
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 01.12.2016 <u>Kabul/Accepted</u> 28.06.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.270688	

Nano boyutlu sıfır değerlikli demir ile sulu ortamlarda klortetrasiklin giderim mekanizmasının incelenmesi

Hande Türk ^{*1}, Özge Hanay²

ÖZ

Bu çalışmada kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlanan nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI) ile klortetrasiklinin (CTC) sulu ortamlardaki giderim mekanizması incelenmiştir. Çözelti pH'ı, nZVI dozajı, temas süresi ve reaksiyon sıcaklığı sistematik olarak incelenmiş ve maksimum klortetrasiklin gideriminin gerçekleştiği optimum işletme şartlarında klortetrasiklin parçalanma ürünleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon davranışının pH'a bağlı olduğu tespit edilmiş ve klortetrasiklinin maksimum giderim verimi pH 6' da gerçekleşmiştir. 0,4-0,6 g/L aralığındaki nZVI dozajlarında giderim veriminde önemli değişiklik gözlenmediği için optimum dozaj 0,4 g/L olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin 2 saat içerisinde dengeye ulaştığı ve yalancı ikinci dereceden hız modeline uyduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI), Klortetrasiklin (CTC), Adsorpsiyon

The evolution of removal mechanism of chlortetracycline by nanoscale zero valent iron from aqueous solution

ABSTRACT

In this study, the removal mechanism of chlortetracycline (CTC) by nanoscale zero valent iron (nZVI) from the aqueous solutions. Experimental variables such as solution pH, nZVI dosage, contact time and reaction temperature were systematically studied and the degradation products of CTC were determined at optimum operating conditions which provided to maximum CTC removal percentages. Adsorption behavior depended pH and maximum removal of CTC occurred at pH 6. The optimum dosage was 0,4 g/L because there was no significant removal efficiency when nZVI dosage was between 0,4-0,6 g/L. Adsorption kinetics exhibited that equilibrium was reached within 2 h following the pseudo-second order model.

Keywords: Nanoscale zero valent iron (nZVI), Chlortetracycline (CTC), Adsorption

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ - hande.turk89@gmail.com

² Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Elazığ - ozge.hanay@gmail.com

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Antibiyotikler, günümüz ilaç sektöründe önemli bir grup olarak yer almaktadırlar. İnsanların tedavi edilmesinin yanı sıra hayvan sağlığının korunması ve üretim veriminin artırılması amacıyla da yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Organizmaya uygulanan antibiyotikler % 90'a varan oranlarda metabolize edilmeden vücuttan atılırlar [1]. İlaç uygulanan hayvanların idrar ve dışkılarında önemli düzeyde ana bileşik veya metabolit bulunabilir. Bu nedenle, özellikle dışkıların tarım arazilerinde gübre olarak kullanılması sonucu, bu alanlarda antibakteriyel ilaç kirliliği oluşur [2].

Tetrasiklinler (TCs), veteriner hekimlikte yaygın olarak kullanılan geniş spektrumlu antibakteriyel maddelerdir. Bunlar, gram pozitif ve gram negatif bakterilerin birçoğunun yanı sıra mikoplazma ve Chlamydia gibi organizmaların bir kısmına karşı aktiflerdir. Tetrasiklin (TC), oksitetrasiklin (OTC) ve klortetrasiklin (CTC) birçok ülkede hayvan sağlığını korumak ve büyüme verimliliğini artırmak için hayvan beslemede kullanılır. Bu kimyasallar, karboksamid fonksiyonel grubu ile kısmen konjuge dört halka yapısı ile karakterize edilirler [3]. Tetrasiklin molekülü çeşitli iyonlaşabilen fonksiyonel gruplara sahiptir ve bu molekülün yükü çözelti pH'ına bağlıdır [4].

Tetrasiklin antibiyotiklerinin belli şartlar altında stabil olmadığı bilinmektedir. Aynı zamanda tetrasiklinlerin uzun süre bekletilmesi ile abiotik dönüşümler; izomerizasyon dehidratasyon, yer değiştirme ve oksijenle etkileşimler oluşabilmektedir [5]. Tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerinin oluşumu, ortam pH'ına ve ışığa maruziyete de bağlıdır. pH: 3-6.5 aralığında tetrasiklinlerin epimerik formları ve anhidro formları oluşabilir ve nötre yakın ve zayıf alkali şartlarda (pH: 6.5-9) ise daha yavaş olarak epimerizasyon gerçekleşebilir [6]. Bu parçalanma ürünlerini belirlemek çevresel risk değerlendirilmesi açısından önemlidir.

Sıfır değerlikli demir (ZVI); demirin ucuz, toksik olmaması ve çevreye uygun olması gibi özellikleri nedeniyle cazip bir arıtım alternatifidir. Nanopartiküller, eşsiz kimyasal özellikleri sayesinde çeşitli kirlenmelerin ıslahı için caziptir [7,8]. Nanopartiküllerin reaktivitesi, yüzey alanının artması ile artar [9,10]. Son yıllarda suda bulunan klorlu bileşikler, pestisitler, ağır metaller, nitrat ve patlayıcıları içeren çeşitli yeraltı suyu

kirlenmelerini gidermek için mikropartiküller (mZVI), demir tozu, ZVI nanopartikülleri kullanılmaktadır. Küçük partikül boyutu ve yüksek reaktivitesi nedeniyle kirlenmiş toprakların, sedimentlerin ve biyokatıların ıslahında da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada nano boyutlu sıfır değerlikli demirin yukarıda belirtilen özelliklerinden faydalanmak için tetrasiklin antibiyotiklerinden olan klortetrasiklinin (CTC), nano boyutlu demir partikülleri ile indirgenmesi araştırılmıştır. Bu amaçla laboratuvar şartlarında elde edilen nZVI ile farklı pH, sıcaklık ve nZVI dozajına bağlı olarak klortetrasiklinin reaksiyon kinetiği, parçalanma ürünleri ve son ürünleri incelenerek sulardan giderim potansiyeli detaylıca değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Sıfır değerlikli nano boyuttaki demirin hazırlanması (Preparation of nanoscale zero valent iron)

Bu işlemde öncül madde olarak 500 mL'lik 71,7 mM Fe³⁺, FeCl₃ kimyasalından (Merck) hazırlanmıştır. İndirgen madde olarak 500 mL'lik 358,5 mM BH₄⁻ ise NaBH₄'den (Merck) hazırlanmıştır. Böylelikle her iki maddenin konsantrasyonları oranı (1:5) olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon ise dört boyunlu altı düz tabanlı cam kapta gerçekleştirilmiştir. Dört boyunlu cam kabın bir boynundan manyetik karıştırıcının pervanesi geçirilmiş, diğerinden NaBH₄ çözeltisi verilmiş, kalan ikisinden de azot gazının giriş ve çıkışı sağlanmıştır. Bu sentez işleminde indirgen maddenin ortama verilme hızı yukarıda açıklandığı gibi partikülün birçok özelliğini önemli ölçüde değiştirdiğinden çalışmada 20 mL/dak olacak şekilde uygulanmıştır. Eşit hacimdeki (500 mL) FeCl₃.6H₂O çözeltisine 250 rpm'de çalıştırılan manyetik karıştırıcı altında eşit hacimdeki NaBH₄ çözeltisi eklenmiştir.

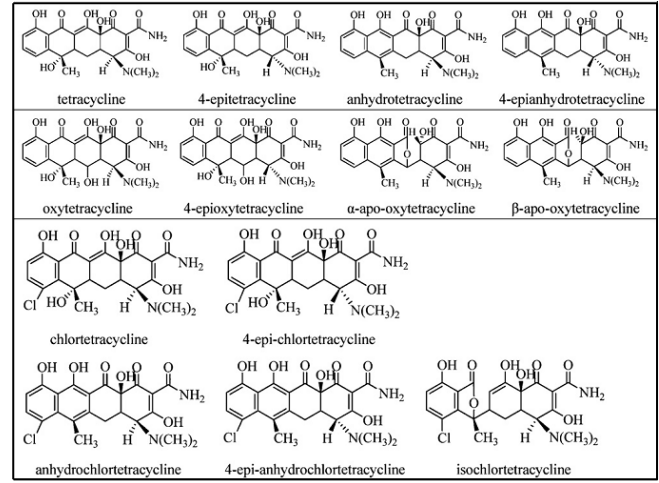
Elde edilen siyah çökelek sıfır değerlikli demirin oluştuğunu göstermiştir. Daha sonra nZVI vakum filtrasyonu ile 30 dakika sonunda çözüldüğü ayrılmış ve toplanan nZVI üç kez etanol ile yıkanarak analizde kullanılmaya kadar etanol içerisinde, buzdolabında bekletilmiştir. Daha sonra anaerobik poşet içerisinde sürekli azot gazı altında kurutmaya tabi tutulmuştur.

2.2. Kesikli deney serileri (Batch experiment series)

Klortetrasiklinin (CTC) indirgenmesi çalışmaları; sentetik olarak hazırlanan çözeltilerde yapılmıştır. Applichem ve Sigma firmalarından temin edilen bu bileşiklerin hidrokloritlerinden çözeltiler hazırlanmıştır. nZVI'nın oksitlenmemesi için klortetrasiklin ile hazırlanan tüm çözeltiler için azot gazı geçirilmiş distile su kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bu çözeltilere sıfır değerlikli nano ölçekli demir eklenmesiyle deney serileri başlatılmıştır. Klortetrasiklin bileşiklerinin abiyotik koşullardan oldukça etkilendiği belirtilmiştir [11]. Bu nedenle ışığın etkisiyle oluşabilecek parçalanmaları engellemek amacıyla süspansiyonların bulunduğu cam şişeler alüminyum folyo ile kapatılmıştır. Ayrıca stok çözeltiler, deneylerde kullanılıncaya kadar +40 C'de buzdolabında saklanmıştır. Farklı reaksiyon süreleri sonunda alınan örnekler 0.22 µm membran filtrelerden geçirilerek bekletilmeden HPLC'de analizlenmiştir. Analizler 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmadaki deney serilerinde izlenen aşamalar şu şekildedir;

- 1) Farklı başlangıç pH değerleri: 2-9 arasında değişen farklı başlangıç pH değerlerinde giderim verimleri araştırılmıştır.
- 2) Farklı miktarlardaki nano Fe⁰; sabit bir konsantrasyondaki çözeltilere 0.1-1 g/L aralığında değişen farklı miktarlarda ilave edilerek reaksiyonlar başlatılmıştır.
- 3) Farklı reaksiyon sıcaklıkları; 30, 45 ve 60 0C aralığında değişen farklı sıcaklıklardaki giderim verimleri araştırılmıştır.
- 4) Farklı reaksiyon süreleri; partiküllerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini, reaksiyon kinetiğini belirlemek amacıyla 5 dak. ile 480 dak. gibi farklı zaman aralıklarında örneklemeler yapılmıştır.

Klortetrasiklin için 4-epi-klortetrasiklin (ECTC), anhidroklortetrasiklin, 4-epi-anhidroklortetrasiklin, isoklortetrasiklin ara ürünleri araştırılmıştır. Tetrasiklinler ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları Şekil 1'de gösterilmiştir.

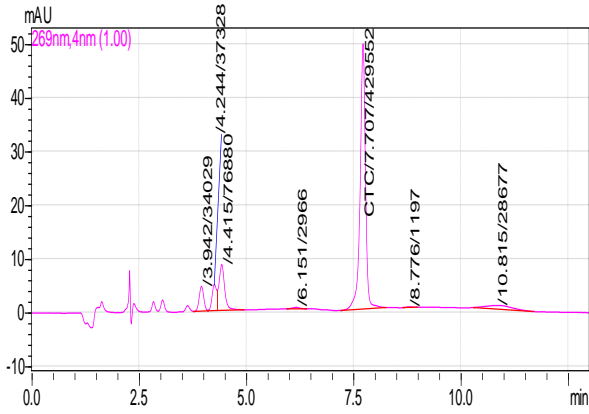


Şekil 1. Tetrasiklinler ve parçalanma ürünlerinin kimyasal yapıları (Chemical structures of tetracyclines and their degradation products)

Bu deney serilerinin her birinde kontrol çalışmaları yapılmıştır. nZVI ilavesi olmayan, farklı pH çalışmasının yapıldığı deney serilerinde başlangıç klortetrasiklin konsantrasyonları analizlenmiştir. Aynı zamanda ara ürünler için de nZVI ilavesi olmayan deney serileri kontrol amaçlı gerçekleştirilmiştir.

2.3. Klortetrasiklin analizi (Chlortetrasiklin analysis)

Klortetrasiklin analizi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. HPLC'deki metot geliştirme denemeleri neticesinde alıkonma süresi olası en küçük değere indirilmiştir. Metotta mobil faz olarak amonyum dihidrojen fosfat/asetonitril (20/80, v/v) karışımı kullanılmıştır. Mobil fazın pH değeri 2.45-2.55 aralığında tutulmuştur. Akış hızı 1,2 mL/dak. dedektör dalga boyu: 269 nm ve örneklem hacmi ise 100 µL olarak ayarlanmıştır. Kolonun tipi ise AllureBiPh 5µm, 150x4.6 mm idi. Bu metoda göre alıkonma süresi klortetrasiklin için 7,07 dak. olarak belirlenmiştir. Klortetrasiklinin kromatogramları Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Klortetrasiklin kromatogramları (Chromatography of chlortetracycline)

2.3.1. Klortetrasiklin ara ürünlerinin analizi (Analysis transformation products of chlortetracycline)

Klortetrasiklin ara ürünlerinin belirlenmesi amacıyla LC-MS-MS (Shimadzu) ile metot geliştirme çalışmaları sonucunda gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen metotta şartlar aşağıdaki gibidir;

Mobil faz A: Su+ % 0,1 formik asit

Mobil faz B: Metanol+ % 0,1 formik asit

Akış hızı: 0,2 mL/dak

Enjeksiyon süresi: 15 dak

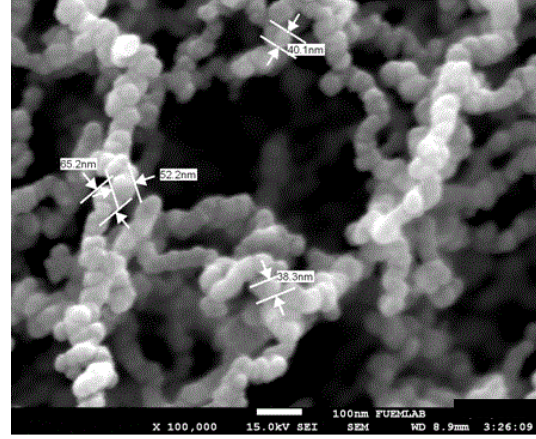
Enjeksiyon hacmi: 1000 µL

Kolon sıcaklığı: 400C, Kolon Tipi: Venusil XBP C18, (3µm, 100Å, 2,1x50mm).

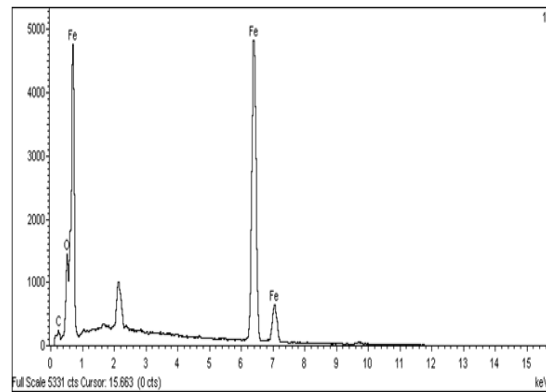
3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. SEM ve EDX analiz sonuçları (SEM and EDX analysis results)

Nano ölçekli hazırlanan sıfır değerlikli demirin morfolojisi ve partikül boyutu SEM ile belirlenmiştir. Aynı zamanda EDX analizi yapılarak elementel yapıları belirlenmiştir. Bu veriler, nZVI için Şekil 3 ve Şekil 4'te sunulmuştur.



Şekil 3. Nano boyutlu ZVI'nın SEM görüntüsü (SEM image of nanoscale ZVI)



Şekil 4. Nano boyutlu ZVI'nın EDX grafiği (EDX graphic of nanoscale ZVI)

Şekil 3'te görüldüğü gibi, sentezlenen nZVI partikülleri üniform bir yapıda olup, bağlı bir zincir görünümüne sahiptir. Zincir benzeri yapılar hem statik manyetizm hem de yüzey geriliminin etkisinden kaynaklanmaktadır. Bazı büyük boyutlu nanopartiküller ise manyetik özelliklerinden dolayı nanopartiküllerin aglomerasyonundan kaynaklanmaktadır. Çünkü bu tip agregasyon demir partikülleri arasındaki manyetik etkileşimlerle alakalıdır. [12], [13] ve [14] sentezledikleri nZVI için aynı durumu belirlemişlerdir.

Çalışmamızda nano boyutta sentezlenen ZVI için partikül boyutunun 38-65 nm aralığında olduğu belirlenmiştir. Tablo 1'de nano boyutta sentezlenen ZVI için EDX grafiği ve % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri verilmiştir. Buna göre elementel analiz sonucunda % 1,75 oranında C, % 6,39 oranında O ve % 91,87 oranında ise Fe elementi tespit edilmiştir. nZVI sentezi azot gazı altında gerçekleştirilmesine rağmen örneklerin SEM ve EDX analizi esnasında havayla temasından dolayı ağırlıkça yaklaşık % 6 oranında oksijen tespit edilmesi deneysel şartlardan kaynaklandığını düşündürmektedir.

Table 1. Nano boyutlu ZVI için % olarak ağırlıkça ve atomik değerleri (Weight and atomic values % for nanoscale ZVI)

Element	%, Ağırlıkça	%, Atomikçe
C	1.75	6.64
O	6.39	18.23
F	91.87	75.12
Toplam	100.00	100.00

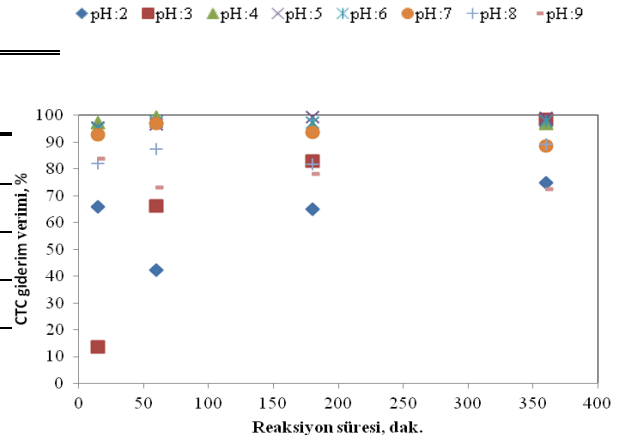
Bunun yanısıra yüzey alanı ve numunenin pH'ına bağlı zeta potansiyeli analizleri gerçekleştirilmiştir. Partiküllerin pH_{zpc} değeri 5,38 ve yüzey alanı 25 m²/g olarak bulunmuştur. pH: 6'da nZVI yüzeyi pH_{zpc} 'si 5.38 olduğundan dolayı bu pH değerlerinde katyonik yüklere sahip olacaktır ve diğer taraftan klortetrasiklin ise anyonik türlerde mevcut olacaktır.

3.2. nZVI ile klortetrasiklin giderimine pH'nın etkisi (The effect of pH on removal of chlortetracycline with nZVI)

Başlangıç klortetrasiklin konsantrasyonu 60 mg/L, sıcaklık: 30 oC ve nZVI dozajı: 0.4 g/L olacak şekilde pH: 2-9 aralığında deney serileri yürütülmüştür.

Şekil 5'ten de görülebileceği gibi başlangıç en yüksek giderim verimi pH:6 'da daha kısa sürede elde edilmiştir. pH: 6'da giderim veriminin yüksek olması klortetrasiklin ile nZVI arasında güçlü bir elektrostatik çekimin olduğunu göstermektedir.

Çalışmada reaksiyon sonundaki son pH değerlerine de bakılmıştır (Tablo 2). Özellikle son pH değerleri başlangıç pH değerlerinin düşük olduğu pH değerlerinde daha fazla artış gözlenmiştir. Örneğin başlangıç pH'ı 3 ve 4 olan şartlarda son pH değerleri yaklaşık iki birim artarak daha yüksek son pH değerleri gözlenmiştir. Bu durum düşük pH değerlerinde demir korozyonunun daha hızlı gerçekleşmesiyle açığan çıkan OH⁻ iyonlarından kaynaklanabilir. Sonuç olarak nZVI ile yapılan optimum pH sonuçlarına bakılarak giderim mekanizmasının daha çok elektrostatik çekime dayalı bir adsorpsiyon olayına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber nZVI'nın bir çok organik ve inorganik bileşikler indirgeme özelliğine de sahip olduğu yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir.



Şekil 5. CTC giderimine pH'nın etkisi (nZVI dozajı 0,4 g/L, Co(CTC): 60 mg/L, T: 30 °C) (Effect of pH on CTC removal)

Tablo 2. Reaksiyondan önce ve sonra pH değerleri (pH values before and after the reaction)

Başlangıç pH'sı	Son pH
2	2,19
3	5,05
4	5,70
5	6,78
6	6,97
7	7,38
8	7,97
9	8,15

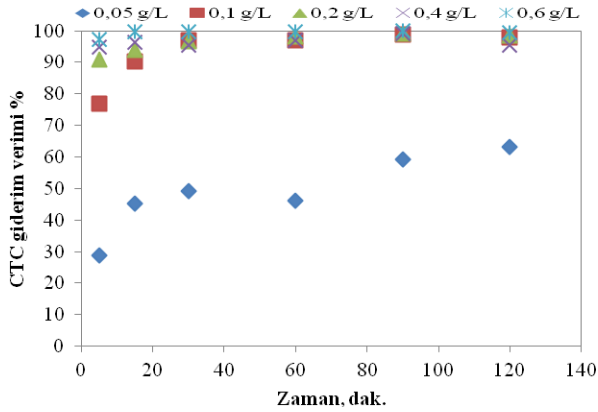
3.3. nZVI dozajının etkisi (Effect of nZVI dosage)

Çalışmanın bu aşamasında farklı nZVI dozajlarında klortetrasiklin giderim verimleri araştırılmıştır. Buna göre 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 ve 0.6 g/L nZVI için optimum pH değerlerinde (pH: 6) ve 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda deneyler yürütülmüştür. Şekil 6'da klortetrasiklin için yüksek giderim verimleri nZVI dozajının artırılmasıyla gözlenmiştir.

Düşük nZVI konsantrasyonlarında giderimin düşük, yüksek nZVI konsantrasyonlarında giderimin yüksek olması nZVI yüzey alanının artmasıyla ilgilidir. Daha yüksek konsantrasyonlarda nZVI, daha fazla yüzey alanına sahiptir bu durum da klortetrasiklin ile etkileşime girebilecek daha fazla reaktif alan anlamına gelmektedir. Düşük konsantrasyonlarda nZVI eklenmesi, reaktif alanın az olacağı

anlamına gelir ve bu da tetrasiklinlerin giderim verimliliğini düşürmüştür.

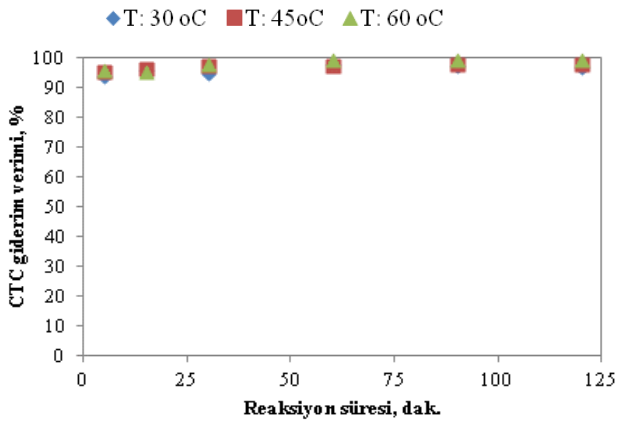
CTC giderimi için 0.4-0.6 g/L nZVI konsantrasyonlarında birbirine çok yakın giderim verimleri elde edilmiştir. Bu nedenle daha düşük konsantrasyon 0.4 g/L'nin seçilmesi uygun görülmüştür. Reaksiyon süresinin artması 0.4-0.6 g/L için giderimi çok fazla arttırmamıştır.



Şekil 6. CTC giderimine nZVI dozajının etkisi ($C_{0(CTC)}$: 60 mg/L, pH: 6, T: 30°C) (Effect of nZVI dosage on CTC removal)

3.4. Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)

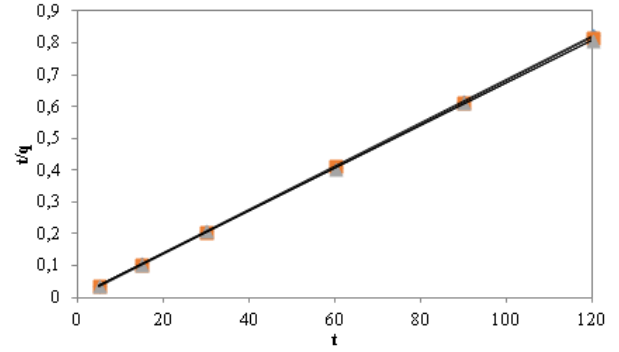
Klortetrasiklin bileşiği sıcaklık değişiminden neredeyse hiç etkilenmemekle beraber her 3 sıcaklıkta da birbirine yakın giderimler elde edilmiş ve reaksiyon süresinin artışı da giderimde büyük değişimlere yol açmadığı gözlenmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. CTC giderimine sıcaklığın etkisi ($C_{0(CTC)}$: 60 mg/L, pH: 6, nZVI dozajı: 0.4 g/L) (Effect of temperature on CTC removal)

3.5. nZVI ile kinetik çalışma sonuçları (Kinetic study results with nZVI)

Yalancı birinci dereceden ve ikinci dereceden nZVI ile CTC için reaksiyonlar için hız kinetikleri hesaplanmış ve reaksiyon hız kinetikleri 2. dereceden yalancı hız eşitliği için Şekil 8'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde reaksiyonlar için hız kinetiği yalancı 2. dereceden hız eşitliğine uyum sağlamıştır.



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiği (Pseudo second-order adsorption kinetics at different temperatures)

Deneyssel elde edilen denge değerleri ile hesaplanan denge değerleri birbirleri ile uyumludur. Tüm sıcaklıklar için yapılan hesaplamalar Tablo 3'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Buna göre CTC için 30, 45 ve 60 oC sıcaklıklarda bulunan maksimum qden değerleri sırasıyla 146.15, 146.75 ve 147.53 mg/g olarak bulunmuştur.

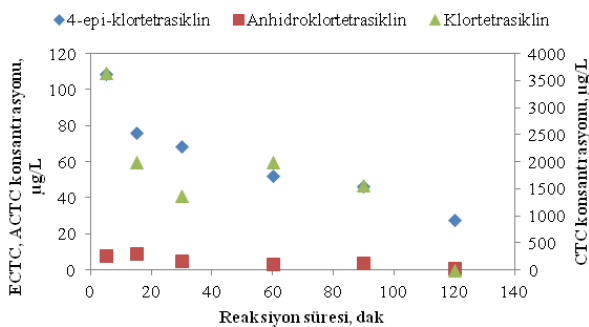
Tablo 3. Sıcaklık değişimi ile 1. ve 2. dereceden reaksiyon hız sabitleri (Reaction speed constant 1st and 2 rd with temprature change)

T °C	qden deneysel (mg/g)	1. dereceden kinetik model			2. dereceden kinetik model		
		k ₁ (l/dk)	qden hesaplanan (mg/g)	R ²	k ₂ (l/dk)	qden hesaplanan (mg/g)	R ²
30	146.15	0.019	1.94	0.900	0.024	147.05	0.999
45	146.75	0.0009	1.12	0.0069	0.077	147.05	1
60	147.53	0.007	1.34	0.414	0.024	149.25	0.999

3.6. Klortetrasiklin parçalanma ürünleri (Degradation products of chlortetracycline)

Tetrasiklin antibiyotiklerinin belli şartlar altında kararlı olmaması ve uzun süre bekletilmesi sonucunda abiotik dönüşümler; izomerizasyon dehidratasyon, yer değiştirme ve oksijenle etkileşimlerle oluşabilmektedir [5]. Tetrasiklinlerin parçalanma ürünlerinin oluşumu, ortam pH'ına ve ışığa mağruziyete de bağlıdır. pH: 3-6.5 aralığında tetrasiklinlerin epimerik formları ve anhidro formları oluşabilir ve nötre yakın ve zayıf alkali şartlarda (pH: 6.5-9) ise daha yavaş olarak epimerizasyon gerçekleşebilir [6]. Klortetrasiklin için belirlenen ara ürünler ise şunlardır;

4-epi-klortetrasiklin (ECTC),
 anhidroklortetrasiklin (ACTC),
 4-epi-anhidroklortetrasiklin (EACTC) (Şekil 9).

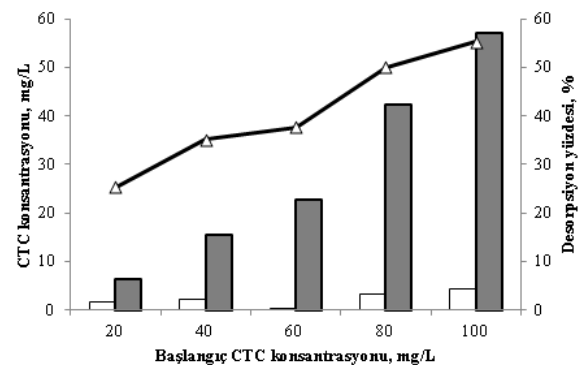


Şekil 9. nZVI ile CTC ara ürünlerinin oluşumu (Formation of CTC intermediates with nZVI)

3.8. Desorpsiyon sonuçları (Desorption results)

Çözelti ortamında farklı reaksiyon sürelerinde alınan numunelerde ara ürünlerin konsantrasyon değerlerinin düşük bulunmasından dolayı, reaksiyon sonunda desorpsiyon işlemi yapılarak

özellikle ara ürünlerin sorpsiyon davranışları incelenmeye çalışılmıştır. HCl asit işlemi ile gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmasında ara ürünlerin reaksiyon süresince sulu ortamda çok düşük konsantrasyonlarda bulunmasına karşılık özellikle desorpsiyon işlemindeki konsantrasyon değerleri daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle bu bileşiklerin kısmen oluştuğu ve oluşan bu ürünlerin çok kısa zaman aralığında adsorplandığı sonucuna varılmıştır. Desorpsiyon miktarları Şekil 10'da verilmiştir.



Şekil 10. Desorpsiyon miktarları (Desorption amounts)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan bu çalışma; yüzeysel ve yer altı sularından klortetrasiklin antibiyotik içeren bileşiklerin gideriminde nZVI partiküllerinin kullanımının etkili olacağını göstermiştir. Böylece su kaynaklarının korunması ve içme suyu temin edilecek kaynaklardan uzaklaştırılması ve bu atıksuların yeniden kullanımı mümkün olacaktır. Kullanılacak yöntemin ileri bir arıtma tekniği olarak ikincil arıtma çıkış sularına uygulanabilmesi ve dolayısıyla tarımsal sulamada kentsel atıksuların daha güvenli olarak yeniden kullanılması yönünden de önemli bir durumdur.

Bu çalışma ile sıfır değerlikli demir, klortetrasiklin giderimi için kullanılmasında

düşük dozaj uygulamalarında bile etkili olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda bu partiküllerin kolay temini edilebilirliği ya da kolaylıkla laboratuvar ortamında sentezlendiği için uygulamada ekonomik bir seçenektir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Yapılan bu çalışma TÜBİTAK tarafından 111Y092 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] N. Kemper, "Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment", *Ecological Indicators*, vol. 8, no. 1, pp. 1-13, 2008.
- [2] B. H. Sorensen, N. Nielsen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, Ingerslev, F., H. C. Holten Luzthoft, S. E. Jorgensen, "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review", *Chemosphere*, vol. 36, no. 2, pp. 357-393, 1998.
- [3] L. A. Mitscher, "The Chemistry of the Tetracycline Antibiotics", Marcel Decker Inc., New York, vol. 9, pp. 330, 1978.
- [4] A. K. Sarmah, M. R. Meyer, A. B. A. Boxall, "A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment", *Chemosphere*, vol. 65, no. 5, pp. 725-759, 2006.
- [5] H. Chen, C. H. Huang, "Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide", *Chemosphere*, vol. 79, no. 8, pp. 779-785, 2010.
- [6] H. Sorensen, B. Nielsen, G. Sengeleov, J. Tjornelund, "Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria", *Achieved Environmental Contamination Toxicology*, vol. 42, no. 3, pp. 263-271, 2002.
- [7] W. X. Zhang, "Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview", *J. Nanopart. Res.*, vol. 5, no. 3-4, pp. 323-332, 2003.
- [8] W. X. Zhang, "Nanoscale environmental science and technology: challenges and Opportunities", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 94A-95A, 2005.
- [9] J. K. Gottpagar, E. A. Grulke, E. A. Tsank, D. Bhattacharyya, "Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron", *Reductive dehalogenation of trichloroethylene using zero-valent iron*, *Environ. Progr.*, vol 6, no. 2, pp. 137-143, 1997.
- [10] F. Li, C. Vipulanandan, K. K. Mohanty, "Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene", *Coll. Surf. A.*, vol. 223, no. 1-3, pp. 103-112, 2003.
- [11] M. Seifrtova, L. Novakova, C. Lino, A. Pena, P. Solich, "An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters ", *Analytica Chimica Acta.*, vol. 649, no.2 pp. 158-179, 2009.
- [12] C. Wang, W. Zhang, "Nanoscale metal particles for dechlorination of PCE and PCBs", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 4922, 1997.
- [13] Y. H. Shih, Y. T. Tai, " Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles", *Chemosphere*, vol. 78, no. 10, pp. 1200-1206, 2010.
- [14] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. D. Tilton, G. V. Lowry, "Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zero valent dispersion", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 284-290, 2007.