

Oksitetrasiklinin ileri oksidasyon ile arıtımına su bileşenlerinin etkisi

Keziban SEVEN YALAP*, Işıl AKMEHMET BALCIOĞLU

Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, 34342, Bebek, İstanbul

Özet

Antibiyotikler insan ve hayvan hastalıklarının tedavisinde ve hayvanlarda büyüme destekleyici olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Organizmaya uygulanan antibiyotiklerin %90'a varan oranları metabolize olmadan vücuttan atılırlar. Bu nedenle, çevredeki antibiyotik kirliliğinin ana kaynağını teşkil eden insan ve hayvan dışkı yüksek miktarda antibiyotik içerebilir. Yapılan çeşitli çalışmalarla antibiyotiklerin çevrenin çeşitli kompartımanlarının yanı sıra hayvan dışkı ve evsel atıksu arıtma çamurunda bulunduğu tespit edilmiştir. Antibiyotikler, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak toprağa, sedimentlere, ve yeraltı sularına ulaşabilmektedirler. Sularda bulunan düşük derişimlerdeki antibiyotiklerin gideriminde konvansiyonel arıtma yöntemlerinin yetersiz kaldığı bilinmektedir. Bu maddelerin yüksek konsantrasyonlarının çevrede bulunması, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük konsantrasyonları ise patojen ve patojen olmayan bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına neden olabildiğinden antibiyotik kirliliğinin kontrolünde alternatif arıtım metotları gerekmektedir. Bu çalışmada, sulu çözeltide bulunan bir tetrasiklin (TC) grubu antibiyotiğin fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri ile arıtımı incelenmiştir. 0.1 mM antibiyotik, ozon oksidasyonu ile birkaç dakikada tamamen giderilirken, aynı sonucun fotokatalitik oksidasyon prosesi ile elde edilmesi için 60 dakikalık bir süre gerekmiştir. Her iki oksidasyon prosesinde pH 7 değerinde daha yüksek antibiyotik oksidasyonu elde edilmiştir. Su bileşenlerinin antibiyotik arıtım verimi etkilerini incelemek amacıyla fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri Ca^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- iyonları, ve hümik asidin, varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada seçilen katyon ve anyonların fotokatalitik ve ozon oksidasyon verimlerini düşürdükleri saptanmıştır. Antibiyotiğin fotokatalitik oksidasyon hızı, su bileşeni olarak çözültüye eklenen anyonların hidroksil radikali tutma reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak azalmış, ancak ozon oksidasyon prosesinde bu ilişki gözlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik, fotokatalitik oksidasyon, ozon oksidasyon, oksitetrasiklin, titanyum dioksit.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Keziban SEVEN YALAP. kezban.seven@gmail.com: Tel: (505) 240 95 60. Bu makale, 11-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumunda sunulan bildirilen arasından, İTÜ Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi'nde basılmak üzere seçilmiştir. Makale ile ilgili tartışmalar 21.08.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Effects of water components on the advanced oxidation of a veterinary antibiotic, oxytetracycline

Extended abstract

Antibiotics are an important group of pharmaceuticals in today's medicine. They are used for the treatment of human and animal infections and they are used as growth promoter in animal feeding operations. Human and veterinary antibiotics are continually being released into the environment mainly as a result of manufacturing processes, disposal of unused or expired products, and excreta. Veterinary drugs may enter into the environment more directly than does human drugs. The existence of antibiotics in the environment and their possible effects on living organisms are giving rise to growing concern. Depending upon their physical and chemical properties, many of antibiotic substances or their bioactive metabolites end up in soils and sediments. Surface runoff and leaching cause the transport of the antibiotics from soil to surface and groundwater. In addition, effluent of sewage treatment plant can constitute a source for antibiotic pollution in the surface water. Bacterial resistance is a significant problem related with the presence of antibiotics in the environment. These compounds have also an important exerting toxic effect to aquatic organisms even in the $\mu\text{g L}^{-1}$ – mg L^{-1} concentration range that change the ecological balance negatively.

Conventional treatment processes are unable to eliminate pharmaceuticals in water and wastewater, thus it is necessary to investigate advanced treatment technologies for antibiotic pollution control. Different advanced treatment technologies have been recently evaluated for this purpose, including chemical oxidation using ozone and ozone/hydrogen peroxide, membrane filtration such as nano-filtration and reverse osmosis, and activated carbon adsorption. Among these ozone oxidation and heterogenous photocatalysis can be a promising process for degradation of pharmaceuticals. However, in these studies the effects of water components on the oxidation of antibiotics were not investigated.

The tetracyclines (TCs) are broad-spectrum antibacterials widely used in human and animal medicine. Tetracycline, oxytetracycline (OTC), and chlortetracyclines (CTC) are widely used in animal feeds to maintain health and improve growth efficiency in many countries. These chemicals are characterized by a partially conjugated four-ring structure with a

carboxamide functional group. The molecule of tetracycline has several ionizable functional groups of a rather unusual type, and the charge of the molecule depends on the solution pH.

The present investigation was aimed to study the treatment of water synthetically contaminated with a tetracycline group antibiotic by TiO_2 mediated photocatalytic oxidation and ozone oxidation. While the effects of initial antibiotic concentration, pH, and H_2O_2 concentration on the performance of photocatalytic degradation were investigated in ozone oxidation experiments, the effects of pH and applied ozone dose on the degradation of antibiotic were studied. The antibiotic treatment performances of both oxidation processes were also investigated in the presence of Ca^{2+} , HCO_3^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- ions, and humic acid to observe the effect of water components on the degradation of antibiotic. All investigated anions decreased the photocatalytic degradation rate of OTC depending on the reaction rate constants of them with the hydroxyl radicals.

The effect of initial OTC concentration in the photocatalytic process was analyzed using the linear form of the Langmuir–Hinshelwood (L-H) model and k and K values calculated from the slope of straight line and from the intercept with the $1/r_0$ axis as $6.99 \times 10^{-6} \text{ M min}^{-1}$ ($3.47 \text{ mg/L min}^{-1}$) and $1.613 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ($0.032 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$), respectively.

In the ozonation process, degradation rate of OTC was increased by increasing the applied ozone dose. The pseudo first-order degradation rate constant of OTC was 1.67 min^{-1} with an applied ozone dose of $606 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ and it was increased to 4.18 min^{-1} by raising the ozone dose to $1,086 \text{ mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. However, further increase in the applied ozone dose led to only a slight enhancement in the OTC degradation rate. The results of the experiments performed at three different pH values (pH 4, 7 and 9) showed that the highest degradation rate of OTC was obtained at pH 7.

The assessment of the results showed that, in case of ozone oxidation of OTC, water components significantly decreased the degradation rate and in contrary to the results obtained by photocatalytic oxidation, the effects of ions were not depended on the reaction rates of them with hydroxyl radicals.

Keywords: Antibiotic, photocatalytic oxidation, ozone oxidation, oksitetracycline, titanium dioksidi.

Giriş

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 (Kemper, 2008). Bu nedenle insan ve hayvan dışkıları yüksek miktarda antibiyotik içerebilir. Yapılan çalışmalarla, antibiyotiklerin çevrenin çeşitli birimlerinin yanı sıra hayvan dışkısı ve evsel atıksu arıtma çamurunda bulunduğu tespit edilmiştir. İnsan ve hayvan antibiyotikleri üretim proseslerinden kaynaklanan atıkların, evsel atıksuyun ve hayvan yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıkların arıtımında uygulanan konvansiyonel yöntemlerinin antibiyotik gideriminde yetersiz olması çevrede antibiyotik kirliliğine neden olmaktadır (Heberer, 2002; Balcıoğlu Akmehtem, 2007). Bu maddeler fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak su kaynaklarına ve sedimentlere ulaşabilmektedirler. Antibakteriyel maddelerin yüksek derişimlerinin çevrede bulunması, mikroorganizmalar üzerinde toksik etkiye neden olarak ekolojik dengenin bozulmasına, düşük derişimlerinin çevrede bulunması ise patojen ve patojen olmayan bakterilerin antibiyotik direnci kazanmasına neden olabilmektedir.

Literatürde yeralan bazı araştırmalarla antibiyotiklerin atıksu arıtma sistemlerinde ve çevrede biyolojik olarak giderilemediği saptanmıştır (Ternes, 1998; Kümmerer, vd., 2000 ve Heberer, 2002). Bu nedenle çevrede önemli problemlere yol açan antibiyotik kirliliğinin giderimi için alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda önem kazanmıştır. İleri oksidasyon proseslerinin antibiyotiklerin arıtımında etkili olduğu bulunmuştur (Dantas, vd., 2008; Ötker ve Akmehtem-Balcıoğlu, 2005, Alaton, vd., 2004, Balcıoğlu Akmehtem ve Ötker, 2003; Balcıoğlu Akmehtem ve Ötker, 2002, Andrezzi, vd., 2003; Zwiener ve Frimmel, 2000).

Bu çalışmada bir tetrasiklin antibiyotiği olan oksitetrasiklinin (OTC) fotokatalitik oksidasyon

prosesi ile arıtılması farklı reaksiyon koşullarında araştırılmış ve antibiyotik derişiminin, pH'ın ve hidrojen peroksit derişiminin oksidasyon verimine etkileri incelenmiştir. Fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri, biyolojik yöntemlerle arıtılmayan kirleticilerin gideriminde kullanılan bir ileri oksidasyon prosesleridir. Literatür araştırmalarında bazı antibiyotiklerin fotokatalitik ve ozon oksidasyon prosesleri ile giderimleri araştırılmış olmasına rağmen, suda bulunması muhtemel iyonların arıtma verimine etkileri belirlenmemiş olmasından yola çıkılarak, bu çalışmada ayrıca suda bulunan kalsiyum (Ca^{2+}), bikarbonat (HCO_3^-), nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) iyonlarının arıtma verimine etkileri incelenmiştir. Doğal sularda bulunan organik madde derişiminin de etkisi bu çalışma kapsamında araştırılmıştır.

Materyal ve metot

Fotokatalizör olarak %70 anatase ve %30 rutil kristal yapısına sahip olan ~30 nm partikül boyutunda 49.4 m²/g spesifik yüzey alanına sahip Degussa P25 TiO₂ kullanılmıştır. Tetrasiklin grubu antibiyotiklerine model olarak suda yüksek çözünürlüğünden dolayı oksitetrasiklinin hidroklorür tuzu (C₂₂H₂₄N₂O₉.HCl, % 95 saflıkta Sigma Aldrich) seçilmiştir. Analitik saflıktaki disodyum hidrojen fosfat, potasyum nitrat, sodyum sülfat ve sodyum hidrojen karbonat, fosfat, nitrat, sülfat ve bikarbonat anyonlarının, kalsiyum klorür ise kalsiyum iyonlarının OTC'nin giderilmesine etkilerinin incelenmesi için kullanılmışlardır. Hüyük asit (Aldrich) sudaki organik bileşikler temsil etmesi amacıyla sentetik olarak kirletilen suya katılmıştır.

Tüm çözeltiler deionize Milli-Q (Gradient Milli-Q) su ile hazırlanmıştır. OTC'nin gün ışığı ile fotolizini önlemek amacı ile hazırlanan çözeltiler alüminyum folyo ile korunmuştur.

Deneysel yaklaşım

Deneysel çalışmalar, fotokatalitik oksidasyon ve ozon oksidasyon deneyleri olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Fotokatalitik deneylerde, 1 L'lik OTC çözeltisi hazırlandıktan sonra 1 g/L derişimindeki TiO₂

(P25 Degussa) fotokatalizörü eklenmiş ve homojen bir karışım elde etmek amacı ile sonikatör kullanılmıştır. OTC'nin TiO₂ yüzeyine adsorpsiyon dengesine ulaşması için çözelti 1 saat karanlıkta karıştırılarak bekletilmesini takiben, fotokatalitik periyot, ışık kaynağının açılması ile başlatılmıştır. Fotokatalitik reaktörün (42 cm yükseklik ve 2 cm ışık yolu kalınlığı) ortasına yerleştirilen 20 W BLB floresans lamba (General elektrik F20T12 BLB) ışık kaynağı olarak kullanılmıştır. Reaktör içindeki çözelti bir peristaltik pompa ile devrettirilerek (153 mL/dak) ve reaktör tabanında bulunan sinterlenmiş cam diffüzörlerden basınçlı hava geçirilerek fotokatalizörün reaksiyon esnasında çökmesi engellenmiştir. Reaktörden 10 dakika aralıklarla alınan örnekler 30 dakika süresinde 3000 rpm hızda santrifüj edilmiş ve ardından 0.45 µm membran filtre ile süzülerek çözeltilerde OTC analizi yapılmıştır.

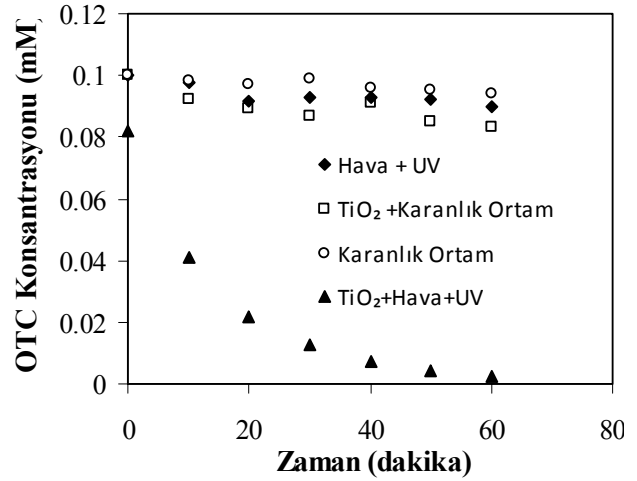
Ozon oksidasyonu deneyleri borosilikat camdan yapılmış bir reaktörde (78 cm yükseklik ve 6 cm çapında) gerçekleştirilmiştir. Ozon saf oksijenden korona deşarj yöntemi ile üretilmiş (Fischer OZ500) ve reaktör tabanında bulunan bir diffüzör yardımı ile çözeltilere dağıtılması sağlanmıştır. Ayrıca bir peristaltik pompa ile reaktörde bulunan çözelti 133 mL/dak hız ile devrettirilmiştir. Reaktörün giriş ve çıkışında gaz fazı ozon derişimi saptanmıştır (Fischer Ozotron 23). Belirli zaman aralıklarında reaktörden alınan örneklerde HPLC (Agillent Technol. 1100) ve spektrofotometre (Schimatzu Model 1208) ile OTC analizi yapılmıştır. OTC analizleri için kullanılan HPLC sistemi tersiyer bir pompa, fotodiyot düzenli ve enjeksiyonlu bir otomatik örnek alıcıdan meydana gelmiştir. Kademeli elüsyon asetonitril ve % 0.1 formik asit içeren su ile gerçekleştirilmiştir. OTC'nin kantitatif olarak saptanması 360 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Toksisite deneylerinde *Bacillus subtilis*'in dehidrojenaz aktivitesinin inhibisyonu saptanmıştır. Bu amaçla resazurinin resofurine indirgenmesi spektrofotometrik olarak 600 nm dalga boyunda ölçülmüş ve sonuçlar yüzde inhibisyon değerleri olarak hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlar

OTC'nin fotokatalitik oksidasyonu

Şekil 1'de 49.6 mg/L derişimindeki OTC ile sentetik olarak kirletilen çözeltilerde pH 7'de ve 1 g/L TiO₂ fotokatalizör ile antibiyotik giderimini gösterilmektedir. Bu şekilde aynı zamanda kontrol deneylerinin de sonuçları sunulmaktadır. Bu deneyler karanlık ortamda OTC varlığında, karanlık ortamda OTC ve TiO₂ varlığında ve UV ve havanın OTC'ye uygulanması suretiyle gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Oksitetrasiklinin fotokatalitik oksidasyon süreci ile giderimi

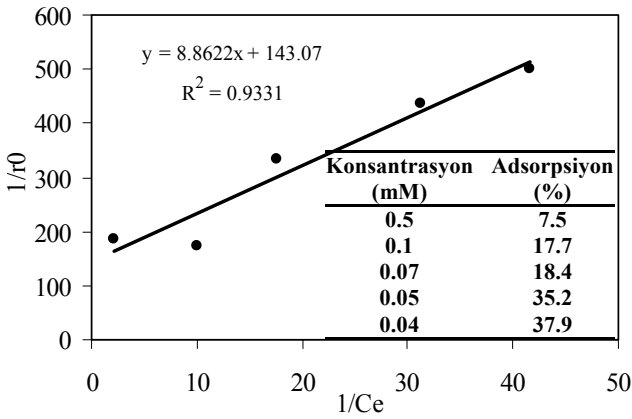
Yapılan deneyler sonucunda 1 saatlik fotokatalitik oksidasyon sürecinin uygulanması ile antibiyotiklerin % 95 oranında giderildiği saptanmıştır. Diğer taraftan TiO₂ ile karanlıkta gerçekleştirilen 1 saatlik deney ile OTC'nin % 17 'sinin fotokatalizör yüzeyine adsorbe olduğunu ve hava + UV uygulanan deney ile ise reaksiyon süresinde OTC'nin ihmal edilebilecek düzeyde fotolize uğradığını tespit edilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon sonucunda oluşan reaksiyon ürünlerinin toksisitesi *Bacillus subtilis* ile saptanmıştır ve reaksiyonun ilk 15 dakikasında çözeltilerin toksisitesinin %30 oranında arttığı ve reaksiyon süresinin 60 dakikaya uzatılması ile %7'ye azaldığı bulunmuştur.

Antibiyotik derişiminin fotokatalitik oksidasyon verimine etkisi

0.01 ile 0.5 mM aralığında OTC'nin beş farklı derişimi ile fotokatalitik oksidasyon deneyleri

pH 7'de gerçekleştirilmiştir. Seçilen antibiyotik derişim aralığı, bu kirleticinin doğal su kaynaklarında saptanan miktarlarından oldukça yüksektir (Hirsch, vd.1999). Ancak fotokatalitik oksidasyon prosesinde çeşitli parametrelerin etkisini inceleyebilmek amacıyla yüksek OTC derişiminde deneyler yapılmıştır.

Sudaki OTC derişiminin değişimi TiO₂ yüzeyinde adsorbe olan antibiyotik miktarının değişimine neden olmuştur (Şekil 2). Adsorpsiyon periyodu sonundaki sudaki OTC derişimi C_e olarak belirtilmiştir. Şekil 2'de OTC'nin denge derişiminin başlangıç giderim hız sabitine (r₀) etkisi gösterilmiştir.



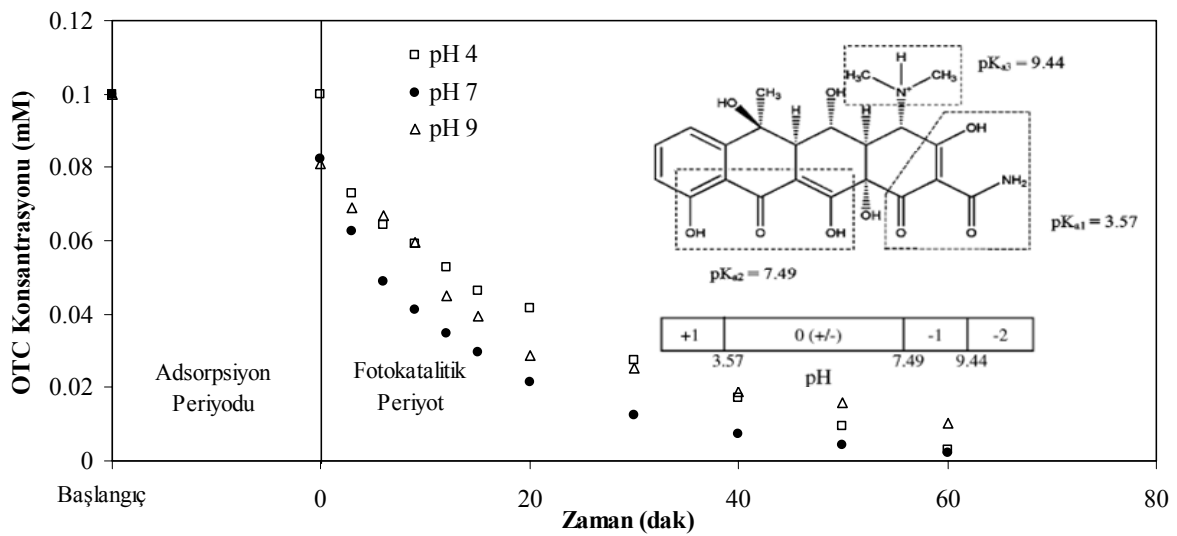
Şekil 2. OTC derişiminin fotokatalitik oksidasyon hız sabitine ve adsorpsiyona etkisi

OTC derişiminin 0.04 mM'dan 0.5mM'a artırılması ile fotokatalizör yüzeyinde bir saatlik sürede adsorbe olan antibiyotik miktarının % 38 den % 7.5'e azaldığı ve fotokatalitik oksidasyon giderim hızının da derişimin artması ile azaldığı saptanmıştır. 0.5 mM OTC 'nin 60 dakikalık fotokatalitik oksidasyonu sonucu % 35 oranında giderim elde edilirken derişimin 20 kat azaltılması ile ise 10 dakikalık sürede yaklaşık giderim verimi % 90 'a ulaşmıştır.

Çalışmada kullanılan OTC derişimlerinin su kaynaklarında saptanan derişimlerden oldukça yüksek olduğu göz önüne alındığında fotokatalitik oksidasyon prosesinin bu mikrokirletici ile kirlenmiş suların arıtımında etkili olacağı sonucu çıkarılabilmektedir.

pH'nın fotokatalitik oksidasyon verimine etkisi

Fotokatalitik reaksiyonlarda çözeltinin pH değeri TiO₂ yüzeyinin elektrostatik yükünü etkileyebilmektedir. Bu nedenle pH, fotokatalizör yüzey yük yoğunluğunu ve dolayısı ile fotokatalitik oksidasyon verimini belirleyici bir faktördür. Özellikle iyonik organik maddelerin TiO₂ yüzeyinde adsorpsiyonunda pH'ın önemli bir parametre olması nedeniyle OTC'nin fotokatalitik oksidasyonuna etkisi 3 farklı pH değeriinde incelenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. pH'nın OTC'nin fotokatalitik oksidasyonuna etkisi

OTC bir zwitteriyon olup üç farklı pK_a değerine sahiptir ($pK_1 = 3.57$, $pK_2 = 7.49$ ve $pK_3 = 9.44$). TiO_2 yüzeyi ise pH 6.3'te (Nano ve Strathmann, 2006) yüksüz olduğundan asidik ve bazik pH değerlerinde sırası ile pozitif ve negatif yüklüdür. Deneyler sonucu elde edilen veriler OTC'nin pozitif ve negatif yüklü fotokatalizör yüzeyindeki adsorpsiyonun ve fotokatalitik oksidasyonun nötral pH'da elde edilenden daha düşük olduğunu göstermektedir.

Hidrojen peroksidin fotokatalitik oksidasyon verimine etkisi

Fotokatalitik oksidasyon prosesinde H_2O_2 ilavesi ortamdaki hidroksil radikali derişimini artırarak kirleticilerin giderim hızını artırdığı bilinmektedir (Naman, vd., 2002; Malato, vd. 2000). Bu çalışmada H_2O_2 'in 25-100 mg/L derişim aralığında OTC'nin fotokatalitik oksidasyon prosesine etkisi araştırılmıştır. Sadece H_2O_2 'in kullanıldığı kontrol deneylerinde bir saatlik reaksiyon süresince OTC'nin oksidasyonu gözlemlenmemiştir. 50 mg/L H_2O_2 'in fotokatalitik oksidasyon hızını sadece % 8 oranında artırmıştır. H_2O_2 derişiminin 100 mg/L'e artırılması ise yüksek derişimlerde H_2O_2 hidroksil radikalleri ile reaksiyona girmesi nedeniyle OTC giderim hızının azalmasına neden olmuştur.

Su bileşenlerinin OTC'nin fotokatalitik oksidasyonuna etkisi

Fotokatalitik oksidasyon çalışmalarında suda bulunan iyonların organik madde oksidasyonunda olumsuz etkileri (Hu, vd., 2004; Liao, vd., 2001; Abdullah, vd., 1990) bilindiğinden bu çalışmada kalsiyum (Ca^{2+}), bikarbonat (HCO_3^-), nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve klorür (Cl^-) iyonlarının OTC'nin fotokatalitik oksidasyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Her bir deney setinde hazırlanan TiO_2 yüzeyinde adsorpsiyon dengesinin oluşması için 60 dakika boyunca karanlıkta (adsorpsiyon periyodu) karıştırılarak bekletme işlemi uygulanmıştır. İlave edilen iyonların derişimlerinin derişimine bağlı olarak çözelti pH'ında derişiklikler meydana gelmiştir ve her bir deney setinde başlangıç pH değerleri 7'ye ayarlanmıştır. Her bir iyonun farklı derişimleri için 60 dakikalık denge periyodu sonundaki OTC'nin adsorpsiyonu ve 60

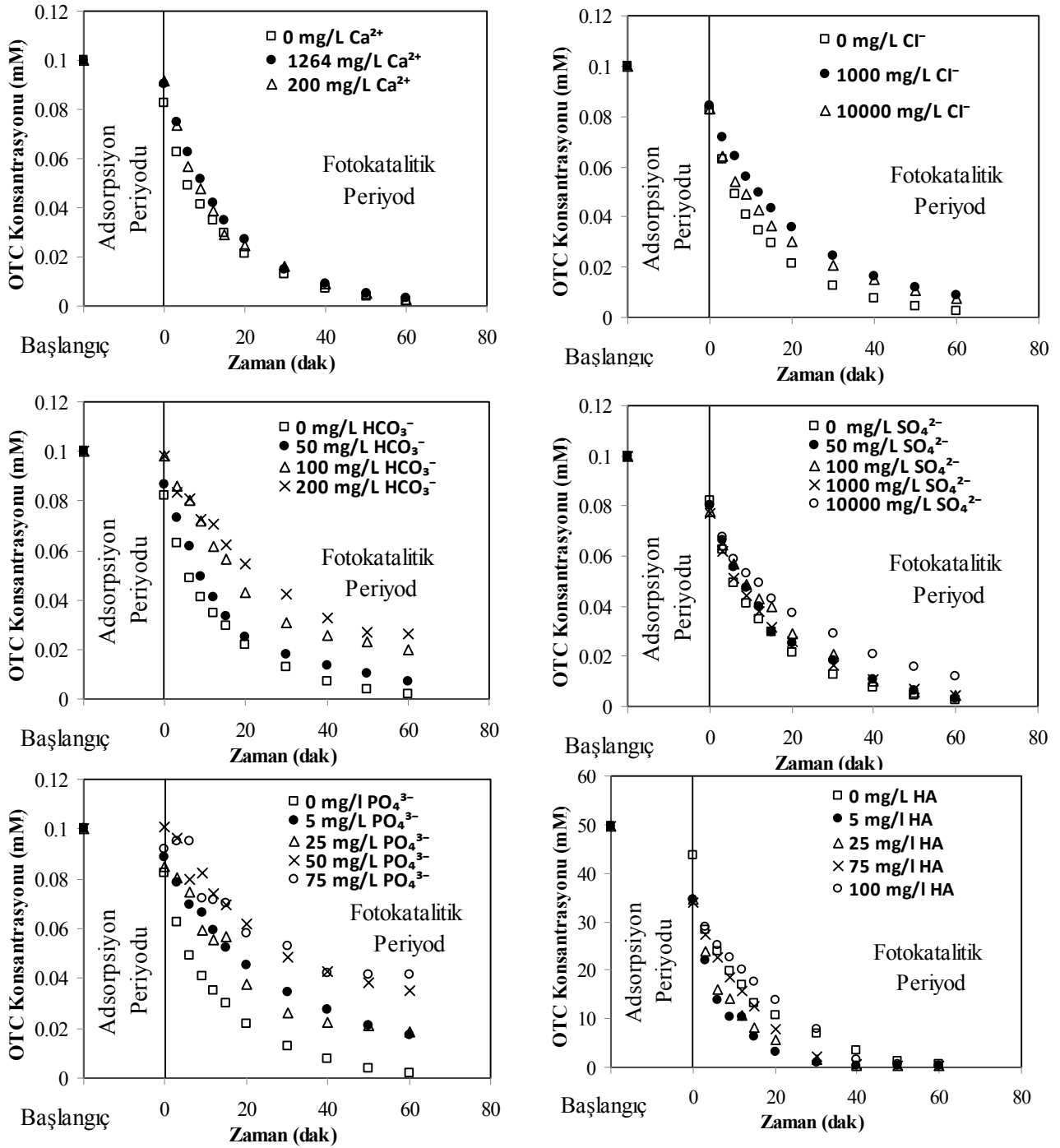
dakikalık fotokatalitik oksidasyon ile OTC derişiminin derişimi için elde edilen sonuçlar Şekil 4'te sunulmuştur.

Şekilde görüldüğü gibi ilave edilen iyonların derişimine bağlı olarak OTC'nin TiO_2 yüzeyinde adsorpsiyonunda derişiklikler meydana gelmiştir. Doğal su kaynaklarında bol miktarda bulunan kalsiyum iyonları OTC ile kuvvetli kompleksler oluşturduklarından (Balcıoğlu ve Şalcıoğlu, 2008) yüksek Ca^{2+} derişiminde adsorbe olan OTC miktarında azalma saptanmıştır. Fotokatalitik oksidasyon periyodunda OTC giderim hızında adsorpsiyon periyodunda elde edilen sonuçlara paralel olarak bir azalma saptanmıştır.

Doğal ve kirlenmiş sularda bulunan bikarbonat iyonu hidroksil radikalleri ile hızlı bir reaksiyon vermesi nedeniyle ($k=3.9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) organik maddelerin oksidasyon verimini önemli ölçüde azaltabilmektedir (Abdullah, vd., 1990). 200 mg/L bikarbonat iyonunun ilavesi ile fotokatalizör yüzeyinde OTC adsorpsiyonun % 17'den % 1.5'e azalmasına neden olmuştur. Birkarbonat iyonunun (200 mg/L) fotokatalizörün yüzeyinde adsorpsiyonu OTC adsorpsiyonunu azaltmasının yanısıra katalizör yüzeyinde ve çözeltide bulunan hidroksil radikalleri ile reaksiyonu sonucu bir saatte elde edilen OTC gideriminin % 98'den % 78'e azalmasına neden olmuştur.

Doğal sulardaki antibiyotik kirlilik kaynağının esas olarak hayvan gübresi ile gübrelenmiş tarım arazileri olduğunu göz önüne alarak bu çalışmada fosfat ve nitrat iyonlarının etkisi de incelenmiştir. pH 7'de $H_2PO_4^-$ olarak bulunan fosfat iyonları karbonat iyonlarında olduğu gibi OTC adsorpsiyonunu önemli ölçüde azaltmıştır. Fosfat iyonunun OTC arıtma verimini azaltması bu iyonun TiO_2 yüzeyinde adsorpsiyonu ve $h^+/OH\cdot$ ile reaksiyonu sonucu daha az reaktif ürünlerin oluşması ($H_2PO_4^-$) ile açıklanabilmektedir.

OTC'nin fotokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonunun nitrat derişiminden etkilenmesi nedeniyle nitrat iyonlarının TiO_2



Şekil 4. Su bileşenlerinin OTC'nin fotokatalitik oksidasyonuna etkisi

adsorbe olmadığı sonucu çıkarılabilir. Nitrat iyonlarının UV ışığı ile nitrat radikallerini oluşturması nedeniyle (Zhang vd., 2004) organik madde giderimini arttırabileceği öne sürülmesine karşılık bu çalışmada nitrat iyonlarının varlığı OTC gideriminin azalmasına neden olmuştur. Ancak nitrat'ın olumsuz etkisi karbonat ve fosfat iyonların oluşturduğu etkiden daha azdır.

Antibiyotiklerin balık yetiştiriciliğinde de kullanıldığını göz önüne alarak bu faaliyetten kaynaklan atıksularda sülfat ve klorür iyonları bulunacağından söz konusu iyonların fotokatalitik oksidasyona etkileri yüksek derişimlerinde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar OTC adsorpsiyonunun SO_4^{2-} ve Cl^- 'ün derişimlerine bağlı olmadığını ve OTC fotokatalitik oksidasyonunun ise bu anyonların varlığından düşük bir oranda etkilendiği saptanmıştır.

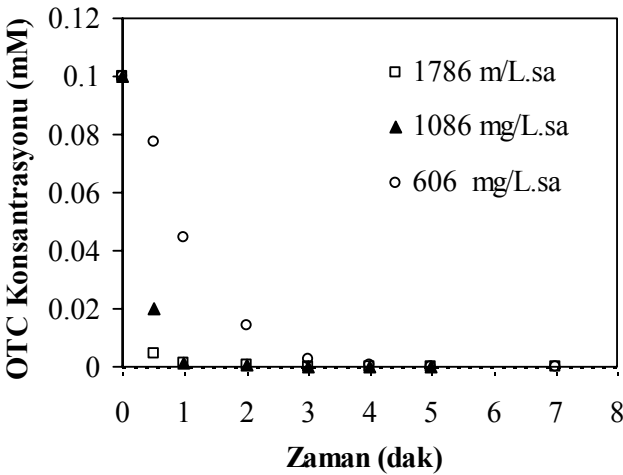
Doğal suların önemli bir organik bileşeni olan hümik asidin OTC oksidasyonundaki etkisi 5-100 mg/L derişim aralığında araştırılmış ve hümik asit derişiminin 5 mg/L'den 100 mg/L'ye artırılması ile OTC bozunma hız sabitinin 0.1'den 0.07 dak⁻¹ değerine azaldığı saptanmıştır.

Oksitetrasiklinin ozon oksidasyonu

Uygulanan ozon dozunun etkisi

OTC'nin ozon oksidasyonu ile gideriminde uygulanan ozon dozunun etkisinin incelenmesi amacıyla 1786, 1086 ve 606 mg/L.sa olmak üzere üç farklı ozon dozunda deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 5).

Sentetik olarak kirletilen suya ozonun uygulanması ile OTC derişimi eksponansiyel olarak azalmakta ve giderim kinetiği görünür birinci dereceye uymaktadır. Ozon dozunun 606 mg/L.sa'dan 1086 mg/L.sa'e yükseltilmesi ile görünür birinci derece hız sabitinin 1.67 dak⁻¹ den 4.18 dak⁻¹'e yükseldiği saptanmıştır. Ancak, ozon dozunun daha yüksek değere (1786 mg/L.sa) artırılması çözeltideki çözünmüş ozon derişiminin artırmaması nedeniyle giderim hız sabitinde önemli bir ilave artış elde edilememiştir.



Şekil 5. Uygulanan ozon dozunun OTC'nin ozon oksidasyonuna etkisi

OTC'nin ozon oksidasyonu ile giderimine pH'nın etkisi

Ozonlama prosesinde pH'nın oksidasyon mekanizmasını etkilemesi nedeni ile bu parametre proses değişkeni olarak seçilmiştir. Ozon dozu-

nun 606 mg/L.sa olarak uygulandığı deneyler 4, 7 ve 9 olmak üzere üç farklı pH değerinde gerçekleştirilmiş ve en yüksek antibiyotik giderim verimi pH 7'de edilmiştir. pH değerinin 4'ten 7'ye yükseltilmesi ile OTC giderim hız sabiti 1.31 dak⁻¹'den 1.67 dak⁻¹'e yükselmiş ancak pH değerinin 9'a ayarlanması ile hız sabitinin 1.45 dak⁻¹'e azaldığı saptanmıştır.

Genel olarak, ozonlama prosesinde hidroksil iyonları, reaktif oksidanlar olan radikallerin oluşumunda katalizör olarak etki etmektedir. Bu nedenle artan pH ile ozon oksidasyon veriminde artış beklenmektedir. Birçok çalışmada (Li, vd., 2008; Esplugas, vd., 2002; Vogna, vd., 2004; Dantas, vd., 2008), yüksek kirletici gideriminin pH'nın 7'den yüksek değerlerinde elde edildiği saptanmasına rağmen, bu çalışmada, en yüksek antibiyotik gideriminin nötr pH değerinde elde edilmiştir (Tablo1).

Tablo 1. Ozonlama prosesinde pH'nın etkisi

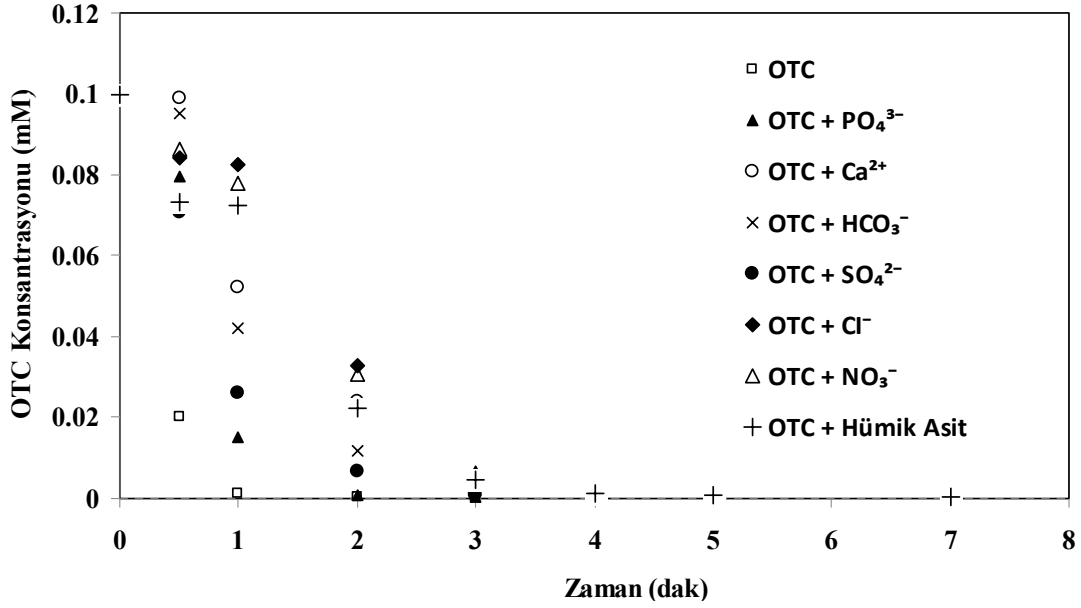
	pH 4	pH 7	pH 9
k (dak ⁻¹)	1.31	1.67	1.45
r ²	0.99	0.99	0.93

Benzer sonuçlar, farklı antibiyotiklerin ozon oksidasyonu ile giderimini inceleyen araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Balcıoğlu ve Ötker, 2003; Li, vd., 2008).

Su bileşenlerinin OTC'nin ozon oksidasyonu üzerine etkisi

OTC'nin ozon ile oksidasyonuna su bileşenlerinin etkisi pH 7 değerinde ve 1.086 mg/L.sa ozon dozunda incelenmiştir. Şekil 6'da OTC'nin ozon oksidasyonu ile giderimine her bir iyon (kalsiyum, bikarbonat, fosfat, sülfat, nitrat, ve klorür) ve hümik asitin 100 mg/L derişimindeki etkileri gösterilmektedir ve giderim hız sabitleri ise Tablo 2'de sunulmuştur.

Şekil 6 ve Tablo 2'den de görüldüğü üzere su bileşenlerinin mevcudiyetinde OTC'nin ozon oksidasyonu ile giderim hızı azalmaktadır. Hümik asidin radikal oluşumunu artırarak kirleticilerin oksidasyonunu kolaylaştırdığı bilinmesine rağmen



Şekil 6. OTC'nin ozon oksidasyonu ile gideriminde su bileşenlerinin etkisi

men bu çalışmada 100 mg/L hümik asit OTC giderim hız sabitinin önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur.

Tablo 2. Su bileşenlerinin ozon oksidasyonunda OTC'nin görünür birinci derece giderim hız sabitlerine etkisi

Su bileşenleri	OTC giderim hız sabitleri
	$k_{\text{tüm}}(\text{dak}^{-1})$
OTC	4.18
OTC + PO ₄ ³⁻	2.05
OTC + SO ₄ ²⁻	1.67
OTC + NO ₃ ⁻	1.54
OTC + Cl ⁻	1.53
OTC + HCO ₃ ⁻	1.36
OTC + Ca ²⁺	1.32
OTC + Hümik Asit	1.13

Sonuçlar

Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde, etkisi araştırılan katyon ve anyonlar hidroksil radikali reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak antibiyotik giderim hızını azaltmışlardır. Fotokatalizör yüzeyinde reaktif radikallerin oluşabilmesi için gerekli olan ışığın hümik asit tarafından adsorplaması antibiyotik giderimini yavaşlattığı düşünülmektedir.

OTC'nin ozon oksidasyonu ile gideriminde ise su bileşenleri giderim hızını önemli oranda düşürmüş ve fotokatalitik oksidasyon prosesi ile elde edilen sonuçların aksine iyonların etkisi hidroksil radikalleri ile hız sabitleriyle paralellik göstermemiştir.

OTC derişiminin fotokatalitik oksidasyona etkisi Langmuir- Hinshelwood modeline uyumu olup, limitlendirilmiş hız sabiti ve denge sabiti 0.05-0.5 mM derişim aralığında, 1 g/L TiO₂ derişimi ve pH 7 de sırası ile $6.99 \times 10^{-6} \text{ M dak}^{-1}$ ve $1.61 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. OTC giderim hız sabiti 0.05-0.1 mM antibiyotik derişimi aralığında artış göstermekte ve daha yüksek OTC derişimleri fotokatalizörün yüzeyinde aktif bölgeleri kaplaması nedeniyle •OH radikallerinin oluşumunun azalmasına neden olmaktadır.

Sonuç olarak ozon oksidasyonu OTC'nin kısa sürede tamamen giderimi sağlayabilen etkili bir arıtım yöntemi olarak önerilebilmektedir. Diğer taraftan, fotokatalitik oksidasyon prosesinde güneş ışığının enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi nedeniyle yöntemin araştırılmasının gerektiği düşünülebilmektedir.

Teşekkür

Sunulan çalışma TÜBİTAK 106Y073 projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar

TÜBİTAK'a destekleri dolayısıyla teşekkür ederler.

Kaynaklar

- Abdullah, M., Low, G.K.C., Matthews, R.W., (1990). Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide, *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 6820-6825.
- Alaton, A., Dogruel, S., Baykal, E., Geron, G., (2004). Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent, *Journal of Environmental Management*, **73**, 155-163.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Radovnikovic, A., (2003). Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibrac acid in water: a kinetic investigation, *Journal of Hazardous Materials*, **103**, 233-246.
- Balcioğlu Akmehmet, I., Ötker, M., (2002). Oxidative treatment of antibiotics in pharmaceutical effluents, *Proceedings of the 5th Specialised Conference on Small Water and Wastewater Treatment Systems*, 24-26 September, 2002, İstanbul, Türkiye.
- Balcioğlu Akmehmet, I. ve Ötker, M., (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere*, **50**, 85-95.
- Balcioğlu Akmehmet I., (2007). Fate of veterinary drugs in the environment, TÜBİTAK-Julich Project report.
- Balcioğlu Akmehmet I., Şalcioğlu, A.Ş., (2008). Adsorption of a tetracycline antibiotic onto natural zeolite in the presence of inorganic ions, yayına sunulmuştur.
- Dantas, R.F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., (2008). Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 790-794.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M., (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Resources*, **36**, 1034-1042.
- Heberer, T., (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data, *Toxicology Letters*, **131**, 5-17.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.L., (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *Science of the Total Environment*, **225**, 109-118.
- Hu, C., Yuchao, T., Lanyu, L., Zhengping, H., Yizhong, W., Hongxiao, Tang, (2004). Effects of inorganic anions on photoactivity of various photocatalysts under different conditions, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 247-252.
- Kemper, N., (2008). Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment, *Ecological Indicators*, **8**, 1-13.
- Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V., (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, **40**, 701-710.
- Li, K., Yediler, A., Yang, M., Schulte-Hostede, S., Wong, M.H., (2008). Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products, *Chemosphere*, **72**, 473-478.
- Liao, C.H., Kang, S.F., Wu, F.A., (2001). Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process, *Chemosphere*, **44**, 1193-1200.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Fernandez-Ibanez, P., Campos, A., (2000). Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers, *Applied Catalysis B: Environment*, **28**, 163-174.
- Naman, S.A., Khammas, Z.A.A., Hussein, F.M., (2002). Photo-oxidative degradation of insecticide dichlorovos by a combined semiconductors and organic sensitizers in aqueous media, *Journal of Photochemical Photobiology A: Chemistry*, **153**, 229.
- Nano, G.V., Strathmann, T.J., (2006). Ferrous iron sorption by hydrous metal oxides, *Journal of Colloid Interface Science*, **297**, 443-454.
- Ötker H.M, Akmehmet-Balcioğlu I., (2005). Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolit, *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 3, 251-258.
- Ternes, T.A., (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Resources*, **32**, 3245-3260.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., Dischia, M., (2004). Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone, *Water Resources*, **38**, 414-422.
- Zhang, W., An, T., Cui, M., Sheng, G., Fu, J., (2005). Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **80**, 223-229.
- Zwiener, C., Frimmel, F. H. (2000). Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research*, **34**, 1881-1885.