

Bazı İlaç Kalıntılarının US ve US/H₂O₂ Prosesleri ile Giderimi

Gamze SÖNMEZ^{*}, Mustafa IŞIK

Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray

Öz

Klasik atıksu arıtma tesisleri ilaçların tam ve etkin bir şekilde giderilmesi için tasarlanmamıştır. Bu nedenle bazı ilaç kalıntıları su ortamlarına deşarj edilebilir. İleri oksidasyon prosesleri bu kalıntıların giderilmesi için en çok kullanılan yöntemlerdir. Bu çalışmanın amacı, ultrases (US) ve ultrases-H₂O₂ (US- H₂O₂) proseslerinin Karbamazepin, (CBZ), Kafein(CAF) ve Parasetamol(PAR) ilaç kalıntılarının giderimin deki performanslarını değerlendirmektir. US-H₂O₂ prosesi farklı H₂O₂ konsantrasyonların da uygulanmıştır. Stok H₂O₂ çözeltisi ultrasonik su banyosuna ilaç çözeltileri yerleştirilmeden önce ilave edilmiştir. US-H₂O₂ prosesinde 1, 3, 5 ve 7 mg/L H₂O₂ konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Bu uygulamada amaç US-H₂O₂ prosesi için optimum H₂O₂ konsantrasyonun belirlenmesidir. Tüm çalışmalar 53 kHz frekansında ve 90W elektriksel güçteki ultrasonik su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Proses süresi 60 dakikadır. Her bir ilaç için giriş ve çıkış konsantrasyonları LC-MS/MS ile ölçülmüştür. Elde edilen deneysel sonuçlar göstermiştir ki ultrases tek başına kullanıldığında, CBZ, CAF ve PAR ilaç kalıntılarının giderimin de yeterli olamamıştır. Ancak, US-H₂O₂ prosesi 7 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda, 60 dakikalık proses süresi sonunda sırasıyla CBZ için 33%, CAF için 25%, PAR için 31% giderim sağlamıştır. US-H₂O₂ prosesin de H₂O₂ konsantrasyonundaki artış tüm ilaç giderimlerini olumlu yönde etkilemiştir ve bu çalışma göstermiştir ki H₂O₂ konsantrasyonu bu proses için önemli bir işletme koşuludur.

Anahtar Kelimeler: Kafein, Karbamazepin, Parasetamol, Ultrases, Ultrases-H₂O₂

Removal of Some Pharmaceutical Residues by US and US/H₂O₂ Processes

Abstract

Conventional sewage treatment plants are not specifically designed for the efficient and complete removal of pharmaceuticals. Eventually, some pharmaceutical residues may discharge into the aquatic environment. Advanced oxidation processes are the most commonly used methods for the removal of these residues. The aim of this study was to evaluate the performance of ultrasonic(US) and ultrasonic-H₂O₂ processes on the removal of Carbamazepine(CBZ), Caffeine(CAF) and Paracetamol(PAR). The US-H₂O₂ process was applied at different H₂O₂ concentrations. The H₂O₂ stock solution was added to the pharmaceutical solutions before being placed in the ultrasonic sound bath. The US/H₂O₂ process was studied at 1, 3, 5 and 7 mg/L H₂O₂ concentrations. This application is aimed to determine the optimal H₂O₂ concentration for US-H₂O₂ process. All studies were carried out in ultrasonic water bath which was operated at fixed 53 kHz frequency and 90 W electrical power. The process time was set to 60 minutes. The inlet and outlet concentrations for each pharmaceutical were measured by LC-MS/MS instrument. The finding of experimental results show that US is not sufficiently effective for the removal of CBZ, CAF and PAR residues. On the other hand, the US-H₂O₂ process was investigated. Approximately 33%, 25% and 31% removal efficiencies were observed with 7 mg/L H₂O₂ concentration for CBZ, CAF and PAR at the end of 60 minutes, respectively. The increase in concentration of H₂O₂ affects positively the removal for each pharmaceutical residue in US-H₂O₂ process. This study has shown that H₂O₂ concentration is an important operating condition for this process.

Keywords: Caffeine, Carbamazepine, Paracetamol, Ultrasound, Ultrasound-H₂O₂

* e-mail: gamzesonmez58@gmail.com.tr

1. Giriş

Sularda tespit edilen ilaç kalıntıları diğer kirleticilere oranla her ne kadar çok daha düşük derişimler de bulunsa da insan ve çevre sağlığı üzerinde meydana getirdikleri zararlı etkiler oldukça önemlidir. İlaç kalıntılarının birçoğunun biyolojik olarak parçalanması zor veya mümkün olmadığından bu kalıntıları içeren suların klasik atıksu arıtma yöntemleri ile giderimleri tam olarak gerçekleşmemektedir. Çevreye bırakılan bu sular içerisindeki ilaç kalıntıları insan ve bu suları kullanan tüm canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Özellikle son 10 yılda giderek artan bu ilaç kalıntılarının varlığı ve olabilecek etkileri, bu kirleticilerin sulardan giderimi ile ilgili araştırmaları arttırmıştır. Bu doğrultuda, özellikle gelişmiş ülkelerde ilaç kalıntılarının sağlık üzerine etkileri ve giderim yöntemleri yaygın bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır.

Tıbbi maddeler, hastalar tarafından alındıktan sonra bir kısmı metabolizma tarafından kullanılırken, bir kısmı da idrar ve dışkı yoluyla dışarıya atılır [1 ve 2]. Böylece kanalizasyona ve oradan da arıtma tesisine ulaşır. Bu sırada biyolojik olarak bozunmazlar ya da arıtma tesislerinde giderilemezlerse içme sularına kadar ulaşırlar. Ayrıca ilaç kalıntılarının sadece atık sularda değil, sedimentlerde de biriktiği görülmüştür. Arıtma tesisi çıkış suları ve çamurları tarım alanlarında kullanılabilir. Böylece de atıklar önce toprağa, oradan da yeraltı sularına ulaşabilir. Söz konusu atıklar bu şekilde bitkiler üzerinde de birikebilirler. Bu kompleks organikler sentetik olmalarından ve inhibe edici özelliklerinden dolayı doğal mikroorganizmalar tarafından parçalanamamakta yada kısmen parçalanmaktadır. Ayrıca bu maddeler kimyasal kararlılıklarından dolayı onlarca yıl doğada kalabilmektedirler [3 ve 4].

İleri oksidasyon yöntemleri ilaç kalıntılarının gideriminde çok yaygın olarak değerlendirilen proseslerdir ve organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (OH^{*}) oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali (OH^{*}), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltır. Ayrıca OH^{*} radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidandır [5]. Bu özelliğiyle sularda diğer yöntemlerle giderilemeyen sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksitleyicidirler [6]. İleri oksidasyon prosesleri ileri arıtım yöntemleri arasında daha az işletim problemlerine sahip ve daha yüksek arıtma verimi sağlamaktadırlar [7].

Ultrases işlemi ise sıvı içinde hava kabarcıklarının oluşumu ile sonuçlanan mekanik etkidir. Kısaca kavitasyon, ses dalgalarının oluşturduğu kabarcıkların, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesi olayıdır. Bu esnada oluşan reaktif türleri (OH^{*}, H^{*}, HO₂^{*}, H₂O₂) radikal zincir reaksiyonlarını başlatırlar. 18 kHz' in üzerindeki frekanslardaki ultrases kısa dalga boylu basınç dalgalarına yol açmaktadır. Bu işlem kirlilik faktörlerinin etkisizleştirilmesinde temel etken olan akustik kavitasyon (yüksek enerjili kabarcık oluşumu ve çökmesi) sonucu oluşan fiziksel etkiler ve pirolitik şartlardan meydana gelmektedir [8].





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

Bu çalışmada US ve US-H₂O₂ prosesleri ile giderimleri araştırılacak olan ilaçlardan biri CBZ'dir. CBZ, kullanımı hızla artan, çeşitli psikiyatrik tedaviler için kullanılan ve nöbeti engelleyen bir ilaçtır. Çok yavaş bozunmasından dolayı, insan kaynaklı ideal bir iz bileşik olarak önerilmiştir. Mevcut prosedürler CBZ'yi iz düzeyde yüzey sularında tespit etmişlerdir. CBZ kanalizasyon sularında ise 0,1-5 µg/L arasında değişen seviyelerde bulunmuştur [9 ve 10]. Ayrıca CBZ arıtma ünitelerinde doğal bozunmadan hemen hemen hiç etkilenmeyen birkaç bileşikten birisidir [11].

CAF'm ise ana kaynakları kahve, çay, kola, kakao içeren ürünler ve bazı ilaçlardır. Bu farklı kaynaklardan gelen gerçek katkılar söz konusu ürünleri tüketim sıklıklarına göre farklılık gösterebilir. CAF'm büyük bir kısmı metabolize edilebilir, sadece yaklaşık %3'ü idrar yoluyla atılır [12]. CAF derişimini ham kanalizasyon suyunda 20-300 µg/L, arıtılmış atıksuda ise 0,1-20 µg/L olarak tespit edilmiştir [10 ve 13]. Nehir, göl ve deniz sularında bildirilen derişimini 3-1500 ng/L arasındadır. Yeraltı sularında ise bu değer 10-80 ng/L arasındadır [13].

Acetaminopen'un baş ağrısı ve diğer küçük ağrıları hafifletmek için kullanılan hafif bir ağrı kesici olduğu bilinmektedir. Çok sayıda soğuk algınlığı ve grip ilaçları için önemli maddedir. Opioid analjezikler ile birlikte kullanıldığında, ameliyat sonrası ağrı ve ileri kanser hastalarında bakım gibi daha ağır ağrı tedavisinde kullanılabilir. PRC evsel atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderilmemekte ve buna bağlı olarak günümüzde doğal kaynaklar ve içme sularında en sık rastlanan bileşik olarak ortaya çıkmaktadır [14]. Yapılan bir çalışmada Fransa da bulunan nehirlerde en fazla karşılaşılan bileşik olarak dikkat çekmektedir [15]. Birkaç arıtma tesisindeki PRC miktarı 65 µg/L'den daha yüksek olarak tespit edilmiştir [16]. Bu durumda PRC çevre için ciddi bir risk oluşturmaktadır. Ayrıca PRC atıksu arıtma tesislerinde klorlama sırasında toksik bileşiklere dönüşebilmektedir [17].

Bu çalışmada amaç, günümüzde yüzey sularında ve atık sularda yaygın olarak karşılaşılan CBZ, CAF ve PAR ilaç kalıntılarının US ve US/H₂O₂ prosesleri ile ne oranda giderilebildikleri araştırılmasıdır. US/H₂O₂ prosesinde H₂O₂ konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve bu amaçla da farklı H₂O₂ konsantrasyonları denenmiştir. Her iki proseste de pH parametresi ilgili bir ayarlama yapılmamıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada US ve US/H₂O₂ prosesleri her bir ilaç kalıntısının giderimi için ayrı ayrı uygulanmıştır. Çalışmada ilk olarak CBZ, CAF ve PAR için stok ilaç çözeltileri hazırlanmış ve çeşme suyu kullanılarak istenilen derişimlere seyreltilmiştir. CBZ, CAF, ve PRC etken maddelerini içeren ilaçlar, piyasada mevcut ve sık kullanılan ürünlerden temin edilmiştir. Bunlar: CBZ için 'Tegretol', CAF için 'Ergafein' ve PRC için 'Parol' adıyla piyasada mevcut olan ilaçlardır.

Yalnızca US'in kullanıldığı çalışmalarda 50 ml hacmindeki ilaç çözeltileri ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiş ve 60 dakika boyunca ultrasese tabi tutulmuştur. Proses süresi boyunca 2,5-5-

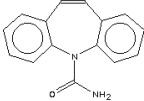
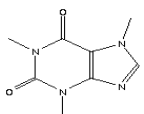
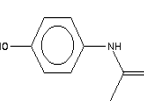
7,5-10-15-20-25-30-45 ve 60. dakikalarda örnekler alınmıştır. US ile H₂O₂'in birlikte kullanıldığı proseslerde ise 50 ml'lik ilaç çözeltilerine denemesi amaçlanan 1-3-5 ve 7 mg/L H₂O₂ derişimlerine göre hesaplanan miktarlarda stok H₂O₂ çözeltilerinden ilave edildikten sonra ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiş ve yine aynı sürelerde çıkış numuneleri alınmıştır. US-H₂O₂ çalışmalarında denenen farklı H₂O₂ derişimlerini sağlamak için, H₂O₂ stok çözeltilerinin hazırlanmasında, Merck firmasından temin edilen %30'luk, yoğunluğu 1,11 g/cm³ olan H₂O₂ kullanılmıştır.

Çalışma boyunca pH ile ilgili bir ayarlama yapılmamış, çözeltilerin kendi pH değerlerinde çalışılmıştır. Bu nedenle de pH değerini ayarlamak için herhangi bir kimyasal kullanılmamıştır. Ancak proses öncesi ve sonrası tüm numunelerde pH değerleri ölçülmüştür. Ölçülen pH değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Tüm numunelerinin pH değerleri Orion marka masa üstü pH metre ile ölçülmüştür.

US ve US/H₂O₂ çalışmaları için, Kudos marka, SK 222 OLHC model ultrasonik su banyosu kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda su banyosu 53 kHz frekansında ve 90W elektriksel güç ile oda sıcaklığında çalışılmıştır. Tüm ilaçlar için yapılan denemelerde 50 ml numune hacmi kullanılmıştır.

Her iki proste de proses öncesi giriş ve proses uygulandıktan sonraki çıkış örnekleri, 0,45 µm boyutundaki filtrelerden süzöldükten sonra LC-MS/MS cihazında ilaç derişimleri ölçülmüştür. LC-MS/MS cihazının optimizasyon çalışmalarında, söz konusu ilaçların Tablo 1'de belirtilen özelliklere sahip standartlarından hazırlanan stok çözeltiler kullanılmıştır. Böylece zamana ve H₂O₂ derişimine göre değişen giderim verimleri hesaplanmıştır ve her bir ilaç için US/H₂O₂ prosesinde optimum H₂O₂ derişimleri belirlenmesi amaçlanmıştır.

Tablo 1. Analizi yapılan ilaçların özellikleri

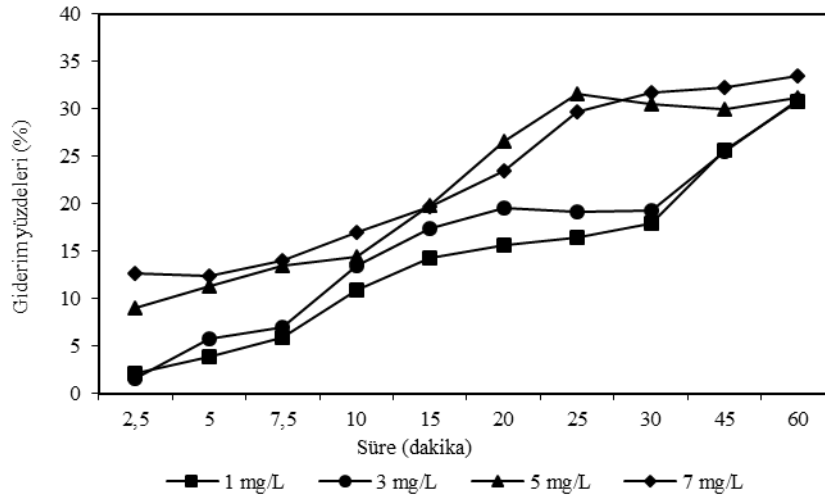
| İlaçlar | Sınıflandırma | Moleküler Yapısı | Moleküler Formülü | CAS Numarası | Molekül Ağırlığı (g/mol) | Suda çözünürlüğü (mg/L 20 °C) |
|---------|---|---|--|--------------|--------------------------|-------------------------------|
| CBZ | Beta-blockers- Antiepileptik |  | C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O | 298-46-4 | 236,27 | 18 |
| CAF | -Solunum sistemi uyarıcı -Kalp atış hızı arttırıcı |  | C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂ | 58-08-2 | 194,19 | 21600 |
| PRC | -Analjezikler -Antiinflatmatuvar (ağrı kesiciler) |  | CH ₃ CONHC ₆ H ₄ OH | 103-90-2 | 151,16 | 14000 |

3. Bulgular ve Tartışma

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

Çalışmanın ikinci aşamasında her bir ilaç için ayrı ayrı denenmek üzere, farklı H₂O₂ derişimlerini (1-3-5 ve 7 mg/L) sağlayacak şekilde ilaç çözeltileri içine hesaplanan miktarlarda H₂O₂ stok çözeltilisinden ilave edilmiştir.

İlk olarak CBZ ilaç kalıntılarının giderimi için çalışılmıştır ve edilen sonuçlar Şekil 1’de ifade edilmiştir. US ile birlikte 1 mg/L H₂O₂ ile çalışılan ilk denemede tek başına US ‘in kullanıldığı çalışmaya göre daha iyi giderimler elde edilmiştir. Çünkü tek başına US kullanımının CBZ gideriminin de yeterli olmadığı görülmüştür. Ancak CBZ kalıntılarının giderimi için US ve 1 mg/L H₂O₂ derişiminde, 60 dakikalık sürenin sonunda bile %30 giderim veriminin üzerine çıkılamadığı görülmüştür. US ile birlikte denenen diğer H₂O₂ derişimlerinde ise H₂O₂ derişiminin artışına paralel olarak giderim verimleri de kısmen artmıştır. Ancak en yüksek 7 mg/L H₂O₂ ve US’in birlikte kullanıldığı proses de bile 60 dakikalık reaksiyon süresinin sonunda %33 giderimin üzerine çıkılamamıştır. Elde edilen bu sonuçlara bağlı olarak herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirilen US-H₂O₂ proseslerinin CBZ için yeterli bir artırım sağlayamadığı ortaya konulmuştur.



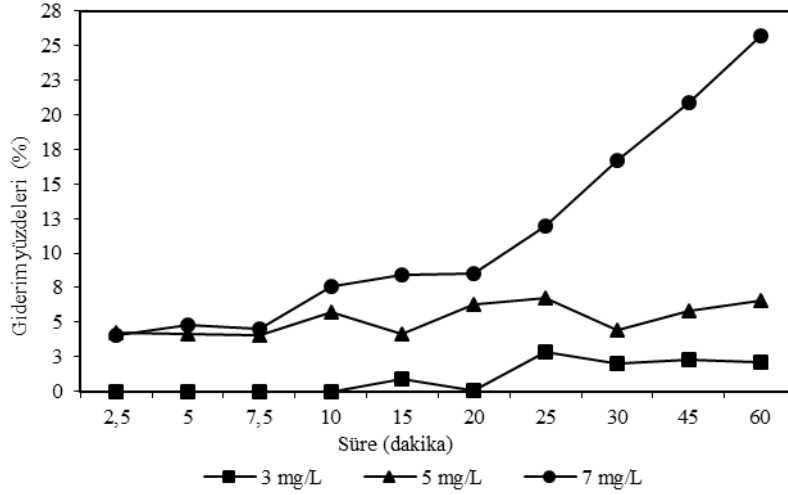
Şekil 1. Farklı H₂O₂ derişimlerinde (1-3-5-7 mg/L) US-H₂O₂ prosesleri ile CBZ giderim yüzdelerinin karşılaştırılması

CBZ’nin sonokimyasal olarak bozunabilirliğini incelendiği bir çalışmada, elektriksel güç, arıtma süresi, pH ve giriş CBZ derişimi gibi birçok faktörün giderim üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda CBZ’nin en yüksek bozunması %90 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç; 120 dakikada, 40 W elektriksel güç ve giriş pH değeri 10 olduğunda elde edilmiştir. Arıtma süresi ve elektriksel gücün CBZ’nin bozunmasını etkileyen en önemli parametreler olduğu belirlenmiştir [18].

Bu konuda yapılmış diğer bir çalışmada ise; kentsel bir atıksu arıtma tesisinin çıkış suyunda Diclofenac, Amoxicillin ve CBZ ilaçlarının tek başına ve üçünün bir arada olması durumunda giderimleri incelemiştir. Çalışma koşulları olarak; güç yoğunluğu(25-100 W/L), giriş substrat derişimini (2,5-100 mg/L), çözeltilerin giriş pH’sı (3-11) ve çözünmüş hava varlığı gibi birçok işletme koşullarını incelemiştir. Çalışma sonucunda söz konusu üç ilacın bozunmasının güç yoğunluğunun, asidik koşulların ve çözünmüş hava miktarının artmasıyla paralel olarak arttığını tespit etmişlerdir [19].

US-H₂O₂ prosesi tüm deneysel koşullar aynı şekilde muhafaza edilerek CAF ilaç kalıntıları için tekrarlamıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Şekil 2’de ifade edilmiştir. Şekil 2’de 1 mg/L H₂O₂ derişiminin sağlandığı US-H₂O₂ çalışmasının sonuçlarına yer verilmemiştir. Çünkü tek başına US uygulamasında

olduğu gibi bu çalışmada da CAF giderim verimi %0 oranında olduğu görülmüştür. 3mg/L H₂O₂ derişiminin sağlandığı US-H₂O₂ prosesinde ise 10. dakikanın sonuna kadar herhangi bir giderim gözlenmemiş, 60 dakikanın sonunda ise maksimum %2 oranında CAF giderimi sağlanmıştır. 5 ve 7 mg/L H₂O₂ derişiminin sağlandığı US-H₂O₂ proseslerinde ise H₂O₂ derişiminin artışına paralel olarak CAF gideriminin de bir miktar artış gözlenmiştir. Ancak bu oran en fazla 7 mg/L H₂O₂ ile 60 dakikanın sonunda % 25,76'dır.

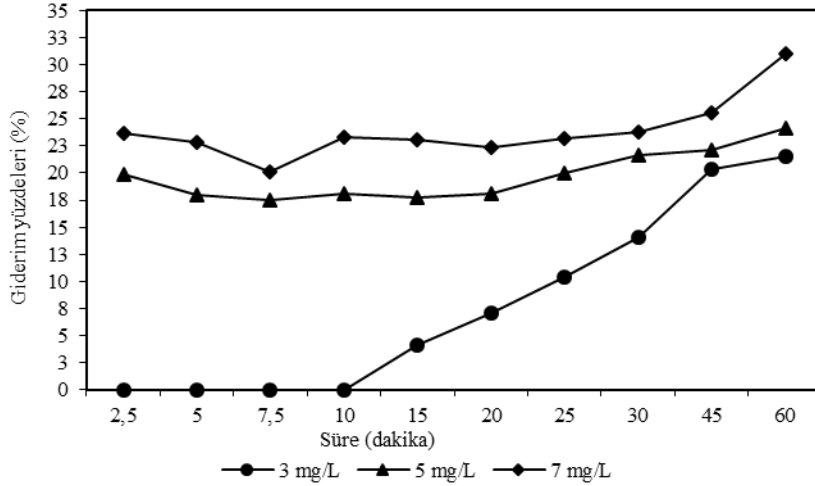


Şekil 2. Farklı H₂O₂ derişimlerinde (3-5-7 mg/L) US-H₂O₂ prosesleri ile CAF giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

PRC kalıntılarının US-H₂O₂ prosesi ile giderim çalışmalarında ise yine US ile birlikte, yapılan hesaplamalara uygun olarak 1-3-5 ve 7 mg/L H₂O₂ derişimlerini sağlayacak şekilde H₂O₂ stok çözeltisinden ilave edilmiştir. Yine tüm çalışma koşulları aynı tutulmuş ve herhangi bir pH ayarlaması yapılmamıştır. Çalışmanın ilk aşamasında 1 mg/L H₂O₂ derişiminin sağlandığı US-H₂O₂ prosesi denenmiş ancak CAF kalıntılarının gideriminin de olduğu gibi %0 giderim gerçekleşmiştir. Bu nedenle bu çalışma ile ilgili sonuçlara Şekil 3'de yer verilmemiştir. 3mg/L H₂O₂ derişiminin sağlandığı US-H₂O₂ prosesinde ise 10. dakikanın sonuna kadar herhangi bir giderim gözlenmemiş, 60 dakikanın sonunda ise maksimum %21,49 oranında PRC giderimi sağlanmıştır. Bu oran aynı H₂O₂ derişiminin de, 60 dakikanın sonundaki CAF giderimine (%2) göre yüksek, CBZ giderimine (%30) göre düşüktür. 5 ve 7 mg/L H₂O₂ derişiminin sağlandığı US-H₂O₂ proseslerinde ise H₂O₂ derişiminin artışına paralel olarak PRC gideriminin de bir miktar artış gözlenmiştir. Ancak bu artış en fazla 7 mg/L H₂O₂ derişiminin sağlandığı US-H₂O₂ prosesinde 60 dakikanın sonunda %30,98 PRC giderimidir.

PRC için yapılan bir çalışmada; PRC'nin sonokimyasal olarak parçalanmasında 25 mg/L ilacın, 574 kHz ve 32 W'lık seste 240 dakikalık süre sonunda maksimum giderimini elde etmişlerdir [15]. Söz konusu çalışmada hem 240 dakikalık süre, hem de 574 kHz ses dalgası, bu çalışma ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek değerlerdir. Bu nedenle de daha yüksek giderimler elde edilmiştir.

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



Şekil 3. Farklı H₂O₂ derişimlerinde (3-5-7 mg/L) US-H₂O₂ prosesleri ile PRC giderim yüzdelerinin karşılaştırılması.

Daha önceden yapılan literatür çalışmasında 30, 120 ve 240 dakika gibi farklı reaksiyon sürelerinin denendiği tespit edilmiştir. Yapılan çoğu çalışmada sürenin, asidik koşulların ve çözünmüş hava varlığının giderim verimini ve biyolojik parçalanabilirliği etkileyen önemli işletme koşulları olduğu belirlenmiştir [15, 18, 19, 21].

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, sularda sıkça rastlanan CBZ, CAF ve PRC ilaç kalıntılarının US ve US-H₂O₂ prosesleri ile giderimleri çalışılmıştır. Tek başına US'in kullanıldığı ve pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirilen denemelerde her üç ilaç kalıntısı içinde giderim sağlanamamıştır. US-H₂O₂ prosesin de ise farklı H₂O₂ konsantrasyonları denenmiştir. Bu şekilde yapılan çalışmalarda amaç bir işletme parametresi olarak H₂O₂ konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi ve ayrıca her bir ilaç kalıntısı için optimum koşulların tespit edilmesidir. En yüksek H₂O₂ derişimi olan 7 mg/l H₂O₂ ile yapılan giderim çalışmasında sırayla ilaç giderimleri yaklaşık olarak CBZ için %33, PRC için %30 ve CAF için %25 şeklindedir. Ancak 60 dakikalık proses süresi sonunda %33'lük maksimum CBZ giderimi bile oldukça düşüktür. Bu sonuçlar doğrultusunda her iki prosesin de pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirildiğinde etkili bir giderim giderim sağlayamadığı görülmüştür. Daha önceden yapılan çalışmalara ve bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara bakıldığında giriş pH değerlerinin proses verimleri üzerinde önemli bir faktör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca çalışmanın yapıldığı koşullarda US-H₂O₂ prosesinde artan H₂O₂ konsantrasyonunun giderim verimlerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Diğer bir işletme parametresi olan ve bu çalışmada 60 dakika olarak belirlenen proses süresinin ise daha uzun olmasının giderim verimleri olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

5. Teşekkür

Bu çalışma Aksaray Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 2013-016.

6. Kaynaklar

- [1] Kümmerer K., Al-Ahmad, A., “Biodegradability of the anti-tumour agents 5-fluorouracil, cytarabine and gemcitabine: impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluent” *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 25, 166-172, 1999
- [2] Kümmerer K., “Drugs in the environment: emissions of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources: A review” *Chemosphere*, 45, 957-969, 2001
- [3] Roefer P., Synder S., Zegers R.E., Rexing D.J., Frank, J.L., “Endocrine –Disrupting Chemicals in a Source Water” *Journal of American Water Works Association*, 92(8), 52-58, 2000
- [4] USEPA, (U.S. Environmental Protection Agency). “Endocrine disrupter screening and testing advisory committee final report” 1998
- [5] Loraine, G.A., Glaze, W.H., “Destruction of vapor phase halogenated methanes by means of ultraviolet photolysis” 47th. Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376, 1992
- [6] Zepp R.G., Hoigne J., Bader H., “Nitrate-Induced Photo oxidation of Trace Organic Chemicals in Water” *Environmental Science & Technology*, 21, 443-450, 1987
- [7] Gogate P. R., Pandit A.B., “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions” *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551, 2004
- [8] Thompson L.H., Doraiswamy L.K., “Sonochemistry: Science and Engineering. Industrial and Engineering Chemistry Research” 38, 1215-1249, 1999
- [9] Heberer T., “Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water” *Journal of Hydrology*, 266, 175–189, 2002
- [10] Viglino L., Aboufadi K., Daneshvar Mahvelat A., Prévost M., Sauvé, S., “On-line solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry to quantify pharmaceuticals, pesticides and some metabolites in wastewaters, drinking, and surface waters” *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 482–489, 2008
- [11] Conkle J.L., White J.R., Metcalfe, C.D., “Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana” *Chemosphere*, 73, 1741–1748, 2009
- [12] Tang-Liu D.D., William R.L., Riegelman, S., “Disposition of Caffeine and its metabolites in man” *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 224, 180–185, 1983
- [13] Buerge I.J., Poiger T., Müller, M.D., Buser, H.R., “Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters” *Environmental Science & Technology*, 37, 691–700, 2003
- [14] De Luna M.D.G., Veciana M.L., Su C-C., Lu M-C., “Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell” *Journal of Hazardous Materials*, 217–218, 200–207, 2012
- [15] Isariebel Q.P., Carine J.L., Ulises-Javier J.H., Anne-Marine W., Henri D., “Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions,” *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 610-616, 2009

- [16] Arredondo Valdez H.C., García Jiménez G., Gutiérrez Granados S., Ponce de León C., “Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃” *Chemosphere*, 89, 1195–1201, 2012
- [17] Bedner M., Maccreehan W., “Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine” *Environmental Science & Technology*, 40, 516-522, 2006
- [18] Tran N., Patrick D., Zaviska F., Brar S.K., “Sonochemical degradation of the persistent pharmaceutical carbamazepine” *Journal of Environmental Management*, 131,25-32, 2013
- [19] Naddeo V., Meriç S., Kassnos D., Belgiorno V., Guida M., “Fate of pharmaceuticals in contaminated urban waste water effluent under ultrasonic irradiation” *Water Research*, 43, 4019-4027, 2009
- [20] Villaroel E., Silva-Agreto J., Petrier J., Taborda G., Torres-Palma R.A., “Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: Effect of sonochemical parameters and water matrix” *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 1763-1769,2014
- [21] Méndez-Arriaga F., Torres-Palma R.A., Peitrier C., Espulgas S., Gimenez J., Pulgarin, C., “Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen” *Water Research*, 42, 4243-4248, 2008