

**ANTİBİYOTİK FORMÜLASYON ATIKSULARININ
FENTON-BENZERİ VE FOTO-FENTON-BENZERİ
İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Filiz GÜRSES**

Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÇEVRE BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2004

**ANTİBİYOTİK FORMÜLASYON ATIKSULARININ
FENTON-BENZERİ VE FOTO-FENTON-BENZERİ
İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE
ARITILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Y. Müh. Filiz GÜRSES
(501021504)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 NİSAN 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 MAYIS 2004**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. İdil ARSLAN ALATON
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fatoş GERMİRLİ BABUNA (İ.T.Ü)
Prof. Dr. Miray BEKBÖLET (B. Ü.)**

MAYIS 2004

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans tez çalışmam boyunca beni yönlendiren, destek veren ve sabırla benimle ilgilenen saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. İdil Arslan ALATON'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Emine Ubay ÇOKGÖR'e, arkadaşlarım Ali Efe ÇAĞLAYAN'a ve Esra ERDEMLİ'ye teşekkür ederim.

Her zaman desteklerini esirgemeyen değerli ablam Fatma KASAPOĞLU'na ve eniştem Mustafa KASAPOĞLU'na, ayrıca varlığı bana güç veren değerli yeğenim Selin KASAPOĞLU'na teşekkür ederim.

Her konuda beni desteklediğini bildiğim ve her zaman yanımda olacağına inandığım değerli arkadaşım Ahmet MÜSLİM'e sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak, benim bu günlere gelmemde en büyük çabayı gösteren ve hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan değerli annem Gülten GÜRSES'e, babam Sebahattin GÜRSES'e ve dualarını esirgemeyen anneannem Sebile VATANSEVER'e teşekkürü bir borç bilirim.

MAYIS, 2004

Filiz GÜRSES

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
2. TEORİK BİLGİLER	4
2.1 İlaç Endüstrisi	4
2.1.1. İlaç Endüstrisinin Alt Kategorileri	4
2.1.1.1 Fermantasyon	4
2.1.1.2 Kimyasal Sentez	4
2.1.1.3 Biyolojik ve Tabii Ekstraksiyon	5
2.1.1.4 Araştırma	5
2.1.1.5 Formülasyon	5
2.2 Antibiyotikler	6
2.2.1 Antibiyotiklerin Sınıflandırılması ve Özellikleri	7
2.2.1.1 Beta-Laktam Antibiyotikler	7
2.2.1.2 Makrolid Antibiyotikler	7
2.2.1.3 Linkozamidler	7
2.2.1.4 Tetrasiklinler	8
2.2.1.5 Amfenikoller	8
2.2.1.6 Aminoglikozidler	8
2.2.1.7 Trimetoprim - Sulfametoksazol (TMP-SMX)	9
2.2.1.8 Kinolon Grubu Antibiyotikler	9
2.2.1.9 Vankomisin	9
2.2.1.10 Anti-Anaerobik Antibiyotikler	9
2.2.2 Antibiyotiklerin Etki Mekanizmaları	9
2.2.2.1 Hücre Duvarı Sentezini Bozanlar	10
2.2.2.2 Sitoplazmik Membran Geçirgenliğini Arttıranlar	11
2.2.2.3 Protein Sentezini Bozanlar	11
2.2.2.4 Nükleik Asit Sentezini Önleyenler	11
2.2.2.5 Antimetabolik Aktiviteliler	12
2.2.3 Antibiyotiklerin Çevresel Taşınımı ve Etkileri	12
2.2.4 Antibiyotik Direnç Mekanizmaları	15

2.2.4.1 Doğal Direnç	15
2.2.4.2 Kazanılmış Direnç	16
2.2.4.2.1 Mutasyona Bağlı Kazanılmış Direnç	16
2.2.4.2.1.1 Bir Aşamalı Mutasyon	16
2.2.4.2.1.2 Çok Aşamalı Mutasyon	16
2.2.4.2.2 Direnç Geninin Alınmasına Bağlı Kazanılmış Direnç (Plazmid veya Transpozon Aracılı)	16
2.2.5 Penisilinler	17
2.2.5.1 G Grubu Penisilinler (Benzil Penisilin Tipi)	18
2.2.5.2 V Grubu Penisilinler (Fenoksi-Metil Penisilin Tipi)	19
2.2.5.3 M Grubu Penisilinler (Metisilin Tipi)	19
2.2.5.4 A Grubu Penisilinler (Ampisilin Tipi)	19
2.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği ve Toksisitesi	21
2.4 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Arıtma Yöntemleri	22
2.4.1 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Biyolojik Arıtma Yöntemleri	22
2.4.2 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleri	24
2.5 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)	26
2.5.1 Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP	27
2.5.1.1 Yüksek pH'ta Ozon (O_3/OH^-)	27
2.5.1.2 O_3/H_2O_2	28
2.5.2 Fotokimyasal Homojen İOP	28
2.5.2.1 $O_3/UV-C$	28
2.5.2.2 $H_2O_2/UV-C$	29
2.5.3 Fotokimyasal Heterojen İOP	29
2.5.3.1 $TiO_2/UV-A$	29
2.6 Fenton Prosesleri	29
2.6.1 Fenton ve Fenton-Benzeri Prosesleri	30
2.6.2 Foto-Fenton ve Foto-Fenton-Benzeri Prosesleri	33
2.6.3 Fenton Proseslerinin Arıtma Verimini Etkileyen Başlıca Faktörler	35
2.6.3.1 pH Etkisi	35
2.6.3.2 Sıcaklık Etkisi	35
2.6.3.3 Başlangıç Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 Konsantrasyonlarının Etkisi	36
2.6.3.4 Organik ve İnorganik Bileşenlerin Etkisi	36
2.7 Fenton Proseslerinin Endüstriyel Atıksulara Uygulanması	37
2.8 İOP'nin İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanması	40
3. MATERYAL ve ANALİTİK YÖNTEMLER	43
3.1 Materyal	43
3.1.1 Penisilin Prokain G (PPG)	43
3.1.2 Sentetik Penisilin Formülasyon Atıksuyunun Hazırlanması	44
3.1.3 Foto-reaktör ve Işık Kaynağı	45
3.1.4 Kullanılan Kimyasallar	46

3.2 Analitik Yöntemler	47
3.2.1 BOİ ₅ Ölçümleri	47
3.2.2 KOİ Ölçümleri	47
3.2.3 Toplam Organik Karbon (TOK) Ölçümleri	47
3.2.4 Fe ²⁺ Ölçümleri	47
3.2.5 Fenton Deneyleri	48
3.2.6 H ₂ O ₂ Analizi	49
3.2.7 Akut Toksisite Ölçümleri	50
3.2.8 Respirometrik İnhibisyon Ölçümleri	50
 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	 54
4.1 Başlangıç Fe ³⁺ Konsantrasyonunun Arıtma Verimine Etkisi	54
4.2 Başlangıç H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Arıtma Verimine Etkisi	56
4.3 Reaksiyon Süresinin Arıtma Verimine Etkisi	59
4.4 Başlangıç KOİ Değerinin Arıtma Verimine Etkisi	60
4.5 Foto-Fenton-Benzeri Prosesi için Yapılan Kontrol Deneyleri	61
4.6 Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Proseslerinin Kinetik Olarak Karşılaştırılması	63
4.7 Klorür (Cl ⁻) İyonunun KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi	68
4.8 PPG Formülasyon Atıksuyunun Oksidasyonunda Foto-Fenton-Benzeri, Fenton-Benzeri, Foto-Fenton ve Fenton Proseslerinin KOİ Giderme Verimlerinin Karşılaştırılması	70
4.8.1 Fenton-Benzeri ve Fenton Proseslerinin KOİ Giderme Verimlerinin Karşılaştırılması	71
4.8.2 Foto-Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Proseslerinin KOİ Giderme Verimlerinin Karşılaştırılması	73
4.9 Fe(III)'ün Fe(II)'ye Fotokatalitik Redüksiyonu	77
4.10. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları	79
4.10.1 BOİ ₅ /KOİ Oranı	79
4.10.2 BOİ ₅ /TOK Oranı	81
4.11 Kısmi Oksidasyonun Toksisiteye Etkisi	82
4.12 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri	84
 5. SONUÇLAR	 91
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	105

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1.1.5.1	Amoksisilin Trihidrat + Potasyum Klavulanat Antibiyotik Formülasyonu Atıksuyu için Karakterizasyon Örneği 6
Tablo 2.2.5.1.1	Penisilin G Kullanılarak Tedavi Edilebilen Bazı Hastalıklar ve Bu Hastalıklara Sebep Olan Patojen Tipleri 18
Tablo 2.2.5.1	Penisilinlerin Sınıflandırılması ve Etki Spektrumları 20
Tablo 2.5.1	Arıtmada Kullanılan Oksidantların Potansiyelleri 27
Tablo 2.6.1.1	Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları 31
Tablo 2.6.2.1	Çeşitli Fe^{3+} Türlerinin Fe^{2+} Oluşturma Quantum Verimleri 35
Tablo 2.6.3.4.1	UV/Oksidasyon Arıtma Prosesinin Verimini Etkileyen Faktörler 36
Tablo 3.1.1.1	PPG'nin Karakteristik Özellikleri 44
Tablo 3.2.8.1	Yapay Ortam Çözeltisi 51
Tablo 3.2.8.2	3,5-Diklorofenol Referans Maddesi için Farklı Havalandırma Sürelerinde Elde Edilen EC_{50} Konsantrasyon Değerleri 53
Tablo 4.6.1	Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Proseslerinde Kalıntı H_2O_2 Miktarlarına Karşılık Elde Edilen % KOİ Giderimleri 66
Tablo 4.6.2	PPG Formülasyon Atıksuyunun Çeşitli Başlangıç Fe^{3+} ve H_2O_2 Konsantrasyonları ile İleri Oksidasyonlarının, Seçilen Zaman Aralıkları (t) için Kinetik Olarak Değerlendirilmesinde Birinci – derece KOİ Giderim Hız Sabitleri ($k_{KOİ}$ Değerleri) ve Elde Edilen Korelasyon Katsayıları (R^2) 67
Tablo 4.7.1	PPG Formülasyon Atıksuyuna Çeşitli Konsantrasyonlarda Eklenen Cl^- İyon Miktarlarına Karşılık Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Kimyasal Oksidasyon Proseslerinde Elde Edilen Son KOİ Değerleri 70
Tablo 4.9.1	Foto-Fenton-benzeri Prosesinde Normalize Edilmiş Fe^{2+} ve KOİ/KOİ ₀ Değerleri 78
Tablo 4.10.2.1	PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtma Öncesi ve Sonrası Elde Edilen Son TOK, % TOK Giderimi ve BOİ ₅ /TOK Değerleri 81
Tablo 4.11.1	<i>Daphnia magna</i> 'nın Ham ve Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Prosesleri ile Arıtılmış PPG Formülasyon Atıksuyunda Elde Edilen Yüzde Ölüm Oranları 83
Tablo 4.12.1	Ham Atıksu için Farklı KOİ Değerlerinde Elde Edilen OTH ve İ _{OTH} Değerleri 86
Tablo 4.12.2	Farklı Seyreltmelerde KOİ Konsantrasyonlarına Sahip pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu için OTH ve İ _{OTH} 87

	Değerleri	
Tablo 4.12.3	Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesiyle Ön Arıtılmış Farklı Seyreltmelerde KOİ Konsantrasyonlarına Sahip Su Numuneleri için OTH ve I_{OTH} Değerleri	87
Tablo 4.12.4	Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesiyle Ön Arıtılmış Farklı Seyreltmelerde KOİ Konsantrasyonlarına Sahip Su Numuneleri için OTH ve I_{OTH} Değerleri	87
Tablo 4.12.5	Ham Atıksu, pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için Aktif Çamur İnhibisyon Testleri Sonucunda Elde Edilen ve Aktif Çamur Oksijen Tüketim Hızını % 20 ve % 50 Oranında İnhibe Eden Etkili Konsantrasyon (EC_{20} ve EC_{50}) Değerleri	88
Tablo 4.12.6	Ham Atıksu, pH = 3'te 24 sa. Bekletilmiş Atıksu, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için Elde Edilen Biyolojik Arıtılabilirlik, Toksisite ve Aktif Çamur İnhibisyon Test Sonuçlarının Karşılaştırılması	89

ŞEKİL LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.2.3.1	Tüketilen Tıbbi Maddelerin Çevrede Olası Bulunma Mekanizmaları	14
Şekil 2.2.5.1	Penisilinin Genel Yapısı	18
Şekil 2.6.1.1	Asidik Çözeltilerde Bulunan Fe(III) Türlerinin Sınıflandırılması	32
Şekil 2.6.2.1	Organik Kirleticilerin (R) Foto-Fenton-Benzeri Prosesiyle Genel Parçalanma Mekanizması	34
Şekil 3.1.1.1	Penisilin Prokain G 'nin Moleküler yapısı (Monohidrat)	43
Şekil 3.1.2.1	Farklı PPG (mg/L) Konsantrasyonlarına Karşı KOİ (mg/L) Değerleri için Çizilen Kalibrasyon Eğrisi	45
Şekil 3.1.3.1	Foto-reaktör ve Işık Kaynağı (a), Borosilikat Cam Beher (b)	46
Şekil 3.2.4.1	Fe ²⁺ Oluşumu Kalibrasyon Eğrisi	48
Şekil 3.2.6.1	H ₂ O ₂ (mM) Miktarı - $\lambda = 430$ nm Dalga Boyunda Ölçülen Absorbansa (1/cm) Karşılık Çizilen Kalibrasyon Eğrisi.	49
Şekil 3.2.8.1	t = 30 dak. Havalandırma için Elde Edilen lnC - % İ _{OTH} Grafiği	52
Şekil 3.2.8.2	t = 60 dak. Havalandırma için Elde Edilen lnC - % İ _{OTH} Grafiği	52
Şekil 3.2.8.3	t = 120 dak. Havalandırma için Elde Edilen lnC - % İ _{OTH} Grafiği	53
Şekil 4.1.1	Başlangıç Fe ³⁺ Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	55
Şekil 4.2.1	Başlangıç H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	58
Şekil 4.3.1	Reaksiyon Süresinin PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Prosesleri ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	60
Şekil 4.4.1	Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Farklı Başlangıç KOİ Değerlerinde Elde Edilen % KOİ Giderimleri	61
Şekil 4.5.1	Farklı Proses Kombinasyonlarının PPG Formülasyon Atıksuyunun Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri	62
Şekil 4.6.1	Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Deneylerinde KOİ (a) ve Çözeltide Kullanılmadan Kalan H ₂ O ₂ (b) Miktarları	65
Şekil 4.7.1	Cl ⁻ İyonunun Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri Oksidasyon Proseslerinin % KOİ Giderme Verimleri	69

	Üzerindeki Etkisi	
Şekil 4.8.1.1	PPG Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Fenton Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	71
Şekil 4.8.1.2	PPG Formülasyon Atıksuyunun Fenton ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	72
Şekil 4.8.1.3	PPG Formülasyon Atıksuyunun Fenton ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	73
Şekil 4.8.2.1	PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	74
Şekil 4.8.2.2	PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	75
Şekil 4.8.2.3	PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi	76
Şekil 4.9.1	Foto-Fenton-benzeri Prosesinde Fe^{2+} Oluşumu ve $KOİ/KOİ_0$ (normalize edilmiş $KOİ$) Değerleri	78
Şekil 4.10.1.1	Ham PPG Formülasyon Atıksuyunun ve Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Kimyasal Olarak Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Su Numunelerinin Biyolojik Olarak Arıtılabilirlik Sonuçları	80
Şekil 4.12.1	Farklı Seyreltmelerde Ham Atıksu (a), pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu (b), Fenton-Benzeri (c) ve Foto-Fenton-Benzeri (d) Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için 30 dak. Havalandırma Süresi Boyunca Aktif Çamur Oksijen Tüketim Miktarları	86
Şekil 4.12.2	Farklı Seyreltmelerde $KOİ$ Konsantrasyonlarına Sahip Ham Atıksu, pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için $\ln KOİ$ Değerlerine Karşılık Elde Edilen % I_{OTH} Grafiği	88

Antibiyotik Formülasyon Atıksularının Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi

ÖZET

Antibiyotik formülasyon atıksuları içerdikleri refrakter ve/veya toksik yapıları kimyasallar nedeniyle biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyona neden olduklarından, atıksu arıtma sistemlerine verilmeden önce bir ön kimyasal arıtma işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Kimyasal oksidasyon yöntemleri (ozonlama, ileri oksidasyon prosesleri), biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve refrakter yapıları organik madde içeren endüstriyel atıksuların ön arıtımı için önemli arıtma alternatifleri olup bazı durumlarda tek arıtma seçeneğini oluşturabilirler.

Bu çalışmada refrakter ve toksik yapısı, ayrıca yaygın kullanımı nedeniyle seçilen Penisilin Prokain G (PPG) içeren sentetik antibiyotik formülasyon atıksuyunun ($KOİ_0 = 600$ mg/L; $TOK_0 = 450$ mg/L, $BOİ_5 = 53$ mg/L) pH = 3'te Foto-Fenton-benzeri ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$) ve Fenton-benzeri (Fe^{3+}/H_2O_2) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Çalışmanın ilk bölümünde Foto-Fenton-benzeri prosesi için optimum Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda en iyi $KOİ$ giderimini sağlayan Fe^{+3} ve H_2O_2 konsantrasyonları sırası ile 1.5 mM ve 25 mM olarak saptanmış ve optimum $Fe^{3+} : H_2O_2$ molar oranı 1 : 17 olarak hesaplanmıştır. Söz konusu reaksiyon koşullarında en iyi $KOİ$ giderim verimi Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 56 olarak elde edilirken Fenton-benzeri prosesinde % 44 olarak bulunmuştur. Sentetik Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyuna hidroksil radikal tutucu olarak 152 – 1214 mg/L konsantrasyon aralığında ilave edilen Cl^- iyonları, her iki proseste de $\bullet OH$ radikallerinin ana oksidan olduklarının bir kanıtı olarak Foto-Fenton-benzeri prosesinde $KOİ$ giderim veriminin % 56'dan % 17'ye, Fenton-benzeri prosesinde % 44'den % 14'e düşmesine yol açmıştır. Optimum reaksiyon koşullarında demir kaynağı olarak Fe^{2+} ve Fe^{3+} 'ün kullanıldığı Fenton deneylerinde, Foto-Fenton prosesinde $KOİ$ gideriminin daha hızlı gerçekleşmesine rağmen, Foto-Fenton-benzeri prosesi ile kısmen daha iyi $KOİ$

giderim verimi elde edilmiştir. Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 42 TOK giderimi sağlanırken, Fenton-benzeri prosesinde bu değer % 35 olarak elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun biyolojik arıtılabilirliği ve toksisitesinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ön arıtma sonucunda ham atıksuyun BOİ₅/KOİ oranı 0.10'den 0.45'e yükselirken, bu oran Fenton-benzeri prosesi uygulandıktan sonra 0.24 değerine ulaşmıştır. *Daphnia magna* su pireleri ile yapılan akut toksisite deneylerinin sonuçlarına göre hem Foto-Fenton-benzeri hem de Fenton-benzeri ön arıtma proseslerinin Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyunun tam olarak detoksifikasyonunun sağlanmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu sonucuna varılmıştır. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütülmüş olan aktif çamur inhibisyon deneylerine göre her iki ön arıtma prosesi sonucunda oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerinde herhangi bir inhibisyon etkisine rastlanılmamıştır.

Treatability of Antibiotic Formulation Effluents by Fenton-Like and Photo-Fenton-Like Advanced Oxidation Processes

SUMMARY

For the fact that antibiotic formulation effluents contain refractory and/or toxic chemicals that inhibit biological treatment systems, chemical pretreatment is required prior to discharge into sewage treatment plants. Chemical oxidation methods (ozonation, advanced oxidation processes) are an important treatment alternatives for the treatment of industrial wastewaters which include toxic and refractory organic matters and also may become individual treatment choose.

In the present experimental work, treatability of synthetic antibiotic formulation effluent containing Procaine Penicillin G (PPG) ($\text{COD}_0 = 600 \text{ mg/L}$; $\text{TOC}_0 = 450 \text{ mg/L}$, $\text{BOD}_5 = 53 \text{ mg/L}$), selected as the index antibiotic due to its refractory and toxic structure and wide consumption rate, by UV-A light assisted Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) and Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) processes have been investigated at $\text{pH} = 3$.

In the first part of the study, optimum concentrations of the Fe^{3+} and H_2O_2 were obtained for the Photo-Fenton-like processes. From the experimental results, Fe^{3+} and H_2O_2 concentrations to achieve maximum COD removal rates have been determined as 1.5 mM and 25 mM, respectively. The corresponding optimum $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$ molar ratio has been found as 1 : 17. Based on the experimental reaction conditions maximum COD removal rates have found as 56 % in the Photo-Fenton-like process and 44 % in the Fenton-like process, respectively. Cl^- ion added to synthetic PPG antibiotic formulation effluent as an effective hydroxyl radical probe compound at varying concentrations ranging between 152 – 1214 mg/L led to a significant decrease in COD removal efficiencies from 56 % to 17 % in the Photo-Fenton-like process and from 44 % to 14 % in the Fenton-like process indicating that in both processes $\bullet\text{OH}$ is the major oxidizing agent. In optimum reaction conditions, separate Fenton experiments involving Fe^{2+} and Fe^{3+} as the iron sources have revealed that the overall COD removal is higher for the Photo-Fenton-like process

although the COD abatement proceeded faster in the case of Photo-Fenton process. Overall TOC removal efficiencies were found as 42 % and 35 % in the Photo-Fenton-like and Fenton-like processes, respectively.

In the second part of the study, biological treatability and changes in acute toxicity of the pre-treated PPG antibiotic formulation effluent was investigated. The BOD₅/COD ratio increased from 0.10 to 0.45 and from 0.10 to only 0.24 after application of the Photo-Fenton-like and Fenton-like processes, respectively. Based on the results of acute toxicity tests using *Daphnia magna* water flea, it could be concluded that the Photo-Fenton-like and Fenton-like processes are both suitable methods for complete detoxification of synthetic PPG antibiotic formulation effluent. According to the activated sludge inhibition tests using synthetic PPG antibiotic formulation effluent being pre-treated with Photo-Fenton-like and Fenton-like processes at optimum reaction conditions, no inhibitory effect of oxidation products originating from the both pre-treatment processes, was observed.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları doğrudan biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Bunun nedeni olarak söz konusu atıksuların aktif çamurda bulunan mikroorganizmalara inhibisyon etkisi gösterilmektedir. Sonuç olarak antibiyotik formülasyonundan kaynaklanan atıksular ayrışmadan alıcı ortama deşarj edildiğinde, insanların ve diğer canlıların sağlığını tehdit edebilecek düzeyde kirlilik ve toksik etki yaratmaktadır. Bu nedenle yüksek konsantrasyonlarda, biyolojik arıtma tesislerinde toksisiteye neden olan ilaç endüstrisi atıksularına, biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma işleminin uygulanması gerekmektedir.

İlaç endüstrisinden kaynaklanan atıksular, organik madde ve organik azot bakımından oldukça yüksek değerlere ulaşabilmektedir. Bu atıksular çoğunlukla bünyelerinde çözünmüş formda kirleticiler içermektedir (EPA, 1991). Atıksu yapısındaki çoğu organik madde biyolojik olarak ayrıştırılamayan formdadır. Dolayısıyla bu yapıdaki atıksuların ön arıtımında kimyasal oksidasyon dışında başka bir fiziko-kimyasal arıtma yöntemi çözünmüş formdaki kirleticiler nedeniyle uygulanabilir görünmemektedir. Son yıllarda, ileri oksidasyon prosesleri, biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve organik madde içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

Bu deneysel çalışmada, Penisilin Prokain G (PPG) antibiyotik formülasyon atıksuyunun Fenton-benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve Foto-Fenton-benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği araştırılmıştır.

Bu çalışma; daha önce Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon proseslerinin antibiyotik formülasyon atıksularına uygulanmasına literatürde rastlanmadığından ayrı bir önem taşımaktadır. Seçilen ileri oksidasyon prosesleri gerek KOİ giderme verimine, gerekse atıksuyun biyolojik arıtılabilirliğine ve toksisitesine etkileri açısından araştırıldığında ve değerlendirildiğinde, söz konusu

alternatif kimyasal oksidatif süreçlerin pratikte uygulanabilirliği ve ekosistemlerinin korunmasına katkıları açısından önemlidir. Özellikle endüstriyel atıksuların arıtılmasında kullanılan geliştirilmiş arıtma proseslerinin ve analiz yöntemlerinin daha sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesine ve uygulanmasına ışık tutarak bu konuda yapılacak ulusal ve uluslararası platformda bilimsel araştırmalara öncülük edecektir. Endüstriyel atıksuların toksisitelerinin tayininde yaygın olarak kullanılan su pireleri (*Daphnia magna*)’nin ilaç endüstrisi atıksularına uygulanması da tartışılmış olacaktır. Endüstriyel deşarjların merkezi arıtma tesislerine etkileri, standartlaşma yolunda olan aktif çamur solunum inhibisyon yöntemi ile izlenmiş olacak ve bu yöntemin pratik bir toksisite değerlendirilmesi amacı ile kullanımının yararları tartışılmış olacaktır.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı; refrakter ve toksik özellik gösteren Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıklarına Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliğini araştırmak, çeşitli parametrelerin (H_2O_2 ve Fe^{3+} konsantrasyonu, reaksiyon süresi, başlangıç KOİ değeri, Cl^- iyonu konsantrasyonu) arıtma verimlerine etkilerini incelemek, elde edilen arıtma verimlerini KOİ giderimi bazında değerlendirmek ve biyolojik arıtılabilirliğin ve mineralizasyonun artırılmasına sağladığı faydaları BOI_5/KOI ve BOI_5/TOK oranlarıyla kontrol etmek, meydana gelen ileri oksidasyon ürünlerinin toksik etkilerini *Daphnia magna* ile test etmek, sentetik evsel atıksu çamuru kullanarak aktif çamur inhibisyon ölçümleri ile ham ve ön arıtılmış atıksuyun aktif çamur oksijen tüketim hızının üzerindeki inhibisyon etkilerini araştırmak, ileri oksidasyon öncesinde, sırasında ve sonrasında arıtılamayan (inert) KOİ değişimini biyolojik arıtılabilirlik ve toksisite test sonuçları ile karşılaştırmalı olarak yorumlamaktır. Bu amaçla :

Bölüm 2’de, ilaç endüstrisi, ilaç endüstrisinde üretilen antibiyotiklerin özellikleri, çevrede taşınimleri ve ekosistemde etkileri, ilaç endüstrisi atıksularına uygulanan konvansiyonel arıtma yöntemleri ve ileri oksidasyon prosesleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

Bölüm 3’te, deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller ve analitik yöntemler açıklanmıştır.

Bölüm 4’te, yapılan deneylerden elde edilen veriler sunulmuş ve bu verilerin değerlendirilmesi yapılmıştır.

Bölüm 5’te, deneysel çalışmalardan elde edilen en önemli sonuçlar özetlenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 İlaç Endüstrisi

İlaç endüstrisi, beşeri ve veteriner hekimlikte tedavi edici, koruyucu ve besleyici olarak kullanılan sentetik, bitkisel, hayvansal ve biyolojik kaynaklı kimyasal maddeleri farmasötik teknolojiye uygun olarak, bilimsel standartlara göre belirli dozlarda basit veya birleşik farmasötik şekiller haline getiren ve seri olarak üreterek tedaviye sunan bir sanayi dalıdır. Endüstrinin önemli özelliklerinden biri, çok sayıda ve çeşitli hammaddeye karşılık oldukça düşük miktarda ürünün oluşmasıdır.

2.1.1 İlaç Endüstrisinin Alt Kategorileri

Kendi içinde fermentasyon, kimyasal sentez, ekstraksiyon, formülasyon ve araştırma olmak üzere beş alt kategoriye ayrılmaktadır (USEPA, 1983).

2.1.1.1 Fermentasyon

Genel olarak antibiyotiklerin ve steroidlerin üretiminde kullanılan temel işlemdir. Fermentasyon besi yeri hazırlanması, hammaddelerin bu besi yerinde fermentasyonu ve ürünün elde edilmesi adımlarından oluşur. Fermentasyondan kaynaklanan atıksuların BOİ₅, KOİ, toplam askıda katı madde (TAKM) değerleri yüksektir ve pH'ı 4-8 arasında değişmektedir.

2.1.1.2 Kimyasal Sentez

Günümüzde kullanılan ilaç bileşiklerinin çoğunun kesikli tip reaksiyonlarla üretilmesi işlemidir. Kullanılan esas ekipmanı kesikli reaktörler oluşturmaktadır. Bu reaktörlerde solvent ekstraksiyonu ile kristalizasyon işlemleri de gerçekleştirilebilir. Kimyasal sentezden kaynaklanan atıksular BOİ₅, KOİ ve TAKM bakımından oldukça yüksek değerlere sahiptir. pH değeri 1-11 arasında değişmektedir.

2.1.1.3 Biyolojik ve Tabii Ekstraksiyon

Yatıştırıcılar, alerji ilaçları, insülin ve morfin gibi birçok maddenin üretiminde, bitki kök ve yaprakları benzeri doğal kaynaklar, havyan salgıları ve parazitlik mantarların kullanılması işlemidir. Oldukça pahalı bir yöntemdir. Fazla miktarda hammadde kullanılmasına karşın düşük miktarda ürün elde edilmektedir. Ekstraksiyon prosesi atıksuları düşük BOİ₅, KOİ ve TAKM içermektedir. Bu alt kategoriden kaynaklanan atıksu debisi genellikle düşüktür ve temizleme işlemlerinden kaynaklanmaktadır.

2.1.1.4 Araştırma

Bu alt kategori, yeni ilacın üretilmesine yönelik yapılan kimyasal, mikrobiyolojik ve farmakolojik araştırmaları içermektedir. Farmasötik araştırma işlemlerinden kaynaklanan atıksular üretim tesislerine göre daha küçük hacimlerde dir. En önemli atıksu kaynakları tesis içi temizlikten oluşan yıkama suları ve laboratuvar ölçekli üretimden çıkan sulardır. BOİ₅ ve KOİ değerleri açısından evsel atıksulara benzer özellikler gösterirler, pH değeri 6-8 arasında değişmektedir.

2.1.1.5 Formülasyon

Kimyasal sentezle ilaçların etken maddeleri üretildikten sonra üretilen hammaddelere belirli oranlarda katkı maddeleri karıştırılarak, kullanıcıların ihtiyaçlarına göre uygun doza getirilmesi işlemidir. Formülasyon alt kategorisinde ilaçlar tablet, kapsül, likid veya merhem şekline getirilerek uygun formlara dönüştürülür.

Tabletler, ilaç aktif maddelerin karıştırılıp, bağlayıcı ve dolgu maddelerinin eklenmesiyle tablet pres makinesinde hazırlanır. Şeker, nişasta gibi dolgu maddeleri aktif maddelerin uygun konsantrasyonda eriyebilmesi ve bağlayıcı tablet partiküllerinin birarada olabilmeleri için gereklidir.

Kapsüllerin yapımı sert jelatin kabukların üretimi ile başlar. Aktif bileşik ve dolgu maddesi, jelatin kapsüllerin içine boşaltılmadan karıştırılır. Daha sonra doldurulmuş kapsüller şişelenir ve paketlenir.

Likid preparatlar enjeksiyon veya oral kullanım şeklinde hazırlanmaktadır. Likid preparatın hammaddesi suda çözölmektedir. Enjeksiyonluk solüsyonlar sterilize edilir ve sterilize edilmiş şişelere doldurulur. Oral likidler sterilizasyon yapılmadan şişelenir.

Formülasyon tesisi atıksularının başlıca kaynakları; tesis içi temizlik, laboratuvar atıkları ve dökülmelerdir. Tesis atıksularının pH değeri 6-8 arasında değişmektedir. Formülasyon tesisi atıksuları düşük ve orta derecede BOİ₅, KOİ, alkalinite ve toplam askıda katı madde (TAKM) içermelerine rağmen, içerdikleri refrakter yapıli kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunurlukları düşüktür. Tablo 2.1.1.5.1’de daha önce gerçekleştirilen farklı bir çalışmada, antibiyotik formülasyon atıksuyu için yapılan karakterizasyon sonuçları gösterilmiştir.

Tablo 2.1.1.5.1 Amoksisilin Trihidrat + Potasyum Klavulanat Antibiyotik Formülasyonu Atıksuyu için Karakterizasyon Örneği (Alaton ve Gürses, 2003).

PARAMETRE	BİRİM	DEĞER
KOİ	(mg/L)	1555
TOK	(mg/L)	920
BOİ ₅	(mg/L)	0*
renk**	(1/cm)	0.02
TKN	(mg/L)	100
AKM	(mg/L)	25.23
Toplam Alkalinite	(mg CaCO ₃ / L)	87
pH	(-)	6.95
ÇKOİ	(mg/L)	1250
ÇKOİ/Toplam KOİ	(-)	0.80
Cl ⁻	(mg/L)	107.50

* Aşı olarak kanalizasyon çamuru kullanılmıştır.

** 436 nm dalgaboyundaki absorbans değeri olarak ölçülmüştür.

Bu çalışmada; antibiyotik formülasyon atıksularının karakteristik özelliklerine bağlı olarak (düşük KOİ, BOİ₅, alkalinite) ve refrakter ve toksik yapıli olmalarından dolayı ileri oksidasyon proseslerinin bu yapıdaki atıksuların arıtılması için uygun bir arıtma alternatifi olacağı düşünölmüştür. Bu kapsamda antibiyotikler, antibiyotik formülasyon atıksularının özellikleri ve uygulanan ileri oksidasyon prosesleri daha detaylı olarak incelenmiştir.

2.2 Antibiyotikler

Antibiyotikler, genellikle mikroorganizmalardan elde edilen ve diğer belli mikroorganizmaların metabolizmasını bozarak ya hastalık yapma etkilerini yok eden ya da onları öldüren maddelerdir. Çok sayıda bakteriyi etkileyen geniş spektrumlu

antibiyotikler olduğu gibi, sınırlı sayıda bakteriyi etkileyen dar spektrumlu antibiyotikler de vardır. Bakterisid etkililer bakteriyi öldürerek etkili olurlarken, bakteristatik etkili antibiyotikler ise bakterinin üremesini durdurarak etkili olurlar.

2.2.1 Antibiyotiklerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

Antibiyotikler etki tarzlarına ve spektrumlarına göre çok sayıda gruba ve alt gruba ayrılırlar (<http://kbb.uludag.edu.tr/antibiyotik05.htm>).

2.2.1.1 Beta-Laktam Antibiyotikler

Molekülünün antibakteriyel etkisinden sorumlu çekirdek kısmında Beta-laktam halkası içeren antibiyotiklere Beta-laktam (β -laktam) antibiyotikler adı verilir. β -laktam halkası biri azot, üçü karbon olan 4 üyeli doymuş bir halkadır. β -laktam antibiyotikler, bakteri hücre duvarı sentezini inhibe ederek bakterisid etki gösteren antibakteriyellerdir. β -laktam antibiyotikleri : Penisilinler, Sefalosporinler, Monobaktamlar, Karbapenemler ve Beta-laktamaz inhibitörleri (Klavamlar) olmak üzere 5 alt gruba ayrılmaktadır. Deneysel çalışmalarda atıksu kaynağı olarak Penisilin Prokain G (PPG) formülasyon atıksuyu kullanıldığından, penisilinler ayrı bir başlık altında daha detaylı olarak incelenecektir.

2.2.1.2 Makrolid Antibiyotikler

Genellikle dar spektrumlu antibiyotikler olmalarına rağmen enfeksiyonlarda başarıyla kullanılabilmektedirler. Bakterilerin protein sentezini önleyerek bakteriyi öldürmeden, hastalık yapmasını durdururlar. En çok bilinen makrolid antibiyotikler; Eritromisin, Roksitromisin, Klaritromisin ve Azitromisin'dir.

2.2.1.3 Linkozamidler

Linkozamidler bakterilerin 50 S ribozomal alt birimlerine bağlanmak suretiyle protein sentezini inhibe ederek bakteristatik etkinlik gösterirler. Dar spektrumludurlar. Esas olarak, gram (+) bakteri türlerinin çoğuna ve gram (-) anaerob patojen bakterilerin bazı türlerine karşı etkilidirler. Bu grupta Linkomisin ve Klindamisin bulunur. Linkomisin, doğal antibiyotiktir, Klindamisin ise, linkomisin molekülüne bir hidroksil grubu yerine bir klor atomunun bağlanması ile elde edilen yarı-sentetik bir antibiyotiktir. Yapılarındaki bu ufak değişikliğe rağmen farmakinetik ve farmakolojik özelliklerinde belirgin farklılığa neden olur.

Klindamisin bağırsaktan daha kolay emilmesi, antibakteriyel etkinliğinin daha güçlü olması ve daha az toksik olması nedeniyle Linkomisin'e üstünlük gösterir.

2.2.1.4 Tetrasiklinler

Tetrasiklinler yapıcı birbirine çok benzeyen ve tetrasiklik bir bileşik olan Naftasenkarboksamid'den türeyen geniş spektrumlu antibiyotiklerdir. Tetrasiklinler bakteri ribozomlarında protein sentezini inhibe etmek suretiyle bakteristatik etki oluştururlar. Tetrasiklinler oldukça fazla sayıda ve çeşitli gruplardan bakterilere ve ayrıca riketsiyalara, klamidyalara, spiroketlere, mikoplazmalara, leptospiralara ve bazı protozoolara karşı etkilidirler. Bu nedenle en geniş spektrumlu antibiyotiklerdir. Başlıca Tetrasiklin türleri : Tetrasiklin ve Oksitetrasiklin, Dimetilklortetrasiklin, Doksisiklin ve Minosiklin'dir.

2.2.1.5 Amfenikoller

Bu grupta Kloramfenikol ve Tiamfenikol bulunur. Kloramfenikol, geniş spektrumlu bir antibiyotiktir. Gram (+) kok, aerob ve anaerob gram (+) basiller, gram (-) bakterilerin çoğuna karşı duyarlıdır. Enterobakter ailesine karşı etkinliği değişkendir. Kloramfenikol, bakteri ribozomlarının 50 S alt birimine bağlanarak peptidil transferaz enzimini bloke ederek protein sentezini geri dönüşümsüz bir şekilde inhibe eder.

2.2.1.6 Aminoglikozidler

Bu grupta bulunan başlıca antibiyotikler : Streptomisin, Gentamisin, Tobramisin, Amikasin, Paramomisin, Neomisin, Viomisin, Sisomisin ve Netilmisin'dir. Aminoglikozidler, Penisilinler ve Sefalosporinler ile kimyasal olarak birleşip birbirlerini inaktive ederler. Etki mekanizmaları, spektrumları ve toksik etkileri birbirlerine benzer. Aminoglikozidler bakteri ribozomlarının 30 S alt birimine bağlanarak, ribozomlarda protein sentezini inhibe ederler ve m-RNA(messenger ribonükleik asit)'in taşıdığı genetik kodun yanlış okunmasına neden olurlar. Dar spektrumlu antibiyotiklerdir. Gram (-) aerobik basiller üzerine diğer antibiyotiklerden daha fazla etki göstermesi, hızlı bakterisid etki yapması, nisbeten ucuz ilaçlar olması başlıca üstünlükleridir.

2.2.1.7 Trimetoprim - Sulfametoksazol (TMP-SMX)

Ko-trimoksazol olarak da bilinir. Her iki ilaç tek başlarına kullanıldığında görülmeyebilecek olan sinerjistik bakterisid etkiye yol açarak birçok gram (+) ve gram (-) bakterileri etkilerler. TMP-SMX geniş spekturumludur. Genel bir kural olarak, TMP-SMX'un içindeki iki antibakteriyel ilacın maksimum sinerjistik etkinliği, her iki ilaca da duyarlı olan bakteri türleri üzerinde meydana gelir.

2.2.1.8 Kinolon Grubu Antibiyotikler

Tamamen sentetik olan bu grubun ilk üyesi Nalidiksik Asit'tir. Bu grupta ayrıca; Siprofloksasin, Ofloksasin, Norfloksasin, Pefloksasin, Fleroksasin, Enoksasin ve Levofloksasin bulunur. Kinolonlar, DNA-giraz (Deoksiribo nükleik asit-giraz) enzimini inhibe ederek bakterisid etki gösterirler. Kinolonların etkisine maruz kalan bakteriler bölünemezler, anormal şekilde uzayıp ölürler. Daha fazla gram (-) bakteriler olmak üzere gram (+) bakterilere karşı da etkilidirler.

2.2.1.9 Vankomisin

Yapıca diğer antibiyotiklerin hiçbirine benzemez. Bakteride peptidoglikan zincirinin devamını kırar, sitoplazmik membran yapısını bozar, RNA sentezini durdurarak hücre duvarı sentezini inhibe ederler. Antibakteriyel spektrumu dardır. Esas olarak gram (+) kokları ve Klostridyum'ları etkilerler.

2.2.1.10 Anti-Anaerobik Antibiyotikler

Penisilin G, antipsödomonal Penisilinler, Sefoksitin, İmipenem, β -laktam + β -laktamaz inhibitörü kombinasyonları, Klindamisin ve Kloramfenikol, anti-anaerobik etkinlikleri bulunan antibiyotiklerdir. Ayrıca, 5-nitroimidazol'lerin de anti-anaerobik etkinlikleri vardır. Bunlar ; Metronidazol, Tinidazol ve Ornidazol'dür. Bu üç ilaç farmakokinetik ve farmakolojik nitelikleri bakımından birbirlerine çok benzerler ve bakterisid etki gösterirler.

2.2.2 Antibiyotiklerin Etki Mekanizmaları

Farklı antibiyotikler bakterileri farklı yollarla yok ederler veya mekanizmalarını etkilerler. Başlıca etki mekanizmaları ve bu etkilere yol açan bakteriler şunlardır (<http://www.infeksiyon.org/docs/brosur.doc>, <http://kbb.uludag.edu.tr/antibiyotik04.htm>):

2.2.2.1 Hücre Duvarı Sentezini Bozanlar

İnsan hücrelerinde hücre duvarı bulunmadığı için insan hücrelerinin yapısını bozamazlar. Penisilin Bağlayan Proteinler'e (PBP) bağlanarak veya PBP'lere bağlanmaksızın direkt olarak hücre duvarı sentezini bozarak etkili olabilirler (Vankomisin, Teikoplanin).

Bakteriler gerçek bir çekirdeği bulunmayan (prokaryot) mikroorganizmalardır. Dış ortamdan ve dolayısı ile antimikrobiyallerden korunmalarında çok önemli bir yapı, hücre duvarıdır. Hücre duvarı, mikoplazmalar ve L formundaki bakteriler hariç tüm bakterilerde bulunur. Bakteriye iç basıncına karşı korur, şeklini verir. Dış ortamdaki maddelerin girişine elveren ve seçiciliği bulunmayan 1-2 nm çaplı porlar içerir, yani geçirgenlik seçici değildir. Antimikrobiyallerin buradan geçebilmesinde duvarın yapısı (lipidli/lipidsiz) ve ilacın moleküler büyüklüğü etkilidir. Örneğin hücre duvarı lipidden zengin olan gram (-) bakteriler Vankomisin gibi lipidi penetre edemeyen antibiyotiklerin geçişine izin vermez. Küçük bir molekül olan İmipenem ise gram (-) bakterilerin hücre dışı membran por proteinlerinden (porin) kolaylıkla hücre içine penetre olduğu için geniş bir gram (-) spektrumuna sahiptir.

Hücre duvarı bulunan tüm bakterilerde sağlamlık ve direnci sağlayan en önemli hücre duvarı tabakası peptidoglikan katmanıdır. Gram (-) bakterilerin hücre duvarının %5-10'unu peptidoglikan oluşturur. Hücre duvarının en dışında fosfolipid ve lipopolisakkarid tabaka bulunur. Bu nedenle bölgede yoğun bir lipid hakimiyeti vardır. 700 daltondan küçük hidrofilik moleküllerin, dolayısı ile antimikrobiyallerin geçişine izin veren por proteinleri de buradadır; bazı büyük moleküllü antimikrobiyallerin hücre içine geçişini önler (*P. aeruginosa* direnci). Gram (-) bakterilere özgü periplazmik aralık; bakteri metabolizmasında görevli olan proteaz, fosfataz, lipaz, karbonhidrat parçalayıcı ve nükleaz gibi enzimleri, hyalüronidaz ve kollajenaz gibi önemli virülans faktörlerini, β -laktamaz gibi direnç enzimlerini içerir. Periplazmik aralıkta bulunan β -laktamazlar, enzimlerini hücre dışına salan gram (+) bakterilere göre oldukça iyi korunmaktadır. Örneğin, yüksek dozda verilse de β -laktamlı antimikrobiyaller, hücre duvarınca gizlenmiş ve konsantre halde bulunan β -laktamazları tüketememekte ve aynı lokalizasyonda yer alan PBP'lere bağlanamadığından hücre duvarı sentezini bozamamaktadırlar.

Gram (+) bakterilerde hücre duvarının kuru ağırlığının %50'sini (%40-80) peptidoglikan tabaka oluşturur. *M.tuberculosis*, *C.diphtheriae* ve *N.asteroides* hariç

bu tabakada yağ asitleri bulunmaz. Gram (+) bakterilerin ürettiği β -laktamaz enzimleri hücre dışına salınır. Bu nedenle, dış ortamda seyreltilebilmekte ve β -laktamlı antimikrobiyaller tarafından bir miktarı tüketilebildiği için güvenilir bir korunma sağlayamamaktadır.

2.2.2.2 Sitoplazmik Membran Geçirgenliğini Arttıranlar

Sitoplazmik membrana etkili antimikrobiyaller; membran yapısında bulunan maddeleri parçalayarak, sterollere bağlanıp geçirgenliği bozarak veya sterol sentezini engelleyerek etki gösterirler. Sitoplazmik membran geçirgenliğini arttıran başlıca antibiyotikler; Polimiksin, Nistatin, Amfoterisin B ve Ketokonazol'dür. İnsan hücresinin sitoplazmik membranı, bakteriler ve mantarlar gibi diğer sellüler yapıların sitoplazmik membranlarına oldukça benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, sitoplazmik membran geçirgenliğini arttırarak etkili olan antimikrobiyaller, sistemik olarak kullanıldığında, insan hücreleri üzerinde de toksik etkilerde bulunabilirler.

2.2.2.3 Protein Sentezini Bozanlar

Bu tip etki gösteren kemoterapötikler çoğunlukla geniş spektrumludur ve bakteriyostatik etki gösterirler. Protein sentezini engelleyen başlıca antibiyotikler; Kloramfenikol, Tetrasiklin, Aminoglikozid, Eritromisin ve Linkomisin'dir. Etkilerini m-RNA'ı bozarak yaparlar. Tetrasiklinler, t-RNA (taşıyıcı ribonükleik asit)'in ribozomlara bağlanmasını engellerler. İnsan (60S+40S) ve bakteri ribozomları (50S+30S) yapısal farklılık gösterdiği için, ribozoma bağlanarak etki gösteren antimikrobiyaller insan ribozomlarına ve protein sentezine zarar veremezler.

2.2.2.4 Nükleik Asit Sentezini Önleyenler

İnsan DNA/RNA sentezinde kullanılan topoizomeraazlar ile mikroorganizma nükleik asit sentezlerinde kullanılan enzimler farklı olduğu için insan hücrelerine bu yönde toksik etkileri bulunmaz.

- Transkripsiyonu önleyenler (DNA'ya bağımlı RNA polimeraz inhibisyonu): Rifampisin.
- Süpersarmal oluşumunu önleyenler (DNA girase inhibitörleri): Kinolonlar.

2.2.2.5 Antimetabolik Aktiviteliler

Bu gruptakiler daha çok bakteriostatiktirler. Sülfonamidler, Sülfonlar, Para-Amino Slisilik Asit (PAS), Etambutol, İzoniazid gibi ilaçlar bu tip etki gösterirler. Sülfonamidler, Sülfonlar, PAS ve Para-Amino Benzoik Asit (PABA)'in fonksiyonunu durdururlar.

2.2.3 Antibiyotiklerin Çevresel Taşınımı ve Etkileri

Tıbbi olarak kullanılan antibiyotiklerin % 90 gibi önemli bir kısmı boşaltım sonucu hedef mikroorganizmanın (insan veya hayvan) vücudundan dışarı atılarak kanalizasyon sistemine karışmaktadır (Balcıoğlu ve Ötker, 2002). Sonuç olarak üretim veya kullanımdan kaynaklanan atık antibiyotik aktif maddeleri, tam arıtımlarının sağlanamadığı konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine verilirler. Aktif maddelerin karakteristik fonksiyonel grupları ve pH gibi faktörler bu bileşiklerin biyolojik çamur yüzeyine tutunma veya supernatant içerisinde mobil olarak kalmasında belirleyici rol oynar. Bu açıdan aktif maddeler sistemden arıtılmamış olarak ya supernatant yoluyla yada atık çamur yoluyla çıkar ve doğal çevreye verilmiş olurlar.

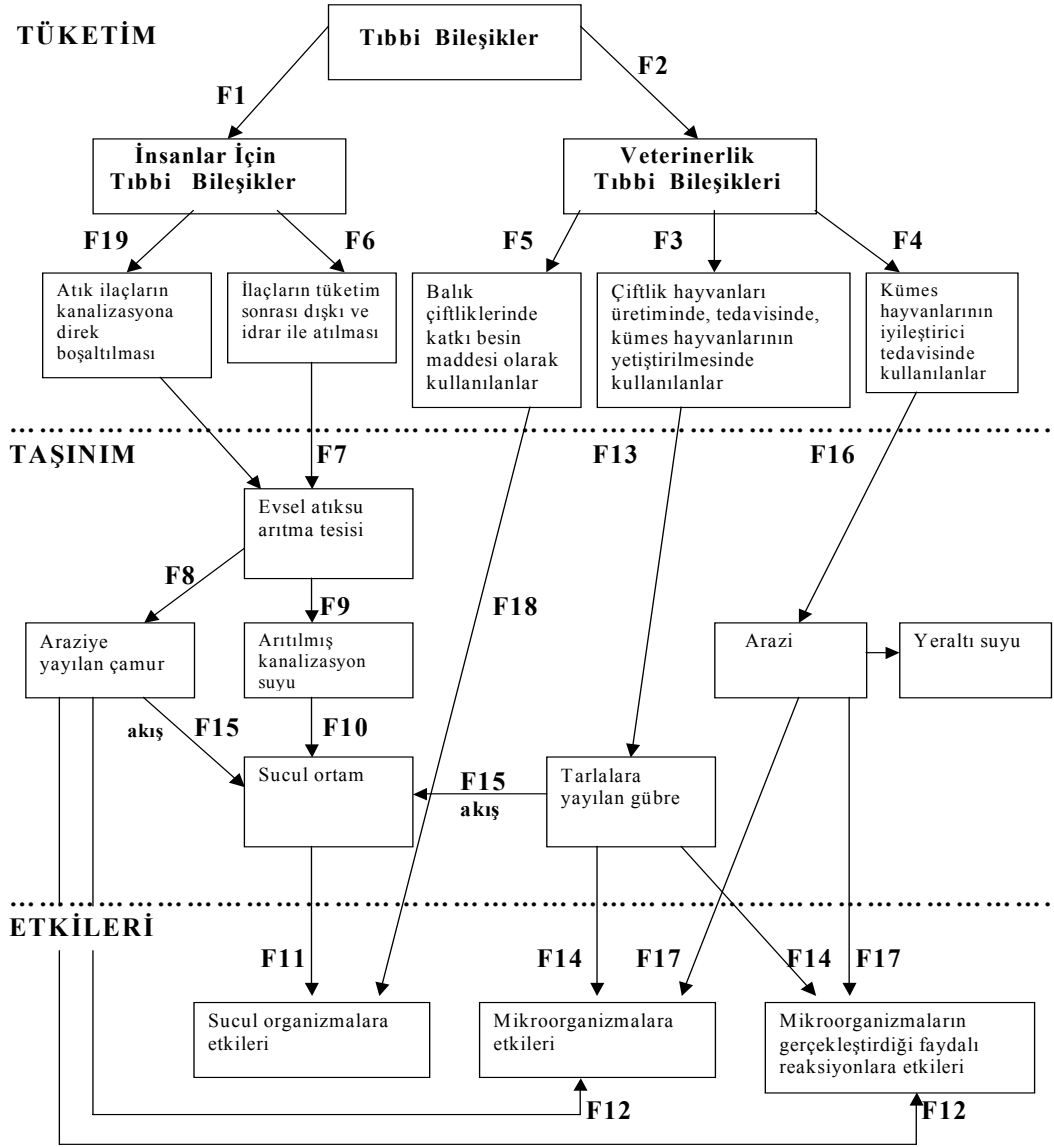
Şekil 2.2.3.1'de tıbbi olarak tüketilen farklı türdeki ilaçların çevrede olası taşınma mekanizmaları gösterilmiştir. Bu kapsamda medikal maddeler insanlar tarafından kullanılanlar (F1) ve hayvanlar için kullanılanlar (F2) olarak ikiye ayrılmıştır. Hayvansal ilaçlar; çiftlik hayvanları üretiminde, çiftlik hayvanlarının tedavisinde, kümes hayvanlarının yetiştirilmesinde (F3), antiparazitik ilaçlar gibi açık alanlarda yetiştirilen kümes hayvanlarının tedavisinde kullanılanlar (F4) veya balık çiftliklerinde ek besin maddesi olarak kullanılan ilaçlar (F5) gibi alt kategorilere bölünebilirler. İnsanlar tarafından tüketilen medikal maddeler (F6) idrar ve dışkı yoluyla evsel atıksu arıtma tesislerine ulaşırlar (F7). Lipofilik olan ve daha fazla parçalanamayan maddeler çamur içinde tutulurlar (F8). Ana lipofilik maddenin oldukça hidrofilik fakat hala dirençli kısımları, atıksu arıtma tesisinden çıkarak (F9) alıcı su ortamlara (genellikle dereler) ulaşırlar (F10) ve eğer metabolitler biyolojik olarak aktifse sucul organizmaları etkilerler (F11). Eğer çamur alanlara yayılırsa (F12), çamur içinde tutulan maddeler yayıldıkları alandaki mikroorganizmaları ve gerçekleşen faydalı olayları etkileyebilirler. Hayvan yetiştiriciliğinde kullanılan tıbbi

ilaçların ulaşacağı son nokta çoğunlukla gübredir (13). Bu maddeler ayrıca toprak organizmalarını da etkileyebilmektedirler (F14).

Hidrofilik maddelerin akış veya çamur ve gübrede bulunan metabolitlerin yağmurla dispersiyonu ile su ortamına bulaşmaları mümkündür (F15). Açık alanlarda hayvanlar için kullanılan tıbbi ilaçlar dışkı veya üre ile direk olarak arazi üzerine bulaşırlar (F16) ve toprak organizmalarını etkilerler (F17). Açık alanlara yayılan tıbbi maddelerin toprakta mineralize olabilmesi veya ana bileşikler ve metabolitler halinde yeraltı suyuna sızmaları mümkündür. Balık çiftliklerinde kullanılan tıbbi ilaçlar direk olarak alıcı sulara verilirler, çünkü antibiyotik ve kemoterapötiklerle balığı iyileştirmenin en uygun metodu besin katkı maddesi olarak verilmeleridir. Bununla birlikte içine ilaç katılarak verilen besin maddelerinin hepsi balık tarafından yenmez, çökerek deniz yatağında birikir ve su organizmalarını etkileyebilir (F18). İnsanlar için üretilen tıbbi ilaçların bilinmeyen oranlardaki kısmı da atık olarak değerlendirilen tıbbi madde fazlası olarak direk kanalizasyona atılırlar (F19) (Halling-Sørensen ve diğ., 1998).

Kümmerer ve diğ. (1997), çok yaygın olarak kullanılan bir anti-tümör maddesi olan İfosfamid'in biyolojik olarak ayrıştırılabilirliğini incelemişlerdir. İfosfamid'in biyolojik olarak bozunmadığı ve arıtma çamuruna adsorplanamadığı gözlenmiştir. İfosfamid'in hastane atıksuları, evsel atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış suyundaki konsantrasyonlarının birbirine yakın değerler olması, adsorpsiyonunun, bioparçalanmasının ve farklı şekilde elimine edilmesinin mümkün olmadığının bir kanıtı olarak belirtilmiştir. Bu sonuçlar antibiyotiklerin biyolojik sistemlerle tamamen arıtılmadan çevreye verildiğinin bir göstergesidir.

Günümüzde sıkça kullanılmakta olan kimyasallarla karşılaştırıldıklarında, ilaçların alıcı ortama verilen miktarları oldukça düşüktür. Fakat bu türde maddelerin lokal deşarjlarından ötürü 10-100 ng/L'yi geçen konsantrasyonlarda çevresel problemlere yol açtığı göz önünde bulundurulursa, doğal ortama verilmelerinin taşıdığı önem anlaşılabilir. 1980'lerden bugüne yapılan çalışmalar insanlar ve hayvanlar üzerinde kullanılan antibiyotiklerin atıksu arıtma tesis çıkışı ve yüzeysel sulardaki varlığını ortaya koymuştur (Richardson ve Brown, 1985, Halling-Sørensen ve diğ., 1998, Kümmerer ve diğ., 2000).



Şekil 2.2.3.1 Tüketilen Tıbbi Maddelerin Çevrede Olası Bulunma Mekanizmaları (Halling-Sørensen ve diğ., 1998).

Antibiyotik içeren atıksuların biyolojik olarak ayrışmaya dirençli ve/veya sistemdeki mikroorganizma aktivitesini inhibe edebilecek özellikte olmaları, verimli olarak arıtilamamalarına ve dolayısıyla doğal alıcı ortama verilmelerine neden olur. Bunun sonucu olarak da antibiyotiklerin yüzeysel ve yer altı sularındaki konsantrasyonları $\mu\text{g/L}$ 'lerden ng/l 'lere doğru bir artış göstermektedir. Hirsch ve diğ. (1999) yaptıkları çalışmalar sonucunda antibiyotik türlerinden Eritromisin'e bir yüzeysel su kaynağında $1.7 \mu\text{g/L}$, Sulfametoksazol'e ise yer altı suyunda $0.47 \mu\text{g/L}$ konsantrasyonlarında rastlamışlardır. Watts ve diğ. tarafından yapılan çalışmalarda

da (1983) Eritromisin, Sulfametoksazol ve Tetrasiklin gibi pek çok antibiyotik türüne yüzeysel sularda rastlanmıştır.

Antibiyotikler, enzimatik reaksiyonlarda taşıdığı girişim özelliği nedeniyle biyolojik açıdan oldukça aktif bileşiklerdir. Çevresel açıdan, antibiyotiklerin en önemli etkisi toksik özelliklerine bağlı olarak bakteri, alg, *Daphnia magna* gibi su canlılarını etkileyerek ortamdaki ekolojik dengeyi bozmalarıdır (Lanzky ve Halling-Sørensen, 1997, Migliore ve diğ., 1997). Literatürde insan ve hayvanlar üzerinde kullanılan antibiyotiklerin toksik etkilerine ait pek çok çalışma bulunmaktadır (Migliore ve diğ., 1997, Lanzky ve Hallnig-Sørensen, 1997, Harrass ve diğ., 1985, Macri ve diğ., 1988). Antibiyotiklerin su ortamında bulunan canlılar üzerindeki toksik etkisinin incelendiği bu çalışmalarda; antibiyotiklerin bakteri yada mikroalgler üzerindeki etkisi, besin zincirinin üst basamakları için kabul edilen toksik sınırlara göre 10^2 - 10^3 kat daha aşağı seviyelerde başladığı belirtilmektedir.

Antibiyotiklerin son 50 yıl içerisindeki yoğun kullanımı çoğu zararlı bakteri için genetik seleksiyona neden olmuştur. Yükselen antibiyotik üretimi ve kullanımına bağlı olarak mikroorganizmik gen havuzu belirgin bir değişime uğramıştır. Uzun zamana yayılı ve tersinir olmayan bu etki sonucunda bazı bakteri ve mikroorganizma türleri bakterisit etkiye karşı savunma mekanizması geliştirmiştir.

2.2.4 Antibiyotik Direnç Mekanizmaları

Direnç; bakterilerin bir antibiyotiğe karşı duyarlılıklarının azalması veya ortadan kalkmasıdır. Bu duruma sık ve kontrolsüz antibiyotik kullanılması ve bakterilerin kendi yapılarını değiştirmesi neden olabilir. Antibiyotik direnci doğal direnç ve kazanılmış direnç olmak üzere iki tipte sınıflandırılabilir (<http://www.infeksiyon.org/Detail.asp?ctg=10&Article=188>, Yüce, A., 2001).

2.2.4.1 Doğal Direnç

Temelinde mikroorganizmaların metabolik olarak inaktif fazda bulunması veya ilacın etki mekanizmasına uygun hedef yapıların bulunmaması vardır.

2.2.4.2 Kazanılmış Direnç

2.2.4.2.1 Mutasyona Bağlı Kazanılmış Direnç

Bu şekilde dirence yol açan mutasyon olayı bakterinin kemoterapötik ilaç ile temasına bağlı değildir (ilacın nadiren mutajenik özelliği olması hali hariç) ve arada bir neden sonuç ilişkisi bulunmaz. Mutasyon bakteride genellikle spontane olarak oluşmaktadır. İlaçla temasta olan ve olmayan iki bakteri popülasyonunda mutasyon sıklığının genellikle aynı olduğunu gösteren gözlemler vardır. Kromozomal mutasyonla oluşan kazanılmış direnç bir aşamada veya çok aşamada oluşabilir.

2.2.4.2.1.1 Bir Aşamalı Mutasyon

Antibakteriyel ilaçla bir veya birkaç temastan sonra birden ve ileri derecede bir direnç oluşur. Rifampin'e karşı *E. coli* ve *S.aureus*'ta bu tipte bir direnç oluşur. *Enterobacter* türleri, *Serratia* türleri, indol pozitif *Proteus* türleri, *Pseudomonas aeruginosa* ve az sayıdaki diğer bazı bakterilerde Sefalosporinler'e karşı tek basamaklı mutasyonla direnç gelişebilir. Mutasyon bu bakterilerin Sefalosporinler'i yıkan β -laktamaz salgılamasında artmaya yol açar.

2.2.4.2.1.2 Çok Aşamalı Mutasyon

Direnç yavaş olarak, derecesi gittikçe artan bir biçimde oluşur. Buna penisilin tipi direnç de denir. Bu tipteki direncin gelişmesi için DNA molekülünde farklı yerlerdeki genlerde birbirini izleyen bir dizi mutasyon olayının meydana gelmesi gerekmektedir. Penisilinler'e ve Tetrasiklinler'e karşı bu tip direnç oluşabilir.

2.2.4.2.2 Direnç Geninin Alınmasına Bağlı Kazanılmış Direnç (Plazmid veya Transpozon Aracılı)

Plazmidler, ekstrakromozomal genetik elemanlardır. Sirküler yapıda çift zincirli DNA molekülüdür. Plazmidlerin molekül ağırlığı 1-200 milyon dalton arasında değişir. Geçimlilik durumu uygunsuz bir hücrede birden fazla tipte plazmid bulunabilir. Direnç genleri taşıyan plazmidlere direnç plazmidleri (R plazmidleri) adı verilir. Transpozonlar, direncin taşınmasında rol oynayan diğer bir özel DNA parçasıdır. Hem kromozomal DNA üzerine, hem de plazmidler üzerine rekombine

olabilen daha ufak ve hareketli DNA parçacıklarıdır. Plazmidlerin başka hücreden veya ortamdaki hücreye transferinde rol oynayan mekanizmalar aşağıda sıralanmıştır.

Transdüksiyon : Bakteriyofajlar (bakteri virüsleri) direnç plazmidinin taşıyıcılığını yapar. Bakteri içine giren bakteriyofaj onun R plazmidini, kendisinin viral protein kılıfı içine alır ve bölünerek plazmidin kopyasını içeren çok sayıda yavru bakteriyofaj oluşturur. Sonuçta bakteri hücresi patlar ve ortama R plazmidi içeren yüzlerce yeni bakteriyofaj saçılır. Bunlar da aynı veya farklı türden diğer bakterileri rezistan duruma getirirler.

Konjugasyon : Rezistan bakteri, duyarlı bakteriyle sitoplazma köprüsü oluşturur ve R plazmidlerinden biri duyarlı hücreye geçer ve onu rezistan yapar.

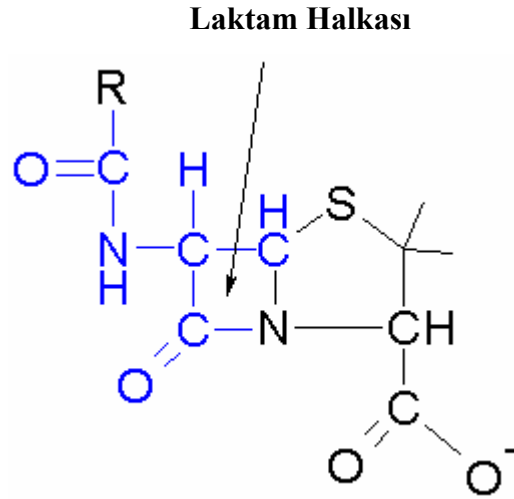
Transformasyon : Bakterinin lizisi sonucu ortama dökülmüş R plazmidleri veya DNA kırıntıları duyarlı bakteri tarafından alınır, rezistan duruma geçer.

2.2.5 Penisilinler

Penisilinler, mantarlardan elde edilen doğal veya sentetik antibakteriyal ajanlardır. İlkel mantarların (küf mantarları) bakteriler üzerinde antagonist etki gösterdiği daha önce Fransız askeri hekim E. Dushesne tarafından bulunmuştur. Fakat Penisilin ilk olarak Sir Alexander Fleming tarafından 1928'de keşfedilmiştir (Wong, J., 2003). Penisilin 1940 yılına kadar ilaç olarak üretilmemiştir. Yüksek aktivite hızından ve fazla toksik olmayışından dolayı ilaç formunda üretilmeye başlanmasından itibaren oldukça popüler bir hale gelmiştir. Bir çok hastalığı tedavi ettiğinden, en çok tercih edilen antibiyotiktir.

Penisilinler kandaki derişimleri az olduğunda bakteriyostatiktir fakat derişimleri arttığında bakterisit etkili olurlar ve bu etki mikrobun türüne ve kullanılan bileşiğe göre değişir. Penisilinler, duyarlı bakterilerin murainden oluşan hücre duvarını etkileyerek bakterisit etki gösterirler. Bakterisit etki mikropların çeperini oluşturan mukopeptitlerin biyosentezinde rol oynayan enzim sistemlerinin işlemez duruma getirilmesiyle gerçekleşir.

Bütün penisilinler triazoldin halkası, bağlı β -laktam halkası ve yan zincirden oluşan üç temel kimyasal bileşik ihtiva ederler (Şekil 2.2.5.1). Amoksisilin, Ampisilin, Prokain Penisilin ve Penisilin G en sık kullanılan penisilin türleri arasındadır.



Şekil 2.2.5.1 Penisilinin Genel Yapısı
(<http://sst.tees.ac.uk/external/U0012228/lactams/tsld003.htm>).

Penisilin türevi olarak dört grup ilaç vardır. Penisilinlerin sınıflandırılması ve etki spektrumları Tablo 2.2.5.1’de gösterilmektedir.

2.2.5.1 G Grubu Penisilinler (Benzil Penisilin Tipi)

Bu bileşikler gram (+) ve yüksek dozda gram (-) bakterilere karşı etkilidir. Asit ortam içerisinde penisilinaz etkisiyle bozuldukları için ağız yoluyla alındıklarında etkisizdirler. Çeşitli aminlerle birlikte olurlarsa G penisilinleri, Prokain penisilinde olduğu gibi aktif maddesini yavaş yavaş salarlar. Bu tür bir penisilinle bir penisilin tuzunun karıştırılması sonucu bipeenisilin elde edilir.

Penisilin G kullanılarak tedavi edilebilen bazı hastalıklar ve bu hastalıklara sebep olan patojen mikroorganizma türleri Tablo 2.2.5.1.1’de gösterilmiştir (<http://www.shodor.org/master/biomed/pharmaco/penicillin/penapp.html>).

Tablo 2.2.5.1.1 Penisilin G Kullanılarak Tedavi Edilebilen Bazı Hastalıklar ve Bu Hastalıklara Sebep Olan Patojen Mikroorganizma Türleri.

Patojen Mikroorganizma	Hastalıklar
<i>Staphylococci</i>	Boğaz ağrısı, deri hastalıkları
<i>Streptococci</i>	Boğaz ağrısı, deri hastalıkları
<i>S. pneumoniae</i>	Zatürre
<i>Bacillus anthracis</i>	Şarbon
<i>Neisseria gonorrhoeae</i>	Bel soğukluğu
<i>Treponema pallidum</i>	Frengi

2.2.5.2 V Grubu Penisilinler (Fenoksi-Metil Penisilin Tipi)

Daha çok gram (+) bakterilere karşı etkilidir, ağızdan alınabilir. Penisilinaz etkisine duyarlıdır.

2.2.5.3 M Grubu Penisilinler (Metisilin Tipi)

Penisilinaza dayanıklıdır, ağızdan alındığında etki göstermez, ama aynı gruptan olan İzoksazolil penisilin ile komprime olarak verilebilir.

2.2.5.4 A Grubu Penisilinler (Ampisilin Tipi)

Gram (+) ve gram (-) bakterilere karşı etkilidir, penisilinaza duyarlıdır.

Tablo 2.2.5.1 Penisilinlerin Sınıflandırılması ve Etki Spektrumları (Miller, E. L., 2002).

Sınıf	İlaç Cinsi	Antibakteriyal Spektrum
Doğal penisilinler	Penisilin-G Sodyum Penisilin-G Potasyum Penisilin-G Benzatin Penisilin-G Prokain Penisilin-V	Gram-pozitif cocci: Penisilinaz üretmeyen aeroblar: <i>S. aureus</i> , <i>S. epidermis</i> , <i>Enterococcus faecalis</i> **, <i>E. Coli</i> Gram-pozitif streptococci: Grup A, B, C, D,** <i>S. Pneumoniae</i> ***. Gram-negatif staphylococci: <i>N. gonorrhoeae</i> , <i>N. meningitis</i> . Diğerleri: <i>Actinomyces israeli</i> , <i>Erysipelothrix</i> , <i>Treponema pallidum</i> , <i>Clostridium sp.</i> , <i>Peptostreptococcus sp.</i>
Penisilinaza dayanıklı penisilinler	Metisilin* Kloksasilin Dikloksasilin Nafsilin Oksasilin	Metisiline duyarlı: <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Streptococcus sp.</i>
Aminopenisilinler	Ampisilin Amoksisilin, Bakampisilin	Penisilin V ile aynı spektrum + <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Enterococcus sp.</i> <i>Proteus mirabilis</i> <i>Escherichia coli</i> ** <i>Borrelia burgdorferi</i>
Geniş spektrumlu penisilinler	Karbenisilin Mezlosilin Piperasilin Tikarsilin Piperasilin/Tazobaktam	<i>Klebsiella sp.</i> <i>Pseudomonas sp.</i> Staphylococci: <i>S. aureus</i> , <i>S. pneumonia</i>
Aminopenisilin/ Beta-laktamaz inhibitör kombinasyonları	Amoksisilin/Klavulanik asit Ampisilin/Sulbaktam	Aminopenisilin ile aynı spektrum + Metisiline duyarlı: <i>S. Aureus</i> <i>H. influenza</i> *** <i>Moraxella catarrhalis</i>

*Artık Amerika'da kullanılmıyor. **Tek başına bu organizmalara karşı etkili değil. ***Dirençli türleri yaygındır.

2.3 İlaç Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği ve Toksisitesi

İlaç endüstrisinde, üretimde kullanılan çeşitli solventlerin ve antibiyotiklerin, ağrı kesicilerin, ülser ve on iki parmak tedavisinde kullanılan geri kazanılamayan bazı ilaç hammaddelerinin toksisiteye neden olduğu gözlenmiştir. Antibiyotik formülasyonundan kaynaklanan atıksuların biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olduğundan, ayrışmadan alıcı ortama deşarj edilmesi, insanların ve diğer canlıların sağlığını tehdit edebilecek düzeyde kirlilik ve toksik etki demektir. Toksik maddelerin arıtma sistemlerindeki etkileri; arıtmayı gerçekleştiren mikroorganizma topluluğuna, toksik maddenin cinsine ve konsantrasyonuna, çamur yaşına, biyokütle konsantrasyonuna, toksik maddeye maruz kalma süresine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir.

Mikroorganizmalar arasındaki yapısal farklılıklardan dolayı her mikroorganizma türü farklı toksik maddeler karşısında farklı reaksiyonlar göstermektedir. Toksik maddenin etkisi, sistemdeki toksik madde/biyokütle oranına bağlıdır. Bu oran ne kadar küçükse mikroorganizma o kadar az etkilenecektir. Bu etkileri azaltmak için sisteme toksik madde içeren atıksular seyreltilerek verilmelidir. Biyokütlenin toksik maddeye maruz kalma süresinin kısalığı tekrar eski haline dönmesini çabuklaştırır. Fakat toksik maddenin hiçbir ayrışmaya uğramadan sistemden çıkmasına neden olabilir. Tüm bunlar gözönünde bulundurularak toksik madde içeren atıksular sisteme verilirken aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır (Gülmez, 1997).

- Biyokütlenin toksik bileşene adapte olabilmesi için yeterli zamanın tanınması,
- Toksisiteyi mikroorganizmaların kabul edebileceği düzeye indirebilmek için giriş atıksuyunun seyreltilmesi,
- Toksik madde içeren atıksu konsantrasyonunun kademeli olarak artışı,
- Aklimasyon süresince biyokütle kaybının minimize edilmesi.

İnsanlar tarafından kullanıldıktan sonra kanalizasyon sistemlerine karışan antibiyotik ve türevlerinin çok azının biyolojik arıtılabilirliği tam olarak bilinmektedir. Kümmerer ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada, Metronidazol, Siprofloksasin ve Ofloksasin olmak üzere üç farklı maddenin toksik etkileri araştırılmıştır. Metronidazol'un toksik etkileri düşük konsantrasyonlarda alg ve *Daphnia*'lara karşı görülmektedir. Siprofloksasin'in aerobik gram (-) ve gram (+) bakterilere karşı etkili

olduğu görülmüştür. Ofloksasin'in bazı gram (-) bakterilere karşı etkisinin Siprofloksasin'e nazaran daha az olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda da, CBT (Closed Bottle Test) içinde antibiyotiklerin biyolojik olarak ayrışmadığı ve bu sebeple genotoksisitelerinin elimine edilemediği görülmüştür.

2.4 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Arıtma Yöntemleri

İlaç endüstrisi atıksularına; genellikle kesikli reaktörlerde oluştuğundan ve kirlilik konsantrasyonu zaman içinde farklılık gösterdiğinden proses profillerine göre farklı tiplerde arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. İlaç endüstrisi atıksularına uygulanan başlıca arıtma prosesleri şunlardır:

1. Biyolojik Arıtma

- a) Anaerobik arıtma
- b) Aerobik arıtma

2. Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleri

- a) Koagülasyon ve flokülasyon ile ön arıtma
- b) Kimyasal oksidasyon ile arıtma

2.4.1 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Biyolojik arıtma ilaç endüstrisi atıksularına oldukça sık uygulanan bir yöntemdir. İlaç endüstrisi atıksularının arıtımı için genel arıtma sistemini; dengeleme, nötralizasyon, ön çöktürme, biyolojik arıtma, son çöktürme ve aktif karbon adsorpsiyonu oluşturmaktadır. Öncelikle dengeleme havuzuna verilen atıksular, dengeleme havuzundan sonra atıksu nötralizasyon tankına verilerek pH değerinin 6 - 9 arasında olması sağlanmaktadır (Rabosky, 1993).

Eckenfelder (1995) tarafından yapılan biyolojik arıtılabilirlik çalışmalarında, çıkış suyunda bulunan BOİ₅, TAKM parametrelerinin yanısıra uçucu organik karbon, spesifik kirleticiler, toksisite ve kompleks atıksularda azot parametresinin de bakılması gerekliliğini ifade etmektedir. İşletme esnasında biyokütlenin aklime olması önem taşır. Atıksu toksisite içerdiği taktirde ön arıtmanın gerekliliğini veya uzun havalandırılmalı sistemler kullanılarak tüm ayrışabilir bileşiklerin ayrışmasının sağlanması gerektiğini vurgulamaktadır. Eğer toksiste çözülmüş maddelerden ileri geliyor ise aktif karbon oldukça etkili bir yöntemdir. Bazı organik ve inorganik maddeler, azot giderimi için kullanılan nitrifikasyon prosesi üzerine inhibisyon

etkisi yapmaktadırlar. Bu sebeple nitrifikasyon için gerekli süre önemlidir. Ayrıca atıksudaki uçucu emisyonların öneminden dolayı aktif çamur sistemi dizayn edilirken sıyırma düşünülmelidir.

Kabdaşlı ve diğ. (1999) çalışmalarında, kimyasal sentez prosesinde Parasetamol, Omeprazol ve Mefenoksalon olmak üzere üç farklı ilaç hammaddesinin üretiminden kaynaklanan atıksuların karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve laboratuvar ölçekli arıtılabilirlik çalışmalarını yürütmüştür. Deneysel çalışmalar sonucunda Parasetamol atıksuları biyolojik olarak kolay ayrışabilen yapı sergilemiştir. Buna karşılık ham Omeprazol atıksuları için ancak kimyasal oksidasyon sonrası biyolojik arıtmaya verildiğinde arıtma verimi elde edilmiştir. Parasetamol ve kimyasal oksidasyona uğramış Omeprazol atıksuları ayrı ayrı ya da birleştirilip biyolojik arıtmaya verildiğinde 0.25-0.99 g.KOİ/g.UAKM.gün⁻¹'lük F/M oranlarında % 80 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Mefenoksalon inert bir yapı sergilediğinden biyolojik olarak arıtılamayacağı saptanmıştır.

Kabdaşlı ve diğ. (2002) tarafından yapılan diğer bir çalışmada da ilaç endüstrisi formülasyon atıksularının ön arıtma gerekliliklerinin saptanması amacıyla çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Pastil atıksularında optimum 0.3 g.KOİ/g.UAKM.gün⁻¹ organik yüklemde % 96 civarında KOİ giderimi elde edilmiştir. Çiğneme tablet atıksularında ise 1.0 g.KOİ/g.UAKM.gün⁻¹ gibi yüksek bir organik yüklemde % 90'lık bir KOİ giderimi elde edilmiştir.

Akgün (2001) tarafından yapılan çalışmada ise ilaç endüstrisi formülasyon alt kategorisinden kaynaklanan atıksuların arıtılabilirliği incelenmiştir. Doğrudan biyolojik arıtmaya verilen atıksularda 0.22 - 0.69 g KOİ/g.UAKM.gün⁻¹'lük F/M organik yüklemelerde % 95 KOİ giderimi sağlanmıştır. Çiğneme tablet atıksuyu basit çöktürme sonrası biyolojik arıtmaya verildiğinde 0.10 - 0.30 g KOİ/g UAKM.gün⁻¹ F/M organik yüklemelerde % 94'in üzerinde KOİ giderimi sağlanmıştır.

Schlott ve diğ.'nin (1988) yaptığı çalışmada, çoğunluğu fermantasyon olmak üzere kimyasal sentezle üretim yapan bir ilaç endüstrisinden kaynaklanan atıksuların mevcut uzun havalandırılmalı aktif çamur sistemine verilmeden önce düşük hızlı anaerobik sistemde ön arıtımı incelenmiştir. Planlanan tesiste öncelikle anaerobik arıtma tesisine verilen fermantasyon atıksuları daha sonra kimyasal sentez atıksuları

ile birleştirilerek aerobik artıma tesisine gönderilmiştir ve bu sistemle % 79 KOİ, % 86 BOİ ve % 83 AKM giderimi sağlanmıştır.

Sachs ve diğ. (1978) çalışmalarında, organik kimyasal sentez sonucu oluşan ve yüksek KOİ ve düşük AKM içeren ilaç endüstrisi atıksularının anaerobik filtrelerde (reaktör hacmi = 19 L, T = 35 °C, hidrolik bekletme süresi = 36 sa.) arıtılabilirliğini incelemiştir. Başlangıçta 2000 mg/L metanol ile beslenen filtrelerdeki KOİ giderimi % 94 iken, metanolün yerine kademeli olarak arttırılan ilaç atıksuyunun verilmesiyle verim düşmüş, 2000 mg/L'ye seyreltilmiş konsantrasyonlarda ilaç atıksuyu verilmesiyle verim % 70-80 olmuştur. Bu çalışmada kullanılan ilaç atıksuyunun, gerçekte arıtımın sağlandığı aerobik artıma tesisleriyle kıyaslandığında, anaerobik arıtmanın KOİ giderimi açısından % 33 daha etkili olduğu ve çıkış suyunda var olan koyu rengin büyük ölçüde giderildiği kanıtlanmıştır.

Gülmez (1997) çalışmasında, giriş KOİ'si 1000 mg/L olan ve kimyasal sentezle üretim yapan bir ilaç endüstrisinin, havasız çamur yataklı reaktörde maya endüstrisi atıksuları ile ortak arıtılabilirliğini incelenmiştir. İlaç endüstrisi atıksuları toksik etkiye sahip olduklarından, iki günlük havalandırma sonucunda kademeli olarak artan oranlarda maya endüstrisi atıksularına ilave edilmiştir. Bu çalışma ilaç endüstrisi atıksularının maya endüstrisi atıksuları ile ortak arıtılabileceğini ortaya koymuştur.

2.4.2 İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanan Fizikokimyasal Arıtma Yöntemleri

İlaç endüstrisi atıksularının arıtılmasında biyolojik arıtma en uygun arıtma alternatifi olarak gösterilmektedir. Fakat bu atıksular yapısı gereği biyolojik arıtmaya direk olarak verilememekte, bu sebeple bir ön arıtmaya tabii tutulmaları gerekmektedir. Özellikle biyolojik olarak bozunamayan madde konsantrasyonu yüksek olan antibiyotik formülasyon atıksuları direk biyolojik arıtmaya verildiğinde iyi bir arıtma verimi elde edilemez. Bunun nedeni olarak sucul mikroorganizmalarda toksik etki yaratarak inhibe olmalarına, varlıklarının dirençli bakterilerin oluşumuna yol açmaları gösterilmektedir (Wollenberger ve diğ., 2000, Kümmerer ve diğ., 2000, Ferrari ve diğ., 2003). Sonuç olarak yüksek konsantrasyonlarda, biyolojik arıtma tesislerinde inhibisyona neden olan ilaç atıksularına, biyolojik arıtmaya verilmeden önce kimyasal bir ön arıtma işlemi uygulanması gerekmektedir.

Gürel ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç endüstrisinde, Mefenoksalon ve Omeprazol üretiminden kaynaklanan atıksulara biyolojik arıtma öncesi organik madde giderimi için kimyasal oksidasyonun etkisi değerlendirilmiştir. Oksidan olarak NaOCl ve H₂O₂ kullanılmıştır. Kimyasal oksidasyon sonucu Mefenoksalon içeren atıksu numunesinde % 25, Omeprazol içeren atık su numunesinde ise % 30 oranında TOK giderimi sağlanmıştır. Parasetamol ve ön oksidasyona uğramış omeprazol atıksularında biyolojik arıtma sonrası ulaşılan KOİ giderimi % 80 olarak tespit edilmiş, fakat Mefenoksalon içeren numunenin oksidasyon sonrasında da biyolojik arıtmaya direnç gösterdiği görülmüştür.

Rabosky ve diğ. (1993) tarafından ilaç endüstrisi atıksularına yapılan koagülasyon çalışmasında, üç farklı yaklaşım denenmiştir. Birinci yaklaşımda, zayıf anyonik, zayıf katyonik, orta katyonik ve kuvvetli katyonik polielektrolitler kullanılmış, aralarından en iyi verim zayıf anyonik polielektrolit ile sağlanmıştır. İkinci yaklaşımda, alum ve kireç olmaksızın bir çok tipte polielektrolit kullanılmış, en iyi verimi zayıf katyonik polielektrolit göstermiştir. Üçüncü yaklaşımda ise kireç kullanılarak pH 7'ye çıkarılmış ve 1 mg/L'lik sabit konsantrasyonda polielektrolit kullanılarak değişik miktarlarda alum konsantrasyonu ilavesiyle en iyi arıtma veriminin 15 mg/L'lik alum konsantrasyonunda sağlandığı görülmüştür.

Ternes ve diğ. (2002) tarafından yapılan başka bir çalışmada da, seçilen ilaçların (Bezafibrat, Klofibril Asit, Karbamazepin ve Diklorofenak) içme sularından arıtılması için laboratuvar ölçekli deneyler yürütülmüştür. FeCl₃ koagülantı kullanılarak yapılan Jar testi sonuçlarına göre düşük sorpsiyon özelliklerinden dolayı hiç bir ilacın eliminasyonu sağlanamazken, ozonlama prosesinin bu polar bileşiklerin eliminasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. 5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 90'ın üzerinde Karbamazepin ve Diklorofenak giderimi sağlanırken, 1.5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 50 Bezafibrat giderimi sağlanmıştır. 3 mg/L ozon konsantrasyonunda Klofibril Asit'in hala stabil olduğu görülürken, Klofibril Asit hariç, ozonlama prosesinden sonra uygulanan granüler aktif karbon filtrasyonu ile seçilen ilaçların etkili bir şekilde sudan arıtımı sağlanmıştır.

Son yıllarda, ileri oksidasyon prosesleri, bünyelerinde çözünmüş formdaki kirleticiler, biyolojik olarak ayrışamayan toksik ve refrakter yapılı organik maddeler içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

2.5 İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), işletmelerin arıtma tesislerinin çalışmasını engelleyen veya arıtma sistemlerinden bozunmadan geçen, aktif çamur reaktörlerinde biriken, bazı durumlarda önemli derecede inhibisyona neden olmamalarına rağmen alıcı ortam ekosistemlerinde potansiyel toksik etkilere neden olabilen refrakter kimyasalların arıtılması için alternatif olarak önerilmektedir (Legrini ve diğ., 1993). İOP'nin ortak ve temel özellikleri, hidroksil ($\bullet\text{OH}$), peroksil ($\text{HO}_2\bullet$) gibi serbest radikallerin oluşumuna dayanan, çok yüksek kimyasal (ozonun çeşitli oksidanlarla ve katalizörlerle kombinasyonları) ve fotokimyasal (ultraviyole ışık ile aktive edilebilen ozon, hidrojen peroksit ve Fenton reaktanları) oksidasyon potansiyellerine sahip prosesler olmalarıdır. İOP'nin optimize edildikleri ve konvansiyonel arıtma sistemleri içinde doğru aşamada uygulandıkları takdirde, arıtma verimini iyileştirdikleri ve alıcı ortam su kalitesi standartlarının korunmasına önemli derecede katkıda bulundukları bilinmektedir.

Son yıllarda İOP'nin konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerindeki toksik ve/veya refrakter kirleticilerin konsantrasyonlarını atıksudaki mikroorganizmaların ve alıcı su ortamındaki canlıların tolere edebileceği seviyeye indirmeleri konusundaki verimleri; bakteriyel çoğalma ve substrat giderim inhibisyonu testleri, biyokimyasal testler ve solunum inhibisyon ölçümleri için respirometrik yöntemler ile incelenmektedir (Gutiérrez ve diğ., 2002, Ho ve Bolton, 1998, Kim ve diğ., 1994).

Aktif karbon adsorpsiyonu, flokülasyon, filtrasyon ve biyolojik arıtma gibi konvansiyonel yöntemler toksik su kirleticilerini sudan arıtabilse de, stabil aromatikleri parçalamada yetersiz kalırlar. İOP, bir çok organik kirleticiyi etkili bir biçimde parçalayabilen $\bullet\text{OH}$ radikali gibi güçlü bir oksitleyici radikal oluşturduğundan, toksik kirletici içeren atıksuların arıtılmasında potansiyel bir çözüm tekniğidirler. Tablo 2.5.1'de İOP'nde kullanılan çeşitli oksidanlar ve oksidasyon potansiyelleri gösterilmektedir.

Tablo 2.5.1 Arıtmada Kullanılan Çeşitli Kimyasalların Oksidasyon Potansiyelleri (Legrini ve diğ., 1993).

Oksidan Türü	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor (F ₂)	3.03
Hidroksil Radikali (•OH)	2.80
Atomik Oksijen (O•)	2.42
Ozon (O ₃)	2.07
Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂)	1.78
Hidroperoksil Radikali (HO ₂ •)	1.70
Permanganat (MnO ₄ ⁻)	1.68
Hipobromik Asit (HOBr)	1.59
Klordioksit (ClO ₂)	1.57
Hipoklorik Asit (HOCl)	1.49
Hipido Asit (HOI)	1.45
Klor (Cl ₂)	1.36
Brom (Br ₂)	1.09
İyot (I ₂)	0.54

Atıksuların arıtımında homojen, heterojen ve sistemler olmak üzere çeşitli ileri oksidasyon prosesleri kullanılmaktadır (Oppenländer, 2003). Bu prosesler aşağıda özetlenmiştir.

2.5.1 Fotokimyasal Olmayan Homojen İOP

Karanlık ortamda yüksek pH'ta ozon (O₃/OH⁻), ozon ve hidrojen peroksit (O₃/H₂O₂) ve Fenton reaksiyonu ile •OH radikalini oluşturmak mümkündür. Bu çalışmada kullanıldığından, ana mekanizması H₂O₂'in demir katalizörü ile katalitik bozunması olan Fenton prosesleri hakkında detaylı bilgi, ayrı bir başlık altında verilmiştir.

2.5.1.1 Yüksek pH'ta Ozon (O₃/OH⁻)

Ozon'un OH⁻ ile net reaksiyonu sonucu •OH radikalleri oluşmaktadır.



Stachelin ve Hoigné (1982) ozon mekanizmasının yüksek pH'ta değiştiğini göstermişlerdir. Bikarbonat, karbonat ve hümik maddelerin organik bileşenleri varlığında O_3 ve OH^- ile başlayan kapalı zincir reaksiyonu, $\bullet OH$ 'ın tutulması ve radikal-radikal çifti reaksiyonları ile bozulabilir. Ayrıca reaksiyon ortamında bulunan makro ve/veya mikro kirleticiler $\bullet OH$ 'ı tutabilirler. $pH > 10.3$ 'te karbonat iyonu bikarbonat iyonuna göre dominanttır ve radikal tutucu etkisi bikarbonata göre 20 kat fazladır.

2.5.1.2 O_3/H_2O_2

Glaze ve diğ. (1987), H_2O_2 'in konjuge bazının (HO_2^-), $\bullet OH$ radikali oluşturacak biçimde ozonun parçalanma döngüsünü başlatabileceğini ispatlamışlardır. H_2O_2 , O_3 ile reaksiyona girip $\bullet OH$ radikali oluşturur fakat bu reaksiyon çok yavaştır (Stachelin ve Hoigné, 1982). Reaksiyonun hızı pH arttıkça artmaktadır. Optimum $pH = 7-8$ arasındır.

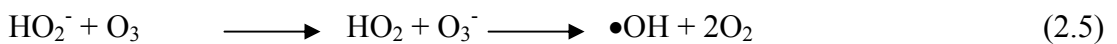


2.5.2 Fotokimyasal Homojen İOP

UV veya yakın UV (UV-A) desteğinde $\bullet OH$ radikalinin oluşturulmasına dayanan bir çok İOP vardır. Fotokimyasal homojen İOP çeşitlerinden olan Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ayrı bir başlık altında detaylı olarak açıklanmıştır.

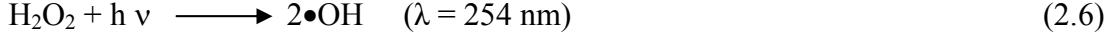
2.5.2.1 $O_3/UV-C$

Bu proses direk ozonlama, ozon parçalanması ve fotolitik reaksiyondan oluşan oksidasyon prosesidir. Sıvı çözeltilerde O_3 maksimum 253.7 nm. dalga boyundaki UV radyasyonunu absorplayabilir, bu proses boyunca H_2O_2 birikir.



2.5.2.2 H₂O₂/UV-C

Bu proseste H₂O₂, •OH radikali oluşturmak üzere UV-C ile aktive edilir (Legrini ve diğ., 1993).



254 nm. dalga boyunda H₂O₂'in molar ekstinksiyon katsayısı ($\epsilon = 19.61$) ozona göre ($\epsilon = 3300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) çok düşüktür. Yeterli miktarda •OH radikali oluşturmak için yüksek konsantrasyonlarda H₂O₂'in ortamda olması gerekir (Glaze ve diğ., 1987).

2.5.3 Fotokimyasal Heterojen İOP

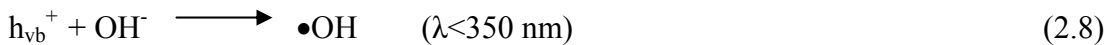
Organik kirleticiler fotokatalitik yöntemlerle kullanışlı kimyasallara etkili bir şekilde parçalanabilir veya CO₂'e mineralize edilebilirler. Genellikle fotokatalizör olarak; titanyum dioksit, çinko oksit, kadmiyum sülfid, bizmut oksit, ferrik oksit ve tungsten oksit kullanılır.

2.5.3.1 TiO₂/UV-A

TiO₂, uygun bir band eşik enerjisine sahiptir (3.2 eV), stabildir, kısmen pahalıdır fakat bunun yanında yüksek bir fotoaktiviteye sahiptir. TiO₂ süspansiyonu ile organik kirleticilerin parçalanması, bu materyalde fotolitik olarak $\lambda = 300\text{-}400 \text{ nm}$ dalga boylarına sahip elektronların ve materyal yüzeyinde boşlukların oluşması ile sağlanır. 385 nm dalga boyundaki enerjide, elektronlar valans bandından iletkenlik bandına ve yüzeydeki boşluklara ilerlerler (Legrini ve diğ., 1993).



Boşluklar elektrottaki elektron vericilerle (OH⁻), •OH radikali oluşturmak üzere reaksiyona girerler:



2.6 Fenton Prosesleri

Bu çalışmada Fenton prosesleri; ışıklı (fotokimyasal) ve ışıksız (fotokimyasal olmayan) olarak ele alınmıştır.

2.6.1 Fenton ve Fenton-Benzeri Prosesleri

İOP, •OH (hidroksil) radikali gibi oldukça yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ($E^0 = + 2.80$ V) serbest radikallerin oluşumuna dayanan proseslerdir. •OH radikali oldukça reaktiftir ve biyolojik olarak bozunmayan birçok doğal ve sentetik organik bileşiklerin oksidatif olarak parçalanma reaksiyonlarını gerçekleştirebilme, CO₂ ve H₂O'ya mineralize etme özelliklerine sahip, seçici olmayan bir radikaldır (Buxton ve diğ., 1988, Kim ve diğ., 1997).

H₂O₂ ile birlikte demir bileşiklerinin katalizlediği ve •OH radikallerinin oluşumunu sağlayan bir çok alternatif yol vardır. H₂O₂' in direk fotolizi •OH radikallerini oluşmasını sağlar. H₂O₂, 200 – 300 nm. arasında zayıf olarak absorplayabildiğinden •OH radikalının oluşum hızı düşüktür. UV absorbansı fazla olan sularda (KOİ > 1000 mg/L), H₂O₂ fotonlar için diğer absorplayıcılarla yarışır. Bu yüzden •OH oluşum verimi daha da düşer. Bununla birlikte demir tuzlarının ve oksitlerinin H₂O₂ ile reaksiyonları önemli •OH kaynaklarıdır (De Laat ve Gallard, 1999, Zepp ve diğ., 1992). H₂O₂'in Fe³⁺ ve Fe²⁺ iyonları ile asidik ortamda gerçekleştirdiği reaksiyonlar, potansiyel olarak •OH radikali oluşturduğu bilinen en yaygın homojen sistemler arasındadır. Fe²⁺ iyonunun H₂O₂ ile karanlık ortamda gerçekleştirdiği reaksiyon olarak bilinen Fenton reaksiyonu (Fenton, 1894), birçok endüstriyel atıksuda bulunan ve biyolojik olarak bozunamayan ve/veya toksik organik bileşiklerin oksitlenmesini sağlayan alternatif bir yöntemdir (Barbeni ve diğ., 1987, Pignatello, 1992, Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996).

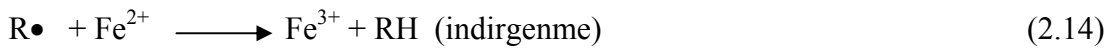
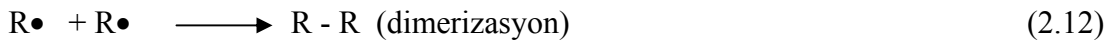
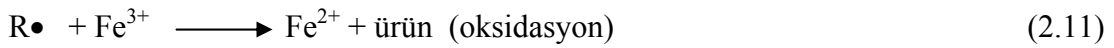
Fenton prosesi için bir veya daha fazla oksidan (genellikle H₂O₂ ve/veya O₂) ve bir katalizör (bir geçiş metal tuzu ya da oksidi, genellikle demir) gereklidir. Yüksek elektrik enerjisi ihtiyacı ve kimyasal madde tüketimi, bütün İOP'nin genel problemleridir. Fenton prosesinin diğer İOP'ne göre en önemli avantajı, popüler İOP'leri arasında (H₂O₂/UV-C gibi), proses ve reaktör konfigürasyonun UV-C radyasyonu ile sınırlı olmaması, •OH radikallerinin ekonomik bir şekilde eldesi, prosesin çalıştırılmasının ve bakımının kolay olmasıdır. Fenton ayırıcı bir y.y.'dan fazla süredir bilinmektedir.



Oluşan $\bullet\text{OH}$ radikali organik kirleticilerle (R) asidik sıvı çözeltilerde reaksiyona girebilir ve onların oksidasyonunu başlatabilir (De Laat ve diğ., 1999):



Yan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir :

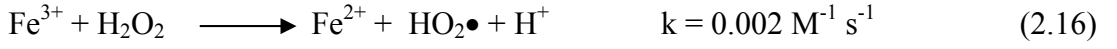


Atıksu arıtımında oksidan olarak $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'in (Fenton reaksiyonu) birlikte kullanıldığı sistemler bir çok yönüyle tercih edilir: Demir toksik değildir, doğada en çok bulunan ikinci metaldir ve yerkabuğunda en çok Fe^{3+} ve Fe^{2+} iyonları şeklinde bulunan dördüncü elementtir. H_2O_2 'in eldesi kolaydır ve doğal olarak bulunur. Bununla birlikte Fe^{2+} oluşumu nispeten yavaş olduğundan organik bileşiklerin Fenton ayıracıyla tam olarak mineralizasyonun sağlanması için yüksek dozlarda H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonuna ihtiyaç vardır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996). Fenton prosesinin başlıca avantaj ve dezavantajları Tablo 2.6.1.1'de gösterilmektedir

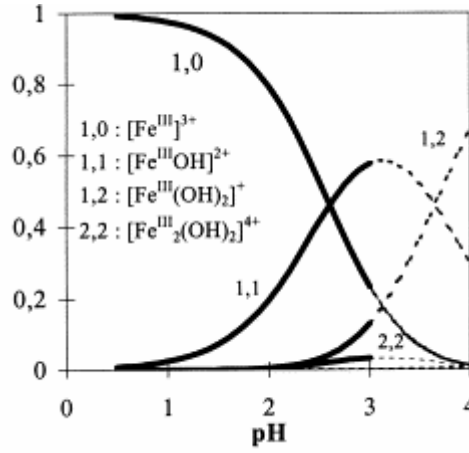
Tablo 2.6.1.1 Fenton Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları (AOT Handbook, 1996).

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Çamurun bertaraf maliyeti
Farklı proseslere uygunluğu	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen etkisizleşmesi	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi
Ani başlatma süresi	Potansiyel korozyon problemleri
Düşük hidrolik bekleme süresi (1-2 saat)	Köpük kontrolü
Kimyasal olarak inert çamur arıtımı	Özel emniyet düşünceleri

Organik maddenin oksidasyonu için $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-benzeri) reaktanından da yararlanılabileceği ispatlanmıştır (Sun ve Pignatello, 1993, Murphy ve diğ., 1989, Bishop ve diğ., 1968). Bununla birlikte Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 'e karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanı ile organik maddenin ilk bozunma hızının $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 'e göre çok yavaş olduğu bulunmuştur (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996). Işıksız ve sudan başka kompleks oluşturan ligandların bulunmadığı ortamda H_2O_2 'in ayrışması sonucu $\text{HO}_2\bullet$ (hidroperoksil) ve $\bullet\text{OH}$ radikalleri oluşur (Haber ve Weiss, 1934, Walling ve Kato, 1974, Pignatello, 1992, Gallard ve diğ., 1999);



Sıvı çözeltilerdeki farklı demir türlerini dağılımı çözeltinin pH'ına göre değişiklik gösterir. Şekil 2.6.1.1'de farklı pH'larda dominant olan Fe(III) bileşikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.6.1.1 Asidik Çözeltilerde Bulunan Fe(III) Türlerinin Sınıflandırılması (Gallard ve diğ., 1999)

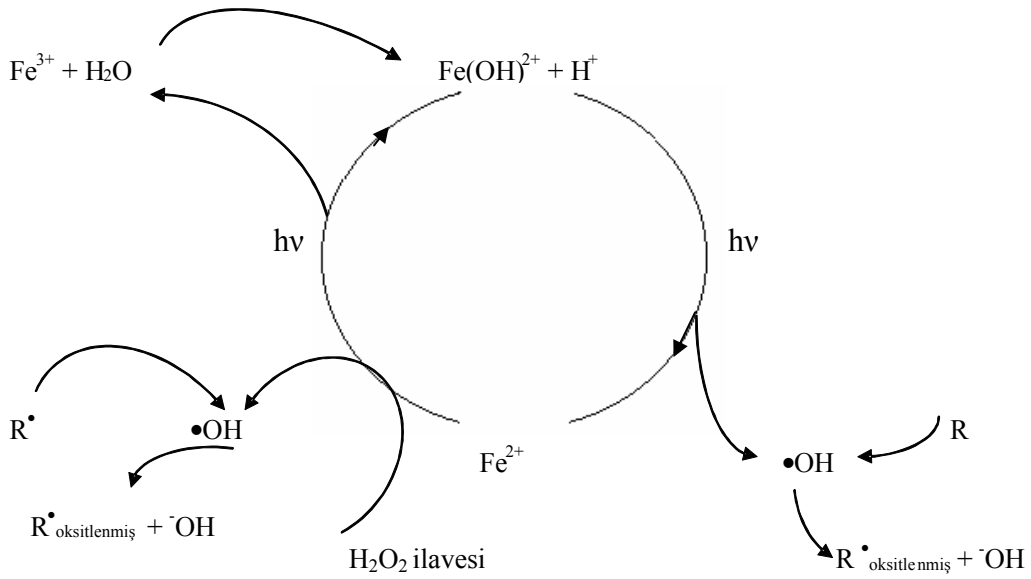
pH = 0'da çözeltide demir ferrik iyon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ halinde bulunur. pH < 2'de $[\text{Fe}^{III}]^{3+}$, dominant olan Fe^{III} türleridir. Ayrıca pH > 2 için, Fe^{III} - hidroksi kompleksleri ($[\text{Fe}^{III}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}^{III}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2^{III}(\text{OH})_2]^{4+}$) H_2O_2 'in ayrışmasını katalizleyebilir. Asidik pH'ta (2.5-5) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dominant fotoreaktif türdür.

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanamaz. Kullanılan H_2O_2 miktarına göre % 40-60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir (Ruppert ve diğ., 1993, Bishop ve diğ., 1968, Murphy ve diğ., 1989, Pignatello, 1992). Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterlidir. H_2O_2 ve UV'nin birlikte kullanıldığı sistemlerle organik maddenin kısmi oksidasyonu sağlanabilir (Sun ve Pignatello, 1993, Sundstrom ve diğ., 1992).

2.6.2 Foto-Fenton ve Foto-Fenton-Benzeri Prosesleri

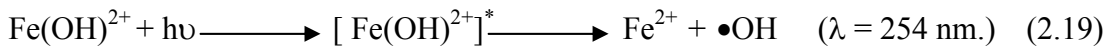
Yapılan araştırmalar; UV, yakın UV (UV-A) ya da görünür ışığın organik bileşiklerin Fe^{3+} ile foto-oksidasyonunu hızlandırdığını kanıtlamıştır (Rodríguez ve diğ., 2002). UV ile bileşiklerin direk fotolizi mümkündür. Bu özellikle $\bullet\text{OH}$ radikalleri ile yavaş reaksiyona giren bileşikler için önemli bir özelliktir. UV ; reaksiyon hız sabitlerini yükseltir, ışığın büyük bir kısmı H_2O_2 tarafından absorplandığı sürece $\bullet\text{OH}$ radikallerinin üretilmesi için güç tüketimi düşük olduğundan işletme masrafları düşüktür. Fakat H_2O_2 tek başına yüksek dalga boylarındaki ışığı absorplayamadığından, etkili bir arıtma için dalga boyu (λ) < 300 nm olmalıdır (Bolton ve Cater, 1997).

Işıklı ortamda gerçekleşen Fenton reaksiyonları, Foto-Fenton reaksiyonları olarak ifade edilir. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton) ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (Foto-Fenton-benzeri) reaktanları ile organik kirleticinin bozunma hızı ve mineralizasyonu önemli derecede arttırılabilir. UV'nin proses verimini önemli derecede etkilediği bilinmektedir. Bunun en önemli sebeplerinden biri de UV ışığının etkisiyle 2.19 no.'lu reaksiyonda görüldüğü üzere daha fazla $\bullet\text{OH}$ radikallerinin oluşması, fotokimyasal olarak Fe^{2+} 'ya indirgenen ve Fenton reaksiyonlarında tekrar Fe^{3+} 'ya yükseltgenen demir iyonlarının geri çevrimi nedeniyle daha az $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iyonuna ihtiyaç duyulmasıdır (De Laat ve diğ., 1999). Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile organik kirleticilerin (R) genel parçalanma mekanizması Şekil 2.6.2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6.2.1 Organik Kirleticilerin (R) Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Genel Parçalanma Mekanizması

Fe^{2+} , Fe^{3+} ile aynı bölgede absorplar fakat absorplama katsayısı Fe^{3+} iyonuna göre çok düşüktür (Joseph ve diğ., 2001). $\text{pH} = 2.5 - 5$ 'te dominant foto-aktif monomerik Fe(III)-hidroksi kompleksi $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 'dir. Bu sistemin en önemli avantajı $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ kompleksinin CTC bandının solar UV spektrumu (290 – 400 nm) ile çakışması ve bu yüzden güneş ışığı ile kolayca fotoliz olmasıdır. Bu kompleksin fotolizi sonucu OH^- den Fe(III)'e elektron transferi ile uyarılmış basamaklarda oluşan $\bullet\text{OH}$ radikallerinin quantum verimi diğer türlere göre çok yüksek olduğundan, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ türlerinin etkili bir şekilde $\bullet\text{OH}$ oluşturacak biçimde fotoliz edilebileceği ispatlanmıştır (Faust ve Hoigne, 1990).



Fe^{3+} iyonunun molar absorplama kapasitesi ($\epsilon = 1500 - 3500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\lambda = 254 \text{ nm.}$) H_2O_2 'inkine göre ($\epsilon = 18.6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) çok büyüktür. 2.19 no.'lu reaksiyonun verimi dalga boyuna bağlıdır. Dalga boyu arttıkça $\bullet\text{OH}$ ve Fe^{2+} oluşum quantum verimi düşer. Tablo 2.6.2.1'de farklı dalga boylarında çeşitli Fe^{3+} türleri için Fe^{2+} oluşuma verimleri gösterilmektedir.

Tablo 2.6.2.1 Çeşitli Fe^{3+} Türlerinin Fe^{2+} Oluşturma Quantum (Φ) Verimleri.

Fe(III) Türleri	λ (nm)	$\Phi_{\text{Fe(II)}}$	Referans
$\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})_6^{3+}$	254	0.065	Langford ve Carey, 1975
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	313	0.140	Faust ve Hoigné, 1990
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0.007	Langford ve Carey, 1975
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$	360	0.017	Faust ve Hoigné, 1990

2.6.3 Fenton Proseslerinin Arıtma Verimini Etkileyen Başlıca Faktörler

Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler: atıksuyun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır.

Organik kirleticilerin fotokimyasal proseslerle oksidasyon hızları çeşitli parametrelere göre de değişmektedir. Bunlar; UV reaktörünün karakteristiği (hacmi, ışık kaynağına yakınlık), UV kaynağının türü (düşük veya yüksek basınçlı civa buharı lambası, UV yoğunluğu) ve çözeltinin kompozisyonudur (UV absorplama kapasitesi, bulanıklık) (De Laat ve diğ., 1999, Ruppert ve diğ., 1993, Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996, Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997, Neamtu ve diğ., 2003, Wu ve diğ., 1999, Pignatello, 1992, Sun ve Pignatello, 1993).

2.6.3.1 pH Etkisi

Fe^{2+} ve H_2O_2 'in redoks reaksiyonları asidik koşullarda daha kararlıdır ve $\bullet\text{OH}$ radikalleri en verimli biçimde asidik pH'ta üretilir. Fenton prosesleri, demirin düşük pH ortamında suda daha iyi çözünmesi nedeniyle asidik pH değerlerinde etkilidir ve $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi pH = 2.8-3.0 arasında maksimum katalitik aktiviteye sahiptir (Pignatello, 1992). Çözeltinin pH değerinde meydana gelen ani düşüşler veya yükselişler demirin katalitik aktivitesini düşürür. Yüksek pH'larda Fe^{3+} kararsızdır ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde çöker, H_2O_2 'in oksitleme gücü azaldığından kararsızdır. Düşük pH değerleri Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 ile kompleks oluşturmasını inhibe eder (Pulgarin ve Kiwi, 1996).

2.6.3.2 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık H_2O_2 'in dönüşüm süresinde etkilidir. Reaksiyonda sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi azalır.

2.6.3.3 Başlangıç Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 Konsantrasyonlarının Etkisi

Fenton reaksiyonlarında kullanılan Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 reaktanlarının başlangıç konsantrasyonları çok önemlidir. Aşırı demir dozlarında demir radikal tutucu olarak davranır, ayrıca arıtma sonrasında oluşan çamurun tekrar arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir. H_2O_2 yüksek konsantrasyonlarda iyi bir arıtma sağlar fakat H_2O_2 'in aşırısı radikal tutucu olarak davrandığından arıtma verimini düşürür. Bundan dolayı arıtma proseslerinin başlangıcında optimum konsantrasyonlarının belirlenmesi gerekmektedir. (Pignatello, 1992, Rodríguez ve diğ., 2002). Ayrıca arıtılmış sudaki kalıntı H_2O_2 girişim yaparak KOİ değerinin artmasına neden olmaktadır.

2.6.3.4 Organik ve İnorganik Bileşenlerin Etkisi

Arıtma verimini azaltan organik ve inorganik bileşenler ve ilgili konsantrasyonları Tablo 2.6.3.4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.6.3.4.1 UV/Oksidasyon Arıtma Prosesinin Verimini Etkileyen Faktörler (AOT Handbook, 1996).

Arıtmayı Etkileyen Faktörler	İlgili Konsantrasyonlar (mg/L)
UV Girişimi Yapanlar:	
Nitrat (NO_3^-)	> 10
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Fosfat (PO_4^-)	> % 1
Klorür İyonu (Cl^-)	> % 1
KOİ	> 1000
Ferrrous iyon (Fe^{3+})	> 50
Hidroksil Radikali Tutucular:	
Klorür İyonu (Cl^-)	> 1000
Nitrit (NO_2^-)	> 10
Karbonatlar ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{-2}$)	> 300
Sülfür (SO_3^{-2})	> hedef kirleticiler
Sülfür (S^{-2})	> hedef kirleticiler
Çökelekler:	
Kalsiyum (Ca^+)	> 50
Ferrrous iyon (Fe^{3+})	> 50
Mağnezyum (Mg)	> 1000

2.7 Fenton Proseslerinin Endüstriyel Atıksulara Uygulanması

Aydın (2002) tarafından yapılan çalışmada, yüksek oranda çözünmüş KOİ'ye sahip haşhaş alkaloidleri endüstriyel çıkış atıksuları için arıtma alternatifi olarak biyolojik arıtma ve Fenton oksidasyonunun uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ham atıksu ilk önce havasız biyolojik arıtma reaktörüne verilmiş, bunu takiben çıkış suyu kalan substratın giderimi için havalı ardışık kesikli diğer bir reaktöre beslenmiştir. Biyolojik arıtılabilirlik deneylerinden elde edilen bulgular, alıcı ortama deşarj standartları açısından ilave arıtma gereğini ortaya koymuştur. 600 mg/L FeSO_4 ve 200 mg/L H_2O_2 optimum dozlarında Fenton oksidasyonu ile, çıkış suyundaki KOİ'de % 87, renkte ise % 95 giderim sağlanmıştır.

Külünk (2000) tarafından yapılan çalışmada, tekstil endüstrisinde kullanılan asit boyarmaddelerinden kaynaklanan rengin gideriminde Fenton prosesinin kullanılabilirliği araştırılmıştır. pH = 3'te optimum 500 mg/L FeSO_4 ve 600 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarında % 91 renk giderimi elde edilirken, 800 mg/L FeSO_4 ve 300 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarında % 81 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bulunan sonuçlar, Fenton prosesinin renk ve KOİ gideriminde oldukça etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Arıcı (2000) tarafından yapılan çalışmada, reaktif boyarmaddelerden kaynaklanan rengin giderilmesinde Fenton prosesinin etkinliği araştırılmıştır. Uygun konsantrasyonlarda (FeSO_4 = 175 mg/L, H_2O_2 = 400 mg/L) % 99.6 renk giderimi sağlanmıştır. Karıştırma süresi tayininde yapılan deneyler sonucunda en yüksek giderme verimi t = 20 dak. sonunda elde edilmiştir.

Yang ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada ise, Piridin'in Foto-Fenton oksidasyon prosesiyle arıtılabilirliği araştırılmıştır. 3 saat arıtma süresi sonunda optimum Fe^{2+}_o = 45.6 mg/L (0.81 mM) konsantrasyonunda 550 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunun Piridin'in bozunmasında yeterli olduğu görülmüştür ve TOK değeri 250 mg/L'den 60 mg/L civarına düşmüştür. Fakat piridin'in arıtılması için 1100 mg/L H_2O_2 konsantrasyonunun gerekli olduğu sonucuna varılmıştır.

Basu ve Wei (1998) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, 2,4,6,-Triklorofenol (TCP)'ün Fenton prosesiyle arıtımında, prosese etki eden faktörler incelenmiştir. 15 °C - 35 °C arasında sıcaklık yükseldikçe reaksiyon hızlarının da yavaşça yükseldiği gözlenmiştir. H_2O_2 'in sadece reaksiyon başında eklenmesinden, düzenli

aralıklarla reaksiyona ilavesi ile H_2O_2 'ten daha fazla faydalanabileceği ve kullanılan miktarın bu sayede azaltılabileceği belirlenmiştir. TCP'ün oksidasyonunun optimum pH = 2-3.5 arasında gerçekleştiği görülmüştür. Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 'li sistemlerde katalizör görevi görmesine rağmen, TCP'ün oksidasyonu için her iki reaktanın yüksek konsantrasyonları gerekli olduğundan pratik olarak görülmemiştir.

Oliveros ve diğ. (1997) tarafından yapılan çalışmada toksik aromatik aminler içeren bir atıksuyun Fenton porosesiyle arıtılabilirliği incelenmiştir. pH = 3'te Fe^{2+}/H_2O_2 : 1/10 oranında 3,4 ksilidin'in 1 dak. içinde tamamen yok olduğu ve 40 dak. aydınlatma süresi sonunda % 90 TOK gideriminin sağlandığı görülmüştür. Fe^{2+}/H_2O_2 : 1/100 oranında ise % 82 TOK giderimi 25 dak. içinde elde edilmiştir. Karanlık reaksiyonlarda TOK gideriminde görülen lag fazı, Fe^{3+} iyonunun organiklerle foto-reaktif ürünler oluşturduğundan aydınlık reaksiyonlarda gözlenmemiştir.

Malato ve diğ. (2002), suda çözünebilir özellikteki 4 çeşit pestisidin TiO_2 ile heterojen fotokataliz ve homojen Foto-Fenton prosesleri ile arıtılabilirliğini incelemişlerdir. Bu pestisitlerin arıtılmasında Foto-Fenton prosesinin TiO_2 'e göre daha hızlı ve etkili bir arıtma yöntemi olduğunu bulmuşlardır. Foto-Fenton prosesinin yüksek toksik ve kalsitrant bileşiklerin biyolojik arıtmaya verilmeden önce ön arıtımı için etkili bir yöntem olduğunu kanıtlamışlardır.

Neamtı ve diğ. (2003), Foto-Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinin reaktif azo boyalar, Reaktif Sarı 84 (RY84) ve Reaktif Kırmızı 120 (RR120), üzerindeki arıtma verimlerini incelemişlerdir. Oksidasyon süresi, pH, H_2O_2 dozu, reaksiyon süresi, ışık ve Fe^{2+} iyonlarının arıtma verimlerine etkilerini araştırmışlardır. RY84 için optimum pH = 3 ve RR120 için optimum pH = 2 iken, her iki boya için pH = 3'te optimum Fe^{2+}/H_2O_2 = 1 : 20 oranında 15 dak. sonunda % 98'in üzerinde arıtma verimi elde edilmiştir. UV ve solar ışıktaki gerçekleştirilen deneylerde iyi sonuçlar elde edilirken, iki ışık kaynağının arıtma verimlerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Tipik yaz günlerinde, solar ışıktaki fotokatalitik oksidatif parçalanma prosesi, karanlık deneylere göre 4 kat daha hızlı gerçekleşmiştir. Buna göre RY84 için en uygun arıtma koşullarında 15 dak arıtma sonunda elde edilen renk giderimi, proseslerin azalan verim sırasına göre : solar/ $Fe(II)/H_2O_2$ > UV/ $Fe(II)/H_2O_2$ > UV/ $Cu(II)/Fe(III)/H_2O_2$ > UV/ $Fe(III)$ oksalat/ H_2O_2 > UV/ $Fe(III)/H_2O_2$ > karanlık/ $Fe(II)/H_2O_2$ > solar/ $Fe(III)$ oksalat/ H_2O_2 > UV/ H_2O_2 > UV/ $Fe(II)$ = UV, aynı reaksiyon koşullarında

RR120 için: solar/Fe(II)/H₂O₂ > UV/Fe(II)/H₂O₂ > UV/Fe(III)/H₂O₂ = UV/Cu(II)/Fe(III)/H₂O₂ > UV/Fe(III)oksalat/H₂O₂ = UV/H₂O₂ > UV olarak elde edilmiştir. Toksisite sonuçlarına göre, Foto-Fenton prosesinin detoksifikasyon için uygun bir yöntem olduğu ifade edilmiştir.

Pérez ve diğ. (2002), kağıt endüstrisi atıksularının Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile arıtılabilirliğini incelemiştir. Fe²⁺ için 0-800 mg/L, H₂O₂ için 0-10 000 mg/L arasında farklı konsantrasyonların arıtma verimi üzerindeki etkilerinin gözlemlendiği proseslerde, 800 mg/L başlangıç Fe²⁺ konsantrasyonunda ilk dakikalarda hızlı bir giderim elde edilirken, 60 dak.'nın sonunda 400 mg/L başlangıç Fe²⁺ konsantrasyonuyla yaklaşık olarak aynı değerde TOK giderimi gözlenmiştir. Artan H₂O₂ dozları arıtma verimini olumlu yönde etkilemiştir. Optimum pH'ın 3 olarak gözlemlendiği deneylerde farklı ışık kaynaklarının ve sıcaklığın TOK giderimi üzerine ortak etkileri araştırıldığında; UV-A ışık kaynağı kullanılan deneylerde sıcaklık 25 °C'den 40 °C'ye çıkarıldığında, daha iyi arıtma verimleri daha kısa bir sürede elde edilmiştir. 40 °C'de Xe lambasının kullanıldığı deneylerde aynı arıtma verimleri gözlenmiştir. Aynı ışık kaynağı kullanılarak (Xe lambası) farklı sıcaklıklarda (25, 40 70 °C) yapılan aydınlık ve karanlık deneylerde sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldığında % 70'in üzerinde TOK giderimi sağlanmıştır.

Kavitha ve Palanivelu (2004) tarafından, farklı Fenton proseslerinin (Fenton, solar-Fenton ve UV-Fenton) Fenol'ü parçalayabilme kapasiteleri araştırılmıştır. Fenton prosesinde optimum pH'ta (3.2 ± 0.2) ve optimum Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarında (0.8 mM ve 30 mM) maksimum parçalanma % 82 oranında sağlanırken, Fe²⁺ konsantrasyonunun optimum 0.4 mM olduğu solar-Fenton ve UV-Fenton proseslerinde 120 dak.'da mineralizasyonun tamamlandığı görülmüştür.

Lopez ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, kent sızıntı sularının biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması için Fenton reaktanından faydalanılmıştır. En iyi reaksiyon şartlarında (Fe²⁺ = 275 mg/L, H₂O₂ = 3300 mg/L, başlangıç pH değeri = 3 ve reaksiyon süresi = 2 sa.) hedeflenen biyolojik arıtılabilirlik oranı (BOİ₅/KOİ ≥ 5) sağlanmıştır.

Xu ve diğ. (2004) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da, sıvı çözeltilerdeki Metil Tersiyer-butil Eter (MTBE)'in Fenton reaktanı ile oksidatif

bozunması incelenmiştir. Optimum reaksiyon koşullarında (15 mM H₂O₂, 2 mM Fe²⁺, pH = 2.8 ve oda sıcaklığında) MTBE'in % 99'u 120 dak. içinde giderilmiştir.

2.8 İOP'nin İlaç Endüstrisi Atıksularına Uygulanması

Balcıoğlu ve Ötker (2002), formülasyon atıksularında tipik konsantrasyonlarda bulunan Sefalosporin, Penisilin ve Kinolon grubu antibiyotik içeren, sentetik olarak hazırlanmış üç farklı atıksu numunelerinin biyolojik arıtılabilirliğini arttırmak amacı ile bu atıksuların ozonlama ile kimyasal ön arıtılabilirliklerini incelemişlerdir. Kimyasal ön arıtma ile formülasyon atıksularının içerdiği aktif maddelerin verimli şekilde arıtılabilmeleri için pH= 7'de ozonlama prosesinin etkin bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir. KOİ₀ = 450 mg/L ve pH = 7 için biyolojik arıtılabilirlik oranı (BO₅/KOİ) Sefalosporin için 0'dan 0.07'ye, Penisilin için 0'dan 0.28'e ve Kinolon için 0.02'den 0.31'e yükseltilerek biyolojik arıtılabilirlik kısmen arttırılmıştır. 2960 mg/(L . sa.) ozon dozunda Sefalosporin, Kinolon ve Penisilin için sırası ile % 79, 81 ve % 68 KOİ giderimi elde edilmiştir. pH=7'den 12'ye çıkarıldığında Sefalosporin ve Penisilin için KOİ giderim verimleri sırası ile % 83 ve 70'den % 89 ve 85' yükselmiştir.

Özilkiz (2002) tarafından yapılan tez çalışmasında, sentetik olarak hazırlanan Amoksilin Trihidrat ve Potasyum Klavulanat karışımı penisilin formülasyon atıksuyunun H₂O₂/UV-C ve Fe²⁺/H₂O₂/UV-C prosesleriyle arıtılabilirliği incelenmiştir. H₂O₂/UV-C prosesinde KOİ₀ = 300 mg/L için tek başına uygulanan UV-C ile % 6 KOİ giderimi elde edilmiştir. Proses verimine pH'ın etkisi araştırılmıştır ve pH= 3.5'ta % 77 KOİ giderimi ve pH=5.5'ta % 78 KOİ giderimi elde edildiğinden pH'ın proses verimini etkilemediği görülmüştür. Seçilen optimum H₂O₂ konsantrasyonunda (18.75 mM) 180 dak. arıtma sonunda BOİ₅/KOİ oranı 0.01'den 0.41'e yükselmiştir. Optimum H₂O₂/Fe²⁺ = 10:1 (9.4 mM H₂O₂ : 0.98 mM Fe²⁺) molar oranında 180 dak. sonunda BOİ₅/KOİ oranının 0.01'den 0.58'e yükseldiği görülmüştür. Bu sistem gerek verimlilik gerekse de maliyet açısından sentetik penisilin formülasyon atıksuyunun arıtılmasında en etkili yöntem olarak seçilmiştir.

Zwiener ve Frimmel (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, yüzeysel sularda; evsel atıksulardan, tarım alanlarından, insan ve hayvanların metabolik artıklarından kaynaklanan ilaç kirleticileri tespit edilmiştir. Bu çalışmada sularda en fazla bulunan

İbuprofen, Diklofenak (ağrı kesici) ve Klofibrik Asit (lipit düşürücü) gibi maddelerin oksidasyona duyarlılığı incelenmiştir. Deneylerde oksidasyon mekanizması olarak O_3 ve O_3/H_2O_2 prosesleri kullanılmıştır. $O_3/H_2O_2 = 1\text{mg/L} / 0.4\text{ mg/L}$ oranında uygulanması sonucu Klofibrik Asit ve İbuprofen konsantrasyonlarında, yaklaşık olarak % 50 giderim sağlandığı, Diklofenak'ın ise tamamen ayrıştığı görülmüştür. $O_3/H_2O_2 = 3.7\text{mg/L} / 1.4\text{ mg/L}$ oranında uygulanması sonucu Klofibrik asit ve İbuprofen konsantrasyonlarında, % 90 giderim sağlanmıştır. $O_3/H_2O_2 = 5\text{mg/L} / 1.8\text{ mg/L}$ oranında uygulanması sonucunda ise sudaki konsantrasyonlar başlangıç değerlerine göre Klofibrik asit için % 2.1, İbuprofen için % 0.6 ve Diklofenak için ise % 0.6'nın altına düştüğü görülmüştür.

Vogna ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada yaygın olarak kullanılan Diklofenak'ın ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı incelenmiştir. Reaksiyonlar sonunda Diklofenak'ın O_3 ve H_2O_2/UV prosesleri ile tamamen giderildiğini gözlenmiştir. 90 dak.'lık reaksiyon süresi sonunda ozonlama ile % 32, H_2O_2/UV prosesleri ile % 39 mineralizasyon sağlanmıştır.

Ternes ve diğ.'nin (2002) yaptığı çalışmada, ozonlama prosesinin polar bileşiklerin eliminasyonunda oldukça etkili olduğu görülmüştür. 5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 90'ın üzerinde Karbamazepin ve Diklorofenak giderimi sağlanırken, 1.5 mg/L ozon konsantrasyonunda % 50 bezafibrat giderimi sağlanmıştır. 3 mg/L ozon konsantrasyonunda Klofibrik Asit'in hala stabil olduğu görülürken, Klofibrik Asit hariç, ozonlama prosesinden sonra uygulanan granüler aktif karbon filtrasyonu ile seçilen ilaçların etkili bir şekilde sudan arıtımı sağlanmıştır.

Martínez ve diğ. (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada, başlangıç KOİ 362.000 mg/L olan ilaç endüstrisi atıksularının Fenton prosesiyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Optimum H_2O_2 ve Fe^{2+} konsantrasyonlarında (3 M ve 0.3 M) % 56 KOİ giderimi sağlanmıştır. Sıcaklığın arıtma verimi üzerinde az bir pozitif etki yarattığı gözlenen proseste, KOİ gideriminin % 90'ının ilk 10 dak. içinde gerçekleştiği saptanmıştır.

Konvansiyonel arıtma sistemleri birçok endüstriyel toksik kirleticinin (örnek olarak solventler, ağır metaller, halojenli alifatikler ve aromatikler, fenoller, kompleks poliaromatik bileşikler vb.) gideriminde başarısız kalmaktadır (Chen ve diğ., 1996,

Chen ve diğ., 1997, Chen ve diğ., 1999). Bu şartlarda kimyasal ileri oksidasyon proseslerinin biyolojik oksidasyon yöntemleriyle ardışık arıtımı gündeme gelmektedir (Arslan ve Akme Mehmet Balcıoğlu, 2001). Entegre arıtma sistemlerinin, tek bir prosese dayalı bir arıtma teknolojisine göre daha etkili ve ekonomik oldukları ortaya çıkmıştır. Kimyasal oksidasyon proselerinin, biyokimyasal oksidasyon prosesleri ile entegrasyonu ve entegre arıtma sistemlerinin performanslarının modellenmesi ile ilgili geniş bir literatür taraması ilk kez Scott ve Ollis (1995 ve 1996) ile Ledakowicz (1998), Ledakowicz ve Gonera (1999) tarafından derlenmiştir. Entegre arıtma sistemleri özellikle refrakter, biyolojik olarak zor ayrışabilen ve/veya biyolojik arıtma sistemlerini inhibe eden endüstriyel kirleticiler içeren atıksulara başarıyla uygulanabilmektedir.

Samuk (2002) tarafından, antibiyotik formülasyon atıksularının biyolojik olarak arıtılabilirliğinin artırılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. 0.009-0.016 g KOİ/g. UAKM.gün⁻¹ ve 0.6 g.KOİ/g.UAKM.gün⁻¹ organik yüklemeler yapılan lak tablet ve likit atıksularında sırasıyla % 40-65 ve % 87 KOİ giderimi elde edilmiştir. Fe²⁺ : H₂O₂, 0.33 mol : mol oranında pH = 3 - 4 arasında yürütülen 1 saatlik Fenton deneyleri sonucunda oldukça iyi bir KOİ giderimi sağlandığından, Fenton reaktifi ile oksidasyon prosesinin biyolojik arıtılabilirliği arttırmak için değil, tek başına bir arıtma alternatifi olarak düşünülebileceği gösterilmiştir.

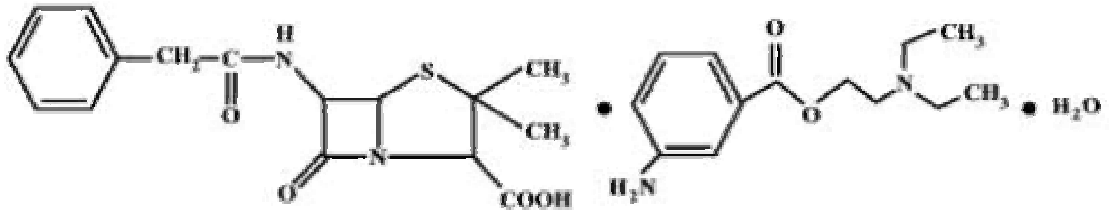
3. MATERYAL ve ANALİTİK YÖNTEMLER

3.1 Materyal

3.1.1 Penisilin Prokain G (PPG)

Penisilin G yada benzilpenisilin, *Penicillium chrysogenum*'dan üretilen doğal bir penisilindir. Penisilin G asidik yapıya olan hassasiyeti nedeniyle gastrik ortam ve bakteriyel aktiviteden etkilenir. Penisilin G duyarlı organizmalara karşı oldukça etkilidir ve doku penetrasyonunu mükemmel bir şekilde gerçekleştirir. Penisilinin emilimi ve aktivitesi kimyasal formülüyle doğrudan ilişkilidir. Penisilin G, çok sayıda farklı inorganik iyon (sodyum, potasyum ve kalsiyum gibi) ve organik katyona (Prokain ve Benzatin gibi) bağlanabilir. Farklı çözünürlükteki tuzlar yapının aktivitesini etkiler (Botsoglou ve Fletouris, 2001). Potasyum veya sodyum tuzu formundaki sıvı kristalize Penisilin G, hızlı bir etki gösterir ve uygulandığından itibaren 30 dak. içinde plazmadaki maksimum konsantrasyonuna ulaşır (Miller, 2002). Prokain tuzunun çözünürlüğü düşüktür, penisilinin yavaş salınımı prokaine bağlanmış formunun 24 saat süresince aktif olmasını sağlar.

Bu deneysel çalışmada penisilin formülasyonu olarak ilaç endüstrisinden kaynaklanan ve antibiyotik formülasyon atıksularında bulunabilecek inert ve toksik kimyasallardan yaygın olarak kullanılan gram pozitif bakteri inhibitörü Penisilin Prokain G (PPG) kullanılmıştır. Şekil 3.1.1.1'de PPG'nin moleküler yapısı gösterilmiş, Tablo 3.1.1.1'de karakterisitik özellikleri özetlenmiştir.



Şekil 3.1.1.1 Penisilin Prokain G 'nin Moleküler Yapısı (Monohidrat)
(<http://www.fersinsa.com/>).

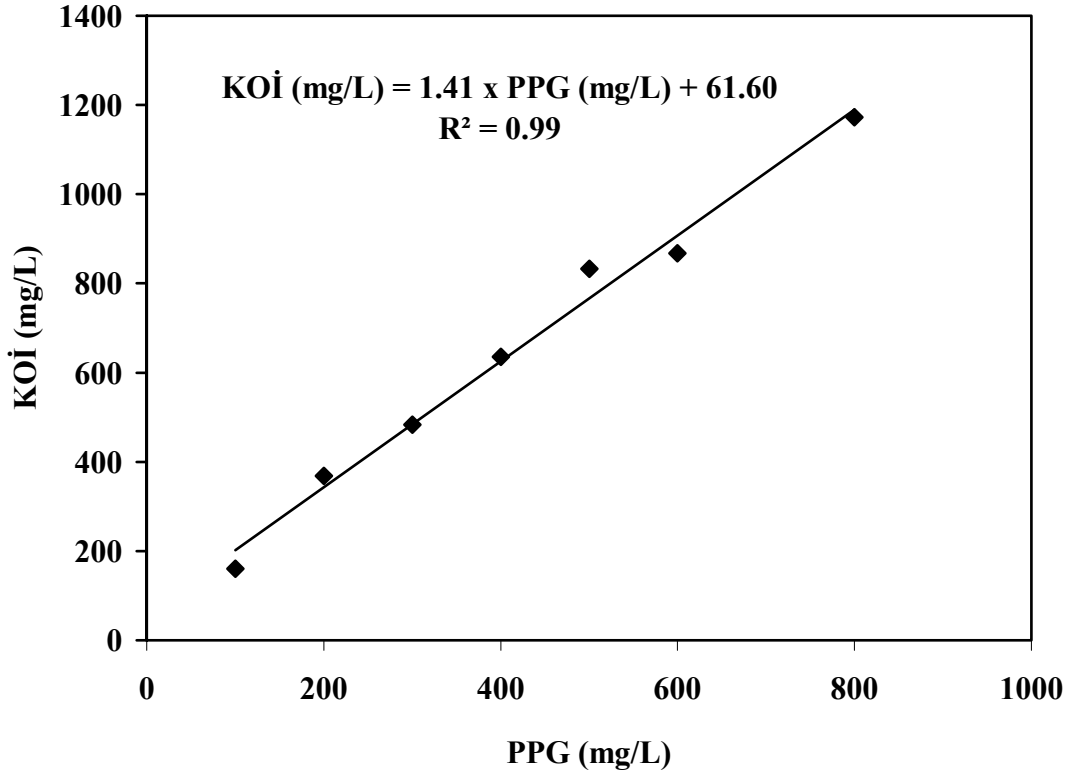
Tablo 3.1.1.1 PPG'nin Karakteristik Özellikleri (Botsoglou ve Fletouris, 2001, Donowitz ve Mandell,1988, <http://www.healthdigest.org/drugs/penicillingpotassiumforinjection.html>).

Kaynak	<i>Penicillium</i> kültürü
Kimyasal Grup	β -laktam
Moleküler Formül	Penisilin G Potasyum : $C_{16}H_{17}KN_2O_4S$ Prokain : $C_{13}H_{20}N_2O_2$
Moleküler Ağırlık	Penisilin G Potasyum : 372 g/mol; Prokain : 236 g/mol
UV_{maksimum} (nm)*	257, 263 ve 277
pK_a	2.7
Hedef Bakteri Grubu	PPG, pek çok aerobik ve anaerobik gram (+) bakterilere karşı etkilidir. β -laktam yapıyı bozan penisilinaz enzimine karşı oldukça hassastır ve bu enzimi üreten gram (-) bakteriler üzerindeki aktivitesi oldukça sınırlıdır. <i>Straptococci</i> gruplarından A, C, G, H, L ve M Penisilin G'ye karşı hassastır. Yüksek serum miktarlarında D grubuna karşı da etkilidir.
Etki Şekli	PPG, bakterinin hücre zarına nüfuz ederek hücre zarı sentezinde görev alan proteinlerin aktivitesini inhibe eder. Hücre zarına bağlanan PPG, peptidoglikanların üretimine engel olur

*PPG'nin maksimum karakteristik UV absorbans bantlarının bulunduğu dalga boyları.

3.1.2 Sentetik Penisilin Formülasyon Atıksuyunun Hazırlanması

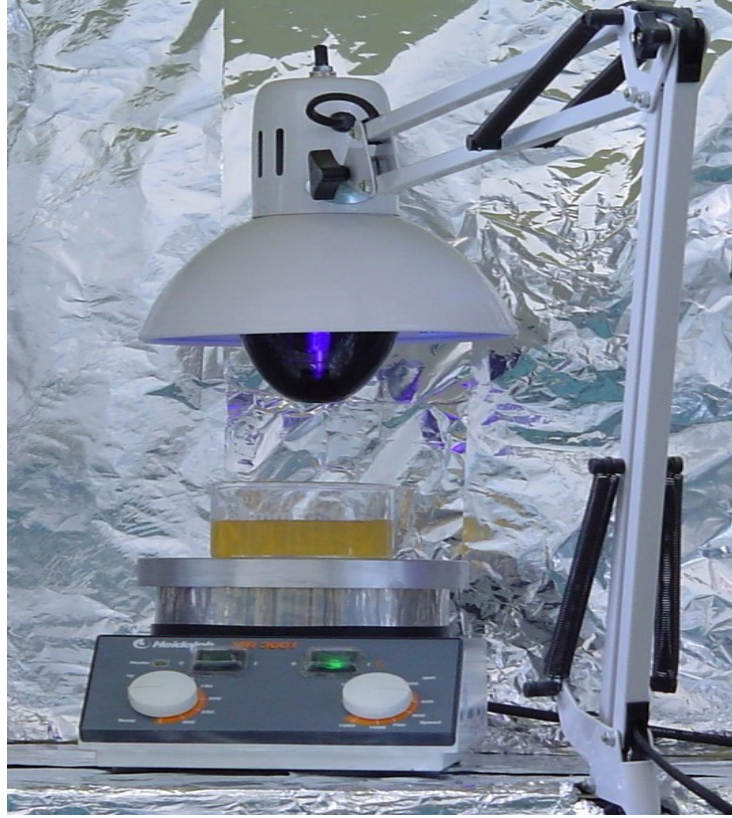
Sentetik atıksu, $KOI_o = 600$ mg/L'yi sağlayacak miktarda PPG'nin 1 L suda çözülmesi ile elde edilmiştir. Teorik KOI 'si 709 mg/L olarak hesaplanan sentetik PPG formülasyon atıksuyunun başlangıç KOI değeri, deneysel çalışmanın ilk adımı olarak hazırlanan PPG (mg/L) - KOI (mg/L) kalibrasyon eğrisi kullanılarak ayarlanmıştır. Kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.1.2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1.2.1 Farklı PPG (mg/L) Konsantrasyonlarına Karşı KOİ (mg/L) Değerleri için Çizilen Kalibrasyon Eğrisi.

3.1.3 Foto-reaktör ve Işık Kaynağı

Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri deneyleri 80 ml kapasiteli borosilikat cam beher içinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon solüsyonu 365 nm.'de maksimum ışık emisyonuna sahip, 300-370 nm. dalga boyları arasında UV-A ışığı yayabilen 125 W'lık siyah ışık lamba (Black Light Bulb; BLB) ile direk olarak aydınlatılmıştır. BLB lambasının ışık akısı aktinometrik yöntem ile aynı ışık kaynağı ve deney düzeneği ile gerçekleştirilen farklı bir çalışmada $I_0 = 2.6 \times 10^{-5}$ Einstein dak.^{-1} olarak bulunmuştur (Smith ve Fitzgerald, 1971). Bütün deneylerde reaksiyon çözeltisinin etkili bir şekilde karışması ve havalandırılması amacıyla, çözelti karıştırma hızı 400 rpm olacak şekilde bir manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Fenton ve Fenton-benzeri (karanlık deneyler) deneyleri de UV-A ışık kaynağını kullanmadan aynı reaktörde ve aynı beherde gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1.3.1'de deneysel çalışmaların gerçekleştirildiği foto-reaktör ve cam beher gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.1.3.1 Foto-reaktör ve Işık Kaynağı (a), Borosilikat Cam Beher (b).

3.1.4 Kullanılan Kimyasallar

Fenton deneylerinde; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.25 M), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.4 M), H_2O_2 (11.42 M), H_2SO_4 ve NaOH (6 N)'in stok çözeltileri kullanılmıştır.

3.2 Analitik Yöntemler

Bütün deneysel analizler için numuneler, reaksiyon ortamından düzenli aralıklarla çekilmiştir ($t = 0 - 30$ dak.).

3.2.1 BOİ₅ Ölçümleri

BOİ₅ ölçümleri Standart Metotlar'a göre yapılmıştır (APHA-AWWA-WPCF, 1998). Çözünmüş oksijen ölçümlerinde Winkler Metodu kullanılmıştır. BOİ₅ deneyleri için aşı kaynağı olarak, gerekli bütün tampon ve nütrientleri içeren, sıvı glikoz ve pepton karışımına aklime olmuş aktif çamur kullanılmıştır.

3.2.2 KOİ Ölçümleri

KOİ ölçümleri açık riflaks ISO 6060 yöntemi esas alınarak yapılmıştır (1986). Kalıntı demir ve H₂O₂; analitik prosedüre, özellikle KOİ ölçümlerine pozitif yöndeki girişimlerinin engellenmesi amacıyla deneylerden önce arıtılmışlardır. Fe³⁺, reaksiyon solüsyonunun pH'ı ≥ 9.5 ayarlanarak çöktürülmüş ve 0.45 μm 'luk filtreden süzülerek çözelti ortamından uzaklaştırılmıştır. Reaksiyona girmeden kalan H₂O₂, numuneye *Micrococcus lysodeikticus*'dan elde edilen seyreltilmiş enzim katalizör solüsyonunun (Fluka Chemie; 174380 AÜ/ml; T = 20 °C, pH = 7 ve t = 1 dak.'da 1 aktivite ünitesi (AÜ) 1 μmol H₂O₂'i bozar) uygun miktarı katılarak bozulmuştur.

3.2.3 Toplam Organik Karbon (TOK) Ölçümleri

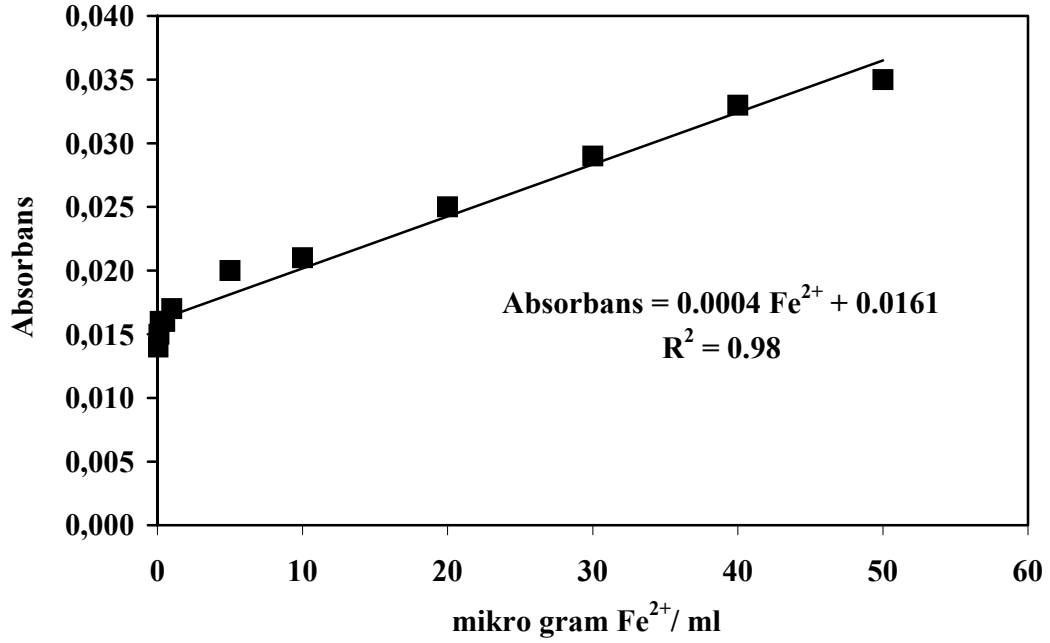
TOK ölçümleri kalibre edilmiş Shimadzu TC-1000 marka organik karbon analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.2.4 Fe²⁺ Ölçümleri

Foto-Fenton-benzeri deneyleri esnasında deiyonize suda ve PPG çözeltisinde Fe²⁺ oluşumu, standart metotlarda yer alan fenantrolin yöntemine göre ölçülmüştür (APHA-AWWA-WPCF, 1998).

Spektrofotometrik ölçümlerde deiyonize su ile sıfır absorbans ayarı yapıldıktan sonra, farklı seyreltmelerdeki standart demir çözeltilerinin absorbansları okunmuştur. Okunan her bir standart çözeltinin absorbansı y eksenine ve bu değere karşılık gelen Fe²⁺ miktarı da x eksenine yerleştirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Test edilen

numunelerdeki Fe^{2+} miktarı Şekil 3.2.4.1'deki kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.2.4.1 Fe^{2+} Oluşumu Kalibrasyon Eğrisi.

3.2.5 Fenton Deneyleri

Deneyler efektif hacmi 1 litre olan behere 80 ml hacminde numuneler konularak gerçekleştirilmiştir.

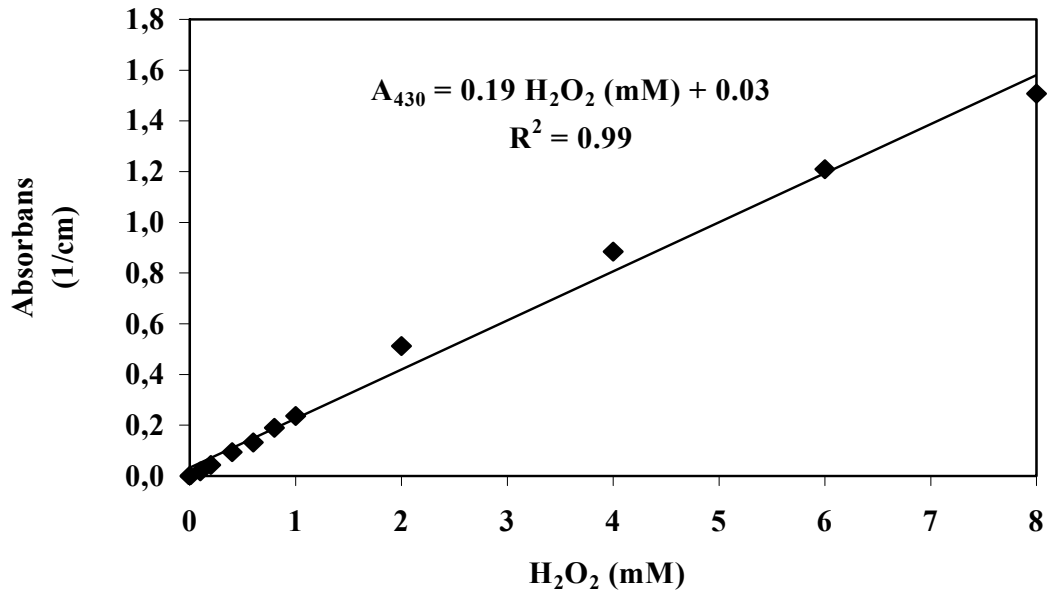
Fenton prosesi prosedürüne göre: Numune oda sıcaklığına getirildikten sonra ($\sim 25^\circ\text{C}$) pH'ı, Fenton prosesi için optimum pH olan 3'e ayarlanmıştır. Sıcaklığı ve pH'ı ayarlanan numuneye değişik konsantrasyonlarda ilk aşamada demir tuzları, ikinci aşamada H_2O_2 ilave edilerek reaksiyon süresi boyunca numune 400 rpm hızda karıştırılmıştır. Reaksiyon süresi sonunda beherden 20 ml numune alınarak, çözeltide kalan H_2O_2 'yi bozmak ve dolayısıyla devam eden reaksiyonu durdurmak amacıyla numuneye katalaz eklenmiştir. Demirin hidroksit formunda çöktürülmesi amacıyla $\text{pH} \geq 9.5$ 'a ayarlanmış ve 1 saat beklendikten sonra üst fazdan alınan numune $45\ \mu$ 'luk filtre kağıdından süzülerek BOI_5 ve KOI deneyleri yapılmıştır.

3.2.6 H₂O₂ Analizi

Kalıntı (reaksiyona girmeyen) H₂O₂, molibdatın katalizlediği iyodometrik spektrometri yöntemine göre tayin edilmiştir (Klassen ve diğ., 1994).

Deney prosedürüne göre: Fenton uygulanmış numune, içinde maksimum 50 mg/L H₂O₂ olacak şekilde seyreltilmiştir. 10 ml hacmindeki şişenin içine 2.5 ml Solüsyon A çözeltisi, 2.5 ml Solüsyon B çözeltisi konularak karıştırılmış ve üzerine seyreltilmiş numuneden 1.0 ml ilave edilmiştir. Karışımın hacmi deiyonize su ile 10 ml'ye tamamlandıktan sonra 430 nm dalga boyundaki absorbands değeri okunmuştur. Absorbans değeri >1.0 ölçüldüğünde numune hacmi seyreltilerek tekrar absorbands değeri okunmuştur. Şahit için her bir solüsyondan 2.5 ml alınıp balon jojeye konmuştur ve deiyonize su ile hacmi 10 ml'ye tamamlanan çözeltinin 430 nm'deki absorbands değeri okunmuştur.

Kalıntı H₂O₂ değeri, kalibrasyon eğrisinde yerine konularak hesaplanmıştır. Kalibrasyon eğrisi, içerisinde 2.5 ml Solüsyon A ve 2.5 ml Solüsyon B içeren karışıma belli seyreltmelerde H₂O₂ ilave edilip absorbands değerinin okunmasından sonra, x ekseninde molar cinsinden H₂O₂ konsantrasyonlarına karşılık y ekseninde okunan absorbands değerlerine karşı çizilmiştir (Şekil 3.2.6.1).



Şekil 3.2.6.1 H₂O₂ (mM) Miktarı - $\lambda = 430$ nm Dalga Boyunda Ölçülen Absorbansa (1/cm) Karşılık Çizilen Kalibrasyon Eğrisi.

3.2.7 Akut Toksisite Ölçümleri

Ham ve ön arıtılmış su örneklerinin akut toksisitesi, su piresi *Daphnia magna* ile Standart Metotlar'a göre test edilmiştir (APHA-AWWA-WPCF, 1998). Bu metoda göre % 50 oranında seyreltilen numune, efektif hacmi 50 mL olan numune test kaplarında, 5 adet 24 saatlik yeni doğmuş *Daphnia magna* ile 24 saat sabit sıcaklıkta ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) minimum 6 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyonu sağlayacak şekilde temas ettirilmiştir. Test organizmaları 16 saat ışıktaki (1000 lux ile) ve 8 saat karanlık döngüsünde yetiştirilmiştir. Düzenli olarak *Selenastrum capricornutum* (300.000 hücre/ml) ve *Schizosaccharomyces cerevisiae* (200.000 hücre/mL) ile beslenmiştir. Akut toksisite testleri dört kez tekrarlanmış, şahit deneyi de aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar 24 sa. sonundaki % ölüm veya 5 adet *Daphnia magna*'dan hareketsiz olanların sayısı şeklinde ifade edilmiştir. % 50 ölüme yol açan veya yavru test organizmalarının hareketsiz kalmalarına sebep olan atıksu örneğinin % etkili seyreltmesi olarak tanımlanan EC_{50} değeri, farklı seyreltme oranlarındaki atıksu numuneleri için % seyreltmeye karşı % ölüm için çizilen grafiklerin interpolasyonundan hesaplanmıştır.

3.2.8 Respirometrik İnhibisyon Ölçümleri

Respirometrik inhibisyon deneylerinin yürütülmesinde ISO-8192 (1986) standardı esas alınmıştır. Analizlerde, deney şartlarında mikroorganizmaların gelişimini engelleyebilecek maddeler bulundurmeyen damıtık veya iyonları giderilmiş su kullanılmıştır. Deneysel işlemler $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta, toz ve toksik buhar bulunmayan ortam atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan biyokütle miktarı, şahit kontrolündeki çözülmüş oksijen doygunluk konsantrasyonunu 9 mg/L'den 1 mg/L'ye düşürecek seviyede seçilmiştir. Biyokütle prosedürde verilmiş olan yapay ortam çözeltisi seyreltilerek beslenmiştir. Deneyde kullanılan yapay ortam çözeltisine ait bileşim Tablo 3.2.8.1'de sunulmuştur. Çözülmüş oksijen ölçümleri; ham veya Fenton prosesleri ile ön arıtılmış numuneler, eşit hacimde biyokütle ve yapay ortam çözeltisi içeren ancak deney maddesi içermeyen şahit kontrolü için kurulan paralel reaktörlerde, WTW Oxi Digi 2000 model oksijenmetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ham ve arıtılmış örnekler en az 4 farklı oranda yapay ortam çözeltisi ile seyreltilmiştir. Ortalama $F/M \cong 0.1\text{ mg.KOİ/mg.UAKM.gün}^{-1}$ değerine ayarlanan örneklerde (KOİ değerine göre örneklerde $UAKM = 2400\text{ mg/L}$ veya

3600 mg/L olacak şekilde) zamana karşı oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülmüştür ve elde edilen değerler kullanılarak oksijen tüketim hızları (OTH; $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sa}^{-1}$) bulunmuştur.

Tablo 3.2.8.1 Yapay Ortam Çözeltisi (100 kat derişik OECD yapay lağım suyu) (ISO-8192, 1999).

Bileşen	Miktar
Pepton	16 g
Et ekstraktı	11 g
Üre	3.0 g
Sodyum klorür (NaCl)	0.7 g
Kalsiyum klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.4 g
Magnezyum sülfat heptahidrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.2 g
Dipotasyum hidrojen fosfat (K_2HPO_4)	2.8 g
Saf Su	1000 mL

Her bir derişimdeki oksijen tüketimini engelleme yüzdesi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır :

$$(\%) \dot{I}_{\text{OTH}} = [(\text{OTH}_K - \text{OTH}_N) / \text{OTH}_K] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

$\dot{I}_{\text{OTH}}$: Oksijen tüketimini engelleme yüzdesi (%),

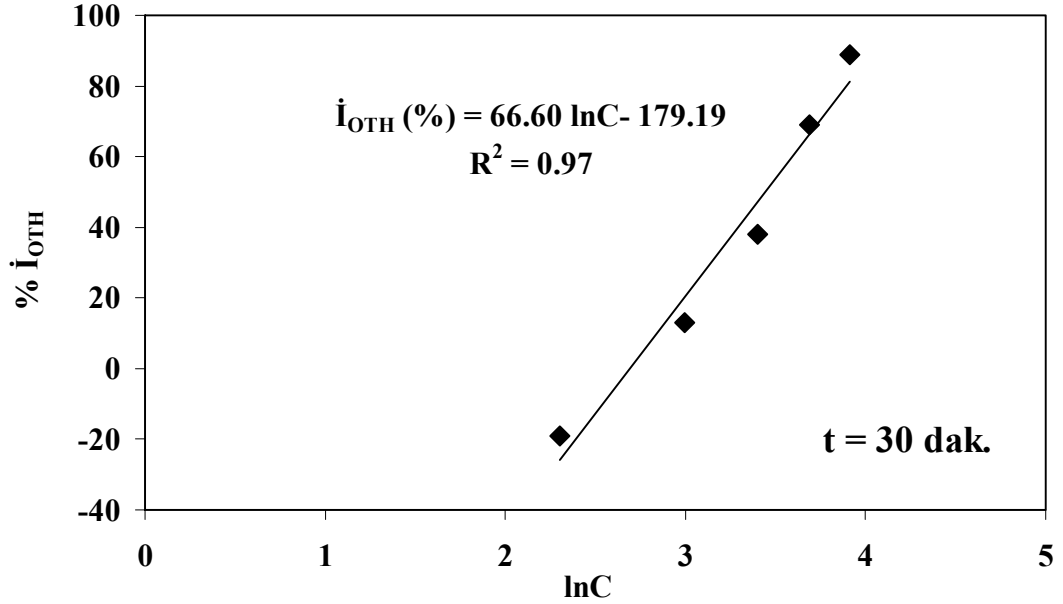
OTH_N : Deney karışımının oksijen tüketim hızı ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sa}^{-1}$),

OTH_K : Kontrol deneyinde ölçülen oksijen tüketim hızı ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sa}^{-1}$)

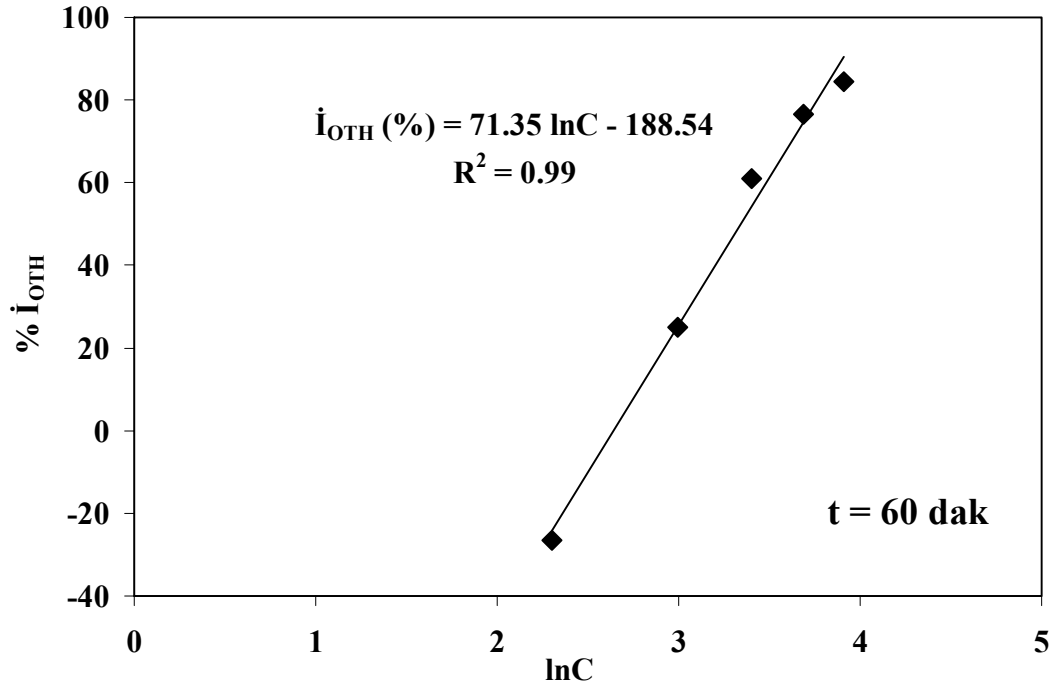
olarak ifade edilir. Farklı seyrelme oranlarında elde edilen oksijen tüketim hızlarını % 20 ve % 50 oranında inhibe eden KOİ değerleri ($\text{EC}_{20,50}$; mg/L) $\ln\text{KOİ}$ değerlerine karşılık elde edilen $\dot{I}_{\text{OTH}}$ (%) değerleri karşı çizilen grafiğin interpolasyonundan hesaplanmıştır.

Biyokütleyle ait duyarlılık; referans madde olarak seçilen 3,5-diklorofenol ile kontrol edilmiştir. 3,5-diklorofenol referans maddesinin EC_{50} değerinin 5 mg/L - 30 mg/L arasında olduğu bilinmektedir. Buna göre toplam hacmi 250 ml olacak şekilde yapay ortam çözeltisi ile seyreltilen ve içerisinde farklı seyreltilerde (0, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L) 3,5-diklorofenol bulunan çözeltilere 3600 mg/L aktif çamur ilave edilerek,

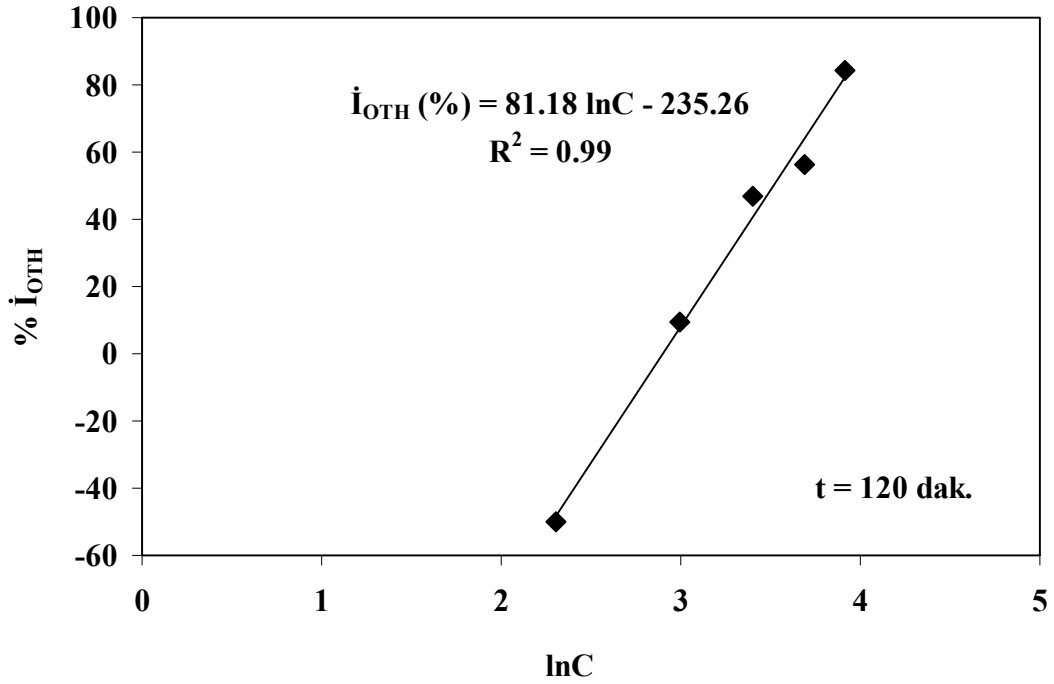
t = 30., 60. ve 120. dak.'lardaki aktif çamur solunum hızında % 50 inhibisyona yol açan konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır. t = 30, 60 ve 120 dak. için farklı konsantrasyon değerlerine karşılık elde edilen % inhibisyon değerleri Şekil 3.2.8.1, Şekil 3.2.8.2 ve Şekil 3.2.8.3'de gösterilmiş ve Tablo 3.2.8.2'de de özetlenmiştir.



Şekil 3.2.8.1 t = 30 dak. Havalandırma için Elde Edilen lnC - % İOTH Grafiği (UAKM = 3600 mg/L).



Şekil 3.2.8.2 t = 60 dak. Havalandırma için Elde Edilen lnC - % İOTH Grafiği (UAKM = 3600 mg/L).



Şekil 3.2.8.3 t = 120 dak. Havalandırma için Elde Edilen lnC - % İOTH Grafiği (UAKM = 3600 mg/L).

Tablo 3.2.8.2 3,5-Diklorofenol Referans Maddesi için Farklı Havalandırma Sürelerinde Elde Edilen EC₅₀ Konsantrasyon Değerleri.

Havalandırma Süresi (dak.)	EC ₅₀ (mg/L)
30	31
60	28
120	34

30., 60. ve 120. dak.'lar sonunda elde edilen EC₅₀ değerlerinin ortalaması 31 mg/L'dir ve böylelikle 3,5-diklorofenol için saptanmış EC₅₀ değer aralığına (5 – 30 mg/L) çok yakın bir değerdir. Referans madde için t = 30, 60 ve 120 dak. reaksiyon süreleri için hesaplanan EC₅₀ değerleri yaklaşık olarak aynı olduğundan, PPG formülasyon atıksuları ile yapılan aktif çamur inhibisyon deneyleri için 30 dak.'lık havalandırma süresinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

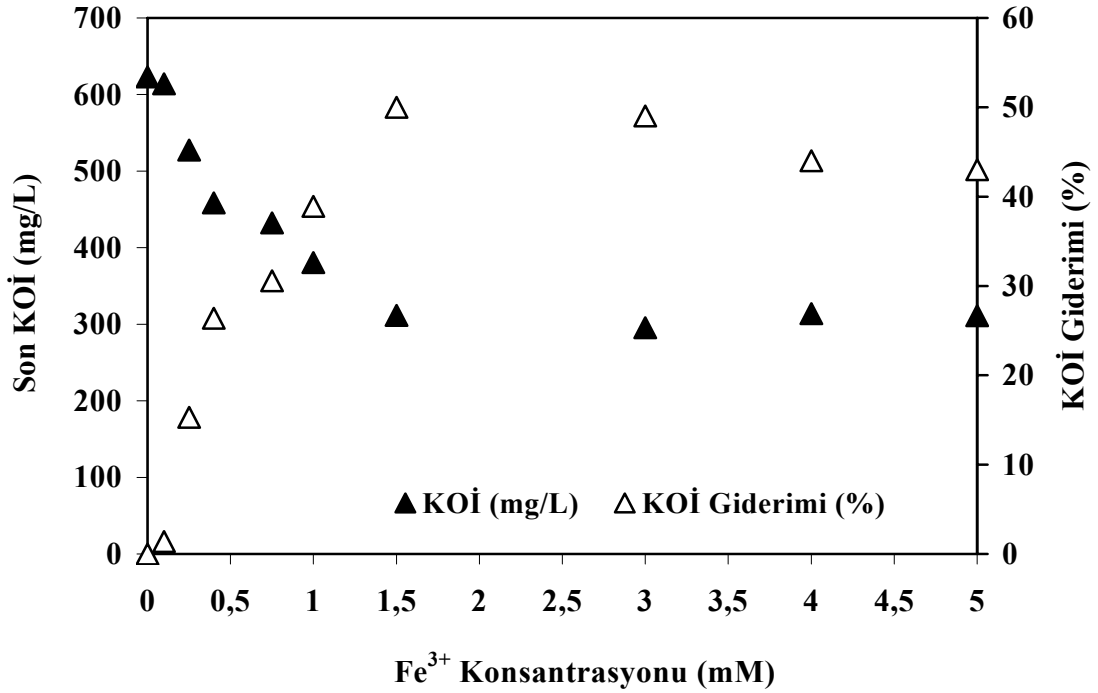
Atıksu arıtımında oksidan olarak Fe^{2+} ve H_2O_2 'in birlikte kullanıldığı sistemler bir çok yönüyle tercih edilir. Bununla birlikte Fe^{2+} oluşumu nispeten yavaş olduğundan organik bileşiklerin Fenton reaktanı ile tam olarak mineralizasyonun sağlanması için yüksek dozlarda H_2O_2 ve Fe^{2+} iyonuna ihtiyaç vardır (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996).

Fenton ve Foto-Fenton proseslerine nazaran optimize edilmiş reaksiyon koşullarında daha düşük reaktan konsantrasyonlarıyla etkili bir arıtma veriminin sağlanabileceği Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri, atıksuların arıtılmasında yeni bir araştırma konusu haline gelmiştir.

Yukarıdaki bilgilerden hareketle, PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir ve gerekli oksidasyon koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

4.1 Başlangıç Fe^{3+} Konsantrasyonunun Arıtma Verimine Etkisi

Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla yapılan bütün deneylerde, deney çözeltileri UV-A ışığı ile aydınlatılmıştır. PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri oksidasyon yöntemiyle arıtma prosesinde, başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonunun KOİ giderme verimine etkisinin gözlenmesi amacıyla farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. 0.1 mM - 5 mM arasında değişiklik gösteren Fe^{3+} konsantrasyonları için başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu 20 mM'da sabit tutulmuştur. Şekil 4.1.1'de, farklı Fe^{3+} konsantrasyonlarının PPG formülasyon atıksuyunun KOİ giderimi üzerine etkileri gösterilmektedir. Sonuçlar etkili bir KOİ giderimi için optimum bir Fe^{3+} konsantrasyonunun olduğunu ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4.1.1 Başlangıç Fe^{3+} Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. Deneysel Koşullar : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $\text{KOİ}_0 = 623 \text{ mg/L}$, Arıtma Süresi = 30 dak.

Şekil 4.1.1'den de anlaşılacağı gibi, Fe^{3+} iyonunun 1.5 mM'a kadar olan konsantrasyon artışlarında KOİ giderimi pozitif yönde artış göstermiştir. $\text{Fe}^{3+} > 1.5 \text{ mM}$ konsantrasyon değerlerinde KOİ giderimi yavaş yavaş düşmeye başlamıştır. Maksimum KOİ giderimi 1.5 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonu için 30 dak. sonunda % 50 olarak elde edilirken, 3, 4 ve 5 mM başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonlarında KOİ giderimi sırasıyla % 49, % 44 ve % 43 olarak elde edilmiştir.

Demir yüksek konsantrasyonlarda ($> 50 \text{ ppm} \cong 1 \text{ mM}$) UV'yi güçlükle absorpladığından, demir UV enerjisi için hedef kirleticiler ve H_2O_2 ile yarışmaya başlar. Bu durum arıtma veriminin düşmesine yol açmıştır. Bununla birlikte fotokimyasal arıtma sırasında ışık absorplama verimini düşüren ve dolayısıyla Fe^{3+} 'nın Fe^{2+} 'ya indirgenmesini engelleyen turuncu – kahverengi demir çökeleklerinin ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ flokları) oluşması da arıtma verimini olumsuz yönde etkilemiştir.

Yukarıda ifade edilen sonuçlara göre optimum Fe^{3+} konsantrasyonu 1.5 mM olarak seçilmiştir ve ilerleyen deneylerde de bu konsantrasyon değeri kullanılmıştır.

Bulunan optimum konsantrasyon değeri, Rodríguez ve diğerlerinin (2002) yaptıkları çalışma ile benzerlik göstermektedir. Yapılan bu çalışmada, refraktör özellikteki tekstil endüstrisi atıksuyunun biyolojik olarak arıtılabilirliğinin sağlanması amacıyla, tekstil atıksuyuna Foto-Fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesi uygulamışlardır. Mineralizasyonun tam olarak sağlanması amacıyla uygulanması gereken optimum Fe^{3+} konsantrasyonu 1.4 mM olarak elde edilmiştir.

Wu ve arkadaşları tarafından yapılan (1999) diğer bir çalışmada da; Malachite Green (MG)'in görünür ışık etkisinde ($\lambda > 470$ nm) $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve/veya $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesleri ve bu proseslerin karanlık reaksiyonları ile parçalanabilirliği karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Görünür ışığın MG'in parçalanmasını önemli derecede çabuklaştırdığı görülmüş ve ışık etkisinde optimum demir ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) konsantrasyonu 0.4 mM olarak bulunmuştur.

H_2O_2 'in kullanıldığı Foto-Fenton proseslerine nazaran, Fe^{3+} ile ışık varlığında gerçekleştirilen arıtma prosesinin daha ekonomik bir yöntem olduğu düşünülerek, Rodríguez ve arkadaşları (2002) tarafından sıvı fenol (100 mg/L) ve nitrobenzen (NB) (50 mg/L) çözeltilerinin Fe^{3+}/UV prosesi ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Fe^{3+}/UV kombinasyonunun sadece UV'ye göre daha etkili bir arıtma yöntemi olduğu bulunmuştur. Fe^{3+} konsantrasyonunun arıtma verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla farklı $\text{Fe}^{3+}/\text{organik}$ madde oranları kullanıldığında, $\text{Fe}^{3+}/\text{fenol}$: 1.73 oranında 300 dak. sonunda % 90 arıtma, Fe^{3+}/NB : 3 oranında 100 dak. sonunda % 96 arıtma verimi elde edilen proseste, NB giderimi fenole göre 3 kat daha hızlı gerçekleşmiştir. Belli bir süre sonra % giderim sabit bir eğilim gösterdiğinden, artan Fe^{3+} konsantrasyonlarının arıtma verimi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

4.2 Başlangıç H_2O_2 Konsantrasyonunun Arıtma Verimine Etkisi

PPG formülasyon atıksuyunun daha ekonomik koşullarda ve maksimum arıtma performansı sağlanarak arıtılması amacıyla optimum bir H_2O_2 konsantrasyonunun seçilmesi çok önemlidir. PPG formülasyon atıksuyuna çeşitli konsantrasyonlarda H_2O_2 eklenerek, başlangıç H_2O_2 konsantrasyonlarının son KOİ ve % KOİ giderimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Fe^{3+} konsantrasyonu 1.5 mM ve pH = 3'ün sabit olduğu Foto-Fenton-benzeri deneylerinde, başlangıç değeri 5 – 40 mM arasında değişen H_2O_2 konsantrasyonları denemiştir. H_2O_2 konsantrasyonunun arttıkça KOİ

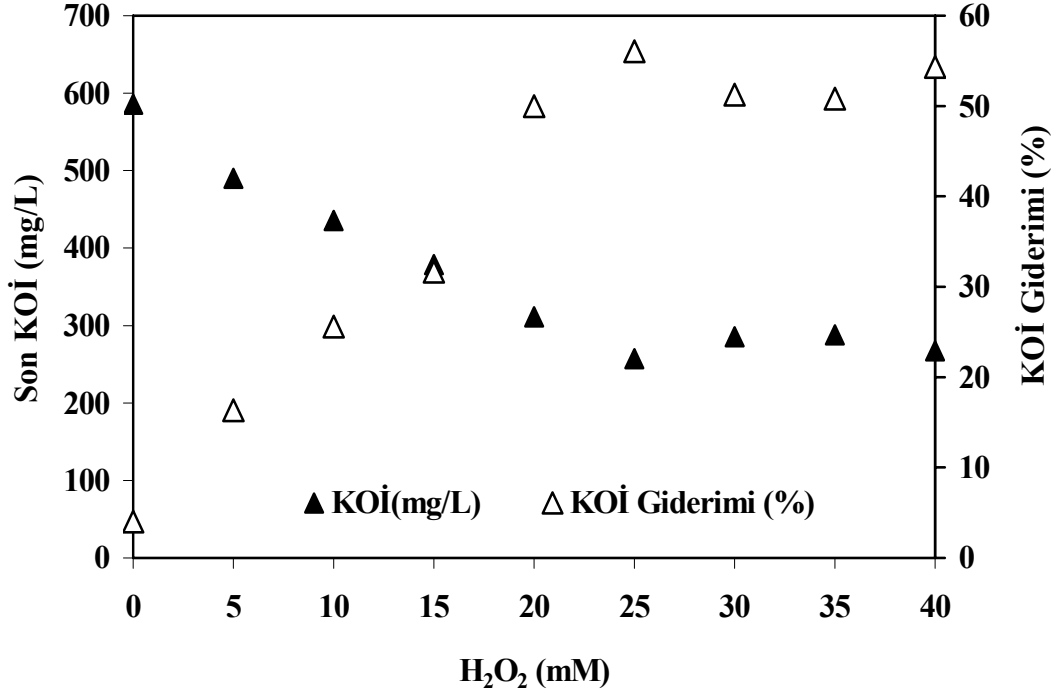
gideriminde de artış gözlenilen proseste, maksimum % 56 KOİ gideriminin elde edildiği H₂O₂ konsantrasyonu 25 mM olarak elde edilmiştir. 30, 35 ve 40 mM H₂O₂ konsantrasyonlarında sırasıyla % 51, % 51 ve % 54 KOİ giderimi tespit edilmiştir.

25 mM'ın üzerindeki H₂O₂ konsantrasyonlarında KOİ gideriminin düşmesinin başlıca nedeni; seçici olmayan •OH radikallerinin H₂O₂ ile de reaksiyona girmesidir. Ortamda hedef kirletici bileşiklerden çok H₂O₂ varsa, •OH öncelikle su ve oksijen oluşturmak üzere 4.1 numaralı biomoleküler reaksiyona göre H₂O₂ ile reaksiyona girmektedir (Rodríguez ve diğ., 2002).



Reaksiyon 4.1, 4.4 ve 4.5'e göre, oluşan •OH radikallerinin bir kısmının PPG'nin oksidasyonundan önce tüketildiği anlaşılr. Oluşan hidroperoksil (HO₂•) radikalının oksidasyon potansiyeli •OH radikale göre 1.7 kat düşüktür (Legrini ve diğ., 1993) ve HO₂•'in konjuge bazı O₂•⁻ serbest radikal olarak pratikte nonreaktif olarak kabul edildiğinden, ortamda aşırı H₂O₂'in bulunması arıtma verimini düşürmektedir. Bu yüzden maksimum arıtma performansını sağlayan H₂O₂ dozunun optimizasyonu çok önemlidir.

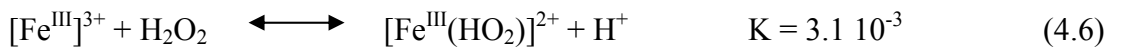
Yukarıda vurgulanan ifadelerden sonuçla, optimum başlangıç H₂O₂ konsantrasyonu 25 mM olarak seçilmiştir. Şekil 4.2.1, artan H₂O₂ konsantrasyonlarında PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri prosesi ile arıtılması sonucu elde edilen KOİ giderim sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.2.1 Başlangıç H₂O₂ Konsantrasyonunun PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. Deneysel Koşullar : [Fe³⁺]₀ = 1.5 mM, pH = 3, KOİ₀ = 586 mg/L, Arıtma Süresi = 30 dak.

Sonuç olarak, Foto-Fenton-benzeri prosesiyle en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği optimum [Fe³⁺]₀ = 1.5 mM ve [H₂O₂]₀ = 25 mM konsantrasyonlarında optimum Fe³⁺ : H₂O₂ molar oranı 1 : 17 olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen molar oranın arıtma verimini en iyi şekilde sağlayabilecek optimum oran olabileceği Gallard ve De Laat'ın yaptığı çalışma ile doğrulanmaktadır. Gallard ve De Laat (2000), Atrazin'in ([Atrazin]₀ > 1 µM) model organik bileşik olarak kullanıldığı seyreltilmiş sıvı çözeltilere Fe(III)/H₂O₂ oksidasyon reaksiyonunun kinetik olarak modellenmesi üzerine yaptıkları çalışmada, çeşitli parametrelerin kinetik model üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Buna göre pH = 3'te [H₂O₂]₀/[Fe(III)]₀ < 50 ([H₂O₂]₀ < 10 mM ve [Fe(III)]₀ = 200 µM) molar oranında, [H₂O₂]₀'in artan konsantrasyonları, aşağıdaki reaksiyonlara göre (Gallard ve diğ., 1999) Fe(III)-perokso komplekslerinin oluşumunu ilerletmektedir. Sonuç olarak H₂O₂'in parçalanma hızı artacağından Fe(II) ve •OH oluşum hızı da arttırılmış olur.

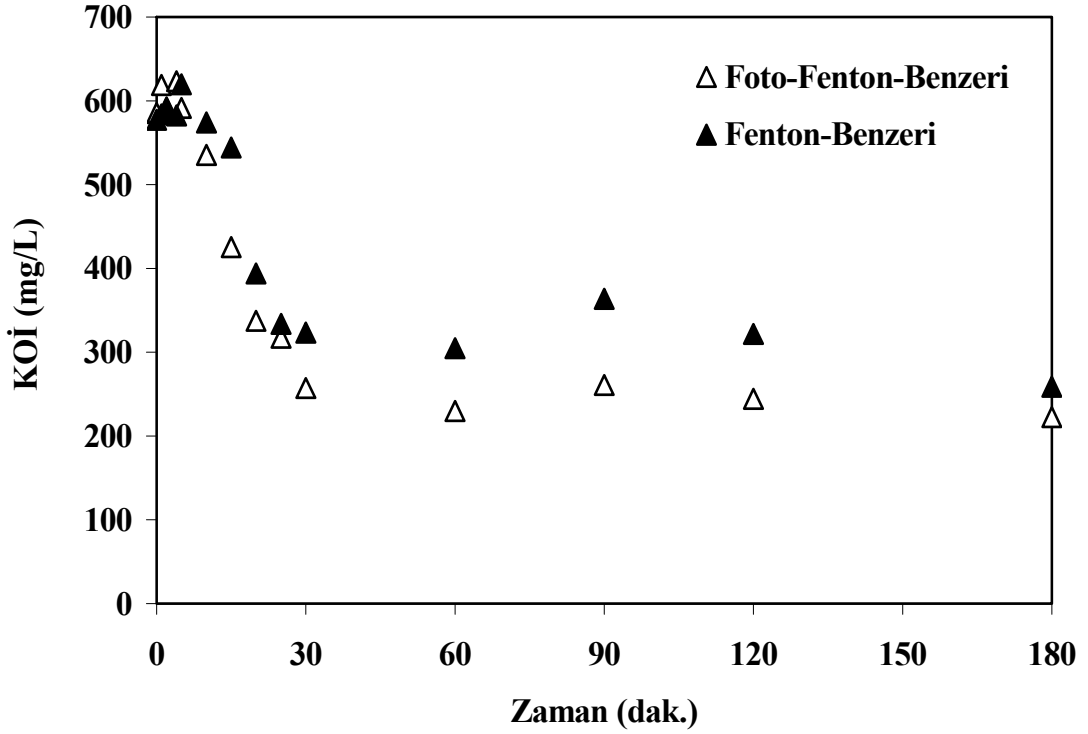


$10 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe(III)}]_0 < 500$ ($10 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0 < 50$ mM ve $[\text{Fe(III)}]_0 = 200$ μM) arasında değişen molar oranlarda, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 'ın artan konsantrasyonlarının Fe(II) ve •OH radikalinin denge konsantrasyonları ve Atrazin'in parçalanma hızı üzerinde herhangi bir etki yaratmadığı gözlenmiştir. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe(III)}]_0 > 500$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 50$ mM ve $[\text{Fe(III)}]_0 = 200$ μM) molar oranında ise, çözeltide Fe(II)-perokso kompleksleri ($[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$; $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$) formunda bulunan Fe(III) iyonu kısıtlayıcı bir faktör olarak görülmüştür. Artan $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ konsantrasyonları Fe(II) ve •OH radikalinin denge konsantrasyonlarının azalmasına ve sonuç olarak Atrazin'in ve H_2O_2 'ın parçalanma hızlarının düşmesine yol açmıştır.

4.3 Reaksiyon Süresinin Arıtma Verimine Etkisi

Artan reaksiyon sürelerinin KOİ giderimini hangi oranda arttırabileceğı ve en iyi arıtma veriminin elde edileceğı arıtma süresinin tespiti amacıyla, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri prosesleri optimum koşullarda farklı sürelerde tekrarlanmıştır. Foto-Fenton-benzeri prosesinde 30. dak.'da % 56 KOİ giderimi elde edilirken, 60., 90., 120. ve 180. dak.'larda sırasıyla % 59, % 55, % 58 ve % 61 KOİ giderimi elde edilmiştir. 30. dak.'dan sonra 1.5 saatlik zaman artışı KOİ gideriminde sadece % 5'lik bir artış sağladığından, Foto-Fenton-benzeri prosesi için 3 saatlik reaksiyon süresine gerek yoktur. 30. ve 60. dak.'larda birbirine yakın KOİ giderimleri elde edilmiştir. Artan reaksiyon süreleri, arıtma prosesinin maliyetini de arttıracığından verimli bir arıtma için 30 dak.'ın yeterli bir süre olduğu görülmektedir.

Benzer şekilde Fenton-benzeri prosesi için ilk 30 dak.'da KOİ gideriminin hızlı bir şekilde artmasına karşılık 60., 90., 120. ve 180. dak.'larda sırasıyla % 46, % 37, % 44 ve % 55 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1.5 saatlik zaman artışı KOİ gideriminde % 9'luk bir artış sağlamasına rağmen, 3 saatlik reaksiyon süresi maliyeti ve bunun yanında proses boyutlarını önemli derecede arttıracığından, oksidasyon prosesi için optimum süre seçilmesi mümkün değildir. Şekil 4.3.1'de reaksiyon süresinin Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinde KOİ azalmasına etkisi görülmektedir.

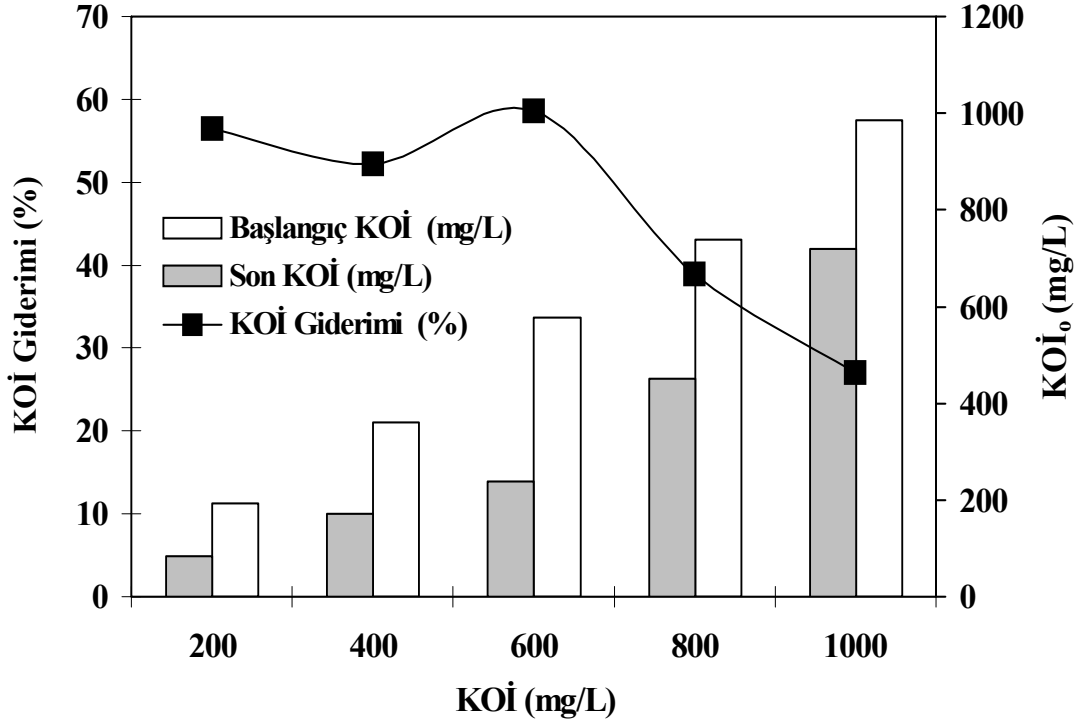


Şekil 4.3.1 Reaksiyon Süresinin PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Prosesleri ile Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. Deneysel Koşullar : $[Fe^{3+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, pH = 3, $KOİ_0 = 582 \pm 5.7$ mg/L.

Şekil 4.3.1’de görüldüğü üzere 10 dak. sonra başlayan hızlı KOİ giderimi, 30. ve 60. dak.’lar arasında yavaşlamaya başlamıştır. Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterli olacağından, elde edilen sonuçlara göre optimum reaksiyon süresi 30 dak. olarak seçilmiş ve bu süre esas alınarak diğer deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.4 Başlangıç KOİ Değerinin Arıtma Verimine Etkisi

İlaç endüstrisinin formülasyon alt kategorisinden gelen atıksular genellikle yüksek olmayan KOİ ve BOİ₅ değerlerine sahiptir. Bu çalışmada 600 mg/L başlangıç KOİ değeri, PPG formülasyon atıksuyunun tipik KOİ değerini temsil ettiği için seçilmiştir. KOİ = 600 mg/L için seçilen optimum Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının farklı başlangıç KOİ değerlerinde (200, 400, 800 ve 1000 mg/L) etkinliğini kontrol etmek amacıyla Foto-Fenton-benzeri deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.4.1’te PPG formülasyon atıksuyunun farklı başlangıç KOİ değerlerinin, KOİ giderim verimi üzerindeki etkileri gösterilmiştir.



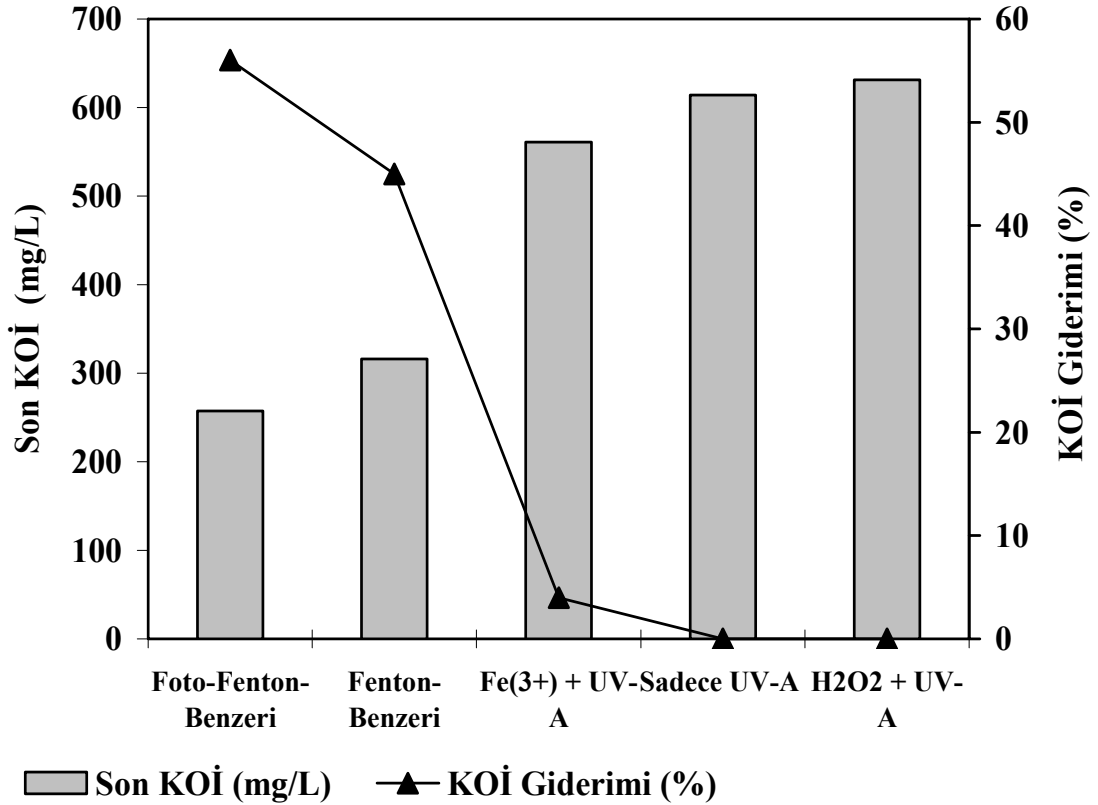
Şekil 4.4.1 Foto-Fenton-Benzeri Prosesi ile Farklı Başlangıç KOİ Değerlerinde Elde Edilen % KOİ Giderimleri. DeneySEL Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, pH = 3, Arıtma Süresi = 30 dak.

UV-A etkisinde Fe^{3+} ve H_2O_2 'in optimum başlangıç konsantrasyonlarında 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L başlangıç KOİ değerleri için sırasıyla % 56, % 52, % 59, % 39 ve % 27 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. Sonuçlar KOİ değerinin yükseldikçe giderimin düştüğünü, başlangıç KOİ = 600 mg/L değeri için seçilen optimum reaksiyon şartlarının yüksek başlangıç KOİ değerleri için tekrar ayarlanması gerektiğini doğrulamaktadır.

4.5 Foto-Fenton-Benzeri Prosesi için Yapılan Kontrol Deneyleri

Fe^{3+}/H_2O_2 ve/veya UV-A'nın çeşitli kombinasyonları kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneylerinde elde edilen son KOİ ve KOİ giderimleri Şekil 4.5.1'de gösterilmektedir. PPG formülasyon atıksuyunun arıtılmasında reaktanların tek başlarına veya birlikte etkilerinin gözlenebilmesi amacıyla sırasıyla Foto-Fenton-benzeri, Fenton-benzeri, sadece UV-A, $Fe^{3+}/UV-A$ ve $H_2O_2/UV-A$ oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. PPG formülasyon atıksuyunun arıtılması için optimum koşullarda gerçekleştirilen Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri proseslerinde 30 dak. sonunda % 56 ve % 44 oranında KOİ giderimleri elde edilmiştir. Diğer taraftan

benzer koşullarda gerçekleştirilen ($\text{pH} = 3$, arıtma süresi = 30 dak.) ve optimum Fe^{3+} dozunun kullanıldığı $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-A}$ prosesinde sadece % 4 KOİ giderimi elde edilirken, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ ve sadece UV-A prosesleri için hiçbir KOİ giderimi gözlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar etkili bir PPG oksidasyonu için $\bullet\text{OH}$ radikallerinin gerekliliğini ve bunun için de UV-A ışığının etkisinde $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonunun sağlanması gerektiğini göstermektedir.



Şekil 4.5.1 Farklı Proses Kombinasyonlarının PPG Formülasyon Atıksuyunun Oksidasyonunda KOİ Giderimi Üzerine Etkileri. Deneysel Koşullar : $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25$ mM, $\text{pH} = 3$, $\text{KOİ}_0 = 585$ mg/L, Arıtma Süresi = 30 dak.

Şekil 4.5.1’den de anlaşılacağı gibi, Fenton-benzeri prosesinin UV-A ışığı ile aydınlatılması PPG formülasyon atıksuyunun Fe^{3+} ile oksidasyonunu hızlandırmıştır ve aynı reaksiyon süresinde daha iyi bir arıtma verimi elde edilmiştir. Bunun başlıca sebebi ise UV ışığının etkisiyle Fe^{3+} ’nın direk $\bullet\text{OH}$ radikali oluşturacak biçimde fotoliz olmasıdır.

Benzer bir sonuç Zhao ve diğ.’nin (2004) yaptığı çalışmada bulunmuştur. Bu çalışmada Dimetil Fitalat’ın (DMF), Fenton reaktanı kullanılarak sudaki

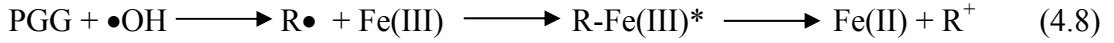
fotokimyasal parçalanması incelenmiştir. UV ışığının DMF'ın parçalanmasını hızlandığı ve arttırdığı bulunmuştur. pH = 3'te, optimum $[Fe^{2+}]_0 = 0.167$ mM, ve $[H_2O_2]_0 = 0.5$ mM konsantrasyonlarında Fe^{2+}/H_2O_2 prosesinde DMF % 30 oranında parçalanırken, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ prosesinde DMF'ın % 81'inin fotokimyasal olarak parçalanması sağlanmıştır. Yalnız H_2O_2/UV prosesinde hiçbir giderim gözlenmemiştir.

Catastini ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir başka çalışmada da bir herbisit çeşidi olan Asulam için $\lambda = 365$ nm'de hiç bir arıtma sağlanamadığı gözlenmiştir. Fakat pH = 3 - 4 arasında Fe^{3+} (0.3 mM) / Asulam (0.1 mM) oranında $\lambda = 365$ nm'de F(III) aqua-kompleksleri yardımıyla yaklaşık 8 saatte havalandırılmış çözeltinin tam mineralizasyonu sağlanmıştır.

4.6 Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Proseslerinin Kinetik Olarak Karşılaştırılması

Fenton ve Fenton-benzeri prosesleri UV, yakın-UV (UV-A) ve görünür ışık desteğinde gerçekleştirildiğinde, organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonu hızlanır ve karanlık reaksiyonlarına göre daha az kimyasal kullanımını gerektirir. •OH radikali oluşumunu hızlandıran temel reaksiyon pH'a gören değişen ve esas olarak $Fe(OH)^{2+}$ formunda Fe(III)-hidroksi komplekslerinin 2.19 no.'lu reaksiyonda görüldüğü gibi ışık etkisinde gerçekleştirdiği indirgenme reaksiyonudur (Faust ve Hoigne, 1990)

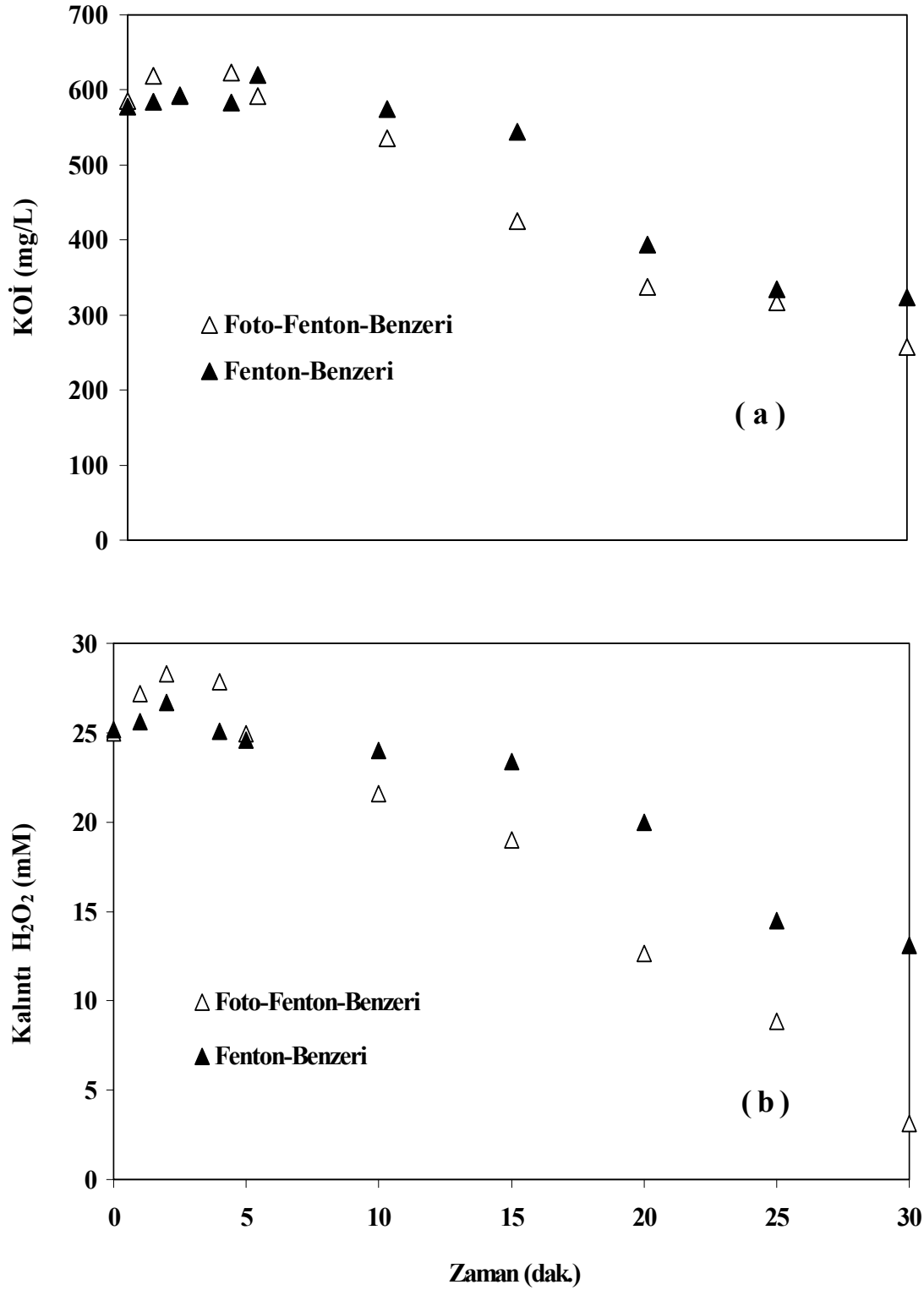
Şekil 4.6.1 (a) PPG formülasyon atıksuyunun $Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$ ve Fe^{3+}/H_2O_2 prosesleriyle oksidasyonu sırasındaki KOİ değerlerindeki değişimi göstermektedir. Şekilden de açık bir şekilde görüldüğü gibi Fe^{2+} iyonunun H_2O_2 ile hızlı reaksiyonunun gerçekleştiği Fenton prosesinin (Fe^{2+}/H_2O_2) aksine, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinde ana bileşiğin veya çevresel toplam parametrelerin hemen hemen anlık oksidasyonlarının gerçekleştiği ve hiçbir KOİ gideriminin olmadığı bir lag fazının oluştuğu gözlenmiştir. KOİ giderimindeki bu gecikme, oksidasyona dirençli öncelikli yarı oksidasyon ürünlerinin oluşumuyla ilişkilendirilebilir. İlk PPG yarı ürünleri, kısa süreli foto-aktif türler oluşturmak üzere Fe^{3+} iyonu ile kompleks oluşturarak daha reaktif oksidasyon ürünlerine parçalanabilirler (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1997);



10 dak. sonra KOİ değerinin azalmaya başlaması ve 30 dak. reaksiyon süresi sonunda KOİ değerindeki önemli düşüş bu görüşü desteklemektedir.

Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri deneyleri süresince H_2O_2 'in deney çözeltisinde kalan miktarları ölçülmüştür. Şekil 4.6.1 (b), optimum koşullarda karanlıkta ve UV-A ışığı etkisinde gerçekleştirilen Fenton-benzeri deneylerinde çözeltide tüketilmeden kalan H_2O_2 miktarlarını (mM) göstermektedir.

H_2O_2 konsantrasyonundaki azalma KOİ gideriminin bir indikatörüdür. Şekil 4.6.1'de görüldüğü gibi KOİ giderimi ile H_2O_2 tüketimi paralellik göstermektedir. Bu paralellik H_2O_2 'in 2.9 ve 2.16 no.'lu reaksiyonlara göre azalımının KOİ giderim kinetiğiyle orantılı olduğunun bir kanıtıdır. UV-A destekli Foto-Fenton-benzeri reaksiyonunda H_2O_2 daha etkili bir şekilde tüketilmiştir. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri proseslerinde reaksiyon ortamındaki başlangıç $\text{H}_2\text{O}_2 = 25 \text{ mM}$ değeri, Foto-Fenton-benzeri reaksiyonu sonunda yaklaşık olarak 3 mM'a düşmesine karşılık Fenton-benzeri reaksiyonunda 13 mM'a kadar düşmüştür. Aydınlik reaksiyona göre daha düşük giderme verimlerinin elde edildiği Fenton-benzeri prosesinde elde edilen yüksek kalıntı H_2O_2 konsantrasyonu, karanlık reaksiyon için kısmen yavaş ve zayıf KOİ azalma kinetiklerini nitelemektedir.



Şekil 4.6.1 Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Deneylerinde KOİ (a) ve Çözeltilerde Kullanılmadan Kalan H₂O₂ (b) Miktarları. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, $KOİ_0 = 582 \pm 5.7$ mg/L, pH = 3, Arıtma Süresi = 30 dak.

Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 88 H₂O₂ tüketimi gerçekleşmişken, karanlık reaksiyonlarda bu değer % 48'dir. Bu da Foto-Fenton-benzeri oksidasyonunda reaksiyon süresi sonunda H₂O₂'nin neredeyse tamamının tükendiğinden, optimum koşullarda ferrik iyonun da etkili bir şekilde kullanılacağı ve reaksiyon ortamında birikmeyeceğinin bir göstergesidir.

Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri oksidasyon proseslerinde kalıntı H₂O₂ miktarlarına karşılık elde edilen KOİ giderimleri Tablo 4.6.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.6.1 Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Proseslerinde Kalıntı H₂O₂ Miktarlarına Karşılık Elde Edilen % KOİ Giderimleri. Deneysel Koşullar: [H₂O₂]₀ = 25 mM, KOİ₀ = 582 ± 5.7 mg/L.

Foto-Fenton-Benzeri Prosesi		Fenton-Benzeri Prosesi	
Kalıntı H ₂ O ₂ (mM)	KOİ Giderimi (%)	Kalıntı H ₂ O ₂ (mM)	KOİ Giderimi (%)
25	0	25	0
27	0	26	0
28	0	27	0
29	0	25	0
25	0	25	0
22	9	24	1
19	27	23	6
13	42	20	32
9	46	15	42
3	56	13	44

UV-A destekli Foto-Fenton-benzeri prosesinin üstünlüğünü kanıtlamak için, PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile arıtımının farklı reaksiyon şartlarında (H₂O₂ ve Fe³⁺ konsantrasyonlarında) kinetik olarak karşılaştırılması yapılmıştır. KOİ azalım hızları aşağıdaki eşitliğe göre birinci-derece reaksiyon olarak ifade edilebilir:

$$\frac{dKOİ}{dt} = -k_{KOİ} \times KOİ \quad (4.9)$$

Yukarıdaki eşitlikte k_{KOI} ifadesi, PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon prosesleri ile arıtımında birinci - derece KOİ giderim hız sabitidir (dak^{-1} olarak ifade edilir). PPG formülasyon atıksuyunun zamana bağlı KOİ değişimleri, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri deneylerinde lag – fazının süresine bağlı olarak değişen spesifik zaman aralıklarında birinci derece reaksiyon kinetiklerine uyabilir. Tablo 4.6.2’de Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri deneylerinde birinci – derece KOİ giderim kinetiklerinin gözlemlendiği spesifik zaman aralıklarında farklı başlangıç Fe^{3+} (0.5 ve 1.5 mM) ve H_2O_2 (20 ve 25 mM) konsantrasyonları için elde edilen k_{KOI} değerlerini özetlenmektedir.

Tablo 4.6.2 PPG Formülasyon Atıksuyunun Çeşitli Başlangıç Fe^{3+} ve H_2O_2 Konsantrasyonları ile İleri Oksidasyonlarının, Seçilen Zaman Aralıkları (t) için Kinetik Olarak Değerlendirilmesinde Birinci – derece KOİ Giderim Hız Sabitleri (k_{KOI} Değerleri) ve Elde Edilen Korelasyon Katsayıları (R^2).

Proses Tipleri	$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mM)	$k_{KOI} \times 10^2$ (dak^{-1})	R^2 (-)	t (dak.)
Foto-Fenton-Benzeri	1.5	25	3.4	0.98	5-30
	0.5	20	3.0	0.96	20-30
Fenton-Benzeri	1.5	25	3.0	0.93	5-30
	0.5	20	1.2	0.99	20-30

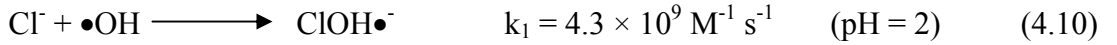
Tablo 4.6.2’de görüldüğü gibi, UV-A ışığının arıtma verimine olan pozitif katkısı düşük oksidan ve katalizör konsantrasyonlarında daha açık bir şekilde görülmektedir. Düşük Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının (0.5 mM Fe^{3+} ve 20 mM H_2O_2) kullanıldığı Foto-Fenton-benzeri prosesinin KOİ giderim kinetiği açısından önemli derecede inhibe olmadığı (% 24 KOİ giderimi), bununla birlikte 0.5 mM Fe^{3+} ve 20 mM H_2O_2 ’in kullanıldığı Fenton-benzeri prosesinde düşük reaksiyon hızına bağlı olarak % 3 KOİ giderimi görülmüştür.

Sonuçlar kısmi KOİ gideriminin amaçlandığı durumlarda kimyasal madde ihtiyacını minimize etmek için Foto-Fenton-benzeri prosesinin tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir. Optimize edilmiş konsantrasyonlarda (1.5 mM Fe^{3+} ve 25 mM H_2O_2) Foto-Fenton-benzeri reaksiyonu Fenton-benzeri reaksiyonuna göre biraz daha hızlıdır.

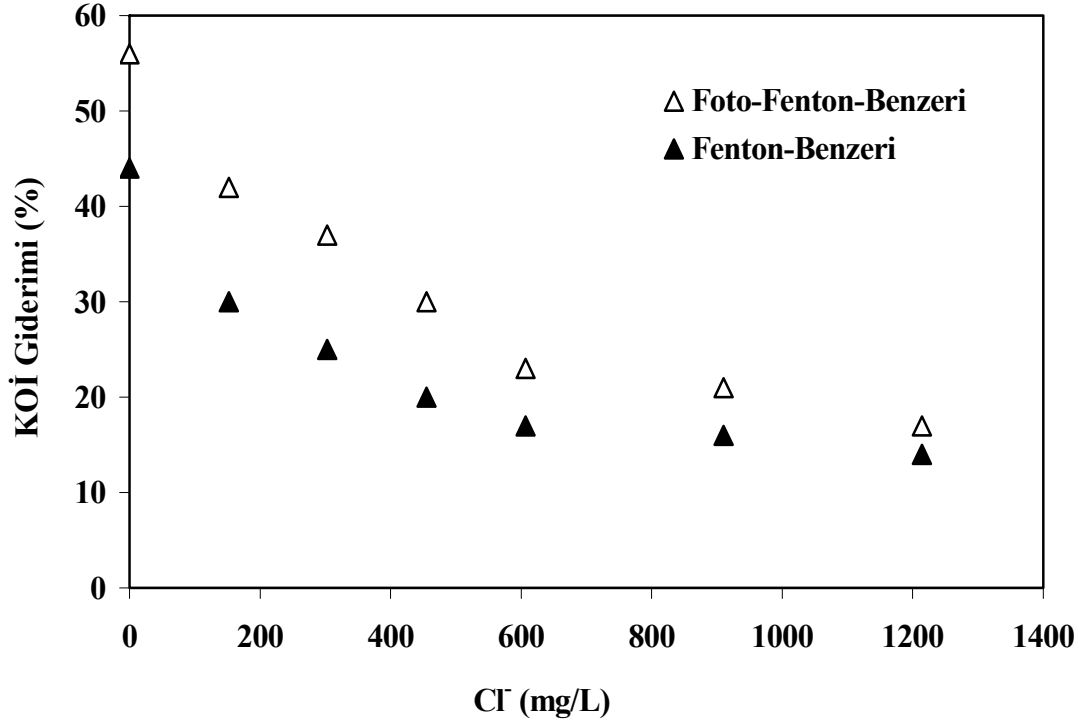
4.7 Klorür (Cl⁻) İyonunun KOİ Giderim Verimi Üzerine Etkisi

PPG formülasyon atıksuyunun ön arıtılması için bu atıksuya uygulanan Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri proseslerinde ana oksitleyici aracın •OH radikali olduğunu kanıtlamak aracılığıyla •OH araştırıcı bileşik olarak asidik pH'ta kuvvetli serbest radikal tutucu etkisinin olduğu iyi bilinen klorür iyonu (Cl⁻) seçilmiştir (Anbar ve Neta, 1967, Buxton ve diğ., 1988, Aplin ve Waite, 2000). Yüksek miktarlardaki Cl⁻ iyonları, •OH radikallerini tutmakta ve oksidasyon potansiyeli çok düşük olan klorür radikalleri (Cl•) oluşturmaktadır. Böylelikle organik kirleticilerle •OH radikallerinin tepkimelerinin engellenmesi beklenmektedir. Cl⁻ iyonunun pH ≥ 5 'te önemsiz bir etkiye sahip iken, pH = 2-3 arasında arıtma verimini aşırı biçimde düşürdüğü bilinmektedir.

4.10 no.'lu reaksiyonda görüldüğü şekilde, Cl⁻ iyonlarının ClOH•⁻ oluşturmak üzere •OH ile şiddetli şekilde reaksiyona girdiği varsayılmaktadır (Jayson ve diğ., 1973);



Yukarıda gösterilen kinetik eşitliğe göre, 152 mg/L – 1214 mg/L arasında değişen konsantrasyonlardaki Cl⁻ iyonu, optimum koşullarda Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri reaksiyonları başlatılmadan önce PPG formülasyon atıksuyuna eklenmiştir. 1500 mg/L'yi geçen Cl⁻ konsantrasyonu, KOİ deneyine pozitif yönde girişim yaptığından bu değer üstündeki konsantrasyonlar seçilmemiştir. Artan Cl⁻ iyon konsantrasyonunun arıtma sonrası KOİ giderim verimlerinde meydana getirdiği azalma Şekil 4.7.1'de açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.7.1 Cl⁻ İyonunun Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Proseslerinin % KOİ Giderme Verimleri Üzerindeki Etkisi. Deneysel Koşullar: [Fe³⁺]₀ = 1.5 mM, [H₂O₂]₀ = 25 mM, KOİ₀ = 581.5 ± 6.4 mg/L, pH = 3, Arıtma Süresi = 30 dak.

Optimum koşullarda PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri prosesiyle arıtılması sonucu % 56 KOİ giderimi elde edilirken artan Cl⁻ konsantrasyonlarında proses veriminde % 39 düşüş gözlenmiş ve 1214 mg/L Cl⁻ değerinde, 30 dak. arıtma sonrasında sadece % 17'lik bir KOİ giderimi elde edilirken, bu değer Fenton-benzeri oksidasyon prosesi için % 30'luk bir verim azalmasıyla % 14'e düşmüştür. Elde edilen verimlerdeki azalmalardan da anlaşılacağı gibi, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri oksidasyon proseslerinin UV-A ışık etkisi dışında aynı giderim mekanizmasında yürüdüğü ve Cl⁻ iyonun her iki proste de yaklaşık olarak aynı engelleyici etkiyi yarattığı açıkça görülmektedir. Tablo 4.7.1'de Cl⁻ iyonu varlığında PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon prosesleri ile arıtılması sonucunda elde edilen son KOİ (mg/L) değerleri görülmektedir.

Tablo 4.7.1 PPG Formülasyon Atıksuyuna Çeşitli Konsantrasyonlarda Eklenen Cl^- İyon Miktarlarına Karşılık Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Kimyasal Oksidasyon Proseslerinde Elde Edilen Son KOİ Değerleri. DeneySEL Koşullar: $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$, $\text{KOİ}_0 = 581.5 \pm 6.4 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, Arıtma Süresi = 30 dak.

	Foto-Fenton-Benzeri	Fenton-Benzeri
Cl^-	Son KOİ	Son KOİ
(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	257	324
152	344	400
303	376	447
455	417	453
607	466	486
910	480	546
1214	491	567

Şekilden ve tablodaki sayısal verilerden anlaşılacağı gibi, Cl^- iyonu konsantrasyonundaki artış, her iki proses için de KOİ giderim verimlerini önemli derecede düşürmektedir. Çalışılan yüksek Cl^- konsantrasyonlarında KOİ giderim verimleri, PPG oksidasyon prosesi tam olarak inhibe olana dek yavaş yavaş düşmeye başlamıştır. Bu sonuçlar her iki oksidasyon prosesinde $\bullet\text{OH}$ radikallerinin ana oksidan olduğunun direk kanıtıdır.

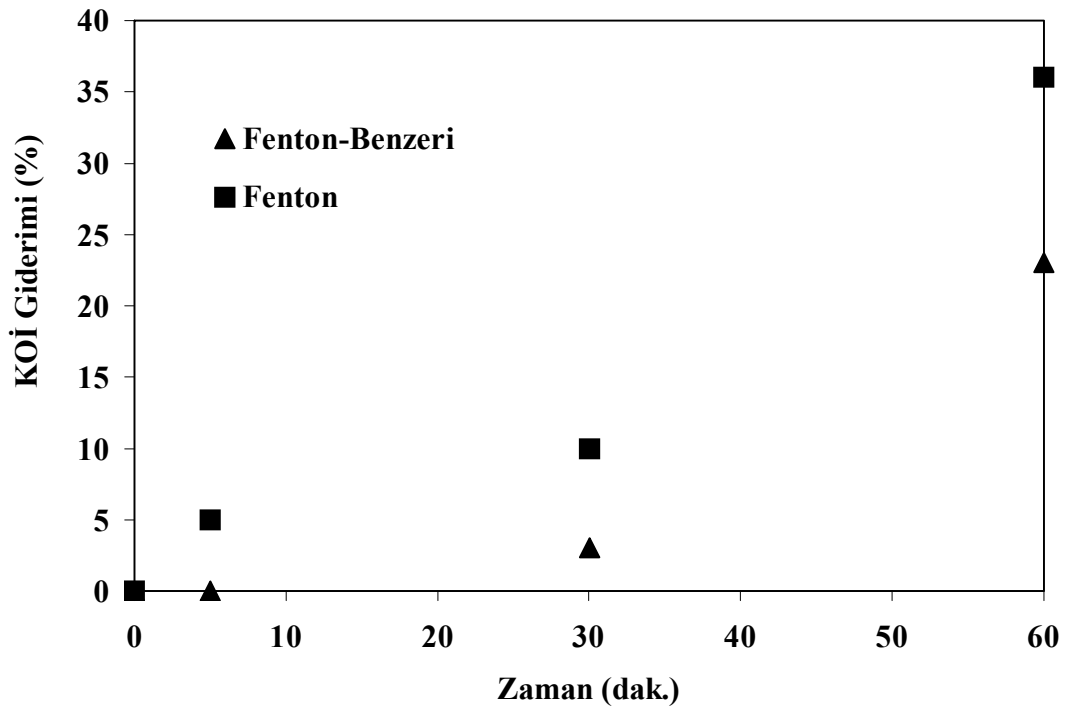
4.8 PPG Formülasyon Atıksuyunun Oksidasyonunda Foto-Fenton-Benzeri, Fenton-Benzeri, Foto-Fenton ve Fenton Proseslerinin KOİ Giderme Verimlerinin Karşılaştırılması

Fe^{3+} iyonunun H_2O_2 'e karşı reaksiyon ilgisi düşük olduğundan, Fenton-benzeri reaksiyonu ile organik maddenin ilk bozunma hızının ($k = 0.02 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) Fenton reaksiyonuna göre ($k = 76 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) çok yavaş olmasına rağmen (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996) yapılan araştırmalar UV, yakın UV (UV-A) ya da görünür ışığın organik bileşiklerin Fe^{3+} ile oksidasyonunu hızlandırdığını kanıtlamıştır (Rodríguez ve diğ., 2002, Ruppert ve diğ., 1993). Ayrıca Fe^{3+} iyonu Fe^{2+} iyonuna göre ışığı daha iyi absorplayabildiğinden, Foto-Fenton-benzeri prosesleri daha iyi bir arıtma verimi sergileyebilmektedir.

Yukarıda açıklanan bilgilerin doğruluğunu görmek amacıyla, PPG formülasyon atıksuyuna çeşitli başlangıç Fe^{3+} , Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında karanlık ve aydınlık Fenton prosesleri uygulanmıştır.

4.8.1 Fenton-Benzeri ve Fenton Proseslerinin KOİ Giderme Verimlerinin Karşılaştırılması

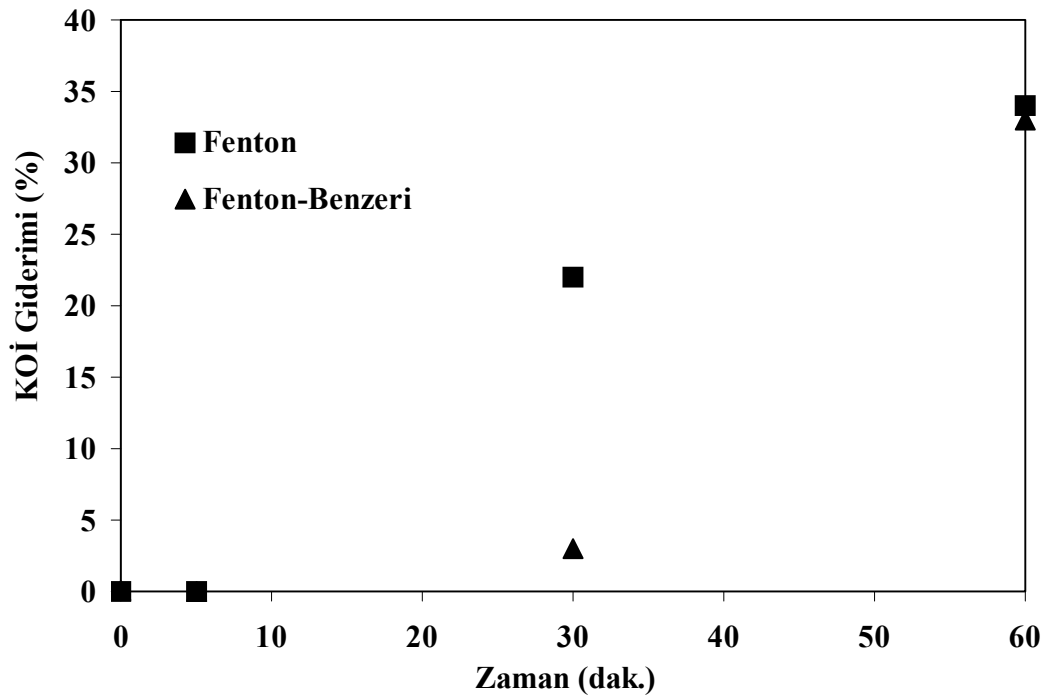
Şekil 4.8.1.1’de minimum Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinin oksidasyon verimleri gösterilmektedir. Fenton-benzeri reaksiyonuna göre daha hızlı olan Fenton reaksiyonunda, ilk 5. dak’tan itibaren arıtma gözlenmeye başlamıştır. 30 dak. sonunda Fenton prosesinde % 10, 1 sa. sonunda ise % 36 KOİ giderimi gözlenmiştir. 30 dak. boyunca herhangi bir arıtmanın gözlenemediği Fenton-benzeri prosesinde, 1 sa. sonunda ancak % 23 KOİ giderimi gözlenebilmiştir. Bunun başlıca sebepleri, karanlık ortamda oluşan oksidasyona dirençli ara ürünlerin daha zor parçalanması, ayrıca reaksiyon hızının çok yavaş olduğu Fenton-benzeri prosesinde, minimum reaktan konsantrasyonlarında oksidasyonun daha geç başlamasıdır.



Şekil 4.8.1.1 PPG Formülasyon Atıksuyunun Fenton-Benzeri ve Fenton Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Deneysel Koşullar: $[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 20 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, Arıtma Süresi = 60 dak.

$[H_2O_2]_0 = 20$ mM konsantrasyonunda sabit tutularak, artan demir dozunun proseslerin KOİ giderme verimlerini ne derecede etkileyeceğini görmek amacıyla $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1.5$ mM başlangıç konsantrasyonunda Fenton ve Fenton-benzeri deneyleri tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8.1.2’de gösterilmektedir.

30 dak. oksidasyon süresi sonunda Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde sırasıyla % 22 ve % 3 KOİ giderimleri elde edilmiştir. 60 dak. reaksiyon süresi sonunda Fenton prosesinde KOİ giderimi açısından fazla bir değişiklik olmazken, Fenton-benzeri prosesinde KOİ giderimi % 33’e yükselmiştir.

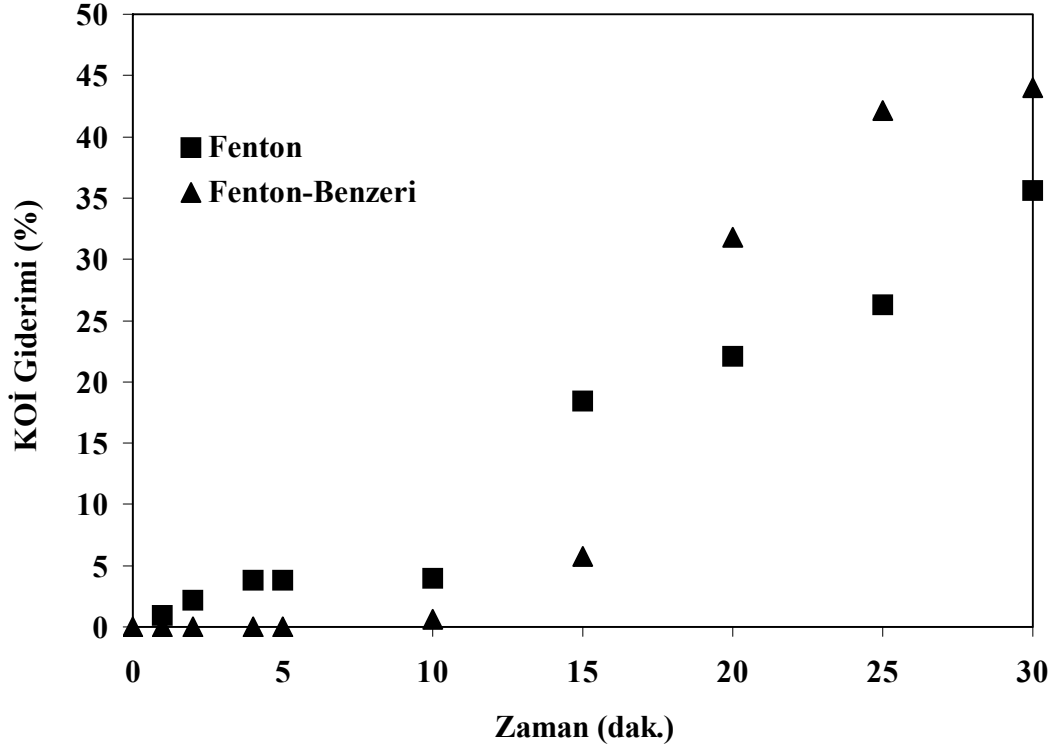


Şekil 4.8.1.2 PPG Formülasyon Atıksuyunun Fenton ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 20$ mM, pH = 3, Arıtma Süresi = 60 dak.

Optimum reaksiyon koşullarının, Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinin optimizasyonu açısından da değerlendirilmesi ve bu proseslerin arıtma verimlerinin karşılaştırılması amacıyla zamana karşı deneyler yapılmıştır. Karanlık deneyler için elde edilen arıtma verimleri Şekil 4.8.1.3’te gösterilmektedir.

Fenton-benzeri deneyleri için optimum deney süresi olan 30 dak. sonunda Fenton prosesinde % 26 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1 sa.’lık süre sonunda arıtma verimlerinde fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Bir önceki deney konsantrasyonlarından hareketle, artan H_2O_2 konsantrasyonunun Fenton

proseslerinin KOİ giderim verimlerini çok fazla etkilemediği gözlenirken, Fenton-benzeri prosesinde KOİ gideriminin 30 dak. reaksiyon süresi sonunda % 3'den % 44'e yükselmesi, Fenton-benzeri prosesleri için H_2O_2 dozu optimizasyonunun önemini açıkça göstermektedir.



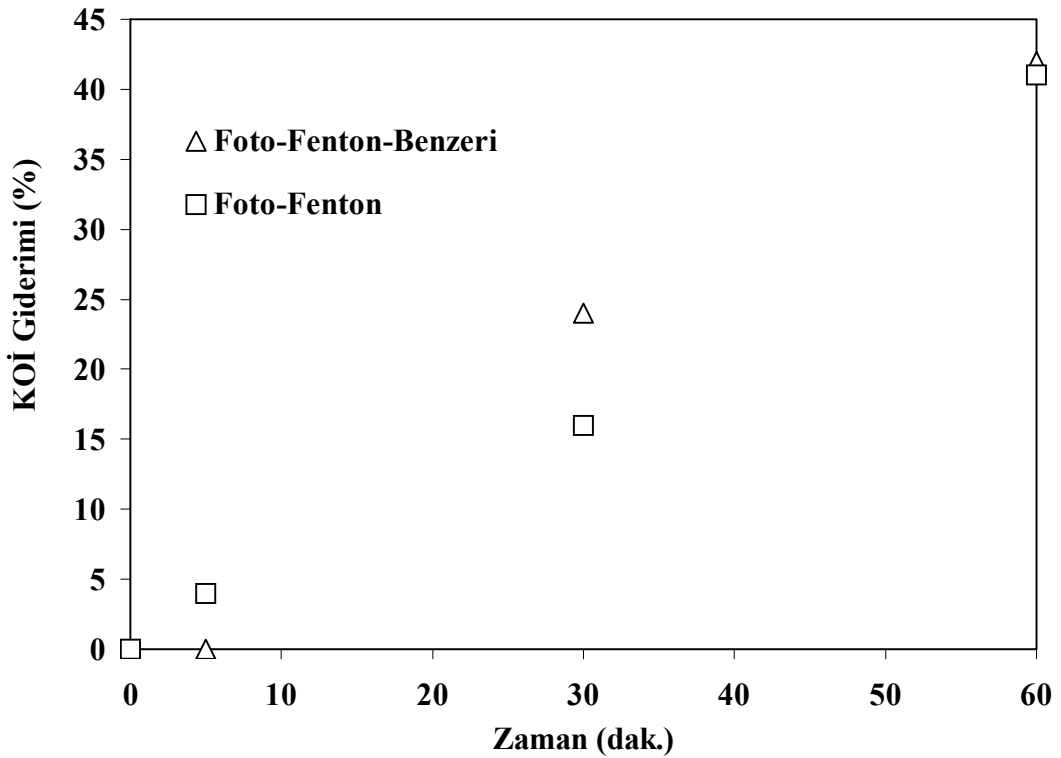
Şekil 4.8.1.3 PPG Formülasyon Atıksuyunun Fenton ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 25 \text{ mM}$, $pH = 3$, Arıtma Süresi = 30 dak.

Yukarıdaki şekillerden de anlaşılabileceği gibi, düşük reaktan konsantrasyonlarında Fenton prosesinde KOİ giderme verimi açısından daha iyi sonuçlar elde edilirken, optimum reaktan konsantrasyonlarında Fenton ve Fenton-benzeri proseslerinde benzer KOİ giderim verimleri saptanmıştır.

4.8.2 Foto-Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Proseslerinin KOİ Giderme Verimlerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.8.2.1'de minimum Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında Foto-Fenton ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinin oksidasyon verimleri gösterilmektedir. Düşük konsantrasyonlarda 30 dak. sonunda % 24 KOİ giderimi ile en iyi arıtma Foto-Fenton-benzeri prosesinde elde edilirken, Foto-Fenton prosesinde bu değer % 16

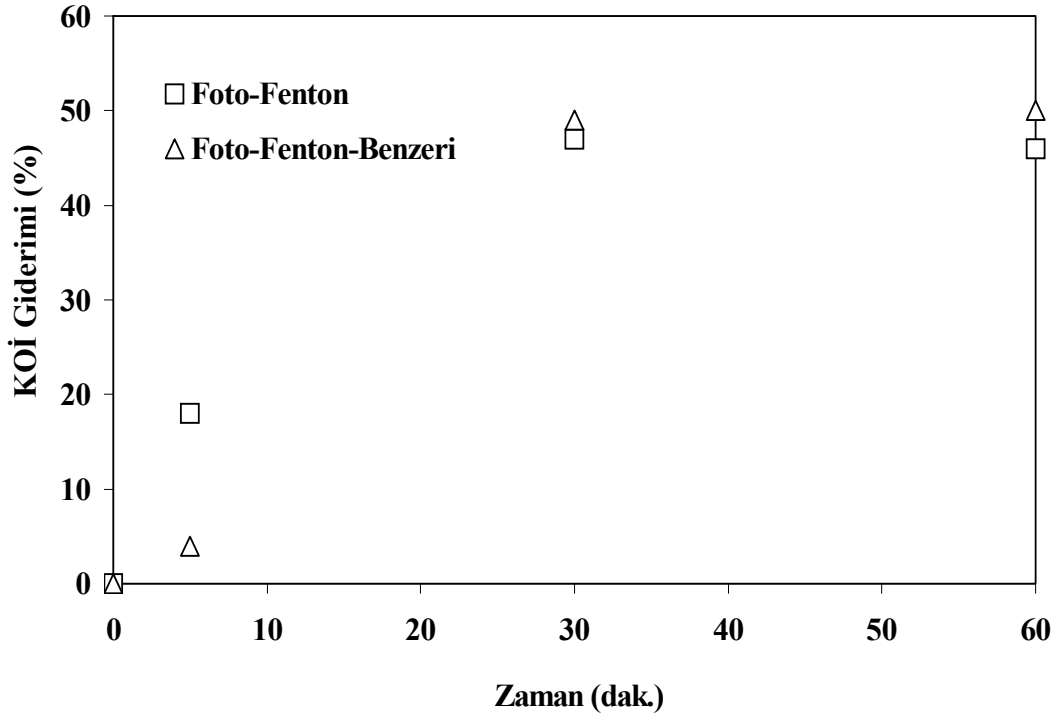
olarak tespit edilmiştir. Daha hızlı olan Foto-Fenton reaksiyonlarında 5. dak'dan itibaren arıtma gözlenmeye başlanmıştır. 1 sa. sonunda Foto-Fenton prosesinde KOİ giderimi % 41'e yükselirken Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 42 KOİ giderimi elde edilmiştir. Düşük reaktan konsantrasyonlarında, Foto-Fenton-benzeri prosesinde hızlı Foto-Fenton prosesiyle aynı KOİ veriminin elde edilmesinin başlıca nedenleri; Fe(III)-organik komplekslerinin veya Fe(III)-hidroksi komplekslerinin oluşturduğu ara ürünlerin ve radikallerin, fotonları daha iyi absorplayabiliyor olmaları veya daha fazla radikal oluşumuna ve dolayısı ile oksidasyona neden olmalarıdır. Bununla birlikte, kompleks oluşturarak foto-indirgeme sadece quantum verimini yükseltmemekte (313 nm'de 0.14'den 1.20'ye), aynı zamanda görünür bölgede absorpsiyon bandını da genişlettiğinden ve absorpsiyon katsayısının yükselmesini sağladığından iyi bir arıtma veriminin elde edilmesini sağlamaktadır (Bossmann ve diğ., 1998, Pignatello ve diğ., 1999).



Şekil 4.8.2.1 PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 0.5 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mM}$, $pH = 3$, Arıtma Süresi = 60 dak.

$[H_2O_2]_0 = 20 \text{ mM}$ konsantrasyonunda sabit tutularak, artan demir dozunun proseslerin KOİ giderme verimlerine etkilerini görmek amacıyla $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1.5 \text{ mM}$ başlangıç konsantrasyonunda ışık destekli Fenton ve Fenton-benzeri deneyleri tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8.2.2'de gösterilmektedir.

30 dak. oksidasyon süresi sonunda Foto-Fenton-benzeri ve Foto-Fenton proseslerinde sırasıyla % 49 ve % 47 KOİ giderimleri elde edilmiştir. Sonuçlara göre UV-A'nın proses verimlerine etkisi artan demir dozlarında daha fazla belirginleşmektedir. 60 dak. reaksiyon süresi sonunda proseslerde elde edilen KOİ giderimleri birbirine yakınlık göstermekle birlikte, ışık kaynağından daha iyi yararlanabilen Foto-Fenton-benzeri prosesinde (%50) Foto-Fenton prosesine nazaran (% 46) kısmen daha iyi KOİ giderim verimi elde edilmiştir.

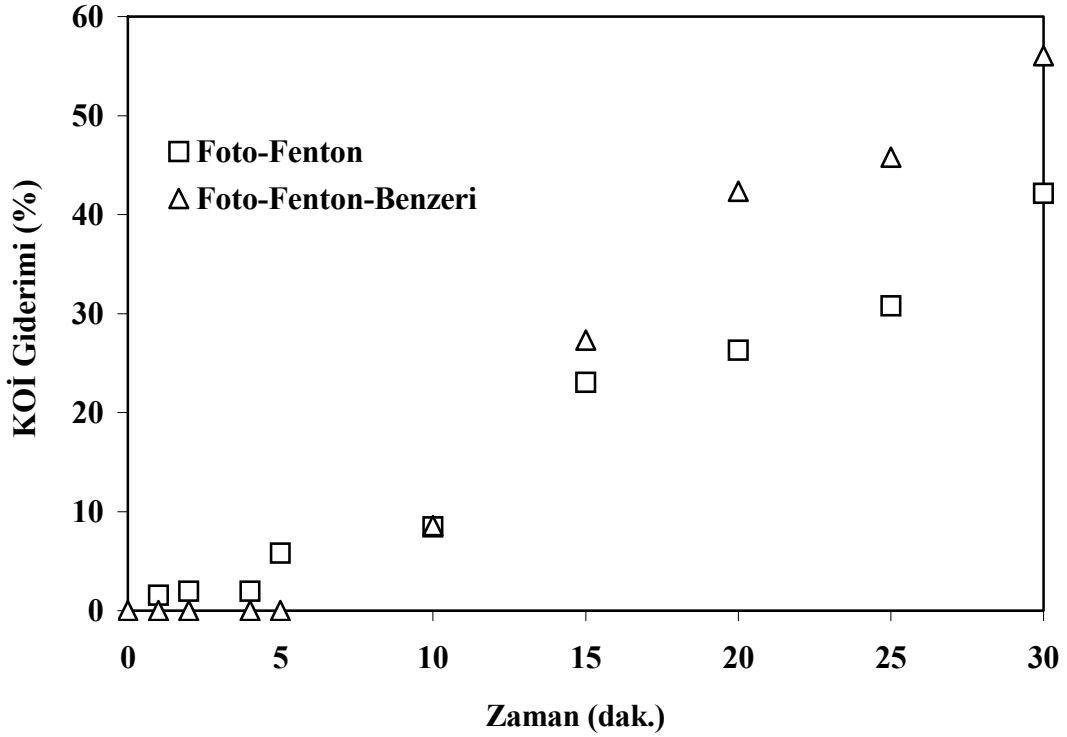


Şekil 4.8.2.2 PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 20$ mM, pH = 3, Arıtma Süresi = 60 dak.

PPG formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile verimli bir şekilde arıtılması için elde edilen optimum koşulların, Foto-Fenton prosesinin optimizasyonu açısından da değerlendirilmesi ve bu proseslerin arıtma verimlerinin karşılaştırılması amacıyla zamana karşı aydınlık deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.8.2.3'te gösterilmiştir.

30 dak.reaksiyon süresi sonunda Foto-Fenton prosesinde % 52, Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 56 KOİ giderimi elde edilmiştir. 1 sa.'lık süre sonunda Foto-Fenton-benzeri prosesinde KOİ giderim verimi % 56'dan % 59'a yükselirken Foto-Fenton prosesinde KOİ giderimi açısından değişiklik gözlenmemiştir. Artan H_2O_2 konsantrasyonunun Fenton prosesinde olduğu gibi Foto-Fenton prosesinde de KOİ

giderim verimini çok fazla etkilemediği gözlenirken, Fenton-benzeri prosesinde KOİ giderim veriminin önemli derecede Foto-Fenton-benzeri prosesinde ise bir miktar artışı, Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri için H_2O_2 dozu optimizasyonunun önemini vurgulamaktadır.



Şekil 4.8.2.3 PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, pH = 3, Arıtma Süresi = 30 dak.

Sonuç olarak PPG formülasyon atıksuyunun optimum reaksiyon koşullarında ($[Fe^{3+}]_0 = [Fe^{2+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, pH = 3) 30 dak. boyunca arıtıldıktan sonra elde edilen KOİ giderim verimleri, azalan proses verimine göre aşağıda sıralanmıştır: $Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A > Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A > Fe^{3+}/H_2O_2 > Fe^{2+}/H_2O_2 > Fe^{3+}/UV-A > H_2O_2/UV-A = UV-A$.

Fenton proseslerinin, farklı atıksuların arıtılmasında sağladıkları verimlerin karşılaştırılması amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Arslan (2000) tarafından yapılan çalışmada, 75 mg/L Reactive Black 5 azo boya çözeltisinin Foto-Fenton ve Fenton oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliği incelenmiştir. Benzer şekilde, yalnız H_2O_2 ve $H_2O_2/UV-A$ ile yapılan kontrol deneylerinde etkili bir arıtma gözlenmezken $Fe^{2+}: H_2O_2 = 1:10$ oranında ve pH = 3'te gerçekleştirilen Fenton prosesinde % 97 ve Foto-Fenton prosesinde % 98 KOİ

giderimi ilk dakikalarda gözlenmiştir. Aynı koşullarda Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinde elde edilen % 77 ve % 98'lik KOİ giderimleri ile, UV-A ışığının Fenton-benzeri prosesinin verimini önemli derecede arttırdığı bu çalışmada da gösterilmiştir.

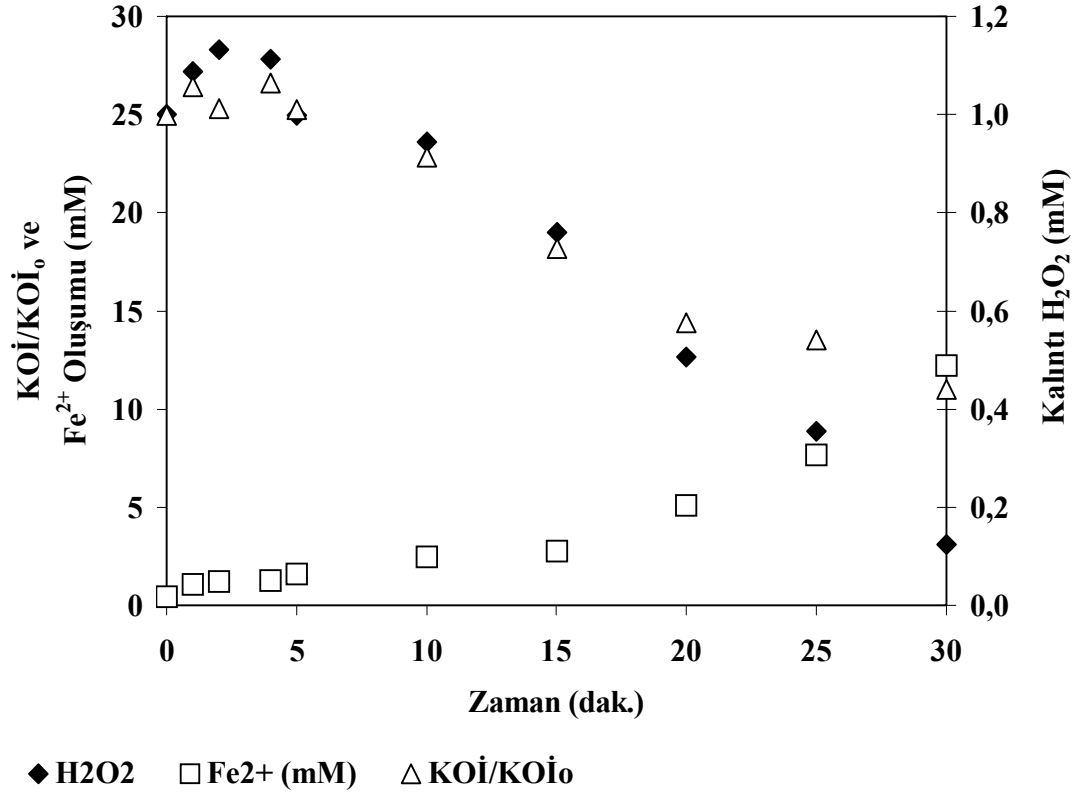
Bakar (2003) tarafından fotoğraf atıksularının Fenton ve Foto-Fenton oksidasyon prosesleriyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Uygulanan çeşitli Fenton prosesleri karşılaştırıldığında, fotoğraf atıksuyunun arıtımında Foto-Fenton prosesinin en etkili yöntem olduğu belirlenmiş ve tespit edilen optimum koşullarda (pH = 3, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ = 600 mg/L / 6000 mg/L, $\text{KOİ}_0=1520$ mg/L, arıtma süresi = 1 sa.) % 38 KOİ giderimi elde edilmiş, $\text{BOİ}_5/\text{KOİ}$ oranının 0.23'den 0.44'e çıkması sağlanmıştır. Optimum koşullarda Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri proseslerinde KOİ giderimleri açısından bir farklılık gözlenmemiştir (%29).

Torrades ve diğ. (2003), kağıt endüstrisi atıksularının Fenton ve Foto-Fenton oksidasyon yöntemleriyle arıtılabilirliğini incelemiştir. pH = 3'te yeterli bir TOK giderimi için optimum $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{TOK}$ oranı 100/1/10 olarak bulunmuştur.

Murray ve Parsons (2004), Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile içme sularından doğal organik maddelerin arıtımı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Organik madde ve ÇOI (çözünmüş oksijen ihtiyacı) giderimi için en iyi arıtma verimleri optimum pH = 4'te $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 5$ ($\text{Fe(II)} = 0.1$ mM) molar oranında elde edilmiştir. Optimum koşullarda % 90'ın üzerinde ÇOI ve organik madde giderimi sağlanmıştır.

4.9 Fe(III)'ün Fe(II)'ye Fotokatalitik Redüksiyonu

Foto-Fenton-benzeri reaksiyonlarda Fe^{3+} iyonunun fotokatalitik olarak Fe^{2+} iyonuna indirgendiğini kanıtlamak amacıyla, Foto-Fenton-benzeri prosesinde deney çözeltisinden belirli zaman aralıklarında çekilen numunelerde oluşan Fe^{2+} iyonu tayin edilmiştir. Şekil 4.9.1'de $\text{KOİ}/\text{KOİ}_0$ oranına ve çözeltide kullanılmadan kalan H_2O_2 miktarına karşılık elde edilen Fe^{2+} oluşumu gösterilmektedir. Normalize edilmiş Fe^{2+} (mM) ve $\text{KOİ}/\text{KOİ}_0$ miktarları Tablo 4.9.1'de verilmiştir.



Şekil 4.9.1 Foto-Fenton-benzeri Prosesinde Fe²⁺ Oluşumu ve KOİ/KOİ₀ (normalize edilmiş KOİ) Değerleri. DeneySEL Koşullar: [H₂O₂]₀=25 mM, [Fe³⁺]₀=1.5 mM, pH=3, PPG₀ = 382 mg/L; KOİ₀=586 mg/L, Arıtma Süresi = 30 dak.

Tablo 4.9.1 Foto-Fenton-Benzeri Prosesinde Normalize Edilmiş Fe²⁺ ve KOİ/KOİ₀ Değerleri. DeneySEL Koşullar: [H₂O₂]₀=25 mM, [Fe³⁺]₀=1.5 mM, pH=3, PPG₀ = 382 mg/L; KOİ₀=586 mg/L, Arıtma Süresi = 30 dak.

Zaman (dak.)	Fe ²⁺ (mM)	KOİ/KOİ ₀
0	0.02	1.00
1	0.04	1.06
2	0.05	1.01
4	0.05	1.06
5	0.06	1.01
10	0.10	0.91
15	0.11	0.73
20	0.20	0.58
25	0.31	0.54
30	0.49	0.44

Foto-Fenton-benzeri deneylerinde KOİ giderimi ilk 10 dak.'lık bir lag fazından sonra artış göstermeye başlamıştır. Ölçülen Fe^{2+} miktarlarında da ilk 10 dak.'da fazla bir artış gözlenmezken KOİ gideriminin hızlandığı 10. dak.'dan itibaren bir artış saptanmıştır. Bu da 2.19 numaralı reaksiyon kinetiğiyle uyum göstermektedir. 2.9 numaralı reaksiyona göre H_2O_2 tüketildiğinden, H_2O_2 miktarının ortamda azalmış olması nedeni ile oluşan Fe^{2+} iyonunun birikimi ve daha fazla artması gerekmektedir. Elde edilen eğri, bu sonuçlarla paralellik göstermektedir.

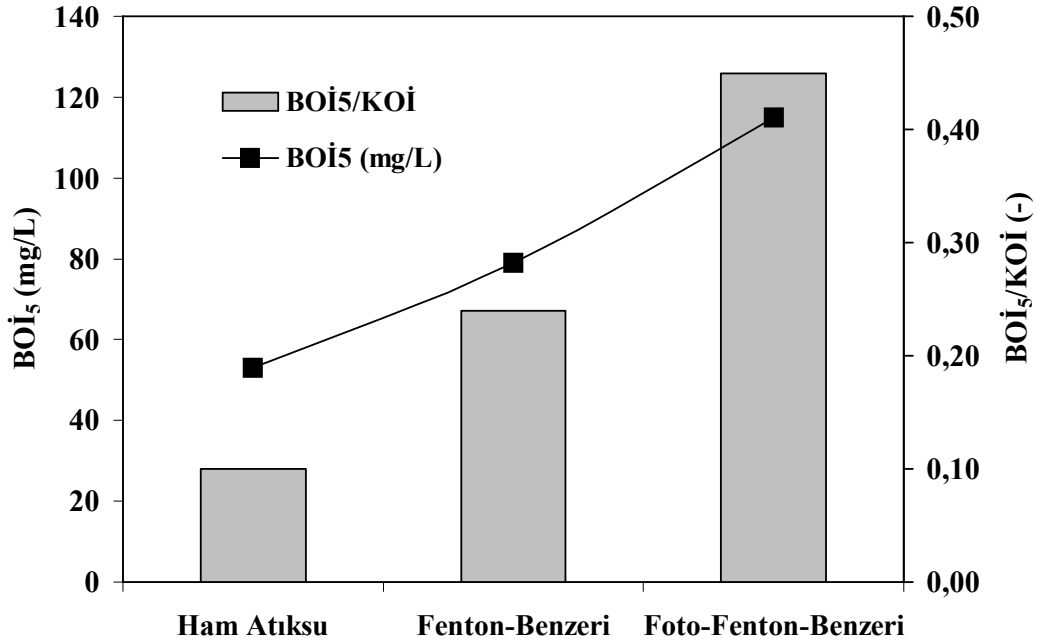
4.10. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Kimyasal olarak ön arıtılmış endüstriyel atıksularda biyolojik arıtılabilirlik değişimleri genellikle $BOİ_5/KOİ$, $BOİ_5/TOK$ oranlarının ön arıtılmış atıksu için hesaplanması ile takip edilir (Madoni ve diğ., 1999, Rozzi ve diğ., 1998, Sun ve diğ., 1994, Kim ve diğ., 1994).

4.10.1 $BOİ_5/KOİ$ Oranı

$BOİ_5/KOİ$ oranı atıksuyun biyolojik olarak bozunabilirliğinin bir ölçüsüdür. Buna göre, $BOİ_5/KOİ$ oranı 0.4'ü geçen atıksuların tam anlamıyla biyolojik olarak arıtılabildikleri kabul edilmiştir (Chamarro ve diğ., 2001, Sarria ve diğ., 2003). Şekil 4.10.1.1, arıtma öncesi ve optimum reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile arıtma sonrasında elde edilen $BOİ_5/KOİ$ oranlarını göstermektedir. Foto-Fenton-benzeri ön arıtma prosesinden sonra $BOİ_5/KOİ$ oranı 0.1'den 0.45'e yükselmiştir. Bu da rekalsitrant maddelerin tam anlamıyla biyolojik olarak parçalanabilir forma dönüştüklerinin bir göstergesidir. $BOİ_5/KOİ$ oranı Fenton-benzeri prosesinde 0.24'e yükselmiştir. Sonuçlar PPG formülasyon atıksuyunun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için Foto-Fenton-benzeri ön arıtma prosesinin etkili bir yöntem olduğunu, Fenton-benzeri prosesinin ise yetersiz kaldığını vurgulamaktadır. Ayrıca biyolojik olarak parçalanabilirlikteki önemli değişme sadece ana, rekalsitrant bileşiğin tam olarak oksidasyonunun sağlandığında elde edildiği sonucuna varılmıştır. Optimum reaksiyon koşullarında Fenton-benzeri prosesinin KOİ giderimi açısından hemen hemen Foto-Fenton-benzeri prosesi kadar etkili olmasına rağmen, yukarıda vurgulanan sonuçlardan fotokatalitik reaksiyon ürünlerinin karanlık reaksiyon

ürünlerine göre biyolojik olarak parçalanabilirliklerinin daha fazla oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10.1.1 Ham PPG Formülasyon Atıksuyunun ve Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Kimyasal Olarak Ön Arıtılmış PPG Formülasyon Su Numunelerinin Biyolojik Olarak Arıtılabilirlik Sonuçları. Deneysel Koşullar: $[Fe^{3+}]_0 = 1.5$ mM, $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, pH = 3; Arıtma Süresi = 30 dak.

Benzer sonuçlar, Fenton reaktanını formik asit, fenol, 2, 4-diklorofenol ve nitrobenzenin oksidasyonu için kullanan Chamarro ve diğ. (2001) tarafından da elde edilmiştir. Fenton reaktanı ile arıtma sonucu 2.4 diklorofenol'ün biyolojik olarak parçalanabilirliğinin 0'dan 0.4'e yükseldiğini bulmuşlardır. Ayrıca kabul edilebilir biyolojik parçalanabilirlik, sadece başlangıç rekalsitrant kirletici tamamen elimine edilebildiğinde sağlanmıştır.

Sarria ve diğ. (2003) tarafından yapılan diğer bir çalışmada da, boyaların endüstriyel üretiminde önemli bir işaretçi olan 5-amino-6-metil-2-benzimidazol (AMBI)'ün Foto-Fenton prosesi ile oksidasyonu araştırılmıştır. AMBI'ün ön arıtımı sonucunda tam olarak biyolojik parçalanabilir özellikte ürünlerin oluştuğu ve ön arıtma sonrasında gelen biyolojik arıtma ile bu ürünlerin tamamen mineralizasyonunun sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Rodríguez ve diğ. (2002) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, bir tekstil endüstrisinden gelen oldukça biokalsitrant özellikteki atıksulara, biyolojik olarak arıtılabilirliğinin sağlanması amacıyla Foto-Fenton oksidasyon prosesi

uygulanmıştır. Atıksuyun % 40 ve % 70 civarında fotomineralizasyonundan sonra, hala biyolojik olarak arıtılabilirliğe uygun olmadığı ve biyolojik anlamda tamamen mineralizasyonunun sağlanamadığı görülmüştür.

4.10.2 BOİ₅/TOK Oranı

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ reaktanlarının her ikisinin de refrakter organik kimyasalları parçalayabilmelerine rağmen, bu kirleticilerin tam olarak mineralizasyonunu sağlayıp sağlayamadıkları araştırılmıştır. TOK gideriminin artırılmasının (mineralizasyon) demir kaynağının oksidasyon basamağından bağımsız olduğu ve her çalışma için optimize edilmiş şartlarda çözeltiye eklenen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, H_2O_2 miktarlarına ve reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak en fazla % 40 % 60 arası elde edilebileceği belirtilmiştir (Safarzadeh-Amiri ve diğ., 1996). Tablo 4.10.2.1’de ham PPG formülasyon atıksuyunun ve bu atıksuyun kısmi mineralizasyonu için uygulanan Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon proseslerinden sonra elde edilen su numunelerinin son TOK (mg/L), BOİ₅/TOK değerleri ve % TOK giderimleri özetlenmiştir.

Tablo 4.10.2.1 PPG Formülasyon Atıksuyunun Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtma Öncesi ve Sonrası Elde Edilen Son TOK, % TOK Giderimi ve BOİ₅/TOK Değerleri. Deneysel Koşullar: $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$, Ön Arıtma pH’ı = 3, Ön Arıtma Süresi = 30 dak.

Proses	Son TOK (mg/L)	TOK Giderimi (%)	BOİ ₅ /TOK (-)
Ham (Arıtılmamış) Atıksu	450	0	0.12
Fenton-Benzeri	294	35	0.27
Foto-Fenton-Benzeri	259	42	0.44

Daha önceki deneylerde elde edilen KOİ giderim hızları ve biyolojik olarak arıtılabilirlik oranlarıyla uyumlu olarak, UV-A ışığının PPG formülasyon atıksuyunun TOK giderimi üzerine de hızlandırıcı etki yarattığı tablodan görülmektedir. Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesinin TOK giderimini ilerletmesi önceki deneysel çalışmada da kanıtlanmıştır (Arslan ve Balcıoğlu, 1999).

4.11 Kısmi Oksidasyonun Toksisiteye Etkisi

Yüksek konsantrasyonlarda refraktör yapılı bileşikler içeren antibiyotik formülasyon atıksuları aktif çamur sistemlerini inhibe ederler ve biyolojik arıtmadan sonra deşarj edildikleri su ortamındaki sucul organizmalar üzerinde toksik etki yaratabilirler (Ferrari ve diğ., 2003). Bu nedenle formülasyon atıksularına, biyolojik arıtma sistemlerine deşarj edilmeden önce kimyasal bir ön arıtma işleminin uygulanması gerekmektedir.

Birçok endüstriyel atıksuyun arıtımında biyolojik arıtılabilirlik ve toksisite değişimi, ön ve son (ileri) arıtma için önerilen alternatif yöntemin uygunluğuna ve proses optimizasyonuna karar vermek için kullanılan kritik bir araçtır (Yeber ve diğ., 1999, Gotvajn ve Zagorc-Koncan, 1999, Sun ve diğ., 1994, Kim ve diğ., 1994). İleri oksidasyon prosesleri ile arıtılan endüstriyel kirleticilerin ve atıksuların zehirliliklerindeki değişimi izlemek için başlıca *Escherichia coli*, *Fathead minnow*, *Daphnia magna*, *Daphnia pulex*, *Ceriodaphnia dubia*, *Scenedesmus subspicatus*, *Selenastrum capricornutum*, *Vibrio fisheri* türleri (Gutiérres ve diğ., 2002, Gellert, G., 2000, Thompson ve Blatchley, 1999, Ho ve Bolton, 1998, Arslan ve diğ., 1999a, Trapido ve diğ., 1997, Roy-Arcano ve Archibald, 1996) ile biyolojik aktif çamur karışım kültürleri kullanılmıştır (Gutiérres ve diğ., 2002, Madoni ve diğ., 1999, Michels ve diğ., 1999, Rozzi ve diğ., 1998, Panswad ve Polpruckska, 1998). Endüstriyel atıksuların zehirlilik değerlendirilmesi konusunda özellikle *Daphnia magna* test organizmalarıyla çok sayıda çalışma yapılmış ve hassasiyetinin endüstriyel kirleticiler için yüksek olduğu görülmüştür (Rand, 1995, Robinson, 1999).

Atıksudaki toksisitenin belirlenmesinde yaygın olarak akut ve kronik testleri kullanılmaktadır. Akut toksisite testlerinde genellikle 4 – 6 gün süren belirli bir zaman periyodunda, test organizmalarının konsantrasyonu bilinen bir toksik maddeye maruz bırakılmaları sonucu, kısa dönemli hayatta kalabilme durumları incelenir. Toksik maddenin etkisi, genellikle mikroorganizmaların % 50'sinin ölümüne yol açan LC₅₀ konsantrasyonu (öldürücü konsantrasyon) ve mikroorganizmalarda ölüm, immobilizasyon gibi gözlenebilen ters etkiye yol açan EC₅₀ konsantrasyonu (etkili konsantrasyon) ile açıklanabilir.

Kronik biyolojik testlerde organizmanın hayatta kalma, büyüme ve tekrar ürün oluşturabilmesinde değişikliğe sebep olabilen toksik madde konsantrasyonu izlenir ve belirlenir. Kronik toksisite, gözlenebilen ters etkiye yol açmayan konsantrasyon ve organizmaların çoğalma ve yeniden üretiminde azalmaya sebep olan IC₅₀ (inhibisyon konsantrasyonu) konsantrasyonlarıyla açıklanabilir. Kronik toksisite testleri genellikle 7 gün sürer.

Antibiyotiklerin akut ve kronik toksisite etkileri iyi bilinmektedir. Örneğin, Kümmerer ve diğ. (2000) klinik açıdan önemli bazı antibiyotik ilaçların biyolojik olarak parçalanabilirliği ve genotoksisite üzerine çalışmışlardır. Test edilen kimyasalların hiçbiri biyolojik olarak parçalanabilir özellikte bulunmamıştır ve genotoksik oldukları belirtilmiştir. Wollenberger ve diğ. (2002) tarafından yapılan benzer bir çalışmada da, hem tedavi edici hem de çiftçilik hayvanları üzerinde büyümeyi hızlandırıcı etkisi olduğu bilinen dokuz antibiyotik kabuklu tatlı su organizması *Daphnia magna* üzerindeki akut ve kronik toksisite test edilmiştir. Elde edilen gözlemlerden Okzalik Asit'in sucul ortamda potansiyel ters etkilere yol açabileceği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada ham ve ön arıtılmış PPG formülasyon atıksuyunun test organizması olarak seçilen *Daphnia magna* su pireleri üzerindeki akut toksisite testleri araştırılmıştır. Tablo 4.11.1'de ham ve Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri oksidasyon prosesleriyle arıtılmış PPG formülasyon atıksuyunun akut toksisite testi sonuçları gösterilmektedir.

Tablo 4.11.1 *Daphnia magna*'nın Ham Atıksu ve Foto-Fenton-Benzeri ve Fenton-Benzeri Prosesleri ile Arıtılmış PPG Formülasyon Su Numuneleri için Elde Edilen Yüzde Ölüm Oranları. DeneySEL Koşullar: [Fe³⁺]₀ = 1.5 mM, [H₂O₂]₀ = 25 mM, Ön Arıtma pH'ı = 3, Ön Arıtma Süresi t = 30 dak.

Proses	% 25 PPG Oranındaki Ölüm (%)	% 50 PPG Oranındaki Ölüm (%)	% 70 PPG Oranındaki Ölüm (%)
Ham atıksu	25	80	100
Atıksu (pH = 3)	*	60	*
Foto-Fenton-benzeri	0	0	0
Fenton-benzeri	0	0	0

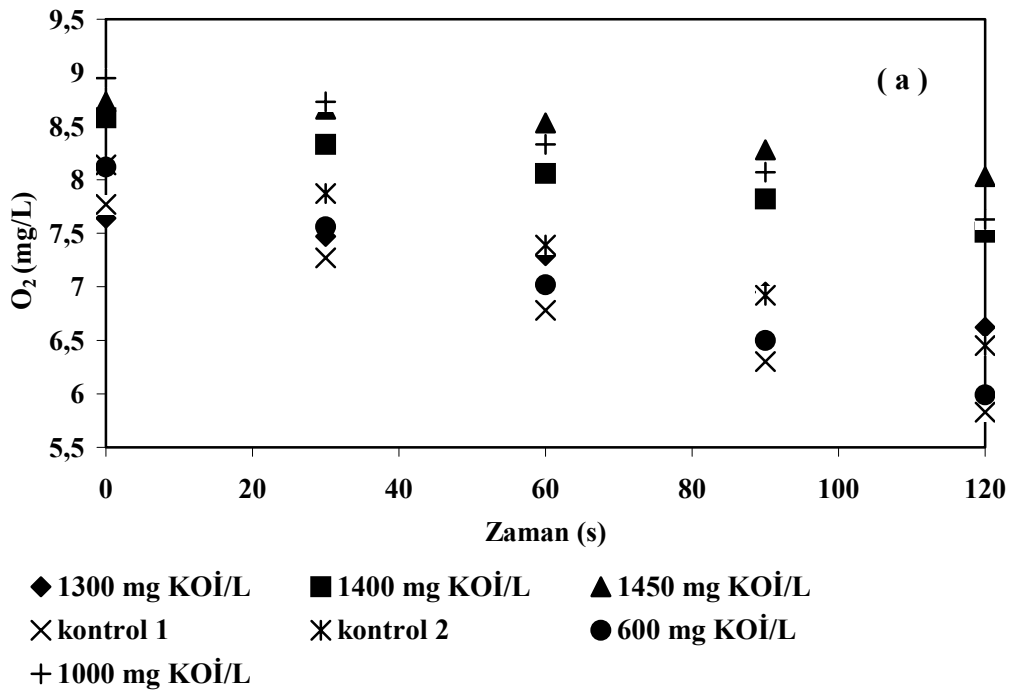
* Ölçülmemiştir.

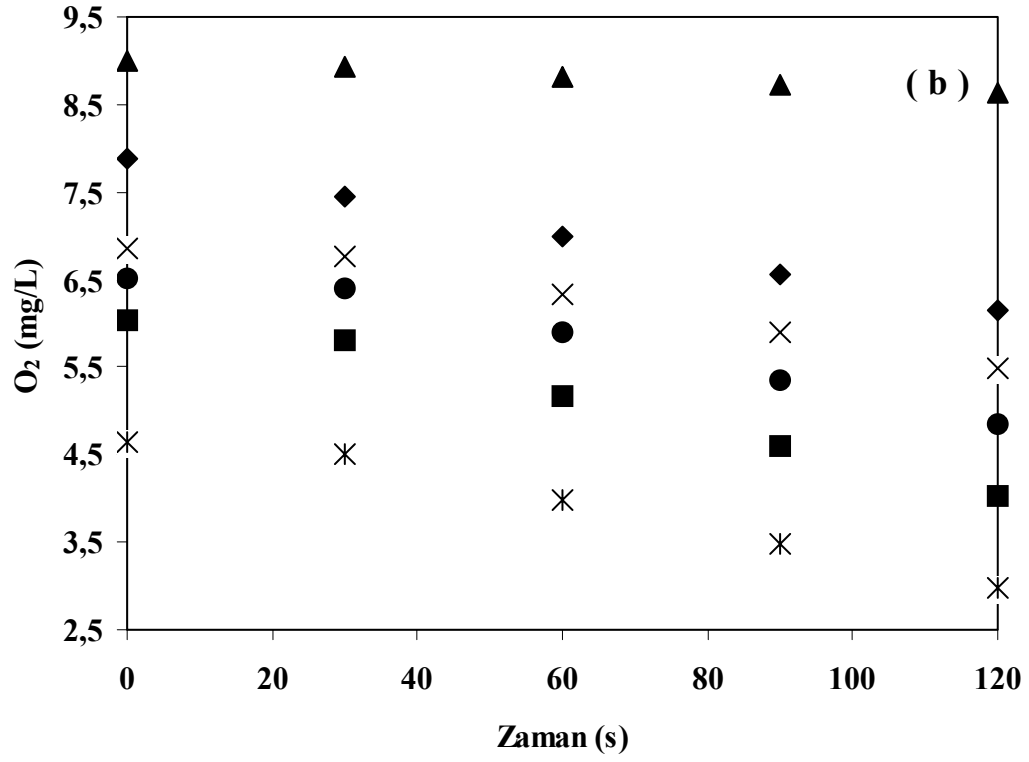
Tablo 4.11.1’den de görüldüğü gibi, akut toksisite sonuçlarından yola çıkılarak hem Foto-Fenton-benzeri hem de Fenton-benzeri ön arıtma proseslerinin PPG formülasyon atıksuyunun tam olarak detoksifikasyonunun sağlanmasında uygun okdidasyon yöntemleri olduğu sonucuna varılmıştır. pH = 3’de bir gün süreyle bekletilen atıksuyun yapısının değiştiği anlaşılrken, toksisitesinin değişen yapıyla azalmadığı gözlenmiştir.

Benzer bir sonuç Goi ve Trapido (2002) tarafından nitrofenollerin detoksifikasyonu sağlanması amacıyla yapılan çalışmada elde edilmiştir. Bu çalışmada, nitrofenollerin detoksifikasyonu için Fenton reaktanının kullanılmasının en etkili ve ucuz bir yol oluşu görüşüne varılmıştır.

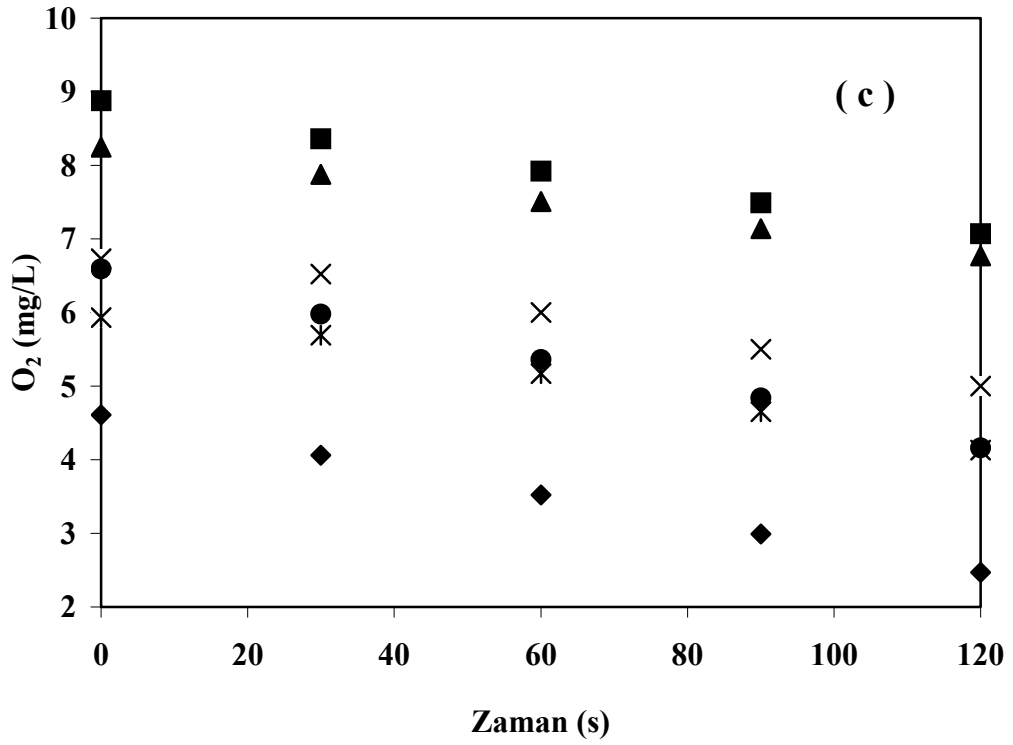
4.12 Aktif Çamur İnhibisyon Deneyleri

Ham atıksu ve Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütölmüş olan respirometrik inhibisyon deneylerinde, atıksu bünyesindeki toksik organiklerin aktif çamur mikroorganizmalarının oksijen tüketimini inhibe edici etkileri tespit edilmiştir. Bu amaçla ham numunenin ve Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri prosesleriyle ön arıtılmış numunelerin farklı seyrelmelerdeki konsantrasyonları için zamana karşı ölçölen oksijen tüketim miktarları Şekil 4.10.1’de gösterilmiştir.

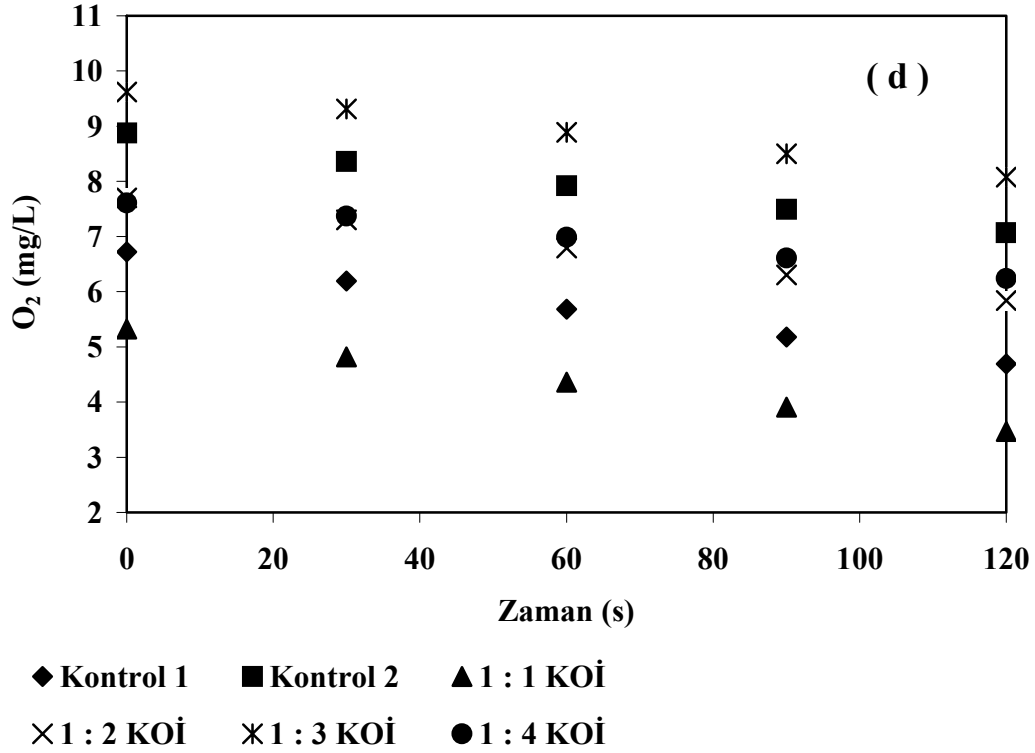




◆ Kontrol 1 ■ Kontrol 2 ▲ 1 : 1 KOİ
 × 1 : 2 KOİ * 1 : 3 KOİ ● 1 : 4 KOİ



◆ Kontrol 1 ■ Kontrol 2 ▲ 1 : 1 KOİ
 × 1 : 2 KOİ * 1 : 3 KOİ ● 1 : 4 KOİ



Şekil 4.12.1 Farklı Seyreltmelerde Ham Atıksu (a), pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu (b), Fenton-Benzeri (c) ve Foto-Fenton-Benzeri (d) Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için 30 dak. Havalandırma Süresi Boyunca Aktif Çamur Oksijen Tüketim Miktarları. Deneysel Koşullar: F/M = 0.3 ± 0.1 g.KOİ/g.UAKM.gün⁻¹ (ham atıksu), F/M = 0.13 ± 0.03 g.KOİ/g.UAKM.gün⁻¹ (ham atıksu, pH = 3), F/M $\cong 0.1$ g.KOİ/g.UAKM.gün⁻¹ (kontrol deneyleri ve ön arıtılmış su numuneleri).

Şekil 4.12.1'de çizilen grafiklerin eğimlerinden hareketle her numune için ayrı ayrı hesaplanan oksijen tüketim hızları (OTH) ve oksijen tüketim hızlarında meydana gelen inhibisyon değerleri ($\dot{I}_{OTH}$) Tablo 4.12.1, Tablo 4.12.2, Tablo 4.12.3 ve Tablo 4.12.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.12.1 Ham Atıksu için Farklı KOİ Değerlerinde Elde Edilen OTH ve $\dot{I}_{OTH}$ Değerleri.

KOİ (mg/L)	OTH (mg/L.sa ⁻¹)	$\dot{I}_{OTH}$ (%)
600	63.7	- 9*
1000	39.6	24
1300	30.6	41
1450	21.2	59

*OTH değeri sentetik evsel atıksuya göre %9 oranında artış göstermiştir

Tablo 4.12.2 Farklı Seyreltmelerde KOİ Konsantrasyonlarına Sahip pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu için OTH ve $\dot{I}_{OTH}$ Değerleri ($KOI_0 = 600$ mg/L).

KOİ Seyrelmesi	OTH (mg/L.sa⁻¹.)	$\dot{I}_{OTH}$ (%)
1:1	11.2	79
1:2	43.2	31
1:3	52.2	17
1:4	52.6	17

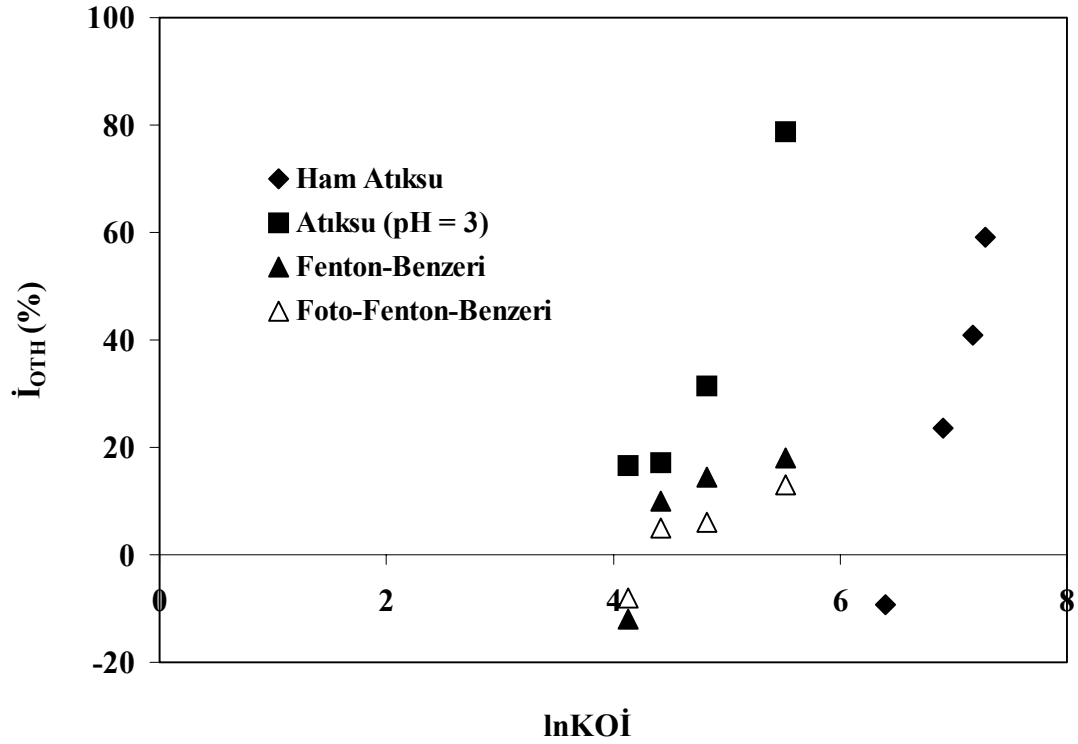
Tablo 4.12.3 Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesiyle Ön Arıtılmış Farklı Seyreltmelerde KOİ Konsantrasyonlarına Sahip Su Numuneleri için OTH ve $\dot{I}_{OTH}$ Değerleri ($KOI_0 = 324$ mg/L).

KOİ Seyrelmesi	OTH (mg/L.sa⁻¹.)	$\dot{I}_{OTH}$ (%)
1:1	44.3	18
1:2	55.1	15
1:3	57.6	10
1:4	72.0	-12

Tablo 4.12.4 Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesiyle Ön Arıtılmış Farklı Seyreltmelerde KOİ Konsantrasyonlarına Sahip Su Numuneleri için OTH ve $\dot{I}_{OTH}$ Değerleri ($KOI_0 = 257$ mg/L).

KOİ Seyrelmesi	OTH (mg/L.sa⁻¹.)	$\dot{I}_{OTH}$ (%)
1:1	28.1	13
1:2	49.3	6
1:3	50.0	5
1:4	56.5	-8

Ham atıksu, pH = 3'te 24. sa. bekletilmiş atıksu, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesleriyle ön arıtılmış su numuneleri için yukarıdaki tablolarda (Tablo 4.12.1- Tablo 4.12.4) gösterilen KOİ değerleri için $\ln KOI$ değerlerine karşı çizilen $\dot{I}_{OTH}$ (%) grafiği Şekil 4.12.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12.2 Farklı Seyreltmelerde KOİ Konsantrasyonlarına Sahip Ham Atıksu, pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için lnKOİ Değerlerine Karşılık Elde Edilen % İ_{OTH} Grafiği.

Şekil 4.12.2'de görüldüğü gibi, ham atıksu, pH = 3'te 24. sa. bekletilmiş atıksu, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesleriyle ön arıtılmış su numunelerinin aktif çamur oksijen tüketim hızını % 20 (EC₂₀) ve % 50 (EC₅₀) oranında inhibe eden konsantrasyon değerleri Tablo 4.12.5'de özetlenmiştir.

Tablo 4.12.5 Ham Atıksu, pH = 3'te 24 sa. Boyunca Bekletilmiş Atıksu, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için Aktif Çamur İnhibisyon Testleri Sonucunda Elde Edilen ve Aktif Çamur Oksijen Tüketim Hızını % 20 ve % 50 Oranında İnhibe Eden Etkili Konsantrasyon (EC₂₀ ve EC₅₀) Değerleri.

Proses	EC ₂₀ (mg/L KOİ)	EC ₅₀ (mg/L KOİ)
Ham Atıksu	917	1383
Atıksu (pH = 3)	80	152
Fenton-Benzeri	-	-
Foto-Fenton- Benzeri	-	-

Tablo 4.12.5’de de anlaşılabacağı gibi Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütülmüş olan aktif çamur inhibisyon deneylerine göre her iki ön arıtma prosesi sonucunda oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerinde herhangi bir inhibisyon etkisine rastlanılmamıştır. 24 sa. boyunca asidik pH’ta (pH = 3) bekletilen atıksuyun yapısının bozulmasına karşılık oluşan ara ürünlerin ham atıksuya göre daha toksik bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bu doğrultuda asidik pH’ta bekletmenin herhangi bir arıtma sağlayamayacağı, aksine biyolojik arıtma sistemlerinde olabilecek mevcut toksik etkinin daha da artmasına yol açacağı sonucuna varılmıştır.

Biyolojik arıtılabilirlik, toksisite ve aktif çamur inhibisyon testlerinin sonuçlarını birlikte yorumlamak amacıyla ham atıksu, pH = 3’te 24. sa. bekletilmiş atıksu, Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesleriyle ön arıtılmış su numuneleri için elde edilen BOİ₅/KOİ, toksisite ve aktif çamur inhibisyon testi sonuçları Tablo 4.12.6’da özetlenmiştir.

Tablo 4.12.6 Ham Atıksu, pH = 3’te 24 sa. Bekletilmiş Atıksu, Fenton-Benzeri ve Foto-Fenton-Benzeri Oksidasyon Prosesleriyle Ön Arıtılmış Su Numuneleri için Elde Edilen Biyolojik Arıtılabilirlik, Toksisite ve Aktif Çamur İnhibisyon Test Sonuçlarının Karşılaştırılması.

Proses	BOİ₅/KOİ (-)	% 50 PPG Seyrelmesindeki Ölüm (%)	EC₅₀ (mg/L KOİ)
Ham Atıksu	0.1	80	1383
Atıksu (pH = 3)	*	80	152
Fenton-Benzeri	0.24	0	-
Foto-Fenton-Benzeri	0.45	0	-

*Ölçülmemiştir

Tablo 4.12.6’dan da anlaşılabacağı gibi, her bir su numunesi için elde edilen aktif çamur inhibisyon test sonuçları, toksisite ve biyolojik arıtılabilirlik deney sonuçları ile de paralellik göstermektedir. Buna göre biyolojik arıtılabilirliği düşük olan PPG formülasyon atıksuyunun, toksisite deneyleri ile alıcı ortama zararlı etki yaratabileceği ve de aktif çamur inhibisyon testleri ile biyolojik arıtma sistemlerinde inhibisyon etkisine yol açabileceği tespit edilmiştir. PPG formülasyon atıksuyunun pH = 3’te 24 sa. bekletilmesi sonucu değişen atıksu yapısının çok daha toksik olduğu anlaşılmıştır. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtma

sonrasında, atıksuyun su pireleri üzerindeki toksik etkisi ortadan kalkarken, oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerinin aktif çamur inhibisyonuna yol açmadığı görülmüştür. Buna göre, Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri ileri oksidasyon proseslerinin PPG formülasyon atıksuyunun ön arıtılmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu ve ön arıtılan PPG formülasyon atıksuyunun kanala deşarjında herhangi bir sakınca olmadığı sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇLAR

Penisilin Prokain G (PPG) antibiyotik formülasyon atıksularının Fenton-benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ve Foto-Fenton-benzeri ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması amacıyla yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen en önemli sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Başlangıç $\text{KOİ} = 600 \text{ mg/L}$ olarak seçilen PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun Foto-Fenton-benzeri oksidasyon prosesi ile $\text{pH} = 3$ 'te ön arıtımı için maksimum KOİ giderim verimini sağlayan optimum başlangıç Fe^{3+} konsantrasyonu 1.5 mM , optimum başlangıç H_2O_2 konsantrasyonu ise 25 mM olarak elde edilmiştir.
2. Foto-Fenton-benzeri prosesiyle en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği optimum $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.5 \text{ mM}$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$ konsantrasyonlarında, optimum $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{O}_2$ molar oranı $1 : 17$ olarak hesaplanmıştır.
3. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri proseslerinde 10 dak. sonra başlayan hızlı KOİ giderimi, $30. \text{ ve } 60. \text{ dak.}$ 'lar arasında yavaşlamaya başlamıştır. Toksik ara ürünler oluşmadıkça, etkili bir arıtma için organik maddenin tam mineralizasyonu yerine kısmi oksidasyonu yeterli olacağından, elde edilen sonuçlara göre optimum reaksiyon süresi 30 dak. olarak seçilmiştir.
4. Optimize edilmiş reaksiyon koşullarında ve $\text{pH} = 3$ 'te en iyi KOİ giderim verimi Foto-Fenton-benzeri prosesinde $\% 56$ olarak elde edilirken Fenton-benzeri prosesinde $\% 44$ olarak bulunmuştur.
5. Optimum Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının farklı başlangıç KOİ değerlerinde ($200, 400, 800 \text{ and } 100 \text{ mg/L}$) etkinliğini kontrol etmek amacıyla yapılan Foto-Fenton-benzeri deneylerinde, başlangıç $\text{KOİ} = 600 \text{ mg/L}$ değeri için seçilen optimum reaksiyon şartlarının yüksek başlangıç KOİ değerleri için tekrar ayarlanması gerektiği ortaya çıkmıştır.

6. $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ve/veya UV-A'nın çeşitli kombinasyonları kullanılarak gerçekleştirilen kontrol deneylerinde elde edilen KOİ giderim verimleri, azalan proses verimine göre $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ (% 56) > $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (% 44) > $\text{Fe}^{3+}/\text{UV-A}$ (% 4) > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$ = UV-A (% 0) şeklindedir.

7. Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri oksidasyon proseslerinde ilk 10 dak. boyunca ana bileşiğin veya çevresel toplam parametrelerin hemen hemen anlık oksidasyonlarının gerçekleştiği ve hiçbir KOİ gideriminin olmadığı bir lag fazının olduğu gözlenmiştir. KOİ giderimindeki bu gecikme, oksidasyona dirençli öncelikli yarı oksidasyon ürünlerinin oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. İlk PPG yarı ürünlerinin, kısa süreli foto-aktif türler oluşturmak üzere Fe^{3+} ile kompleks oluşturarak daha reaktif oksidasyon ürünlerine parçalanabildikleri görülmüştür.

8. Fenton-benzeri ve Foto-Fenton-benzeri deneyleri süresince H_2O_2 'in deney çözeltisinde kalan miktarları ölçüldüğünde, Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 88 H_2O_2 tüketimi gerçekleşirken, karanlık reaksiyonlarda bu değer % 48 olarak tespit edilmiştir.

9. UV-A ışığının arıtma verimine olan pozitif katkısı düşük oksidan ve katalizör konsantrasyonlarında daha açık bir şekilde görülmüştür. Düşük Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarının (0.5 mM Fe^{3+} and 20 mM H_2O_2) kullanıldığı Foto-Fenton-benzeri prosesi KOİ giderim kinetiği açısından önemli derecede inhibe olmazken (% 24 KOİ giderimi), 0.5 mM Fe^{3+} ve 20 mM H_2O_2 'in kullanıldığı Fenton-benzeri prosesinde düşük reaksiyon hızına bağlı olarak % 3 KOİ giderimi elde edilmiştir.

10. Sonuçlar kısmi KOİ gideriminin amaçlandığı durumlarda kimyasal madde ihtiyacını minimize etmek için Foto-Fenton-benzeri prosesinin tercih edilmesi gerektiğini göstermiştir. Optimum reaksiyon koşullarında Foto-Fenton-benzeri reaksiyonunun (0.034 dak.⁻¹) Fenton-benzeri reaksiyonuna göre (0.03 dak.⁻¹) biraz daha hızlı olduğu görülmüştür.

11. Sentetik Penisilin Prokain G antibiyotik formülasyon atıksuyuna $\bullet\text{OH}$ radikal tutucu olarak 0 – 1200 mg/L konsantrasyon aralığında ilave edilen Cl^- iyonları, Foto-Fenton-benzeri prosesinde KOİ giderim veriminin % 56'dan % 17'ye, Fenton-

benzeri prosesinde % 44'den % 14'e düşmesine yol açmıştır. Bu sonuçlar her iki oksidasyon prosesinde •OH radikallerinin ana oksidan olduğunun direk kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

12. KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması amacı ile farklı Fe^{2+} , Fe^{3+} ve H_2O_2 konsantrasyonlarında yürütülen ışıklı ve ışısız Fenton deneylerinde, optimum reaksiyon koşulları için $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A$ ve $Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$ proseslerinde birbirine yakın KOİ giderim verimleri elde edilmiştir. PPG formülasyon atıksuyunun optimum reaksiyon koşullarında ön arıtımı sonucunda elde edilen KOİ giderim verimleri, azalan proses verimine göre aşağıda sıralanmıştır: $Fe^{3+}/H_2O_2/UV-A$ (% 56) > $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-A$ (% 52) > Fe^{3+}/H_2O_2 (% 44) > Fe^{2+}/H_2O_2 (% 26) > $Fe^{3+}/UV-A$ (% 4) > $H_2O_2/UV-A = UV-A$ (% 0).

13. Foto-Fenton-benzeri reaksiyonlarında Fe^{3+} iyonunun fotokatalitik olarak Fe^{2+} ye indirgendiğini kanıtlamak amacıyla yapılan deneylerde, Fe^{2+} iyonu oluşumunun Fenton ve Foto-Fenton-benzeri reaksiyon kinetikleriyle uyumlu olarak geliştiği tespit edilmiştir.

14. Foto-Fenton-benzeri prosesi ile ham atıksuyun $BOI_5/KOİ$ oranı 0.1'den 0.45'e yükselirken, bu oran Fenton-benzeri prosesi uygulandıktan sonra 0.24 değerine ulaşmıştır. Sonuçlar PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun biyolojik olarak parçalanabilirliğinin geliştirilmesi için Foto-Fenton-benzeri ön arıtma prosesinin Fenton-benzeri prosesine göre daha etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

15. Foto-Fenton-benzeri prosesinde % 42 TOK giderimi sağlanırken, Fenton-benzeri prosesinde bu değer % 35 olarak elde edilmiştir.

16. *Daphnia magna* su pireleri ile yapılan akut toksisite deneyleri sonucunda hem Foto-Fenton-benzeri hem de Fenton-benzeri ön arıtma proseslerinin PPG antibiyotik formülasyon atıksuyunun tam olarak detoksifikasyonunun sağlanmasında uygun oksidasyon yöntemleri olduğu sonucuna varılmıştır. pH = 3'de bir gün süreyle bekletilen atıksuyun yapısının değişmesine rağmen, toksisitesinin değişen yapıyla birlikte azalmadığı gözlenmiştir.

17. Foto-Fenton-benzeri ve Fenton-benzeri prosesleri ile ön arıtılmış numuneler üzerinde yürütülmüş olan aktif çamur inhibisyon deneylerine göre, her iki ön arıtma

prosesi sonucunda oluşan ileri oksidasyon ara ürünlerinin, aktif çamur oksijen tüketim hızı üzerinde herhangi bir inhibisyon etkisi yaratmadığı tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

Akgün, G., 2001. İlaç endüstrisi formülasyon alt kategorisi için kaynak bazında atıksu karakterizasyonu ve arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Alaton, A. İ. ve Gürses, F., 2003. Antibiyotik formülasyonu atıksularının kimyasal oksidasyon yöntemleriyle arıtılabilirliği II: Fenton ve foto-Fenton oksidasyonu, *Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı*, 14-16 Nisan, İstanbul, Türkiye.

Anbar, M. and Neta, P., 1967. A compilation of specific bimolecular rate constants for the reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution, *Int J Appl Rad Isotopes*, **18**, 493-523.

APHA, AWWA and WPCF, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, *20th Edition*. American Public Health Association, Washington, DC.

Aplin, R. and Waite, T. D., 2000. Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes, *Wat. Sci. Tech.*, **42**, 345-354.

Arıcı, Y., 2000. Tekstil endüstrisinde reaktif boyarmaddelerinden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Arslan, I., 2000. Treatment of reactive dye-bath effluents by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes, *Doctorate Thesis*, Boğaziçi University, İstanbul.

Arslan, I. and Balcioğlu, A. I., 2001. Oxidation of raw and biotreated textile wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential applications, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 53-60.

Arslan, I. and Balcioğlu, A. I., 1999. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation process: a comparative study, *Dyes and Pigments*, **43**, 95-108.

Arslan, I., Balcioğlu, A. I. and Tuhkanen, T., 1999a. Advanced oxidation of simulated dyehouse effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV processes, *Environ. Technol.*, **20**, 921-932.

Aydın, A. F., 2002. Afyon alkoloitleri endüstrisi atıksularının biyolojik prosesler ve Fenton oksidasyonu ile ileri arıtımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bakar, N., 2003. Treatment of photographic developing baths by Fenton and photo-Fenton processes, *Master Thesis*, Boğaziçi University, İstanbul.

Balcioğlu, A. I. and Ötker, M., 2002. Oxidative treatment of antibiotics in pharmaceutical effluents, *5th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems*, September 24-26, Istanbul, Turkey.

Barbeni, M., Minero, C. and Pelizzeti, E., 1987. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent, *Chemosphere*, **16**, (10-12), 225-237.

Basu, S. and Wei, I. W., 1998. Advanced chemical oxidation of 2,4,6 trichlorophenol in aqueous phase by Fenton's reagent-Part II: Effects of various reaction parameters on the treatment reaction, *Chem. Eng. Comm.*, **164**, 139-151.

Bishop, D. F., Stern, G., Fleischman, M. and Marshall, L. S., 1968. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewater, *Ind. Engng. Chem., Proc. Design Develop.*, **7**, 110-117.

Bolton, J. R. and Cater, S. R., 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in the contaminated water, *Wat. Res.*, **31**, (4), 787-798.

Bossmann, S. H., Oliveros, E., Sabine, G., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M. and Braun, A. M., 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced reactions, *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 5542-5550.

Botsoglou, N. A. and Fletouris, D. J., 2001. Drug residues in foods, pharmacology, food safety and analysis, *Aristotle University Thessaloniki, Greece, Marcel Dekker inc.*, New York Basel.

Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. and Ross, A. B., 1988. Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-886.

Calgon Carbon Oxidation Technologies, 1996. AOT Handbook, Ontario, Canada.

Catastini, C., Sarakha, M., Mailhot, G. and Bolte, M., 2002. Iron (III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions, *The Science of the Total Environment*, **298**, 219-228.

Chamarro, E., Marco, A. and Esplugas, S., 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Wat. Res.*, **35**, (4), 1047-1051.

Chen, C. Y., Huang, J-B. and Chen, S. D., 1997. Assessment of microbial toxicity test and its application for industrial wastewater, *War. Sci. Tech.*, **36**, (12), 375-382.

Chen, C. Y., Huang, J-B., Wang, Y-J., Huang, J-C. and Huang, J-W., 1996. An evaluation of the microbial toxicity of effluents from petrochemical plants, *IAWQ*

2nd Specialized Conference on Pretreatment of Industrial Wastewater, October 16-18.

Chen, C. Y., Shing, D. C. and Huang, J. B., 1999. Toxicity assessment of industrial wastewater treatment by microbial testing method, *Wat. Sci. Tech.*, **39**, (10-11), 139-143.

De Laat, J. and Gallard, H., 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling, *Environmental Science and Technology*, **33**, 2726-2732.

De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S. and Legube, B., 1999. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere*, **39**, (15), 2693-2706.

Donowitz, GR. and Mandell, GL., 1988. Beta-lactam antibiotics, *N. Engl. J. Med.*, 318; 419-426.

Eckenelder, W. W., 1995. Biological treatability studies: New regulations require a new approach, *Environmental Progress*, **14**, (3), 172-175.

EPA, 1991. Guides ot pollution prevention: the pharmaceutical industry, EPA/625/7-91/017.

Faust, B. C. and Hoigné, J., 1990. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ.*, **24A**, (1), 79-89.

Fenton, H. J. H., 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.*, **65**, 899.

Ferrari, B., Paxéus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A. and Garric, J., 2003. Errauntum to "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study on carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac [*Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359-370], *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**, 450.

Gallard, H. and De Laat, J., 2000. Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound, *Wat. Res.*, **34**, (12), 3107-3116.

Gallard, H., De Laat, J. and Legube, B., 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions, *Wat. Res.*, **33**, (13), 2929-2936.

Gellert, G., 2000. Relationship between summarizing chemical parameters like AOX, TOC, TNb, and toxicity tests for effluents from the chemical production, *Bull. Of Env. Contam. and Toxicol.*, **65**, 508-513.

Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Oz. Sci. & Engrg.*, **9**, 335-352.

Goi A. and Trapido, M., 2002. Hydrogen photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study, *Chemosphere*, **46**, 913-922.

Gotvajn, A. Z. and Zgorc-Koncan, J., 1999. Biodegradatiobn studies as an important way to estimate the environmental fate of chemicals, *Wat. Sci. Tech.* **39** (10-11), 375-382.

Gutiérrez, M., Etxebarria, J. and de las Fuentes, L., 2002. Evaluation of Wastewater toxicity: Comparative study between Microtox[®] and activated sludge oxygen uptake inhibition, *Wat. Res.*, **36**, 919-924.

Gülmez, B., 1997. İlaç endüstrisi atıksularının ortak havasız biyolojik arıtılabilirliği, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gürel, M., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O., 1998. Kimyasal sentez ile üretim yapan bir ilaç endüstrisi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği, *İ.T.Ü. 6. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu*, 3-5 Haziraz, İstanbul, Türkiye.

Haber, F. and Weiss, J., 1934. The catalytic decomposition hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. Roy. Soc. A*, **134**, 332-351.

Halling-Sørensen, B., Nielsen Nors, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft Holten, H. C., and Jørgensen, S. E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review, *Chemosphere*, **36**, (2), 357-39.

Harrass, M.C., Kinding A.C. and Taub, F.B., 1985. Responses of blue-green and green algae to streptomycin in unialgal and paired culture, *Aquatic Toxicology*, **6**, 1-11.

Hirsch, R., Ternes, T., Lindart, A., Heberer, K. and Wilken, R-D., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *The Science of Total Environment*, **225**, 109-118.

Ho, T. L. and Bolton, J. R., 1998. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution, *Wat. Res.*, **32**, (2), 489-497.

ISO, 1986. Water-quality determination of the chemical oxygen demand, Ref. No: ISO 6060.

Jayson, G. G., Parson, B. J. and Swallow, A. J., 1973. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 1597-1607.

Joseph, J. M., Varghese, R. and Aravindakumar, C. T., 2001. Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: A quantitative assessment, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **146**, 67-73.

Kabdaşlı, I., Gürel, M. and Tünay, O., 1999. Pollution prevention and waste treatment in chemical synthesis processes for pharmaceutical industry, *Water Science and Technology*, **39**, (10-11), 265-271.

Kabdaşlı, I., Ölmez, G. and Tünay, O., 2002. Assessment of pollution profile and wastewater control alternatives of a pharmaceutical industry, *5th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems*, September 24-26, Istanbul, Turkey.

Kavitha, V. And Palanivelu, K., 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere*, **55**, (9), 1235-1243.

Kim, C. W., Kim, B. G., Lee, T. H. and Park, T. J., 1994. Continuous and early detection of toxicity in industrial wastewater using an on-line respiration meter, *Wat. Sci. Tech.*, **30**, (3), 11-19.

Kim, S. M., Geissen, S. U. and Vogelpohl, A., 1997. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction, *Wat. Sci. Tech.*, **35**, (4), 239-248.

Klassen, N. V., Marchington, D. H. and McGowan, C. E., 1994. H₂O₂ determination by the I³⁻ method and by KMnO₄ titration, *Anal. Chem.*, **66**, 2921-2925.

Külünk, A., 2000. Tekstil endüstrisinde asit boyarmaddelerden kaynaklanan rengin Fenton prosesi ile giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. and Mersch-Sundermann, V., 2000. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in simple test, *Chemosphere*, **40**, 701-710.

Kümmerer, K., Hartmann, T. S. and Meyer, M., 1997. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage, *Wat. Res.*, **31**, 2705-2710.

Langford, C. H. and Carey, J. H., 1975. The charge-transfer photochemistry of the hexaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion and the μ -dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging, *Can. J. Chem.*, **53**, 2430-2435.

Lanzky, P. F. and Halling-Sørensen, B., 1997. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms, *Chemosphere*, **35**, (11), 2553-2561.

Ledakowicz, S., 1998. Integrated processes of chemical and biological oxidation of wastewaters, *Environment Protection Engineering*, **24**, (1-2), 35-47.

Ledakowicz, S. and Gonera, M., 1999. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater, *Wat. Res.* **33**, (11), 2511-2516.

Legrini, O., Oliveros, E. and Braun, A. M., 1993. Photochemical processes, *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.

Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A. and Di Pinto A. C., 2004. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate, *Chemosphere*, **54**, 1005-1010.

Macri, A., Staza, A.V. and Dojmi di Delupis, G., 1988. Acute toxicity of furazolidone on *Artemia saliva*, *Daphnia magna* and *Culex pipiens molestus* Larvae, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **16**, 90-94.

Madoni, P., Davoli, D. and Guglielmi, L., 1999. Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, *Wat. Res.*, **33**, (10), 2459-2464.

Malato, S., Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-Alba, A. R., Agüera, A. and Rodríguez, A., 2002. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy, *Catalysis Today*, **76**, 209-220.

Martínez, N. S. S., Fernández, J. F., Segura, X. F. And Ferrer, A. S., 2003. Pre-oxidation of an polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, **101**, 315-322.

Michels, E., Leynen, M., Cousyn, C., Dee Meester, L. and Olievier, F., 1999. Phototactic behavior of *Daphnia* as a tool in the continuous monitoring of water quality: Experiments with a positively phototactic *Daphnia magna* clone, *Wat. Res.*, **33**, (2), 401-408.

Migliore, L., Civitareale, C., Brambilla, G. and Delupis, G. D., 1997. Toxicity of several important agricultural antibiotics to *Artemia*, *Wat. Res.*, **31**, (7), 1801-1806.

Miller, E. L., 2002. The penicillins: A review and update, *Journal of Midwifery & Women's Health*, **47** (6), 426-434.

Murphy, A. P., Boegli, W. J., Price, M. K., Moody, C. D., 1989. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 166-169.

Murray, C. A. and Parsons, S. A., 2004. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes, *Chemosphere*, **54**, (7), 1017-1023.

Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I. and Kettrup, A., 2003. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **161**, 87-93.

Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Müller, T. and Braun, A. M., 1997. Industrial wastewater treatment: Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineering and Processing*, **36**, 397-405.

Oppenländer, T., 2003. Photochemical purification of water and air, *University of Applied Sciences (Fachhochschule) Furtwangen department of Mechanical and Chemical Engineering*, Germany.

Ozilkiz, G., 2002. Treatability of pharmaceutical process effluents by advanced oxidation, *Master Thesis*, Boğaziçi University, İstanbul.

Panswad, T., and Polpruckska, P., 1998. specific oxygen uptake rate, nitrification and denitrification rates of a zinc-added anoxic/oxic activated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, **38**, (1), 113-139.

Pérez, M., Torrades, F., Garcia-Hortal, J. A., Doménech, X. and Peral, J., 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**, 63-74.

Pignatello, J. J., 1992. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944.

Pignatello, J. J., Liu, D. and Huston, P., 1999. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction, *Environ Sci Technol.*, **33**, 1832-1839.

Pulgarin, C. and Kiwi, J., 1996. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides, *Chimia*, **50**, (3), 50-55.

Rabosky, J., 1993. Water and wastewater survey for the Brazilian Merck, Sharp and Dohme chemical and pharmaceutical plant, *Purdue University*, 259-269.

Rand, G. M., 1995. Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment, *2nd Edition*, New York: Hemisphere Publishing Corporation. pp.1125.

Richardson, M. L. and Brown, J. M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment, *J. Pharm. Pharmacol.*, **37**, 1-12.

Robinson, P. W., 1999. The toxicity of pesticides and organics to Mysid shrimps can be predicted from Daphnia spp. toxicity data, *Wat. Res.*, **33**, (6), 1545-1549.

Rodríguez, M., Abderrazik, N. B., Contreras, S., Chamarro, J. and Esplugas, S., 2002. Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, **37**, 131-137.

Rodríguez, M., Sarria V., Esplugas S. and Pulgarin C., 2002. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **151**, 129-135.

Roy-Arcano, L. and Archibald, F., 1996. Slective removal of resin and fatty acids from mechanical pulp effluents by ozone, *Wat. Res.*, **30**, (5), 1269-1279.

Rozzi, A., Ficara, E., Cellmara, C. M. and Bortone, G., 1998. Characterization of textile and other industrial wastewater by respirometric and titration biosensors, *The 4th International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries*, September 23-25, İstanbul, Turkey.

Ruppert, G., Bauer, R. and Heisler, G. J., 1993. The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobiol., A:Chem.*, **73**, 75-78.

Sachs, E. F., Jennet, J. C., Rand, M. C., 1978. Anaerobic treatment of synthesized chemical pharmaceutical wastes, Proceeding of the 33rd Purdue University, Lafayette, Ind., pp. 507-514.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R., 1996. The use of iron in advanced oxidation process, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**, (1), 18-26.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J. R. and Cater, S. R., 1997. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Wat. Res.*, **31**, (4), 787-798.

Samuk, B., 2002. İlaç endüstrisi formülasyon ve antibiyotik atıksularının biyolojik arıtılabilirliğinin artırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Sarria, V., Deront, M., Péringer, P. and Pulgarin, C., 2003. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewater by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, **40**, 231-246.

Schlott, D. A., Charbonneau, S. G., Greiner, J. A., Green, R. E., Quane, D. E. and Robertson, W. M., 1988. Design, construction and start-up of an anaerobic treatment system for pharmaceutical wastewater, Proceeding of the 43rd Purdue University, Lafayette, Ind., pp. 651-659.

Scott, J. P. and Ollis, D. F., 1995. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations, *Environ. Progress*, **14**, (2), 88-103,

Scott, J. P. and Ollis, D. F., 1996. Engineering models of combined chemical and biological processes, ASCE, *Journal of Env. Eng.*, **122**, (12), 1110-1114.

Smith, E. J. and Fitzgerald, J. M., 1971. Analytical Photochemistry and Photochemical Analysis, *Marcel Deccer*, pp. 109, New York.

Stachelin, J. and Hoigné, J., 1982. Decomposition of ozone in water: Rate inhibition by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681.

Sun, B., Nirmalakhandan, N., Hall, E., Wang, X. H., Prakash, J. and Maynes, R., 1994. Estimating toxicity of organic chemicals to activated sludge microorganisms, *Journal of Environmental Engineering*, **120**, (6), 1459-1469.

Sun, Y. and Pignatello, J. J., 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304-310.

Sundstrom, D. W., Weir, B. A., Barber, T. A. and Klei, H. E., 1992. Destruction of pollutants and microorganisms in water by UV light and hydrogen peroxide, *Wat. Pollut. Res. J. Canada*, **27**, 57-68.

Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowel, D., Sacher, F., Brauch, H. J, Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. and Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3855-3863.

Thompson, J. E., and Blatchley III, E. R., 1999. Toxicity effects of γ -Irradiated wastewater effluents, *Wat. Res.* **33**, (9), 2053-2058.

Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D. and Peral,J., 2003. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere*, **53**, 1211-1220.

Trapido, M., Veressinina, Y., Hentunen, J. K. and Hirvonen, A., 1997. Ozonation of chlorophenols: Kinetics, by-products and toxicity, *Environ. Technol.*, **18**, 325-332.

TS 10868 EN ISO 8192, 1986. Turkish Standard, Ankara.

USEPA, 1983. Development document for effluent limitations guidelines and standards for the pharmaceutical, point source category, *EPA 440/1-82/084*, Washington DC.

Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., and d'Ischia, M., 2004. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone, *Wat. Res.* **38**, (2), 414-422.

Walling, C. and Kato, S. I., 1974. The oxiation of alcohols by Fenton's reagent: The effect of copper ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 133-139.

Watts, C.D., Craythorne, M., Fielding, M. and Steel, C.P., 1983. Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography, *Presented at the 3rd European Symposium on Organic Micropollutants in Water* (ed.) G. Angeletti and A. Bjorseth. DD. Reidel Publishing Co – Dordrech. pp. 120-131.

Wong, J., 2003. Dr. Alexander Fleming and the discovery of penicillin, *Giants in the Field of Microbiology Series*.

Wollenberger, L., Halling-Sørensen, B. and Kusk, K. O., 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, **40**, 723-730.

Wu, K., Xie, Y., Zhao, J. and Hidaka, H., 1999. Fenton degradation of a dye under visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **144**, 77-84.

Xu, X.-R., Zhao, Z.-Y., Li, X.-Y. And Gu, J.-D., 2004. Chemical oxidative degradation of methyl *tert*-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **55**, 73-79.

Yang, M., Hu, J. and Ito, K., 1998. Characteristics of $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ oxidation process, *Environmental Technology*, **19**, 183-191.

Yeber, M. C., Rodríguez, J., Baeza, J., Freer, J., Zaror, C., Durán, N. and Mansilla, H., 1999. Toxicity abatement and biodegradability enhancement of pulp mill bleaching effluent by advanced chemical oxidation, *Wat. Sci. Tech.*, **40**, (11-12), 337-342.

Yüce, A., 2001. Antimikrobik ilaçlara direnç kazanma mekanizmaları, *Cilt 14, Sayı:2*, s:41-46.

Zepp, R. G., Faust, B. C. and Hoigné, J., 1992. Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313-319.

Zhao, X. K., Yang, G. P., Wang, Y. J. and Gao, X. C., 2004. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **161**, (2-3), 215-220.

Zwiener, C. and Frimmel, F.H., 2000. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Wat. Res.* **34**, 1881-1885.

<http://kbb.uludag.edu.tr/antibiyotik04.htm>

<http://kbb.uludag.edu.tr/antibiyotik05.htm>

<http://www.fersinsa.com/>

<http://www.healthdigest.org/drugs/penicillingpotassiumforinjection.html>

<http://www.infeksiyon.org/docs/brosur.doc>

<http://www.infeksiyon.org/Detail.asp?ctg=10&Article=188>

<http://www.shodor.org/master/biomed/pharmaco/penicillin/penapp.html>

<http://sst.tees.ac.uk/external/U0012228/lactams/tsld003.htm>

ÖZGEÇMİŞ

19.01.1980 tarihinde Bursa’da doğdu. Orta öğrenimini Adnan Menderes İlköğretim Okulu’nda birincilikle bitirdi. Lise öğrenimini Bursa Çelebi Mehmet Lisesi’nde tamamladı. 1998 – 2002 yılları arasında lisans eğitimini aldığı Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü bölüm üçüncüsü olarak tamamladıktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi’nde Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans programına başladı. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.