

Çeşitli Adsorbentler Kullanılarak Flumequin' in (Antibiyotik türü) Atık Sulardan Adsorbsiyon Yöntemiyle Giderilmesi

*¹M. Tamer Uzun, ²S. İleriş Yılmaz, ¹Ali İmran Vaizoğullar ve ²Mehmet Uğurlu

¹Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Marmaris-Muğla

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Muğla

Özet: Günümüzde, tıbbi kaynaklı atık sularda bulunan ilaç etken maddeleri ve bunların metabolik atıkları, insan ve çevre sağlığına yönelik ciddi bir tehdit oluşturabilmektedir. Kanalizasyon, tıbbi atıklar, endüstrideki aktiviteler, antibiyotik ve ilaç üreten endüstriler, gıda üretimi, ev gereçleri, ürünler üzerine spreyleme, çiftlik hayvanlarının üretimi, balık üretim çiftlikleri gibi tesis ve faaliyetler antibiyotiklerin, temel kullanım kaynaklarını oluşturmaktadır. Sunulan çalışma, bu durum dikkate alınarak önemli bir antibiyotik türü olan Flumequin'in atık sulardan adsorbsiyon yöntemiyle giderilmesine yönelik çalışmayı kapsamaktadır. Bu amaçla, bağ budama atığı, sepiyolit ve ticari aktif karbon örnekleri adsorbent olarak seçildi. Adsorbent türü, miktarı, süspansiyon pH'sı ve süre parametre olarak seçildi. Seçilen bu parametrelerde ilaç etken maddesinin absorpsiyon değişimleri ile atık suda meydana gelen Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değişimleri standart yöntemler kullanılarak analiz edildi. Çalışma sonucunda, ilaç etken maddesinin kimyasal özelliğinden dolayı nötral pH'da çözünme gözlenmediğinden giderim oranında çok düşük verim elde edildi. Buna karşın düşük pH ve yüksek pH'da suda çözünmenin yüksek olmasından dolayı, KOİ giderimleri % 80 ila %100'e yakın oranlarda gerçekleşti. Her üç adsorbentin performansları karşılaştırıldığında ise en yüksek giderimin sırasıyla AC, sepiyolit ve bağ budama atıklarında gerçekleştiği gözlemlendi. Ayrıca, bu örneklerle ait FTIR analizleri yapılarak adsorpsiyon mekanizması kısmen aydınlatılmaya çalışıldı. Çalışma sonucunda; özellikle günümüzde olmasa da gelecekte önemli kirlilik kaynakları oluşturabilecek tıbbi kaynaklı atıkları ihtiva eden atık suların arıtımına önemli katkı sağlayabileceği görüldü.

Anahtar Kelimeler: Antibiyotik, Adsorbsiyon, Sepiyolit, Aktif Karbon, Bağ Budama Atıkları

Flumequin (type of antibiotic) Removal from Wastewater by Using Different Adsorbents

Abstract: Today, the pharmaceutically active compounds in the waste water of medical resources and their metabolic waste can cause a serious threat on the human and environmental health. The basic use of antibiotics is based on the facilities and activities wasteway, medical waste, industrial activities, antibiotics and pharmaceutical industry, food production, product spraying, livestock production, fish farms. In this study, it was aimed to remove the Flumequin which is a significant antibiotics type from the waste water by using adsorption method. For this purpose, vineyard pruning, sepiolite and commercial active carbon samples were chosen as adsorbents. The parameters were selected as the type of adsorbent, quantity, suspension pH and adsorption time. The adsorbents change of the pharmaceutically compounds and chemical oxygen demand (COD) change in the waste water were analysed by using standard methods in the parameters. In conclusion, removal rate was at a lower efficiency because of having no dissolution in neutral pH due to its chemical. For all that, it was observed that because of low pH and high water insoluble in high pH COD removal was occurred between the rates of %80 and %100. When three adsorbents performance were compared, it was observed that the highest removal rate rank is AC, sepiolite and vineyard pruning residues. Besides the adsorption mechanism of these samples were classified partially by using FTIR. In conclusion, it will contribute the treatment of the waste water which is caused by the medical disposal wastes not for today but in the future.

Keywords : Antibiotik, Adsorption, Sepiolite, Activated Charbon, Vineyard pruning residues.

*Corresponding author: Address: Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Tanıtım Programı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi 48000, Marmaris-Muğla/TURKEY. E-mail address: tuzun@mu.edu.tr, Phone: +902522111300, Fax: +900 252 211 17 37

1. GİRİŞ

Su, insan hayatının en önemli birkaç gereksinimlerinden birisidir. Çoğu tarihsel yerleşimler doğal su kaynakları etrafında kurulmuş, içme ve kullanma suyu ihtiyacını karşılayan yerleşimler günümüze kadar ulaşmıştır. Dünyada ekonomik büyümenin ve gelişmenin temel göstergelerinden birisi de içme, kullanma ve sanayi suyu tüketimidir. Birçok endüstri dalı suya büyük ihtiyaç duymaktadır. Fabrikasyon, yıkama, buharlaştırma, kurutma, enerji üretimi gibi alanlarda çok miktarda su kullanılmaktadır. Bu sular, kullanıldıkları endüstriye göre değişim göstermekle birlikte, çok çeşitli maddeler içerebilmektedir (1). Bu sular, çeşitli asitler, alkaliler, korozif maddeler, organik zehirli maddeler bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık, renk ve koku gibi özellikler bu suların genel karakteristikleri arasındadır. Doğal hayatının devamını sağlayan ana unsurlardan biri olan su, doğal kaynakların en önemlilerinden birisidir.

Suyun kalitesinin ve ortamında doğal dengesinin bozulması su kirliliği olarak kabul edilmektedir. Endüstride su tüketimi her on yılda bir iki katına çıkmaktadır. Son yıllarda, antibiyotik kalıntıları alıcı ortamlarda çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir ve çevreyi olumsuz yönde etkilemektedir (2-4). Antibiyotik kalıntıları ayrıca ekosistemdeki organizmalara ve biyolojik arıtma sistemlerindeki mikroorganizmalarda toksisite meydana getirerek ekolojik dengeyi bozmaktadır (5-7). Adsorbsiyon bilindiği üzere son yıllarda sıvı ve gaz atıklarının giderilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Su ve atık su arıtımında adsorbsiyon, bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorblanan veya adsorbat, yüzeyinde tutulan maddeye ise adsorban veya adsorbent denir. Adsorbsiyon atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeni ile tercih edilen ileri bir arıtım yöntemidir. Adsorbsiyon renk giderimi oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte toz karbon, sepiyolit ve uçucu kül olarak gösterilebilir. Adsorbent madde olarak aktif karbon, kil mineralleri (sepiyolit, perlit) ve bağ budama atıkları kullanılabilir. Sunulan çalışmada, çevre sağlığı yönünden risk oluşturan ve atık sularda yaygın olarak gözlemlenen bazı antibiyotik kalıntılarının adsorbsiyon yöntemiyle giderimi araştırılacaktır. Bu kapsamda çalışmada insan ve veteriner sağlığında antibakteriyel olarak yoğun şekilde kullanılan ve atık sularda tespit edilmiş Florokinolon grubu bir antibiyotik olan Flumequin'in atık sulardan etkin bir şekilde giderimi, çeşitli adsorbent maddeler ile ve çeşitli parametreler altında analiz edilecektir.

2. MATERYAL VE METHOD

2.1 Kullanılan Adsorbentler

Sepiyolit; Çalışmamızda, Eskişehir merkez ilçedeki işletme atölyelerinden Türk taciri olarak da bilinen kahve renkli sepiyolit kullanıldı. Kullanılan sepiyolitin kimyasal analiz sonuçları çizelge 1’ de verilmektedir.

Çizelge 1. Sepiyolitin (Türk taciri) kimyasal analizi.

Bileşenler	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO ₂	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Ağırlıkça %	56,906	27,524	0,085	0,043	1,399	0,002	0,008	0,019	0,013	14,00

Kaba ve ince toz safsızlıkları uzaklaştırılan işleme atıkları değirmende öğütüldü. Daha sonra ASTM standartlarına sahip elekler kullanılarak kesikli sarsmalı elek analizi ile farklı tane boyutlarına ayrıldı. Bu örnekler belirli oranda saf suda karıştırıldı ve safsızlıkların giderilmesi için çökeltilmeye bırakılarak katı parçacıklardan ayrıldı. Daha sonra, yüzey alanını artırmak için 120°C sıcaklıkta termal aktivasyon için 1 saat etüvde bekletildi ve desikatörde soğutuldu.

Bağ budama atığı; Bu çalışmada, biyosorbent olarak bağ budama atıkları kullanıldı. Bağ budama atıkları Ege Bölgesinde bulunan bağlardan temin edildi. Öncelikle değirmende öğütülerek, tane boyutlarına ayrıldı, daha sonra toz ve çözünen bileşenlerden ayırmak için kaynatıldı. Bu işlemden sonra birkaç kez saf su ile yıkandı. Süzülerek ayrılan örnekler, kuruması için oda sıcaklığında sonrasında ise etüvde kurutuldu.

Aktif karbon; Bu çalışmada ticari toz aktif karbon örnekleri kullanıldı. Toz halinde temin edilen örnekler kullanılmadan önce herhangi bir ön işleme tabii tutulmadı.

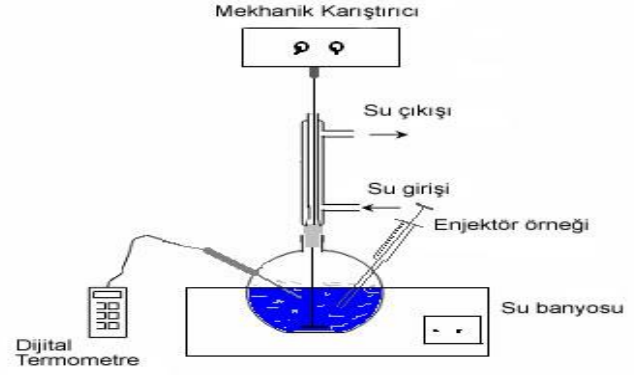
2.2. Adsorbsiyon Deneyleri

Sunulan çalışmada, antibiyotik olarak kullanılan Flumequin etken maddesinin atık sulardan adsorbsiyon yöntemi ile giderilmesi hedeflendi. Bu antibiyotik türüne ait kimyasal yapı Şekil 1’ de verilmektedir. Deneysel çalışmada adsorpsiyon süresi, süspansiyon pH’ sı ve adsorbent miktarı parametre olarak seçildi. Adsorbent olarak, bağ budama atığı, 120°C sıcaklıkta aktive edilmiş sepiyolit minerali ve ticari toz aktif karbon kullanıldı. Tüm adsorpsiyon deneyleri, 250 ml atık su ve belirli oranda Flumequin ihtiva eden örneklerle yürütüldü. Adsorpsiyon işlemleri sabit çalkalayıcıda gerçekleştirildi. pH’ nın etkisinin incelendiği deneylerde ise suyun pH’ sı NaOH ve

HCl çözeltileri kullanılarak ayarlandı. Adsorpsiyondan önceki ve sonraki antibiyotik kalıntısının UV spektrumundaki değişimleri ve KOD giderimleri, standart endüstriyel atık su analiz metotlarına göre Dr. Lange Spektrofotometresi yardımıyla kolorimetrik olarak ölçüldü. Deneysel çalışmada kullanılan düzenek Şekil 2’de verilmektedir.



Şekil 1: Flumequin kimyasal yapısı



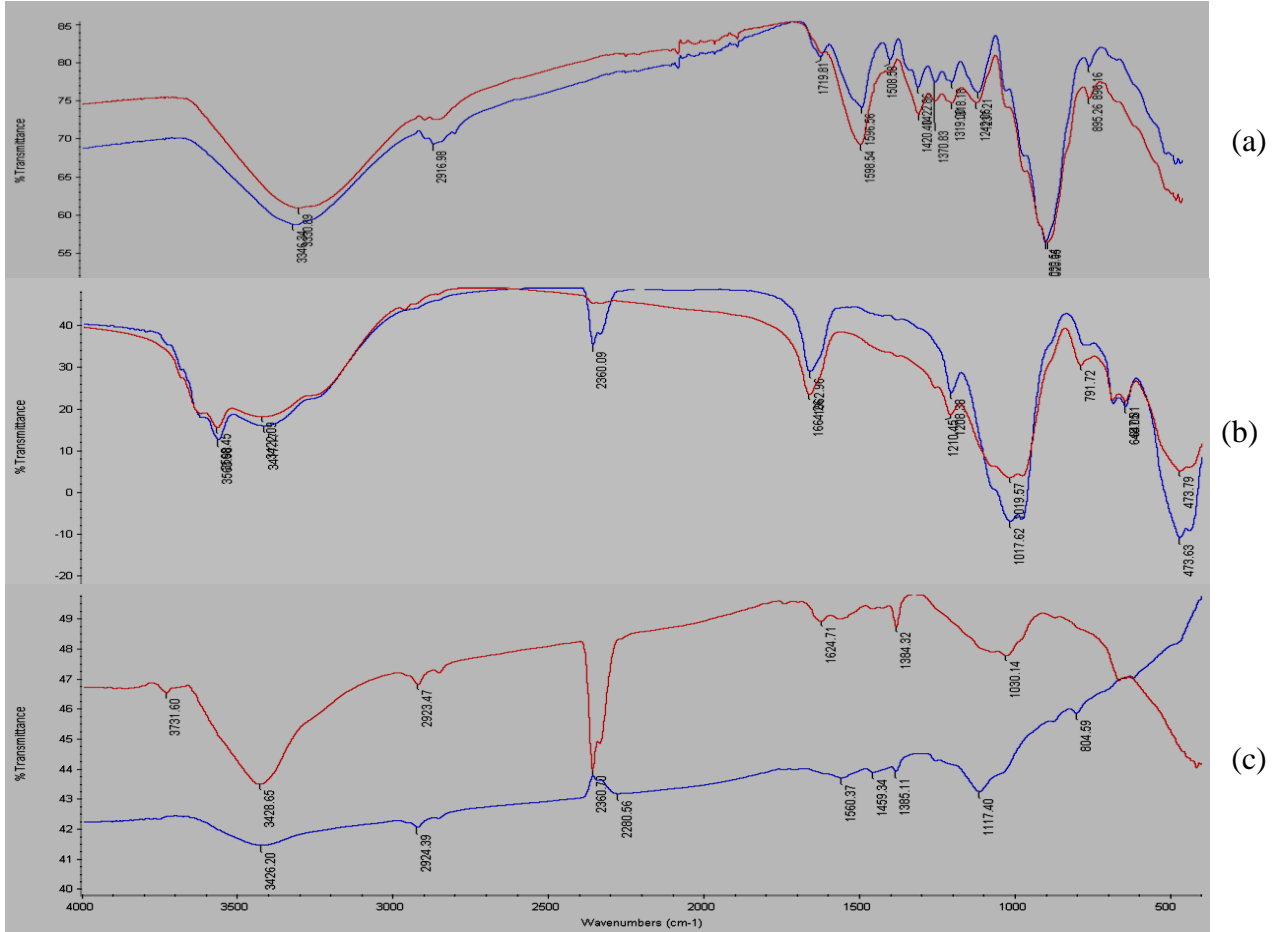
Şekil 2: Adsorpsiyon düzeneği

3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

3.1 FTIR Analizleri ve Değerlendirilmesi

Adsorpsiyonda önce ve sonra adsorbentin yüzeyinde meydana gelen değişiklikler tutunma karakteristiği hakkında belirli bilgiler vermektedir. Sunulan çalışmada Bağ budama atığı, Sepiyolit ve Aktif karbona adsorplanmış ilaç etken maddelerine ait FT-IR spektrumları ve yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplardaki değişimler incelenerek sonuçla Şekil 2’de özetlenmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde, genel olarak bağ budama ve sepiyolit örneklerinde belirgin bir değişimin olmadığı gözlenmektedir. Buna karşın aktif karbon örneklerinde değişimin daha belirgin olduğu görülmektedir. Şekil 2 incelendiğinde Aktif karbon örneklerinde adsorpsiyondan sonra 37321 ila 3200 aralığında O-H gerilmesinde azalmaların gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum düşük pH değerlerinde OH iyonlarının protonlar tarafından adsorplandığını veya organik moleküllerin bu kısımdan adsorplandığını düşündürmektedir. 2924 de alifatik C-H gerilmesinde kısmi bir azalma ve 2360’da ise orta şiddette C, N üçlü bağında önemi artışın gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu durum ilaç etken maddesinin aktif karbon yüzeyine azot bağıyla bağlanmış olabileceğini de düşündürmektedir.

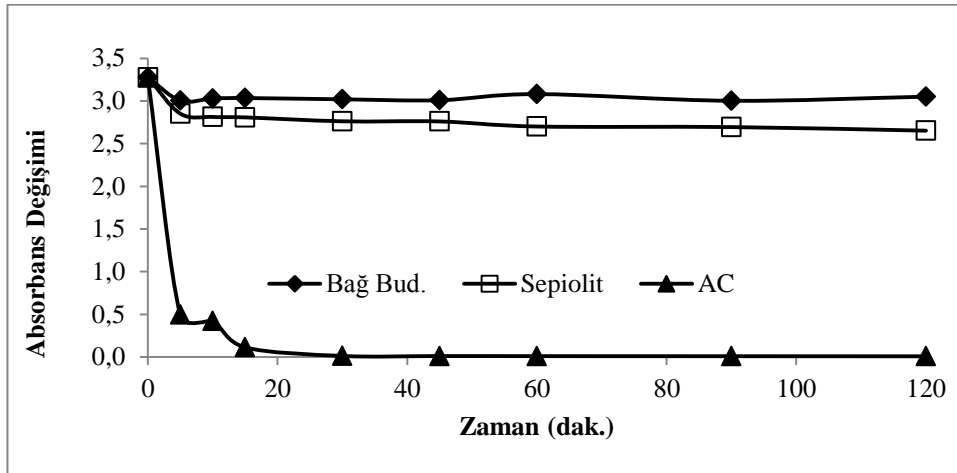
1600-1550'de ise Azot oksit ve daha sonraki 1117'de aromatik C-H düzenlemelerin etkin olduğunu ve genel olarak tüm aralıklarda piklerde belirgin azalmaların gerçekleştiği gözlemlendi. .



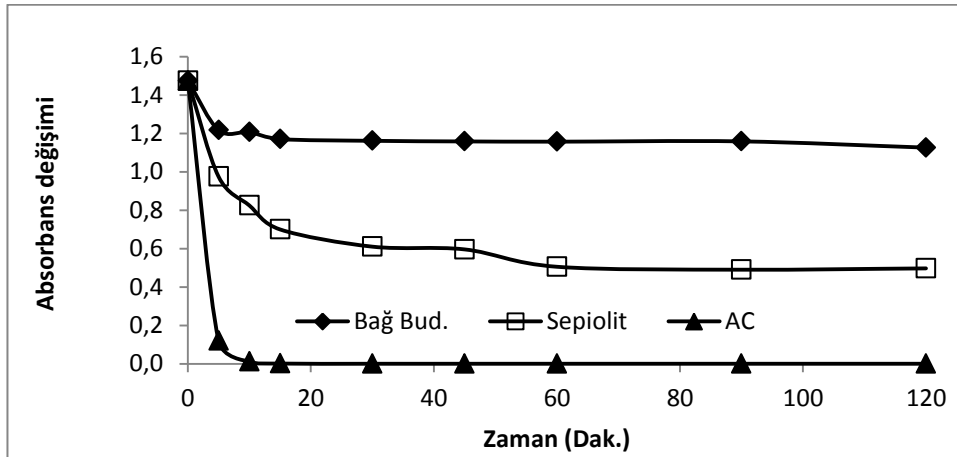
Şekil 2. Bağ budama atığı (a), Sepiyolit (b) ve Aktif karbon (C) adsorpsiyonu sonucu adsorplanmış ilaç etken maddelerine ait FT-IR spektrumları

5.2.3. Adsorpsiyona pH ve Zaman Etkisi

Flumequin giderimi ile ilgili yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sabit konsantrasyona sahip çözelti alınarak farklı pH değerinde çözeltiler hazırlandı. Daha sonra her üç adsorbent kullanılarak bu çözeltiler ile adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Çalışma sonucunda zamanla meydana gelen absorbans ve KOİ değişimleri şekil 3-6'da grafik edildi.



(a)



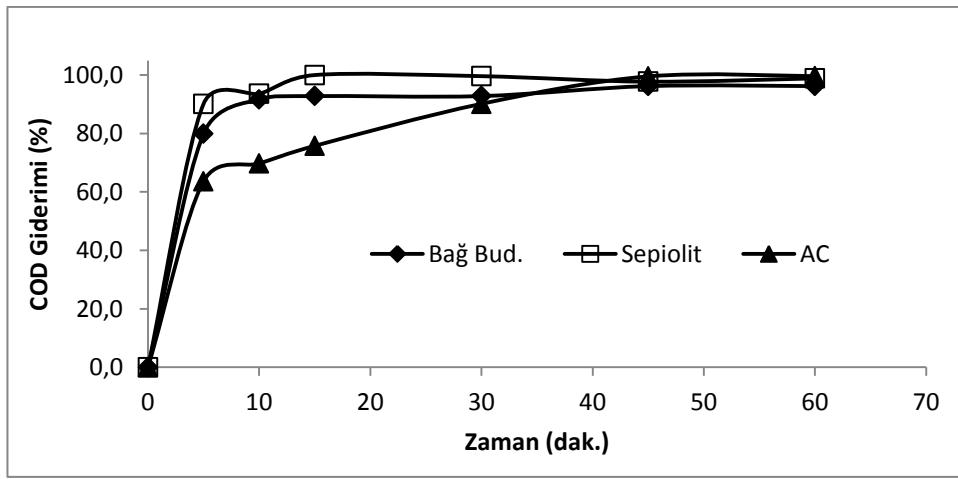
(b)

Şekil 3: Bağ budama, sepiyolit ve aktif karbon adsorpsiyonunda 2g/L (a) ve 0,4g/L (b) katı/sıvı oranı ve pH:2,2 için Flumequin absorbans değerinde meydana gelen değişimler (30°C)

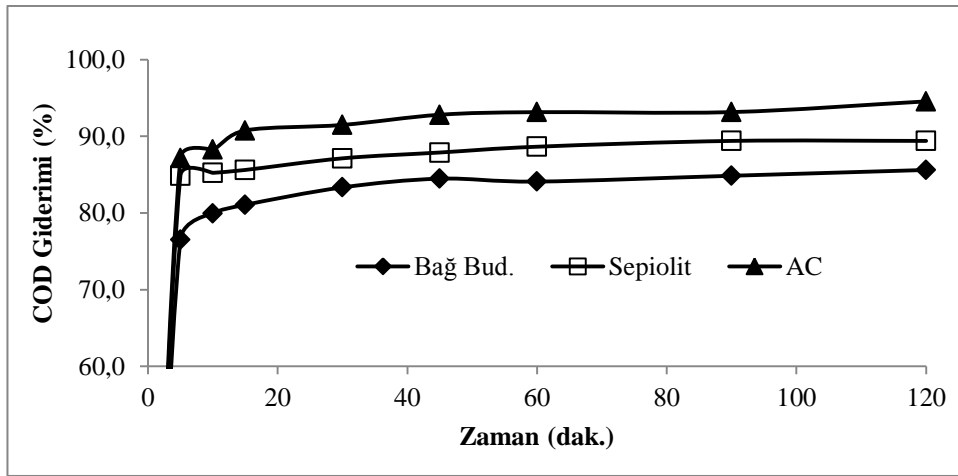
Şekil 3 incelendiğinde genel olarak düşük pH değerlerinde bağ budama ve sepiyolit örneklerinde benzer davranışların olduğu ve düşük absorbans değerlerinin gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum sulu ortamda gerek bağ budama ve gerekse sepiyolit örneklerinde çözünmenin olması ve bununla absorbans değerlerini etkilemiş olmasıyla ilişkilendirilebilir. Buna karşın aktif karbon örneklerinde zamanla absorbans değerinin çok hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu durum ise aktif karbonun yüzey alanı ve çözünmemesiyle ilişkilendirilebilir.

Adsorpsiyon, adsorbatın sıvı fazdan partikül yüzeyindeki sınır tabakaya doğru taşınma, yüzeye tutunma ve değişik mekanizmalarla gözenekli partiküller içine difüzyonu gibi bir seri adımdan oluşmaktadır. Fiziksel etkileşmelerin ağırlıkta olduğu adsorpsiyon proseslerinde dengeye erişme süresinin nispeten kısa olduğu bilinmektedir. Yapılan deneylerde ilk bir saatlik sürenin sonunda,

adsorpsiyonunun dengeye ulaşmak için yeterli olması ve dengeye yaklaşmış olmaları adsorpsiyonun fiziksel karakterde olduğunu göstermektedir. Adsorbent olarak sepiyolit kullanıldığında; molekül yapısında bulunan koordinasyon ve zeolitik su molekülleri küçük moleküller ile yer değiştirmektedir. Mineralin kristal yapısındaki Mg^{+2} iyonları ve koordine olmuş su molekülleri adsorplanan türle hidrojen bağları oluşturmaktadır. Ayrıca, tetrahedral silika tabakasındaki oksijen atomlarının zayıf elektron taşıyıcı olmaları ve bu grupların molekülün dış yüzeyine adsorplanan moleküllerle etkileşime girmeleri sepiyolitin adsorpsiyonunu etkileyen faktörler arasındadır (11).



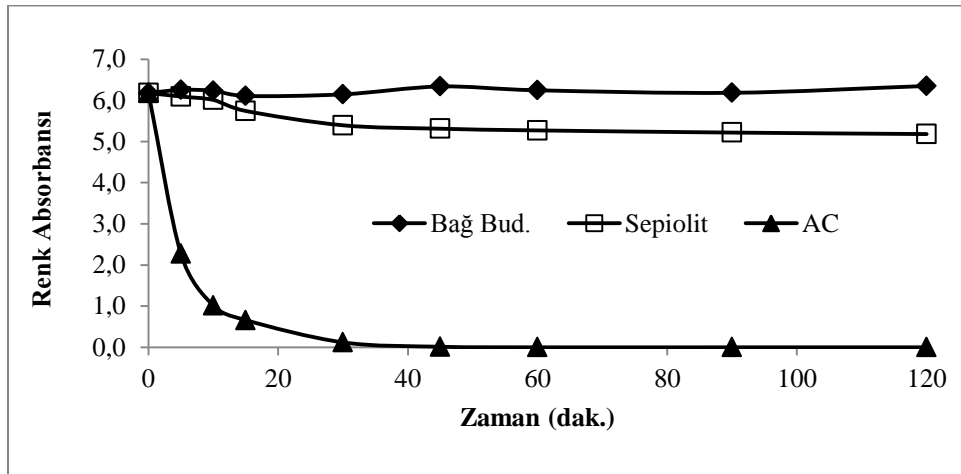
(a)



(b)

Şekil 4: Bağ budama, sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyonda 2g/L (a) ve 0,4g/L (b) katı/sıvı oranı kullanıldığında pH:2,3 için Flumequin KOİ değerinde meydana gelen değişimler (30°C)

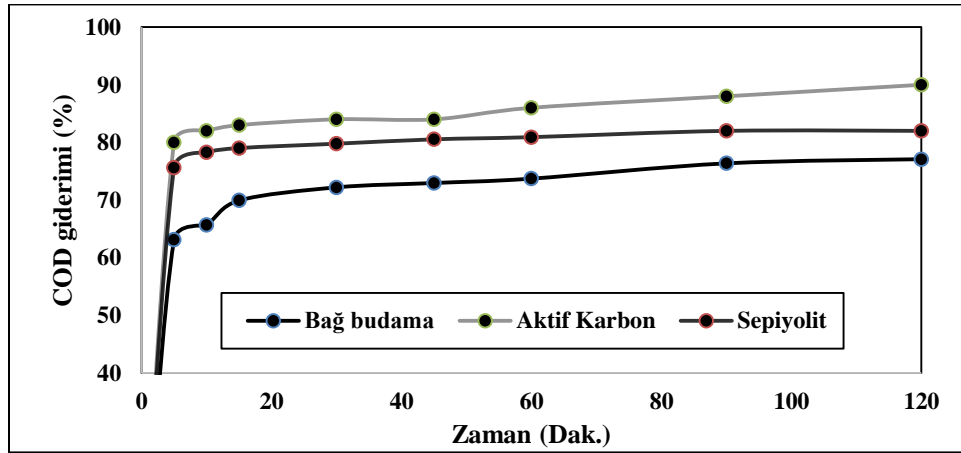
Atık sularda en önemli kirlilik göstergelerinden birisi de Kimyasal Oksijen Değerlerindeki değişimlerdir. Kimyasal Oksijen analiz sonuçları incelendiğinde genel olarak düşük pH değerlerinde önemli giderim artışlarının olduğu görülmektedir. Şekil 4 incelendiğinde süspansiyon pH' ısı 2' olduğunda KOİ giderim hızında zamana bağlı olarak hızlı bir artış gözlenmektedir. 20 dak. sonunda azalmanın ve sabitlenmenin gerçekleştiği gözlenmektedir. Maksimum giderimin aktif karbon örneklerinde, sonrasında ise sepiyolit ve bağ budama atıkları örneklerinde gerçekleştiği görüldü. Aktif karbon, sepiyolit ve bağ budama atıklarında gözlenen KOD giderimleri, sırasıyla % 98, % 85 ve % 80 oranlarında gerçekleşti. Yüksek oranda giderimin gerçekleşmiş olması, düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyinin proton adsorpsiyonu sonucu pozitif yüzey yüküne sahip olması ve ilaç etken maddesinde bulunan negatif karakterli grupların bu yüzeyle etilenmiş olmalarıyla ilişkilendirilebilir (9-10).



Şekil 5: Bağ budama, sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyonda pH:11 için Flumequin absorbans değerinde meydana gelen değişimler (30°C ve katı/sıvı oranı: 0,4g/L)

Şekil 5 incelendiğinde düşük pH değerlerinde elde edilen adsorpsiyon sonuçlarına benzer olarak yüksek pH değerlerinde de benzer davranışların olduğu ve bağ budama atıkları ve sepiyolit örneklerinde belirgin bir absorbans değişimi göstermedikleri görülmektedir. Buna karşın aktif karbon örneklerinde zamanla absorbans değerinin çok hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Aktif karbonla giderimin fazla olması yüzey alanının yüksek olması ve adsorpsiyonda etkin grupların fazla olmasıyla ilişkilendirilebilir.

Adsorpsiyon prosesi süresince, çözeltildeki kirletici adsorbent tarafından tutularak çözeltilden uzaklaştırılır. Adsorbe olan moleküllerin çoğu porların yüzeylerinin oluşturduğu geniş bir alana adsorbe olurken, pek azı partikülün dış yüzeyinde adsorbe olur. Kirleticinin çözeltil fazından adsorbente transferi, adsorbent tarafından adsorplanan kirleticinin konsantrasyonunun çözeltildeki konsantrasyonu ile dengeye gelene kadar sürer ve dengeye ulaşıldığında transfer olayı durur. Adsorpsiyon olayında proses boyunca farklı mekanizma işler. Bunlar kısaca “Film Difüzyonu” “Por Difüzyonu” ve molekülünün porların iç yüzeyine adsorbe olmasıyla sonuçlanmaktadır. Aktif karbonda verimin yüksek olması yukarıda açıklanan mekanizmalar sonucu gerçekleştiği ve toplam yüzey alanının yüksek olmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 6: Bağ budama, sepiyolit ve aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyonda pH:11.00 için KOİ değerinde meydana gelen değişimler (30°C ve katı/sıvı oranı:0,4g/L)

4. SONUÇLAR

Sunulan çalışmada; önemli bir antibiyotik türü olan Flumequin'in atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesine çalışıldı. Bağ budama atığı, sepiyolit ve ticari aktif karbon örnekleri adsorbent olarak seçildi. Adsorbent türü, miktarı, süspansiyon pH'sı ve süre parametre olarak seçildi. Bu parametrelerde, ilaç etken maddesinin absorbans değişimleri ile Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analiz edildi. Çalışma sonucunda, düşük pH ve yüksek pH'da suda çözünmenin yüksek olmasından dolayı, KOİ giderimleri % 80 ila %100'e yakın oranlarda elde edildi. Buna göre en yüksek giderimin sırasıyla AC, sepiyolit ve bağ budama atıklarında gerçekleşti. Çalışma

sonucunda, özellikle günümüzde olmasa da gelecekte önemli kirlilik kaynağı oluşturabilecek tıbbi kaynaklı atık suların arıtımına çalışmanın önemli katkı sağlayabileceği gözlemlendi.

Kaynaklar:

- [1] Kula I, Uğurlu M, Karaoğlu H, Çelik A. Adsorption of Cd (II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technolog* 2008;99:492–501.
- [2] Mackie RI, Koike S, Krapac I, Chee-Sanford J, Maxwell S, Aminov RI. Tetracycline residues and tetracycline resistance genes in groundwater impacted by swine production facilities. *Animal Biotech* 2006;17:157 – 176.
- [3] Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz K. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 1999;225:109-118
- [4] Türkdoğan FI, Yetilmezsoy K. Appraisal of potential environmental risks associated with human antibiotic consumption in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 2009;166:297-308.
- [5] Alder AC, McArdell CS, Golet EM, Ibric S, Molnar E, Nipales NS, Giger W. Occurrence and fate of fluoroquinolone, macrolide and sulfanamide antibiotics, during wastewater treatment and in ambient waters in Switzerland. *Symposium Series American Chemical Society Washington DC* 2001:791;56–69.
- [6] Li D, Yang M, Hu J, Ren L, Zhang Y, Chang H, Li K. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. *Environmental Toxicologic Chemistry* 2008;27:80–86.
- [7] Duong HA, Pham NH, Nguyen HT, Hoang TT, PhamHV, Pham VC, Berg M, Giger W, Alder AC. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere* 2008;72:968–973.
- [8] Çelebi H, Sponza D. Antibiyotiklerin çevresel etkileri, toksisiteleri ve anaerobik arıtılabilirlikleri 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi İzmir 2007:367-373.
- [9] Uğurlu M, Gürses A, Doğar Ç. Yalçın M. The Removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management* 2008;87:420–428.
- [10] Uğurlu M, Gürses A, Açıkyıldız M. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Microporous and Mesoporous Materials* 2008;111;228–235.
- [11] Uğurlu M, Gürses A, Yalçın M, Doğar Ç. The removal of phenol, lignin and colour from paper mill effluents by using sepiolite and flay ash. *Adsorption* 2005;11;87-97.