

İndirgen Şartlarda Sıfır Değerlikli Demir ile Metronidazol ve Nitrat Giderimi

Özge HANAY*, Cemile SERTDEMİR, Burçin YILDIZ

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ

*e-mail: ohanay@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 10.07.2017; Kabul/Accepted: 30.01.2017)

Özet

Bu çalışmada, su kaynaklarında kirliliğe neden olabilen nitrat ve metronidazolun (MNZ) sıfır değerlikli nano demir (nZVI) ile birlikte giderimi indirgen şartlar altında araştırılmıştır. Optimum giderim verimini sağlayan pH, nZVI dozajı, sıcaklık, başlangıç nitrat ve MNZ konsantrasyonu gibi parametreler belirlenmiştir. nZVI: 1 g/L, pH:7, T:30 °C ve 20 mg/L nitrat ve 60 mg/L MNZ başlangıç konsantrasyon değerlerinde her iki kirletici için en yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Deney serilerinin sonunda gerçekleştirilen desorpsiyon ve ara ürün belirleme çalışmalarında nZVI ile MNZ ve nitratın giderim mekanizmasının adsorpsiyondan ziyade parçalanma olduğu ve oluşan ara ürünlerinde nZVI yüzeyine adsorplanma eğiliminde olduğu düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Nitrat, Metronidazol, Su Kirliliği, Sıfır Değerlikli Demir

The Removal of Metronidazole and Nitrate by Zero-Valent Iron in The Reducing Conditions

Abstract

In this study, using nano scale zero valent iron for the removal of nitrate and metronidazole (MNZ) that can result in pollution water resource was evaluated in reduction condition. The parameters such as pH, nZVI dosage, temperature, initial nitrate and MNZ concentration that provide optimum removal were determined. For both pollutants the highest removal rates were provided at pH:7, nZVI: 1 g/L, T: 30 °C and 20 mg/L initial nitrate and MNZ concentrations. After the desorption study and analysing by-products of MNZ, the removal mechanism for MNZ and nitrate could be thought that transformation was dominant rather than adsorption when considering adsorbed the by-products on nZVI surface.

Keywords: Nitrate, Metronidazole, Water Pollution, Zero Valent Iron

1. Giriş

Sınırlı olan su kaynaklarının bir kısmı endüstrileşme ve hızlı şehirleşme sonucu hızla ve bilinçsiz bir şekilde tüketilirken bir kısmı da kirlenerek kullanılamaz ve çevreye zarar verir hale gelmiştir. Su kirleticileri arasında yer alan nitrat; daha çok zirai uygulamalarda, toprağın iyileştirilmesi amacıyla kullanılan hayvansal atıklar, gübreler ile kentsel atıksularda yüksek miktarda bulunduğu için özellikle yeraltı sularında yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşabilmektedir [1]. İlk olarak 1958 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından yayınlanan İçme Suları İçin Uluslararası Standartlarına göre 50-100 mg/L nitratın, bir yaştan altındaki bebeklerde mavi bebek hastalığına (methaemoglobinemia) neden olduğuna dikkat çekilmiştir. Daha sonraları giderek artan

sınırlamalarla ülkemizde geçerli olan içme suyu standartlarına göre (TS 266), nitrat için müsaade edilen maksimum değer 10 mg/L NO₃-N olarak belirlenmiştir. Nitrat, yüksek kimyasal stabiliteye sahiptir ve toksik olmamasına rağmen nitrite indirgenmesiyle insanlarda akciğer hasarı ve kanser gibi çeşitli rahatsızlıklara neden olmaktadır. Aynı zamanda nitrit aminlerle reaksiyona girip kanserojen olan nitrozaminleri oluşturarak insan sağlığını tehdit etmektedir [2].

Bir diğer su kirletici grubunda yer alan antibiyotikler; enfeksiyonları önlemek ve tedavi etmek amacıyla tıpta ve veteriner hekimliğinde kullanılmalarıyla birlikte balık çiftliklerinde ve hayvancılıkta büyüme faktörü olarak yaygın bir şekilde kullanılan önemli farmasötik bileşiklerden biridir [3]. Antibiyotikler / antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, antiemipileptik ilaçlar, sitostatik

ilaçlar, beta- blokırlar, kandaki yağ düzenleyici ilaçlar ve sentetik steroidler çeşitli araştırmacılar tarafından sularda bulunan ilaç etken maddelerdir. Antibiyotiklerin çevreye ulaşmalarındaki en önemli kaynaklardan biri metabolize edilemeyen antibiyotiklerin önemli konsantrasyonlarının mevcut olduğu hayvan gübresi ve insan atıklarıdır [4]. Bir diğer yönden antibiyotiklerin çevredeki davranışları fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlıdır. Antibiyotikler, özellikle toprağta sorpsiyona, biyoparçalanmaya ve fiksasyon ile fotodegradasyona karşı dirençli olabilir ve böylelikle antibiyotik kalıntıları su kaynaklarına ulaşabilir. Bunun bir sonucu olarak, antibiyotikler yüzey suyu, yeraltısu ve atıksu arıtma tesisi çıkış sularında µg/L konsantrasyon değerlerinde tespit edilebilirler [5]. Antibiyotiklerin çevre üzerindeki olası etkileri, sucul türler ve toprak bakterileri gibi farklı organizmalar üzerine hem akut hem de kronik etkiler meydana getirmesi ve bitkiler tarafından alım ile besin zincirine bu maddelerin transferidir [6].

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda sulu ortamlardan nitrat gideriminde; iyon değişimi, ters osmoz, biyolojik denitrifikasyon ve kimyasal indirgeme gibi farklı biyolojik ve fizikokimyasal proseslerin uygunluğu araştırılmıştır. Ters osmoz ve iyon değişiminin, bazı işletimsel problemlere ve yüksek maliyete sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra biyolojik denitrifikasyonun özellikle hetetrofik nitrifiyeler ile gerçekteşiği zaman aşırı biyokütle neden olduğu ve kimyasal indirgenme proseslerine göre daha sıkı çevresel şartların gerekli olduğu belirtilmiştir [2]. Antibiyotikler, klasik biyolojik atıksu arıtma prosesleri ile etkili olarak giderilememekte ve olumsuz etkiler yaratacak konsantrasyonlarda sucul ortamlara deşarj edilmektedir. Bu nedenle antibiyotik giderimi ile ilgili çalışmaların çoğu ileri oksidasyon prosesleri ile gerçekteşiğirilmiştir [7-11].

Nano boyutlu sıfır değerlikli demirin (nZVI) çevresel uygulamalardaki kullanımı giderek artan bir ilgiye neden olmuştur. Dolgu yataklı arıtma proseslerinde ve yeraltına kurulan reaktif permeabil bariyerlerde malzeme olarak kullanılmaktadır. nZVI, klorlu organik bileşikler, ağır metal iyonları (Cr^{+6} , Hg^{+2} , Cd^{+2}) ve oksianyonlar (NO_3^-) gibi çeşitli indirgenebilen kirleticiler için etkili bir indirgeyici ve

katalizördür [12]. nZVI geniş yüzey alanı ve bu yüzey alanların yüksek reaktivitesinden dolayı klasik sistemlerle giderilemeyen bileşiklerin gideriminde yüksek performanslar sağlamıştır. Son yıllarda yapılan farklı çalışmalarda ise farmasötik bileşiklerden amoksisilin, tetrasiklin, oksitetrasiklin, ampisilin, metronidazol ve diklofenak gibi farklı antibiyotik bileşiklerin gideriminde etkin olduğu tespit edilmiştir [13-16]. Bu çalışmada, nZVI ile giderimi hedeflenen metronidazol (MNZ); antibakteriyel ve antienflamatuar özelliklere sahip olup, klinik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ve *Ciardia lamblia* ile *Trichomonas vaginalis* gibi anaerobik bakteri ve protozoanın neden olduğu bulaşıcı hastalıkların tedavisi için yaygın olarak kullanılan bir tür nitroimidazol antibiyotik türüdür. İnsanlar için genellikle antibiyotik olarak kullanılmasının yanında, parazitlere karşı tavuk ve balık yemi olarak da yanlış bir şekilde kullanılmaktadır [17].

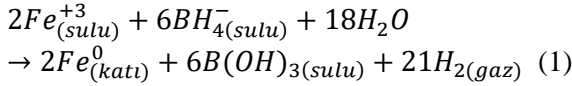
Literatürde nZVI ile nitrat giderim çalışmaları hem abiyotik hem de biyotik olarak mevcuttur [18-21]. Fakat nZVI ile nitrat ile birlikte farklı bir kirleticinin olduğu sulu ortamlarda giderim durumları ortaya konmamıştır. Bugüne kadar nZVI kullanılarak MNZ giderimi ile ilgili yapılan çalışmalar az olmakla birlikte Fang ve diğ. [23], bu konu üzerine yaptıkları çalışmada, nZVI ile MNZ'nin çok iyi bir şekilde giderilebildiğini ve bu işlemin iki temel proses olan parçalanma ve adsorpsiyon ile gerçekteşiğiğini görmüşler ve dolayısıyla su arıtımı için kullanılabilir bir yöntem olduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışmada amaç; indirgen şartlar altında nZVI ile düşük biyoparçalanabilirliğe sahip bir antibiyotik grubundan olan metronidazolün tek başına ve nitrat ile birlikte giderimini araştırmaktır. Bu amaçla her iki kirleticinin de birlikte bulunduğu sulu ortamda nZVI ile giderim şartları optimize edilerek giderim mekanizması tartışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

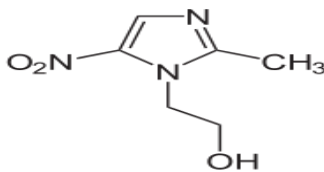
2.1. Nano ölçekli sıfır değerlikli demirin hazırlanması

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan distile su öncelikle yaklaşık 20 dakika süreyle azot gazından geçirilmiş ve bu gaza doyurulmuştur. Hwang ve diğ. [19], nano boyutlu

ZVI için indirgen maddenin konsantrasyonunun ve bunu reaksiyon ortamına verme hızının (bu işlemde NaBH_4) ve öncül madde konsantrasyonunun (FeCl_3) elde edilecek nZVI'nın yüzey reaktivitesini, yüzey alanını ve de partikül boyut büyüklüğünü oldukça etkilediğini belirlemişlerdir. Farklı reaktivite, demir hidroksitlerin daha az çökmesiyle veya demirin daha az yüzey aşınmasıyla alakalıdır. Literatürdeki bu bilgilere dayanarak, öncül madde olarak 500 mL'lik 71.7 mM Fe^{+3} , FeCl_3 kimyasalından (Merck) hazırlanmıştır. İndirgen madde olarak 500 mL'lik 358,5 mM BH_4^- ise NaBH_4 'den (Merck) hazırlanmıştır. Reaksiyon ise dört boyunlu altı düz tabanlı cam kapta gerçekleştirilmiştir. Dört boyunlu cam kabın bir boynundan manyetik karıştırıcının pervanesi geçirilmiş, diğerinden NaBH_4 çözeltisi verilmiş, kalan ikisinden de azot gazının giriş ve çıkışı sağlanmıştır. Eşit hacimdeki (500 mL) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 250 rpm'de çalıştırılan manyetik karıştırıcı altında eşit hacimdeki NaBH_4 çözeltisi verilmiştir. Fe^{+3} iyonları aşağıda verilen reaksiyona (1) göre elementel demire indirgenecektir.



Reaksiyon sonucunda siyah bir çökelek elde edilmiş ve bu durum sıfır değerlikli demirin oluştuğunu göstermiştir [1]. Daha sonra nZVI vakum filtrasyonu ile 30 dakika süre sonunda çözeltiden ayrılmış ve toplanan nZVI üç kez etanol ile yıkanarak, anaerobik poşet içerisinde sürekli azot gazı altında kurutmaya tabi tutulmuştur. Hazırlanan nano boyutlu sıfır değerlikli demir partiküllerinin yüzey morfolojilerinin belirlenmesi Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Elektron Mikroskobu (FÜEM) Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Metronidazol ($\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$) ticari olarak elde edilmiştir. Moleküler ağırlığı 171.2 g/mol olup pKa değeri 2,55'dir. Bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Metronidazolün kimyasal yapısı

2.2. Kesikli deney serileri

Metronidazol ve nitrat indirgenmesi çalışmaları; sentetik olarak hazırlanmış çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler hazırlanırken azot gazından geçirilmiş distile su kullanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilere nZVI eklenmesiyle deney serileri başlatılmıştır. nZVI, sahip olduğu manyetik özelliklerinden dolayı aglomerasyon meydana getireceği için hazırlanmış olan metronidazol ve nitrat çözeltilerine ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda bir dakika bekletilmiş ve nZVI partiküllerinin homojen bir şekilde dağılması sağlandıktan sonra reaksiyonlar başlatılmıştır. Her bir deney serisinde tek nitrat, tek metronidazol ve hem nitrat hem de metronidazol çözeltisi bulunan nZVI içeren çözeltiler hazırlanmış böylelikle tekli ve ikili kirlenici içeren sistemlerde nZVI'nin giderim performansı ve mekanizması araştırılmıştır. Çalışmadaki deney serilerinde izlenen aşamalar şu şekildedir;

- Farklı başlangıç pH değerleri: sabit nZVI, nitrat ve metronidazol konsantrasyonlarında farklı pH şartlarında (3,5,7,9) nitrat ve metronidazol giderimleri incelenmiştir.
- Farklı miktarlardaki nZVI: (0,1-1 g/L) aralığında değişen farklı miktarlardaki sıfır değerlikli nZVI, çözeltilere ilave edilerek optimum pH değerinde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.
- Farklı MNZ başlangıç konsantrasyonları; 50-100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonlarında çalışmalar yürütülmüştür.

2.3. Metronidazol, nitrat, nitrit ve amonyum analizi

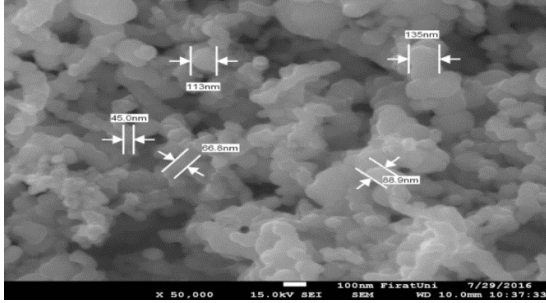
MNZ analizi için farklı reaksiyon süreleri sonunda alınan örnekler 0,22 μm membran filtrelerden geçirilerek bekletilmeden HPLC'de analiz edilmiştir. Metronidazol analizi, kolonun tipi AllureBiPh 5 μm , 150x4.6 mm olan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) (Shimadzu) ile gerçekleştirilmiştir. Mobil faz olarak amonyum dihidrojen fosfat/ asetonitril (80/20, v/v) karışımı kullanılmış ve mobil fazın pH değeri 2,45-2,55 aralığında tutulmuştur. Akış

hızı 1,2 mL/dk, dedektör dalga boyu: 315 nm ve örnekleme hacmi ise 100 µL olarak ayarlanmıştır. Bu metoda göre alıkonma süreleri, metronidazol için 3,4 dk olarak belirlenmiştir. Deney serileri sonunda, MNZ bileşiği ve olası ara ürünlerinin sorplanma durumlarını belirlemek amacıyla alınan 1 mL sıvı örneğe 10 µL konsantre HCl ilave edilerek 3 dk çalkalanmış ve daha sonrasında 20 dk santrifüjlenerek elde edilen supernatant HPLC'de analizlenmiştir.

Nitrat, nitrit ve amonyum analizleri için alınan numuneler ise 0,45 µm membran filtrelerden geçirilerek spektroquant cihazında analiz edilmiştir. Nitrat azotu (NO₃-N), nitrit azotu (NO₂-N) ve amonyum azotu (NH₄-N) analizleri ölçüm aralığı 2-150 mg/l NH₄-N olan, 0,002-1 mg/l NO₂-N olan ve 0,1-25 mg/l NO₃-N olan Merck test kitleri kullanılarak Merck Spectroquant Nova 60 cihazı ile belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Sentezlenen nZVI partikülleri üniform bir yapıda ve bağlı bir zincir görünümüne sahip olup partikül boyutu 45-135 nm aralığındadır (Şekil 2).



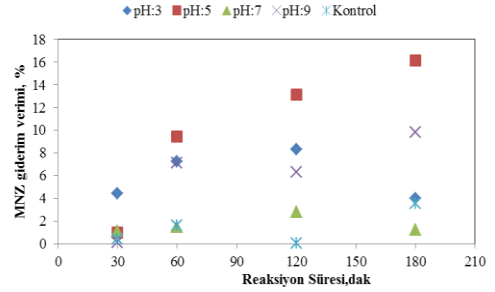
Şekil 2. Nano boyutlu sıfır değerlikli demirin SEM görüntüsü

3.2. MNZ Giderim Çalışmaları

3.2.1. pH'ın etkisi

Sucul ortamlarda sıfır değerlikli demirin kirlenici giderimini etkileyen en önemli unsurlardan bir tanesi ortamın pH değeridir. Çözelti pH'sı adsorbent yüzey yükünü, adsorptif molekülün iyonlaşma derecesini ve adsorbent aktif bölgelerindeki fonksiyonel grupların ayrışma boyutunu değiştirmektedir [22]. Bu nedenle deney serilerine başlangıç metronidazol konsantrasyonu 60 mg/L, sıcaklık: 30 °C ve nZVI dozajı: 0,2 g/L ve pH: 3-9

aralığında olacak şekilde başlanılmıştır. Tablo 1'de reaksiyon sonundaki son pH değerleri verilmiştir. Demirin oksijensiz ortamda suyla reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidroksil iyonları ortamın pH değerinde değişime neden olmaktadır. Şekil 3 farklı pH değerlerinde MNZ giderim verimlerini göstermektedir. Metronidazolün pH: 3-9 aralığında giderim verimliliğine bakıldığında pH: 5 ve pH: 9'da reaksiyon süresi arttıkça giderim verimliliğinin de arttığı görülmektedir. pH:9'da 180 dak sonundaki giderim verimi % 9,80 iken pH:5'te giderim verimi % 16,13 olarak belirlenmiştir. Optimum pH, en iyi giderimin gerçekleştiği pH: 5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Farklı pH değerlerinde MNZ giderim verimi (MNZ:60 mg/L, T:30 °C, nZVI:0,2 g/L)

Tablo 1'de gösterildiği gibi başlangıç pH değeri 3 ve 5 olan şartlarda son pH değerleri yaklaşık bir birim artarak daha yüksek son pH değerleri gözlenmiştir. Bu durum düşük pH değerlerinde demir korozyonunun daha hızlı gerçekleşmesiyle açığa çıkan OH⁻ iyonlarından kaynaklanmaktadır. Düşük pH, korozyon olayını hızlandırır ve yüksek pH değerleri ise demir yüzeyinin pasivasyonunu artırır [22]. Her ne kadar materyal metalik olarak belirtile de doğal şartlarda metal yüzeyinde oksitten oluşan ince bir kapsül tabakası yer almaktadır. Bu ince oksit tabakası aynı zamanda metalin elektron transferine müsaade eder. Korozyon ürünlerinin miktarı materyal porozitesini artırır ve bu durum Fe⁰ ile kirlenici reaksiyonlarını sınırlandırarak kirlenici giderim performansını değiştirmektedir.

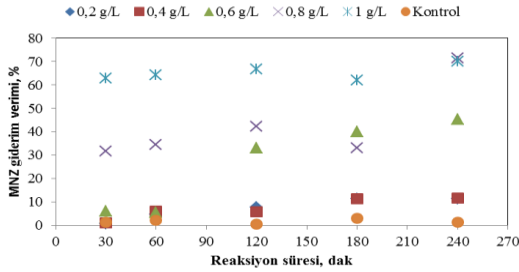
Tablo 1. Başlangıç pH değerine karşılık son pH değerleri

Başlangıç pH	3	5	7	9
Son pH	5,73	5,68	5,97	6,49

3.2.2. nZVI dozajının etkisi

Metronidazolün maksimum gideriminin sağlandığı uygun pH belirlendikten sonra 0,2-1 g/L aralığındaki nZVI dozajlarında 4 saat süre ile çalışmalar yürütülmüştür. pH: 5'de, 60 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ve 30 °C sıcaklıkta yürütülen reaksiyon süresince metronidazol konsantrasyonu izlenmiştir.

Şekil 4'te görüldüğü gibi yüksek giderim verimleri nZVI dozajlarının artırılmasıyla gözlenmiştir. Örneğin 0,4 g/L gibi düşük bir dozajda 4 s sonunda giderim verimi % 11,52 iken bu değer 0,8 g/L için % 71,31 olarak belirlenmiştir. 1 g/L nZVI dozajı için 4 saatlik reaksiyon süresi sonucundaki giderim veriminin, 0,8 g/L'dekine çok yakın olduğu görülmüştür. Fakat iki tekrarlı olarak yapılan analizlerde giderim veriminin bu şekilde kaldığı ve değişmediği tespit edilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda nZVI, daha fazla yüzey alanına sahiptir ve bu durum metronidazolün etkileşime girebileceği daha fazla reaktif alan anlamına gelir. Fang ve diğ. [23] yaptıkları çalışmada benzer durumu gözlemiş ve nZVI dozajının artmasıyla birlikte MNZ giderim veriminin de arttığını belirlemişlerdir.



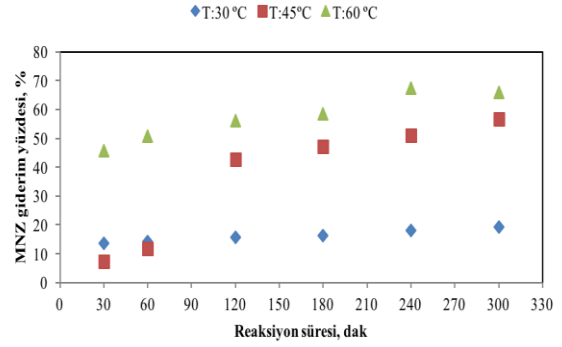
Şekil 4. Farklı nZVI dozajlarında MNZ giderim verimi (pH:5, T:30°C, MNZ: 60 mg/L)

3.2.3. Sıcaklığın etkisi

Başlangıç metronidazol konsantrasyonu 60 mg/L, pH: 5, nZVI konsantrasyonu 0,8 g/L olan sabit koşullar altında sıcaklığın metronidazolün giderim verimine olan etkisini araştırmak amacıyla 30, 45 ve 60 °C'de reaksiyonlar ayrı ayrı yürütülmüştür.

Şekil 5'de reaksiyon sıcaklığının 30 °C'den 60 °C'ye çıkartılması metronidazolün giderim verimini arttırmıştır. 60°C de giderim verimi en yüksek % 67,61 olarak tespit edilmiştir. Bu durum

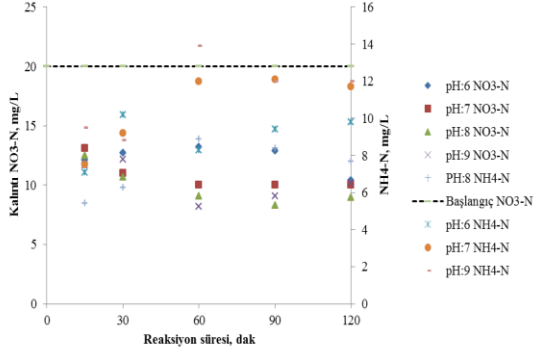
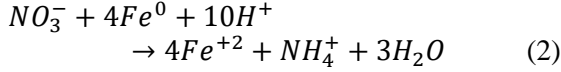
sıcaklık artışıyla metronidazol partiküllerinin nZVI'ya doğru hareketliliğinin artmasıyla açıklanabilir. Bu aşamada giderim sıcaklık artışının, elektrostatik etkileşimi, ZVI parçacıklarını ve MNZ partiküllerini doğrudan etkilediği için giderim veriminin artmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda MNZ giderim verimi (MNZ: 60 mg/L, pH:5, nZVI:0,8 g/L)

3.3. Nitrat giderim çalışması

Nitrat giderim çalışması MNZ giderim çalışmalarından ayrı yürütülmüştür. Burada elde edilen optimum şartlar dikkate alınarak MNZ ile birlikte giderim çalışmalarında dikkate alınacak deneysel parametreler optimize edilmiştir. Şekil 6'da farklı pH değerlerine karşılık başlangıç nitrat konsantrasyonu ve amonyum konsantrasyonu gösterilmiştir. Tüm pH değerleri için başlangıç nitrat konsantrasyonu 20 mg/L olarak seçilmiştir. Aynı zamanda nitrat konsantrasyonu azalırken nitratın dönüşüm ürünleri olan amonyum ve nitrit konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. En uygun pH değeri başlangıç nitrat konsantrasyonu dikkate alındığında 6 olarak tespit edilmiştir. nZVI ile nitrat giderim mekanizması önceki çalışmalarda araştırılmış ve giderim mekanizması ortaya konulmuştur. Xu ve diğ. [24], nitrat gideriminin sulu ortamın pH değerine oldukça bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Sulu ortamda nitratın % 95'i kuvvetli asidik şartlarda (pH < 2-3) nZVI ile hızlı bir şekilde giderilirken, pH >5 olduğu durumlarda giderimin % 50'den küçük olduğu görülmüştür. Zhang ve diğ. [1], nitrat denitrifikasyonu çalışmalarında nitrat indirgenme hızının artan pH değeriyle hızlı bir şekilde azalırken, nano ölçekli sıfır değerlikli demirin artan dozajıyla büyük ölçüde arttığı sonucuna varmışlardır.



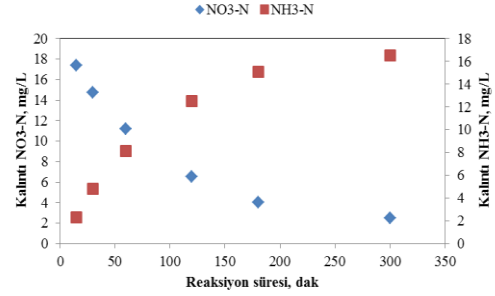
Şekil 6. Farklı pH değerlerinde kalıntı NO₃-N ve NH₄-N konsantrasyon değerleri (nZVI: 1 g/L, T: 30 °C NO₃-N:20 mg/L)

3.4. MNZ ve nitratın nZVI ile eşzamanlı giderim çalışmaları

Tek başına MNZ ve nitratın nZVI ile giderim çalışmalarının yapıldığı deney serileri tamamlandıktan sonra her iki kirleticinin de bulunduğu sulu ortamda giderim performansları araştırılmıştır. Deney serileri pH: 5 ve 7'de ve nZVI dozajı 0,8 ve 1 g/L olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7, reaksiyon süresine karşılık kalıntı nitrat ve amonyum konsantrasyon değerlerini göstermektedir. pH:5 ve nZVI dozajının 1 g/L ve başlangıç nitrat ve metronidazol konsantrasyonunun 50 mg/L olduğu durumlarda kalıntı MNZ ve kalıntı nitrat konsantrasyonu azalırken kalıntı NH₃-N konsantrasyonu artmıştır. pH:7 ve nZVI:1 g/L'de kalıntı nitrat konsantrasyonu 43,1 mg/L iken kalıntı MNZ konsantrasyonu ise 7,51 mg/L olarak ölçülmüştür. Başlangıç deney serilerinde 50 mg/L nitrat konsantrasyonu seçilmiş fakat nitrat gideriminin istenilen düzeyde gerçekleşmemesinden dolayı başlangıç nitrat konsantrasyonu düşürülerek giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Böylelikle başlangıç nitrat konsantrasyonu 20 mg/L olarak alınmıştır ayrıca pH:7 ve pH:5'deki sonuçlar arasında yaklaşık olarak 1 mg/L'lik fark olduğu için çözelti pH'sı 5'e ayarlanarak çalışmaya devam edilmiştir. Şekil 7'de 5 saatin sonunda kalıntı nitrat azotu konsantrasyonunun 2,5 mg/L'ye düştüğü ve kalıntı amonyak azotunu konsantrasyonunun ise 16,5 mg/L'ye çıktığı görülmektedir. Metronidazolun ve nitritin son

konsantrasyon değerleri 0,01 mg/L'nin altında tespit edildiğinden grafikte yer verilmemiştir.

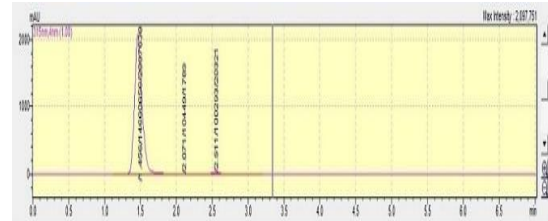


Şekil 7. MNZ ve nitratın eş zamanlı giderimi (pH:5, nZVI: 1 g/L, başlangıç MNZ ve nitrat konsantrasyonu: 20 mg/L)

3.5. Giderim mekanizmasının belirlenmesi çalışmaları

Yapılan desorpsiyon çalışmalarında nZVI yüzeyine adsorblanan miktarların reaksiyon süresince 0,1 mg/L'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle özellikle MNZ giderim mekanizmasının adsorpsiyondan ziyade transformasyona bağlı olduğu düşünülmüştür.

Desorpsiyon çalışması sonunda alınan numunelerin HPLC'de analiz edilmesi neticesinde elde edilen kromatogram görüntülerinden biri Şekil 8'deki gibidir. Buna göre metronidazol gideriminde ana molekülde parçalanmanın gerçekleştiği ama bu parçalanmış bileşik veya bileşiklerin kısa sürede adsorplandığı belirlenmiştir. Ana bileşik için belirlenen alıkonma süresi olan 3,4 dk'dan farklı zamanlarda pikler gözlenmiştir ve böylelikle metronidazol ana molekülündense parçalanma ürünlerinin nZVI'ye adsorplandığı düşünülmektedir.



Şekil 8. Desorpsiyon sonucu elde edilen kromatogram (Nitrat ve MNZ konsantrasyonu: 20 mg/L, pH:5, nZVI: 1 g/L)

4. Sonuçlar

Bu çalışma, sulu ortamlardaki nitrat ve metronidazolün giderilmesinde nZVI'nin düşük

maliyetli bir madde olarak kullanılabilme potansiyelini göstermiştir. nZVI dozajının ve sıcaklığın artmasıyla giderilen nitrat ve MNZ konsantrasyonu artmıştır. Nitrat ve metronidazolün birlikte bulunduğu ortamlarda ise pH:5 ve 1 g/L nZVI dozajında her iki kirletici için optimum giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışma sonunda gerçekleştirilen desorpsiyon ve ara ürün belirleme çalışmalarında nZVI ile MNZ ve nitratın giderim mekanizmasının adsorpsiyondan ziyade parçalanma olduğu ve oluşan ara ürünlerin de nZVI yüzeyine adsorplanma eğiliminde olduğu sonucuna varılmıştır.

5. Teşekkür

Bu çalışma FÜBAP MF 1530 no.lu Yüksek Lisans Tez Projesi desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

6. Kaynaklar

1. Zhang, J., Hao, Z., Zhang, Z., Yang, Y., Xu, X. (2010). Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. *Process Safety and Environ. Protect*, **88**: 439-445.
2. Shin, K-H., Cha, D.K. (2008). Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*, **72**: 257-262.
3. Karaalp, D. (2010). İleri oksidasyon prosesleri ile bazı farmasötiklerin parçalanmasının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 129s.
4. Halling-Sorensen, B., Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lützhøft, H.C.H., Jørgensen, S.E. (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment a Review. *Chemosphere*, **36**: 357-93.
5. Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V. (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test, *Chemosphere*, **40**: 701-710.
6. Blackwell, P.A., Lützhøft, H.C.H., Ma, H-P., Halling-Sørensen, B., Boxall, A.B.A. and Kay, P. (2004). Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography-UV detection. *Journal of Chromatography A*, **1045**: 111-117.
7. Elmolla, E.S., Chaudhuri, M. (2010). Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*, **256**: 43-47.
8. Garcia-Galan, M.J., Anfruns, A., Gonzalez-Olmos, R., Rodriguez-Mozaz, S. and Comas J. (2016). Advanced oxidation of the antibiotic sulfapyridine by UV/H₂O₂: Characterization of its transformation products and ecotoxicological implications. *Chemosphere*, **147**: 451-459.
9. Wan, Z., Hu, J., Wang, J. (2016). Removal of sulfamethazine antibiotics using Ce-Fe-graphene nanocomposite as catalyst by Fenton-like process. *Journal of Environmental Management*, **182**: 284-291.
10. Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F. and Zhang, J. (2014). Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, **240**: 211-220.
11. Mohammed, S., Fasnabi, P.A. (2016). Removal of dicofol from waste-water using advanced oxidation process. *Procedia Technology*, **24**: 645-653.
12. Zhang, H., Jin, Z-h., Han, L., Qin, C-h. (2006). Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**: 345-349.
13. Ghauch, A., Tuqan, A., Abou Assi, H. (2009). Antibiotic removal from water: Elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles. *Environmental Pollution*, **157**: 1626-2635.
14. Hanay, Ö., Türk, H. (2013). Comprehensive evaluation of adsorption and degradation of tetracycline and oxytetracycline by nanoscale zero-valent iron. *Desalination and Water Treatment*, **53**: 1986-1994.
15. Chen, J., Qiu, X., Fang, Z., Yang, M., Pookeung, T., Gu, F., Cheng, W. and Lan, B. (2012). Removal mechanism of antibiotic metronidazole from aquatic solutions by using nanoscale zero-valent iron particles. *Chemical Engineering Journal*, **181-182**: 113-119.
16. Ghauch, A., Abou Assi, H., Bdeir, S. (2010). Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: bimetallic systems. *Journal of Hazardous Materials*, **182**: 64-74.
17. 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*, **48**: 957-969.
18. Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **267**: 194-205.
19. Hwang, Y-H., Kim, D-G., Shin, H-S. (2011). Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, **185**: 1513-1521.
20. Siciliano, A. (2015). Use of nanoscale zero-valent iron (nZVI) particles for chemical denitrification under different operating conditions. *Metals*, **5**: 1507-1519.

- 21.** Peng, L., Liu, Y., Gao, S-H., Chen, X., Xin, P., Dai, X. and Ni, B-J. (2015). Evaluation on the nanoscale zero valent iron based microbial denitrification for nitrate removal from groundwater. *Scientific Reports*, **5**: 12331.
- 22.** O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C. (2013). Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources*, **51**: 104-122.
- 23.** Fang, Z., Chen, J., Qiu, X., Qiu, X., Cheng, W. and Zhu, L. (2011). Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination*, **268**: 60-67.
- 24.** Xu, J., Hao, Z., Xie, C., Lv, X., Yang, Y. and Xu, X. (2012). Promotion effect of Fe²⁺ and Fe₃O₄ on nitrate reduction using zero-valent iron, *Desalination*, **284**: 9-13.