

**HASTANE ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL
ARITIM YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Özgür NAZİKCAN

Eskişehir, 2016

**HASTANE ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL
ARITIM YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ**

Özgür NAZIKCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL**

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Aralık, 2016**

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1505F419 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özgür Nazıkcın'ın "Hastane Atıksularının Elektrokımyasal Arıtım Yöntemleri ile Giderilmesi" başlıklı tezi 09/12/2016 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı - Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL
Üye	: Doç. Dr. Belgin KARABACA KOĞLU
Üye	: Yard. Doç. Dr. Filiz BAYRAKCI KAREL

.....
Enstitü Müdürü

ÖZET

HASTANE ATIKSULARININ ELEKTROKİMYASAL ARITIM YÖNTEMLERİ İLE GİDERİLMESİ

Özgür NAZIKCAN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aralık, 2016

Danışman: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL

2016, 56 Sayfa

Artan nüfusa bağlı olarak, başta antibiyotik olmak üzere ilaç etken maddelerin kullanımı ve çevreye sürekli salınımları ekolojik denge için önemli hale gelmektedir. Antibiyotikler her ne kadar sucul ekosistemde $ng L^{-1}$ ila $\mu g L^{-1}$ gibi düşük derişimlerde dağılım gösterebilirler de, geleneksel atıksu arıtma süreçleriyle su veya atıksu ortamından uzaklaştırılamamakta ve sucul ortamlarda kalıcı kirletici olarak yer almaktadır. Bu nedenle de, ilaç etken madde kalıntılarının çevrede oluşturduğu potansiyel tehdidin üzerinde durulması gereken, gelecek için endişe verici bir çevre problemi haline geldiği söylenebilir. Elektrokimyasal süreçler ile oluşturulan hidroksil ara ürünler; dirençli, toksik veya biyobozunur olmayan kirleticilerin, yan ve hatta son ürünlere kadar yükseltgenmesini sağlamayı amaçlar.

Bu çalışmada, bor katkılı elmas (BDD) anot ve paslanmaz çelik katot malzemeler kullanılarak oluşturulan kesikli elektrot sistemi ile sefazolin (CFZ) içeriğine sahip hastane atıksu numunelerinin elektrokimyasal süreçlerle arıtımı değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda; farklı akım yoğunluğu, farklı başlangıç pH değerleri ve farklı derişimlerde destek elektrolit (Na_2SO_4) ilavesinin Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve CFZ etken madde giderimlerine olan etkileri parametrik olarak incelenmiştir.

Sonuç olarak Eskişehir’de faaliyetlerine devam eden iki devlet hastanesinin atıksu numunelerinin elektrokimyasal giderimi için ideal koşullarının $20 mA/cm^2$ akım yoğunluğunda, deşarj pH değerlerinde ve $0,05 M Na_2SO_4$ destek elektrolit ilavesi ile sağlandığı belirlenmiştir. Elektrokimyasal arıtım süreçleri ile yüksek KOİ giderim verimi sağlanmıştır. Gerçekleştirilen LC/MS analiz çalışmalarıyla da ideal elektrokimyasal arıtım koşullarında zamana bağlı olarak atıksuda bulunan sefazolin etken madde miktarının azaldığı ve tümüyle bertaraf edildiği belirlenmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda hastane deşarjlarının pilot ölçekli elektrokimyasal sistemlerle arıtılabileceği ön görülmekte ve ancak yerinde arıtım ile sürdürülebilir bir sistemin elde edilebilir.

Anahtar Kelimeler: Bor katkılı elmas (BDD), Elektrokimyasal arıtım, Hastane atıksuyu, LC/MS, Sefozolin sodyum

ABSTRACT

REMOVAL OF HOSPITAL WASTEWATER USING ELECTROCHEMICAL TREATMENT METHODS

Özgür NAZIKCAN

Department of Environmental Engineering
Anadolu University, Graduate School of Sciences, December, 2016

Supervisor: Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL
2016, 56 pages

Depending on the growing population, the use of medicinal substances, especially antibiotics, and their sustained release are becoming important for ecological balance. Although antibiotics are distributed in the aquatic ecosystem at low concentrations such as ng L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$. Antibiotics can not be removed from the water or wastewater environment by traditional wastewater treatment processes and which are persistent pollutants in aquatic environments. For these reasons, it can be said that the potential hazard of drug substance residues in the environment has become a worrisome environmental problem for the future. Hydroxyl intermediates formed by electrochemical processes; resistant, toxic or non-biodegradable contaminants to the by-product or even the end products.

In this study, electrochemical treatment of hospital wastewater which contains cefazolin (CFZ) was evaluated by using a batch electrode system formed by using boron-doped diamond (BDD) anode and stainless steel cathode materials. In the electrochemical studies carried out different current density, initial pH values and different concentrations of supporting electrolyte (Na_2SO_4) were investigated the effect on the removal of COD and CFZ active substance were investigated parametrically.

As a result, it was determined that ideal conditions for electrochemical removal of COD and CFZ from wastewater of two state hospitals which are operating in Eskişehir were provided at 20 mA/cm^2 current density, discharge pH values, and $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ support electrolyte addition. High COD removal efficiency has been achieved with electrochemical treatment processes. It was also determined that the amount of cefazolin active substance in the wastewater was reduced and completely eliminated by the LC/MS analysis performed under ideal electrochemical treatment conditions depending on the time. As a result of the studies carried out, it is foreseen that hospital discharges can be treated with pilot scale electrochemical systems and only a sustainable system can be obtained with on-site treatment.

Keywords: Boron doped diamond (BDD), Cefazolin sodium, Electrochemical treatment, Hospital wastewater, LC/MS

TEŞEKKÜR

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'ndaki yüksek lisans eğitimim süresince ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan, bilgi, beceri ve insanlığıyla her daim örnek alacağım değerli hocam Sn. Prof. Dr. Ali Savaş KOPARAL'a,

Tezim kapsamında gerçekleştirdiğim deneysel çalışmalarda değerli görüş ve yardımları ile bana yol gösteren ve kendisi ile disiplinler arası bir araştırma ortamında çalışma fırsatı bulduğum değerli hocam Sn. Doç. Dr. Nafiz Öncü CAN'a,

Lisansüstü eğitimimim sırasında yardım ve desteklerini benden esirgemeyen Anadolu Üniversitesi öğretim üyeleri, değerli hocalarım Sn. Yard. Doç. Dr. Filiz BAYRAKCI KAREL'e ve Sn. Öğr. Gör Dr. Emine Esra GEREK'e,

Araştırmalarımın bütün aşamalarında laboratuvar imkanlarını sonuna kadar kullanmamı sağlayan Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nın ve Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı'nın bütün değerli öğretim üyelerine, Doping ve Narkotik Maddeler Analiz Laboratuvarı'nın değerli çalışanlarına ve hocam Sn. Murat KOZANLI'a,

Lisansüstü eğitimime başladığım ilk günden bugüne kadar yanımda olan değerli arkadaşlarım ve hocalarım Sn. Seval YILMAZ'a, Sn. Araş. Gör. Elif KAYNAK'a, Sn. Uzman Ümit Yılmaz YILDIZ'a, ve Sn. Uzman Fadime KARAER'e,

Çalışmalarıma olan yardımları ile bana büyük katkıda bulunan ve her zaman beni destekleyen arkadaşlarım ve hocalarım, Sn. Av. Ezgi ULUKOCA'a, Sn. Umut İrfan ÜÇEL'e, Sn. Yiğitalp OKUMUŞ'a, Sn. Ayşegül TUNA'a ve ailelerine,

Çalışmamın sürdürülebilmesinde gerekli fiziki imkan ve koşulları sağladıkları için Eskişehir Kamu Hastaneleri Birliği'ne ve değerli çalışanlarına; çalışmamaya yapmış olduğu finansal destek için Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Sevgi ve desteklerini hayatım boyunca benden esirgemeyen canım aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Özgür Nazıkcın
Aralık, 2016

29/12/2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Özgür Nazıkcın

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. FARMASÖTİK BİLEŞİK VE ÖZELLİKLERİ	4
3. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ATIKSU ARITIMI	8
3.1. Elektrokimya	8
3.2. Elektrokoagülasyon.....	9
3.3. Elektroflotasyon.....	10
3.4. Elektrooksidasyon	10
3.5. İlaç Endüstrisi ve Hastane Atıksuyu ile Elektrokimyasal Arıtım Çalışmaları	14
3.6. Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel ve Hastane Atıksuyu Arıtımı Çalışmaları.....	21
4. MATERYAL VE YÖNTEM	25
4.1. Kullanılan Elektrokimyasal Arıtım Uygulaması ve Deney Düzenegi	25
4.1.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler..	27

4.1.2. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan yardımcı araç ve gereçler	27
4.2. Yöntem ve Deneysel Analiz Çalışmaları	27
4.2.1. Numune alımı	28
4.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi	28
4.2.3. LC/MS analizi çalışmaları ön işlem, numune hazırlama ve analiz süreçleri.....	29
4.3. Giderim ve Verim Hesaplamalarında Kullanılan Eşitlikler	30
5. BULGULAR	33
5.1. Hastane Atıksu Karakterizasyon Bulguları.....	33
5.2. “A Hastanesi” Atıksuyu İle Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çalışmaların Bulguları	33
5.3. “B Hastanesi” Atıksuyu İle Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çalışmaların Bulguları	37
5.4. LC/MS Analiz Bulguları.....	41
6. BULGULARIN DEĞERLENDİRMESİ VE YORUMLANMASI.....	47
6.1. A Hastanesi ile İlgili Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi.....	47
6.2. B Hastanesi ile İlgili Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi.....	48
6.3. Gerçekleştirilen LC/MS Çalışmaları İle İlgili Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi	49
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	50
KAYNAKÇA	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Hastane atıksu numunelerinin kirletici parametreleri.....	33
---	----

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sefazolin etken maddenin yapısal gösterimi.	6
Şekil 4.1. Elektrokimyasal deney düzeneği	26
Şekil 4.2. CFZ için oluşturulan kalibrasyon eğrisi	31
Şekil 5.1. Farklı akım yoğunluklarının zamana karşı “A Hastanesi” atıksu içeriğindeki KOİ giderimine etkisi	34
Şekil 5.2. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji tüketimi değişimleri..	34
Şekil 5.3. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji maliyetleri.....	34
Şekil 5.4. Farklı başlangıç pH değerlerinin KOİ giderimine etkisi, (20 mA/cm ²)	35
Şekil 5.5. Farklı pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi, (kWh/m ³), (20 mA/cm ²)	35
Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinin enerji maliyetine etkisi (kr/m ³), (20 mA/cm ²) .	36
Şekil. 5.7. Farklı destek elektrolit (Na ₂ SO ₄) derişimlerinin KOİ giderimine etkisi, (20 mA/cm ² , deşarj pH: 8,32).....	36
Şekil 5.8. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji tüketimine etkisi, (20 mA/cm ² , deşarj pH: 8,32).....	36
Şekil 5.9. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji maliyetine etkisi, (20 mA/cm ² , deşarj pH: 8,32).....	37
Şekil 5.10. Farklı akım yoğunluklarının zamana karşı “B Hastanesi” atıksu içeriğindeki KOİ giderimine etkisi.....	38
Şekil 5.11. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji tüketimi değişimleri	38
Şekil 5.12. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji maliyetleri.....	38
Şekil 5.13. Farklı başlangıç pH değerlerinin KOİ giderimine etkisi, (20 mA/cm ²)	39
Şekil 5.14. Farklı başlangıç pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi, (kWh/m ³), (20 mA/cm ²).....	39
Şekil 5.15. Farklı başlangıç pH değerlerinin enerji maliyetine etkisi, (kr/m ³)	40
Şekil 5.16. Farklı destek elektrolit derişimlerinin KOİ giderimine etkisi, (20 mA/cm ² ; deşarj pH: 8,08).....	40
Şekil 5.17. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji tüketimine etkisi, (20 mA/cm ² , deşarj pH: 8,08).....	41

Şekil 5.18. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji maliyetine etkisi, (20 mA/cm ² , deşarj pH: 8,08).....	41
Şekil 5.19. Sefazolin etken madde için m/z ürün iyon kütle spektrumu.....	42
Şekil 5.20. 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁵ , 10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁷ ve 10 ⁻⁸ M derişimlerde CFZ içeren çözeltilere karşık gelen kromatogramlar.....	43
Şekil 5.21. A Hastanesi atıksuyunda bulunan CFZ etken maddenin zamana karşık değişim kromatogramları.	44
Şekil 5.22. B Hastanesi atıksuyunda bulunan CFZ etken maddenin zamana karşık değişim kromatogramları.	45
Şekil 5.23. Hastane atıksu içeriğindeki sefazolin (CFZ) etken maddenin gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarla zaman karşık değişimi. (Deney Koşulları: Akım yoğunluğu:20 mA/cm ² , deşarj pH değeri ve 0,05 M Na ₂ SO ₄ katkılı)	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

- AKM : Askıda Katı Madde
BDD : Bor Katkılı Elmas
BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CFZ : Sefazolin Sodyum
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC/MS: Sıvı Kromatografisi / Kütle Spektrometresi
ppb : parts per billion
ppm : parts per million
SKKY : Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
TOK : Toplam Organik Karbon
WHO : Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Artan nüfusla bağı olarak günümüzde reçeteli veya reçetesiz olmak üzere birçok ilaç ciddi miktarlarda tüketilmektedir. Antipiretikler, analjezikler, lipid düzenleyiciler, antibiyotikler, antidepresanlar, kemoterapi ajanları ve kontraseptif etken maddeler bu ilaçlar arasında sayılabilir. Kullanımı sonrası ilaçlar metabolize olarak veya kısmi metabolize olarak idrar ve feçes ile vücuttan atılır. Son durak olarak atıksu arıtım tesisine gelen etken madde/ilaçlar atıksuda bulunan diğer organik ve inorganik bileşenlerle birlikte arıtılır.

Yapılan çalışmalar geleneksel atıksu arıtma tesislerinin ilaç ve etken maddeler üzerine etkilerinin yetersiz olduğu ve etkin bir giderim sağlayamadıklarını göstermektedir. Bunun bir sonucu olarak birçok ülkede atıksu arıtma tesisleri çıkış sularında yapılan araştırmalarda, yüzey ve yeraltı sularında bu kirletici maddelerin bulunduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak X-ray ajan içeriğine sahip tedavi amaçlı olmayan medikal ajanların ve besicilerin veterinerlik tedavilerinde kullandığı ilaçların sucul ortamlarda varlığı 2000’li yılların başında yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Bazı farmasötiklerin ve metabolitlerinin kısmi olarak biyotik veya abiyotik degradasyonuyla ortamda giderilmesine rağmen içme su kaynaklarına kadar ulaştığı belirlenmiştir.

İlaçların sucul ortamda yer almaları ile ilgili başlıca endişe halk sağlığı ve çevre güvenliği olup, ortaya çıkabilecek yan etkilerin, toksisitenin önüne geçmenin yanı sıra patojenik bakterilerin dirençli hale gelmesidir. Bunun en önemli nedeni günümüzde artan antibiyotik kullanımına karşın dinamik olarak gelişen mikroorganizma ortamındaki kalıntı antibiyotik madde ve metabolitlerinin artışıdır. Bu maddelerin oluşturduğu olumsuz etkilerin akut ve kronik etkileri ile ilgili insan sağlığı üzerine yeterli çalışma sayısı günümüzde tekrar artışa geçmiş ve güncel haber bültenlerinde yerini almaya başlamıştır (Ikehata vd. 2006).

Çevre bilimi ve mühendisliği kalıntı ilaç ve metabolitlerinin çevre için başlıca kaynağı olarak başta ilaç endüstrisi, hastane ve evsel atıksu kaynaklarını ve arıtım tesislerinin çıkış suyu özellikleri ile ilgili olarak dikkat çekmek için birçok çalışma ortaya koymaktadır. Bu nedenle de geleneksel atıksu arıtma tesisi faaliyetlerine karşı dirençli olan bileşiklerin arıtımında yeni ve gelişmekte olan ileri arıtım

teknolojilerinin ön arıtım ve arıtım sistemi olarak değerlendirilmesi giderek dikkat çekici hale gelmektedir.

İçme ve kullanma suyu arıtımında tercih edilen aktif karbon adsorpsiyon prosesi organik madde içeriğine sahip kirleticilerin gideriminde özellikle de polar organik bileşiklerin gideriminde sınırlı işleve sahiptir. Çoğu farmasötik bileşik ve metabolitleri polar maddelerdir. Bunun yanında kimyasal oksidasyon süreçleri farmasötik bileşiklerini içeren atıksuların, yüzey ve yeraltı sularının arıtımı için daha uygun bir alternatif teknoloji olarak görülmektedir (Ikehata vd. 2006).

Atıksu arıtma tesislerine kadar gelen ve geleneksel olarak end-of-pipe (boru çıkışı) arıtma farmasötik gibi atıksu ortamında giderimi zor olması nedeniyle bu uygulamalarla yüksek arıtım verimi elde edilmek için yüksek maliyetli ve uygulanabilirliği yeterli değildir. Antibiyotik gibi ksénobiyotik bileşiklerin çoğu böbrekten polar olarak süzülür ve suda çözünebilir metabolitler şeklinde atılır. Bu nedenle de bu tür bileşiklerin idrar ortamında giderimi maliyet etkinliği açısından büyük ölçekli kombinasyona sahip atıksu arıtımına göre daha uygundur.

Çevreye salınan ilaç etken maddeler sucul ortamlarda antibiyotiğe dirençli mikroorganizmaların gelişmesine, azot döngüsünün bozunmasına, sucul ortamın kimyasal içeriğini değiştirerek potansiyel toksisitenin artmasına neden olabilir. Bununla beraber bazı ilaç kalıntıları sucul ortamlarda yaşayan balık ve sürüngenlerin feminizasyonuna neden olarak bazı canlı türlerinin soyunun tükenmesine neden olabilir (Gadipalley vd. 2014).

İlaçlar sucul ortamda potansiyel biyoaktif kimyasallar olarak dikkat çekmektedir. Geniş bir çeşitliliğe sahip olan ilaç etken maddeler, litrede mikrogram seviyenin altında derişimlerle toprak, yüzey, yeraltı ve içme sularında tespit edilmiştir. Antibiyotikler sucul ortamda en sık rastlanan ilaç olmasının nedeni atıksu arıtım tesislerinde antimikrobiyal ilaçların doğası gereği giderimi zor olmasıdır. Antibiyotiklerin mikroorganizmalar üzerinde çoklu direnç suşlar üretebileceği ve balıkların, omurgasız canlıların hormonal sistemlerinde, alg gibi küçük canlıların üzerinde toksik etkiler gösterebileceği ortaya konmuştur (El-Gheny vd. 2014; Luo vd. 2011).

Günümüzde su kirliliği ve buna bağlı içme suyu kıtlığı insanlığın karşı karşıya olduğu başlıca problemlerdendir. Atıksuyun ihtiva ettiği organik

kirleticilerin büyük miktarda reaktif türler ile, özellikle de hidroksil radikallerin oluşması prensibine dayanan ileri oksidasyon işlemleri ile giderilmesine dikkat çekilmektedir (Abdel-Aal vd. 2015).

Bu tez çalışmasında Eskişehir’de faaliyet gösteren iki farklı devlet hastanesinden alınan anlık atıksu numunelerine organik kirletici olarak seçilen ve farmasötik bir bileşen olan sefazolin sodyum ile katkılandırılarak elektrokimyasal arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kesikli elektrokimyasal atıksu arıtma sistemi çalışmalarında bor katkılı elmas (BDD) anot ile paslanmaz çelik katottan oluşan elektrokimyasal atıksu arıtım hücresi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) (mg/l) giderimi, oluşturulan sistemin enerji tüketimi takip edilmiş ve çalışmalardan elde edilen verilere bağlı olarak belirlenen ideal arıtım koşulları altında atıksu sistemine katkılandırılan sefazolin sodyum bileşiğinin elektrokimyasal süreç ile zamana karşı sistemden giderimi sıvı kromatografisi ile belirlenmiştir.

2. FARMASÖTİK BİLEŞİK VE ÖZELLİKLERİ

Hastalara uygulanan antibiyotikler absorpsiyon, metabolize ve vücuttan atılım sürecini izlerler. Bazı antibiyotikler metabolize olarak farklı fonksiyonel gruplarla birlikte atıksu sistemine katılır ve atıksu arıtma tesislerine gider. Ancak geleneksel atıksu arıtma tesislerinde polar antibiyotikler tam olarak arıtıma maruz kalmaz. Bu nedenle atıksu arıtım tesislerinin deşarjlarında ve buna bağılı olarak yüzey ve yeraltı sularında bulunabilir. Buna ek olarak yarı sentetik bir antibiyotik olan sefazolin sucul ortamda yaygın kullanımı nedeniyle bir kirletici olarak bulunmaktadır (Gurkan vd. 2012).

Sefazolin, (cefazolin, cefazoline, cephezolin) bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılan bir antibiyotiktir. İlaç ya kas içi enjeksiyon veya damar içi aşılama ile hastaya uygulanır. Sefazolin birinci nesil sefalosporin antibiyotik olup, hem gram-negatif hem de gram pozitif bakterilere karşı geniş spektrumla etkinliğe sahiptir. 2015 WHO Gerekli İlaç Listesine göre ana sağıık sistemi için en önemli ilaçlar listesinde yer almaktadır.

Sefalosporinlerin birinci kuşaağı arasında yer alan sefazolinin, farmakokinetik özelliklerine bakıldığında yarı ömrü 1,8 saat, proteine bağlanma %80 ve ekskresyonu böbrektir. Uygulama yolu IV/IM, erişkin dozları rutinde 3 ila 4 x 0.5-1.5 ve ciddi durumlarda 50-100 mg/kg, pediatrik dozları 3-6 mg/kg/gün olup, ülkemizdeki ticari preparatları cefazemin, cefozin, iespor, maksiporin, sefazol 0.25, 0.5, 1 g fl miktarlarda satılmaktadır (Anonim, 2000; Drugs, 2016).

İlaça dirençli bakterilerin gelişmesini engellemek, sefazolin ve diğere anti-bakteriyel ilaçların etkinliğini sürdürebilmek için sefazolin sadece bakteri kaynaklı olduğu ispatlanmış veya güçlü şüpheye sahip enfeksiyonların tedavisinde veya önlenmesinde kullanılmalıdır. *Mycoplasma* ve *Chlamydia* bakterileri sefazoline karşı dirençlidir. Ancak başka sefalosporin nesili antibiyotiklerin daha bu bakterilere karşı daha etkili olduğu bilinmektedir. Sefazolin *Enterococcus*'a, anaerobik bakterilere veya alışılmamış bakteri türlerine etki edemez.

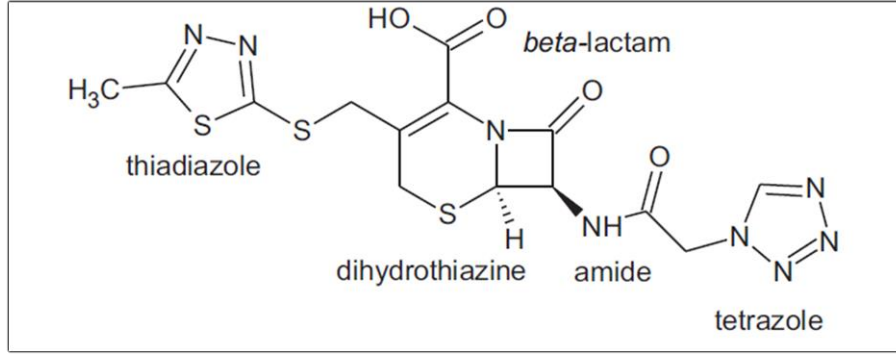
Sefazolin peptidoglikan sentezini durdurarak penisilin bağlayan proteinler bağlanarak hücre duvarını inhibe eder. Penisiline bağılı proteinler, hücre duvarı yenilenmesinde gerekli olan peptidoglikan sentezinin son basamaklarını katalizlemekte yardımcı bakteriyel proteinlerdir. Bakteriler D-alanini peptidoglikan

öncülerinden kaldırır. Bu sentezin yokluğu bakterinin çözünmesine neden olur. Zira bakterilerin hücre duvarları sürekli bozulur. Sefazolin bakteri yok edicidir. Bakterilerin büyümesine ket vurmak yerine onların ölümüne neden olur (Katzung ve Trevor, 2015).

Sefazolin yarı sentetik bir sefalosporin olup, İngilizce ve açık formda “sodium salt of 3-[(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thio]-methyl-8-oxo-7-[2-(1H-tetrazol-1-yl)acetamido]-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-carboxylic acid” olarak isimlendirmektedir. 4,5 ve 6 pH değerleri arasında çözünür, beyazdan kirli beyaz renkte kristal toz olarak bulunur. 1 g sefazolin sodyum yaklaşık 48 mg sodyum içerir. Sefazolin idrarla hiç değişmeden vücuttan atılır. İlk 6 saatte yaklaşık %60’ı 24 saatte de yaklaşık %70-80’i atılır. 500 mg ve 1 g kas içi uygulamalarda sefazolinin üredeki miktarı 2400 mcg/ml ve 4000 mcg/ml olarak değişmektedir (Drugs, 2016; Singh ve Quraishi, 2010).

Sefazolin; cilt florası bakterilerine karşı üstün etkinlik göstermektedir. Bunun haricinde kalp cerrahisi, ortopedik alet implantasyonları, kafa-boyun cerrahisi, beyin ve sinir cerrahisi, ürolojik girişimlerde, gastroduodenal (mide) ve biliyer sistem cerrahisi ve her türden histerektomide profilaktik, travmatik yara (ısırık yaraları hariç) amaçla en yaygın kullanılan antibiyotiktir. Sefazolin bakteri hücre duvarlarının sentezini inhibe eden bakteri öldürücü bir ajandır. Sefalosporinlere dirençli bakteriyel baskın mekanizmalar geniş spektrumlu beta-laktamaz ve enzimatik hidroliz varlığında bulunmaktadır. Birinci Kuşak Sefalosporinler; gram pozitif kokların çoğuna, penisilanz üreten stafilokoklara, oral kaviteye ait anaeroplara, *E.Coli*, *P. Mirabilis* ve *K. Pneumoniae*’lere etkilidir. Enterokok, Listeria, oksasiline dirençli pnömokoklara etkinliği yoktur (Anonim, 2000; Ortaboy, Türker Acar ve Atun, 2011; Drugs, 2016). Genel olarak β -laktam antibiyotikler metal iyonları ile kompleks bir etkileşime sahip, metal kompleksleri biçinde olduğunda birçok ilacın toksikolojik ve farmakolojik özellikleri değiştiği belirtilmektedir (Ortaboy, Türker Acar ve Atun, 2011).

Şekil 2.1.’de yer alan sefazolinin moleküler yapısı görülmektedir. Sefazolin sekiz azot atomu içeren bir N-S heterosiklik bileşiktir, asit çözeltisi içerisinde kolayca protonlanabilir ve hatırı sayılır miktar p-elektronları yapısında bulunmaktadır (Singh ve Quraishi, 2010).



Şekil 2.1. Sefazolin etken maddenin yapısal gösterimi.

Beneragama ve arkadaşlarının (2011 ve 2013) çalışmalarında büyükbaş hayvanların tedavisinde kullanılan sefazolin kalıntı olarak hayvanların süt ve gübresinde bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu durum da atıklarda ve çevrede sefazoline dirençli bakterilerin oluşmasına neden olacağı ön görülmektedir. Sefazoline dirençli bakteriler dirençli genlerin diğer bakteri topluluklarıyla yatay gen transferi yapması ile oluşacağı ortaya konmuştur.

Baquero, Martinez ve Canton (2008)' göre antibiyotik direnci geliştiren mikroorganizmaların başlıca genetik tepkisel yaklaşım sunmaktadır. Buna göre; (i) Tedavi edici veya önleyici antibiyotiklerin üzerinde insan ve hayvan mikrobiyotasının etkisi vardır. (ii) Hastaneler, uzun süreli bakım birimleri, çiftlikler veya bu yapılara benzer tesislerde yer alan hassas bireyler kalabalık nedeniyle bakteriyel alışverişe maruz kalabilir. (iii) Atıksu reaktörü ve yukarıda tarif edilen herhangi bir yer için biyolojik reaktörler, lagünler, atıksu arıtma tesisleri veya kompost tuvaletler dahil olmak üzere birçok bireyden kaynaklı bakteriyel organizma karışımı içermesi ve genetik anlamda tepkiler oluşturması bu yaklaşımlar arasında sayılabilir (Baquero, Martinez ve Canton, 2008).

Baquero, Martinez ve Canton (2008)' göre antibiyotik ve dezenfektanlarla ilgili gelecekte oluşacak en önemli endişe siyanobakteriler üzerinde olacağını ön görmektedir. Bunun nedeni bu organizmalar toplam fitoplankton kütlelerinin %70'inden daha fazla olması ve oksijen üretimi veya karbondioksit bağlama sürecinin üçte birinden fazlasını karşılaşmaları ile ilgilidir.

Sefazolin sodyum (CFZ) farmasötik bileşiğinin hedef etken madde olarak seçilmesinde en önemli üç etken bulunmaktadır. Bunlardan birincisi ülkemiz IMS verilerine göre sefazolin sodyumun en fazla tüketime sahip antibiyotik etken madde

olmasıdır (Anonim, 2014). Ülkemizde (defined daily dose) DDD'nin hesaplanmasında Sağlık Bakanlığı yetkilidir. Bununla beraber ilaç satışı ile ilgili firmalar ilaç satışlarını IMS verileri ile kayıt altına alarak, ülkemizde tüketilen ilaç çeşitleri ve miktarları hakkında bölgesel anlamda veriler sunabilmektedir. İkincisi literatürde gerçekleştirilen çalışmalarda bu tez çalışmasına benzer bir süreçle arıtım çalışmamasının olmaması ve son olarak da sefazolin etken maddenin çevrede dirençli bakteri gelişimine katkı sağlaması ve bu anlamda bu etken maddeye dikkat çekilmesi gereklilikleridir.

Bunlara ek olarak farmasötik bileşikler arasında en çok ilgi göreni bakteriyel enfeksiyon tedavisinde kullanılan antibiyotiklerdir. Bununla beraber antibiyotikler ile ilgili en büyük endişe artık bilinen ilaçlarla tedavi edilemeyen çok dirençli bakteriyel suşların gelişimine katkı sağlamalarıdır. Sucul ortamlarda ilaçların bulunması ile son yıllarda içme ve kullanma sularında bulunmaları endişesi artmaktadır. Bu bileşiklerin ng/l ila µg/l aralığında derişimlerle sucul ortamda bulunmaktadır. Ancak yaygın kullanımları nedeniyle antibiyotikler bu endişe anlamında öne çıkmaktadır. Modern ilaçlar biyolojik açıdan aktif olmak için lipofilik orta derece suda çözünürlüğe sahip küçük organik molekülleri içerir (Gurkan vd. 2012). Bu nedenle antibiyotikler arıtılmış atıksularda bakiye madde olma potansiyelleri nedeniyle dikkat çekmektedir.

Bu anlamda atıksu içeriğinde sefazolin etken madde miktar tayininde çok sayıda analitik prosedür literatürde yer almaktadır. Bunlar arasında flüorimetri (ışınım ölçer), renkölçüm, atomik absorpsiyon spektroskopisi, spektrofotometri, radyasyon duyarlılık, kapiler elektroforez yöntemi, dansitometri, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ve voltametri yöntemleri sayılabilir. Bu yöntemlerin çoğunda ilaç analizden önce CFZ-metal komplekslerinin oluşumu için numune ön işleme ve ekstraksiyon gibi zaman alan süreçlere ihtiyaç duyar (El-Desoky, Ghoneim ve Ghoneim, 2005). Bu tez çalışmasında elektrokimyasal arıtım ile sefazolin etken maddenin elektroliz zamanına karşı bozunması sıvı kromatografisi – kütle spektrofotometri cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

3. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERLE ATIKSU ARITIMI

Elektrokoagülasyon süreci elektrokimyasal olarak koagülantların oluşmasını ve askıda katı maddelerin, koloidal maddelerin, metallerin ve diğer çözünemeyen katıların su ve atıksu ortamından giderilmesini içerir. Elektrokimyasal süreçler kirleticilerin, pestisitlerin ve radyonüklidlerin, zararlı mikroorganizmaların gideriminde başarıyla uygulanmaktadır.

Elektrokimyasal yöntemlerle su arıtımı ile ilgili ilk çalışma 1889 yılında İngiltere’de yayınlanmıştır. Elektroliz uygulaması ile mineral zenginleştirilmesi 1904 yılında Elmore tarafından patentlenmiştir. Elmore, 1909 yılında alüminyum ve demir elektrotların kullanımı ile elektrokoagülasyonu patentlenmiştir. Büyük ölçekli elektrokoagülasyon ile su arıtımı bir içme suyu arıtma tesisi için 1946 yılında Amerika Birleşik Devletleri’nde devreye alınmıştır. Göreceli anlamda büyük yatırım ve yüksek enerji maliyeti dünya çapında elektrokoagülasyonun uygulanmasında başlıca kısıtlayıcı nedenlerdir. Bununla beraber soğuk savaş yıllarında gerçekleştirilen araştırma çalışmaları elektrokimyasal çalışma alanına büyük katkılar sağlamıştır. Zamanla artan içme suyu kalitesinin iyileştirilmesi ihtiyacı, atıksuyun arıtımı ve deşarjı ile ilgili sıkı çevresel mevzuatlarla son yirmi yıl içerisinde elektrokimyasal teknolojiler dünya çapında tekrar önem kazanmıştır. Bu teknolojiler arasında elektrokimyasal yöntemleler metal geri kazanımı, elektrokoagülasyon, elektroflotasyon ve elektrokoksidasyon öne çıkmaktadır (Sahu vd. 2014; Chen ve Hung, 2007)

Su arıtımı ile ilgili koagülasyon, flotasyon, filtrasyon, iyon değişimi, aerobik ve anaerobik arıtım, ileri oksidasyon süreçleri, ekstraksiyon, adsorpsiyon, elektroliz ve aktif çamur süreçleri gibi birçok metot literatürde yer almaktadır. Ancak bu yöntemlerin oluşturulmasında, kullanılmasında ve çalışmasına devam ettirilmesi aşamasında ortaya çıkan maliyetler çevre kirliliğinin kontrolüyle ilgili konulardan daha önceliğe sahip olmaktadır.

3.1. Elektrokimya

Biyolojik arıtım, atıksularda bulunan parçalanabilir organik maddelerin arıtımında tercih edilen ekonomik bir süreçtir. Ancak atıksuyun biyolojik arıtıma direnç gösterebilecek kalıcı organik maddeleri içermesi ve bu kirletici çeşitliliğinin

olması; arıtım sistemine fazladan kirletici yükü oluşturmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek için farklı arıtım yöntemlerinin kullanılması gereklidir. Kimyasal yükseltgenme genellikle birincil organik kirleticilerin gideriminde yüksek verim sağlamakla birlikte Toplam Organik Karbon (TOK) içeriğinin gideriminde verimli değildir. Elektrokimyasal yükseltgenme süreçleri ile yüksek TOK giderimi sağlanmaktadır. Bunun nedeni organik bileşiklerin karbondioksit yükseltgenmesidir (Yavuz, 2004).

Elektrokimyasal yükseltgenme ile organik maddeler (i) elektrokimyasal dönüşüm veya (ii) elektrokimyasal bozunma olmak üzere iki seçenekle arıtılabilir. Buna göre; (i) elektrokimyasal dönüşüm; toksik ve/veya biyobozunur olmayan kirleticilerin, biyobozunur olan organik maddelere dönüşümü ve ardından biyolojik arıtımla giderimini sağlar. (ii) elektrokimyasal bozunma ise biyobozunur olmayan kirleticilerin son ürünler olan karbondioksit ve suya dönüştürülmesini sağlar. Bu iki mekanizma birleşerek elektrokimyasal arıtım sürecini oluşturur.

Organik maddelerin indirekt elektrokimyasal yükseltgenmesinde, yükseltgen madde elektrokimyasal süreçle oluşturulur. Elektrokoagülasyon sürecinde koagülant uygun anot malzemesinin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile arıtım sistemi içerisinde üretilir. Yüklü iyonik türler atıksudan karşı yüke sahip iyon ile ve çözültide üretilen metal hidroksit flokları ile tepkimeye girer ve giderim sağlanır. Elektrokoagülasyon süreci kararlı emülsiyon ve askıda katı madde gideriminde kullanılan metal tuzları, polimer çeşitleri ve polielektrolit ilavesi ile gerçekleştirilen arıtıma alternatif sunmaktadır (Yavuz, 2004).

3.2. Elektrokoagülasyon

Elektrokoagülasyon ve/veya elektroflotasyon teknolojisi elektrik akımının arıtım süreci olarak kullanılması ile herhangi bir koagülant eklemeyen pıhtılaşması istenilen kirleticilerin ortam uzaklaştırılmasını amaçlamaktadır.

Elektrokoagülasyon teknolojisi ile arıtım ile ortaya çıkan kalıntı atık oluşumu geleneksel yöntemlerle ortaya çıkana göre daha düşük seviyededir. Elektrokoagülasyon temel anlamda elektrod çiftlerinden katodun oksitlenerek (elektron kaybederek), elektrolit olan su ortamının indirgenerek (elektron kazanarak) kullanılmış suyun arıtımını daha iyi hale getirmesi prensibine dayanmaktadır (Yavuz, 2004; Butler vd. 2011).

Bu süreçte partiküller hidroksil komplekslerin oluşumu ile nötralize hale gelerek topaklaşmaktadır. Kirleticilerin bir araya gelerek topaklaşması; arıtım sürecin gerçekleştirildiği tankın dibinden filtreleme işleminin gerçekleştiği savaklama sürecine kadar uzanan bir süreçtir. Bu aşamada anotta oluşan hidrojen kabarcıkları tankın yüzeyine doğru ilerlerken, kirleticileri de su yüzeyine taşımaktadır (Butler vd. 2011).

Elektrokoagülasyon üç temel süreci içerir. Buna göre, koagülant olan iyonlar reaksiyonun gerçekleştiği reaktör içerisinde üretilir. (i) elektolitik oksidasyon ile elektrodun çözülerek koagülantların oluşması, (ii) kirleticilerin, askıda katı maddelerin üzerine etki oluşturulması ve (iii) kirletici fazının flok haline gelerek topaklaşması şeklinde gerçekleşen süreçtir (Ozyanar ve Karagozluoglu, 2011; Mollah vd. 2004).

3.3. Elektroflotasyon

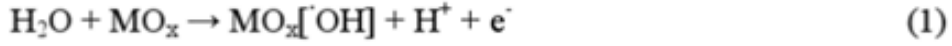
Elektroflotasyon suyun hidrolizi ile oluşan oksijen ve hidrojen gaz kabarcıklarının kirleticileri yüzeye taşımalarını ifade eder. Bu süreç ile giderim verimi oluşan kabarcıkların boyutu ile ilgilidir. Oluşan baloncukların boyutunun dağılımı pH ve elektrot malzemesine bağlıdır. Genel olarak nötral pH değerlerinde hidrojen kabarcıkları en küçük boyutlara sahip iken, oksijen baloncuklarının boyutu için ise bu durum pH arttıkça kabarcık boyutlarının artması şeklinde gerçekleşir.

Flotasyon için istenilen kabarcık boyutu birbiriyle doğrudan ilişkilidir. Buna göre, daha küçük kabarcıklar daha geniş yüzey alanıyla partiküllere bağlanabilir. Buna ek olarak sistemin enerji tüketimi; sistemin tasarımı, kullanılan elektrot malzemesi, akım yoğunluğu ve suyun iletkenliği bağlıdır (Chen ve Hung, 2007; Comninellis ve Chen, 2010).

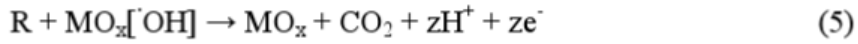
3.4. Elektrooksidasyon

Elektrokimyasal arıtımla organik içeriğin yükseltgenmesi; anot yüzeyinde doğrudan oksidasyon ve anot yüzeyinden uzakta gerçekleşen dolaylı oksidasyon olmak üzere ikiye ayrılabilir. Oksit forma sahip anot malzeme; yüksek iletkenlik ve yükseltgenme kapasitesi nedeniyle tercih edilir. Comninellis ve arkadaşları 1994 yılında ortaya koydukları organik maddenin oksit anotta oksidasyon mekanizmasına göre; su, anodik katalizle elektrolize olarak adsorbe edilmiş

hidroksil radikalleri üretir (1). Adsorbe edilmiş hidroksil radikalleri, kimyasal olarak soğurulmuş aktif oksijeni oluşturur (2). Buna ek olarak atıksuların genelinde bulunan klorür kaynağı ile güçlü bir oksidant olan hipoklorit üretilir.



Yüksek voltajın suyu yükseltmesi ile güçlü bir elektrik alan oluşur ve OH, O, H⁺ ve H₂O₂ gibi serbest radikaller oluşabilir (4). Atıksuda bulunan organik madde (R) hidroksil radikalleri ile yükseltgenir ve (5), (6) ve (7) eşitliklerindeki reaksiyonlar oluşur (El-Ghenymy vd. 2014).



Organik maddenin yükseltgenmesi elektrokimyasal arıtmadan kullanılan anot malzemesine, akım yoğunluğuna, pH, destek elektrolit miktarı, iletkenlik ve sıcaklık parametrelerine bağlıdır (Feng vd. 2011).

İleri yükseltgenme yöntemleri; toksik ve biyobozunur olmayan içeriğe sahip atıksuların oda koşullarında arıtımında yüksek reaktiviteye sahip radikallerin oluşturulması temel prensibidir Bununla beraber hidroksil radikallerinin sudaki yarılanma ömrü kısadır ve tepkime ortamında eş zamanlı oluşturulmalıdır. OH* radikalleri, organik moleküllerle seçimsiz olarak tepkimeye girerek bu kirleticilerim karbondioksit, su ve anorganik iyonlara kadar yükseltgenmesine neden olur. Hidroksil radikallerin organik moleküllerle farklı şekilde etkileşimleri mevcuttur. Bu etkileşimler arasında (1) Dehidrojenasyon veya su oluşturmak üzere hidrojen koparma; (2) Hidroksilasyon veya doymamış bağlara elektrofilik katılma, ve (3) Elektron transferi veya redoks tepkimeleri sayılabilir (Özcan, 2010).

Elektrokimyasal oksidasyon grafit, platin, titanyum dioksit, iridyum oksit, kurşun oksit, çeşitli titanyum esaslı alaşım ve dahası bor katkılı elmas (BDD) elektrotların anot olarak, uygun elektrolit (NaCl) ilavesinde, ilaçlar dahil pek çok organik içeriğe sahip atıksuyun arıtımında kullanılır. Organik içeriklerin elektrokimyasal bozunmasından iki ana mekanizma sorumludur: (a) doğrudan anotsal oksidasyonla anodun yüzeyinde kirletici adsorbsiyonu ve anodik elektron transfer reaksiyonu ile parçalanması ve (b) dolaylı oksidasyonla sıvı bulk içerisinde elektrokimyasal süreçle oluşturulmuş hipoklorit, klor, hidroksil radikalleri, ozon ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenler aracılığı ile sağlanan arıtım ifade edilir.

Bu süreçte performansı etkileyen en önemli parametreler çalışılan elektrot malzemesi, destek elektrolit tipi ve uygulanan akımdır. Buna ek olarak, pH ve organik madde içeriği diğer önemli faktörlerin başında gelmektedir. Yıllar içerisinde BDD anot malzeme; kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığı, iyi iletkenliği ve buna karşın yüksek akım ile yüksek mineralizasyon değerleri sunabilmesi nedeniyle kirletici oksidasyonu anlamında dikkat çekmektedir. Sodyum klorür destek elektrolit olarak sıklıkla kullanılmakta olmasının iki nedeni (a) atıksu iletkenliğini arttırması ve (b) klor anlamında katkı sağlaması ve ikincil oksidasyon için sodyum sülfat veya sodyum nitrata nazaran daha iyi verim sunması nedeniyle öne çıkmaktadır. Bununla birlikte sodyum klorür katkısı toksik organoklorit bileşikleri gibi reaksiyonlar sonucu çeşitli yan ürünleri oluşturabilmesi ihtimali nedeniyle çekinceli bir avantaj sunmaktadır (Klavarioti vd. 2009).

İleri arıtım (oksidasyon) yöntemleri suların içerisinde bulunabilen toksik, kalıcı ve dayanıklı kirleticilerden olan geniş çeşitlilikte organik kirleticinin başarılı bir şekilde bertarafını sağlayabilmektedir. Bu yüksek verimliliğin nedeni hidroksil radikallerinin ileri oksidasyon yöntemleri ile oluşturulmasıdır. Bu radikaller güçlü ve seçici olmayan okside ajanları olup, dirençli kirletici bileşiklerin karbondioksit, su, inorganik iyon veya biyobozunur olan organik bileşiklere mineralizasyonunu sağlamaktadır (Dbira vd., 2015a).

Elektrokimyasal teknolojiler atıksu arıtım süreçleri olarak yüz yılın üzerinde bir zamandır araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Elektrokoagülasyon endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan askıda katı madde, yağ ve gres, organik ve inorganik kirletici içeriğine sahip atıksuların arıtımında kullanılmaktadır. Durağan, aktif ve

maliyeti uygun oksijen üretiminde kullanılan materyallerin keşfiyle bu teknolojinin, geleneksel atıksu arıtım teknolojilerinden olan floklaştırma safhasının yerine tercih edileceği ön görülmektedir. Dolaylı oksidasyon ile toksik veya biyolojik anlamda yıkıcı özelliklere sahip kirleticilerin giderimi için uygun bir teknoloji olmakla birlikte, klor içeriğine sahip kompleks yapıların istemsiz bir şekilde oluşması endişesi bulunmaktadır. Durağan anot materyallerine gereksinim duyan doğrudan oksidasyon süreci, kirleticilerin mineralizasyonu anlamında en etkin ve uygulaması kolay teknolojilerden biri olup, yüksek oksijen üretimi potansiyeline sahiptir (Chen, 2004).

Genel olarak elektrokimyasal arıtım süreçlerinde çözelti veya atıksu direncinden kaynaklı aşırı potansiyel (IR-drop); elektrotlar arası mesafe (d , cm), katot yüzey alanı (A , m^2), çözeltinin iletkenliği (k , mS/m) ve akım (I , A) parametrelerine bağlıdır. IR-drop, elektrotlar arasındaki mesafeyi düşürerek, elektrot yüzey alanının veya çözeltinin iletkenliğini artırarak kolaylıkla minimize edilebilir. Bununla beraber kinetik ve konsantrasyon aşırı potansiyeli akım arttıkça artar. Elektrokimya tekniklerinin performanslarının optimizasyonda çözelti fazı üzerine olduğu gibi arayüzey reaksiyonları üzerine pH ve elektrokimya potansiyelinin etkisinin açıkça anlaşılması gereklidir. Elektrokimyasal proseste elektriksel alana kısa süreli olarak maruz kalan ve arıtılan çözelti; birleşik durultucuya (çöktürme havuzuna) alınarak yüzeyde kalan tabaka, mineral zengini sediment ve temiz su karışımı birbirlerinden ayrılır. Topaklaşan kütle, yerçekimi kuvvetine bağlı olarak çöker. Bu şekilde temiz su geleneksel yöntemlerle sistemden alınabilir (Mollah vd., 2001; Mollah vd., 2004).

Genel olarak elektrokoagülasyon teorisi değerlendirildiğinde; (i) çözünebilir elektrotun elektrolitik yüksetgenmesi ile koagülantları oluşturması, (ii) atıksudaki kirletici ve askıda katı maddelerin kararlılığın bozulması ve (iii) kararlılığı bozulan fazın bir ara gerek flokları oluşturmasına dayanır.

Elmas elektrotların sahip olduğu yüksek aşırı gerilim, suyun elektrolizinden önceki en büyük elektrokimyasal aralıktır ve doğrudan suda üretilen hidroksil radikalleri ile kirleticilerin dolaylı olarak yükseltgenmesini sağlar. Elmas elektrot asidik koşullarda aşırı gerilim 2,8 V'den (oksijen oluşumu) - 1,3 V'e (hidrojen üretimi) kadar değişim gösterebilir. Elmas elektrotlarla gerçekleştirilen

elektrokimyasal çalışmalarda ozon ve hidroksil radikalleri gibi güçlü yükseltgenlerin oluşması mümkündür.

Çalışmalarda bor katkılı elmas (BDD) elektrotlarla atıksuda bulunan organik bileşenlerin parçalanması için gerekli elektrot yüzeyi ve spesifik enerji tüketimi tahmini için teorik analiz sunulmuştur. Geliştirilen modelde galvanostatik şartlarda kesikli geri döngülü olarak işletilen tam karıştırılmalı bir elektrokimyasal reaktör için formüle edilmiştir. Organik kirleticilerin yükseltgenmesi difüzyon kontrollü olarak kabul edilmektedir (Özcan, 2010; Panizza vd. 2001).

3.5. İlaç Endüstrisi ve Hastane Atıksuyu ile Elektrokimyasal Arıtım Çalışmaları

Farmasötiklerin çevredeki varlığı ve akıbetleri, tasarımları gereği biyolojik anlamda aktif madde içeriğine sahip olmaları, lipofilik ve biyodegradasyona dirençli olmaları nedeniyle çevre açısından birikim potansiyeline sahip olup, dirençli bileşiklerdir. $\mu\text{g/l}$ ve ng/l seviyelerinde düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen farklı ve sinerjik oluşumlarla canlılar ve ekosistem üzerinde çeşitli olumsuz etkilerin oluşmasına neden olabilir (Klavarioti vd. 2009).

Elektrokimyasal teknikleri çevre dostu, uygulanabilirlik alanı anlamında çeşitlilik sunması, yüksek enerji verimliliği, güvenli olması, arıtımda kirleticiler anlamında seçici olmaması, otomasyona elverişli olması ve maliyet anlamında etkinliği arıtım sisteminin avantajları arasında sayılabilir. Elektrokimyasala dayalı sistemlerin kontrol edilebilir reaksiyonların oluşturulmasına izin veren geleneksel sistemlere göre daha küçük boyutta sistemlerin kurulmasına imkan vermesi, herhangi bir kimyasal veya mikroorganizma kullanılmasına ihtiyaç duymadan sadece elektrotların faaliyet gösterdiği bir su arıtım sistemi olması da diğer önemli avantajları arasında sayılmalıdır (Mollah vd. 2004).

Son yıllarda ilaç ve ilaç metabolitlerinden kaynaklanan mikrokirleticilerin çevrede olan varlıkları büyük bir sorun haline gelmektedir. Elektrokimyasal teknolojilerle su ve atıksularda bulunan bu dirençli organik kirleticilerin giderimi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Biyoaktif kimyasal potansiyelleri nedeniyle ilaç etken maddelerin çevreye olan salınımları ile ilgili endişe artmaktadır. Bununla birlikte hükümetlere bağlı veya bağımsız kuruluşlar tarafından konu ile ilgili yasal bir düzenleme ve düzenleme süreci ile ilgili bir girişim bulunmamaktadır. Her ne

kadar bu konu ile ilgili kapsamlı araştırmaların başlangıcı yirmici yüzyılın son yıllarına dayansa da ilaç, ilaç etken madde, ilaç aktif içerik ve kişisel koruyucu ürünler ile ilgili endişe artarak devam etmektedir (Brillas ve Sires, 2012).

Antibiyotikler insan ve veterinerlik ilaçları içerisinde yer alarak bakteriyel enfeksiyondan kaynaklı hastalıkların tedavi ve önlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Antibiyotik maruziyeti önemli bir konu olmasıyla birlikte kalıntı antibiyotiklerin çevreye girişleri ile ilgili akıbetleri genel olarak göz ardı edilmektedir. İlaç endüstrisi atıksuyu, kullanılmayan antibiyotiklerin sorumsuz şekilde atıksu sistemine verilmesi ve metabolize olmadan vücuttan atılan antibiyotiklerin düşük konsantrasyonlarla kanalizasyon sistemine dahil olmaları ilaçların başlıca kirlenici kaynakları arasında sayılabilir. Atıksu arıtma tesisleri atıksu içeriğinde bulunabilecek olan ilaç kalıntılarının uzaklaştırmasında kullanılan filtre sistemlerine sahip olmamaları halinde, kalıntı antibiyotikler su sistemine katılabilir. Veterinerlik alanında kullanılan antibiyotikler diğer önemli bir kalıntı antibiyotik kaynağıdır. Gübre gibi tarımsal atıklar ve antibiyotik içeriğine sahip sular yıkanmayla toprağa ve yeraltı sularına kadar taşınabilir (Botitsi, Frosyni ve Tsipi, 2007). Günümüzde dünyada toplamda 3000'i aşkın bileşik ilaç olarak kullanılmakla birlikte tüketimleri yüzlerce tonla ifade edilmektedir (Sim vd. 2011). Bu değerlere balık üretim ve besi tesislerinde kullanılan antibiyotik ve diğer ilaçlar da eklenince ortaya çıkan miktar devasa boyutlardadır. Her yıl binlerce ton ilacın tüketildiği dünyamızda nihai olarak su ve toprak ortamında kalıntılarının bulunması kaçınılmazdır.

Atıksu arıtma tesisleri, kirlilik yükleri ne kadar yüksek olursa olsun atıksuların arıtımında olumlu ve yüksek verimler göstermekle birlikte; ilaç kalıntıları, deterjanlar, dezenfektanlar ve adsorplanabilir organik bileşikler gibi geniş spektrumlu mikrokirlenitçilerin gideriminde yüksek verimlere ulaşamazlar (Verlicchi, Aukidy ve Zambello, 2015). İlaç kalıntı maddeleri atıksu ortamında yüksek polarlı bileşikler olmaları nedeniyle arıtım tesislerinde tam olarak giderimleri mümkün değildir. Atıksu arıtma tesislerinde bu maddelerin akıbeti ile ilgili üç senaryo olabilir. Buna göre; (1) bileşikler tümü parçalanarak karbondioksit, inorganik iyon ve suya dönüşür. (2) lipofilisiteleri nedeniyle bu bileşikler bozunmaz ve çökelen çamurda kısmen tutulur. ve (3) kalıntı bileşikler daha hidrofilik türlere

dönüşür ve sisteme katılır. Böylece atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda biyolojik olarak bozunamayan ilaç kalıntı veya metabolitlerini içerir ve yüzey sularına kadar ulaşır (Brillas ve Sires, 2012; Klavarioti vd. 2009).

1995 ile 2015 arasında hastane atıksularının arıtımında en çok araştırılmış teknolojiler ikincil arıtımda ultrafiltre membranlara sahip membran biyoreaktörler, aktif karbon filtrasyon sonrası ozonlama olarak öne çıkmaktadır. Bununla beraber biyolojik arıtmadan önce biyodegradasyonu artırmak amaçlı foto Fenton süreçlerinin kullanımına olan ilgili dikkat çekmektedir (Verlicchi, Aukidy ve Zambello, 2015).

Suty ve arkadaşlarının (2014) çalışmalarına göre ileri oksidasyon süreçlerinin ilaç kalıntılarının gideriminde diğer teknolojilere kıyasla en umut vadeden teknoloji olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni ileri oksidasyon süreçlerinin genellikle hızlı, daha kompakt reaktörlerde gerçekleştirilebilmesi ve düşük kimyasal dozlarla yüksek verim avantajlarına sahip olmasıdır. Ayrıca gerçekleşen reaksiyonların seçici olmayan hidroksil radikallerini oluşturması, yüksek verimde hedef kalıntı kirletici giderimi sunmakla birlikte daha zor parçalanabilen ara ürünleri ve daha hidrofilik maddeleri oluşturması gibi dezavantajlara sahiptir.

Canizares ve arkadaşlarının 2005 yılında yayınlanan çalışmalarında sentetik atıksuyun elektrokoagülasyonu, alüminyum elektrotlara sahip devamlı tek akışlı elektrokimyasal hücre ile gerçekleştirilmiştir. Su ortamında hidrofobik kolloidler olan killer, bu çalışmada model atık kirliliğinde kaolin süspansiyonları ile sağlandığı belirtilmiştir.

Raut ve arkadaşları 2013 yılında insan idrarının elektrokimyasal dezenfeksiyon sistemine dışarıdan bir su veya kimyasal reaktif ilavesi gerekmeksizin geliştirilmiştir. Sistemin çalışması için gerekli olan enerji güneş panellerinden sağlanarak enerji tüketimi en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen sistem gelişmekte olan ülkelerde modüler açık tuvaletin bir parçası olmak için tasarlanmıştır. Sistemin bir fizyolojik tuzlu su çözeltisi ve organik boya kullanılarak minimum enerji harcamasıyla çalışma koşulları test edilmiştir. Dezenfeksiyon süreci sentetik idrar ve *Escharichia coli* indikatör organizma ile değerlendirilmiştir. *E.coli* koloni oluşma birimi (CFU) Dünya Sağlık Örgütü izin

sınırları olan > 109 CFU/100 ml'a sınırlarına düşürülmüştür. Buna ek olarak dezenfeksiyon veriminde asılı dışkının etkileri incelenmiştir (Raut vd. 2013).

Olvera-Vargas ve arkadaşları (2014) ranitidin etken maddesinin 10^{-4} M – 0,1 mM aralığında değişen konsantrasyonlarla kirletici oluşturacağı bir atıksu ortamında anodik oksidasyon ve elektro-Fenton süreçleri ile oksidatif bozunmaları değerlendirilmiştir.

El-Ghenmy ve arkadaşları (2014) 230 ml hacimde ve 0.6 mM sülfanilamid içeren çözeltilinde; 0.05 M Na_2SO_4 ilavesi ve pH 3 ile elektro-Fenton süreci incelenmiştir. Elektrokimyasal hücre platin veya bor kaplı elmas anot ile bir karbon keçe katottan oluşmaktadır. Ters fazlı sıvı kromatografisi ile sülfanilamid konsantrasyonundaki azalma 0.2 mM Fe(II) konsantrasyonunda elde edilmiştir. BDD anot, platin anoda göre ilaç gideriminde daha hızlı sonuç göstermiştir. Bu çalışmada belirlenen tüm ara maddeleri içeren sülfanilamid mineralizasyonu için reaksiyon dizisi önerilmiştir. Belirtilen çözeltilinin *Vibro fischeri* ile lüminesansı engellemesi aracılığı ile toksisitesi değerlendirilmiştir. Kullanılan anot malzemesine bağlı olmaksızın, kısa elektroliz süresinde maksimum giderim değeri sonucu çözeltilinin elektro-Fenton ile detoksifikasyonu sağlanmıştır (El-Ghenmy vd. 2014).

Annabi ve arkadaşlarının (2016) ikinci nesil fluorokinolon olan enoksasinin elektro-Fenton süreçleri ile arıtım verimliliği araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan elektrokimyasal reaktör karbon keçe katot ve platinyum anottan oluşmaktadır. Başlangıç enoksasin konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve Fe(II) miktarı parametreleri değerlendirilmiştir. KOİ/BOİ₅ oranı ile enoksasin molekülün bozunması biyodegradasyonla birlikte artmıştır. 50 mg/l başlangıç enoksasin, 0.2 mmol/l Fe(II), 300 mA akım yoğunluğunda başlangıçta 0 olan oran 180 dakikalık arıtım sonucunda 0,5'e yükselmiştir. Zamana karşı TOK ve KOİ analizleri de arıtımın 120 dakikasında %54 ve %43'lük verim göstermiştir belirlenmiştir. Dahası inorganik iyonların (flüorür, amonyum ve nitrat) eş zamanlı oluşumları gözlemlenmiş ve 3 kısa zincirli karboksil asit (formik, asetik ve oksalik asit) 180 dakikalık elektroliz süresince ara ürünler UPLC-MS/MS sonuçları belirlenmiş ve bir bozunma akış yolu önerilmiştir. Bu da akım şiddetinin elektro-Fenton sürecinde etkinliğin önemli bir göstergesi olarak yorumlanmıştır.

Antonin ve arkadaşları (2015) 100 ml model atıksu hacmi ile 0.245 M siprofloksasin antibiyotiği içeren çözeltinin; 0.05 M Na₂SO₄ destek elektrolit ve pH 3 koşullarında elektrokimyasal oksidasyon (elektriksel oluşumla hidrojen peroksit içeren elektrooksidasyon-H₂O₂), elektrofenton (EF), UVA fotoelektroFenton (PEF) ve güneş destekli fotoelektrofenton (SPEF) çalışmalarını incelenmiştir. Elektroliz çalışmaları karıştırılmalı tank reaktörleri ile BDD veya platin anot ve hava difüzyonun da katot olarak kullanılacağı şekilde tasarlanmıştır. Elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton ve güneş destekli fotoelektro-Fenton çalışmalarında siprofloksasin etken maddenin, demir elektrot ile gerçekleştirilen anodik Fenton reaksiyonları kullanılarak OH* radikalleri yerinde oluşumu ile hızlıca giderilmesini sağlamıştır. Bu çalışmalarda siprofloksasin mineralizasyonu sonucu reaksiyon dizisinde, 10 birincil ara bileşikler ve 11 hidroksil türevleri LC-MS ile tanımlanmıştır. Aynı antibiyotik konsantrasyonunda üre ve PO₄³⁻, SO₄²⁻ ve Cl⁻ iyonları içeriğine sahip sentetik idrar matrisi ile gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında farklı davranışlar sergilemiştir. Bu ortamda gerçekleştirilen Fenton oksidasyonu çalışmaları arasından elektrooksidasyon ve elektrooksidasyon-hidrojen peroksit çalışmalarının daha etkin olduğu belirlenmiştir. Üre çözeltisi ile gerçekleştirilen BDD/paslanmaz çelik hücreler ile olan elektrooksidasyon çalışmalarında %96 siprofloksasin giderimi 360 dakikada, elektroliz süreci de pH 3 ve 66.6 mA/cm² koşullarında; %98 mineralizasyon verimi sağlanmıştır. Bununla beraber serbest kalan inorganik iyonların gelişimleri ve değişimleri iyon kromatografisi ile takip edilmiştir.

Sefazolinin fotokatalitik bozunması ile ilgili Gurkan ve arkadaşlarının (2012) çalışmalarında farklı karakteristik özelliklere sahip titanyum dioksit fotokatalizörler kullanılmıştır. Üretilen fotokatalizörlerle en yüksek verim 60 dakikalık alıkoyma süresiyle UV/TiO₂ kombinasyonu ile sağlanmakla birlikte ticari olarak piyasada yer alan Degussa P25 ile elde edilen verim 50 dakikalık alıkoyma süresinde %76 seviyesinde sefazolin giderimi sağlamıştır. Fotokatalitik etki değerlendirmesi ışık kaynağı olarak UV-A yerine güneş kullanılarak sefazolin gideriminde 30 dakikada %80 seviyesine ulaşmıştır.

Dbira ve arkadaşları (2015a) çalışmalarında BDD anot ve paslanmaz çelik katot ile sentetik idrarın elektrokimyasal oksidasyonunu araştırılmıştır. Buna göre,

KOİ ve TOK giderimi yanı sıra oksalik, oksamik asitler ve düşük konsantrasyonlarda kreatol ve guanidin içeren ana ve ara ürünler tespit çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Dbira ve arkadaşları (2015b), Bergmann, Koparal ve Iourtchouk'in (2014) çalışmalarına benzer bir kaygıyı dile getirmiştir. Buna göre, bu teknolojinin en önemli dezavantajı nihai klor ürünleri olan klorat ve perkloratları oluşturmalarıdır. Ayrıca Dbira ve arkadaşları (2015a) çalışmalarında akım yoğunluğunun artması ile KOİ ve TOK giderim hızları arttığını, buna karşın enerji tüketimindeki artışa bağlı olarak verim azaldığı belirlenmiştir. Son olarak KOİ miktarındaki azalışın kimyasal türlerin değiştiğini gösterirken, TOK değerindeki azalışın sentetik idrarın mineralizasyonu ile ilgili olduğunu belirtmişlerdir.

Dbira ve arkadaşları (2015b) yine aynı ekiple gerçekleştirdikleri çalışmalarında bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel çalışmalara benzer olarak kararlı anot malzeme kullanılarak anodik oksidasyon ile elektrokimyasal arıtımı gerçekleştirilmişlerdir. Çalışmada anodik oksidasyon kinetiğini ve verimi akım yoğunluğu ve sıcaklık parametreleri ile incelenmiştir. HPLC ve IC kullanılarak oluşan ürün ve ara ürünler belirlenmiştir. Anodik oksidasyonla KOİ'nin neredeyse tamamı karbondioksit ve oksalik aside dönüşerek giderilmiştir. İkincil bileşiklerin yüksek akım yoğunluklarında kalıntı TOK oluşturduğu ortaya konmuştur. Akım yoğunluğunun artması elektrokimyasal sürecin verimini düşmesine neden olmuştur. Ayrıca sıcaklık artışı ile birlikte oksidasyon hızında kayda değer bir farklılık görülmemiş olmasına rağmen etken maddelerin mineralizasyona katkı sağladığı belirlenmiştir. En verimli koşullar düşük akım ve sıcaklıkta olduğu belirlenmiştir. Bu durum reaksiyon sisteminde önceki Dbira ve arkadaşları'nın (2015a) çalışmalarından farklı olarak klorat ve perklorat iyonlarının oluşumunu engellemiştir.

Garcia-Montoya ve arkadaşlarının (2015) çalışmalarında parasetamol ve diklofenak içeren atıksu çözeltilerinin elektrooksidasyon çalışmaları elmas katkılı bor (BDD) anot ve paslanmaz çelik katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda 1.56 ila 6.25 mA/cm² arasında farklı akım yoğunluğu uygulanmıştır. Elektrooksidasyon koşullarından BDD yüzeyinde yüksek miktarda oluşan yüksek konsantrasyonda OH* miktarına bağlı olarak, NH⁴⁺ ve NO₃ iyonlarının serbest

bırakılmasıyla minerilizasyon %50'e seviyesine ulaşmıştır. Aynı çözeltilerin elektro-Fenton (EF) ve BDD içeren elektrooksidasyon süreçleri ile karşılaştırılması gerçekleştirilmiş ve elektro-Fenton ile %80 verime kadar minerilizasyon verimliliğine ulaşılmıştır.

2005 yılında ilk kez gerçekleştirilen elektrokimyasal oksidasyon ile ilaç endüstrisi çıkış suyu için demir elektrotlar kullanılarak %72 seviyesinde KOİ giderimi elde edilmiştir ve anodik oksidasyonla etkili bir ön arıtım süreci olduğu belirlenmiştir. Abhijit ve ekibinin ilerleyen yıllarda yaptıkları farklı çalışmalarla birlikte değerlendirildiğinde daha uzun biyolojik arıtım gerektiren bu bileşikler için elektrokoagülasyon ön arıtımı ile sağlanan enerji tüketimi minimize edilebileceği sonucu çıkarılabilmektedir (Abhijit vd. 2005).

Haidar ve arkadaşlarının (2013) çalışmalarında galvanostatik koşullar altında BDD anot kullanılarak sülfakloropridazin içeren sentetik atıksuyun arıtımı değerlendirilmiş ve toksisitesi çalışılmıştır. Gerçekleştirilen bu elektrooksidasyon çalışmasında antibiyotik içeren atıksuyun hızlıca giderimi sağlanmıştır. Arıtımla elde edilen su nihai olarak toksik olmasa da reaksiyon süresince ortaya çıkan ara ürünlerden kaynaklı olarak antibiyotiğe göre daha toksik bileşikler elde edilmiştir.

Daghrir ve arkadaşlarının (2014) çalışmalarında BDD elektrotu kullanılarak evsel atıksuyun elektrokimyasal oksidasyon ile %80'e yakın KOİ giderimi elde edilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmaların yanı sıra elektrooksidasyon ile hastane atıksuyundan mikroorganizmaların giderim verimin etkinliğin de değerlendirilmesi önemlidir.

Yüksek biyoaktif kimyasal içeriği ile potansiyel çevresel kirliliği nedeniyle ilaç kalıntıları ciddi anlamda önemlidir. İlaç kalıntıları atıksuda, yüzey ve yeraltı sularında ve hatta içme sularında 0.1 ila 20 µg/l aralığında düşük konsantrasyonlarda yer alabilmektedir (Garcia-Montoya vd. 2015).

Hastane çıkış suyunda antibiyotik bulunması ve potansiyel olarak antibiyotik dirençli bakteri ve genlerin salınımına ilişkilendirilmektedir. Yapılan çalışmalar hastane atıksularında bulunan kalıntı antibiyotik molekülü miktarının kentsel atıksu içerisinde bulunabilecek olandan daha yüksek olduğunu ve riskin arttığını göstermektedir.

3.6. Elektrokimyasal Yöntemlerle Evsel ve Hastane Atıksuyu Arıtımı Çalışmaları

WHO (2013)'e göre hastane atıksuyu medikal (operasyon, acil, ilk yardım, laboratuvar, teşhis, radyoloji ve benzeri faaliyetler) ve medikal olmayan (tuvalet, mutfak ve çamaşırhane gibi faaliyetler) aktiviteler sonucunda bir bütün olarak değerlendirilmektedir. Medikal olmayan kısmın evsel deşarj, medikal olan kısmın ise toksik veya zararlı maddeleri içerebilen özel deşarj olarak kategorize edilmesinin gerekliliğini vurgulamaktadır (W.H.O., 2013). Ancak hastane deşarj sularının içerdiği kimyasal maddelerin çevre ve insan sağlığı üzerine olan etkileri ile ilgili bir mevzuat düzenlemesi bulunmamaktadır. Bu maddelere farmasötik bileşikler, kimyasal kalıntılar, radyo elementler, antibiyotik direncine sahip suşlar ve patojenler örnek verilebilir (Carraro vd. 2016).

Wilde ve arkadaşlarının (2014) çalışmalarında hastane atıksuyunda bulunan beta bloker etken maddelerin doğrudan ozonlama ve Fe(II)/ozonlama yöntemleriyle farklı başlangıç pH ve Fe(II) konsantrasyonları parametreleri ile kinetik katsayılarının hesaplanması gerçekleştirilmiştir.

Arslan ve arkadaşlarının (2014) çalışmalarında hastane atıksuyunun kesikli reaktör içerisinde ozonlanma ile ön arıtımında hem hidrojen peroksit ilavesi ile hem de hidrojen peroksit ilavesi olmaksızın kimyasal oksijen ihtiyacı değişiminin değerlendirmesini ortaya koymuşlardır. Çalışmada başlangıç pH değeri, reaksiyon süresi, ozon ve hidrojen peroksit konsantrasyonu parametreleri değerlendirilmiştir. Fenton süreci aynı zamanda dezenfeksiyon basamağı gibi davranarak toplam koliformların ve ısıya dayanımı olan koliformlarının giderimine katkı sağlamıştır. Bu durumu asidik ortam koşulları ve oluşan hidroksil radikalleri sağlamıştır. Düşük pH değerleri bakterilerin ölümüne ve OH* radikalleri de DNA denatürasyonuna neden olmuştur (Verlicchi, Aukidy ve Zambello, 2015).

Daha önceki yıllarda ülkemiz sınırlarında gerçekleştirilen benzer çalışmalar kimyasal koagülasyon süreçleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre;

Altın ve arkadaşlarının 1999 yılında yayınlanan çalışmalarında Sivas'ta yer alan hastanelerden alınan 24 saatlik komposit ve iki saatlik grab numuneler alınarak KOİ, BOİ₅, AKM, Toplam Kjeldahl Azot (TKN), Toplam Fosfor (TP), sülfür, fenol

ve çeşitli ağır metal ve iyonları analizleri yapılmıştır. Analizler hastane atıksularının orta-kuvvetli evsel atıksu niteliğinde olduğu belirlenmiştir.

Atasoy'un 2009 yılında tamamladığı çalışmasında hastane atıksuyunun neden olduğu kirleticilerin mutajenik etkilerinin değerlendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen AMES testleri sonucunda İstanbul'da yer alan üç hastanenin atıksularının mutajenik değerlere yakın oldukları belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışma Türkiye'de yapılan hastane atıksuları ile ilgili ilk genotokisite çalışma özelliğine sahiptir (Atasoy, 2009).

Ozyanar ve Karagozoglunun (2011) çalışmalarında Sivas evsel atıksu ön arıtım tesisi atıksuyunun elektrokoagülasyon ile arıtımı alüminyum (%72 KOİ ve %98 bulanıklık giderimi) elektrotların demir elektrotlara göre daha verimli oldukları belirlenmiştir.

Farklı atıksu arıtım teknolojilerine ve farmasötik moleküler özelliklerine bağlı olarak farmasötiklerin giderim verimleri ile ilgili çalışmalar literatürde yerini almıştır. Araştırmacılar operasyonel ve çevresel koşullar gibi arıtım mekanizmasını etkileyebilecek birçok faktöre bağlı olarak arıtım teknolojisinin verimi ile hedef etken maddenin giderimi arasında (KOİ veya askıda katı madde parametreleri ile) gerçekçi bir korelasyon elde etmenin çok zor olduğunu belirtmektedir. (Emmanuel vd., 2004; Pauwels vd., 2006; Vasconcelos vd, 2009; Wilde, Montipo ve Martins, 2014; Verlicchi, Aukidy ve Zambello, 2015).

Antibiyotiklerin arıtım teknolojisi yanı sıra atıksu içeriğinde tespit ve karakterizasyon çalışmaları da önemlidir. Bu anlamda literatüre bakıldığında; genel olarak antibiyotik etken maddelerin atıksu içerisinde düşük konsantrasyonlarda yer almaları ve karmaşık bir matriks içerisinde bulunmaları nedeniyle tespiti bir sorun olduğuna dikkat çekilmektedir. Farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri ng/l seviyesinde düşük konsantrasyonlarda dahi çevreye salınsa da canlı organizmalar üzerine potansiyel riskler sunmaktadır. Yakın zamanda yapılan çalışmalar kişisel bakım ürünlerinin ikincil atıksu arıtım tesislerinde arıtımı ile ilgili yetersiz olduğunu ortaya koymaktadır. Lin ve arkadaşlarının (2010) çalışmalarına göre Tayvan'da yer alan altı atıksu arıtım tesislerinin kişisel bakım ürünleri üzerine arıtım verimlerinin SPE ve HPLC ile değerlendirilmesi yapılmıştır.

Antibiyotiklerin suya karışmasıyla ve potansiyel anlamda çevrede bulunmalarıyla, lokal ekosistem ve insani kaynaklar zarar görebileceği belirtilmiştir (Lin vd. 2010).

Kosunen'in (2015) çalışmasında katı faz ekstrasyonu, sıvı kromatografisi ve ardından kütle spektrometresi ile beş antibiyotiğin aynı anda atıksu içerisinde analizini sağlayacak bir metot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen metot Finlandiya'da yer alan orta büyüklükte üç atıksu arıtma tesisinden alınan numuneler içerisindeki antibiyotiklerin konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılmıştır. Atıksuyun kompleks matrisi kütle spektrometrisinde antibiyotiklerin oluşturduğu sinyalleri ve bu matris harici standartlar kullanılarak değerlendirilmiştir. Beş antibiyotikten üçü (trimetoprim, sulfametoksazol ve siprofloksasin) tüm çıkış sularında tespit edilmiştir. Geliştirilen yöntem basit, hızlı, tekrarlanabilir ve algılama sınırı 10-150 ng/l seviyesinde hassasiyete sahiptir. Doksisisiklin ve norfloksasin etkileri ne giriş ne de çıkış sularında belirlenememiştir. Siprofloksasin 300 ng/l ve en yüksek konsantrasyonla sisteme beslenmektedir. Bazı antibiyotiklerin sistem giriş çıkışlarında beklenenden farklı konsantrasyonlarda olmasının nedeni, arıtım sürecinde oluşan metabolitlerine dönüşmesiyle ilgilidir. Atıksularda yüksek miktarlarda farklı antibiyotiklerin hepsi aynı zamanda tespit edilemeyebilir. Ancak gelecekte yapılacak çalışmalarla antibiyotiklerin oluşturduğu direncin risklerin değerlendirilmesi sağlanabilecektir (Kosunen vd. 2015).

Sucul ortamlarda ilaç kirliliği pek çok ülkede önemli çevresel sorun olarak kabul edilmekte ve ilaç kalıntılarının varlığı, akıbeti ve yan etkileri nedeniyle ilgili olarak son yıllarda artan bir endişe hakimdir. İlaçlar özel karakteristikleri, çevredeki davranışları ve akıbeti nedeniyle kimyasal organik kirleticiler ile simüle edilemez ve eşsizdir. Son on yılda bilimsel topluluklar bu özel alanda araştırmalar ve muazzam sonuçlar ortaya koymuştur. Kromatografik teknikler ve amacına uygun biyolojik analizlerle bu gelişmeler kolaylaştırılmıştır. Buna rağmen ilaç salınımının gerçek sonuçlarla daha sağlam ortaya konulması anlamında hala cevaplandırılmamış birçok soru bulunmaktadır. Antibiyotik diğer ilaç türlerine göre daha geniş ve sıklıkla kullanıma sahiptir. Buna ek olarak bazı ülkelerde pestisitler ve bazılarında da reçeteye ihtiyaç duyulmadan satılan ilaçların kullanımı da göz ardı edilmemelidir. Sucul ortamlarda ppb seviyelerinde bulunabilmekle

birlikte, çevrede kalıcı olmaları nedeniyle içme suyu ile besin zincirine dahil olarak kullanım sonrası tekrar insana ulaşabilirler. Diğer önemli bir konuda antibiyotiklerin yaygın kullanımı ile antibiyotik direncine sahip bakterilerin gelişimini etkilemesidir (Fatta-Kassinou, Meric ve Nikalaou, 2011).

İlaç ve ilaç kalıntılarının sucul ortamda sıklıkla bulunması sonucunda son durak olarak içme sularında bulunmaları kaçınılmaz olmaktadır; bu durum hem çevre hem de halk sağlığı için önemli potansiyel tehlikelere sahiptir. Buna ek olarak farmasötik kirleticiler sucul toksisiteye, patojenik bakterilerin dirençli türlerinin gelişmesine, genotoksisiteye ve endokrin bozulmasına neden olur. Bu gibi olumsuz etkiler kronik sağlıksal etkilere yol açma potansiyeline sahiptir (Ikehata, Naghashkar, ve El-Din, 2006).

Ulusal ve uluslararası mevzuatlara bakıldığında antibiyotik gibi iz kirleticiler için herhangi bir sınır değer veya düzenleme yer almamaktadır. Ancak her ne kadar bu eser miktardaki kirleticiler diğer atıksularla birleşip seyrelmeler de kaynağında oluşan bu atıkların ön arıtım tesisleri ile atıksu arıtım tesisi için oluşturacakları kirlilik yükünü azaltarak kanalizasyon şebekesine verilmesi gereklidir. Böylece hem atıksu arıtma tesislerinde ek kirlilik yükü azaltılabilir hem de alıcı ortama arıtma tesislerinden deşarj edilmeden önce antibiyotik gibi eser miktarda olan kalıntı kirleticilerin oluşturacağı olumsuzluklar önleyerek ekolojik dengenin ve çevrenin korunması sağlanabilir.

Antibiyotik gibi çeşitli ilaç etken maddeler biyolojik arıtmaya karşı direnç göstermeleri nedeniyle yeraltı ve yüzey sularını kirletme potansiyeline sahiptir. Ancak tespitinin ve kontrolünün zor olması nedeniyle herhangi bir tebliğ ve yönetmelik metninde ilaç etken maddelerin için herhangi bir sınırlayıcı kural yer almamaktadır. Hastanelerin deşarj ettiği atıksu numuneleri her ne kadar Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre KOİ (mg/l) için sınır değerleri aşıyor gibi görünse de hastanelerin bağlı oldukları Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi'nin (ESKİ) Atıksuların Kanalizasyon Şebekesi Deşarj Yönetmeliği'ne göre uygun olduğu tespit edilmiştir (Anonim, 2005).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasının deneysel aşamasında, bor katkılı elmas (BDD) anot ile paslanmaz çelik katottan oluşan elektrokimyasal atıksu arıtım hücresi kullanılarak Eskişehir’de faaliyetlerine devam eden iki devlet hastanesinden alınan anlık atıksu numuneleri, organik kirletici olarak seçilen ve farmasötik bir bileşen olan sefazolin sodyum ile katkılandırılmıştır. Daha sonrasında da elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda elde edilen Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l) giderimi ve enerji tüketimi değişim miktarları takip edilmiş ve çalışmalar sonucu elde edilen ideal koşullar altında atıksu ortamında bulunan sefazolin sodyum bileşiğinin elektrokimyasal süreç ile zamana karşı atıksu ortamından giderimi sıvı kromatografisi ile ortaya konulmuştur.

4.1. Kullanılan Elektrokimyasal Arıtım Uygulaması ve Deney Düzeneği

Bu tez çalışması sefazolin sodyum etken madde katkılı hastane atıksu numunelerinin elektrokimyasal süreçler ile Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nde yer alan ilgili su kirliliği parametrelerinden biri olan KOİ (mg/l) ve ilaç etken maddenin giderimi değerlendirilmesinden oluşmaktadır.

Buna göre, elektrokimyasal çalışmalarda anot malzeme olarak niyobyum içeren substrat üzerine kimyasal buhar çökeltme yöntemi kullanılarak katı ince bir yüzey film ile kaplanmış bor katkılı elmas (BDD) elektrot malzeme tercih edilmiştir. BDD elektrot malzeme MAGNETO special anodes B.V.’den temin edilmiştir. 1 mm kalınlığa sahip olan anot plaka malzemenin toplam yüzey alanı 50 cm² olacak şekilde biçimlendirilmiştir. Katot malzeme olarak kullanılan paslanmaz çelik plaka malzeme yüzey alanı anot ile aynı boyutlarda olacak şekilde hazırlanmıştır. Anot ve katot kutuplar arasındaki mesafe gerçekleştirilen elektrokimyasal deney çalışmaları boyunca aynı olmasına dikkat edilmiştir. Elektrotlara gerilim uygulanırken olası bir kaçak oluşturmaması için aralarına oksitlenmiş silikon malzemeler yerleştirilmiştir.

Elektrokimyasal arıtım uygulama çalışmaları çeker ocak içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde çalışmalar için tekrar edilebilir, karanlık ve stabil koşullar sağlanmıştır. Karanlık ortamın oluşturulmasının en önemli nedeni etken maddenin ışığa duyarlı olmasıdır. Şekil 4.1.’de elektrokimyasal uygulamaların gerçekleştirildiği deney düzeneği görülmektedir. Buna göre, çalışmalar 400 ml

hacme sahip erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Erlenler alüminyum folyo ile sarılarak gün ışığı ve laboratuvar ışıklandırılmasından korunması sağlanmıştır. Buna ek olarak, çeker ocak paneli dış ortamdan gelen ışığı engellemek için koruyucu malzemelerle sarılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar 400 ml hacme sahip reaktörde 250 ml çalışma çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Elektrokimyasal deney düzeneği

Elektrokimyasal çalışmalarında Şekil 4.1.'de yer alan Statron marka type 3262 model çoklu güç kaynağı kullanılmıştır. Belirtilen düzenekte farklı akım yoğunlukları ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal arıtım süresince zamana bağlı gerilim değişimi kaydedilmiştir ve enerji tüketim değerlendirme çalışmaları için veri olarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal koşulların gerçekleştirilen hücrenin tümünde homojen olarak gerçekleştirilebilmesi için Heidolph marka MR 3001 K model manyetik karıştırıcı portatif ısıtıcı ve manyetik balık kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda cihazın karıştırma hızı 300 rpm arasında olacak şekilde ayarlanmıştır.

Atıksu numunelerinin başlangıç, deney süreci ve deneyler sonunda pH ve elektriksel iletkenlik değişimleri Thermo Scientific marka Orion STAR A215 model masa tipi çoklu parametre ölçer ile takip edilmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalar BDD anot ve paslanmaz çelik katot elektrot sistemi ile ilk olarak farklı akım yoğunluklarında (10, 20 ve 30 mA/cm²) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ideal arıtım verimi ile akım yoğunluğu sabit tutularak, çalışmalarda verimi arttırabilmek adına farklı başlangıç pH değerleri (3,

5 ve atıksuyun deşarj pH değeri ~8) denenmiştir. Bu parametre sonrasında da farklı konsantrasyonlarda (0, 0,05 ve 0,1 M) değışen destek elektrolit (Na_2SO_4) ilavesi ile elektrokimyasal çalışmalar için ideal koşulların değeriendirilmesi gerçekteşirilmesi gerçekteşirilmiştir.

4.1.1. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Deneyisel çalışmalarda hastane atıksularını farmasötik içerik ile katkılandırma İespor marka, 1g (IM/IV) enjektabl toz içeren flakon kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalara başlamadan önce her seferinde 0,1 M stok çözeltili şeklinde hazırlanan antibiyotik süspansiyon Heidolph marka Reaxtop model vorteks karıştıracı yardımıyla ile hazırlanmıştır. Çalışmalarda pH ayarlamaları için 0,1 M sülfürik asit (H_2SO_4 , Carlo Erba) ve 0,1 M sodyum hidroksit (NaOH , Merck) çözeltileri kullanılmıştır. Buna ek olarak destek elektrolit ilavesinin incelendiği çalışmalarda sodyum sülfat (Na_2SO_4 , Merck) kullanılmıştır.

4.1.2. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan yardımcı araç ve gereçler

Elektrokimyasal çalışmalarda yardımcı araç olarak; Statron marka type 3262 model çoklu güç kaynağı, pH ve elektriksel iletkenlik ölçümü için Thermo Scientific marka Orion STAR A215 model masa tipi çoklu parametre ölçer, Heidolph marka MR 3001 K model manyetik karıştıracılı portatif ısıtıcı, tartım işlemlerinde OHAUS marka AS200 model analitik terazi, Nüve marka NF 800 R model santrifüj cihazı, MMM Medcenter Einrichtungen GmbH marka Ecocell model bir etüv kullanılmıştır. Buna ek olarak çeşitli çözeltilerin hazırlamasında ve çalışmalarda kullanılan cam malzemelerin durulanması için gerekli olan distile su ve deiyonize su Millipore marka Milli-Q Direct 16 model saf su sisteminden temin edilmiştir.

4.2. Yöntem ve Deneysel Analiz Çalışmaları

Elektrokimyasal arıtımla sefazolin katkılı hastane atıksularının arıtımı aşamaları, atıksu temini ve karakterizasyonu, gerçekteşirilen analiz yöntemleri, takip edilen standart metot ve süreçler bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Buna ek olarak elde edilen bulguların hazırlanmasında kullanılan teorik hesaplama yöntemleri de bu bölümde yer almaktadır.

4.2.1. Numune alımı

Anadolu Üniveritesi ve Eskişehir Kamu Hastaneleri Birliği'nden alınan yazılı izinlerle anlık atıksu numunleri ilgili hastanelerin parsel bacası veya kontrol bacasından alınmıştır. Bu anlamda takip edilen standart, yönetmelik ve tebliğler Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (2004); Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği (2005) ve konuyla ilgili TS-EN standartlarıdır.

Buna ek olarak, Avrupa Hastalık Önleme ve Kontrolü Merkezi (ECDC)'nin 2015 yılında yaptığı açıklamaya göre antibiyotik tüketimi yaz aylarına göre kış aylarında %25 daha fazladır. Bu değerlendirme dikkate alınarak atıksu numuneleri kış aylarında hastanelerden alınmıştır. Ayrıca, öğle saatlerinin atıksu deşarjı için pik saatler olması nedeniyle ilgili yönetmeliklere bağlı kalınarak, anlık atıksu numuneleri öğle saatlerinde alınarak, soğuk zincir ile laboratuvara getirilmiş ve deneysel çalışmalar başlayana saklanmıştır.

4.2.2. Kimyasal oksijen ihtiyacı analizi

Gerçekleştirilen elektrokimyasal atıksu arıtım süreçlerinin etkinliğinin değerlendirilmesinde Kimyasal Oksijen İhtiyacı analizleri için atıksudan başlangıç anında (hedef etken madde olan CFZ katkılı ve katkısız olmak üzere) yani 0. dakika ve sonrasında elektroliz süresince atıksu çözeltiinden anlık numuneler alınmıştır. KOİ (mg/l) miktarı tayini modifiye TS 2789 - 2010 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen elektrokimyasal denemelerin tekrarlanabilir olması için tüm çalışmalar karanlık ortamda ve laboratuvar koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Hastanelerin deşarj noktalarından atıksu içeriğinde sefazolin sodyum farmasötik etken maddeye rastlanmamıştır.

Bu nedenle literatüre başvurulmuş ve daha önce yayınlanan deneysel ve derleme çalışmaları değerlendirilmiştir. Buna göre, antibiyotik gibi farmasötik kirleticilerin hem atıksu hem de yüzey ve yeraltı sularında ng/l ila µg/l gibi seviyelerde bulunmaları dikkate alınarak, başlangıçta atıksu ortamında 0,1 mM sefazolin olacak şekilde süspansiyon ilave edilmiştir. Bu durum başlangıç KOİ değerini her ne kadar artırsa da yapılan dozlamamanın ppb seviyesinde olması nedeniyle başlangıç atıksu KOİ (mg/l) değerinde ciddi değişimler yaratmayacağı ön görülmüştür.

Kimyasal oksijen ihtiyacı tayininde kullanılan maddeler,

KOİ (mg/l) miktarı tayininde TS 2789 – 2010 kodlu standartta yer alan kimyasal madde ve karışımlar kullanılmıştır.

Kimyasal oksijen ihtiyacı çalışmalarda kullanılan yardımcı araç ve gereçler,

Kimyasal Oksijen İhtiyacı tayini çalışmalarında elektrokimyasal atıksu arıtma sisteminden alınan numuneler ön işlemden geçirilmiştir. Buna göre, NÜVE marka NF 800 R model santrifüj cihazı numunelerin ön işlemleri için kullanılmıştır. Daha sonrasında TS 2789 – 2010 standardına bağlı kalınarak hazırlanan numuneler Merck marka Spectroquant TR 420 model termoreaktör 2 saat 150 °C koşullarına ayarlanmış cihaza alınmış ve numuneler analiz için uygun hale getirilmiştir.

4.2.3. LC/MS analizi çalışmaları ön işlem, numune hazırlama ve analiz süreçleri

Hastane atıksu içeriğindeki etken madde olan sefazolinin zamana karşı elektrokimyasal arıtım ile oluşan konsantrasyon değişimi ideal KOİ gideriminin elde edildiği denemeler sonucu ayrılan atıksu numunelerinden sağlanmıştır. Sefazolinin zamana karşı azalımı sıvı kromatografisi – kütle spektrofotometri cihazı çalışmalarıyla ortaya konulmuştur. Buna göre, akım yoğunluğu, pH ve destek elektrolit parametreleri ile elde edilen en yüksek verime sahip hastane atıksu numuneleri ön işleme tabi tutulmuştur.

Bu süreçte dört aşamadan oluşmakta olup, ilki numunelerin deney sürecinde temini ve saklanmasıdır. Bu işlem sonrasında elde edilen en yüksek KOİ verimine sahip atıksu numuneleri ön işleme tabii tutulmuştur. Li ve ark. (2016) oluşturduğu standart çalışmaya benzer olarak bu tez çalışmasında da LC/MS cihazına numuneler verilmeden önce numuneler 10000 rpm’de 10 dakika santrifüjlenmiş ve süpernatant kısımları önce 0.45 µm daha sonrada 0.22 µm naylon membranlardan geçirilerek ön işlem tamamlanmıştır. Hazırlanan numuneler ölçüm zamanına kadar 0 ila +4 °C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir. Daha sonrasında numunelerin içerdiği sefazolin miktarı Anadolu Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi’nde bulunan Doping ve Narkotik Maddeler Analiz Laboratuvarı’nda bulunan Shimadzu 8040 (Osaka, Japonya) LC/MS cihazı ile belirlenmiştir.

Bu aşamada LC/MS ile ölçüm için gerekli kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için 0,01 M sefazolin etken madde içeriğine sahip stok çözeltilerden Eşitlik 4.1.

kullanılarak 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} ve 10^{-8} M CFZ içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu numuneler LC/MS cihazında analiz edilerek Şekil 4.2.'de yer alan kalibrasyon doğrusunun oluşturulması sağlanmıştır.

Elektrokimyasal arıtım sonucu CFZ miktarındaki azaltım 0 ila 45. dakikalarda alınan numuneler ile değerlendirilmiştir. Shim-pack FC-ODS (150 x 2mm ve 3µm) kolon kullanılarak yapılan ölçümlerde kolon sıcaklığı 30 °C'de sabitlenmiştir. Mobil faz olarak iki farklı karışım çözeltisi (A: Su/Asetonitril, (90:10), %0,1 formik asit ve B: Asetonitril/Su (90:10), %0,1 formik asit) ile gradient oluşturulmuş ve akış hızı 0,3 ml/dk olarak belirlenmiştir. Sefazolin etken maddenin belirlenmesinde dalga boyu değeri 254 nm olarak sabitlenmiştir. Hedef etken maddenin kütle spektrofotometri cihazında alıkonma süresi 3,29 dakika olduğu belirlenmiştir. Elde edilen kalibrasyon doğrusunun doğrusallığı, sapma ve niceleme sınırları uygun olması ile atıksu numuneleri içeriğindeki CFZ miktarı değerlendirilmiştir.

4.3. Giderim ve Verim Hesaplamalarında Kullanılan Eşitlikler

Sefazolin etken madde derişimi;

Hastane atıksu ortamına (her çalışma için yeni hazırlanan) stok CFZ çözeltisinden yapılan katkılandırma çalışmalarında Eşitlik 4.1 kullanılmıştır.

$$C_i \times V_i = C_s \times V_s \quad (4.1)$$

C_i : Stok çözelti molaritesi (0,01 M)

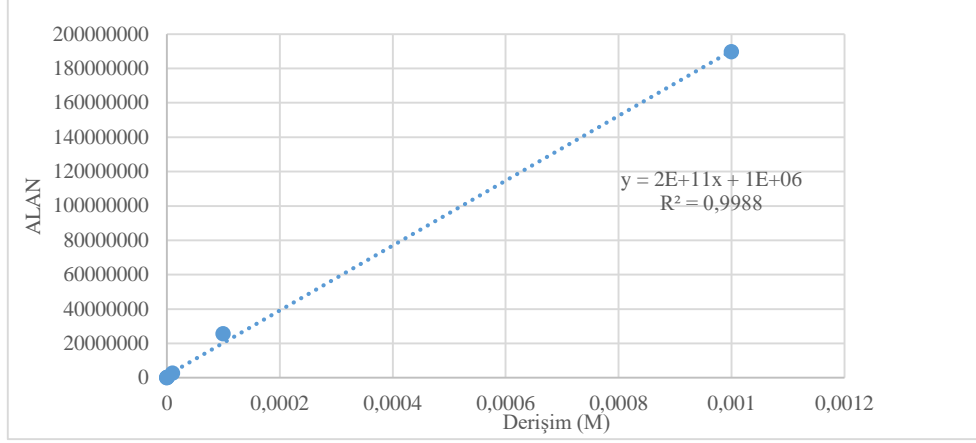
V_i : Stok çözeltiden alınması gereken hacim (2,5 ml)

C_s : Atıksuda istenilen CFZ molaritesi (Başlangıç atıksu CFZ içeriği: 0.1 mM)

V_s : Atıksuyun son hacmi (250 ml)

LC/MS analizi için sefazolin etken madde ile kalibrasyon eğrisinin oluşturulması;

Hazırlanan 0,01 M sefazolin etken madde içeriğine sahip stok çözeltiden Eşitlik 4.1 kullanılarak 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} ve 10^{-8} M CFZ içeren çözeltiler hazırlanmış ve LC/MS çalışmalarıyla bu derişimlere karşılık gelen etken maddenin alanı hesaplanarak Şekil 5.3.'de yer alan kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.



Şekil 4.2. CFZ için oluşturulan kalibrasyon eğrisi

Elde edilen bu kalibrasyon grafiği ile elektrokimyasal arıtımla zamana bağlı olarak içeriği değişen ve bilinmeyen numunelerin konsantrasyonları Şekil 4.2.'de yer alan denklemlerle belirlenmiştir.

KOİ veya CFZ konsantrasyonunun zamana bağlı olarak yüzde giderimi;

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

C_0 : Başlangıç kirletici derişimi (mg/l)

C : Elektrokimyasal süreç süresince zamana bağlı olarak alınan numunedeki kirletici derişimi (mg/l)

Eşitlik 4.2, çalışmalarda KOİ ve CFZ konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak azalışlarının yüzdece ifadesinde kullanılmıştır.

Enerji tüketimi ve maliyeti;

$$\text{Enerji Tüketimi} \left(\frac{kWh}{m^3} \right) = \frac{V \times I \times t}{v} \quad (4.3)$$

I : Akım (Amper)

V : Gerilim (Volt)

T : Zaman (saat)

v : Atıksu hacmi (litre), (0,25 l)

Eşitlik 4.3'de yer alan denklemlerle zaman karşı elektrokimyasal arıtım sisteminin oluşturduğu enerji tüketiminin zamana karşı değişimleri hesaplanmıştır.

Buna ek olarak, birim enerji tüketim maliyeti EPDK, 2016 Temmuz verilerinden 20,5229 kr/kWh olduğu belirlenmiştir. Buna göre zamana bağlı olarak değişen enerji tüketim maliyeti Eşitlik 4.3 ile elde edilen veriler kullanılarak kr/m³ cinsinden hesaplanmıştır.

5. BULGULAR

Bu tez çalışmasında Eskişehir’de faaliyet gösteren iki farklı devlet hastanesinin (A & B) atıksuyu numunelerinin elektrokimyasal arıtım yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Buna göre, hastanelerin atıksu karakterizasyonu, farklı akım yoğunluğu, farklı başlangıç pH değerleri ve farklı konsantrasyonlara sahip destek elektrolit koşulları ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmaların sonucunda elde edilen veriler (KOİ giderimi, enerji tüketimi ve maliyetleri) ve ideal arıtma koşullarında gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda elde edilen sefazolin etken maddenin giderim miktarları ile ilgili LC-MS sonuçları yer almaktadır.

5.1. Hastane Atıksu Karakterizasyon Bulguları

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Eskişehir’de faaliyetlerine devam eden iki devlet hastanesinin deşarj noktalarından alınan atıksu ile elektrokimyasal arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1.’de A Hastanesi ve B Hastanesi atıksuyunun kirlilik parametreleri yer almaktadır.

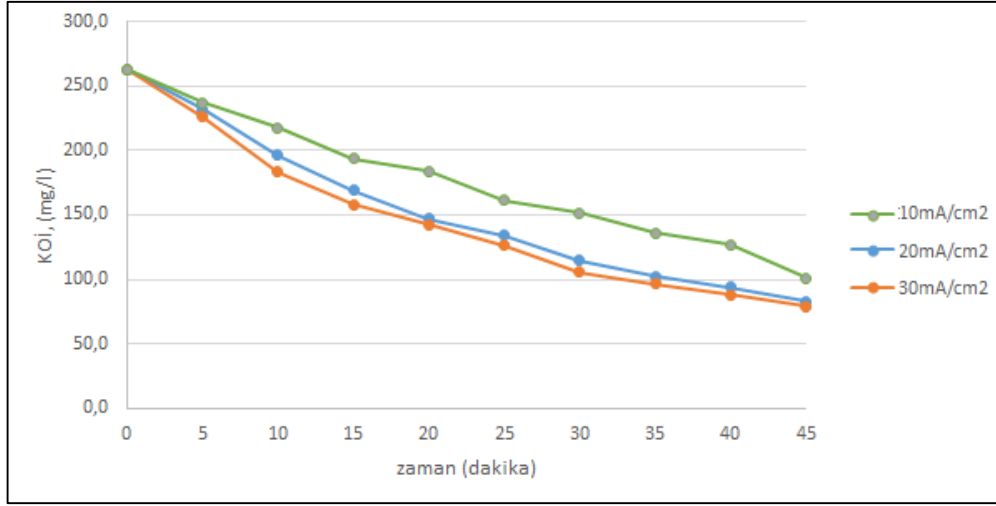
Çizelge 5.1. Hastane atıksu numunelerinin kirletici parametreleri

Parametre	A Hastanesi	B Hastanesi
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/l)	263,1 ± 30,2	370,1 ± 26,5
pH	8,31 ± 0,12	8,06 ± 0,29
Elektriksel İletkenlik (µS/cm)	1676 ± 30,2	1940,3 ± 95,1
Askıda Katı Madde (mg/l)	185 ± 4	174,9 ± 4,6

5.2. “A Hastanesi” Atıksuyu İle Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çalışmaların Bulguları

Bu bölümde “A Hastanesi” deşarj noktasından temin edilen atıksu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar ele alınmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar her iki hastane deşarjı için de aynı olup, ilk olarak farklı akım yoğunlukları olan 10, 20 ve 30 mA/cm² ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Buna göre, Şekil 5.1.’de farklı akım yoğunluklarının KOİ giderimi üzerine etkileri yer almaktadır. Buna ek olarak Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.’de farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji tüketimi ve maliyeti yer almaktadır.



Şekil 5.1. Farklı akım yoğunluklarının zamana karşı "A Hastanesi" atksu içeriğindeki KOİ giderimine etkisi

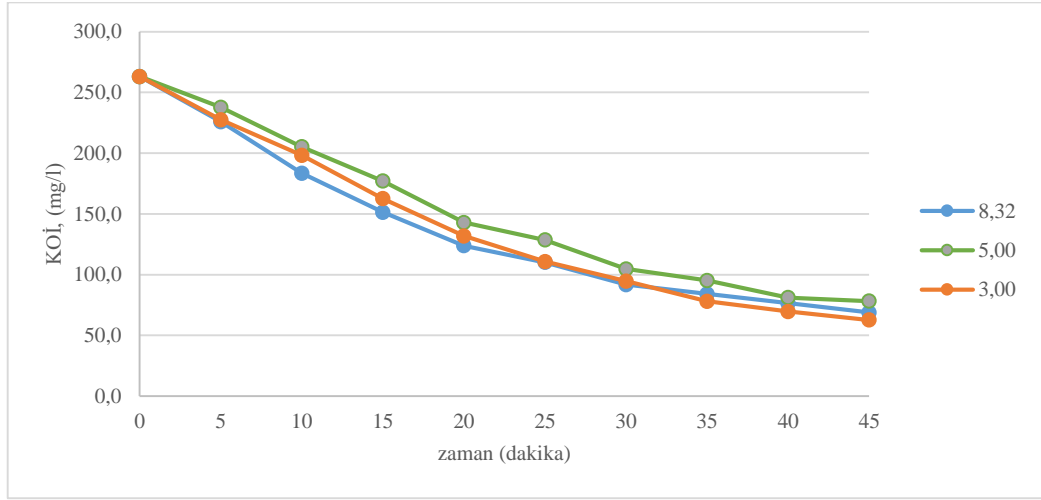


Şekil 5.2. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji tüketimi değişimleri

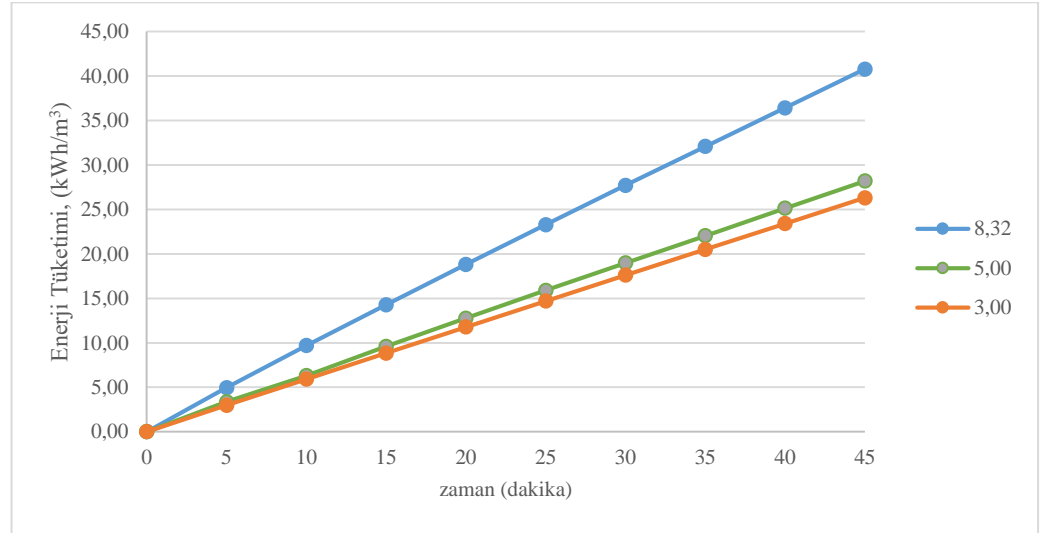


Şekil 5.3. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji maliyetleri

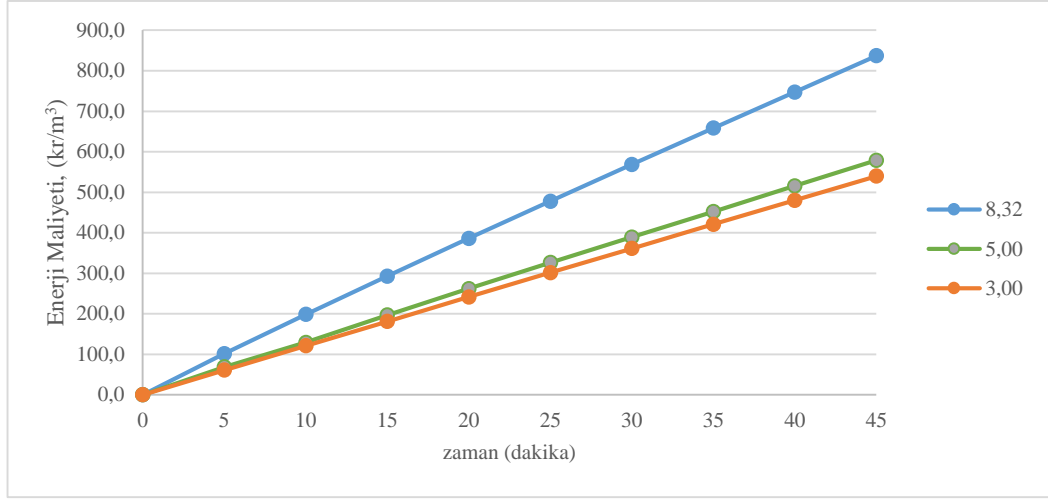
Farklı akım yoğunlukları arasından 20 mA/cm^2 seçilerek, farklı başlangıç pH değerleri ile (3, 5 ve atıksuyun doğal pH değeri 8,32) zamana karşı KOİ derişimindeki değışimler Şekil 5.4.'de yer almakta olup, başlangıç pH değışiminin oluşturduğu enerji tüketimi ve enerji maliyetleri sırasıyla Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da yer almaktadır.



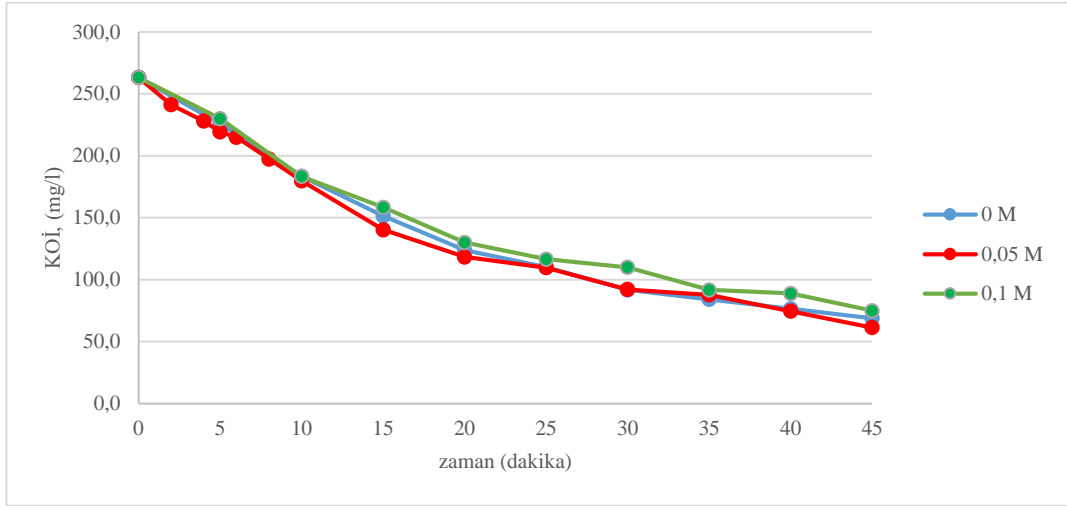
Şekil 5.4. Farklı başlangıç pH değerlerinin KOİ giderimine etkisi, (20 mA/cm^2)



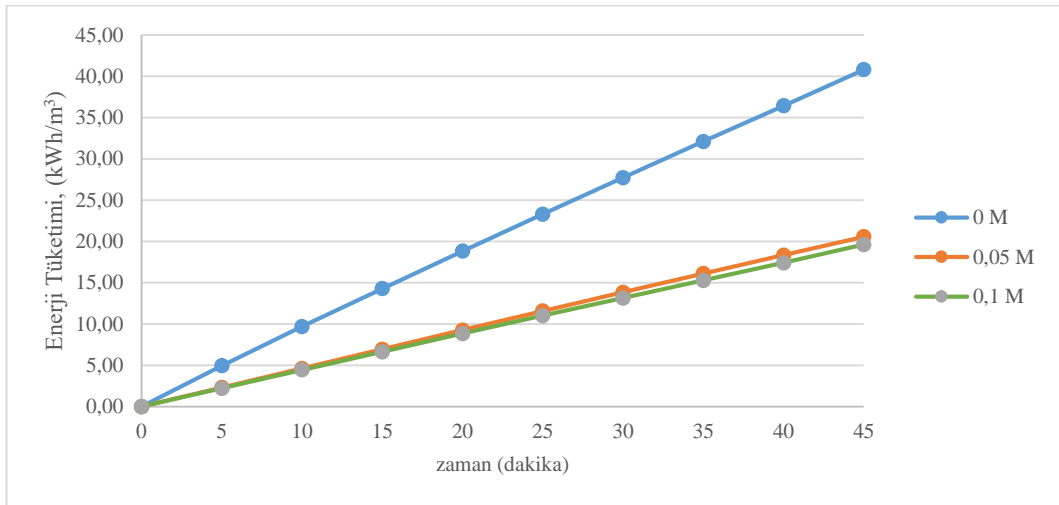
Şekil 5.5. Farklı pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi, (20 mA/cm^2)



Şekil 5.6. Farklı pH değerlerinin enerji maliyetine etkisi (kr/m^3), ($20 mA/cm^2$)



Şekil 5.7. Farklı destek elektrolit (Na_2SO_4) derişimlerinin KOI giderimine etkisi, ($20 mA/cm^2$, deşarj pH: 8,32).



Şekil 5.8. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji tüketimine etkisi, ($20 mA/cm^2$, deşarj pH: 8,32).

Atıksu deşarj pH değeri 8,32 ve akım yoğunluğu 20 mA/cm² koşullarında hastane atıksuyu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtım çalışmaları değişimleri Şekil 5.7.'de yer almaktadır. Şekil 5.8. ve Şekil 5.9.'da sırasıyla farklı derişimlerde (0, 0,05 ve 0,1 M) destek elektrolit ilavesinin (Na₂SO₄) enerji tüketimine ve enerji maliyetine etkisi yer almaktadır.

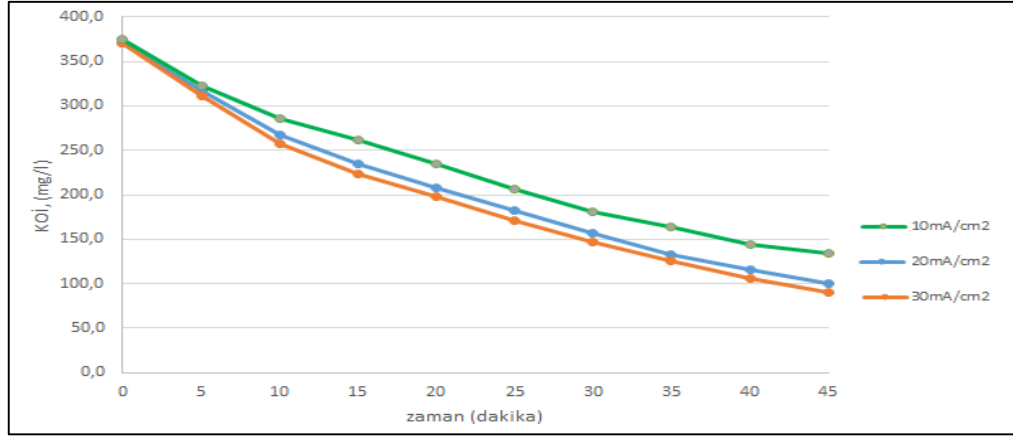


Şekil 5.9. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji maliyetine etkisi, (20 mA/cm², deşarj pH: 8,32).

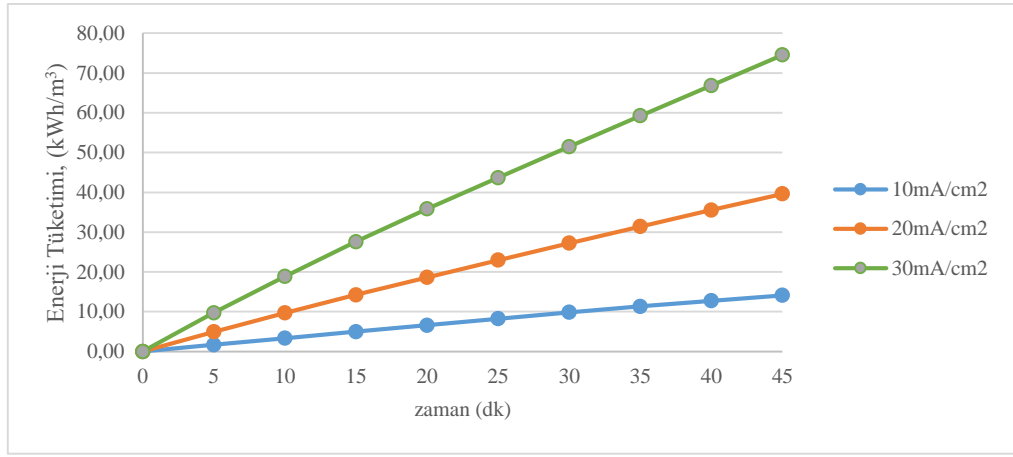
5.3. “B Hastanesi” Atıksuyu İle Gerçekleştirilen Elektrokimyasal Çalışmaların Bulguları

Bu bölümde ise B Hastanesi deşarj noktasından temin edilen atıksu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar ele alınmıştır. Gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar A Hastane ile benzer olup, ilk olarak farklı akım yoğunlukları olan 10, 20 ve 30 mA/cm² ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

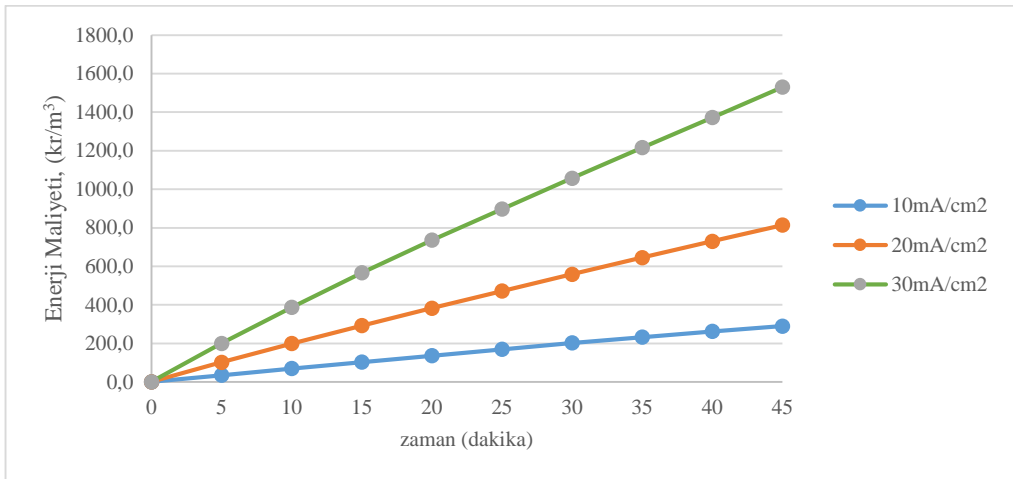
Buna göre, Şekil 5.10.'da farklı akım yoğunluklarının KOİ giderimine etkisi yer almaktadır. Ayrıca Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de sırasıyla farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji tüketimi ve maliyeti yer almaktadır.



Şekil 5.10. Farklı akım yoğunluklarının zamana karşı "B Hastanesi" atıksu içeriğindeki KOİ giderimine etkisi

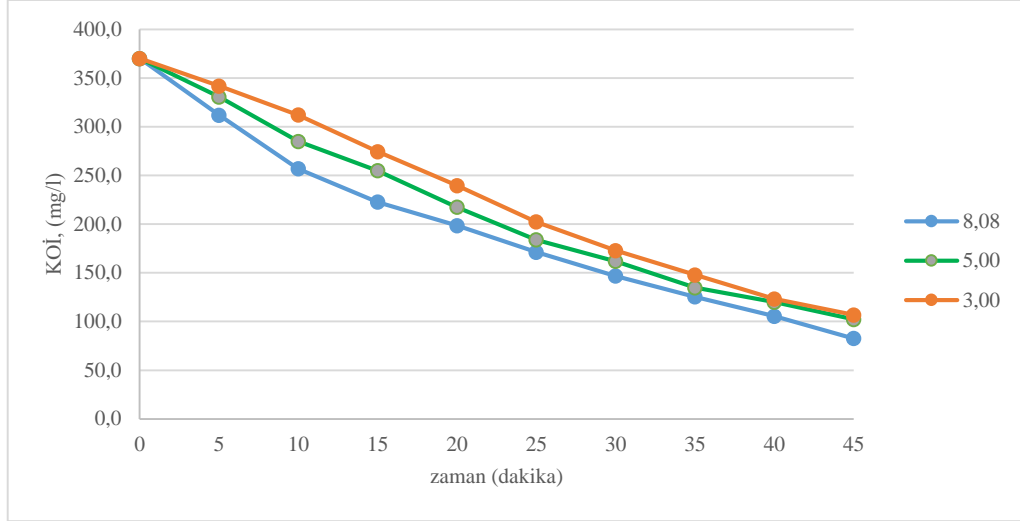


Şekil 5.11. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji tüketimi değişimleri

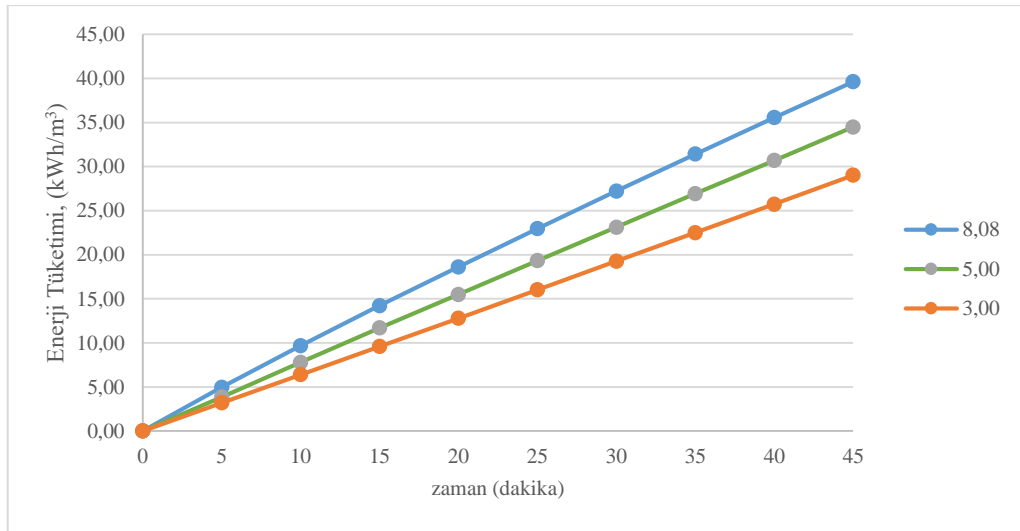


Şekil 5.12. Farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji maliyetleri.

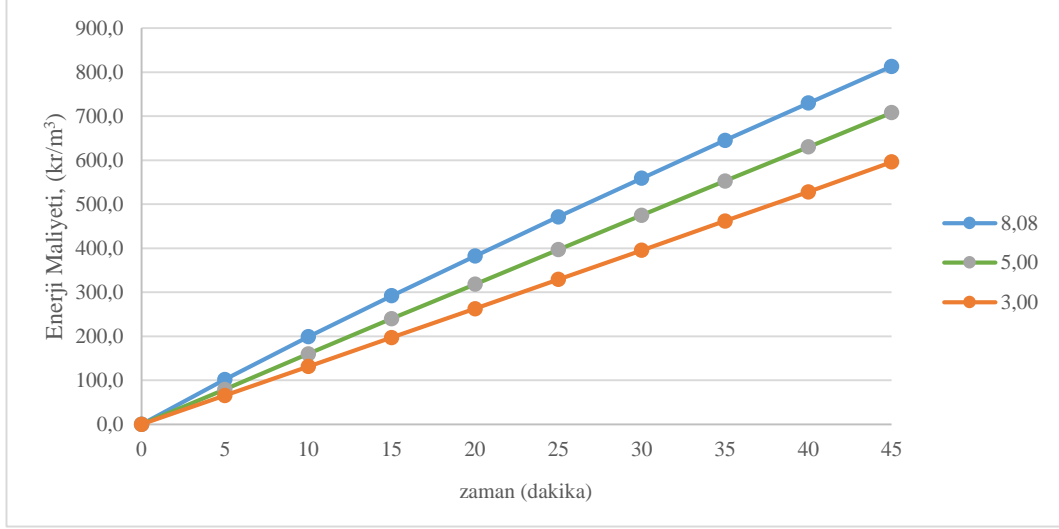
Farklı başlangıç pH değerleri ile (3, 5 ve atıksuyun doğal pH değeri 8,08) zamana karşı KOİ kirleticisi ile ilgili giderim verimliliği Şekil 5.13.'de yer almaktadır. Buna ek olarak, başlangıç pH değişiminin oluşturduğu enerji tüketimi ve enerji maliyetleri sırasıyla Şekil 5.14. ve Şekil 5.15.'de yer almaktadır.



Şekil 5.13. Farklı başlangıç pH değerlerinin KOİ giderimine etkisi, (20 mA/cm²)

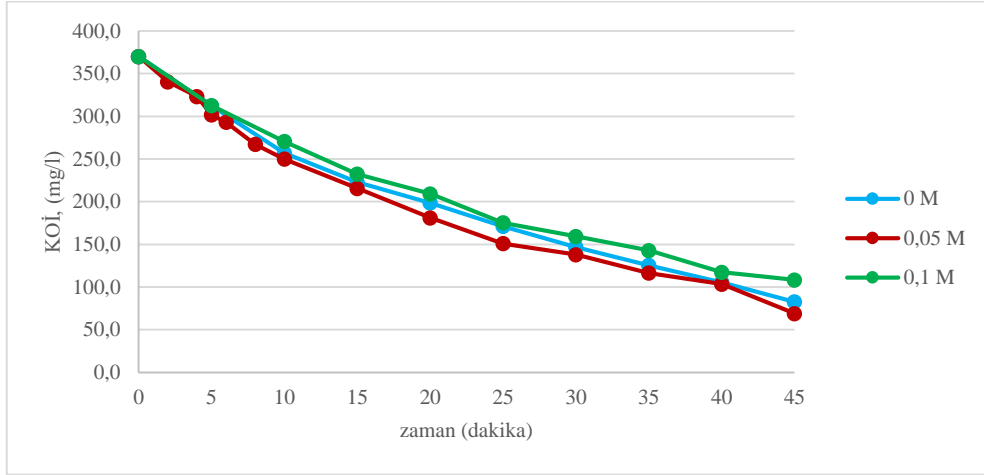


Şekil 5.14. Farklı başlangıç pH değerlerinin enerji tüketimine etkisi, (kWh/m³), (20 mA/cm²)

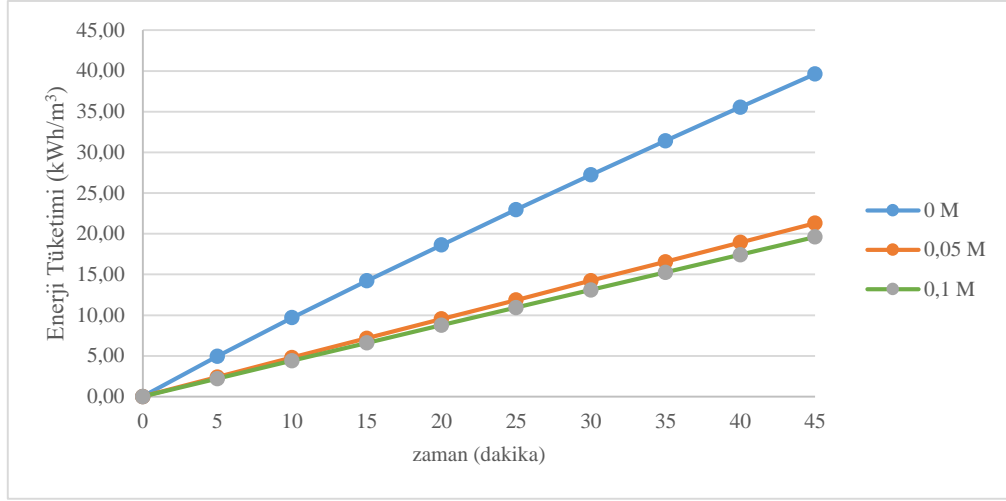


Şekil 5.15. Farklı başlangıç pH değerlerinin enerji maliyetine etkisi, (kr/m³)

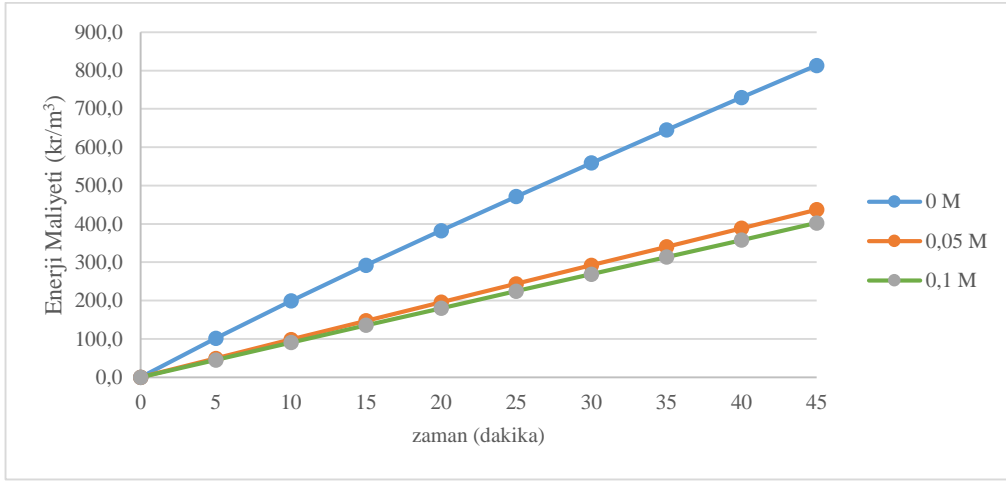
B Hastanesi atıksuyu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarda Şekil 5.16.'da farklı derişimlerde destek elektrolit ilavesinin KOİ giderimine olan etkisi yer almaktadır. Ayrıca, Şekil 5.17. ve Şekil 5.18. sırasıyla farklı derişimlerde destek elektrolit ilavesinin enerji tüketimine ve enerji maliyetine olan değişimleri gösteren veriler yer almaktadır.



Şekil 5.16. Farklı destek elektrolit derişimlerinin KOİ giderimine etkisi, (20 mA/cm²; deşarj pH: 8,08).



Şekil 5.17. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji tüketimine etkisi, (20 mA/cm^2 , deşarj pH: 8,08).



Şekil 5.18. Farklı destek elektrolit derişimlerinin enerji maliyetine etkisi, (20 mA/cm^2 , deşarj pH: 8,08).

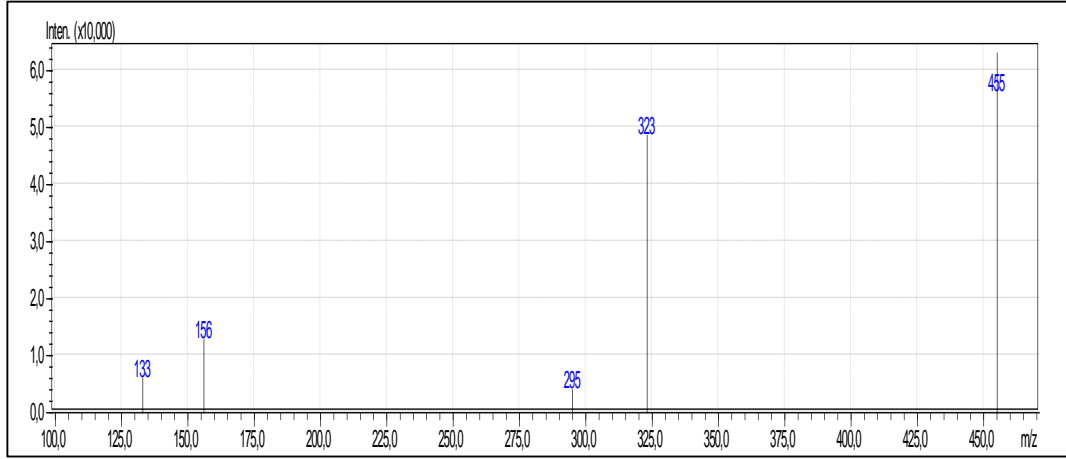
Çalışmanın elektrokimyasal arıtım ile ilgili kısmı bu aşamada tamamlanmıştır. Elde edilen ideal koşullara ait olan elektrokimyasal çalışmalarda atıksu içeriğindeki sefazolin etken maddenin zamana bağlı akıbetinin değerlendirilmesi için LC/MS analizlerine başvurulmuştur.

5.4. LC/MS Analiz Bulguları

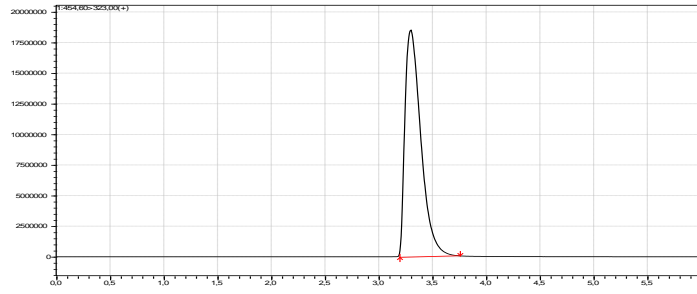
Elektrokimyasal arıtım ile her iki hastane için gerçekleştirilen denemelerin 0, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 45. dakikalardaki alınan numunelerin sefazolin içerikleri LC/MS analizleri ile değerlendirilmiştir.

LC/MS çalışması için gerekli parametrelerin optimizasyonu yapıldıktan sonra 455 m/z değerine sahip sefazolin sodyum etken maddesi ile parçalanma ürünleri olan m/z değerleri Şekil 5.19' daki ürün iyon kütle spektrumunda yer almaktadır.

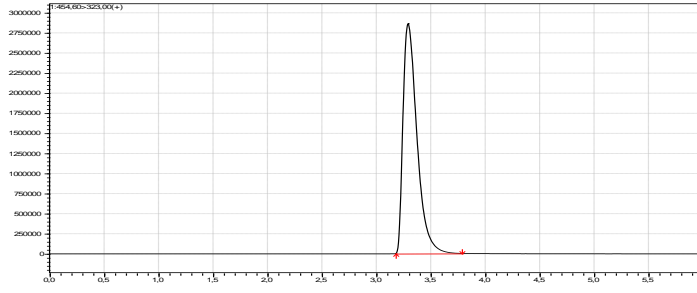
Buna ek olarak Eşitlik 4.1 kullanılarak elde edilen farklı derişimlerde sefazolin etken madde içeren çözeltilerin kalibrasyon eğrisi için gerekli referans veriler LC/MS çalışmaları sonucu Şekil 5.20.'de yer almaktadır.



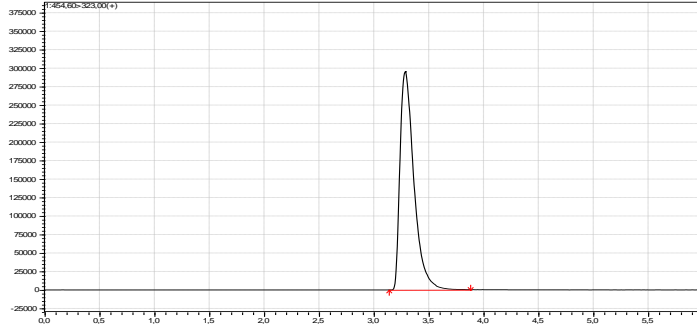
Şekil 5.19. Sefazolin etken madde için m/z ürün iyon kütle spektrumu.



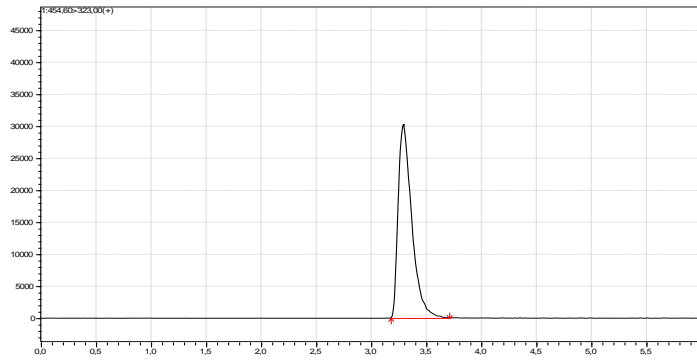
10^{-4} M CFZ



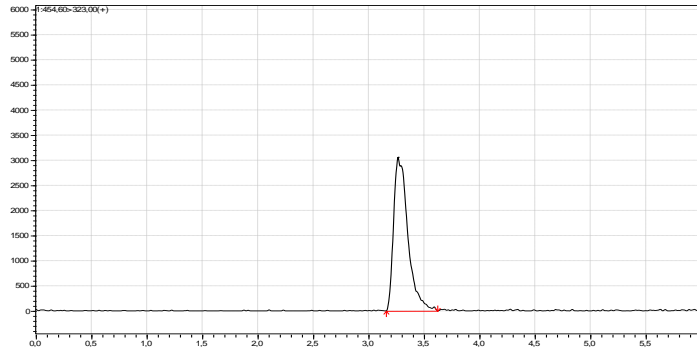
10^{-5} M CFZ



10^{-6} M CFZ

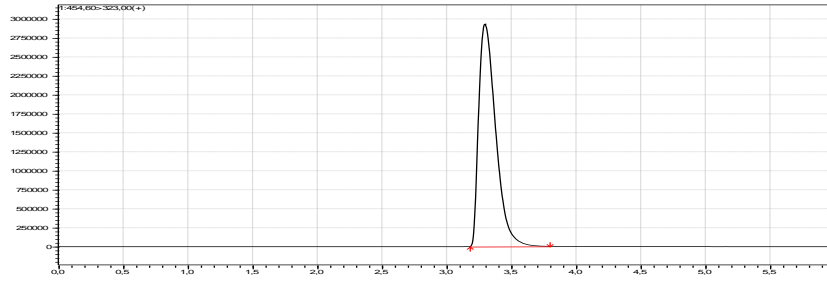


10^{-7} M CFZ

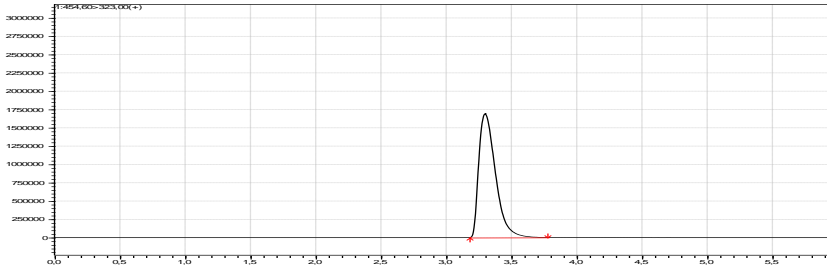


10^{-8} M CFZ

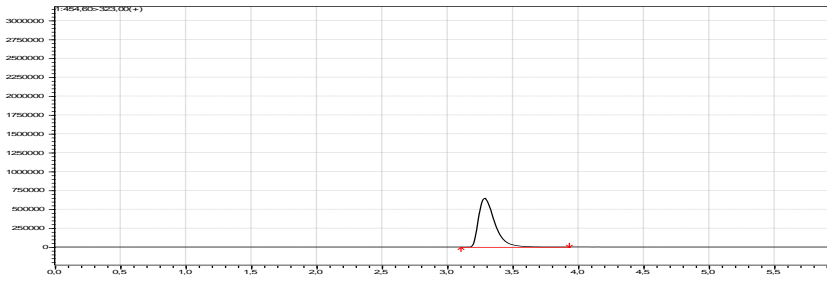
Şekil 5.20. 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} ve 10^{-8} M derişimlerde CFZ içeren çözeltilere karşık gelen kromatogramlar.



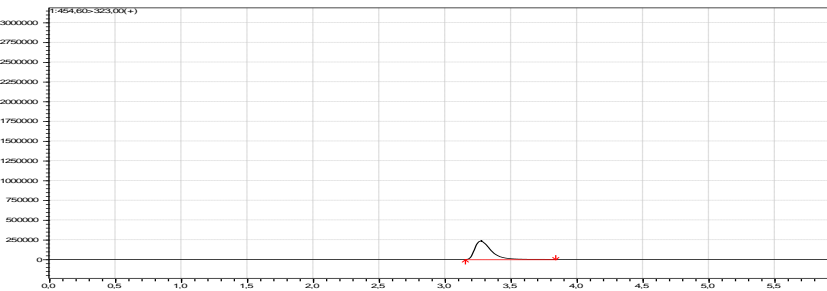
0. dakika



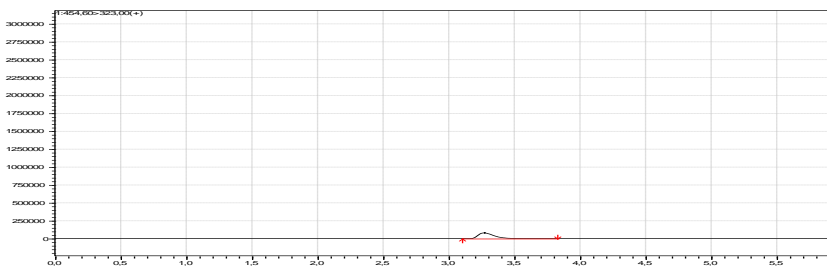
2. dakika



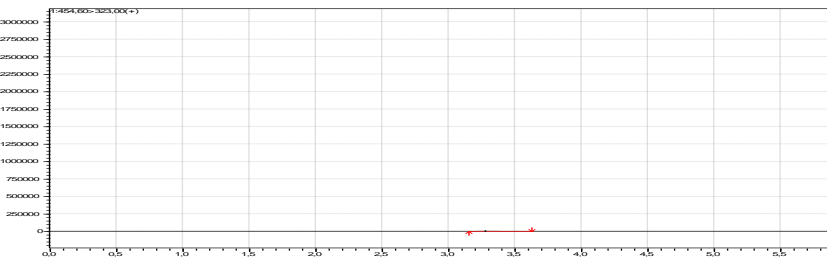
4. dakika



5. dakika

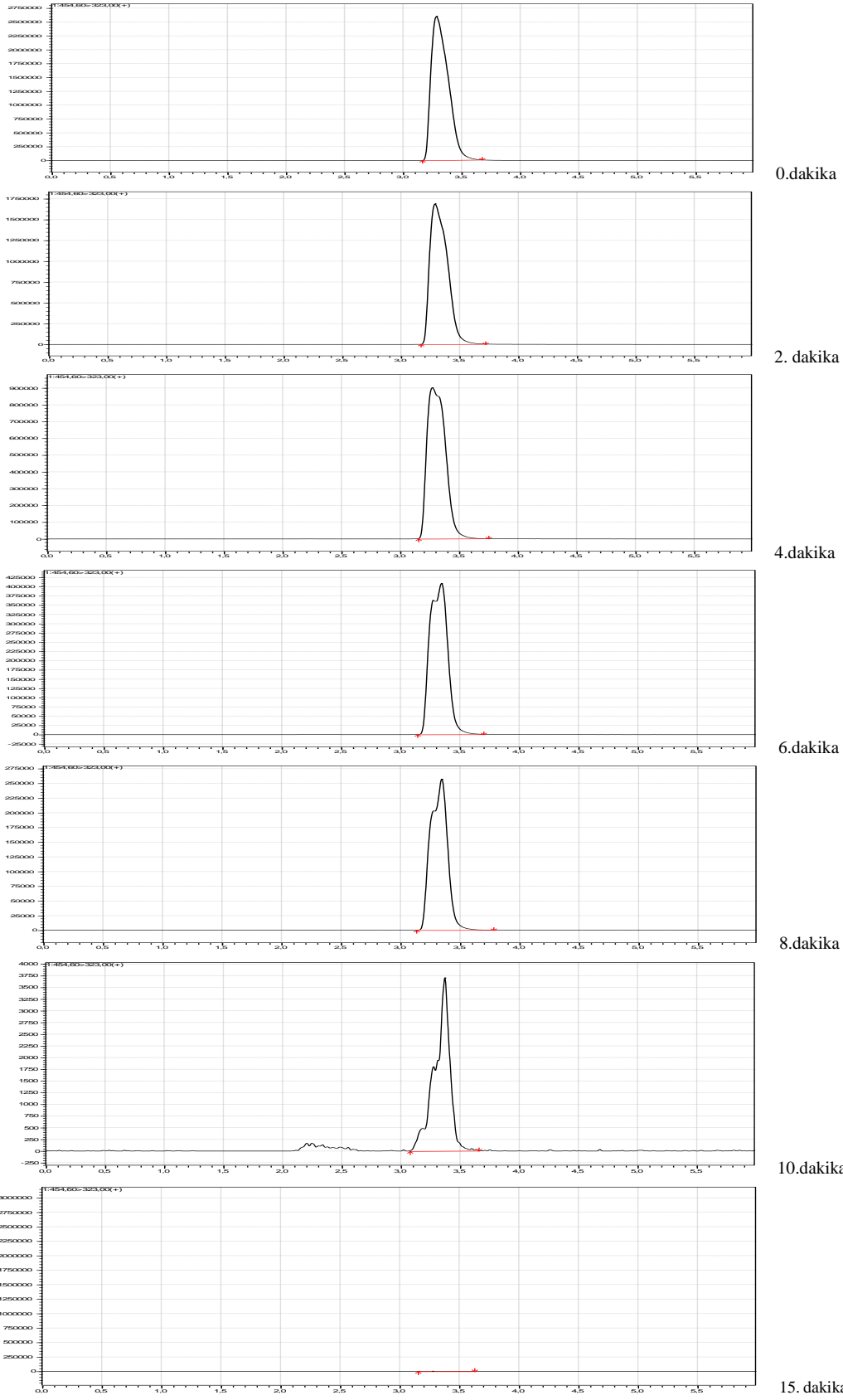


6. dakika



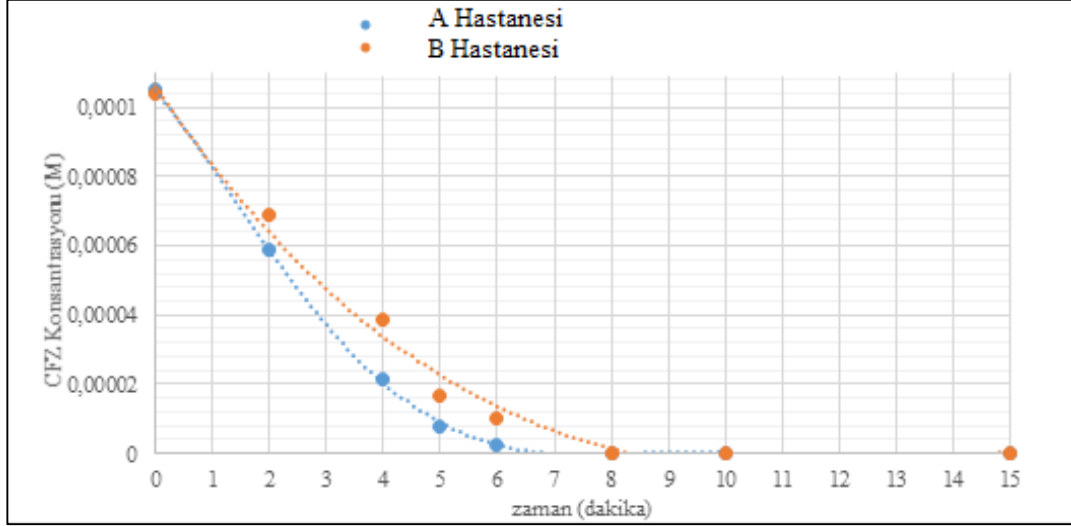
8. dakika

Şekil 5.21. A Hastanesi atıksuyunda bulunan CFZ etken maddenin zamana karşı değişim kromatogramları.



Şekil 5.22. B Hastanesi atıksuyunda bulunan CFZ etken maddenin zamana karşı değişim kromatogramları.

Hastane atıksu içeriğindeki sefazolin etken maddenin zaman karşı derişimde olan değişimlerin kromatogram üzerindeki gösterimi A Hastanesi için Şekil 5.21. ve B Hastanesi için Şekil 5.22.'de yer almaktadır.



Şekil 5.23. Hastane atıksu içeriğindeki sefazolin (CFZ) etken maddenin gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalarla zaman karşı değişimi. (Deney Koşulları: Akım yoğunluğu: 20 mA/cm^2 , deşarj pH değeri ve $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ katkılı)

Elde edilen kromatogramlardan yola çıkılarak her iki hastane içeriğindeki elektrokimyasal arıtım sonucu zamana karşı oluşan sefazolin giderimi Şekil 5.23'de yer almaktadır.

6. BULGULARIN DEĞERLENDİRMESİ VE YORUMLANMASI

6.1. A Hastanesi ile İlgili Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi

“A Hastanesi” için elde edilen veriler değerlendirildiğinde; Şekil 5.1.’de farklı akım yoğunluklarının KOİ giderimi üzerine etkileri yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunun en etkili koşul olduğu belirlenmiştir. Farklı akım yoğunlukları arasından 20 mA/cm^2 ’nin en etkin giderimi sahip olduğu Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.’de yer alan enerji tüketimi ve enerji maliyetleri göz önünde bulundurularak ortaya konmuştur. Farklı başlangıç pH değerleri ile (3, 5 ve atıksuyun doğal pH değeri 8,32) zamana karşı KOİ kirleticisi ile ilgili değişimler Şekil 5.4.’de yer almakta olup, başlangıç pH değişiminin oluşturduğu enerji tüketimi ve enerji maliyetleri sırasıyla Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.’da yer almaktadır. Farklı başlangıç pH değerlendirmesinde her ne kadar KOİ giderimi miktarlarındaki değişim birbirlerine yakın gözükse ve her ne kadar doğal başlangıç pH değerinde enerji tüketimi daha fazla olsa da; bu anlamda oluşan enerji tüketimindeki olumsuzluk destek elektrolit malzeme ilavesi ile minimize edilmiştir. Buna ek olarak başlangıç pH değerinin değiştirilmesinin enerji tüketimine etkisi bir tarafa pH değerinde oluşturulan ani değişimler hem elektrokimyasal arıtımın kontrolünü zorlaştırmakta hem de deşarj için gerekli pH aralığı olan 6,5 ila 10 değerlerinin dışında kalmasına neden olmaktadır.

Ayrıca her ne kadar çalışmanın amacı CFZ ilaç etken maddenin arıtımının gösterilmesi olsa da bu anlamda yapılan başlangıç pH değişimi elektrokimyasal arıtımının üstünlüğünün gösterilmesini zorlaştırmaktadır. Çünkü pH değişimi ile CFZ veya benzeri farmasötik maddelerin bozunması kaçınılmaz olmakla birlikte, bu yolla farmasötik etken maddelerin bozunması sonucu bileşikler çevre ve sucul ortam için daha toksik yan ürünlere dönüşebilme ihtimali göz ardı edilmemiştir.

Bu nedenle farklı konsantrasyonlara (0, 0,05 ve 0,1 M) sahip destek elektrolit ilavesi çalışmaları, A hastane atıksularının deşarj pH değerinde değiştirilmeden gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.7.’de farklı derişimlerde destek elektrolit ilavesinin KOİ giderimine olan etkisi yer almaktadır. Buna göre, deşarj pH değerine (pH: 8,32) sahip atıksuyu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtım çalışmalarında zamana bağlı olarak KOİ kirletici içeriği değerlendirilen bütün koşullarda azaldığı ortaya konmuştur. Ancak, Şekil 5.8.’de yer alan farklı derişimlerde destek elektrolit

ilavesinin enerji tüketimine olan etkisi verileri ve Şekil 5.9.'da yer alan farklı derişimlerde destek elektrolit ilavesinin enerji maliyetine olan etkisi verileri, Şekil 5.7. ile bir arada değerlendirildiğinde, ideal arıtma şartlarının deşarj pH değerinde 20 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,05 M destek elektrolit ilavesi ile sağlandığı belirlenmiştir. Buna ek olarak, deşarj pH değerine (pH: 8,32) sahip A Hastanesi atıksuyu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtım çalışmalarında zamana bağlı olarak KOİ kirletici içeriği değerlendirilen bütün koşullarda azaldığı ortaya konmuştur.

6.2. B Hastanesi ile İlgili Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi

B Hastanesi deşarj noktasından alınan atıksu numuneleri ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalara bakıldığında A Hastane ile yapılan çalışmalara benzer olduğu söylenebilir. Yine bu atıksu için de ilk olarak farklı akım yoğunlukları olan 10, 20 ve 30 mA/cm² ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Buna göre, Şekil 5.10.'da farklı akım yoğunluklarının KOİ giderimine etkisi yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre 20 mA/cm² akım yoğunluğunun en etkili koşul olduğu görülmektedir. Buna ek olarak Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de sırasıyla farklı akım yoğunluklarının oluşturduğu enerji tüketimi ve maliyeti yer almaktadır.

Elde edilen sonuçlara göre 20 mA/cm² akım yoğunluğunun en etkili koşul olduğu görülmektedir. Etkin akım yoğunluğunun belirlenmesinden sonra, farklı başlangıç pH değerleri ile (3, 5 ve atıksuyun doğal pH değeri 8,08) zamana karşı KOİ kirleticisi ile ilgili giderim verimliliği Şekil 5.13.'de değerlendirilmiştir. Buna ek olarak, başlangıç pH değişiminin oluşturduğu enerji tüketimi ve enerji maliyetleri sırasıyla Şekil 5.14. ve Şekil 5.15.'de yer almaktadır. Daha sonrasında A Hastanesi ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalara benzer olarak B Hastanesi atıksuyu için de farklı konsantrasyonlara (0, 0,05 ve 0,1 M) sahip destek elektrolit (sodyum sülfat) ilavesi çalışmaları, hastane atıksularının deşarj pH değerinde değiştirilme yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Buna göre, deşarj pH değerine (pH: 8,08) sahip atıksuyu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtım çalışmalarında zamana bağlı olarak KOİ kirletici içeriği değerlendirilen bütün koşullarda azaldığı ortaya konmuştur.

Ancak, Şekil 5.17.'de yer alan farklı derişimlerde destek elektrolit ilavesinin enerji tüketimine olan etkisi verileri ve Şekil 5.18.'de yer alan farklı derişimlerde

destek elektrolit ilavesinin enerji maliyetine olan etkisi verileri, Şekil 5.16. ile bir arada değerlendirildiğinde, ideal arıtma şartlarının deşarj pH değerinde 20 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,05 M destek elektrolit ilavesi ile sağlandığı belirlenmiştir.

6.3. Gerçekleştirilen LC/MS Çalışmaları İle İlgili Elde Edilen Bulguların Değerlendirilmesi

Elektrokimyasal çalışmanın gerçekleştirildiği her iki hastane atıksuyu içinde tüm denemelerde deşarj için istenilen KOİ değerinin altına inilebildiği belirlenmiştir. Buna ek olarak hem deşarj pH değerinin belirli aralıkta kalma gerekliliği hem de ortaya çıkan maliyet göz önünde bulundurulmuştur. Elde edilen sonuçlarla, her iki hastane atıksuyunun elektrokimyasal arıtımı için deney parametrelerinin aynı olduğu ve ideal arıtma şartlarının deşarj pH değerinde 20 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,05 M destek elektrolit ilavesi ile sağlandığı belirlenmiştir.

Elde edilen kromatogramlardan yola çıkılarak her iki hastane içeriğindeki elektrokimyasal arıtım sonucu zamana karşı oluşan sefazolin giderimi kromatogramlar üzerinde zamana bağlı değişiminin gösterimi A ve B hastaneleri için sırasıyla Şekil 5.21 ve Şekil 5.22.'de yer almaktadır. Zamana karşı sefazolin konsantrasyonu değişimi ise Şekil 5.23'de yer almaktadır. Buna göre her iki hastane atıksu ile gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtımın onuncu dakikasından sonra sefazoline rastlanmamış ve hedef alınan etken madde başarıyla ortamdan uzaklaştırılmıştır. Yapılan LC/MS deneylerinde pik alanlarının zaman karşı azalması atıksu içeriğindeki sefazolin sodyum konsantrasyonunun düştüğünü ve dolayısıyla gerçekleştirilen parametrik elektrokimyasal çalışmanın başarıya ulaştığını ortaya koymaktadır.

Bu nedenle çalışmalarda değerlendirilen hastane atıksuları kanunlar önünde atıksularını deşarj edebilir. Ancak antibiyotik veya diğer ilaç etken maddelerin ya kanalizasyon sistemine girmeden bertarafı veya uygun şekilde toplanması önemlidir. Bununla beraber kullanılarak atıksu sistemine katılan etken maddeler için ön bir arıtım veya atıksu tesislerinde ileri bir arıtım yöntemi tercih edilmelidir. Bu şekilde ekolojik dengeye verilmesi mümkün olan olası etkenlerden kaçınılması sağlanabilir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında ileri oksidasyon sürecinin verimliliğini etkileyen faktörler, incelenen farmasötik bileşiğin başlangıç konsantrasyonu ve fizikokimyasal özellikleri, bozunma derecesi, sistemde oluşturulan oksidasyon dozu, atıksu kalite parametreleri ve işletme şartları olduğu belirlenmiştir.

Elektrokimyasal çalışmalarda elde edilen sonuçlar ve gerçekleştirilen hesaplamalara göre, elektrokimyasal arıtım ile hastane atıksularının ideal arıtma şartları; deşarj pH değerinde 20 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,05 M destek elektrolit ilavesi ile sağlandığı belirlenmiştir. Shimadzu LC-MS 8040 cihazı ve Shim-pack FC-ODS (150 x 2mm ve 3µm) kolon kullanılarak yapılan deneylerde pik alanlarının zaman karşı azalması atıksu içeriğindeki sefazolin sodyum konsantrasyonunun düştüğünü ve dolayısıyla gerçekleştirilen parametrik elektrokimyasal çalışmanın başarıya ulaştığını ortaya koymaktadır. Çalışmaya özel olarak hedeflenen CFZ etken maddenin giderimi ile ilgili bu koşullarda onuncu dakikadan itibaren tamamiyle bertaraf edildiği ve sistemden uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göz önüne alındığında bu anlamda benzer bir çalışmanın pilot ölçekli sistemlerde denemenebileceği ön görülmektedir.

Bu tez çalışmasının da ana fikirlerinden birini oluşturan ve literatürle de desteklenen diğer bir konu da hastane atıksularının yerinde ön bir arıtımla arıtılması ve ilgili belediyelerin atıksu kanalizasyon sistemlerine verilmesidir. İçeriğinde birçok mikro kirletici bulunan hastane atıksularının kaynağında ileri arıtım yöntemleri ile arıtımı, kaynakta bu maddelerin ayrıştırılması veya ilaç kullanımlarının azaltılması izlenilmesi gereken yöntemlerdendir.

Ancak dünyada ve ülkemizde hastane atıksularının evsel atıksularla birlikte geleneksel yöntemlerle arıtılması yaygındır. Buna ek olarak, ülkemizde ve dünyada hastane atıksularındaki kirleticilerin konsantrasyonların sınır değerleri ile ilgili herhangi bir yasal mevzuat veya bu tez çalışmasına benzer bir çalışma bulunmamaktadır. 2015 yılı itibarıyla ülkemizde çeşitli üniversite ve bilimsel araştırma kurumları bu anlamda toplantı, çalıştay ve proje çalışmaları düzenlenmektedir. Bu ve benzeri çalışmaları ilgili devlet organlarının dikkate alarak, çevre mevzuatı anlamında değişikliklere gidilmesi ile hem literatüre katkı sağlanıp, hem de sürdürülebilir bir ekosistem sağlanabileceği söylenebilir.

KAYNAKÇA

- Abdel-Aal, E.A., Farghaly, F.E., Abdel-Wahed, R.T., El-Shahat, M.F. (2015). Treatment of Industrial Wastewater Using Advanced Oxidation Processes. *International Journal of Scientific Research in Agricultural Sciences*, 2, 68-78.
- Abhijit, A., Lokesh, K.S., Bejankiwar, R.S., Gowda, T.P.H. (2005). Electrochemical oxidation of pharmaceutical effluent using cast iron electrode. *J. Environ. Sci. Eng.*, 47, 1, 21–24.
- Altın, A., Değirmenci, M. ve Altın, S. (1999). Sivas Kentinde Bulunan Hastane Atıksularının Miktar ve Özelliklerinin Belirlenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 1, 2, 33-47, İzmir, Türkiye.
- Annabi, C., Fourcade, F., Soutrel, I., Geneste, F., Floner, D., Bellakhal, N., Amrane, A. (2016). Degradation of enoxacin antibiotic by the electro-Fenton process: Optimization, biodegradability improvement and degradation mechanism. *Journal of Environmental Management*, 165, 96-105.
- Amin, A. S. and Shama, S.A. (2000). Vanadophosphoric acid as a modified reagent for the spectrophotometric determination of certain cephalosporins and their dosage forms. *Monatsefte fur Chemie*, 131, 313–319.
- Anonim, (2000). Antibiyotik Kullanımı. *İnfeksiyon Kontrol Komitesi Yayını: 3*, T.C. Genelkurmay Başkanlığı, Gülhane Askeri Tıp Akademisi Komutanlığı, Ankara GATA Basımevi.
- Anonim, (2005). Atıksuların Kanalizasyon Şebekesine Deşarj Yönetmeliği, ESKİ Genel Müdürlüğü, 1-37.
- Anonim, (2014). Satış Hacmi ve Satış Değeri Açısından İlk 20 İlacın Pazardaki Durumu, Türkiye İlaç Pazarı Gözlem Raporu -1, *Ekonomik Değerlendirmeler Daire Başkanlığı, Piyasa Araştırma Birimi*, T.C. Sağlık Bakanlığı, Türkiye İlaç Ve Tıbbi Cihaz Kurumu, Ankara, Türkiye, 1-32.
- Antonin, V.S., Santos, M.C., Garcia- Segura, S., Brillas, E. (2015). Electrochemical incineration of the antibiotic ciprofloxacin in sulfate medium and synthetic urine matrix. *Water Research*, 83, 31-41.
- Arslan, A., Veli, S. and Bingöl, D. (2014). Use of response surface methodology for pretreatment of hospital wastewater by O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂ processes. *Separation and Purification Technology*, 132, 561–567.
- Atasoy, A.R. (2009). Determination of Genotoxic Pollution of Some Hospital Wastewater with Genotoxicity Test Method, Institute of Sciences and Engineering, Biology MSc thesis, Fatih University, İstanbul, Turkey.
- Baquero, F., Martinez, J.L. and Canton, R. (2008). Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Curr Opin Biotechnol.* 3, 260-265.

- Beneragama, N., Yusuke, M., Yamashiro, T, Iwasaki, M., Adekunle, L.S., Umetsu, K. (2011). The Survival of Cefazolin Resistant Bacteria in Thermophilic Co-digestion of Dairy Manure and Waste Milk. *Journal of Agricultural Science and Technology A*, 1, 1181-1186.
- Beneragama, N., Moriya, Y., Yamashiro, T., Iwasaki, M., Lateef, S.A., Ying, C., Umetsu, K. (2013). The survival of cefazolin-resistant bacteria in mesophilic co-digestion of dairy manure and waste milk. *Waste Management & Research*, 0, 0, 1–6.
- Bergmann, M.E.H., Koparal, A.S. and Iourtchouk, T. (2014). Electrochemical Advanced Oxidation Processes, Formation of Halogenate and Perhalogenate Species: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 4, 348-390.
- Botitsi, E., Frosyni, C. and Tsipi, D. (2007). Determination of Sulfonamide Antibiotics in Wastewater by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Thermo Scientific Application Note: 397*.
- Brillas, E. and Sires, I. (2012). Electrochemical Remediation Technologies for Waters Contaminated by Pharmaceutical Residues Environmental Chemistry for a Sustainable World, Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution, Ed. Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J. Robert, D. Chapter 8, 297-346.
- Butler, E., Hung, Y.T., Yeh, R.Y., Ahmad, M.S. (2011). Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water*, 3, 495-525.
- Canizares, P., Martinez, F., Carmona, M., Lobato, J., Rodrigo, M.A. (2005). Continuous Electrocoagulation of Synthetic Colloid-Polluted Wastes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8171-8177.
- Carraro, E., Bonetta, Si., Bertino, C., Lorenzi, E., Bonetta, S.A. Gilli, G. (2016). Hospital effluents management: Chemical, physical, microbiological risks and legislation in different countries. *Journal of Environmental Management*, 168, 185-199.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, 11–41.
- Chen, G. and Hung, Y.T. (2007). Chapter 2 - Electrochemical Wastewater Treatment Processes. L.K. Wang, L.K., Y.T. Hung, N.K. Shamas (Ed.), *Advanced Physicochemical Treatment Technologies - Handbook of Environmental Engineering Vol.5.*, (s. 57-106). New Jersey, USA. Humana Press.
- Comninellis, C. and Chen G. (2010). Electrochemistry for the Environment. *Springer Science & Business Media*, New York, NY, USA.
- Daghrir, R., Drogui, P., Tshibangu, J., Delegan, N., Khakani, M.A.E. (2014). Electrochemical treatment of domestic wastewater using boron-doped diamond and nanostructured amorphous carbon electrodes. *Environ Sci Pollut Res.* 21, 6578–6589.

- Dbira, S., Bensalah, N., Bedoui, A., Canizares, P., Rodrigo, M.A. (2015a). Treatment of synthetic urine by electrochemical oxidation using conductive-diamond anodes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 6176-6184.
- Dbira, S. Bensalah, N., Canizares, P., Rodrigo, M.A. Bedoui, A. (2015b). The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 744, 62–68.
- Drugs, (2016). Cefazolin Injection FDA prescribing information, side effects and uses. 1-14. <http://www.drugs.com/pro/cefazolininjection.html> (Son erişim tarihi: 21.03.2016).
- El-Desoky, H.S. Ghoneim, E.M. and Ghoneim, M.M. (2005). Voltammetric behavior and assay of the antibiotic drug cefazolin sodium in bulk form and pharmaceutical formulation at a mercury electrode, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 39, 1051–1056.
- El-Ghenymy, A. Rodriguez, R.M. Brillas, E. Oturan, N. Oturan, M.A.(2014). Electro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide with Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. Kinetics, reaction intermediates, and toxicity assessment, *Environ Sci Pollut Res.*, 21, 8368–8378
- El-Shaboury, S.R., Saleh, G.A., Mohamed, F.A., Rageh, A.H. (2007). Analysis of cephalosporin antibiotics- Review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 45, 1–19.
- Emmanuel, E., Keck, G., Blanchard, J.M., Vermande, P., Perrodin, Y. (2004). Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater. *Environ. Int.* 30, 891–900.
- Farhadi, K., Ghadamgahi, S., Maleki, R., Asgari, F.S. (2002). Spectrophotometric Determination of Selected Antibiotics Using Prussian Blue Reaction. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 49, 993-997.
- Fatta-Kassinos, D., MERIC, S. and Nikalaou, A. (2011). Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 251–275.
- Feng, C., Li, M., Guo, X., Zhao, C., Zhang, Z., Sugiura, N. (2011). Electrochemical Technology Applied in Treatment of Wastewater and Ground Water. X. Guo, M. Li, & C. Feng (Ed.), *Environmental Remediation Technologies, Regulations and Safety*, (s. 1-71). Newyork, Newyork, U.S.A., , Nova Science Publishers, Inc.
- Gadipelly, C., Perez-Gonzalez, A., Yadav, G.D., Ortiz, I., Ibanez, R., Rathod, V.K., Marathe, K.V. (2014). Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 11571–1159.
- Garcia-Montoya, M.F., Gutierrez-Granados, S., Alatorre-Ordaz, A., Galindo, R., Ornelas, R., Peralta-Hernandez, J.M. (2015). Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents

- containing pharmaceutical compounds. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 238-243.
- Gurkan, Y.Y., Turkten, N., Hatipoglu, A., Cinar, Z. (2012). Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT, *Chemical Engineering Journal*, 184, 113– 124.
- Haidar, M., Dirany, A., Sires, I., Oturan, N., Oturan, M.A. (2013). Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at BDD anode. *Chemosphere*, 91, 1304–1309.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. and El-Din, M.G. (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science and Engineering, The Journal of the International Ozone Association*, 28: 353–414.
- Katzung, B. and Trevor, A. (2015). Basic and Clinical Pharmacology. New York: *McGraw Hill Education* 776–778.
- Klavarioti, M., Mantzavinoss, D. and Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes – Review article. *Environment International*, 35, 402-417.
- Kosunen, P.H. (2015). Simultaneous determination of five antibiotics in urban wastewater using SPE–HPLC–MS/MS. University of Jyväskylä, Faculty of Science, Department of Biological and Environmental Science, Environmental Science and Technology, Master thesis.
- Li, L., Wei, D., Wei, G., Du., Y. (2016). Oxidation of cefazolin by potassium permanganate: Transformation products and plausible pathways. *Chemosphere*, 149, 279-285.
- Lin, A.Y.C., Lin C.F., Tsai, Y.T., Lin, H.H.H., Chen, J., Wang, X.H., Yu, T.H. (2010). Fate of selected pharmaceuticals and personal care products after secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *Water Science & Technology – WST*, 62, 10, 2450-2458.
- Luo, Y., Xu, L., Rysz, M., Wang, Y., Zhang, H., Alvarez, P.J.J. (2011). Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe river basin. *China. Environ. Sci. Technol.* 45, 1827–1833.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R. Parga, J.R., Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation (EC)—science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29–41.
- Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J., Cocke, D.L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B114, 199–210.
- Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Brillas, E., Buisson, D., Esposito, G., Oturan, M.A. (2014). Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the

- pharmaceutical ranitidine: Mineralization pathway and toxicity evolution. *Chemosphere*, 117, 644–651
- Ortaboy, S., Türker Acar, E. and Atun, G. (2011). Electrochemical Behavior of Fe(II) Cefazolin Complex. *9th International Electrochemistry Meeting in Turkey, 25-29 September 2011*, (s. 269) Çeşme, İzmir.
- Ozyanar, F. and Karagozoglu, B. (2011). Operating Cost Analysis and Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. *Polish J. Of Environ. Stud.*, 20, 1, 173-179.
- Özcan, A. (2010). Organik Kirlenici İçeren Atık Suların Elektro-Fenton Yöntemiyle Arıtılması, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Eskişehir, Türkiye.
- Panizza, M., Michaud, P.A., Cerisola, G. Cominelleis, Ch. (2001). Electrochemical treatment of wastewaters containing pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area, *Electrochemistry Communications*, 3, 336-339.
- Pauwels, B., Fru Ngwa, F., Deconinck, S., Verstraete, W. (2006). Effluent quality of a conventional activated sludge and a membrane bioreactor system treating hospital wastewater. *Environ. Technol.* 27, 395–402.
- Raut, A. Cunningham, G.B., Parker, C.B., Klem, E.J.D., Stoner, B.R., Deshusses, M.A., Glass, J.T. (2013). Electrochemical disinfection of human urine for water-free and additive-free toilets using boron-doped diamond electrodes *The Electrochemical Society*, 53, 17, 1-11.
- Sahu, O., Mazumdar, B. and Chaudhari, P.K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 2397-2413.
- Sim, W-J., Lee, J-W., Lee, E.S., Shin, S-K., Hwang, S-R., Oh, J-E. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures, *Chemosphere*, 82, 179-186.
- Singh, A.K. and Quraishi, M.A. (2010). Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 52, 152-160.
- Suty, H., De Traversay, C. and Cost, M. (2004). Application of advanced oxidation processes: Present and future. *Water Sci. Technol.* 49, 227–233.
- Yavuz, Y. (2004), Fenolün Elektrokimyasal Yöntemlerle Sudan Giderimi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Eskişehir, Türkiye.
- Vasconcelos, T.G., Kümmerer, K., Henriques, D.M., Martins, A.F., (2009). Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. *J. Hazard. Mater.* 169, 1154–1158.
- Verlicchi, P., Aukidy, M.A. and Zambello, E. (2015). What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital

effluent? — An overview and a discussion on perspectives – *Review. Science of the Total Environment*, 514, 467–491.

W.H.O. (2013). In: Chartier, Y. et al. (Eds.), *World Health Organisation. Safe Management of Wastes from Health-care Activities*, 2 edition.

Wilde, L.M., Montipo, S. and Martins, A.F. (2014). Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe^{2+} /ozonation. *Water Research*, 48, 280-295.