

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DİKLOFENAK İÇEREN ATIKSUYUN FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON
PROSESLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

SEVDA HATUN ALTIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TC
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİKLOFENAK İÇEREN ATIKSUYUN FOTOKİMYASAL İLERİ
OKSİDASYON PROSELERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

SEVDA HATUN ALTIN

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

SAMSUN
2020

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Sevda Hatun ALTIN tarafından hazırlanan “Diklofenak içeren atıksuyun fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin araştırılması” adlı tez çalışması 06/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **Yüksek lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Prof. Dr. Hanife Büyükgüngör
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Prof. Dr. Hanife Büyükgüngör
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Doç. Dr. Ayşe Kuleyin
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi Sema Arıman
Samsun Üniversitesi
Meteoroloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. .../.../2020

Prof. Dr. Bahtiyar Öztürk
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06/01/2020

SEVDA HATUN ALTIN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİKLOFENAK İÇEREN ATIKSUYUN FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Sevda Hatun ALTIN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Gelişen dünya üzerinde ilaçların, hormonların ve kişisel bakım ürünlerinin kullanımının artması sonucu mikrokirletici olarak adlandırılan kirletici türleri ortaya çıkmıştır. Konsantrasyonlarının düşük ($\mu\text{g/l-ng/l}$) olmasına rağmen özellikle sucul çevredeki etkileri oldukça fazladır. Bu etkilerden bazıları ise balıklarda dişileşme, cinsiyet tersinimleri, popülasyon azalmasıdır. Klasik atıksu arıtma tesisleri mikrokirletici giderimi üzerine tasarlanmamıştır. Bu nedenle mikrokirleticilerin birçoğu atıksu arıtma tesislerinden kalıcılıkları ve/veya sürekli girişleri sebebiyle arıtılmadan deşarj edilmektedir. Bu nedenle son yıllarda mikrokirleticilerin arıtımında ileri oksidasyon prosesleri uygulanmaktadır. Bu çalışmada seçilen ilaç, antienflamatuar yapıya sahip ilaçlar içerisinde en yüksek akut toksisitesi bulunan Diklofenak ilacıdır. Arıtım yöntemlerinden UV ve kombinasyonları (UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/ZnO) çalışılmıştır. Diklofenak içeren sentetik suyun UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ ve UV/ZnO yöntemleri ile 0-10-20-30-40-50-60.dakikalarda numune alınarak arıtımı yapılmıştır. Farklı Diklofenak çözeltileri UV ve UV/H₂O₂ proseslerinde 50, 100, 200, 400, 800 mg/l konsantrasyonlarıyla, UV/TiO₂ ve UV/ZnO prosesleri için 40, 80, 160, 240, 320 mg/l konsantrasyonlarıyla hazırlanmıştır. Çalışmada diklofenak konsantrasyonları LCMS-MS ve TOK cihazları ile ölçülmüştür. Tüm proseslerde çalışma koşulları aynı kalmıştır. LCMS-MS analizinde UV proste DCF giderim verimi %55,23, UV/H₂O₂ ile DCF giderimi ise 200 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda %100 bulunmuştur. TOK giderimi UV proste %30,71, UV/H₂O₂ prosesinde ise en yüksek verim 800 mg/l'de %97 olarak bulunmuştur. UV/TiO₂ ve UV/ZnO prosesi sonucunda TOK giderimi 320 mg/l'de sırasıyla %93,23 ve %96,10 bulunmuştur. LCMS-MS analiz sonuçlarında ise 240 mg/l TiO₂ ve ZnO konsantrasyonlarında DCF giderimi %100'e ulaşmıştır. Sonuçlara göre UV prosesinin tek başına etkinliğinden ziyade UV/ZnO, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ gibi kombinasyonlarında daha etkili giderim verimi elde edilmiştir.

Ocak 2020, 86 sayfa

Anahtar Kelimeler: Diklofenak, UV, UV/H₂O₂, LCMS-MS, TOK, ZnO, TiO₂

ABSTRACT

Master's Thesis

INVESTIGATION OF THE TREATABILITY OF WASTEWATER CONTAINING DICLOFENAC BY PHOTOCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Sevda Hatun ALTIN

Ondokuz Mayıs University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR

Emerging micropollutants have been frequently detected in the water resources due to excessive use of drugs, hormones and personal care products in the developing world. Although their concentration is in low ($\mu\text{g/l}$ - ng/l) concentrations, their effects are particularly high in the aquatic environment. Some of these effects are on ovulation, gender reversal and population reduction in fish. Conventional wastewater treatment plants are not designed for micropollutant removal. For this reason, most of the micropollutants are discharged from the wastewater treatment plants without being treated, where, their persistence and / or continuous input plays role. Advanced oxidation processes have been applied in the treatment of micropollutants in recent years. The drug selected in this study is diclofenac which has the highest acute toxicity among all of the anti-inflammatory drugs. In this study, UV was integrated with different oxidants (UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , UV/ ZnO), to study the removal efficiency of diclofenac. Synthetic wastewater containing diclofenac drug were treated with the help of UV, UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 and UV/ ZnO methods by taking samples at different time intervals of 0-10-20-30-40-50-60 minutes. Different solutions of Diclofenac were prepared with concentrations of, 50mg/l, 100mg /l, 200mg/l, 400mg/l and 800mg/l for treated with UV and UV/ H_2O_2 for UV/ TiO_2 and UV/ ZnO solutions were prepared with concentrations 40, 80, 160, 240 and 320mg/l. Diclofenac concentration were analyzed by LCMS-MS along with TOC tests to compare efficiency of systems. The other operating conditions remained the same in all systems. In case of 200 mg/l, LCMS-MS analysis showed UV removal efficiency was 55,23% and UV/ H_2O_2 removal was 100%. TOC results showed that 30.71% diclofenac removal with UV and 97% with UV/ H_2O_2 removal, in case of 800 mg/l concentration. In case of 320mg/l, TOC analysis showed that UV/ TiO_2 and UV/ ZnO processes removal efficiency were respectively %93,23 and %96,10. LCMS-MS analysis results showed that %100 removal efficiency at 240 mg/l in both of TiO_2 and ZnO concentrations. According to the results, UV/ ZnO , UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 combinations were proved to be more efficient removal methods than UV process alone.

January 2020, 86 pages

Key Words: Diclofenac, UV, UV/ H_2O_2 , LCMS-MS, TOC, ZnO , TiO_2

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca, yardımlarını, fikir ve tavsiyelerini esirgemeyen, saygıdeğer hocam Sayın Prof.Dr. Hanife BÜYÜKGÜNGÖR'e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım bana her türlü imkanı sağlayan, destek ve sevgisiyle her zaman yanımda olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Sevde ÜSTÜN ODABAŞI'na teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans hayatım boyunca bana yardımcı olan, gönülden destek veren ve her daim kahrımı çeken sevgili dostlarım; Ayşegül AKBULUT, İrem DEMİR, Gamze İLERİ, Meryem TAHMAZ ve Şule SANCAK'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Tüm bu zorlu süreçte benden hiçbir zaman dualarını ve sevgilerini eksik etmeyen sevgili dedelerim Mustafa YILDIRIM ve Şakir ALTIN'a, annenannem Yeter YILDIRIM'a canı gönülden teşekkür ederim. Çalışmalarım esnasında, her umutsuzluğa düştüğümde beni yeniden ayağa kaldıran sevgili teyzem Ayşe ÖZGÜMÜŞDAĞ'a, bana gönülden destek veren ve her zaman yanımda olan sevgili akrabalarımın şükranlarımı sunarım.

Son olarak dile getirmek isterim ki sevgili ailemin desteği olmadan bu işi başaramazdım. Her alanda bana güç veren, desteğini ve ümidini benden esirgemeyen sevgili babam Muzaffer ALTIN ve sevgili annem Asiye ALTIN'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım. Bilgileri ve sevgileriyle bana her zaman yol gösteren sevgili kardeşlerim Neslihan ALTIN KANDEMİR'e, Alaattin ALTIN ve Nisa Nur ALTIN'a teşekkürlerimi sunarım. Tüm bu meşakkatli yolda beni her daim mutlu eden, sevgili yeğenlerim Berat İbrahim KANDEMİR'e ve Muhammed Ali ALTIN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, PYO.MUH.1904.18.024 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2020, Samsun

Sevda Hatun ALTIN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR	5
2.1 Diklofenak	5
2.1.1 Diklofenak'ın sucul çevredeki durumu	6
2.1.2 Diklofenak toksisitesi ve mevzuatı	10
2.1.3 Atıksu arıtma tesislerinde diklofenak giderimi ve akıbeti	12
2.2. Mikrokirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Giderimi	15
2.2.1. Ultraviyole (UV) prosesler	16
2.2.2 Heterojen oksidasyon prosesleri	18
2.3 Diklofenak Literatür Çalışmaları	20
3. MATERYAL VE METOD	25
3.1 Kimyasallar	25
3.2 Analizi Yapılacak Olan İlaç	25
3.2.1 Diklofenak	25
3.3 Analizde Kullanılan Çeşme Suyunun Özellikleri	27
3.4 Analitik Yöntemler	28
3.4.1 LCMS/MS cihazı ve özellikleri	28
3.4.2 Toplam organik karbon cihazı (TOK)	30
3.5 Çalışmada Uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri	32
3.5.1 UV prosesi	32
3.5.2 Ultraviyole/Hidrojen peroksit (UV/H ₂ O ₂) prosesi	33
3.5.3 Ultraviyole/Titanyum di oksit (UV/TiO ₂) prosesi	34
3.5.4 Ultraviyole /Çinko oksit (UV/ZnO) prosesi	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
4.1 UV Proses ile DCF Giderimi	36
4.2 UV/H ₂ O ₂ Proses ile DCF Giderimi	38
4.3. UV/TiO ₂ Proses ile DCF Giderimi	41

4.4. UV/ZnO Proses ile DCF Giderimi	45
4.5. Diklofenak İlaç Kalıntısının Gideriminde UV, UV/H ₂ O ₂ , UV/TiO ₂ , UV/ZnO Proseslerinin Karşılaştırılması.....	48
4.6. Kinetik Çalışmalar.....	51
4.6.1. Diklofenak kinetik çalışması.....	51
4.7. Maliyet Analizi.....	52
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR.....	58
EKLER	70
EK 1 MALİYET ANALİZİ	70
ÖZ GEÇMİŞ	74



SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

CO ₂	Karbondioksit
ChV	Balık toksisite değeri
eV	Enerji aralığı
h+VB	katalizör boşluğu
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
KH	Henry Sabiti
LogKow	Oktanöl su dağılım katsayısı
Mg	Miligram
mM	MiliMolar
Ng	Nanogram
NTU	Bulanıklık değeri
pKa	Asit ayrışma sabiti
•OH	Hidroksil radikali
TiO ₂	Titanyum di oksit
ZnO	Çinko oksit
µg	Mikrogram

KISALTMALAR

AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
ÇKS	Çevresel Kalite Standardı
ÇOK	Çözünmüş Organik Karbon
DCF	Diklofenak
EQS	Çevresel Kalite standartları
FOEN	Federal Çevre Ajansı
GCMS/MS	Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometresi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
HC	Hidrodinamik Kaviteasyon
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
LC-MS/MS	Tandem Kütle Spektrometrisi-Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LOD	Algılama Sınırı
LOEC	En Düşük Etki Konsantrasyon Değeri
LOQ	Tayin Sınırı
NHMRC	Ulusal Sağlık ve Tıbbi Araştırma Konseyi
NSAID	Steroid Olmayan Antiinflamatuar İlaçlar
PCP	Kişisel Bakım Ürünleri
TOK	Toplam Organik Karbon
UFCL	Ultra Hızlı Sıvı Kromatografisi
UPLC	Ultra Performans Sıvı Kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Dünya ilaç pazarı payları.....	1
Şekil 2.1	Diklofenak'ın kimyasal yapısı.....	5
Şekil 2.2	Mikrokirleticilerin sucul çevredeki dağılımı.....	7
Şekil 2.3	İlaç kalıntı gideriminde kullanılan İOP'lerin dağılımı.....	16
Şekil 3.1	Diklofenak kalibrasyon eğrisi.....	30
Şekil 3.2	Tüm prosesler için UV Reaktörü deney düzeneği.....	32
Şekil 3.3	Alınan numunelerin filtrelerden süzülme işlemi.....	33
Şekil 3.4	LC-MS/MS ve TOK analizi numuneleri.....	33
Şekil 4.1	UV proses ile farklı sürelerde DCF ve TOK giderimi	37
Şekil 4.2	UV/H ₂ O ₂ proses ile farklı sürelerde TOK giderimi	39
Şekil 4.3	UV/H ₂ O ₂ proses ile farklı sürelerde DCF giderim verimleri.....	40
Şekil 4.4	UV/TiO ₂ proses ile farklı sürelerde TOK giderimi.....	42
Şekil 4.5	UV/TiO ₂ proses ile farklı sürelerde DCF giderim verimleri.....	44
Şekil 4.6	UV/ZnO proses ile farklı sürelerde TOK giderimi.....	46
Şekil 4.7	UV/ZnO proses ile farklı sürelerde DCF giderim verimleri.....	47
Şekil 4.8	UV/240 mg/l ZnO prosesine ait birinci derece kinetik model.....	52

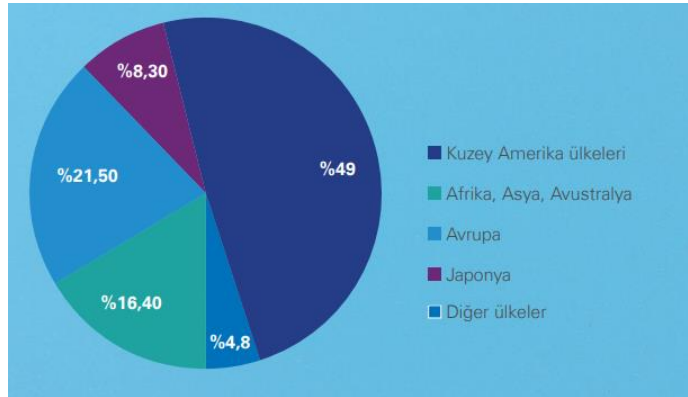
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	Diklofenak'ın fizikokimyasal özellikleri.....	26
Çizelge 3.2	Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi.....	27
Çizelge 3.3	Analizlerde kullanılan cihazlar ve özellikleri.....	27
Çizelge 3.4	Çalışmada kullanılan çeşme suyunun özellikleri.....	28
Çizelge 3.5	Metot doğrulama değerleri.....	29
Çizelge 3.6	Gradient programı.....	30
Çizelge 4.1	TOK cihazı ile UV prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri	36
Çizelge 4.2	LC-MS/MS cihazı ile UV prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri.....	37
Çizelge 4.3	TOK cihazı ile UV/H ₂ O ₂ prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri.....	38
Çizelge 4.4	LC-MS/MS cihazı ile UV/H ₂ O ₂ prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri.....	40
Çizelge 4.5	TOK cihazı ile UV/TiO ₂ prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri.....	42
Çizelge 4.6	LC-MS/MS cihazı ile UV/TiO ₂ prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri.....	43
Çizelge 4.7	TOK cihazı ile UV/ZnO prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri.....	45
Çizelge 4.8	LC-MS/MS cihazı ile UV/ZnO prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri.....	47
Çizelge 4.9	Optimum DCF giderim sonuçları.....	50
Çizelge 4.10	Diklofenak ile ilgili optimum kinetik analiz sonuçları.....	52
Çizelge 4.11	Diklofenak ile ilgili kinetik analiz sonuçları.....	53
Çizelge 4.12	Diklofenak maliyet analizleri.....	55

1. GİRİŞ

Nüfus, yaşam standartları ve ilaç kullanma potansiyellerinin artması sonucunda farmasötiklerin tüketim miktarları da her geçen gün artmaktadır (Kümmerer, 2010). Buna bağlı olarak çevrede ilaç ve kişisel bakım ürünlerinin (PPCP) varlığı giderek daha fazla dikkat çekmektedir (Baronti, 2000).

Tıbbi ilaç, genelde bir veya birden fazla yardımcı ile formüle edilmiş etkin maddeler içeren bitmiş dozaj şeklindedir. İnsanlarda ve hayvanlarda; hastalıklardan korunma, teşhis, tanı ve bir fonksiyonun düzeltilmesi ya da insan (hayvan) yararına değiştirilmesi için kullanılır (Kabak, 2008). İlaçlar, kolay içilebilmeleri ve uzun süre depolanabilmeleri amacı ile mümkün olduğu kadar dayanıklı ve sıvı fazda hareketlilikleri yüksek olacak şekilde üretilirler. Bu özelliklerinden dolayı, ilaç içindeki aktif maddeler ve biyotransformasyon ürünleri, ekosistemde birikerek çeşitli etkilere sebep olabilirler. Antibiyotikler, antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, betablokerler, kolesterol ilaçları, sitostatik ilaçlar, sentetik steroidler v.b. çeşitli araştırmalar sonucunda ekosistemde varlığı tespit edilen ilaçlardır (Ruhoy vd, 2008). İlaç piyasasının, dünya üzerindeki ülkeler bazında yüzdelik dağılımları Şekil 1.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Dünya ilaç pazarı payları (Anonim1, 2018)

Kullanılmayan veya raf ömrü dolmuş ilaçlar çöp kutusuna ya da tuvaletlere dökülerek (Seehusen vd, 2006) topikal kullanılan ilaçlar banyo yapılırken yıkama suyuna karışarak, oral alınmış ilaçların bir kısmı ise, bağırsaklardan emilmeden; emilen ilaçların kendileri veya metabolitleri de idrar ya da dışkı yolu ile kanalizasyona deşarj edilerek sucul sisteme ulaşmaktadır (Saygı vd, 2012). Hastane atıksuları; laboratuvarlar, araştırma birimleri, ameliyathaneler, hastaların ilaç kullanımları ve poliklinikler gibi pek çok kaynaktan gelen ve geniş konsantrasyon aralığında bulunan makro ve mikrokirleticileri içermektedir (Verlicchi vd, 2010).

Farmasötik kimyasallar etki alanlarına veya kimyasal yapılarına göre sınıflandırılabilir. En yaygın kullanılan sınıflandırma kriteri, tedavisel etki alanına göre olup buna göre farmasötik kimyasallar; antibiyotikler, analjezikler, antineoplastikler, antienflamatuarlar, antihistaminikler vb. şeklindedir.

Bunlar arasında steroid olmayan antienflamatuar ilaçlar ya da diğer bir adıyla steroid dışı ateş önleyici ilaçlar; ağrı, ateş ve iltihaplanmayı azaltan, analjezik, antipiretik ve antienflamatuar etkili ilaçlar olup (Jjemba, 2008) yılda birkaç tonu geçen üretim miktarları ile önemli farmasötik kimyasallardandır (Clevers, 2004).

Farmasötiklerin sucul ortama ulaşabilmesinin birçok farklı yolu vardır. Örneğin, veterinerlik uygulamaları sonucu ortaya çıkan atık su çamurlarının düzensiz bertarafı (Kümmerer, 2009), tarım sektöründen kaynaklanan sulama suları ve bunların yağmur sonra yeraltı sularına sızması, farmasötiklerin sucul ortama yayılmasına neden olmaktadır (Topp vd, 2008). Avrupa'da, insan ve veteriner ilaçları olarak kullanılan 4000'e yakın farklı farmasötik aktif bileşik, çevreye ulaşması halinde tehlike arz etmektedir (Mompelat, 2009).

Yapılan çalışmalar doğrultusunda farmasötik maddelerin, çevresel kaynaklarının yanı sıra çok sayıda potansiyel etkisi de son yıllarda çokça incelenmiştir. Kullanıldıktan sonra, bazı ilaçlar metabolize olurken bazıları orijinal yapılarını korumaktadır. İlaçlar ve metabolitleri boşaltım veya atık su yoluyla su sistemlerine karışabilmektedir. Yüksek polaritesi ve düşük uçuculuğu nedeniyle çoğu eczacılıkta kullanıldıktan sonra su ortamına taşınırlar (Breton ve Boxall, 2003).

Aslında araştırmalar, toplam ilaç kalıntısının % 90 kadarının arıtma tesisinden çıkan atık suyun içinde bulunabileceğini öne sürmektedir (Cooper, Siewicki ve Phillips, 2008). Aktif farmasötik katkı maddelerinin kombine atılımı, ilaçların çevreye karışması için doğrudan yol olan idrar ve dışkı yoluyla gerçekleşebilir. Dolaylı yol ise kullanılmayan ya da atık

ilaçların, kanalizasyona boşaltılması yoluyla ele alınması olarak düşünülmektedir (Daughton, 2009).

Günümüzde sediman; tıbbi atık su; atıksu arıtma tesisi (AAT), yüzey suyu, yeraltı suyu, içme suyu dahil olmak üzere her yerde bulunur (Fatta-Kassinou, 2010). Farmasötik bileşikler canlı yaşamını da olumsuz etkilemektedir. Farmasötikler arasında, steroidal olmayan anti-inflamatuar ilaçlar (NSAID'ler), sucul ortamlarda sıklıkla görüldüğü için, potansiyel bir çevresel kirlenici grubudur. Özellikle balık yaşamında; cinsiyet tersinimleri, yumurtlama sayısında ve popülasyonda azalma, gelişim geriliği gibi olumsuz etkilere neden olduğu tespit edilmiştir (Bo vd, 2015; Üstün Odabaşı vd, 2018).

Diklofenak (DCF), kullanımı yaygın olan non-steroidal anti-inflamatuar ağrı kesici grubunda bulunmaktadır (Vogna vd, 2004). Diklofenak anti-inflamatuar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut etkiye sahip kimyasal olması nedeniyle çevresel risk açısından büyük önem taşımaktadır (Kümmerer, 2010). Yapılan çalışmalarda, balıklarda, gözlemlenen en düşük etki konsantrasyonu (LOEC) değeri; 1 µg/L Diklofenak konsantrasyonu olduğunda karaciğer, böbrek ve solungaç hücrelerinde değişimler ve LOEC değeri 5 µg/L olduğunda böbrek dokusunda bozulmalar ve solungaç yapılarında değişimler rapor edilmiştir (Schwaiger vd, 2004). 0,01-10 mg/L Diklofenak konsantrasyonuna maruz kalan balıklarda yumurtadan çıkma sürecinde gecikme ve başarısızlık gözlenmiştir (Lee vd, 2011).

Kanalizasyon sistemine ulaşan ilaç kalıntılarının, klasik atıksu arıtma tesislerinde giderimi tam olarak gerçekleşmemektedir. Bu nedenle bu kalıntıların giderimi için ileri arıtım prosesleri (İOP) kullanılmaktadır. Son zamanlarda farmasötiklerin İOP'leri ile giderimi artış göstermektedir. Bunun en önemli sebebi; farmasötiklerin arıtılırken parçalanması, bazı durumlarda bozunma yan ürünlerinin orijinal üründen daha fazla biyolojik olarak bozunması ve daha az toksik olmasıdır. Bu nedenle İOP'leri biyolojik bir işlem sonrasında rahatça uygulanabilmektedir (Yang vd, 2010).

Kimyasal ve biyolojik proseslere göre İOP'lerin en önemli avantajı; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, uçurma gibi işlemlerle kirleniciyi başka bir faza aktararak ya da biyokimyasal proseslerde olduğu gibi atık çamur oluşturarak kirleniciyi başka faza aktarmamasıdır (İnce ve Apikyan, 2000).

İleri oksidasyon proseslerinin temeli, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip hidroksil radikallerinin üretilmesine dayanır. Hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$), ozon ve hidrojen peroksitten

daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azaltmaktadır. Ayrıca •OH radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidanttır (Azaboua vd, 2010). Bu radikaller UV radyasyonunun ozon ve H₂O₂ ile olan kombinasyonu ve foto kataliz reaksiyonları ile kompakt bir formda oluşmaktadır (Venkatadri ve Peters, 1993). Farmasötiklerin giderimde yaygın olarak kullanılan İOP'ler arasında, Ozon/Hidrojen peroksit, Ozon/UV, Hidrojen peroksit/UV, Ozon/Hidrojen peroksit/UV prosesleri, Fenton prosesi, foto Fenton prosesi, heterojen Fenton sistemleri, fotokataliz bulunmaktadır (Jiang vd, 2013).

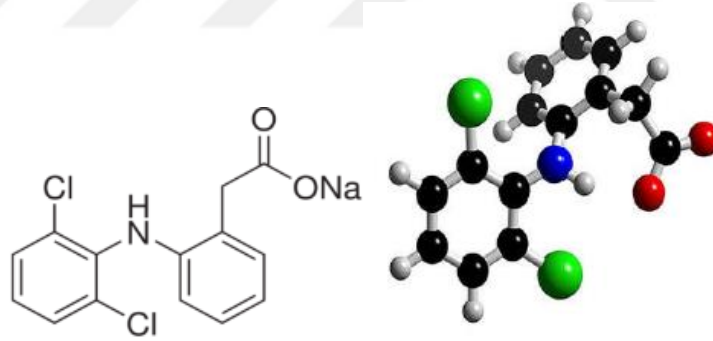


2. LİTERATÜR

2.1 Diklofenak

Diklofenak (DCF), kullanımı yaygın olan non-steroidal antiinflamatuar ağrı kesici grubunda bulunmaktadır (Vogna vd, 2004). Bu farmasötik; oral yoldan, enjeksiyon şeklinde ve dış kullanım için, krem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. İntramüsküler yoldan uygulanan 75 mg diklofenak sodyum (bir ampul) yaklaşık 20 dakika içerisinde plazmadaki doruk düzeyine ulaşır. Plazma konsantrasyonu, verilen dozla doğru orantılıdır. Önerilen doz ve sürelerde kullanıldığı zaman plazmada birikim yapmamaktadır. Diklofenak Sodyum'un % 99'undan fazlası, geri dönüşümlü olarak plazma albuminine bağlanır. Terminal yarı ömrü 1-2 saattir. En yüksek plazma düzeyine ulaşıldıktan 2-4 saat sonra sinoviyal sıvıda da en yüksek düzeylere erişilir ve bu konsantrasyonda, plazmadakinden daha yüksek olarak kalır. Biyotransformasyonun çoğunluğu, oluşan metabolitleri ve % 1'den az miktarı değişmeyen molekül biçimiyle idrarla atılır. Geri kalan kısım ise dışkıyla atılmaktadır (Şahan, 2007).

Diklofenak, sodyum ve potasyum tuzları halinde piyasada bulunabilmektedir. Diklofenak'ın kimyasal yapısı ise Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Diklofenak'ın kimyasal yapısı

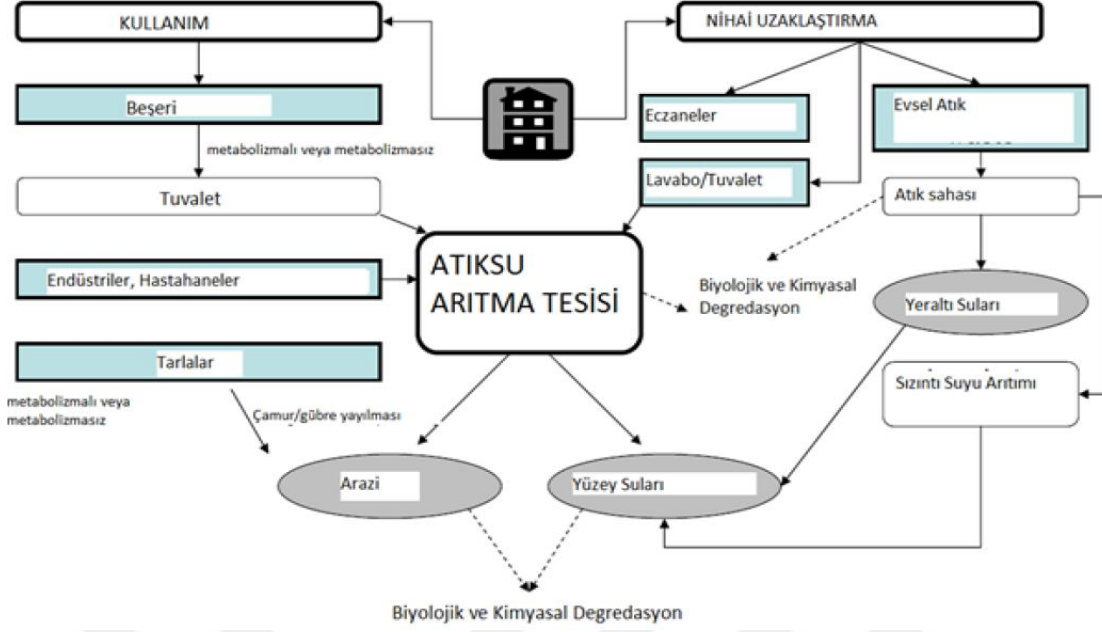
2011 yılında Diklofenak'ın toplam satışları, yıllık % 15,5'lik değişim ile 1,61 milyar \$ olarak gerçekleşmiştir (Palmer, 2012). Ayrıca, diklofenak 74 ülkenin acil tıbbi listesine dahil edilmiştir. Kıtalararası Pazarlama Hizmetleri sağlık verilerine göre, yıllık bazda yaklaşık 940 ton Diklofenak'ın dünya çapında var olduğu tahmin edilmektedir (Zhang vd, 2008). Bu bilgi gösteriyor ki, Diklofenak dünya çapında büyük ölçüde tüketilmektedir. Yüksek miktarda tüketimden kaynaklanan diklofenak, çevre kirliliğine dair soruları gündeme getirmektedir.

Bu nedenle, atık su arıtımında birincil potansiyelden kaynaklanan “potansiyel” kirletici maddelerin giderilmesi önemlidir. Bu sebeple, AAT’de DCF miktarının belirlenmesi için çalışmalar yapılmalıdır. DCF ölçümü için mevcut yöntemler; LC (sıvı kromatografi), UFLC (ultra hızlı sıvı kromatografi) ve HPLC’ye (yüksek performanslı sıvı kromatografi) dayanmaktadır (Lonappan vd, 2016).

2.1.1 Diklofenak’ın sucul çevredeki durumu

Son yıllarda, ilaç kalıntıları halk sağlığı ve bilimsel kaygıların, insan sağlığı ve çevre üzerindeki iz düzeylerinde bile potansiyel etkilerinden dolayı istikrarlı bir şekilde arttığı yeni bir su kirletici sınıfı olarak ortaya çıkmıştır (Vogna vd, 2004). Farmasötik olarak aktif bileşikler farklı fonksiyonları, fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri bulunan kompleks moleküllerdir. Modern farmasötiklerden birçoğu molekül ağırlığı 500 daltonun altında küçük organik bileşikler olmasına rağmen, bu kimyasallar hem inorganik hem de organik yapılar içerirler (Ikehata vd, 2006). Bu kimyasalların her Avrupa ülkesinde tedavi amacıyla veya hayvancılık işlemlerinde, yılda binlerce tonluk büyük miktarlarla, kullanılmaktadır. Bu kimyasallar hem metabolize edilmemiş hem de aktif metabolitler olarak atılabilirler. Uygun olmayan bertaraf yöntemleri veya endüstriyel atıklar ile bunların atık su arıtma tesislerinde kalıcılıkları nedeniyle sucul ortamlarda bulunmaktadırlar (Zuccato vd, 2000; Kümmerer vd, 2001; Tolls vd, 2001).

Farmasötiklerin sucul çevreye dağılımlarının çeşitli yolları vardır (Şekil 2.2). Evlerde ve hastanelerde kullanılan tıbbi ilaçlar, hormonlar ve kişisel bakım ürünleri vücuda alınıp kullanıldıktan sonra, idrar, dışkı ve duş ile yıkanması sonucu metabolit ya da hammadde şeklinde atılarak kanalizasyon sistemlerine ulaşırlar. Buradan da atıksu arıtma tesislerine deşarj edilirler. Hastane ve ev ortamı dışında birçok ilaç hiç kullanılmadan doğrudan çöplere atılabilir. Çöpe atılan bu ilaçlar sızıntı suyuna karışabilir ve sucul sisteme etki edebilirler. Diğer bir mikrokirletici kaynağı ise veterinerlik uygulamalarında kullanılan ürünlerdir. Bu ürünler hayvanların dışkılarından elde edilen gübrenin toprakta kullanılması sonucunda yeraltısuyuna karışabilirler. Bu kirleticilerin atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderimi yapılamadığı için alıcı ortama deşarj edilir ve oradan; göllere, akarsulara, denizlere ulaşırlar. Yüzey sularından yeraltısularına ve hatta içme sularına karışarak sucul sistemin kirlenmesine neden olurlar (Kabak, 2008; Ternes, 1998; Holm, 1995). Şekil 2.2.’de mikrokirleticilerin sucul çevredeki dağılımları verilmektedir.



Şekil 2.2. Mikrokirleticilerin sucul çevredeki dağılımı (Pagano vd, 2014)

Sahip oldukları özellikleri ile çevreye ulaşan ilaç aktif maddeleri çevrenin farklı katmanlarında biyolojik olarak birikebilirler. Sucul veya karasal ekosistemlerde olumsuz etkilere neden olabilirler (Halling-Sorensen vd, 1998; Ternes, 1998).

Atıksu arıtma tesisleri mikrokirleticilerin yüzey suyuna karışmasındaki birincil adım olarak görülmektedir (Robert ve Thomas, 2006). Diklofenak, atık su arıtma tesislerinde; zayıf parçalanması ve ilacın AAT'ne sürekli bir akış oluşturan yüksek tüketim oranlarından dolayı tamamen giderilemez (Zorita vd, 2009). Bu nedenle, Diklofenak'ın yüzey sularında, çöktürücü ve çamurları tespit edilmektedir (Langford vd, 2011; Kunkel ve Radke, 2012). Daneshvar vd, (2010) tarafından yapılan bir çalışmada Diklofenak'ın yüzeysel sulardaki konsantrasyonunun belirlenmesi için nehirden alınan 36 numunede yapılan ölçümler sonucunda 25-170 ng/L aralığında bulunmuştur.

Düzensiz atık veya endüstriyel atıklar, atık su arıtma tesislerinde etkisiz bir bozulma nedeniyle, su ortamlarındaki oluşumlarına da katkıda bulunabilir (Heberer, 2002; Zuccato vd, 2000). Tipik bir durum pek çok belediyenin kanalizasyon arıtma tesisi atık suyunda saptanan romatizmal, romatizmal kaynaklı iltihaplı ve ağrılı hastalıkları tedavi etmek için yaygın olarak kullanılan popüler bir steroid olmayan antiinflamatuar ilaç (2-[20,60-dichlorophenyl]amino]phenylacetic acid) (diklofenak, 1) için de geçerlidir (Ternes, 1998; Ternes vd, 2001). Çevresel koşullara bağlı olarak karmaşık mekanizmalarla foto

bozulmaya yatkın olmasına rağmen, nehir ve göl sularında varlığı (Buser vd, 1998;Ahrer vd, 2000) ispatlanmıştır. Öllers vd, (2001) tarafından İsviçre’de yapılan bir çalışmada nehirden alınan numunelerde Diklofenak sırasıyla 20-150 ng/L aralığında belirlenmiştir. Atıksu arıtma tesislerinin yetersizliğinden dolayı, Almanya’daki nehirlerde maksimum 1,2 µg/L DCF konsantrasyonu tespit edilmiştir (Ternes, 1998). Heberer vd, (2002) Berlin, Almanya’da yaptığı kanalizasyon ve yüzey suyu örneklerinin uzun vadeli izlem araştırmalarında; Diklofenak’ın, su döngüsünde mevcut en önemli mikrokirleticilerden biri olduğu ortaya çıkmıştır. Sterodial olmayan antiinflamatuvar ilaçların yüzeysel sularda yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu ve konsantrasyonlarının 0,4 ng/L ile 15 µg/L arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Diklofenak, parasetamol ve ibuprofenin en kantitatif olarak bulunan mikrokirletici çeşidi olduğu belirtilmiştir (Jux vd, 2002; Möder vd, 2007).

Diklofenak’ın yüzey sularındaki olası çevresel etkisi hakkında kesin veri bulunmamasına ilişkin, organik kirleticilerin belediye kanalizasyon atık sularından giderilmesinde mevcut işlemlerin uygunluğunun değerlendirilmesi öngörülmektedir (Vogna vd, 2004).

Mikrokirleticilerin içme suyundaki oluşumu ile ilgili çalışmalar atıksulara göre daha azdır (Vulliet vd, 2011). Bunun en önemli sebebi mikrokirleticilerin içme suyunda çok küçük konsantrasyonlarda bulunması ve bunları tespit eden cihazların hassasiyetlerinin bu işlem için yeterli olmamasıdır. Ancak günümüzde teknoloji ilerledikçe ng/L’den küçük konsantrasyonlar bile rahatlıkla tespit edilebilmektedir. Diklofenak’ın içme suyu kaynaklarındaki varlığı (Gros vd, 2010) ve birçok organizma üzerindeki potansiyel etkilerinin 500 µg/L’den daha yüksek bir konsantrasyonda olmasından dolayı çevresel bir endişe kaynağı olmuştur (Cleuvers, 2004; Oaks vd, 2004). Ancak yine de yapılan çalışmalar incelendiğinde içme suyunda bulunan mikrokirleticilerin tespit sınırının altında olduğu ortaya çıkmıştır (Kleywegt vd, 2011). Diklofenak konsantrasyonu Fransa’da 2,5 ng/L (Togola ve Budzinski, 2008), Almanya’da ise 35 ng/L arasında bulunmuştur (Heberer vd, 2004). Ayrıca içme suyundaki mikrokirleticilerin oluşma seviyelerinin, su kaynakları ve mevsimlere bağlı olduğu öngörülmektedir. Kışın ve yazın alınan örnekler ile kıyaslama yapıldığında, kışın daha yüksek konsantrasyonlarda mikrokirletici konsantrasyonuna sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yüzey suyu ve yeraltısuyu karşılaştırıldığında, yeraltısuyunun daha az kirlendiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, yeraltısuyundaki mikrokirleticilerin varlığından daha az söz edilmektedir. Yeraltısuyundaki mikrokirleticilerin temel olarak kirlilik kaynağı, depolama sahalarındaki sızıntı sularının sızması, yüzey suyu ve yeraltısuyu etkileşimleri, tarımsal

uygulamalardan ve kanalizasyon tesislerinden kaynaklanan sızmalar ve fosseptikler olarak gösterilebilmektedir (Lapworth vd, 2012; Jux vd, 2002).

Geçtiğimiz son on yılda, analitik tekniklerin gelişimi sayesinde, farmasötiklerin yeraltı sularındaki konsantrasyonlarını iz seviyesinde belirlemek mümkün ve güvenilir hale gelmiştir. Yeraltı sularında en sık rastlanan anti-enflamatuarlar ve analjezikler günlük yaşamdaki yoğun tüketimleri nedeniyle ibuprofen, diklofenak ve parasetamol içermektedir. Berlin/Almanya’da içme suyu amacıyla kullanılan yeraltı suyunda mg/L konsantrasyon seviyesine kadar, diklofenak da dahil, bir dizi ilaç ve farmasötik metabolitleri bulunmuştur (Heberer vd, 2002). Barcelona/İspanya yeraltı sularında ise diklofenak konsantrasyonu 290 ng/L olarak ölçülmüştür (López-Serna vd, 2013).

Yüksek seviyede antienflamatuar ve analjezik konsantrasyonlarının tespiti, atık suyun yer altı suyuna sızmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin, Kuzey Doğu Londra’daki ana kanalizasyon borusunun altında, yaklaşık 0,5 m derinlikte, yüksek diklofenak ve ibuprofen konsantrasyonları (sırasıyla 120 ve 250 ng/L), yeraltı suyuna atık su sızıntısı nedeniyle kirletmiştir (Ellis vd, 2002). Rabiet vd, (2006) Orta büyüklükteki bir Akdeniz havzasının yüzeyinde ve yeraltı suyunda arıtım işlemleri sonuçları değerlendirilmiş ve bulunan diklofenak, içme suyu sağlayan kuyularda baskın ilaçlar arasında yer almıştır (Teijon vd, 2010).

2012-2014 yıllarında yapılan yeraltı suyunda sıklıkla tespit edilen farmasötik konsantrasyonları adlı çalışmada yer alan diklofenak, 4 ülkede 5 farklı ilden alınan numunelerde tespit edilmiştir. Örneğin The Baix Llobregat (Barcelona/Spain)’da alınan 121 örnekte 15-55 ng/l seviyesinde, Yverdon-les-Bains, (İsveç)’da alınan 16 numunede tespit limitinin altında 3 ng/l, Almanya Rastatt’da ise 51 örnekte 159 ng/l, Singapur’da kentsel havza alanında alınan 138 örnekte yine tespit sınırının altında 17 ng/l diklofenak konsantrasyonu tespit edilmiştir (Sui vd, 2015).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde; ham ve arıtılmış atıksularda, nehirler, göller, denizler, sedimanlar ve hatta içme sularında 80’den fazla mikrokirletici türü tespit edilmiştir. Bu sularda mikrokirletici konsantrasyonları incelendiğinde ise, genel olarak atıksularda en fazla değerde ve içme sularında ise en az değerde olduğunu tespit etmişlerdir (Jiang vd, 2013).

2.1.2 Diklofenak toksisitesi ve mevzuatı

Antienflamatuar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut toksisiteye sahip kimyasalın Diklofenak olduğu belirtilmiştir (Kümmerer, 2010).

Farmasötikler ve nitro misklerin, suda yaşayan türler için yüksek akut toksisiteye sahip olduğu bildirilmiştir (Breton ve Boxal 2003). Farmasötikler insanlarda, hayvanlarda veya bitkilerde fizyolojik tepkileri etkileyecek (uyarmak veya inhibe etmek) çok çeşitli toksik etki modlarına sahiptirler. Bu yeni "özellikleri" nedeniyle, çevrede çok düşük konsantrasyonlarda bile serbest bırakıldıklarında hedef dışı ekolojik türler üzerinde öngörülemeyen olumsuz etkilere sahip olabilirler.

Sucul yaşamdaki diklofenak etkisine ilişkin yapılan ilk araştırmalar, 28 gün boyunca 1,0 µg/L su konsantrasyonlarına maruz kalan gökkuşuğu alabalıkları üzerinde bazı olumsuz etkileri olduğunu göstermiştir (Tribskorn vd, 2002). Yüksek µg/L konsantrasyonlara maruz kalınması durumunda olumsuz etkilerin artacağı öngörülmüştür (Lawrence vd, 2007). Diklofenak, böbrek ve gastrointestinal dokulara da zarar vermektedir (Haap vd, 2008). Organizmaların dokularında biyolojik olarak birikme potansiyeline sahiptir (log $K_{ow}=4,51$). Son bulgular, bazı organizmaların tükenmesine neden olacak diklofenak potansiyelini göstermektedir (Schwaiger vd, 2004; Sanderson vd, 2003). Diklofenak ve metabolitlerin, balıklarda ve midyelerde biyolojik olarak biriktiği gözlemlenmiştir (Ericson vd, 2010; Brozinski vd, 2013). Bir başka çalışmada ise 23 mg/L Diklofenak konsantrasyonunun alglerin çoğalmasını olumsuz etkilediği belirlenmiştir (DeLorenzo vd, 2008).

Diklofenak'ın toksik etkileri sonucunda, yumurta ve embriyoların zarar görmesi (Hallare vd, 2004) ve genlerin mutasyona uğraması (Cuklev vd, 2011) gibi durumlar söz konusu olmaktadır. Örneğin, Yeşil yengeçlerde (*Carcinus maenas*) düşük konsantrasyonda (10 µg/L) diklofenakta osmoregülasyonun (vücutlarının osmotik basıncını, yaşadıkları ortamın osmotik basıncına bağlı olmadan ayarlama yeteneği) bozulmasına neden olduğu gözlemlenmiştir (Eades ve Waring, 2010). Diklofenak konsantrasyonunun 50 µg/L seviyesinde olduğu evsel atıksuların arıtıldığı aktif çamur sistemlerinde, bakteri türlerinin yapı ve işlevleri olumsuz yönde etkilenmesi söz konusudur (Kraigher vd, 2008).

Aktif çamurdan arındırılıp toksisite çalışması yapılan türlerde 50 ila 70 mg/L Diklofenak konsantrasyonunun; *Micrococcus luteus*, *Zoogloea ramigera* ve *Comamonas denitrificans* türleri üzerinde büyümeyi engelleyici toksik etki gösterdiği ve *Pseudomonas putida*'nın en dayanıklı tür olduğu ortaya koyulmuştur. Yapılan bu çalışmada sınır değeri olan

90 mg/L ve üzeri Diklofenak konsantrasyonlarında toksik etkilerin görülmeye başladığı belirtilmiştir (Özdemir, 2016).

Biyolojik izleyici kullanılarak daha yeni çalışmalar yapılmıştır. Deniz yaşamında oksidatif stres, solungaç ve sindirim bezi zararı, değişmiş proteinler, bozulmuş immünolojik sistem ve enerji metabolizması değişikliği gibi çeşitli olumsuz durumların diklofenaktan kaynaklandığı belirlenmiştir(Turja vd, 2015; Mezzelani vd, 2016).

Böbrek yetmezliğine de neden olan diklofenak kalıntılarının, Güney Asya'daki çeşitli akbaba türlerine karşı büyük ekolojik hasara neden olduğu bildirilmiştir (Oaks vd, 2004). Asya akbaba popülasyonları, kazara diklofenağa maruz kalmaları nedeniyle neredeyse yok olma tehlikesiyle karşı karşıya kalmaktadır (Naidoo vd, 2009). Oryantal beyaz sırtlı akbaba popülasyonunda >%95'lik bir düşüşün ana nedeni olarak gösterilmektedir (Swan vd, 2006; Das vd, 2011). Asya'da diklofenak etkilerinden dolayı neredeyse on milyonlarca akbaba ölmektedir. Kuşların maruz kaldıkları diklofenak etkisiyle yaklaşık 24 saat sonra depresyona girdiği ve 36-48 saat sonra da yenildikleri tespit edilmiştir (Swan vd, 2006). Son 15 yılda, üç tür akbabanın diklofenakla tedavi edilen canlı hayvanları yemesi sonucu popülasyonlarının % 97 oranının altına düştüğü ve türlerinin tehlikeye girdiği tespit edilmiştir. (EEA, 2010).

Diklofenak dönüşüm ürünleri, atıksu arıtma tesisi atık sularında ve yüzey sularında ana bileşiğe eşdeğer veya bunun üzerinde konsantrasyonlarda bulunabilir. Örneğin, Norveç Oslofjord'a deşarj edilmiş atık sularındaki; karbamazepin (karbamazepin epoksit), diklofenak (40- ve 5-hidroksi diklofenak) ve atorvastin (o- ve p-hidroksi atorvastin) metabolitlerinin konsantrasyonları, ana bileşiklerden daha yüksek konsantrasyonlarda olduğu gözlenmiştir (Gaw vd, 2014).

Yapılan birçok araştırmayla farmasötiklerin her ortamda ve konsantrasyonda varolduğu bir gerçektir. Bu durum önemli bir kirlilik kaynağı oluştuğunu da gözler önüne sermektedir. Tespit edilen kimyasallar arasında steroidal olmayan antiinflamatuvarlar (Diklofenak, İbuprofen, Asetilsalisilik asit, Naproksen, İndometasin) önemli bir yer tutmaktadır (Lin vd, 2016). Bu kimyasallar acil eylem planı oluşturulması gereken kirleticiler olarak belirtilmiştir. (Zuccato vd, 2006; Kim vd, 2007). Bundan dolayı Avustralya Ulusal Sağlık ve Tıbbi Araştırma Konseyi, uluslararası alanda yapılan çalışmalarda, ilaçların güvenli bir şekilde imha edilmesine yönelik bir politika izlemektedir. Bu politikalar doğrultusunda; farmasötik atıklar depolama alanlarına gönderilmemeli veya kanalizasyona boşaltılmamalıdır. Bunların yerine uygun yöntemler ve tesisler yardımıyla yakılmalıdır (NHMRC, 1999).

Su Çerçeve Direktifi, yeni kritik bileşiklerin dahil edilmesini öngörmek için tehlikeli maddeler listesinin periyodik olarak gözden geçirilmesini talep etmektedir. İlaçlar henüz Avrupa birliğine bazı üye devletler kendi inisiyatifleri doğrultusunda, sudaki eser miktardaki ilaçların eser konsantrasyonları konusunu incelemeye başlamıştır. Almanya'nın tercih ettiği önlem prensibine göre, yüzey sularında farmasötikler gibi yeni ortaya çıkan birçok mikro kirleticiye, ÇKS (çevresel kalite standardı) olarak 0,1 µg/L uygulamaktadır. İsviçre Federal Çevre Dairesi, İsviçre Su Koruma Yönetmeliği'ni değiştirmeyi önermiş ve atık su arıtımı sırasında % 80 oranında azaltılması gereken beş gösterge bileşeni belirtmişlerdir (Karbamazepin, diklofenak, sülfametoksazol, benzotriazol ve Mecoprop). Federal Çevre Dairesi (FOEN) İsviçre, 2006 yılında "Mikropoll stratejisi" ni başlatmış ve Diklofenak'ın, belediye atık sularından % 80'e kadar giderilmesi amaçlanmıştır (FOEN, 2012).

Sonuç olarak, çok sayıda farmasötik madde ve bunların farklı toksik etkilerine sahip metabolitlerinin mevcudiyeti, neden oldukları olumsuzlukları incelemeyi güçleştirmektedirler. Bu bileşikler aynı toksik etki moduna sahip olduğu durumlarda, sinerjizm veya ilave maruz kalma yoluyla önemli etkilere yol açabilmektedir. Bu durum; birçok ilaç için toksik etkisinin kendiliğinden anlaşılabilmesi ve ne tür etkilerin beklenebileceğini tahmin etmenin imkansız olmasını beraberinde getirmektedir. Bunun sonucunda suda yaşayan türlere etkilerin belirlenmesi oldukça zorlaşmaktadır (Breton ve Boxall, 2003).

2.1.3 Atıksu arıtma tesislerinde diklofenak giderimi ve akıbeti

İlaçlar, tüm dünyada yaygın olarak tüketilen çok çeşitli kimyasal bileşiklerdir. Genellikle biyobozunmaya uygun bazı ilaçlar vardır. Farmasötikler, sucul ortama orijinal yapıları veya metabolitleri halinde deşarj edilirler (Kümmerer,2010). Bu bileşiklerin çoğu, üzerlerinde mevzuat bulunmaması ve çevreye olası etkilerinden dolayı ortaya çıkan kirletici maddeler olarak kabul edilmektedirler (Yamashita vd, 2006).

Klasik atık su arıtma tesisleri, ilaçları gidermek için özel olarak tasarlanmamış ve ilaçları atık sulardan elimine etme konusunda sınırlı kapasiteye sahiptir (Suarez vd, 2010). Klasik Atık Su Arıtma Tesisleri, patojenleri, koliformları gidermek, karbon, azot ve fosfor bileşiklerinin yüklerini azaltmak için tasarlanmıştır. Buna ek olarak, birçok polar olmayan kimyasal bileşikler çamurda sorpsiyonla iyi bir şekilde giderilmektedir. Atık su arıtımında organik bileşiklerin diğer önemli giderim yolları biyotransformasyon, biyodegradasyon ve volatilizasyondur. Atık su arıtma tesislerindeki giderim verimliliği, bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri, iklim koşulları, arıtma işleminin türü, arıtma işleminin operasyonel koşulları ve

tesiste kullanılan aktif çamurun yaşı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Aydın vd, 2016). Bazı atıksu arıtma tesislerinden gelen atık sular, düşük giderim oranları ve düşük biyolojik parçalanma özellikleri nedeniyle yüksek konsantrasyonlar içerdiği belirtilmiştir (Vieno ve Sillanpää, 2014).

Dünya üzerinde insanlara büyük miktarlarda ağrı kesici ilaçlar reçete edilir ancak çoğu zaman reçetesiz olarak satılırlar. Türkiye’de 2009 ve 2013 yıllarında diklofenak tüketim oranı sırasıyla 2603 ve 2712 µg/kişi/gündür. Literatürde de diğer ülkeler için benzer tüketim oranları (Almanya 2613, İspanya 2124, Avusturya 2104 µg/kişi/gün) bildirilmiştir (Sarı vd, 2014). Reçetesiz olarak yapılan satışlara ilaveten bu kimyasalların deşarjı ile ilgili herhangi bir kısıtlama olmamasından dolayı farmasötikler sucul ortamlara kontrolsüz bir şekilde ulaşmaktadırlar. Farmasötik olarak aktif kimyasalların birçoğu kullanımları sonrasında değişime uğramadan kanalizasyon sistemi yoluyla atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Heberer, 2002; Zhang vd, 2008).

Steroid olmayan antiinflamatuvar ilaçlar (NSAID’ler), önemli bir ilaç grubudur ve çoğu ülkede bu ilaçlar mevcut olduğundan, atık su arıtma tesislerinin atıklarında en sık bulunan maddeler olarak bildirilmektedir (Wu vd, 2008). Almanya’da su döngüsü için daha önemli kabul edilen diklofenak ilacı yıllık miktarda yaklaşık 75 ton olarak satılmaktadır (Ternes, 2001). Heberer, Almanya (Berlin) atık su arıtma tesislerinde yaptığı çalışmada diklofenak konsantrasyonunu ortalama 3,02 µg/l olarak tespit etmiştir (Heberer, 2002). Yapılan genel araştırmalara göre atık su arıtma tesislerinde, atık su giriş ve atık su çıkış arasında diklofenak konsantrasyonlarının %11 ve %28 oranında azaldığı gözlemlenmiştir (Ericson vd, 2010; Cuklev vd, 2011). Bazı durumlarda ise atık su konsantrasyonlarının, atık su girişindeki oranlardan daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Zorita vd, 2009).

Sarı vd, 2015 yılında iki atıksu arıtma tesisinde yaptıkları çalışmada, atık su arıtma tesislerinde ve atık su deşarjı içinde diklofenak konsantrasyonu tespit etmişlerdir. İncelenen arıtma tesislerinde Diklofenak’ın ana giderme mekanizması, çoğunlukla UV dezenfeksiyonundan sonra biyolojik arıtma kısmında olmuştur. Mevsimsel değişim, etkilenen akışta diklofenak oluşumu üzerinde belirgin bir etki gösterse de, bunun giderim verimi üzerindeki etkisi çoğunlukla AAT’nin çalışma koşullarına, konfigürasyonuna ve performansına bağlıdır. Sonbahar ve ilkbahar mevsimindeki sıcaklık dalgalanmaları, mevsimsel verimliliği düşürmüştür. Ayrıca, kış aylarında yağıştan kaynaklanan seyrelme diklofenak oluşumunu etkiler. Diklofenak ile askıda katı madde konsantrasyonları arasında,

konvansiyonel parametreler arasında Diklofenak'ın gideriminin azot giderim verimliliği ile yüksek oranda korele olduğu tespit edilmiştir (Sarı vd, 2015)

Örneğin Alman nehirleri Elbe ve Saale üzerine bölgesel çalışmalar (Wiegel vd, 2004) ABD ve Büyük Britanya'daki uluslararası çalışmalarla kanalizasyon arıtma tesislerinden geçiş sırasında bu farmasötiklerin tamamının giderilememesinden dolayı bu bileşiklerin atıksu arıtma tesisinde ve buradan sucul sisteme geçişi, artışı da tespit edilmiştir (Hartmann vd, 2008). Atık su arıtma tesislerinde diklofenak giderimi, çalışma koşullarına bağlı olarak % 0 ila 80 arasında değişebilmekte, ancak çoğunlukla % 21-40 aralığında gözlenebilmektedir.

DCF'nin biyobozunması MBR sisteminden alınan numunelerde oldukça sınırlı olduğu doğrulanmış, ancak anoksik biyofilm koşullarında başlangıç konsantrasyonunun % 60-65'ine kadar düştüğü tespit edilmiştir (Capodaglio vd, 2018). Ayrıca asidik çalışma koşullarının (pH 4,4 civarında) asitli farmasötik maddelerin giderilmesi ve su-çamur ayrılma katsayısının artırılması, fazla çamur üzerinde emiliminin artırılması için tercih edildiği de gösterilmiştir (Urase ve Kikuta, 2005). Bakteriler ise metabolik süreçleri nedeniyle ilaçları atık su içinde konjuge bir formda kısmen bulundurmakta (Pérez ve Bacelo, 2008) ve bu durum Diklofenak'ın çevreye yeniden salınmasına neden olmaktadır (Zorita vd, 2009). Ayrıca, Diklofenak'ın atıksu arıtma tesisleri içindeki mikrobiyal toplulukları değiştirebileceği de öne sürülmüştür (Kraigher vd, 2008).

AB Projesi POSEIDON, (2006) sonuçlarına göre ince hava kabarcıklı havalandırma ile biyoreaktörlerde çözülmüş herhangi bir maddenin önemli bir şekilde gideriminin sağlanması için, kirletici maddelerin Henry'nin yasası değişkenlik sabitinin değeri yüksek olmalıdır ($KH > 3.10^{-3} [Pam^3 mol^{-1}]$). Bu nedenle, DCF ($KH = 4,79.10^{-7}$) bu giderim metoduna önemli ölçüde tabi değildir (Capodaglio vd, 2018).

DCF, $K_d = 16L/kg$ 'lık bir su-çamur dağılım katsayısına sahip ancak yine de önemli miktarda adsorpsiyon etkisi gösteremeyecek kadar düşük şekilde davranır. Bu nedenle, her DCF kütlesi, çözülmüş biçimde, sulu faz ile ilişkili kalmaktadır (Ternes vd, 2004). DCF'nin yüzeysel sularda ana eliminasyon süreci olarak foto-transformasyon tanımlanmıştır. Foto-transformasyonda 1 saatten daha az yarı-ömre sahip hızlı bir reaksiyon hızına göre hareket gerçekleşir, burada ilk yan ürün, ana bileşikten bile daha hızlı bir şekilde ışıl bozunuma uğrar (Capodaglio vd, 2018). Aynı şey AAT'lerde de görülmektedir. Ek olarak, yüzey suların da doğal organik madde içeriğinin bir parçası olan hümik asitler, diklofenak için iç çözelti filtre görevi görerek foto-transformasyon oranlarını azaltır. (Callegari vd, 2017).

2.2. Mikrokirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Giderimi

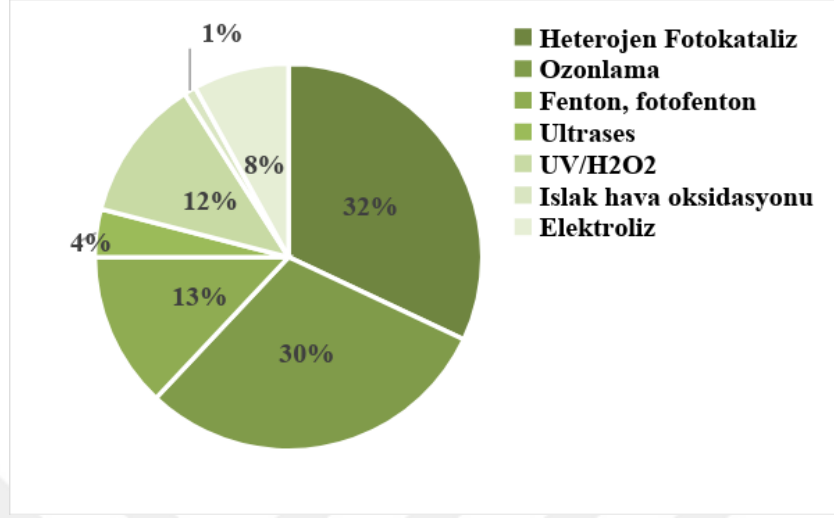
Geniş bir aralıktaki organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen •OH radikallerini üreten ileri oksidasyon prosesleri (İOP) mikrokirletici gideriminde klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak kullanılmaktadır (Eren, 2018). İOP'leri heterojen ve homojen fotokatalize dayalı yakın ultraviyole ya da güneş ışığında görülebilen ışınlanma, elektroliz, ozonlama, Fenton prosesi, ultrases ve ıslak hava oksidasyonu en yaygın proseslerdir. Bunlara kıyasla daha az yaygın olan fakat gelişen prosesler içerisinde yer alan iyonlaştırıcı radyasyon, mikrodalgalar, atımlı plazma ve ferrat reaktiflerini içeren yöntemlerde kullanılmaktadır (Klavarioti vd, 2009).

Son zamanlarda farmasötiklerin İOP'leri ile giderimi artış göstermektedir. Bunun en önemli sebebi farmasötiklerin arıtılırken parçalanmasıdır. Bazı durumlarda, bozunma yan ürünlerinin orijinal üründen biyolojik olarak daha fazla bozunması ve az toksik olmasıdır. Bu nedenle İOP'ler biyolojik bir işlem sonrasında kolayca uygulanabilmektedir (Fatta vd, 2007). Kimyasal ve biyolojik proseslere göre İOP'lerin en önemli avantajı, biyokimyasal proseslerde olduğu gibi atık çamur oluşturarak ve ya kimyasal çöktürme, adsorpsiyon gibi işlemlerle kirleticiyi başka bir faza aktarmamasıdır (İnce ve Apikyan, 2000).

Farmasötiklerin giderimde yaygın olarak kullanılan İOP'leri, Ozon/Hidrojen peroksit, Ozon/Ultraviyole, Hidrojen peroksit/Ultraviyole, Ozon/Hidrojen peroksit/Ultraviyole prosesleri, Fenton prosesi, Fotofenton prosesi, heterojen Fenton sistemleri, fotokataliz bulunmaktadır (Jiang vd, 2013). Belirlenen kirletici için kullanılacak olan İOP'inin verimi •OH üretimi ile doğru orantılıdır. Oksidanların tek başına kullanıldığı (ozon, hidrojen peroksit vb.) kimyasal oksidasyon proseslerinin bozunma hızları, bu proseslerin birlikte kullanıldığı hibrit proseslere göre daha düşüktür. Hibrit proseslerin avantajı, daha kısa sürede ve daha yüksek verimle arıtım sağlamalarıdır (Dalgıç, 2013). Örneğin, H₂O₂/UV prosesi alkali koşullar altında H₂O₂'nin ışıl bozunması artmakta ayrıca UV ışımaya süresi ve yoğunluğun artmasıyla oksidasyon verimini arttırmaktadır (Benitez vd, 2000).

Fotokatalitik oksidasyonda ise TiO₂ partikülleri kullanılır. Titanyum dioksit zehirsizdir ve suda çözünmez. Bundan dolayı tercih edilen bir katalizördür. Ayrıca TiO₂ bulunduğu ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşturmaktadır. TiO₂ kullanılan fotokataliz reaksiyonları, UV bulunan diğer proseslere göre daha yüksek dalga boylarında (300-380 nm aralığında) tepkime verirler (Kitiş vd, 2009).

İlaç kalıntı gideriminde kullanılan İOP'lerinin yüzdelik grafik olarak dağılımlarını incelemiş olup dağılımlar Şekil 2.3.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.3. İlaç kalıntı gideriminde kullanılan İOP'lerin dağılımı (Klavarioti vd, 2009)

2.2.1. Ultraviyole (UV) prosesler

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametre vardır. Bu parametreler, ışık ve bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek olan maddedir. Işık ile madde değişik şekillerde etkileşimde bulunmaktadır. Bunlar; foton, atom veya molekülden elektronu koparmak için yeterli enerjiye sahip değilse elektrona çarpıp yansımaktadır. Eğer yeterli enerjiye sahipse ve belli bir enerjiyi aşarsa enerjisini tamamen elektrona aktararak fotoelektrik etkiye neden olmaktadır (Tarr, 2003).

Güneş spektrumunun özel bir bölümü ultraviyole radyasyonudur. UV ışınları, ışın spektrumunda, X ışınları ve görünür ışık arasındadır. UV ışığı genel olarak UV-A (320-400 nm dalga boyu), UV-B (280-320 nm dalga boyu) ve UV-C (200-280 nm dalga boyu) olarak gruplandırılmaktadır. UVC (<280 nm) ışığı: “kısa dalga boylu” veya “germisidal ışık” olarak da adlandırılmaktadır. Biyolojik olarak en tehlikeli UV ışık çeşididir. UV-C atmosfer tarafından tamamen absorbe olur ve böylece doğal çevrede görülmemektedir. UV-C ışığı dezenfeksiyon uygulamalarında çok sık kullanılmaktadır (Akyol, 2010).

Fotokatalitik reaksiyonlarda daha çok UV ışık enerjisi kullanılmaktadır. Fotokimyasal yöntemlerde yaygın olarak civa ark lambalarıyla UV radyasyonu sağlanmaktadır. UV lambalarının sağlayabileceği UV dozu genellikle UV ışın yoğunluğu ve temas süresine

bağlıdır. UV ışın yoğunluğu etkinlik açısından yeterince yüksek seviyede olmalı ve mümkün olduğunca ortam içerisinde homojen dağılmalıdır. UV lambasından yayılan ışının yoğunluğu sıvı ortam içerisinde UV kaynağından uzaklaştıkça azalmaktadır. Bir başka parametre olan temas süresi ise ne kadar uzun olursa UV ışınının etkisi o kadar fazla olmaktadır (Ertugay, 2012).

Gelişmiş ileri oksidasyon prosesleri (İOP), son aşamalarda çok reaktif olan ve kirletici mineralizasyonu üreten hidroksil radikallerinin ($\cdot\text{OH}$) üretimi ile karakterize edilir. Hidroksil radikallerini meydana gelmesi, UV ışığının ($<280\text{ nm}$) H_2O_2 ile reaksiyona girip ısı bozunma tepkimesi vermesiyle gerçekleşir. (Zhang ve Li, 2014).



Doğrudan fotolizin etkinliği, güçlü bir oksidan olan hidrojen peroksit ile birleştirildiğinde hidroksil radikali oluşumu arttırarak bozunma işlemini kolaylaştırır (Klavarioti vd, 2009). Hidrojen peroksit kullanımının amacı, son literatür çalışmaların da belirtildiği gibi UV ışığını ($\ll 300\text{ nm}$) kullanarak fotolizi teşvik etmektir (Khetan vd, 2007). H_2O_2 ile fotoliz, genellikle gereken H_2O_2 miktarını azaltmak için düşük yoğunluklu ve orta basınçlı yüksek yoğunluklu cıva buharlı lamba ile gerçekleştirilir. Bu işlemin en önemli avantajı, H_2O_2 'nin suda tamamen çözünür olması ve işlem sonrası ayrılma gerektirmemesi durumudur (Kaur vd, 2016).

İOP'leri çok yönlüdür. Bunun nedeni, spesifik arıtım hedefinin gereksinimlerine bağlı olarak, radikallerin üretimi için çeşitli seçenek sunarlar (Ravina vd, 2002). İOP'ler tarafından inatçı kirleticilerin bozulması, genellikle 10^9 L/mol/s civarında yüksek reaksiyon hız sabiti olan çeşitli organik bileşiklerden oluşur. Bu organik bileşikler, toplam mineralizasyon kabiliyetine sahiptir ve yüksek reaktif hidroksil radikallerine ($\cdot\text{OH}$) dayanır. Bu özellikler, çok daha kısa zamanda ve çok sayıda kimyasal olarak farklı mikrokirleticilerin giderilmesine olanak sağlar (Ribeiro vd, 2015).

H_2O_2 'nin suda kolay çözünür olması, organik kirlilikleri zararsız yan ürün oluşturarak mineralize etmesi, ısı kararlılığı ve kolay işletilebilir olması $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesin avantajlarından bazılarıdır (Sindelar vd, 2014).

Ultraviyole ve hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı giderim yönteminin daha etkin olduğu tespit edilmiştir. Son zamanlarda, İOP'ler kullanılarak Diklofenak'ın atık sudan ve içme suyundan giderimi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır.

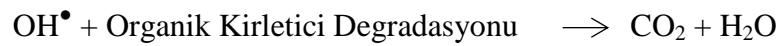
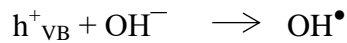
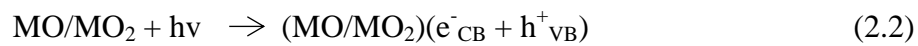
2.2.2 Heterojen oksidasyon prosesleri

Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken parçacıklardan oluşmaktadır. Hidroksil radikalleri ise fotokatalitik bir sistemde ana oksidanlardır (Ayten, 2010). Sulu çözeltilerde kimyasal bileşiklerin fotokatalitik parçalanması bir yarı iletken sayesinde meydana gelmektedir. Organik bileşikler, iyi bir katalizör eşliğinde CO₂'ye kadar parçalanabilirler. Bu yarı iletkenler arasında TiO₂, ZnO ve Fe(III) oksit yer almaktadır (Lutterbeck vd, 2015).

Bunlar arasında TiO₂, kararlı, uygun bir enerji aralığına (3,2 eV) ve yüksek fotoaktiviteye sahiptir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ise ZnO'nun de TiO₂ kadar etkili bir yarı iletken olduğu tespit edilmiştir. ZnO'nun, TiO₂ ile aynı enerji aralığı değerine (3,2 eV) ve benzer parçalanma mekanizmasına sahip olduğu tespit edilmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlarda önce yarı iletkenin yüzeyi ışık ile hareketlendirilir ve ardından katalizör yüzeyinde bir elektron-boşluk çifti oluşur (Tanattı, 2015).

Katalizördeki boşluk (h_{VB}⁺) yüksek oksitleyici potansiyeline sahiptir. Bu durum organik maddenin direk oksidasyonunu sağlar. Ayrıca kuvvetli •OH radikallerinin oluşması iki şekilde gerçekleşmektedir. Hem suyun bozunması ile hem de boşlukların OH⁻ ile olan reaksiyondan meydana gelmektedir.

Oluşan •OH radikalleri ise son derece güçlü, seçici olmayan ve organik maddeyi tam ya da kısmi olarak mineralizasyona uğratan radikallerdir.



Burada; MO/MO₂; fotokatalizör özelliği taşıyan yarı iletken metal oksitleri, hv; UV ışık tarafından sağlanan enerjiyi, e⁻_{CB}; iletkenlik bandı elektronunu, h⁺_{VB}; değerlik bandını, OH[•] ise hidroksil radikalini temsil etmektedir (Selen vd, 2016). Ayrıca iletkenlik bandındaki elektronlar •OH radikallerinin üretilmesinde rol oynar (Eren, 2009).

TiO₂ varlığı ile fotokatalitik bozunmanın sağladığı avantajlar arasında; ucuz ve basit olması, etkinliği ve son derece düşük organik kirletici seviyesi sağlayabilmesi yer almaktadır. Ticari açıdan da ilgi görmektedir.

TiO₂, fotokatalitik bozunma işlemlerinde iki şekilde uygulanmaktadır. Sulu ortamda süspansiyon halinde veya destek materyallerde immobilize edilmiş bir şekildedir (örn. kuvarskum, cam, aktif karbon vb). Immobilize TiO₂ kullanımının etkinliği, genellikle süspansiyon haldeki TiO₂'nin kullanıldığı sistemlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ancak, teknik uygulamalar için bu durum tam tersi haldedir. Immobilize edilmiş TiO₂ kullanımı süspansiyon halinde TiO₂ kullanımına göre daha uygun görülmektedir. Çünkü, sulu ortamda süspansiyon halinde TiO₂ kullanıldığında, katalizör partiküllerin geri kazanımı için ilave ekipman ve enerji gereksinimine ihtiyaç kalmamaktadır. Sistemin verimliliğini artırmak için; katalitik modifikasyon, işletme şartlarının değiştirilmesi (örn. pH), oksidant kullanımı (örn. H₂O₂) ve gelişmiş reaktör tasarımı yapılması mümkündür. Bu faktörler, sistemin etkinliğini artırma da önemli rol oynamaktadır. Aynı zamanda fotokatalitik bozunmanın dezavantajlarından olan enerji maliyetini de en aza indirmektedir (Akbal ve Balkaya, 2002).

ZnO'nun ise düşük maliyetli, toksik olmayışı, doğada bol miktarda bulunması, çevre dostu oluşu, yüksek redoks potansiyeli ve mekanik açıdan kararlılık göstermesi gibi avantajları vardır. ZnO, yaklaşık 3,37 eV bant genişliğine sahiptir. Bu nedenle yaygın olarak kullanılan ve önemli bir yarı iletken fotokatalizör olarak kabul edilmektedir (Cui 2012; Güler vd, 2018).

Bu katalizör $\leq 385\text{nm}$ ve altındaki dalga boylarını soğurmaktadır. Bunun yanısıra fotokatalitik etki ve pratik uygulamalardaki kullanımlar göz önüne alındığında ZnO yapının sadece UV ışığı değil, daha geniş bir spektrumdaki ışığı soğurması istenir. Çinko oksite bu özelliklerin kazandırılması için ZnO nanoyapıların üretilmesi ve modifiye edilmesi gerekmektedir (Aykaç, 2019).

ZnO'nun piezoelektrik, doğal n-tipi iletkenlik, yüksek elektron hareketliliği ve termal kararlılık gibi teknolojik özelliklerinden dolayı ZnO nanoyapı çalışmaları devamlılığını sürdürüp korumaktadır. Fotonik kristaller, katalizörler, ışık yayan diyotlar, sensörler, elektrominesans ve fotoluminesans gibi materyaller üzerinde geniş teknolojik uygulama alanına sahiptir (Güler vd, 2018). UV veya görünür ışık ışınları altında organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasında da kullanılmaktadır (Lee vd, 2003). Yapılan bir çalışmada, *Vibrio fischeri*, fotokatalitik olarak işlenmiş solusyonların ekotoksitesinin değerlendirilmesinde kullanılmış ve sonuçlar analiz edildiğinde çözeltinin toksitesinin % 1'den daha düşük bir

nihai değere ulaştığını göstermiştir. Bu deney de fotokatalitik işlemin etkinliğini göstermektedir (Kaur vd, 2016).

Fotokatalitik alanda ZnO'nun endüstriyel uygulamasını engelleyen iki önemli dezavantaj vardır. İlk olarak, ZnO geniş bant boşluk enerjisine sahiptir. Ayrıca ZnO sadece ultraviyole (UV) ışık ile uyarılabilen dar spektral yansıma aralığına sahiptir. İkincisi, ZnO'nun elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranını düşürmek ve ZnO'nun ışık emme aralığını değerli metal biriktirme yöntemleriyle arttırmak için ZnO tarafından üretilen foton oluşturulmuş elektron boşluk çiftleri kolaylıkla yeniden birleştirilebilir, böylece numunelerin fotokatalitik etkinliğini azaltır (Wang vd, 2017).

2.3 Diklofenak Literatür Çalışmaları

De La Cruz vd (2011), aktif çamur bazında bir belediye atık su arıtma tesisinden (Lozan, İsviçre) bulunan 32 seçilmiş mikro kirleticinin (ilaç, korozyon önleyici madde ve biyosit/böcek ilacı) giderilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmada UV, UV/H₂O₂ prosesleri ile DCF giderimine de yer verilmiştir. UV prosesinde, LCMS/MS analiz sonucuna göre 10. dakikada giderim verimi %100 olarak bildirilmiştir. UV/H₂O₂ prosesinde ise iki farklı zaman aralıklarında (10 ve 30. dk) 50 mg/L H₂O₂ konsantrasyonunda deney gerçekleştirilmiştir. UPLC-MS/MS analizlerinde her iki zaman aralıkları için giderim verimini %100 olarak tespit etmişlerdir. UV254 ışınması ve 17°C'de sıcaklık altında 10 dakikalık ışınlamadan sonra, kirleticilerin bozunması gözlemlenmiştir. Su molekülleri üzerinde 254 nm dalga boylu bir radyasyon kullanıldığında (düşük basınçlı cıva lambası olduğu gibi), daha düşük dalga boylarına ihtiyaç duydukları için fotoliz yaparak hidroksil radikalleri oluştururlar. Çalışmalar, doğrudan UV fotoliziyle kirleticilerin bozulmasının büyük ölçüde çalışılmakta olan hedef bileşiğe bağlı olduğunu göstermiştir.

Vogna vd (2004), yaygın olarak kullanılan bir anti-enflamatuar ilaç olan diklofenak, birçok atıksu arıtma tesisinin atık suları, nehirleri ve göl sularında bulunmuştur. Sucul ortamda yaşayan balıklar üzerinde olumsuz etkiler sergilediği bildirilmiştir. İleri oksidasyon işlemleri, ozonlama, sudaki bozulma için H₂O₂/UV araştırılmıştır. Mevcut çalışmada kabul edilen koşullar altında, hem ozonlama hem de H₂O₂/UV sistemlerinin diklofenak parçalanmasının başlamasında etkili olduğu ve klorun iyonlarına tam bir dönüşümü olduğu belirtilmiştir. Spektrofotometrik deneyler, reaksiyon ürünlerinin, 30 dakika boyunca 254 nm'de oksidasyon karışımının toplam absorbansına % 43'lük bir katkısı olduğunu göstermiştir. 90 dakika boyunca H₂O₂/UV gideriminde ise klorlulaştırılmış ara bağların

önemli miktarlarda kalıcılığını gösteren klor giderme % 51 iken, TOK giderimi % 39 olmuştur.

Roberts vd (2005), İngiltere'deki Tyne nehri yüzey suyunda ve Howdon atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda belirlenen farmasötiklerin oluşumunu incelemişlerdir. Bu çalışmada belirlenen farmasötikler; asetil-sülfametoksazol, klofibrik asit, klotrimazol, eritromisin, dekstropropoksifen, diklofenak, ibuprofen, mefetamik asit, parasetamol, propranolol, sülfametoksazol, tamoksifen ve trimetoprim'dir. Örnekler katı faz ekstraksiyonunu takiben elektrosprey kütle spektrometresi ve ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografisi tarafından analiz edilmiştir. Howdon atıksu arıtma tesisinde atıksuya bir ileri arıtım yöntemi olan UV arıtımı uygulanmıştır. Arıtım sonucunda ilaç örneklerinin bazılarının %55-100 (%91 klofibrik asit, %55 klotrimazole, %71 diklofenak, %89 ibuprofen, %100 parasetamol) arasında giderildiği görülmüştür. Bazı ilaç örneklerinin ise atıksudaki konsantrasyonlarının arttığı gözlemlenmiştir. (%34 propranolol, %30 tamoksifen, %3 trimetoprim, %79 eritromisin) bu artışa neden olarak arıtım prosesi boyunca birleşik metabolitlerin ayrışması gösterilmiştir.

Kosma vd (2014), atıksu arıtma tesisinde parasetamol, kafein, ibuprofen, trimetoprim, sülfametoksazol, fenofibrat, diklofenak ve salistik asit mikrokirleticilerini analiz etmişlerdir. Ölçümlerde LCMS/MS cihazı kullanılmıştır. Yüksek oranda ibuprofen, parasetamol giderimi; orta oranda sülfametoksazol ve fenofibrat giderimi; düşük oranda ise trimetoprim giderimi gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Ancak karbamazepin ve diklofenak'ın yok denilecek kadar az seviyede gideriminin gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Kosjek vd (2005), yaptıkları çalışmada suda ng/L seviyelerinde bulunan farmasetiklerin ölçümüne izin veren analitik metotların geliştirilmesini amaçlamışlardır. Seçilen bileşiklerin belirlenmesi için (naproksen, ketoprofen, ibuprofen, diklofenak) su örneklerine önce katı faz ekstraksiyonu uygulanmış daha sonra bu örnekler gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresinde ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda alınan su örneklerinde bu bileşiklere ng/L seviyelerinde rastlanmıştır.

Bo vd (2015), çalışmalarını Çin'de 4 farklı atıksu arıtma tesisinde gerçekleştirmişlerdir. Mikrokirletici ölçümlerini gerçekleştirirken GCMS/MS cihazından yararlanmışlardır. Ölçümler sırasında 8 adet mikrokirleticiye bakılmıştır. Bu mikrokirleticiler: Diklofenak, phenacetin, pyramidon, naproksen, gemfibrozil, klorofibrik asit, kafein, kolesterol'dür. Atıksu arıtma tesislerinden alınan örnekler analiz edildiğinde her 4 tesiste de diklofenak giderimi en iyi giderilen madde olarak bulunmuştur. Diklofenak arıtımı tesis çıkışında %72-80 arasında

gerçekleşmiştir. Arıtma prosesi ise fizikokimyasal arıtım, biyolojik parçalanma ve çamur içerisinde adsorpsiyon olarak uygulanmıştır.

Giri vd (2010), laboratuvar çözeltileri deneylerinde yedi ileri oksidasyon tekniği ile karışık çözeltilerde sık kullanılan on altı farmasötik bileşiğin oksidasyon potansiyelini açıklamayı amaçlamışlardır. Bütün deneylerde sıcaklık ($25\pm 2^\circ\text{C}$) tutulmuştur. Deneylerde çözeltilerin pH ayarı yapmamışlardır. Analizler LCMS/MS cihazı ile ölçülmüştür. Analiz sonuçlarında DCF, kullanılan oksidasyon yöntemlerinden bağımsız olarak kısa reaksiyon sürelerinde çok verimli bir şekilde bozunma sağlamıştır. DCF, bozunma oranları: UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ prosesleri için sırasıyla 17,02, 16,00, 14,93sa⁻¹ tespit edilmiştir. Bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri ve çözelti pH'sı, giderimde önemli bir rol oynadığı kanısına varılmıştır.

Pérez-Estrada vd (2005), yaptıkları çalışmada, TiO₂ katalizörü kullanarak pilot tesis ölçeğinde Diklofenak'ın bozunmasını araştırmışlardır. 50 mg/L başlangıç Diklofenak konsantrasyonu tayin edilmiştir. Titanyum dioksit fotokataliz ile ayrışma yaklaşık 200 dakika sürmüştür. TOK cihazı ve HPLC-UV cihazı kullanılmış ve UV geçirgenliği > 80 ila 400 nm arasında olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak; 0,2 g/L TiO₂ ile gerçekleştirilen deneyde 50 dakikada diklofenak ve ÇOK konsantrasyonu yaklaşık 20 mg/l tayin edilmiştir. pH 3'teki hidroliz deneyi sonuçları ise 3 saat içinde diklofenak ve TOK'nin % 90'ı giderildiği bildirilmiştir. Fotokatalitik deneyde aydınlatma süresi uzadıkça konsantrasyon miktarının azaldığı bildirilmiştir. Ayrışma kinetiği titanyum dioksit fotokataliz için genel kabul görmüş Langmuir-Hinshelwood mekanizmasına göre sahte birinci dereceden kinetiğe uyduğu belirtilmiştir.

Tokumura vd (2016), yaptığı çalışmada su matrislerinden Karbamazepin ve Diklofenak giderimi üzerine durmuşlardır. Kentsel atık su, Kasım 2014'te Japonya'nın Yokohama kentindeki bir atık su arıtma tesisinden alınmıştır. Çalışma hacmi olarak 0,3 L olarak belirtilmiştir. DCF ile saf su kullanılarak hazırlanmış ve başlangıçtaki pH yaklaşık 7,0 olarak belirlenmiştir. LCMS cihazı ile numuneler analiz edilmiştir. TiO₂ fotokatalitik oksidasyon işleminin yalancı birinci derece (Langmuir-Hinshelwood) reaksiyona uygun olduğu bildirilmiştir. Saf suda hazırlanan çözeltide, DCF'nin bozulması Karbamazepin'den daha hızlı olmuştur. Genel anlamda, saf suya göre, ilaçların bozunması, atık su matrisinde önemli ölçüde azalmıştır. İnhibisyon değerleri DCF için 55,6 ila 94,4 arasında olduğu tespit edilmiştir.

Méndez-Arriaga vd (2008), steroidal olmayan antiinflamatuar ilaçların TiO₂ ile fotokatalitik bozunması ve simüle güneş ışınlanması üzerine çalışma yapmışlardır. Sonuçlar

HPLC, TOK analiz cihazıyla ölçülmüştür. DCF için 200 rpm, 0,1 g/L TiO₂ konsantrasyonunda 200 mg/L giriş konsantrasyonu olan numunenin, çıkış konsantrasyonu 4 mg/L olduğu bildirilmiştir. DCF giderimde %98 giderim verimi elde etmişlerdir. TOK giderim verimi ise %25 olarak belirtilmiştir. DCF'nin bozunumu 290 nm dalga boyu ışınması üzerinde daha etkili olduğu vurgulanmıştır. Fotoliz deneyi sırasındaki pH değerleri, 6'dan 3'e düşürülmüş, ancak çökeltme gözlenmemiştir. Asidik azalma, fotoliz etkisinin DCF'nin bozulması üzerindeki önemli bir etkisinin olduğu sonucuna varmışlardır. Yaptıkları heterojen fotokatalizde, bozunma hızının her zaman katalizör yüküyle orantılı olmadığını ve TiO₂'in ilave edildiği yerde, maksimum bozulma oranını gösteren en uygun nokta olduğunu tespit etmişlerdir.

Achilleos vd (2010), farklı TiO₂ türleri, katalizör yükleme, H₂O₂ konsantrasyonu, ilk konsantrasyon ve su matrisi gibi çeşitli parameterlerin diklofenak (DCF) bozulması üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Tüm deneyler, sürekli oksijen beslemesi ile pH 6'da gerçekleştirilmiştir. TiO₂'nin 4 saatlik ışınlamada DCF'nin % 85 giderimini sağladığı bildirilmiştir.

Bagal vd (2014), hidrodinamik kaviteasyon (HC)'nin kombinasyonsal yaklaşımı ve heterojen fotokatalizin kombinasyonu ile atıksuyun giriş basıncı, ilaç çözeltisinin pH'ı, TiO₂ yükleme ve H₂O₂ konsantrasyonunun DCF ayrışması üzerindeki parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Optimize edilmiş koşullar altında ayrı ayrı UV ve UV/TiO₂'e kıyasla HC/UV/TiO₂/H₂O₂ sistemi ile yaklaşık % 95 DCF bozunması ve % 76 TOK giderimi elde edildi (TiO₂= 0,02 g/L, H₂O₂= 0,02 g/L, giriş sıvısı basıncı= 4 bar, pH 4). DCF bozulması için fotodegradasyon verilerinin birinci dereceden sabit oranına uygun olduğu bildirilmiştir. Tüm analizler HPLC, LC-MS ve TOK cihazlarında gerçekleştirilmiştir.

Sarasidis vd (2014), ultra saf su, yeraltı suyu ve musluk suyundan oluşan karışık su matrisinde DCF'nin fotokatalitik oksidasyonu ile arıtımını incelemişlerdir. Tüm ürünler DCF'den daha düşük tutma süresine sahiptir, ürünlerin ana bileşikten daha az kutuplu olduğunu öne sürdü. Bozulmuş ürünlerin ve ana bileşiğin kromatografisi, 60 dakikalık fotokatalitik membran oksidasyonundan sonra görülmemiştir. Bununla birlikte, işlem sırasında daha küçük moleküllerin oluşmasının mümkün olabileceği, ancak yeniden zor giderilen bileşiklerin tespit edilmediği ifade edilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında TOK giderim verimi yaklaşık %69, HPLC analiz sonucu ise %99,5 olarak bildirilmiştir (pH 6'da 0,5 g/L TiO₂, 2,5 mg/L DCF konsantrasyonu).

Dhiman vd (2019), ZnO nanopartikülleri kullanılarak farmasötik ilaçların ikili karışımlardan giderimi üzerine çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, (siprofloksasin hidroklorür + ofloksasin hidroklorür) ve ikili çözeltilerden, sulu ortamda, adsorban olarak ZnO nanoparçacıklarının kullanıldığı (diklofenak sodyum + parasetamol) üzerinde çalışılmıştır. Her ilacın varlığının alım üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 1: 0, 1: 0.5, 1: 1, 1: 2, 1: 3, 1: 4, 1: 5 konsantrasyon oranları için toplu deneyler yapılmıştır. İlaç oranları için, ZnO nanopartiküllerinin yüzde giderimlerinin hazırlandığı ve daha önceki bir raporda tarif edildiği gibi UV, X-ışını Difraktometresi, TEM, BET ve FTIR yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Belirlenen konsantrasyon oranlarında (DCF:PARA), 20 mg/l DCF giderim verimleri (%) sırasıyla, 92,6, 87,9, 87,1, 82,2, 77,6, 71,5, 68 ; 30mg/l DCF için (%verim); 92,1, 86,4, 82,9, 70,5, 59,6, 43,7, 30,4; 40 mg/l DCF için; 91,2, 85,9, 80,4, 68,9, 51,4, 38,1, 23,4 olarak bildirilmiştir. Diklofenak sodyum ve parasetamol için deneyler 276 nm ve pH 8’de gerçekleştirilmiştir. pH 8’de maksimum diklofenak giderimi gözlenmiştir. İkinci bileşenin oranının arttırılmasında birincil bileşenin gideriminde bir bir azalma olduğu tespit edilmiştir.

Madhavan vd (2010), sulu bir ortamda diklofenakta ultrason yardımlı fotokatalitik bozunma üzerine bir çalışma yapmışlardır. Üç fotokatalist (TiO_2 , ZnO ve Fe-ZnO) kullanılarak DCF’nin sonolitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunması incelenmiştir. Deneş şartları altında, fotokatalitik bozunma oranı, sonoliz yolundan yaklaşık üç kat daha yüksek olduğu tesşit edilmiştir. 1,1 g/L Fe + ZnO kullanılarak farklı işlemler için elde edilen bozulma oranları (DCF = 0,07 mM) verilmiştir. Sonuçlar HPLC ile analiz edilmiştir. Fotokataliz (vis+Fe-ZnO) için giderim $4.10^{-8} \text{ Mdk}^{-1}$, Sonofotokataliz (US+vis+Fe-ZnO) için giderim oranı $1,53 \cdot 10^{-6} \text{ Mdk}^{-1}$ tespit edilmiştir. Sonoliz sonucunda OH radikalleri ve DCF molekülleri arasındaki reaksiyon derecesi, DCF 0,05 mM’ye ulaşana kadar artış göstermiştir. DCF ‘deki ilave artışta, oran sabit kalmış, çünkü DCF konsantrasyonu, su sonolizi tarafından üretilen hidroksil radikallerinin konsantrasyonunu aştığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, sonolitik koşullar altında, bozulabilen maksimum DCF konsantrasyonu, <0,05 mM olduğu gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Kimyasallar

İleri arıtım prosesleri kapsamında çeşitli kimyasal maddeler kullanılmıştır. UV/ H₂O₂ prosesi için kullanılan H₂O₂ , %35'lik, yoğunluğu 1,13 g/cm³'dir. UV/TiO₂ prosesi için kullanılan katalizör TiO₂, %99'luk, molar ağırlığı 79,87 g/mol'dür. UV/H₂O₂ ve UV/TiO₂ için kullanılan iki kimyasal da Merck firmasından temin edilmiştir.

UV/ZnO prosesi için gerekli olan ZnO Carlo Erba Reagents firmasından temin edilmiştir. ZnO, %99'luk, yoğunluğu 5,61 g/cm³ olan bir kimyasaldır. Her üç kimyasal için de 1000 mg/L stok çözeltisi hazırlanmıştır.

3.2 Analizi Yapılacak Olan İlaç

3.2.1 Diklofenak

İleri oksidasyon prosesleri ile sucul ortamlardan giderimi planlanan diklofenak piyasada mevcut ve sık kullanılan ürünlerden temin edilmiştir. Diklofenak için 'DİKLORON' adıyla geçen ampül şeklinde olan piyasada mevcut ilaç kullanılmaktadır.

Piyasadan elde edilen ilaç için konsantrasyon hesabı yapılarak ampül ilaçlar direk sıvı olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan çözelti hazırlanırken konsantrasyonu 25 mg/ml olan Diklofenak ampul formundaki ilaçtan 0,2 ml alınarak musluk suyu ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır. İlacın tam olarak karışımının sağlanması için çözelti 48 saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında kullanılan stok çözeltiler hazırlanırken, Sigma Aldric firmasından temin edilen Diklofenak (saflık ≥98,5) standart maddesi kullanılmış ve istenilen derişimlere saf su ile seyreltilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen giderim verimlerinin daha güvenilir olması için her bir proses öncesi hazırlanan ilaç çözeltilerinin tekrar giriş numuneleri alınmış ve LCMS/MS ve TOK cihazında giderim sonrası elde edilen numuneler ile birlikte derişimlerinin tespit edilmesi planlanmıştır.

Farmakolojik özellikler: Non sterodial anti enflamatuar ilaçların sınıflandırılmasında asetik asitler grubunda yer almaktadır. Non sterodial anti enflamatuar ilaçların hepsi siklooksijenaz₂ enzimi (COX₂) inhibitörleridir. Bu şekilde prostaglandinlerin sentezini azaltarak inflamasyonu hafifletirler (Süzer, 2009).

Diklofenak, 2-[(2, 6-diklorofenil) amino] fenilasetik asit suda çözülebilir (polar) ve kalıcı olma özellikleri bilinen sentetik steroidal olmayan antienflamatuar bir ilaçtır.

Fizikokimyasal özellikler: Diklofenak'ın fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Diklofenak'ın çevrede su, toprak, hava ve sediment gibi farklı ekosistemlerde dağılımı ise Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Henry sabiti, bir maddenin buharlaşma yüzdesini etkilemektedir. Diklofenak'ın Henry sabiti nispeten düşük olduğu için ($H < 3 \cdot 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$), buharlaştırma işlemi aktif bir giderim yöntemi olarak dikkate alınmamaktadır. Güçlü hidrofobik özelliğe sahip olan organik kirleticiler ($\log Kow > 4.5$) önemli ölçüde sulardan giderimi yapılabilmektedir (yaklaşık %85). Buna karşın hidrofilik özelliğe sahip olan organik kirleticiler ise ($\log Kow < 3.5$) atıksularda düşük giderim verimine sahiptir (<20%) (Sui vd, 2010). Diklofenak düşük Kow değerine sahiptir. Bu yüzden sıvı faz içinde kalma eğilimindedir (Steven-Garmon vd, 2011). Ayrıca diklofenağa benzer düşük pKa değerine sahip bileşiklerin büyük bir kısmının da sıvı fazda bulunması öngörülmektedir (Jones vd, 2007).

Çizelge 3.1. Diklofenak'ın fizikokimyasal özellikleri (Anonim2, 2012; Epold vd, 2012)

İlaç	Diklofenak sodyum tuzu
CAS No.	15307-79-6
Kullanım	Analjezik, antienflamatuar
Molekül Formülü	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Molekül Ağırlığı	$318,13 \text{ g/mol}^{-1}$
Suda Çözünürlük	2425 mg/L (25 °C)
Log Kow	0,7- 4,5 (pH'a bağlı)
Buhar Basıncı	$4.75 \cdot 10^{-14} \text{ mm Hg}$
pKa	4.15
Henry Sabiti	$4.75 \cdot 10^{-12} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol} (25^\circ\text{C})$

Yapısında iyonize olabilen karboksil grup bulunduran diklofenak suda 2425 mg/L gibi bir çözünürlüğe sahiptir. Kolloidal partiküller üzerinde de tutunabilmesi özelliğinden dolayı yüzeysel sularda da yüksek bir mobiliteye sahiptir. Bir kimyasal için suda, toprakta veya sedimentte belirlenmiş olan yarı ömür değerleri 60 gün üzerinde ise bu kimyasalın dirençli, 180 gün üzerinde ise bu kimyasalın çok dirençli olduğu kabul edilmektedir. Bu tür kimyasalların ortamda uzun yıllar ayrışmadan kalabileceği de belirtilmektedir (Özdemir, 2016).

Çizelge 3.2. Diklofenak'ın çevrede dağılımı, yarı ömrü ve toksisitesi (Özdemir, 2016)

	Çevrede dağılım (%)		Yarılanma (gün)		BCF	Balık ChV [mg/L]
Diklofenak	Su	10	Su	38	3.2	4,6
	Toprak	82	Toprak	75		
	Sediman	8	Sediman	340		
	Hava	0	Hava	0,096		

Çizelge 3.2'den de görüldüğü gibi özellikle toprakta, sedimentte ve atıksu arıtma tesislerinde belirlenmiş olan yarı ömür değeri oldukça yüksektir. Bu durum Diklofenak'ın arıtılabilirliğinin zorluk derecesini göstermektedir. Aynı zamanda Diklofenak yüksek kronik toksisiteye sahip bir kimyasaldır (Balık kronik toksisite değeri (ChV) 4,6 mg/L). (BCF, biyokonsantrasyon katsayısı)

3.3 Analizde Kullanılan Çeşme Suyunun Özellikleri

Tüm giderim çalışmalarında ilaç çözeltilerimizi hazırlamakta kullandığımız çeşme suyunun analizleri yapılmıştır. Analizler yapılırken kullanılan cihazlar ve özellikleri Çizelge 3.3'de verilmiştir. Çeşme suyunun yapılan ilk analiz sonuçları ise Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Analizlerde kullanılan cihazlar ve özellikleri

Analiz	Cihazın marka ve modeli
pH ölçümü	Ohasus pH metre
Elektriksel iletkenlik	Selectra
Bulanıklık ölçümü	Hach
Sıcaklık ve çözülmüş oksijen	Hach
TOK ölçümü	Apollo 9000 combustion TOC analizler
TN ölçümü	TR 320 termoreaktör, T70
	UV/VIS spektrofotometre
TP ölçümü	TR 320 termoreaktör, T70
	UV/VIS spektrofotometre

Çizelge 3.4. Çalışmada kullanılan çeşme suyunun özellikleri

Parametreler	Birim	Değerler
pH	pH birimi	6,98
TDS	$\mu\text{S/cm}$	329
Bulanıklık	NTU	1,2
Sıcaklık	$^{\circ}\text{C}$	19,8
Çözünmüş oksijen	mg/L	7,02
TOK	mg/L	2,02
TN	mg/L	0,75
TP	mg/L	0,28

3.4 Analitik Yöntemler

3.4.1 LCMS/MS cihazı ve özellikleri

Sıvı Kromatografisi/Kütle spektrofotometresi/Kütle spektrofotometresi (LC-MS/MS) tekniğinde; HPLC cihazı sayesinde fizikokimyasal özelliklerine göre ayrılan örnek moleküller kütle dedektörü ile analiz edilmektedir. Moleküller normalde yüklü partiküller değildir ve kütle spektrometreleri iyonizasyon işlemi ile molekülleri uyararak yüklü iyonize moleküller haline dönüştürürler. Birinci quadropol filtrede m/z (kütle/yük) oranına göre ayrılan moleküller collision gaz adı verilen yüksek saflıkta özel bir gaz ile parçalanmaya tabi tutulmaktadır. İkinci quadropol filtrede parçalanma sonucu oluşan iyonların (daughter veya production) üzerinden teşhis ve miktar tayini yapılmaktadır. Aynı m/z oranına sahip pek çok molekülün mevcut olmasına karşın aynı parçalanma iyonlarına sahip molekül sayısı doğada 1/10000 dır. Bu nedenle LC-MS/MS çok düşük konsantrasyonlarda maddenin miktar tayininin yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca sonuçların doğrulanmasına da gerek duyulmamaktadır (Anonim3, 2019).

Standart HPLC tekniğinde madde sadece alıkonma zamanı ile teşhis edilirken LCMS/MS teknolojisi ile alıkonma zamanına ek olarak 'precursor ve product' iyonlar ile değerlendirilmektedir (Sönmez, 2015).

Küçük farmasötik bileşiklerden büyük proteinlerin tayinine kadar, polar iyonik, termal kararsız ve uçucu olmayan bileşiklerin analizleri gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. LC/MS ile çok hızlı bir sürede bileşimin molekül ağırlığı belirlenebilir.

MS/MS, kantitatif uygulamalar için yüksek bir duyarlılık ve kesinlik sağlar. Farmasötik, gıda ve çevre analizlerinde oldukça yüksek performans ile çalışılabilir (Anonim4, 2018).

Bu çalışmada kullanılan LCMS/MS (Liquid chromatography-tandem mass spectrometry cihazı, Shimadzu LCMS-8040 markadır. Metot belirleme çalışmalarında mobil fazları hazırlamakta asetonitril ve ultra saf su kullanılmaktadır. LCMS/MS analizleri Shimadzu LCMS 8040 marka UPLC ve üçlü kuardrapol kütle spektrometresi kısımlarından oluşmaktadır. Pozitif modda elektrosprey iyonizasyonlu (ESI) kütle spektrometresinde ölçülmüş kolon olarak ise Raptor Biphenyl LC kolon kullanılmıştır.

Diklofenak ilaç için elde edilen standarttan ilk olarak 1000 mg/L derişimlerde stok çözeltiler elde edilmiştir. Daha sonra söz konusu stoklar 10'ar katlık seyrelmeler ile LCMS/MS cihazının ölçüm limitlerine uygun olacak şekilde seyreltilmiştir. Optimizasyonu sağlanan ilaçlar için analizi yapılacak numuneler membran şırınga ucu filtrelerden geçirilerek LCMS/MS cihazında derişimleri tespit edilmektedir. Daha sonra ise her bir deney için kalibrasyon doğruları oluşturulmuştur. Diklofenak ilaç standardı için kalibrasyon doğruları ve metotlar hakkında bilgi aşağıda verilmiştir:

Diklofenak standardı için çalışma prensibi: Pozitif modda elektrosprey iyonizasyonlu (ESI) kütle spektrometresinde ölçülmüş kolon olarak ise C18 analitik kolon (50mmx30mmx2,7µm) kullanılmıştır. Gaz sıcaklığı (Ar) 350°C'de 3 L/dk akışta ve 660 bar basınçtır. Taşıyıcı gaz (N₂) sıcaklığı ise 250°C ve 15L/dk akıştır. Kapiler voltaj ise 4500 volt'tur. Diklofenak için belirlenen fırın sıcaklığı 40 °C ve enjeksiyon hacmi ise 20 µL'dir. İyonizasyon modu ESI (+) ve alıkonma süresi 2,452 dk'dır.

UPLC sistem gradient modda A fazı için HPLC derecesinde asetonitril ve ultra saf su (v:v: 70:30) , B fazı için asetonitril ve ultra saf su (v:v: 30:70) ve %0,1 amonyum hidroksit kullanılmıştır. Program B fazı 30 hacim A fazı 70 hacim 10 dakika farklı çalıştırma süresi ile 0-1 dk 70 asetonitril 30 hacim saf su, 1-4,5 dk 95 asetonitril ve 5 hacim saf su, 4,5-10 dk 30 hacim asetonitril ve 70 hacim safsu verilerek 1,5 ml enjeksiyon hacmi seçilmiştir. Metot doğrulama değerleri Çizelge 3.5'de, Gardient program Çizelge 3.6'de verilmiştir.

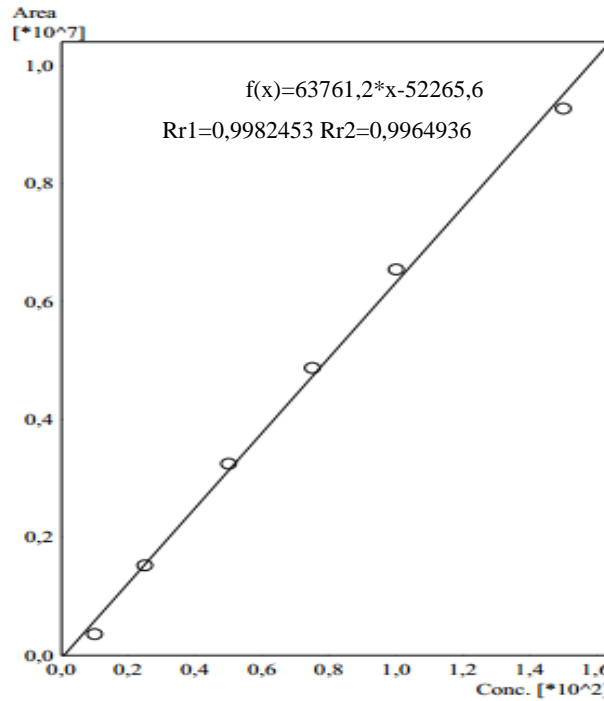
Çizelge 3.5. Metot doğrulama değerleri

Mikrokirletici	Regreasyon katsayısı (R ²)	LOD (tespit limiti- µg/l)	LOQ (ölçüm limiti- µg/l)	Alıkonma süresi (dk)
Diklofenak	0,9982	0,1612	0,5376	2,452

Çizelge 3.6. Gradient programı

Mikrokirletici	Zaman (dk)	Mobil Faz A (%)	Mobil Faz B (%)
Diklofenak	T=0	70	30
(%A 0,0045 NH ₄ OH	T=1	70	30
%B CH ₃ OH)	T=1,5	5	95
	T=4,5	5	95
	T=4,51	70	30
	T=6	70	30

Kalibrasyon eğrileri 10-25-50-75-100-150 µg/L arasında hazırlanmıştır. Bu değerlere uygun kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur. Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Kalibrasyonu oluşturan Diklofenak ilacının korelasyon katsayısı 0,99’dan büyük ($R^2 > 0,99$) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1. Diklofenak kalibrasyon eğrisi

3.4.2 Toplam Organik Karbon cihazı (TOK)

Sudaki organik kirletici maddeler iyon değişim kapasitesini düşürebilir, istenmeyen biyolojik gelişim için bir karbon veya enerji kaynağı olarak işlev görebilir, insan sağlığına veya suda

yaşayan organizmalara zarar verebilecek veya başka şekilde suyun amacına zarar verebilecek yan ürünler oluşturmak için dezenfektanlarla reaksiyona girebilirler. Organik olarak bağlı karbon analiz edilmeden önce, moleküller nicel olarak ölçülebilen bir moleküler form olan karbon dioksit (CO_2) dönüştürülmelidir.

TOK yöntemleri, katalizörler ve oksijen veya hava ile yüksek sıcaklık (tipik olarak 680 ila 950°C) veya ultraviyole ışınlatma ve/veya organik karbonu karbon dioksit dönüştürmek için bir veya daha fazla kimyasal oksidan ve katalizör içeren düşük sıcaklıklar (<100°C) kullanır. CO_2 , numuneden temizlenebilir, kurutulabilir ve taşıyıcı gaz yoluyla dağıtıcı olmayan bir kızılötesi analizöre veya karometrik titratöre aktarılabilir. Alternatif olarak, CO_2 numuneden bir CO_2 seçici membran aracılığıyla yüksek saflıkta suya ayrılabilir, burada iletkenlikteki artış da membrandan geçen CO_2 miktarına karşılık gelmektedir (Anonim5, 2017).

Bu çalışmada Shimadzu TOC V-CPN marka cihazı kullanılmıştır. Analiz metodu ise SM 5310 B seçilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yakma metodu (5310B), yöntem kaynağı standart metodlardır. Bu yöntemde, numune homojenleştirilir ve gerektiğinde seyreltilir. Kobalt oksit, platin grubu metaller veya baryum kromat gibi bir oksidatif katalizör ile doldurulmuş ısıtılmış bir reaksiyon odasına bir mikroporasyon enjekte edilir. Su buharlaştırılır ve organik karbon ve inorganik karbon, CO_2 ve H_2O 'ya oksitlenir. CO_2 , taşıyıcı gaz akışında taşınır ve dağılmayan bir IR analiz cihazı vasıtasıyla ölçülür veya katometrik olarak titre edilir. Bu yöntem, yüzey sularındaki, evsel ve endüstriyel atıklardaki toplam organik karbonun belirlenmesini kapsar. 5310B metodu aksi halde bazı persülfat metotları (5310C) için seyreltilmesi gereken yüksek TOK seviyesine sahip numuneler için uygundur. Genel olarak, 5310B, kimyasal olarak refrakter olan bileşiklerdeki organik karbon seviyelerini belirler. Bu bileşikler 5310C ile belirlenemez. Ayrıca yöntem 5310B, analizörde uçucu olmayan artıkları biriktirmektedir (Anonim6, 2018).

Düşük derişimlerde nicel analiz için kullanılan analitik metotların geliştirilmesi, geçerli kılınması ve raporlanan analiz sonuçlarının yorumlanmasında metodun güvenilir ölçüm yapabildiği en düşük derişimin bilinmesi gerekir. Bu metodta LOD (algılama sınırı) 0,411 mg/l, LOQ (tayin sınırı) 1,37 mg/l 'dir.

3.5 Çalışmada Uygulanan İleri Oksidasyon Prosesleri

3.5.1 UV prosesi

Çalışmanın ilk aşamasında; UV reaktörünün tek başına kullanılması ile ilaç giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada UV reaktörü olarak 50 Hz, 220 v, 254 nm (UV-C) dalga boyunda ışık yayan Tetra marka UV reaktörü (kesikli sistem) kullanılmıştır. UV reaktör içerisine, hazırlanan ilaç çözeltileri Watson Marlow marka peristaltik pompa ile iletilmiştir.

Çalışmada sabit 10 rpm hız ile çözelti UV reaktörüne verilmiştir. İşlem manyetik karıştırıcı eşliğinde gerçekleşmiştir. UV reaktör içerisine 500 ml hacmindeki ilaç çözeltisi 60 dakika süre ile çalıştırılarak UV ışığına tabi tutulmuştur. Deney düzeneği Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

Bu süre içerisinde daha önceden belirlenen sürelerde (10-20-30-40-50-60 dk), reaktör çıkışından düzenli olarak örnekler alınmıştır. Alınan numuneler LC-MS/MS ve TOK cihazında ölçülmüştür. İşlemden geçmeden önce alınan ham çözeltilerle birlikte 15 adet numunenin mg/l cinsinden ilaç derişimleri belirlenip, giderim verimleri ve kinetik çalışması hesaplanmıştır. Alınan numunelerin süzülme işlemi Şekil 3.3’de, analiz numuneleri Şekil 3.4’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Tüm prosesler için UV Reaktörü deney düzeneği



Şekil 3.3. Alınan numunelerin filtrelerden süzülme işlemi



Şekil 3.4. LC-MS/MS ve TOK analizi numuneleri

3.5.2 Ultraviyole/Hidrojen Peroksit (UV/H₂O₂) prosesi

UV/H₂O₂ prosenin çalışma prensibi UV prosesi ile aynı olması sağlanmıştır. UV prosesinden tek fark olarak hazırlanan ilaç çözeltilerine derişimleri 50, 100, 200, 400, 800 mg/L olan H₂O₂, 1000 mg/l stok çözeltilisinden ilave edilmiştir. Bu işlemlerin hepsi manyetik karıştırıcı eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda belirlenen sürelerde reaktör çıkışından alınan örneklerin diklofenak derişimi LCMS/MS ve TOK cihazlarında ölçülmüş ve giderim verimlerinin hesaplanması amaçlanmıştır.

UV/H₂O₂ prosesi de tek başına UV prosesinde olduğu gibi 60 dakika süreyle çalıştırılmış ve daha önceden belirlenen sürelerde reaktör çıkışından örnekler alınmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen UV/H₂O₂ prosesi ile ilaçların giderim verimleri, tek başına UV'nin kullanıldığı prosesteki giderim verimleri ile karşılaştırılarak ilaç giderimde hangi prosesin daha etkili olduğunun belirlenmesi üzerine durulmuştur. Elde edilen sonuçların daha önceden yapılan literatür çalışmalarındaki sonuçlarla benzerlik gösterdiği görülmüştür (Vogna, 2004; Kim vd, 2009a; Kim vd, 2009b; Benitez vd, 2011).

Aynı UV çalışmasında olduğu gibi ve UV/H₂O₂ prosesi içinde kinetik çalışması yapılmış, kaçınıcı dereceden reaksiyon kinetiğine uyduğu ve reaksiyon hız sabitleri belirlenmeye çalışılmıştır.

3.5.3 Ultraviyole/Titanyum Di Oksit (UV/TiO₂) prosesi

DCF giderimi kapsamında çalışmanın bu aşamasında UV reaktörüne TiO₂ eklemesi ile deneyler gerçekleştirilmiştir. UV/TiO₂ çalışmalarında denenmesi amaçlanan TiO₂ derişimlerini sağlamak için kullanılacak TiO₂ stok çözeltisini hazırlamak için; Merck firmasından temin edilen Merck firmasından temin edilen %99'luk, molar ağırlığı 79.87 g/mol olan TiO₂ kullanılmış ve ilaç çözeltileri reaktöre verilmeden önce çözelti içerisine ilave edilmiştir.

UV/TiO₂ posesinde de tüm çalışma koşulları aynı kalmak şartıyla çözeltiye 40, 80, 160, 240, 320mg/l derişimlerini sağlayacak şekilde stok TiO₂ çözeltisinden ilave edilmiştir. Çalışma boyunca pH ile ilgili bir ayarlama yapılmamış, çözeltilerin kendi pH değerlerinde çalışılmıştır. Bu nedenle de pH değerini ayarlamak için herhangi bir kimyasal kullanımına gerek kalmamıştır. Manyetik karıştırıcı eşliğinde deney yapılmıştır. Analizler LCMS/MS ve TOK cihazlarında analiz edilmiş ve TiO₂ 'nin ilaç gideriminde etkisi araştırılmıştır.

3.5.4 Ultraviyole/Çinko Oksit (UV/ZnO) prosesi

ZnO varlığında DCF giderimi yapılan bu aşamada UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ proseslerinde uygulanan çalışma koşulları aynı olmak kaydıyla UV reaktörüne 40, 80, 160, 240 ve 320mg/l derişimlerini sağlayacak şekilde stok ZnO çözeltisinden ilave edilmiştir. ZnO stok çözeltisi hazırlanırken Carlo Erba Reagents firmasından temin edilen %99'luk, yoğunluğu 5,61 g/cm³ olan ZnO kullanılmıştır.

Tüm deney analizleri LCMS/MS ve TOK cihazları ile ölçülmüş her biri için ayrı ayrı kinetik çalışması yapılmıştır. Ortaya çıkan DCF giderim verim oranları ile hangi prosesin daha etkin olduğu, ekonomik verimliliği ve AAT'ye entegresinin uygunluğu araştırılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 UV Proses ile DCF Giderimi

Çalışmamızın ilk aşamasında DCF ilacının ileri oksidasyon tekniklerinden sadece UV ile artırılabilirliği ve bu proses için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir. Tüm çalışmalarda giriş ve çıkış konsantrasyon derişimleri her bir deneme için ayrı ayrı LC-MS/MS ve TOK cihazında ölçülmüştür.

İlk olarak DCF'nin tek başına UV reaktörü kullanılarak giderim verimi değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada 60 dakikalık işlem süresince farklı çalışma sürelerinde (0-10-20-30-40-50-60) çıkış numuneleri alınarak bu sürelerdeki giderim verimleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1'de TOK, Çizelge 4.2'de LC-MS/MS için ifade edilmiştir.

Çizelge 4.1. TOK cihazı ile UV prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 33,8 mg/L)

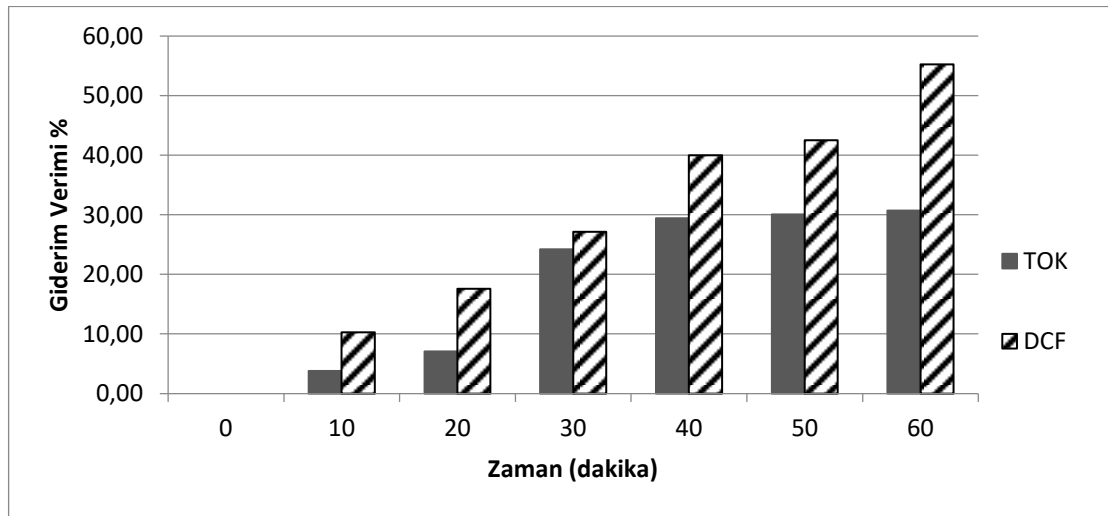
Zaman (dk)	DCF konsant. (mg/l)	TOK giderim verimleri %
0	33,80	-
10	32,52	3,78
20	31,42	7,04
30	25,62	24,20
40	23,85	29,43
50	23,63	30,08
60	23,42	30,71

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere tek başına UV kullanımının 60 dakikalık işlem süresinin sonunda TOK giderimlerinin yüksek olmadığı tespit edilmiştir. 10. dakikada DCF konsantrasyonunda ki azalma, sürenin yetersizliğini göstermektedir. Zamanla bir düşüş olsa da bir arıtma için uygun değildir. Vogna vd (2004), yaptığı çalışmada, H₂O₂/UV sistemlerinin diklofenak parçalanmasının başlamasında etkili olduğunu vurgulamışlardır. Buna göre UV sistemini tek başına kullandığımız ve 60 dakika sonunda elde ettiğimiz %30'luk TOK giderimi de yalnızca UV sistemi ile arıtımın yetersiz olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2. LC-MS/MS cihazı ile UV prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 6,70 mg/L)

Zaman (dk)	DCF konsant.(mg/l)	DCF giderim verimleri %
0	6,70	-
10	6,01	10,29
20	5,52	17,61
30	4,88	27,16
40	4,02	40
50	3,85	42,53
60	3,00	55,22

LC-MS/MS cihazı ile elde edilen sonuçlarda 60 dakika sonunda DCF giderim verimi %55,22 olarak tespit edilmiştir. Başlangıç DCF konsantrasyon değeri ile son konstrasyon değeri aralığında düşüş miktarları birbirlerine çok yakındır. LC-MS/MS sistemi, çoklu analiz tespitinde, eser miktardaki analitlerin hassas miktar tayininde kullanılır. Ayrıca sonuçların doğrulanmasına da gerek duyulmamaktadır.



Şekil 4.1. UV proses ile farklı sürelerde DCF ve TOK giderimi

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi zamana bağlı olarak giderimler artmaktadır. TOK giderimi %30,71, DCF giderimi ise %55,22 çıkmıştır. UV ışığı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların en önemli dezavantajı elektrik tüketiminin fazla olmasıdır. Bu bilgiler doğrultusunda tek başına UV kullanımının DCF giderimde yeterli olmadığı veya daha uzun proses süreleri gerektirdiği söylenebilir. Bu durumda ekonomik açıdan uygun bir işletme koşulu olarak görülmemektedir. De La Cruz vd (2011), mikrokirleticiler üzerine yaptığı

çalışmada, doğrudan UV fotoliziyle kirleticilerin bozulmasının büyük ölçüde çalışılmakta olan hedef bileşiğe bağlı olduğunu bildirmişlerdir.

4.2 UV/H₂O₂ Prosesi ile DCF Giderimi

DCF giderim çalışmaları için çalışmanın ikinci aşamasında UV reaktörüne ilave olarak OH• radikali oluşumunu arttırmak ve dolayısıyla da daha fazla giderim verimi elde etmek için H₂O₂ kullanılmıştır.

UV/H₂O₂ prosesi de tek başına UV prosesinde olduğu gibi 1 saat süreyle çalıştırılmış ve daha önceden belirlenen sürelerde reaktör çıkışından örnekler alınmıştır. Bu çalışma sonucunda elde edilen UV/H₂O₂ prosesi ile DCF giderim verimleri, tek başına UV'nin kullanıldığı prosesdeki DCF giderim verimleri ile karşılaştırılarak DCF giderimde hangi prosesin daha etkili olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır. UV/H₂O₂ prosesi ile UV reaktörü içerisine verilen 500 ml ilaç çözeltilerine 50, 100, 200, 400 ve 800mg/l konsantrasyonlar olacak şekilde H₂O₂ stok çözeltisinden ilave edilmiştir.

TOK cihazı için Çizelge 4.3'de, LC-MS/MS cihazı için Çizelge 4.4'de, 0-10-20-30-40-50-60. dakikalarda konsantrasyon sonuçları ve giderim verimleri yer almaktadır.

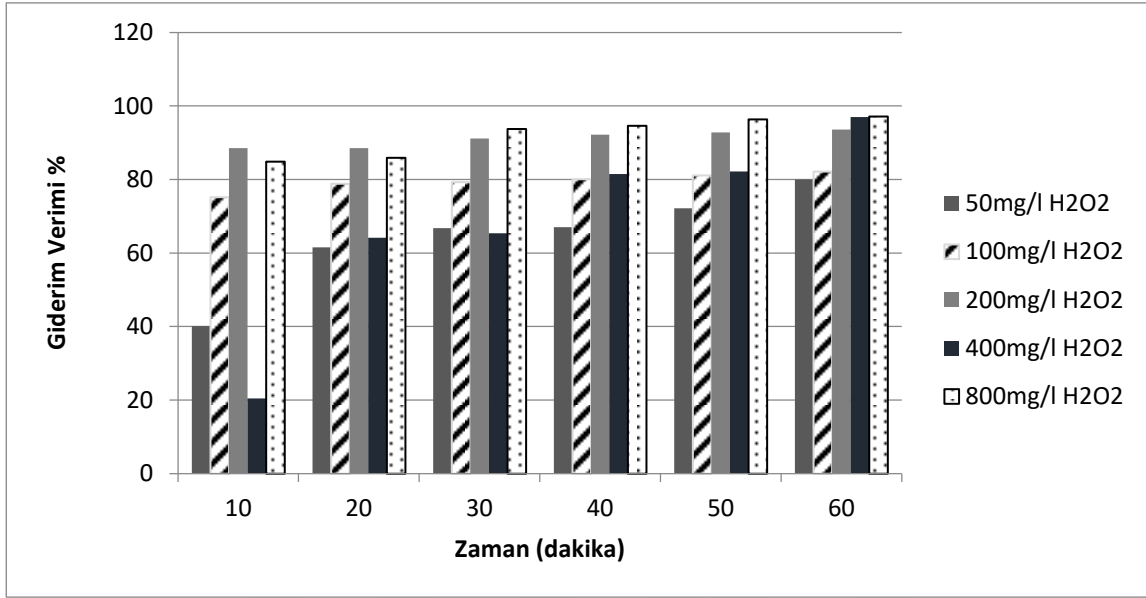
Çizelge 4.3. TOK cihazı ile UV/H₂O₂ prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 33,80 mg/L)

Zaman Dk	UV/ 50mg/l H ₂ O ₂		UV/ 100mg/l H ₂ O ₂		UV/ 200mg/l H ₂ O ₂		UV/ 400mg/l H ₂ O ₂		UV/ 800mg/l H ₂ O ₂	
	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %
0	33,80	-	33,80	-	33,80	-	33,80	-	33,80	-
10	20,24	40,11	8,39	75,17	3,88	88,52	26,90	20,41	5,10	84,91
20	13,00	61,53	7,13	78,90	3,87	88,55	12,12	64,14	4,75	85,94
30	11,23	66,77	6,98	79,34	2,98	91,18	11,69	65,41	2,10	93,78
40	11,16	67,00	6,74	80,05	2,64	92,18	6,25	81,50	1,83	94,58
50	9,41	72,15	6,38	81,12	2,44	92,78	6,01	82,21	1,23	96,36
60	6,90	80,00	6,03	82,15	2,17	93,57	1,03	96,95	0,97	97,13

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi H₂O₂ ilavesi ile başlangıç konsantrasyonunda zamanla bir azalma görülmektedir. Aynı zamanda H₂O₂ ilavesinin de artmasına bağlı olarak

konsantrasyon da azalmaktadır. Bu durum H₂O₂ ilavesi ile ilaç kalıntısının azaldığını göstermektedir. Kuvvetli OH radikalleri reaksiyonda iyi sonuç vermektedir.

TOK giderimleri Şekil 4.2 ve DCF giderimleri Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.2. UV/H₂O₂ proses ile farklı sürelerde TOK giderimi

TOK giderim sonuçlarına göre UV/H₂O₂ prosesinin etkinliği 50 mg/l H₂O₂ varlığında ortaya çıkmaktadır. Yalnızca UV ile giderim yapıldığında 60. dakikanın sonunda giderim verimi %30,71 iken H₂O₂ ilavesi ile daha 10. dakikada bu değer %40 oranına ulaşmıştır. 50 mg/l H₂O₂ ilavesi sonucu 60. dakikada verim %80’e tekâmül etmektedir. Yapılan deneyde TOK giderimi her H₂O₂ ilavesi ile daha da artmaktadır. 200 mg/l H₂O₂ varlığında tüm süre sonunda verim %93,57’ e ulaşmıştır. TOK giderim çalışması ile DCF ilacı dışında organik maddelerin ne kadar giderildiği de tespit edilmiştir.

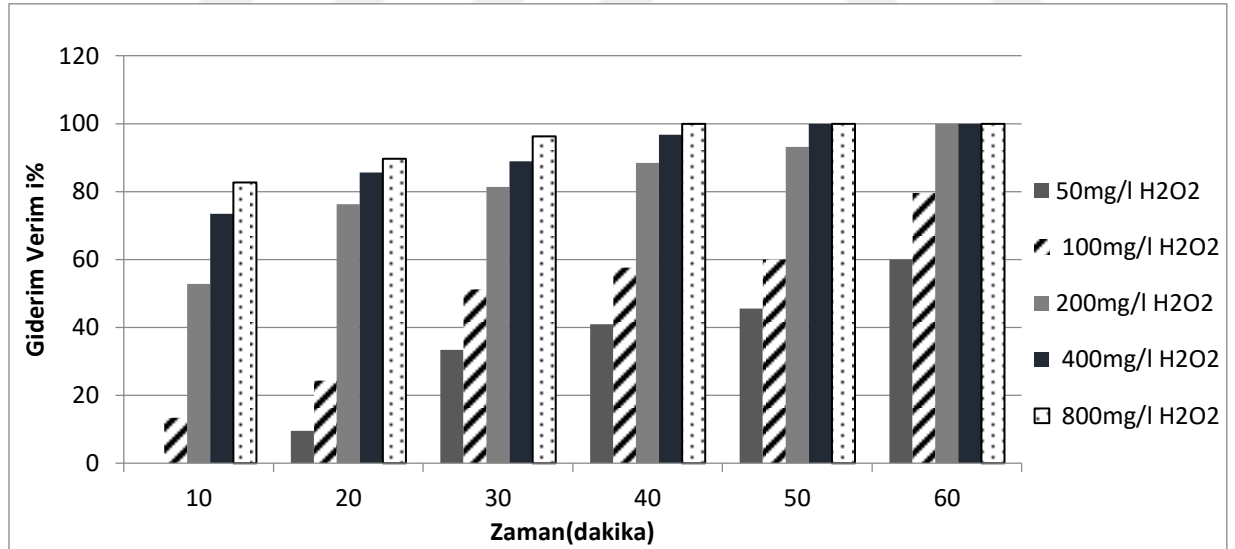
Giri vd (2010), laboratuvar ortamında yaptıkları çalışmada, analiz sonuçlarında DCF için H₂O₂ ilavesiyle kısa reaksiyon sürelerinde çok verimli bir şekilde bozunma sağladıklarını gözlemlemişlerdir.

Çizelge 4.4. LC-MS/MS cihazı ile UV/H₂O₂ prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 6,70 mg/l)

Zaman dk	UV/ 50mg/l H ₂ O ₂		UV/ 100mg/l H ₂ O ₂		UV/ 200mg/l H ₂ O ₂		UV/ 400mg/l H ₂ O ₂		UV/ 800mg/l H ₂ O ₂	
	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %
0	6,70	-	6,70	-	6,70	-	6,70	-	6,70	-
10	7,14	-	5,80	13,43	3,16	52,83	1,78	73,43	1,16	82,68
20	6,06	9,55	5,07	24,32	1,59	76,26	0,96	85,67	0,69	89,70
30	4,46	33,43	3,27	51,19	1,25	81,34	0,74	88,95	0,25	96,26
40	3,96	40,89	2,84	57,61	0,77	88,50	0,22	96,71	T.E.	100
50	3,65	45,52	2,69	60,00	0,46	93,13	T.E.	100	T.E..	100
60	2,69	60,00	1,37	79,55	T.E.	100	T.E.	100	T.E..	100

T.E.: Tayin sınırı altında.

UV/H₂O₂ prosesinde farklı sürelerde alınan numuneler için DCF giderimi de TOK giderimi ile benzer sonuçlar vermektedir. H₂O₂ eklenmesiyle konsantrasyonda azalmaların olduğu görülmekte ve bu durum her iki cihaz içinde iyi giderim verimleri sunmaktadır.



Şekil 4.3. UV/H₂O₂ proses ile farklı sürelerde DCF giderim verimleri

Şekil 4.3'de görüldüğü üzere UV/H₂O₂ proseslerinde H₂O₂ derişimi arttıkça DCF giderim verimi de daha kısa sürede daha yüksek değerler almaktadır. Ancak 200mg/l H₂O₂ varlığında 60.dakikada, 400 mg/l H₂O₂ varlığında 50. dakikada, 800 mg/l'de ise 40.dakikada giderim verimleri %100 değerine ulaşmıştır.

Buna bağı olarak H_2O_2 derişiminin 200mg/l altında kullanımının giderim verimi açısından bir faydası olmayacağı kanaatine varılmıştır. 50 mg/l H_2O_2 varlığında verim %60'a, 100 mg/l'de ise %80'e yaklaştığı görülmektedir. Tayin sınırı altında kalan değerler için DCF metabolitlerine ayrıldığı da öngörülmektedir. Burada önemli olan olabildiğince az kimyasal kullanıp kısa sürede yüksek giderim verimi elde etmektir. Bu durum bölüm 4.7'de tüm kimyasalların optimum maliyet analizleri hesabı ile geniş çaplı olarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

Kim vd (2009a), yaptıkları bir çalışmada; UV yöntemiyle arıtım sırasında PPCP'lerin ve ilaçların foto bozunması ile ilgili H_2O_2 ilavesinin etkisini araştırmışlardır. UV arıtımına H_2O_2 ilave etmek suretiyle farmasötiklerin bozunmasının arttığı tespit edilmiştir. Buna dayanarak yapmış olduğumuz UV/ H_2O_2 deneyleri bu çalışmayı desteklemektedir.

Barazesh vd. (2015) yaptıkları çalışmada UV/ H_2O_2 prosesinde neredeyse tam karbamazepin giderimini sağladıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca UV/ H_2O_2 yöntemi, çeşitli ilaç kalıntılarının gideriminde etkili olmasıyla birlikte ekonomik olma özelliği ile de tavsiye edilmektedir. Bu çalışmada UV/ H_2O_2 kombinasyonunun hem TOK giderimi hem de DCF giderimini olumlu etkilemiştir.

4.3. UV/ TiO_2 Proses ile DCF Giderimi

DCF giderim araştırmaları için çalışmanın bu aşamasında UV reaktörüne etkili bir katalizör olan TiO_2 eklenmesi ile deneyler sürdürülmüştür. Bu amaçla tüm çalışma koşulları aynı kalmak şartıyla UV reaktörüne ilave olarak çözeltiye 40, 80, 160, 240 ve 320 mg/l derişimlerini sağlayacak şekilde stok TiO_2 çözeltisinden ilave edilmiştir. Belirlenen sürelerde yine reaktör çıkışından alınan numuneler TOK ve LC-MS/MS cihazlarında analiz edilmiştir.

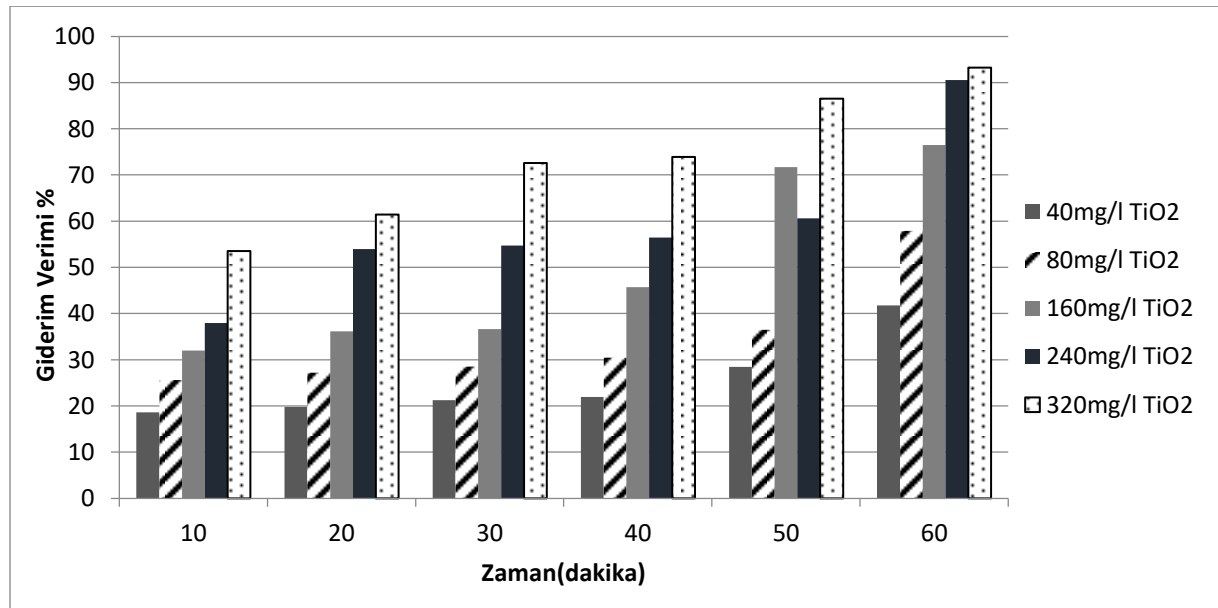
Bu çalışmada ki amaç fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile heterojen fotokataliz prosesleri karşılaştırıp, konsantrasyon ve giderim verimleri arasındaki oranları ortaya koymaktır. Giderim verimi etkinlikleri ile atıksu arıtımında hangisinin daha faydalı olacağı tespit edilmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda kinetik çalışmalarda yapılmıştır.

Yapılan deney sonucunda TOK cihazı ile DCF konsantrasyon sonuçları ve giderim verimi Çizelge 4.5'de, LC-MS/MS cihazı sonuçları ise Çizelge 4.6'da verilmiştir. TOK giderimi Şekil 4.4 ve DCF giderimi Şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. TOK cihazı ile UV/TiO₂ prosesinde farklı sürelerde atıksu çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 29,25 mg/L)

Süre dk	UV/ 40mg/l TiO ₂		UV/ 80mg/l TiO ₂		UV/ 160mg/l TiO ₂		UV/ 240mg/l TiO ₂		UV/ 320mg/l TiO ₂	
	Çıkış kons.	Giderim verimi %	Çıkış kons.	Giderim verimi %	Çıkış kons.	Giderim verimi %	Çıkış kons.	Giderim verimi %	Çıkış kons.	Giderim verimi %
0	29,25	-	29,25	-	29,25	-	29,25	-	29,25	-
10	23,80	18,63	21,75	25,64	19,90	31,96	18,14	37,98	12,71	53,54
20	23,46	19,79	21,29	27,21	18,68	36,13	13,47	53,94	11,27	61,47
30	23,03	21,26	20,90	28,54	18,53	36,64	13,24	54,73	8,01	72,61
40	22,83	21,94	20,34	30,46	15,88	45,70	12,73	56,47	7,64	73,88
50	20,92	28,47	18,57	36,51	8,27	71,72	11,51	60,64	3,94	86,52
60	17,03	41,77	12,32	57,88	6,88	76,47	2,77	90,52	1,98	93,23

Heterojen fotokataliz proseslerinde TiO₂'nin, kararlı bir yapıya, uygun bir enerji aralığına ve yüksek fotoaktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. TiO₂ varlığında kuvvetli •OH radikallerinin oluştuğu da konsantrasyon analiz sonuçlarından teyit edilebilmektedir. 40 mg/l TiO₂ varlığında 60 dakika sonunda konsantrasyon 17,03 mg/l'ye gerilerken bu değer 320 mg/l TiO₂'de 1,98 mg/l seviyesine kadar düşmüştür.



Şekil 4.4. UV/TiO₂ proses ile farklı sürelerde TOK giderimi

Şekilde gösterildiği gibi yapılan deneyde TiO_2 her arttığında konsantrasyonda azalma tespit edilmiştir. TOK gideriminde en yüksek değer 320 mg/l TiO_2 'de 60 dakika sonunda gözlenmiştir. 40 mg/l ile başlanan TiO_2 ilavesi 320 mg/l ye kadar çıkarılmıştır ve orantılı olarak TOK gideriminin de arttığı gözlenmiştir.

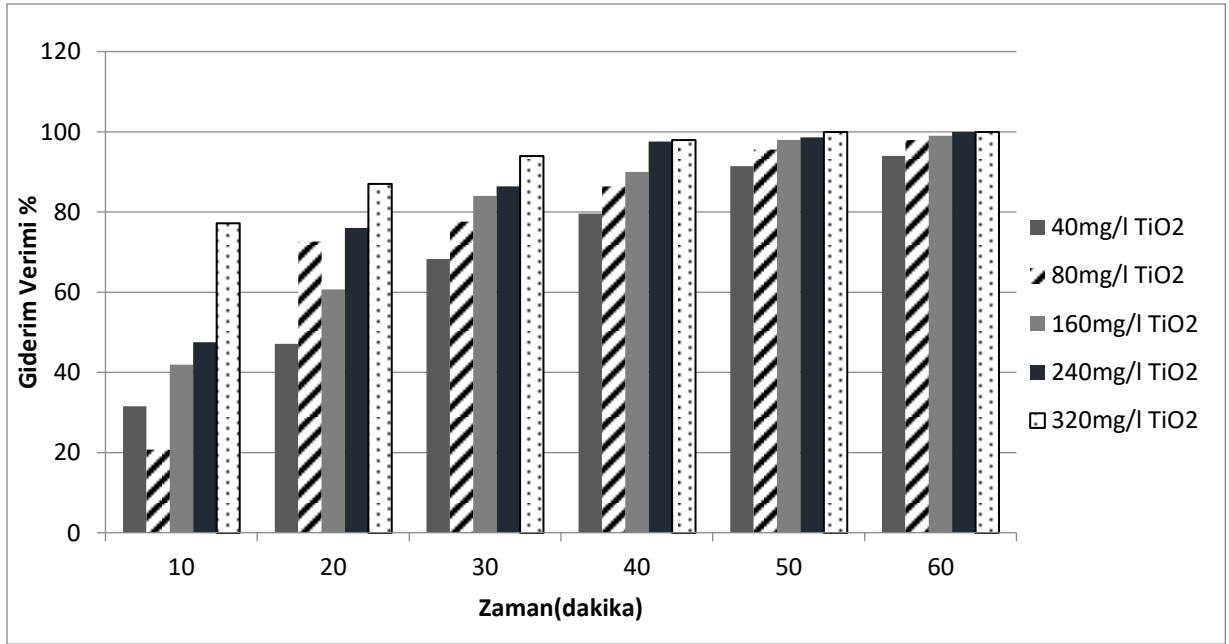
Çizelge 4.6. LC-MS/MS cihazı ile UV/ TiO_2 prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 5,01 mg/l)

Süre dk	UV/ 40mg/l TiO_2		UV/ 80mg/l TiO_2		UV/ 160mg/l TiO_2		UV/ 240mg/l TiO_2		UV/ 320mg/l TiO_2	
	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %
0	5,01	-	5,01	-	5,01	-	5,01	-	5,01	-
10	3,43	31,53	3,97	20,75	2,91	41,91	2,63	47,50	1,14	77,24
20	2,65	47,10	1,37	72,65	1,97	60,67	1,20	76,04	0,65	87,02
30	1,59	68,26	1,12	77,64	0,80	84,03	0,68	86,42	0,30	94,01
40	1,02	79,64	0,68	86,42	0,50	90,01	0,12	97,60	0,10	98,00
50	0,43	91,41	0,22	95,60	0,10	98,00	0,07	98,60	T.E.	100
60	0,30	94,01	0,10	98,00	0,05	99,00	T.E.	100	T.E.	100

Analiz sonucunda, başlangıç DCF konsantrasyon miktarı 5,01 mg/l olan numunemiz 60 dakika sonunda tespit edilememiştir. Bu durum ilk olarak 240 mg/l TiO_2 varlığında gözlenmiştir. 50.dakikada 0,07 mg/l olan DCF konsantrasyon miktarı 60. dakikada tayin sınırı altında kalmıştır. Deneyde 320 mg/l TiO_2 ile 50. dakika da DCF tayin sınırı altında olduğu tespit edilmiştir. DCF metabolilerine ayrıldığı ve bazı organik maddelerinde varolduğu söylenebilir.

240 mg/l TiO_2 varlığında gerçekleşen heterojen fotokataliz deneyi 60. dakika sonunda DCF'nin tayin sınırının altında olduğu gözlenmiştir. Son derece güçlü ve seçici olmayan $\bullet OH$ radikalleri ile organik maddenin mineralizasyonu gerçekleştirilmiştir. 240mg/l'den daha fazla TiO_2 kullanılmasının giderim verimi açısından daha fazla bir yarar sağlamayacağı da tespit edilmiştir.

Pérez-Estrada vd (2005), yaptıkları çalışmada Diklofenak'ın PH 3'teki hidroliz deneyi sonuçlarında 3 saat içinde TOK giderimini %90 olarak tespit etmişlerdir. Fotokatalitik deneyde ışık alma süresi uzadıkça konsantrasyon miktarının azaldığına da bildirilmişlerdir. Bu durumda yapmış olduğumuz deneyde bu tespitleri desteklemektedir.



Şekil 4.5. UV/TiO₂ proses ile farklı sürelerde DCF giderim verimleri

Tokumura vd (2016), yaptığı çalışmada TiO₂ katalitik oksidasyon ile ilaçların bozunmasının atık su matrisinde önemli ölçüde azaldığını bildirmişlerdir. İnhibisyon değerleri DCF için 55.6 ila 94.4 arasında olduğu da tespit edilmiştir. Yaptıkları çalışma sonucu DCF için en yüksek giderim verimi elde etmişlerdir.

Benitez vd (2011), yaptıkları bir çalışmada; bazı su matrisleri içindeki ilaçların farklı kimyasal arıtım yöntemleri ile bozunmalarını incelemişlerdir. Çalışma sonucu elde edilen sonuçlarda UV/TiO₂ prosesi ile en yüksek azalma oranları elde edildiği bildirilmiştir.

Ahmed vd (2014) yaptıkları çalışmada, Diklofenak'ın da içinde bulunduğu üç ilacın UV/TiO₂ oksidasyonu ile arıtımını araştırmışlardır. İncelenen tüm bileşikler için % 50 TOK giderimi elde edildiğini bildirmişlerdir.

Sarasidis vd (2014) yaptıkları çalışmada, optimum DCF gideriminde UV/TiO₂ prosesi ile HPLC analiz sonucu %99 olarak bildirilmiştir (0.5 g/L TiO₂).

Yaptığımız bu çalışma literatür çalışmalarını desteklemektedir. TiO₂ katalizörü ile yüksek oranlarda giderim verimleri elde edilmiştir. Fakat pahalı bir kimyasal olduğu için bölüm 4.7 maliyet analizinde optimum verime göre hesaplar yapılarak kullanılabilirlik durumuna karar verilmiştir.

4.4. UV/ZnO Proses ile DCF Giderimi

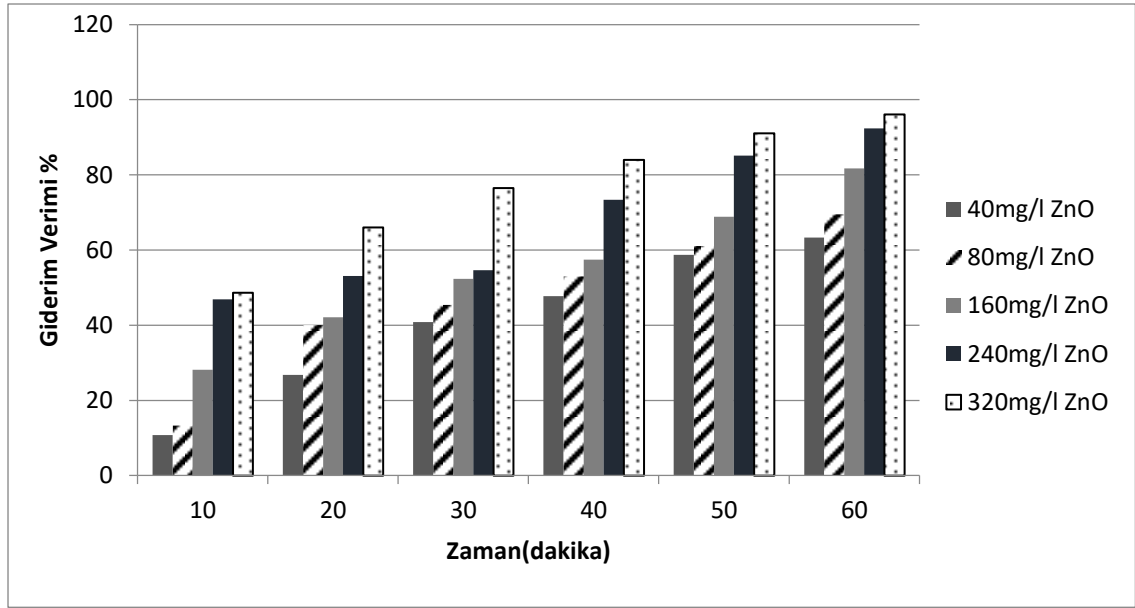
ZnO varlığında DCF giderimi yapılan bu aşamada UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂ proseslerinde uygulanan çalışma koşulları aynı olmak kaydıyla UV reaktörüne 40, 80, 160, 240 ve 320mg/l derişimlerini sağlayacak şekilde stok ZnO çözeltisinden musluk suyuna ilave edilmiştir. Diğer proseslerde olduğu gibi ilacın hazırlanan sentetik atıksudan giderimi incelenmiştir.

Tüm deneylerde olduğu gibi 500 ml numune kullanılmış ve UV ışığında 60 dakika temas süresi sağlanmıştır. Deney boyunca işlemler manyetik karıştırıcı eşliğinde gerçekleştirilmiştir. TiO₂ dışında farklı bir katalizör kullanılmasıyla, iki katalizör arasındaki giderim verimi, ekonomik durum açısından hangisinin daha etkili olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. UV/ZnO ile yapılan TOK analizi konsantrasyon sonuçları Çizelge 4.7’de, LC-MS/MS analizi ile yapılan konsantrasyon sonuçları ise Çizelge 4.8’ de yer almaktadır. Giderim verimleri TOK cihazı için Şekil 4.6’da, LC-MS/MS cihazı Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. TOK cihazı ile UV/ZnO prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve TOK giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 33,63 mg/l)

Süre dk	UV/ 40mg/l ZnO		UV/ 80mg/l ZnO		UV/ 160mg/l ZnO		UV/ 240mg/l ZnO		UV/ 320mg/l ZnO	
	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış konsant. mg/l	Giderim verimi %
0	33,63	-	33,63	-	33,63	-	33,63	-	33,63	-
10	30,01	10,76	29,15	13,32	24,15	28,18	17,87	46,86	17,25	48,70
20	24,63	26,76	20,16	40,05	19,46	42,13	15,76	53,13	11,41	66,07
30	19,89	40,85	18,36	45,40	16,03	52,33	15,25	54,65	7,88	76,56
40	17,58	47,72	15,79	53,04	14,31	57,44	8,96	73,35	5,36	84,06
50	13,88	58,72	13,07	61,13	10,48	68,83	5,00	85,13	2,99	91,10
60	12,33	63,33	10,25	69,52	6,14	81,74	2,55	92,41	1,31	96,10

Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere UV/ZnO proseslerinde ZnO derişimi arttıkça TOK giderimi de artmaktadır. 33,63 mg/l başlangıç DCF konsantrasyonundan 320 mg/l ZnO ilavesi ile konsantrasyonunun 1,31 mg/l’ye kadar indiği tespit edilmiştir. 160 mg/l’de 60 dakika sonunda net bir görülme oranıyla DCF konsantrasyonu 6,14 mg/l’ye düşmüştür. Bu durum ZnO katalizöründe etkinliğini göstermektedir.



Şekil 4.6. UV/ZnO proses ile farklı sürelerde TOK giderimi

TOK giderimleri incelendiğinde her bir kademede verimin artarak ilerlediği görülmektedir. 40 mg/l ZnO kullanılan deney sonucunda %63,33 giderim oranı elde edilmiştir. Bu durum 160 mg/l ZnO konsantrasyonuyla %81,74 giderim oranına ulaşmıştır. TOK giderimi 240 ve 320 mg/l ZnO konsantrasyonuyla neredeyse %100 değerine ulaşmış, %96.10 olarak tespit edilmiştir.

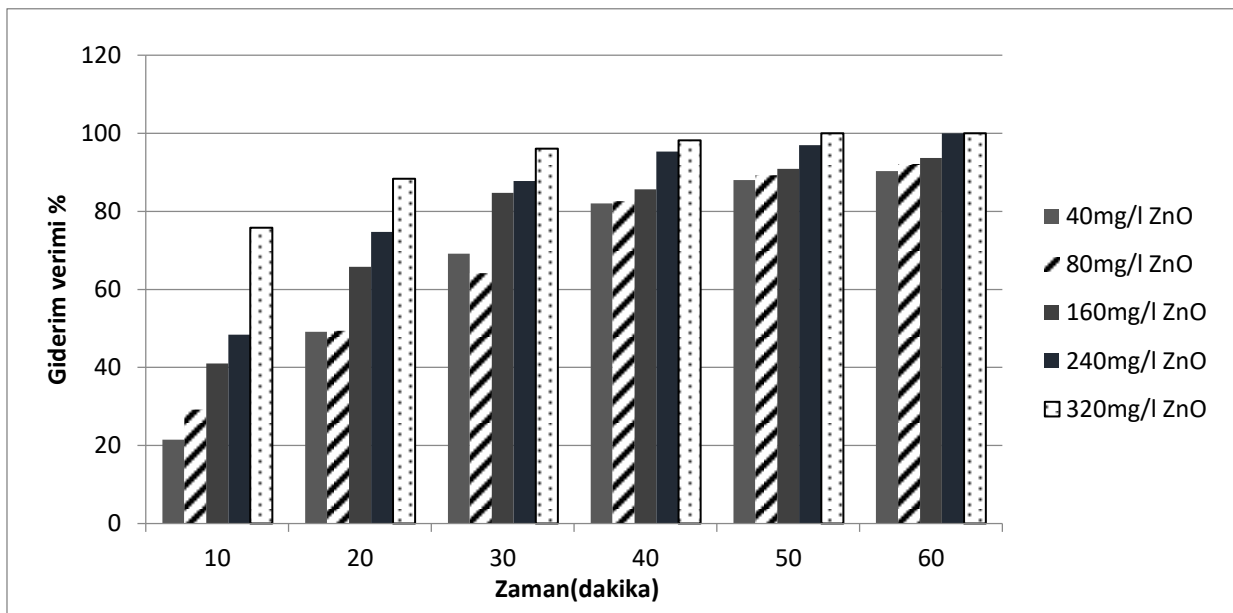
Yapılan literatür çalışmalarında ilaç kalıntı üzerinde ZnO etkinliği araştırılmıştır. Örneğin Karaca vd (2016) tarafından montmorillonit destekli ZnO katalizör ile gerçekleştirilen naproksenin katalitik oksidasyon reaksiyonunda da gözlenmiş, naproksen gideriminin ZnO derişimi ile arttığı bulunmuştur.

Ong vd (2018) kalıcı organik kirleticiler üzerine yaptığı çalışmada deneysel olarak, en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan ZnO'nun en yüksek giderim oranını gösterdiğini bildirmişlerdir. Yaptığımız deney sonuçları da ZnO'nun etkinliğini göstermektedir.

Çizelge 4.8. LC-MS/MS cihazı ile UV/ZnO prosesinde farklı sürelerde DCF çıkış konsantrasyonları ve giderim verimleri (Başlangıç DCF derişimi= 5,58 mg/L)

Süre dk	UV/ 40mg/l ZnO		UV/ 80mg/l ZnO		UV/ 160mg/l ZnO		UV/ 240mg/l ZnO		UV/ 320mg/l ZnO	
	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %	Çıkış kons. mg/l	Giderim verimi %
0	5,58	-	5,58	-	5,58	-	5,58	-	5,58	-
10	4,38	21,50	3,95	29,21	3,29	41,03	2,88	48,38	1,35	75,80
20	2,84	49,10	2,81	49,41	1,91	65,77	1,41	74,73	0,65	88,35
30	1,72	69,17	2,00	64,15	0,85	84,76	0,68	87,81	0,22	96,05
40	1,00	82,07	0,97	82,61	0,80	85,66	0,26	95,34	0,10	98,20
50	0,67	88,00	0,60	89,24	0,51	90,86	0,17	96,95	T.E.	100
60	0,54	90,32	0,44	92,11	0,35	93,72	T.E.	100	T.E.	100

Çizelge 4.8’de belirtildiği gibi 240 mg/l ZnO konsantrasyonda 60 dakika sonunda DCF tayin sınırı altında kalmıştır. Bu durum başarılı bir giderimin gerçekleştiğini göstermektedir. 40 mg/l ZnO ilavesi ile 60 dakika sonunda DCF konsantrasyonu 5,58 mg/l’den 0,54 mg/l’ye düşmüştür. UV’nin kombinasyonu ile yapılan deneylerde yalnızca UV prosesine göre daha fazla DCF konsantrasyon düşüşleri tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. UV/ZnO proses ile farklı sürelerde DCF giderim verimleri

UV ışık ile katalizör ZnO'nun kombinasyonundan etkili giderim verimleri elde edilmiştir. ZnO derişimiyle birlikte çözelti içindeki Diklofenak miktarında azalma tespit edilmiştir.

Çalışma koşullarının aynı kaldığı deneyin son analizinde, 40 mg/l ZnO ilavesinde DCF giderim verimi %90,32'e ulaşmıştır. 160 mg/l ZnO varlığında ise 50. dakikada %90,86 giderim oranı elde edilmiştir. 240mg/l ZnO konsantrasyonunda 60. dakikada, 320 mg/l ZnO konsantrasyonunda 50. dakikada DCF tayin sınırı altında kalmıştır. LC-MS/MS cihazı ile DCF giderim verimleri 60 dakika sonunda %90 üzerinde elde edilerek ZnO'nun etkili bir katalizör olduğu tespit edilmiştir.

Madhavan vd (2010), sulu bir ortamda diklofenakta ultrason yardımlı fotokatalitik bozunma üzerine bir çalışma yapmışlardır. Üç fotokatalist (TiO₂, ZnO ve Fe-ZnO) kullanılarak DCF'nin sonolitik, fotokatalitik ve sonofotokatalitik bozunması incelenmiştir. Deney şartları altında HPLC analizi ile fotokatalitik bozunma oranı, sonoliz yolundan yaklaşık üç kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Deney sonuçlarıyla ZnO'nun etkinliği desteklenmektedir.

ZnO kolay ve ekonomik bulunması sebebiyle tercih edilebilmektedir. Fakat optimum giderim verimleri göz önüne alınarak diğer kimyasallar (H₂O₂, TiO₂) ile birlikte maliyet analizleri yapılmış olup bölüm 4.7'de kapsamlı şekilde incelenmiştir.

4.5. Diklofenak İlaç Kalıntısının Gideriminde UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/ZnO Proseslerinin Karşılaştırılması

Bu çalışmada diklofenak ilaç kalıntılarının tek başına UV, UV/H₂O₂, UV/ZnO, UV/TiO₂ prosesleri ile giderimleri karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kirlilik konsantrasyonları LC/MS-MS ve TOK cihazları ile ölçülmüştür.

Çalışmanın ilk bölümünde tek başına UV proses ile giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Proses süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Deney, tüm süre boyunca hazırlanan çözeltinin homojen kalmasını sağlamak adına manyetik karıştırıcı eşliğinde sürdürülmüştür. Proses sırasında UV reaktöründen 0-10-20-30-40-50 ve 60. dakikalarda çıkış numuneleri alınmıştır. Deney sonucu LC/MS-MS cihazında Diklofenak için giderim verimi %55,22 olarak bulunmuştur. Ham numunedan alınan başlangıç DCF konsantrasyon miktarı 6,70 mg/l iken deney sonunda (60dk) konsantrasyonunun 3,00mg/l olduğu görülmüştür. Toplam organik karbon (TOK) giderimi değerlendirmesi sonucu 60 dakikada verim %30.71

olmuştur. Her iki analiz de göstermektedir ki diklofenak ve TOK gideriminde tek başına UV prosesinin etkinliği çok azdır. UV proses tek başına yeterli olmadığı için bir atıksu arıtma tesisinde kullanılması öngörülmemektedir.

İkinci aşama UV/H₂O₂ kombinasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Giderim etkinliğini artırmak amacıyla H₂O₂ ilavesi yapılmıştır. Bu durumda hem UV ile hem de diğer kimyasallar üzerinden gerçekleştirilen deneylerin kıyaslanması amaçlanmıştır. 50, 100, 200, 400 ve 800mg/l konsantrasyonda H₂O₂ eklenmiş ve çalışma koşulları aynı kalmak suretiyle her bir konsantrasyon için deneyler yapılmıştır. TOK giderimleri incelendiğinde; 50 mg/l H₂O₂ ilavesinde başlangıç DCF konsantrasyonu 33,80 mg/l iken 60 dakika sonunda 6,90mg/l olarak gözlenmiştir. Bu sonuç TOK giderim veriminin %80,00 olduğunu göstermektedir. Tek başına UV gideriminde ise bu değer yalnızca %30,71'dir. UV prosesinde 20. dakikada giderim verimi %7,04 iken 50 mg/l H₂O₂ ilavesinde ise verim %61,53 olarak tespit edilmiştir. 50 mg/l H₂O₂ ilavesinde ise UV ile kombinasyonunda etkinliği görülmektedir. 200 mg/l ve sonrasında eklenen H₂O₂ konsantrasyonlarında TOK giderimi %90'ın üzerine çıkmış ve en yüksek TOK giderimi 800 mg/l konsantrasyonda 60 dakika sonunda %97,13 olarak tespit edilmiştir. LCMS-MS cihaz sonuçlarında 200 mg/l H₂O₂ ve sonrası konsantrasyon ilavesinde DCF giderim %100 olmuştur. 100 mg/l H₂O₂ ilavesinde bile 60 dakika sonunda DCF giderim %79,55 bulunmuştur. H₂O₂ ilavesi arttıkça giderim veriminde arttığı tespit edilmiştir. 200 mg/l H₂O₂ ilavesinin yeterli olduğu tespit edilmiş çünkü sonrası gideriminde aynı sonucun alındığı görülmüştür. Literatürde yapılan çalışmalar da sonuçları desteklemektedir. Bu durumda 200 mg/l H₂O₂ konsantrasyonda yapılan UV kombinasyonu ile DCF giderim bir atık su arıtma tesisine entegre için en uygun olanıdır.

Üçüncü aşamada UV/TiO₂ prosesi ile giderim çalışması yapılmıştır. Deney düzeyeği ve süresi aynı kalmıştır. Etkili bir katalizör olan TiO₂'in diklofenak ve TOK üzerindeki giderim etkinliği araştırılmış, diğer kimyasallar ile maliyet kıyaslaması yapılmıştır. TiO₂ konsantrasyonları 40, 80, 160, 240 ve 320 mg/l olarak belirlenmiştir. Yine belirlenen sürelerde reaktör çıkışından numuneler alınmıştır. TOK gideriminde 40mg/l TiO₂'de 10. dakikada %18,63'lük bir giderim verimi elde edilirken bu değer 1 saat sonunda %41,77'e çıkmıştır. 240 ve 320 mg/l TiO₂ konsantrasyonunda 60 dakika sonunda %90'ın üzerinde TOK giderimi elde edilmiştir. LCMS-MS cihaz analizlerinde ise tüm TiO₂ konsantrasyonlarında DCF giderim veriminin %90 üzerinde olduğu tespit edilmiştir. 80 mg/l TiO₂ konsantrasyonunda ilk 10. Dakikada DCF giderimi %20,75 iken 60 dakika sonrasında

%98,00'a ulaşmıştır. 240mg/l ve 320 mg/l TiO₂'de DCF giderim verimi sırasıyla 60 ve 50 dakika sonunda %100'lük bir değere ulaşmıştır.

UV/ZnO prosesi ise çalışmanın son aşamasıdır. Bu proseste bir başka etkili katalizör olan ZnO kullanılmıştır. ZnO hem düşük maliyetli hemde toksik özellik göstermemektedir. Hem maliyet hemde kullanılabilirlik açısından deneyler yürütülmüş ve kıyaslamalar yapılmıştır. ZnO konsantrasyonları ile TiO₂ aynı olmakla beraber 40mg/l, 80 mg/l, 160mg/l, 240mg/l, 320mg/l olarak belirlenmiştir. Deney süresi 60 dakika sürmüştür. TOK giderimlerinde en yüksek değer 320 mg/l ZnO konsantrasyonu ile 60 dakika sonunda %96,10 olarak tespit edilmiştir. 20. dakikada, 40 mg/l ZnO konsantrasyonda %26,76 TOK giderimi elde edilirken 80 mg/l konsantrasyonda ise %40,05'lik bir TOK giderimi elde edilmiştir. Bu sonuç her ayrı konsantrasyonda aynı dakikalarda miktar arttıkça giderim veriminin de arttığını göstermektedir. Nitekim 80 mg/l ZnO varlığında 60 dakika sonunda TOK giderimi %69,52 iken 160 mg/l'de %81,74'e çıkmaktadır. Diklofenak ve TOK giderimi üzerine yapılan literatür çalışmalarında ZnO'nun etkinliği de tespit edilmiştir. Yapılan deney sonucu da literatür çalışmalarını desteklemektedir.

LCMS-MS cihaz analizlerinde en yüksek DCF giderim verimi değeri 240 ve 320mg/l ZnO konsantrasyon da sırasıyla 60 ve 50. dakika sonunda %100 olarak tespit edilmiştir. Tüm konsantrasyonlarda DCF giderim verimleri %90'ın üzerinde bulunmuştur. ZnO için %100 DCF giderim veriminin elde edildiği 240 mg/l konsantrasyon için maliyet analizi yapılmıştır. ZnO için belirtilen tüm konsantrasyonlarda kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Optimum analiz sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Optimum DCF giderim sonuçları

Prosesler	Zaman (dk)	Başlangıç DCF konsant.(mg/l)	Çıkış DCF konsant.(mg/l)
UV/200 mg/l H ₂ O ₂	60	6,70 mg/l	T.E.
UV/400 mg/l H ₂ O ₂	50, 60	6,70 mg/l	T.E.
UV/800 mg/l H ₂ O ₂	40, 50, 60	6,70 mg/l	T.E.
UV/240 mg/l TiO ₂	60	5,01 mg/l	T.E.
UV/320 mg/l TiO ₂	50, 60	5,01 mg/l	T.E.
UV/240 mg/l ZnO	60	5,58 mg/l	T.E.
UV/320 mg/l ZnO	50,60	5,58 mg/l	T.E.

T.E.: Tayin sınırı altında

Tüm yapılan deneylere bakıldığında; yalnızca UV prosesinde giderim veriminin %30 (TOK) ve %55 (DCF) olduğu görülmektedir. Bu durum UV prosesinin tek başına

etkinliğinden ziyade UV/ZnO, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ gibi kombinasyonlarında daha etkili giderim verimi elde edilmiştir.

4.6. Kinetik Çalışmalar

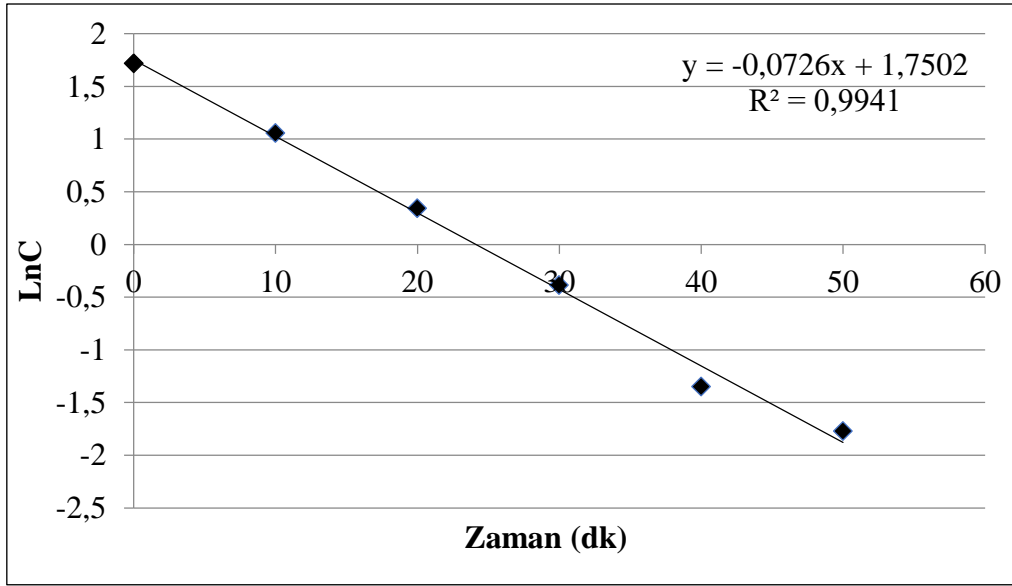
Reaksiyon kinetiği, bir reaksiyon içinde geçen aşamaları ve bu aşamaların oluş hızını bu hız üzerine komponentlerin ve reaksiyonda oluşan maddelerin konsantrasyonlarının etkisi ile, sıcaklığın, basıncın, çözücünün ve katalizörlerin etkisini araştıran bir konudur.

Bu konu yalnız sentez için değil, bir ilacın dayanıklılığının tayini, metabolizması ve tedavi etkisinin araştırılması bakımından da önemlidir. Bir reaksiyonun hızı, bu reaksiyona giren maddelerin kimyasal değişime uğrama süresi demektir.

Kinetik yönden kimyasal reaksiyonlar, sıfırıncı derece, birinci, ikinci, üçüncü reaksiyonlar gibi gruplara ayrılırlar. Sıfırıncı derece reaksiyon kinetiği, maddenin konsantrasyonuna değil, örneğin maddenin tuttuğu elektromagnetik ışık enerjisine (tuttuğu kuvantum) bağlıdır. Boyalar, bazı enzim reaksiyonları gibi. Birinci derece reaksiyon kinetiği ise reaksiyon hızı, reaksiyona giren maddelerden birinin konsantrasyonu ile doğrudan doğruya orantılı olduğunu ifade etmektedir. Genellikle ilaçlar birinci derece reaksiyon ile parçalanır. İkinci derece reaksiyon kinetiği, reaksiyon hızı, reaksiyona giren her iki komponentin de reaksiyonu veya bunlardan birinin konsantrasyonunun ikinci üssü ile orantılı olduğunu ifade etmektedir (İzgi, 1985).

4.6.1. Diklofenak kinetik çalışması

Tez kapsamında yapılan tüm prosesler için kinetik reaksiyonlar incelenmiştir. Diklofenak ilacının UV, UV/ZnO, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ ile gideriminin araştırılmasında tüm konsantrasyon değerleri için sıfırıncı, birinci ve ikinci derece reaksiyon kinetikleri incelenmiştir. Çalışmada k ve R² değerleri hesaplanmıştır. Diklofenak için optimum sonuçlar alınmıştır. Çalışma sonunda fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile diklofenak gideriminin birinci derece kinetiğe uygunluğu tespit edilmiştir. Buna göre en yüksek verim ile giderim elde edilen UV/240mg/l ZnO prosesine ait birinci dereceden kinetik model Şekil 4.8'de belirtilmiştir. Optimum kinetik çalışmalar ile ilgili Çizelge 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.8. UV/240 mg/l ZnO prosesine ait birinci derece kinetik model

Yapılan LC-MS/MS cihaz analizlerinde UV/240 mg/l ZnO prosesinde 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60. dakikalarda elde edilen konsantrasyon miktarları sırasıyla 5,58, 2,88, 1,41, 0,68, 0,26, 0,17 mg/l ve 0 olarak tespit edilmiştir. Birinci derece kinetik model elde edilirken konsantrasyonların Ln değeri ile zamana karşı grafiği çizilmiştir.

Tüm prosesler için elde edilen kinetik modeller (sıfırıncı, birinci, ikinci) arasında en yüksek R^2 değeri göz önünde bulundurularak kinetik modelin derecesine karar verilmiştir. Bu durumda yapılan her bir kinetik modelde uygunluğun, birinci derece olduğu tespit edilmiştir. Tüm konsantrasyonlarda elde edilen kinetik modeller Şekil 4.8 ile benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.10. Diklofenak ile ilgili optimum kinetik analiz sonuçları

Prosesler	Reaksiyon derecesi					
	0. derece		1.derece		2.derece	
	R^2	k	R^2	k	R^2	k
UV	0,9898	0,0604	0,9755	0,0120	0,9341	$3 \cdot 10^{-6}$
UV/200mg/l H ₂ O ₂	0,7723	0,0939	0,9784	0,0510	0,9052	0,0376
UV/320mg/l TiO ₂	0,5837	0,0638	0,9778	0,0910	0,7657	0,2228
UV/240mg/l ZnO	0,7839	0,0833	0,9941	0,0726	0,8547	0,1136

Tüm prosesler için DCF kinetik analiz sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Diklofenak ile ilgili kinetik analiz sonuçları

Prosesler	Reaksiyon derecesi					
	0. derece		1.derece		2.derece	
	R ²	k	R ²	k	R ²	k
UV	0,9898	0,0604	0,9755	0,0120	0,9341	3*10 ⁻⁶
UV/50mg/l H ₂ O ₂	0,9291	0,0754	0,9375	0,0161	0,9057	0,0036
UV/100mg/l H ₂ O ₂	0,9620	0,0873	0,9330	0,0246	0,7920	0,0082
UV/200mg/l H ₂ O ₂	0,7723	0,0939	0,9784	0,0510	0,9052	0,0376
UV/400mg/l H ₂ O ₂	0,6239	0,0871	0,9507	0,0774	0,7490	0,0971
UV/800mg/l H ₂ O ₂	0,5342	0,0825	0,9497	0,1037	0,8757	0,1210
UV/40mg/l TiO ₂	0,9405	0,0777	0,9761	0,0485	0,8126	0,0506
UV/80mg/l TiO ₂	0,8415	0,0818	0,9665	0,0653	0,6864	0,1406
UV/160mg/l TiO ₂	0,8631	0,0784	0,9647	0,0773	0,6906	0,2684
UV/240mg/l TiO ₂	0,9403	0,0777	0,9768	0,0484	0,7655	0,2713
UV/320mg/l TiO ₂	0,5837	0,0638	0,9778	0,0910	0,7657	0,2228
UV/40mg/l ZnO	0,9186	0,0871	0,9885	0,0421	0,9281	0,0292
UV/80mg/l ZnO	0,9343	0,0857	0,9858	0,0445	0,8798	0,0350
UV/160mg/l ZnO	0,8066	0,0799	0,9715	0,0462	0,9256	0,0434
UV/240mg/l ZnO	0,7839	0,0833	0,9941	0,0726	0,8547	0,1136
UV/320mg/l ZnO	0,5819	0,0714	0,9883	0,0986	0,8357	0,2345

Çalışma sonucu çizelgede yer alan verilere göre, sıfırıncı derece reaksiyon kinetiğine uyan prosesler yalnızca UV proses ve UV/100mg/l H₂O₂ prosesi olmuştur. Genel durumda 1. dereceden reaksiyon kinetiğinin uygunluğu tespit edilmiştir. Optimum sonuçlarda en yüksek değerler baz alınmıştır.

4.7. Maliyet Analizi

Öncelikle UV proses ile diklofenak gideriminin maliyet hesabı yapılmıştır. Bu proseste yalnızca UV kullanılmış olup hiçbir kimyasal madde kullanılmamıştır. UV reaktörü ve peristaltik pompanın tükettiği elektrik sarfiyatının maliyet analizi yapılmıştır. Cihaz ve teçhizatın çalışma süresi 60 dakika ve çözelti hacmi 500 ml'dir. Maliyet hesabı ile ilgili cihaz verileri: Reaktördeki UV lambasının saatlik elektrik enerji sarfiyatı 16 watt, peristaltik pompanın sarfiyatı ise 100 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur (Anonim7,2019). Buna göre sistemin 1 saatlik çalışmasıyla UV lambasının ve peristaltik pompanın enerji sarfiyatı toplamı 116 Wh'tir.

1kwh 53,75 krş

116 wh X

X = 6,2 krş (500 ml atıksu) için harcanmıştır.

Buna göre 1m³ atıksu için 124 TL maliyeti vardır.

İkinci aşamada UV/H₂O₂ prosesi ile diklofenak giderimi için maliyet analizi yapılmıştır. Bu analizde ek olarak kullanılan H₂O₂ kimyasalının da maliyeti hesaplanmıştır. UV reaktörüne ilave edilen 200, 400,800 mg/l H₂O₂ konsantrasyonlarında diklofenak giderim verimi %100 olarak tespit edilmiştir. 200 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda reaktör 60 dakika, 400 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda 50 dakika, 800 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda ise 40 dakika süre ile %100'lük verimler elde edilmiştir. Optimum değerler için her bir konsantrasyonda maliyet analizleri yapılmıştır. Buna göre;

Temin edilen H₂O₂ %35 saflıkta ve yoğunluğu 1.13g/cm³'tür. Merck marka H₂O₂ ambalaj fiyatı (1L) 43 TL'dir.

$$m=d.V \rightarrow 1.13g/cm^3 \times 0,35 \times 1000 cm^3 = 395,5 g$$

$$n= m / m_A \rightarrow 395,5g / 34 g.mol^{-1} = 11,63 mol$$

$$m= n / V \rightarrow 11,63 mol / 1L = 11,63 M$$

200 mg/l H₂O₂ konsantrasyonu için maliyet hesabı;

$$M= c / m_A \rightarrow 200 mg/l / 34 g.mol^{-1} / 1000mg = 5,088 \times 10^{-3} M$$

11,63 M içinde 395,5 g H₂O₂ varsa

5,088x10⁻³ M için X

$$X= 0,199 g H_2O_2$$

1L çözeltide 395,5g H₂O₂ varsa

$$X \quad 0,199 g$$

$$X= 5,031 \times 10^{-4} L H_2O_2$$

$$1L \quad 43 TL$$

$$5,031 \times 10^{-4} L \quad X$$

$$X= 0,022 TL = 2,2 kuruş$$

Reaktördeki UV lambasının saatlik elektrik enerji sarfiyatı 16 watt, peristaltik pompanın sarfiyatı ise 100 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur. Yapılan hesaplamalarda 500 ml çözelti için 6,2 kuruş maliyet hesaplanmıştır.

200 mg/l H₂O₂ konsantrasyonu için toplam maliyet ; 6,2+2,2 = 8,4 kuruş olur. 1m³ atıksu için maliyet 168 TL olarak hesaplanır.

Yapılan maliyet analizleri, giderim verimlerinin en yüksek olduğu konsantrasyon değerleri üzerinden elde edilmiştir. Buna göre UV proses, UV/ H₂O₂ (200, 400, 800 mg/l), UV/TiO₂ (240, 320 mg/l), UV/ZnO (320 mg/l) konsantrasyonlarının maliyet analizi yapılmıştır. Her bir maliyet analiz hesabı benzerlik göstermektedir ve ekte verilmiştir. Yapılan maliyet analizleri Çizelge 4.12’da belirtilmiştir.

Çizelge 4.12. Diklofenak maliyet analizleri

Prosesler	Optimum Giderim Verimi	Optimum Dakika	Maliyet TL ₺	Döviz Kuru	
				Dolar \$	Euro €
UV Proses	% 55,23	60	124	21,64	19,43
UV/200mg/l H ₂ O ₂	%100	60	168	29,31	26,33
UV/400mg/l H ₂ O ₂	%100	50	190	33,15	29,78
UV/800mg/l H ₂ O ₂	%100	40	254,80	44,46	39,93
UV/240mg/l TiO ₂	%100	60	828	144,50	129,80
UV/320mg/l TiO ₂	%100	50	1043,80	182,16	163,60
UV/240mg/l ZnO	%100	60	258,40	45,09	40,50
UV/320mg/l ZnO	%100	50	283	49,38	44,35

Maliyet analizi sonucu en uygun UV/200mg/l H₂O₂ prosesi öne çıkmaktadır. UV prosesinin tek başına yeterli olmadığı 60 dakikalık verimle ile gözlenmiştir. UV kombinasyonları şeklinde gerçekleştirilen deneyler sonucu en uygun maliyetli sonuç H₂O₂ kimyasalı ile tespit edilmiştir. TiO₂ ve ZnO kullanılması maliyeti artırmaktadır. Bu nedenle H₂O₂ bir atıksu arıtma tesisinde 1 m³ su için 168 TL ile ekonomik açıdan en iyi olanıdır. Döviz kuru göze alındığında UV/200mg/l H₂O₂ için 29,31\$, 26,33€ maliyet çıkmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İlaç kalıntılarının sucul ortamlarda bulunması hem canlılar hem de çevre için endişe verici bir çevre sorunu haline gelmektedir. Çalışmada günümüzde içme sularına kadar ulaşmış olan ve konvansiyonel arıtma yöntemleri ile giderimi gerçekleştirilemeyen diklofenak mikrokirleticisinin ileri oksidasyon yöntemlerinden ultraviyole sistemler ile giderim verimi incelenmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde tek başına UV proses ile giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Deney sonucu LCMS-MS analizde Diklofenak için giderim verimi %55,22 olarak bulunmuştur. Toplam organik karbon (TOK) giderimi değerlendirmesi sonucu 60 dakikada verim %30,71 olmuştur. Her iki analiz de göstermektedir ki diklofenak gideriminde tek başına UV prosesinin etkinliği çok azdır. UV proses üzerine yapılan kinetik çalışmalar, deneylerin sıfırıncı derece kinetiğe uyduğunu göstermiştir. Ancak UV proses tek başına yeterli olmadığı için (%55 giderim verimi) bir atıksu arıtma tesisinde kullanılması öngörülmemektedir. UV/H₂O₂ prosesinde gerçekleştirilen optimum diklofenak giderim verimi TOK analiz sonuçlarında 400 ve 800 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda %96'nın üstünde bulunmuştur. LCMS-MS analizinde ise optimum giderim verimi 200, 400, 800 mg/l H₂O₂ konsantrasyonunda sırasıyla 60,40,50. dakikada %100 olarak tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalarda optimum sonuç UV/200 mg/l H₂O₂ prosesinde 1. derece kinetiğe uygunluğu tespit edilmiştir. UV/TiO₂ prosesinde optimum giderim verimi TOK analiz sonuçlarında 320 mg/l TiO₂ konsantrasyonunda 60. dakikada %93,23 tespit edilmiştir. LC-MS/MS analizinde ise 240mg/l TiO₂'de 60. dakikada, 320mg/l TiO₂'de 50. dakikada %100 bulunmuştur. Optimum kinetik çalışmalarda ise UV/320mg/l TiO₂ prosesinde 1. Derece kinetiğe uygunluğu tespit edilmiştir. Son olarak analizleri gerçekleştirilen UV/ZnO prosesinde, TOK analiz giderim verimleri optimum UV/320mg/l ZnO konsantrasyonda 60. dakikada %96,10 bulunmuştur. LC-MS/MS analizinde ise 240mg/l ZnO'da 60. dakikada, 320mg/l ZnO'da 50. dakikada %100 olarak tespit edilmiştir. Yapılan optimum kinetik çalışmalara göre UV/240mg/l ZnO prosesinin 1. derece kinetiğe uygunluğu hesaplanmıştır. Tüm prosesler için maliyet analizi yapılmıştır. Yalnızca UV proses için yapılan maliyet analizi ise en düşük sonucu vermiş olup 124 TL'dir. UV/H₂O₂ prosesi için yapılan optimum analizler sırasıyla 200, 400, 800 mg/l H₂O₂ konsantrasyonlarda 168₺, 190₺, 254,80₺ olarak hesaplanmıştır. UV/TiO₂ prosesi için optimum maliyet analizleri, UV/240mg/l TiO₂ prosesi için 828₺, UV/320mg/l TiO₂ prosesi için 1043,80₺ olarak hesaplanmıştır. UV/ZnO prosesinde,

UV/240mg/l ZnO prosesi için 258,40₺, UV/320mg/l ZnO prosesi için 283₺ olarak hesaplanmıştır. Bir atıksu arıtma tesisi için giderim verim oranı ne kadar önemli ise maliyeti de o kadar önemlidir. Kullanılan kimyasalın düşük konsantrasyonda ve maliyet de olması bir atıksu arıtma tesisi için avantajdır. Yüksek konsantrasyonlarda kullanılan bir kimyasal hem maliyeti hemde çıkış sularında birikme yaparak giderimi etkilemektedir. Maliyet analizlerinde esas olan ekonomik yöntemle daha yüksek bir giderim verimi elde etmektir. Yapılan bu çalışmada tüm prosesler ile yüksek giderim verimleri elde edilmesine rağmen ekonomik ve kolay bulunması yönüyle UV/H₂O₂ kombinasyonunun etkinliği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; yapılan tüm deneylerde tek başına UV proses hariç, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/ZnO proseslerinde LCMS-MS analizlerinde %100'lük giderim verimi elde edilmiştir. LC-MS/MS, eser düzeydeki maddelerin analizinde, ilaç etken maddeleri, pestisitlerin analizlerinde ve birçok analizlerde yüksek hassaslık ve doğruluk ile sonuç vermektedir. UV prosesin tek başına uygulanmasında, ilaç etken madde giderimi üzerinde etkisi olmadığı tespit edilmiştir. UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/ZnO kombinasyonlarıyla hem fotokimyasal hem de heterojen fotokataliz ile diklofenak gideriminde etkisinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. H₂O₂'in diğer kimyasallara göre daha fazla hidroksil radikali ürettiği ve daha az konsantrasyon miktarı ile %100'lük bir giderim verimi elde edildiği görülmüştür.

Bu tez çalışması sonucunda; günümüzde klasik arıtma yöntemleri ile kısmen veya hiç giderilemeyen, içme sularına kadar ulaşmış ve tüm sularda bulunabilen ilaç kalıntılarının fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile daha etkili bir verim elde edilerek giderilebileceği tespit edilmiştir. UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, UV/ZnO prosesleri için en uygun maliyetli olan UV/H₂O₂ olmuştur. H₂O₂ kolay bulunması, ekonomik olması ve büyük ölçüde diklofenak giderimi sağlaması ile atıksu arıtma tesislerine entegresinin tercihi öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D. and Fatta-Kassinou, D. 2010. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 53-59.
- Ahmed, M. M., Brienza, M., Goetz, V. and Chiron, S. 2014. Solar photo-Fenton using peroxymonosulfate for organic micropollutants removal from domestic wastewater: Comparison with heterogeneous TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*, 117, 256-261.
- Ahrer, W., Scherwenik, E. and Buchberger, W. 2001. Determination of drug residues in water by the combination of liquid chromatography or capillary electrophoresis with electrospray mass spectrometry. *J Chromatogr A*;919:69–78.
- Akbal F. ve Balkaya N. 2002. Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, derleme Yazısı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Samsun.
- Akyol, A. 2010. Fotokatalitik Oksidasyon Prosesi İçin Uygun ZnO Tutuklama Yöntemi Ve Reaktör Konfigürasyonunun Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı,190, Gebze.
- Anonim1, 2018. İlaç Sektörel Bakış. <https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/tr/pdf/2018/01/sectorel-bakis-2018-ilac.pdf> (Erişim tarihi: 10.05.2019)
- Anonim2, 2012. Environmental Health Analysis, Scientific Databases. <http://esc.srcinc.com/fatepointer/search.asp> (Erişim tarihi: 10.06.2019)
- Anonim3, 2019. İstanbul Beyin Hastanesi, Kişiyeye Özel Tedavi, Klinik Farmakogenetik Laboratuvarı. <https://npistanbul.com/eriskin-psikiyatri/kisiye-ozel-tedavi-klinik-farmakogenetik-laboratuvari> (Erişim tarihi: 10.06.2019)
- Anonim4, 2018. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. <http://arum.ogu.edu.tr/Sayfa/Index/71/kromatografi-laboratuvari> (Erişim Tarihi: 10.06.2019)
- Anonim5, 2017. Standard Methods, For the Examination of Water and Wastewater. <https://www.standardmethods.org/doi/full/10.2105/SMWW.2882.104> (Erişim tarihi: 27.06.2019)
- Anonim6, 2018. Nemi National Environmental Methods Index. https://www.nemi.gov/methods/method_summary/5717/ (Erişim tarihi: 27.06.2019)
- Anonim7, 2019. Enerji Atlası. <https://www.enerjiatlası.com/elektrik-fiyatları/> (Erişim tarihi 01.08.2019)
- Aydın, M. E., Aydın, S., Bedük, F., Tekinay, A. and Kılıc, H. 2016. Occurrence And Fate Of Pharmaceuticals In Konya Wastewater Treatment Plant.
- Aykaç, A. 2019. Elektrokimyasal Anotlama Yöntemiyle ZnO Nanotellerin Üretilmesi ve Fotokatalitik Aktiviteleri. *DEUFMD*, 21(61), 67-71.

- Ayten N. 2010. H-asitin Foto-Fenton-benzeri Prosesi İle Oksidasyonunun Optimizasyonu Ve Oksidasyon Ürünlerinin Toksikiteilerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Azaboua, S., Najjarb, W., Bouaziza, M., Ghorbelb, A. and Sayadia, S. 2010. A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 62–69.
- Bagal, M. V. and Gogate, P. R. 2014. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(3), 1035-1043.
- Barazesh, J. M., Hennebel, T., Jasper, J. T. and Sedlak, D. L. 2015. Modular advanced oxidation process enabled by cathodic hydrogen peroxide production. *Environmental science and technology*, 49(12), 7391-7399.
- Baronti, C., Curini R., D Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A., and Samperi, R. 2000. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water, *Environ. Sci. Technol.* 34, 5059 ± 5066.
- Benitez, F. J., Acero, J.L., Real, F.R., Roldan, G. and Casas, F. 2011. Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1149-1156.
- Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L. and Rubio, F. J. 2000. Contribution Of Free Radicals To Chlorophenols Decomposition By Several Advanced Oxidation Processes. *Chemosphere*, 41(8), 1271-1277.
- Bo, L., Feng, L., Fu, J., Li, P. and Zhang, Y. 2015. The Fate of Typical Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants of Xi'an City in China. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2203-2211.
- Breton, R. and Boxall, A. 2003. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: regulatory drivers and research needs. *Qsar and Combinatorial Science*, 22(3), 399-409.
- Brozinski, J.M., Lahti, M., Oikari, A. and Kronberg, L. 2013. Identification and dose dependency of ibuprofen biliary metabolites in rainbow trout. *Chemosphere*, 93(9), pp.1789-1795.
- Buser, H., Poiger, T. and Muller, M. D. 1998. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters. *Environmental Science Technology*, 32:3449–56.
- Callegari, A., Boguniewicz-Zabłocka, J. and Capodaglio, A. G. 2017. Experimental Application Of An Advanced Separation Process For NOM Removal From Surface Drinking Water Supply. *Separations* 4:32. doi.10.3390/4040032
- Capodaglio, A. G., Bojanowska-Czajka, A. and Trojanowicz, M. 2018. Comparison Of Different Advanced Degradation Processes For The Removal Of The Pharmaceutical Compounds Diclofenac And Carbamazepine From Liquid Solutions. *Environmental Science And Pollution Research*, 25(28), 27704-27723.
- Cleuvers, M. 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, 309–315.

- Cooper, E.R., Siewicki, T.C. and Phillips, K. 2008. Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. *Science of the total environment*, 398(1), pp.26-33.
- Cui, J. 2012. Zinc oxide nanowires, *Materials Characterization*. Cilt. 64, s. 43-52, doi:10.1016/j.matchar.2011.11.017
- Cuklev, F., Kristiansson, E., Fick, J., Asker, N., Förlin, L. and Larsson, D.J. 2011. Diclofenac in fish: blood plasma levels similar to human therapeutic levels affect global hepatic gene expression. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9), pp.2126-2134.
- Dalgıç, G. 2013. Parasetamol İçeren Atıksularda Kirletici Parametrelerin Gideriminde İleri Oksidasyon Yöntemlerinin Uygulanması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L. and Weyhenmeyer, G.A. 2010. Winter accumulation of acidic pharmaceuticals in a Swedish river. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 908-916.
- Das, D., Cuthbert, R.J., Jakati, R.D. and Prakash, V. 2011. Diclofenac is toxic to the Himalayan Vulture *Gyps himalayensis*. *Bird Conservation International*, 21(1), pp.72-75.
- Daughton, C.G. and Ruhoy, I.S. 2009. Environmental footprint of pharmaceuticals: the significance of factors beyond direct excretion to sewers. *Environmental toxicology and chemistry*, 28(12), pp.2495-2521.
- De La Cruz, N., Gimenez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F. and Pulgarin, C. 2012. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water research*, 46(6), 1947-1957.
- De Lorenzo, M. E. And Fleming, J. 2008. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta*. *Arch. Environmental Contaminate Toxicology*, 54, 203–210.
- Dhiman, N. and Sharma, N. 2019. Removal of pharmaceutical drugs from binary mixtures by use of ZnO nanoparticles:(Competitive adsorption of drugs). *Environmental Technology and Innovation*, 100392.
- Eades, C. and Waring, C.P. 2010. The effects of diclofenac on the physiology of the green shore crab *Carcinus maenas*. *Marine environmental research*, 69, pp.S46-S48.
- EEA, *Pharmaceuticals In The Environment Results Of An EEA Workshop*. 2010. European Environment Agency, P. 33.
- Ellis, J. B., Revitt, D. M., Lister, P., Willgress, C. and Buckley, A. 2003. Experimental studies of sewer exfiltration. *Water Science and Technology*, 47(4), 61-67.
- Epold, I., Dulova N. and Trapido M. 2012. Degradation of Diclofenac in Aqueous Solution by Homogeneous and Heterogeneous Photolysis. *Journal of Environmental Engineering and Ecological Science*, <http://dx.doi.org/10.7243/2050-1323-1-3>.
- Eren, Z. 2009. İleri oksidasyon prosesleri ile tekstil boyar maddelerinin ve tekstil atıksularının arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,189, Erzurum.

- Eren, Z. 2018. Su Kaynaklarındaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri ile Artırılabilirliğinin İncelenmesi. Akademik Platform Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi , 6 (3) , 153-163 . DOI: 10.21541/apjes.360098
- Ericson, H., Thorsén, G. and Kumblad, L., 2010. Physiological effects of diclofenac, ibuprofen and propranolol on Baltic Sea blue mussels. *Aquatic Toxicology*, 99(2), pp.223-231.
- Ertugay, N. 2012. Homojen Ve Heterojen İleri Oksidasyon Sistemleri İle Boyar Madde Giderimi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 189, Erzurum.
- Fatta, D., Nikalaou, A., Archilleos, A. and Meric, S. 2007. Statistical Methods For Tracing Pharmaceutical Residues In Waterand Wastewater. *Trac Trends In Analytical Chemistry*, 26,515-533.
- Fatta-Kassinou, D. 2010. K. Kümmerer, Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(2), pp.519-521.
- Federal Office For The Environment (FOEN). 2012. Micropollutants In Municipal Wastewater. Processes For Advanced Removal In Wastewater Treatment Plants. January 31st, 2013. [Http://Www.News.Admin.Ch/Nsbsubscriber/Message/Attachments/17613.Pdf](http://www.news.admin.ch/nsbsubscriber/message/attachments/17613.pdf)
- Gaw, S., Thomas, K. V. and Hutchinson, T. H. 2014. Sources, Impacts And Trends Of Pharmaceuticals In The Marine And Coastal Environment. *Philosophical Transactions Of The Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1656), 20130572.
- Giri, R. R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R. and Taniguchi, S. 2010. Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7(2), 251-260.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A. and Barceló, D. 2010. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment international*, 36(1), 15-26
- Güler, Ö., Selen, V., Safa, H. ve Dursun, G. 2018. ZnO-Grafen Nanokompozitinin Sol-Jel Yöntemiyle Üretimi ve Fotokatalizör Olarak Kullanılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(3), ss. 207-216.
- Haap, T., Triebkorn, R. and Köhler, H.R. 2008. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere*, 73(3), pp.353-359.
- Hallare, A.V., Köhler, H.R. and Triebkorn, R. 2004. Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO. *Chemosphere*, 56(7), pp.659-666.
- Halling-Sorensen, B., Nors, S., Lanzky, P., Ingerslev, F., Holten, H. and Jorgensen, S. 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review. *Chemosphere* 36 (2), 357–393.
- Hartmann, J., Bartels, P., Mau, U., Witter, M., Tümpling, W. V., Hofmann, J. and Nietzsche, E. 2008. Degradation Of The Drug Diclofenac In Water By Sonolysis In Presence Of Catalysts. *Chemosphere*, 70(3), 453-461.
- Heberer, T. 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131.1-2, 5-17.

- Heberer, T., Mechlinski, A., Fanck, B., Knappe, A., Massmann, G., Pekdeger, A. and Fritz, B. 2004. Field studies on the fate and transport of pharmaceutical residues in bank filtration. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 24(2), 70-77,.
- Holm, J.H., Rugge, K., Bjerg, P.L. and Christensen, T.H. 1995. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Griendsted, Denmark). *Environmental Science Technology*, 29: 1415–20.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. and Ei-Din, M.G. 2006. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone Science Engineering* 28 (6), 353–414.
- Ince, N. H. and Apıkyan, I. G. 2000. Combination Of Activated Carbon Adsorption With Light-Enhanced Chemical Oxidation Via Hydrogen Peroxide. *Water Research*, 34.17, 4169-4176.
- Izgü, E. 1985. Genel Ve Endüstriyel Farmasötik Teknoloji I, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları: 52, Türkiye.
- Jiang, J., Zhou, Z. and Sharma, V. K. 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water. A review from global view, *Microchemical Journal*, 110, 292-300.
- Jjemb, P.K. 2008. *Pharma- Ecology, the Occurence and Fate of Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environmental* John Wiley and Sons, New Jersey, USA.
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N. and Lester, J.N. 2005. Human pharmaceuticals in wastewater treatment process. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 401-427.
- Jux, U., Baginski, R. M., Arnold, H. G., Krönke, M. and Seng, P. N. 2002. Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. *International journal of hygiene and environmental health*, 205(5), 393-398.
- Kabak, H. 2008. Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, 152, Adana.
- Karaca, M., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A. and Ka-rimi, A. 2016. Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmo-rillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31: 250-256.
- Kaur, A., Umar, A. and Kansal, S. K. 2016. Heterogeneous Photocatalytic Studies Of Analgesic And Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs. *Applied Catalysis A: General*, 510, 134-155.
- Khetan, S. K. and Collins, T. J. 2007. Human Pharmaceuticals In The Aquatic Environment: A Challenge To Green Chemistry. *Chemical Reviews*, 107(6), 2319-2364.
- Kim, I., Yamashita, N. ve Tanaka, H. 2009a. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. *Chemosphere*, 77, 518-524.
- Kim, I., Yamashita, N. ve Tanaka, H. 2009b. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1134-1140.

- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J. and Snyder, S.A. 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.* 41, 1013e1021.
- Kitiş, M., Yiğit, N. Ö., Köseoğlu, H. ve Bekaroğlu, Ş. Ş. 2009. Su Ve Atıksu Arıtımında İleri Arıtma Teknolojileri-Arıtılmış Atıksuların Geri Kullanımı, TC Çevre Ve Orman Bakanlığı Çevre Görevlisi Eğitimi Ders Notları, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği, Isparta.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. and Kassinos, D. 2009. Removal Of Residual Pharmaceuticals From Aqueous Systems By Advanced Oxidation Processes. *Environment International*, 35.2: 402-417.
- Kleywegt, S., Pileggi, V., Yang, P., Hao, C., Zhao, X., Rocks, C. and Whitehead, B. 2011. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment*, 409(8), 1481-1488.
- Kosjek, T., Heath, E. and Krbavcic, A. 2005. Determination of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug (NSAIDs) Residues in Water Samples. *Environment International* 31: 679-685.
- Kosma, C. I., Lambropoulou, D.A. and Albanis T.A. 2014. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurance. Removal and environmental risk assessment, 466-467, 421-438.
- Kraigher, B., Kosjek, T., Heath, E., Kompare, B. and Mandic-Mulec, I. 2008. Influence of pharmaceutical residues on the structure of activated sludge bacterial communities in wastewater treatment bioreactors. *water research*, 42(17), pp.4578-4588.
- Kummerer, K., 2001. Drugs In The Environment: Emission Of Drugs, Diagnostic Aids And Disinfectants Into Wastewater By Hospitals In Relation To Other Sources - A Review. *Chemosphere* 45, Pp. 957-969.
- Kunkel, U. and Radke, M. 2012. Fate of pharmaceuticals in rivers: deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. *Water research*, 46(17), 5551-5565.
- Kümmerer, K. 2010. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment And Resources*, 35, 57-75.
- Kümmerer, K. 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90(8), pp.2354-2366.
- Langford, K. H., Reid, M. and Thomas, K. V. 2011. Multi-residue screening of prioritised human pharmaceuticals, illicit drugs and bactericides in sediments and sludge. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(8), 2284-2291.
- Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E. and Ward, R. S. 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. *Environmental pollution*, 163, 287-303.
- Lawrence, J. R., Swerhone, G. D., Topp, E., Korber, D. R., Neu, T. R. and Wassenaar, L. I. 2007. Structural and functional responses of river biofilm communities to the nonsteroidal anti-inflammatory diclofenac. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 26(4), 573-582.

- Lee, K.R., Park, S. and Lee, K.W. 2003. Rapid Ag Recovery Using Photocatalytic ZnO Nanopowders Prepared by Solution-combustion Method. *Journal of Materials Science Letters*, 22(1), 65-67.
- Lee, J., Ji, K., Kho, Y. L., Kim, P. and Choi, K. 2011. Chronic exposure to diclofenac on two freshwater cladocerans and Japanese medaka. *Ecotoxicology and environmental safety*, 74(5), 1216-1225.
- Lin, T., Yu, S. and Chen, W. 2016. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, 152, 1-9.
- Lonappan, L., Pulicharla, R., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., Surampalli, R. Y. and Valero, J. R. 2016. Diclofenac in municipal wastewater treatment plant: quantification using laser diode thermal desorption—atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry approach in comparison with an established liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry method. *Journal of Chromatography A*, 1433, 106-113.
- Lopez-Serna, R., Jurado, A., Vazquez-Sune, E., Carrera, J., Petrovic, M. and Barcelo, D. 2013. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona. Spain. *Environmental Pollutant* 174, 305e315.
- Lutterbeck, C.A., Wilde, M.L., Baginska, E., Leder, C., Machado, Ê.L. and Kümmerer, K. 2015. Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂ and UV/TiO₂ — Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. *Science of the Total Environment*, 527–528, 232–245.
- Madhavan, J., Kumar, P. S. S., Anandan, S., Zhou, M., Grieser, F. and Ashokkumar, M. 2010. Ultrasound assisted photocatalytic degradation of diclofenac in an aqueous environment. *Chemosphere*, 80(7), 747-752.
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S. and Giménez, J. 2008. Photocatalytic Degradation Of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs With TiO₂ And Simulated Solar Irradiation. *Water Research*, 42.3, 585-594,
- Mezzelani, M., Gorbi, S., Da Ros, Z., Fattorini, D., d'Errico, G., Milan, M., Bargelloni, L. and Regoli, F. 2016. Ecotoxicological Potential Of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (Nsaid) In Marine Organisms: Bioavailability, Biomarkers And Natural Occurrence In *Mytilus Galloprovincialis*. *Marine Environmental Research*, 121, Pp.31-39.
- Mompelat, S., Le Bot, B. and Thomas, O. 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environmental International* 35 (5), 803–814.
- Möder, M., Braun, P., Lange, F., Schrader, S. and Lorenz, W. 2007. Determination of Endocrine Disrupting Compounds and Acidic Drugs in Water by Coupling of Derivatization, Gas Chromatography and Negative-Chemical Ionization Mass Spectrometry. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 35(5), 444-451.
- Naidoo, V. and Swan, G.E. 2009. Diclofenac Toxicity In Gyps Vulture Is Associated With Decreased Uric Acid Excretion, And Not Renal Portal Vasoconstriction. *Comparative Biochemistry And Physiology, Part C* 149, 269–274.

- NHMRC (National Health And Medical Research Council). 1999. A Guide To The Development, Implementation And Evaluation Of Clinical Practice Guidelines.
- Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudry, M.J.I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. and Khan, A. A. 2004. Diclofenac Residues As The Cause Of Vulture Population Decline In Pakistan. *Nature*, 427, Pp. 630–633.
- Odabaşı, S. Ü., Maryam, B. ve Büyükgüngör, H. 2018. Diklofenak İlaç Kalıntısının Uv Ve UV/H₂O₂ Yöntemleri İle Gideriminin Karşılaştırılması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(3), 272-279.
- Ollers, S., Singer, H.P., Fassler, P. and Muller, S.R. 2001. Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/l level in surface and waste water. *J. Chromatogr. A* 911, 225e234.
- Ong, C. B., Ng, L. Y. and Mohammad, A. W. 2018. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536-551.
- Özdemir, G. 2015. Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde Diklofenak'ın Mevsimsel Giderim Veriminin Ve Laboratuvar Ölçekli Anoksik Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, 129, İstanbul.
- Pagano, S. M., Ekmekyapar, F., Saraçoğlu, G. V., Delituna, A., Özkal, C. B. ve Kizek, O. 2014. Evsel Atıksularda Ampisilin Antibiyotiklerinin Ve Ona Dayanıklı Bakterilerin (Arb) İzlenmesi Ve Fotokatalitik Proses İle Gideriminin İncelenmesi.
- Palmer, E. 2012. Top 20 generic molecules worldwide. In: Fiercepharma- Special report. vol. 2016. FierceMarkets, pp. special report.
- Pérez, S. and Barceló, D. 2008. First evidence for occurrence of hydroxylated human metabolites of diclofenac and aceclofenac in wastewater using QqLIT-MS and QqTOF-MS. *Analytical Chemistry*, 80(21), pp.8135-8145.
- Pérez-Estrada, L. A., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Ballesteros, M. M. and Malato, S. 2005. Decomposition Of Diclofenac By Solar Driven Photocatalysis At Pilot Plant Scale. *Catalysis Today*, 101(3-4), 219-226.
- Ravina, M., Campanella, L. and Kiwi, J. 2002. Accelerated Mineralization Of The Drug Diclofenac Via Fenton Reactions In A Concentric Photo-Reactor. *Water Research*, 36(14), 3553-3560
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F. and Silva, A.M. 2015. An Overview On The Advanced Oxidation Processes Applied For The Treatment Of Water Pollutants Defined In The Recently Launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33e51.
- Roberts, P.H. and Thomas, K.V. 2006. The Occurrence Of Selected Pharmaceuticals In Wastewater Effluent And Surface Waters Of The Lower Tyne Catchment. *Science Of The Total Environment*, 356: 143-153
- Ruhoy, I.S. and Daughton, C.G. 2008. Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate. *Environment International*, 34.8: 1157-1169.

- Sanderson, H., Johnson, D. J., Wilson, C. J., Brain, R. A. and Solomon, K. R. 2003. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicology letters*, 144(3), 383-395.
- Sarasidis, V. C., Plakas, K. V., Patsios, S. I. and Karabelas, A. J. 2014. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. *Chemical Engineering Journal*, 239, 299-311.
- Sari, S., Ozdemir, G., Yangin-Gomec, C., Zengin, G. E., Topuz, E., Aydin, E. and Tas, D. O. 2014. Seasonal Variation Of Diclofenac Concentration And Its Relation With Wastewater Characteristics At Two Municipal Wastewater Treatment Plants In Turkey. *Journal Of Hazardous Materials*, 272, 155-164.
- Saygı, Ş., Battal, D. ve Şahin, N. 2012. Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi, *Marmara Pharmaceutical Journal* 16: 82-90.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., H. Wintermayr, H. and Negele, R.D. 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68, 141–150.
- Seehusen, Da. and Edwards, J. 2006. Patient practices and beliefs concerning disposal of medications. *J Am Board Fam Med* ; 19:542-7.
- Selen, V., Dipi, T. ve Dursun, G. 2016. Basic Yellow 51 Boyarmaddesinin ZnO/UV-C Prosesi İle Fotokatalitik Degradasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 28(1), 7-14.
- Sindelar, H.R., Brown, M.T. and Boyer, T.H. 2014. Evaluating UV/H₂O₂, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources. *Chemosphere*, 105, 112–118.
- Sönmez, G. 2015. İleri Oksidasyon Prosesleri İle Bazı İlaç Kalıntılarının Giderimi. Doktora Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 112, Aksaray.
- Stevens-Garmon, J., Drewes, J. E., Khan, S. J., McDonald, J. A. and Dickenson, E. R. V. 2011. Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. *Water Research*, 45, 3417-3426.
- Suarez, S., Lema, J. M. and Omil, F. 2010. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *water research*, 44(10), 3214-3224.
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z. and Yu, G. 2015. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14-24.
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G. and Fan, Q. 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*, 44, 417-426.
- Süzer, Ö. 2009. Nonsterodial Antienflamatuvar İlaçların Farmakolojisi ,Farmakoloji Ve Klinik Farmakoloji Ana Bilim Dalı , Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, 21, İstanbul
- Swan, G., Naidoo, V., Cuthbert, R., Green, R.E., Pain, D.J., Swarup, D., Prakash, V., Taggart, M., Bekker, L., Das, D., Diekmann, J., Diekmann, M., Killian, E., Meharg, A., Patra, R.C., Saini, M. and Wolter, K. 2006. Removing The Threat Of Diclofenac To Critically Endangered Asian Vultures. *Plos Bio*, 4, E66.

- Swan, G.E., Cuthbert, R., Quevedo, M., Green, R.E., Pain, D.J., Bartels, P., Cunningham, A.A., Duncan, N., Meharg, A.A., Lindsay Oaks, J. and Parry-Jones, J. 2006. Toxicity of diclofenac to Gyps vultures. *Biology letters*, 2(2), pp.279-282.
- Şahan, A. 2007. Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, 90, Adana.
- Tanatti, P. N., Şengil, A. İ., Aksu, H., Mehmetbaşoğlu, M. and Erden, B. 2018. Biyodizel Atıksularında MeOH ve KOİ Gideriminin Elektrokoagülasyon Yöntemi İle Arıtımı. *Sakarya University Journal of Science*, 22(2), 600-606.
- Tarr, M.A. 2003. *Chemical Degradation Methods For Wastes And Pollutants, Environmetnal And Industrial Applications*. University Of New Orleans, USA.
- Teijon, G., Candela, L., Tamoh, K., Molina-Díaz, A. and Fernández-Alba, A. R. 2010. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment*, 408(17), 3584-3595.
- Ternes, T.A., Bonerz, M. and Schmidt, T. 2001. Determination of neutral pharmaceutical in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal Chromatography A* ;938:175–85.
- Ternes, T. A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H. and Joss, A. 2004. A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water research*, 38(19), 4075-4084.
- Ternes, T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res*;32:3245–60.
- Togola, A. and Budzinski, H. 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177.1: 150-158.
- Tokumura, M., Sugawara, A., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M. and Masunaga, S. 2016. Comprehensive study on effects of water matrices on removal of pharmaceuticals by three different kinds of advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 159, 317-325.
- Tolls, J. 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Enviromental Science Technology*;17:3397–406.
- Topp, E., Monteiro, S.C., Beck, A., Coelho, B.B., Boxall, A.B., Duenk, P.W., Kleywegt, S., Lapen, D.R., Payne, M., Sabourin, L. and Li, H. 2008. Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field. *Science of the Total Environment*, 396(1), pp.52-59.
- Triebkorn, R., Heyd, A., Casper, H., Kohler, Heinz-R., Ferling, H., Negele, R. and Schwaiger J. 2002. Nephrotoxicity of anti-inflammatory drug diclofenac in rainbowtrout. Book of Abstracts of SETAC Europe 12th Annual Meeting: Challenges in Environmental Risk Assessment and Modeling, Linking basic and applied research, Vienna, Austria.
- Turja, R., Lehtonen, K.K., Meierjohann, A., Brozinski, J.M., Vahtera, E., Soirinsuo, A., Sokolov, A., Snoeijs, P., Budzinski, H., Devier, M.H. and Peluhet, L. 2015. The Mussel Caging Approach In Assessing Biological Effects Of Wastewater Treatment Plant Discharges In The Gulf Of Finland (Baltic Sea). *Marine Pollution Bulletin*, 97(1-2), Pp.135-149.

- Uruse, T. and Kikuta, T. 2005. Separate Estimation Of Adsorption And Degradation Of Pharmaceutical Substances And Estrogens In The Activated Sludge Process. *Water Res* 39:1289–1300.
- Venkatadri, R. and Peters, R.W. 1993. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*, 10, 107-149.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M. and Barcelo, D. 2010. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389, 416-428.
- Vieno, N. and Sillanpää, M. 2014. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant—a review. *Environment international*, 69, pp.28-39.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R. and D'Ischia, M. 2004. Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Water research*, 38(2), 414-422.
- Vulliet, E. and Cren-Olivé, C. 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental pollution*, 159.10: 2929-2934.
- Wang, L., Ji, Z.Y., Lin, J.J. and Li, P. 2017. Preparation and Optical and Photocatalytic Properties of Ce-doped ZnO Microstructures by Simple Solution Method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 71, 401-408.
- Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Loßfller, J., Reincke, H., Schmidt, R., Stachel, B., Tußmpling, W.V. and Wanke, A. 2004. Pharmaceuticals In The River Elbe And Its Tributaries. *Chemosphere* 57, 107–126.
- Wu, C., Spongberg, A. L. and Witter, J. D. 2008. Use of solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for simultaneous determination of various pharmaceuticals in surface water. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 88(14), 1033-1048.
- Yamashita, N., Yasojima, M., Nakada, N., Miyajima, K., Komori, K., Suzuki, Y. and Tanaka, H. 2006. Effects of antibacterial agents, levofloxacin and clarithromycin, on aquatic organisms. *Water science and technology*, 53(11), 65-72.
- Yang, J. F., Ying, G. G., Zhao, J. L., Tao, R., Su, H. C. and Chen, F. 2010. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRLC–MS/MS, *Science of the Total Environment*, 408(16), 3424-3432,.
- Zhang, Y., Geißen, S. and Gal, C. 2008. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* 73:1151–1161.
- Zhang, A. and Li, Y. 2014. Removal Of Phenolic Endocrine Disrupting Compounds From Waste Activated Sludge Using UV, H₂O₂ And UV/H₂O₂ Oxidation Processes: Effects Of Reaction Conditions And Sludge Matrix. *Science Of The Total Environment*, 493, 307– 323.
- Zorita, S., Mårtensson, L. and Mathiasson, L. 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the total environment*, 407(8), 2760-2770.

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M. and Fanelli, R. 2000. Presence of therapeutic drugs in the environmental Lancet; 355:1789–90.



EKLER

EK 1 MALİYET ANALİZİ

400 mg/l H₂O₂ konsantrasyonu için maliyet hesabı;

$$M = c / m_A \rightarrow 400 \text{ mg/l} / 34 \text{ g.mol}^{-1} / 1000 \text{ mg} = 0,0117 \text{ M}$$

11,63 M içinde 395,5 g H₂O₂ varsa

0,0117 M için X

$$X = 0,397 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

1L çözültide 395,5g H₂O₂ varsa

X 0,397 g

$$X = 1,003 \times 10^{-3} \text{ L H}_2\text{O}_2$$

1L 43 TL

1,003x10⁻³ L X

$$X = 0,0431 \text{ TL} = 4,31 \text{ kuruş}$$

Rektördeki UV lambasının 50 dakikalık elektrik enerji sarfıyatı 13,3 watt, peristaltik pompanın sarfıyatı ise 83,3 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur. Buna göre;

1kwh 53,75 krş

96,6 wh X

$$X = 5,19 \text{ krş (500 ml atıksu) için harcanmıştır. } 1\text{m}^3 \text{ atıksu için } 103,8 \text{ TL maliyeti vardır.}$$

400 mg/l H₂O₂ konsantrasyonu için toplam maliyet; 5,19 + 4,31 = 9,5 kuruş olur. 1m³ atıksu için maliyet 190 TL olarak hesaplanır.

800 mg/l H₂O₂ konsantrasyonu için maliyet hesabı;

$$M = c / m_A \rightarrow 800 \text{ mg/l} / 34 \text{ g.mol}^{-1} / 1000 \text{ mg} = 0,0235 \text{ M}$$

11,63 M içinde 395,5 g H₂O₂ varsa

0,0235 M için X

$$X = 0,799 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

1L çözeltilde 395,5g H₂O₂ varsa

$$\frac{X}{0,799 \text{ g}}$$

$$X = 2,02 \times 10^{-3} \text{ L H}_2\text{O}_2$$

$$\frac{1 \text{ L}}{43 \text{ TL}}$$

$$\frac{2,02 \times 10^{-3} \text{ L}}{X}$$

$$X = 0,086 \text{ TL} = 8,6 \text{ kuruş}$$

Rektördeki UV lambasının 40 dakikalık elektrik enerji sarfiyatı 10,6 watt, peristaltik pompanın sarfiyatı ise 66,6 watt'tır. UV lambasının ve peristaltik pompanın enerji sarfiyatı toplamı 77,2 Wh'tir. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur. Buna göre;

$$\frac{1 \text{ kwh}}{53,75 \text{ krş}}$$

$$\frac{77,2 \text{ wh}}{X}$$

$$X = 4,14 \text{ krş (500 ml atıksu) için harcanmıştır. } 1 \text{ m}^3 \text{ atıksu için } 82,8 \text{ TL maliyeti vardır.}$$

800 mg/l H₂O₂ konsantrasyonu için toplam maliyet; 4,14 + 8,6 = 12,74 kuruş olur. 1m³ atıksu için maliyet 254,8 TL olarak hesaplanır.

Üçüncü aşamada UV/TiO₂ prosesi ile diklofenak giderimi için maliyet analizi yapılmıştır. Bu analizde ek olarak kullanılan TiO₂ kimyasalının da maliyeti hesaplanmıştır. UV reaktörüne ilave edilen 240, 320 mg/l TiO₂ konsantrasyonlarında diklofenak giderim verimi %100 olarak bulunmuştur. 240 mg/l TiO₂ konsantrasyonunda reaktör 60 dakika, 320 mg/l TiO₂ konsantrasyonunda ise 50 dakika süre ile %100'lük verimler elde edilmiştir. Optimum değerler için her bir konsantrasyonda maliyet analizleri yapılmıştır.

240 mg/l TiO₂ konsantrasyonu için maliyet hesabı;

Reaktördeki UV lambasının saatlik elektrik enerji sarfiyatı 16 watt, peristaltik pompanın sarfiyatı ise 100 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur. Buna göre sistemin 1 saatlik çalışmasıyla UV lambasının ve peristaltik pompanın enerji sarfiyatı toplamı 116 Wh'tir.

$$\frac{1 \text{ kwh}}{53,75 \text{ krş}}$$

$$\frac{116 \text{ wh}}{X}$$

$$X = 6,2 \text{ krş (500 ml atıksu) için harcanmıştır. Buna göre } 1 \text{ m}^3 \text{ atıksu için } 124 \text{ TL maliyeti vardır.}$$

Merk firmasından temin edilen 500 g TiO₂ 735 TL'dir.

500 g TiO₂ 735 TL

0,24g X

X= 0,352 TL= 35,2 kuruş

240 mg/l TiO₂ konsantrasyonu için toplam maliyet; 6,2 + 35,2 = 41,4 kuruş olur. 1m³ atıksu için maliyet 828 TL olarak hesaplanır.

320 mg/l TiO₂ konsantrasyonu için maliyet hesabı;

Reaktördeki UV lambasının 50 dakikalık elektrik enerji sarfıyatı 13,3 watt, peristaltik pompanın sarfıyatı ise 83,3 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur. Buna göre sistemin 1 saatlik çalışmasıyla UV lambasının ve peristaltik pompanın enerji sarfıyatı toplamı 96,6 Wh'tir.

1kwh 53,75 krş

96,6 wh X

X = 5,19 krş (500 ml atıksu) için harcanmıştır. Buna göre 1m³ atıksu için 103,8 TL maliyeti vardır.

Merk firmasından temin edilen 500 g TiO₂ 735 TL'dir.

500 g TiO₂ 735 TL

0,32g X

X= 0,470 TL= 47 kuruş

320 mg/l TiO₂ konsantrasyonu için toplam maliyet; 5,19 + 47 = 52,19 kuruş olur. 1m³ atıksu için maliyet 1043,8 TL olarak hesaplanır.

Dördüncü aşamada UV/ZnO prosesi ile diklofenak giderimi için maliyet analizi yapılmıştır. Bu analizde ek olarak kullanılan ZnO kimyasalının da maliyeti hesaplanmıştır. UV reaktörüne ilave edilen 320 mg/l ZnO konsantrasyonunda 60. dakikada diklofenak giderim verimi %100 olarak bulunmuştur.

240 mg/l ZnO konsantrasyonu için maliyet hesabı;

Reaktördeki UV lambasının saatlik elektrik enerji sarfıyatı 16 watt, peristaltik pompanın sarfıyatı ise 100 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur.

Buna göre sistemin 1 saatlik çalışmasıyla UV lambasının ve peristaltik pompanın enerji sarfiyatı toplamı 116 Wh'tir.

1kwh 53,75 krş

116 wh X

X = 6,2 krş (500 ml atıksu) için harcanmıştır. Buna göre 1m³ atıksu için 124 TL maliyeti vardır.

Carlo Erba Reagents firmasından temin edilen 500g ZnO 140 TL'dir.

500 g ZnO 140 TL

0,24g X

X= 0,0672 TL= 6,72 kuruş

240 mg/l ZnO konsantrasyonu için toplam maliyet; 6,2 + 6,72 = 12,92 kuruş olur. 1m³ atıksu için maliyet 258,4 TL olarak hesaplanır.

320 mg/l ZnO konsantrasyonu için maliyet hesabı;

Reaktördeki UV lambasının 50 dakikalık elektrik enerji sarfiyatı 13,3 watt, peristaltik pompanın sarfiyatı ise 83,3 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'i 53,57 kuruştur. Buna göre sistemin 1 saatlik çalışmasıyla UV lambasının ve peristaltik pompanın enerji sarfiyatı toplamı 96,6 Wh'tir.

1kwh 53,75 krş

96,6 wh X

X = 5,19 krş (500 ml atıksu) için harcanmıştır. Buna göre 1m³ atıksu için 103,8 TL maliyeti vardır.

Carlo Erba Reagents firmasından temin edilen 500g ZnO 140 TL'dir.

500 g ZnO 140 TL

0,32g X

X= 0,0896 TL= 8,96 kuruş

320 mg/l ZnO konsantrasyonu için toplam maliyet; 5,19 + 8,96 = 14,15 kuruş olur. 1m³ atıksu için maliyet 283 TL olarak hesaplanır.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Sevda Hatun ALTIN
Doğum Yeri : Berlin, ALMANYA
Doğum Tarihi : 1994
Yabancı Dili : Almanca

Eğitim Durumu

Lise : Namık Kemal Anadolu Lisesi, Samsun (2012)
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği, Samsun (2016)
Yüksek Lisans : Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Samsun (Ocak 2017- Ocak 2020)

Yayımlar

Altın S.H., S. Ustun Odabasi, H. Buyukgungor (2018) Naproksen İlaç Kalıntısının UV Ve UV/H₂O₂ Yöntemleri İle Gideriminin Karşılaştırılması (Uluslararası Su Çevre Kongresi) Mart 22-24 ,2018, Bursa, Türkiye.

Maryam B., S. Ustun Odabasi, B. Aral, S. H. Altin, A. Akbulut, H. Buyukgungor. (2018) Orange Peel Biochar: A Recycled Product Used for Potential Adsorption of a Model Micropollutant from Wastewater (EURASIA waste management symposium) May 2 - 4, 2018, Istanbul, Turkey.

Altın S.H., S. Ustun Odabasi, H. Buyukgungor (2018) Triklosan Gideriminin Membran Prosesi ile İncelenmesi (International Symposium on Urban Water and Wastewater Management) October 25-27, 2018, Denizli,Türkiye.

Altın S.H., S. Ustun Odabasi, H. Buyukgungor (2019) Diklofenak İçeren Atıksuyun Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması (6. Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları Kongresi) Nisan 26-27, Gaziantep,Türkiye.