/L)	Foto-Fenton	Maksimum biyobozunurluk oranı (> 0.40), H ₂ O ₂ / COD mol oranı = 2, H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ + mol oranı = 50 ve pH = 3.5, 30-45 dakikalık reaksiyondan sonra elde edildi. Bu şartlar altında 1 dakikada tam bozulma sağlandı (TOK giderimi =% 71)
Rozas vd. [50]	Ampicillin (20mg/L)	Fenton Foto Fenton	Optimize edilmiş koşullar altında (Fenton için pH = 3.7, 87mM Fe ²⁺ , 373mM H ₂ O ₂ ve fotoFenton için pH = 3.5, 87mM Fe ²⁺ , 454mM H ₂ O ₂) tam bir bozulmaya ulaşıldı. Fenton'dan foto-Fenton ile daha yüksek bir mineralizasyon (% 50 TOC giderimi) (% 20 TOC giderimi) elde edildi.
Alaton ve Doğruel [45]	Amoxicillintri hydrate (<400 mg/L)	O ₃ /OH ⁻ (at pH=11.5), H ₂ O ₂ /UV, Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ , Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV (pH=3; Fe ²⁺ :H ₂ O ₂ molarratio=1:20) ve Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV	Alkali ozonlama ve photoFenton'ın reaktifleri, KOİ (% 49-66) ve TOK (% 42-52) azaltma oranları bakımından en umut verici AOP'lar olarak ortaya çıktı. Foto Fenton reaktifi ve alkali ozonlama uygulayarak 40 dakika ileri oksidasyondan sonra antibiyotik madde tamamen giderilebildi.
Elmolla ve Chaudhuri [37]	Ampicillin(10 5mg/L) Cloxacillin(10 3mg/L) Amoxicillin(1 04mg/L)	Fenton	Optimal koşullar altında (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ + molar oran = 10, pH = 3), antibiyotinin 2 dakika tamamen bozunması sağlandı. Biyobozunurluk 10 dakikada 0'dan 0.37'ye yükseltildi ve COD ve DOC bozulması 60 dakika içinde sırasıyla% 81.4 ve% 54.3 idi.
Bu Çalışmada	Sefdinir	Fenton ve Foto-Fenton	32 dakika içinde Fenton ve foto-Fenton oksidasyonu kullanılarak yapılan çalışmalarda uv fenton yöntemi ile antibiyotik içeren atıksuda KOİ giderimi 97,38 olarak sağlanmıştır.

Ay ve Kargı[41]	Amoksisilin	Fenton prosesi	Optimum set olarak belirlenen peroksit/Fe/amoksisilin (255/25/105 mg/L) oranında, 15 dakikada %37 amoksisilinmineralizasyonu gerçekleşirken; 2,5 dakikada %100 bozunma gerçekleşmiştir
Martins vd. [39]	Amoksisilin	Foto-Fenton	Amoksisilin, heterojen fotokatalitik proses ile 30 dk arıtım sonucu %100, foto-Fenton proses ile 60 dk arıtım sonucunda ise %85 oranında bozunmuştur.
Xing vd. [42]	Antibiyotik Fermentasyon atıksuları	Poliferrik Sülfat Koagülasyonu İle Fenton-Benzeri Oksidasyon	Uygulanan deneysel şartlarda, kümülatif olarak KOİ ve renk giderme verimleri sırasıyla %93,5 ve %96,7 olarak tespit edilmiştir.
Nikravan [50]	Ampicillin	Fenton ve Foto fenton	Fentonda72.67% Foto fentonda78.71% Koi giderimi elde etmiştir.
Sönmez [47]	Carbamazepine	Fenton Ozon US/H ₂ O ₂	%100'e varan giderim %33
Helvacıoğlu [43]	β-laktam grubu (Sefazolin, Sefaleksim, Sefoperazon, Sefuroksim, Sefaklor Ve Ampisilin)	Fenton	pH:4, [Fe/H ₂ O ₂]:1/10optimumkoşullarında KOİ: %80 TOC: %60 giderimi elde etmiştir.

Tablo 5.1. 'de görüldüğü üzere bu çalışmada da olduğu gibi foto fenton yöntemi ile fenton yöntemine kıyasla daha yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir.

Klasik fenton deney sonuçları Sefdinir (3.nesil sefalasporin grubu antibiyotik) antibiyotiği, Fe (II) ve hidrojen peroksit konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve zaman bağımsız değişkenler olarak kabul edildi ve yüzde KOİ giderimi optimum değerler için %80,03 bulundu.

Foto fenton deney sonuçları Sefdinir (3.nesil sefalasporin grubu antibiyotik)antibiyotiği, Fe (II) ve hidrojen peroksit konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve zaman bağımsız değişkenler olarak kabul edildi ve yüzde KOİ giderimi optimum değerler için % 97,38 bulundu.

Helvacioğlu vd. [43] yaptığı fenton çalışmasında pH:4, [Fe/H₂O₂]:1/10 optimum koşullarında KOİ: %80 TOC: %60 giderimi elde etmiştir[50] fakat biz bu çalışmada foto fenton yöntemi ile pH:3 de [Fe/H₂O₂]:1/2 optimum koşullarında %97 'lik KOİ giderimi ile hem daha az kimyasal madde kullanarak daha ekonomik olduğunu, hem de KOİ olarak daha iyi bir giderim verimi elde edilmiştir. Yani bu çalışma ile foto fenton prosesinin kullanılan antibiyotik türü için fenton prosesine göre daha verimli bir proses olduğu belirlenmiştir.



ÖNERİ

- Yapılan bu çalışmada antibiyotik içeren atıksular için foto fenton yönteminin kullanılabilirliği ve KOİ gideriminin fenton prosesine göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.
- Foto fenton prosesi ile konvansiyonel arıtma prosesinde giderilemeyen ve sucul ekosistemde toksik etkisi bulunan antibiyotiklerin etkin bir şekilde arıtıldığından atıksu arıtma tesislerinde ön işlem olarak kullanılabilir.
- Konvansiyonel sistemde giderilemeyen antibiyotikler sucul ekosisteme ve insanlara zarar verebileceğinden arıtımı gereklidir.



KAYNAKLAR

1. Yalap, K.S., Balcıoğlu, I.A., ‘‘Oksitetrasiklinin İleri Oksidasyon İle Artımına Su Bileşenlerinin Etkisi ‘‘, *İTÜ Dergisi Su Kirlenme Kontrolü*, 18, 51-60, 2008.
2. Kümmerer, K., ‘‘Introduction : Pharmaceuticals in the Environment- Chapter 1; Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) as environmental pollutants, EPA’’, <http://www.epa.gov/esd/chemistry/pharma/kummer/intro.pdf>, 2002.
3. <https://rbs.saglik.gov.tr/>, 2016.(Not: Sağlık Bakanlığı’nın Eczacılaraya verdiği özel şifre ile girilmektedir. Eczacı akrabamın şifresi ile beraber girilmiştir) 12.06.2016 Tarihinde bu şartlarla erişilmiştir.
4. Batt, At, Snow, D.D., Aga, D.S., ‘‘Occurrence of sulphonamide antimicrobials in private waterwells in Washington County, Idaho, USA, ‘‘*Chemosphere*. 64: 1963-1971, 2006.
5. Türkdoğan F.İ., Yetilmezsoy K., ‘‘Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey, ‘‘*Journal of Hazardous Materials*. 166 (1): 297-308, 2009.
6. Kümmerer, K. ‘‘Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part II. ‘‘*Chemosphere*, 75, 435-441, 2009.
7. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., et al., ‘‘A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during waste water treatment ‘‘. *Sci. Total Environ*. 473: 619–641, 2014.
8. Le-Minh, N., Khan S.J., Drewes J.E., Stuetz R.M., ‘‘Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, ‘‘*Water research* 44, 4295-4323, 2010.
9. Zhang, Q., Xu, W., Shi, L ‘‘. 2-Nitro-5-(6-bromohexanoylamino) benzoic Acid Test Paper Method for Detecting Microorganisms Capable of Producing Cephalosporin A cyclases ‘‘*Analytical Bio.*, 96, 201-206, 1991.
10. Le-Minh, N., Stuetz, R.M., Khan, S.J.. ‘‘Determination of six sulfonamide antibiotics, two metabolites and trimethoprim in waste water by isotope dilution liquid chromatography/tandem mass spectrometry, ‘‘*Talanta*, 89, 407-416, 2012.

11. Saygı, Ş., Battal, D., Özlen Şahin, N., “Çevre ve İnsan Sağlığı Yönünden İlaç Atıklarının Önemi, “ *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 82-90, 2012.
12. Cha, J.M., Yang, S., Carlson, K.H. “ Trace determination of β -lactamantibiotics in surface water and urban waste water using liquid chromatography combined with electrospray tandem mass spectrometry “ *Journal of Chromatography A*, 1115, 46–57, 2006.
13. Topal M. , Uslu G., Elazığ belediyesi atık su arıtma tesisi “ Giriş sularında antibiyotik kalıntılarının varlığının araştırılması. “ Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi (ISSN: 2147-0626), 381-392, 2012
14. Rickman, K.A., and Mezyk, S.P. “Kinetics and mechanisms of sulfateradical oxidation of β -lactamantibiotics in water. “ *Chemosphere*, 81, 359–365, 2010.
15. Jiang, M., Wang, L., Ji, R. “Bioticandabiotic degradation of four cephalosporin antibiotics in a lake surface water and sediment “ *Chemosphere* 80, 1399–1405,2010.
16. Batt, At, Snow, D.D , Aga D.S . “Occurrence of sulphonamideantimicrobials in privatewaterwells in Washington Country, Idaho, USA “, *Chemosphere*. 64: 1963-1971, 2006.
17. Aminov, R. I.,Mackie, R. I. “Evolution and ecology of antibiotic resistancegenes. “ *FEMS Microbiol. Lett.*, 271, 147–161, 2007.
18. Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., Rodrigo, M.A. “New perspectives for Advanced Oxidation Processes “. *Jornal of Environmental Management*, 195, 93-99, 2017.
19. Klavarioti, M., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D., “Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes “, *Environment International* 35:402-417, 2009.
20. <http://www.bmb.leeds.ac.uk/mbiology/ug/ugteach/icu8/antibiotics/protein.html>,2019
21. Center for Disease Dynamics, Economics&Policy. *State of theWorld'sAntibiotics*. CDDEP: Washington, D.C. ,2015.

22. Wols, B.A. ve Hofman-Caris, C.H.M., "Review of photo chemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water ", *WaterResearch*, 46:2815-2827, 2012.
23. Gao, P., Munir, M., Xagorarakı, I. "Correlation of tetra cycline and sulfonamide antibiotics with correspon dingresistancegenes and resistant bacteria in a conventional municipal waste water treatment plant ", *Science of The Total Environment*, 421-422, 173-183, 2012.
24. Gracia-Lor, E., Sancho, J.V., Serrano, R., Hernández, F. "Occurrence and removal of pharmaceuticals in waste water treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia ", *Chemosphere*, 87, 5, 453-462, 2012.
25. Walling, C., "Fenton's Reagent Revisited ", *Accounts of Chemical Research*, 8:125-131, 1975.
26. Çelebi H. , Sponza D. "Amoksisilinın anaerobik arıtılabilirliği " *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü* Cilt: 18, Sayı: 2-3, 41-50, 2008.
27. Çelebi H. , Sponza D. " Tilosin ve eritromisinin anaerobik/aerobik ardışık sistemde arıtılabilirliği ve toksisite giderimi " *itüdergisi/e su kirlenmesi kontrolü*Cilt:19, Sayı:1-2, 39-49, 2009.
28. Balcıoğlu M. ve Ötker M. , " Treatment of pharmaceutical waste water containing antibioticsby O3 and O3/H2O2 processes, " *Chemosphere*, 50 (1), 85-95, 2003.
29. Samuk B. "İlaç endüstrisi formülasyon ve antibiyotik atık sularının biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması, " *Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*, 58-64, 2002.
30. Arslan Alaton İ. ve Çağlayan A.E. "Antibiyotik formülasyonuatıksularının kimyasal ozonlama yöntemleri ile arıtılabilirliği," Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı, Fatih Üniversitesi, İstanbul, 14-16 Nisan, 2003.
31. Martinez, N.S.S., Fernández, J.F., Segura, X.F. ve Ferrer, A.S., "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial waste water by the Fenton'sreagent ", *Journal of Hazardous Materials* B101:315-322, 2003.

32. Elmolla, E. ve Chaudhuri, M., "Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials* 170:666-672, 2009.
33. Elmolla, E.S. ve Chaudhuri, M., "The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic waste water treatment", *Desalination*, 285:14-21, 2012.
34. Ay, F. ve Kargi, F., "Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 179:622-627, 2010.
35. Xing, Z.P. ve Sun, D.Z., "Treatment of antibiotic fermentation waste water by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process", 168:1264-1268, 2009.
36. Elmolla, E.S. ve Chaudhuri, M., "Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment", *Journal of Hazardous Materials* 192:1418-1426, 2011.
37. Mavronikola, C., Demetriou, M., Hapeshi, E., Partassides, D., Michael, C., Mantzavinos, D. ve Kassinos, D., "Mineralisation of the antibiotic amoxicillin in pure and surface waters by artificial UVA- and unlight-induced Fenton oxidation", *Society of Chemical Industry*, DOI 10.1002/jctb.2159, 2009.
38. Martins, A.F., Mayer, F., Confortin, E.C. ve Frank, C.S., "A Study of Photocatalytic Processes Involving the Degradation of the Organic Load and Amoxicillin in Hospital Wastewater", 37(4-5):365-371, 2009.
39. Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P.N., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R. ve Malato, S., "Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment", *Water Research*, 45:1394-1402, 2011.
40. Ay, F. ve Kargi, F., "Effects of Reagent Concentrations on Advanced Oxidation of Amoxicillin by Photo-Fenton Treatment", *J. Environ. Eng.*, 137:472-480, 2011.
41. Arslan Alaton, I. ve Gurses, F., "Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165:165-175, 2004.

42. Garcia-Segura, S., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C. ve Brillas, E., "Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photo electro-Fenton processes ", *Journal of Hazardous Materials* 196:395-401, 2011.
43. Arslan Alaton, I. ve Caglayan A.E., "Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics ", *Chemosphere*, 59:31-39, 2005.
44. Vasconcelos, T.G., Kummerer, K., Henriques, D.M. ve Martins, A.F., "Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photo processes ", *Journal of Hazardous Materials* 169:1154-1158, 2009.
45. Nikravan A. , "Amoxicillin And Ampicillin Removal From Wastewater By Fenton And Photo-Fenton Processes " *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 89-107, 2015.
46. Sönmez G. , "İleri Oksidasyon Prosesleri İle Bazı İlaç Kalıntılarının Giderimi " *Aksaray Üniversitesi Doktora Tezi*, Aksaray , 81-97, 2015.
47. H, Helvacıoğlu H., Kurt A., Yonar T. "Türkiye'de en çok Reçetelenen B-Laktam (Sefalekssin, sefazolin, sefoperazon, sefaklor, sefuroksim, ampisilin) grubu antibiyotikleri içeren atıksuların fenton prosesi ile arıtılabilirliğinin Araştırılması", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, Cilt 24, Sayı 1, 2019 .
48. Li, W., Nanaboina, V., Zhou, Q. ve Korshin, G.V., "Effects of Fenton treatment on the properties of effluent organic matter and their relationships with the degradation of pharmaceuticals and personal care products, " *Water Research*, 46, 403-412, 2012
49. Neyens, E. ve Baeyens, J. " A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, " *Journal of Hazardous Materials*, B98 33-50, 2003.
50. Rozas O. , Contreras D. , M. Angélica Mondaca, Montserrat Pérez-Moya, Héctor D. Mansilla, , "Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the

- treatment of ampicillin solutions," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, p. 1025–1030, 2010.
51. Cüce H, Yakut Ş.M. ,Özak M , " Halı Yıkama Atıksularının İleri Oksidasyon Prosesi İle Arıtımı " *BEU Journal of Science* 7 (2), 339-348, 2018
 52. Xu H., Yu T., Wang J., Wu F., Xu A., "Kinetics Study of Fenton Degradation of Acid Yellow G by Online Spectrometry Technology," *Nature Environment and Pollution Technology An International Quarterly Scientific Journal*, ISSN: 0972-6268 Vol. 15 No. 3 pp. 991-996, 2016
 53. Todar, K., . In: Todar, K. (Ed.), *Todars Online Textbook of Bacteriology*, 2002
 54. Marzo, A., Dal Bo, L.,. "Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic applications," *Journal of Chromatography A*. 812 (1-2): 17-34, 1998
 55. Carvalho I.T.,& Santos L., "Antibiotics in the aquatic environments:" *A review of the European scenario.Environment International* 94:736–757, 2016
 56. Xu H., Yu T., Wang J., Wu F., Xu A., "Kinetics Study of Fenton Degradation of Acid Yellow G by Online Spectrometry Technology," *Nature Environment and Pollution Technology An International Quarterly Scientific Journal*, ISSN: 0972-6268 Vol. 15 No. 3 pp. 991-996, 2016
 57. Kemper N "Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment," *Ecological Indicators*, 8, 1-13. , 2008
 58. Tong L, Huang S, Wang Y, Liu H, Li M "Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, "central China, *Science of the Total Environment*, Vol. 497–498, 180–187., 2014
 59. Jiang Y, Li M, Guo C, An D, Xu J, Zhang Y, Xi B ."Distribution and ecological risk of antibiotics in a typical effluent-receiving river (Wangyang River) in north China, " *Chemosphere*, Vol. 112, 2014, 267–274., 2014
 60. Boxall ABA, Fogg LA, Baird DJ, Lewis C, Telfer TC, Kolpin D, Gravell A". Targeted monitoring study for veterinary medicines in the UK environment". *Final Report to the UK Environmental Agenc*, 2005

61. Watkinson AJ, Murby EJ, Kolpin DW, Constanzo SD. "The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water," *Science of the Total Environment*, Vol. 407, 2711–2723, 2009



ÖZGEÇMİŞ

Zeki Can UTKU 1989 yılında Gaziantep’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kayseri’de tamamladı. 2009’de kazandığı Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2 yıl yakın çevre danışmanlık ve atıksu arıtma tesisi inşaatlarında Çevre Mühendisi olarak çalıştı.2016 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Çevre mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı.

Adres: Mevlana Mah. Taslak Sokak Havacılar Sitesi Talas/KAYSERİ

Telefon: 05369396663

e-posta : zekicanutku@gmail.com

