




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Tetrasiklin Antibiyotiğinin Zeolitte Adsorpsiyonu

 Aslı Şükriye ŞALCIOĞLU^{a,*}

^aÇevre Bilimleri Bölümü, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: asli.salcioglu@gmail.com

DOI:10.29130/dubited.947152

ÖZ

Bu çalışmada hayvancılıkta yaygın bir şekilde kullanılan oksitetrasiklin (OTC) antibiyotiğinin sodyum ve heksadesiltrimetilammonyum (HDTMA) ile modifiye edilmiş zeolite adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları farklı OTC konsantrasyonları, çözelti pH'larında ve adsorbent dozajlarında yapılmıştır. Adsorpsiyon izoterm verileri Freundlich modeline uygulanmıştır. HDTMA-zeolit ile antibiyotik giderimi pH'a kuvvetli bir bağlılık göstermiş ve pH 8'de %90'luk maksimum antibiyotik giderimi elde edilirken, Na-zeolitle pH 6.5'ta %88'lik maksimum OTC adsorpsiyonu elde edilmiştir. Pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik denklemleri adsorpsiyon modelini tanımlamak için seçilmiştir. Çeşitli iyonların OTC adsorpsiyonuna etkisi de araştırılmıştır. Kalsiyum, magnezyum, fosfat, klorür ve sülfat iyonları OTC'nin Na ve HDTMA-zeolite adsorpsiyonunu olumsuz yönde etkilerken, bikarbonat iyonları ise OTC'nin HDTMA-zeolite adsorpsiyonunu arttırmıştır. Amonyum iyonları ise OTC ile birlikte Na-zeolit tarafından sudan giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Zeolit, Oksitetrasiklin, Adsorpsiyon, U.V. spektrofotometresi

Sorption of Tetracycline Antibiotic on Zeolite

ABSTRACT

In this study, the adsorption of widely used antibiotic, oxytetracycline (OTC) onto sodium (Na⁺) and hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) modified zeolite was investigated. Adsorption studies were carried out at different OTC concentrations, initial pH's, and adsorbent dosages. The adsorption isotherm data were fitted to Freundlich model. Antibiotic adsorption on HDTMA-zeolite exhibited stronger pH dependence and 90% antibiotic removal was achieved at pH 8 and maximum OTC adsorption of Na-zeolite 88% occurred at pH 6.5. The kinetic models including pseudo-first and second order were tested to determine adsorption model for kinetics. The effect of various ions on the adsorption of OTC by Na and HDTMA-zeolite was also investigated. While the presence of calcium, magnesium, phosphate, chloride, and sulfate ions lead to decrease the sorption of OTC onto Na and HDTMA-zeolite, bicarbonate ion lead to improve the adsorption of OTC on HDTMA-zeolite. NH₄⁺ and OTC were simultaneously removed from water by Na-zeolite.

Keywords: Zeolite, Oxytetracycline, Adsorption, U.V. spectrophotometer

*Bu çalışma "Sorption of tetracycline antibiotics on natural and modified zeolite" isimli yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Geliş: 02/06/2021, Düzeltme: 05/08/2021, Kabul: 08/08/2021

I. GİRİŞ

Son yıllarda çevrenin birçok bölümünde bulunan antibiyotikler bakteriyel direnç oluşturma potansiyelleri ve sucul organizmalara toksik etkileri nedeniyle kirletici olarak sınıflandırılırlar. Antibiyotikler çevreye çeşitli kaynaklardan yayılabilirler [1-4]. Bu kaynaklardan ilki antibiyotiklerin insan hastalıklarında tedavi amaçlı ve veteriner hekimlikte gıda takviyesi ve hastalık tedavisi amacıyla kullanılmasıdır. Yapılan araştırmalarda organizmaya alınan antibiyotiklerin %90'a varan oranlarda metabolize olmadan vücuttan dışarı atıldığı tespit edilmiştir [5]. Bu nedenle insan ve hayvan dışkısı ve buna bağlı olarak evsel atık su arıtım sistemlerinde çok çeşitli antibiyotikler bulunabilir [2,6]. Çevresel antibiyotik kirliliğine neden olan en önemli kaynaklardan biri de çiftlik hayvanları yetiştiriciliğinden kaynaklanan hayvan atıklardır. Çiftlik hayvanlarından elde edilen gübrelerde %80 miktarında antibiyotik bulunmuştur [7]. Gübrenin tarım alanlarında kullanımı antibiyotiklerle gerek bitkilerin gerekse toprak, yer altı ve yüzey sularının bu kirleticilerle kirlenmesine neden olabilir [1-4]. İnsan ve hayvan antibiyotikleri üretim proseslerinden kaynaklanan atıkların arıtımında uygulanan konvansiyonel yöntemlerin antibiyotik gideriminde yetersiz olması da çevredeki antibiyotik kirliliğine neden olmaktadır [8]. Su ürünleri yetiştiriciliğinde kullanılan antibiyotikler ise sediment ve yüzey sularının kirlenmesine neden olur. Antibiyotiklerin çevrede bulunması bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına, sudaki ve karadaki organizmalara toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına neden olabilir. Ayrıca antibiyotikler bitki köklerinde birikerek büyümelerini ve gelişmelerini etkileyebilir ve besin zinciri ile insanlara kadar ulaşabilir [9].

Yapılan araştırmalar antibiyotiklerin içme suyu ve atık su arıtım sistemlerinde geleneksel yöntemlerle giderilemediğini saptamıştır [10,11]. Alternatif arıtım yöntemlerinden birisi olan adsorpsiyon prosesi [12,13] çevrede bulunan düşük miktardaki antibiyotiklerin giderimi için uygulanabilecek bir teknolojidir.

Bu çalışmada hayvancılıkta yaygın bir şekilde kullanılan oksitetrasiklin antibiyotiklerinin doğal zeolit üzerinde adsorpsiyonu antibiyotik kirliliğini kontrol etmek amacıyla incelendi. Genellikle doğal (değişime uğramamış) olan zeolit organikleri gidermek için etkili olmazken katyonik yüzey aktif madde (HDTMA) ile modifiye edilmiş zeolit ile organikleri adsorbe edebilme kapasitesi artırılabilir.

Tetrasiklin adsorpsiyonunu artırmak için katyonik yüzey aktif madde olan HDTMA-bromür kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmaları farklı OTC dozu, çözelti pH'ı ve adsorbent dozu ve denge zamanı ile yapılmıştır. Çalışmada suda ve atık suda bulunabilen muhtemel iyonların antibiyotik adsorpsiyonuna etkisi de incelendi. Bu deneyler hazırlanan zeolitlerin adsorpsiyon kapasitelerini ve akuakültür sonucu oluşabilecek kirlilikleri de göz önüne alarak Na zeolit için pH 6.5' da, HDTMA zeolit içinse pH 8' de yapılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. MATERYALLER

A. 1. Kimyasallar

OTC hidroklorür ($C_{22}H_{24}N_2O_9.HCl$) (Sigma Aldrich, % 95 saflıkta) formu deneylerde kullanılmıştır. OTC'nin çalışma çözeltisi stok çözeltisinin (1,2 mM) deionize su ile seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Adsorbent olarak kullanılan doğal zeolit Ultra A.Ş (İzmir)'den temin edilmiştir. HDTMA-bromür ($C_{19}H_{42} Br N$, % 99) (Sigma Aldrich) zeolit yüzeyini modifiye etmek için kullanılmıştır. Fosfat tampon çözeltisi ise adsorpsiyon izoterm deneylerinde pH'ı ayarlamak için kullanıldı.

B. YÖNTEM

Na zeolitinin elde edilmesi, doğal zeolitinin 2 M 2 L sodyum asetat asetik asit tampon çözeltisi ile 25⁰'de 110 rpm de 24 saat çalkalanması ile elde edilmiştir. HDTMA zeolit ise 50 mL 0.08 M HDTMA-Br'un 10 gram Na zeolit ile 25⁰C sıcaklıkta 110 rpm de 24 saat çalkalanması ile ortaya çıkmıştır.

B.1. Kesikli adsorpsiyon testi

OTC'nin doğal, Na ve HDTMA ile modifiye edilmiş zeolit ile adsorpsiyonunda kesikli adsorpsiyon testleri uygulanmıştır. Zeolit deneyleri ağzı kapalı 100 mL'lik erlenmayerler içinde 10 mL OTC çözeltisi üzerine 40 g/L zeolit eklemek suretiyle çalkantılı su banyosunda 110 rpm ve 25⁰C'de yapılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması ile zeolitler sıvı fazdan 4000xg sentrifuj (Nuve NF1205) ile ayrılmış ve ardından 0.45 µm membran filtre (Sartorius Minisart) ile süzölmüştür.

B.2. Antibiyotik Analizi

Antibiyotik analizi U.V. spektrofotometresi ile Shimadzu UV-1208 model spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. OTC'nin U.V. spektrofotometresi değişik pH ve Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları ile değişmektedir. İyonize olma ve OTC'nin Ca²⁺ ve Mg²⁺ ile kompleksleşmesi maksimum absorbanst gösterdiği dalga boyunun ve absorpsiyon şiddetinin değişmesine neden olduğundan ayrı bir kalibrasyon eğrisi ile sonuçlar değerlendirilmiştir. HDTMA-Br iyonu OTC'nin spektrofotometre ile ölçümünü etkilememiştir.

B.3. Diğer Analitik Testler

NH₄⁺ and PO₄⁻³ konsantrasyonu Nessler Method ve PhosVer 3 Method kullanılarak HACH DR/2010 spektrofotometre ile ölçölmüştür. Sudaki katyonlar (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) atomik absorpsiyon ve atomic emisyon (K⁺) spektroskopisi (Perkin Elmer Analyst AA) ile ölçölmüştür.

Na-ve HDTMA-zeolit'in yüzeyi tarayıcı elektron mikroskopu (SEM) (Philips XL-30 ESEM-FEG/EDAX mikroskop) ve yarı kantitatif elementel analiz (EDAX) (X-ray Spektroskopisi) ile incelenmiştir. Zeolitlerin toplam ve dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasiteleri ise sodyum asetat metoda göre hesaplanmıştır [14].

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

A. ZEOLİTLERİN KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTESİ

Zeolitlerin toplam ve dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasiteleri Tablo 1' de gösterilmiştir.

Tablo 1. Zeolitlerin toplam ve dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasitesi.

Zeolit	Toplam Katyon Değiştirme Kapasitesi (meq/100g)	Dış Yüzeydeki Katyon Değiştirme Kapasitesi (meq/100g)
Doğal zeolit	62.3	11.1
Na-zeolit	61.9	20.7
HDTMA- zeolit	47.2	31.7

Katyon değiştirme kapasite değerleri literatürdeki değerlerle uyumludur [15]. Na ve HDTMA ile modifiye edilen zeolit toplam katyon değiştirme kapasitesinde önemli bir değişikliğe neden olmazken dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasitesini artırmıştır. Bu durum HDTMA gibi büyük bir yüzey aktif maddenin zeolitinin gözenekleri içine girememesinden dolayı dış yüzeydeki katyon değiştirme kapasitesini artırması ile açıklanabilir.

B. ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon kinetik deneyi doğal zeolit ile 29.8 mg/L OTC ve HDTMA ile modifiye olmuş zeolite ise aynı miktar OTC ve zeolit ile pH 8’de aynı süre içerisinde yapılmıştır. Zeolit üstünde adsorbe olmuş OTC, q_t (mg/g) kütle denge ilişkisine göre hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (1)$$

C_0 =Başlangıç OTC konsantrasyonu (mg/L)

C_t =Herhangi bir zamandaki OTC konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözeltinin hacmi (L)

W = Zeolitin ağırlığı (g)

Doğal ve Na ile modifiye edilmiş zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonu pH 6.5’da aynı performansı gösterirken aynı pH’da modifiye olmuş zeolitte daha az bir adsorpsiyon, pH 8’de ise daha fazla adsorbe olabilmeye kapasitesi görüldü. 3 tip zeolitin pH 6.5’deki adsorpsiyonu 3 fazda karakterize edildi. İlk fazda adsorpsiyon hızlı bir şekilde 2 saatte gerçekleşti. İkinci fazda ise aşamalı olarak artan bir adsorpsiyon görüldü. Son aşamada ise adsorpsiyon sabit bir hal aldı. Bu trend tetrasiklin antibiyotiklerinin killi mineraller üzerinde adsorpsiyonuna özeldir [16]. pH 6.5’deki adsorpsiyonun aksine tetrasiklinin HDTMA zeolitteki ilk fazdaki adsorpsiyonu pH 8’de 30 dakikada gerçekleşmiştir. 3 tip zeolit için adsorpsiyonun dengeye ulaştığı zaman 24 saat olarak belirlenmiş ve sonraki deneylerde kullanılmıştır.

OTC’nin zeolit üzerinde adsorpsiyon hızını ve kapasitesini belirlemek için 2 kinetik model kullanılmıştır. Bunlar yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerdir. Yalancı birinci derece kinetik modelin, adsorpsiyonun tüm deney sürecinde olumlu bir sonuç vermediği ve sadece başlangıç evresindeki adsorpsiyonda etkili olduğu olduğu literatürde belirtilmiştir [17]. Bu kriterlere dayanarak bu model adsorpsiyon proseslerinin ilk 20 saatlik dilimine uygulanmıştır. Yalancı birinci kinetik modelin aksine, yalancı ikinci derece kinetik model ise adsorpsiyonun dengede olma kapasitesini belirlediği ve tüm deney sürecinde en iyi sonucu verdiği için [18], kinetik çalışmadaki tüm veriye uygulanmıştır. 3 tip zeolit için yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellere göre OTC adsorpsiyonun hız sabiti ile deneysel ve hesaplanan q_e değerleri Tablo 2’de gösterilmiştir.

Yalancı birinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Yalancı ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Tablo 2. Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellere göre hesaplanan hız sabitleri ile deneysel ve hesaplanan adsorbe olmuş OTC’nin karşılaştırılması

Emici	Yalancı-birinci derece kinetik model				Yalancı-ikinci derece kinetik model		
	q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	q_e^* (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg min)	q_e^{**} (mg/g)	R^2
Doğal zeolit pH 6.5	0.65	2.53×10^{-3}	0.38	0.87	2.40×10^{-2}	0.67	0.99
Na zeolit pH 6.5	0.66	2.53×10^{-3}	0.44	0.94	1.70×10^{-2}	0.68	0.99
HDTMA zeolit pH 6.5	0.55	1.38×10^{-3}	0.47	0.99	6.44×10^{-3}	0.59	0.95
HDTMA zeolit pH 8	0.68	8.06×10^{-3}	0.41	0.88	5.60×10^{-2}	0.68	0.99

* Yalancı birinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon; ** Yalancı ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyon; k_1 Yalancı birinci derece kinetik model hız sabiti, k_2 : Yalancı ikinci derece kinetik model hız sabiti.

Tablo 2’de görüldüğü gibi pseudo birinci derece kinetik modele göre hesaplanan adsorpsiyonun, deneysel sonuçlara uygun olmadığı düşük korelasyon değerleri ve hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine uzak olmasıyla açıklanabilir. İkinci derece kinetik modele göre hesaplanan değerler ise tüm zeolit çeşitleri için deneysel sonuçlara uygun olduğu yüksek korelasyon değerleri ve bu modele göre hesaplanan q_e değerlerinin deneysel q_e değerlerine yakın olmasıyla açıklanabilir.

C. pH’IN ADSORPSİYONA ETKİSİ

pH’ın tetrasiklin adsorpsiyonuna etkisi toprak ve sedimentin antibiyotik kirliliği göz önüne alınarak oldukça geniş (2.5-10) bir aralıkta incelenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin değerlendirilmesi dağılım katsayısı (K_d) ve antibiyotiği giderme yüzdesi ile yapılmıştır. OTC, pH 3.3’a kadar katyon, 3.3 ile 7.3 arasında nötral ve pH 7.3’den sonra ise anyonik formdadır. Şekil 1’de pH’ın OTC adsorpsiyonuna etkisi Na ve HDTMA zeolit üzerinde gösterilmektedir.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

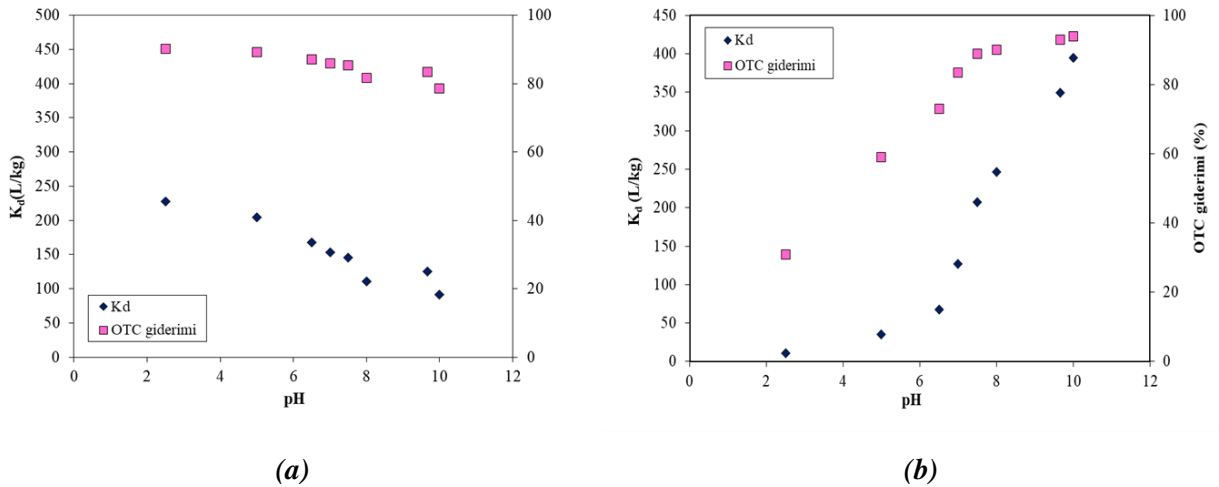
$$\text{OTC giderimi (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

K_d = Dağılım katsayısı (L/kg)

q_e =Adsorbe olmuş OTC (mmol/kg)

C_e =Adsorpsiyon dengesindeki OTC konsantrasyonu (mg/L)

C_0 =Başlangıç zamanındaki OTC (mg/L)

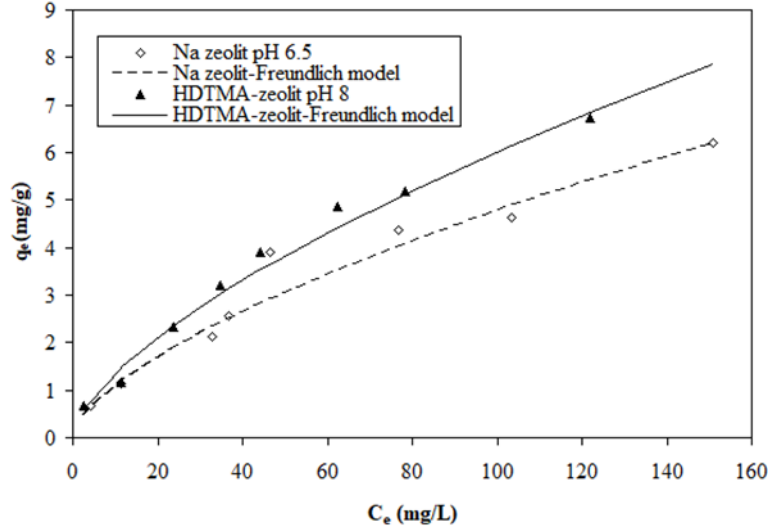


Şekil 1. pH’in (a) Na ve (b) HDTMA zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 1a’da görüldüğü gibi pH’ın Na zeolit üstündeki OTC ve zeolit arasındaki elektrostatik çekimi adsorpsiyonda önemli bir mekanizmayı oluşturur. Asidik pH larda OTC pozitif yüklü ve Na zeolitte pH 3-11 arasında negatif yüklü olduğu için adsorpsiyon pH’ın düşmesiyle artmaktadır. Maksimum OTC adsorpsiyonu pH 2.5’da %90’a ulaşmıştır. pH arttırıldığında ise anyonik OTC ve negatif zeolit yüzeyinin yüklerinin birbirini itmesinden dolayı adsorpsiyon azalmıştır. pH’ın 2.5’tan 8’e artmasıyla K_d değeri 227’den 110 L/kg düşmüştür. Fakat OTC’nin yüzde olarak giderimi bu pH aralığında 91’den 82’ye inmiştir. Bu durum alkali pH’daki zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonun elektrostatik çekim ve katyon bağlanma mekanizması ile olduğunu gösterir. Na zeolitin aksine antibiyotik adsorpsiyonu HDTMA zeolitte pH’ın artmasıyla artmaktadır (Şekil 1b). Pozitif zeolit yüzeyi ile negatif yüklü OTC arasında oluşan elektrostatik çekim adsorpsiyondaki artışın temel nedeni olarak gösterilebilir. %95 OTC giderimi pH’10 da görülmüştür.

D. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon izoterm deneyleri ise farklı OTC konsantrasyonlarında (0.03-0.4 mg/L), 25°C'de pH 6.5 ve 8'de doğal ve HDTMA zeolit ile yapılmıştır. İzoterm deneyleri pH'ı sabit tutmak için NaOH ve fosfat tampon çözeltisi ile ayrı ayrı yapılmış ve elde edilen sonuçlar Freundlich [19] ve Langmuir [20] izotermiyle değerlendirilmiştir. Şekil 2'de Na (pH 6.5) ve HDTMA zeolit (pH 8) üzerindeki OTC adsorpsiyon izotermi verilmiştir.



Şekil 2. Na ve HDTMA zeolit üzerindeki adsorpsiyon izotermi (pH NaOH ile ayarlanmış)

Şekil 2'deki kesik ve düz çizgiler sırasıyla Na ve HDTMA zeolit üzerindeki OTC adsorpsiyonunun Freundlich modeline uygun olduğunu gösterir. Na ve HDTMA zeolit OTC adsorpsiyon kapasitesi OTC konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır. OTC konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı izoterm deneyinde adsorpsiyon maksimum değere ulaşmamıştır.

Freundlich K_f , n ile Langmuir parametreleri K_L , q ve korelasyon katsayıları Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tabloda * ile gösterilen alanlarda pH fosfat tampon çözeltisi ile ayarlanmıştır.** ile gösterilen alanlarda pH NaOH ile ayarlanmıştır.

Tablo 3'de görüldüğü Langmuir izoterm parametrelerinin negatif değerleri bu izoterm OTC adsorpsiyonunu açıklamada uygun olmadığını göstermektedir. pH'ın fosfat tampon çözeltisi ile ayarlandığı deneylerde ise izoterm parametrelerinin, pH'ın NaOH ile ayarlandığı deneylere göre daha düşük olduğu görülmektedir. HDTMA ile modifiye edilmiş zeolit ise en yüksek sorbent kapasitesine pH 8'de ulaşmıştır.

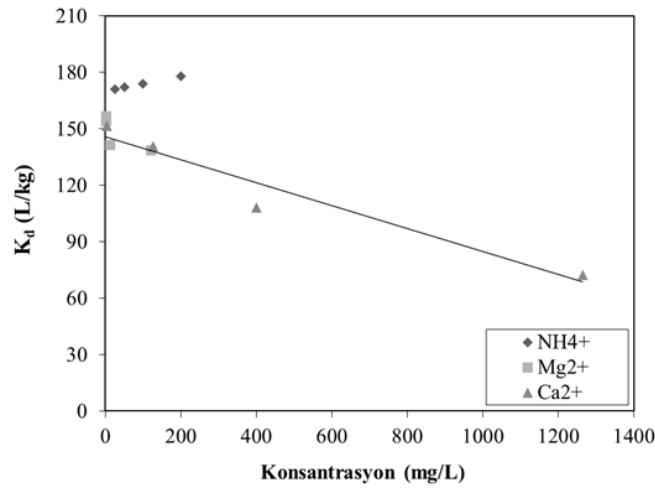
Tablo 3. Freundlich ve Langmuir izoterm parametrelerinin karşılaştırılması

Freundlich izoterm	n	$K_f(\text{mg}^{1-n} \text{L}^n/\text{g})$	R^2
Na-zeolit pH 6.5 *	1.30	0.65×10^{-2}	0.91
Na-zeolit pH 6.5 **	0.64	2.50×10^{-1}	0.97
Na-zeolit pH 8 *	1.23	0.85×10^{-2}	0.90
HDTMA-zeolit pH 6.5*	0.98	0.20×10^{-1}	0.95
HDTMA-zeolit pH 8 *	0.68	2.10×10^{-1}	0.98
HDTMA-zeolit pH 8 **	0.65	3.00×10^{-1}	0.97
Langmuir izoterm	$K_L (\text{L}/\text{mg})$	q (mg/g)	R^2
Na-zeolit pH 6.5 *	-148.71	0.011	0.88
Na-zeolit pH 6.5 **	27.82	0.17	0.95
Na-zeolit pH 8 *	-261.95	0.015	0.97
HDTMA zeolit pH 6.5*	-506.29	0.017	0.94
HDTMA zeolit pH 8 *	51.17	0.12	0.99
HDTMA zeolit pH 8 **	16.95	0.26	0.91

E. BAZI İYONLARIN ANTİBİYOTİK ADSORPSİYONUNA ETKİSİ

E.1. Amonyak, Kalsiyum ve Magnezyum İyonlarının Antibiyotik Adsorpsiyonuna Etkisi

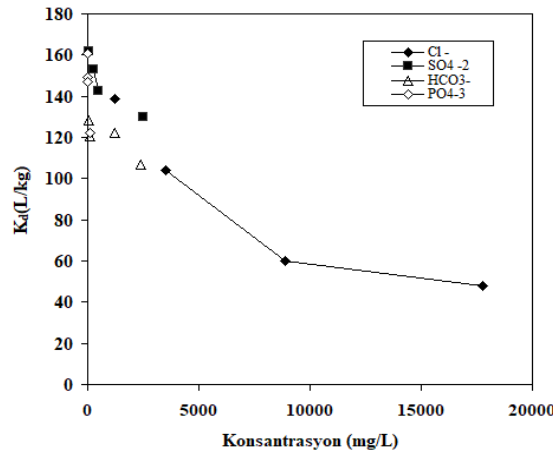
Kalsiyum ve magnezyum iyonları doğal ve kirli sularda sıklıkla rastlanan katyonlardır. Hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanan antibiyotik kirliliğinde muhtemelen amonyak kirliliği de söz konusu olacaktır. Bu nedenle bu katyonların OTC adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. OTC çözeltisine 25 mg/L NH_4^+ eklenmesi ile OTC'nin K_d değerinin 167'den 171 L/kg'a kadar çıktığı görülmüştür (Şekil 3). Şekil 3'de görüldüğü gibi amonyak miktarı 200 mg/L'ye ulaştığında ise OTC'nin adsorpsiyon dağılım katsayısında önemli bir değişiklik olmadığı saptanmıştır. Ayrıca zeolitin amonyumu giderim kapasiteside incelenmiş (data verilmemiş) %77 oranında giderim OTC ortamda yokken, % 63 amonyak giderimide OTC varlığında tespit edilmiştir. Kalsiyum (Ca^{+2}), ve magnezyum (Mg^{+2}) iyonları ise doğal sularda ve toprakta yoğun bir şekilde bulunduğu ve tetrasiklin antibiyotikleriyle bir kompleks oluşturduğundan [21-22] antibiyotik adsorpsiyonuna etkisi önem taşımaktadır. Kirli suların sertlik derecesine göre OTC çözeltisine 4-1264 mg/L Ca^{2+} ve 1.215-121.5 mg/L Mg^{+2} eklenerek adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Amonyanın aksine kalsiyum ve magnezyum iyonlarının suda bulunması tetrasiklin adsorpsiyonunu negatif yönde etkilemiştir. Ortama 1264 mg/L Ca^{+2} eklenmesi ile K_d değeri yaklaşık yarı yarıya azalmıştır (Şekil 3). Benzer bir sonuç Terlaak vd. [23]'nin çalışmasında da elde edilmiş, OTC'nin toprak üzerinde adsorpsiyonunda çözeltiye eklenen 1000 mg/L Ca^{+2} ile K_d değerinin 1000'den 316 L/kg'a kadar düştüğü görülmüştür.



Şekil 3. Amonyum, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının Na-zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonuna etkisi (pH 6.5)

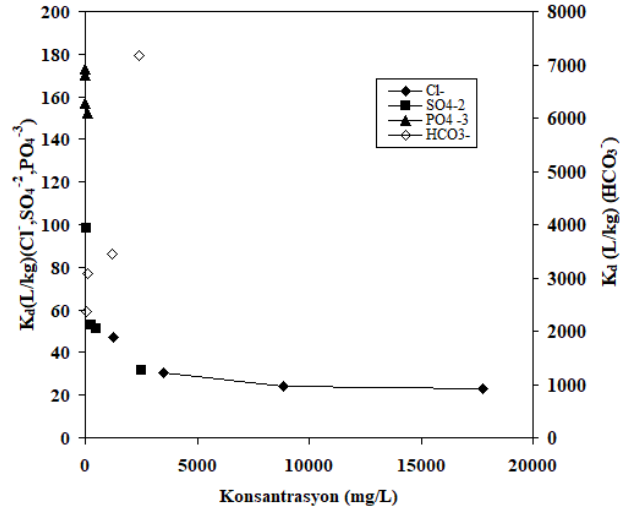
E.2. Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının OTC adsorpsiyonuna etkisi

Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının da atık sulara tarım arazileri ve su ürünleri yetiştiriciliği alanlarından gelmesinden dolayı OTC adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Na-zeolit ile yapılan deney sonuçlarına göre klorür iyonu konsantrasyonu 9000 mg/L'ye ulaştığında OTC'nin K_d değerinin 167' den 60 L/kg'a kadar düştüğü görülmüştür. Fakat daha yüksek klorür konsantrasyonunun K_d değeri üzerinde önemli etkisinin olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan az miktarda fosfat iyonunun bile OTC adsorpsiyonunda önemli etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Ortama eklenen 100 mg/L fosfat ile K_d değeri 167'den 122 L/kg'a kadar inmiştir. Benzer şekilde sülfat, bikarbonat iyonları da OTC'nin adsorpsiyonunun azalmasına neden olmuştur (Şekil 4). Bu durum ortama eklenen iyonların etkisiyle adsorpsiyonun azalması şeklinde açıklanabilir [16, 24, 23].



Şekil 4. Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının Na-zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonuna etkisi

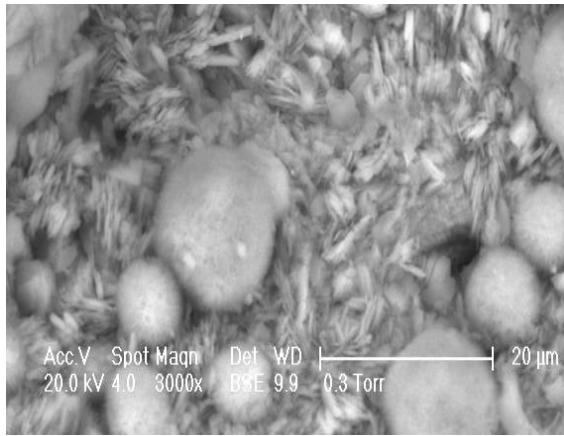
HDTMA-zeolit ile yapılan çalışmada ise fosfatın OTC adsorpsiyonuna Na-zeolite benzer etki ettiği görülmüştür. Klorür ve sülfat ise Na-zeolite göre HDTMA-zeolit üzerindeki antibiyotik adsorpsiyonunu yüksek miktarda azaltmıştır (Şekil 5). Bu durum çözeltiye eklenen anyonlar ile OTC iyonlarının zeolit yüzeyinde adsorplanmak için rekabet etmelerinden ileri gelmektedir [25-26]. Ortama 2400 mg/L bikarbonat iyonunun eklenmesiyle, OTC K_d değeri 7100 L/kg'a kadar ulaşmıştır. Bu durum bikarbonat iyonlarının OTC giderimini aktive etmiş olması ile açıklanabilir (Şekil 5).



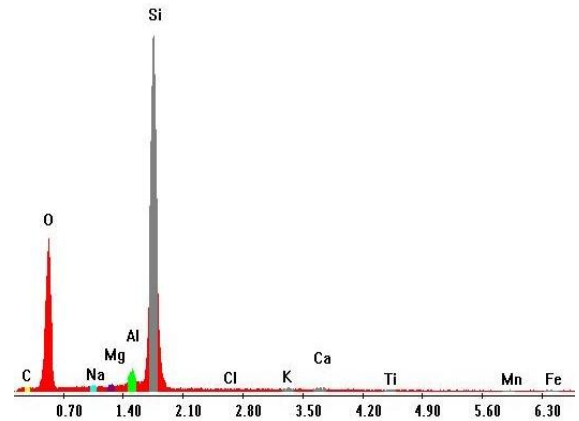
Şekil 5. Klorür, sülfat, fosfat ve bikarbonat iyonlarının HDTMA-zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonuna etkisi.

F. SEM ve EDAX analizi

Elektron mikroskobu (SEM) ve EDAX (yarı kantitatif element analizi) ile de zeolit yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özellikleri de belirlenmiştir. Ayrıca bu analiz OTC'nin Na ve HDTMA-zeolit üzerindeki adsorpsiyonuna da ışık tutmaktadır. Şekil 6 ve 7'de Na-zeolit, adsorpsiyondan önceki ve sonraki SEM görüntüleri ve EDAX analizleri verilmiştir. Tablo 4 ve 5'de yarı kantitatif element analizi değerleri yüzde olarak verilmektedir.

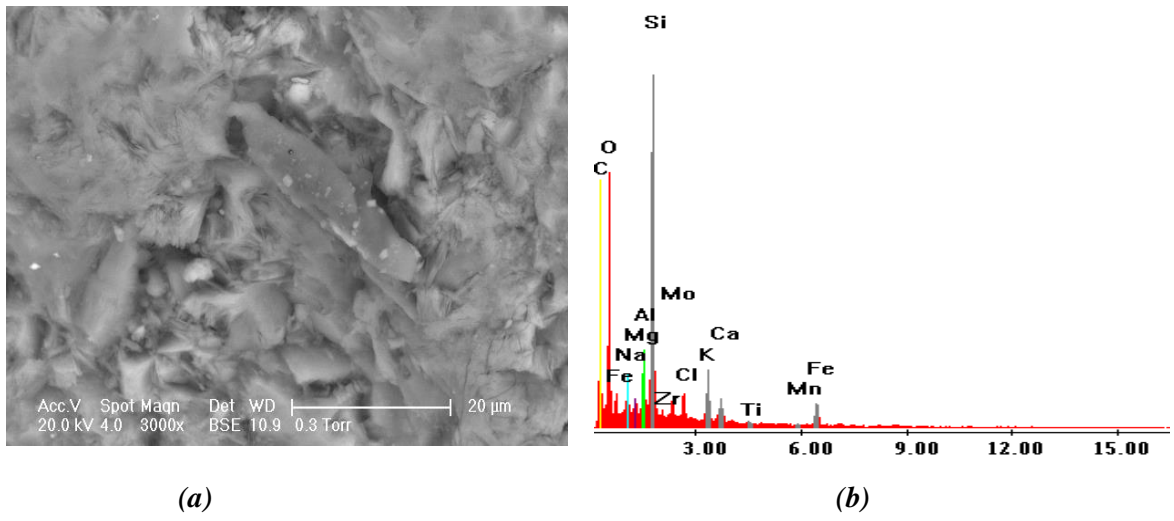


(a)



(b)

Şekil 6. Na zeolitinin OTC ile adsorpsiyondan önceki (a) SEM ve (b) EDAX analizi



Şekil 7. Na zeolitinin OTC ile adsorpsiyondan sonraki (a) SEM ve (b) EDAX analizi

Tablo 4. Na zeolit üstündeki adsorpsiyondan önceki yarı kantitatif element analizi değerleri

Element	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Ağırlık	7,85	50,76	0,97	0,83	2,08	36,23	0,09	0,28	0,38	0,10	0,15	0,30

Tablo 5. Na zeolit üstündeki adsorpsiyondan sonraki yarı kantitatif element analizi değerleri

Element	C	O	Na	Mg	Al	Si	Zr	Mo	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe
Ağırlık	49,41	29,47	1,93	0,87	1,80	8,43	0,56	1,73	0,95	1,60	0,79	0,05	0,05	2,36

Şekil 6'da görüldüğü gibi adsorpsiyondan önce parlak, düz ve kristal zeolit tanecikleri Na-zeolit üzerinde tanımlanmış ve bu alanda %7 oranında karbon görülmüştür. Zeolit yüzeyinin heterojen bir yapıya sahip olduğu bu analizde ispatlanmıştır. Adsorpsiyondan sonra ise OTC kristali zeolit üzerinde ayırt edilmiştir (Şekil 7). Bu alanda yapılan EDAX analizinde ise karbon oranı %50'ye, klorür ise %0.09'dan 0.95'e ulaşmıştır. OTC'nin kimyasal yapısına göre klorür ve karbon elementlerinin zeolit üzerinde bulunması antibiyotiğin Na-zeolit üzerinde adsorpsiyonunu göstermektedir.

IV. SONUC

Elde edilen sonuçlara göre Na ve HDTMA zeolitinin antibiyotik adsorpsiyonu için etkin bir mineral olduğu saptanmıştır. HDTMA zeolitinin pH 8'deki başlangıç adsorpsiyon hızının diğer zeolitlere göre yüksek olduğu bulunmuştur. Antibiyotiğin adsorpsiyonu pH'a ve zeolit yüzeyinin yüküne kuvvetli olarak bağlıdır. Freundlich modele göre HDTMA ile modifiye edilmiş zeolit yüksek antibiyotik adsorpsiyon kapasitesine pH 8'de ulaşmıştır. Amonyak ve bikarbonat iyonları dışında diğer iyonlar tetrasiklinin Na ve HDTMA zeolitindeki adsorpsiyonunu düşürmüştür. İyonların eklenmesi ile OTC adsorpsiyonunun düşmesinin nedeni, zeolit yüzeyi üzerine eklenen iyonlar ile OTC iyonlarının adsorplanmak için rekabet etmelerinden ileri gelmektedir. Ayrıca kalsiyum ve magnezyum iyonlarının da tetrasiklin ile suda kompleksleşmesi de adsorpsiyona negatif bir etki etmektedir. Bikarbonat iyonlarının ise HDTMA zeolit üzerinde OTC adsorpsiyonunun artmasına neden olduğu saptanmıştır. Bunlara ek olarak yapılan SEM ve EDAX analizlerinde de antibiyotik adsorpsiyonu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar, iki tip zeolitinin tetrasiklin antibiyotiği için hayvancılıkta etkili ve kullanışlı bir bariyer ve altlık malzemesi olarak kullanılabilceğini önerebilmektedir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Boğaziçi Üniversitesi TUBITAK (Project No 106Y073) tarafından desteklenmiştir. Tez danışmanım Prof. Dr. I. A. Balcıoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

V. KAYNAKLAR

- [1] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, and H. Buxton, "Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams," *Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 1202-1211, 2002.
- [2] E.M. Carballo, C.G. Barreiro, S. Scharf and O. Gans, "Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria," *Environmental Pollution*, vol. 148, pp. 570-587, 2007.
- [3] G. Brambilla, P. Patrizzii, S.P. Deflippis, G. Bonazzi, P. Mantovi, D. Barchi and L. Migliore, "Oxytetracycline as environmental contaminant in arable lands," *Analytical Chimica Acta*, vol. 586, pp. 326-333, 2007.
- [4] S.C. Kim, and K. Carlson, "Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices," *Environmental Science and Technology*, vol. 41, pp. 50-57, 2007.
- [5] N. Kemper, "Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment," *Ecological Indicators*, vol. 8, pp.1-13, 2008.
- [6] C.S. Mc Ardell, E. Molnar, M.J.F. Suter, and W. Giger, "Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt valley watershed, Switzerland," *Environmental Science and Technology*, vol. 37, pp. 5479-5486, 2003.
- [7] J.D. Magnussen, J.E. Dalidowicz, T.D. Thomson and A.L. Donoho, "Tissue residues and metabolism of avilamycin in swine and rats," *Journal Agricultural Food Chemistry*, vol. 39, pp. 306-310, 1991.
- [8] A.B.A. Boxall, L.A. Fogg, P.A. Blackwell, P. Kay, E.J. Pemberton, and A. Croxford, "Veterinary medicines in the environment," *Review Environmental Contamination Toxicology*, vol. 180, pp. 1-91, 2004.
- [9] L. Migliore, S. Cozzolino, and M. Fiori, "Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants," *Chemosphere*, vol. 52, pp. 1233-1244, 2003.
- [10] M. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, "Removal Of Antibiotics From Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes," *Asce Journal Environmental Engineering*, vol. 128, pp. 253-265, 2002.
- [11] T.A. Ternes, M. Meisenheimer, D. Mcdowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, and N. Zulei-Seibert, "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment," *Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 3855-3863, 2002.
- [12] S. Dultza, B. Riebeb, C. Bunnenberg, "Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals II. Structural effects," *Applied Clay Science*, vol. 28, pp. 17-30, 2005.
- [13] Ç. Öter, "Kromun zencefil tozu üzerine adsorpsiyon ile atık sulardan uzaklaştırılması," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 9, ss. 480-492, 2021.
- [14] D.W. Ming, J.B. Dixon, "Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation exchange capacity method," *Clays and Clay Minerals*, vol. 35, pp. 463-468, 1987.
- [15] C. Diaz-Nava, M.T. Olguin, M. Solache-Rios, "Water defluoridation by Mexican heulandite-clinoptilolite," *Separation Science and Technology*, vol. 37, pp. 3109-3128, 2002.

- [16] B.B. Sithole, R.D. Guy, "Models for tetracycline in aquatic environments. I. Interaction with bentonite systems," *Water, Air and Soil Pollution*, vol. 32, pp. 303-314, 1987.
- [17] Z. Aksu, S. Tezer, "Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature," *Process Biochemistry*, vol. 36, pp. 431-439, 2000.
- [18] Y.S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [19] D. Hritcu, D. Humelnicu, G. Dodi, M.L Popa, Magnetic chitosan composite particles: Evaluation of thorium and uranyl ion adsorption from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*. vol. 87, pp. 1185– 1191, 2012.
- [20] G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen, X. Wang, Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science Technology*. vol. 45, pp.10454–10462, 2011.
- [21] J. M., Wessels, W.E. Ford, W. Szymczak, S. Schneider, "The Complexation Of Tetracycline And Anhydrotetracycline With Mg^{2+} And Ca^{2+} : A Spectroscopic Study," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 102, pp. 9323-9331, 1998.
- [22] M.O. Schmitt, S. Schneider, "Spectroscopic investigation of complexation between various tetracyclines and Mg^{2+} or Ca^{2+} ," *Physical Chemical Communication*, vol. 3, pp. 42-55, 2000.
- [23] T.L. Terlaak, W.A. Gebbink, J. Tolls, "The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazin, tylosin and oxytetracycline to soil," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 25, pp. 904-911, 2006.
- [24] R.A. Figueroa, A. Leonard, A.A. Mackay, "Modeling tetracycline antibiotics sorption to clays," *Environmental Science and Technology*, vol. 38, pp. 476-483, 2004.
- [25] C. Gu, K.G. Karthikeyan, "Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides," *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 2660-2667, 2005.
- [26] N.S. Simon, "Loosely bound oxytetracycline in riverine sediments from two tributaries of the Chesapeake Bay," *Environmental Science and Technology*, vol. 39, pp. 3480-3487, 2005.