

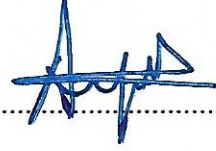
KABUL VE ONAY SAYFASI

Gamze DOĞDU OKÇU tarafından hazırlanan "SULARDAN 2,4-DİKLOROFENOKSİ ASETİK ASİT (2,4-D) HERBİSİTİNİN FOTOBİYOKATALİZ KULLANARAK ARITILMASI" adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 05/01/2018 tarihinde ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Doç Dr. Arda YALÇUK
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

İmza



Üye
Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU
Hacettepe Üniversitesi



Üye
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Abant İzzet Baysal Üniversitesi



Üye
Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
Hacettepe Üniversitesi



Üye
Prof. Dr. İbrahim ÇAKIR
Abant İzzet Baysal Üniversitesi



Mezuniyet tarihi:/...../20....

Doç.Dr. Ömer ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



SULARDAN 2,4-DİKLOROFENOKSİ ASETİK ASİT (2,4-D)
HERBİSİTİNİN FOTOBİYOKATALİZ KULLANARAK
ARITILMASI

DOKTORA TEZİ

GAMZE DOĞDU OKÇU

BOLU, OCAK - 2018

**T.C.
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**THE TREATMENT OF 2,4-DICHLOROPHENOXY ACETIC
ACID (2,4-D) HERBICIDE BY USING PHOTOBIOCATALYSIS
FROM WATERS**

DOKTORA TEZİ

GAMZE DOĞDU OKÇU

BOLU, OCAK - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Gamze DOĞDU OKÇU tarafından hazırlanan “**SULARDAN 2,4-DİKLOROFENOKSİ ASETİK ASİT (2,4-D) HERBİSİTİNİN FOTOBİYOKATALİZ KULLANARAK ARITILMASI**” adlı tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 05/01/2018 tarihinde ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç Dr. Arda YALÇUK
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU
Hacettepe Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Duran KARAKAŞ
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Üye
Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL
Hacettepe Üniversitesi

.....

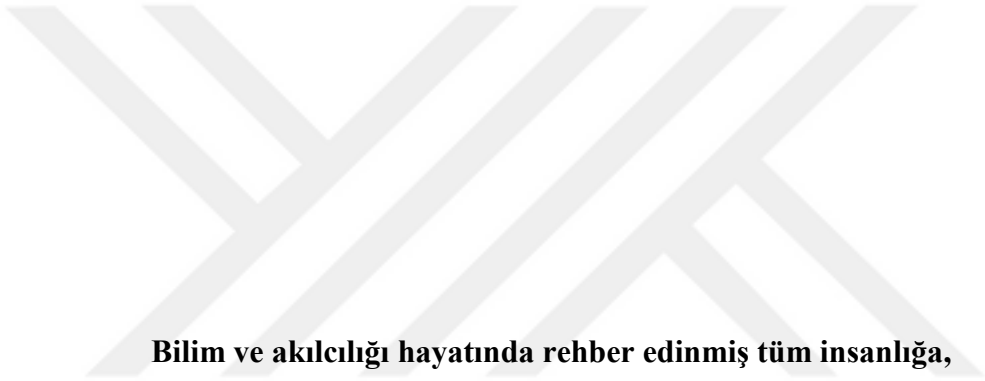
Üye
Prof. Dr. İbrahim ÇAKIR
Abant İzzet Baysal Üniversitesi

.....

Mezuniyet tarihi:/...../20....

Doç.Dr. Ömer ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Bilim ve akılcılığı hayatında rehber edinmiş tüm insanlığa,

ETİK BEYAN

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

GAMZE DOĞDU OKÇU

ÖZET

**SULARDAN 2,4-DİKLOROFENOKSİ ASETİK ASİT (2,4-D)
HERBİSİTİNİN FOTOBİYOKATALİZ KULLANARAK ARITILMASI
DOKTORA TEZİ
GAMZE DOĞDU OKÇU
ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. ARDA YALÇUK)
(İKİNCİ DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. HATİCE ESER ÖKTEN)
BOLU, OCAK - 2018**

Yapılan bu çalışmada, 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) herbisitinin kimyasal oksidasyon (Fotokataliz) ve biyolojik arıtma proseslerinin birleşimiyle oluşan hibrit arıtma sistemleri kullanılarak sulu çözülden giderilmesi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde ticari formdaki Amin EXT 500 SL® 2,4-D amin tuzu herbisitinin laboratuvar koşullarında kesikli fotokatalitik reaktör sistemi ile fotokatalitik parçalanma ve mineralizasyon performansı incelenmiştir. 25 mgL⁻¹ 2,4-D'nin pH 5'de, UVA ışınması altında (365 nm/36 Wm⁻²) sabit karıştırma hızında (150 rpm) ve sıcaklıkta (22±1°C) fotokatalitik prosesiyle (UVA+TiO₂) optimum koşullarda 180 dakika sonunda %97,47±0,27 parçalanma, %39,89±3,42 mineralizasyon ve %65,52±3,88 oksidasyon elde edilmiştir. Ayrıca aynı koşullarda 25 mgL⁻¹ 2,4-D'nin optimum 150 mgL⁻¹ H₂O₂ kullanılarak fotokatalizinde (TiO₂+UVA+H₂O₂) 180 dakika sonunda %99,74±0,08 parçalanma, %55,99±2,67 mineralizasyon ve %82,49±1,90 oksidasyon elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise, 6 günlük havalandırılmalı (A-BR) ve havalandırmasız (NA-BR) biyolojik reaktörde oksidasyon ve 50 mgL⁻¹ 2,4-D parçalanma miktarı 4. gün sonunda maksimuma ulaşmış olup sırasıyla; %78,78±0,30 ve %78,33±0,15 oksidasyon ile %38,23±3,12 ve %42,26±0,42 parçalanma elde edilmiştir. 15 dakika fotokataliz ön işleminden geçmiş çıkış suyunun arıtımında ise (P&B), 4. gün sonunda maksimum %88,88±0,12 oksidasyon ile %87,14±0,75 herbisit parçalanması elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D), Atıksu arıtımı, Biyolojik parçalanma, Fotobiyokataliz, Fotokataliz, Herbisit, Pestisit

ABSTRACT

THE TREATMENT OF 2,4-DICHLOROPHENOXY ACETIC ACID (2,4-D) HERBICIDE BY USING PHOTOBIOCATALYSIS FROM WATERS

PHD THESIS

GAMZE DOĞDU OKÇU

ABANT IZZET BAYSAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF
NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. ARDA YALÇUK)

(CO-SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. HATİCE ESER ÖKTEN)

BOLU, JANUARY 2018

In this study, removal of 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) herbicide from waters has been investigated by using a hybrid treatment system, which was a combination of chemical oxidation (photocatalysis) and biological treatment processes. Experimental studies are composed of two stages. In the first stage, the photocatalytic degradation and mineralization performance of the commercial grade Amin EXT 500 SL[®] 2,4-D amine salt herbicide was investigated by batch photocatalytic reactor system under laboratory conditions. Photocatalysis process (UVA+TiO₂) of 25 mgL⁻¹ were obtained as 97,47±0,27% degradation, 39,89±3,42% mineralization and 65,52±4,88% oxidation under UVA radiation (365 nm/36 Wm⁻²) at pH 5, at constant stirring rate (150 rpm) and temperature (22±1°C), under optimum conditions after 180 minutes. Moreover, in the same conditions, 99,74±0,08% degradation, 55,99±2,67% mineralization and 82,49±1,90% oxidation were obtained after 180 minutes of photocatalysis (TiO₂+UVA+H₂O₂) using 25 mgL⁻¹ of 2,4-D with optimum 150 mgL⁻¹ H₂O₂. In the second stage of the study, maximum oxidation and herbicide degradation of 50 mgL⁻¹ of 2,4-D were achieved at the end of the 4th day as 78,78±0,30% and 78,33±0,15% oxidation, as 38,23±3,12% and 42,26±0,42% degradation for the 6-days aerated (A-BR) and non-aerated biological reactor (NA-BR), respectively. For the treatment of effluent that was obtained from photocatalytic pretreatment for 15 min (P&B), was achieved maximum values as 88,88±0,12% oxidation and as 87,14±0,75% herbicide degradation at the end of 4th day.

KEYWORDS: 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D), Wastewater treatment, Biodegradation, Photobiocatalysis, Photocatalysis, Herbicide, Pesticide

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
KISALTIMA VE SEMBOLLER LİSTESİ	xiv
TEŞEKKÜR	xvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	6
2. GENEL BİLGİLER	8
2.1 Pestisit Tanımı ve Kısa Tarihçesi	8
2.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması	9
A) En yaygın olarak kullanılan pestisit türleri	10
B) Kimyasal yapılarına göre pestisitler	11
2.3 Dünyada Pestisit Kullanımı	13
2.4 Türkiye’de Pestisit Kullanımı.....	14
2.5 Pestisit Kullanım Amaçları.....	16
2.6 Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri	18
2.6.1 Pestisitlerin Sucul Ortama Etkisi	20
2.6.2 Pestisitlerin Karasal Ortama Etkisi	23
2.6.3 Pestisitlerin Hava Üzerine Etkisi	25
2.6.4 Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri	26
2.7 Pestisitlerin Toksikolojik Açından Değerlendirilmesi	28
2.8 Çalışmada Kullanılan Pestisit Genel Özellikleri	29
2.8.1 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D dimetil amin tuzu).....	30
2.8.2 2,4-D’nin Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri.....	31
2.8.3 2,4-D’nin Mikrobiyal Parçalanması	34
2.8.4 2,4-D Arıtımında Literatürde Yer Alan Farklı Yöntemler	35
2.9 Pestisitlerin Arıtım Teknikleri	37
2.10 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	38
2.10.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri	41
2.10.1.1 Hidroksil Radikaline Dayalı Prosesler	42
2.10.1.2 Hidrojen Peroksit ve Ultraviyole Işıma (H ₂ O ₂ /UV)	42
2.10.1.3 Ozon, Hidrojen Peroksit ve Ultraviyole Işıma (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV).....	43
2.10.1.4 Fenton Prosesleri	43
2.10.1.5 Foto-Fenton Prosesi	44
2.10.1.6 Ozon Temelli Prosesler	45
2.10.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri	46
2.10.2.1 Heterojen Fotokataliz Tanımı ve Temel Prensipleri	46
2.10.3 Literatürde TiO ₂ ile Yapılan Fotokataliz Çalışmaları.....	49

2.11	Atıksuların Biyolojik Arıtımı	53
2.12	Su ve Atıksulardaki Organik Kirleticilerin Arıtımında Hibrit İleri Oksidasyon Prosesi (İOP) ve Biyolojik Arıtımın Kullanılması	54
2.12.1	Birleşik Sistem için Dizayn Faktörleri.....	57
2.12.2	Organik Kirleticilerin Atıksulardan Giderilmesinde Birleşik Sistemlerin Kullanılmasına Dair Yapılan Çalışmalar.....	59
2.13	Box-Behnken İstatistiksel Deney Dizaynı (BBD).....	63
2.13.1	Pestisit Parçalanmasının Kinetiği	67
3.	MATERYAL VE METOT	69
3.1	2,4-D'nin Fotokatalitik Prosesle Arıtılması	69
3.1.1	Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	69
3.1.2	Fotokatalizör Deney Düzenegi	71
3.1.3	Çalışmada Kullanılan Pestisit Maddesi (2,4-Diklorofenoksi asetik asit)	73
3.1.4	Fotokataliz Deney Prosedürü.....	74
3.1.5	Analitik Metotlar.....	75
3.1.6	Box-Behnken İstatistiksel Deney Dizaynı	78
3.1.7	Fotokatalitik Prosesin Ekonomik Analizi ve Enerji Tüketiminin Hesaplanması.....	78
3.1.7.1	Elektrik Enerjisinin Belirlenmesi	78
3.1.7.2	Toplam Maliyet Hesabı.....	79
3.2	2,4-D'nin Fotobiyokataliz Prosesiyle Arıtılması.....	81
3.2.1	Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	81
3.2.2	Biyoreaktör Deney Düzenegi.....	81
3.2.3	Biyolojik Deney Prosedürü.....	82
3.2.3.1	Bakteriyel Ortam.....	83
3.2.3.2	Aktif Çamur İnokulumu.....	83
3.2.4	Analitik Metotlar.....	84
3.2.5	Mikrobiyal Ön İşlemler	85
3.2.5.1	Besiyerinin ve Dilüsyon Sıvısının Hesaplanması	85
3.2.5.2	Dilüsyon Metodu.....	86
3.2.5.3	Aseptik Teknikle Mikrobiyal Ekim	86
3.2.5.4	Gram Boyama	88
3.2.6	MALDI-TOF-MS ile Mikrobiyal Tür Tayini	91
3.2.6.1	MALDI-TOF/TOF-MS Profil Tanımlaması	93
3.2.6.2	Bakteri Tanımlaması	94
4.	ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA	95
4.1	2,4-D'nin Fotokatalitik Yöntemle Arıtılması.....	95
4.1.1.1	Kesikli Sistemde Tek Faktörlü 2,4-D Fotokatalizinin Optimizasyonu	95
4.1.1.2	Ön Çalışmalar.....	95
4.1.1.3	TiO ₂ konsantrasyon değişiminin 2,4-D parçalanmasına etkisi.....	96
4.1.1.4	pH'ın 2,4-D herbisiti parçalanması üzerindeki etkisi	98
4.1.1.5	Başlangıç herbisit konsantrasyonunun 2,4-D herbisiti parçalanması üzerindeki etkisi	100
4.1.1.6	Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonunun 2,4-D herbisiti parçalanması üzerindeki etkisi	101

4.1.2	Box-Behnken İstatistiksel Deney Dizaynı (BBD) ile 2,4-D'nin Fotokataliz Prosesi Parametrelerinin Optimizasyonu.....	103
4.1.2.1	Çoklu cevap optimizasyonu	110
4.1.3	UV/TiO ₂ ile 2,4-D Herbisiti Gideriminin Kinetiği ve Mineralizasyonu	115
4.1.4	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ ile 2,4-D Herbisiti Gideriminin Kinetiği ve Mineralizasyonu	119
4.1.5	Adsorbe Olabilen Organik Halojenlerin (AOX) Analizi.....	123
4.1.6	Azot Mineralizasyon Analizleri.....	124
4.1.7	P25 TiO ₂ 'in X ışını difraksiyonu (XRD) analizi.....	128
4.1.8	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Elektron Kırınımı Spektroskopisi (EDS) Analizi.....	129
4.1.9	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi	131
4.1.10	2,4-D Parçalanması Sonucu Oluşan Ara Ürünlerin Tayini.....	133
4.1.11	2,4-D Herbisitinin Fotokataliz Prosesiyle Parçalanma Kinetiği	135
4.1.11.1	Yarı Ömür Süresi (t _{1/2})	138
4.1.12	2,4-D Fotokatalizi Sonucu Enerji Tüketimi ve Ekonomik Analizi	139
4.1.13	Fotokatalitik Oksidasyon Çıkışının Biyolojik Bozunurluğunun Değerlendirilmesi	141
4.2	2,4-D'nin Biyolojik Proseslerle Arıtımı.....	143
4.3	MALDI-TOF/TOF MS ile Biyolojik Reaktörlerde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme	152
4.3.1	MALDI-TOF/TOF MS ile Biyolojik Reaktör Giriş Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme.....	153
4.3.2	MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmalı Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme.....	155
4.3.3	MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmaz Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme	158
4.3.4	MALDI-TOF/TOF MS ile Fotobiyokataliz Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme.....	159
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	162
6.	KAYNAKLAR.....	172
7.	EKLER.....	202
	EK A: Ticari 2,4-D Herbisitinin Konsantrasyon-Absorbans Eğrisi.....	202
	EK B: MALDI-TOF/TOF MS ile Biyolojik Reaktör Giriş Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini.....	203
	EK-C: MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmalı Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini	207
	EK-D: MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmaz Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini	210
	EK-E: MALDI-TOF/TOF MS ile Fotobiyokataliz Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini	212
8.	ÖZGEÇMİŞ	216

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilacı kullanımı	14
Şekil 2.2. (a) Pestisit gruplarına göre Türkiye’de tarım ilacı kullanımı (b) 2014 yılı bölgelere göre pestisit tüketim oranları (%).....	15
Şekil 2.3. Pestisitlerin su sistemlerini kirletme yolları	22
Şekil 2.4. Farklı çevresel bölgelerde pestisit dağılımı	24
Şekil 2.5. Pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki etkileri	27
Şekil 2.6. (a) 2,4-D’nin yapısal formülü, (b) 2,4-D’nin üç boyutlu görünüşü, (c) 2,4-D asit dimetilamin tuzunun kimyasal yapısı	30
Şekil 2.7. 2,4-D Parçalanma Ürünleri	34
Şekil 2.8. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOPs) sınıflandırması. Kullanılan kısaltmalar: O ₃ ozonlama; H ₂ O ₂ hidrojen peroksit; UV ultraviyole ışınma; US ultrases enerjisi; Fe ⁺² demir iyonu	41
Şekil 2.9. TiO ₂ fotokatalizörü ilkesini gösteren şematik diyagram	47
Şekil 2.10. Spesifik toksik ve/veya biyolojik bozunmayan endüstriyel atık suların arıtılmasında en iyi arıtma metodunun seçilmesi için genel strateji şeması	57
Şekil 3.1. Fotokatalitik reaktörün deneysel kurulumu	71
Şekil 3.2. Fotokataliz reaktör sisteminin (a) üstten görünüşü (b) önden görünüşü (c) UV lamba boş kuvarz cam kılıfı	72
Şekil 3.3. Fotokatalitik reaktör sisteminin genel görüntüsü	73
Şekil 3.4. Kurulan havalandırılmalı biyoreaktörlerin çalışma görüntüsü	82
Şekil 3.5. Biyoreaktör sistemleri.....	84
Şekil 3.6. Yayma yöntemi ile mikrobiyal ekim metodu	87
Şekil 3.7. Pasajlama yöntemi sonucu karışık kültürden elde edilen saf kültürler.	88
Şekil 3.8. Gram boyama öncesi preparat hazırlık aşamaları.....	89
Şekil 3.9. (a) Gram boyama yöntemi ve (b) Boyanmış preparatların görüntüsü ..	90
Şekil 4.1. 2,4-D herbisiti konsantrasyonunun gideriminde TiO ₂ miktarının etkisi	98
Şekil 4.2. 2,4-D herbisiti konsantrasyonunun gideriminde pH etkisi	99
Şekil 4.3. 2,4-D herbisiti konsantrasyonunun fotodegradasyona etkisi.....	100
Şekil 4.4. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun fotodegradasyona etkisi.....	102
Şekil 4.5. Yüzde bozunum için artıkların normal olasılık grafiği ve histogramları	109
Şekil 4.6. 2,4-D herbisiti giderim verimine pH, TiO ₂ konsantrasyonu ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu etkisi (a) başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 30 mgL ⁻¹ ’de sabit tutulmuştur; (b) pH 5’de sabit tutulmuştur; (c) TiO ₂ konsantrasyonu 1 gL ⁻¹ ’de sabit tutulmuştur	112
Şekil 4.7. 2,4-D herbisiti giderim verimine pH, TiO ₂ konsantrasyonu ve H ₂ O ₂ konsantrasyonu etkisi (a) H ₂ O ₂ konsantrasyonu 150 mgL ⁻¹ ’de sabit tutulmuştur; (b) TiO ₂ konsantrasyonu 1 gL ⁻¹ ’de sabit tutulmuştur; (c) pH 5’de sabit tutulmuştur.	113
Şekil 4.8. 2,4-D parçalanmasının fotodegradasyon esnasında 2,4-D konsantrasyon profili (♦)(C ₀ =25 mgL ⁻¹)	117

Şekil 4.9. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında KOİ (•) ve TOK (▲) profilleri ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$)	119
Şekil 4.10. 2,4-D parçalanmasının fotodegradasyon esnasında 2,4-D konsantrasyon profili (◆) ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$, $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonu)	120
Şekil 4.11. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında KOİ (•) ve TOK (▲) profilleri ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$, $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonu).....	121
Şekil 4.12. 25 mgL^{-1} 2,4-D'nin UV-A ışınması altında KOİ değişimi ve (■) $1,5 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$, (●) $1,5 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2 \text{ P25}$ ve $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$	122
Şekil 4.13. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında AOX 1 (•) ve AOX2 (H_2O_2 ilaveli) (□) profilleri ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$, $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$).....	124
Şekil 4.14. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında amonyum azotu $\text{NH}_4\text{-N}$ (◆) ve nitrat azotunun $\text{NO}_3\text{-N}$ (■) konsantrasyon değişimleri ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$)	126
Şekil 4.15. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında amonyum azotu $\text{NH}_4\text{-N}$ (◆) ve nitrat azotunun $\text{NO}_3\text{-N}$ (□) konsantrasyon değişimleri ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$, $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$)	127
Şekil 4.16. 2,4-D'nin (25 mgL^{-1}) TiO_2 ($1,5 \text{ gL}^{-1}$) kullanılarak UVA aydınlatma ile pH 5'de mineralizasyonu (1) adsorplanabilir organik halojen giderimi (2) ve fotokatalitik parçalama sırasında oluşan iyonik yan ürünler: (3) $\text{NH}_4\text{-N}$; (4) $\text{NO}_3\text{-N}$	127
Şekil 4.17. Anataz fazlı nano boyutlu ticari TiO_2 'in X ışını difraksiyonu	128
Şekil 4.18. Fotokataliz öncesi (a) ve 2,4-D herbisiti fotokatalizi sonrası (b) P25 TiO_2 katalizörü SEM görüntüleri	129
Şekil 4.19. (a)Fotokataliz öncesisaf P25 TiO_2 katalizörüne ait ve (b) Fotokataliz sonrası 2,4-D amin tuzunun TiO_2 katalizörü üzerine tutuklanmasına ait EDX spektrumu (TiO_2 toz partikülleri vakumdan uçmaması için karbon kâğıtlarına altın kaplama ile yerleştirildiğinden spektrumda gözükken ve ismi gösterilmeyen pik altın (Au) elementine aittir.)	130
Şekil 4.20. Orjinal 2,4-D herbisitinin FTIR spektrumu	131
Şekil 4.21. 2,4-D herbisitinin (a) fotokataliz öncesi (0.dakika), (b) fotokataliz prosesi 3h sonrası ve (c) fotokataliz sonrası 24 h FTIR spektrumu	132
Şekil 4.22. Aerobik göl sedimenti/ su sisteminde 2,4-D'nin parçalanma yolu	134
Şekil 4.23. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2,4-D'nin fotokatalitik bozunumu için zamana karşı $\ln(C_0 / C)$ doğrusal değişimi.....	137
Şekil 4.24. Başlangıç 2,4-D herbisiti konsantrasyonuna karşı hız sabitinin tersinin değişimi	139
Şekil 4.25. 2,4-D'nin UV/ TiO_2 prosesiyle fotokatalitik parçalanmasında EE/O belirlemesi. ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{TiO}_2=1,5 \text{ gL}^{-1}$ pH 5).....	139
Şekil 4.26. 3 farklı biyolojik arıtım reaktörüyle 2,4-D herbisiti giderimi (◆ 15 dakikalık fotokataliz çıkışı, ■havalandırmaz biyolojik reaktör, ▲ havalandırmalı biyolojik reaktör).....	146
Şekil 4.27. Biyolojik reaktörlerden çubuk şekilli biyofilm bakterilerinin taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	148
Şekil 4.28. Biyolojik reaktörlerdeki biyofilmin EDX grafiği ve elemental içeriği (%).....	149
Şekil 4.29. Farklı biyolojik reaktörlerdeki % KOİ giderimi	155
Şekil 4.30. Birleşik sistem ile elde edilen mineralizasyon yüzdesi	152
Şekil 4.31. (a) <i>Bacillus subtilis</i> (b) <i>Ralstonia pickettii</i> (c) <i>Bacillus simplex</i> (d) <i>Acinetobacter towneri</i> (Gram boyama, 40X'lük büyütme)....	154

Şekil 4.32. (a) <i>Stenotrophomonas acidaminiphila</i> (b) <i>Escherichia coli</i> (c) <i>Raoultella ornithinolytica</i> (Gram boyama, 40X'lük büyütme)....	156
Şekil 4.33. (a) <i>Klebsiella pneumoniae</i> (b) <i>Citrobacter freundii</i> (Gram boyama, 40X'lük büyütme)	158
Şekil 4.34. (a) <i>Bacillus subtilis</i> (b) <i>Citrobacter freundii</i> (c) <i>Aeromonas eucrenophila</i> (d) <i>Sphingobacterium multivorum</i> (Gram boyama, 40X'lük büyütme)	159



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Kontrol ettikleri hedef zararlı veya organizmalara göre pestisitlerin sınıflandırılması.....	10
Çizelge 2.2. Toksisitesine göre pestisitlerin sınıflandırılması, LD ₅₀ (mg/kg)...	13
Çizelge 2.3. Dünya çapında pestisit tüketimi.....	13
Çizelge 2.4. Türkiye’de pestisit tüketim miktarları	14
Çizelge 2.5. Bolu İlinde 2014 Yılında Tarımda Kullanılan Gübreler Haricindeki Diğer Kimyasal Maddeleri (Tarımsal İlaçlar vb.).....	16
Çizelge 2.6. Pestisitlerin genel kullanım alanları.....	17
Çizelge 2.7. Pestisitlerin farklı ortamlardaki dağılım yüzdesi.....	19
Çizelge 2.8. Pestisitlerin toprakta kalıcılık durumları	25
Çizelge 2.9. 2,4-D’nin farklı formlarının genel özellikleri).....	31
Çizelge 2.10. 2,4-D’nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	32
Çizelge 2.11. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri.....	39
Çizelge 2.12. Sıklıkla Kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP).....	40
Çizelge 2.13. Fotokimyasal spektral sınırlar.....	44
Çizelge 2.14. Kirleticilerin gideriminde farklı teknolojilerin avantaj ve zorlukları	55
Çizelge 2.14. (devam)	56
Çizelge 2.15. 2,4-D herbisitinin parçalanmasında bağımsız değişkenlerin deneysel aralıkları	65
Çizelge 2.16. Box-Behnken istatistiksel tasarımında kullanılan deneysel veri noktalarının kodlanmış seviyeleri	66
Çizelge 2.17. Box-Behnken istatistiksel tasarımında kullanılan deneysel veri noktalarının kodlanmış seviyeleri	67
Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar.....	70
Çizelge 3.2. 2,4-D’nin kimyasal ve fiziksel özellikleri	74
Çizelge 4.1. Deneysel dizayn, tahmini ve deneysel sonuçlar (peroksitsiz)	104
Çizelge 4.2. Deneysel dizayn, tahmini ve deneysel sonuçlar (peroksitli)	105
Çizelge 4.3. Yanıt-yüzey modeli için ANOVA (peroksitsiz).....	106
Çizelge 4.4. Yanıt-yüzey modeli için ANOVA (peroksitli)	106
Çizelge 4.5. Fotokatalitik parçalama prosesi parametrelerinin optimal değerleri	115
Çizelge 4.6. 180 dakika fotokataliz sonucundaki N-NO ₃ ⁻ and N-NH ₄ ⁺ konsantrasyonları	125
Çizelge 4.7. Elde edilen kinetik parametreler	137
Çizelge 4.8. Başlangıçtaki 2,4-D herbisit konsantrasyonunun kinetik sabit, regresyon katsayısı ve sipariş başına elektrik enerjisi üzerine etkisi (E _{EO})	140
Çizelge 4.9. İki farklı çalışma koşullarında fotoreaktördeki 2,4-D herbisit gideriminin maliyet analizi.....	140
Çizelge 4.10. Biyolojik reaktörlerde tespit edilen mikroorganizmalar ve özellikleri	157

KISALTMA VE SEMBOLLER LİSTESİ

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
µm	: Mikron metre
2,4-D	: 2,4-Diklorofenoksi asetik asit
A-BR	: Havalandırılmalı Biyolojik Reaktör
AOX	: Toplam Adsorplanabilir Halojen
BBD	: Box Behnken Dizaynı
BET	: Brumauer-Emmett-Teller
BM	: Bakteriyel ortam
BOİ ₅	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı (5 günlük)
Co	: Başlangıç Organik kirlenici konsantrasyonu, mgL ⁻¹
CO ₂	: Karbondioksit
CO ₃ ²⁻	: Karbonat
C _t	: t zamanındaki konsantrasyonu
ÇOK	: Çözülmüş Organik Karbon
dk	: Dakika
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ray Spektrometresi
E _{EO}	: Talimat başına elektrik enerjisi, kWhm ⁻³ order ⁻¹
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
eV	: Elektron volt
F	: İstatistiksel parametre
FAO	: Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FTIR	: Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
H ₂ O	: Su
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
HCCA	: α-siyano-4-hidroksisinnamik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HCO ₃ ⁻	: Bikarbonat
HO ₂ ·	: Hidroperoksil
HOO·	: Hidroperoksi radikali
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesi
K	: Langmuir adsorpsiyon sabiti

k_{ap}	: Görünür psödo birinci dereceden hız sabiti, dk^{-1}
K_{LH}	: Langmuir-Hinshelwood adsorpsiyonu denge sabiti, Lmg^{-1}
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
k_r	: Reaksiyon hız sabiti
LC/MS-MS	: Sıvı Kromatografisi Kütle Spektrometresi (Liquid chromatography tandem-mass spectrometry)
LD₅₀	: Ortalama Ölümcül Doz
L-H	: Langmuir-Hinshelwood
MALDI-TOF	: Matris ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometrisi (Matrix- Assisted Laser Desorption/ Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry)
NA-BR	: Havalandırmazsız Biyolojik Reaktör
NH₄-N	: Amonyum azotu
nm	: Nanometre
NO₃-N	: Nitrat azotu
O₂	: Oksijen
O₃	: Ozon
OH•	: Hidroksil radikali
P	: UV lamba gücü, kW
p	: İstatistiksel parametre
pH_{zpc}	: Sıfır noktası yükü
P&B	: Fotobiyokataliz reaktörü
pKa	: Asitlik sabit
POP	: Kalıcı Organik Kirletici (Persistent Organic Pollutant)
ppm	: Milyonda bir (part per million)
r_0	: Başlangıç parçalanma hızı, $mgL^{-1} dk^{-1}$
R²	: Determinasyon katsayısı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi (Scanning Electron Microscopy)
$t_{1/2}$: Yarılanma ömrü, dk
TiO₂	: Titanyum dioksit
TOK	: Toplam Organik Karbon
UV	: Ultraviyole (Mor ve Ötesi Işık)
UVA	: 315-400 nm Dalga boyundaki Işın
UV-Vis	: UV-Absorpsiyon Spektrumu

WHO	: Dünya Sağlık Ajansı
XRD	: X-Işını Difraksiyonu (difraktometre)
V	: Artılan hacim, L
YYY	: Yanıt Yüzey Yöntemi
α	: İstatistiksel parametre
θ_x	: Organik madde tarafından kaplanan yüzey kesiti
λ	: Dalga boyu, nm



TEŞEKKÜR

Uzun soluklu, kimi zaman yorucu, kimi zaman ise bilinmeyi keşfetmenin heyecanını yaşadığım doktora sürecinde bilgi, deneyim ve her şeyden öte sabrını benden esirgemeyen, Bolu'ya geldiğim günden beri maddi, manevi bir yol arkadaşı şefkati gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Arda YALÇUK'a,

İdeallerimin gerçekleşmesinde lisans hayatımdan beri yanımda olan, gerek tez konusu seçiminde, gerekse tezimin yürütülmesi ve yönlendirilmesi aşamasında her zaman yakın ilgi ve desteğini sabırla esirgemeyen eş danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice Eser ÖKTEN'e,

Tezimin her aşamasında değerli fikirleriyle yönlendirilmesine katkıda bulunmasıyla tez izleme komite üyelerinden Sayın Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU'ya, çalışmam boyunca değerli bilgilerini benden esirgemeyen hem bölüm başkanımız, hem de tez komite üyelerinden Sayın Prof. Dr. Duran KARAKAŞ'a,

Optimizasyon ve istatistik konusunda bilgisini paylaşarak yardımını esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Nazlı BALDAN PAKDİL'e, laboratuvar çalışmalarının yapılmasında ortam sağlaması açısından Çevre Mühendisliği, Fizik Bölümü ve Gıda Mühendisliği Bölümüne ve tüm uzman arkadaşlara, mikrobiyolojik analizlerimde engin bilgi ve becerileriyle tezime katkıda bulunan değerli arkadaşım Arş. Gör. Kübra ERYAŞAR ÖRER'e

Tezimde yaptığım analizlere yardımcı olan Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Endüstriyel ve Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi (BETUM), Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi ve Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki (DÜBİT) tüm uzman arkadaşlara,

2016.09.02.1032 ve 2016.09.02.1033 numaralı projelerle çalışmamı mali olarak destekleyen Üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Başkanlığına (BAP),

Hayatımın her aşamasında bana maddi manevi desteklerini esirgemeyen başta babaannem olmak üzere tüm aileme, melek büyükbabama, eşime ve eşimin

ailesine, sevgili dostlarıma ve Bolu'daki ikinci annem Sayın Fatmanur Zuhâl YALÇUK Hanımefendiye,

Son olarak, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK), BİDEB'e (Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı) 2228-B Yüksek Lisans Öğrencileri için Doktora Burs Programı kapsamında, 4 yıl (2014/2-2018/2) olmak üzere tez sürecim boyunca mali desteği için teşekkürü bir borç bilirim.



1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Antropojenik aktiviteler sonucu meydana gelen küresel çevre sistemindeki değişiklikler, doğal kaynakların ve enerjinin aşırı tüketimine neden olur. Sanayi Devrimi'yle birlikte tarım ve hayvancılık için yapılan arazi kullanımındaki artışlar ve değişikliklerle; erozyon ve çölleşme, sanayileşme ve kentleşme, motorlu taşıtların artışı meydana gelmekte ve tüm bu aktivitelerin sonucu olarak hava, su ve toprağa büyük miktarda emisyon salınmakta ve toplumu önemli şekillerde etkileyen çevresel bozulmalar meydana gelmektedir. Temelde birçok farklı organik kirleticiden dolayı (pestisitler, deterjanlar, çözücüler, boyalar, farmasötikler, polinükleer aromatik hidrokarbonlar, petrol hidrokarbonları) gelişmekte olan ülkelerde en yüksek çevresel hava ve su kirlilikleri gözlenmektedir. Bu kirleticiler çevrede insan kaynaklı faaliyetler (evsel, tarımsal, endüstriyel aktiviteler) sonucu var olmakta ve birçoğu karakteristik olarak inatçı, biyolojik olarak yoğunlaşma ve birikim gösteren, yüksek yarılanma ömürlerine sahip özelliklerdedir (Zeghioud vd., 2016). Her yıl, 3 milyon kritik pestisit zehirlenmesi ve 220.000 ölüm vakası raporlanmaktadır (Ojanperä, 2000). Farklı tehlikeli kimyasal türleri atmosfere, okyanuslara ve diğer su sistemlerine, besin zincirine taşınmakta, asıl kaynaklarından çok uzak noktalarda birikebilmektedir. Bu kirleticiler evsel, endüstriyel sektör, taşıma, tarım ve enerji santrallerinden kaynaklanmaktadır. Birçok çalışmaya göre pestisit maruziyeti ile insanlarda artan kronik rahatsızlıklar (diyabet, Alzheimer, Parkinson ve motor nöron hastalığı (ALS) gibi nörodejeneratif bozukluklar, vb.) arasında epidemiyolojik bir ilgi vardır (Yusa vd., 2015). Ayrıca birtakım pestisitler endokrin bozucu, kanser ve doğuştan gelen özürlerle, üreme bozukluklarına da neden olabilmektedir (Tu vd., 2016; Ventura vd., 2016). Bu nedenle, atıksu ve gazların arıtımı için acilen verimli ve çevreyle dost arıtım teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi birçok ulusal ve uluslararası kuruluş farklı tehlikeli kimyasal madde listesi oluşturmaktadır. WHO'ya göre dünyada milyarlarca insan temiz içme suyuna ulaşamamaktadır. Ayrıca, her yıl milyonlarca insan su kaynaklı hastalıkların bulaşması sonucu hayatını

kaybetmektedir (Chong vd., 2010). Endüstriyel prosesler sonucu meydana gelen organik kirleticilerin büyük çoğunluğu oldukça inatçı olup geleneksel atıksu arıtma prosesleriyle sentetik kökenlerinden ve kompleks aromatik yapılarından dolayı arıtılamamaktadır (da Silva ve Faria, 2003). Bu kirleticileri içeren suların verimli ve yeterli arıtım olmadan deşarjının yapılmaması ve endüstriyel atıksuların bazı çevresel standart ve yasal gerekliliklere uygun hale getirilmesinin izlenmesi gerekmektedir. Bunların yanı sıra, hızlı nüfus artışı ve tarım topraklarının farklı alanlar için kullanıma açılmasındaki artış, tarım arazilerinde azalmalara ve sonuçta da birim alandan en yüksek verimin sağlanmasını zorunlu kılmıştır. Tarımsal mücadele yöntemleri bitkisel ürünlerde kullanılmadığı takdirde ürün kaybının %60 civarında olacağı saptanmıştır (Yeşil ve Öğür, 2011). Ayrıca ürün kaybı da tüm ülkeler için açlık gibi önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle, tarımsal ürün kalitesini artırma ve ürün kaybına neden olan hastalıkları, zararlıları ve yabancı otları önlemek amacıyla pestisit adı verilen sentetik kimyasalların kullanılmasına ihtiyaç duyulmuştur.

Aromatik yapılı, çevresel koşullarda zorlukla parçalanabilen, kararlı organik kirleticilerin başında gelen pestisitler, tarımda bitkileri zararlılara karşı koruyarak ürün kalitesini arttırmak amacıyla kullanılır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) pestisitleri: “Bitkiler ve hayvanlar tarafından istenilmeyen, insanlarda ve hayvan türlerinde hastalık yapıcı; gıda, tarım ürünleri, ahşap ve ahşap ürünler, hayvansal besiler ile üretim, işleme, depolama, nakliye ve pazarlamaya zarar veren tüm haşereleri önlemek, yok etmek veya kontrol etmek amacıyla kullanılan madde veya maddeler karışımı” olarak tanımlamıştır. Pestisitler çevrede kararlı, biyolojik birikime sahip veya yüksek yarılanma ömrü gösteren bileşiklerdir (Ojanperä, 2000). Bu maddelerin artan ve yanlış kullanımı, ekonomi, çevre ve halk sağlığı ile sonuçlanabilecek riskler ve zararlarla ilgili endişeleri arttırmış olup gelişmiş ülkelerde (ABD ve AB başta olmak üzere) pestisitlerin bazılarının kullanımında yasaklamalara bazılarında ise sınırlamalara gidilmiştir.

Pestisitler insanlarda potansiyel olarak nevrit, psikiyatrik belirtiler, hepatorenal bozukluklar, nörolojik, immünolojik, metabolik ve endokrin bozuklukları, üreme bozuklukları meydana getirir. Aynı zamanda, bunlarla bağlantılı olarak bazı pestisitlerin genotoksik özelliklerinden ötürü çiftçilerde mesane kanseri ve lösemi rastlanılma ihtimali artmaktadır (Garcia vd., 2012). Pestisit zehirlenmesi, bu

maddeleri işleyen, uygulayan veya bu maddelerle çalışanların problemlerini temsil eder (Jiménez, 1995). Pestisitler yalnızca tarımla alakalı olarak insanlara toksik etki oluşturmayıp, aynı zamanda endüstrilerde ve iş yerlerinde de toksisiteye neden olurlar. Hedef türe bağlı olarak, pestisitler doğal flora, fauna ve sucul yaşama da toksik etki yapmaktadır (Rashid vd., 2010). Pestisit formülasyonları aktif bileşiklerle birlikte kararlı maddeler, kirleticiler ve insan sağlığı ile çevreye zararlı ve birçok ülke tarafından tehlikeli olabileceği için kullanımı sınırlandırılmış bazı safsızlıklar içerir. Çevreye bırakıldıklarında, pestisitler “metabolit” denilen aktif bileşenlere göre daha toksik maddelere parçalanabilirler. Pestisitler zararlı haşerelerin azaltılmasında umut verici olmalarına rağmen, kullanımlarına ait riskler yararlı etkilerini bastırmaktadır. Seçici olmayan pestisitler hedef olmayan bitki ve hayvanları hedeflenenlerle birlikte öldürmektedir. Ayrıca zamanla, bazı haşereler pestisitlere karşı genetik direnç gösterebilmektedir (Mahmood vd., 2016).

Herbisitler tarım ilaçları içinde %47'lik bir payla birinci sırayı almaktadır (EÜFBED, 2010). Herbisitler istenmeyen yabancı otların büyümesini kontrol ederek ekin verimliliğinde önemli bir artışa neden olan tarımsal mücadele ilaçlarıdır. 2,4-D herbisiti (2,4-Diklorofenoksi asetik asit) fenoksi (veya fenoksiasetik ait) sınıfına mensup, tarımda özellikle patates, mısır ve buğday yetiştiriciliğinde başta Türkiye olmak üzere tüm dünyada en çok kullanılan en başarılı seçici (selektif) yani belirli bitki türleri için toksik özellik taşıyan organik herbisitlerdir (Twonson, 1997). 2,4-D, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından orta dereceli toksik kabul edilmiş olup insanların ve hayvanların sinir sistemine etki ederek potansiyel kanserojen, bir endokrin bozucu ve mutajen özellik gösterebilmektedir. Bu bileşik suda yüksek çözünürlüğe sahip, hareketli ve yüksek yarılanma ömrü gösterdiğinden, sürekli kullanımı, toprağa sızarak, yüzey ve yer altı suyu kontaminasyonlarına neden olabilmektedir (Souza vd., 2015). WHO'ya göre (2004) 2,4-D'nin referans dozu 0,01 mg/kg/gün'dür. Maksimum Kirletici Seviyesi (MKS) içme sularında 0,07 mgL⁻¹'dir.

Türkiye'de İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'de (2005) belirlenen sulardaki yasal pestisit sınır konsantrasyonu ise 0,1 µg/L'dir. Ayrıca, klorofenoksi herbisitlerin biyolojik olarak dayanıklı doğası, kirli su ve topraklardan bu tür herbisitlerin uzaklaştırılması için yeni nesil teknolojilerinin geliştirilmesini gerektirir (Rodrigo vd., 2014).

Literatürde pestisitlerin giderilmesi amacıyla çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar (adsorpsiyon, koagulasyon, oksidasyon, katalitik parçalama, membran filtrasyon, dezenfeksiyon, aktif çamur, vb.) kullanılmaktadır (Trivedi vd., 2016; Muruganandham vd., 2014; González vd., 2006; Aksu ve Yener, 2001; Chen vd., 2000; Van Hoof vd., 1999). Fakat bu prosesler, pestisitleri kısmi olarak parçalarken, pestisit parçalanma verimi genelde artılacak pestisit yapısına bağlıdır (Herrmann ve Guillard, 2000; Benitez vd., 2001). Tüm bu nedenlerle, son yıllarda yüzey suları ve yer altı sularının kalite problemlerini önlemek amacıyla katalitik su arıtım prosesleri yani diğer adıyla ileri oksidasyon prosesleri (İOPs) çalışmaları hız kazanmıştır. Bu kimyasal-yükseltgeyici prosesler, oksidan adı verilen güçlü hidroksil radikallerinin oluşumuyla karakterize edilir. Bu nedenle, hidroksil radikallerinin organik molekülleri CO₂ ve inorganik iyonlara parçalayabilmesi ve mineralizasyonu mümkündür. H₂O₂/UV prosesleri (Berberidou vd., 2017; Nguyen vd., 2016), Fenton, Foto-Fenton katalitik reaksiyonları (Alalm vd., 2015; González Sánchez vd., 2014), TiO₂ ile fotokataliz (Alvarez-Corena vd., 2016; Woche vd., 2016) gibi ileri oksidasyon prosesleri özellikle pestisitler, tekstil boyaları ve farmasötikler gibi organik kirleticilerin parçalanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokataliz son zamanlarda en popüler kirletici arıtma mekanizması olup atıksulardan toksik ve biyolojik olarak parçalanması zor kirleticilerin gideriminde umut verici sonuçlar sağlamaktadır. Fotokataliz prosesi ileri oksidasyon proseslerinden (İOPs) biri olup, UV ışığı ve TiO₂'in kullanılmasına bağlıdır (Zeghioud vd., 2016). Bu yöntemin en ilgi çekici yönü, organik maddelerin karbondioksit, su, azot ve diğer mineral yan ürünlere kadar tamamlanmış mineralizasyonunun gerçekleştirilebilmesidir. P25 TiO₂, UV ışığı altında yüksek reaktiviteye sahip olması, üstün fotokatalitik oksidasyon kabiliyeti ve optik ve elektriksel özellikler, kütle transferi kısıtlamaları olmaması ve ortam koşullarında çalıştırılabilmesi nedeniyle atıksu arıtma uygulamaları için en uygun yarı iletken fotokatalist olduğunu kanıtlamıştır (Laoufi ve Bentahar, 2014; Affam ve Chaudhuri, 2013).

Ayrıca kimyasal olarak etkisiz olup, maliyeti düşük, korozyondan etkilenmeyen, toksik olmayan bir katalizördür. Tüm bunların yanında, fotokataliz esnasında, kirleticinin ilk parçalanması yüksek olmasına rağmen, toplam mineralizasyon kolay olarak gerçekleştirilemez ve çevre için hedef kirleticiden daha zararlı ve hatta toksik yan ürünler oluşabilir (Qamar ve Muneer, 2005; Santiago vd., 2013; Berberidou vd.,

2017; Vishnuganth vd., 2017). Tüm atık çeşitleri ve konsantrasyonlarının arıtımında İOP'lerin kullanılması oldukça verimli olmasına rağmen oluşturacağı toksik temelli ara ürünler, reaktif maliyeti, yüksek enerji sarfiyatı hala İOP proseslerinin geniş çaplı uygulamaları için önemli zorluklar oluşturmaktadır (Comminellis vd., 2008).

Son yıllarda yapılan birçok çalışmada, biyolojik temelli arıtım teknikleri ile ileri biyolojik arıtma metodunun birlikte kullanımı, diğer bir ifadeyle “hibrit sistem uygulaması” pestisitlerin arıtımının optimizasyonu için önerilmektedir (Xiong vd., 2017; Sharma ve Philip, 2016; Marsolek vd., 2014; Zhang vd., 2010; Oller vd., 2007). İleri oksidasyon proseleri (İOP) bir ön arıtım metodu olarak kullanılıp, inhibitör bileşikler biyolojik olarak kolayca parçalanabilir ara ürünlere dönüştürülmesinde veya bu bileşiklerin konsantrasyonlarını azaltarak inhibisyon derecelerinin düşürülmesinde kullanılırlar. Bu kimyasal basamak bir biyolojik arıtım sisteminden önce kullanılarak kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) yükü giderimi ve sonuçtaki ara ürünlerin biyokütle, biyogaz, CO₂, HCl ve suya dönüşümü sağlanmış olur (Parra vd., 2000; Lafi ve Al-Qodah, 2006; Ballesteros Martin vd., 2009; Oller vd., 2011). Biyolojik arıtma birçok atıksuyun arıtımı için verimli bir yöntem olmasına rağmen biyolojik olarak kararlı ve/veya toksik organik bileşiklerin arıtılmasında önemli ölçüde sınırlıdır. İleri oksidasyon proseleri (İOP) oldukça kararlı ve biyolojik parçalamayı inhibe edici bileşiklerin biyolojik parçalanma kapasitesini arttırarak biyolojik tekniklerle birlikte kullanımını destekler. İOP, biyolojik arıtma tekniklerine göre oldukça verimli fakat pahalı bir yöntemdir. Bununla birlikte, bu iki arıtım metodunun birlikte kullanımı daha verimli ve ekonomik bir arıtma tekniğini ortaya koyar (Ortega Mendez vd., 2015).

Yapılan bu tez çalışmasında, ticari formdaki 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) herbisitinin atık sularda parçalanması ve mineralizasyonu laboratuvar ölçekli tasarlanan kesikli fotokataliz reaktör sistemi kullanılarak UVA (365 nm) aydınlatma altında incelenmiş olup, 2,4-D herbisitinin gideriminde iki kademeli proses verimi (fotokatalitik ve biyolojik arıtım-Fotobiyokataliz-) değerlendirilmiştir.

Yapılan bu çalışma, pestisit arıtımı üzerine literatürdeki sayılı hibrit çalışmalarından biri olup, ilk defa dünyada ve ülkemizde en çok kullanılan herbisit türü olan 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) herbisitinin fotobiyokataliz ile parçalanma ve mineralizasyonu, fotobiyokataliz prosesi için yapılan tür tayini belirlemeleri, tüm

parametreleri ile incelenmiştir. Ayrıca, yapılan bu çalışma ile Bolu ili için özellikle tarımsal kalkınmada en büyük rolü olan patates yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanılan 2,4-D herbisitinin sulardan giderilmesinde geliştirilen fotobiyokataliz prosesinin ilk kez denenerek ulaşılan sonuçlara bağlı olarak diğer kullanılan pestisit çeşitlerinin de yüzey suları, artezyen ve yer altı sularından giderilmesinde umut vaadedici bir yöntem olduğu düşünülmektedir.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

2,4-D gibi yüksek oranda kullanılan herbisitlerin arıtılması, özellikle tarım bölgelerinde su kalitesi standartlarının sağlanması ve sucul çevrede varlığıyla insanlar ve diğer organizmalar için neden olduğu problemlerin önlenmesi için önemlidir. Bu nedenle fotobiyokataliz prosesi (fotokataliz+biyolojik arıtım) başta pestisitler olmak üzere diğer pek çok organik kirleticinin arıtımı için yenilikçi, mühendislik çözüm yoludur.

Yapılan bu tez çalışmasının birincil amacı, tarımda en çok kullanılan ticari formdaki 2,4-D amin tuzunun laboratuvar ölçekli kesikli fotokataliz reaktörü kullanılarak UVA (365 nm) ışınması altında, farklı yöntemlerle (UV, TiO₂, UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂) parçalanmasının ve mineralizasyonunun ayrıntılı olarak incelenmesidir. Diğer bir yanılla da, mevcut çalışmayla, fotokatalizör reaktöründen çıkan suyun daha ileri arıtma için biyolojik reaktöre besleneceği bir fotokatalitik/biyolojik arıtma hibrit çalışmasının (fotobiyokataliz) ilk aşamasının uygulamasıdır. Çalışmanın ikinci amacı ise, iki kademeli proses verimini ayrı ayrı ve bütünüyle (Fotokataliz, Biyolojik Parçalama, Fotobiyokataliz) ele alarak sıvı fazdaki katalitik oksidasyonun biyolojik arıtım ile sinerjik ve birleşik etkisinin parçalanabilirlik verimine etkisini incelemektir.

Tüm bunlara ek olarak çalışmanın hedefleri ve kapsamı şu şekilde özetlenebilir:

- WHO ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'teki pestisit yasal kullanım sınır seviyelerine kadar 2,4-D'nin arıtımını sağlamak,
- 2,4-D'nin fotokatalizine çevresel şartların etkisini (pH, TiO₂ katalizör miktarı, H₂O₂ miktarı, 2,4-D herbisiti miktarı) inceleyerek tek faktörlü optimizasyonla en uygun çalışma şartlarını elde etmek,

- Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı ve yanıt yüzey metodu ile pH, pestisit konsantrasyonu ve katalizör konsantrasyonu ile pH, katalizör konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonunun maksimum 2,4-D herbisiti giderimine sinerjik ve bireysel etkisini gözlemleyerek elde edilen optimizasyon koşullarının tek faktörlü yapılan çalışma sonuçlarıyla tutarlılığının karşılaştırılması,
- 2,4-D parçalanması ve mineralizasyonu tespiti için, optimum koşullarda kinetik çalışmalarla düzenli olarak kalan herbisit miktarı, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), Toplam organik karbon (TOK), Amonyum oksidasyonun (NH₄-N, NO₃-N), Toplam adsorplanabilir halojen (AOX) miktarı, 24 saat boyunca hem UVA/TiO₂ koşullarında hem de UVA/TiO₂/H₂O₂ koşullarında ölçülerek takip edilmesi,
- Fotokataliz prosesi sonucu spektrofotometrik ve LC/MS-MS'e dayalı herbisit kinetik sonuçlarıyla elde edilen KOİ/TOK trendine hem de BOİ₅/KOİ sonuçlarına göre biyolojik bozunurluğa bakılarak biyolojik arıtma içingiriş suyu olabilecek zaman noktalarının saptanması,
- TiO₂ katalizörü üzerinde 2,4-D herbisitinin adsorpsiyonunun FTIR, SEM, EDS analizleri ile gözlemlenmesi,
- Farklı herbisit konsantrasyonlarının psödo birincil kinetiğe bağlı Langmuir-Hinshelwood (L-H) modeline uygunluğunun belirlenerek yarı ömür sürelerinin tespiti,
- Sistemin hem UVA/TiO₂ koşullarında hem de UVA/TiO₂/H₂O₂ koşullarında toplam harcanan enerji miktarı ve sistemin toplam maliyet hesaplamaları,
- Fotokatalitik proste, havalandırmalı (A-BR) ve havalandırmasız (NA-BR) biyolojik reaktör sistemlerinde ve fotobiyokataliz reaktör sisteminde (P&B) herbisit parçalanması ve mineralizasyonunun ölçülerek karşılaştırılması,
- Biyolojik reaktör girişi öncesi, havalandırmalı ve havalandırmasız biyolojik reaktör sistem çıkış sularında ve fotobiyokataliz reaktör sistem çıkış suyunda oluşan ve kaybolan mikroorganizma türlerinin tayininin MALDI-TOF/TOF MS ile saptanması, Gram boyama ile mikroskopik mikroorganizmaların görüntülemesinin yapılması ve karşılaştırılması.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Pestisit Tanımı ve Kısa Tarihçesi

Pestisit; böcek, yabancı ot, bakteri, kemirgen, mantar, nematot ve diğer zararlı popülasyonları bertaraf etmek, engellemek, kontrol etmek veya öldürmek için ve ayrıca tarımdan elde edilen verimin artırılması amacıyla çevreye kasten bırakılan toksik kimyasal veya biyolojik madde/maddeler karışımıdır. Pestisitler tarımda bitkileri zararlılara karşı koruyarak ürün kalitesini arttırmak amacıyla kullanılırlar. Pestisitlerin kullanımı geçtiğimiz birkaç on yıl içerisinde katlanarak artmıştır. Pestisitlerin uygulanması sadece tarımsal alanlarda sınırlı olmayıp evlerde sprey, toz ve zehir şeklinde hamamböceği, sivrisinek, sıçan, sinek, kene ve diğer zararlı böceklerin kontrolünde kullanılmaktadır. Bu nedenle, pestisitler sıklıkla havada bulunabildikleri gibi yiyecek ürünlerinde de bulunmaktadır. Pestisitler doğal bileşikler olabildiği gibi sentetik olarak da üretilebilirler (Mahmood vd., 2016).

Pestisit kullanımı, Antik Roma zamanlarına uzanmakta olup o dönemde kükürt, haşereleri öldürmek için; tuz, kül ise yabancı otları kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır. Bir Roma doğa bilimcisi, arsenik kullanmayı bir böcek öldürücü olarak önermiştir. 1600'lü yıllarda bal ve arsenik karışımı karıncaların kontrolünde kullanılmıştır. 1800'lü yılların sonlarında, Amerikalı çiftçiler nikotin sülfat, kalsiyum arsenat ve kükürt gibi belli kimyasalları arazide kullanmış olup basit uygulama metotlarından dolayı başarısız olmuştur. 1867'de bakır ve arseniğin saf olmayan formları ABD'de Colorado patates böceği salgınını kontrol etmek için uygulanmıştır. Pestisit gelişimindeki en önemli dönüm noktası, II. Dünya Savaşı ve sonrası periyodunda olup bu dönemde birçok verimli ve ucuz pestisit çeşidi sentezlenmiş ve üretilmiştir. Bu dönem 1939 yılında Aldrin, diklorodifenil-trikloroetan (DDT), Dieldrin, β -Benzen, Heksaklorit (BHC), Klordan ve Endrin keşfiyle damgasını vurmuştur (Jabbar ve Mallick, 1994; Delaplane, 2000). Çalışmamıza konu olan ilk hormon etkili 2,4-D ise 1942'de keşfedilmiştir (Kalıpcı, 2011).

Fungusitler, gliadin ve organofosfat insektisit Malathion 1950 ve 1955 yılları arasında tanıtılmış ve onu 1955-1960 yıllarında triazin herbisitlerinin keşfi izlemiştir (Jabbar ve Mallick, 1994). Deneysel olarak bir savaş zamanı herbisit Agent Orange, 1961-1971 yılları arasında Monsanto tarafından geliştirilmiş olup Vietnam Savaşı sırasında kullanılmıştır. Ayrıca, 1961 yılında pestisit kullanımı zirveye ulaşmıştır. Fakat 1962'den sonra, ayırım yapılmayan böcek ilacı kullanımı ile ilgili çevresel tehlikelere dikkat çekildiği için yeni pestisitlerin geliştirilmesinde belirgin bir düşüş olmuştur. 1962'de, Amerikalı bilim adamı Rachel Carson, "Silent Spring" adlı kitabında DDT'yi alana püskürterek hedef olmayan organizmaların direkt ve dolaylı toksisite yoluyla ani ölmesine neden olduğunu vurgulamıştır (Jabbar ve Mallick, 1994; Delaplane, 2000). 1960'ların sonunda, Entegre zararlı yönetimi (Integrated Pest Management, IPM) sistemi geliştirilerek, biyolojik olarak yırtıcı ve parazit olarak gelişen haşereleri kontrol etmek için kullanılmıştır. Aynı zamanda, bu sistemle tarımsal ürünler kalite ve kantite olarak arttırılabilmekte ve gıda güvenliği ve tarımsal ekosistem olumsuz etkilenmemektedir (Tiryaki vd., 2010).

Haşere popülasyonu özellikle haşere salgını durumlarında önemli derecede düşük seviyelere azaltılmasına rağmen IPM yöntemi kimyasal pestisitlerin yerini tutmamıştır. 1972'de, ABD'de DDT tamamen yasaklanmış, ardından Endosülfan, Dieldrin ve Lindane kullanımı üzerine sınırlama getirilmiştir. 2001 yılında, 179 ülkenin imzaladığı Stockholm Sözleşmesi'yle aralarında DDT'nin de olduğu 12 kalıcı organik kirleticinin (POPs) kullanılması yasaklanmıştır. 2013 yılından sonra, neonikotinoidlerin kullanılmasının yasaklanması Avrupa Birliği'nce desteklenmiştir.

2.2 Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler, görünüş, fiziksel yapı ve formülasyon şekillerine göre, kontrol ettikleri hedef zararlı veya organizmalar ile bunların biyolojik dönemine göre, etken maddenin kimyasal yapı ve grubuna göre ve toksisite dereceleri ve kullanım tekniğine göre çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar (Ware ve Withcare, 2004). Bunlardan en çok kullanılan sınıflandırma şekilleri ise kullanıldıkları zararlı gruplarına ve yapısındaki aktif madde grubuna göre yapılan sınıflandırmadır. Kullanıldıkları zararlı gruplarına ya da hedef alınan organizmaya göre yapılan

sınıflandırmada; en önemli üç büyük pestisit grubu, insektisit, herbisit ve fungusitlerdir (Toros vd., 1999).

Çizelge 2.1. Kontrol ettikleri hedef zararlı veya organizmalara göre pestisitlerin sınıflandırılması (Ware ve Withcare, 2004)

Pestisit Çeşitleri	Hedef Zararlı Grubu
İnsektisit	Böcekler
Fungusit	Mantarlar
Herbisit	Yabancı otlar
Rodentisit	Kemirgenler
Akarisit	Kene, örümcekler
Mitisit	Keneler
Ovisit	Yumurtalar
Nematosit	Nematodlar
Mollusit	Yumuşakçalar
Algisit	Algler
Predasit	Omurgalı yırtıcı hayvanlar
Antimikrobiyal	Bakteriler, virüsler, diğer mikroplar
Avenisit	Kuşlar

A) En yaygın olarak kullanılan pestisit türleri

En çok kullanılan pestisit türleri aşağıda verilmektedir:

- **İnsektisitler;** Diklorofeniltrikloretan (DDT), aldrin, dieldrin, klordan, benzen heksaklorür (BHC), endrin, endosulfan, isobenzan, karbamat, karbofuran, malation, paration, diazinon, diklorvos, aldikarb, dioksakarb, tiram, permetrin, sipermetrin, fluvalinat, vb.
- **Herbisitler;** Bipiridilyum Bileşikleri (Parakuat, dikuat vb.), Dinitro Türevleri (Dinoseb, dinokep vb.), Fenoksi Türevleri (Dimetilamin vb.), Triazin Türevleri (Aminotriazol, simazin vb.), Sübstitüe Üre Türevleri (Diuron, linuron vb.)
- **Fungusitler;** Ftalimid Türevleri (Kaptan, folpet vb.)
- **Nematisitler;** dikloropropen, metil izosiyanat, kloropikrin, metil bromit
- **Rodentisitler;** Antikoagulanlar (Kumatetralil, varfarin vb.) (Mıdık, 2011; Çınar, 2013).

B) Kimyasal yapılarına göre pestisitler

Pestisitler kimyasal yapılarına göre 3 grupta toplanırlar (Ware ve Withcare, 2004):

- **Doğal organik pestisitler:** Bu pestisitler ekstraksiyon yoluyla bitkilerden elde edilirler. Elde edilişleri güç olduğundan yaygın kullanımları yoktur. Bu grupta bulunanlar arasında Rotenonlar, Nikotin ve genellikle sineklere karşı kullanılan Pyrethrum, Allethrin gösterilebilmektedir.
- **Anorganik pestisitler:** Bu grupta Civalı pestisitler, Arsenikli pestisitler, Bakırlı pestisitler, Florürlü pestisitler, Elementer kükürt bulunur. Bakır, civa, arsenik ve florür içeren pestisitler bitkilerde ve toprakta uzun süre kalabilmektedir. Bu pestisitlerden bakır tuzları herbisit, fungusit giderici etkiye sahiptirler. Bu pestisitler uygulandıktan hemen sonra havanın nemi ve karbondioksitin etkisiyle iyonlaşırlar. Elementer kükürt fungusit, mitisit ve insektisit etkidedir. Civalı pestisitler ise insektisit ve fungusit etkide olup tüm canlılar için toksik etkiye sahiptir.
- **Sentetik organik pestisitler:** Bu pestisitler doğal ortamda yıllarca bozunmadan kalabilen doğal organik ve anorganik pestisitlerden daha toksik olan pestisitlerdir. Bu grupta ise temel olarak Organoklorlu pestisitler, Karbamatlar, Organofosfatlar, Doğal ve Sentetik Piretroidler, Neonikotinoidler yer almaktadır.
 - **Organoklorlu pestisitler:** Dayanıklı bileşikler olup çevrede oldukça kararlılık göstererek yağ dokusunda birikirler. Ayrıca kararlı organik kirleticiler (POPs) olarak da adlandırılırlar. Yapılarında farklı oranlarda klor, karbon, hidrojen ve bazen oksijen bulunduran alifatik ve aromatik bileşiklerdir. Suda çok az miktarda, yağda ise yüksek oranda çözünürlük gösterirler. Temel kullanım amacı, sıtma, kızıl gibi hastalık vektörlerini yok etmektir. Aynı zamanda marul, üzüm kültürü, domates, mısır, pirinç, pamuk, tahta, yoncanın korunmasında kullanılır. İnsanlarda bu pestisitler veya metabolitleri ilk olarak merkezi sinir sistemini etkileyerek elektrofizyolojik özellikleri ve enzimatik nöronal membranı değiştirirler (Garcia vd., 2012). Uygulandıkları ortamda 2–15 yıl hiç bozunmadan kalabilirler. Bu pestisitler, biyolojik ve fizikokimyasal etkenlerle yükseltgenme/indirgenme, fotooksidasyon, hidroliz, deklorinizasyon veya HCl kaybetme gibi reaksiyonlara uğrayarak, başlangıç maddesinden daha toksik bir maddeye dönüşebilmektedir (Ware ve Withcare, 2004).

Bu pestisitler arasında, DDT, DDD, DDE, Benzen heksaklorür (BHC) izomerleri, siklodien bileşikleri (endosulfan, dieldrin, endrin, klordan, heptaklor, aldrin, toksafen gösterilebilir (Tadeo vd., 2008).

- **Organofosfatlar:** Fosforik asitten elde edilen esterlerdir. Tarımda en çok kullanılan bileşikler olup geneli insektisit ve kene öldürücüdür. Meyve ağaçları, pamuk, tahıl, şeker kamışı korunmasında kullanılır. Yüksek akut toksisiteye neden olmalarına rağmen kalıcı değildir. İnsanlarda merkezi sinir sisteminde asetilkolinesterazı inhibe ederek refleks kaybı, baş ağrısı, baş dönmesi, bulantı, koma ve hatta ölümlere neden olabilirler. En önemli türleri arasında; Malation, paration, diazinon, diklorvos, vb. gösterilebilir (Garcia vd., 2012).
- **Karbamatlar:** Asitlerden veya dimetil N-metil karbamik asitlerden elde edilen esterlerdir ve fungusit, insektisit, herbisit olarak kullanılabilirler. Organoklorlu ve organofosfatlı bileşiklerden daha az kararlıdır. Aldikarb, dioksakarb, tiram bu gruba ait pestisitlerdendir (Garcia vd., 2012).
- **Piretroidler:** Krizantem çiçeklerinden elde edilen piretrum ekstraktından sağlanan doğal insektisit kökenli pestisit bileşikleridir. Daha sonradan piretroidler yaklaşık 100 farklı ticari üründen sentetik olarak üretilmiştir (Sorgob ve Vilanova, 2002). Permetrin, sipermetrin, fluvalinat birer sentetik piretroid insektisitleridir.

Ayrıca, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) fareler ve diğer laboratuvar canlıları üzerinde yaptıkları çalışmalarda gözlemledikleri toksik davranışlara göre pestisitleri sağlık riskleri yönünden ortalama ölümcül doz (LD₅₀) tahminine dayanarak yani maruz kalan hayvanlarda %50 ölümle sonuçlanmaya göre sınıflandırmayı önermiştir. Çizelge 2.2'de de belirtildiği gibi, bu sınıflandırmayla en düşükten en yüksek toksisiteye göre I'den V'e kadar sırasıyla aşırı toksik, yüksek derecede toksik, orta dereceli toksik ve hafif dereceli toksik olarak sınıflandırılır (WHO, 2004).

Çizelge 2.2. Toksisitesine göre pestisitlerin sınıflandırılması, LD₅₀ (mgkg⁻¹) (WHO, 2004)

Sınıf	Toksisite	Örnekler
Sınıf IA	Aşırı toksik	Dieldrin, Paratyon
Sınıf IB	Yüksek dereceli toksik	Eldrin, Diklorvos
Sınıf II	Orda dereceli toksik	DDT, 2,4-D, Klordin
Sınıf III	Hafif dereceli toksik	Malation

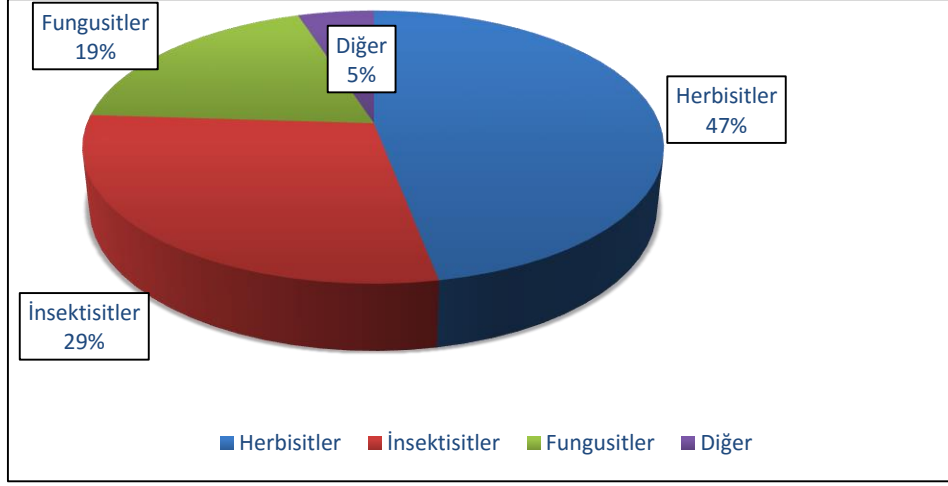
2.3 Dünyada Pestisit Kullanımı

Avrupa, şu anda dünyadaki en büyük pestisit tüketicisi olup Asya ikinci sırada yer almaktadır. Çin, ABD, Fransa, Brezilya ve Japonya dünyadaki en büyük pestisit üreticisi veyatacirleridir (Zhang vd., 2011). Dünyada tarım ilacı üretimi 3 milyon ton, yıllık satış tutarı ise 25-30 milyar \$ arasında değişmektedir. Dünya pestisit pazarında tonaj olarak yılda %1 civarında bir büyüme beklenmektedir (Dağ vd., 2000). Çizelge 2.3’de dünya çapında pestisit tüketimi verilmiştir.

Çizelge 2.3. Dünya çapında pestisit tüketimi (Singh vd., 2014)

Sıralama	Ülke	Tüketim (kg/ha)
1.	Tayvan	17
2.	Çin	12
3.	Japonya	12
4.	ABD	7
5.	Kore	7
6.	Fransa	5
7.	İngiltere	5
8.	Hindistan	102.240 metrik ton (1998)

Herbisitler tarım ilaçları içinde %47’lik bir payla birinci sırayı almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler izlemekte, fungusitlerin ise %19’luk bir payı bulunmaktadır. Herbisitler ve insektisitler, kullanımın %70’den fazla bir bölümünü kapsamaktadır. Diğer pestisit grupları ise %5’lik bir paya sahiptir (Şekil 2.1) (EÜFBED, 2010). Ekonomik açıdan değerlendirildiğinde tüketimin %31’ini insektisitler, %26’sını herbisitler, %20’sini de fungusitler oluşturmaktadır (Tiryaki vd., 2010).



Şekil 2.1. Pestisit gruplarına göre dünyada tarım ilacı kullanımı (EÜFBED, 2010)

2.4 Türkiye’de Pestisit Kullanımı

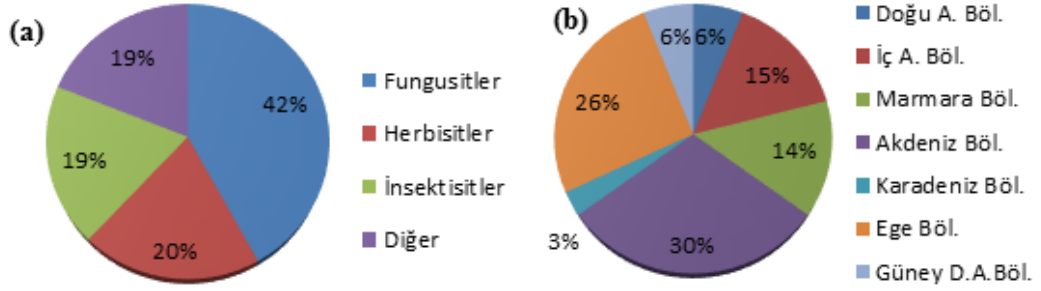
Türkiye’de pestisit kullanımı 1960’lı yıllarda yaygın bir hal almıştır. Türkiye’de pestisit tüketimi, 1979 yılında 8.395,848 kg veya L iken, 2014 yılında 39.721,883 kg veya L’ye ulaşmıştır (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Türkiye’de pestisit tüketim miktarları (GTHB, 2015)

Yıllar	İsektisit	Fungisit	Herbisit	Akarisit	Rodentisit	Diğer	Toplam
2006	7.628,215	19.899,724	6.955,585	901.999	2.877	9.987,399	45.375,799
2007	21.045,632	16.706,631	6.668,653	966.488	50.925	3.277,315	48.715,644
2008	9.250,719	17.862,861	6.176,508	737.123	351.095	2.351,608	36.729,913
2009	9.928,865	17.482,898	6.148,204	1.532,883	79.023	2.302,302	37.474,176
2010	7.175,831	17.545,584	7.451,591	1.039,739	147.404	5.343,714	38.703,862
2011	6.119,933	18.123,614	7.406,602	1.061,609	421.426	6.977,775	40.110,958
2012	7.263,617	15.525,122	7.350,997	859.265	246.59	8.766,030	40.011,621
2013	7.740,595	16.247,979	7.335,914	857.597	128.812	7.127,740	39.438,637
2014	7.585,776	16.673,556	7.793,832	1.513,002	148.867	6.006,850	39.721,883

TC. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (GTHB) 2014 yılı verilerine göre, Türkiye’de 18 milyon 114 bin kg toz ve 21 milyon 608 bin lt sıvı pestisit kullanılmaktadır. Fakat Türkiye’de birim alana kullanılan pestisit miktarı gelişmiş ülkelere göre düşüktür. Bölgelere göre pestisit tüketimi değişiklik göstermekle birlikte, tarımın yoğun olarak yapıldığı bölgelerde daha fazla pestisit kullanılmaktadır (Canik ve Yüksel, 2012).

Türkiye’de 2014 yılında 39.721.883 kg veya L tüketim gerçekleşmiştir. Bu miktarın %42’sini fungusitler, %20’sini herbisitler ve %19’unu insektisitler oluşturmaktadır (Şekil 2a). Aynı yılın verilerine göre, Akdeniz (%30), Ege (%26), İç Anadolu (%15) ve Marmara (%14) Bölgeleri genel olarak ülke pestisit tüketiminin %85’ine sahiptir (Şekil 2.2(b)) (GTHB, 2015; Arslan, 2016).



Şekil 2.2. (a) Pestisit gruplarına göre Türkiye’de tarım ilacı kullanımı (b) 2014 yılı bölgelere göre pestisit tüketim oranları (%) (GTHB, 2015)

Çalışmanın yürütüldüğü Bolu ilinde ise 145.182 hektar tarla alanı bulunmaktadır. Ekilen alan olarak toplam tarla ürünlerinin içinde 88.881 hektarla tahıllar %61,22’lik bir yer tutmaktadır. Tahılların ardından %8,67’lik payla yem bitkileri ve %6,96’lik payla yumrulu bitkiler gelmektedir. Patates ve buğday tarla bitkileri içinde en önemli ürünlerdir. Buğday tarla bitkileri içinde %30,5, patates %46,1 ve arpa %11,6’lık orana sahiptir. Üç bitkinin toplam payı %90 civarındadır. Toplam 22 tür tarla bitkisi üretimi içerisinde endüstri bitkileri üretimi payı %3 düzeyindedir. Kısaca tarla bitkilerinde temel ürün deseni buğday, arpa ve patates olarak belirlenmektedir (Web,1). GTHB 2015 verilerine göre, Bolu ilinde 928.16 dekarlık alandaki tarla bitkileri üretiminde yaklaşık 684.000 ton üretim elde edilmiştir. Üretimde 249.603 ton ile ilk sırayı patates alırken, bunu 157.189 ton ile yeşil ot, 131.423 ton ile mısır, 104.105 ton ile buğday ve 38.441 ton ile arpa takip etmektedir (Web, 2). Çizelge 2.5’de Bolu ilinde 2014 yılında tarımda kullanılan girdilerden gübreler haricindeki tarımsal ilaç miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 2.5. Bolu İlinde 2014 Yılında Tarımda Kullanılan Gübreler Haricindeki Diğer Kimyasal Maddeleri (Tarımsal İlaçlar vb.) (Web, 3)

Kimyasal Maddenin Adı	Kullanım Amacı	Miktarı (ton)	İlde Tarımsal İlaç Kullanılarak Tarım Yapılan Toplam Alan (ha)
İnsektisitler	Tüm kimyasal maddeler bitkilerde hastalık ve zararlı mücadelesinde kullanılmaktadır.	İnsektisitler 1.26 ton	Genel olarak üretim yapılan tarım alanlarında kimyasal ilaç kullanılmaktadır (149.664 ha)
Herbisitler		Herbisitler 7.579 ton	
Fungusitler		Fungusitler 19.151 ton	
Rodentisitler		Rodentisitler 1.003 ton	
Nematositler		Akarisitler 0.156 ton	
Akarisitler		Diğer 0.412 ton	
Kışlık ve Yazlık Yağlar			
TOPLAM		29.563 ton	

Tarım arazisinin 86.937 hektarlık kısmı I, II ve III. sınıf tarım alanı, geriye kalan 62.727 hektarlık kısmı ise IV. sınıf tarım alanıdır. 149.664 hektarlık tarım arazisinin, 38.915 hektarında sulu tarım, 110.749 hektarında ise kuru tarım yapılmaktadır. İlde 2012 yılında 21.154,4 ton gübre, 24.356,447 ton pestisit kullanılmıştır (GTHB, 2015). Bolu da %46'lık payla patates üretimi ilk sırada yer aldığından gerek yetiştirilmesinin hızlandırılmasında ve gerekse hastalıklarla mücadelede pek çok pestisit türü kullanılmaktadır. Bu çalışmada özellikle patates yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanılan bir herbisit türü olan 2,4 D'nin sulardan arıtımı yapılmıştır.

2.5 Pestisit Kullanım Amaçları

Pestisitler yüksek etkinliğe sahip olmaları, hızlı sonuç vermeleri ile bilinçli ve kontrollü kullanıldığında ekonomik olmasındandolayı tarımda en fazla kullanılan kimyasal bir mücadele türüdür (Durmuşoğlu vd., 2010). Çizelge 2.6'da pestisitlerin kullanıldığı genel alanlar verilmiştir.

Bitkisel üretimde pestisitlerin rolü önemlidir. Pestisit kullanılmadan üretim yapılması halinde, üretim miktarında %60-100 arasında kayıp olabilmektedir (Turabi, 2007). Tarımsal bitki üretiminin miktarını ve kalitesini arttırmada ve uygun şartlar ve öneriler doğrultusunda kullanılmak koşuluyla üreticiye yüksek kazanç kazandırmada pestisit kullanımı önemli bir yer tutar. Ayrıca, yetiştirme sezonunun ve bitkisel ürün muhafaza süresinin uzamasını da sağlar (Tiryaki vd., 2010).

2014 yılındaki dünya nüfusu 7.080 milyar olup dünyadaki toplam tarım alanı (tarla, bahçe, çayır, mera) 4.912 milyon hektardır (Web, 4). Dünya nüfusunun hızla artmasına rağmen tarım alanlarındaki düşük miktarlar beslenme için gerekli olan tarımsal gıda üretiminin ancak ileri tarım tekniklerinin kullanılmasıyla ve tarımda verimi arttıracak tüm olanakların (sulama, gübreleme, kaliteli tohum kullanma ve makineleşme) kullanılmasıyla (entansif tarım) mümkün olacaktır. Pestisit bu tekniklerden biri olup etkili bitki koruma ve kalite artışını sağlamaktadır.

Çizelge 2.6. Pestisitlerin genel kullanım alanları (Garcia vd., 2012)

Aktivite	Kullanım
Tarım	Her aşamada çoklu bitki zararlısının kontrolü
Halk Sağlığı	Hastalık vektörlerinin kontrolü (sıtma, kızıl, şagaz hastalığı, nehir körlüğü, veba, sarıhumma, filaryaz, tifo, vb.)
Hayvancılık ve evcil hayvan bakımı	Koyunların, kedi, köpek gibi ev hayvanlarının kontrolü
Yapıların artırımı	Yerel ve özel binaların artırımı (hastaneler, ofisler, oteller, sinemalar, okul ve restoranlar, süpermarketler, raylı endüstriler, deniz ve hava)
Yeşil alanların bakımı	Park, bahçe, oyun alanları vb. artırımı
Su kaynaklarının bakımı	Yapay ve doğal su kaynaklarının artırımı
Endüstriler	Tüm endüstri kuruluşlarında (et, meyve-sebze gibi taze yiyeceklerin korunmasında gıda sanayisinde, kâğıt ve karton sanayisinde, elektrikli ekipmanlar, buzdolabı, boya ve reçine yapıştırıcı, halı, spor malzemeleri, ambalaj sanayisinde kullanılır)
Evler	Temizlikte (halı yıkama, şampuan, sabun, kozmetik malzemelerinde, böcek-sivrisinek öldürmede, süs bitkilerinde, evcil hayvan bakımında kullanılır)

Pestisitler ayrıca kemirgen ve böcek vektörlerini kontrol altında tutarak insan sağlığına katkıda bulunarak hastalıkların yayılmasını engellemektedir. Dünya çapında yaklaşık 7 milyon insanın ölümü insektisitler kullanılarak hastalık vektörünün yayılmasını önlemesiyle engellenmiştir. Buna en iyi örnek olarak her gün 5000 kişinin öldüğü sıtma mikrobuunun önlenmesi verilebilir (Ross, 2005).

2.6 Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri

Pestisitler seçici toksisite ilkelerine göre tasarlanıp sentez edilmelerine rağmen kullanımlarına bağlı bazı risklerden dolayı yararlı etkileri gölgede bırakılabilir. Pestisitler hedef olmayan türler üzerinde sert etkilere sahip olup hayvanları, bitki biyoçeşitliliğini, sucul ve karasal besin ağını ve ekosistemini olumsuz etkileyebilmektedir. Pestisitlerin çevresel etkileri; uygulanma şekillerine, formülasyonlarına ve uygulanma zamanlarına bağlı olarak değişiklik gösterir (Yıldız vd., 2005). Pestisitlerin su, toprak ve hava fazları arasındaki taşınımları aşağıda belirtilen farklı işlemler vasıtasıyla gerçekleşir (Kallqvist ve Romstad, 1994):

- i) Tarımsal uygulamalar (havadan püskürtme, rüzgâr, yüzey akışı ile)
- ii) Biyolojik ayrışma,
- iii) Foton yoluyla ayrışma
- iv) İnsektisit olarak evlerde kullanım
- v) Pestisit üretim tesislerinden sızıntılar
- vi) Pestisit içeren atıksuların endüstrilerce atılması ve boş pestisit ambalajlarının su kaynaklarına ve sucul ortama ulaşma riski olan alanlara atılması (Egemen, 2000).

Pestisit uygulamalarında bir kısmı buharlaşma ve dağılma nedeniyle kaybolurken, diğer kısmı bitki üzerinde ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Majewski ve Capel (1995) pestisit uygulamalarından sonra birkaç gün içinde pestisitlerin %80-90'ının buharlaştığını ifade etmişlerdir. Buna göre havaya karışan pestisit rüzgârla taşınarak yağmur, is veya kar yağışıyla tekrar yeryüzüne dönmekte, bu yolla hedef olmayan diğer organizma ve bitkilere ulaşmakta ve bunlarda kalıntı ve zehirlenmelere neden olmaktadır. Pestisitlerin farklı ortamlardaki dağılım yüzdesi Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Organizmaların pestisitlere duyarlılık azalışı, pestisitlerin çevreye, insan sağlığına etkileri ile piyasa ömrünü etkileyen en önemli etmenlerden biridir. Pestisitlerin etkinliğinin azalması, bir organizmanın o pestisite olan duyarlılığının azalmasıyla gerçekleşir. Pestisit uygulayıcısı ise, eski etkinliği sürdürebilmek için devamlı doz artışına gitmektedir. Böylece artan doza bağlı olarak çevrede pestisit kalıntıları da artmaktadır. Bu durum, hem fazla maliyete, bitkilerde fitotoksosite ve ürün verimindeki azalmaya sebep olmakta hem de besin ürünlerinde ve çevrede kalıntıların artışına neden olmaktadır (Delen ve Tosun, 1996).

Pestisit uygulamalarında kullanılan miktarın %0,1'den az bölümü hedef organizmaya ulaşırken, diğer bölümü ekosisteme karışmaktadır (Yıldız vd., 2005). Pestisitlerin bazıları toksikolojik açıdan bir zarar oluşturmazken, birçoğu parçalanma ürünleri de dâhil toksik maddeler içermekte olup, parçalanma ürünlerinden bazıları ana pestisitten daha toksik ve kalıcı olabilmektedir. Buharlaşması fazla olan pestisitler havada kirlilik oluşmasına, kullanım yoğunluğunun aşırı olması durumunda ise organizmalarda bu maddeye karşı direnç kazanmaya neden olabilmektedir. Hedef alınmayan ve faydalı organizmaların da öldürülerek yeni salgınların artışına neden olabilirler (Tiryaki vd., 2010).

Çizelge 2.7. Pestisitlerin farklı ortamlardaki dağılım yüzdesi (Egemen, 2000)

ORTAM		Pestisit Birikimi (%)	Toplam (%)
ORTAM	Karasal ve Kırsal Su Ortamları	Hava	0,13
		Akarsu ve göl suyu	0,94
		Deniz suyu	0,64
		Toprak	0,64
		Sedimet	34,73
		Biota	1,15
ORTAM	Okyanuslar	Hava	0,21
		Deniz suyu	61,45
		Sediment	0,03
		Biyota	0,07

Yine hedef olmayan sucul ve karasal ortamdaki birçok canlı çeşidinin de ölümüyle organizmalarda çoğalmaların azalması ve ekosistem yapısının değişmesiyle tür çeşitliliğinde çeşitli kayıplar meydana gelebilmektedir (MEB, 2012). “Zararlı atık” kategorisinde yer alan klorlu insektisitlerin birçoğu yüzey sularından hızla buharlaşarak atmosfere karıştıkları bilinmektedir. Ancak yüzey suları, pestisit kalıntıları bakımından önemli bir ortam oluşturmadıklarından ve dökülme, sızma veya deşarj yoluyla sulara geçen pestisit kalıntılarının toprağa taşınma hızları yüksek olduğundan, pestisit taşınımı incelenirken, en önemli fazın toprak olduğu düşünülmektedir. Çünkü her ne amaçla kullanılırsa kullanılsın, pestisitlerin en yüksek kalıntı düzeyi toprakta gözlenir (Topkaya, 2014).

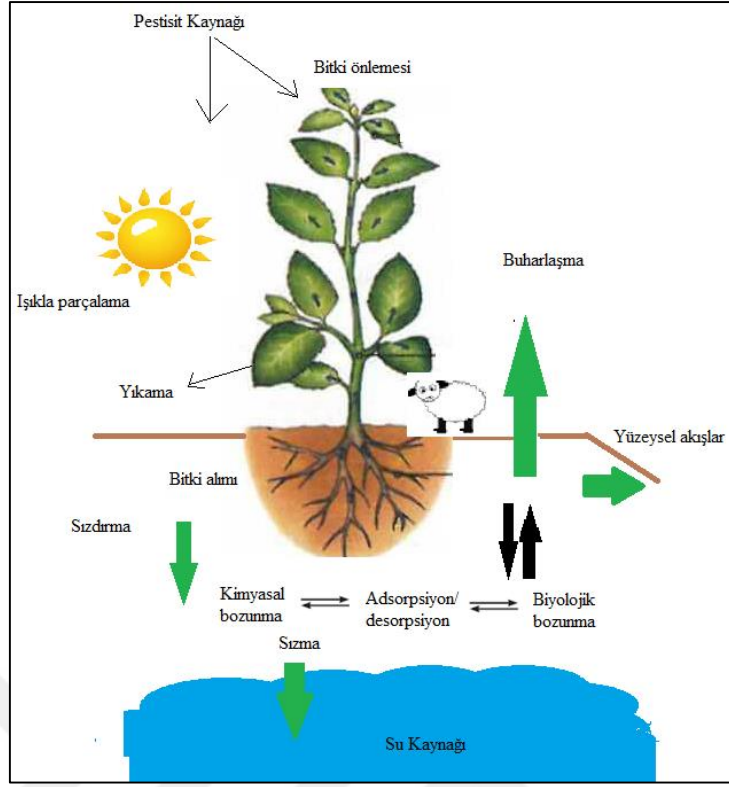
Ayrıca pestisitler toksisite çeşidine bağlı olarak insanlarda uzun süreli kanserlere, mutasyonlara, üreme ve hormonal bozukluklara neden olabilirler. Pestisitlerin çevresel etkilerini değerlendirirken kimyasal maddelerin dayanıklılık süresine göre yapılan sınıflandırma önemli olmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre dayanıklı olan pestisitler (2-5 yıl), orta dayanıklı olanlar (1-18 ay), dayanıksız olanlar (1-2 hafta) çevrede bozulmadan kalabilmektedir. Ekosisteme geçen pestisitlerin çevresel etkileri aşağıdaki bölümlerde özetlenmiştir (Sulak vd., 2012).

2.6.1 Pestisitlerin Sucul Ortama Etkisi

Pestisitler sucul ortama sürüklenme, yüzey akışı, topraktan sızma veya yüzey sularına direkt uygulamalarla sucul ekosistemi oluşturan su, sediment ve sucul biyolojik ortam gibi alanları kontamine etmekte ve doğrudan veya dolaylı olarak balıklar ve diğer su canlılarında yaygın ölümlere neden olabilmektedirler. Ayrıca bazı pestisitler balıklar veya diğer sucul organizmalarda biyoakümülyasyona neden olarak bunları tüketen canlılar için toksik düzeylere ulaşabilmekte ve sağlığı tehdit edebilmektedir (Atmaca, 2016). Pestisitlerin sulak alanlara ulaşabildiği 4 büyük yol bulunmaktadır. Bunlar; püskürtüldüklerinde amaçlanan alanların dışına sürüklenmeleri, toprağa sızma veya sızıntı yapabilmeleri, suya yüzey akışıyla dağılmaları ve ihmalle veya kazayla suya dökülmeleri olarak sıralanabilir. Ayrıca ilaç endüstrisi atıklarının akar veya durgun sulara boşaltılması, boş ambalaj kaplarının, uygulama aletlerinin su kaynaklarında yıkanması da pestisitlerin sulara

karışmasına neden olur (Altıkat vd., 2009). Pestisitler ayrıca toprağın aşınmasıyla da suya karışabilmektedirler. Pestisitlerin suyu kirletmesini etkileyen faktörler arasında, suda çözünürlükleri, uygulanma alanlarının su sistemine olan uzaklıkları, hava koşulları, toprak yapısı, yetişen mahsulün varlığı, kimyasalın uygulanma metodu sıralanabilmektedir. Pestisitlerin su sistemlerine girdiklerinde, insan sağlığına, sucul ekosistemlerde bozulmalara ve suda yaşayan biyolojik çeşitliliğe karşı tehlikeli olma potansiyelleri yüksektir. Özellikle geçimini balıkçılık ile sağlayan toplumlar için pestisitlerin balık zehirlenmelerine yol açması önemli bir ekonomik etken olarak sayılabilir (Zacharia, 2011). Bazı pestisitler suda istenmeyen algler ve omurgasızların kontrolü için doğrudan suya uygulanabilmektedir. Pestisit kalıntıları suda ya da askıdaki maddelere bağlanarak dip sedimanlarında depolanır ya da organizmalar tarafından absorbe edilir. Su ortamı içerisinde su akıntılarının difüzyonu ile ya da sucul organizmaların vücutlarında taşınabilirler. Bazı pestisitler veya dönüşüm ürünleri, buharlaşma yoluyla atmosfere karışabilirler. Sediman ve su arasında, su hareketi, türbülans ve sıcaklığın etkilediği pestisit değişimi vardır (Rand ve Petrocelli, 1985).

Aşırı pestisit kullanımının farklı balık türlerinin popülasyonunun azalmasına neden olduğu gözlenmiştir (Scholz vd., 2012). Çözünmüş oksijenin %80'i sucul bitkiler tarafından sağlanıp sucul yaşamın devamlılığı için çok büyük önem arz etmektedirler. Herbisitlerle sucul bitkilerin öldürülmesiyle O₂ seviyesi düşmekte balıklarda solunum problemleri meydana gelerek üretkenlikleri azalmaktadır (Helfrich vd., 2009). Şekil 2.3'te pestisitlerin su sistemlerini kontamine etme yolları şematize edilmiştir. Genel olarak yüzey sularındaki pestisit seviyeleri yeraltı sularına göre daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni; çiftlik alanlarından yüzey akışıyla gelen veya püskürtme yoluyla gelen kirleticilerin miktarlarının fazlalığıdır. Fakat kirletilmiş yüzey suları yeraltına sızarak, kazayla dökülme veya akıntıyla veya uygunsuz uzaklaştırmayla ulaşabilmektedir (Mahmood vd., 2016). Eğer yeraltı suları toksik kimyasallar tarafından kirletilirse temizlenmesi mümkün bile olsa, yıllar sürmekte olup oldukça kompleks ve maliyetlidir (Aktar vd., 2009).



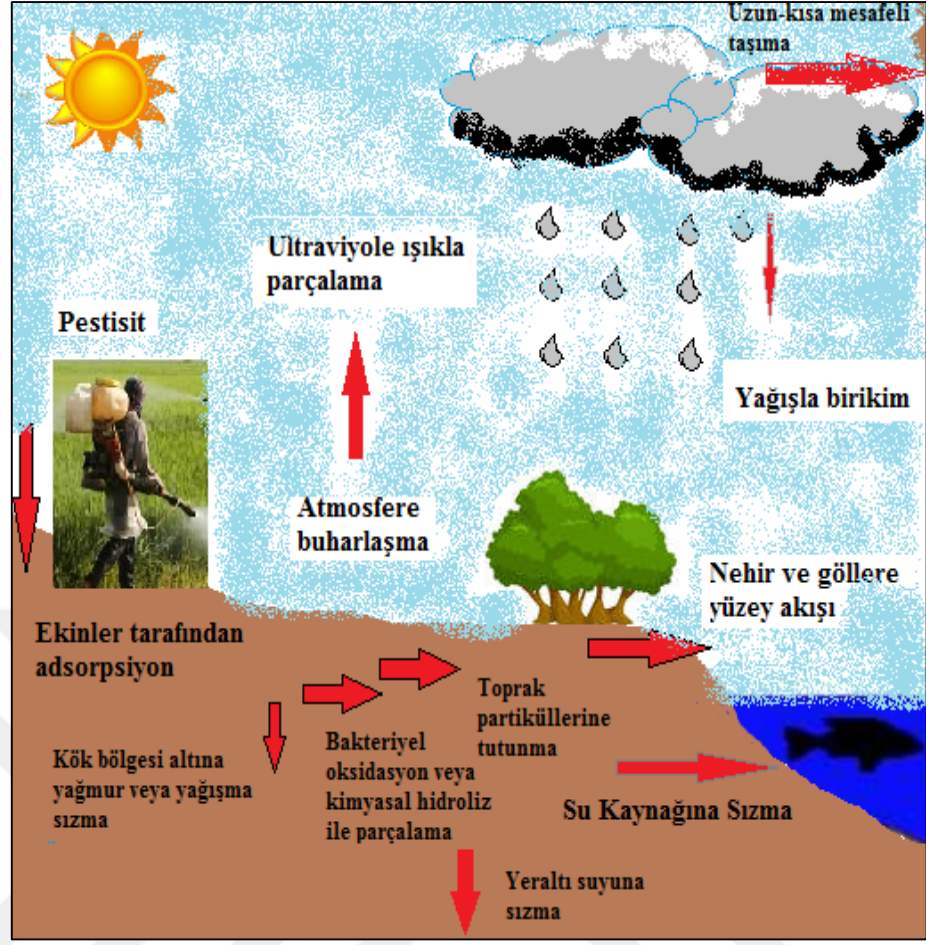
Şekil 2.3. Pestisitlerin su sistemlerini kirletme yolları (Heather vd., 1997)

90'ların ortalarında Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmasının (USGS) ülke çapında büyük nehirlerde yaptığı araştırmalara göre, su sistemlerinin %90'ında bir ya da birden fazla pestisite rastlanmıştır. Pestisitler tarım alanları ile şehir içi arazilerdeki su kaynaklarında karışık halde bulunmuştur. USGS'nin yaptığı araştırmalara göre, insektisitlerin şehir içindeki akarsulardaki konsantrasyonunun sucul hayatı korumak için düzenlenen yasal değerlerin üzerinde bulunduğudır. 2,4-D, diuron ve prometon herbisitleri ile kloropirifos ve diazinon insektisitleri yüzey ve yer altı sularında şehir içi su kaynaklarında sıklıkla rastlanmıştır. Tarım alanlarındaki akarsulardan çok şehir içindeki akarsularda daha fazla miktarda pestisite rastlandığını söyleyen USGS'ye göre 13 nehirden 12 sinde en çok rastlanan pestisit 2,4-D olduğu belirtilmiştir (Aktar vd., 2009).

2.6.2 Pestisitlerin Karasal Ortama Etkisi

Toprak, insan, hayvan, bitki ve mikroorganizma topluluklarının bir arada varlığını sürdürebildiği bir yaşam zeminidir. Toprak kirliliği canlı yaşamı için önemli bir sorun olup pestisitler bu sorunu oluşturan ana etmenlerden biridir. Pestisit in topraktaki varlığını sürdürmesi, toprağa nasıl taşındığına bağlı olmakla birlikte, sızma, buharlaşma, erozyon bitkilerce alınma vb. yollarla toprağı kontamine ettiği bilinmektedir. Toprakta pestisitlerin parçalanması ve bitki kökünün pestisit alımını; fizikokimyasal durum, pestisit in uygulama metodu ve miktarı, topraktaki fizikokimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar, toprak tipi ve toprak özellikleri (kil, organik madde çeşidi, pH, oksijen, su miktarı), adsorpsiyon/desorpsiyon, kimyasal ve mikrobiyolojik parçalanma, translokasyon ve tarımsal işlemler, iklim şartları, bitki gelişimi, kök gelişimi, terleme, beslenme durumu gibi faktörler etkiler (Tiryaki vd., 2010).

Pestisitler genellikle doğrudan toprak üzerine ve içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde tohumluk üzerine sıvı spreyler olarak uygulanmakta olup, bitki üzerine atılan ilacın büyük bir kısmı toprağa düşmekte ve topraktaki canlılar tarafından tutulmaktadır. Pestisitler hedeflenen alana ulaştıktan sonra, parçalanma, dispersiyon, buharlaşma veya yüzey suları ile yer altı sularına sızarak topraktaki bitki ve organizmalar tarafından tutulurlar veya toprakta kalırlar (Şekil 2.4) (Hayo ve Werf, 1996).



Şekil 2.4. Farklı çevresel bölgelerde pestisit dağılımı

Doğrudan toprağa veya bitkiye uygulanan pestisitler uygulama tekniği, bitki sıklığı vb. nedenlerle %14-80 oranında toprağa ulaşmaktadır (Topkaya, 2014). Aşırı pestisit kullanımındaki en büyük endişe, pestisitın toprağa sızarak içerisinde yer alan mikroorganizmaları etkilemesidir. Toprakta yaşayan mikroplar bitkilere birçok yönden yardımcı olurlar. Örneğin, organik maddenin parçalanması (nitrifikasyon, denitrifikasyon, vb.), toprağın üretkenliğinin artırılması gibi. Toprakta bulunan ve toprağın fiziksel ve kimyasal yapısını düzenleyen canlılar pestisit uygulamaları ile zarar görerek toprakta denge bozulur. Pestisitler topraktaki mikroorganizma vb. canlılar tarafından parçalanarak zararsız formlara dönüşebilmekte, bazı durumlarda ise bu canlıların yararlı faaliyetlerini engelleyerek toprak verimliliğini arttırıcı bazı grupların yok olmasına neden olabilmektedir.

Ayrıca pestisit bulaşan topraklarda yetişen ürünlerde, pestisit kalıntısı olmakta, böylece toksik maddeler besin zincirine karışmaktadır (Arslan, 2016). Çizelge 2.8’de bazı pestisit gruplarının topraktaki kalıcılık miktarları gösterilmektedir.

Çizelge 2.8. Pestisitlerin toprakta kalıcılık durumları (Öztürk, 1997)

Kalıcılık Durumu	Süre	Pestisit Grubu
Kalıcı değil	1-12 hafta	Organik fosforlar ve karbamatlar
Orta Derece Kalıcı	1-18 ay	2,4-D, Atrazin
Kalıcı	2-5 yıl	Klorlanmış hidrokarbonlar
Devamlı Kalıcı	Hiç bozulmadan Devamlı	Civa, arsenik, kurşun bileşikleri

Birçok toprak mikroorganizması atmosferik azotun nitratın fiksasyonunda rol oynar. Klorotalonil ve dinitrofenil fungusitleri nitrifikasyon ve denitrifikasyon mikroplarına bağlı prosesleri kestiği bilinmektedir (Lang ve Cai, 2009). Triklor herbisiti amonyağı nitrata dönüştüren toprak bakterilerini inhibe etmektedir (Pell vd., 1998). 2,4-D ise toprak bakterileri tarafından amonyağı nitrata dönüşümünü inhibe eder (Frankenberger vd., 1991).

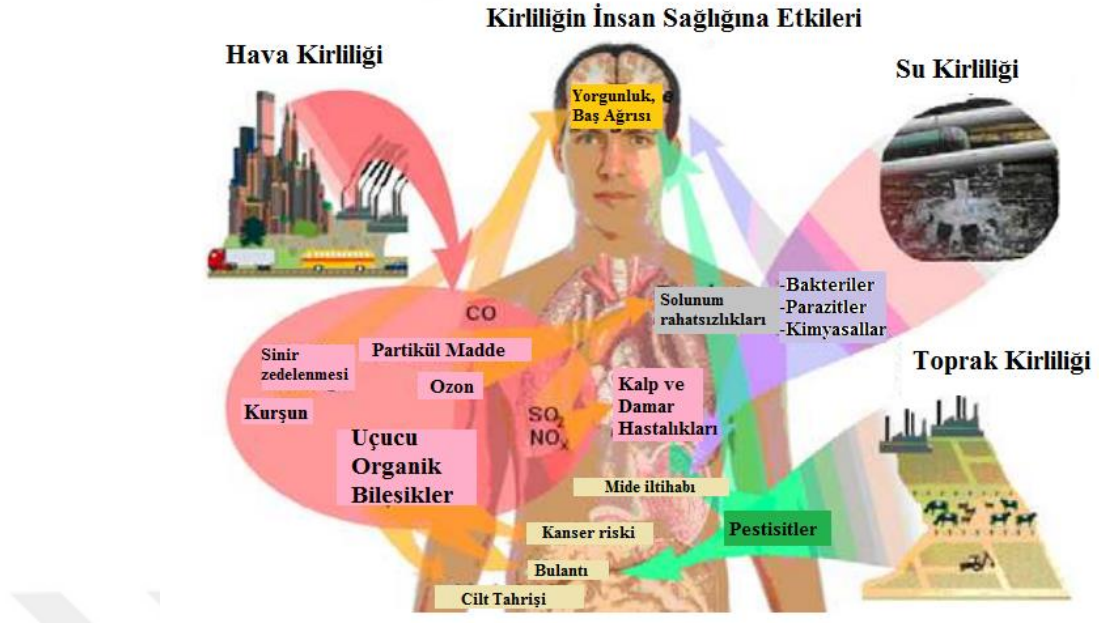
2.6.3 Pestisitlerin Hava Üzerine Etkisi

Atmosfere havaya püskürtme, sis ve duman makineleri, basınçlı kutulardan kullanıcıların püskürtmesi yoluyla pestisitler partikül veya buhar halinde atmosfere karışarak akarsu, çay, göl ve toprakta birikirler. Ayrıca pestisitler atmosferdeki gaz ve diğer partiküllere tutunarak toprak yüzeyinde birikir ve buradan yüzey suları ile yer altı sularına karışabilirler. Havadaki parçacıklara tutunan pestisitler parçacık büyüklüğüne, dağılan hacme, hava akımının hızına, havanın sıcaklığına ve diğer bazı faktörlere bağlı olarak belirli bir alanda kalmakta ya da başka yerlere taşınabilmektedir. Havada bulunan pestisitler havadaki diğer kimyasallarla birleşerek canlıların zarar görebileceği başka maddelere dönüşebilmekte ve tehlike boyutunu arttırmaktadır. Özellikle rüzgârla birlikte pestisitler uygulandıkları yerden kilometrelerce uzakta taşınıp oralarda birikebilmektedir (MEB, 2012). Buna göre atmosferde pestisitlerin taşınma yolları ve sonuçları olarak;

- i) Püskürtülerek uygulanan pestisitler, buharlaşarak, uçarak havaya karışması, rüzgârla taşınabilmesi,
- ii) Bu yolla pestisit hedef olmayan organizma ve bitkilere ulaşabilmesi,
- iii) Yağışlarla tekrar toprak yüzeyine (yüzeysel akış ve sızma ile) dönmesi,
- iv) Uygulandıkları ortamda fotokimyasal, kimyasal ve mikrobiyal parçalanmaya uğraması sıralanabilir (Führ, 1982).

2.6.4 Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkileri

Pestisitler, insan vücuduna aerosoller, toz ve buharın teneffüs edilmesi ile kontaminasyona uğramış yiyecek ve suyun ağız yoluyla alınmasıyla ve ilacın deriyle doğrudan temas ettirilmesiyle dermal maruz kalma yoluyla alınmaktadır (Sacramento, 2008). Pestisitler yiyeceklerin üzerine püskürtülerek; özellikle meyve ve sebzenin, toprağa ve yer altı sularına sızarlar. Sonuçta, sürüklenme ile içme sularına karışarak kirliliğe neden olurlar. Pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki etkileri, kimyasalların toksik etkilerine ve maruziyetin uzunluğu ve büyüklüğüne bağlı olarak daha zararlıdır (Lorenz, 2009). WHO'ya göre, gelişmekte olan ülkelerde her yıl 3 milyon pestisit zehirlenmesi ve 220.000 ölüm bildirilmektedir. Yaklaşık 2.2 milyon insan, gelişmekte olan ülkelerde pestisitlere maruz kalma riski altındadır (Mahmood vd., 2016). Ayrıca, bazı insanlar (yeni doğanlar, tarım işçileri, çocuklar, pestisit uygulayıcıları) pestisitlerin toksik etkilerine daha duyarlıdır (Mahmood vd., 2016). Kimyasallar zamanla vücutta biyolojik olarak birikebilir. Pestisit maruziyetleri, yumuşak cilt tahrişinden doğum kusurlarına, tümörlere, genetik değişikliklere, kan ve endokrin bozukluklarından koma hatta ölümlere kadar sıralanabilir (Şekil 2.5) (Miller, 2004).



Şekil 2.5. Pestisitlerin insan sağlığı üzerindeki etkileri (Zacharia, 2011)

İnsan sağlığı üzerine pestisit etkilerini akut ve kronik etkiler olarak 2'ye ayırabiliriz:

- a) **Pestisitlerin Akut Etkileri:** Pestisit maruziyetinin acil etkileri olarak; baş ağrısı, göz ve deri yanma ve kaşınmaları, boğaz, burun iritasyonları, deride kızarıklık ve kabarcıklar görülmesi, sersemlik, bulantı, karın ağrısı, bulantı ve kusma, bulanık görme, körlük ve seyrek olarak ölümler sayılabilir. Pestisitlerin akut etkileri, birinin tıbbi yardım çağırması kadar ciddi değildir (Mahmood vd., 2016).
- b) **Pestisitlerin Kronik Etkileri:** Kronik etkiler genellikle öldürücüdür. Uzun süreli etkiler tüm vücut organlarına zarar verir. Uzun süreli pestisit maruziyetlerinin sonuçları olarak aşağıdakiler söylenebilmektedir:
 - Bazı nörolojik etkiler (görme kaybı, hafıza kaybı, motor sinyallerin azalması (Lah, 2011).
 - Bağışıklık sisteminin zarar görmesi, astım, alerji ve aşırı hassaslık durumları (Culliney vd., 1992).
 - Uzun süreli maruz kalınması sonucu; akciğer, karaciğer ve böbreklerin zarar görmesi, kan hastalıkları.
 - Kadın ve erkekte üreme hormonlarının değişimiyle çoğalma kapasitelerinin azalması, ölü doğumlar, kusurlu doğumlar, düşükler ve kısırılık meydana gelmesi

- Lösemi, göğüs, prostat, yumurtalık ve beyin kanseri risklerinin görülmesi

Yapılan araştırmalara göre, Parkinson ve Alzheimer hastalığı ile pestisitlerin arasında bir ilişkinin olduğu gözlemlenmiştir (Casida ve Durkin, 2013).

2.7 Pestisitlerin Toksikolojik Açıdan Değerlendirilmesi

Pestisitlerin tarımda ve insan sağlığı aktivitelerinde ihmal edilemeyecek bir öneme sahip olmasına rağmen insanlarda toksik etki gösterdiği göz ardı edilemez. Pestisitlerin vücut için biyoyararlılığı, toksikokinetiğine bağlıdır: absorpsiyon, dağılım, metabolizm ve bertaraf etme. Bu prosesler maruziyet modeli ve kimyasallarla alakalı dış faktörler (pestisit cinsi, sıklık, yoğunluk, maruziyet süresi, çalışma hızı, vb.) ve bireyin doğuştan sahip olduğu faktörler (yaş, cinsiyet, genetik yapı, sağlık, besin durumu, yaşam şekli, absorpsiyonun temel yolları, vb.) tarafından etkilenirler (Fait ve Colosio, 1998). Düşük veya protein eksikliği olan diyetler ve dehidrasyon durumları, sağlık sorununun şiddetini etkileyen faktörlerdir.

Absorpsiyon, formülasyonun özelliklerine ve özellikle kan veya diğer dokulara ulaşmak için vücut bariyerlerinin özelliklerini belirleyen giriş yoluna bağlıdır. Yollar çoklu ve eş zamanlı olmakla birlikte en yaygın olan dermal yol, sindirim ve solunum sistemidir. Pestisitler ciltte derinin en üst tabakasına karşı pasif difüzyon ile nüfuz eder. Dermal yol en önemli yol olup, maruz kalan tenin üzerinde önemli derecede farklı pestisitler absorplanabilir. Organoklorlülüler maddenin türüne göre deriden geçerler. Örneğin; DDT güçlkle absorplanır, ama endrin, aldrin, heptaklor gibi diğer organoklorlülüler ise hızlıca absorplanarak nüfuz eder. Absorplanmış çözünebilir pestisitler ise, cildin yağ bileşenleri veya kan yoluyla hücre içi protein materyali boyunca yayılırlar. Alveoler epitelin inceliği, akciğerde gaz alışverişini destekler, aynı zamanda pestisitlerin hızlı ve etkili bir şekilde emilmesine izin verir; hava yoluyla çabucak kan dolaşımına yakalanır. Pestisitler vücudun kan dolaşımı yoluyla dağılırlar. Pestisitler 2 farklı reaksiyon ile vücutta metabolize olurlar; birinci faz reaksiyonları (Oksidasyon, indirgeme ve hidroliz), bunlar genel olarak karaciğer enzimleri tarafından katalize edilirler ve ikinci kısımda sentezlenip bağlanırlar.

Birinci aşamada meydana gelen metabolitler, suda çözünebilir bileşikleri sentezleyen içsel moleküllerle sonuçlanır ve safra ve idrar yoluyla vücuttan atılırlar. Pestisitlerin biyolojik olarak dönüşümü, toksisitenin azalmasına veya kimyasal olarak inaktif maddelerin ortaya çıkmasına neden olabilir. Fakat buna karşıt olarak, ana bileşikten daha toksik olarak aktif bileşikler oluşabilir. İnsan vücudu pestisitleri 3 ana yolla bünyesinden atmaktadır. Bunlar; dışkı, idrar ve havadır. Lindane ve benzeri bazı su bazlı materyaller, fenoksi türü herbisitler, hiçbir değişikliğe uğramadan idrarla vücuttan atılırlar. Safra, bazı çözülebilir bileşiklerin (DDT ve diğer Organoklorlülükler gibi) dışkı içerisinde atılmasını sağlar (Garcia vd., 2012).

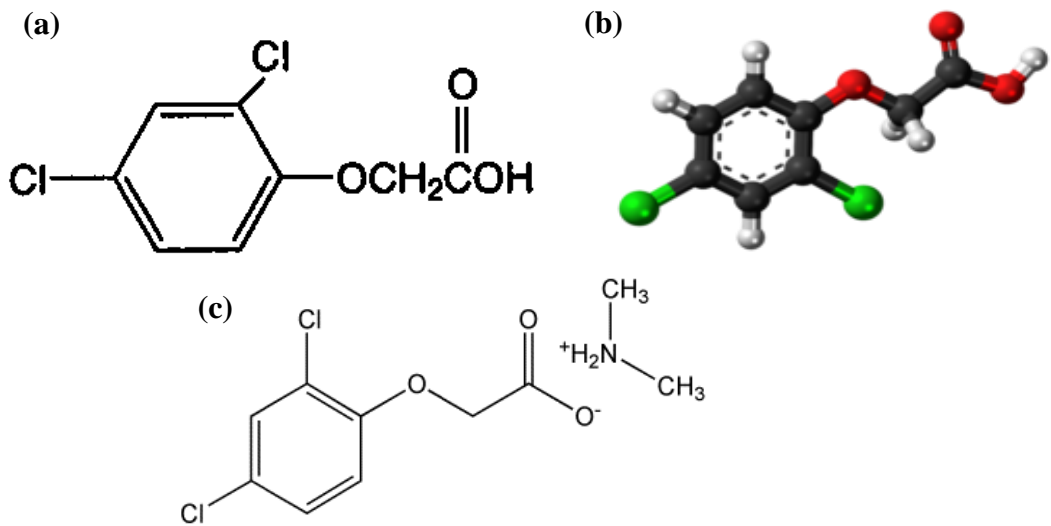
WHO'nun pestisitleri sağlık risklerine ve laboratuvarlarda ağızdan veya dermal olarak pestisite maruz kalmış tavşan veya laboratuvar hayvanları üzerine ortalama öldürücü doz (LD₅₀) tahminine bağlı toksik etkilerine göre sınıflandırmıştır (WHO, 2004). Lethal doz, zehirliliğin bir göstergesi olarak kabul edilir ve toksikolojik bakımdan önemlidir. Uygulanan populasyonun %50'sini öldüren doz, lethal doz olarak kabul edilir ve buna LD₅₀ adı verilir. LD₅₀, populasyonunda %50 oranında ölüm meydana getirebilmek için hedef organizmanın her bir kilogramı için canlıya verilmesi gereken toksik maddenin miligram cinsinden miktarını ifade eder ve mgkg⁻¹, ppm (milyonda bir kısım), ppb (milyarda bir kısım) olarak birimlendirilirler (Öncüler, 1991).

2.8 Çalışmada Kullanılan Pestisitın Genel Özellikleri

Herbisitler istenmeyen yabancı otların büyümesini kontrol ederek ekin verimliliğinde önemli bir artışa neden olan tarımsal mücadele ilaçlarıdır. 2,4-D herbisiti (2,4-Diklorofenoksi asetik asit) fenoksi (veya fenoksiasetik asit) sınıfına mensup, tarımda kullanılan en başarılı seçici (selektif) yani belirli bitki türleri için toksik özellik taşıyan organik herbisitlerdir (Twonson, 1997). Yapılan bu çalışmada; selektif herbisitlerden Klorofenoksiasetik grubunda yer alan 2,4-D asit dimetilamin tuzu herbisitinin fotobiyokataliz yöntemiyle sulardan arıtılması araştırma konusu olarak seçilmiştir.

2.8.1 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D dimetil amin tuzu)

2,4-D (Diklorofenoksi asetik asit) ilk kez bitki büyüme regülatörü olarak 1942 yılında Zimmerman ve Hithoock tarafından geliştirilmiş ve herbisit olarak 1944 yılında Hammer ve Tukes tarafından kullanılmıştır (Yönten, 2006). Vietnam Savaşı sırasında kullanılan portakal gazı “Agent Orange” herbisitinin içeriğinde 1:1 oranında 2,4,5-T (2,4,5-triklorofenoksi asetik asit) ile birlikte kullanılmış olup dioksin kirliliğine neden olduğundan oldukça tehlikeli görülmüştür (Web, 5). 2,4-D, ticari olarak satılan ilk herbisit türlerinden biridir. 2,4-D, asitler, tuzlar, aminler ve esterler gibi birçok farklı çeşitte üretilebildiği gibi formuna bağlı olarak toksisitesi değişebilir. Günümüzde 2,4-D'nin tescilli türleri olarak: 2,4-D asit; 2,4-D sodyum tuzu; 2,4-D dimetilamin; 2,4-D dietilamin; 2,4-D izopropil asit; 2,4-D triizopropil asit; 2,4-D bütoksietil ester; 2,4-D etilhekzil ester; 2,4-D izopropil ester sıralanabilmektedir. Dimetilamin tuzu (DMA) ve etilhekzil ester (EHE) formları toplam küresel kullanımın %90-95'ini oluşturur (Charles vd., 2001). 2,4-D'nin kendisi kimyasal olarak kararlı olmasına rağmen tuz ve ester formları hızlıca sudaki serbest asitlere hidrolize olabilmektedir. 2,4-D asit ($C_8H_6Cl_2O_3$) ve 2,4-D dimetilamin tuzunun ($C_{10}H_{13}Cl_2NO_3$) kimyasal yapısı aşağıda Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. (a) 2,4-D'nin yapısal formülü, (b) 2,4-D'nin üç boyutlu görünüşü, (c) 2,4-D dimetilamin tuzunun kimyasal yapısı

2,4-D'nin genellikle geniş yapraklı yabancı otların kontrolü için kullanılması önerilmektedir. Başlıca kullanım alanları; buğday, mısır, yulaf, çavdar ve arpa ile şeker kamışı gibi tahıl ürünleridir. Aynı zamanda çayırlarda, meralarda ve otlak alanlarında karahindiba ve diğerlerini kontrol etmek için yaygın olarak kullanılır. Bitkiler 2,4-D'yi kökleri yoluyla alırlar ve uygulandıktan 4-6 saat içinde yağmursuz havada serbest bırakırlar (Munro vd., 1992). 2,4-D, oksinlerin veya diğer bitki büyüme düzenleyicisi hormonları etkisini taklit eder. Böylelikle büyümeyi uyarır, eski hücreleri canlandırır ve bazı bitkilerde anormal büyüme ve ölümlere sebep olan genç hücreleri aşırı uyarır (Mullison, 1987). Amin formları daha az etkili olmakla birlikte, uçucu olmamaları sebebiyle karışık tarım yapılan alanlarda güvenle kullanılabilirler (Tepe, 1997). Bu herbisitinin farklı formlarının genel özellikleri Çizelge 2.9'da sunulmuştur.

Çizelge 2.9. 2,4-D'nin farklı formlarının genel özellikleri (Koca, 2001)

2,4-D formu	Sudaki Çözünürlüğü	Yağdaki Çözünürlüğü	Su ile Karıştırıldığında Görünümü	Buharlaştırılması
2,4-D asidi, saf Amin tuzu	Çözünmez	Çözünmez	Süt gibi (sütümsü)	Tehlikeli değil
Sodyum tuzu	Çözünür	Genelde çözünmez	Temiz	Tehlikeli değil
Ester formu	Orta Çözünürlük	Çözünmez	Temiz	Tehlikeli değil
	Çözünmez, fakat emülsiyonlaşabilir	Çözünür	Süt gibi (sütümsü)	Buharlaştırabilir

2.8.2 2,4-D'nin Fiziksel, Kimyasal ve Biyolojik Özellikleri

Saf 2,4-D, pul, kristal toz ve katı materyal olarak bulunur. Kokusuzdur ve beyazla açık ten rengine sahip fenolik aromadadır. 2,4-D formları suda çözünebilir tuzlar ile alkali metaller ve aminlerdir. 2,4-D organik çözücülerde çözünebilmekle beraber benzen ve petrol türevlerinde çözünmezler (EPA, 1988). 2,4-D tuzları sulu çözeltiler olarak formüle edilirler. 2,4-D'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

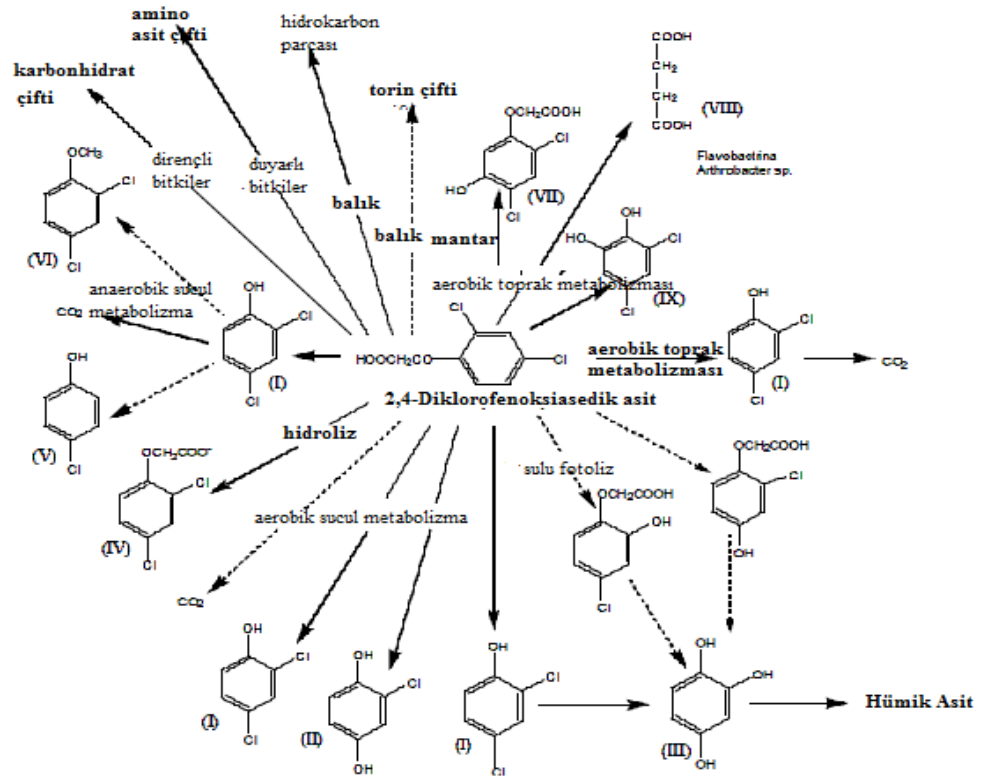
Çizelge 2.10. 2,4-D'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Tomlin, 1994)

2,4-D'nin Kimyasal Karakteristiği	
Molekül formülü	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Molekül ağırlığı	221.04
Suda çözünürlüğü 25 °C, pH 7)	3.39x10 ⁴ ppm
Erime noktası	135-142 °C
Kaynama noktası (4 mm Hg'da)	160 °C
Buhar basıncı (25 °C)	1.4x10 ⁻⁷ mmHg
pKa	2.3
Oktan-ol-su katsayısı (Kow)	9.15x10 ⁻² -6.74x10 ²

Dimetil amin tuzları suda çok çözünürken (%300), esterler suda çözünmezler, fakat organik çözücülerde çözünürler. 2,4-D'nin tat ve koku eşik değeri 3,13 mgL⁻¹'dir (US EPA, 1987). Birçok farklı yolla, 2,4-D'nin en önemli ara ürünü 2,4-Diklorofenol'e dönüştürülerek biyolojik parçalanmayla çevreden uzaklaştırılırlar. 1 günden az yarı ömürle, yağmur ve foto-oksidasyonla atmosferden uzaklaştırılırlar. 2,4-D'nin topraktaki yarı ömrü (herbisit konsantrasyonunun %50 azalması içine geçen zaman) 4-7 gündür. 2,4-D suda hızlıca biyolojik olarak parçalanabilir ve sudaki yarı ömrü aerobik şartlar altında 1 ile birkaç hafta, anaerobik şartlar altında ise 120 günü geçmektedir (WHO, 2003). Bazı algler dışında, sucul ve karasal organizmalarda hızlı parçalanmasından ötürü biyolojik olarak birikmezler (Health Canada, 1993). 2,4-D, tuzu ve esterleri genotoksik değildir. Tuz ve esterlerin toksisitesi 2,4-D asidine benzer. 2,4-D, tuzu ve esterlerine uygulanan yasal değer suda hızlıca serbest aside parçalanabilir (WHO, 2003). 2,4-D'nin referans dozu 0,01 mg/kg/gün'dür. Maksimum Kirletici Seviyesi (MKS) içme sularında 0,07 mgL⁻¹'dir. 2,4-D için eşik sınır değeri (TLV), 8 saatlik ağırlıklı ortalama maruz kalma için 10 mgm⁻³tür (Web, 6). Sonuçtaki yasal değeri, 30 µgL⁻¹'dir (kabul edilir günlük alım vücut ağırlığının 0,01 mgkg⁻¹'i, 60 kg vücut ağırlığında ve günde 2 L su tüketen bir birey için) (WHO, 2003). Düşük yarı ömründen dolayı toprakta ve suda dirençli değildir. 2,4-D oldukça hareketli olduğundan topraktaki minerallere bağlanmaz, bu nedenle toprağa, yer altı sularına sızarak kirliliğe neden olur. Yüzey sularına uygulandığında su sisteminde hızlıca dağılır ve yarı ömürleri yaklaşık 1-3 haftadır (Web, 5).

EPA toksisiteyi I-IV arası (I en toksik) olarak form ve maruziyet metoduna göre sınıflandırmaktadır. 2,4-D asit ve tuzları gözleri tahriş edebilmektedir (Toksisite Kategorisi I). Maruziyete bağlı akut semptomlar; öksürme, baş dönmesi, ateş, mide bulantısı, kusmadır. Ayrıca, kan, karaciğer ve böbrek toksisitesi de gözlenmiştir. Ayrıca EPA'ya göre, 2,4-D numunesinin %25'i çok düşük dozlarda bile üreme problemleri, kanserojenik ve mutajenik özellikler gösterebilen dioksin (2,3-7,8-TCDD) ile kirletilmiştir (Web, 7). Bunlara ek olarak, 2,4-D sinir sistemi tahribatına neden olan herbisitlerden biridir (Web, 5). 1987'de Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) klorofenoksi herbisitleri "insanlar için muhtemel kanserojenik" olarak tanımlamıştır. 2,4-D'nin özellikle Hodgkin dışı lenfoma başta olmak üzere çeşitli kanserlerle bağlantısı olmasına rağmen, EPA bu herbisiti kanserojen olarak sınıflandırmayıp Grup D "İnsan kanserojeni olarak sınıflandırılmaz" olarak kategorize etmiştir. Bağımsız verilere rağmen, EPA 2005 yılında 2,4-D ile Hodgkin dışı lenfoma arasında bir ilişki kurmak için verilerin yetersiz olduğunu ifade etmiştir. Düşük konsantrasyonlardaki 2,4-D, kontrolsüz hücre bölünmesi ve büyümesini yöneten RNA, DNA ve protein sentezini uyarır. Diğer yandan yüksek konsantrasyonlardaki 2,4-D, hücre bölünmesi ve büyümesini engeller. Bitki ölümü, uygulamayı takiben 3 ile 5 hafta içinde meydana gelir (Tu vd., 2001). 2,4-D, laboratuvar koşullarında güneş ışığında hızla parçalanır fakat fotodegradasyon açık arazide kanıtlanmamıştır. Laboratuvar koşullarında yarı ömürlerin 2,4-D tuzları için 50 dakika ve 2,4-D esterleri için 5 dakika olduğu belirlenmiştir (Crosby ve Tutass, 1966).

2,4-D WHO'ya göre orta dereceli toksik olup hayvan dokularında biyolojik birikim için düşük eğilime sahiptirler (WHO, 2003). İnsanlarda, değişmeden ve birikme yapmadan idrarla dışarı atılırlar. Düşük buharlaşabilen ester formları metabolize olmadan birikme gösterebilir (Howard, 1991). Bütil ester türleri balıklar için oldukça toksiktir (WHO, 2003). 2,4-D'nin parçalanmasına bağlı birçok metabolit tayin edilebilmektedir. Bunların arasında; 1,2,4-benzen triol, 2,4-diklorofenol 2,4-dikloroanizol, klorohidrokinon (CHQ), 4-klorofenol ve uçucu organikler sayılabilir (Şekil 2.7) (Walters, 2007).



Metabolitler

- | | |
|--------------------------------------------|-------------------------|
| (I) 2,4-Diklorofenol (2,4-DCP) | (VIII) Süksinik asit |
| (II) Klorohidrokinon | (IX) 2,4-Diklorokatekol |
| (III) 1,2,4-benzentriol | |
| (IV) 2,4-D anyon | |
| (V) 4-Klorofenol | |
| (VI) 2,4-Dikloroanizol (2,4-DCA) | |
| (VII) 2,4-Dikloro-5-hidrofenoksiasetik ait | |

Şekil 2.7. 2,4-D Parçalanma ürünleri (Walters, 2007)

2.8.3 2,4-D'nin Mikrobiyal Parçalanması

Toprakta 2,4-D ilk olarak mikroorganizmalar tarafından parçalanır. Mikrobiyal popülasyonun büyüklüğü, 2,4-D konsantrasyonu ve bu iki faktörün oranı 2,4-D parçalanma hızını etkilemektedir (Hemmett ve Faust, 1969). Toprak şartları mikrobiyal popülasyonu (nem ve sıcaklık) ve 2,4-D parçalanmasını kolaylaştırmaktadır (Foster ve McKercher, 1973). 2,4-D ile daha önceden muamele olmuş topraklarda, 2,4-D çok daha hızlı yok olmaktadır. Çünkü ilk uygulamadan sonra 2,4-D parçalayan bakterilerde bir artma söz konusu olduğu düşünülmektedir (Oh ve Tuovinen, 1991; Smith ve Aubin, 1994; Shaw ve Burns, 1998). Mikrobiyal

parçalanma, eğer uygun mikrobiyal popülasyon varsa ve pH seviyesi yeterli derecede yüksekse, sucul sistemlerde dip tortullarda yer alabilir (Que Hee ve Sutherland, 1981). Asidik şartlar altında; mikrobiyal aktivite önemli miktarda engellenir (Sandmann vd., 1988).

Bazı mikroflora üyeleri, 2,4-D'yi tek karbon kaynağı olarak kullanırken; diğerleri ise 2,4-D'yi metabolize edebilir. 2,4-D'yi kullanan türler; *Achoromobacter*, *Bordetella*, *Xanthobacter*, *Streptomyces*, *Aspergillus*, *Corynebacterium*, *Nocardia*, *Achrobacter*, *Alcanigenes*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium* ve *Pseudomonas*'dır. Son dört grubun üyeleri 2,4-D'yi tek karbon kaynağı olarak kullanırlar (Aislabie ve Lloyd, 1995). 2,4-D'yi parçalayan organizmalar genellikle aerobiktir. Oksijen taleplerinden ötürü, anaerobik (oksijensiz) su ya da tortularda aktivite gösteremezler. Bununla birlikte, 2,4,5-Triklorofenoksi asetik asit (2,4,5-T) yolu ile 2,4-D'nin anaerobik bozunması, metan üreten sulu çamurlar içerisinde görülmüştür (Aislabie ve Lloyd, 1995). Mikroorganizmalar, lag fazı içerisinde, 2,4-D'yi metabolize ederler ve sayılarını 2,4-D konsantrasyonunu azaltacak kadar arttırırlar. 2,4-D'ye önceden maruz kalma lag fazını kısaltır (CSI, 2001). 2,4-D'lerin toprakta *Agrobacterium* ve *Pseudomonas* gibi farklı mikroorganizmalar tarafından parçalanabildiği, bu parçalanma esnasında öncelikle 2,4-D'lerden 2,4-Diklorofenole, sonra 4,6-Diklorokatekol'e ve son olarak da herbisit özelliği olmayan α -kloromukonik asite dönüştüğü bildirilmiştir (Rao, 1999).

2.8.4 2,4-D Arıtımında Literatürde Yer Alan Farklı Yöntemler

Literatürde farklı yöntemlerle 2,4-D herbisitinin giderimi üzerine yapılan çalışmalar yıllara göre aşağıda sıralanmıştır:

- Sponza ve Ulukoy yaptıkları çalışmada (2008), yukarı akışlı anaerobik çamur reaktöründe (UASB) ve aerobik sürekli karıştırmalı reaktörde sabit alıkonulma süresinde KOİ giderim verimi ile 2,4-Diklorofenolün arıtılabilirliğini izlemişlerdir. Başlangıç derişimi 5 ve 120 mgL⁻¹ olduğunda sırasıyla %99 ve %78 giderim elde edilmiştir.

- Khan vd. yaptıkları çalışmada (2011), 2,4-D aerobik granüllerin olduğu ardışık kesikli reaktör (SBR) sistemine beslemişlerdir. 60 günlük çalışma sonunda %95 verim elde edilmiştir.
- Fontmorin vd. yaptıkları çalışmada (2013); elektrokimyasal akış hücresi ve biyolojik arıtım sistemini birleştirerek klorlu pestisitleri uzaklaştırmışlardır. Çalışmada 2,4-D yanında Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) değerine de bakılmış olup %66 mineralizasyon verimi elde etmişlerdir.
- Ghoshdastidar ve Tong, yaptıkları çalışmada (2013); membran biyoreaktör (MBR) teknolojisi kullanarak 2,4-D, mecocrop, dikamba pestisitlerini uzaklaştırmışlar, 2-4 D için %99, mecocrop ve dikamba için sırasıyla %69 ve %75,4 verim elde edilmiştir.
- Jung vd. yaptıkları çalışmada (2013); ilk defa metal organik iskelet (MOF)(MIL 53) üzerine 2,4 D'nin adsorpsiyonunu incelemişler ve adsorpsiyon kapasitesinin ticari aktif karbon ve zeolite göre daha etkin olduğunu izlemişlerdir.
- Sanchis vd. yaptıkları çalışmalarında (2013), 180 mgL⁻¹'lik 2,4-D ve 2-Metil-4-Klorofenoksiasetik asit (MCPA) herbisitlerini Fenton ve biyolojik oksidasyon birleşik arıtım sistemi ile arıtmıştır. Sonuçta Fenton arıtımı sonrası çıkış sularında yapılan biyo bozunurluk ve toksisite testlerine göre, %80 H₂O₂ ile yapılan ön arıtım sonrası ardışık kesikli biyolojik reaktörde %90 KOİ giderimi sağlamıştır.
- Fontmorin vd. yaptıkları çalışmada (2014), ticari 2,4-D çözeltisini (U46D[®]) elektrokimyasal oksidasyon ve biyolojik aktif çamur prosesi ile gidermeye çalışmışlar ve sonuçta; ön arıtma olmadan 100 mgL⁻¹ 2,4-D'nin 6 gün sonunda çözünmüş organik karbon (DOK) giderimi %33,7 olurken, ön arıtımla 5. gün sonunda %63,7'ye ulaşmış olup maksimum giderim %72,1 ile sınırlı kalmıştır. Elektrokimyasal oksidasyon ve biyolojik arıtım prosesleri ile arıtım sonucunda ise toplam mineralizasyon %82,1'e ulaşmıştır.
- Cuna vd. yaptıkları çalışmada (2016); 2-4 D ve dikamba sürekli işletilen dolgulu kolonda mikrobiyal kütle ile muamele edilmiştir. Bozunma verimi 2,4-D ve Dikamba için sırasıyla %100 ve %84 olarak elde edilmiştir.
- Souza vd. yaptıkları çalışmada (2016), fotoliz ve elektroliz sistemlerini ayrı ayrı kullanarak ve ya UV ve elektroliz proseslerini birleştirerek 2,4-D

giderimini denemişlerdir. Sonuçta, 10 mAc^m-² değerinde parçalanmanın daha etkin olduğunu gözlemlemişlerdir.

- Rezaei ve Mohseni'nin yaptıkları çalışmada (2017), akışkan yataklı fotokatalitik reaktörde 2,4-D'nin fotokatalitik oksidasyonu üzerinde doğal organik maddelerin etkisini incelemişlerdir. pH 3'de fotokataliz yüzeyi ile çözünenler arasında (2,4-D ve doğal organik madde) yüksek elektrostatik çekimden dolayı 2,4-D adsorpsiyonu artmıştır.
- Singh vd. yaptıkları çalışmada (2017), çoklu korona deşarj reaktörü ile sulu çözültiden 2,4-D'yi gidermeye çalışmış, plazma arıtımıyla 6 dakika içinde 1 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonu tamamen giderilmiştir. 10 mgL⁻¹ 2,4-D ise 14 dakika sonunda tamamen mineralize olmuştur. 10 dakikalık plazma arıtımı sonunda, 10 mgL⁻¹ 2,4-D'nin toksisitesi tamamen giderilmiştir.

2.9 Pestisitlerin Arıtım Teknikleri

Günümüzde, su ve atık sularda bulunan başta pestisitler olmak üzere çeşitli toksik ve dayanıklı kirleticiler ve bu maddelerin sulardan giderimi kaliteli su temini için küresel bir sorun teşkil etmektedir. Atıksulardan organoklorlü pestisitler olmak üzere birçok zararlı pestisitlerin arıtımını geliştirecek ve dizayn edecek verimli metotların geliştirilmesi gerekmektedir. Literatürde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar (adsorpsiyon, oksidasyon, katalitik parçalama, membran filtrasyon, aktif çamur, vb.) kullanılmaktadır (Trivedi vd., 2016; González vd., 2006; Aksu ve Yener, 2001; Chen vd., 2000; Van Hoof vd., 1999). Bunlar arasında genellikle organik atıkların arıtılmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri sayılan biyolojik bozunma prosesi (aerobik-anaerobik arıtma), birçok toksik karışımın mikroorganizmalara karşı öldürücü olması, yüksek konsantrasyonları arıtmadaki güçlükleri, bazı kimyasal maddelerin biyolojik olarak bozunması sonucunda ise daha toksik ürünlerin meydana gelebilmesi nedeniyle yöntemin yetersizliği tartışılmaktadır (Topkaya, 2014; Muruganandham vd., 2014). Ayrıca, pestisitler çevresel olarak kararlı ve inatçı kirleticiler olduğundan bitkiler ve mikroorganizmalar tarafından parçalanması zor olup belli bakteri ve mantar türlerinin bu maddeleri parçalayabildiği bildirilmiştir (Kwon vd., 2005; Navaratna vd., 2010).

Fiziksel ve kimyasal yöntemler ise (flokülasyon, filtrasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, havayla sıyırma) ayrıştırma yoluyla uzaklaştırmayı başarırlar, fakat kirleticileri yalnızca bir fazdan diğerine aktardıktan sonra aktarılan malzemenin bertarafı başka bir sorun oluşturur. Kimyasal koagülasyon ve flokülasyonda yüksek miktarda tehlikeli maddeler içeren çamur oluşmakta, bu çamurun bertarafı da ayrı bir sorun teşkil etmektedir (Muruganandham vd., 2014).

Ayrıca, üçüncül arıtma yöntemlerinden olan mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz, aktif karbon, kum filtresi prosesleri de çevresel koşullarda kararlı fenol, pestisit, farmasötikler, ev kimyasalları ve çözücülerini içeren suların istenilen seviyeye getirilmesinde verimli değillerdir (Poyatos vd., 2010). Bu amaca ulaşmak için kirleticileri basit bir yöntemle atıksulardan verimli şekilde uzaklaştırmak için alternatif arıtma metotlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Sudaki pestisit kalıntıları, bozunma veya dönüşüm ürünlerinin canlılara oluşturduğu tehlikeler büyük bir endişeye neden olduğundan, alıcı sulara deşarj edilen atıksulardan bu kirleticilerin giderilmesi amacıyla değişik teknolojilerin uygulanması ve geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir (Balkaya ve Bayraklı, 2000). Son yıllarda ileri oksidasyon prosesi uygulamaları su arıtımında kararlı organik bileşiklerin parçalanma ve mineralizasyonunda gösterdiği yüksek verimlerden dolayı geniş bir ilgi görmektedir (Ahmed vd., 2011; Deng ve Zhao, 2015; Reddy ve Kim, 2015).

2.10 İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP) 1980'li yıllarda içme suyu arıtımı için ileri sürülmüş bir oksidasyon prosesi olup, su arıtımını sağlamak için gerekli hidroksil radikallerinin (OH•) üretilmesi temeline dayanmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri, kirleticileri CO₂ ve H₂O'ya veya biyolojik olarak parçalanması ve adsorplamayla giderimi kolay ara ürünlere dönüştürmek için kullanılır (Denk. 2.1) (Eckenfelder, 1989). Daha sonra, İOP, sülfat radikallerinin (SO₄⁻) kullanıldığı oksitleyici prosesler olarak genişletilmiştir.



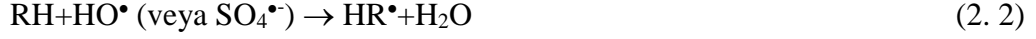
Arıtma ve dezenfeksiyon gibi çifte etkide bulunan klor ve ozon gibi genel dezenfektanlardan farklı olarak, İOP'ler su ve atıksudaki organik ve inorganik kirleticilerin parçalanması için uygulanmaktadır (Deng ve Zhao, 2015). Patojen ve patojenik indikatörlerin İOP inaktivasyonu çalışılmasına rağmen (Cho vd., 2005; Ikai vd., 2010) nadiren dezenfeksiyon için kullanılırlar. Bunun nedeni, bu radikallerin yarı ömürlerinin çok kısa olmasından ve oldukça düşük radikal konsantrasyonundan dolayı dezenfeksiyon için gerekli bekleme süresinin kısıtlayıcı olmasıdır (Tchobanoglous vd., 2003). İOP, atıksu arıtımına uygulandığında, bu güçlü oksitleyici maddeler atıksu kirleticilerini parçalayarak daha az veya hiç toksik olmayan bir duruma getirip sonuçta nihai bir çözüm sağlarlar (Huang vd., 1993). İOP'ler, serbest radikallerin katılımıyla kirleticilerin kimyasal yapısının değişimini sağlayan yüksek verimli fiziksel-kimyasal proseslerdir (Domenech vd., 2004). Bu türler başta güçlü oksidasyon özelliklerinden ötürü hidroksil radikalleri (OH•) olup, İOP prosesleri sonucu başka radikaller de oluşturulabilir (Anipsitakis ve Dionysiou, 2003). Çizelge 2.11'de bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri verilmiştir (Pera-Titus vd., 2004).

Çizelge 2.11. Bazı oksidanların standart oksidasyon potansiyelleri (Pera-Titus vd., 2004)

Oksidan	Standart oksidasyon potansiyeli (volt)
Flor	3,03
Hidroksil radikal	2,80
Atomik oksijen	2,42
Ozon	2,07
Hidrojen peroksit	1,77
Hipokloröz asit	1,49
Klor	1,36
Brom	1,09

Çizelge 2.11'de görüldüğü gibi en yüksek oksitleme gücüne sahip olan oksidan flordur. Ancak bu gaz yüksek toksik etkisinden dolayı su arıtımda kullanılamaz. Bu sebeple en güçlü oksidanın OH• olduğu söylenebilir.

Meydana getirilen radikaller hidrojenin ayrılmasıyla temel olarak organik kirleticileri yükseltgeyebilir (Denk. 2.2). Ayrıca, serbest organik radikal (R•) oluşturmak için çift bağa elektrofilik ekleme yapılarak oksijen molekülüyle peroksi radikal üretimi meydana getirmek için reaksiyona girerek organik maddelerin tüm mineralizasyonu sağlanmış olur (Blanco, 2003).



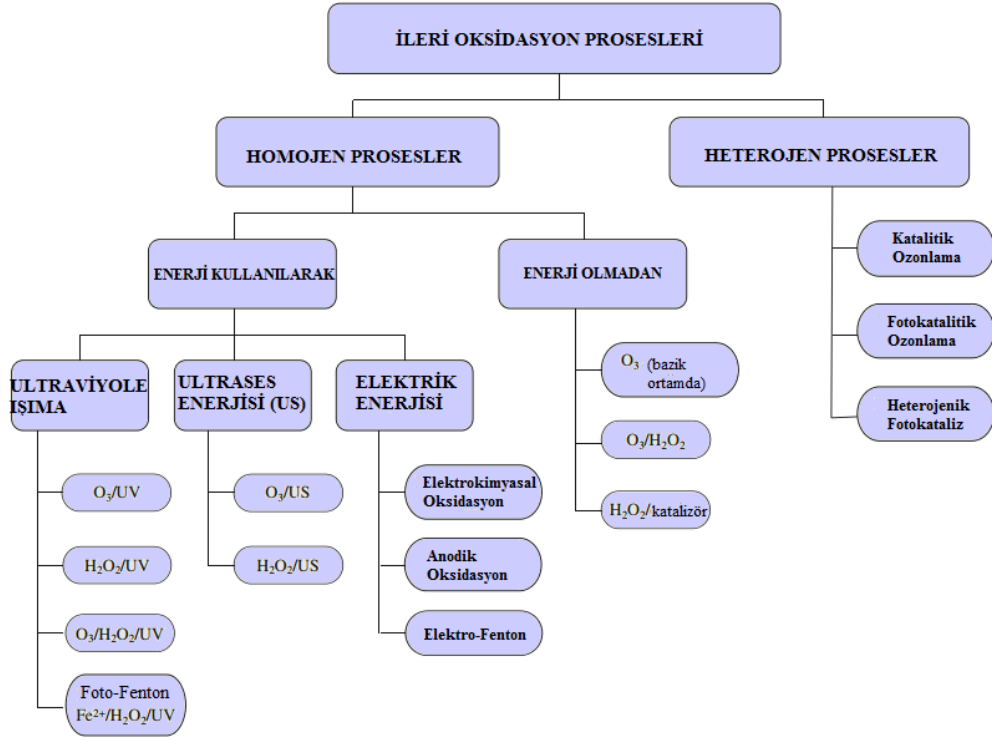
İOP'lerde serbest radikaller, fotokimyasal ve fotokimyasal olmayan prosedürlerle üretilirler. Çizelge 2.12'de su arıtımında en yaygın olarak kullanılan AOP türleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.12. Sıklıkla Kullanılan İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)
(Quiroz vd., 2011)

Fotokimyasal İOP	Fotokimyasal olmayan İOP
Fenton ve Fenton benzeri reaksiyonlar	Bazik ortam ozonlaması
Heterojen Fotokataliz (TiO ₂ /UV)	O ₃ /H ₂ O ₂
UV/O ₃	Fenton reaksiyonu
UV/H ₂ O ₂	Elektrokimyasal oksidasyon
	Hidrodinamik/ultrasonik kaviteasyon
	Alt/süper kritik su

İleri oksidasyon proseslerinin temel uygulama alanları olarak; endüstriyel atıksu arıtımı, içme suyu arıtımı (dezenfeksiyon), biyolojik olarak ayrışması zor ve kararlı bileşiklerin oksidasyonun, atıksuyun yeniden kullanılması için ileri arıtma, ultra saf su üretimi ve kimyasal/biyokimyasal üretim prosesleri sayılabilir (Parsons, 2004).

İleri oksidasyon yöntemleri, yüksek verime sahip, seçici, geniş kullanım alanlarına sahip, hızlı, su kalitesindeki değişikliklere karşı esneklerdir. Ancak yüksek enerji ihtiyacı, yüksek işletme maliyeti ve reaktif kimyasal maddelerin (H₂O₂, ozon) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi gibi durumlar sistemin dezavantajları olarak sayılmaktadır (Herrmann, 1999). İleri oksidasyon proseslerinin homojen ve heterojen prosesler olarak sınıflandırılması Şekil 2.8'de verilmiştir (Poyatos vd., 2010).



Şekil 2.8. İleri Oksidasyon Prosesleri sınıflandırması. Kullanılan kısaltmalar: O₃ ozonlama; H₂O₂ hidrojen peroksit; UV ultraviyole ışımaya; US ultrases enerjisi; Fe⁺² demir iyonu (Poyatos vd., 2010)

2.10.1 Homojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Homojen prosesler tek fazda gerçekleştirilip ozon (O₃), hidrojen peroksit ve UV (H₂O₂/UV), veya Fenton reaktiflerini (H₂O₂ ile Fe (II) tuzu karışımı) kullanarak hidroksil radikalleri üretilir (Loures vd., 2013). Homojen süreçler genellikle spektrum aralığında mor ve ötesi (UV) ışınım emen bileşiklerin parçalanmasında kullanılırlar. Aşağıda homojen İOP proseslerinin ayrıntılı tanımlamalarına yer verilmektedir.

2.10.1.1 Hidroksil Radikaline Dayalı Prosesler

Hidroksil radikali sudaki en reaktif oksitleyici madde olup yükseltgenme potansiyeli 2,8 V (pH 0) ile 1,95 V (pH 14) arasındadır (Tchobanoglous vd., 2003). OH[•] davranışından ötürü seçici olmayıp, hız sabiti, 10⁸-10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ arasındaki tüm türlerle hızlıca reaksiyona girebilir. Hidroksil radikalleri 4 temel yolla organik kirleticileri parçalayabilir: radikal eklenmesi, hidrojen çıkarılması, elektron transferi ve radikal birleşimi (System, 1994). Organik bileşiklerle reaksiyonu karbon merkezli radikaller oluşturur (R[•] veya R[•]-OH). O₂ ile bu karbon merkezli radikaller organik peroksil radikallerine dönüşür (ROO[•]). Tüm bu radikaller H₂O₂ ve süper oksit (O₂^{-•}) gibi reaktif türlerin eşliğinde organik maddelerin kimyasal parçalanmasına ve hatta mineralizasyonuna sebep olurlar. Hidroksil radikallerinin yaşam ömürleri çok kısa olduğundan farklı metotlarla uygulamaları sırasında (oksitleyici ajanlarla birleşme sırasında örneğin, H₂O₂ ve O₃; UV veya ultrases ile ışımaya; katalizör Fe²⁺) yerinde üretilirler (Huang vd., 1993).

2.10.1.2 Hidrojen Peroksit ve Ultraviyole Işıma (H₂O₂/UV)

UV ışınması (hν) uygulandığında, hidrojen peroksit fotolizi eşitlikteki gibi gerçekleşir:



Fotoliz hızı bazik şartlarda artar. Reaksiyonların oluşumu Denk.2.4-2.6 arasında gösterilmiştir:



Bu sistemin dezavantajı olarak, suyun yüksek absorbansta artırılmasıyla, hidrojen peroksit ile ışımaya için rekabete girmesi söylenebilmektedir. H₂O₂/UV sistemi herhangi bir organik maddeyi CO₂ ve suya kadar indirgeyebilir (Poyatos vd., 2010).

2.10.1.3 Ozon, Hidrojen Peroksit ve Ultraviyole Işıma (O₃/H₂O₂/UV)

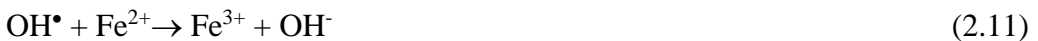
Hidrojen peroksit O₃/UV prosesi ile kullanıldığında, ozonun bozunmasını hızlandırarak OH[•] radikali oluşumunu hızlandırır. Fakat oldukça pahalı bir yöntemdir. Bu proses 2 çiftli sistemin birleşimine dayalı olup (O₃/UV ve O₃/H₂O₂) reaksiyonlar aşağıdaki eşitlikteki gibidir:



Bu proses atıksu arıtımı için kullanıldığında ürünler yalnızca UV ışınımı zayıfça absorplayarak uzaklaştırılır ve indirgenmiş UV akışı ile dışarıdan hidrojen peroksit eklenmesi maliyet açısından daha düşük olacaktır. Bu yolla toplam organik karbon (TOK) indirgenmesi daha yüksek olacaktır. Genellikle, bu 3 prosesin yükseltgenme hızı oldukça yüksektir. Fakat gerekli UV ışınımının meydana getirilmesi maliyeti oldukça yüksek olup bileşiklerin bu dalga boyunda absorplanması gerekmektedir (Poyatos vd., 2010).

2.10.1.4 Fenton Prosesleri

H₂O₂'yi aktifleştirmek ve suda hidroksil radikallerini üretmek için en sıklıkla kullanılan metal türleri arasında demirdir. Fenton prosesi, güçlü reaktif türler oluşturmak için H₂O₂'nin Fe²⁺ ile reaksiyona girmesi olarak tanımlanır. Üretilen bilindik reaktifler hidroksil radikalleri, ferrik (Fe³⁺) ve ferril (Fe⁴⁺)'dir. Klasik Fenton radikali mekanizması aşağıdaki (Denk. 2.8-2.14) ifadelerde gösterilmektedir (Pignatello vd., 2006):



Denk. 2.3'deki OH• elektron transferiyle oluşturulmuştur. Sonuçta, su ve atıksu arıtma şartlarında Fe⁺³ formundaki demir çamuru oluşturulmuştur. Çamurun ayrı olarak bertaraf edilmesi gerekir bu nedenle arıtma maliyeti oluşturur. Sadece asidik şartlarda hidroksil üretimine dayalı en verimli Fenton prosesi gerçekleştirilir. Fenton tipi proseslerde, Fe²⁺ iyonu ferrik iyonuyla (Fe³⁺) yer değiştirir. Elektro-Fenton prosesinde ise tüm Fenton reaktifleri elektrokimyasal metotlarla oluşturulur (Deng ve Zhao, 2015). Fenton prosesinin avantajları arasında ise; demirin sadece katalitik miktarının kullanılması, proses sonucu meydana gelen hidroksil radikallerinin sudaki kirleticileri mineralize etmede çok etkin olması, ekonomik ve toksik özelliği taşımaması sayılabilmektedir.

2.10.1.5 Foto-Fenton Prosesi

Işık ve bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek madde fotokimyasal prosesin gerçekleşmesi için gerekli 2 temel parametredir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi, absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar (radyasyon kimyası) yüksektir. Tüm fotonların dalga boyu sınırları Çizelge 2.13'de gösterilmektedir (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008).

Çizelge 2.13. Fotokimyasal spektral sınırlar (Yalılı Kılıç ve Kestioğlu, 2008)

Bölge adı	Dalga Boyu Sınırı (nm)	Dalga sayısı Aralığı (1/cm)	Enerji Aralığı (kJ/Einstein)
Yakın Infrared (IR)	700-1000	10000-14286	120-171
Görünür Işık	400-700	14286-25000	171-299
UV-A	315-400	25000-31746	299-380
UV-B	280-315	31746-35714	380-427
UV-C	200-280	35714-50000	427-598
Vakum UV (VUV)	100-200	50000-100000	598-1196

Foto- Fenton reaksiyon sisteminde UV ışımının yer almasına bağlıdır. Denk. 2.15-2.18'de gösterildiği gibi, ışının emilimiyle, hidrojen peroksitle reaksiyon sonucu bir

fotokimyasal indirgenme olan Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye dönüşümü gerçekleşip güçlü oksitleyici maddeler oluşur.

Böylece sonuçtaki reaktif oksidanlar (hidroksil radikalleri gibi) fotokimyasal oksidasyon prosesiyle nötrale yakın pH'da atıksudaki kararlı pestisit bileşiklerini kimyasal ve biyolojik olarak parçalar (Reddy ve Kim, 2015).



2.10.1.6 Ozon Temelli Prosesler

Ozon (O_3) güçlü bir oksidan olup oksidasyon potansiyeli 2,07 V'dur. Fakat direk O_3 oksidasyonu seçici bir reaksiyon olup, reaksiyon hız sabiti $1.0 \times 10^0-10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-18}$ 'dir. O_3 iyonize ve ayrışık formdaki organik maddelerle reaksiyona girmeyi nötrlere göre daha çok tercih etmektedir. Belirli şartlar altında OH^\bullet , O_3 'dan rastgele oksidasyonu başlatmak için üretilir (dolaylı mekanizma) (Deng ve Zhao, 2015). Kompleks OH^\bullet 'ın meydana gelmesi farklı detaylı mekanizmalarla aşağıdaki eşitlikte verilmektedir:



Diğer oksidan veya ışımaların varlığında, OH^\bullet verimi önemli miktarda artar. Örneğin, H_2O_2 'nin bozunmasıyla, hidrojenperoksit (HO_2^-) oluşumuyla O_3 'un bozunumu ve OH^\bullet üretimi artar.



O_3 /UV ışımada, H_2O_2 , O_3 fotolizi yoluyla ek oksidanla meydana getirilir:



Sonuçta, OH^\bullet 3 yolla oluşturulur: (1) ozonlama (Denk. 2.19), (2) O_3/H_2O_2 (Denk. 2.20-2.21) ve (3) H_2O_2 fotolizi (Denk. 2.23):



2.10.2 Heterojen İleri Oksidasyon Prosesleri

Heterojen İOP'larda bir katalizör yardımıyla bileşikler parçalanmaktadır. Enerji kuantumunu absorplamak için, heterojenik proseslerde katalizöre (genellikle bir yarı iletken) ihtiyaç duyulur (Quiroz vd., 2011). Heterojenin anlamı kirleticilerin sıvı fazda, katalizörün katı fazda olmasındandır. Heterojen prosesler, katalizör kullanımından ötürü daha hızlı, maliyeti düşük ve uygulaması kolay prosesler olduğundan daha çok tercih edilmektedir (Wu ve Chang, 2006).

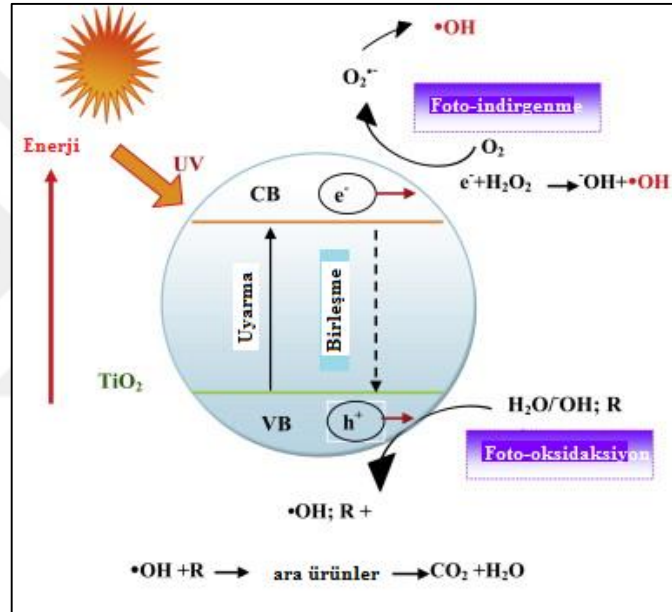
2.10.2.1 Heterojen Fotokataliz Tanımı ve Temel Prensibi

Fotokatalitik oksidasyon prosesleri temel olarak, organik kirleticilerin yarı iletken bir fotokatalizör (TiO_2 , ZnO , vb.), bir enerjik ışık kaynağı ve oksijen veya hava gibi bir yükseltgen madde varlığında parçalanması işlemine dayanmaktadır. TiO_2 fotokatalizör olarak yüzeyindeki yükseltgenme ve indirgenme prosesleri için en çok kullanılan yarı iletgendir.

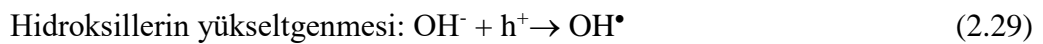
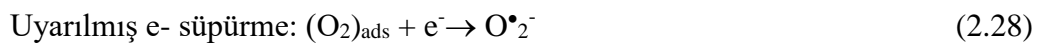
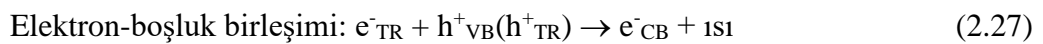
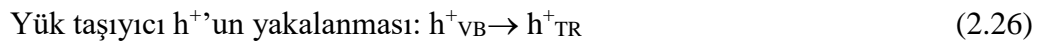
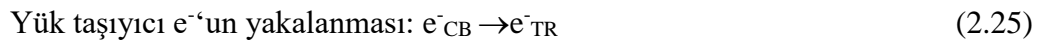
Foton enerjisi ($h\nu$), yüzeyinde aydınlatılmış TiO_2 'in bant genişliği enerjisine eşit veya büyük olduğu zaman, genellikle 3,2 eV (anataz) ve 3,0 eV (rutil), tek elektron femtosaniyelik sürede boş iletken bandına uyarılır (Chong vd., 2010). Şekil 2.9, TiO_2 partikülünün yeterli $h\nu$ ile ışınlandırıldığında elektron-boşluk çifti oluşumu mekanizmasını göstermektedir. Foton enerjisi için ışık dalgaboyu $\lambda < 400$ nm'ye karşılık gelir. Fotonik uyarılma, değerlik bandında bir boşluk meydana getirir ve böylece elektron-boşluk çifti oluşturulmuş olur (e^-h^+). Yeterli enerji ile fotokatalizör yüzeyinin ışınlandırılmasıyla, değerlik bandında pozitif boşluk (h^+), iletken bandında ise (CB) bir elektron (e^-) meydana gelir. Pozitif boşluklar hidroksil radikali $\cdot\text{OH}$ oluşturmak için direk olarak suyu veya kirleticiyi oksitlerken iletken bandındaki elektron fotokatalizör yüzeyinde (TiO_2) adsorplanan oksijeni indirger (Ahmed vd., 2011). Foton aktifleşmiş yüzeyinde meydana gelen yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları Denk. 24-30 arasında verilmektedir (Chong vd., 2010). Heterojen

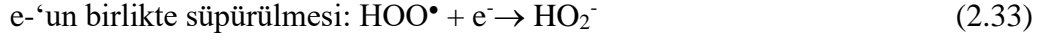
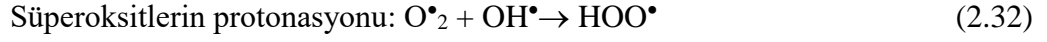
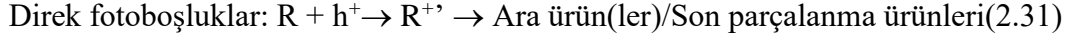
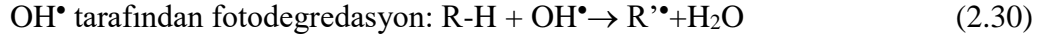
fotokataliz prosesinin temel ana mekanizması 5 farklı aşamaya ayrılabilir (Herrmann, 1999):

1. Reaktiflerin yüklü fazdan fotokatalizörün yüzeyine difüzyonu;
2. En az bir reaktifin adsorpsiyonu;
3. TiO₂ yüzeyinde adsorplanan fazın fotokatalitik reaksiyonu;
4. TiO₂'un yüzeyinden ürün(lerin) desorpsiyonu;
5. Arayüz bölgesinden kütle akışkana ürün(lerin) giderilmesi.



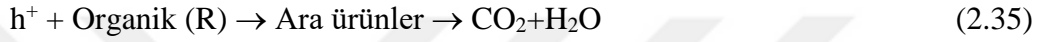
Şekil 2.9. TiO₂ fotokatalizörü ilkesini gösteren şematik diyagram (Ahmed vd., 2011)





Özetle;

Yükseltgenme reaksiyonunda;



İndirgenme reaksiyonu;



Organik maddelerin parçalanmasında, birincil oksidan olarak, OH^\bullet olarak adsorplanmış suyun oksidasyonundan hidroksil radikalleri meydana getirilir. Oksijenin varlığı elektron-boşluk çiftinin birleşimini engeller. $\bullet\text{OH}$, klorlü aromatikler, nitrofenol veya anilin gibi organik bileşiklere eklenerek bileşiğin yapısına bağlı ara ürünler meydana getirir. Sonuçtaki ara ürünler daha fazla $\bullet\text{OH}$ ile parçalanarak sonuçta CO_2 ve H_2O meydana getirir. TiO_2 oldukça aktif, önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, maliyeti düşük ve elde etmesi kolay olduğundan çalışmalarda en çok kullanılan bir yarı iletken fotokatalizördür (Konstantinou ve Albanis, 2004). TiO_2 'in 3 temel formu kristal, anataz ve rutil formları olup anataz fazı bir fotokataliz olarak rutilden daha aktiftir. ZnO , CeO_2 , SnO_2 , WO_3 ve CdS de organik kirleticilerin parçalanmasında kullanılan diğer metal oksitlerdir (Ji vd., 2008; Lin vd., 2008). Fotokataliz prosesin en önemli dezavantajları ise, süspansiyon haldeki TiO_2 'in sudan ayrılmasının zor olması, solar enerjinin maksimum %10'unun TiO_2 'in yüzeyinde absorblanması, ve yarı iletkenlerin sınırlı yüzey alanına sahip olmasıdır (Acar, 2011). H_2O_2 veya O_3 gibi

oksidanların varlığında UV ışığa altında OH• meydana getirilir. H₂O₂ molekülü UV ışığıyla 2 OH•'a bölünmektedir:



242 nm'den daha düşük dalgalıyunda, H₂O₂'nin fotoliziyle OH• meydana gelir:



Literatürde yapılan çoğu çalışmaya göre, reaksiyona H₂O₂ eklenmesi foto-Fenton ve TiO₂ fotokataliz reaksiyonunu geliştirir. Yüksek miktarda H₂O₂ konsantrasyonu elektron-boşluk çiftinin birleşimini inhibe ederek fotokatalitik oksidasyonu aşırı miktarda H₂O₂'nin OH• radikaliyle reaksiyona girmesiyle sınırlandırır (Konstantinou ve Albanis, 2004; Chong vd., 2010). Fotoaktivite performansı fotokatalizörün adsorpsiyon kapasitesine, reaksiyon sıcaklığına, pH'a, ışık kaynağının yoğunluk ve dalga boyuna, katalizör miktarına, kirletici konsantrasyonuna, anyon ve oksitleyici maddenin varlığına bağlıdır (Das ve Bhattacharyya, 2015).

2.10.3 Literatürde TiO₂ ile Yapılan Fotokataliz Çalışmaları

Literatürde TiO₂ katalizörü kullanılarak fotokatalitik proseslerle pestisit (boya vb. kararlı bileşikler da dâhil) giderimi konusuyla ilgili yapılan çalışmalar yıllara göre aşağıda sıralanmıştır:

- Qamar ve Muneer çalışmalarında (2005), indol-3-asetik asit (IAA) ve indol-3-bütirik asit (IBA) pestisitlerinin sulu çözeltilerinin titanyum dioksit katalizörüyle heterojenik fotokatalitik parçalanmasını incelemiştir. Işıma süresinin bir fonksiyonu olarak toplam organik karbon azalışı ve substrat konsantrasyonu UV spektroskopik tekniklerle ölçülmüş olup elektron alıcısı (H₂O₂) varlığında kinetik çalışmalar yapılmıştır.
- Djebbar vd. çalışmalarında (2006), 2,4-D ve MCPA herbisitlerinin 2gL⁻¹ TiO₂ ile fotokatalizi incelenmiştir. Artan pH ile fotokatalitik parçalanma artış göstermiştir. H₂O₂'nin kullanılması 2,4-D ve MCPA reaksiyon hızını artırmıştır.

- Bamba vd. yaptıkları çalışmada (2008), diuron pestisitinin sulu çözeltisinin iki ticari katalizör türü olan P25 TiO₂ ve PC500 TiO₂ kullanılarak fotokatalitik yöntemle arıtılmasını incelemiştir. Buna göre, P25 Degussa katalizörünün PC500'e göre daha verimli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
- Rajeswari ve Kanmani yaptıkları çalışmada (2009), ticari formdaki Karbendazim pestisitinin fotokatalitik parçalanmasını incelemiş olup optimum 40 mgL⁻¹ Karbendazim giderimini, pH 6'da, 1 gL⁻¹ katalizör konsantrasyonunda, 60 dakika çalışma süresinde %76 olarak bulmuşlardır. Aynı çalışmayı gerçek endüstriyel atık su için denediklerinde ise, %99 petisit giderimine rağmen mineralizasyon için daha uzun çalışma süresi (%76) ihtiyacı duyulmuştur.
- Muhamad yaptığı çalışmasında (2010), farklı doğal sulardaki (göl, ırmak, yer altı suyu) klorpirifos pestisitinin güneş ışığında ve yapay ışığa altında fotokatalitik dönüşümünü incelemiştir. Çalışmaya göre, fotokatalitik bozunma tüm sistemlerde birinci derece yalancı kinetiğe uymakta olduğu sonucu bulunmuş ve parçalanmanın TiO₂/UV sisteminin yalnız TiO₂ sistemine veya TiO₂/güneş ışığı sistemine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.
- Yeber vd. çalışmalarında (2012), yağ içeren atıksuyu fotokatalitik ve biyolojik arıtım kombinasyonu ile arıtmış ve yaklaşık %99,0 yağ giderimi ile %78.6 toplam organik karbon giderimi elde etmişlerdir.
- Affam ve Chaudhuri çalışmalarında (2013), TiO₂ fotokatalizörüyle UVA (365 nm) kullanılarak klorpirifos, sipermetrin, klorotalonilpestisiti sulu çözeltilerinin bozunumunu incelemiştir. Çalışma sonucuna göre, UV/TiO₂ fotokatalizinde (1,5 gL⁻¹ TiO₂, pH 6 ve 300 dakika ışığa süresi) şartlarında KOİ ve TOK giderimi sırasıyla %25,95 ve %8,45 olarak bulunmuştur. Ayrıca UV/TiO₂/H₂O₂ fotokataliz sisteminde, (pH 6, 300 dakika ışığa süresi, 1,5 gL⁻¹ TiO₂ konsantrasyonu, 100 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonu) KOİ ve TOK giderimi sırasıyla %53,62 ile %21,54 olarak gözlenirken biyolojik parçalanabilme indeksi 0.26 olarak elde edilmiştir.
- Laoufi ve Bentahar yaptıkları çalışmada (2014), 365 nm'de UV lambayla linuron herbisitini gidermeye çalışmışlardır. Çalışma sonucuna göre, optimum 396 mLdk⁻¹ debide, maksimum 0,3 gL⁻¹ TiO₂ katalizörüyle, 4 saat

UV ışımadan sonra maksimum linuron herbisiti giderimi %98 olarak gözlenmiştir.

- Sivagami vd. çalışmasına göre (2015), Endosulfan ve klorprifos pestisitleri dairesel sulu foto reaktörde 254 nm'de yaptıkları çalışmada, kesikli parçalanma çalışmasıyla 5-25 mgL⁻¹ arası konsantrasyonda, pH 3,5-10,5 arasında, 0,5-2 gL⁻¹ katalizör konsantrasyonunda %84-94 endosulfan, %80-99 klorprifos giderimi gerçekleştirilmiştir.
- Chong vd. yaptıkları çalışmada (2015), RB5 boyasını sentetik atık suda TiO₂ katalizörü ile fotokatalitik reaksiyonlarla arıtmaya çalışmışlardır. Sonuçlara göre 150 dakikalık fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda sentetik atıksudan %97 oranında RB5 giderimi elde edilmiştir.
- Zabar vd. çalışmalarında (2016), klorprifos pestisitinin parçalanma ürünü olan 3,5,6-trikloro-2-pyridinol (TCP)'nin TiO₂ katalizörü ile parçalanma verimi değerlendirilmiştir. Buna göre, 120 dakikalık aydınlatma süresi sonunda %53,6±1,9 mineralizasyon ile 26,6 mgL⁻¹ klorin konsantrasyonuna ulaşılmıştır.
- Nguyen vd. yaptıkları çalışmada (2016), tekli ve ikili sistemlerde fenol, o-kresol, 4-klorofenol (4-CP)'yi hibrit H₂O₂ ve TiO₂ ile fotokatalitik olarak parçalamışlardır. 2,0 mM H₂O₂ ve 1 gL⁻¹ TiO₂'i, 100 W UV aydınlatma altında 0.5 mM fenol için 3 saatte maksimum %97; 0,5 mM o-kresol için 3 saatte %94 ve 0,5 mM 4-CP için 2,5 saatte %99 giderim göstermiştir.
- Woche vd. çalışmasına göre (2016), bir tür ilaç olan zanamivirin atıksudan giderimi TiO₂ katalizörü kullanılarak incelenmiş olup, katalizörün kullanılmasının ilaç giderimini hızlandırdığı görülmüştür. Fakat bulanıklık probleminde ötürü foton verimi azalmıştır.
- Bouafia-Chergui vd. yaptıkları çalışmada (2016), tetrasiklinin TiO₂ kullanılarak fotokatalizi incelenmiştir. Sonuçlara göre, akut toksisite foto-oksidsyonun başında artmış olup orijinal çözeltinin toksisitesinden daha düşük olması için 6 saat reaksiyon süresinin gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca, başlangıç tetrasiklin konsantrasyonunun mineralizasyon yüzdesinin bir fonksiyonu olduğu belirlenmiştir.
- Jallouli vd. yaptıkları çalışmada (2016), naproksen (NPX) ilaç maddesinin UV lamba ve güneş ışınımını kullanarak direk fotoliz ve TiO₂-fotokatalitik

parçalanmasını incelemişlerdir. NPX maddesi, fotoliz prosesiyle pH 6,5'da 3 saat içinde %83 olarak giderilmiş olup, KOİ giderimi %11 olarak gözlenmiştir. Bununla birlikte TiO₂-UV prosesiyle NPX %98 oranında ve KOİ ise %25 olarak giderilmiştir.

- Jafari vd. yaptıkları çalışmada (2016), sudaki diazinon'un UVC ve UVC/TiO₂ prosesini kullanarak kesikli şartlarda fotolitik ve fotokatalitik parçalanma ile mineralizasyonunu incelemişlerdir. UVC (Fotoliz) ve UVC/TiO₂ proseslerinde en iyi pH 5 iken, optimum katalizör konsantrasyonu 10 mgL⁻¹ bulunmuştur. Fotokataliz prosesi ile diazinon mineralizasyonu fotoliz prosesinden 2,5 kat daha büyük olduğu görülmüştür.
- Cardoso vd. çalışmalarına göre (2016), gerçek tekstil atıksuyu köpüren dairesel reaktör kullanarak ozonlama, fotoelektrokataliz, fotoliz ve fotokataliz prosesi ile arıtılmasını incelemiştir. Ozon kullanılarak ve kullanılmadan TiO₂ nanotüp elektrotları kullanılarak fotokatalitik ve fotoelektrokatalitik prosesiyle gerçek tekstil atıksuyunun arıtılması pH 3,0 ve pH 8,0'de incelenmiş olup, %50 renk gidrimi 60 dakika sonunda elde edilmiştir. Fakat 15 dakika sonunda ozon ile %90 renk giderimi elde edilmiştir.
- Alvarez-Corena vd. yaptıkları araştırmaya göre (2016), 1,4-dioksan, n-nitrozodimetilamin (NDMA), tris-2-kloroetil fosfat (TCEP), gemfibrozil, ve 17β estradiolün UV/TiO₂ oksidasyonu çalışılmıştır. Parçalanma hız sabitleri, pH 5,0'de 1,5 gL⁻¹ TiO₂ konsantrasyonunda maksimum değerlerde elde edilmiştir. Ayrıca özel yan ürünler GC/MS ile tayin edilmiştir.
- Vishnuganth vd. yaptıkları çalışmada (2017), sürekli akışlı fotokatalitik reaktör ve TiO₂'e tutunmuş granüler aktif karbon kullanarak karbofuran (CBF) arıtımı yapmışlardır. pH 5'de, 50 mgL⁻¹ karbofuran konsantrasyonunda, 82,5 mLdk⁻¹'da dakikada 1 mL H₂O₂ ekleyerek CBF'nin tamamını gidermiş, ayrıca %76 KOİ giderimi elde etmişlerdir.
- Khuzwayo ve Chirwa'nın yaptıkları çalışmada (2017), DDT, klordan ve 2,3,4-TCB gibi çok klor halojenli bileşiklerin TiO₂ kullanarak fotokataliz ve fotolizi incelenmiştir. Çalışmaya göre, en küçük çaplı moleküler bileşik klordan gibi en az giderim verimine sahip olmuştur.
- Berberidou vd. yaptıkları deneyde (2017), bentazon giderimine katalizör miktarı, başlangıç pH'ı ve elektron alıcısının etkisini çalışmışlar ve

parçalanma hızının bu parametrelerden etkilendiğini belirlemişlerdir. TiO₂ P25, TiO₂ Kronos vlp 7000 ve UV-A varlığında organik kükürt ve azot inorganiklere kısmi olarak dönüşmüştür. Ekotoksosite 90 dakika içerisinde ortadan kaldırılmıştır.

2.11 Atıksuların Biyolojik Arıtımı

Biyolojik oksidasyon, senelerdir atıksuyun kirlilik seviyesini azaltmak için senelerdir en çok kullanılan teknolojidir. Biyolojik parçalama (biyodegradasyon) büyük moleküler ağırlıklı kirleticilerin bakteri, alg, mantar gibi mikroorganizmalar tarafından küçük moleküllere hatta CO₂ ve H₂O'ya kadar parçalanması prosesidir (Garcia-Rodríguez vd., 2014). Bilinen biyolojik parçalama proseslerinde, mikroorganizmalar kendi hücre gelişmeleri ve asimilasyon için enzimleri tetiklemek amacıyla organik maddeleri birincil substrat olarak kullanırlar (Tran vd., 2013).

Biyolojik atıksu arıtımının amacı biyolojik olarak parçalanabilir bileşikler kabul edilebilir son ürüne dönüştürmek, besin maddelerini gidermek veya dönüştürmek, askıda katı maddeleri tutmak ve çökemeyen koloidal katıların biyolojik floklara katılımını sağlamaktır. Endüstriyel atıksu arıtımının amacı, organik ve inorganik bileşiklerin konsantrasyonunu azaltmak ve uzaklaştırmaktır. Bazı organik maddeler toksik veya mikrobiyal gelişmeyi sınırlandırıcı olmasına rağmen, kimyasal oksidasyon ön arıtım basamağı ile toksik veya dirençli maddeler giderilir. Biyolojik atıksuların arıtımındaki temel yararlar olarak düşük çalışma maliyeti ve yüksek miktarda bileşiğin giderilebilmesidir.

Atıksu arıtımında kullanılan başlıca biyolojik prosesler 3 ana kategoriye ayrılır:

- (i) Askıda gelişme prosesleri: Bu processte mikroorganizmalar atıksuda askıda bulunan organik maddelerin dönüşümünden sorumludurlar (örneğin; aktif çamur, havalandırılmalı lagünler). Aktif çamur prosesinde organik madde giderimi %90 iken havalandırılmalı lagünlerde giderim yazın yüksek, kışın ise düşüktür.
- (ii) Bağlı gelişme (biyofilm) prosesleri: Mikroorganizmalar bazı durağan ortamlarda (taş, plastik, cüruf maddeler) bağlı bulunan organik

maddelerin dönüşümünden sorumludur (Örneğin; damlatmalı filtre, dönen biyolojik diskler (RBCs) ve dolgulu yatak reaktörler). Bu prosesin giderim verimi atıksuyun yüküne bağlıdır.

- (iii) Anaerobik prosesler: Yukarı yatay akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler, çamur sıyırıcılar gibidir.

Biyolojik proseslerin çalışması ve başarılı dizaynı, mikroorganizma ve organik bileşiklerin çeşidine, performansı etkileyen çevresel faktörlere ve reaktör çeşidine bağlıdır. Birçok mikroorganizma çeşidi tarafından (örneğin; bakteri, vb.) atıksudaki çözülmüş ve giderimi sağlanıp verimli bir giderim gerçekleştirilmektedir. Mikroorganizmalar çözülmüş ve karbonlu partikül organikleri basit ürünlere ve ekstra biyokütleye dönüştürürler. Çevresel faktörler arıtma prosesini etkileyip sıcaklık ve pH'ın mikroorganizma gelişiminde, seçiminde ve hayatta kalmasında önemli etkilere sahiptir. Çoğu mikroorganizma pH seviyesi 9,5'un üzerinde ve 4,0'ün altında yaşayamaz. Genel olarak, bakterilerin yaşaması ve gelişimi için optimum pH 6,5 ile 7,5 arasındadır (Tabrizi ve Mehrvar, 2004).

2.12 Su ve Atıksulardaki Organik Kirleticilerin Arıtımında Hibrit İleri Oksidasyon Prosesi (İOP) ve Biyolojik Arıtımın Kullanılması

Ortaya çıkan, gelişmekte olan kirleticiler “emerging contaminants (RCs)” olarak bilinen organik kimyasallardan sentezlenen, doğal çevrede son zamanlarda tespit edilen yeni grup kirleticiler, yarattıkları çevresel ve sağlık tehditlerinden dolayı WHO, EPA, Birleşmiş Milletler (EU) ve Kimyasal Güvenlik Uluslararası Programı (IPCS) tarafından potansiyel problem olarak tanımlanmaktadır (Ahmed vd., 2016). Bu kirleticiler arasında, pestisitler, endokrin bozucular, farmasötikler, kişisel bakım ürünleri ve yüzey aktif maddeler bulunup yeni nesil arıtma teknolojileri veya hibrit arıtma konfigürasyonlarının kullanılarak bu tür maddelerin arıtımının gerçekleştirilmesi son yıllarda bir gereklilik arz etmektedir. Çizelge 2.14'de pestisit vb. kirleticilerin arıtımında kullanılan farklı prosesler ile bunların avantaj ve dezavantajları verilmektedir.

Kirletici mineralizasyonunun tamamlanması için kullanılan kimyasal oksidasyon işlemi oldukça pahalı bir yöntem olup arıtma esnasında oluşan

oksidasyon yan ürünleri kimyasal parçalamanın tamamlanması için oldukça direnç gösterir. Ayrıca, bu oksidanların tümü arıtma sırasında zamana bağlı olarak enerji (radyasyon, ozon, vb.) ve kimyasal reaktif (katalizör ve yükseltgeyici) tüketir (Muñoz vd., 2005). Potansiyel bir alternatif olarak kimyasal oksidasyon prosesi bir ön arıtma olarak değerlendirilip bu kararlı organik bileşikler daha çok biyolojik olarak parçalanabilir ve sonra biyolojik oksidasyon prosesiyle arıtılabilir bir forma dönüştürülür. Böylece işletme maliyeti düşürülmüş olur (Oller vd., 2011). Ön arıtma sırasında gereksiz kimyasal ve enerji harcanmasından kaçınmak amacıyla ön arıtma basamağında mineralizasyon yüzdesi minimize edilerek çalışma maliyeti düşürülür. Fotokatalitik reaktörlerde toplam çalışma maliyetinin %60'ı elektrikten meydana geldiği bilindiğine göre bu durum oldukça önem taşımaktadır (Bandara vd., 1997). Fakat eğer ön arıtma süresi kısa tutulursa, reaksiyon ara ürünleri yapısal olarak biyolojik olarak parçalanması zor ve /veya toksik hedef bileşenlere benzer olur.

Çizelge 2.14. Kirleticilerin gideriminde farklı teknolojilerin avantaj ve zorlukları (Ahmed vd., 2016)

Arıtma Prosesi	Avantajları	Dezavantajları
Biyolojik aktif karbon	<ul style="list-style-type: none"> Atıksudan birçok çeşit kirletici giderilir Kalıntı dezenfeksiyon/oksidasyon ürünleri giderilir Toksik aktif ürün oluşmaz 	<ul style="list-style-type: none"> Bakım ve çalışma maliyeti yüksek Yüksek miktar çamur meydana gelir Çamurun prosesi toplam maliyeti %50-60 arttırır
Mikroalg reaktörü	<ul style="list-style-type: none"> Alg biyokütlesi gübre olarak tekrar kullanılabilir Yüksek kaliteli çıkış suyu elde edilir Akut toksisite riski yoktur 	<ul style="list-style-type: none"> Giderim verimi soğuktan etkilenir
Aktif Çamur	<ul style="list-style-type: none"> İOP prosesinden daha düşük maliyet ücreti Klorlamadan daha çevre dostudur 	<ul style="list-style-type: none"> Farmasötikler için düşük verimlidir Yüksek miktar çamur oluşur 4000 mgL⁻¹den yüksek KOİ seviyeleri için uygun değildir
Yapay Sulak Alanlar	<ul style="list-style-type: none"> Düşük enerji tüketimi ve düşük çalışma-bakım maliyeti Pestisit, patojen, östrojenler için yüksek verimli 	<ul style="list-style-type: none"> Sediment oluşumu, tıkanıklık, katı sıkışması Biyofilm oluşumu, kimyasal çökeltme, mevsime bağlılık yüksek bekleme süresi, büyük alan ihtiyacı

Çizelge 2.14. (devam)

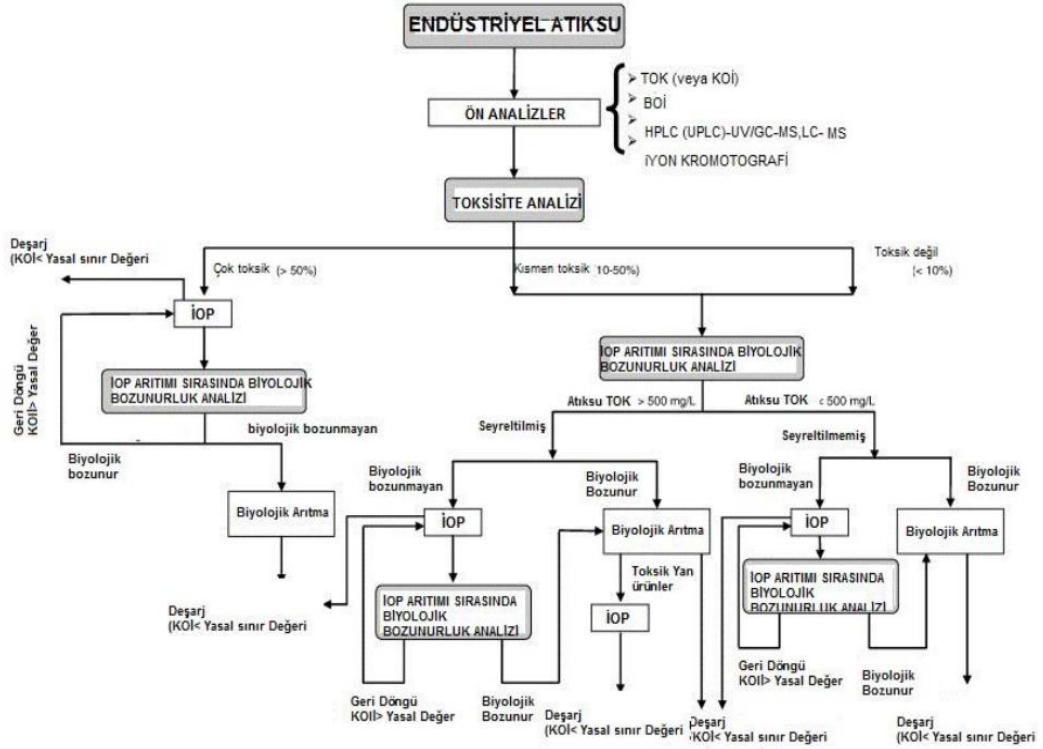
Ozonlama	<ul style="list-style-type: none">• H₂O₂ varlığında güçlü çekim kuvveti• Seçici oksidanlar dezenfeksiyonu ve sterilizasyonu destekler	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek enerji tüketimi, oksidatif yan ürün oluşumu• Radikal tutucularla girişim
Kimyasal Proses Koagülasyon	<ul style="list-style-type: none">• Bulanıklık azaltılır• Askıda katı partikülü oluşumundan çökelme hızı artar	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek çamur oluşumu• Verimsiz mikrokirletici giderimi
MBR	<ul style="list-style-type: none">• Biyolojik olarak dirençli kirleticilerin giderim verimi yüksektir• Ayak izi küçüktür	<ul style="list-style-type: none">• Farmasötikler için verim düşüktür• Havalandırma maliyeti ve membran pürüzlülüğü, yüksek enerji tüketimi, ısı ve kütle transferinin kontrolü
İOP'ler	<ul style="list-style-type: none">• Kısa parçalanma hızı• Kirletici gideriminde yüksek verim	<ul style="list-style-type: none">• Enerji tüketimi, işletim ve bakım maliyeti• Toksik yan ürün oluşumu
Fenton/Foto-Fenton	<ul style="list-style-type: none">• Kirleticilerin parçalanma ve mineralizasyonu	<ul style="list-style-type: none">• OH⁻ azalımı ile klor ve sülfat-Fe(III)kompleksi oluşumu, sülfat iyonu ve klörür varlığında Cl₂⁻ ve SO₄⁻ oluşumu
Fiziksel prosesler (Mikro ve ultra filtrasyon)	<ul style="list-style-type: none">• Patojenleri giderir• Ağır metal gideriminin uygulanabilirliği	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek çalışma maliyeti• Mikrokirleticilerden 100 ile 1000 kat por çaplı kirleticiler için verimli değildir
Nanofiltrasyon/ Ters Ozmoz	<ul style="list-style-type: none">• Tuzlu su ve Atıksu Arıtma Tesisi giriş suları için kullanışlıdır, pestisit ve boya giderimi yapabilir	<ul style="list-style-type: none">• Yüksek enerji talebi, membran kirlenmesi, farmasötik giderimi için sınırlı uygulama

Hibrit sistemler ile 4 çeşit atıksuyun arıtma verimi artmaktadır (Scott ve Ollis, 1995):

- (i) Zor ayrışabilir bileşikler;
- (ii) Küçük miktarda kararlı bileşikler ile biyolojik olarak parçalanabilir atıklar;
- (iii) İnhibitör (kısıtlayıcı) bileşikler;
- (iv) Orta seviyeli proses sonu ürünleri.

Şekil 2.10 endüstriyel atık suların arıtılmasında (toksik ve/veya biyolojik olarak parçalanamayan) birleşik İOP-biyolojik arıtım stratejisinin elverişliliğini değerlendirmek için gerekli farklı basamakları özetlemektedir. Bu şekil sadece belli endüstriyel atık suların arıtılmasında gerekli kimyasal ve biyolojik analizleri değil belli atık suların özel karakteristiğine bağlı olan farklı durumları da göstermektedir.

Şekil 2.10'dan da görüldüğü gibi, kimyasal oksidasyonu tanımlarken kullanılan değişkenler genellikle çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacıdır (KOİ). Bunların dışında, İOP prosesinde izlenen değişkenler arasında katalizör miktarı (TiO₂ veya Fe(III)), hidrojen peroksit ve ozon konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gösterilebilir.



Şekil 2.10. Spesifik toksik ve/veya biyolojik bozunmayan endüstriyel atık suların arıtılmasında en iyi arıtma metodunun seçilmesi için genel strateji şeması (Oller vd., 2011)

2.12.1 Birleşik Sistem için Dizayn Faktörleri

Proses dizaynında ilk önemli faktör, ekonomik ve ekolojik performansı en iyi düzeyde uygulamaktır. Tüm çalışma maliyetini düşürmek için aralarında mali açıdan yüksek farklar bulunan iki proste, İOP arıtımı minimize, biyolojik arıtma ise maksimize edilmelidir. Hibrit kimyasal ve biyolojik atıksu arıtma sisteminde, unutulmaması gereken önemli diğer faktör de bireysel arıtma yöntemlerinin nasıl karakterize edilmesi gerektiğidir. Örneğin, kullanılan kimyasal oksidan (foto-Fenton veya Fenton reaktifi, O₃/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/UV, TiO₂/UV, vb.) kararlı kirleticilerin

parçalanmasını arttırır. Bunun dışında düşünülmesi gereken diğer en önemli konular ise; kimyasal oksidasyon kapasitesi, toksik yan ürün oluşma potansiyeli, biyolojik etkin madde seçimi, kirletici davranışı değişimi, farklı kültürlerin karşılaştırılması, ortama alışmış ve alışmamış kültürün karşılaştırılması, anaerobik kültür ve saf (tek türden oluşan) kültürün kullanılması gibidir (Oller vd., 2011).

Hibrit sistemin veriminin ölçümü arıtmanın amacına bağlı olup, gerçekte her bir kimyasal ve biyolojik arıtma adımının bağımsız optimizasyonuna ihtiyaç duyulur. Örneğin, eğer oldukça saf çıkış suyu veya belli çözünmüş organik karbon limiti isteniyorsa, organik maddenin mineralizasyonunun süresi verimi etkilemektedir. Diğer arıtmaların nedeni ise, spesifik kirletici grubu için toksisitenin azaltılmasıdır. Birleşik sistemlerde amaçlanan ürünün belirlenmesi, verimin tanımlaması veya farklı işletme koşullarının ve proses optimizasyonunun eldesi için önem taşımaktadır.

Bireysel biyolojik ve kimyasal oksidasyon verimlerinin hesaplanması hibrit sistemlerde optimum çalışma koşullarının bulunması için önemlidir (Scott ve Ollis, 1995). Bu nedenle, her bir arıtma basamağında farklı parametrelerin izlenmesi gerekmektedir. Ölçülen kimyasal parametreler normal olarak, toplam organik karbon (ve/veya kimyasal oksijen ihtiyacı), hedeflenen atık sudaki kirleticinin konsantrasyonu (kromatografik metotla; HPLC-UV gibi), salınan heteroatomların oksidasyonu (Cl, N, P...), inorganik türler (Cl, NO₃, PO₄⁻³) İOP arıtımında iyon kromatografi yöntemiyle belirlenir. Biyolojik çalışmalar için, toksisite analizlerinin (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*, respirometrik değerlendirme tarafından aktif çamur) ve biyolojik bozunurluk testlerinin (aktif çamur kullanarak) yapılması önemli olup İOP çıkış suyunun konvensiyonel biyolojik arıtmayla arıtılması şartlarını kesinleştirir.

Biyolojik arıtmada kontrol parametreleri arasında, toplam askıda katılar, uçucu katılar, toplam organik karbon ve kimyasal oksijen ihtiyacı ile pH, çözünmüş oksijen gelmektedir. Ayrıca aktif çamurdaki mikroorganizma popülasyonu için besin maddeleri hayati önem taşımaktadır. Azot türlerinin izlenmesi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon için bilgi sağlar. Tüm bu analitik parametrelerin ölçümü hibrit sistem dizaynında önemli mühendislik bilgisi sağlar. Kromatografi ve kütle spektroskopisine başvurarak ayrıntılı oluşan ara ürünler hakkında bilgi alınarak

toksisitenin maddenin kendisinden mi yoksa oluşan ara ürünlerden mi kaynaklandığı anlaşılabilir (Malato vd., 2009).

2.12.2 Organik Kirleticilerin Atıksulardan Giderilmesinde Birleşik Sistemlerin Kullanılmasına Dair Yapılan Çalışmalar

Literatürde birleşik fotokatalitik ve biyolojik proseslerle pestisit, boya, farmasötik, vb. gelişmekte olan kirleticilerin giderimi konusunda ilgili yapılan çalışmalar çalışma yılına göre aşağıda sıralanmıştır:

- Xiong vd. yaptıkları çalışmada (2017), birleşik fotokataliz ve biyolojik parçalama temelli por taşıyıcı dış yüzeyde fotokatalizin gerçekleştiği, iç çekirdekte ise biyofilmin yer aldığı sistem ile tetrasiklin antibiyotiği giderimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada amaç, Ag katkılı fotokatalizör ve görünür ışıklı hibrit sistem ile tetrasiklin hidroklorürün (TCH) mineralizasyon ve gideriminin incelenmesidir. Sistem çekirdeğindeki biyofilm, fotokatalitik ürünleri mineralize ederek %20'den çok KOİ'yi ve 2 saat içerisinde %11 TCH giderimini sağlamıştır.
- Sharma ve Philip'in çalışmasına göre (2016), gerçek kok fırını endüstrisi atıksularını sırasıyla anaerobik-aerobik-anoksik biyolojik reaktörde 1000 mgL^{-1} alüm ile koagülasyon sonrası %78,5 KOİ giderim verimi elde etmişlerdir. Entegre biyolojik arıtım sonrası UV-TiO₂ prosesiyle başlangıçta 420 mgL^{-1} olan KOİ değeri 4 saat sonunda 94 mgL^{-1} olarak elde edilmiştir. Sonuçta hibrit sistem ile %96,2 KOİ giderimi gözlenmiştir.
- Jimenez-Tototzintle vd. yaptıkları çalışmada (2015), tarımsal atık su yüksek organik madde ve iz organik kirleticileriyle karakterize edilmiş, TiO₂/H₂O₂ solar fotokataliz ile biyolojik arıtımın bütünleşmiş sistemiyle arıtımı incelenmiştir. Kesikli ve sürekli modda çalışan devinimsiz biyolojik reaktörle tarımsal gıda işleyen tesisin atık suyu arıtılmıştır. Birleşik sistem arıtımı sonucu, imazalil ve tiabendazol tamamen giderilmiş, %90'ın üzerinde asetamiprid uzaklaştırılmış, elektron alıcısı olarak çok az miktar hidrojen peroksit kullanılmıştır.

- Ortega Mendez vd. yaptıkları çalışmada (2015), fenol, formaldehit, fenol-formaldehit karışımı içeren atık suyun ileri oksidasyon prosesi (heterojenik fotokataliz ve Fenton) ve biyolojik tekniklerle (havalandırmalı biyolojik ve yapay sulak alan reaktörü) ve ikili kombinasyonlarıyla arıtımını incelenmiştir. Çalışma sonucuna göre, bileşiklerin konsantrasyonlarının 50 mgL^{-1} altında fotokatalizin verimli olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, kompleks fenol-formaldehit karışımı için, en iyi arıtım tekniği Fenton+biyolojik havalandırmalı filtre olduğu görülmüştür.
- Samir vd. çalışmasında (2015), 2,4-D herbisitinin parçalanması ve biyolojik arıtımını incelenmişlerdir. Mikrobiyal topluluk tarafından 2,4-D parçalanması 2,4-D başlangıç konsantrasyonundan, karıştırma hızından, ortam pH'ı ve sıcaklığından etkilenmiştir. 700 mgL^{-1} 2,4-D Mısır'da çevreden izole edilen bir protozoa türü ve karma kültür bakterileri tarafından parçalanmıştır. TiO_2 fotokatalizörü kullanarak UV ışınmasıyla yapılan ön arıtım biyolojik parçalama prosesini hızlandırmıştır.
- Marsolek vd. çalışmasına göre (2014), ışık yoğunluğu, katalizör varlığı, reaksiyon süresine bağlı fotokataliz ön arıtımı denenmiş, çıkış suyu KOİ, klorin konsantrasyonu, aromatiklik ve kalan 2,4,5-triklorofenol (TCP) konsantrasyonuna göre analiz edilmiştir. Fotokatalizör çıkış suları 40 mgL^{-1} KOİ'ye göre normalize edilmiş olup sürekli bir biyoreaktöre beslenmiştir. Biyoreaktör ise KOİ giderimi, TCP giderimi, optik yoğunluk, DGGE ile mikrobiyal çeşitlilik açısından değerlendirilmiştir. Genel olarak, fotokatalizörden çıkan çıkış suyunun aromatikliği azaldıkça KOİ giderimi artmıştır. En aromatik karakterli fotokatalizör çıkışı, en dirençli topluluk meydana getirmiştir.
- Chen vd. yaptıkları araştırmaya göre (2013), kristal viyole boyasının arıtımında fotoreaktörde optimum çalışma şartlarını pH 7.0, 1.5 saat reaksiyon süresi ve 2.0 dakika alıkonma süresinde gözlemlemişlerdir. Bu şartlar altında boyanın toksisitesi %94 azaltılmıştır. Yarı-sürekli fotokatalitik-biyolojik reaktörde 150 mgL^{-1} 'den düşük boya konsantrasyonunda verimli bir mineralizasyon gerçekleşmiştir. Ayrıca, reaktör çıkış suyunda gözlemlenen *Bacteroidetes*, *Proteobacteria*, *Actinobacteria* bakterilerine göre, bu hibrit sistem ile aromatik

zincirinaçılması, nitrifikasyon, CO₂ ve demetilasyon oluşumunu desteklemektedir.

- Fontmorin vd. yaptıkları çalışmada (2013), 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) pestisitinin giderilmesinde ön arıtım olarak ev yapımı elektrokimyasal hücre ve bir lokal atık su arıtma tesisinden alınan aktif çamur kullanılarak biyolojik arıtma prosesini birleştirmişlerdir. Çözünmüş organik karbon (ÇOK), hedef bileşik ve temel yan ürünler çalışma süresince izlenmiş olup biyolojik arıtmada erken ÇOK giderimi gözlenmiş, 7. gün sonunda %79 mineralizasyon elde edilmiştir. Arıtmanın 2. gününden sonra HPLC sonuçlarına göre temel yan ürün olarak Klorohidrokinon'un tamamen parçalandığı gözlenmiş olup, elektrokimyasal ön arıtmanın biyolojik arıtma süresini kısalttığı ortaya konulmuştur.
- Liberatore vd. yaptıkları çalışmada (2012), Dazomet ve Fenamifos pestisitlerinin birleşik kimyasal oksidasyon (Fenton) ve biyolojik arıtım prosesleriyle arıtmışlar ve birleşik sistemde seçilen mikrobiyal topluluğun, uçucu olan ve uçucu olmayan organik bileşiklerin CO₂ ve biyokütleyle parçalanması incelemiştir.
- Loveira vd. çalışmalarında (2012), benzalkonium klorit (BKC) bakteri öldürücü ilacın TiO₂ ile fotokatalizini incelemiştir. Heterojen fotokataliz ile BKC çabuk parçalanmasına rağmen mineralizasyon derecesi düşüktür. Ayrıca ara ürünlerin oluşumu fotokatalitik arıtmaya karşı oldukça dirençlidir. Bunun yanı sıra, biyolojik arıtmanın fotokataliz ile birleşmesi arıtmayı arttırmıştır. Yeterli besin ve karbon konsantrasyonunda ve düşük BKC miktarında biyoreaktör KOİ ve BKC konsantrasyonunu düşürmüştür.
- Yahiat vd. çalışmasında (2011), hibrit fotokataliz ve biyolojik arıtma prosesiyle (*Pseudomonas fluorescens*) siprokonazol fungusitinin sudaki giderimini incelemiştir. 500 dakika aydınlatma sonunda, 85 mgL⁻¹ siprokonazol giderimi yapılmıştır. Sonraki biyolojik arıtma için artık organik madde miktarı önemli olduğundan, %85,8 parçalanma, %38,5 mineralizasyon ve %51,6 oksidasyonun olduğu 255 dakikalık aydınlatma süresi seçilmiştir. İstenilen eğilim olarak bu çalışma süresinde KOİ/TOK oranı azalmasına rağmen toksisite azalmamış, başlangıçta %61 iken 255 dakika sonunda %64

olmuştur. Sonuçta, sulardan siprokonazol gideriminde biyolojik arıtım öncesi fotokataliz prosesi başarılı olmamıştır.

- Suryaman ve Hasegawa'nın çalışmalarına göre (2010), çeşme suyundaki toplamda 100 mgL^{-1} 2-diklorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,5-triklorofenol ve pentaklorofenol karışımı, fotokatalitik, biyolojik ve bu iki sistemin bileşimiyle artırılmıştır. Sonuçta birleşik sistemin parçalanma ve mineralizasyon süresini her iki ayrı arıtma metoduna göre kısalttığı tespit edilmiştir.
- Zhang vd. çalışmalarında (2010), fenol giderimi için bir fotokatalitik-biyolojik hibrit reaktör geliştirmişlerdir. Reaktöre göre, fotodegradasyon ve biyodegradasyon aynı anda fakat farklı bölgelerde gerçekleştirilecek: UV ışık ile aydınlatılan TiO_2 filmi ile kaplı buzlu cam tabakası içeriden sirkülasyon yoluyla petekli seramik biyofilm taşıyıcısına bağlıdır. Fenol parçalanması 3 şekilde (i) UV lamba altında fotokataliz yoluyla biyofilm olamadan, (ii) UV ışık olmadan sadece biyolojik parçalama ile (iii) hem fotokataliz hem de biyolojik parçalama ile çalışılmıştır. Fotobiyokataliz fenolü hızlı ve sürekli bir şekilde %92 oranında mineralize etmiştir. Bunun nedeni fotokatalizin hızlıca biyolojik olarak parçalanabilir çözünebilen mikrobiyal ürün oluşturmasındandır.
- Goel vd. yaptıkları çalışmada (2010), atık sudaki 4-klorofenol parçalanmasını bütünleşmiş fotokatalitik ve biyolojik arıtmanın varlığında incelemiştir. TiO_2 katalizörü kullanılarak biyolojik arıtma gibi ön arıtma olan fotokataliz performansı incelenmiştir. Yüksek konsantrasyonda bile (400 mgL^{-1}) birleşik biyolojik-fotokatalizör arıtımı verimi oldukça etkili olmuş, 96 saatte birleşik sistem ile mineralizasyon tamamlanmıştır.
- Ballesteros Martin vd. yaptıkları çalışmada (2009), pestisit karışımının foto-Fenton ön arıtmalı ve aktif çamur kesikli reaktörü ile giderimini incelemiştir. 4 ticari pestisit türü Laition, Metasystox, Sevnol ve Ultracid deneylerde kullanılmış olup orijinal pestisit konsantrasyonu 200 mgL^{-1} seçilmiştir. %31 fotokatalitik mineralizasyondan sonra 5 saat, 6 L'lik kesikli biyolojik reaktörde aklime edilmemiş aktif çamur ile arıtma başlamış ve sonuçta tüm foto-Fenton çıkış suyu arıtılmıştır. Biyolojik arıtım süresi evsel atıksu arıtma tesisine göre (8-10 saat) daha kısa sürmüştür.

- Oller vd. çalışmasında (2007), Mrthomyl, Dimethoate, Oxamyl, Cymoxanil, Pyrimethanil pestisitlerini solar fotokatalitik-biyolojik pilot ölçekli reaktör sistemiyle arıtmıştır. TiO₂ ve Fenton ileri oksidasyon prosesleri ile devinimsiz aerobik biyolojik reaktör atık suların arıtılmasında kullanılmıştır. Sonuçta %90 mineralizasyon ile birleşik sistemde nitrifikasyon prosesi meydana gelmiştir.
- Chan vd. çalışmalarına göre (2004), farklı çalışmalar altında fotokatalitik oksidasyon ile atrazin parçalanması yapılmış olup 2 saat içerisinde atrazinin tamamen parçalandığı tespit edilmiştir. Sonuçlar ayrıca H₂O₂ eklenmesinin atrazinin fotokatalitik oksidasyon ile parçalanmasını arttırdığını göstermektedir. Fotokataliz sonrası *Sphingomonas capsulata* ile yapılan biyolojik çalışma ile atrazinin tamamen parçalanıp mineralize olduğu bildirilmiştir.

2.13 Box-Behnken İstatistiksel Deney Dizaynı (BBD)

Yanıt yüzey yöntemi (YYY), çok değişkenli sistemlerde proses değişkenlerinin optimizasyonu için deneylerin istatistiksel metodlar kullanılarak tasarımı tekniğidir. Bu yöntemle çok karmaşık sistemlerde bile etki faktörlerinin görelî önemi matematik ve istatistiğı birleştirerek analiz edilir. Bu nedenle, yanıt-yüzey yöntemi en uygun şartları belirlerken, çalışma süresini kısaltır ve matematiksel ve istatistiksel analizden doğan maliyeti azaltır (Zhang vd., 2012). Fotokatalitik proseslerin analizi için deneyleri modellemek üzere birçok yanıt-yüzey yöntemi çalışması yapılmıştır (Burbano vd., 2008; Zhang vd., 2012; Rashidi vd., 2014; Chaibakhsh vd., 2016; Suárez-Escobar vd., 2016; Carabin vd., 2016).

Literatürde yapılan bir çok çalışma, fotokataliz için optimum şartların belirlenmesinde zamana karşı bir değişkenin değişmesi ve diğeri değişkenlerin etkisinin ihmal edilmesine dayalı tek faktörlü çalışmalardır. Fakat bu çalışmalar faktörlerin birleşik etkisini ihmal etmekte ve sonuçların eğer bir çalışma parametresi değişirse daha az doğrulukta tahmin edilebileceğini göstermektedir (Chong, 2010). Bu metot yanıt değeri tahminlerine olanak tanırken çalışılan proses için optimal bölgenin bulunmasını da sağlar. Birçok farklı 3 seviyeli faktöriyel istatistiksel deney

dizaynları mevcuttur. Bunlar arasında; merkezi birleşik tasarım (central composite (CCD)) (Boza vd., 2000; Box ve Wilson, 1951), Box- Behnken (Singh vd., 1995) ve D-optimal dizaynları (Sanchez-Lafuente vd., 2002) bulunmaktadır. Box-Behnken merkezi birleşik tasarımın değiştirilmiş şekli olup cevap-yüzey yöntemine uygun bağımsız 3-boyutlu deneysel dizayndır (Box ve Behnken, 1960; Montgomery, 1991). Box-Behnken deneysel dizaynının seçilmesinin nedeni, bu yöntemin her bir çalışma testindeki çoklu değişkenlerin verimli bir şekilde değerlendirilmesine olanak tanınmasındandır. Tüm istatistiksel deney tasarımı yöntemleri arasında, Box-Behnken tasarımı, 3 faktörlü bir deney tasarımı için 15 veri seti gibi diğer tasarım yöntemlerinden daha az çalışma seti gerektirir. Üstelik yöntem, deneysel olarak incelenmemiş ara seviyelerde tepki fonksiyonunun hesaplanmasına olanak tanır (Sastry ve Khan, 1998; Hamed ve Sakr, 2001). Gerekli olan deney sayısı (N) $N=2k(k-1)+C_0$ ile bulunmakta, k değişken sayısını ve C_0 ise merkez noktası sayısını gösterir. Box-Behnken dizaynının temel avantajı, aşırı deney koşullarından kaçınılmasıdır (Sakkas vd., 2010). Prosesi etkileyen parametreler bağımsız değişkenler, yanıtlar ise bağımlı değişkenler olarak adlandırılmaktadır. Optimum bölge, yanıtların izohips eğrilerinin çizilerek üst üste yerleştirilmesi (superimposing) veya desirability (istenilen hedefe ulaşma) fonksiyonu veya lineer olmayan programlama yaklaşımları kullanılarak belirlenir. Bu çalışmada çokdeğişkenli deney dizaynı kullanılarak başlangıç pH, TiO_2 katalizör konsantrasyonu ve başlangıç herbisit konsantrasyonu değişkenlerinin ticari herbisit kesikli reaktörde fotokatalitik parçalanmasına etkisi araştırılmıştır. Yanıt yüzey yöntemi bu değişkenlerin faktöriyel kombinasyonuna dayanır. Bu çalışmayla parametrelerin birleşik etkisi de sunulmuştur. İlk olarak, 2,4-D herbisitinin parçalanmasının optimizasyonunda uygun reaksiyon şartlarının belirlenmesi için 3 deneysel parametre temel alınarak (pH, 2,4-D başlangıç konsantrasyonu, TiO_2 katalizörü konsantrasyonu) tek faktörlü ön çalışmalar yapılmıştır. İkinci olarak, tek faktörlü ön deneylerden elde edilen bilgiler ışığında 3 deneysel parametrenin optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon kısmında, bu 3 parametre (pH, 2,4-D başlangıç konsantrasyonu, TiO_2 katalizörü konsantrasyonu) YYY kullanılarak optimize edilmiştir.

3 parametre bağımsız değişken olarak adlandırılırken 2,4-D herbisitinin parçalanması bağımlı yanıt değişkenidir. Bağımsız değişkenlerin aralıkları Çizelge 2.15'de

gösterilmiştir. Aynı optimizasyon çalışması pH, TiO₂ konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonu bağımsız değişkenlerinin 2,4-D herbisiti parçalanma verimi cevap değişkenine etkisi için de uygulanmıştır. Faktör seviyeleri -1 (düşük), 0 (orta nokta veya orta) ve 1 (yüksek)'dir.

Çizelge 2.15. 2,4-D herbisitinin parçalanmasında bağımsız değişkenlerin deneysel aralıkları

Bağımsız değişkenler	Aralık ve seviye		
	-1	0	1
pH (x ₁)	3	5	7
TiO ₂ (x ₂ , gL ⁻¹)	0,5	1	1,5
2,4-D (x ₃ , mgL ⁻¹)	10	30	50

Bağımsız değişkenler	Aralık ve seviye		
	-1	0	1
pH (x ₁)	3	5	7
TiO ₂ (x ₂ , gL ⁻¹)	0,5	1	1,5
H ₂ O ₂ (x ₃ , mgL ⁻¹)	50	150	250

Yanıt-Yüzey yöntemi 3 değişken için Box-Behnken dizaynıyla (Box vd., 1978) bu deneyler için kullanılmıştır. 3 bağımsız değişkenin birleşik etkisinin incelenmesi için 15 deney seti uygulanmış olup bunların 3'ü merkez noktasının tekrarlarıdır. 15 dakikalık deneyler sonucundaki 2,4-D herbisiti giderim verimi bağımlı değişkendir. Ampirik 2.derece polinomial çok değişkenli regresyon modeli 3 bağımsız değişken için Denk. 40 ve 41'e göre aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e_i \quad (2.40)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (2.41)$$

y (%) yanıt değişkenidir (2,4-D'nin parçalanma verimi); β_0 kesme katsayısı, β_{11} , β_{22} ve β_{33} ikinci derece terimleri, β_{12} , β_{13} ve β_{23} etkileşim katsayıları ve x_1 , x_2 , x_3 ise bağımsız değişkenlerdir (pH, TiO₂ katalizörü konsantrasyonu, 2,4-D başlangıç konsantrasyonu). Bu denklem sadece çalışılan aralıklar içinde değişkendir. Polinom denklemindeki katsayılar her değişkenin kendi ağırlığını ve parçalanmada kendi

aralarındaki etkileşimi verir. Yanıt yüzey yöntemi tekniğinin, özel bir bölgede sistemin davranışını tahmin etmede kullanılabileceğini sonuçlar kanıtlamıştır. Regresyon analizi ve optimizasyon prosesi Minitab 17.0 Statistical Software kullanılarak yapılmıştır.

Datalar varyans analizi ile (ANOVA), ortalama değerler $p < \alpha$, $\alpha = 0.05$ olduğunda istatistiksel olarak anlamlı şekilde ifade edilir. Çalışma parametrelerinin optimum değerleri bağımlı ve bağımsız değişkenler için 3 boyutlu yanıt-yüzey analiziyle tahmin edilmiştir. Box-Behnken istatistiksel tasarımında kullanılan kodlanmış noktalar Çizelge 2.16 ve Çizelge 2.17'de sunulmaktadır. Varyans analizi (ANOVA) sonuçları ayrıca modelin öngörülebilirliğinin $> 95\%$ güven aralığında olduğunu gösteren çizelgelerde sunulmuştur.

Çizelge 2.16. Box-Behnken istatistiksel tasarımında kullanılan deneysel veri noktalarının kodlanmış seviyeleri

Deney Sayısı	Deney Koşulları		
	x ₁ pH	x ₂ TiO ₂ (g/L)	x ₃ 2,4-D (mgL ⁻¹)
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Çizelge 2.17. Box-Behnken istatistiksel tasarımında kullanılan deneysel veri noktalarının kodlanmış seviyeleri

Deney Sayısı	Deney Koşulları		
	x ₁ pH	x ₂ TiO ₂ (g/L)	x ₃ H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

2.13.1 Pestisit Parçalanmasının Kinetiği

Organik maddelerin fotokatalitik çalışmalarının çoğunda, TiO₂ yüzeyindeki ışığa üzerine kinetik çalışma tek bileşenli model meydana getirir. Boya maddesinden pestisite, herbisit, fenolik bileşikler, alkanlar, karboksil bileşiklerinin kinetiği incelenmiştir (Herrmann, 1999; Malato vd., 2009). Hidroksil radikalının seçici olmayan doğasından ötürü kirlericinin parçalanmasının aydınlatma süresine oranı reaktör dizaynı için bir standart teşkil etmemektedir. Bunun nedeni olarak, çok sayıda ara ürünün mineralizasyon işlemini tamamlamak için prosesler esnasında oluşturulması gösterilebilir. Ara ürün oluşumunu ihmal etmek, mineralizasyon kinetiğini tanımlamak için yaygın bir hatadır. Langmuir-Hinshelwood (L-H) modeli, bir yüzey alanına bağlı olduğundan artan yüzey alanına bağlı olarak aydınlatma süresinin artmasından sonra daha az organik madde kalacağından aydınlatma süresinin artmasıyla reaksiyon hızı artış gösterir. Sıfırıncı dereceden parçalanma toplam parçalanmayla alakalıdır. Fotomineralizasyon hızının uygulamasında 4 mümkün durum geçerlidir: (1) reaksiyonlar radikal ve organiklerin iki adsorplanmış bileşiği arasında gerçekleşir, (2) reaksiyonlar sudaki radikallerle adsorplanan

organikler arasında gerçekleşir, (3) reaksiyonlar yüzeydeki radikaller ve sudaki organikler arasında gerçekleşir, (4) reaksiyonlar sudaki radikaller ve organikler arasında gerçekleşir (Chong vd., 2010). Organik maddelerin fotomineralizasyonunun modellenmesinde sıfır ve birinci dereceden kinetik yeterlidir. Bu durum sadece çözünen konsantrasyonunun düşük olduğu sınırlı şartlarda uygulanabilir. L-H modeline göre, fotokatalitik reaksiyon hızı (r), organik madde tarafından kaplanan yüzey kesitiyle (θ_x), reaksiyon hız sabitiyle (k_r), organik türün konsantrasyonu ve Langmuir adsorpsiyon sabitiyle (K) orantılıdır:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (2.41)$$

K parametresi dinamik Langmuir adsorpsiyon sabiti (M^{-1}) olup katalizörün adsorpsiyon kapasitesini ifade eder. C 'nin başlangıçtan referans noktasına kadar aralıklı değişimini kullanarak t için Denk. 2.41 tekrar çözümlenirse:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) + K(C - C_0) = -k_r K t \quad (2.42)$$

Denk. 2.41'in lineerleşmiş formu ($1/r$ 'nin $1/C$ 'ye karşı grafiği) kullanılarak K değeri elde edilirse:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (2.43)$$

Lineer grafikten $1/r$ 'nin $1/C$ 'ye karşı oranı önemli derecede küçükse, gerçek K değeri elde edilir (Malato vd., 2009). Bu, karanlık ve aydınlatılmış süre boyunca adsorpsiyon desorpsiyon olaylarındaki farklılıklar ile açıklanmıştır. Organik konsantrasyonu düşük olduğunda (mM), "görünür" birinci dereceden hız sabiti (Denk. 2.44) $k' = (dk^{-1}) = k_r K$ olarak açıklanır:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r K C = k' C \quad (2.44)$$

Denk. 2.44'ün integrali alınıp tekrar düzenlendiğinde, Denk. 2.45 ve 2.46'deki tipik psödo-birinci derece modeli:

$$C = C_0 e^{-k' t} \quad (2.45)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_r K t = -k' t \quad (2.46)$$

3. MATERYAL VE METOT

3.1 2,4-D'nin Fotokatalitik Prosesle Arıtılması

3.1.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

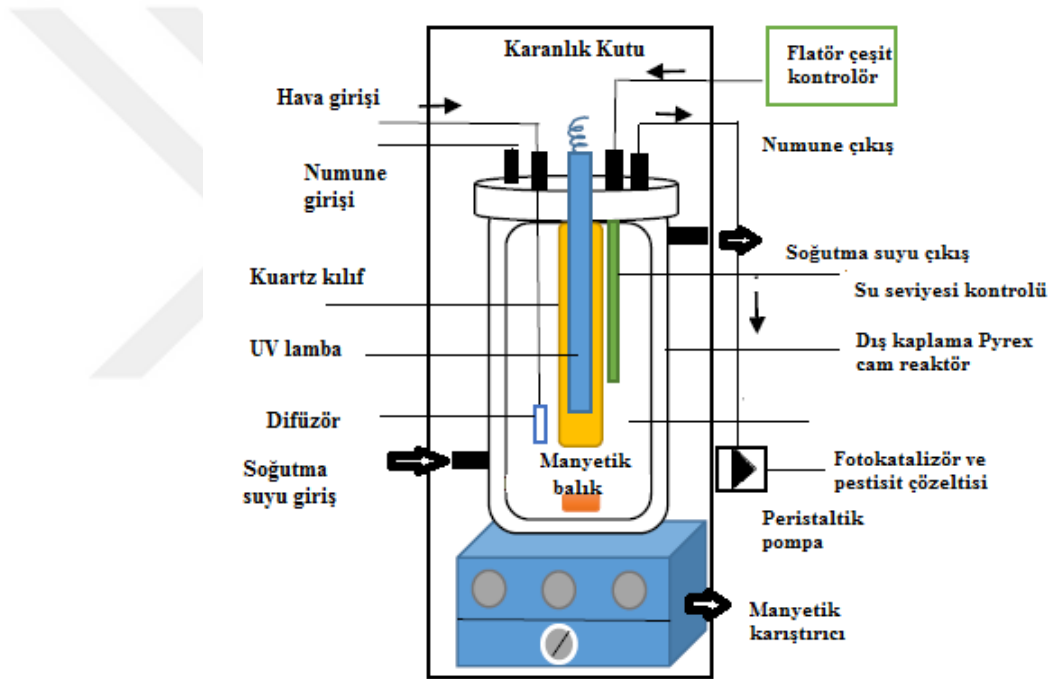
Nano boyutlu toz formdaki Titanyum (IV) oksit fotokatalizör olarak kullanılmıştır (AEROXIDE® P25 \geq 99,5%, 21 nm, 35-65 m²g⁻¹ (BET)) (Sigma Aldrich). Bu materyalin seçilmesinin nedeni, ticari olarak büyük miktarlarda ulaşılabilir olması ve fotokatalitik parçalama reaksiyonlarında yüksek performans göstermesidir. Ticari formdaki Amin EXT 500 SL (500gL⁻¹ 2,4-D'ye eşdeğer) 2,4-D amin tuzu (C₁₀H₁₃Cl₂NO₃, MW:266.12 g mol⁻¹) Agrofarm®'dan temin edilmiştir. 2,4-D ve 2,4-D amin tuzunun fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 2.9 ve Çizelge 2.10'da verilmiştir. Fotokataliz deneyleri için amber cam balon jöjelerde günlük konsantrasyon 100 mgL⁻¹ stok 2,4-D çözeltisi hazırlanıp, istenilen konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır. Stok çözelti, bakteriyel aktivitelerden ve oksidasyondan etkilenmemesi için +4°C'de ve karanlıkta saklanmıştır. Diğer kullanılan kimyasallar, analitik saflıkta H₂O₂ çözeltisi (%30 (w/w)), H₃PO₄ (%85), NaOH ve H₂SO₄ (%97) Merck'den (Almanya) temin edilmiştir. Tüm çözeltiler ve reaksiyon karışımı Milli-Qultra saf su ile hazırlanmıştır (Merck Millipore filtrasyonu, iletkenliği: 18,2 MΩ.cm (25°C'de)). Fotokatalitik parçalanma deneylerinde kullanılan cihaz listesi Çizelge 3.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Markası
UV-Spektrofotometre	Shimadzu UV-1601-PC ve Merck Pharo 100
Termoreaktör	Merck Spectroquant TR 320
Hassas Terazî	Acculab Sartorius Group ALC-210.4
2 adet peristaltik pompa	Filtec PH-15X3S-FPP-1 Model
Manyetik Karıştırıcı	Rocker HP 220 Hot Plate/Stirrer
Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR-Hei standard D-91126
Çalkalamalı su banyosu	Nüve ST 30
Santrifüj	Nüve NF 200
Akvaryum pompası	Hailea ACO-6603
pH/ORP/EC multi ölçer	Orion Star A329 Thermo Scientific
Saf su/Ultra Saf Su cihazı	Merck Direct-Q 3UV Millipore
LC/MS-MS (Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi)	Thermo TSQ Quantum Access Max LC-(ESI)-MS/MS
TOC (Toplam Organik Karbon)	Shimadzu TOC-L
AOX (Toplam adsorplanabilir halojen konsantrasyonu)	Behr CL 10
XRD (X ışını difraksiyonu)	Rigaku Multiflex +X-ray diffraction CuK α ışınmasıyla $2\theta=20-80^\circ$
SEM (Taramalı elektron mikroskopisi)	Jeol 6390-LV (20 kV, çözünürlük: 3 nm)
FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre)	Shimadzu IR Prestige 21-yüksek çözünürlük DLATGS dedektörü

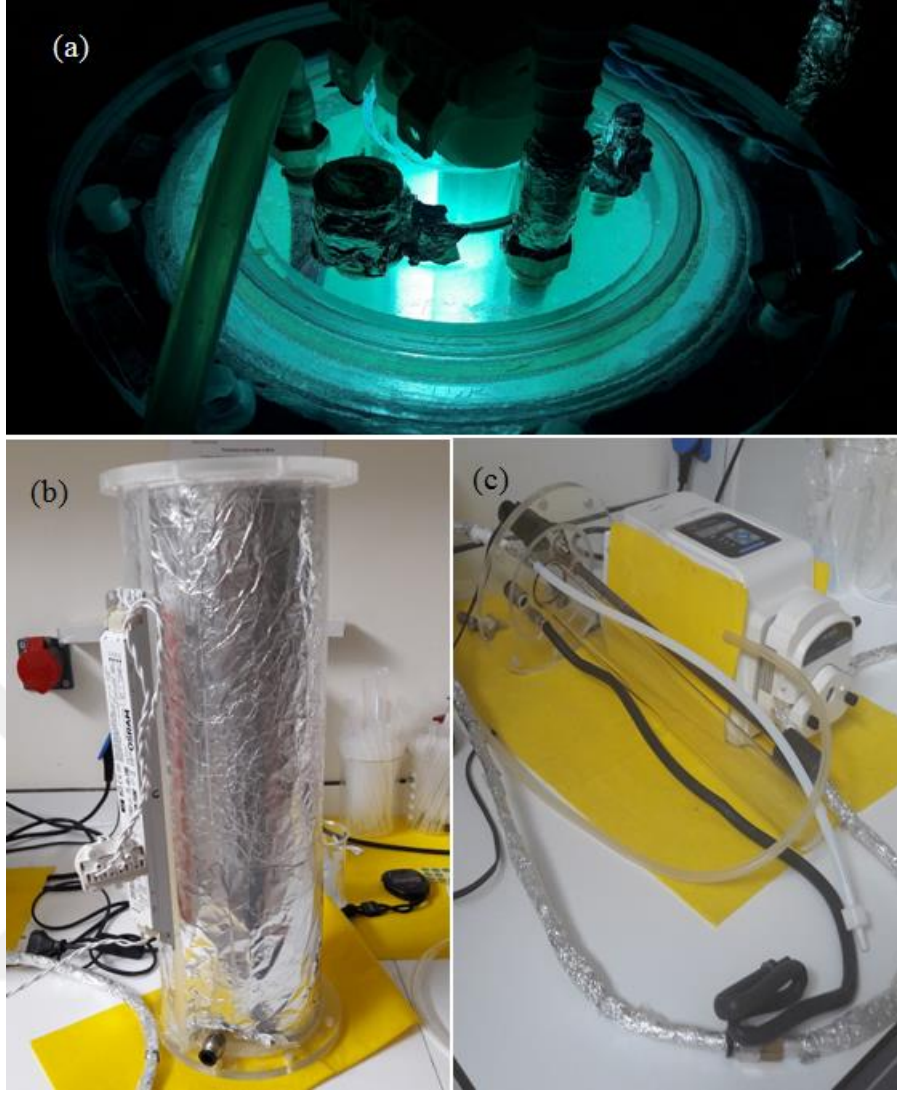
3.1.2 Fotokatalizör Deney Düzenegi

Fotokatalitik deneyler 4,6 L'lik (çalışma hacmi: 1 L) silindirik, (14 cm D x 30 cm L) kesikli su soğutma ceketli bir fotoreaktörde 22 ± 1 °C'de gerçekleştirilmiştir. Fotokatalitik parçalanma reaksiyonlarında kullanılan reaktör Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Fotokatalitik reaktör 3 temel kısımdan oluşmaktadır: i) reaktör dışındaki Pyrex cam ii) dıştaki Pyrex cam ile içerideki kuantz cam arasında reaktör çözeltisini soğutmak için içinden geçirildiği Pyrex cam oluk, iii) boş kuantz cam içerisine Philips PL-L UVA 36 W lamba (315-380 nm; $110 \mu\text{Wcm}^{-2}$) yerleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Fotokatalitik reaktörün deneysel kurulumu

Ayrıca deneysel düzenek, bir kontrol sistemiyle donatılmış olup sistemde bir su seviyesi sensörü, su giriş-çıkış ve gaz girişleri de yer almaktadır. Sisteme bir hava pompası ve difüzör yardımıyla deney boyunca dakikada 3,5 L hava verilmiştir.



Şekil 3.2. Fotokataliz reaktör sisteminin (a) üstten görünüşü (b) önden görünüşü (c) UV lamba boş kuvarz cam kılıfı

Reaktör, UV ışımaya temasını önlemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır (Şekil 3.3). Sistem devamlı bir manyetik karıştırıcıyla karıştırılıp (150 rpm) sisteme sürekli hava verilmiş ve bir difüzör yardımıyla su oksijene doyurulmuştur. Sistemin dengeye ulaşması ve yeterli adsorpsiyonun sağlanması için karanlık ortamda TiO_2 eklenmiş ve reaktör içerisindeki çözelti 30 dakika karıştırılmıştır. Karışımın pH'ı 1 N NaOH ve 1 N H_2SO_4 ile ayarlanmıştır. Çalışmanın başında ve deney esnasında çeşitli aralıklarla numuneler alınarak tek kullanımlık steril 0,45µm Millipore filtrelerden geçirilip, TiO_2 çözeltiden uzaklaştırılarak analizler yapılmıştır. UV lambayla aydınlatma deneylerinden önce, katalizör olarak TiO_2 eklenerek ve eklenmeyerek 2,4-D adsorpsiyonu gözlemlenmiştir.



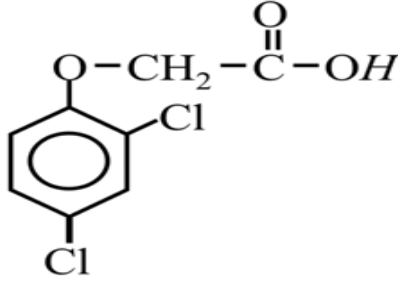
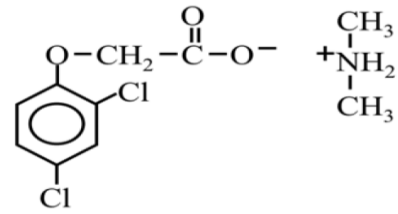
Şekil 3.3. Fotokatalitik reaktör sisteminin genel görüntüsü

3.1.3 Çalışmada Kullanılan Pestisit Maddesi (2,4-Diklorofenoksi asetik asit)

2,4-D grubu herbisitler; evler, bahçeler, parklar ve ormanlar, çayırlar, buğday, mısır, soya fasulyesi, pirinç, yulaf ve şeker pancarı gibi oldukça farklı yerlerde, farklı amaçlar için geniş yapraklı zararlı otlara karşı mücadele amacıyla, toprakta ve sucul ortamlarda kullanılan bir tür herbisitinin aktif bileşenidir (Tu vd., 2001). 2,4-D'nin bir üyesi olduğu klorlanmış fenoksi asetik asit türevleri (esterler ve aminler) en genel ve en geniş alanda kullanılan herbisitlerdir. Bu herbisitler yabancı otların mekanik olarak ayrılmasının yerini almıştır.

Bu çalışmada 2,4-D'nin bir tür ticari formu olan ve suda çözünebilen amin türevi [Amin EXT 500 SL (500gL^{-1} 2,4-D'ye eşdeğer)] kullanılmıştır. 2,4-D'ye ait bazı kimyasal özellikler ve yapısal formül Çizelge 3.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. 2,4-D'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri (CSI, 2001)

Kimyasal Formülü	2,4-diklorofenoksiasetik asit
Herbisit Ailesi	Fenoksi
Hedef Zararlılar	Geniş yapraklılar
Formları	Tuz ve ester
Molekül Formülü	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Moleküler Ağırlığı	221.04 g / mol
Ortalama Topraktaki Yarı-Ömrü	10 gün
Ticari İsimleri	Aqua-Kleen, Barrage ve Weedone
CAS Numarası	94-75-7 (asit)
Erime Sıcaklığı	139.25°C
Organik Çözücülerdeki Çözünürlüğü (20°C)	n-heksan 0.03 g/l at 25°C toluen 6.4 g/l diklorometan 13 g/l metanol >810 g/l izopropanol 220 g/l n-oktanol 120 g/l aseton 390 g/l etilasetat 170 g/l
Sudaki Çözünürlüğü	900 mg/L
Kaynama Noktası	160 °C, 433 K, 320 °C (0.4 mm Hg)
Yapısal Formülü (2,4-D asit)	
(2,4-asit Dimetil amin tuzu)	

3.1.4 Fotokataliz Deney Prosedürü

İlk etapta, kesikli fotokatalitik reaktörde (150 rpm sabit karıştırma hızı ve 22 °C'de) tek faktörlü optimizasyon koşullarının belirlenmesi için, farklı fotoreaktör parametreleriyle [TiO₂ miktarı (0-2,0 gL⁻¹), pH (3-9), H₂O₂ konsantrasyonu (50-200 mgL⁻¹), başlangıç 2,4-D konsantrasyonunun (10-100 mgL⁻¹)] optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Düzenli aralıklarla (öncesinde 30 dakika karanlık ortamdadenge koşulları sağlandıktan sonra) t=0 anında ışık açılmış olup 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180. dakikalarda da 50 mL'lik örnekler alınmıştır. Aynı zamanda fotoliz (sadece UVA) ve TiO₂ adsorpsiyonu (Sadece TiO₂) verimi için farklı denemeler de yapılmıştır.

Bu denemeler sonucunda, 25 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonu, 1,5 gL⁻¹ TiO₂ konsantrasyonu, pH 5 ve 150 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonu optimum koşullar olarak saptanmış olup, bu optimum koşullar kullanılarak UVA+TiO₂ ve UVA+TiO₂+H₂O₂ prosesleri için 24 saatlik fotokatalitik parçalanma çalışmaları yapılmıştır. Düzenli olarak giriş ve fotoreaktör çıkış atıksu numunelerinde KOİ, TOK, AOX, NH₄-N, NO₂-N ve NO₃-N ölçümleri yapılmıştır. Fotokatalitik oksidasyon ile yapılan deneylerde alınan numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre vasıtasıyla anında ölçülmüştür. Çalışmanın başında ve deney esnasında çeşitli aralıklarla numuneler alınarak 0,45 µm Millipore filtrelerden geçirilerek TiO₂ çözeltiden uzaklaştırılmış ve sonrasında analizler yapılmıştır. Tüm optimizasyon deneyleri 3 tekrarlı ve tüm mineralizasyon deneyleri ise 2 tekrarlı 2 paralel olarak ölçülmüştür. Ayrıca TiO₂ katalizörü yapısını belirlemek için XRD analizi yapılarak SEM, FTIR ve EDS analizleri ile TiO₂ üzerine 2,4-D herbisiti tutuklaması incelenmiştir. Belirlenen 25 ve 50 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonları için Langmuir-Hinshelwood modeline dayanan psödo birinci mertebeden kinetik katsayıları ve parçalanma hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca UVA+TiO₂ ve UVA+TiO₂+H₂O₂ prosesleri için toplam maliyet hesabı ve enerji tüketim maliyetianalizleri de yapılmıştır.

Tüm bu çalışmalara ek olarak yanıt yüzey yöntemi (YYY) ve Box-Behnken deney dizayn metodu kullanılarak da benzer optimizasyon parametreleri saptanmış olup, aynı zamanda bu parametrelerin birbiriyle olan etkileşimleri belirlenmiştir.

3.1.5 Analitik Metotlar

Fotokatalitik deneylerin optimizasyonu için ticari 2,4-D amin tuzunun aydınlatma süresinin fonksiyonu olarak konsantrasyon değişimi, UV-vis spektrofotometre (Shimadzu UV-1601-PC) kullanılarak 190-1100 nm dalga boyu aralığında, maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyu olan 283 nm'de optik

yoğunluk (OD) ölçülmüştür. Bu aynı zamanda spektrofotometrede spektrum okumasıyla dakontrolü sağlanmıştır.

Pestisit için kalibrasyon eğrisi Lambert-Beer yasasına göre absorbans ile konsantrasyonla olan ilişkiye göre, 0-50 mgL⁻¹ standart pestisit çözeltileri ile hazırlanmıştır (EK-1). 2,4-D herbisiti için fotokatalitik parçalanma verimi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır:

$$\text{Fotokatalitik parçalanma verimi \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

C₀; pestisitinin ilk konsantrasyonu,

C_t; t (dak) belli reaksiyon zamanındaki pestisit konsantrasyonudur.

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), UV spektrofotometre (Pharo 100) ile KOİ test kiti Test Kit No:1.14541 (Merck, Almanya) ile 3 mL numunenin 120 dakika 150 °C termoreaktörde (Merck Spectroquant TR 320) muamelesi sonucu ölçülmüştür. Hidrojen peroksit (H₂O₂) içeren numunelerde, KOİ ile girişimi azaltmak amacıyla pH 10'un üzerine çıkarılarak hidrojen peroksit su ve oksijene parçalanır (Talinli ve Anderson, 1992). Amonyum azotu (NH₄-N) ve nitrat azotu (NO₃-N) Standart Metotlara (APHA, 2005) göre, UV spektrofotometre (Pharo 100) ile NH₄-N test kiti Test Kit No:1.14558 ve NO₃-N test kiti Test Kit No:1.09713 (Merck, Almanya) içerisindeki reaktiflerin numuneye muamelesi sonucu ölçülmüştür. Tüm test kitleri APHA, 2005 yöntemlerine uygun olarak hazırlanarak ölçümler yapılmıştır.

Fotokatalitik reaktörden alınan tüm numunelerin pH ve sıcaklık ölçümleri pH metre (Orion Star A329 Thermo Scientific) ve pH probu (8107UWMMD ROSS pH/sıcaklık elektrodu) kullanılarak ölçülmüştür.

Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DUBİT) Shimadzu TOC-L cihazı kullanılarak, NPOC metoduyla (680 °C, 150 mLdk⁻¹, enjeksiyon hacmi: 20 µL, sprej gaz akışı: 80 mL, spreyleme süresi: 1,30 dk) ölçülmüştür.

Biyolojik parçalanma 5-günlük biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ₅) testiyle Standart Metotlara (APHA, 2005) göre klasik yöntemle ve HACH BOİ Sensor Oxitop Sistemi kullanılarak ölçülerek, sonuçlar karşılaştırılıp klasik yöntemin daha güvenilir

sonuçlar verdiği düşünülerek klasik yöntem tercih edilmiştir. BOİ₅ aşısı evsel atık su arıtma tesisinden temin edilmiştir.

Toplam adsorplanabilir halojen konsantrasyonu (AOX) analizi Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Endüstriyel ve Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde Behr CL 10 cihazı kullanılarak incelenmiştir.

Kompleks 2,4-D'nin ara ürünlere parçalanmasını doğrulamak ve metabolitleri tayin etmek, kalan herbisit konsantrasyonunu belirlemek için Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi'nde Thermo TSQ Quantum Access Max LC-(ESI)-MS/MS cihazı (Sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi-Elektrosprey İyonizasyon) kullanılarak AOAC Official Metodu 2007.01 metoduyla (A mobil fazı: 5 mM ammonium format %0.1 formik asit (95:5 Su: MeOH) ve B mobil fazı: 5 mM amonyum format %0.1 formik asit (5:95 Su: MeOH)) lmler yapılmıştır.

TiO₂ katalizörü üzerinde tutuklanan 2,4-D herbisiti molekülünün adsorpsiyonunu fotokataliz öncesi ve fotokataliz prosesi sonrası gözlemlemek amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) fotoğrafları çekilmiştir. SEM analizleri, Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarı alışanları tarafından yapılmıştır. Analiz için dolgu malzemeleri karbon yapışkan bantlı steplere dökülmüş plaka altın ile tamamen kaplanarak, SEM cihazındaki (Jeol 6390-LV (20 kV, znrlk: 3 nm)) haznelere yerleştirilip fotoğrafları çekilmiş ve kaydedilmiştir. Ayrıca, TiO₂ katalizörü üzerinde tutuklanan 2,4-D amin tuzunun elemental kompozisyon dağılımı SEM cihazına bağlı Oxford X ışınlı mikroprob EDS (Elektron kırınımı spektroskopisi) analizi ile belirlenmiştir. Çalışmada nano-boyutlu tetragonal Titanyum katalizörünün anataz mı yoksa rutil fazda mı olduğu X ışını difraksiyonu ile (Rigaku Multiflex +X-ray diffraction CuK α ışmasıyla 2 θ =20-80 $^{\circ}$ aralığında-XRD) Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarı alışanları tarafından karakterize edilmiş olup, anataz fazında olduğu saptanmıştır.

FTIR (Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre)analizi Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Shimadzu IR Prestige 21-yüksek znrlk DLATGS dedektörü kullanılarak 2,4-D

herbisitinin 24 saatlik fotokataliz prosesi öncesi ve proses sonrasındaki fonksiyonel yapısında meydana gelen değişimler ölçülmüştür.

3.1.6 Box-Behnken İstatistiksel Deney Dizaynı

Box-Behnken Dizayn (BBD), küresel, döner tasarım olup küpün kenarında bir küre ile sınırlanmış bir merkezi nokta ve orta noktalardan oluşur. BBD prosesi, gerçekleştirilmesi gereken simülasyonlar ve/veya deneysel çalışma sayısını optimize ederek 2,4-D herbisitinin bozunması üzerine etkili olan muhtemel parametreler arası etkileri belirleyebilir. Sistem veya prosesi incelerken, yanıt Y, girdi faktörlerine (input factors) x_1, x_2, \dots, x_k , bağlı olup cevap ve proses girdisi parametreler arasındaki ilişki şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$Y=h(x_1, x_2, \dots, x_k) \pm \varepsilon \quad (3.2)$$

h gerçek cevap fonksiyonu, ve ε ise artık hatadır (Garg vd., 2016). Bu çalışmada Box-Behnken istatistiksel deney dizaynı ve yanıt yüzey metodolojisi kullanılarak 3 bağımsız değişkenin yanıt fonksiyonu üzerindeki etkisini incelenmiş, herbisit giderim verimini maksimum yapmak için optimum koşullar belirlenmiştir. Optimizasyon prosedürü, Bölüm 2.13'de açıklanmıştır.

3.1.7 Fotokatalitik Prosesin Ekonomik Analizi ve Enerji Tüketiminin Hesaplanması

3.1.7.1 Elektrik Enerjisinin Belirlenmesi

2,4-D herbisitinin fotokimyasal prosesle parçalanması elektrik enerjisi tüketen bir procestir (Bolton ve Stefan, 2002; Vishnuganth vd., 2017). Bu elektrik enerjisi toplam işletme maliyetinin önemli bir bölümünü oluşturur. Kesikli tip reaksiyon için E_{EO} (proses başına harcanan kW enerji miktarı) aşağıdaki denklemle hesaplanabilir (Daneshvar vd., 2006):

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log\left(\frac{C_0}{C_t}\right)} \quad (3.3)$$

P; lamba gücü (kW)

V; arıtılan hacim (L)

C₀; başlangıç kirletici konsantrasyonu (mgL⁻¹)

C_t; t süresi anındaki kirletici konsantrasyonu (mgL⁻¹)

Yukarıdaki denklem, dolaylı olarak Langmuir-Hinshelwood (L-H) model birinci derece kinetik ile ilişkilidir:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{ap} t \quad (3.4)$$

k_{ap}; görünür psödo birinci dereceden hız sabiti, dk⁻¹

Denklem (3.3) ile L-H model birinci dereceden kinetik denklemlerinin birleşmesiyle (3.4) E_{EO} şu şekilde ifade edilebilir:

$$E_{EO} = \frac{38.4 \times P}{V \times k_{ap}} \quad (3.5)$$

Yukarıda gösterilen Denklem 3.5 (E_{EO}), her ideal kesikli reaktör için elektrik enerjisi modelini belirlemek için kullanılır.

3.1.7.2 Toplam Maliyet Hesabı

Maliyet analizi, atıksu arıtmada en iyi metodu seçebilmek için en önemli kriterlerden birisidir. İleri oksidasyon prosesleri yoğun derecede elektrik enerjisine bağlı olup; elektrik enerjisi temel işletme maliyetlerinden biri olma eğilimindedir (Bolton vd., 2001; Cardoso vd., 2016). Toplam maliyet; yatırım maliyeti, işletme maliyeti ve bakım maliyetinden oluşur. Reaktör konfigürasyonu, kirletici konsantrasyonu ve yapısı klasik atıksu arıtma sistemlerinin maliyetini etkileyen temel faktörlerdir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) elektrik enerjisi kullanımı üzerine ileri oksidasyon proseslerinin (İOP) verim ölçüsünü (Figures-of-merit) teklif etmişlerdir (Bolton vd., 2001). Böylelikle, maliyet değerlendirmesi tüm bireysel kesikli deneyler için “verim ölçüsü (E_{EO})” temelinde uygulanmıştır (Asha vd., 2015;

Azbar vd., 2004; Vishnuganth vd., 2017).

Proses başına harcanan elektrik enerjisi (EE/O), çeşitli UV tabanlı İOP'lerin elektriksel verimliliğini karşılaştırır ve elektriksel verimliliğinin bir ölçüsüdür. Temel olarak, bir prosesin enerji verimliliği yüksekse, EE/O düşük olacaktır (Daneshvar vd., 2006).

Birincil dereceli parçalama kinetiği düşünülürse, UV dozu her bir procesten Denk. (3.6) kullanılarak hesaplanır (Bolton vd., 2001; Daneshvar vd., 2006). Proses başına elektrik enerjisi (EE/O), enerji dozuna (kWh/m³) karşın log(C₀/C)'nin grafiğinin eğiminin tersinden elde edilir (Daneshvar vd., 2006):

$$\text{UV Dozu} = \frac{1000 \times \text{lamba gücü (kW)} \times \text{zaman(sa)}}{\text{arıtılan hacim (L)}} \quad (3.6)$$

Yapılan çalışmada, 2,4-D herbisitinin optimum şartlarda fotokatalitik parçalanmasının toplam çalışma maliyeti Denk. (3.6) ve Denk. (3.7)'ye göre hesaplanmıştır. Kesikli reaktörde, UV/TiO₂ ve UV/TiO₂/H₂O₂ gibi farklı şartlarda 2,4-D herbisitinin fotokatalitik arıtımında çalışma maliyetini değerlendirmek için ekonomik analiz çalışılmıştır. Sadece UV'nin kullanıldığı çalışma şartlarında ve yalnızca TiO₂'nin kullanıldığı şartlarda KOİ giderimi ortalamadan düşüktür. Deneysel sonuçları kullanarak, atık sudaki 2,4-D herbisitinin her kilogram (kg) KOİ gideriminin US Doları (USD) ve Türk Lirası (TRY) cinsinden işletme maliyeti (3.7) ve (3.8) eşitliğe göre hesaplanmıştır (Asha vd., 2015). Her 2 eşitlikte de, tüketilen güç, manyetik karıştırıcının çalışması için (8 W sadece karıştırma), UV lamba için (36 W), peristaltik pompa (30 W) ve hava pompası (3 W) için gereken gücün toplamıdır.

$$\text{Toplam harcanan enerji (kWh)} = \frac{\text{Tüketilen güç (W)} \times \text{Reaksiyon süresi (dk)}}{(1000 \times 60)} \quad (3.6)$$

$$\text{Toplam çalışma maliyeti} \left(\frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{Toplam harcanan enerji (kWh)} \times \text{Birim enerji maliyeti (USD/kWh)}}{(C_{\text{ilk KOI}} - C_{\text{son KOI}}) \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \text{Çalışma Hacmi (V)}} \times 10^6 \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right) \quad (3.7)$$

3.2 2,4-D'nin Fotobiyokataliz Prosesiyle Arıtılması

3.2.1 Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bölüm 3.1.1'da kullanılan kimyasallar ve cihazlara ek olarak biyolojik arıtım için kullanılan sarf ve cihazlar şu şekildedir;

NH_4Cl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve Na_2MoO_4 , bakteriyel besin ortamı hazırlamak için Plant Count Agar (PCA) mikrobiyal ekim için katı besi yeri olarak Merck'den (Almanya) temin edilmiştir. Biyoreaktör olarak FerMac 200 fermentör sistemi kullanılmış olup Buzdolabı tipi İnkübatör (FOC 225 E Velp Scientifica), Dikey tip Otoklav (Alp CL-32, 54 L) ve derin dondurucu (Arçelik 2104 A+), vorteks (Heidolph Reaxtop) kullanılmıştır. Mikrobiyal tür tayini için MALDI-TOF/TOF MS (Bruker AUTOFLEX Maldi Biotyper (Versiyon 3.1) (Yüksek çözünürlüklü matris destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon zamanlı uçuş kütle spektrometresi)) kullanılmıştır. Bakteri çeşitliliğini tespit etmek ve fotoğraflandırmak için binoküler mikroskop ile (BOECO BM-180SP) inceleme yapılmıştır.

3.2.2 Biyoreaktör Deney Düzenegi

Kesikli biyoreaktör olarak FerMac 200 reaktörü (çalışma hacmi:500 mL; 205*390 mm) kullanılmış olup, 2. paralel kesikli biyoreaktör olarak da 3 L'lik beher kullanılmıştır (Şekil 3.4). Çalışma hacmi 500 mL olup, reaktörde toplamda 50 mgL^{-1} 2,4-D konsantrasyonu olacak şekilde 100 mL 2,4-D herbisiti,400 mL'lik bakteriyel ortama (BM) eklenmiştir. (BM-2,4-Dortamı).



Şekil 3.4. Kurulan havalandırmalı biyoreaktörlerin çalışma görüntüsü

Biyolojik reaktörler, 2 tekrarlı olarak çalıştırılmıştır. Havalı çalışan sisteme bir hava motoru (Hailea Aco 6603) ve difüzör yardımıyla deney boyunca dakikada 3,5 L hava verilmiştir. Ayrıca reaktörlerdeki sıcaklık dijital termometre ile sürekli kontrol edilmiş olup 24 ± 1 °C’de sıcaklık sabit tutulmuştur. Sistem devamlı bir manyetik karıştırıcıyla karıştırılıp (150 rpm) sisteme sürekli difüzör yardımıyla hava verilerek su oksijene doyurulmuştur.

3.2.3 Biyolojik Deney Prosedürü

Biyoreaktörlerde biyolojik arıtma prosesleri kesikli olarak çalıştırılan reaktörlerde 3 kademe yürütülmüştür: i) Havalandırmalı biyolojik reaktör (A-BR), ii) Havalandırmasız biyolojik reaktör (NA-BR), iii) 15 dakikalık fotokataliz ön arıtma işlemine maruz tutulan fotokataliz reaktör çıkış suyunun biyolojik reaktöre beslenmesiyle oluşan fotobiyokataliz sistemi (P&B) 6 gün boyunca çalıştırılmış olup 24 saatlik alınan numunelerde düzenli KOİ, kalan herbisit konsantrasyonu analizleri yapılmıştır. Aşı, besi ortamı ve herbisit içeren atıksu içerisine eklendikten 24 saat aklimasyon periyodu sonrası mikroorganizmaların ortama alışması beklenerek ilk alınan numunede KOİ ve herbisit azalması tespit edilmiştir.

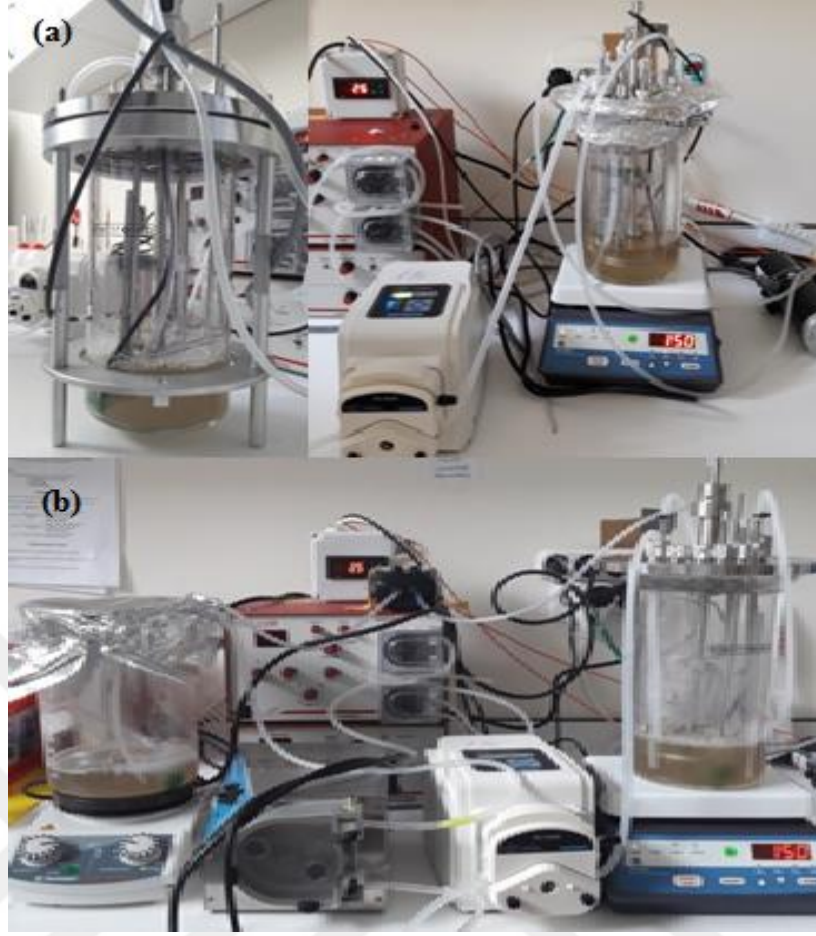
Tüm analizler numuneler steril ve tek kullanımlık 0,45 µm çaplı Millipore steril membran filtrelerden geçirildikten sonra yapılmıştır. Şekil 3.5’de havalandırmalı ve havalandırmasız biyoreaktör sistemleri gösterilmiştir.

3.2.3.1 Bakteriyel Ortam

Bakteriyel ortam 3,6 mM NH₄Cl, 45,0 µM CaCl₂.2H₂O, 0,6 µM FeCl₃, 4,2 µM MgSO₄.7H₂O, 1,6 µM MnCl₂.4H₂O ve 24,3 nM Na₂MoO₄(Merck, Almanya) MilliQ ultrasaf su ile hazırlanmıştır (Millipore, Merck) (Marsolek vd., 2014). 1 M fosfat tamponu ile çözeltinin pH’ı 7,0-7,2 aralığına getirildikten sonra besin çözeltisi 121 °C’de 15 dakika otoklavlanıp soğutulmuştur.

3.2.3.2 Aktif Çamur İnokulümü

Aktif çamur, Bolu Eysel Atıksu Arıtma Tesisi son çökeltim havuzundan temin edilmiştir. Bu çalışmada karma kültürün kullanılmasındaki amaç; karışık kültürün hedef bileşik ve oluşan ara ürünlerde toksisiteyi giderirken klorlü organik bileşikleri saf kültüre göre tamamen mineralize edebilmesindedir. Bununla birlikte, karma kültür kullanımıyla, gelişme koşullarına zarar veren şartların kolaylıkla üzerinden gelinebilirken gelişme hızı kolayca arttırılabilir (Zahn, 1993). Örnekler 15 mL hacimde (42137 mgL⁻¹ askıda katı madde (AKM); 40720 mgL⁻¹ uçucu aksıda katı madde (UAKM)) 1:1 aktif çamur ve %50 gliserol (v/v) ile bir vorteks yardımıyla karıştırılarak -20°C’de dondurulmuştur. Reaktöre beslenilmeden önce dondurulmuş bileşiğin erimesi beklenilmiş, 5000 rpm’de 5 dakika santrifüjlenerek 15 mL süzüntü dökülüp yerine taze bakteriyel ortam ilave edilmiştir. González vd. (2012) yaptıkları çalışmada 100 mgL⁻¹ 2,4-D artımı için 10 mL bakteriyel kültür kullanmıştır. Bu yıkama prosesi 3 kere tekrarlanarak aşıdan gliserolün tamamen uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 3.5. Biyoreaktör sistemleri (a) Havalandırmalı ve (b) Havalandırmaz biyoreaktörler

3.2.4 Analitik Metotlar

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) Standart Metotlara (APHA, 2005) göre, UV spektrofotometre (Pharo 100) ile KOİ test kiti Test Kit No: 1.14541 (Merck, Almanya) ile 3 mL numunenin 120 dakika 150 °C termoreaktörde (Merck Spectroquant TR 320) muamelesi sonucu, steril 0,45µm Millipore filtrelerden geçirildikten sonra numuneler ölçülmüştür.

Kalan 2,4-D herbisiti konsantrasyonunu belirlemek için Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi'nde Thermo TSQ Quantum Access Max LC-(ESI)-MS/MS cihazı (Sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi-Elektrosprey İyonizasyon) kullanılarak AOAC Official Metodu 2007.01 metoduyla (A mobil fazı: 5 mM ammonium format %0,1 formik asit (95:5 Su: MeOH) ve B

mobil fazı: 5 mM amonyum format %0,1 formik asit (5:95 Su: MeOH)) ölçümler yapılmıştır.

Biyoreaktör sistemlerindeki oluşan biyofilm tabakası oluşumunu gözlemlemek amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) fotoğrafları çekilmiştir. SEM analizleri, Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi çalışanları tarafından FEI Quanta FEG 250 Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

Üç farklı yöntemle çalıştırılan biyoreaktör girişi ve çıkışlarında oluşan ve kaybolan mikroorganizma tür tayini Abant İzzet Baysal Üniversitesi Bilimsel Endüstriyel ve Teknolojik Araştırma ve Araştırma Merkezi'nde BRUKER marka, BioTyper 3.1 yazılımının kullanıldığı AUTOFLEX MALDI-TOF/TOF MS cihazına yerleştirilerek mikroorganizma tür tayini yapılmıştır. MALDI-TOF/TOF MS cihazı ölçme yöntemine ait detaylı bilgi Bölüm 3.2.6'da verilecektir.

Gram boyama işlemine tabi tutulan lamların bakteri çeşitliliğini tespit etmek ve fotoğraflandırmak için lamlara immersiyon yağı damlatıldıktan sonra binoküler karanlık alan mikroskobu ile (BOECO BM-180SP, Almanya) inceleme yapılmıştır.

3.2.5 Mikrobiyal Ön İşlemler

3.2.5.1 Besiyerinin ve Dilüsyon Sıvısının Hesaplanması

İlk etapta hazırlanacak katı (agarlı) besi yeri ve serum fizyolojik sıvısı sayısı hesaplanmıştır. Petri kutusunda yaklaşık 30-300 arasında koloni elde edilebilecek dilüsyon hesaplanarak örnekler 10^{-6} seyreltilmiştir. Bir giriş, 3 biyoreaktör çıkışı toplamda 4 adet numuneye karşılık 2 tekrarlı çalışma için ($6 \times 4 \times 2 = 48$) adet petri kabı hazırlanmıştır. Her petri kabı için 9 mL serum fizyolojik (SF) kullanılacağından ($60 \times 9 = 540$ mL) 540 mL SF hazırlanmıştır. Fizyolojik tuzlu su (Serum Fizyolojik-FTS) 8,5 g sodyum klorürün 1000 mL saf su içinde çözünmesi ve otoklavda sterilize edilmesiyle hazırlanmıştır. Standart 9 cm çaplı Petri kutusu için yaklaşık 15 mL besiyeri hesaplanmıştır.

İyi bir koloni gelişmesi için yaklaşık 15 mL besiyeri tercih edilirken çalışmada ekimin kolay yapılabilmesi ve dağıtılabilmesi için 17 mL tercih edilmiştir. Petri kabı başına 17 mL Plate Count Agar (PCA) (Merck, Almanya) genel besiyeri (60x17=1020 mL) PCA 550 mL'lik olarak 2 otoklavlanabilir şişe içinde dökme işinin kolay yapılabilmesi ve güvenli sterilizasyon için hazırlanıp 121 °C'de 15 dakika otoklavlanmıştır. Çalışma öncesinde tüm otomatik pipet uçları da otoklavlanmıştır.

3.2.5.2 Dilüsyon Metodu

Dilüsyon tekniğinde temel amaç, materyaldeki hücre sayısını azaltmak amacıyla seyreltme yapılmasıdır. Bu amaçla genelde 1:9 (10 kat) oranında seyreltme yapılır. İçinde 9 mL steril fizyolojik tuzlu su (FTS: %0,85 NaCl içeren saf su) bulunan 1 nolu tüpe 1mL materyal aktarıldığında 1 nolu tüpteki toplam hacim 10 mL olmuştur. Yapılan çalışmada tüp numarası 10 üssü olarak materyale göre seyreltme oranını göstermektedir. 6 nolu tüpteki canlı sayısı materyale göre 10^2 kez seyrelmiştir. Seyreltmede 1 birim numune + 9 mL FTS olarak toplam 10 birim hacmin 1 birimi materyalden (ya da bir önceki dilüsyon tüpünden) gelmektedir. Dilüsyon işleminde, mikroorganizmaların ozmotik basıncına eşit ya da çok yakın olan %0,85 NaCl içeren fizyolojik tuzlu çözeltisi kullanılmıştır. Her yapılan dilüsyon sonrası cam tüpler vortekslenmiştir.

3.2.5.3 Aseptik Teknikle Mikrobiyal Ekim

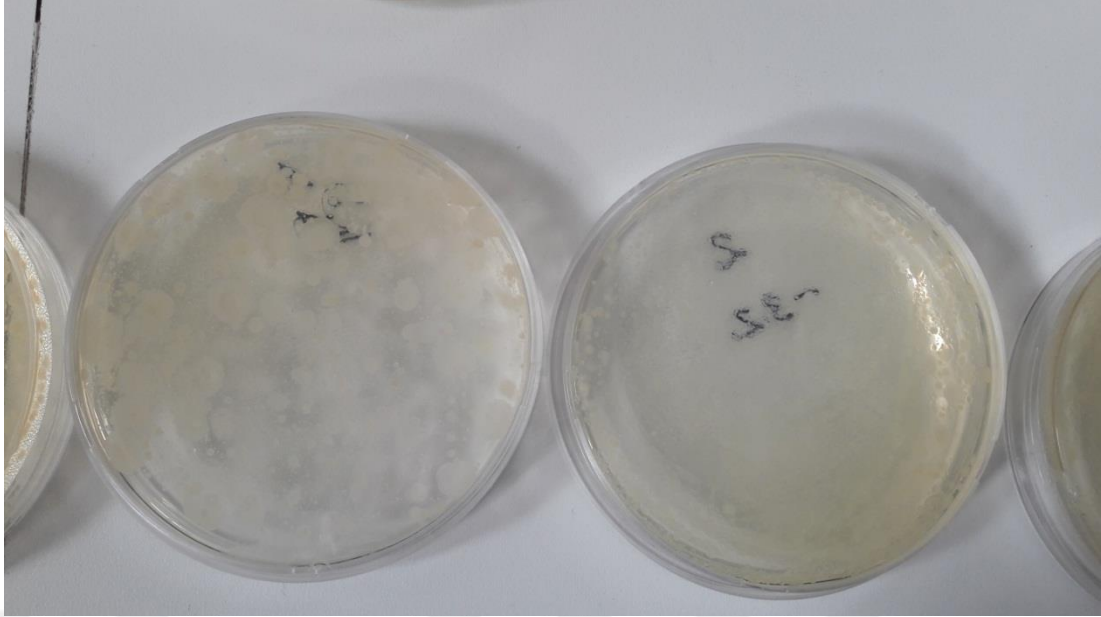
Bu çalışmada mikrobiyal ekim olarak yüzeysel kültürel sayım yönteminden yayma yöntemi tercih edilmiş olup bu yöntemin temel prensibi Petri kutusuna önce besiyerinin dökülmesi, besiyeri donduktan sonra kültürün besiyeri üzerine pipetlenmesine dayanır. Bu yöntemle Petri kutusu içerisinde bulunan besiyeri üzerine 0,1 mL kültür pipetlenip ve Drigalski spatülü ile besi yeri üzerine yayılmıştır. Drigalski cam spatülü hazırlanan %76'lık etil alkol içerisinde sterilize edilmiştir. En seyreltikten seyreltik olmayana yani sırasıyla $10^6/0.1$ den $1/0.1$ 'e drigalski spatülü ile numunenin Petri kabına yayılması yapılarak cam çubuk üzerinde oluşan

mikroorganizmaların birikmesi problemi ortadan kaldırılmıştır. Petri kutularının kapağına giriş için 1, havalandırılmalı biyoreaktör için 2, havalandırılmıy biyoreaktör çıkışı için 3 ve 15 dakikalık fotokataliz ön arıtımına maruz kalmış biyoreaktör çıkış numunesi için 4 kodlanmıştır. Her bir Petri kabına ayrıca seyreltme faktörü/Petri kutusuna pipetlenen hacim kodlanır. Örneğin 1 numaralı ve 3. Seyreltmeye ait petri kabına $10^3/0.1$ kodlanmıştır. Ekim sonunda hazırlanan Petri kutuları inkübatöre hava sirkülasyonu sağlanacak şekilde en fazla 6'lı olarak ters şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 3.6). Bunun amacı, oluşan su buharının yoğunlaşarak besi yerine damlamasını önlemek ve böylece fazla sayıda ve/veya büyük koloni oluşarak sayım hatalarını ortadan kaldırmaktır.



Şekil 3.6. Yayma yöntemi ile mikrobiyal ekim metodu

İnkübatörde 48 saat 37 °C'de inkübasyonun ardından farklı morfolojideki koloniler seçilerek aynı besi yerinde saflık kontrolü yapmak amacıyla pasajlama tekniğiyle Petri kaplarına tekrar ekim yapılmıştır (Şekil 3.7).



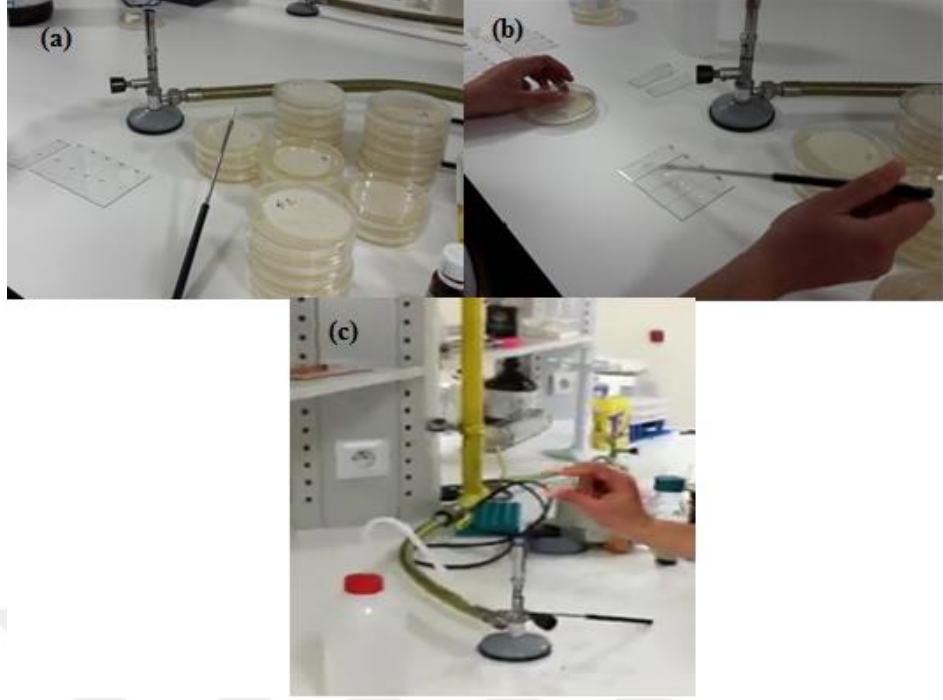
Şekil 3.7. Pasajlama yöntemi sonucu karışık kültürden elde edilen saf kültürler

Petri kaplarında 24 saat 37 °C inkübasyon sonucunda elde edilen izolatlar MALDI-TOF/TOF MS cihazında tanımlanmıştır.

3.2.5.4 Gram Boyama

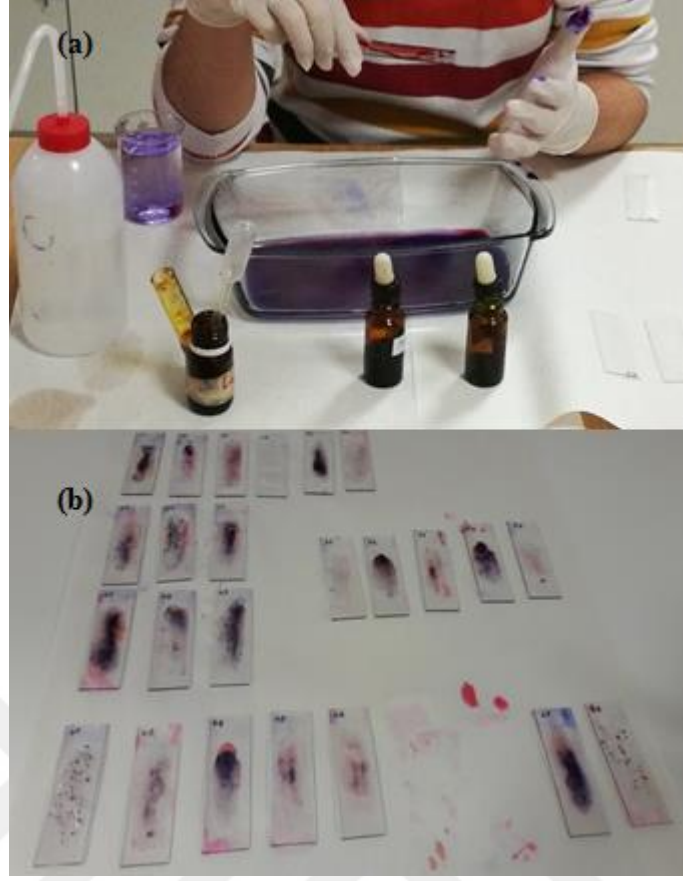
Mikroorganizmaların tür tayininden önce Gram boyama yöntemi uygulanarak ışık mikroskopunda morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bakterilerin boyanmasıyla morfolojileri (şekilleri, büyüklükleri, dizilişleri, hücredeki organellerin varlığı ve yapısı) gözlemlenebilmektedir. Bakteriler gram pozitif ve gram negatif olarak iki gruba ayrılırlar. Bu ayrımı yapabilmek için gram boyamadan yararlanılır. **Gram boyama prosedürü aşağıdaki temel adımlara göre sırasıyla uygulanmıştır:**

- a. Gram boyama öncesinde preparat hazırlamak amacıyla cam lamalar üzerine kültürün dağılacağı kadar saf su damlatılmıştır (Şekil 3.8a). Aseptik teknikle saf kültürden lama kültürün bir öze yardımıyla aktarılması ve lam üzerinde saf su ve kültürün öze ucuyla yayılması (Şekil 3.8b) sonucunda bunzen alevi yanında lamaların kurummasının ardından lamaların alevden geçirilmesiyle “fiksasyon” işlemi tamamlanmış olup (Şekil 3.8c) lam üzerine kültürün sabitlenmesi sağlanır.



Şekil 3.8. Gram boyama öncesi preparat hazırlık aşamaları

- a. 18-24 saat inkübatör ardından elde edilen saf kültürden elde edilen preparatlar kristal violet boyası ile kaplanarak 1 dakika beklenilmiştir.
- b. Preparatlar bol saf su ile yıkanmıştır.
- c. Üzeri lügol (Gram iyot çözeltisi) çözeltisi ile kaplanarak 1 dakika beklenilmiştir.
- d. Lugol çözeltisi akıtılarak saf su ile yıkanmıştır.
- e. Preparatların üzerine %96'lık etil alkol yayılarak 10-15 saniye beklenmiş (dekolorizasyon) ve ardından preparatlar hemen saf su ile yıkanmıştır.
- f. Preparatlar karşıt boya olarak kullanılan safranin ile kaplanarak 10-30 saniye beklenmiş ve bol saf su ile yıkanarak havada kurutulmuştur.
- g. Preparatlara immersiyon yağı damlatıldıktan sonra binoküler karanlık alan mikroskobu ile (BOECO BM-180SP) immersiyon objektifinde inceleme yapılmıştır. Mor renkli bakteriler Gram pozitif, pembe-kırmızı renkliler ise Gram negatif olarak değerlendirilmiştir (Güven ve Demirel Zorba, 2015) (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. (a) Gram boyama yöntemi ve (b) Boyanmış preparatların görüntüsü

Gram pozitif bakteriler, lügol uygulamasından sonra hücrede oluşan kristal violet-iyot kompleksini, alkol ile dekolorizasyon sonrasında hücre dışına bırakamazlar. Bunun nedeni, alkolün hücre çeperindeki suyu alarak uzaklaştırması ve çeperi kurutmasıdır. Böylelikle bu bakteriler mikroskop altında mor renkli görülürler. Gram negatif bakterilerde hücre çeperindeki yağ oranı çok yüksek olduğundan (%15-25), alkol hücre çeperindeki yağı belli ölçülerde çözerek hücre çeperinde bir takım boşluklar meydana gelmesine yol açar.

Kristal viyoleto-iyon kompleksi bu boşluklardan hücre dışına çıkmakta ve hücre yine başlangıçtaki şeffaf haline dönüşmektedir. Bu aşama sonrasında Gram negatif bakteriler karşıt bir boya olan safranin ile boyandıklarında renkleri pembe-kırmızı görünmektedir (Güven ve Demirel Zorba, 2015).

3.2.6 MALDI-TOF-MS ile Mikrobiyal Tür Tayini

Mikroorganizmaların fenotip (dış görünüş) karakterizasyonu makroskobik/mikroskopi metotları, kültür temelli metotlar ve fizyolojik/biyolojik metotlar kullanılarak uygulanır. Bu metotların bazıları bugün hala ekonomik veya mevzuata ilişkin nedenlerden dolayı uygulanırsa bile, bu günlerde yeni tanımlama metotları hücresel, immünolojik ve moleküler tekniklere dayanır. Bunların arasında nükleik asit analizine ilişkin teknikler (G/C oranı, enzim kısıtlama kullanımı, PCR temelli teknikler, hibritleşme temelli teknikler, izotermal teknikler, dizileme tabanlı teknikler, vb.) dünyada en çok kullanılanlar arasındadır (Scheler vd., 2014; Yu vd., 2015). Bakteri tanımlama metotlarının seçimindeki temel kriterler (i) hassaslık ve tanımlama yöntemlerinin özgülüğü, (ii) sağlamlığı, (iii) her analiz için maliyet. Matriks destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi (MALDI/TOF-MS) temelli bakteriyel tanımlama, tür, cins ve hatta bakteri izolatlarının alttürlerini belirlemeye dayalı bir yöntemdir (Nacef vd., 2017). Benzer şekilde, bu teknolojiyle mantar, maya gibi diğer farklı mikroorganizmalar da farklı kaynaklardan belirlenebilir (Chalupová vd., 2014). MALDI/TOF-MS bakteri tanımlamasında özellikle klinik teşhis mikrobiyolojisi ve çevresel türler için güvenilir ve yenilikçi bir yöntemdir (Clark vd., 2013; Welker ve Moore, 2011; Ruelle vd., 2004).

Fakat çevresel bakterilerin tanımlanması ve izlenmesi için bu metodun uygulanmasına ait bilgi oldukça azdır. Literatürdeki bilgilere göre, çevresel izolatların tanımlanması için sadece birkaç metodun başvurulduğu çalışma mevcuttur (Sala-Comorera vd., 2016; Housdorf vd., 2013; Benagli vd., 2012; Emami vd., 2012; Uhlik vd., 2011; Dieckmann vd., 2005).

MALDI/TOF-MS kütle spektroskopisinde kullanılan bir iyonlaşma tekniği olup, bilindik iyonlaşma yöntemleriyle kırılmaya veya parçalanmaya eğilimli olan biyomoleküllerin (DNA, protein, peptit, şeker gibi biyopolimer) ve organik moleküllerin (polimer ve diğer makromoleküller) analiz edilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemle, farklı çeşitlilikte bakteri türlerinin hızlı, kesin ve maliyeti düşük şekilde tanımlanması sağlanmaktadır. Protein veya polimer gibi büyük molekül

ağırlıklı numunelerin iyonları bir lazer yardımıyla oluşmaktadır. (Katalinic ve Hillenkamp, 2007).

Kütle spektrometrisi (MS) uzmanları, farklı moleküllerin moleküler kütesini ölçebilmek için birçok farklı iyon kaynağı, kütle analizörü ve detektör geliştirmektedir. Birkaç çeşit kütle spektrometresi kompleks mikroorganizma proteini karışımını analiz edebilmesine rağmen (Hynek ve Hockel, 2013) MALDI-TOF kütle spektrometresi, (i) bakteriyel örneğin katı yapısıyla MALDI iyon kaynağı arasındaki yeterliliği, (ii) kompleks ve kritik numune hazırlama basamaklarının olmaması, (iii) direk kullanılabilir ve hızlı MS datası eldesi ve (iv) her analiz için düşük analiz maliyetinden dolayı tercih edilmektedir (Welker, 2011). MALDI-TOF kütle spektrometresi, bir kütle analizörüne bağlanan katı numuneler için bir iyon kaynağından oluşup; bu sistem ile serbest alan ortamında belirli bir mesafeye seyahat etmek için uçuş zamanlarına göre iyonlar sıralanır.

Bu çalışmada, Yüksek performanslı MALDI-TOF/TOF-MS (Bruker, AutoFlex) tekniği kullanılarak biyoreaktör giriş atık suyu ve 3 farklı şekilde çalıştırılan (havalandırmalı, havalandırmaz, fotokataliz ön arıtımından geçmiş proses atık suyu) biyoreaktörlerde elde edilen çıkış atık sularındaki bakteriyel çeşitlilik ve tanımlamasının yapılması amaçlanmıştır. Bruker AutoFlex, diğer araçlarla analiz edilemeyen yüksek kütleli "hassas" biyolojik moleküllerin kalitatif analizi için kullanılan bir MALDI-TOF kütle spektrometresidir. 355 nm darbeli UV lazer ile donatılmış olup hem pozitif hem de negatif iyon türlerini inceleyen lineer, refletron veya TOF / TOF çalışma tiplerinde faaliyet gösterebildiğinden oldukça esnek analitik bir araçtır.

3.2.6.1 MALDI-TOF/TOF-MS Profil Tanımlaması

24 saatlik taze kültürden alınan aynı izole bakteri türü MALDI'nin 96 spotlu metal plakalar üzerine üreticinin talimatına göre yüklenmiştir (Bruker, Bremen, Almanya). İlk olarak direk transfer yöntemi (Tek bir koloni üzerine bir kokteyl çubuğu ile dokunup organizmanın ince bir filmini 96 spotlu hedef metal plakanın tek bir noktasına yayarak) ile numune hazırlamak için; biyolojik materyal (tek koloni) MALDI noktalı plakasının üzerine bir gece önceden inkübasyona uğramış sulu Plate Count agarlı petriden alınarak ince bir film olarak direk uygulanır. Matriks olarak HCCA (α -siyano-4-hidroksisinnamik asit) ve standart çözücü olarak %50 asetonitril, %47,5 su ve %2,5 Trifluoroasetik asit bileşimi kullanılmıştır. Matriks çözeltisi hazırlamak için, 250 μ L çözücü içerisinde HCCA matriksi (konsantrasyon:10 mg HCCA/mL) vorteks ile oda sıcaklığında çözündürülür. 1 μ L HCCA matriks çözeltisi biyolojik materyal üzerine kaplanır. Noktalı tabakalar oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Sonrasında hedef tabaka MALDI-TOF/TOF-MS (Bruker, AutoflexSpeed, Bruker) cihazına yüklenerek numuneler otomatik olarak kütle spektrumu oluşturulup MALDI cihazına bağlı AutoFlex kütle spektrometresi (Bruker) kullanılarak analiz edilmiştir. Kütle spektrometresinin kalibrasyonu Bruker'ın bakteriyel test standardıyla yapılmıştır.

< 2.0 skorlu izolatlar için, direk transfer metodu uygulandıktan sonra, tabaka üzerinde yerinde etanol/formik asit ekstraksiyon metodu uygulanmıştır (Haigh vd., 2011). Direk transfer metodu başarısızlığa uğradığı durumlarda, bu yöntem protein ekstraksiyon verimini artırırken sonuçları iyileştirir. Bu yöntemle olabildiğince hızlı bir şekilde numune noktaları HCCA matriks çözeltisi ile kuruduktan sonra kaplanır. Bu yöntemde, 300 μ L suyun Eppendorf tüpüne eklenmesinin ardından biyolojik materyal tüpe transfer edilerek karıştırılır ve hücrenin suyun içerisinde askıda kalması sağlanır. 900 μ L %100 etanol tüpe eklenerek karıştırılır. Gram başına 2 dakika 17000 rpm'de santrifüjleme yapılarak süzüntü dökülür. 2 dakika daha santrifüjleme yapıp havayla kurutulur artık etanol de uzaklaştırılır. 5-50 μ L formik asit-su (70:30 (v/v)) içesine tekrar alınarak aynı miktar asetonitril eklenerek karıştırılır. 17000 rpm'de 2 dakika santrifüjlemeden sonra 1 μ L süzüntü örneği MALDI hedef plakasına eklenir. Havayla kurutulduktan sonra tabaka üzeri 1 μ L HCCA matriks çözeltisi ile kaplanır. Kurutulduktan sonra (yaklaşık 10 dakika) analiz edilir.

3.2.6.2 Bakteri Tanımlaması

Autoflex kütle spektrometresi (Bruker) tarafından MALDI Biotyper yazılımı (versiyon 3.1; Bruker) ve referans veritabanı kullanılarak (pozitif lineer modda, lazer frekansı 50 Hz) kütle spektrumu analizi yapılmıştır. Her bir yüklenen örnekte, pozitif lineer modda 2-20 kDa m/z aralığında, üreticinin otomatik metodu olan MBT_FC.par ile MS sinyalleri elde edilmiştir. Bakteri izolatlarından alınan MALDI-TOF/TOF-MS profilleri ile referans MALDI-TOF/TOF-MS eşleştirilerek BioTyper tarafından Log(Skor) ve ilişkili renk kodu (yeşil, sarı ve kırmızı) ile ifade edilir (EK B-E). BioTyper Log(skor) 2,3'ün üzerindeyse (yeşil renk), tür düzeyinde yüksek olasılıklı tanımlamayı ifade eder. Log(skor) 2,0 ve 2,3 arasında ise, cins düzeyinde yüksek olasılıklı tanımlama ifade edilir (yeşil renk). Log(skor) 1,7 ile 2,0 arasındaysa (sarı renkli) yalnızca olası cins tanımlamasını ifade ederken; skor 1,7'nin altındaysa (kırmızı renk) bunun anlamı bilinmeyen profil ile veri tabanının herhangi biri arasında anlamlı bir benzerlik olmadığı anlamına gelir. Ayrıca, A, B, C tutarlılık kategorileri en yüksek 10 eşleşmenin analizine dayanan Biotyper yazılımı tarafından tanımlamalara atanır. A kategorisi için, türlerin tutarlılığında, en iyi eşleşme MALDI tarafından yeşil olarak sınıflandırılır (tür tanımlaması). B kategorisi için, cins tutarlılığında, en iyi eşleşme yeşil veya sarı olarak sınıflandırılır. Türlerin tutarlılığı koşulları yerine getirilmemiştir. C kategorisi için, tutarlılık yok ve ne tür ne de cins için tutarlılığın var olmadığı söylenebilir (Schulthess vd., 2013).

4. ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 2,4-D'nin Fotokatalitik Yöntemle Arıtılması

4.1.1.1 Kesikli Sistemde Tek Faktörlü 2,4-D Fotokatalizinin Optimizasyonu

2,4-D herbisitinin parçalanmasında optimum koşulların belirlenmesi için pH, TiO₂, başlangıç 2,4-D herbisiti ve H₂O₂ konsantrasyon aralıkları belirlenmiş ve her bir parametrenin 2,4-D herbisiti giderim verimi üzerine etkisi öncelikle incelenmiştir.

4.1.1.2 Ön Çalışmalar

Yapılan bu çalışmada, adsorpsiyon deneylerinde, 0. sürede yaklaşık %14,81 2,4-D herbisiti ve 15. dakika sonunda %37,14 herbisit adsorpsiyonu elde edilmiştir. Fakat 30. dakikadan sonra, TiO₂ yüzeyinde sadece %9,78±1,47 herbisit giderimi görülmüştür. Bu durum denge koşullarına ulaşıldığını göstermektedir. Katalizör yüzeyine düşük 2,4-D adsorpsiyonunun nedeni olarak, kirletici gideriminde temel parçalanma mekanizmasının hidroksil radikalleri varlığından kaynaklandığını ortaya koymaktadır (Zúñiga-Benitez vd., 2016). Bu nedenle, yapılan deneyler UV ışık ve fotokatalizörün beraber kullanılmasının, 2,4-D parçalanması için ne kadar gerekli olduğunu göstermiştir. Benzer olarak Goel vd., çalışmasında (2010), 400 mgL⁻¹ başlangıç 4-klorofenol konsantrasyonunun 4 saat sonunda fotoliz ile %10'dan az giderilebildiğini, fakat fotokatalitik proses ile 4 saat sonunda hızlıca parçalanarak verimin %75'den daha yükseğe ulaştığını bildirmiştir.

Ticari 2,4-D herbisitinin giderim mekanizmaları temel olarak; spektrofotometrik analizler ile karanlıkta karıştırma (TiO₂ üzerine adsorpsiyon), fotoliz (UV), fotokataliz (TiO₂/UV)'dir. TiO₂ ve UV'nin birlikte yer aldığı deneyde 15 dakikada 25 mgL⁻¹ 2,4-D başlangıç konsantrasyonunun maksimum %85,77±0,73'sinin giderildiği gözlenmiştir (datalar gösterilmemiştir). Fotolizde bozunma verimi %13,64±0,92 iken adsorpsiyon verimi yalnızca 30 dakika sonunda %9,78±1,47 olarak elde edilmiştir. Djebbar vd., (2006) çalışmalarında 60 dakika

sonunda karanlık koşullarda sadece %4 2,4-D'nin adsorbe olduğunu bildirmiştir. Bouafia-Chergui vd. (2016) alışmalarında başlangıç konsantrasyonu 10 mgL⁻¹ olan tetrasiklinin direk fotolizle %6'dan daha az miktarının giderilebildiğini bildirmiştir. Muruganandham vd., (2006), TiO₂ ile fotokataliz arıtımında, UV ışıması olmadan (adsorpsiyon) başlangıç reaktif siyahı 5 boyar madde (RB5) konsantrasyonunun %5-9'unun giderilebildiğini bildirmişlerdir. Bamba vd., (2008), fotokatalizör olmadan, fotoliz prosesi ile diuron pestisitinin hidrolize uğramadığını bildirmiştir. Daneshvar vd., (2006) alışmalarında P25 TiO₂ ve ışığın varlığında, 20 dakikada %93 erioglaurine pestisitinin giderilebildiğini belirtirken, TiO₂ olmadan direk fotolizle yalnızca %3 giderimin olduğunu ve bunun ihmal edilebilir düzeyde dűřük gözlemlendiğini bildirmişlerdir.

4.1.1.3 TiO₂ konsantrasyon değişiminin 2,4-D parçalanmasına etkisi

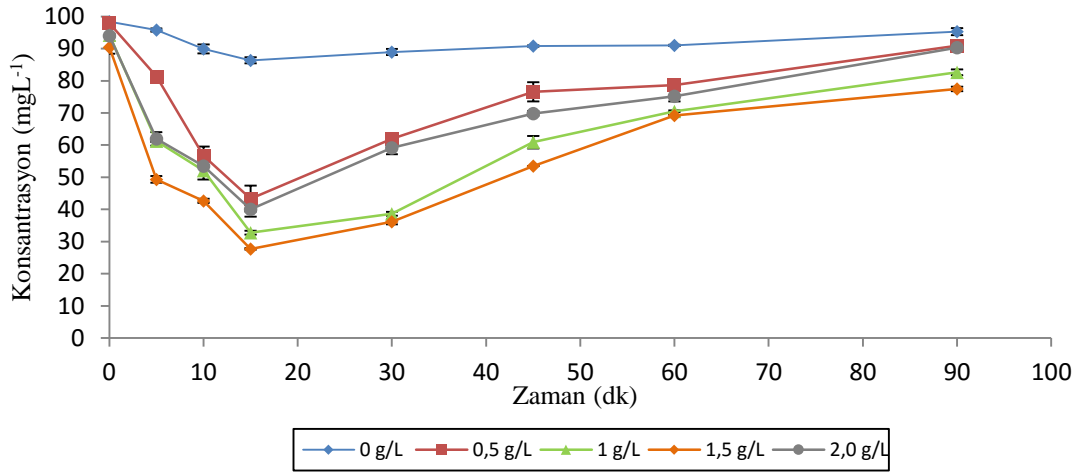
Fotokatalizör olarak TiO₂ konsantrasyonu fotokatalitik proses üzerinde önemli bir role sahiptir. Çalışmada ilk olarak pH 3'de, 100 mgL⁻¹ başlangıç 2,4-D herbisit konsantrasyonunda 0-2,0 gL⁻¹ aralığında farklı dozlarda katalizör konsantrasyonunun etkisi test edilmiştir (şekil 4.1). 2,4-D herbisitinin pKa değerı pH 3'e yakın olduğundan (2.73) kesikli değerler pH 3'de başlatılmıştır (Bazrafshan vd., 2013). şekil 4.1'e göre tüm TiO₂ konsantrasyonları için reaksiyonun başlangıç aşamasında adsorpsiyon hızı yüksektir. Bunun nedeni, fotokataliz prosesinin başlangıcında TiO₂'in ulaşılabilir yüksek yüzey alanına sahip olmasındandır (Sraw vd., 2016). Fakat, özellikle katalizör konsantrasyonu 1,5 gL⁻¹'ye arttığında, reaksiyon hızı en yüksek artışa ulaşmaktadır. Çünkü artan katalizör konsantrasyonu ile daha çok 2,4-D molekölü katalizör yüzeyine adsorplanmakta ve aydınlatma alanındaki herbisit giderimi artmaktadır. Optimum TiO₂ konsantrasyonunun genellikle 1-2 gL⁻¹ arasında olduğu belirtilmiştir (Arsac vd., 2008). Fakat belli bir katalizör konsantrasyonu üzerinde (1,5 gL⁻¹) herbisit giderimi artışının durduğu ve katalizör konsantrasyonundan bağımsız hale geldiği gözlemlenmiştir. Bu sınırın belli miktar TiO₂ miktarı için fotoreaktörün geometrisine ve çalışma şartlarına bağlı olduğu belirtilmiştir (Herrmann, 1999; Qamar ve Muneer, 2005). Ayrıca bu sınır noktada, maksimum TiO₂ konsantrasyonunda tüm partiküller tamamen aydınlatılarak bu sınır noktadan sonra fazla parçacıklarda perdeleme etkisi meydana gelecektir (Herrmann,

1999). Buna göre, parçalanmış moleküllerle TiO₂ partikülleri doygun hale gelmiş, belli bir sınırdan sonra (1,5 gL⁻¹) fotodegradasyon verimi artmamıştır. 1,5 gL⁻¹'den yüksek TiO₂ konsantrasyonlarında, katalizörün askıda partikülleri UVA ışığının geçmesini bloke ederek perdeleme etkisini arttırmışlardır (Berberidou vd., 2017; Deletze vd., 2016; Finçur vd., 2017). Ayrıca, P25 TiO₂ katalizörü yapısal olarak anataz matriksi içerisinde yayılmış rutilin küçük nanokristal bileşenlerinden oluştuğundan katalizör aktivitesi yüksektir (Bamba vd., 2008). Anatazın bant boşluğu enerjisi rutilinkinden daha yüksektir (Haque vd., 2006). Çalışmada kullanılan P25 TiO₂ katalizörünün de anataz fazında olduğu belirlenmiş olup, ileriki bölümlerde faz bileşimi detaylı incelenmiştir.

TiO₂ konsantrasyonunun optimum miktarından daha da artırılması, katalizör kümelerinin oluşumuyla sonuçlanarak katalizör yüzeyindeki aktif bölgelere ulaşamaz hale gelebilmektedir (Yu vd., 2010). Woche vd., (2016) çalışmalarında artan TiO₂ konsantrasyonuna bağlı olarak parçalanma ürünü olan guadinin katalitik aktif yüzeyinin artmasına bağlı deaktivasyonunun yavaşladığını bildirmiştir. Yani, TiO₂ miktarının artması, çözeltinin bulanıklığını artırarak aktif yüzeye ulaşan radyasyon miktarını düşürmüştür. (Kaur vd., 2015; Woche vd., 2016). Bu nedenle, çalışmamızda 1,5 gL⁻¹ optimum fotokatalizör olarak seçilmiştir. Kaur vd., (2015) propikonazolün (25 mgL⁻¹) farklı katalizör konsantrasyonlarında (0,15-0,25 mgL⁻¹) parçalanmasında, parçalanma veriminin %76,77'dan %85,39'ya yükseldiğini fakat katalizör konsantrasyonundaki 0,3 and 0,4 gL⁻¹ artışın propikonazol parçalanmasını azalttığını (%71,8 ve %80,06) vurgulamıştır.

Şekil 4.1 ayrıca tüm çalışılan katalizör konsantrasyonlarında maksimum giderimin 15 dakikada gerçekleştiğini göstermiş olup optik yoğunluğun 15 dakikadan sonra arttığı görülmüştür. Fotokataliz prosesi esnasında birçok ara ürün oluşumu gerçekleşmekte ve 283 nm'de ölçülebilen bu ara ürünlerin girişime neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, Oh ve Tuovinen (1991) yaptıkları çalışmada, UV spektrofotometre ölçümlerinin oldukça hızlı ve tatmin edici bir ölçüm yöntemi olmasına rağmen 2,4-D miktarı ölçümünde uygun bir yöntem olamayacağını ifade etmiştir. Bunun nedeni olarak, UV absorplayıcı ara ürünlerin parçalanma prosesi sırasındaki birikimi gösterilmiştir. Literatürdeki diğer çalışmalara benzer olarak, reaktördeki sıcaklık değişimi ± 1 °C'dir ve fotokatalitik reaksiyonlarda önemli bir

etkiye sahip değildir. Çünkü çok küçük miktarda termal enerji girdisi, bozunmada yer alan radikallere ve bu radikallere dayanan fotokatalitik reaksiyonlar üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir (Woche vd., 2016).



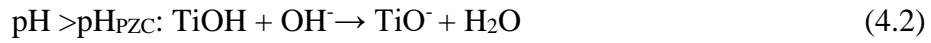
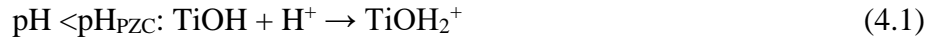
Şekil 4.1. 2,4-D herbisiti konsantrasyonunun gideriminde TiO₂ miktarının etkisi (C₀:100 mgL⁻¹, pH 3, 150 rpm, 22±1 °C)

4.1.1.4 pH'in 2,4-D herbisiti parçalanması üzerindeki etkisi

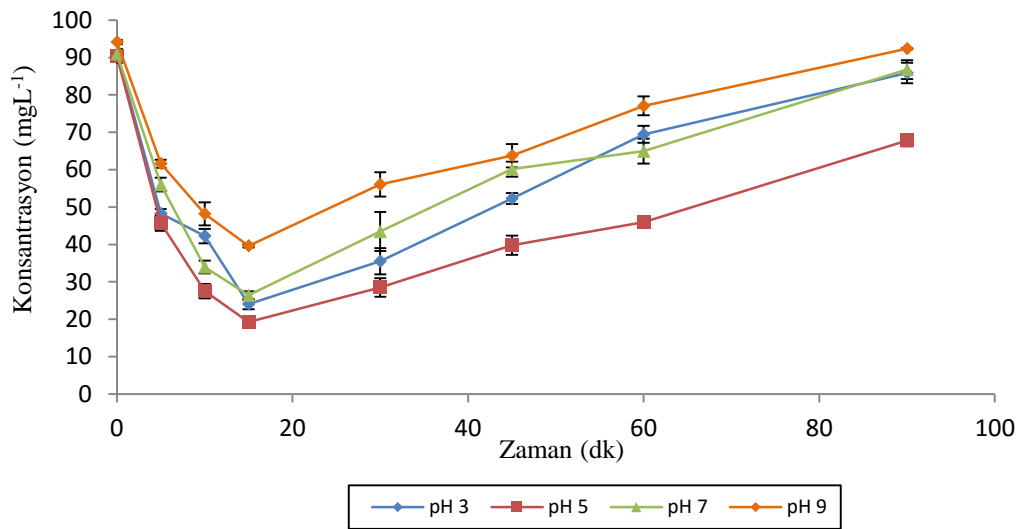
pH ortamı, adsorpsiyon/desorpsiyon işlemlerinin performansını ve fotojenleştirilmiş elektron-boşluk çiftlerinin belirgin şekilde ayrılmasını etkiler (Khenniche vd., 2015). TiO₂ yüzeyinin yükü, yüzeyinin amfoterik özelliğinden dolayı pH'a bağlıdır (Piscopo, 2001). Fotokatalizörlerin yüzey yük durumu ve düz bant potansiyeli, pH değerlerine büyük ölçüde bağlıdır. Ayrıca, organik bileşiğin iyonik formuna (anyonik veya katyonik) bağlı olan katalizörün yüzeyi ile organik molekül arasındaki elektrostatik çekme ve itme, pH etkisiyle geliştirilir. TiO₂'un bir araya toplanması ölçüsü, pH'dan etkilenirken; çözücü molekülleri, katalizör ve radikaller veya ara ürünler arasındaki etkileşim, fotokatalitik proses sırasında meydana gelir (Berberidou vd., 2017).

Fotokatalitik proses üzerinde pH'ın etkisinin yukarıda verilenler ışığında çok önemli olduğu düşünüldüğünden, bu çalışmada, 2,4-D herbisiti giderimi üzerine pH etkisini incelemek amacıyla, pH 3-9 aralığında inceleme yapılmıştır. En yüksek giderim pH 5'de elde edilmiştir (Şekil 4.2). Fotodegradasyon işlemi üzerindeki pH etkisi genellikle kirleticinin türüne ve fotokatalitik proste kullanılan fotokatalizörün sıfır

noktası yüküne (pH_{zpc}) bağlıdır (Finçur vd., 2017). pH etkisi, yarı iletken yüzey, çözücü molekülleri, kirleticiler ve fotokatalitik reaksiyonlar sırasında oluşan yüklü radikaller arasındaki elektrostatik etkileşimde önemli rol oynar (Despotović vd., 2012). pH'ın yarı iletken oksitler tarafından desteklenen organik maddenin bozunmasına etkisi, su içindeki metal oksitlerin yüzey kimyasını yönlendiren asit-baz dengesinden etkilenir ve bu durum Denk. (4.1) ve (4.2)'de verilmiştir (Amalraj ve Pius, 2015; Alalm vd., 2015):



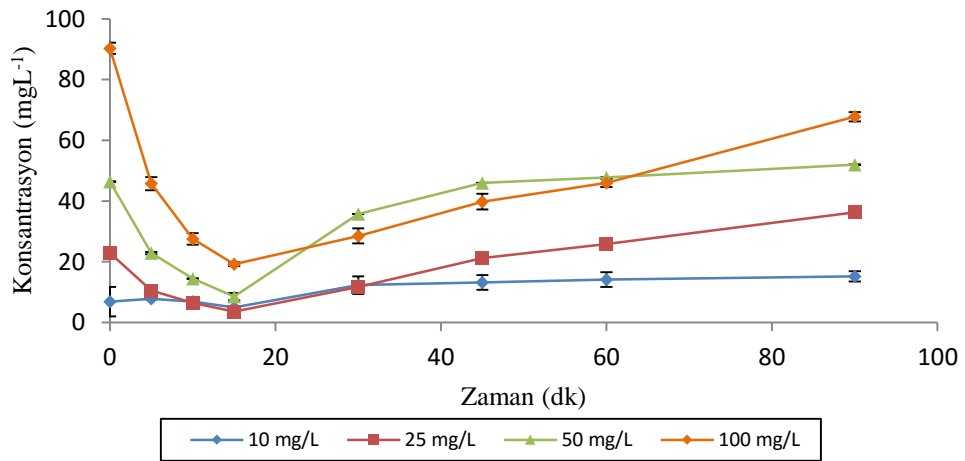
P25 TiO_2 'in sıfır noktası yükü (pH_{zpc}) 6,25'dir (Fenoll vd., 2012; Ahmed vd., 2011). Bu nedenle pH değeri sıfır noktası yükünün pH'ından düşük olduğunda TiO_2 yüzeyi pozitif yüklerle kaplanır. pH 6,25'den yüksek olduğunda katalizör yüzeyi negatif yüklerle kaplanır. 2,4-D'nin pK_a değeri (logaritmik ölçekte asit disosiyasyon sabiti) 2,73'dür (Bazrafshan vd., 2013). Daha düşük bir pH değerinde, pozitif yüklü protonlanmış 2,4-D baskın olur ve yüksek pH'da, negatif yüklü 2,4-D baskındır. Bu yüzden pH 5'de, elektrostatik etkileşim negatif yüklü herbisitini pozitif yüklü TiO_2 yüzeyine tutunması sağlar ve parçalanma verimini artırır. Beklendiği gibi, maksimum giderim verimini sağlayan şart $pK_a^{2,4-D} < pH < pH_{ZPC}^{TiO_2}$ 'da gerçekleşir (Alalm vd., 2015; Jafari vd., 2016).



Şekil 4.2. 2,4-D herbisiti konsantrasyonunun gideriminde pH etkisi (C_0 :100 mgL⁻¹, pH 3, 150 rpm, 22±1 °C, 1,5 gL⁻¹ TiO_2)

4.1.1.5 Başlangıç herbisit konsantrasyonunun 2,4-D herbisiti parçalanması üzerindeki etkisi

Artan herbisit konsantrasyonu ile fotokatalitik oksidasyon veriminin değişimini incelemek amacıyla deneyler 10 mgL⁻¹, 25 mgL⁻¹, 50 mgL⁻¹ ve 100 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonlarında 1,5 gL⁻¹ P25 TiO₂ katalizörü ile pH 5’de gerçekleştirilmiştir. Herbisit konsantrasyonu giderim verimi çalışılan konsantrasyonlarda 10 mgL⁻¹ dışında %81-86 aralığında bulunmuştur. 10 mgL⁻¹ spektrofotometre çalışmaları için oldukça küçük bir konsantrasyondur (Şekil 4.3). 0. sürede ölçülen konsantrasyon başlangıç konsantrasyonundan daima düşüktür ve aradaki farkın 30 dakika karanlıkta karıştırma esnasında TiO₂ partiküllerine adsorplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. En iyi fotodegradasyon verimi 25 mgL⁻¹ (%85,77±0,73)’de meydana gelmiştir. Konsantrasyon 4 kat arttığında (100 mgL⁻¹) herbisit giderim verimi %80,78±0,63’e düşer. 2,4-D konsantrasyonunun azalması önemsiz görünmesine rağmen bu durum artan herbisit konsantrasyonu ile herbisit adsorpsiyonunun fotokatalizör yüzeyine ulaşılabilirliğini sınırlandırır (Qamar ve Muneer, 2005).



Şekil 4.3. 2,4-D herbisiti konsantrasyonunun fotodegradasyona etkisi (pH 5, 150 rpm, 22±1 °C, 1,5 gL⁻¹ TiO₂)

,Herbisit molekülleri tarafından fotokatalizör aktif alanlarının bloke edilmesi ve daha sonra, TiO₂'den ziyade herbisit ile UV ışığının daha yüksek emilimi daha önce bildirilmiştir (Rajeswari ve Kanmani, 2009; Jafari vd., 2016). Deneyler için aynı

katalizör konsantrasyonu kullanıldığında, artan herbisit konsantrasyonuyla daha az aktif alan mevcut olup daha az 2,4-D molekülü OH⁻'den etkilenir. Yüksek herbisit konsantrasyonu ayrıca UV ışınması absorpsiyonu ile girişim oluşturarak fotonların katalizör yüzeyine erişemesine izin vermez ve böylelikle giderim verimi azalır (Jafari vd., 2016).

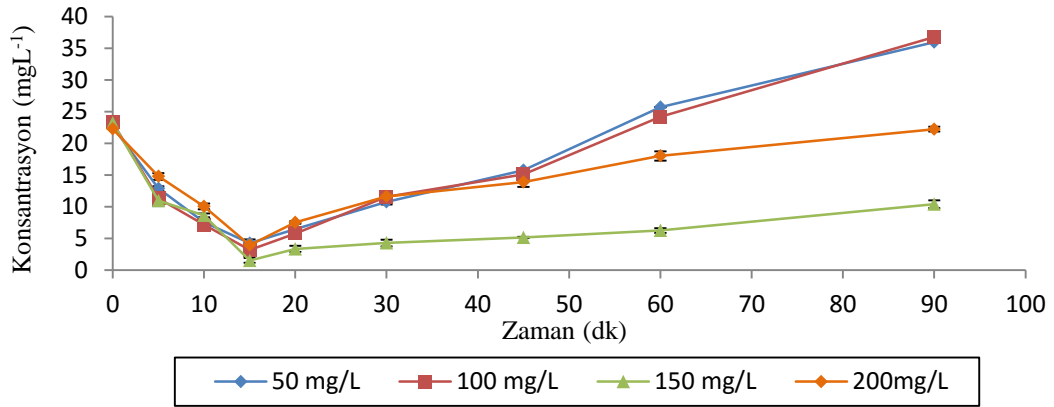
Khenniche vd. (2015), bir çeşit tekstil boyası olan Bezakril sarısının (BZY) P25 TiO₂ varlığında, konsantrasyonun 10 mgL⁻¹'den 117 mgL⁻¹'ye arttığında giderimin %100'den %57'ye azaldığını bildirmiştir. Khataee ve Zarei (2011), yüksek başlangıç kirletici konsantrasyonunda oluşan ara ürünler tarafından hidroksil radikallerinin tüketimi için bir rekabetin başladığını bildirmiştir. Kaur vd., (2015), başlangıç propikonazol fungusinin konsantrasyonunun 5'den 35 mgL⁻¹'ye arttığında propikonazolün parçalanma hızının düştüğünü ifade etmiştir. Kamble vd. (2006) yaptıkları çalışmada fenoksiasedik asit (PAA) konsantrasyonunun arttığında, adsorplanan fenoksi asedik asitin 100-300 mgL⁻¹ arasında arttığını dile getirmiştir. Aynı zamanda PAA'nın rekabetli adsorpsiyonundan fotokatalitik parçalanma ürünleri ile OH⁻ sorumludur. Yüksek konsantrasyonlarda, fotokataliz sırasında oluşan fotokataliz ürün konsantrasyonu yüksektir ve H₂O/OH⁻ ile PAA'nın adsorpsiyonunda TiO₂ üzerindeki ulaşılabilir aktif bölgelerin sayısının azalması parçalanma hızının azalmasından kaynaklanmaktadır. Böylece, hacimce PAA konsantrasyonu arttıkça, OH⁻ / PAA oranının düşük olması nedeniyle fotokatalitik bozunum hızı azalır.

4.1.1.6 Başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunun 2,4-D herbisiti parçalanması üzerindeki etkisi

Hidroksil radikallerinin fotokatalitik parçalama üzerinde önemli etkisi olduğu bilindiğinden H₂O₂ gibi elektron alıcısının eklenmesi hidroksil radikallerinin oluşumunu artırır (Qamar ve Muneer, 2005). 2,4-D herbisidin fotokatalitik bozunma süreci, fotojenleştirilmiş elektronları yakalayabilen ve fotokimyasal reaksiyonu hızlandırabilen hidrojen peroksit ilavesi ile değerlendirilmelidir (Berberidou vd., 2017). Bu nedenle hidrojen peroksit konsantrasyonunun değişiminin fotokatalitik parçalanmaya etkisi (50 ile 200 mgL⁻¹ arasında) incelenmiştir. Sonuçlara göre H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça parçalanma hızı artmaktadır (Şekil 4.4). 150 mgL⁻¹ H₂O₂

konsantrasyonunda, 15 dakika sonunda fotokataliz ile %93,92±1,54 giderim elde edilmiştir.

Daneshvar vd., (2004) düşük hidrojen peroksit konsantrasyonunda, elektron-boşluk birleşiminin inhibe edilebileceğini ve H₂O₂'nin oksijene göre daha iyi bir elektron alıcısı olduğunu bildirmiştir. Ayrıca, hidrojen peroksit, UV / H₂O₂ (Denk. 4.3-4.5) kullanılarak homojen foto-oksidasyon çalışmalarında belirtildiği üzere, fotolitik olarak hidroksil radikalleri üretmek üzere bölünebilir (Daneshvar vd., 2004):



Şekil 4.4. H₂O₂ konsantrasyonunun fotodegradasyona etkisi (C: 25 mgL⁻¹, pH 5, 1,5 gL⁻¹ TiO₂, pH 5, 150 rpm, 22±1 °C)

H₂O₂ konsantrasyonunun 200 mgL⁻¹'ye artışı ile 2,4-D herbisitinin giderim veriminin azaldığı Şekil 4.4'de görülmektedir. H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça ortamda bulunan H₂O₂ ayrışmaya başlayıp, hidroksil radikalleri oluşumu ve fotokatalitik bozunum engellenmiş ya da, fazla H₂O₂ ile ·OH'nin reaksiyona girerek ·HO₂ oluştuğu düşünülür (Elmolla ve Chaudhuri, 2010).

Berberidou vd., (2017), H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça fotokatalitik proses verimliliğinin arttığını ve 100-200 mgL⁻¹ arasında optimuma ulaştığını belirtmiştir. Ayrıca, katalizör reaktöre ilave edilmediğinde, H₂O₂/UV-A, bentazonun etkin bir şekilde parçalanmasında başarısız olmuştur. Alalm vd.. (2015), azami bozunma verimini sırasıyla lambda-sihalotrin, klorpirifos, diazinon ve KOİ için %68,9, %73,3,

%49,1 ve %84 olduğunu bildirmiştir. Buna ek olarak, TiO₂/UV yerine H₂O₂/TiO₂/UV sistemi kullanılarak lambda-sihalotrinin, klorpirifos, diazinon ve KOİ'nin uzaklaştırma verimi sırasıyla %8, %13, %11 ve %5 oranında artmıştır. Daneshvar vd., (2004) hidrojen peroksidin 150 mgL⁻¹ konsantrasyonunda hidrojen peroksit miktarının artmasıyla fotokatalitik oksidasyon verimliliğinin arttığını açıklamış olup, 15 dakikalık ışımaya süresi sonucunda fotokatalitik parçalanma verimi %65,10'a yükseldiğini belirtmiştir.

Aye vd., (2013) yaptıkları çalışmada, H₂O₂ konsantrasyonunun 15 mM'den 25 mM'ye artışının istenmeyen yan ürün oluşumundan dolayı parçalanma verimini düşürdüğünü, bunun da oksidan tarafından etkin UV adsorpsiyonunu engellediğini ifade etmiştir. Elektron alıcı olarak H₂O₂'nin oksijene göre daha çok tercih edileceğinden, elektron-boşluk birleşimi düşük H₂O₂ konsantrasyonlarında inhibe olmaktadır. 150 mgL⁻¹ optimum H₂O₂ konsantrasyonunda birçok deney yapılmıştır. Ayrıca, çözeltide 2,4-D ve H₂O₂ varlığında ve TiO₂ ile aydınlatma yokken gözle görülebilir bir bileşik kaybı gözlemlenmemiştir.

4.1.2 Box-Behnken İstatistiksel Deney Dizaynı (BBD) ile 2,4-D'nin Fotokataliz Prosesi Parametrelerinin Optimizasyonu

Optimizasyonun amacı, modelden deneysel dizayn ve analizler yardımıyla değişkenlerin optimum değerlerini belirlemektir. Yanıt-yüzey yöntemi ile parametrelerin optimum kombinasyonu tahmin edilerek herbisit fotokatalitik parçalanmasının en yüksek yüzdesini elde edilebilir. Her parametre için, çalışma aralığındaki en yüksek ve en düşük sınır değerleri optimal değerleri elde etmek için kullanılır. Kesikli reaktör çalışmalarıyla hedeflenen parametrelerin aralığı daraltılarak yanıt yüzey modeline uygulanmıştır. Yanıt-yüzey yöntemi ile sadece yüksek 2,4-D giderim verimi optimize edilmeyip pH, TiO₂, başlangıç 2,4-D ve H₂O₂ konsantrasyonları için bazı özel koşullar aynı anda incelenmiştir.

Deneysel çalışma, öncelikle Box-Behnken tasarımı kullanılarak katalizör miktarı değişimi, pH, ilk herbisit konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonu arasındaki etkileri ve etkileşimleri incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel verileri temsil etmek ve en uygun regresyon denklemlerini elde etmek için ikinci

mertebeden polinomlar kullanılması Singh vd. tarafından (2015) önerilmiştir. İstatistiksel analiz (regresyon analizi ve proses optimizasyonu) Minitab 17.0 Statistical Software programı ile yapılmıştır.

Box-Behnken Dizaynı (BBD) genellikle proses optimizasyonu için kullanılıp ikinci dereceden yüzeylere uyumluluk için oldukça uygundur (Myers vd., 2009). Modellerin yeterliliğini test etmek için öncelikle veriler varyans analizi ile (ANOVA) değerlendirilir. P değeri 0,05'den düşük olduğunda modelin istatistiksel olarak önemli olduğu ANOVA testine göre kabul edilir. Çalışma parametrelerinin optimum değerleri, bağımlı ve bağımsız değişkenler için 3 boyutlu yanıt-yüzey analiziyle tahmin edilmiştir. Çeşitli deneysel şartlarda 2,4-D herbisitinin parçalanma verimi deneysel değerleri Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Deneysel dizayn, tahmini ve deneysel sonuçlar (peroksitsiz)

Deney sayısı	Deneysel Şartlar			2,4-D parçalanma verimi (%)	
	x ₁ pH	x ₂ TiO ₂ (gL ⁻¹)	x ₃ 2,4-D (mgL ⁻¹)	Deneysel	Tahmini
1	3	0.5	30	25,974	25,281
2	7	0.5	30	50,433	51,126
3	3	1.5	30	54,113	53,420
4	7	1.5	30	66,450	67,143
5	3	1	10	27,273	27,413
6	7	1	10	48,052	46,807
7	3	1	50	35,325	36,569
8	7	1	50	56,883	56,742
9	5	0.5	10	23,377	23,929
10	5	1.5	10	48,701	49,253
11	5	0.5	50	37,273	36,721
12	5	1.5	50	56,104	55,552
13	5	1	30	73,593	73,882
14	5	1	30	74,026	73,882
15	5	1	30	74,026	73,882

Çizelge 4.2. Deneysel dizayn, tahmini ve deneysel sonuçlar (peroksitli)

Deney sayısı	Deneysel Şartlar			2,4-D parçalanma verimi (%)	
	x ₁ pH	x ₂ TiO ₂ (gL ⁻¹)	x ₃ H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	Deneysel	Tahmini
1	3	0.5	150	37,703	37,937
2	7	0.5	150	35,268	36,204
3	3	1.5	150	55,492	54,556
4	7	1.5	150	48,458	48,224
5	3	1	50	42,167	42,194
6	7	1	50	24,614	23,940
7	3	1	250	32,900	33,575
8	7	1	250	43,791	43,764
9	5	0.5	50	56,169	55,908
10	5	1.5	50	67,127	68,036
11	5	0.5	250	60,227	59,318
12	5	1.5	250	75,568	75,829
13	5	1	150	84,091	84,032
14	5	1	150	84,375	84,032
15	5	1	150	83,631	84,032

2,4-D herbisitinin parçalanma prosesinin parametrelerini optimize etmek amacıyla Box-Behnken metodu geliştirilerek toplamda 2 adet 15'er deney seti yanıt yüzey modellemesi için çalışılmıştır. Bu yaklaşım, ticari 2,4-D herbisitinin UV altında parçalanması için geniş bir öngörü oluşturmaktadır. Çizelge 4.1 ve 4.2'de verilen deney dizaynlarına göre 2 adet ampirik 2. dereceden polinomial denklem elde edilmiştir (Baş ve Boyacı, 2007):

$$y = 73,882 + 9,892x_1 + 11,039x_2 + 4,773x_3 - 3,030x_1x_2 + 0,195x_1x_3 - 1,623x_2x_3 - 12,060x_1^2 - 12,579x_2^2 - 19,939x_3^2 \quad (4.6)$$

$$y = 84,032 - 2,017x_1 + 7,160x_2 + 2,801x_3 - 1,150x_1x_2 + 7,111x_1x_3 + 1,096x_2x_3 - 34,353x_1^2 - 5,449x_2^2 - 13,811x_3^2 \quad (4.7)$$

(4.6) ve (4.7) denklemleri için y 2,4-D herbisiti parçalanma verimini (%) ifade ederken, (4.6) denkleminde x₁, x₂ ve x₃ kodlanmış pH, TiO₂ konsantrasyonu ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonunu; (4.7) denkleminde x₁, x₂ ve x₃ kodlanmış pH, TiO₂ konsantrasyonu ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunu belirtir.

Çizelge 4.3. Yanıt-yüzey modeli için ANOVA (peroksitsiz)

Kaynak	Kareler toplamı (Sum of squares)	Serbestlik derecesi (Degree of freedom)	Ortalama kareler (Mean square)	F değeri	p değeri
Model	4262,31	9	473,59	369,99	<0,0001*
x ₁ , pH	782,78	1	782,78	611,53	<0,0001
x ₂ ,TiO ₂	974,87	1	974,87	761,60	<0,0001
x ₃ ,2,4-D	182,23	1	182,23	142,37	<0,0001
x ₁ ²	353,97	1	537,01	419,53	<0,0001
x ₂ ²	453,16	1	584,27	456,45	<0,0001
x ₃ ²	1467,88	1	1467,88	1146,76	<0,0001
x ₁ x ₂	36,73	1	36,73	28,70	0,0030*
x ₁ x ₃	0,15	1	0,15	0,12	0,7450
x ₂ x ₃	10,54	1	10,54	8,24	0,0350*
Artık (residual)	6,40	5	1,28		
Uyum eksikliği (Lack of fit)	6,28	3	2,09	33,49	0,0290*
Saf hata (Pure error)	0,12	2	0,06		
Toplam	4268,71	14			
	R ² =0,9985		R ² (pred)=0,9764	R ² (adj)=0,9958	

*İstatistiksel olarak anlamlı

Çizelge 4.4. Yanıt-yüzey modeli için ANOVA (peroksitli)

Kaynak	Kareler toplamı (Sum of squares)	Serbestlik derecesi (Degree of freedom)	Ortalama kareler (Mean square)	F değeri	p değeri
Model	5553,56	9	617,06	636,87	<0,0001*
x ₁ , pH	32,53	1	32,53	33,58	0,0020
x ₂ ,TiO ₂	410,10	1	410,10	423,26	<0,0001
x ₃ ,H ₂ O ₂	62,77	1	62,77	64,79	<0,0001
x ₁ ²	4060,09	1	4357,47	4497,33	<0,0001
x ₂ ²	71,46	1	109,62	113,14	<0,0001
x ₃ ²	704,27	1	704,27	726,87	<0,0001
x ₁ x ₂	5,29	1	5,29	5,46	0,0670
x ₁ x ₃	202,25	1	202,25	208,74	<0,0001
x ₂ x ₃	4,80	1	4,80	4,96	0,0770
Artık (residual)	4,84	5	0,97		
Uyum eksikliği (Lack of fit)	4,56	3	1,52	10,79	0,0860#
Saf hata (Pure error)	0,28	2	0,14		
Toplam	5558,40	14			
	R ² =0,9991		R ² (pred)=0,9868	R ² (adj)=0,9976	

*İstatistiksel olarak anlamlı

#İstatistiksel olarak anlamlı değil.

Deneysel veriler varyans analiziyle (ANOVA) F-testi, uyum eksikliği (the lack of fit) (Uygun model etrafındaki verilerin değişimi) istatistiksel olarak analiz edilmiş olup 2,4-D herbisitinin parçalanma verimi katalizör dozu, pH, başlangıç herbisit konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonları arasındaki ilişkisine ait sonuçlar Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Ampirik 2. dereceden polinomiyal denklem modelinin ANOVA’sı incelendiğinde her iki modele ait düşük değerli p değerleri de <0.0001 olup hipotez testleri $\alpha=0,05$ (95% güven seviyesi) ile uygulanacağından ve Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’e ait yüksek F değerleri sırasıyla 369,99 ve 636,87 olup modellerin oldukça anlamlı olduğunu doğrulamaktadır. Burada p değerleri modellerin anlamlılığını gösterir (Cho ve Zoh, 2007).

Model 1’e göre tüm katsayılar x_1, x_2, x_3 , ikinci dereceden katsayılar x_1x_1, x_2x_2, x_3x_3 , etki katsayıları x_1x_2, x_2x_3 ; Model 2’ye göre tüm katsayılar x_1, x_2, x_3 , ikinci dereceden katsayılar x_1x_1, x_2x_2, x_3x_3 , etki katsayıları x_1x_3 anlamlılık düzeyi 0,05’den düşük olduğundan 2,4-D herbisiti giderim verimi için istatistiksel olarak %5’den düşük seviyede anlamlıdır.

Model 1 için pH ile 2,4-D konsantrasyonu arasındaki sinerjik etkileşimin 2,4-D herbisit giderim verimi üzerine etkisi istatistiksel olarak anlamsızdır. Model 2 için ise; TiO₂ ile H₂O₂ konsantrasyonu ve pH ile TiO₂ konsantrasyonu arasındaki sinerjik etkileşimin 2,4-D herbisit giderim verimi üzerine etkisi istatistiksel olarak anlamsızdır. Değişkenlerin karesel (örneğin; x_1x_1, x_2x_2, x_3x_3) ve sinerjik etkileri (x_1x_2, x_2x_3, x_1x_3) eğer deneylerin başında uygulanantek faktörlü optimizasyon metodu uygulanırsa gözlemlenemeyecektir (Kasiri vd., 2008).

Denklem 4.6 ve 4.7’ye göre iki modelde de ikincil dereceli terimlerden TiO₂ konsantrasyonu, pH, Model 1’de için ikincil dereceli başlangıç 2,4-D konsantrasyonu ile Model 2’de ise H₂O₂ konsantrasyonları negatif etkiye sahip olup artışları kirletici madde giderimi etkisine neden olup herbisit dönüşümünü azaltır (Schenone vd., 2015). Denklem 4.6 ve 4.7’deki TiO₂’in pozitif katsayıları kalan katalizör yükünün 2,4-D mineralizasyonunu desteklemesi anlamına gelmektedir. Denklem 4.7’deki gibi başlangıç pH değerinin negatif olması H₂O₂’nin varlığında mineralizasyonun asidik bölgede hızlı olacağını belirtmektedir. López-Vásquez vd., (2011), serbest hidroksil radikallerinin aromatik halkaya tercihen asidik bir pH’da yan zincirlere kolaylıkla bağlandığını ve 2,4-D asidik ortamda daha iyi bozunduğunu açıklamıştır. Denklem 4.6’ya göre TiO₂ ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu arasında sinerjik bir etkileşim

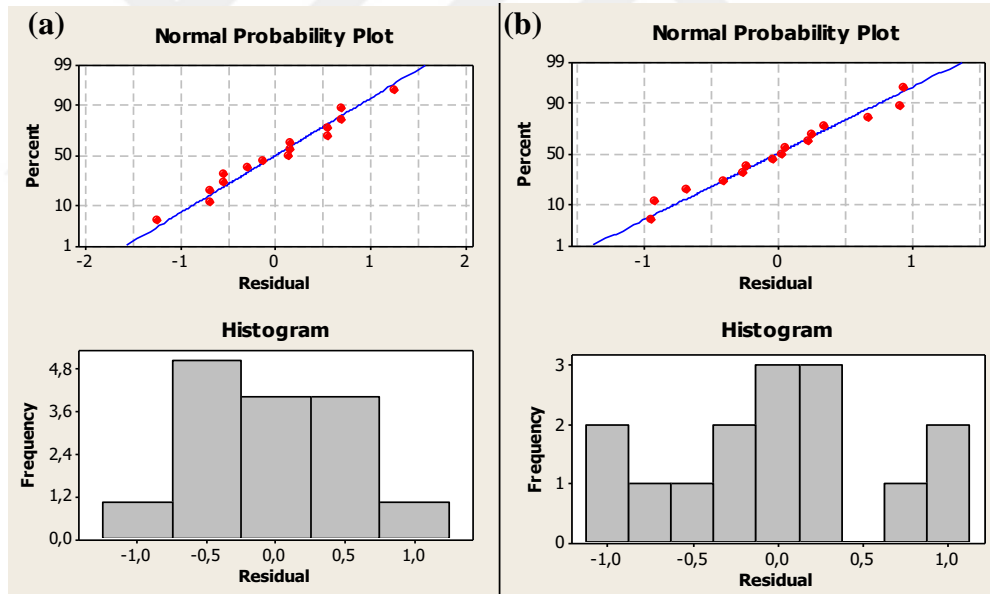
olup, Denklem 4.7'ye göre de, H₂O₂'nin varlığında en yüksek sinerjik etkileşim pH ile H₂O₂ konsantrasyonları arasında gerçekleşir. Denklem 4.6'ya göre, 2,4-D konsantrasyonu ile başlangıç pH'ı arasındaki etkileşim, 2,4-D'nin anyonik karakteri ve asidik ortamda oksidan türlerin saldırı yönlenmesinin desteklenmesiyle alkalıdır (López-Vásquez vd., 2011). López-Vásquez vd. (2011) düz plakalı fotoreaktör ile yaptıkları çalışmada optimum koşulları pH 5,58, 0,56 gL⁻¹ TiO₂, 30,41 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonu ve %66,87 2,4-D parçalanması olarak bildirmiş olup elde edilen sonuçlar yaptığımız çalışmadaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

Singh vd., (2015) akrilonitril giderim veriminin ANOVA sonuçlarına göre F değerinin 62,75 olduğunu ve bunun modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterdiğini ifade etmiştir. Ayrıca, Chaibakhsh vd. (2016) nötr kırmızı boyanın F değerinin 547,91 olduğunu ve bunun modelin %95 güven seviyesinde modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu bildirmiştir. Ayrıca “lack-of fit F-değeri” model 1 ve model 2 için sırasıyla 33,49 (p değeri, %2,90) ve 10,79 (p değeri, %8,60) olup sadece %2,90 ve %8,60 şansla “Lack of Fit F-değeri” nin gürültüden kaynaklandığını belirtmiştir. Determinasyon katsayısı (R²), açıklanan değişkenin toplam varyasyona oranı olup, bulunan sonucun gerçek deneysel verilere uyum derecesini (degree of fit) gösterir. Lineer bir modelin anlamlılığı determinasyon katsayısı (R²), tahmin edilen determinasyon katsayısı (R²_{pred}) ve düzeltilmiş determinasyon katsayısı (R²_{adj}) ile belirlenir. Bu katsayılar modelin tüm tahmin edilebilir kapasitesini karakterize eder (Baş ve Boyacı, 2007). R² 1'e yakın olduğunda, model gerçek deneysel verilere daha iyi uyum gösterir (Larson ve Farber, 2003; Utts ve Heckard, 2002). Çizelge 4.3 ve 4.4'deki “tahmini R²”, “düzeltilmiş R²” ile makul tutarlılık göstermektedir. Joglekar ve May (1987)' e göre, bir modelin en iyi uyumu gösterebilmesi için R²'nin mutlaka en az 0,80 olmalıdır. Çizelge 4.3 ve 4.4'e göre yanıt değişkenleri sırasıyla 0,9985 ve 0,9991 olup 0,80'den büyüktür ve 2,4-D herbisitinin TiO₂ ve H₂O₂ ile fotokatalitik yöntemle parçalanması bu regresyon modelleriyle açıklanabilmektedir. Çok yüksek bir kararlılık katsayısı da modelin parametreler arasındaki gerçek ilişkiyi temsil etme uygunluğunu göstermiştir (Chaibakhsh vd., 2010).

Çizelge 4.3'e göre pH'ın (x₁) başlangıç 2,4-D konsantrasyonu (x₃) etkileşimi (x₁x₃) hariç tüm değişkenler istatistiksel olarak anlamlıdır (p<0.05). Çizelge 4.4.'e göre de pH'ın (x₁) TiO₂'yle (x₂) etkileşimi (x₁x₂) ve TiO₂

konsantrasyonunun (x_2) H_2O_2 konsantrasyonu (x_3) ile etkileşimi (x_2x_3) istatistiksel olarak anlamsızdır ($p > 0,05$). Çizelge 4.3’de, regresyon modelindeki tek terimli katsayıların değerine göre, TiO_2 konsantrasyonu ve sonra pH’ın değerinin 2,4-D herbisitinin parçalanmasına başlangıç 2,4-D konsantrasyonuna göre daha öncelikli etkisi olduğu görülmektedir. Kaur vd., (2015) çalışmasında TiO_2 dozu katsayısının yüksek olduğunu ve bu nedenle parçalanma üzerinde etkisinin yüksek olduğunu vurgulamıştır. TiO_2 ’den sonra ise pH’ın parçalanma üzerinde etkin rol oynadığını ifade etmiştir.

Ayrıca, pH ve TiO_2 konsantrasyonunun etkileşimi herbisit giderimi üzerinde etkilidir. Aynı şekilde Çizelge 4.4’e göre de, TiO_2 konsantrasyonu ve sonra H_2O_2 konsantrasyonunun değerinin 2,4-D herbisitinin parçalanmasına pH’a göre daha öncelikli etkisi olduğu söylenilebilir. Bunun yanında, pH ve H_2O_2 konsantrasyonunun sinerjik etkisi herbisit gideriminde oldukça etkilidir.



Şekil 4.5. Yüzde bozunum için artıkların normal olasılık grafiği ve histogramları (a) H_2O_2 yokluğu (b) H_2O_2 varlığı

2,4-D herbisitinin parçalanma verimi için, normal olasılık grafiği ve bu kalanların nokta diyagramı Şekil 4.5’de H_2O_2 varlığında ve yokluğunda gösterilmiştir. Bu grafik üzerindeki veri noktaları, analitlerin temel varsayımlarının karşılandığına dair sonuca destek vererek makul derecede düz bir çizgiye yaklaşmaktadır (Singh vd., 2015). Ayrıca, histogram diyagramları verilerin artık frekanslarının simetrik olarak

hizalanmasını göstermektedir. Her cevabın tahmini için artıklar en düşük olduğundan gelişmiş modellerin yeterli olduğu düşünülmektedir (Singh vd., 2015).

4.1.2.1 Çoklu cevap optimizasyonu

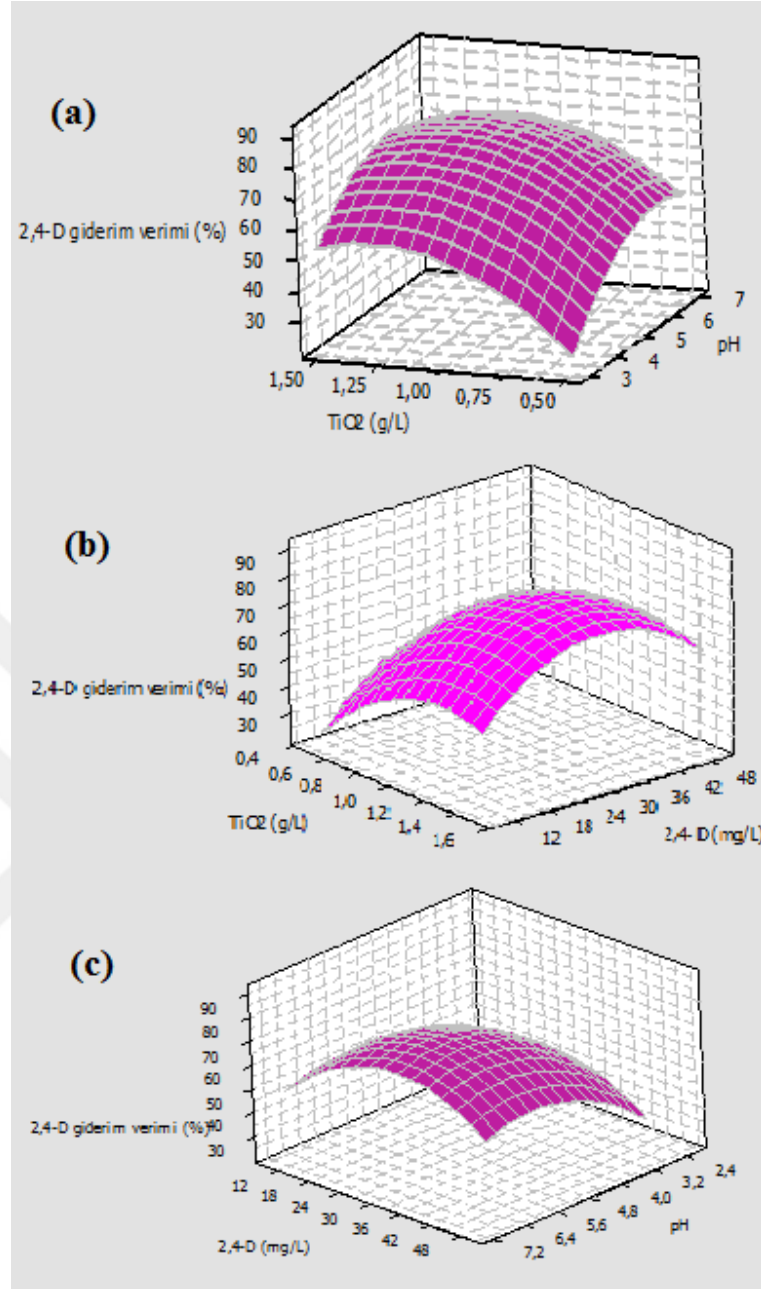
3-boyutlu yüzey grafikleri, reaksiyon şartlarının optimizasyonu için regresyon denkleminin grafiksel ifadeleridir ve reaksiyon sisteminin şartlarının açığa çıkarılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bu şekildeki çizimler, diğer değişken orta seviyede sabit kalmaktayken iki değişkenin giderim verimi üzerindeki etkisini göstermektedir (Çizelge 4.1 ve 4.2). 3 farklı bağımsız değişken ve bağımlı değişkenin arasındaki etkileşimin sonuçları Şekil 4.6 ve 4.7’de gösterilmektedir.

Model 1 için, katalizör yükü, başlangıç herbisit konsantrasyonu ve pH'ın negatif ikinci dereceden faktörleri polinom ifadesinde tüm parametrelerin optimum konsantrasyonlarının ortalama değerlerde olduğunu doğrulamıştır (yaklaşık olarak sırasıyla; $1,20 \text{ gL}^{-1}$, 32 mgL^{-1} ve $5,70$). Bu nedenle, tüm parametrelerin en yüksek ve en düşük değerleri herbisit giderimini kısıtlar. Model 2 için, katalizör yükü, peroksit konsantrasyonunun negatif ikinci dereceden faktörleri polinom ifadesinde tüm parametrelerin optimal konsantrasyonlarının ortalama değerlerde olduğunu doğrulamıştır (yaklaşık olarak sırasıyla $1,34 \text{ gL}^{-1}$ and 161 mgL^{-1}). Bu yolla TiO_2 ve H_2O_2 'nin çok yüksek ve çok düşük değerleri kirleticinin parçalanmasını kısıtlar (Zúñiga-Benitez vd., 2016). Ayrıca, Model 1 için herbisit giderim veriminde tekli bağımsız değişken olarak en önemli terim TiO_2 olup ($F=761,60$) ardından pH ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu etkisi sırasıyla önem taşımaktadır. Model 2 için ise, TiO_2 ve H_2O_2 konsantrasyonları en yüksek etkiye sahiptir.

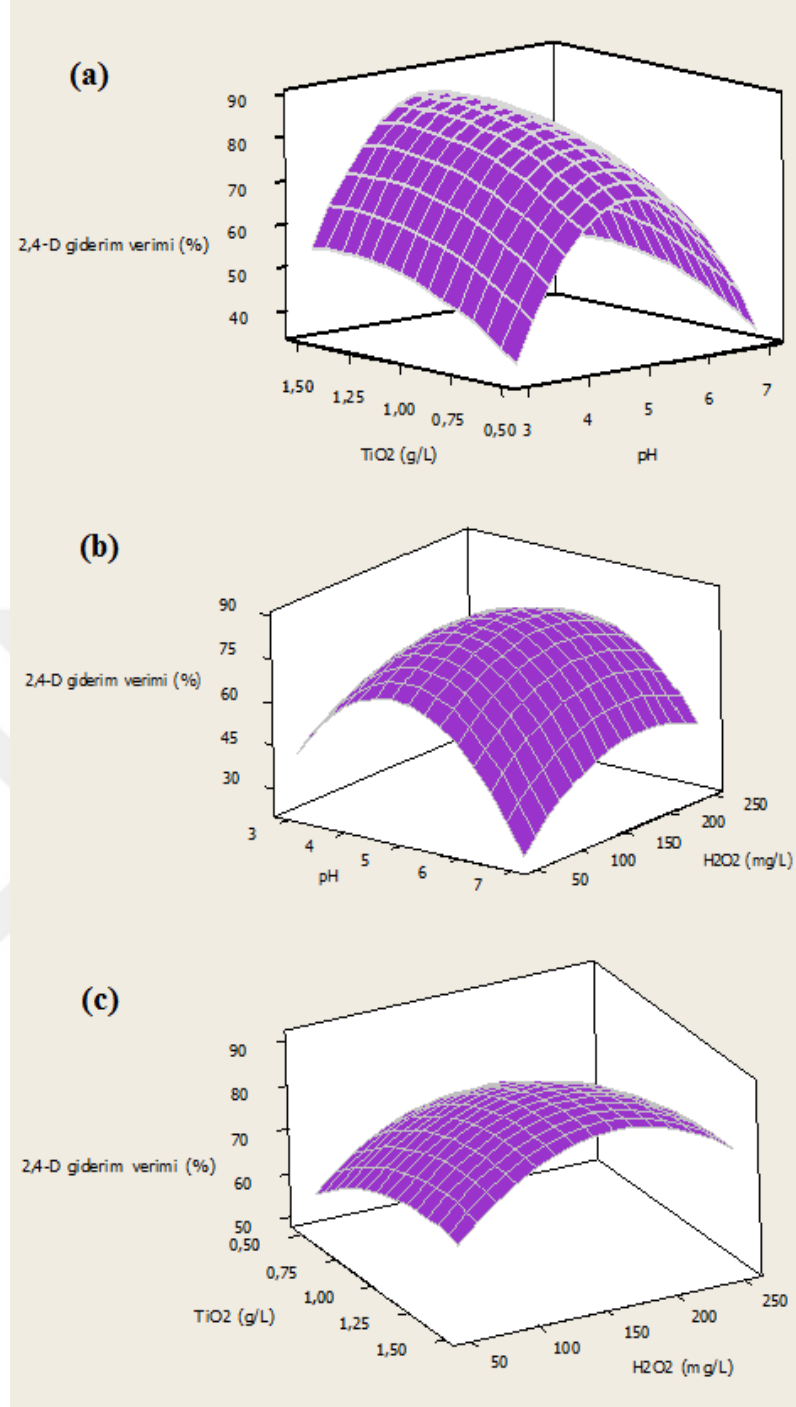
Şekil 4.6(a)'ya göre pH ve TiO_2 'in etkileşiminin 2,4-D herbisiti giderimine etkisi gösterilmiştir. Şekle göre optimum seviyeye kadar pH (5) ve TiO_2 ($1,5 \text{ gL}^{-1}$)'nin beraber artışı 2,4-D herbisiti giderimini arttırmış yapılan kesikli sistem çalışmalarıyla uyum göstermiştir. Fakat pH'ın optimum seviyeden sonraki artışı, TiO_2 değişimi deneysel aralıklardayken 2,4-D giderim verimini azaltmaktadır. pH 5'in altında katalizör miktarının artışı herbisit parçalanmasını arttırmaktadır. Düşük bir katalizör miktarı da herbisit parçalanma yüzdesinin düşük olmasına neden olmuştur. Minimum herbisit giderimi, düşük pH ve düşük katalizör dozunda

gözlenmiştir. Optimum pH değerinden sonra (pH 5), parçalanma yüzdesi kademeli olarak azalmaya başlamıştır. Bunun nedeni, yüksek pH'da yükseltgeyici radikaller hızlıca uzaklaştırılır ve herbisit molekülleriyle reaksiyona giremezler (Pare vd., 2011). Şekil 4.6(b)'de açıkça görüldüğü gibi TiO_2 ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu arttıkça 2,4-D giderim verimi artmaktadır. Fakat 2,4-D giderim verimi trendi yüksek seviyede TiO_2 konsantrasyonu ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu altında azalmaktadır. Şekil 4.6(c)'de pH ve başlangıç 2,4-D herbisitinin 2,4-D giderim verimine etkisini göstermektedir. Şekil 4.6(c)'ye göre pH ve konsantrasyonun 2,4-D giderim verimi üzerine etkisi çan şekilli yanıt yüzeyi meydana getirmiştir. Buna göre, pH ve 2,4-D konsantrasyonu optimum noktalarına yaklaştığında, 2,4-D giderim verimi maksimum seviyeye yaklaşır.

pH-başlangıç 2,4-D konsantrasyonunun sinerjik etkisi pozitif katsayıya sahip olup pH ve herbisit konsantrasyonunun birlikte artışının reaksiyon hızını arttırdığı görülmektedir.



Şekil 4.6. 2,4-D herbisiti giderim verimine pH, TiO₂ konsantrasyonu ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonu etkisi (a) başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 30 mgL⁻¹'de sabit tutulmuştur; (b) pH 5'de sabit tutulmuştur; (c) TiO₂ konsantrasyonu 1 gL⁻¹'de sabit tutulmuştur



Şekil 4.7. 2,4-D herbisiti giderim verimine pH, TiO₂ konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonu etkisi (a) H₂O₂ konsantrasyonu 150 mgL⁻¹'de sabit tutulmuştur; (b) TiO₂ konsantrasyonu 1 gL⁻¹'de sabit tutulmuştur; (c) pH 5'de sabit tutulmuştur.

Şekil 4.7 (a)'ya göre pH ve TiO₂'in etkileşiminin 2,4-D herbisiti giderimine etkisi gösterilmiştir. Şekle göre TiO₂ konsantrasyonunun artması pH asidik bölgedeyken (pH 3-5) 2,4-D giderimini artırmıştır. TiO₂ konsantrasyonda artış olmasına rağmen pH optimum değer seviyelerinde (yaklaşık pH 5) 2,4-D giderimini arttırabilmiş ve yapılan kesikli sistem çalışmalarıyla uyum göstermiştir. Şekil 4.7 (a) (b)'deki pH/TiO₂ ve pH/H₂O₂ yüzey grafiklerine göre, pH'ın artmasıyla 2,4-D herbisiti parçalanması artış göstermiş ve sonra, parçalanma azalmıştır. Optimum koşuldan daha düşük pH değerinde, daha az OH⁻ radikali üretimine bağlı olarak organik kirleticilerin oksidasyonu azalır. Optimum pH koşullarının üzerinde, H⁺ iyonu üretimi azalarak daha az miktarda OH⁻ radikali oluşumuna yol açmaktadır (Thind vd., 2017; Jung vd., 2009). Şekil 4.7 (b) (c)'deki yüzey grafiklerinde, 2,4-D herbisitinin giderimi artmış ve sonrasında azalmaya başlamıştır. Parçalanmanın azalması H₂O₂ konsantrasyonunun artışına bağlı olarak radikallerin giderilmesindedir. Benzer sonuçlar kirletilmiş suların TiO₂/H₂O₂ temelli fotokatalitik arıtım metoduyla uygulamalarında da gözlenmiştir (Thind vd., 2017; Malato vd., 2002).

Modellere bakıldığında maksimum 2,4-D giderimi için optimum koşullar; Model 1 için pH 5.70, TiO₂ konsantrasyonu 1,20 gL⁻¹, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 32 mgL⁻¹; Model 2 için pH 4,94, TiO₂ konsantrasyonu 1,34 gL⁻¹ ve H₂O₂ konsantrasyonu 161 mgL⁻¹'dir. Her iki model için de kesikli reaktörde elde edilen optimum koşullara yakın sonuçlar elde edilmiştir (pH 5, TiO₂ konsantrasyonu 1,5 gL⁻¹, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 25 mgL⁻¹, 150 mgL⁻¹ H₂O₂).

Optimum koşullar altında Model 1'e göre tahmin edilen maksimum 2,4-D herbisiti giderimi %78,10, Model 2 için ise %86,63'dür (Çizelge 4.5). Çizelge 4.1 ve 4.2'deki tahmin edilen değer ile deneysel değer arasındaki iyi bir uyum, 2,4-D herbisitinin fotokatalitik bozunmasını uyarmak için modelin geçerliliğini teyit eder. Abigail ve Chidambaram (2016) çalışmasında 2,4-D'nin pirinç kabuğu ile adsorpsiyonu sonucu regresyon değeri 0,982 ve maksimum giderim %96,87 iken maksimum 2,4-D giderimi için optimum koşullar sırasıyla; pH 5,0, sıcaklık 30°C, n-RH dozu 1,5 gL⁻¹, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 100 mgL⁻¹ ve temas süresi 60 dakika bulunmuştur.

Çizelge 4.5. Fotokatalitik parçalama prosesi parametrelerinin optimal değerleri

Değerler	Optimum değer	2,4-D herbisiti parçalanması (%)
pH	5,7	
TiO ₂ (gL ⁻¹)	1,20	% 78,10
2,4-D (mgL ⁻¹)	32	
pH	4,94	
TiO ₂ (gL ⁻¹)	1,34	% 86,63
H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	161	

4.1.3 UV/TiO₂ ile 2,4-D Herbisiti Gideriminin Kinetiği ve Mineralizasyonu

İOP tabanlı sistemler için, hedef kirleticinin tamamen mineralleşmesi dikkate alınması gereken kritik bir konudur. Tamamlanmayan mineralizasyon, ana bileşikten daha toksik veya daha az toksik olabilecek sistemdeki ara ürün kalıntılarına işaret eder (Lu vd., 2011; Dong vd., 2015). Bir organik molekülün tamamen fotokatalitik olarak bozunması genel olarak tüm karbon atomlarının gaz halindeki CO₂'ye dönüştürülmesine ve heteroatomların çoğunlukla çözültide kalan inorganik anyonlara kadar ilerlemesine neden olur. CO₂ ve H₂O'nun oluşumuna ek olarak, serbest inorganik iyonların oluşumu ve adsorplanabilir organik halojen (AOX)'lerin giderimi 2,4-D herbisitinin moleküler yapısına bağlı olarak mineralizasyonunu belirleyici faktörlerdir. Mineralizasyonun tamamlanması için gerekli olan süre, ana bileşiğin tamamen giderilmesi için gerekli olan arıtma süresinden daha uzundur (180 dakika içerisinde, 25 mgL⁻¹ 2,4-D için fotokataliz prosesiyle %97,47±0,27 giderim gerçekleşmiştir).

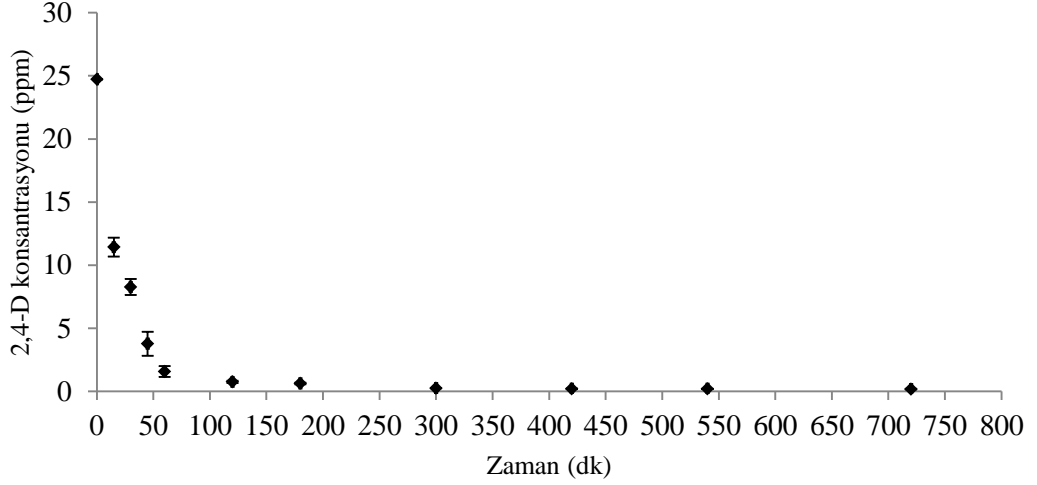
Affam ve Chaudhuri (2013) yaptıkları çalışmada, sipermetrin (CPT), klorotalonil (CTN) ve klorpirifos (CPF) pestisitlerin giderimi 30 dakikada tamamlanırken, optimum çalışma şartlarında (TiO₂ 1.5 gL⁻¹, H₂O₂ 100 mgL⁻¹, pH 6 and 300 dk ışınlama), KOİ ve TOK giderimi sırasıyla %53,62 ve %21,54 ve biyolojik parçalanabilirlik indeksi (BOİ₅/KOİ oranı) 0,26'ya yükselmiştir.

Atıksu içerisinde organik moleküllerin bulunması tamamlanmış mineralizasyonun en önemli göstergelerinden biridir. Bu nedenle, yalnızca ilk kirleticinin giderilmesi değil, aynı zamanda CO₂ ve inorganik iyonlara mineralize olmasını da takip etmek önemlidir (Goel vd., 2010). 24 saat aydınlatma süresi sonunda, 2,4-D'nin fotokatalitik mineralizasyonunun temeli fazla oksijen varlığında aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:



2,4-D'nin toplam mineralizasyonunu incelemek için, iki set deney süreci uygulanmıştır: (a) kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), adsorplanabilir organik halojen (AOX) ve (b) aydınlatmanın bir fonksiyonu olarak amonyum azotu, nitrat-azotu gibi inorganik iyonların oluşumuna bakılmıştır.

İlk aşamada, kinetikler hakkında bilgi edinmek için toplam 2,4-D giderimi ve toplam mineralizasyona kadar fotokatalitik oksidasyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.8). Tüm mineralizasyon çalışmaları 24 saatte yapılmış olup grafiklerde daha iyi bir görüntü elde edilebilmesi için 12 saatte sınırlandırılmıştır. 2,4-D herbisitinin fotodegradasyon verimi ile UVA aydınlatma süresi arasındaki ilişki elde edilen optimum koşullarda, pH 5'de 25 mgL⁻¹ herbisit konsantrasyonunda, 1,5 gL⁻¹ TiO₂ konsantrasyonunda incelenmiştir. LC-MS/MS analizlerine göre 180 dakika sonunda %97,47 2,4-D parçalanma verimi elde edilmiştir (Şekil 4.8). Djebbar vd., (2006) yaklaşık 100 dakika içinde pH 4,2'de 5,10⁻⁴ M 2,4-D'nin hızla parçalandığını bildirmiştir. Fotokataliz sırasında üretilen OH• radikallerinin oksitleme gücünün, 2,4-D'yi CO₂, H₂O ve diğer mineral asitlerle tamamen oksitleyecek kadar güçlü olduğu bilinmektedir (Amalraj ve Pius, 2015). Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, 60 dakikadan 180 dakikaya kadar yalnızca %5 2,4-D fotodegradasyonu gerçekleşmiştir. Bunun olası nedeni olarak, aydınlatma süresi arttıkça çok sayıda küçük organik molekülün üretilmesi ve TiO₂ yüzeyine adsorbe edilmesi gösterilebilir. Böylece, 2,4-D moleküllerine bağlanacak HO•radikalleri oluşmuştur (Amalraj ve Pius, 2015).



Şekil 4.8. 2,4-D parçalanmasının fotodegradasyon esnasında 2,4-D konsantrasyon profili (♦) ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$)

Mineralizasyon KOİ ve TOK ölçümleri ile incelenmiştir. KOİ atıksuyun organik gücünü ölçmek için kullanılan ve organik maddelerin düşük içeriğini ve çevredeki tamamlanmış oksidasyon için düşük oksijen ihtiyacını ifade eder (Sarwan vd., 2012). KOİ'nin azalması mineralizasyon veya organik bir türün parçalanma derecesinin de ifadesidir (Verma vd., 2013). Aydınlatma süresi boyunca da TOK'un azalması, 2,4-D'nin foto-oksidasyonla ara ürünlere ve reaksiyon ilerledikçe CO_2 ve H_2O 'ye dönüştürüldüğünü ifade eder (Diaz vd., 2016). Diaz vd., (2016), fotooksidasyon yan ürünlerinin varlığının, fotokatalitik reaksiyon sırasında toksisitenin değişimine katkıda bulunduğunu belirtmişlerdir.

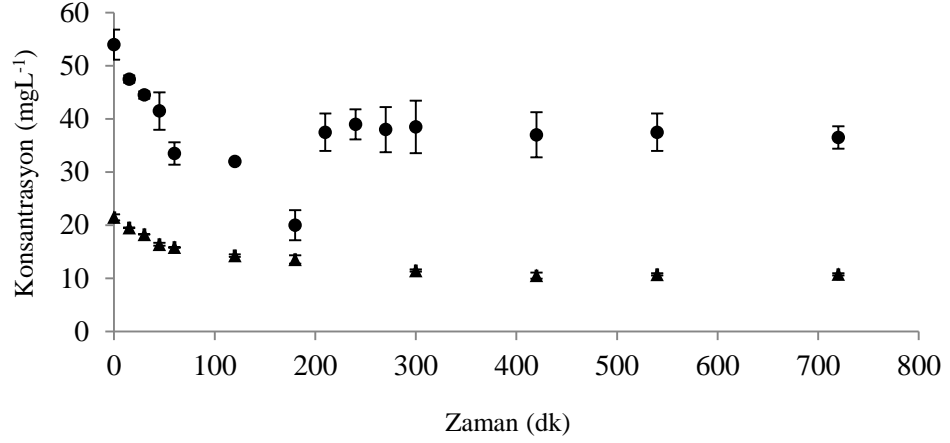
24 saatlik uzun fotokataliz deneyi sonucunda yaklaşık $53,04 \pm 3,14$ TOK giderimi elde edilmiştir. 180 dakika sonunda en düşük KOİ konsantrasyonu $20 \pm 2,83 \text{ mgL}^{-1}$ olarak ölçülmüş olup, bu değer $13,56 \pm 0,77 \text{ mgL}^{-1}$ TOK konsantrasyonuna karşılık geldiği görülmüştür (Şekil 4.9). 180 dakika sonunda, başlangıç KOİ konsantrasyonunun $65,52 \pm 3,88$ gibi önemli kalan organik madde içeriği giderilmiştir. Bu aynı zamanda TOK giderimiyle de doğrulanmıştır. 24 saat sonunda 2,4-D'nin başlangıç karbon içeriğinin $53,04 \pm 3,14$ 'ü CO_2 'e dönüşebilmesine karşın, 2,4-D'nin fotokatalitik mineralizasyonu tamamlanmıştır (Şekil 4.8). Bu durum ilk molekülün parçalanmasıyla toplam mineralizasyon arasında organik ara ürünlerin oluşmasına bağlanabilir. Verilen deneysel şartlarda tamamlanmış mineralizasyonun

gerçekleşmesi için daha uzun aydınlatma sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır (Deletze vd., 2016).

Önceki bölümde de anlatıldığı gibi, adsorpsiyon prosesi TiO_2 katalizörü ile 2,4-D arasındaki proste başlangıçtaki karanlık periyotta gözlenmiştir. Fenoksi herbisitlerin en büyük fotokatalitik oksidasyon yolu aromatik zincirdeki karbon-oksijen bağının bozunmasıdır (Diaz vd., 2016). Bu basamak oldukça hızlı olup Şekil 4.8'de gösterildiği gibi 2,4-D'nin yüksek parçalanma hızına neden olur. 2,4-D herbisitinin hızlı parçalanmasının nedeni olarak yapısındaki klor atomları gösterilebilir. Böylece, 2,4-D kolayca bir fotokataliz vasıtasıyla düşük aydınlatma süresinde oksidasyona uğrar (D'Oliveira vd., 1993).

Hedef bileşiğin oksidasyonunun kimyasal yapısını değiştirmesi ve bunun sonucunda KOİ azalması beklenir. Daha da önemlisi, fotokatalizör ürünlerinin biyolojik olarak parçalanabilirliği, mevcut çalışmayı izleyecek olan biyolojik aşamada önem kazanmaktadır. Bu nedenle, sınırlı mineralizasyon (düşük TOK azalışı) ile hedef bileşiğin oksidasyonundaki (KOİ azalmasındaki artış) artış, mikrobiyal kültür için önemli kalan organik bileşiği anlamak için istenilen bir durumdur (Yahiat vd., 2011). Sonuç olarak, hedef bileşiğin diğer bir ifadeyle 2,4-D'nin fotokatalitik parçalanması sırasında KOİ/TOK oranındaki azalma istenilen orandır (Şekil 4.9). 2,4-D'nin miktarının büyük bir kısmının giderildiği nokta KOİ'nin gideriminin maksimum olduğu noktadır ve muhtemel oluşan yan ürünlere bağlı olarak KOİ giderimi artarak sabit kalmıştır. Bouafia-Chergui vd., (2016)'ye göre, KOİ'nin tamamen giderilememesinin nedeni, fotokatalitik arıtma sonunda oluşan toksik yan ürünler oluşmasındandır. Chaibakhsh vd., (2016) yaptıkları çalışmada 60 mg TiO_2 katalizörü ile pH 6,5 'da 30 dakika içinde maksimum KOİ giderimi elde ettiklerini belirtmiştir. 15 dakikada boya gideriminin tamamlanmasına rağmen maksimum KOİ gideriminin daha uzun süre UV aydınlatmada gerçekleştiği bildirilmiştir.

2,4-D konsantrasyonunun büyük bir bölümünün 180 dakika sonunda meydana gelmesi, LC-(ESI)-MS/MS sonuçları ile de tespit edilen, 2,4-D'den daha toksik ve kararlı en büyük aromatik yan ürün olan 2,4-diklorofenolün meydana gelmesine bağlanmıştır (Diaz vd., 2016).



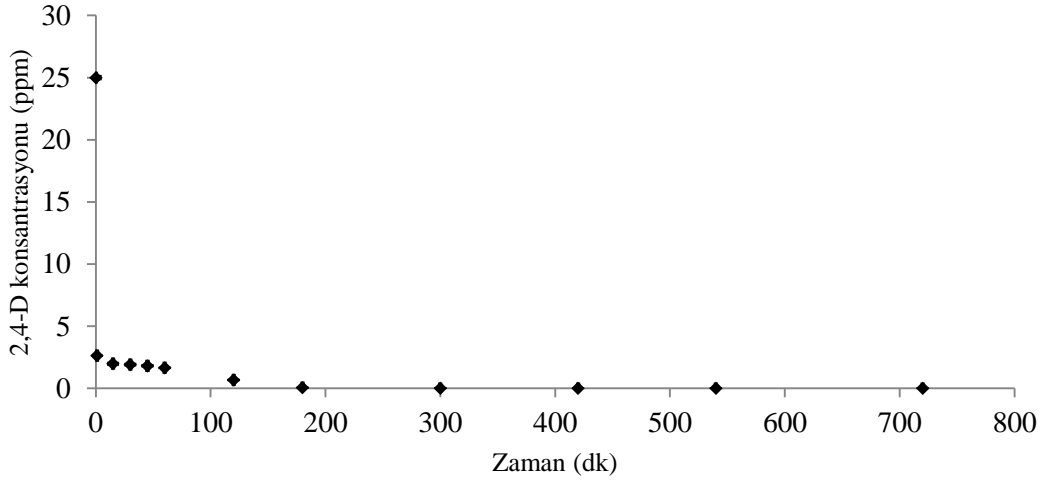
Şekil 4.9. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında KOİ (•) ve TOK (▲) profilleri (Co=25 mgL⁻¹)

Loveira vd., (2012) sudaki benzalkonium kloridin (BKC) (70-390 mgL⁻¹) 1 gL⁻¹ TiO₂ ile karanlıkta adsorpsiyonu sonucu %8.5'inin giderildiğini belirtmiştir. Bunun yanında, 180 dakika sonunda BKC konsantrasyonu tamamen tükenmiş olsa bile, TOK giderimi %15-20 arasında kalmıştır. Ayrıca yapılan bu çalışmada, düzenli yapılan pH ölçümlerine göre mineralizasyon esnasında pH başlangıç değerinin 120-180. dakikalar arasında pH 5'den bir birim aşağıya düşerek bu noktadan sonra pH 5'e tekrar yükseldiğini göstermiştir. Loveira vd. (2012) bu durumu, karboksili asit gibi çeşitli yan ürünlerin alkil zincirinin oksidasyonu sonucu meydana gelmesine bağlamıştır. Yüksek mineralizasyon uzun aydınlatma süresi sonucu başarılabilirse de uzun arıtım süresi ekonomik olmayacaktır (Loveira vd., 2012).

4.1.4 UV/TiO₂/H₂O₂ ile 2,4-D Herbisiti Gideriminin Kinetiği ve Mineralizasyonu

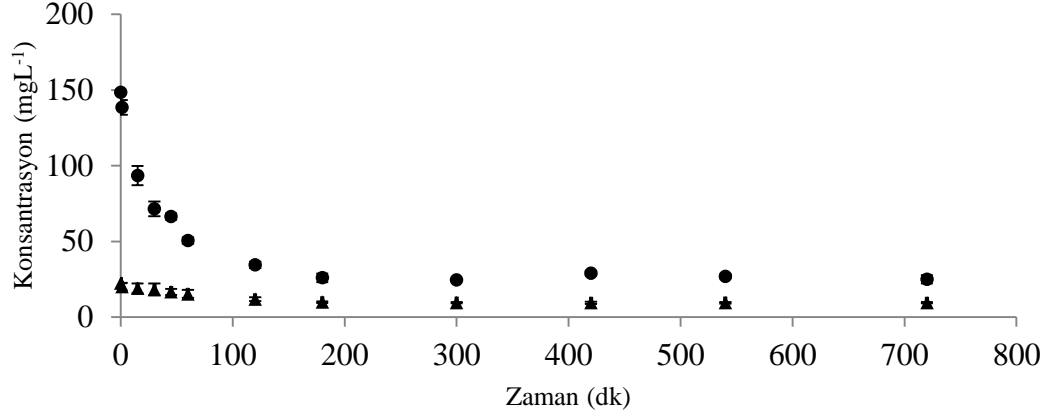
2,4-D herbisitinin fotodegradasyon verimi ile UVA aydınlatma süresi arasındaki ilişki elde edilen optimum koşullarda, pH 5'de 25 mgL⁻¹ herbisit konsantrasyonunda, 1,5 gL⁻¹ TiO₂ konsantrasyonunda ve 150 mgL⁻¹ optimum H₂O₂ konsantrasyonunda incelenmiştir. Şekil 4.10'da 150 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonunda 2,4-D konsantrasyon değişimi gösterilmektedir. Buna göre optimum H₂O₂ konsantrasyonunda ilk 15 dakika sonunda yaklaşık %92,05±0,03 giderim meydana gelmiş, 180 dakika sonunda ise 2,4-D tamamen parçalanmıştır.

Buna göre UVA aydınlatma, optimum peroksit ve TiO₂ konsantrasyonunda ve pH'da 2,4-D fotodegradasyon hızı oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. 2,4-D parçalanmasının fotodegradasyon esnasında 2,4-D konsantrasyon profili (♦) ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$, $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonu)

Şekil 4.11'e göre, $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 'nin kullanıldığı 24 h'lik fotokataliz deneyinde ise 150. dakika sonunda maksimum KOİ giderimi gözlenmiş olup, sonraki sürelerde 24. saate kadar KOİ giderimi stabil kalmıştır. Şekil 4.9'deki peroksitsiz mineralizasyon deneyiyle karşılaştırıldığında ise, peroksit daha kısa sürede maksimum mineralizasyonu sağlayarak 180. dakikadan sonra oluşan kararlı yan ürünlerin parçalanmasını sağladığı düşünülmektedir. Carabin vd., (2016) yaptıkları çalışmada $41,0 \pm 2,8 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ farmasötik karbamazepin (CBZ) fotokatalitik yöntemle arıtılmış 45. ve 60. dakikalar da giderim verimi %63,4 ve %95,5 olarak bulunmuştur. Ayrıca %18,6 TOK giderimi elde edilmiş olup düşük TOK gideriminin oluşan önemli miktarda ara ürüne bağlı olduğu belirtilmiştir.

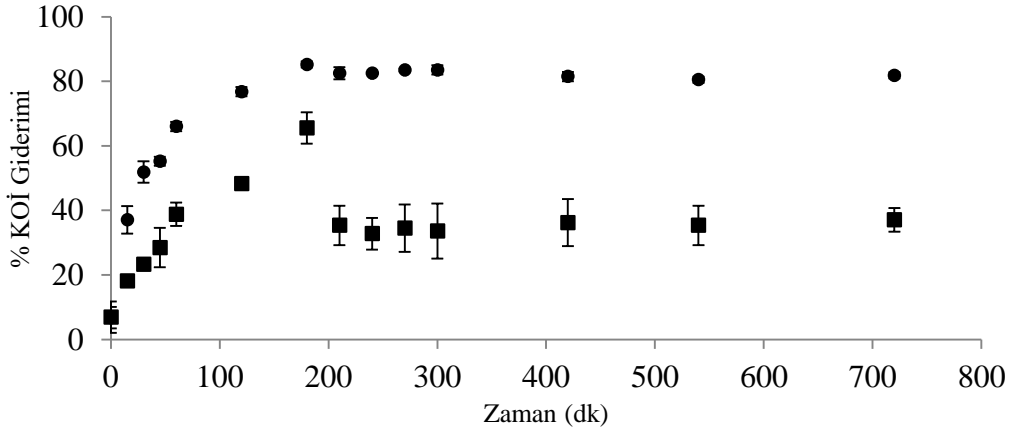


Şekil 4.11. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında KOİ (•) ve TOK (▲) profilleri ($C_0=25 \text{ mgL}^{-1}$, $150 \text{ mgL}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ konsantrasyonu)

Nguyen vd. (2016), 100 W UV lamba ile direk fotolizle 3 saat içerisinde sırasıyla %14, %11, ve %33 fenol, o-krezol ve 4-klorofenol (4-CP) giderimi elde etmiştir. 2,0 mM H_2O_2 eklendiğinde, sırasıyla yaklaşık %55, %52, ve %59 fenol, o-krezol ve 4-klorofenol (4-CP) parçalanması elde edilmiştir. Ayrıca, $1 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2$ ile çözelti artıldığında 100 W UV ışımaya altında sırasıyla, %70, %65 ve %74 fenol, o-krezol ve 4-klorofenol (4-CP) giderimi meydana gelmiştir. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ proseslerinin birleşimiyle, %97 fenol ve %94 o-krezol 3 saat içerisinde parçalanırken %99 4-CP 2,5 saat gibi daha kısa bir ışımaya süresinde parçalanmıştır. P25 TiO_2 'in yüzey alanı, Hombikat UV 100 TiO_2 gibi diğer katalizörlerden küçük olduğundan, yüzey alanına H_2O_2 'nin ulaşabilirlik oranı düşük olup reaksiyon yavaştır. Fakat, P25'in partikül çapı büyük olup kısa sürede daha çok boşluk üretimi (h^+) meydana gelebilir. Bu boşluklar çözeltideki hidroksil iyonları ile (OH^-) reaksiyona girerek organik kirleticileri oksitleyebilecek hidroksil radikalleri üretirler ($\cdot\text{OH}$). Ayrıca, P25 üzerindeki hızlı reaksiyon hızı büyük olasılıkla P25'in kuantum veriminden kaynaklanmaktadır. Böylece, daha yüksek verimde boşluk, H_2O_2 ve kirletici maddenin kendisiyle reaksiyona girecektir (Aye vd., 2003).

Bu çalışmada, UV/ TiO_2 prosesiyle maksimum 2,4-D parçalanma verimi ve KOİ değerleri sırasıyla $99,82 \pm 0,03$ ve $65,52 \pm 3,88$ olurken, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$ prosesleriyle 24 saatlik mineralizasyon periyodunda sırasıyla maksimum %100 ve $85,19 \pm 0,95$ 2,4-D parçalanma verimi ve KOİ giderimi elde edilmiştir. 2,4-D herbisitinin parçalanma verimi neredeyse sabit kalmasına rağmen KOİ giderim verimi %19,67 artmıştır. Berberidou vd. (2017), $0,5 \text{ gL}^{-1} \text{ TiO}_2$ P25 ve 100 mgL^{-1}

H_2O_2 varlığında fotokatalitik prosesin yaklaşık 2 katı kadar ivmelendiğini dile getirmiştir. Her ne kadar, H_2O_2 ilavesi bentazon herbisitinin ışık bozunum hızını inhibe etse de, ZnO, TiO_2 UV-100 gibi diğer katalizör türlerinde yarı iletken yüzey üzerindeki adsorbe edilmiş H_2O_2 molekülü, TiO_2 P25 süspansiyonundaki fotojenleştirilmiş elektronlar tarafından kolaylıkla indirgenebilir, daha düşük e^-/h^+ rekombinasyon oranına yol açarak fotokatalitik işlem verimliliği artırır (Kaniou vd., 2005). Prosesin hızlanmasındaki en önemli factor, H_2O_2 tarafından P25 TiO_2 'in uyarılmasındandır. Fotokatalitik sürecin H_2O_2 ilavesi ile güçlendirilmesi, genel olarak, UVA ışınlanmasının varlığında bozulma ile yeni hidroksil radikallerinin oluşumuna katkı sağlamaktadır. Ayrıca, H_2O_2 , O_2 'den fotokatalitik proste daha iyi bir elektron alıcısıdır (Nguyen vd., 2016).



Şekil 4.12. 25 mgL⁻¹ 2,4-D'nin UVA ışınması altında KOİ değişimi (■) 1,5 gL⁻¹ TiO_2 P25, (●) 1,5 gL⁻¹ TiO_2 P25 ve 150 mgL⁻¹ H_2O_2

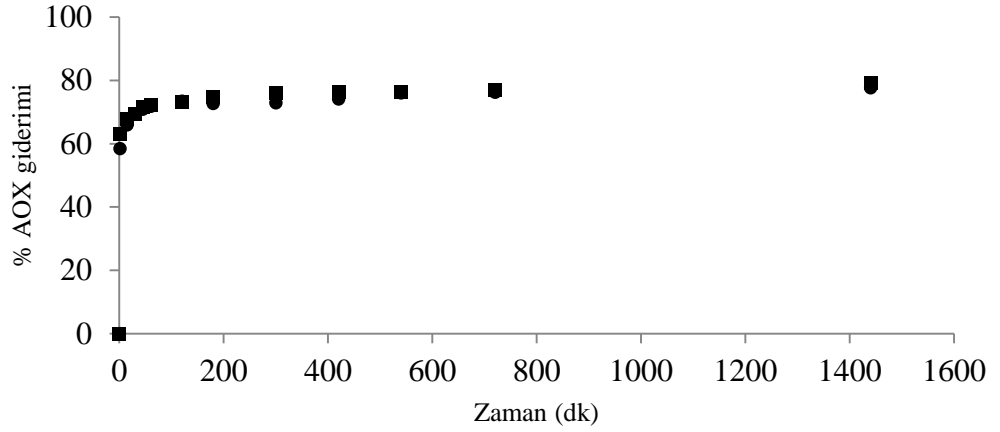
Şekil 4.12'ye göre, 1,5 gL⁻¹ TiO_2 ile benzer fotokatalitik mineralizasyon prosesi eğrileri elde edilmiştir. Peroksitsiz TOK mineralizasyonunda 24 saat sonunda %53,04±3,14 değeri elde edilirken, peroksitli TOK mineralizasyonu değeri %57,03±1,32 olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 180. dakika sonunda, peroksitsiz oksidasyon deneyinde KOİ %30 oranında giderilirken, peroksitli oksidasyon deneyinde ise 2,4-D'nin bozunmasına ilave olarak KOİ azalışının daha yavaş gerçekleştiği görülmektedir. KOİ giderimi, 3 saat oksidasyon prosesi süresi sonunda her iki durumda da tamamlanmıştır. Bunun sebebi olarak, 180. dakika sonunda yan ürünlerin oluşmasına rağmen, organik bileşiklerin bozunması için yeterli $OH\cdot$ radikalinin bulunmadığı düşünülmektedir.

Tamamlanmamış KOİ gideriminin nedeni olarak 2,4-D'nin fotokatalitik arıtımı sonrasında kalan yan ürünlerin toksisitesi olarak ifade edilebilir (Bouafia-Chergui vd., 2016). Ayrıca, Bouafia-Chergui vd. (2016) çalışmasında, tetrasiklin (TC) çözültisinin başlangıç toksisitesi %60 inhibisyon gösterirken, 240 dakika aydınlatma süresi sonucunda inhibisyon değeri %84'e yükselmiştir. En yüksek toksisite, daha toksik ürünlerin meydana geldiği tetrasiklinin çoğunluğunun giderildiği aydınlatma süresinde meydana geldiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak, TiO₂ fotokatalizasyonu, bu tür aktif maddelerin zararlı çevresel etkilerini ortadan kaldırmak için önemli bir yöntemdir. Ayrıca, temel kirleticinin tamamlanmış mineralizasyonundan ziyade yan ürünlerin parçalanması için biyolojik arıtımın kullanılması ekonomik nedenlerden dolayı daha verimlidir (Aye vd., 2003). Çalışmanın ikinci adımında, birleşik bir İOP biyolojik sistemindeki konvansiyonel biyolojik sistem kısa bir fotodegradasyon işleminden sonra ürünlerin oksidasyonunu gözlemlenmek için incelenecektir.

4.1.5 Adsorbe Olabilen Organik Halojenlerin (AOX) Analizi

Adsorplanabilen organik bağlı halojenler (AOX) bir atıksuda toplam organik bağlı halojenlerin miktarını belirleyen genel bir parametredir (Kaczmarczyk ve Niemirycz, 2005). AOX parametresinin, toplam organik karbon (TOK) parametresine göre daha güçlü toksik etkisi olduğu bildirilmektedir. Bu yüzden, çıkış sularının toksisite ve ekolojik risklerinin değerlendirilmesinde, toplam organik karbon gideriminin ölçümü tek başına yetersizdir (Gellert, 2000). Organik moleküldeki halojen bağı, halojenli organik maddelerdeki esas toksisiteyi meydana getirir, bu nedenle ekonomik açıdan organik bileşiğin tamamen parçalanması gerekli değildir (Huang vd., 2014). Şekil 4.13'e göre peroksitsiz ilk mineralizasyon deneyinde adsorplanabilir organik halojen giderimi %77,67 iken H₂O₂'li deneylerde 24 saat sonundaki maksimum AOX giderimi %79,14 olarak gözlemlenmiştir. 180 dakika sonunda AOX giderim verimi değişimi yalnızca %6,43 olarak 24. saate kadar değişim göstermiştir.



Şekil 4.13. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında AOX 1 (•) ve AOX2 (H₂O₂ ilaveli) (■) profilleri (C₀=25 mgL⁻¹, 150 mgL⁻¹ H₂O₂)

Catalkaya ve Kargi (2009) yaptıkları çalışmada, ilk reaksiyonun diuronun ara ürünlere parçalanması ve dehalojenlemesi (AOX giderimi) olduğunu belirterek oldukça hızlı olduğunu dile getirmiştir. İkinci reaksiyon mineralizasyon olup (TOK giderimi) yavaştır. Ayrıca çalışmaya göre diuronun mineralizasyonu için gerekli sürenin 60 dakikadan daha fazla olduğunu fakat diuronun 5 dakikada dehalojenleştiğini bildirmişlerdir. Bu durumun oksidasyon prosesi sırasında ara ürün oluşumundan meydana geldiği ifade etmişlerdir.

4.1.6 Azot Mineralizasyon Analizleri

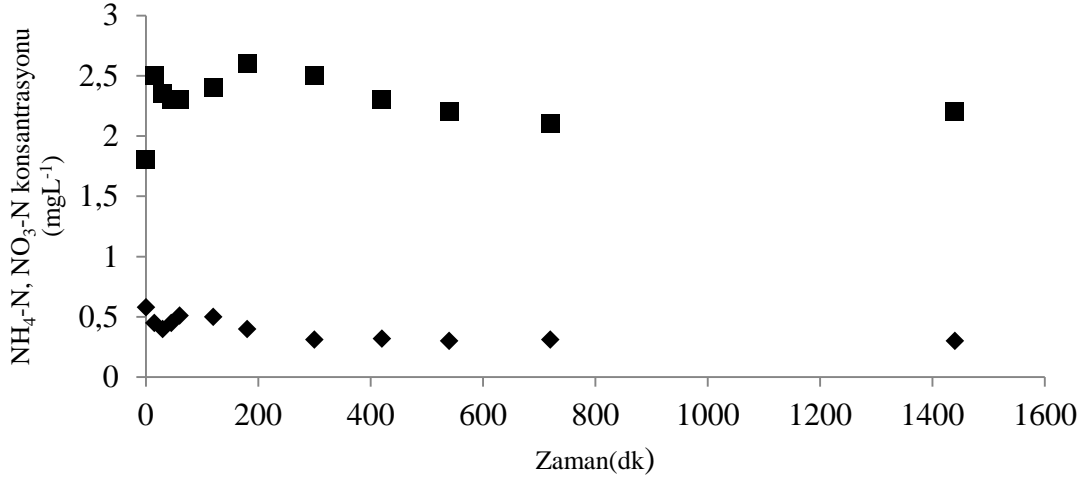
Çizelge 4.6, 24 saat sonundaki fotokataliz prosesi sonucunda eşzamanlı amonyum azotu (NH₄-N) ve nitrat azotu (NO₃-N) oluşumunu göstermektedir. Aynı zamanda amonyum azotu ve nitrat azotunun fotokataliz esnasında oluşumu peroksitli ve peroksitsiz mineralizasyon çalışmaları için Şekil 4.14 ve 4.15'de sunulmuştur. Amonyum ve nitratın zamana bağlı değişimleri karşılaştırıldığında, yüksek oranda nitrat oluşumun amonyum oksidasyonuna bağlı olduğu görülmüştür (Yahiat vd., 2011). 2,4-D mineralizasyonu tamamlandıktan sonra (t ≥ 180 dk) ortalama %82,20 amonyum oksidasyonu elde edilmiş olup, 24 saatlik mineralizasyon periyodu boyunca sabit kalmıştır. Amonyum azotu konsantrasyonu (NH₄-N) 0,58 'den 0,40 mgL⁻¹'ye azalırken nitrat azotu konsantrasyonu ise (NO₃-N) 1,8 'den 2,6 mgL⁻¹'ye 180 dakika sonunda artmıştır.

Şekil 4.14'e göre NH₄-N ve NO₃-N konsantrasyonunun birlikte artmış olduğu ve 5 saat sonunda sabit kaldığı görülmüştür. Benzer şekilde Reddy vd. (1999), primikarb parçalanmasında aynı zamanda NH₄⁺ ve NO₃⁻ iyonlarının arttığını ve 3 saat sonunda pirimikarbda aromatik madde yokluğundan sabit bir değere ulaştığını ifade etmiştir.

TOK konsantrasyonun da 5 saat sonunda sabit kaldığı ve böylelikle NO₃-N ve NH₄-N gideriminin tamamlandığı gözlemlenmiştir. İlk 15 dakikada hem NH₄-N hem de NO₃-N konsantrasyonlarındaki artış, TiO₂ ve UV varlığına bağlı olarak artan 2,4-D parçalanmasıyla artmaktadır. 15. dakikadan 3 saate kadar NO₃-N miktarındaki artış, 3 saate kadarki KOİ artışı ile ve 2,4-D gideriminin 180. dakikada %97'ye ulaşmasıyla doğrulanabilir. Fakat 180. dakikadan sonra, parçalanma ürünlerinin varlığına bağlı olarak mineralizasyon azalmakta, KOİ %65'den %35'e gerilemekte ve hem NH₄-N hem de NO₃-N miktarı yavaşça azalarak 24 saate kadar stabilite göstermektedir.

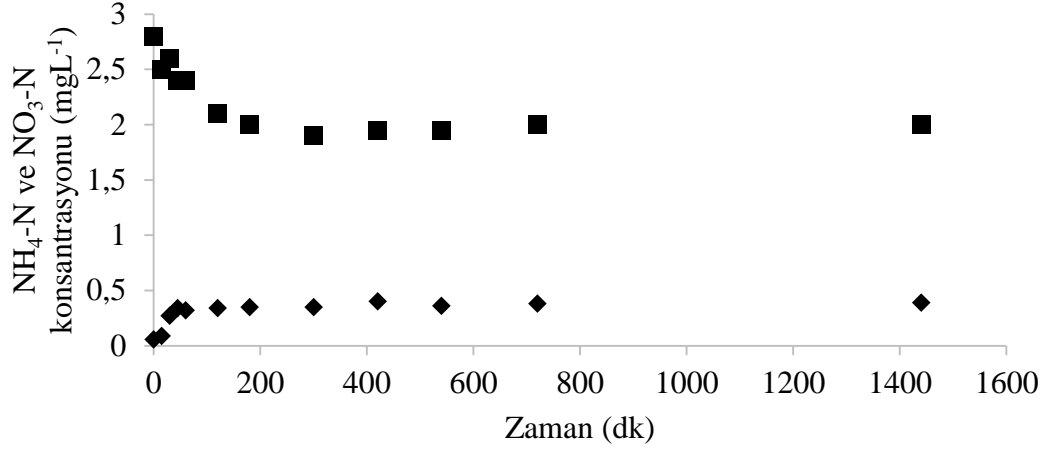
Çizelge 4.6. 180 dakika fotokataliz sonucundaki N-NO₃⁻ and N-NH₄⁺ konsantrasyonları

TiO ₂ P25	C ₀ : 25 mgL ⁻¹	C ₀ : 25 mgL ⁻¹ (150 mgL ⁻¹ H ₂ O ₂)
N-NO ₃ ⁻	2,2	2,00
N-NH ₄ ⁺	0,30	0,39
N _{Exp}	2,5	2,39
N _{Th}	3,0	2,4
% N	83,33	99,58



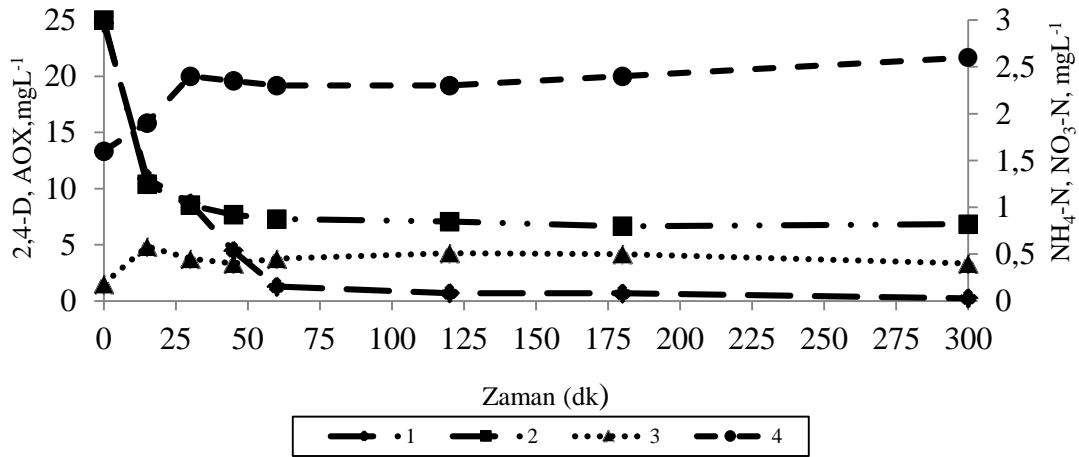
Şekil 4.14. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında amonyum azotu NH₄-N (◆) ve nitrat azotunun NO₃-N (■) konsantrasyon değişimleri (Co=25 mgL⁻¹)

Benzer şekilde optimum 150 mgL⁻¹ H₂O₂ kullanılarak yapılan fotokataliz deneyinde ise, amonyum azotu konsantrasyonu (NH₄-N) 0,056 ‘dan 0,35 mgL⁻¹’ye artarken nitrat azotu konsantrasyonu ise (NO₃-N) 2,8 ‘den 2,0 mgL⁻¹’ye 180 dakika sonunda azalmıştır. Ayrıca, 180. dakikadan sonra hem KOİ, hem TOK giderimleri sabit kalırken NO₃-N ve NH₄-N konsantrasyonlarında da değişim görülmemiştir. 15. dakikadan sonra NH₄-N artmaya ve NO₃-N ise azalmaya başlamıştır. Bunun nedeninin, ilk 15 dakikada 2,4-D giderimi %92 olurken herbisit parçalanmasına bağlı olarak NH₄-N’un arttığı düşünülmektedir. NO₃-N’in azalmasının nedeni ise, peroksitin ortama daha fazla OH⁻ iyonu salmasına bağlı olarak oluşan ara ürünlerin de belli bir noktaya kadar parçalanabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Maksimum amonyum oksidasyonu ise Şekil 4.15’e göre ortalama %85,62 olarak elde edilmiştir. Peroksitli mineralizasyon çalışmasına göre oluşan nitrat konsantrasyonunun zamanla azalması peroksitin yüksek oksitleyici özelliğinden dolayı olası parçalanmasından olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.15. 2,4-D fotokatalitik parçalanması sırasında amonyum azotu NH₄-N (◆) ve nitrat azotunun NO₃-N (■) konsantrasyon değişimleri (Co=25 mgL⁻¹ 150 mgL⁻¹ H₂O₂)

2,4 Dimetil amin tuzunun tam oksidasyonu aşağıdaki stoikiyometrik denklemde verilebilir:

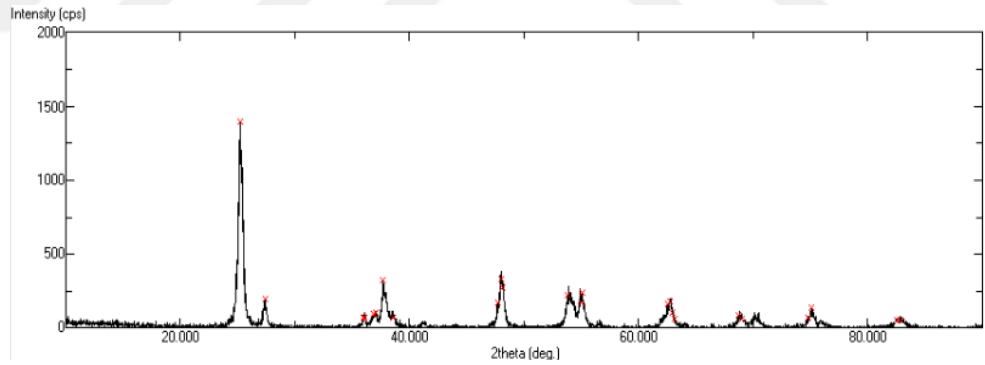


Şekil 4.16. 2,4-D'nin (25mgL⁻¹) TiO₂ (1,5 gL⁻¹) kullanılarak UVA aydınlatma ile pH 5'de degradasyonu (1); adsorplanabilir organik halojen giderimi (2) ve fotokatalitik parçalama sırasında oluşan iyonik yan ürünler: (3) NH₄-N; (4) NO₃-N

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi, TiO_2 kullanılarak 2,4-D'nin mineralizasyon hızı başlangıç periyodunda yüksektir. 2,4-D herbisiti giderimi, iyon oluşumundan hızlıdır. Elde edilen sonuçlara benzer olarak, Finçur vd. (2017) NH_4^+ ve NO_3^- iyonları miktarının aydınlatma süresinin yükselmesiyle arttığını dile getirmiştir. Adsorplanabilir organik halojen giderimi 60 dakika boyunca artış göstermiş olup bu noktadan sonra 24 saate kadar yalnızca %5 AOX giderimi elde edilmiştir. 2,4-D herbisiti giderimi ve adsorplanabilir halojen giderimi sonuçları 30 dakika boyunca benzer trendler gösterip bu noktadan sonra, 2,4-D'nin giderimi aydınlatma süresinin artmasıyla ivme kazanmıştır.

4.1.7 P25 TiO_2 'in X ışını difraksiyonu (XRD) analizi

Çalışmada nano-boyutlu tetragonal Titanyum katalizörünün anataz mı yoksa rutil fazda mı olduğu X ışını difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. Nano boyutlu anataz fazlı tanecikler XRD'de geniş pikler oluşturmuştur. Şekil 4.17'de nano- TiO_2 'in XRD grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.17. Anataz fazlı nano boyutlu ticari TiO_2 'in X ışını difraksiyonu

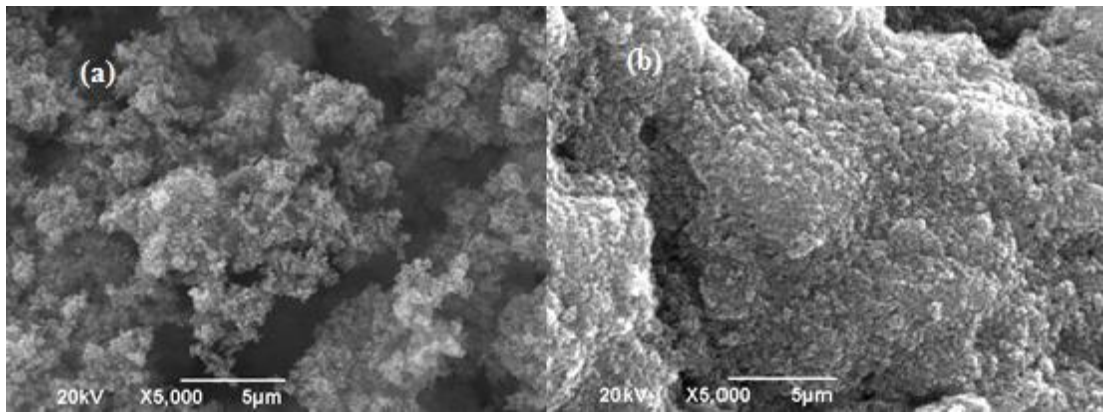
Şekle göre 25° ve 48° 'deki güçlü difraksiyon pikleri TiO_2 'in anataz fazında olduğunu kanıtlamaktadır (Thamaphat vd., 2008; Ba-Abbad vd., 2012). Nano partiküllü P25 TiO_2 tozu düzensiz çok kristalli yapı gösterir ve partikül boyutu mikro boyutlu toz TiO_2 'den daha küçük olduğundan pik yoğunluğu azdır. P25 TiO_2 anataz faz difraksiyon pikleri sırasıyla; $\theta=25,28^\circ$, $37,72^\circ$, $48,04^\circ$, $53,80^\circ$, $62,78^\circ$, $68,80^\circ$ ve sırasıyla şu düzlemlere karşılık gelmektedir; (101), (103), (200), (105), (213) ve (116) (Phonkhokong vd., 2016). Bickley vd. (1991) anataz ve rutil fazın sinerjisinin TiO_2 P25 performansını arttırdığını bildirmiştir. Bu fotokataliz 3 çeşit partikül

tarafından oluşturulur: saf anataz, saf rutil ve rutil tabakası içerisindeki anataz çekirdeği. Üçüncü tür iki kristal grafik fazın arasındaki kesişme noktasıdır. UV aydınlatma altında oluşan elektronlar anataz fazında dikkat çekilirken aynı zamandapozitif boşluklar rutil fazda yürütülür. Faz kontağı yük ayrımını desteklerken birleşme hızını düşürür. Sonuç olarak, oksidasyon ve redüksiyon için daha çok elektron ve pozitif boşluklar ulaşılabilir (Khenniche vd., 2015).

4.1.8 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Elektron Kırınımı Spektroskopisi (EDS) Analizi

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ortalama 21 nm parçacık boyutlu ve 35-65 m²g⁻¹ BET yüzey alanına sahip ticari anataz fazındaki P25 TiO₂ numunesinin yüksek homojenliğini gösterir. Tanecikler küreseldir ve 50 nm altındaki nano parçacıklar bir araya toplanır (Thamaphat vd., 2008; Phonkhokkong vd., 2016). SEM analizi ile maddelerin morfolojik yapısı, kristalliği ve yüzey alanı incelenir.

Bu çalışmada, P25 ticari TiO₂ katalizörünün fotokataliz öncesi ve fotokataliz sonrası SEM görüntüleri incelenerek TiO₂'in 2,4-D herbisiti yüzey adsorpsiyonuna uygunluğu incelenmiş olacaktır. Şekil 4.18 (a) ve (b) sırasıyla 2,4-D herbisiti fotokatalizi öncesi ve sonrası TiO₂ SEM görüntülerini göstermektedir.

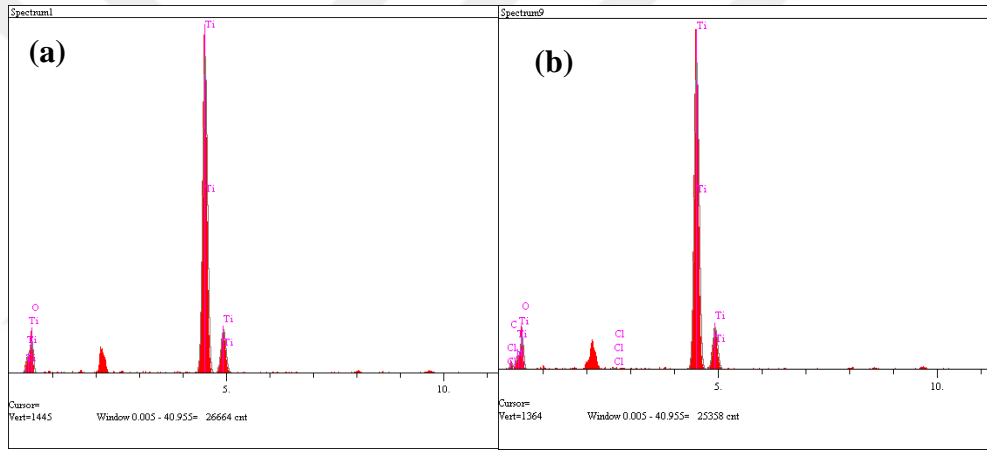


Şekil 4.18. Fotokataliz öncesi (a) ve 2,4-D herbisiti fotokatalizi sonrası (b) P25 TiO₂ katalizörü SEM görüntüleri

P25 TiO₂ katalizörü Şekil 4.18(a)'de görüldüğü gibi düzensiz, topaklanmış kristal yapılar halinde bulunmaktadır. Şekil 4.18(b)'de fotokataliz prosesi sonrası katalizör

yüzeyi 2,4-D herbisiti tanecikleri ile kaplandıktan sonra yoğunluğu artarak yüzey daha sık ve düz bir hal almıştır. TiO₂ nano kristal tanecikleri arası boşlukların herbisit tanecikleriyle büyük olasılıkla dolduğu söylenilebilir.

Numunenin elemental kompozisyon dağılımı, SEM cihazına bağlı Oxford X ışınli mikroprob EDS (Elektron kırınımı spektroskopisi) analizi ile belirlenir (Phonkhokong vd., 2016). Şekil 4.19'e göre, %99,5 saflıktaki P25 TiO₂ katalizörü spektrumunda belirgin Ti ve O pikleri görülmektedir. Ayrıca, Şekil 4.19'daki EDS analizine göre 180 dakika sonunda fotokataliz prosesinde TiO₂ katalizörü üzerine adsorpsiyonda 2,4-diklorofenoksi asetik asit tuzuna ait elementler (C₁₀H₁₃Cl₂NO₃) EDS pikleri arasında görülmektedir. Buna göre, 2,4-D herbisitinin P25 TiO₂ fotokatalizörü üzerine tutuklanması açıkça kanıtlanmıştır.

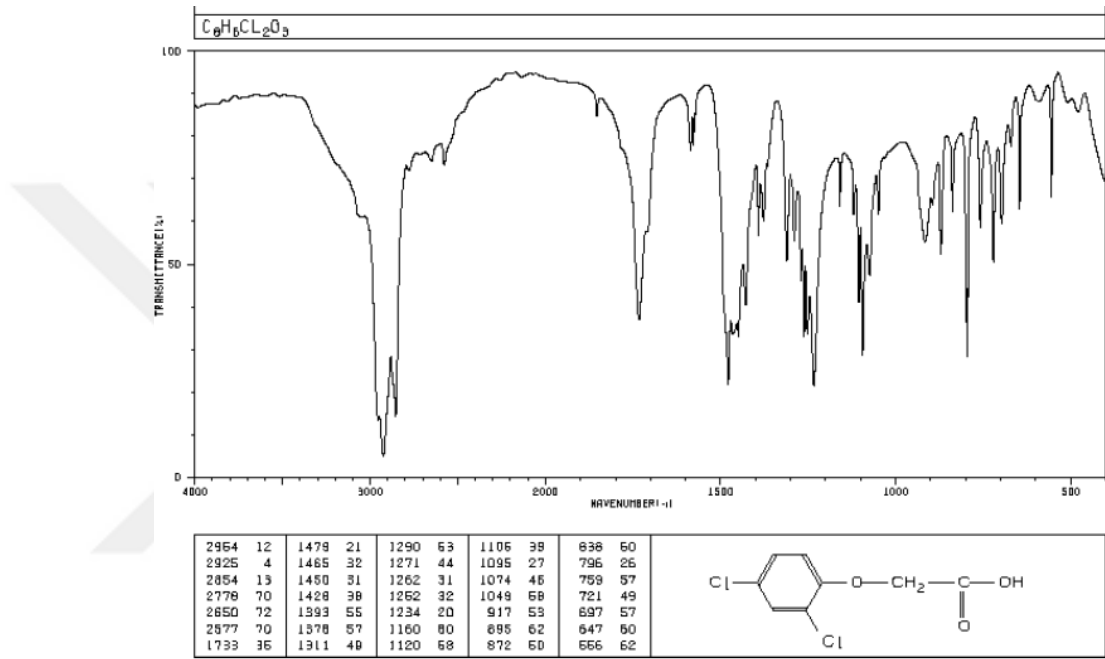


Element	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konst	Birim	Element	Yoğunluk (c/s)	Hata 2-sig	Konst	Birim
O	26,81	1,637	45,175	wt. %	C	5,13	0,716	4,278	wt. %
Ti	441,47	6,644	54,825	wt. %	N	1,80	0,425	1,317	wt. %
			100,000	wt. %	O	26,87	1,639	44,078	wt. %
					Cl	1,82	0,427	0,165	wt. %
					Ti	409,06	6,395	50,162	wt. %
								100,000	wt. %

Şekil 4.19. (a) Fotokataliz öncesisaf P25 TiO₂ katalizörüne ait ve (b) Fotokataliz sonrası 2,4-D amin tuzunun TiO₂ katalizörü üzerine tutuklanmasına ait EDX spektrumu

4.1.9 Fourier Dönüştümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) Analizi

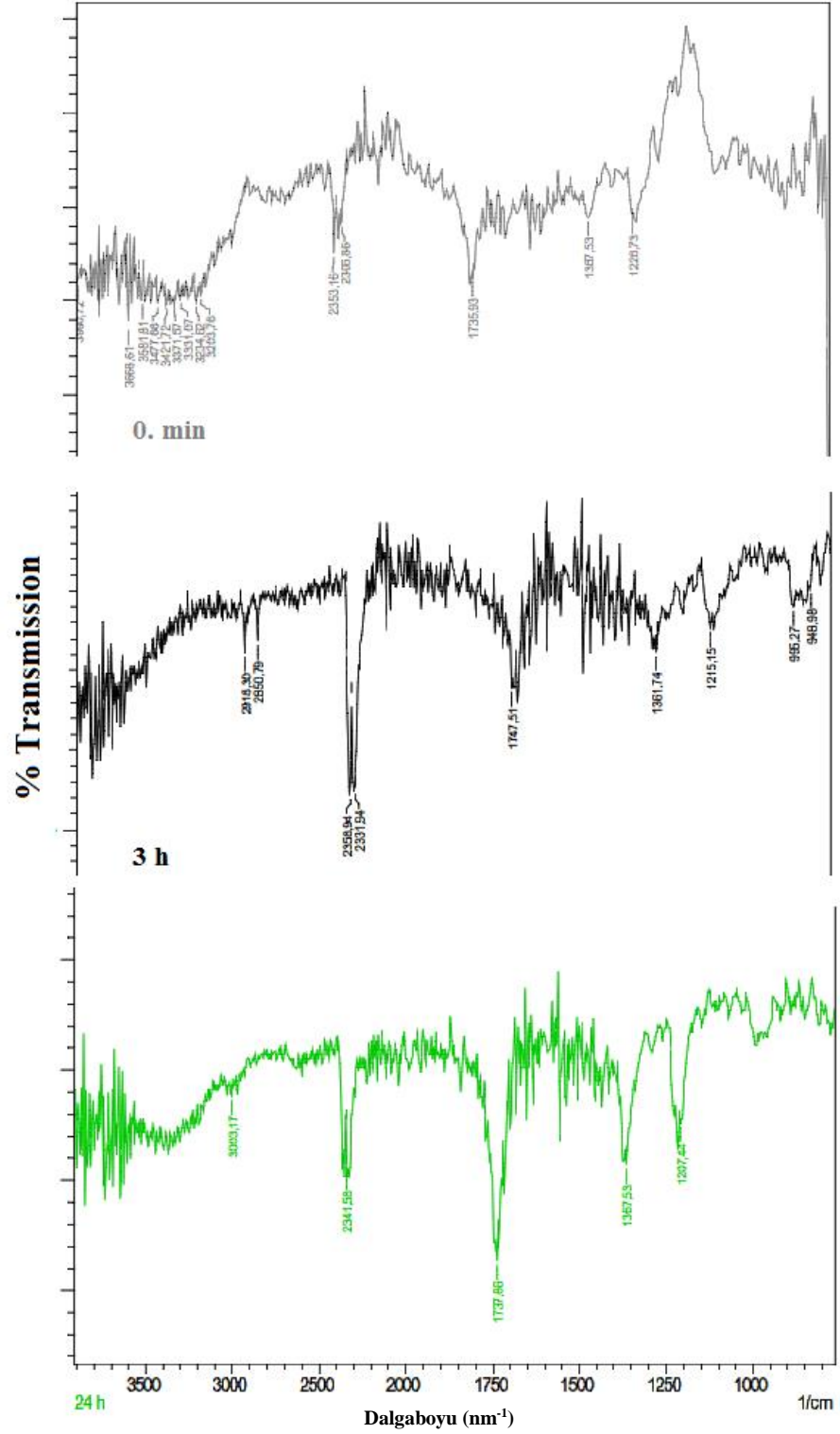
FTIR analizleri 2,4-D herbisitinin 24 saatlik fotokataliz prosesi sonrası fonksiyonel yapısında meydana gelen değişimler hakkında bilgi veren 750-4000 cm^{-1} aralıklı spektrum meydana getirir. Şekil 4.20’de 2,4-D herbisitine ait 400-4000 cm^{-1} ’de önemli pikler yer almaktadır. Şekil 4.21 ise, 2,4-D herbisitinin proses öncesi ve proses sonrası FTIR spektrumundaki değişimleri içermektedir.



Şekil 4.20. Orjinal 2,4-D herbisitinin FTIR spektrumu

Arıtılmış ve arıtılmamış pestisit çözeltilisinin FTIR spektrumundaki farklılıklar pestisitlerin organik bağlarının bozunmasına işaret etmektedir (Affam ve Chaudhuri, 2013). Şekil 4.21’deki FTIR spektrumundaki pikler orjinal 2,4-D piklerine fotokataliz prosesi sonrasında çeşitli benzerlikler içermektedir. Şekil 4.20’de orjinal 2,4-D herbisitinde 1733 cm^{-1} pikine karşılık Şekil 4.21’e göre, 0. dakikada 1735,93 cm^{-1} , 3. saat sonunda 1747,93 cm^{-1} ve 24. saat sonunda 1737,86 cm^{-1} piklerine rastlanılmıştır. Trivedi vd. (2016) yaptıkları çalışmada, 1732 cm^{-1} ’de gözlemledikleri pikin karboksil grubu C=O ‘nun varlığını gösterdiğini bildirmişlerdir. Şekil 4.20’deki orjinal 2,4-D spektrumundaki 1311 cm^{-1} ve 1095 cm^{-1} bantları C-O-C’nin simetrik ve asimetrik piklerini ifade etmektedir. Ayrıca 1234 cm^{-1} ’de C-O gerilme titreşimiyle O-H deformasyon çifti gözlenir (Pavlovic vd., 2005). 1470 cm^{-1} ve 1428 cm^{-1} pikleri

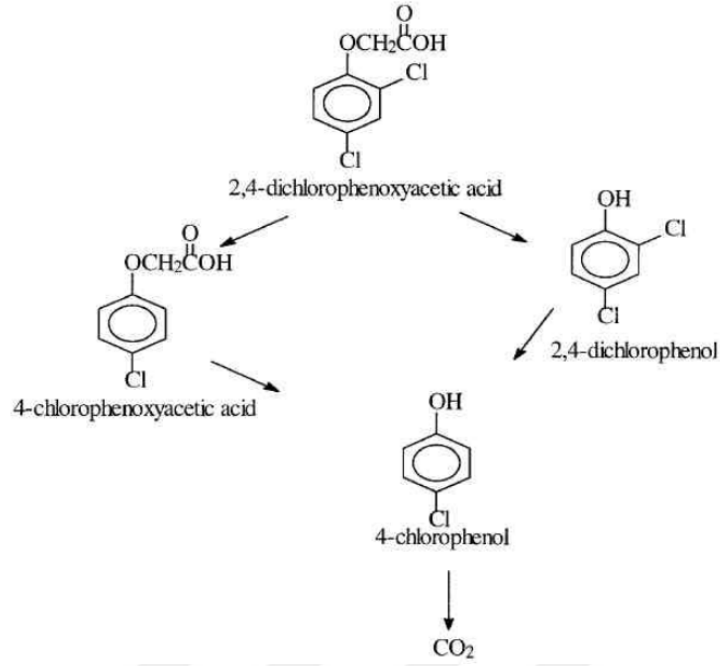
sırasıyla C=C aromatik halka titreşimine ve CH₂ alkanı titreşimine karşılık gelir (Pavia vd., 2008). 697 cm⁻¹'deki pik C-Cl gerilmesine karşılık gelmektedir (Trivedi vd., 2016).



Şekil 4.21. 2,4-D herbisitinin (a) fotokataliz öncesi (0.dakika), (b) fotokataliz prosesi 3h sonrası ve (c) fotokataliz sonrası 24 h FTIR spektrumu

4.1.10 2,4-D Parçalanması Sonucu Oluşan Ara Ürünlerin Tayini

Oksidasyon prosesi tamamlanmış mineralizasyona doğru değil, bunun yerine hedef bileşiğin indirgenmesini izlediğinden, ara ürünlerin çokluğunun çözeltilerde bulunduğu varsayılabilir. Deneysel kromatogram piklerinin tayini, Thermo TSQ Quantum Access Xcalibur yazılımı (version 2,0) kullanılarak yapılmıştır. Chong (2010)'a göre, heterojenik fotokatalizin su arıtımında geniş uygulamaları çeşitli faktörlerle açıklanabilir: (1) ortam sıcaklığı ve basınç altında çalışma şartları, (2) ana madde ve bu maddenin ara ürünlerinin tamamen mineralizasyonu, (3) düşük çalışma maliyetleri. Fakat UV ile fotokataliz işlemlerinde ana kirletici ürünün tamamen mineralizasyonu nadir olarak görülüp çoğunlukla hedef kirleticiden daha toksik yan ürünler meydana gelir. De Laurentiis vd. (2012)'nin yaptığı çalışmasına göre, bir farmasötik bileşik olan CBZ'nin fotokatalitik parçalanması sonucu yüzey sularında daha kararlı yan ürünleri olan akridin'in oluştuğunu ifade etmektedir. 24 saat boyunca TiO₂ katalizörü varlığında 36 W'lık UVA lamba ile pestisit türevlerinin sulu çözeltisi aydınlatılmıştır. Yan ürünler fotokataliz prosesi sonunda (24 h) LC-ESI-MS/MS ile tayin edilmiştir. Literatürde daha önceki yapılan çalışmalarda deklorasyona uğramış fotokatalitik proses ürünlerinin oluşumu tanımlanmıştır (Singh ve Muneer, 2004; Djebbar vd., 2006). Fotokatalitik bozunma süreci, fenoksi asedikasitin C(l)-O bağına OH'in bağlanması ile başlatılır ve yan zincirinin kırılmasıyla fenol ortaya çıkar. (Jaeger ve Bard, 1979; Thrillas vd., 1995). Klorlu aromatiklerin fotokatalitik bozunumunda Cl, kolayca bir OH grubuyla değiştirilebilir ve daha fazla hidroksilasyon, aromatik halkanın açılmasına neden olur (Reddy vd.,1999). Tanımlanmış yan ürünler ve 2,4-D herbisiti türevlerinin fotokatalitik reaksiyonunda muhtemel parçalanma yolları Şekil 4.22'de sunulmuştur. Ek olarak yapılan araştırmalar daha fazla 2,4-D yan ürünün tanımlanmasına izin vermemiştir. Hedef bileşiğin mineralizasyonun tamamlanmasından ziyade bu ara ürünlerin bozunması için biyolojik arıtmanın kullanılmasının daha etkili olabileceği düşünülmektedir (Aye vd., 2003). Parçalanma ürünlerinin iyon ve kütle parçalanma pikleri literatürde bildirilenlerle karşılaştırarak tespit edilmiştir. Concha ve Shepler (1993), aerobik göl sedimenti/ su sisteminde 2,4-D'nin parçalanmasına ait metabolik yolunu Şekil 4.22'deki gibi bulmuştur:



Şekil 4.22. Aerobik göl sedimenti/ su sisteminde 2,4-D'nin parçalanma yolu (Concha ve Shepler, 1993)

Yapılan bu çalışmada, 2,4-Diklorofenoksi asetik asidin ($m/z=221,0$) TiO_2/UV ve $TiO_2/UV/H_2O_2$ ile parçalanmasından sonra, oluşan ürünler LC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Genel olarak büyük miktarda 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) (m/z 163,0) ve daha az miktarda ise 2,4-dikloro-1-metoksi benzen (2,4-DCA) ($m/z=176,0$) ve 4-klorofenol (4-CP) ($m/z=128,50$) tespit edilmiştir. Singh ve Muneer (2004) yaptıkları çalışmaya göre, P25 katalizörü varlığında 2,4-D'nin GC/MS analizini yaparak birçok ara ürün elde etmişlerdir. Bunlar; 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) 2,4-dikloro-1-metoksi benzen, benzaldehit, benzyl alkol, 3,5-diklorobenzen-1,2-diol, 4-klorofenol (4-CP), 4-6-diklorobenzen-1,3-diol, 3-klorobenzen-1,2-diol. 2,4-diklorofenol'ün oluşumu, moleküldeki alkil zincirine OH radikallerinin bağlanması sonucu oluştuğu ve bunun da 2,4-D'nin ilk temel ara ürünü olduğu bildirilmektedir (Thrillas vd., 1995, Singh ve Muneer, 2004). Souza vd., (2015) 2,4-D herbisitini bor katkılı elmas elektrot ile sentetik atıksudan elektrokimyasal olarak gidermiş olup 4-klororesorsinol, 2-klorofenol, 2,4-diklorofenol, hidrokuinon ve benzokuinon temel ara ürünler olarak bulunmuştur.

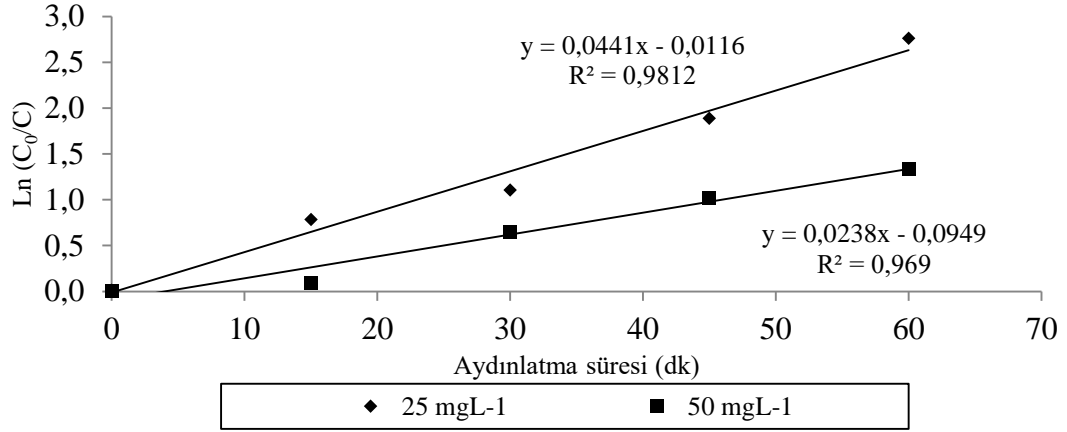
4.1.11 2,4-D Herbisitinin Fotokataliz Prosesiyle Parçalanma Kinetiği

Langmuir-Hinshelwood (L-H) denklemi, UV ışınlaması altında TiO_2 dağılımında birçok organik kirleticinin heterojen fotodegradasyon kinetiğinin modellenmesi için kullanılan bir eşitliktir ve bu prosesi en iyi açıklayan modeldir (Bamba vd., 2008; Khezrianjoo ve Revanasiddappa, 2012; Deletze vd. 2016, Nguyenvd., 2016; Jallouli vd., 2016). Fotokataliz prosesinde bazı yan ürünler oluşmakta ve fotokatalitik işlem sırasında eşzamanlı adsorpsiyon ve parçalanma nedeniyle kinetik belirlenmesi zorlaşabilir. Eğer küçük zaman aralığı düşünülürse, ara ürünlerin etkisinin değişimi ihmal edilebilir (Vishnuganth vd., 2017). Denklem 2.46'ya göre (Bkz: Sayfa 70), Şekil 4.23'de $\ln(C_0/C)$ 'e karşı t (aydınlatma süresi süresi) farklı 2,4-D başlangıç konsantrasyonlarında $1,5 \text{ gL}^{-1}$ P25 TiO_2 ve pH 5'de verilmiştir. Görünür psödo birinci dereceden hız sabiti (k_{ap}) eğrinin eğiminden elde edilir (Çizelge 4.7). k_{ap} değeri başlangıç herbisit konsantrasyonuna, TiO_2 konsantrasyonuna, pH ve diğer parametrelere bağlıdır (Vishnuganth vd., 2017). Çizelge 4.7'de görülen k_{ap} ve regresyon katsayısı (R^2) 'ye göre, psödo birinci mertebeden kinetiklerin reaktörde gerçekleşen adsorpsiyon ve fotooksidasyon mekanizmasını tanımlamak için kullanılabilmesi gösterilebilir. 2,4-D konsantrasyonu 25'den 50 mgL^{-1} 'ye arttığı zaman, k_{ap} değeri fotokatalitik proseste kütle transfer akısının düşmesinden dolayı azalış gösterir (Vishnuganth vd., 2017). Bu eğriler doğrusal bir davranışı tanımlar ve doğrusal regresyon katsayıları 0,98 ile 0,97 arasındadır (Şekil 4.23). Bu değerler de 2,4-D herbisidin fotodegradasyon tepkimesinin birinci dereceden kinetiğe uyduğunu açıkça göstermektedir. Psödo-birinci dereceden kinetik modelleme yaklaşımı; gelişmiş oksidasyon süreçleri (Bergendahl ve Thies, 2004) ve fotokatalitik proseslerle (Al-Ekabi ve Serpone, 1988; Matthews, 1991) uyumlu olduğubildirilmiştir.

Düşük substrat konsantrasyonlarında (yaklaşık $< 10^{-3} \text{ M}$ (Molinari vd., 2010) ($KC \ll 1$), Denklem 2.41, psödo birinci dereceden kinetiğe Denklem 4.10'da verildiği gibi sadeleştirilerek $k_{birinci-derece} \cong k_{LH} \times K_L$ şeklinde ifade edilir. K parametresi dinamik Langmuir adsorpsiyon sabiti (M^{-1})'dir.

$$r = k_{birinci-derece}C \quad (4.10)$$

Ayrıca, başlangıç herbisit konsantrasyonu parçalanma hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin, kinetik hız sabiti başlangıç herbisit konsantrasyonunun artmasıyla azalır (Chong vd., 2015; Da Silva ve Faria, 2003). Çizelge 4.7'ye göre, düşük 2,4-D herbisit konsantrasyonu birinci dereceden reaksiyon ile iyi bir tutarlılık göstermektedir. Parçalanma hızı, önemli derecede hidroksil radikallerinin oluşmasına bağlıdır (Kaur vd., 2015). Bu arada, Vishnuganth vd. (2017), karbofüran giderim etkinliği artarsa, reaksiyonun hız sabitinin artacağını belirtmiştir. Bu durum, 25 ve 50 mgL⁻¹ gibi iki farklı 2,4-D kirletici konsantrasyonunda k_{ap} sabitinin sırasıyla 0,0441 dk⁻¹ ve 0,0238 dk⁻¹ olduğunu belirtilmesiyle doğrulanır. 2,4-D giderim verimi 60. dakika fotokataliz prosesi sonucunda 25 mgL⁻¹ için %92,47'den 50 mgL⁻¹'de %73,72'ye düşerken başlangıç parçalanma hızı (r₀), başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla 0,103'den 0,190 mgL⁻¹min⁻¹'ye artış göstermiştir. Bunun anlamı, birinci-dereceden kinetik modelinin gerçekte yeterli olmamasıdır. Düşük kirletici konsantrasyonunda, büyük sayıda su molekülü tarafından TiO₂ üzerine adsorpsiyonla hidroksil radikalleri üretilir. Böylelikle, hızlı oksidasyon prosesi meydana gelir. Hedef kirletici konsantrasyonu arttıkça, kirletici ve su molekülleri arasındaki rekabetçi adsorpsiyonun artması nedeniyle bozunma hızı düşmüş olup, hidroksil radikallerinin gelişimi azaltılarak serbest TiO₂ aktif alanlarına adsorbe edilen su moleküllerinin sayısının azalmasına yol açar. Ayrıca, katalizör yüzeyi üzerindeki aktif bölgelerdeki rekabete neden olduğundan, kirletici konsantrasyonlarının artışında ara ürünlerin oluşum miktarı da önem kazanır (Khenniche vd. 2015). Elde ettiklerimizle tutarlı olarak, Bouafia-Chergui vd., (2016)'nin yaptığı çalışmada, tetrasiklin (TC)'in giderim verimleri 5 mgL⁻¹'de %99'dan 20 mgL⁻¹'de %85'e sırasıyla azalma göstermiş olup TC başlangıç parçalanma hızı (r₀), başlangıç konsantrasyonun 0,22'den 0,42 mgL⁻¹min⁻¹'ye artmasıyla artış göstermiştir. Kamble vd., (2006) yaptıkları çalışmada fenoksi asedik asitin başlangıç konsantrasyonu azaldığında fotokatalitik hız sabitinin azaldığını ifade etmiştir. Bu davranış, yüksek yoğunluklu substrat molekülünün parçalanmamasını etkileyen sorbent kapasitesini aşmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.23. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2,4-D'nin fotokatalitik bozunumu için zamana karşı $\ln(C_0 / C)$ doğrusal değişimi

Çizelge 4.7. Elde edilen kinetik parametreler

C_0 (mgL^{-1})	r_0 ($\text{mgL}^{-1} \text{dk}^{-1}$)	k_{ap} (dk^{-1})	$t_{1/2}$ (dk)	$t^*_{1/2}$ (dk)	R^2	k_c ($\text{mgL}^{-1} \text{dk}^{-1}$)	K_{LH} (Lmg^{-1})
25	1,103	0,0441	15,71	11,98	0,98		
50	1,190	0,0238	29,12	21,65	0,97		
					1,00	1,293	0,232

$$\frac{1}{k_{ap}} = \frac{1}{k_c K_{LH}} + \frac{C_0}{k_c} \quad (4.11)$$

Burada C_0 başlangıç herbisit konsantrasyonu (mgL^{-1}), K_{LH} Langmuir-Hinshelwood adsorpsiyonu denge sabiti (Lmg^{-1}) ve k_c yüzey reaksiyonunun hız sabitidir ($\text{mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$). Denklem 4.11'e göre, $1/k_{ap}$ 'ın C_0 'a karşı grafiği Şekil 4.24'de verildiği gibi lineer bir değişim meydana getirir ve başlangıç parçalanma hızı ile Langmuir-Hinshelwood ilişkisini doğrular. k_c ve K_{LH} , doğrunun eğiminden ve keseninden hesaplanır ($R^2=1,00$) ve sırasıyla $1,293 \text{ mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$ ve $0,232 \text{ Lmg}^{-1}$ olarak elde edilir. Vishnuganth vd. (2017) karbofuran gideriminde k_c ve K_{LH} değerlerini $1,51 \text{ mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$ ve $0,1942 \text{ Lmg}^{-1}$ olarak elde etmiştir. Bamba vd. (2008) psödo birinci dereceden Langmuir-Hinshelwood-tipi hız katsayısını tek tabakalı yüzeyde gerçekleşen TiO_2 ile hassaslaşmış birincil oksidasyona bağlı olarak P25 için $k=1,787 \text{ mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$ elde etmiş, psödo-denge sabiti ile alakalı tek tabakalı adsorpsiyon sabiti $K=0,801 \text{ Lmg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Daneshvar vd. (2004) fosolonun (organofosforlu bir tür pestisit) bozunma oranının aydınlatmanın ilk

evrelerinde hızlı olduğunu ve zamanla kademeli olarak azaldığını bildirmiştir. Fosalonun hız sabiti $0,0532 \text{ min}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, Daneshvar vd. (2006), erioglaurine için ikinci-dereceden parçalanma hızı sabitinin (k) ve adsorpsiyon denge sabitinin (K) sırasıyla $0,984 \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ve $0,116 \text{ mgL}^{-1}$ olduğunu dile getirmiştir.

4.1.11.1 Yarı Ömür Süresi ($t_{1/2}$)

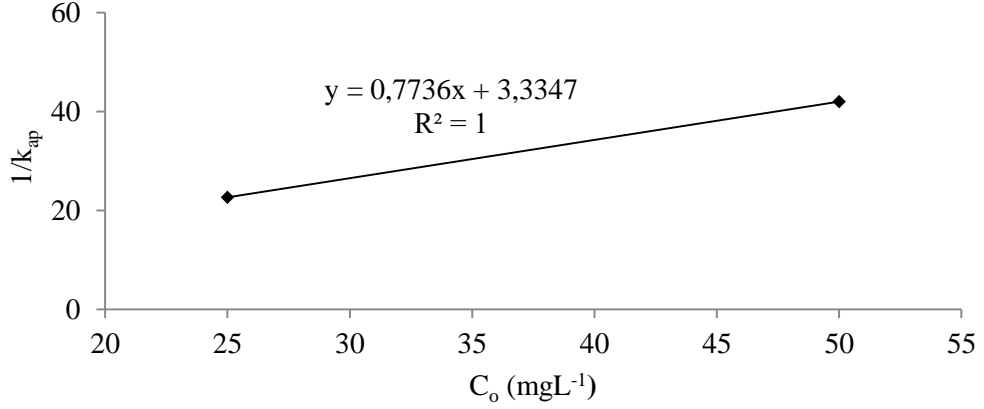
İndirgenme işlemi sırasında sulu çözeltide 2,4-D herbisitinin konsantrasyonunun başlangıç değerinin yarısına düşmesi için gereken süre yarılanma ömrü ($t_{1/2}$) olarak ifade edilir. Denklem 4.11 ile birleştirilerek C_0 ile $C_0/2$ yer değiştirilerek $t_{1/2}^*$ elde edilir:

$$t_{1/2}^* = \frac{C_0}{2k_c} + \frac{\ln 2}{k_c K_{LH}} \quad (4.12)$$

Fakat yarı ömür süresi ($t_{1/2}$) psödo birinci dereceden hız sabiti (k_{ap}) değerinden hesaplanarak deneysel sonuçlara göre aşağıdaki gibi belirlenir:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (4.13)$$

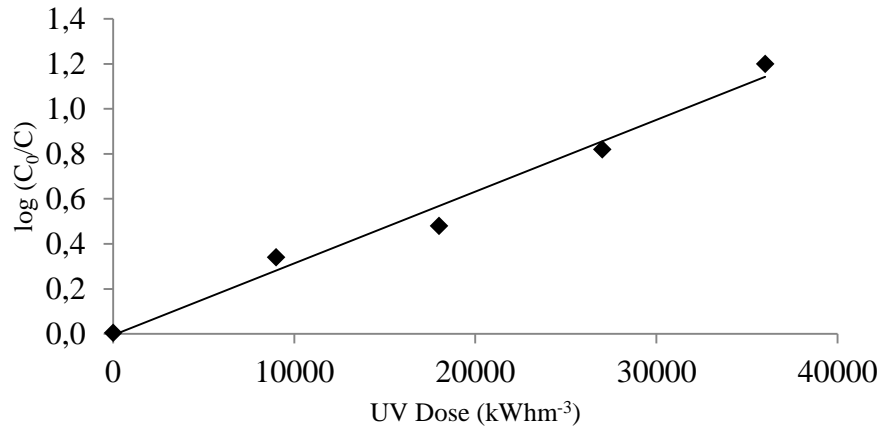
Çizelge 4.7'ye göre, $t_{1/2}^*$ ve $t_{1/2}$, düşük başlangıç 2,4-D konsantrasyonunda neredeyse benzerdir (25 mgL^{-1}). Tahmini ve gözlemlenen yarılanma ömrü arasındaki fark, Çizelge 4.7'de gösterildiği gibi 2,4-D konsantrasyonunda bir artış ile daha da artmaktadır. (Bouafia-Chergui vd., 2016). Bu durum, ana kirletici ile onun HO• ile parçalanma ürünleri arasındaki rekabetten kaynaklanmakta, radikal tüketimi sınırlayıcı etki meydana getirmektedir (Nitoi vd., 2015). Çizelge 4.7'de gösterildiği gibi, birinci-dereceden reaksiyonun yarılanma ömrü, K_{ap} değerindeki azalışa bağlı olarak başlangıç 2,4-D konsantrasyonunun artmasıyla artar.



Şekil 4.24. Başlangıç 2,4-D herbisiti konsantrasyonuna karşı hız sabitinin tersinin değişimi

4.1.12 2,4-D Fotokatalizi Sonucu Enerji Tüketimi ve Ekonomik Analizi

Proses başına elektrik enerjisi değeri (EE/O), $\log(C_0/C)$ 'nin enerji dozuna (kWh/m³) karşı elde edilen grafiğin eğiminin tersinden Şekil 4.25'de gösterildiği gibi elde edilmektedir. EE/O değerleri Çizelge 4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.25. 2,4-D'nin UV/TiO₂ prosesiyle fotokatalitik parçalanmasında EE/O belirlemesi (C₀=25 mgL⁻¹, TiO₂=1,5 gL⁻¹ pH 5)

Farklı reaksiyon zamanlarında çeşitli fotokatalitik proseslerle 2,4-D'yi (25 mgL⁻¹) oksidize edebilmek için gerekli olan elektrik dozu (kWh/m³) Şekil 4.25'deki kinetik verilerden elde edilir. EE/O değerleri, 25 mgL⁻¹ 2,4-D için fotokataliz işlemindeki elektrik verimliliğinin UV/TiO₂ /H₂O₂ sisteminde daha iyi olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Başlangıçtaki 2,4-D herbisit konsantrasyonunun kinetik sabit, regresyon katsayısı ve sipariş başına elektrik enerjisi üzerine etkisi(E_{EO})

Deneysel Şartlar				
Başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1})	TiO ₂ konsantrasyonu (mgL^{-1})	H ₂ O ₂ Konsantrasyonu (mgL^{-1})	pH	EEO ($kWhm^{-3} order^{-1}$)
25	1,5	-	5	33333
25	1,5	150	5	125000
50	1,5	-	5	50000

Bu çalışmada, çeşitli başlangıç kirletici konsantrasyonlarında TiO₂ konsantrasyonu, pH, UV yoğunluğu ve reaksiyon süresi gibi optimum koşullardaki 2,4-D herbisidinin fotokatalitik bozunumunun toplam işletme maliyeti, Denklem 3.6 ve 3.7'ye göre hesaplanmıştır. Farklı çalışma şartları altında, 2,4-D herbisitinin fotokatalitik arıtımının çalışma maliyetini değerlendirmek için ekonomik analiz yapılmıştır (Bkz: Sayfa 82); örneğin, kesikli moddaki UV/TiO₂ ve UV/TiO₂/H₂O₂. Sadece UV prosesinde ve yalnızca TiO₂ prosesindeki KOİ giderimi ortalamadan düşüktür.

Denklem 4.13'e göre hesaplanan parçalanma yarı-ömrü sırasıyla 25 ve 50 mgL^{-1} için 15,71 dk^{-1} ve 29,12 dk^{-1} 'dir. Sistemin tahmini güç girişi 77 W'dır. Başlangıçtaki miktarın yarısının bozunması için gerekli enerji talebi sırasıyla 25 mgL^{-1} için 20,30Wh (örneğin, 0,073 MJ) ve 50 mgL^{-1} için 37,61Wh (örneğin, 0,135 MJ)'dir.

Çizelge 4.9. İki farklı çalışma koşullarında fotoreaktördeki 2,4-D herbisit gideriminin maliyet analizi

	2,4-D herbisit konsantrasyonu (mgL^{-1})	Katalizör konsantrasyonu (mgL^{-1})	TiO ₂ maliyeti (USD/g)	H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mgL^{-1})	H ₂ O ₂ maliyeti (USD/L)	pH	KOİ giderimi (mgL^{-1})	Reaksiyon süresi (dk)	Toplam güç (kWh)*	Toplam maliyet (USD/kg)	Toplam maliyet (TRY/kg)
UV/TiO ₂	25	1,5	1,89		28,15	5	10,5	15	0,0194	219,909	785,432
	50	1,5	1,89		28,15	5	38	180	0,2325	723,864	2579,17
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	25	1,5	1,89	150	28,15	5	55	15	0,0194	71,662	157,577
	50	1,5	1,89	150	28,15	5	122,5	150	0,1938	216,721	673,889

1. UV ışınma yoğunluğu bütün sistemlerde aynıdır (36 W). 2. Reaktörün çalışma hacmi -1 L. 3. Toplam tüketilen enerji (P) 77W (elektronik manyetik karıştırıcı için tüketilen enerji (8 W), hava pompası (3 W), peristaltik pompa (30 W) ve UV lamba (36 W) 4. Birim güç maliyeti 0,42 TL/kWh and 11,8 UScents/kWh [TEDAŞ, 2017 Temmuz] 5. TiO₂ücreti 100 G için 160.50 EUR (Sigma-Aldrich®) 6. H₂O₂ (30 %) ücreti 1 L için 23,90 EUR. *Her mg 2,4-D giderimi için tüketilen

Çizelge 4.9'a göre, UV/TiO₂/H₂O₂ ile fotokataliz prosesi, UV/TiO₂ arıtma prosesine göre atıksudan organik maddelerin gideriminde yüksek giderim yüzdesi gösteren hızlı bir potansiyele sahiptir. Ekonomik analiz, arıtma sürecinin maliyet etkinliğini değerlendirmek için gereklidir (Remya ve Lin, 2011). Aye vd. (2003) yaptıkları çalışmada, H₂O₂ yokluğunda, dekolorizasyon prosesi sonucu, H₂O₂'nin varlığındaki aydınlatma süresinin 3 katı sürede, %47 tekstil atıksuyu mineralizasyonu sağlandığını belirtmiştir. Yapılan bu çalışmada, fotokatalitik sistemde reaksiyon yardımcısı olarak, H₂O₂'nin kullanılmasıyla 150 dakika gibi kısa sürede önemli miktarda KOİ giderim verimi sağlanabilmiştir (UV/TiO₂ prosesiyle %65,52'den UV/TiO₂/H₂O₂ prosesiyle %85,19'e). Çizelge 4.9'a göre, maliyetin azalması, maksimum giderim verimi sağlamak için gerekli olan optimum sürenin bir fonksiyonudur (Asha vd., 2015). Teknik uygulamalar için, reaktör geometrisinin ve hidrodinamik direnç süresinin yanı sıra, fotokatalizörün deaktivasyonunun da hesaba katılmasını da gerektiren sürekli bir prosestir (Woche vd., 2016).

4.1.13 Fotokatalitik Oksidasyon Çıkışının Biyolojik Bozunurluğunun Değerlendirilmesi

Kimyasal oksidasyona dayalı atıksu arıtım maliyeti oldukça yüksek olduğundan bu duruma potansiyel bir çözüm olarak kimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinin birleştirilmesi gösterilebilir. Başlangıç konsantrasyonu 25 mgL⁻¹ olan 2,4-D çözeltilisinin fotokatalitik arıtım prosesinden geçmiş 15. dakika ve 180. dakika proses çıkış sularının biyolojik olarak parçalanabilmesi BOİ₅/KOİ oranına göre belirlenmektedir. Arıtılmamış kentsel atıksularda BOİ₅/KOİ oranı 0,3 ile 0,8 arasındadır Arıtılmamış atıksularda bu oran 0,5'den büyük ise atığın kolayca biyolojik olarak arıtılabileceğini, eğer bu oran 0,3'den düşük ise atığın bazı toksik bileşiklere içerebileceği veya ortama alışmış mikroorganizmaların bu kirleticinin stabilizasyonu için gerektiğini göstermektedir (Metcalf ve Eddy, 1985). Genel olarak 0,3 ile 0,4 arasındaki BOİ₅/KOİ oranı, biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak parçalanması zor çıkış suları arasındaki kesme sınır değerini oluşturur (Contreras vd., 2003). Başlangıçta biyolojik olarak parçalanma indeksi (BOİ₅/KOİ) oranı ≈0 iken 15. dakika proses çıkış suyunun BOİ₅/KOİ oranı 0,1; 180. dakika

proses çıkış çözeltisi BOI_5/KOI oranı 0,20'dir. Buna göre, BOI_5/KOI oranı 0,4'den düşük olduğundan fotokataliz çözeltisinin biyolojik olarak düşük parçalanabilirlikte olduğunu doğrulamıştır (Fourcade vd., 2012). Fontmorin vd. (2013), BOI_5/KOI oranının analizden önce 0,04 iken elektrokatalizasyon işlemi sonucu 0,25'e yükseldiğini ve bu da atığın biyolojik parçalanabilirliğinde önemli bir artış olduğunu gösterdiğini belirterek; bu durumun biyolojik olarak bozunabilirlik sınırı elde edilemese bile, biyolojik arıtımın umut verici bir şekilde düşünülebileceğini belirtmiştir. Fontmorin vd. (2014) yaptıkları çalışmada U46D® 'nin BOI_5/KOI oranının dimetilamin tuzunun varlığına bağlı olarak hedef 2,4-D bileşiğinden daha biyolojik olarak parçalanabilir olduğunu ve böylece saf 2,4-D bileşiğine göre ticari çözeltinin biyolojik parçalanabilirliğini arttırabileceğini ifade etmiştir. Çalışmamızda da benzer olarak ticari formdaki dimetil amin tuzunun varlığı genel biyolojik parçalanabilirliğini arttırdığı düşünülmektedir. 180. dakika sonucunda biyolojik bozunurluk aydınlatma sonucu düşük miktarda artmasına rağmen parçalanabilirlik sınırını geçememiştir. 180. dakika sonrası oranın artması, oluşan biyolojik olarak kararlı ve parçalanması zor ara ürünlerden meydana geldiğini düşündürmektedir. Şekil 4.9'daki KOI mineralizasyon grafiğinde görüldüğü gibi, 180. dakikadan sonra kararlı ara ürün oluşumuna bağlı olarak KOI 'nin %65'den %35'e azaldığı saptanmıştır. 180. dakikadan sonra KOI mineralizasyonunun, ortama alışımsız mikroorganizma topluluğu ile arttırılabileceği düşünülmektedir. Böylelikle fotokataliz prosesinden çıkan 2,4-D çözeltisinin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin azlığı gözlenmiş olsa da aynı miktardaki 25 mgL^{-1} 2,4-D herbisitine alışımsız karma mikroorganizma kültürüyle bu kirleticinin mineralizasyon değişiminin incelenmesi gerektiğini de düşündürmektedir. Elde edilen 180. dakikadaki KOI verisi ortalama 18 mgL^{-1} olup, düşük miktarda kalıntı organik madde içeriğine sahip olduğundan yalnızca fotokataliz prosesiyle 25 mgL^{-1} 2,4-D'nin tamamen arıtılabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Buna göre fotokatalitik arıtmada seçilen 15. dakika çıkışının (ortalama KOI miktarı 47 mgL^{-1}), arıtım süresinin fotokatalitik ve biyolojik arıtma kombinasyonu için yeterli artık organik madde içermesinden dolayı, fotobiyokataliz yöntemiyle arıtılmasının uygunluğu görülmüştür (Khenniche vd., 2015). Literatürde yapılan çalışmalar, ileri oksidasyon prosesleriyle pestisitleri parçalamak ve yüksek biyolojik parçalanma verimine sahip yan ürünleri oluşturmak açısından oldukça yüksek başarıların elde edilebileceğini göstermektedir (Shawaqfeh

ve Mommani, 2010).

4.2 2,4-D'nin Biyolojik Proseslerle Arıtımı

Pestisitlerle kirlenmiş sulardaki asıl problem, mikroorganizmalar için toksik etki meydana getireceklerinden klasik biyolojik arıtımla uyumlu olmamasıdır. Diğer arıtmalar bu nedenle gereklidir. Fotokatalitik/aktif çamur birleşik sistemin başarısı kısa süreli fotokatalitik arıtım ile kabul edilebilir biyolojik parçalanabilirliğe ulaşılabilirliğini ispatlamasındandır. Yüksek oksidasyon süresi güçlü parçalanma meydana getirir ve verimli biyolojik karbon giderimi için düşük metabolik değerli yüksek oksitlenebilir ürünler meydana gelir. Düşük oksidasyon süresi, hala hedef kirletici kadar toksik ve kararlı kimyasal bileşik meydana getirir.

Böylelikle, optimum fotokataliz arıtım süresi biyobozunurluk ve meydana gelen ara ürünlerin toksisitesiyle alakalı olup sonuçta meydana gelen ara ürün karışımının biyolojik parçalanabilirliği fotokimyasal arıtımın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmelidir (Ballesteros Martín vd., 2009).

Normal sıralama olarak fotoliz/fotokataliz, biyodegradasyondan önce ön arıtım olarak kullanılır. Bu yaklaşımın mantıklı yanı, mikroorganizmaların UV ışınından korunması ve fotolizde serbest hidroksil radikallerinin yer almasıdır. En yaygın konfigürasyon, ilk basamağın İOP olduğu, kirleticilerin daha kolay biyolojik olarak parçalanabilir maddelere dönüşebildiği ve kirleticilerin oksidize olabildiği prosesler olup, ikinci basamakta ise kirleticilerin tamamen parçalandığı veya mineralize olduğu biyolojik prosesler gelmektedir (Loveira vd., 2012).

Evsel atıksu arıtma tesisinden alınan aktif çamur numunesi 10 mgL⁻¹ herbisit içeren atık bileşimini kısmen parçalayabilmektedir (Hill and Bolte, 1986). Verimi optimize edebilmek için fotodegradasyon ve biyodegradasyonun birlikte yer aldığı proseslerde optimum süreyi belirlemek büyük önem taşır. Fotoliz süresi çok düşükse, biyodegradasyon verimsiz olacak, çünkü kirletici madde yeterince biyolojik olarak parçalanamayacaktır. Fotoliz süresi çok uzun olursa, fotoliz prosesinin pahalı olmasından ötürü proses ekonomik olmayacaktır (Suryaman, 2006). Bu çalışma da dahil olmak üzere yürütülen son araştırmalar, gerçek koşulları taklit etmek ve

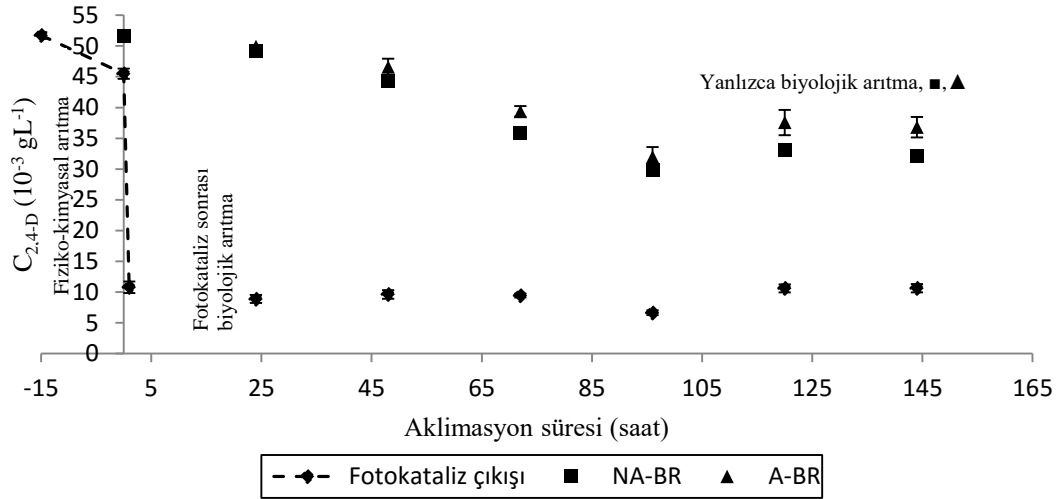
biyolojik parçalanma oranını etkileyecek daha geniş bir koşul aralığında mikrobik aktiviteleri sürdürmek için saf kültür kullanmadan karma mikrobiyal karışımlar kullanarak biyolojik bozunma üzerinde gerçekleştirilmiştir (Samir vd., 2015; Oh ve Tuovinen, 1991; Celis vd., 2008).

Havalandırılmalı ve havalandırmasız kesikli modda gerçekleştirilen biyolojik arıtım deneyleri 2 L'lik fermentör kullanılarak (etkili hacim: 500mL), 50 mgL⁻¹'lik 2,4-D için, 24±1 °C 'de 150 rpm'de karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Aşı olarak kullanılan aktif çamur Bolu (Türkiye) Eysel Atıksu Arıtma Tesisi'nin 2. çöktürme tankından elde edilmiştir. Reaktördeki biyofilm oluşumu taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile görüntülenmiştir. Hem fotokatalitik hem de biyolojik arıtmalar, fotokatalizör olarak TiO₂ kullanılarak, kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, havalandırılmalı biyolojik reaktör (A-BR), havalandırmasız biyolojik reaktör (NA-BR) ve fotobiyokataliz reaktörü MALDI TOF-TOF/MS tekniği kullanılarak 2,4-D herbisitinin parçalanmasına yönelik mikroorganizma topluluğu tür ve cins bazında incelenmiştir. Ballesteros Martín vd. (2009) çalışmasında, diğer fotokatalitik prosesler gibi, çözünmüş organik karbonun azalmasının (ÇOK) zaman kaybı bir proses olup mineralizasyonun tamamlanmasının uzun zaman ve sonuçta yüksek maliyet gerektirdiğini düşünür. Hedef pestisit toksik olmayan biyolojik olarak parçalanabilir maddelere dönüştürülerek, su arıtımı aktif çamur gibi biyolojik bir prosesle tamamlanabilmektedir. İdeal bir birleşik sistem hedef toksik kirleticiyi giderirken, (2,4-D) çıkış suyunda düşük KOİ konsantrasyonu içermelidir.

Karma kültürler, 2,4-D'yi aerobik koşullar altında tek karbon ve enerji kaynağı olarak kullanabilirler (Shaler ve Klecha, 1986). Başlangıçta ve 4. gün sonundaki 2,4-D giderim verimleri değişim aralığı, fotobiyokataliz (P&B) çıkışında %9-87 iken, havalandırmasız (NA-BR) ve havalandırılmalı (A-BR) reaktörlerde sırasıyla, %5-42 ve %4-38'dir. Mikrobiyal topluluk, 50 mgL⁻¹ 2,4-D'yi 96 saat içerisinde ortalama %40 parçalayabilirken lag fazı hem havalandırılmalı hem de havalandırmasız reaktörler için 24 saat ve üzerinde gözlenmektedir (Şekil 4.26). Fakat, fotobiyoliz reaktöründe, 1 saatten daha kısa süre içerisinde lag fazından log fazına geçişin olduğu düşünülmekteve 1 saat sonunda yaklaşık %79,12±1,77 herbisit

giderimi gerçekleşirken 96 saatte %87,14±0,75 giderim elde edilmiştir (Şekil 4.26). Aynı zamanda, tüm reaktörler 96 saat sonrasında durağan faza ulaşabilmiştir. Çalışmada başlangıçtaki 50 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonu 15 dakikalık fotokataliz prosesi sonucu 45 mgL⁻¹'ye azalmış, biyolojik arıtım ile ilk 1 saat içerisinde 10.79 mgL⁻¹'ye düşmüştür. Benzer şekilde Yahiat vd. (2011) çalışmasına göre, 85 mgL⁻¹ siprokonazol fungusinin fotokataliz prosesi sonucu konsantrasyonu 12 mgL⁻¹'ye düşmüş olup bu durum biyolojik bozunabilirliğini arttırmıştır. Zhang vd. (2012) yaptıkları çalışmada, 10, 15, 20, 25, 30 mgL⁻¹ gibi tüm 2,4,6-triklorofenol (TCP) konsantrasyonlarında ilk 10 dakika boyunca gideriminin, birleşik fotoliz ve biyolojik sistemin, sadece fotoliz ve sadece biyolojik sisteme göre daha hızlı olduğunu ifade etmiştir. Yahiat vd. (2011) yaptıkları çalışmada, hem glikoz hem de amonyum takviyesinin yapıldığı ortamda 85 mgL⁻¹ siprokonazol fungusiti 60 saat sonunda tüketilmeye başlandığını ve 60 saat sonunda gelişme fazında (log faz) önemli miktarda gelişmenin kaydedildiğini belirtmişlerdir. Bu durum amonyum ve glikozun gelişim için karbon ve azot kaynağı olduğunu göstermiştir. 60 saat sonunda yaşanan kirletici maddenin tüketimi bu maddenin durgun gelişme fazında enerji kaynağı olarak kullanıldığını doğrulamıştır. Buna göre gözlemlenen gelişme, bu konsantrasyonun *P. fluorescens* hücreleri üzerinde toksik etki yapmadığını göstermiştir. Aynı şekilde bizim çalışmamızda, 48 saat sonunda A-BR ve NA-BR deki 50 mgL⁻¹'nin 2,4-D'nin mikrobiyal popülasyon üzerinde önemli bir toksik etki olmadığını ispatlamaktadır. Direkt biyolojik oksidasyonla havalandırılmalı ve havalandırmasız reaktörlerde elde edilen düşük 2,4-D giderimi, biyolojik arıtım öncesinde fotokataliz ile ön arıtımın gerekliliğini ortaya koymaktadır. Fotokimyasal önarıtım işlemiyle mikrobiyal lag fazı süresi kısaltılmış olup, mikroorganizmaların parçalayabileceği makro ölçekli biyobozunurluğu yüksek organik kirleticilerin miktarı azaltılmıştır. Bunun nedeni olarak, 2,4-D'nin biyolojik parçalanma mekanizmasında benzen halkasının ayrılmasından önce bu halkanın oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülebilir (Samir vd., 2015). Ayrıca, 50 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonunun 15 dakikalık fotokataliz prosesi sonucu 5 mgL⁻¹'si kolaylıkla parçalanabilen yan ürünlere dönüşerek topluluğun biyokütlesi artmış olup kalan 45 mgL⁻¹ 2,4-D'nin oldukça kısa sürede biyolojik parçalanmasını hızlandıracak kadar büyük miktarda 2,4-D parçalayıcı enzimin oluşmasına olanak tanımıştır (Samir vd., 2015).



Şekil 4.26. 3 farklı biyolojik arıtım reaktörüyle 2,4-D herbisiti giderimi (◆ 15 dakikalık fotokataliz çıkışı, ■ havalandırmasız biyolojik reaktör, ▲ havalandırılmalı biyolojik reaktör)

Samir vd. (2015) yaptıkları çalışmada, 50 mgL⁻¹ 2,4-D'nin mikrobiyal toplulukla 45 dakika içerisinde %90'a yakın giderim gerçekleşirken, lag fazının 18 saat olduğunu görmüşlerdir. Parçalanma süresive lag fazındaki azalma, bakterinin sürekli 2,4-D'ye maruz kalmasıyla, 2,4-D indüklenebilir parçalanma enzimlerinin sürekli üretilebilmesine dayandırılmaktadır (Samir vd., 2015). Gonod vd. (2006), bakteriyel toplulukların genetik yapısının, özellikle 2,4-D biyolojik bozunmanın yoğun fazında 2,4-D uygulamalarına tepki olarak yoğun biçimde değiştirildiğini bildirmiştir. Goel vd. (2010) 100 mgL⁻¹ MCP ile yaptığı çalışmada, fotokataliz ve biyolojik arıtım kombinasyonu ile TOK'un 50 saat içinde giderilirken yalnızca biyolojik arıtımla mineralizasyonun 60 saat içerisinde tamamlandığını ifade etmiştir. González vd. (2012) çalışmasında, kirletilmiş Buenos Aires ırmağından zenginleştirilmiş kültürün 20 mgL⁻¹ 2,4-D'yi karma kültürle 36 saat içerisinde biyolojik olarak parçalayabilmiştir. Zipper vd. (1999) 20-80 mgL⁻¹ 2,4-D'nin atıksu arıtma çamuru ile biyolojik olarak parçalanmış olup 125 saatlik lag fazı sonrası 35 saat içerisinde giderim tamamlanmıştır. Bir ksenobiyotik (mikroorganizmaların normal metabolizması için gerekli olmayan yabancı kimyasal madde) bileşiğine maruz kalındığında bireysel mikrop türü veya topluluğu için lag fazı uzunluğu hedef ksenobiyotiğin hızlıca parçalanması için gereklidir (Chong ve Chang, 2009). Bireysel mikrobik suşlar için adaptasyon işleminden sorumlu ana mekanizmalar spesifik enzimlerin indüksiyonunu içerir (van der Meer vd., 1992). Celis vd. (2008), aerobik

kesikli sıralı reaktörle (SBR) 24 saatlik periyot içerisinde 300 ve 500 mgL⁻¹ konsantrasyonda 2,4-D tamamen giderilebilmektedir. Ayrıca, %100 glikoz kullanıldıktan sonra, 5 saatlik lag fazdan daha kısa sürede 2,4-D giderimi başlamıştır. Buna karşıt olarak, anaerobik sıralı kesikli reaktör 120 mgL⁻¹ 2,4-D'yi neredeyse parçalayabilmektedir (başvurulan maksimum konsantrasyonun %40'ı).

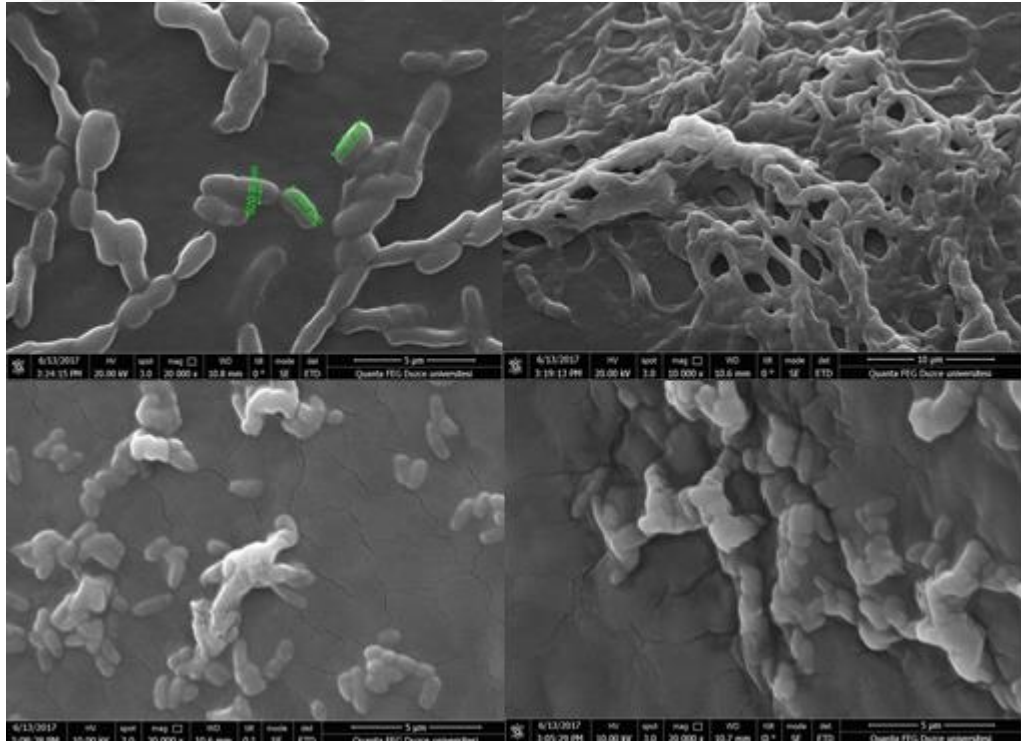
Samir vd. (2015) 40 saatin üzerinde fotokataliz ön arıtımı vasıtasıyla 800 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonunu 600 mgL⁻¹'ye düşürerek 24 saat içinde biyolojik arıtımla 2,4-D'nin tamamını parçalayabilmiştir. Fakat, fotokatalitik işlem sırasında sarfedilen elektrik enerjisi miktarı da maliyet bakımından önemli olacağından fotokatalitik proses süresini minimumda tutarak biyolojik arıtımın yapılması büyük bir önem arz etmektedir. Yaptığımız çalışmada 15 dakikalık ön fotokatalitik arıtım işlemi ardından yapılan havalandırılmalı 96 saatlik maksimum 50 mgL⁻¹'lik 2,4-D gideriminin elde edildiği biyolojik arıtım sisteminde toplam maliyet 247,59 USD/kg (881,56 TRY/kg) iken, maksimum giderimin gözlemlendiği 50 mgL⁻¹ 2,4-D için 180 dakika UV/TiO₂ fotokataliz prosesindeki toplam maliyet 723.86 USD/kg (2579,17 TRY/kg) yani yaklaşık 3 katı kadardır. Fotobiyokataliz sistemiyle, hem %90'a yakın 2,4-D herbisiti giderimi elde edilirken fotokataliz sistemine göre daha kısa sürede, daha düşük maliyetlerde organik kirletici giderimi başarılmıştır.

Goel vd. (2010), 400 mgL⁻¹ MCA 4 saat sonunda foto-oksidasyonla 96 saat içinde tamamen mineralizasyona uğramış olduğunu ve 72 saat içinde ise MCP'nin tamamen degradasyona uğradığı bildirilmiştir. Ön arıtma tekniğini kullanmak, tamamlanmış mineralizasyon için gereken süreyi önemli ölçüde düşürmüş olup, pestisitlerin yer aldığı atıksu arıtımının maliyeti açısından en iyi şekilde ödün verilmesinağılanmıştır. Çalışma şartlarına bağlı olarak organik maddelerin büyük bir kısmının fotoreaktörden ziyade biyoreaktör içerisinde giderilmesi, biyolojik arıtma maliyetinin fotokatalitik arıtım maliyetine oranla daha düşük olmasından ötürü avantaj taşımaktadır (Marsolek vd., 2014). Fotokimyasal ön arıtım ile mikrobiyal arıtımın birleşimi en çok kullanılan triazin herbisiti türü olan 10 mgL⁻¹ gibi düşük konsantrasyonlu atrazinin tamamen parçalanmasını ve toksisiteden arınmasını sağlamıştır (Chan vd., 2004). Hess vd. (1998) çalışmasında fungusit 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) arıtımını yürütmüş olup, sonuçlara göre, tek başına fotokimyasal proses önemli miktarda mineralizasyon sağlamazken birleşik sistem

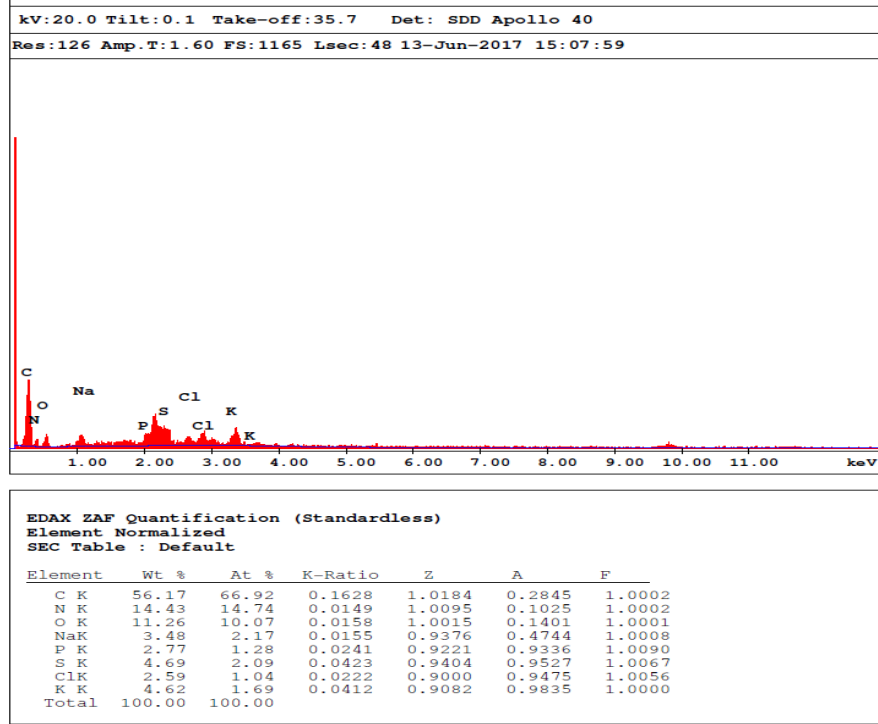
biyolojik parçalanmayı geliştirmiştir. Ayrıca, biyolojik arıtma tek başına %14 mineralizasyon, birleşik sistem ise %32 TNT mineralizasyonu sağlamıştır.

Immobilize hücrelerin yer aldığı biyoreaktörler biyolojik arıtım ile organik kirleticilerin sulardan arıtılmasında genellikle en verimliyodur. Çünkü biyofilm prosesleri, askıda proseslere göre toksik maddelere daha az hassastır (Perron ve Walender, 2004). Şekil 4.27'de çalışmaya ait oluşan biyofilm toplulukluğu SEM görüntüsü ile verilmiş olup Şekil 4.28'de ise EDS analizleri ile oluşan mikrobiyal topluluğa dair elemental analiz sunulmuştur. Mikroorganizma hücreleri kuru ağırlıkça %50'si karbon (C), %14'ü azot (N) elementinden oluşmakta olup, geri kalan miktarını ise kükürt (S), fosfor (P) ile eser elementler (Ca, Mg, K, Na, Fe, Cu, Zn) oluşturur (Web, 8).

Şekil 4.28'deki EDS analizlerine göre, mikrobiyal topluluğun varlığına dair elemental analiz gösterilmiştir. Ayrıca, EDS analizine göre, TiO₂ katalizörü üzerine adsorpsiyonda 2,4-diklorofenoksi asetik asit tuzuna ait elementler de (C₁₀H₁₃Cl₂NO₃) EDS pikleri arasında görülmektedir.



Şekil 4.27. Biyolojik reaktörlerden çubuk şekilli biyofilm bakterilerinin taramalı elektron mikroskopisi (SEM)



Şekil 4.28. Biyolojik reaktörlerdeki biyofilmin EDX grafiği ve elemental içeriği (%)

Oh ve Tuovinen (1991) yaptıkları çalışmada 500 mgL^{-1} 2,4-D konsantrasyonunu karma kültürle ortama glikoz eklemeyen lag fazının 4 gün olduğunu ve 4, gün sonunda keskin herbisit azalmasının meydana geldiğini bildirirken, glikoz eklendiğinde lag fazı 6 gün olup en fazla %20 2,4-D giderimi gözlemişlerdir. Buna göre, karma kültüre glikoz eklenmesi 2,4-D'nin biyolojik parçalanmasını engellerken, bakterilerin hücre yoğunluğunu da arttırmıştır. González vd. (2012), 100 mgL^{-1} 2,4-D'nin 24 saat içerisinde %99 oranında biyolojik parçalanmayla artırılabilirdiğini ifade etmiştir. Ayrıca, çalışmalarında %90 KOİ giderimi elde etmişlerdir.

Sandoval-Carrasco vd. (2013), zenginleştirilmiş mikroorganizmalar ile 2,4-D ve ametrin parçalanmasını incelemiş olup, herbisit giderim verimi bölmeli sabit biyofilm reaktöründe %90'a yaklaşmıştır. Ayrıca, 1200 saat sonra önemli bir miktar 2,4-D giderimi gerçekleşmiştir (%35-90). Sandoval-Carrasco vd. (2013), toksisite verisinin istatistiksel analizinde, artırılmış atık suyun neden olduğu alg gelişiminde hiçbir inhibisyonunun gözlenmediğini göstermişler; ve bu reaktöre tedarik edilen ortamda bulunan toksik bileşenlerin ortadan kaldırıldığı veya *P. subcapitata*'ya zarar

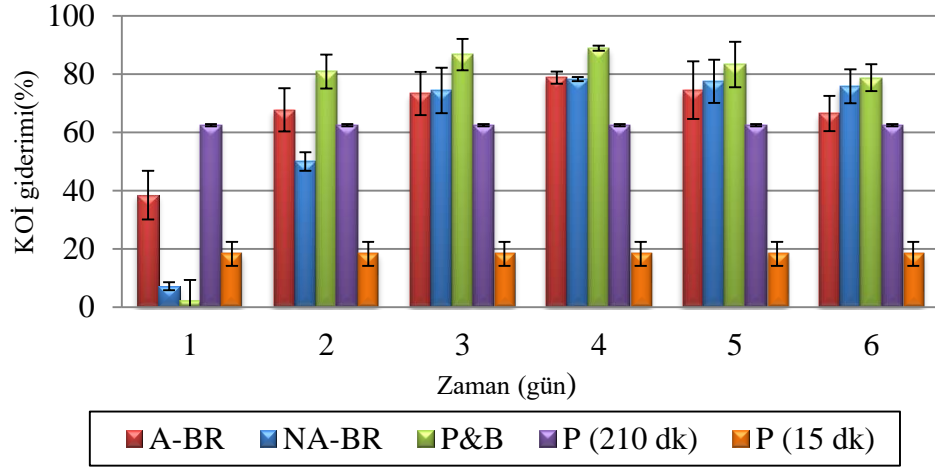
vermeyen bileşiklere dönüştürüldüğü sonucuna varmışlardır.

Bu çalışmada ise, başlangıçtan itibaren mikroorganizmalar bakteriyel ortam vasıtasıyla 50 mgL^{-1} 2,4-D herbisitine kolayca aklime olmuş ve herbisit gideriminde sürekli artış gözlenmiştir. Bunun yanısıra, 96 saat sonunda en yüksek kirletici giderimi gözlenmiş sonrasında ise herbisit giderimi düşük oranda azalarak sabit kaldığı izlenmiştir. Buna göre 2,4-D herbisitinin karma kültür ile biyolojik parçalanmasında 96 saatte maksimuma ulaşılmış olup, sonuçta biyolojik olarak kararlı ve parçalanması zor ve kısmen toksik ürünlerin oluşumu neticesinde herbisit gideriminin sabit kaldığı da söylenebilir.

Kimyasal ve biyolojik arıtma verimleri değerlendirildiğinde, Şekil 4.29'a göre, 50 mgL^{-1} 2,4-D'nin KOİ giderimi, 1.5 gL^{-1} TiO_2 ve UVA ışınlaması altında 3,5 saat sonunda maksimum giderim verimi $\%62,47 \pm 0.70$ 'ye ulaşarak sabit kalmıştır. 50 mgL^{-1} 2,4-D konsantrasyonunun havalandırmalı ve havalandırmasız biyolojik reaktörlerdeki KOİ giderimleri incelendiğinde, her iki biyolojik reaktörde de 96 saat sonunda KOİ giderim verimi ortalama $\%78$ 'e ulaşırken havalandırmalı biyolojik reaktörde 24 saatten itibaren KOİ giderim verimi havalandırmasız reaktöre göre daha yüksek izlenmiştir. Ayrıca havalandırmalı reaktörde 48 saat sonunda KOİ giderimi $\%67,75 \pm 1,05$ olurken havalandırmasız biyolojik reaktörde bu oran 48 saat sonunda $\%49,71 \pm 0,33$ olarak elde edilmiştir. Buna göre, biyolojik proseslerin kimyasal proseslerden daha yavaş olduğu ve fotokatalitik arıtmayla aynı giderim verimine ulaşmak için daha uzun bir süre gerekli olduğu doğrulanmıştır (Yeber vd., 2012). Ballesteros-Martín vd. (2009), foto-Fenton ile çözünmüş organik karbonun (DOK) 140 dakikada $\%31$ 'nin giderildiğini ifade etmiştir. 300 dakika içerisinde biyolojik aktif çamur prosesi ile $\%90$ çözünmüş organik karbon giderimi başarılmıştır. Birleşik sistem ile 7 saat içerisinde toplamda 200 mgL^{-1} dimethoate, oxydemeton-methyl, carbaryl ve methidathion pestisit karışımı giderilmiştir.

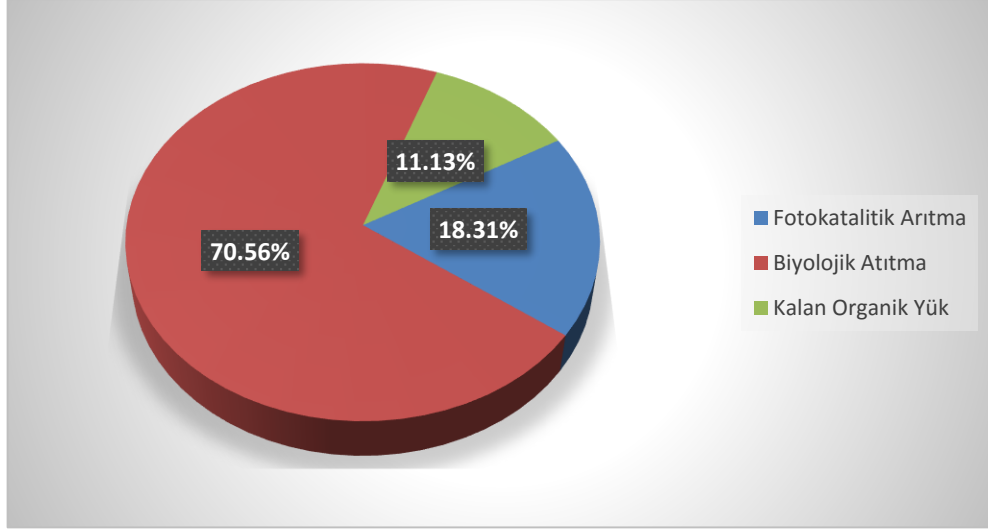
Fontmorin vd. (2012), 7 güne kadar 2,4-D numunesinde çözünmüş organik karbon miktarının azalmadığını vurgulamıştır. Bu durgun fazın lag fazına karşılık geldiğini veya pestisit karbon kaynağı olabileceğinden dolayı mikroorganizmaların 2,4-D'ye kısa alışma periyodu olarak düşünülebilir. 7 ile 12 gün arasında çözünmüş organik karbon azalması başlamıştır.

Ayrıca 2,4-D konsantrasyonu, mikroorganizmaların alışmasına bağlı olarak 12. güne kadar stabil kalmış olup 14 günde tamamen tüketilmiştir.



Şekil 4.29. Farklı biyolojik reaktörlerdeki % KOİ giderimi (A-BR: Havalandırılmalı Biyolojik Reaktör, NA-BR: Havalandırmaz Biyolojik Reaktör, P&B: Fotobiyokataliz Reaktörü, P(210 dk): 210 dakikalık Fotokataliz Prosesi, P(15 dk): 15 dakikalık fotokataliz prosesi

Fotobiyokataliz sistemi ile (P&B) ile 96 saat sonunda maksimum %88,87±0,12 KOİ giderimi elde edilmiştir. Mendoza-Marín vd. (2010) başlangıç çözünmüş organik karbon konsantrasyonu 600-1000 mgL⁻¹ olan Diuron ve 2,4-D herbisiti içeren gerçek atıksuların %50'si foto-Fenton prosesi ile giderilirken % 32,5'u biyolojik prosesler ile giderildiğini ifade etmişlerdir. Şekil 4.30'a göre toplam KOİ giderimi birleşik sistem ile %88,87 olurken fotokatalitik arıtım ile ilk 15 dakika için %18,31 KOİ giderimi gerçekleştirilmiş olup 96 saat sonunda maksimum KOİ giderimi %70,56 olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.30. Birleşik sistem ile elde edilen mineralizasyon yüzdesi

Fontmorin vd. (2014) yaptıkları çalışmada, ticari 2,4-D herbisitini (U46D[®]) birleşik elektrokimyasal ve aktif çamur yöntemi ile arıtmaya çalışmış olup ön arıtım olmadan U46D[®] (100 mgL⁻¹ 2,4-D) 6 gün mineralizasyon sınırlı kalmış olup 8 günden sonra %33,7 çözülmüş organik karbon (ÇOK) giderimi elde etmişlerdir. Elektrokimyasal ön arıtıma maruz kalmış U46D[®] herbisitinde ise 5. güne kadar %63,7 ÇOK giderimi gözlenmiş olup fakat toplam mineralizasyona ulaşamamıştır (%72,1). Birleşik sistem ile toplam %82,1 mineralizasyon elde edilmiştir.

4.3 MALDI-TOF/TOF MS ile Biyolojik Reaktörlerde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskobik Görüntüleme

MALDI TOF-TOF/MS cihazı havalandırmalı, havalandırmasız ve fotoreaktör çıkışını arıtan biyoreaktör sistemlerindeki baskın mikrobiyal çeşitliliği tespit etmek için kullanılmış olup, kütle spektrumunda kütle sinyallerin, 2-20 kDa aralığında tanımlamıştır. Burada amaç, fotoreaktör çıkışının beslenildiği biyolojik reaktörde baskın olan mikrobiyal tür çeşidinin diğer biyolojik reaktörlere göre fazla olup olmadığını belirlemek ve mikrobiyal çeşitliliğin reaktör performansından etkilenip etkilenmediğini ortaya çıkarmaktır (Marsolek vd., 2014).

Toplamda, biyolojik reaktörlere beslenen giriş aktif çamur numunesinden 4, havalandırmalı biyolojik reaktörden alınan numunede 3, havalandırmasız biyolojik

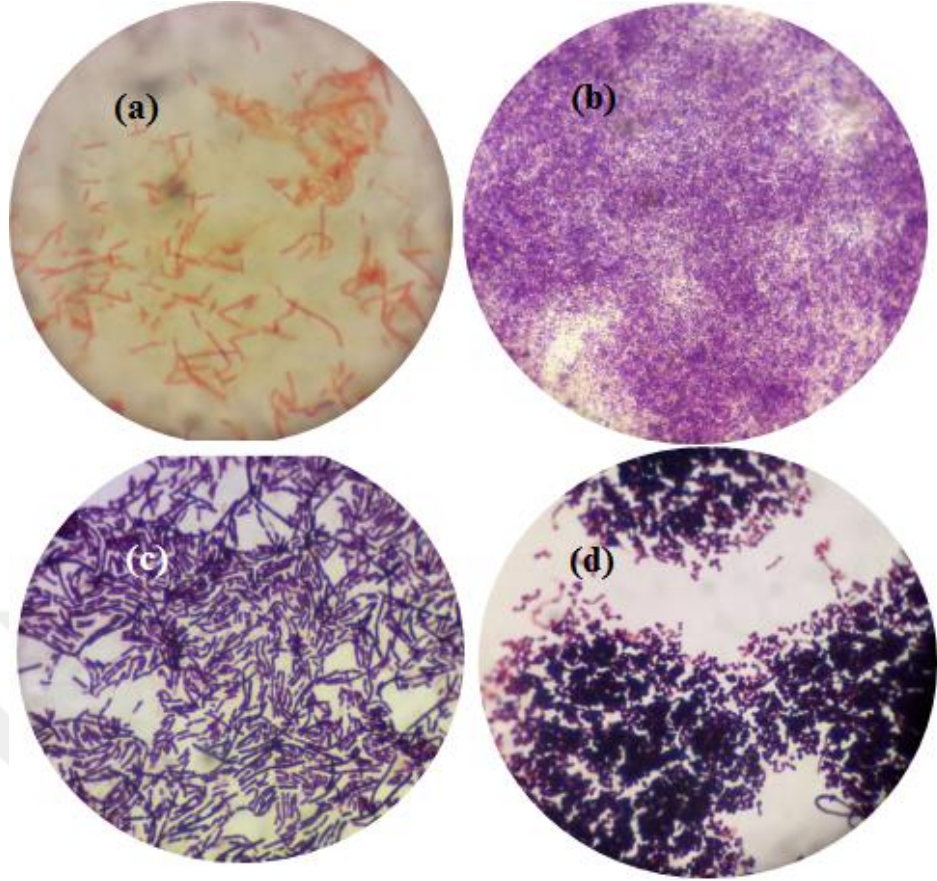
reaktörden alınan numunede 2 ve fotokatalitik ön arıtıma maruz kalmış çıkış suyunun biyolojik reaktöre beslenmesi sonucunda ise 4 olmak üzere 13 adet izolat tanımlaması MALDI TOF-TOF/MS ile yapılmıştır. MALDI TOF-TOF/MS toplamda %100 izolatu cins seviyesinde doğru şekilde tanımlamış olup, bunların %30'u cins bazında belirlenirken %70'i tür bazında tespit edilebilmiştir.

4.3.1 MALDI-TOF/TOF MS ile Biyolojik Reaktör Giriş Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme

Her 3 biyolojik reaktöre beslenen giriş atık suyundan alınan örneklerde baskın özellikli en yüksek kesinlikte bakteri türlerinden *Bacillus subtilis*, *Bacillus simplex*, *Ralstonia pickettii*, *Acinetobacter towneri* bakteri izolatları tespit edilmiştir. *Bacillus simplex*, Gram pozitif, çubuk şekilli basil, zorunlu aerob veya fakültatif anaerobik bir bakteri türüdür.

Ralstonia pickettii (*Pseudomonas pickettii*)'nin 2,4-Diklorofenoksi asetik asiti parçalayabildiğini bildirilmiştir (Kim vd., 2013; Sakai vd., 2014). *Ralstonia pickettii*, Gram negatif, çubuk şeklinde, zorunlu aerobik bir bakteri türüdür.

Acinetobacter towneri, *Pseudomonadales* familyasına mensup Gram negatif, zorunlu aerobik bir bakteri türüdür. Marrón-Montiel vd. (2006) yaptıkları çalışmada, ilk defa *Acinetobacter* bakterisinin 2,4-D herbisiti parçalanmasında rol oynadığını tespit etmişlerdir.



Şekil 4.31. (a) *Bacillus subtilis* (b) *Ralstonia pickettii* (c) *Bacillus simplex* (d) *Acinetobacter towneri*

Çizelge 4.10’da reaktör çeşidine göre tespit edilen mikroorganizma türleri ve özellikleri verilmiştir. Şekil 4.31’de biyolojik reaktör giriş numunesinde tespit edilen bakteriler için MALDI TOF-TOF/MS cihazıyla yapılan tanımlamalardaki kütle spektrumları ile veritabanına göre ilk 10 yaklaşım verilmiştir. Aynı zamanda direk transfer yöntemi ile formik asit yöntemine göre 2 farklı yöntemle tanımlama yapılmıştır.

EK-B’de yer alan Şekil 1, 2, 3, 4’te belirtildiği gibi, ham MALDI TOF-TOF/MS profillerinde açıkça görüldüğü üzere kütle sinyallerinin yoğunluğu ve sayısı farklılıklar göstermektedir.

MALDI TOF-TOF/MS profilleri BioTyper veritabanındaki referans spektrum ile karşılaştırılmış ve benzerlikler BioTyper Log (skor) tarafından tanımlanmıştır. Renkli paneller (A, B, C ve D) çubuk spektrumlar olup suşların deneysel MALDI profilleriyle eşleştirilip (üstteki renkli panel) ve BioTyper veri tabanındaki referans

MALDI profilleriyle eşleştirilmektedir (alttaki mavi renkli panel) (EK-B).

Renkli panel üzerindeki yeşil, sarı ve kırmızı çubuklar, deneysel ve referans MALDI veritabanı pik eşleştirmesini (yoğunluk ve m/z değeri) sırasıyla mükemmel, orta ve düşük olarak ifade etmektedir (Nacef vd., 2017). Eşleştirme ilişkisi Log(skor) tarafından değerlendirilir. Aynı zamanda elde edilen piklerle veri tabanına göre yapılan karşılaştırma sonrasında elde edilen ilk 10 yaklaşım en yüksek kesinlikten (yeşil) en az kesinliğe (kırmızı) verilmektedir. Log(skor) eşleşen pik sayısı, toplam pik sayısı, türlerin özgünlüğünü ve eşleşen pik yoğunlukları ile alakalı korelasyon faktörünü yansıtan pik ağırlığıyla hesaplanır (Cherkaoui vd., 2010). *Bacillus subtilis* için direk transfer yöntemi ile cins bazında kesin tanımlama yapılabilirken, formik asit yöntemi ile tür bazında kesin tanımlama yapılabilmektedir. Direk transfer yöntemi ile *Ralstonia pickettii* tür bazında tanımlanmıştır. *Bacillus simplex* ve *Acinetobacter towneri* direk transfer yöntemi ile cins bazında yüksek kesinlikte tanımlama yapılırken formik asit yöntemi ile başarılı bir tanımlama yapılamamıştır.

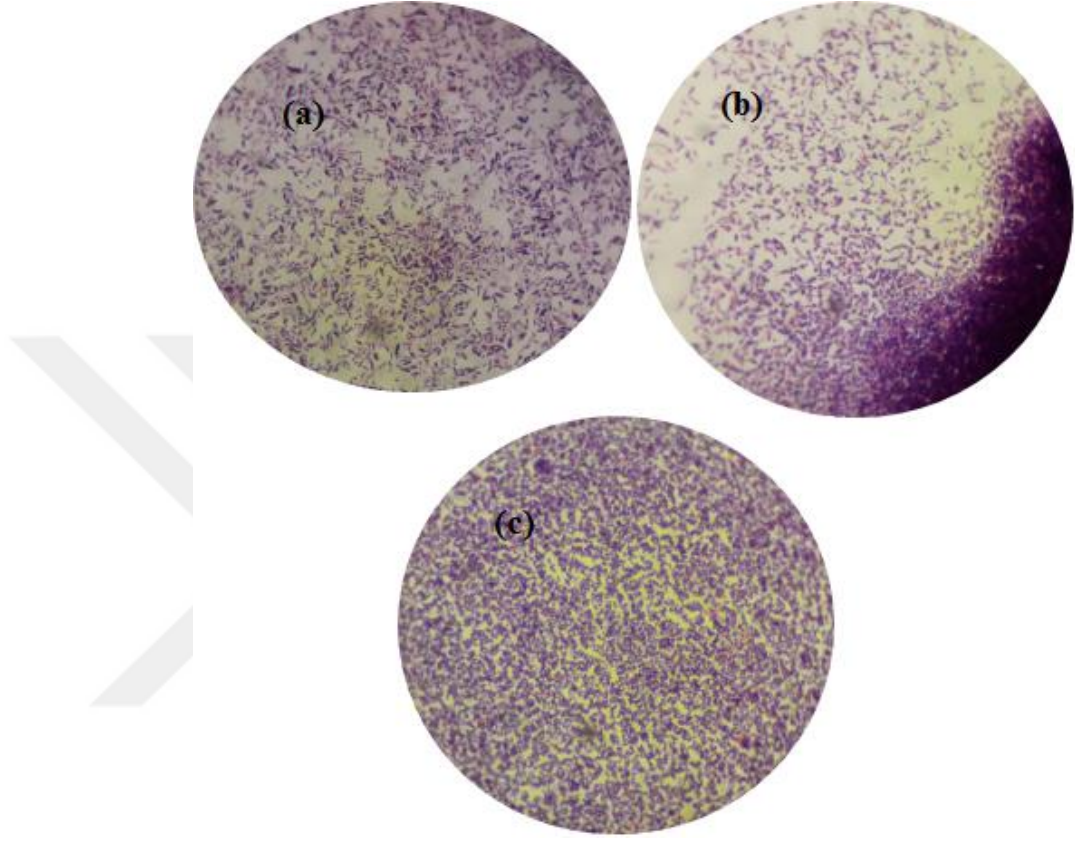
4.3.2 MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmalı Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme

Havalandırmalı biyolojik reaktör sisteminde baskın olarak, *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Escherichia coli*, *Raoultella ornithinolytica* bakterileri tespit edilmiştir. *Xanthomonadaceae* soyuna mensup olan (lineage) *Stenotrophomonas* cinsinin alt türü olan Gram negatif, zorunlu aerobik, çubuk şekilli *Stenotrophomonas acidaminiphila* bakterisine havalandırmalı biyolojik reaktörde proses sonucu rastlanmıştır.

Stenotrophomonas acidaminiphila, *Escherichia coli* ve *Raoultella ornithinolytica* hem formik asit, hem de direk transfer metoduyla tür bazında tanımlanabilmektedir (EK-C).

Stenotrophomonas maltophilia türünün, Samir vd. (2015) tarafından 2,4-D herbisitinin biyolojik olarak parçalanabildiğini çalışmalarında göstermiştir. Tespit edilen mikroorganizma türlerine ait özellikler Çizelge 4.10'da sunulmuştur. EK-C'de

biyolojik reaktör giriş numunesinde tespit edilen bakteriler için MALDI TOF-TOF/MS cihazıyla yapılan tanımlamalardaki kütle spektrumları ile veritabanına göre ilk 10 yaklaşım verilmiştir. Aynı zamanda direk transfer yöntemi ile formik asit yöntemine göre 2 farklı yöntemle tanımlama yapılmıştır.



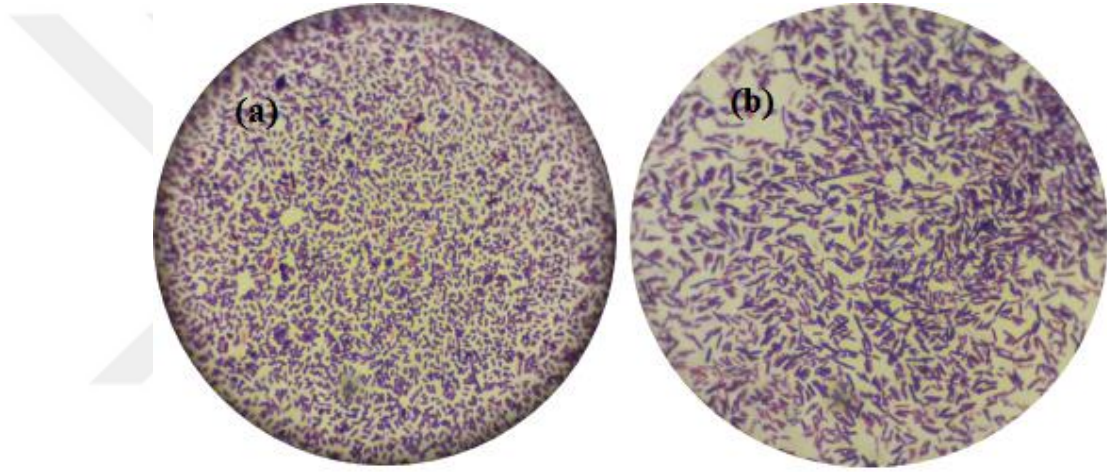
Şekil 4.32. (a) *Stenotrophomonas acidaminiphila* (b) *Escherichia coli* (c) *Raoultella ornithinolytica*

Çizelge 4.10. Biyolojik reaktörlerde tespit edilen mikroorganizmalar ve özellikleri

Biyolojik reaktör	Mikroorganizma çeşidi	Mikroorganizma özellikleri
Biyolojik Reaktörler Giriş Atıksu Numunesi	<i>Bacillus subtilis</i>	Gram (+), Basil, Zorunlu aerob veya fakültatif anaerobik
	<i>Ralstonia pickettii</i>	Gram(-), Basil, Zorunlu aerob
	<i>Bacillus simplex</i>	Gram(+), Basil, Zorunlu aerob veya fakülyayif anaerobik
	<i>Acinetobacter towneri</i>	Gram(-), Zorunlu aerobik, Basil
Havalandırmalı Biyolojik Reaktör Numunesi	<i>Stenotrophomonas acidaminiphila</i>	Gram(-), Basil, Zorunlu aerobik
	<i>Escherichia coli</i>	Gram(-), Basil, Enterobakter, Fakültatif anaerobik
	<i>Raoultella ornithinolytica</i>	Gram(-), Aerobik, Klebsiella grubunun bir parçası olup bir Enterobakter türüdür.
Havalandırmasız Biyolojik Reaktör Numunesi	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	Gram(-), Anaerobik, Fermentasyon yapabilen bir bakteri, Enterobakter ailesindedir.
	<i>Citrobacter freundii</i>	Gram(-), Fakültatif anaerobik, Enterobakter ailesinden, Basil
Fotokatalitik Ön Arıtıma Maruz Kalmış Biyolojik Reaktör Numunesi	<i>Bacillus subtilis</i>	Gram(+), Basil, Zorunlu aerob veya fakültatif anaerobik
	<i>Citrobacter freundii</i>	Gram(-), Fakültatif anaerob, Enterobakter ailesindedir, Basil
	<i>Aeromonas eucrenophila</i>	Gram(-), Aeromonas cinsindedir, Fakültatif anaerob, Basil
	<i>Sphingobacterium multivorum</i>	Gram(-), Flavobacterium türündendir, Aerob

4.3.3 MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmasız Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme

Havalandırmasız biyolojik reaktör sisteminde baskın olarak, *Klebsiella pneumoniae* ve *Citrobacter freundii* tespit edilmiştir. Marrón-Montiel vd. (2006) yaptıkları çalışmada, ilk defa *Klebsiella* bakterisinin 2,4-D herbisiti parçalanmasında rol oynadığını tespit etmişlerdir. Bir *Klebsiella* türü olan Gram negatif, fakültatif anaerobik ve çubuk şekilli bir bakteri türü olan *Klebsiella pneumoniae* havalandırmasız biyolojik reaktörde proses soncu tespit edilmiştir (EK-D).

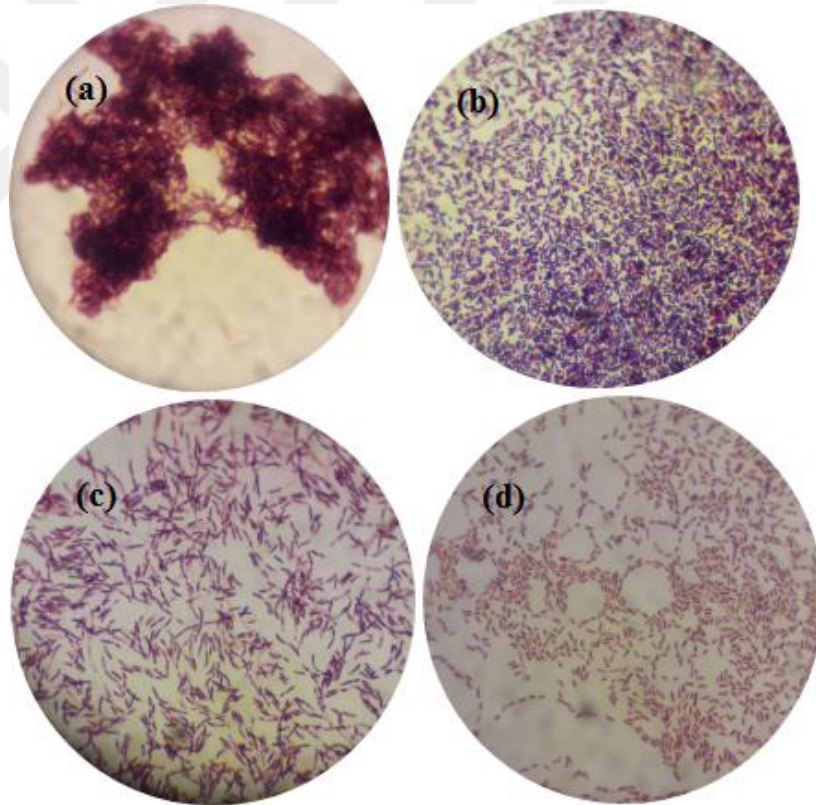


Şekil 4.3. (a) *Klebsiella pneumoniae* (b) *Citrobacter freundii* (Gram boyama, 40X'lük büyütme)

EK 4'de havalandırmasız biyolojik reaktörde tespit edilen bakteriler için MALDI TOF-TOF/MS cihazıyla yapılan tanımlamalardaki kütle spektrumları ile veritabanına göre ilk 10 yaklaşım verilmiştir. Aynı zamanda direk transfer yöntemi ile formik asit yöntemine göre 2 farklı yöntemle tanımlama yapılmıştır. Hem *Klebsiella pneumoniae*, hem de *Citrobacter freundii* direk transfer yöntemi ve formik asit yöntemi ile tür bazında tanımlanabilmiştir.

4.3.4 MALDI-TOF/TOF MS ile Fotobiyokataliz Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini ve Mikroskopik Görüntüleme

Fotokataliz ön arıtımına maruz kalmış biyolojik reaktör numunesinde ise, baskın olarak *Bacillus subtilis*, *Citrobacter freundii*, *Aeromonas eucrenophila*, *Sphingobacterium multivorum* bakteri türleri gözlenmiştir (Çizelge 4.10). *Sphingobacterium multivorum* bakterisi, fotokataliz proses çıkış suyunun havalandırılmalı biyolojik reaktörde prosesi sonucu elde edilmiş olup *Flavobacterium* sınıfına ait Gram negatif, aerobik bir türdür. Ayrıca *Sphingobacterium* türleri 2,4-D parçalanmasını sağlayan bakteri türlerinden biri olduğu bilinmektedir (Baelum vd., 2010) (EK-E).



Şekil 4.34. (a) *Bacillus subtilis* (b) *Citrobacter freundii* (c) *Aeromonas eucrenophila* (d) *Sphingobacterium multivorum* (Gram boyama, 40X'lik büyütme)

Liberatore vd. (2012) Dazomet ve Fenamiphos pestisiterini, birleşik kimyasal ve biyolojik arıtma ile gideriminde, biyolojik arıtmadaki mikroflorayı

incelediklerinde bakteriyel toplulukta *Sphingobacterium* tespit etmişlerdir. Kim vd. (2003) çalışmasında *Aeromonas sp.* türünün 2,4-D herbisitinin biyolojik parçalanmasında kullanıldığını bildirmiştir. Sandoval-Carrasco vd. (2013), çalışmasında 2,4-D herbisiti gideriminde gelişen 5 farklı bakteri izolatını; *Aeromonas*, *Acidovorax*, *Chryseobacterium*, *Variovorax* ve *Xanthobacter* olarak tespit etmiştir.

2,4-D öncelikle; *Achoromobacter*, *Bordetella*, *Xanthobacter*, *Streptomyces*, *Aspergillus*, *Corynebacterium*, *Nocardia*, *Achrobacter*, *Alcanigenes*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium* ve *Pseudomonas* tarafından parçalanır. Son dört grubun üyeleri 2,4-D'yi tek karbon kaynağı olarak kullanırlar (Aislabieve Lloyd, 1995; Ka vd., 1994). Buna göre, yapılan çalışmada yüksek kesinlikle tespit edilen *Aeromonas eucrenophila*, *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Ralstonia pickettii*, *Sphingobacterium multivorum*, *Acinetobacter townneri* türleri, 2,4-D parçalanmasında öncelikli rol oynamışlardır.

EK-E'de biyolojik reaktör giriş numunesinde tespit edilen bakteriler için MALDI TOF-TOF/MS cihazıyla yapılan tanımlamalardaki kütle spektrumları ile veritabanına göre ilk 10 yaklaşım verilmiştir. Aynı zamanda direk transfer yöntemi ile formik asit yöntemine göre 2 farklı yöntemle tanımlama yapılmıştır. *Bacillus subtilis* ve *Sphingobacterium multivorum* direk transfer yöntemi ve formik asit yöntemine göre de cins bazında tanımlanabilmişken *Citrobacter freundii* her iki metoda göre de tür bazında yüksek skorda tanımlanabilmiştir. Aynı zamanda, direk transfer yöntemi ile izolat *Aeromonas eucrenophila* tür bazında tanımlanırken formik asit yöntemi ile *Aeromonas media* tür bazında tanımlama yapılmıştır.

Sonuçlara göre, her bir reaktörde gelişen mikrobiyal türler farklılık göstermekle birlikte *Citrobacter freundii* havalandırılmalı reaktör ve giriş atıksu içerisinde baskın olarak gözlemlenmezken havalandırmasız biyolojik reaktör ile fotokataliz ön arıtımına uğramış atıksuyun biyolojik arıtımında gözlenmiştir. *Bacillus subtilis* ise hem giriş atıksu örneğinde hem de fotokataliz ön arıtımına maruz kalmış atık suyun biyolojik arıtım sisteminde gözlenmiştir.

Ayrıca 3 farklı reaktör sisteminde de farklı bakteri türlerinin gözlenmesi, biyoreaktörlerde mikrobiyal ekolojilerin reaktör özelliklerinden kaynaklanmasına

bağlanabilir (Marsolek vd. 2014).

Goel vd. göre (2010), toksik bileşiklerin tamamlanmış mineralizasyonun sağlanması için glikoz eklenmesi önemlidir. TOK gideriminde MCP'nin birleşik sistemi farklı glikoz konsantrasyonlarında (0, 1 ve 2 gL⁻¹) 60 saat sonunda benzer sonuçlar tamamlanmış TOK giderimi gösterirken biyojenik substratın eklenmesi mikroorganizmaların gelişmesini hızlandırmıştır. Buna göre, yaptığımız çalışmada 4. günden sonra mikrobiyal gelişimi 2,4-D'nin parçalanmasına bağlı oluşan biyolojik toksik maddeler tarafından inhibe edilmiş olduğu ve 96 saat sonunda mikrobiyal gelişim inhibisyonuna bağlı olarak herbisit mineralisasyonu ve degradasyonu azalarak stabillığe ulaştığı düşünülmektedir. Buna göre, 96 saat sonucunda eklenebilecek glikoz substratı ile mikrobiyal gelişim desteklenerek mineralizasyon %90'ın üzerine çıkarılabileceği öngörülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye ve dünyada yaygın olarak patates, mısır ve arpa gibi tarımsal ürünlerin verimliliğini artırmak ve yabancı otları ortadan kaldırmak için kullanılan, orta dereceli toksik olduğu bilinen 2,4-Diklorofenoksi asetik asitin (2,4-D) fotobiyokataliz (fotokataliz+biyolojik) prosesiyle sulardan başarıyla arıtılabileceği görülmüştür. Bu herbisit, suda yüksek çözünürlüğü, toksik doğası, kararlı yapısı ve biyolojik olarak güçlkle parçalanabilmesi ile ortamda her yere ulaşarak yüzey ve yeraltı sularının kirlenmesine neden olur.

Bu tez kapsamında, yapılan deneyler iki ana bölümden oluşmuştur. İlk bölümde ticari 2,4-D herbisitinin laboratuvar koşullarında kesikli fotokatalitik reaktör sistemi ile ticari formdaki 2,4-D amin tuzunun (500 gL^{-1} 'ye eşdeğer) UVA (365 nm) ışması altında, farklı yöntemlerle (UV, TiO_2 , UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) parçalanması ve mineralizasyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu aynı zamanda, fotokatalizör reaktöründen çıkan suyun daha ileri arıtma için biyolojik reaktöre besleneceği bir fotokatalitik/biyolojik arıtma hibrit çalışmasının da (fotobiyokataliz) ilk aşamasının uygulamasıdır. Çalışmanın ikinci yarısında ise, iki kademeli proses verimi ayrı ayrı ve bütünüyle (Havalandırılmalı biyolojik reaktör (A-BR), havalandırmasız biyolojik reaktör (NA-BR) ve Fotokataliz ön arıtımına maruz kalmış atıksuyun biyolojik reaktöre beslenmesi (P&B) ele alınarak 2,4-D herbisiti giderimi ve mineralizasyonu incelenmiştir. Havalandırılmalı ve havalandırmasız kesikli modda gerçekleştirilen biyolojik arıtım deneyleri 2 L'lik fermentör kullanılarak (etkili hacim: 500 mL), 50 mgL^{-1} 'lik 2,4-D için, $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 150 rpm'de karıştırma ile gerçekleştirilmiştir. Aşı olarak kullanılan aktif çamur Bolu (Türkiye) Eysel Atıksu Arıtma Tesisi'nin 2. çöktürme tankından elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- TiO_2 ve UV'nin birlikte yer aldığı deneyde, spektrofotometrik ölçümlerle 15 dakikada 25 mgL^{-1} 2,4-D başlangıç konsantrasyonunun maksimum $\%85,77 \pm 0,73$ 'sinin giderildiği gözlenmiştir. Fotolizde de (sadece UVA) bozunma verimi $\%13,64 \pm 0,92$ iken adsorpsiyon verimi (sadece TiO_2) 30 dakika sonunda $\%9,78 \pm 1,47$ olarak elde edilmiştir. Bu durum denge koşullarının başarılı olduğunu ifade eder.

- ✚ Tek faktörlü optimizasyon çalışmalarında ilk olarak, pH 3’de, 100 mgL⁻¹ başlangıç 2,4-D herbisit konsantrasyonunda 0-2,0 gL⁻¹ aralığında farklı dozlarda katalizör konsantrasyonunun etkisi test edilmiş olup, katalizör konsantrasyonu 1,5 gL⁻¹’e arttığında, reaksiyon hızı en yüksek artışa ulaşmakta olduğundan 1,5 gL⁻¹ optimum katalizör miktarı olarak seçilmiştir.
- ✚ 2,4-D herbisiti giderimi üzerine pH etkisini gözlemleyebilmek amacıyla, pH 3-9 aralığında inceleme yapılmıştır. En yüksek giderim pH 5’de elde edilmiştir
- ✚ Artan herbisit konsantrasyonu ile fotokatalitik oksidasyon veriminin değişimini incelemek amacıyla, deneyler 10 mgL⁻¹, 25 mgL⁻¹, 50 mgL⁻¹ ve 100 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonlarında 1,5 gL⁻¹ P25 TiO₂ katalizörü ile pH 5’de gerçekleştirilmiş olup, giderim verimi çalışılan konsantrasyonlarda 10 mgL⁻¹ dışında %81-86 aralığında bulunmuştur.
- ✚ Hidrojen peroksit konsantrasyonunun değişiminin fotokatalitik parçalanmaya etkisi (50 ile 200 mgL⁻¹ arasında) incelenmiş olup, sonuçlara göre H₂O₂ konsantrasyonu arttıkça parçalanma hızı arttığı görülmüştür. Spektrofotometrik ölçümlere göre, 150 mgL⁻¹ H₂O₂ konsantrasyonunda, 15 dakika sonunda fotokataliz ile %93,92±1,54 giderim elde edilmiştir.
- ✚ Tek faktörlü optimum 2,4-D herbisiti giderim verimi çalışmaları başlangıç herbisit konsantrasyonu (10-100 mgL⁻¹), pH (3-9), TiO₂ konsantrasyonu (0-2,0 gL⁻¹), H₂O₂ konsantrasyonu (50-200 mgL⁻¹) parametreleri için sırasıyla 25 mgL⁻¹ başlangıç 2,4-D konsantrasyonunda, pH 5’de, 1,5 gL⁻¹ TiO₂’de ve 150 mgL⁻¹ H₂O₂’de elde edilmiştir.
- ✚ Yanıt yüzey yöntemi (YYY) ve Box-Behnken istatistiksel tasarımı ile herbisit parçalanması üzerinde etkili olan kodlanmış pH, TiO₂ konsantrasyonu ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonunu; pH, TiO₂ konsantrasyonu ve başlangıç H₂O₂ konsantrasyonunu ile parametrelerin birbirleri arasındaki etkileşimleri belirlenmiş olup, 2,4-D giderimini tahmin etmek için 2 önemli model geliştirilmiştir ve bu modellerin optimizasyon deneyleriyle uyumluluğu görülmüştür.
- ✚ Ampirik 2. dereceden polinomial denklem modelinin ANOVA’sı incelendiğinde her iki modele ait düşük değerli p değerleri de <0,0001 olup hipotez testleri $\alpha=0.05$ (95% güven seviyesi) ile uygulanacağından ve her iki

modele ait elde yüksek F değerleri sırasıyla 369.99 ve 636.87 olup modellerin oldukça anlamlı olduğunu doğrulamaktadır.

- ✚ Model 1 için, pH ile 2,4-D konsantrasyonu arasındaki sinerjik etkileşimin 2,4-D herbisit giderim verimi üzerine etkisi istatistiksel olarak anlamsızken; Model 2 için ise; TiO_2 ile H_2O_2 konsantrasyonu ve pH ile TiO_2 konsantrasyonu arasındaki sinerjik etkileşimin 2,4-D herbisit giderim verimi üzerine etkisi istatistiksel olarak anlamsızdır. İki modelde de ikincil dereceli terimlerden TiO_2 konsantrasyonu, pH, Model 1’de ikincil dereceli başlangıç 2,4-D konsantrasyonu, Model 2’de ise H_2O_2 konsantrasyonları negatif etkiye sahip olup artışları kirletici madde giderimi etkisine neden olup herbisit dönüşümünü azaltır.
- ✚ Model 1 ve Model 2 için yanıt değişkenleri sırasıyla 0,9985 ve 0,9991 olup 0,80’den büyüktür ve 2,4-D herbisitinin TiO_2 ve H_2O_2 ile fotokatalitik yöntemle parçalanması bu regresyon modelleriyle açıklanabilmektedir. Çok yüksek bir kararlılık katsayısı da modelin parametreler arasındaki gerçek ilişkiyi temsil etme uygunluğunu göstermiştir.
- ✚ Model 1 ANOVA tablosuna göre, pH’ın (x_1) başlangıç 2,4-D konsantrasyonu (x_3) etkileşimi (x_1x_3) hariç tüm değişkenler istatistiksel olarak anlamlıdır ($p < 0,05$). Model 2 ANOVA tablosuna göre de, pH’ın (x_1) TiO_2 ’yle (x_2) etkileşimi (x_1x_2) ve TiO_2 konsantrasyonunun (x_2) H_2O_2 konsantrasyonu (x_3) ile etkileşimi (x_2x_3) istatistiksel olarak anlamsızdır ($p > 0,05$). Model 1 ANOVA tablosuna göre, regresyon modelindeki tek terimli katsayıların değerine göre, TiO_2 konsantrasyonu ve sonra pH’ın değerinin 2,4-D herbisitinin parçalanmasına başlangıç 2,4-D konsantrasyonuna göre daha öncelikli etkisi olduğu görülmektedir. Model 2 ANOVA tablosuna göre de, TiO_2 konsantrasyonu ve sonra H_2O_2 konsantrasyonunun değerinin 2,4-D herbisitinin parçalanmasına pH’a göre daha öncelikli etkisi olduğu söylenilebilir. Bunun yanında, pH ve H_2O_2 konsantrasyonunun sinerjik etkisi herbisit gideriminde oldukça etkilidir.
- ✚ Model 1 için, katalizör yükü, başlangıç herbisit konsantrasyonu, başlangıç herbisit konsantrasyonu ve pH’ın negatif ikinci dereceden faktörleri polinom ifadesinde tüm parametrelerin optimum konsantrasyonlarının ortalama değerlerde olduğunu doğrulamıştır (yaklaşık olarak sırasıyla; $1,20 \text{ gL}^{-1}$, 32

mgL⁻¹ ve pH 5,70). Bu nedenle, tüm parametrelerin en yüksek ve en düşük değerleri herbisit giderimini kısıtlar. Model 2 için, katalizör yükü, peroksit konsantrasyonunun negatif ikinci dereceden faktörleri polinom ifadesinde tüm parametrelerin optimal konsantrasyonlarının ortalama değerlerde olduğunu doğrulamıştır (yaklaşık olarak sırasıyla 1,34 gL⁻¹ ve 161 mgL⁻¹). Bu yolla TiO₂ ve H₂O₂'nin çok yüksek ve çok düşük değerleri kirleticinin parçalanmasını kısıtlar.

- ✚ Modellerde bakıldığında maksimum 2,4-D giderimi için optimum koşullar; Model 1 için pH 5,70, TiO₂ konsantrasyonu 1,20 g/L, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 32 mgL⁻¹; Model 2 için pH 4,94, TiO₂ konsantrasyonu 1.34 gL⁻¹ ve H₂O₂ konsantrasyonu 161 mgL⁻¹'dir. Her iki model için de kesikli reaktörde elde edilen optimum koşullara yakın sonuçlar elde edilmiştir (pH 5, TiO₂ konsantrasyonu 1,5 gL⁻¹, başlangıç 2,4-D konsantrasyonu 25 mgL⁻¹, 150 mgL⁻¹ H₂O₂). Optimum koşullar altında Model 1'e göre tahmin edilen maksimum 2,4-D herbisiti giderimi %78,10, Model 2 için ise %86,63'dür.
- ✚ LC-MS/MS analizlerine göre, 25 mgL⁻¹ 2,4-D'nin pH 5'de, UV-A ışınması altında (365 nm/36 Wm⁻²) sabit karıştırma hızında (150 rpm) ve sıcaklıkta (22±1 °C) fotokatalitik prosesiyle (UVA+TiO₂) optimum koşullarda 180 dakika sonunda %97,47±0,27 parçalanma, %39,89±3,42 mineralizasyon ve %65,52±3,88 oksidasyon elde edilmiştir. Ayrıca aynı koşullarda 25 mgL⁻¹ 2,4-D'nin optimum 150 mgL⁻¹ H₂O₂ kullanılarak fotokatalizinde (TiO₂+UVA+H₂O₂) 180 dakika sonunda %99,74±0,08 parçalanma, %55,99±2,67 mineralizasyon ve %82,49±1,90 oksidasyon elde edilmiştir.
- ✚ Bu çalışmada, UV/TiO₂ prosesiyle maksimum 2,4-D parçalanma verimi ve KOİ değerleri sırasıyla %99,84 ve %65,52 olurken, H₂O₂/UV/TiO₂ prosesleriyle 24 saatlik mineralizasyon periyodunda sırasıyla maksimum %100 ve %85,19 2,4-D parçalanma verimi ve KOİ giderimi elde edilmiştir.
- ✚ KOİ/TOK oranı, sistemdeki karbon bileşikleri için azami azalma oranını belirten 180 dakika içinde minimumdur. Spektrofotometrik deneylerle belirlenen (15 dakika) ve diğeri KOİ/TOK (180 dakika) ölçülerek saptanan iki zaman noktasının biyolojik arıtmada iki farklı giriş suyu olabileceğine karar verilmiştir. BOİ₅/KOİ ölçümlerine göre 180. dakika sonunda yeterince organik madde kalmadığı yani fotokataliz prosesinin hedef kirleticiyi

uzaklaştırmak için yeterli olacağını göstermiştir. 15. dakika sonundaki BOİ₅/KOİ orana göre 15 dakikalık fotokataliz çıkış suyunun biyolojik reaktöre verilmesi uygun görülmüştür. Biyolojik olarak daha elverişli fotokatalitik çıkışı sağlamak için 180 dakika aydınlatmaya göre, 15 dakikalık çalışmada daha az enerji sarfiyatıyla (daha az ışınlama süresi) fotokatalitik çıkış suyu üretmiştir.

- ✚ Peroksitsiz mineralizasyon deneyinde adsorplanabilir organik halojen giderimi (AOX) %77,67 iken H₂O₂'li deneylerde 24 saat sonundaki maksimum AOX giderimi %79,14 olarak gözlemlenmiştir. 180 dakika sonunda AOX giderim verimi değişimi yalnızca %6,43 olarak 24. saate kadar değişim göstermiştir.
- ✚ 25 mgL⁻¹ 2,4-D'nin 24 saatlik kinetik çalışmasında amonyum oksidasyonu için sırasıyla; TiO₂+UVA ve TiO₂+UVA+H₂O₂ çalışmaları yapılmış olup, sonuçlar %82 ve %86 olarak elde edilmiştir. Peroksitli mineralizasyon çalışmasına göre oluşan nitrat konsantrasyonunun zamanla azalması peroksitin yüksek oksitleyici özelliğinden dolayı olası parçalanmasından olduğu düşünülmektedir.
- ✚ P25 TiO₂ katalizörü yapısal olarak anataz matriksi içerisinde yayılmış rutilin küçük nanokristal bileşenlerinden oluştuğundan katalizör aktivitesi yüksektir ve anatazın bant boşluğu enerjisi rutilinkinden daha yüksektir. X ışını difraksiyonu (XRD) ile elde edilen 25° ve 48°'deki güçlü difraksiyon pikleri, çalışmada nano-boyutlu tetragonal TiO₂'in anataz fazında olduğunu kanıtlamaktadır.
- ✚ P25 ticari TiO₂ katalizörünün fotokataliz öncesi ve fotokataliz sonrası SEM görüntüleri incelenerek TiO₂'in 2,4-D herbisiti yüzey adsorpsiyonuna uygunluğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, EDS analizine göre 180 dakika sonunda fotokataliz prosesinde TiO₂ katalizörü üzerine adsorpsiyonda 2,4-diklorofenoksiasetik asit tuzuna ait elementler (C₁₀H₁₃Cl₂NO₃) EDS pikleri arasında görülmektedir.
- ✚ Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR), 2,4-D herbisitinin TiO₂ katalizörü üzerindeki adsorpsiyonunu doğrulamaktadır. Arıtılmış ve arıtılmamış pestisit çözeltilisinin FTIR spektrumundaki farklılıklar pestisitlerin organik bağlarının bozunmasına işaret etmekte, FTIR spektrumundaki pikler

orjinal 2,4-D piklerine fotokataliz prosesi sonrasında çeşitli benzerlikler içermektedir.

- ✚ 24 saat boyunca TiO₂ katalizörü varlığında 36 W'lık UVA lamba ile pestisit türevlerinin sulu çözeltisi aydınlatılmıştır. Yan ürünler fotokataliz prosesi sonunda (24 saat) LC-ESI-MS/MS ile analiz edilmiş olup, 2,4-Diklorofenoksi asetik asidin (m/z=221,0) TiO₂/UV ve TiO₂/UV/H₂O₂ ile parçalanmasından sonra, oluşan ürünler LC-MS/MS ile analiz edilmiştir. Genel olarak büyük miktarda 2,4-diklorofenol (2,4-DCP) (m/z 163,0) ve daha az miktarda ise 2,4-dikloro-1-metoksi benzen (2,4-DCA) (m/z=176,0) ve 4-klorofenol (4-CP) (m/z=128,50) tespit edilmiştir.
- ✚ 2,4-D konsantrasyonu 25'den 50 mgL⁻¹'ye arttığı zaman, görünür psödo birinci dereceden hız sabiti (k_{ap}) değeri fotokatalitik proste kütle transfer akısının düşmesinden dolayı azalış gösterir. 25 ve 50 mgL⁻¹ 2,4-D gideriminin k_{ap} ve regresyon katsayısı (R²) sırasıyla, 0,0441 ile 0,0238 ve 0,98 ile 0,97'dir. Bu, 2,4-D herbisidin fotodegradasyon tepkimesinin bir birinci dereceden kinetikliğe uyduğunu açıkça göstermektedir.
- ✚ 1/k_{ap}'ın C₀' a karşı grafiği lineer bir değişim meydana getirir ve başlangıç parçalanma hızı ile Langmuir-Hinshelwood ilişkisini doğrular. k_c ve K_{LH}, doğrunun eğiminden ve keseninden hesaplanır ve sırasıyla 1,293 mgL⁻¹min⁻¹ ve 0,232 Lmg⁻¹ olarak elde edilir. 2,4-D herbisitinin konsantrasyonunun başlangıç değerinin yarısına düşmesi için gereken süre yarılanma ömrü (t_{1/2}) 25 ve 50 mgL⁻¹ için sırasıyla; 15,71 ve 29,12 dakikadır.
- ✚ Fotokataliz sistemin tahmini güç girişi 77 W'dir. Başlangıçtaki miktarın yarısının bozunması için gerekli enerji talebi sırasıyla 25 mgL⁻¹ için 20.30 Wh (örneğin, 0,073 MJ) ve 50 mgL⁻¹ için 37,61 Wh (örneğin, 0,135 MJ)'dir. UV/TiO₂/H₂O₂ ile fotokataliz prosesi, UV/TiO₂ arıtma prosesine göre atıksudan organik maddelerin gideriminde yüksek giderim yüzdesi gösteren hızlı bir potansiyele sahiptir. Fotokatalitik sistemde reaksiyon yardımcısı olarak H₂O₂'nin kullanılmasıyla 150 dakika gibi kısa sürede önemli miktarda KOİ giderim verimi sağlanabilmiştir (UV/TiO₂ prosesiyle %65,52'den UV/TiO₂/H₂O₂ prosesiyle %85,19'e).
- ✚ Başlangıçta biyolojik olarak parçalanma indeksi (BOİ₅/KOİ) oranı ≈0 iken 15.dakika proses çıkış suyunun BOİ₅/KOİ oranı 0,1; 180. dakika proses çıkış

çözültüsü BOİ₅/KOİ oranı 0,20'dir. Buna göre, BOİ₅/KOİ oranı 0,4'den düşük olduğundan fotokataliz çözültüsünün biyolojik olarak düşük parçalanabilirlikte olduğunu doğrulamıştır. Bu durumun biyolojik olarak bozunabilirlik sınırı elde edilemese bile, biyolojik arıtımın uygulanabilirliğini sağlamaktadır.

- ✚ Elde edilen 180. dakikadaki KOİ verisi ortalama 18 mgL⁻¹ olup düşük miktarda kalıntı organik madde içeriğine sahip olduğundan yalnızca fotokataliz prosesiyle 25 mgL⁻¹ 2,4-D'nin tamamen arıtılabilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Buna göre fotokatalitik arıtmada seçilen 15. dakika (ortalama KOİ miktarı 47 mgL⁻¹) arıtım süresinin fotokatalitik ve biyolojik arıtma kombinasyonu için yeterli artık organik madde içermesinden dolayı fotobiyokataliz yöntemiyle arıtılmasının uygunluğu görülmüştür.
- ✚ Başlangıçta ve 4 gün sonundaki 2,4-D giderim verimleri değişim aralığı, fotobiyokataliz (P&B) çıkışında %9-87 iken, havalandırmasız (NA-BR) ve havalandırmalı (A-BR) reaktörlerde sırasıyla, %5-42 ve %4-38'dir.
- ✚ Mikrobiyal topluluk, 50 mgL⁻¹ 2,4-D'yi 96 saat içerisinde %40 parçalayabilirken lag fazı hem havalandırmalı hem de havalandırmasız reaktörler için 72 saattir. Fakat, fotobiyoliz reaktöründe 1 saat içerisinde yaklaşık %79,12±1,77 giderim gerçekleşmiş olup 96 saat içerisinde 1 saatten daha kısa lag fazında %87.14±0.75 giderim elde edilmiştir.
- ✚ 50 mgL⁻¹ 2,4-D konsantrasyonunun 15 dakikalık fotokataliz prosesi sonucu 5 mgL⁻¹'si kolaylıkla parçalanabilen yan ürünlere dönüşerek topluluğun biyokütlesi artmış olup, kalan 45 mgL⁻¹ 2,4-D'nin oldukça kısa sürede biyolojik parçalanmasını hızlandıracak kadar büyük miktarda 2,4-D parçalayıcı enzimin oluşmasına olanak tanımıştır.
- ✚ Yaptığımız çalışmada 15 dakikalık ön fotokatalitik arıtım işlemi ardından yapılan havalandırmalı 96 saatlik maksimum 50 mgL⁻¹'lik 2,4-D gideriminin elde edildiği biyolojik arıtım sisteminde toplam maliyet 247,59 USD/kg (881,56 TRY/kg) iken, maksimum giderimin gözlemlendiği 50 mgL⁻¹ 2,4-D için 180 dakika UV/TiO₂ fotokataliz prosesindeki toplam maliyet 723,86 USD/kg (2579,17 TRY/kg) yani yaklaşık 3 katı kadardır. Fotobiyokataliz sistemiyle, hem %90'a yakın 2,4-D herbisiti giderimi elde edilirken fotokataliz sistemine göre daha kısa sürede, daha düşük maliyetlerde organik kirletici giderimi başarılmıştır.

- ✚ Çalışmamızda, başlangıçtan itibaren mikroorganizmalar bakteriyel ortam vasıtasıyla 50 mgL^{-1} 2,4-D herbisitine kolayca aklime olmuş ve herbisit gideriminde sürekli artış gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, 96 saat sonunda en yüksek kirletici giderimi gözlenmiş olup sonrasında herbisit giderimi sabit düşük oranda azalarak sabit kalmıştır. Buna göre 2,4-D herbisitinin karma kültür ile biyolojik parçalanmasında 96 saatte maksimuma ulaşılmış olup sonuçta biyolojik olarak kararlı ve parçalanması zor ve kısmen toksik ürünlerin oluşumu neticesinde herbisit gideriminin sabit kaldığı söylenebilmektedir.
- ✚ Fotobiyokataliz (P&B) ile toplam KOİ giderimi $\%88,87 \pm 0,12$ olurken fotokatalitik arıtım ile ilk 15 dakika için $\%18,31 \pm 4,13$ KOİ giderimi gerçekleştirilmiş olup 210 dakika sonunda maksimum KOİ giderimi $\%62,47 \pm 0,70$ olarak gözlenmiştir.
- ✚ Toplamda, biyolojik reaktörlere beslenen giriş aktif çamur numunesinden 4, havalandırılmalı biyolojik reaktörden alınan numunede 3, havalandırmasız biyolojik reaktörden alınan numunede 2 ve fotokatalitik ön arıtıma maruz kalmış çıkış suyunun biyolojik reaktöre beslenmesi sonucunda ise 4 olmak üzere 13 adet izolat tanımlaması MALDI TOF-TOF/MS ile yapılmıştır. MALDI TOF-TOF/MS toplamda $\%100$ izolatu cins seviyesinde doğru şekilde tanımlamış olup, bunların $\%30$ 'u cins bazında belirlenirken $\%70$ 'i tür bazında tespit edilebilmiştir.
- ✚ Biyolojik reaktör giriş atıksuyu numunelerinde; *Bacillus subtilis*, *Ralstonia pickettii*, *Bacillus simplex*, *Acinetobacter towneri* bakteri türleri gözlenmiştir. Havalandırılmalı biyolojik reaktör atıksu numunesinde; *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Escherichia coli*, *Raoultella ornithinolytica* bakteri türleri gözlenmiştir. Havalandırmasız biyolojik reaktör atıksu numunesinde; *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii* bakteri türleri gözlenmiştir. Fotokataliz ön işleminden geçmiş biyolojik reaktör atıksu numunelerinde ise; *Bacillus subtilis*, *Citrobacter freundii*, *Aeromonas eucrenophila*, *Sphingobacterium multivorum* bakteri türleri gözlenmiştir.
- ✚ Yapılan çalışmada, yüksek kesinlikle tespit edilen *Aeromonas eucrenophila*, *Stenotrophomonas acidaminiphila*, *Ralstonia pickettii*, *Sphingobacterium multivorum*, *Acinetobacter towneri* türleri, literature göre 2,4-D

parçalanmasında öncelikli rol oynamışlardır.

- ✚ Sonuçlara göre, her bir reaktörde gelişen mikrobiyal türler farklılık göstermekle birlikte *Citrobacter freundii* havalandırılmalı reaktör ve giriş atıksu içerisinde baskın olarak gözlemlenmezken, havalandırmasız biyolojik reaktör ile fotokataliz ön arıtımına uğramış atıksuyun biyolojik arıtımında gözlenmiştir. *Bacillus subtilis* ise hem giriş atıksu örneğinde hem de fotokataliz ön arıtımına maruz kalmış atıksuyun biyolojik arıtım sisteminde gözlenmiştir. Ayrıca 3 farklı reaktör sisteminde de farklı bakteri türlerinin gözlenmesi, biyoreaktörlerde mikrobiyal ekolojilerin reaktör özelliklerinden kaynaklanmasına bağlanabilir.
- ✚ Yapılan çalışmalar sonucunda tüm herbisitinin parçalanmasıyla Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün 2004 yılında yayımladığı içme sularındaki izin verilen yasal sınır değeri ($0,07 \text{ mgL}^{-1}$) ve İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'de (2005) belirlenen sulardaki yasal pestisit sınır konsantrasyonu ($0,1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$) sağlanmış olmaktadır. Sonuçta, 2,4-D fotobiyokataliz yönteminin 2,4-D herbisitinin su sistemlerinden giderilmesinde başarıyla uygulanabileceği ortaya konulmuştur.
- ✚ Sonuçta, fotobiyokataliz prosesiyle 2,4-Diklorofenoksi asetik asit herbisitinin başarıyla parçalanarak mineralize edilebileceği gözlenirken, hem arıtma zamanından hem de arıtım maliyetinden kazanç sağlanabileceği ispatlanmıştır.

Sonuçta, İleri oksidasyon prosesi ile pestisit arıtımının maliyeti yüksek, amonyum ve nitratlı ürün oluşumu ve farklı çeşitlikte toksik yan ürün oluşumuna karşın hibrit arıtım sistemi ile maliyet dörtte birine indirgenerek oluşan yan ürünler biyolojik arıtım ile biyolojik olarak parçalanabilmektedir.

Gelecekte yapılacak çalışmalara öneri olarak;

- ❖ Bu çalışmada 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) herbisitinin parçalanması ve mineralizasyonu için kullanılan fotobiyokataliz yöntemi, farklı pestisit, farmasötik, tekstil boyası vb. doğada parçalanması zor ve inatçı kirleticilerin arıtılması için kullanılabileceği gibi farklı endüstrilere ait atıksuların arıtılmasında da uygulanması planlanmaktadır.
- ❖ Kesikli modda çalışan fotobiyokataliz prosesi, sürekli bir sistem olarak

çalıştırılarak arıtım performansları karşılaştırılabilir.

- ❖ Oksidasyon ile parçalanma sonucu oluşan ara ürünler zamana bağlı belirlenerek bunlara ait toksisiteler belirlenip toksikolojik ve analitik metotlar uygulanabilir.
- ❖ Birbirinden farklı ileri oksidasyon prosesleri ön arıtım veya ikincil arıtım olarak kullanılarak, endüstriyel atıksu arıtma tesisinin toplam verimi arttırılabilirken bu amaçla pilot tesisler (tekstil, gıda, vb. gibi) kullanılabilir.
- ❖ Fotokataliz prosesi yerine, enerji gereksinimi ve maliyeti düşük yenilenebilir enerji teknolojileri (Güneş paneli, vb) ile biyolojik prosesler (aerobik, anaerobik arıtma teknolojileri, membran biyolojik reaktörler) birleştirilerek ileride ticari olarak toplumun arzına sunulabilecek, kompakt bir ürün meydana getirilmesi planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- A Beyond Pesticides Factsheet-Chemical Watch Factsheet 2,4-D, <http://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf>, 10 Temmuz 2017. (Web 5).
- Abigail EA and Chidambaram MR (2016) "Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions", *Ecological Engineering*, 92: 97-105.
- Acar A (2011) Su Ortamındaki Bazı Organik Bileşiklerin Fotokatalitik Yöntemle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Affam AC and Chaudhuri M (2013) "Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis", *Journal of Environmental Management*, 130: 160-165.
- Ahmed MB, Zhou JL, Ngo HH, Guo W, Thomaidis NS, and Xu J (2016) "Progress in the biological and chemical treatment Technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review", *Journal of Hazardous Materials*, 323, Part A: 274-298.
- Ahmed S, Rasul MG, Brown R, Hashib MA (2011) "Influence of parameters on the heterogenous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review", *Journal of Environmental Management*, 92: 311-330.
- AİBÜ Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Bolu'da Tarla Bitkileri Tarımı, <http://zdf.ibu.edu.tr/tr/bolu-da-tarla-bitkileri-tarimi>, 6 Temmuz 2017. (Web 1).
- Aislabie J and Lloyd GJ (1995) "A Review of Bacterial Degradation of Pesticides", *Australian Journal of Soil Research*, 33(6): 925-942.
- Aksu Z and Yener J (2001) "A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents", *Waste Management*, 21(8): 695-702.
- Aktar W, Sengupta D, and Chowdhury A (2009) "Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards", *Interdisciplinary Toxicology*, 2(1): 1-12.
- Alalm MG, Tawfik A, Ookawara S (2015) "Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs", *Journal of Water Process Engineering*, 8: 55-63.

- Al-Ekabi and Serpone N (1988) "Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix", *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20): 5726-5731.
- Altıkat A, Turan T, Ekmekyapar TF ve Bingül Z (2009) "Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri” Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 40(2): 87-92.
- Alvarez-Corena JR, Bergendahl JA, and Hart FL (2016) "Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: Reaction kinetics and byproducts identification", *Journal of Environmental Management*, 181: 544-551.
- Amalraj A and Pius A (2015) "Photocatalytic degradation of monocrotophos and chlorpyrifos in aqueous solution using TiO₂ and UV irradiation”, *Journal of Water Process Engineering*, 7: 94-101.
- Anipsitakis G. and Dionysiou DD (2003) "Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt”, *Environmental Science and Technology*, 37:4790-4797.
- APHA (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th ed., American Public Association, Washington, DC.
- Arsac F, Bianchi D, Chovelon JM, Conchon P, Ferronato C, Lair A, and Sleiman M (2008) "Photocatalytic degradation of organic pollutants in water and in air. An analytical approach", *Materials Science and Engineering: C*, 28: 722.
- Arslan S (2016) "Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevresel Etkiler” XII. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, 25-27 Mayıs 2016, Isparta, Türkiye.
- Asha CR, Vishnuganth MA, Remya N, Selvaraju N, and Kumar M (2015) "Livestock wastewater treatment in batch and continuous photocatalytic systems: performance and economic analyses”, *Water Air Soil Pollution*, 226: 132.
- Asha CR, Vishnuganth MA, Remya N, Selvaraju N, and Kumar M (2015) "Livestock wastewater treatment in batch and continuous photocatalytic systems: performance and economic analyses", *Water Air Soil Pollution*, 226, 132.
- Atmaca E (2016) "Effects of Pesticides on Aquatic Organisms”, *Journal of Veterinary Sciences- Pharmacology and Toxicology*, 2(2): 50-7.
- Aye T, Anderson WA, and Mehrvar M (2003) "Photocatalytic treatment of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P (Reactive Yellow 2 Textile Dye)”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(9): 1903-1914.

- Azbar N, Yonar T, and Kestioglu K (2004) "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent", *Chemosphere*, 55: 35-43.
- Ba-Abbad M, Kadhun AH, Mohamad A, Takriff MS, and Sopian K (2012) "Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ nanoparticles for photochemical oxidation of concentrated chlorophenols under direct solar radiation", *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 4871-4888.
- Baelum J, Jacobsen CS, Holben WE (2010) "Comparison of 16S rRNA gene phylogeny and functional *tfdA* gene distribution in thirty-one different 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid degraders", *Systematic and Applied Microbiology*, 33(2): 67-70.
- Balkaya N ve Bayraklı F (2000) "Atıksularda Pestisit Arıtım Yöntemleri", *Tarım ve Su Kirliliği Semineri*, 33-40, 26-28 Eylül, Samsun, Türkiye.
- Ballesteros Martin, MM, Sanchez Perez JA, Casas Lopez JL, Oller I, and Malato Rodriguez S (2009) "Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation", *Water Research*, 43: 653-660.
- Bamba D, Atheba P, Robert D, Trokourey A, and Dongui B (2008) "Photocatalytic degradation of the diuron pesticide", *Environmental Chemistry Letters*, 6: 163–167.
- Bandara J, Pulgarin C, Péringer P, and Kiwi J (1997) "Chemical photoactivated coupling of biological homogeneous degradation of p-nitrotoluene sulfonic acid in a flow reactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111: 253–63.
- Baş D and Boyacı İH (2007) "Modeling and optimization I: usability of response surface methodology", *Journal of Food Engineering*, 78: 836-845.
- Bazrafshan E, Mostafapour FK, Faridi H, Farzadkia M, Shahnaz S, and Sohrabi A (2013) "Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from aqueous environments using single-walled carbon nanotubes", *Health Scope*, 1(2): 39-46.
- Benagli C, Demarta A, Caminada A, Ziegler D, Petrini O, and Tonolla M (2012) "Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry, a revolution in clinical microbial identification", *Clinical Microbiology and Infection*, 16: 1614-1619.
- Benitez FJ, Acero JL, Gonzalez T, and Garcia J (2001) "Organic matter removal from wastewaters with manure, household waste or sewage sludge", *Process Biochemistry*, 37:257-265.
- Berberidou C, Kitsiou V, Kazala E, Lambropoulou DA, Kouras A, Kosma CI, Albanis TA, and Poullos I (2017) "Study of the decomposition and

- detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: Kinetics, intermediates and transformation pathways”, *Applied Catalyst B: Environment*, 200: 150-163.
- Bergendahl JA and Thies TP (2004) "Fenton's Oxidation of MTBE with Zerovalent Iron", *Water Research*, 38: 327-334.
- Bickley RI, Gonzalez-Carreno T, Lees JS, Palmisano L, Tilley RJD (1991) “A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts”, *Journal of Solid State Chemistry*, 92(1): 178-190.
- Blanco J (2003) Development of CPC solar collectors for application to photochemical degradation of persistent pollutants in water. Editorial CIEMAT. Madrid, Spain.
- Bolton JR and Stefan MI (2002) “Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions”, *Research on Chemical Intermediates*, 28: 857-870.
- Bolton JR, Bircher KG, Tumas W, and Tolman CA (2001) “Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 73: 627-637.
- Bouafia-Chergui S, Zemmouri H, Chabani M and Bensmaili A (2016) “TiO₂-photocatalyzes degradation of tetracycline: kinetic study, adsorption isotherms, mineralization and toxicity reduction”, *Desalination and Water Treatment*, 57: 16670-16677.
- Box G and Behnken D (1960) “Some new three level designs for the study of quantitative variables”, *Technometrics*, 2: 455-475.
- Box GEP and Wilson KB (1951) “On the experimental attainment of optimum multifactorial conditions”, *Royal Statistics Society*, 13: 1-12.
- Box GEP, Hunter WG, and Hunter JS. (1978) *Statistics for Experiments. An Introduction to Design Data Analysis and Model Building*, Wiley. New York.
- Boza A, De La Cruz Y, Jordan G, Jauregui-Haza U, Aleman A, and Caraballo I (2000) “Statistical optimization of a sustained-release matrix tablet of lornoxicam”, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 26 (12): 1303-1307.
- Burbano J, Cruz I, Colina-Márquez J, López-Vásquez A, and Machuca F (2008) “Evaluation of Zinc Oxide-Based Photocatalytic Degradation of a Commercial Pesticide”, *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 11(1): 49-55.
- Canik F ve Yüksel NY (2012) “Gıda Güvenliği ve Pestisitler”, *Tepçe Bakış Tarımsal Ekonomi Ve Politika Geliştirme Enstitüsü*, Temmuz 2012 / ISSN: 1303-8346 /

Sayı:14/Nüsha:4.<http://www.tepge.gov.tr/Dosyalar/Yayinlar/ba76d806bf274b24b036f0192c0aac61.pdf>, 5 Temmuz 2017.

- Carabin A, Drogui P, and Robert D (2016) "Photocatalytic oxidation of carbamazepine: Application of an experimental design methodology", *Water Air Soil Pollution*, 227: 122.
- Cardoso JC, Bessegato GG, and Zanoni MVB (2016) "Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization", *Water Research*, 98: 39-46.
- Casida JE and Durkin KA (2013) "Neuroactive insecticides: targets, selectivity, resistance, and secondary effects", *Annual Review of Entomology*, 58: 99–117.
- Catalkaya EC and Kargi F (2009) "Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 44: 630-638.
- Celis E, Elefsiniotis P, and Singhal N (2008) "Biodegradation of agricultural herbicides in sequencing batch reactors under aerobic or anaerobic conditions", *Water Research*, 42: 3218-3224.
- Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health (2005) "NIOSH POCKET GUIDE TO CHEMICAL HAZARDS". DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-149. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2005-149/pdfs/2005-149.pdf>, 2 Ağustos 2017. (Web, 7).
- Chaibakhsh N, Ahmadi N, and Zanjanchi MA (2016) "Optimization of photocatalytic degradation of neutral red dye using TiO₂ nanocatalyst via Box-Behnken design", *Desalination and Water Treatment*, 57: 9296-9306.
- Chalupová J, Raus M, Sedlářová M, and Šebela M (2014) "Identification of fungal microorganisms by MALDI-TOF mass spectrometry", *Biotechnology Advances*, 32: 230-241.
- Chan CY, Tao S, Dawson R, and Wong PK (2004) "Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes", *Environmental Pollution*, 131: 45-54.
- Chan CY, Tao S, Dawson R, and Wong PK (2004) "Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes", *Environmental Pollution*, 131: 45-54.
- Charles JM, Hanley TR, Wilson RD, Van Ravenzwaay B, and Bus JS (2001) "Developmental Toxicity Studies in Rats and Rabbits on 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and its Forms", *Toxicological Sciences*, 60: 121-131.

- Chen C-Y, Kuo J-T, Yang H-A, and Chung Y-C (2013) "A coupled biological and photocatalysis pretreatment system for the removal of crystal violet from wastewater", *Chemosphere*, 92: 695-701.
- Chen G, Chen X, and Yue PL (2000) "Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater", *Journal of Environmental Engineering*, 126(9): 858–863.
- Cherkaoui A, Hibbs J, Emonet S, Tangomo M, Girard M, Francois P, and Schrenzel J (2010) "Comparison of two matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry methods with conventional phenotypic identification for routine identification of bacteria to the species level", *Journal of Clinical Microbiology*, 48: 1169-1175.
- Cho IH and Zoh KD (2007) "Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design", *Dyes and Pigments*, 75:533-543.
- Cho M, Chung H, Choi W, and Yoon J (2005) "Different inactivation behaviors of MS-2 phage and *Escherichia coli* in TiO₂ photocatalytic disinfection", *Applied and Environmental Microbiology*, 71(1):270–5.
- Chong MN, Cho YJ, Poh PE and Jin B (2015) "Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents", *Journal of Cleaner Production*, 89: 196-202.
- Chong MN, Jin B, Chow CWK, and Saint C (2010) "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review", *Water Research*, 44: 2997-3027.
- Chong N and Chang H (2009) "Plasmid as a measure of microbial degradation capacity for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Bioresource Technology*, 100: 1174-1179.
- Clark AE, Kaleta EJ, Arora A, and Wolk DM (2013) "Matrix-assisted laser desorption ionization–time of flight mass spectrometry: a fundamental shift in the routine practice of clinical microbiology", *Clinical Microbiology Reviews*, 26: 547-603.
- Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poullos I, and Mantzavinos D (2008) "Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83: 769-776.
- Concha M and Shepler K (1993) *Aerobic Aquatic Metabolism of (carbon 14) 2,4-D Acid*: Lab Project Number: 393W-1:393W. PTRL West, Inc. Unpublished.

- Contreras S, Rodriguez M, Al Momani F, Sans C, and Esplugas S (2003) "Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol", *Water Research*, 37: 3164-3171.
- Crosby DG, Tutass HO (1966) "Photodecomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 14 (6): 596-599.
- CSI (2001) "Herbicide risk assessment for the aquatic plant management final supplemental environmental impact statement", Appendix C, 3(1): 4-12.
- Culliney TW, Pimentel D, and Pimentel MH (1992) "Pesticides and natural toxicants in foods", *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 41: 297-320.
- Cuna SG, Mayer JG, Ordaz NR, Murugesan S, Escobedo AP, Mena JG, Martinez EL, and Tepole FS (2016) "Aerobic biofilm reactor for treating a commercial formulation of the herbicides 2,4-D and dicamba: Biodegradation kinetics and biofilm bacterial diversity", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 107: 123-131.
- Çınar Ö (Ed) (2013) *Çevre Kirliliği ve Kontrolü 2. Basım*, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara, Türkiye.
- D'Oliveira JC, Minero C, Pelizzetti E, and Pichat P (1993) "Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of the Cl atoms and identification of the intermediates", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 72: 26-267.
- da Silva CG and Faria JL (2003) "Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155: 133-143.
- DağSS, Aykaç VT, Gündüz A, Kantarcı M ve Şişman N (2000) "Türkiye'de tarım ilaçları endüstrisi ve geleceği", *Türkiye Ziraat Mühendisliği V. Teknik Kongresi*, 933-958, Ankara, Türkiye.
- Daneshvar N, Hejazi MJ, Rangarany B, and Khataee AR (2004) "Photocatalytic Degradation of an Organophosphorus Pesticide Phosalone in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide", *Journal of Environmental Science and Health Part B*, B39(2): 285-296.
- Daneshvar N, Salari D, Niaei A and Khataee AR (2006) "Photocatalytic Degradation of the Herbicide Erioglaucine in the Presence of Nanosized Titanium Dioxide: Comparison and Modeling of Reaction Kinetics", *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 41(8): 1273-1290.
- Das M and Bhattacharyya KG (2015) "Use of raw and acid-treated MnO₂ as catalysts for oxidation of dyes in water: A case study with aqueous methylene blue", *Chemical Engineering Communications*, 202(12): 1657-1667.

- De Laurentiis E, Chiron S, Kouras-Hadef S, Richard C, Minella M, Maurino V, Minero C, and Vione D (2012) "Photochemical fate of carbamazepine in surface freshwaters: laboratory measures and modeling", *Environmental Science and Technology*, 46(15): 8164-8173.
- Delaplane KS (2000) Pesticide usage in the United States: history, benefits, risks, and trends. Cooperative Extension Service. The University of Georgia, College of Agricultural and Environmental Sciences. Bulletin 1121. Reprinted November, 2000, <http://pubs.caes.uga.edu/caespubs/pubs/PDF/B1121.pdf>.
- Delen N ve Tosun N (1996) "Fungisitlere dayanıklılığı önleyici stratejiler", II. Ulusal Zirai Mücadele İlaçları Sempozyumu, 239-244, 18-20 Ekim, Ankara, Türkiye.
- Deletze E, Antoniadis A, Kitsiou V, Kostopoulou E, Lutić D, Cretescu I and Poullos I (2016) "Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photodegradation of Nuclear Fast Red", *Desalination and Water Treatment*, 57: 18897-18905.
- Deng Y and Zhao R (2015) "Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment", *Current Pollution Reports*, 1:167-176.
- Despotović VN, Abramović BF, Šojić DV, Kler SJ, Dalmacija MB, Bjelica LJ, Orčić DZ (2012) "Photocatalytic degradation of herbicide quinmerac in various types of natural water", *Water Air Soil Pollution*, 223: 3009-3020.
- Diaz E, Cebrian M, Bahamonde A, Faraldos M, Mohedano AF, Casas JA, and Rodriguez JJ (2016) "Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis", *Catalysis Today*, 266: 168-174.
- Dieckmann R, Graeber I, Kaesler I, Szewzyk U, and von Döhren H (2005) "Rapid screening and dereplication of bacterial isolates from marine sponges of the sula ridge by intact-cell-MALDI-TOF mass spectrometry (ICM-MS)", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 67: 539-548.
- Djebbar K, Zertal A, and Sehili T (2006) "Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid and 4-Chloro-2-Methylphenoxyacetic Acid in Water by using TiO₂", *Environmental Technology*, 27(11): 1191-1197.
- Domenech C, Jardim WF and Litter MI (2004) "Advanced oxidation processes for contaminant removal", In: *Contaminants removal by heterogeneous photocatalysis*, Blesa MA, Sánchez B. (Ed.) Editorial CIEMAT, Madrid, Spain.
- Dong H, Zeng G, Tang L, Fan C, Zhang C, He X, and He Y (2015) "An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures", *Water Research*, 1(79): 128-46.
- Durmuşoğlu E, Tiryaki O ve Canhilal R (2010) "Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları, VII. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik

Kongresi, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Bildiriler Kitabı 2:589-607, 11-15 Ocak 2010, Ankara.

Eckenfelder WW (1989) *Industrial water pollution control*. (2nd ed.) (300-310), McGraw-Hill, Inc, New York, USA.

Egemen Ö (2000) "Çevre ve Su Kirliliği", E.Ü. Su Ürünleri F. yay. No:42, Environmental Protection Agency Pesticide Fact Sheet Number: 94, 2 Eylül, 1988, İzmir.

Elmolla ES and Chaudhuri M (2010) "Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis", *Desalination*, 252(1-3): 46-52.

Emami K, Askari V, Ullrich M, Mohinudeen K, Anil AC, Khandeparker L, Burgess JG, and Mesbahi E (2012) "Characterization of bacteria in ballast water using MALDI-TOF mass spectrometry", *PLoS ONE*, 7: e38515.

EPA (1988) Pesticide Fact Sheet Number: 94. 2. September, Environmental Protection Agency, Washington, DC, US.

EÜFBED (2010) *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Erciyes Üniversitesi Yayınevi, 26(2).

Fait A and Colosio C (1998) "Recent advances and current concepts in pesticide hazards, In: *The year book of occupational and environmental medicine*", Emmet, E.A.; Frank, A.L.; Gochfeld, M. & Hez, S.M. (Ed.), 15-29, Mosby, St. Louis, USA.

Fenoll J, Flores P, Hellín P, Martínez CM, and Navarro S (2012) "Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale", *Chemical Engineering Journal*, 204-206: 54-64.

Finčur NL, Krstić JB, Šibul FS, Šojić DV, Despotović VN, Banić ND, Agbaba JR, and Abramović BF (2017) "Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products", *Chemical Engineering Journal*, 307: 1105-1115.

Fontmorin JM, Fourcade F, Geneste F, Floner D, Huguet S, and Amrane A (2013) "Combined process for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid treatment—Coupling of an electrochemical system with a biological treatment", *Biochemical Engineering Journal*, 70: 17-22.

Fontmorin JM, Siguié J, Fourcade F, Geneste F, Floner D, Soutrel I, Amrane A (2014) "Combined electrochemical treatment/biological process for the removal of a commercial herbicide solution, U46D[®]" *Separation and Purification Technology*, 132: 704-711.

- Foster RK and McKercher RB (1973) "Laboratory incubation studies of chlorophenoxyacetic acids in chernozemic soils", *Soil Biology and Biochemistry*, 5: 333-337.
- Fourcade F, Yahiat S, Elandaloussi K, Brosillon S, and Amrane A (2012) "Relevance of Photocatalysis prior to Biological Treatment of Organic Pollutants-Selection Criteria", *Chemical Engineering Technology*, 35(2): 238-246.
- Frankenberger WT, Tabatabai MA, Jr and Tabatabai MA (1991) "Factors affecting L-asparaginase activity in soils", *Biology and Fertility of Soils*, 11: 1-5.
- Führ F (1982) "Fate of herbicide chemicals in agricultural environment with particular emphasis on the application of nuclear techniques", *Agrochemicals Fate in Food and Environment*, IAEA, p 99-111, Vienna.
- Garcia FP, Cortés Ascencio SY, Gaytan Oyarzun JC, Hernandez AC, and Alavarado PV (2012) "Pesticides: classification, uses and toxicity. Measures of exposure and genotoxic risks", *Journal of Research in Environmental Science and Toxicology*, 1(11): 279-293.
- Garcia-Rodríguez A, Matamoros V, Fontàs C, and Salvadó V (2014) "The ability of biologically based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants—a review", *Environmental Science and Pollution Research*, 21(20): 11708-11728.
- Garg A, Sangal VK, and Bajpai PK (2016) "Decolorization and degradation of Reactive Black 5 dye by photocatalysis: modeling, optimization and kinetic study", *Desalination and Water Treatment*, 57: 18003-18015.
- Gellert G (2000) "Relationship between summarizing chemical parameters like AOX, TOC TNb, and toxicity tests for effluents from the chemical production", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 65: 508-513.
- Ghoshdastidar AJ, Tong AZ (2013) "Treatment of 2, 4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology", *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8): 5188-5197.
- Goel M, Chocelon JM, Ferronato C, Bayard R, and Sreekrishnan TR (2010) "The remediation of wastewater containing 4-chlorophenol using integrated photocatalytic and biological treatment", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 98: 1-6.
- Gonod LV, Martin-Laurent F, and Chenu C (2006) "2,4-D impact on bacterial communities, and the activity and genetic potential of 2,4-D degrading communities in soil", *FEMS Microbiology Ecology*, 58: 529-537.
- González AJ, Gallego A, Gemini VL, Papalia M, Radice M, Gutkind G, Planes E, Korol SE (2012) "Degradation and Detoxification of the Herbicide 2,4-

- Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) by an Indigenous *Delftia* sp. Strain in Batch and Continuous Systems", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 66(1): 8-13.
- González S, Müller J, Petrovic M, Barceló D, and Knepper TP (2006) "Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors", *Environmental Pollution*, 144: 926-932.
- González Sánchez OM, Araña J, González Díaz O, Herrera Melián JA, Doña Rodríguez JM, and Pérez Peña J (2014) "Detoxification of the herbicide propanil by means of Fenton process and TiO₂-photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 291: 34-43.
- GTHB (2015) Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Bitki Sağlığı ve Karantina Daire Başkanlığı, Ankara.
- Güven S ve Demirel Zorba NN (2015) Genel Mikrobiyoloji ve Laboratuvar Kılavuzu, 5.Basım, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.
- Haigh J, Degun A, Eydmann M, Millar M, and Wilks M (2011) "Improved performance of bacterium and yeast identification by a commercial matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry system in the clinical microbiology laboratory", *Journal of Clinical Microbiology*, 49: 3441.
- Hamed E and Sakr A. (2001) "Application of multiple response optimization technique to extended release formulations design", *Journal of Controlled Release*, 73 (2-3): 329-338.
- Haque MM, Muneer M and Banhemann DW (2006) "Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions", *Environmental Science and Technology*, 40: 4765-4770.
- Hausdorf L, Mundt K, Winzer M, Cordes C, Fröhling A, Schlüter O, and Klocke M (2013) "Characterization of the cultivable microbial community in a spinach-processing plant using MALDI-TOF MS", *Food Microbiology*, 34: 406-411.
- Hayo MG and Werf VD (1996) "Assesing the impact of pesticides on the environment", *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 60: 81-96.
- Health Canada (1993) 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. In: *Guidelines for Canadian drinking water quality*, Ottawa, Ontario.
- Heather B. et al (1997) *Movement of Pesticides and Best Management Practices, Ground Water Pollution Primer*, Virginia, USA.
- Helfrich LA, Weigmann DL, Hipkins P, and Stinson ER (2009) "Pesticides and aquatic animals: a guide to reducing impacts on aquatic systems", In: *Virginia Polytechnic Institute and State University*. Available from <https://pubs.ext.vt.edu/420/420-013/420-013.html>, 17 Ocak 2015.

- Hemmett R and Band Faust SD (1969) "Biodegradation kinetics of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by aquatic microorganisms", *Residue Reviews*, 29: 191-207.
- Herrmann JM (1999) "Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, 53(1): 115-129.
- Herrmann JM, and Guillard C (2000) "Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIC-Chemistry*, 3(23): 417-422.
- Hess TF, Lewis TA, Crawford RL, Katamneni S, Wells JH, and Watts RL (1998) "Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)", *Water Research*, 32: 148-156.
- Hill DT and Bolte JP (1986) "Evaluation of suspended particle-attached growth fermenter treating swine waste", *Transactions of the ASAE*, 6: 1733-1738.
- Howard PP (1991) *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Volume III Pesticides*. Lewis Publishers.
- Huang B, Lei C, Wei C, and Zeng G (2014) "Chlorinated volatile organic compounds (Lc-VOCs) in environment-sources, potential human health impacts, and current remediation technologies", *Environment International*, 71: 118-138.
- Huang C, Dong C, and Tang Z (1993) "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment", *Waste Management*, 13(5): 361-77.
- Hynek E and Hochel I (2013) "Identification of bacteria using mass spectrometry techniques", *International Journal of Mass Spectrometry*, 353:67-79.
- Ikai H, Nakamura K, Shirato M, Kanno T, Iwasawa A, Sasaki K, et al. (2010) "Photolysis of hydrogen peroxide, an effective disinfection system via hydroxyl radical formation", *Antimicrob Agents Chemother*, 54(12): 5086-91.
- İTB (2017) *Rakamlarla Dünya Tarımı, İzmir Ticaret Borsası Ar-Ge Müdürlüğü, Nisan 2014* <http://itb.org.tr/dosya/rapordosya/rakamlarla-dunya-tarimi.pdf>, 6 Temmuz 2017. (Web 4).
- Jabbar A and Mallick S (1994) "Pesticides and environment situation in Pakistan", Working Paper Series No. 19, Available from Sustainable Development Policy Institute (SDPI).
- Jaeger CD and Bard AJ (1979) "Spin trapping and electron spin resonance detection and radical intermediates in the photodecomposition of water at TiO₂ particle systems", *The Journal of Physical Chemistry*, 83: 3146-3152.

- Jafari SJ, Moussavi G, and Hossaini H (2016) "Degradation and mineralization of diazinon pesticide in UVC and UVC/TiO₂ process", *Desalination and Water Treatment*, 57: 3782-3790.
- Jallouli N, Elghniji K, Hentati O, Ribeiro AR, Silva AMT, and Ksibi M (2016) "UV and solar photo-degradation of naproxen: TiO₂ catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment", *Journal of Hazardous Materials*, 304: 329-336.
- Ji P, Zhang J, Chen F, and Anpo M (2008) "Ordered mesoporous CeO₂ synthesized by nanocasting from cubic Ia 3d mesoporous MC-48 silica: formation, characterization and photocatalytic activity", *Journal of Physical Chemistry C*, 112(46): 17809-17813.
- Jiménez J (1995) "Plaguicidas y salud en las bananeras de Costa Rica", Aseprola. San José, Costa Rica.
- Jimenez-Tototzintle M, Oller I, Hernandez-Ramirez A, Malato S, and Malnando MI (2015) "Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂-H₂O₂ solar photocatalysis", *Chemical Engineering Journal*, 273: 205-213.
- Joglekar AM and May AT (1987) "Product excellence through design of experiments", *Cereal Food World*, 32:857-868.
- Jung BK., Hasan Z, and Jhung SH (2013) "Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal-organic framework", *Chemical Engineering Journal*, 234: 99-105.
- Jung YS, Lim WT, Park JY, and Kim YH (2009) "Effect on pH on Fenton and Fenton-like oxidation", *Environmental Technology*, 30: 183-190.
- Ka JO, Holben WE, Tiedje JM (1994) "Genetic and phenotypic diversity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)-degrading bacteria isolated from 2,4-D-treated field soils", *Applied and Environmental Microbiology*, 60: 1106–1115.
- Kaczmarczyk A and Niemirycz E (2005) "Adsorbable organic halogens (AOX) in polish rivers- levels and changes", *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 33: 324-336.
- Kalıpcı E (2011) 2,4-D Herbisitleri ve Endüstriyel Atık sularının Ekotoksik Etkilerinin Azaserin-Sıçan Modelinde Karaciğer ve Pankreasta Araştırılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kallqvist T and Romstad R (1994) "Effects of agricultural pesticides on planktonic algae and cyanobacteria- examples of interspecies sensitivity variations", *Norwegian Journal of Agricultural Sciences*, 13: 117-131.
- Kamble SP, Sawant SB, and Pangarkar VG (2006) "Photocatalytic Mineralization of Phenoxyacetic Acid Using Concentrated Solar Radiation and Titanium Dioxide

- in Slurry Photoreactor”, *Chemical Engineering Research and Design*, 84(A5): 355–362.
- Kaniou S, Pitarakis K, Barlagianni I, and Poulios I (2005) “Photocatalytic oxidation of sulfamethazine”, *Chemosphere*, 60: 776-785.
- Kasiri MB, Aleboyeh H, and Aleboyeh A (2008) “Modeling and optimization of heterogenous photo-Fenton process with response surface methodology and artificial neural networks”, *Environmental Science and Technology*, 42: 7970-7975.
- Katalinic JP and Hillenkamp F (2007) *MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods and Applications*, Weinheim: Wiley-VCH.
- Kaur TJ, Toor AP, and Wanchoo R (2015) "UV-assisted degradation of propiconazole in a TiO₂ aqueous suspension: identification of transformation products and the reaction pathway using GC/MS", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(6): 494-507.
- Khan MZ, Khan F and Sabir S (2011) “Aerobic Granular Treatment of 2,4-Dichlorophenol”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89: 914-920.
- Khataee AR and Zarei M (2011) “Photocatalysis of a dye solution using immobilized ZnO nanoparticles combined with photoelectrochemical process”, *Desalination*, 273: 453–460.
- Khenniche L, Favier L, Bouzaza A, Fourcade F, Aissani F, and Amrane A (2015) "Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors- feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment", *Environmental Technology*, 36(1): 1-10.
- Khezrianjoo S and Revanasiddappa HD (2012) "Langmuir-Hinshelwood Kinetic Expression for the Photocatalytic Degradation of Metanil Yellow Aqueous Solutions by ZnO Catalyst", *Chemical Sciences Journal*, Vol. 2012: CSJ-85.
- Khuzwayo Z and Chirwa EMN (2017) “Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO₂”, *South African Journal of Chemical Engineering*, 23: 17-25.
- Kim B, Han M, Cho S, Ahn S, Lim S-P, Yoo S (2003) “Statistical optimization for biodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by soil isolated bacterium”, *Korean Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31: 83-89.
- Kim DU, Kim MS, Lim JS, and Ka JO (2013) “Widespread occurrence of the *tfd*-II genes in soilbacteria revealed by nucleotide sequence analysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradative plasmids pDB1 and p712”, *Plasmid*, 69(3): 243–248.

- Koca M (2001) 2,4-Diklorofenoksiasetik asit herbisitinin *lepistes (Poecilia reticulata* P.,1859) üzerindeki akut toksik etkisinin araştırılması ve davranış değişimlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Konstantinou IK and Albanis TA (2004) “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review”, *Applied Catalyst B: Environment*, 49 (1): 1-14.
- Kwon GS, Sohn HY, Shin KS, Kim E, and Seo BI (2005) “Biodegradation of the organochlorine insecticide, endosulfan, and the toxic metabolite, endosulfan sulfate, by *Klebsiellaoxytoca* KE-8”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 67: 845-850.
- Lafi W K and Al-Qodah Z (2006) “Combined advanced oxidation and biological treatment process for the removal of pesticides from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 137: 489–497.
- Lah K (2011) "Effects of pesticides on human health", In: *Toxipedia*, Available from <http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Effects+of+Pesticides+on+Human+Health>. 16 Ocak 2014.
- Lang M and Cai Z (2009) “Effects of chlorothalonil and carbendazim on nitrification and denitrification in soils”, *Journal of Environmental Sciences*, 21: 458-467.
- Laoufi NA and Bentahar F (2014) “Pesticide removal from water suspension by UV/TiO₂ process: a parametric study”, *Desalination and Water Treatment*, 52: 1947-1955.
- Larson R and Farber B (2003) *Elementary Statistics-picturing the World*, Pearson Education Asia Limited and Tsinghua University Press, Beijing, China.
- Liberatore L, Bressan M, Belli C, Lustrato G, and Ranalli G (2012) “Chemical and Biological Combined Treatments for the Removal of Pesticides from Wastewaters”, *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8): 4751-4759.
- Lin CF, Wu CH, and Onn ZN (2008) “Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems”, *Journal of Hazardous Materials*, 154: 1033-1039.
- López-Vásquez AF, Colina-Márquez JA, and Machuca-Martínez F (2011) “Multivariable Analysis of 2,4-D Herbicide Photocatalytic Degradation”, *Dyna*, 78 (168): 119-125.
- Lorenz ES (2009) “Potential Health Effects of Pesticides”, *Agricultural Communication and Marketing*, 1-8.
- Loures CCA, Alcântara MAK, Izário Filho HJ, Teixeira ACSC, Silva FT, Paiva TCB, and Samanamud GRL (2013) “Advanced Oxidative Degradation

Processes: Fundamentals and Applications” International Review of Chemical Engineering (I.RE.C.H.E.), 5(2): 102-120.

Loverira EL, Fiol PS, Senn A, Curutchet G, Candal R, and Litter MI (2012) “TiO₂-photocatalytic treatment coupled with biological systems for the elamination of benzalkonium chloride in water”, Separation and Purification Technology, 91: 108-116.

Lu L-A, Ma Y-S, Kumar M, and Lin J-G, (2011) “Photo-Fenton pretreatment of carbofuran-analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement”, Separation and Purification Technology, 81: 325-331.

Mahmood I, Imadi SR, Shazadi K, Gul A, and Hakeem KR (2016) "Plant Soil and Microbes", Volume 1: Implications in Crop Science, Chapter: Effects of Pesticides on Environment, Springer International Publishing, Switzerland.

Majewski M and Capel O (1995) "Pesticides in the atmosphere: distribution, trends, and governing factors", Pesticides in the hydrological system, vol 1. Ann Arbor Press Inc, Boca Raton.

Malato S, Blanco J, Vidal A, Richter C (2002) “Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview”, Applied Catalysis B: Environment, 37: 1-15.

Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado M., Blanco J, and Gernjak W (2009) “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends”, Catalysis Today, 147: 1-59.

Marrón-Montiel E, Ruiz-Ordaz N, Rubio-Granados C, Juárez-Ramírez C, and Galíndez-Mayer (2006) “2,4-D-degrading bacterial consortium Isolation, kinetic characterization in batch and continuous culture and application for bioaugmenting an activated sludge microbial community”, Process Biochemistry, 41:1521–1528.

Marsolek MD, Kirisits M, Gray KA, and Rittmann BE (2014) “Coupled photocatalytic-biodegradation of 2,4,5-trichlorophenol: Effects of photolytic and photocatalytic effluent composition on bioreactor process performance, community diversity, and resistance and resilience to perturbation”, Water Research, 50: 59-69.

Matthews RW (1991) Environment: Photochemical and Photocatalytic Processes. Degradation of Organic Compounds, in: Pelizzetti E, Schiavello M (eds.), Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Kluwer Academic Press.

MEB (2012) Milli Eğitim Bakanlığı, Çevre Sağlığı, “Pestisitler”, <https://www.yumpu.com/tr/document/view/17933108/cevre-saglg-pestisitler-megep>, 6 Temmuz 2017.

- Mendoza-Marín C, Osorio P, and Benítez N (2010) "Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments", *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3): 851-855.
- Metcalf and Eddy Inc (1985) *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse* (Spanish version), 3rd ed., McGraw-Hill, New York, USA.
- Mıdık F (2011) *Reaktif Sarı 145 Azo Boyar Maddesinin ve 2,4-Diklorofenoksiasetik asit Pestisitinin Yüksüz Nano Demir, Fenton ve Foto-Fenton Prosesleri ile Karşılaştırmalı Giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Microbial Growth,
<http://www.lamission.edu/lifesciences/lecturenote/mic20/Chap06Growth.pdf>,
14 Ocak 2006, (Web 8).
- Miller GT (2004) *Sustaining the Earth*, 6th edition. Thompson Learning, Inc. Pacific Grove, California, USA.
- Molinari R, Caruso A, and Palmisano L (2010) "3.07– Photocatalytic Processes in Membrane Reactors", *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 3:165-193.
- Montgomery DC (1991) *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley Sons Inc., Singapore.
- Muhamad SG (2010) "Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural waters", *King Saud Chemistry, Arabian Journal of Chemistry*, 3(2): 127-133.
- Mullison WR (1987) "Environmental Fate of Phenoxy Herbicides." In *Fate of Pesticides in the Environment*. Biggar, James W. and James N. Seiber, Eds. Agricultural Experiment Station, Division of Agricultural and Natural Resources, 3320, University of California. Publication.
- Muñoz J, Rieradevall F, Torrades J, Peral X, and Doménech (2005) "Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes", *Solar Energy*, 79: 369–375.
- Munro Ian C, George L. Carlo, Joan C. Orr, Kelly G. Sund, Ross M. Wilson, Elke Kennepohl, Barry S. Lynch, Maureen Jablinske, and Nora L Lee (1992) "A Comprehensive, Integrated Review and Evaluation of the Scientific Evidence Relating to the Safety of the Herbicide 2,4-D", *Journal of the American College of Toxicology*, 11(5): 560-664.
- Muruganandham M, Suri, RPS, Jafari Sh, Sillanpää M, JJ Wu Gang-Juan L, and Swaminathan M (2014) "Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment", *International Journal of Photoenergy*, Volume 2014, Article ID 821674, DOI: 10.1155/2014/821674.

- Muruganandham M, Sobana N, and Swaminathan M (2006) "Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5". *Journal of Hazardous Materials*, 137(3): 1371-1376.
- Myers RH, Montgomery DC, and Anderson-Cook CM (2009) *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 3rd Edition, CRC Press, WILEY.
- Nacef M, Chevalier M, Chollet S, Dirder D, and Flahaut C (2017) "MALDI-TOF mass spectrometry for the identification of lactic acid bacteria isolated from a French cheese: The Maroilles", *International Journal of Food Microbiology*, 247: 2-8.
- National Pesticide Information Center- "2,4-D Technical Fact Sheet" <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/2,4-DTech.html#reg>, 11 Temmuz 2017 (Web,6).
- Navaratna D, Shu L, and Jegatheesan V (2010) "Existence, impacts, transport and treatments of herbicides in great barrier reef catchments in Australia. In: Virkutyte, J.V., Rajender, S., Jegatheesan, Veeriah (Eds.), *Treatment of Micro-pollutants in Water and Wastewater*. IWA Publishing, London, UK.
- Nguyen AT, Hsieh CT, and Juang RS (2016) "Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H₂O₂ and TiO₂ suspensions under UV irradiation", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62: 68-75.
- Nitoi P, Oancea I, Cristea L, Constantin LA, and Nechifor G (2015) "Kinetics and mechanism of chlorinated aniline degradation by TiO₂ photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 298: 17–23.
- Oh KH and Tuovinen OH (1991) "Bacterial degradation of phenoxy herbicide mixtures 2,4-D and MCP", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 47: 222-229.
- Ojanperä I (2000) *Pesticides*. In: Bogusz MJ (ed) *Forensic Science, Handbook of Analytical Separations*, Vol 2. Elsevier Science.
- Oller I, Malato S, and Sánchez-Pérez JA (2011) "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review", *Science of the Total Environment*, 409: 4141–4166.
- Oller I, Malato S, Sanchez-Perez JA, Maldonado MI, and Gasso R (2007) "Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system", *Catalysis Today*, 129: 69-78.
- Ortega Mendez JA, Herrera Melian JA, Arana J, Dona Rodriguez JM, and Gonzalez Diaz O (2015) "Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures using a combination of

- biological treatments and advanced oxidation techniques”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 163: 63-73.
- Öncüler C (1991) "Tarımsal zararlılarla savaş yöntemleri ve ilaçları", Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bitki Koruma Bölümü, Bornova-İzmir.
- Öztürk S (1997) *Tarım İlaçları*, 13-142, İstanbul Yayınevi.
- Pare B, Swami P, More T, Qureshi T, and Thapak TR (2011) “Mineralization of methylene violet dye using titanium dioxide in presence of visible light”, *International Journal of Chemical Sciences*, 9: 1685-1697.
- Parra S, Sarria V, Malato S, Peringer P, and Pulgarin C (2000) “Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: meobromuron and isproturon”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 27: 153–168.
- Parsons S (2004) “Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment”, 1, IWA Publishing.
- Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, and Vyvyan JR(2008) *Introduction to spectroscopy*, fourth ed., Brooks Cole Cengage Learning, USA.
- Pavlovic I, Barriga C, Hermosin MC, Cornejo J, and Ulibarri MA (2005) “Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite”, *Applied Clay Science*, 30:125-133.
- Pell M, Stenberg B and Toprstensson L (1998) “Potential denitrification and nitrification tests for evaluation of pesticide effects in soil”, *Ambio*, 27: 24-28.
- Pera-Titus M, Molina V, Banos MA, Gimenez J, and Esplugas S (2004) “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47: 219-256.
- Perron N, Welander U (2004) “Degradation of phenol and cresol at low temperatures using a suspended-carrier biofilm process”, *Chemosphere*, 55:45-50.
- Phonkhokkong T, Thongtem T, Thongtem S, Phuruangrat A, and Promnopas W (2016) “Synthesis and characterization of TiO₂ nanopowders for fabrication of dye sensitized solar cells”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11(1): 81-90.
- Pignatello JJ, Oliveros E, and MacKay A (2006) “Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1): 1-84.
- Piscopo A, Robert D, and Weber JV (2001) " Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the

benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(2): 117-124.

Poyatos J, Muño M, Almecija M, Torres J, Hontoria E, and Osorio F (2010) "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art", *Water, Air and Soil Pollution*, 205(1): 187-204.

Qamar M and Muneer M (2005) "Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Journal of Hazardous Materials*, B120: 219-227.

Que Hee SS and Sutherland RG (1981) "The Phenoxyalkanoic Herbicides, Volume I: Chemistry, Analysis, and Environmental Pollution", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.

Quiroz MA, Bandala ER, and Martínez-Huitle CA (2011) "Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media" *Pesticides-Formulations, Effects, Fate*, Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN:978-953-307-532-7, InTech.

Rajeswari R and Kanmani S (2009) "A study on degradation of pesticide wastewater by TiO₂ photocatalysis", *Journal of Scientific & Industrial Research*, 68: 1063-1067.

Rand GM and Petrocelli SR(1985) *Fundamentals of aquatic toxicology*. Hemisphere Publisphere Publishing Corporation, New York.

Rao WS (1999) *Principles of Weed Science* 2. edition, Science Pub Inc., ISBN157808069X.

Rashid B, Husnain T, and Riazuddin S (2010) "Herbicides and pesticides as potential pollutants: a global problem", *Plant Adaptation Phytoremediation*. Springer, Dordrecht, pp 427-447.

Rashidi S, Nikazar M, Yazdi AV, and Fazaeli R (2014) "Optimized photocatalytic degradation of Reactive Blue 2 by TiO₂/UV process", *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49: 452-462.

Reddy KSN, Hisanaga T, and Tanaka K (1999) "Photodegradation of fungicide triadimefon and pesticide pirimicarb in aqueous TiO₂ suspension", *Toxicological and Environmental Chemistry*, 68: 403-412.

Reddy PVL and Kim KH (2015) "A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range pf pesticides", *Journal of Hazardous Materials*, 285:325-335.

Remya N and Lin JG (2011) "Current status of microwave application in wastewater treatment-A review", *Chemical Engineering Journal*, 166: 797-813.

- Rezaei R and Mohseni M (2017) "Impact of natural organic matter on the degradation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor", *Chemical Engineering Journal*, 310(2): 457-463.
- Rodrigo MA, Oturan N, and Oturan MA (2014) "Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review", *Chemical reviews*, 114(17): 8720-8745.
- Ross G (2005) "Risks and benefits of DDT", *Lancet*, 366(9499): 1771-1772.
- Ruelle V, El Moulaj B, Zorzi W, Ledent P, and De Pauw E (2004) "Rapid identification of environmental bacterial strains by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry". *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18: 2013-2019.
- Sacramento CA (2008) "Department of Pesticide Regulation "What are the Potential Health Effects of Pesticides?", *Community Guide to Recognizing and Reporting Pesticide Problems*, 27-29.
- Sakai Y, Ogawa N, Shimomura Y, Fujii T (2014) "A 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation plasmid pM7012 discloses distribution of an unclassified megaplasmid group across bacterial species", *Microbiology*, 160:525-536.
- Sakkas VA, Islam MdA, Stalikas C and Albanis TA (2010) "Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation", *Journal of Hazardous Materials*, 175:33-44.
- Sala-Comorera L, Vilaró C, Galofré B, Blanch AR, and García-Aljaro C (2016) "Use of matrix-assisted laser desorption/ionization–time of flight (MALDI–TOF) mass spectrometry for bacterial monitoring in routine analysis at a drinking water treatment plant", *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219:577-584.
- Samir R, Essam T, Ragab Y, and Hashem A (2015) "Enhanced photocatalytic-biological degradation of 2,4 dichlorophenoxyacetic acid", *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 53:77-82.
- Sanchez-Lafuente C, Furlanetto S, and Fernandez-Arevalo M (2002) "Didanosine extended-release matrix tablets: Optimization of formulation variables using statistical experimental design", *International Journal of Pharmaceutics*, 237 (1-2), 107-118.
- Sanchis S, Polo AM, Tobajas M, Rodriguez JJ, and Mohedano AF (2013) "Degradation of chlorophenoxy herbicides by coupled Fenton and biological oxidation", *Chemosphere*, 93:115-122.
- Sandmann ERIC, Loos MA, and van Dyk LP (1988) "The microbial degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid in soil", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 101: 1-53.

- Sandoval-Carrasco CA, Ahuatz-Chacón D, Galíndez-Mayer J, Ruiz-Ordaz N, Juárez-Ramírez C, and Martínez-Jerónimo F (2013) “Biodegradation of a mixture of the herbicides ametryn, and 2,4-D, chlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in a compartmentalized biofilm reactor”, *BioresourceTechnology*, 145: 33-36.
- Santiago DE, Doña-Rodríguez JM, Araña J, Fernández-Rodríguez C, González-Díaz O, Pérez-Peña, J, and Silva, AMT(2013)"Optimization of the degradation of imizalil by photocatalysis: Comparison between commercial and lab-made photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139: 391-400.
- Sarwan B, Pare B, Acharya AD, and Jonnalagadda SB (2012) “Mineralization and toxicity reduction of textile dye neutral red in aqueous phase using BiOCl photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 116:48–55.
- Sastry SV and Khan MA (1998) “Aqueous based polymeric dispersion: Plackett-Burman design for screening of formulation variables of atenolol gastrointestinal therapeutic system”, *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 73 (2): 105-112.
- Scheler O, Glynn B, and Kurg A (2014) “Nucleic acid detection Technologies and marker molecules in bacterial diagnostics”, *Expert Review of Molecular Diagnostics*, 14:489-500.
- Schenone AV, Conte LO, Botta MA, and Alfano OM (2015) “Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM)”, *Journal of Environmental Management*, 155: 177-183.
- Scholz NL, Fleishman E, Brown L, Werner I, Johnson ML, Brooks ML and Mitchelmore CL (2012) “A perspective on modern pesticides, pelagic fish declines, and unknown ecological resilience in highly managed ecosystems”, *Bioscience*, 62(4): 428–434.
- Schulthess B, Brodner K, Bloemberg GV, Zbinden R, Böttger EC, and Hombach M (2013) “Identification of Gram-Positive Cocci by Use of Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry: Comparison of Different Preparation Methods and Implementation of a Practical Algorithm for Routine Diagnostics”, *Journal of Clinical Microbiology*, 51(6): 1834-1840.
- Scott JP and Ollis DF (1995) “Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations”, *Environmental Progress*, 14(2): 88-103.
- Shaler TA and Klecka GM (1986) “Effects of dissolved oxygen concentration on biodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid”, *Applied and Environmental Microbiology*, 51: 950-955.

- Sharma NK and Philip L (2016) "Combined biological and photocatalytic treatment of real coke oven wastewater", *Chemical Engineering Journal*, 295:20-28.
- Shaw LJ and Burns RG (1998) "Biodegradation of 2,4-D in a noncontaminated grassland soil profile", *Journal of Environmental Quality*, 27: 1464-1471.
- Shawaqfeh AA and Al Momani FA (2010) "Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation Technologies using UV light and solar energy", *Solar Energy*, 24: 1157-1165.
- Singh HK and Muneer M (2004) "Photodegradation of a herbicide derivative, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Research on Chemical Intermediates*, 30(4): 317-329.
- Singh P, Dhir A, and Sangal VK (2015) "Optimization of photocatalytic process parameters for the degradation of acrylonitrile using Box Behnken Design", *Desalination and Water Treatment*, 55:1501-1508.
- Singh RK, Philip L, and Ramanujam S (2017) "Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution by pulsed corona discharge treatment: Effect of different water constituents, degradation pathway and toxicity assay", *Chemosphere*, 184: 207-214.
- Singh SK, Dodge J, Durrani MJ, and Khan MA (1995) "Optimization and characterization of controlled release pellets coated with an experimental latex: I. Anionic drug", *International Journal of Pharmaceutics*, 125 (2): 243-255.
- Singh SP, Gupta K, and Kumar S (2014) "Judicious Use of Pesticides in Sustainable Crop Production and PGR Management". National Bureau of Plant Genetic Resources. Pusa Campus, New Delhi.
- Sivagami K, Vikraman B, Ravi Krishna R, and Swaminathan T (2015) "Chlorpyrifos and Endosulfan degradation studies in an annular slurry photo reactor", *Exotoxicology and Environmental Safety*, 134(Part-2): 327-331.
- Smith AE and Aubin AJ (1994) "Loss of enhanced biodegradation of 2,4-D and MCPA in a field soil following cessation of repeated herbicide applications", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 53: 7-11.
- Sorgob M and Vilanova E (2002) "Enzymes involved in the detoxification of organophosphorus, carbamate and pyrethroid insecticides through hydrolysis", *Toxicology Letters*, 128: 215-228.
- Souza FL, Saéz C, Lanza MRV, Canizares P, and Rodrigo MA (2015) "Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 149: 24-30.
- Souza FL, Saez C, Lanza MRV, Canizares P, and Rodrigo MA (2016) "Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 180: 733-739.

- Sponza D ve Ulukoy A (2008) “Kinetic of carbonaceous substrate in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP)”, *Journal of Environmental Management*, 86(1): 121-131.
- Sraw A, Pal Toor A, and Wanchoo RK (2016) “Adsorption kinetics and degradation mechanism study of water persistent insecticide quinalphos: for heterogeneous photocatalysis onto TiO₂”, *Desalination and Water Treatment*, 57: 16831-16842.
- Suárez-Escobar A, Pataquiva-Mateus A, and López-Vasquez A (2016) “Electrocoagulation-photocatalytic process for the treatment of lithographic wastewater. Optimization using response surface methodology (RSM) and kinetic study”, *Catalysis Today*, 266: 120-125.
- Sulak MT, Çalhan R ve Tulger G (2012) “Pestisitlerin Taşınım Süreçleri ve Çevresel Etkileri”, *Birinci Tarım Sağlığı ve Güvenliği Sempozyumu*, 51, 6-7 Nisan, Şanlıurfa, Türkiye.
- Suryaman D and Hasegawa K (2010) “Biological and photocatalytic treatment integrated with separation and reuse of titanium dioxide on the removal of chlorophenols in tap water”, *Journal of Hazardous Materials*, 183: 490-496.
- Suryaman D, Hasegawa K, and Kagaya S (2006) “Combined biological and photocatalytic treatment for the mineralization of phenol in water”. *Chemosphere*, 65(11): 2502-2506.
- System SE (1994) *The UV/oxidation handbook*, Solarchem Environmental Systems.
- T.C. Bolu Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü “Bolu İli 2014 Yılı Çevre Durum Raporu”, ÇED Hizmetleri ve Çevre İzinleri Şube Müdürlüğü, Bolu 2015 http://www.csb.gov.tr/db/ced/editordosya/Bolu_icdr2014.pdf, 6 Temmuz 2017. (Web 3).
- T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Strateji Geliştirme Başkanlığı Tarımsal Yatırımcı Danışma Ofisi, Bolu İli Tarımsal Yatırım Rehber, https://www.tarim.gov.tr/SGB/TARYAT/Belgeler/il_yatirim_rehberleri/bolu.pdf, 6 Temmuz 2017. (Web 2).
- T.C. Resmi Gazete, Sağlık Bakanlığı'ndan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği, Dördüncü Kısım, EK-1, Kimyasal Parametreler (25730), 17.02.2005,19.
- Tabrizi GB and Mehrvar M (2004) “Integration of Advanced Oxidation Technologies and Biological Processes: Recent Developments, Trends, and Advances”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, A39 (11-12): 3029-3081.
- Tadeo JL, Sanchez-Brunete C, and González L (2008) “Pesticides: Classification and Properties,” In: J. L. Tadeo, Ed., *Analysis of Pesticides in Food and*

- Environmental Samples, CRC Press, Taylor & Francis Group LLC, Boca Raton.
- Talinli I and Anderson GK (1992) "Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test", *Water Research*, 26: 107-110.
- Tchobanoglous G, Burton F, and Stensel H (2003) *Wastewater engineering*, Metcalf & Eddy Inc, New York.
- Tepe I (1997) "Türkiye’de tarım ve tarım dışı alanlarda sorun olan yabancı otlar ve mücadeleleri", *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Yayınları*, 32: 16.
- Thamaphat K, Limsuwan P, and Ngotawornchai B (2008) "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM", *Kasetsart Journal: Natural Science*, 42: 357-361.
- Thind PS, Kumari D, and John S (2017) "TiO₂/H₂O₂ mediated UV photocatalysis of Chlorpyrifos: Optimization of process parameters using response surface methodology", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (in press).
- Thrillas M, Peral J, and Domènech X (1995) "Redox photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 377-387.
- Tiryaki O, Canhilal R, ve Horuz S (2010) "Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 26(2): 154-169.
- Tomlin C,ed. (1994) *The pesticide manual: a World compendium*, 10th ed. Farnham, British Crop Protection Council.
- Topkaya E (2014) *Boyar Madde, Pestisit ve Antibiyotik İçeren Suların Fotokatalitik Proseslerle Arıtımında ZnO/TiO₂ Kompozit Plakaların Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Toros S, Maden S ve Sözeri S(1999) *Tarımsal Savaş Yöntem ve İlaçları*. Genişletilmiş III. Baskı. A. Ü. Ziraat Fakültesi Yayın No: 1508, Ders Kitabı: 462, Ankara.
- Tran NH, Urase T, Ngo HYH, Hu J, and Ong SL (2013) "Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants", *Bioresource Technology*, 146: 721-731.
- Trivedi NS, Kharkar RA, and Mandavgane SA (2016) "Utilization of cotton plant ash and char for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid", *Research-Efficient Technologies*, 2: 39-46.
- Tu M, Hurd C, Randoll JM (2001) *Weed Control Methods: Tools and Techniques for Use in Natural Areas*, Chapter 7(A): 1-10.

- Tu W, Xu C, Lu B, Lin C, Wu Y, and Liu W (2016) "Acute exposure to synthetic pyrethroids causes bioconcentration and disruption of the hypothalamus–pituitary–thyroid axis in zebrafish embryos", *Science of the Total Environment*, 542: 876-885.
- Turabi MS (2007) "Bitki Koruma Ürünlerinin Ruhsatlandırılması", Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, TMMOB Ziraat Müh Odası ve TMMOB Kimya Müh Odası, Bildiriler Kitabı, s:50-61, 25-26 Ekim 2007, Ankara.
- Twonson JK (1997) *Herbicide Resistance*. In *Molecular Genetics of Drug Resistance* (Hayes JD and Wolf CR eds), pp.139-174, Harwood Academic Publishers.
- Uhlik O, Strejcek M, Junkova P, Sanda M, Hroudova M, Vlcek C, Mackova M, and Macek T (2011) "Matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI)–time of flight mass spectrometry- and MALDI biotyper-based identification of cultured biphenyl-metabolizing bacteria from contaminated horseradish rhizosphere soil", *Applied and Environmental Microbiology*, 77: 6858-6866.
- US EPA (1987) Health advisory: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid. Environmental Protection Agency, Washington, DC, US.
- Utts JM and Heckard RF (2002) *Mind on Statistics*, Thomson Learning Asia and China Machine Press, Beijing, China.
- van der Meer JR, de Vos WM, Harayama S, Zehnder AJB (1992) "Molecular mechanisms of genetic adaptation to xenobiotic compounds", *Microbiological Reviews*, 56: 677-694.
- Van Hoof SCJM, Hashim A, and Kordes AJ (1999) "The effect of ultrafiltration as pretreatment to reverse osmosis in wastewater reuse and seawater desalination applications", *Desalination*, 124(1-3): 231–242.
- Ventura C, Nieto MRR, Bourguignon N, and Lux-Lantos V (2016) "Pesticide chlorpyrifos acts as an endocrine disruptor in adult rats causing changes in mammary gland and hormonal balance", *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 156:1-9.
- Verma A, Prakash NT, and Toor AP (2013) "Photocatalytic degradation of herbicide isoproturon in TiO₂ Aqueous Suspensions: Study of Reaction Intermediates and Degradation Pathways", 33(2): 402-409.
- Vishnuganth MA, Neelancherry R, Kumar M, and Selvaraju N. (2017) "Carbofuran removal in continuous-photocatalytic reactor: Reactor optimization, rate-constant determination and carbofuran degradation pathway analysis", *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 52(5): 353-360.
- Walters J (2007) *Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid*, <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/24-d.pdf>, 11 Temmuz 2017.

- Ware GW and Whitacre DM (2004) *The Pesticide Book*, 6th edn, Meister Media Worldwide, Willoughby, Ohio.
- Welker M and Moore ER (2011) "Application of whole-cell matrix-assisted laser-desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry in systematic microbiology", *Systematic and Applied Microbiology*, 34: 2-11.
- Welker, M (2011) "Proteomics for routine identification of microorganisms", *Proteomics* 11: 3143-3153.
- WHO (2004) *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification*: World Health Organization, Ginebra.
- WHO (2003) *2,4-D in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (WHO/SDE/WSH/03.04/70), Geneva.
- Woche M, Scheibe N, von Tümpling W, and Schwidder M (2016) "Degradation of the antiviral drug zanamivir in wastewater-The potential of a photocatalytic treatment process", *Chemical Engineering Journal*, 287: 674-679.
- Wu C-H and Chang C-L (2006) "Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems", *Journal of Hazardous Materials*, 128(2-3): 265-272.
- Xiong H, Zou D, Zhou D, Dong S, Wang J, and Rittmann BE (2017) "Enhancing degradation and mineralization of tetracycline using intimately coupled photocatalysis and biodegradation (ICPB)", *Chemical Engineering Journal*, 316: 7-14.
- Yahiat S, Fourcade F, Brosillon S, and Amrane A (2011) "Photocatalysis as a pre-treatment prior to a biological degradation of cyproconazole", *Desalination*, 281: 61-67.
- Yalılı Kılıç M ve Kestioğlu K (2008) "Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması". *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13.
- Yeber M, Paul E, and Soto C (2012) "Chemical and biological treatments to clean oily wastewater: optimization of the photocatalytic process using experimental design", *Desalination and Water Treatment*, 47: 295-299.
- Yeşil S, ve Öğür E (2011) "Zirai Mücadelede Pestisit Kullanımının Türkiye'de ve Konya Ölçeğinde Değerlendirilmesi ve Pestisit Kullanımının Olası Sakıncaları", *TMMOB, Konya İl Koordinasyon Kurulu, I. Konya Kent Sempozyumu*, 26-27 Kasım 2011, Konya, Türkiye.

- Yıldız M, Gürkan MO, Turgut C, Kaya Ü ve Ünal G(2005) "Tarımsal savaşımında kullanılan pestisitlerin yol açtığı çevre sorunları", Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi, s. 649-666, Ankara.
- Yönten V(2006) Bitkisel hormonlardan 2, 4-D amin ve böcek öldürücülerden 2, 2-dikloro vinil fosfat (dichlorvos)'ın orjinal, yüzeyi HNO₃ ve Na₂CO₃ ile degistirilmiş bentonit üzerine adsorbsiyonlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Yu CH, Wu CH, Ho TH, ve Hong PKA (2010) "Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study", Chemical Engineering Journal, 158: 578-583.
- Yu J, Wang HM, Zha MS, Qiang YT, Bai N, Ren Y, Xi XX, Liu WJ, Menghe BLG, and Zhang HP (2015) "Molecular identification and quantification of lactic acid bacteria in traditional fermented dairy foods of Russia", Journal of Dairy Science, 98: 5143-5154.
- Yusa V, Millet M, Coscolla C, and Roca M (2015) "Analytical methods for human biomonitoring of pesticides. A review", Analytica Chimica Acta, 891:15-31.
- Zabar R, Sarakha M, Lebedev AT, and Polyakova OV (2016) "Photochemical fate and photocatalysis of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol, degradation product of chlorpyrifos", Chemosphere, 144:615-620.
- Zacharia JT (2011) "Ecological Effects of Pesticides" Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits, Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-458-0, InTech, Available from:<http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-risks-and-benefits/ecological-effects-of-pesticides>, INTECH.
- Zahn J (1993) Mixed culture biodegradation of pentachlorophenol, hexachlorobenzene, and tetrachloromethane under anaerobic conditions. Master of Science Thesis. New Jersey Institute of Technology, Newark, New Jersey.
- Zeghioud H, Khellaf N, Djelal H, Amrane A, and Bouhelassa M (2016) "Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degredation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design-A Review", Chemical Engineering Communications, 203:1415-1431.
- Zhang J, Fu D, Xu Y, and Liu C (2012) "Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO₂ as photocatalyst by response surface methodology", Journal of Environmental Sciences, 22(8): 1281-1289.
- Zhang WJ, Jiang FB, and Qu JF (2011) "Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus", Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences, 1: 125-144.

- Zhang Y, Pu X, Fang M, Zhu J, Chen L, and Rittmann BE (2012) "2,4,6-trichlorophenol (TCP) photobiodegradation and its effect on community structure", *Biodegradation*, 23(4): 575-583.
- Zhang Y, Wang L, and Rittmann BE (2010) "Integrated photocatalytic-biological reactor for accelerated phenol mineralization", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 86: 1977-1985.
- Zipper C, Bolliger C, Fleischmann T, Suetr MJF, Angst W, Müller MD, and Kohler HPE (1999) "Fate of the herbicides mecoprop, dichlorprop, and 2,4-D in aerobic and anaerobic sewage sludge as determined by laboratory batch studies and enantiomer-specific analysis", *Biodegradation*, 10: 271-278.
- Zúñiga-Benitez H, Aristizábal-Ciro C, and Peñuela GA (2016) "Heterogeneous photocatalytic degradation of the endocrine-disturbing chemical Benzophenone-3: Parameters optimization and by-products identification", *Journal of Environmental Management*, 167: 246-258.



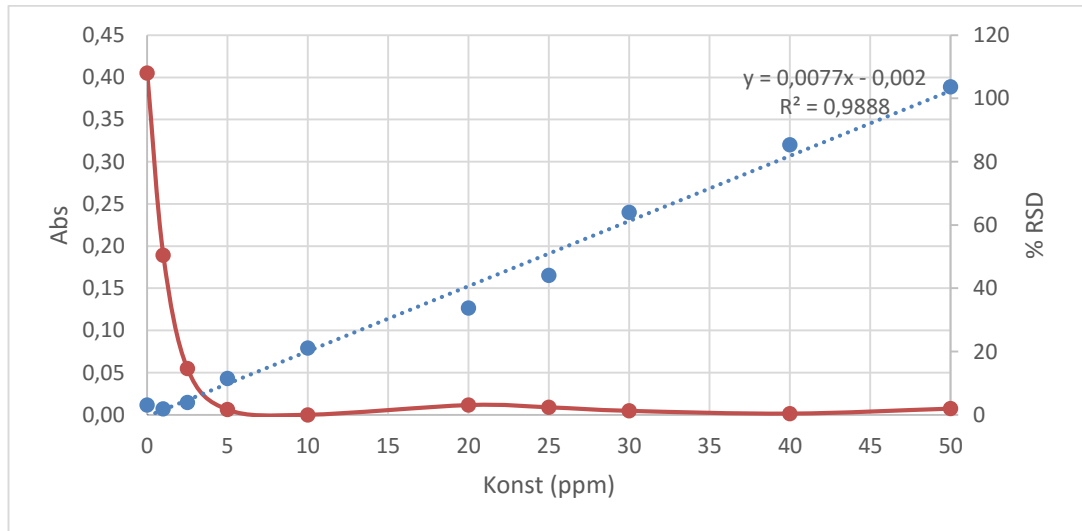
EKLER

7. EKLER

EK A: Ticari 2,4-D Herbisitinin Konsantrasyon-Absorbans Eğrisi

Ticari 2,4-D herbisiti için $\lambda_{\max}=283$ nm

Konsantrasyon (mgL-1)	Ortalama	Bağıl Standart Sapma (%RSD)
0	0,012	108,008
1	0,007	50,508
2,5	0,015	14,630
5	0,043	1,638
10	0,079	0,000
20	0,127	3,068
25	0,165	2,353
30	0,240	1,237
40	0,320	0,368
50	0,389	1,941

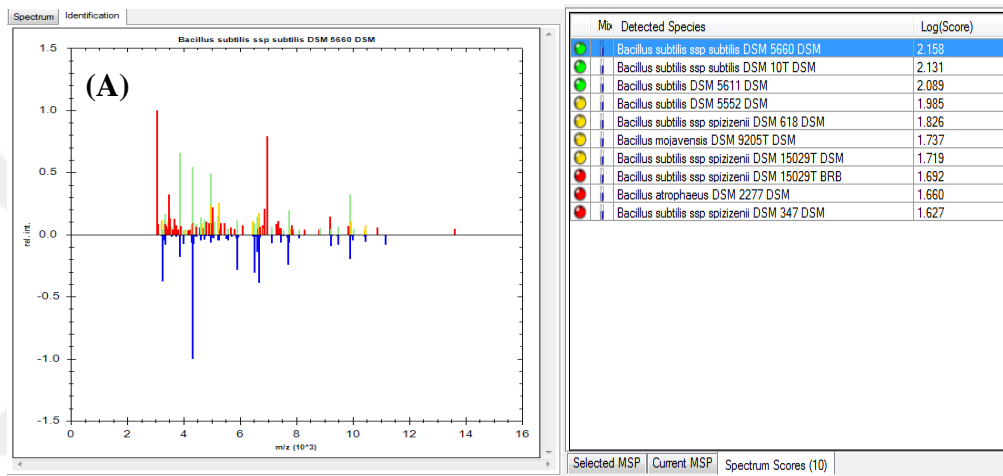
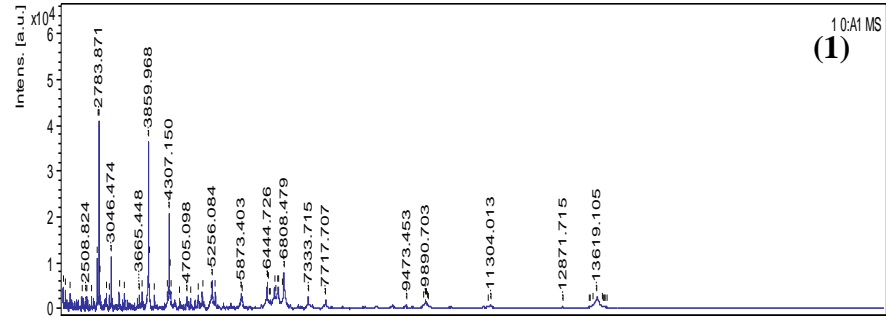


id 0,032498

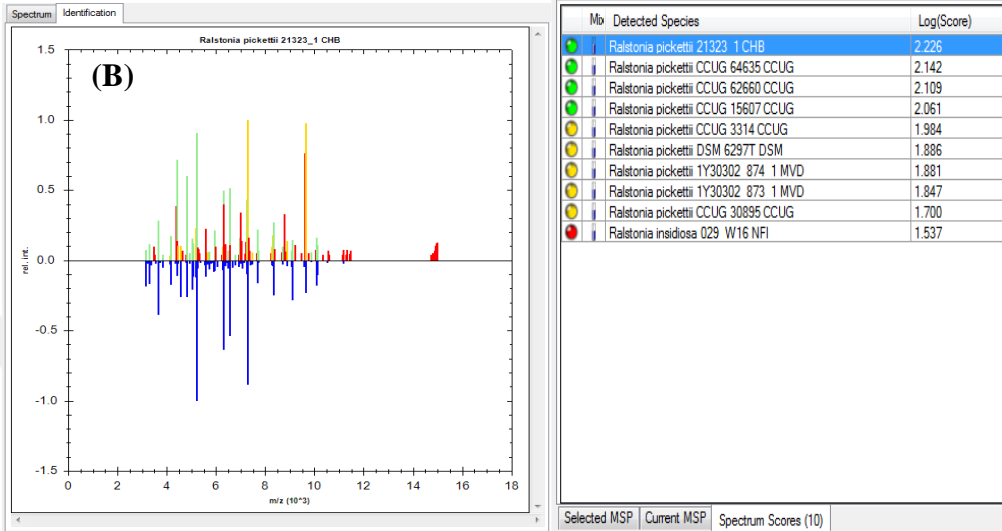
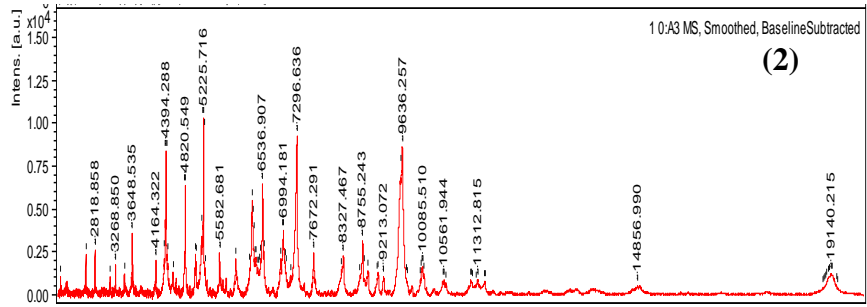
id 4,48022

LOQ 44,8022

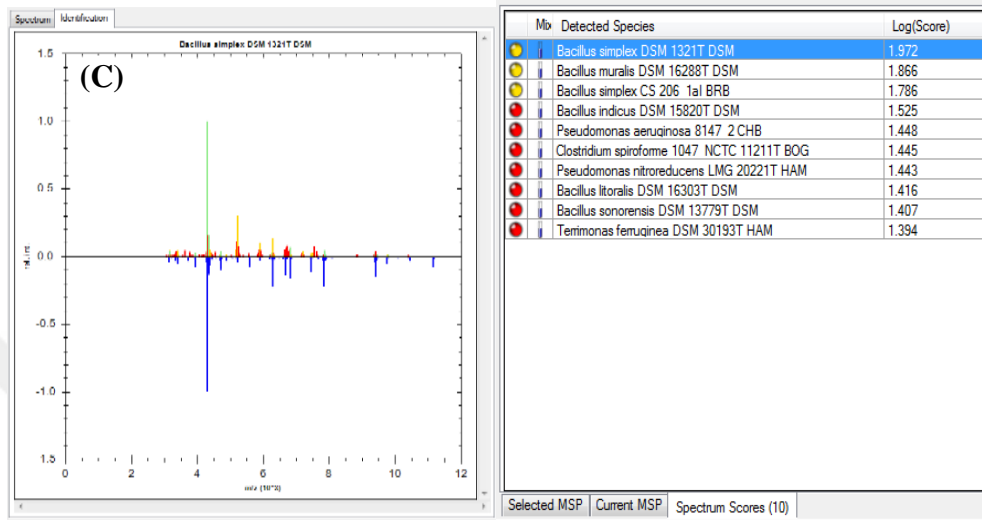
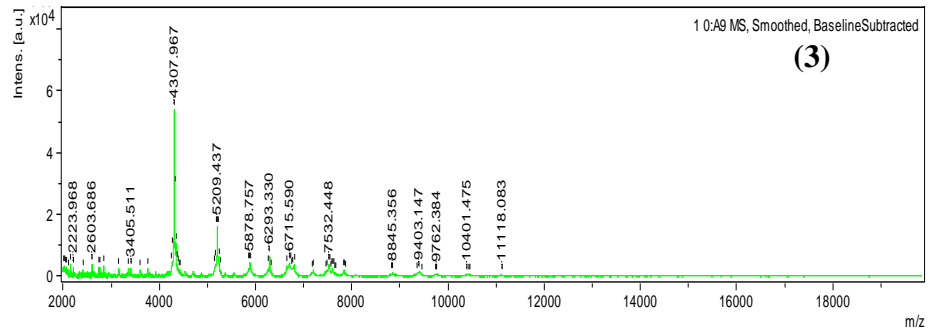
EK B: MALDI-TOF/TOF MS ile Biyolojik Reaktör Giriş Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini



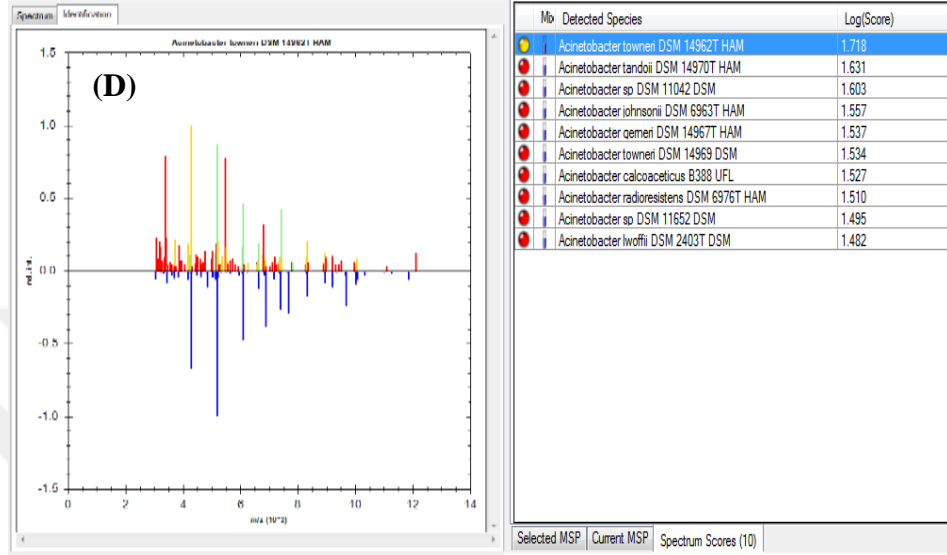
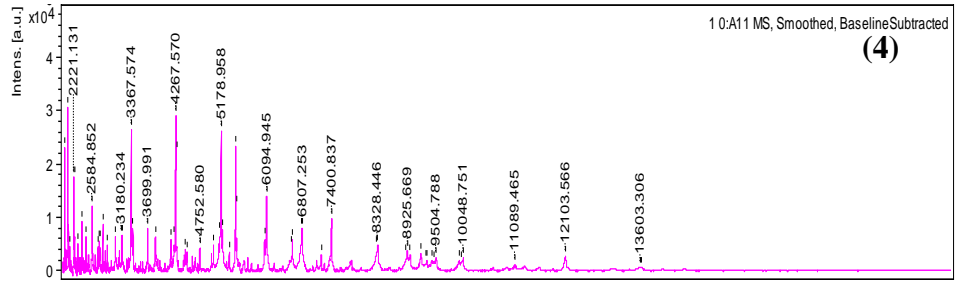
AnalyteName	Analyte ID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_11(+) (B)	1	Bacillus subtilis	1.959	Bacillus subtilis	1.952
FA_11(++) (A)	1	Bacillus subtilis	2.158	Bacillus subtilis	2.131



AnalyteName	AnalyteID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
<u>DTY_12</u> (++) (A)	1	Ralstonia pickettii	<u>2.226</u>	Ralstonia pickettii	<u>2.142</u>



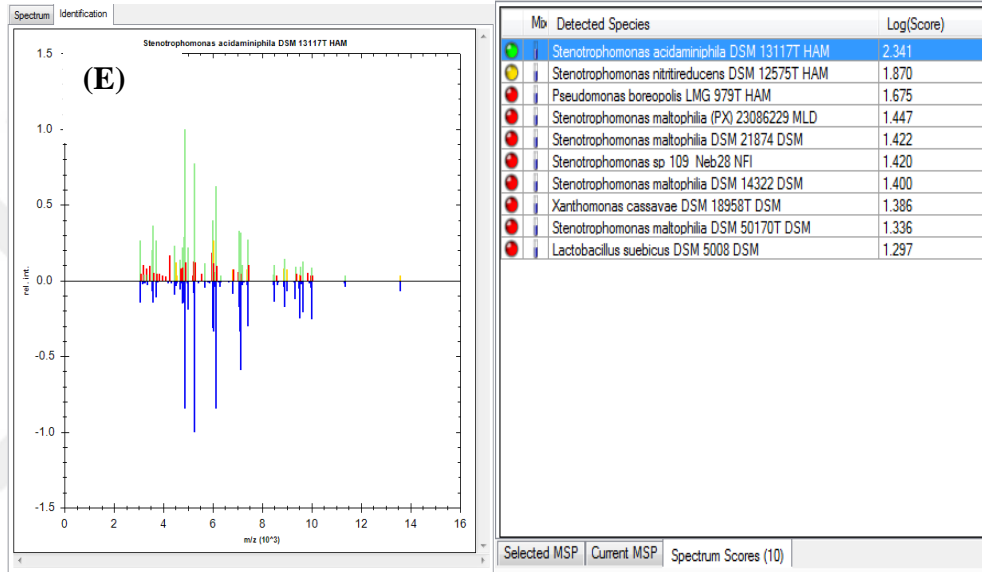
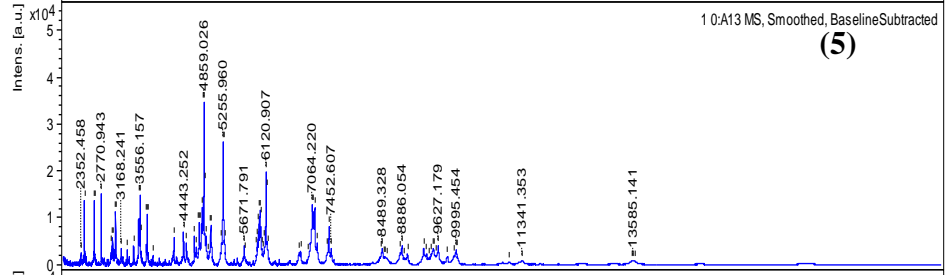
AnalyteName	AnalyteID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_15(+)(B)	1	Bacillus simplex	1.972	Bacillus muralis	1.866



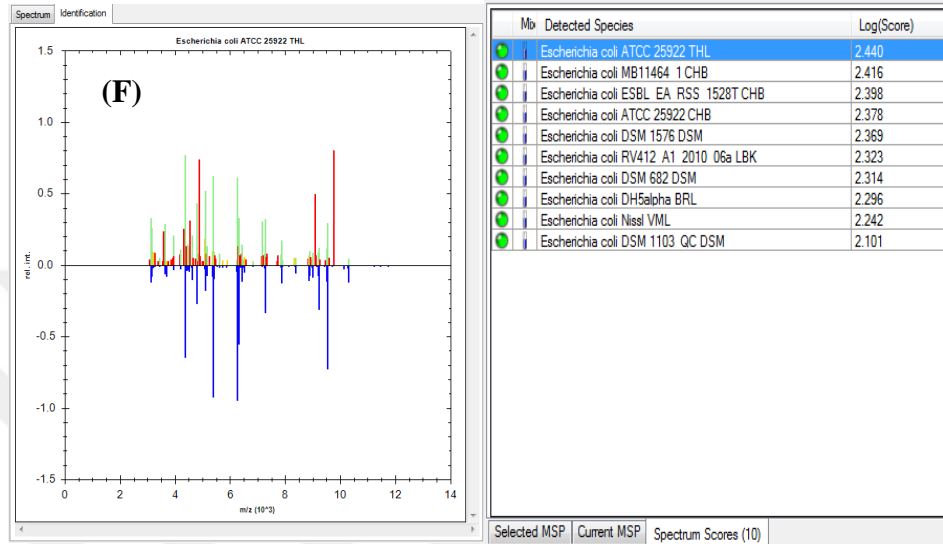
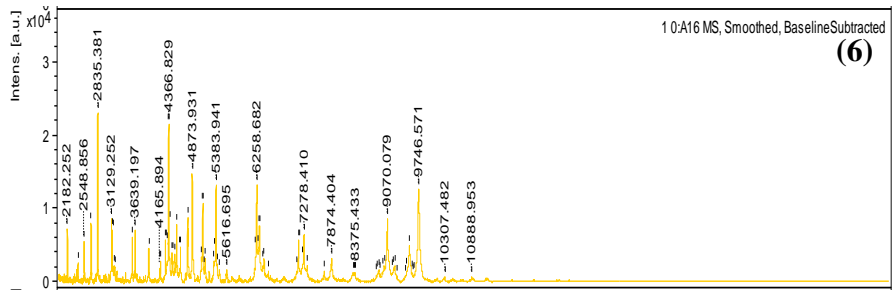
AnalyteName	Analyte ID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_16(+)(B)	1	Acinetobacter townieri	1.718	not reliable identification	1.631

Ham MALDI TOF-TOF/MS profilleri (1, 2, 3, 4) ve bakteri tanımlamaları (A,B, C, ve D). Tanımlanan log(skorumları): 2,158 (*Bacillus subtilis*; panel A), 2,226 (*Ralstonia pickettii*; panel B), 1,972 (*Bacillus simplex*, panel C) ve 1,718 (*Acinetobacter townieri*; panel D). MALDI TOF-TOF/MS cihazında Direk Transfer Yöntemi (DTY) ve Formik Asit (FA) yöntemi ile tespit edilen ilk 10 mikrobiyal yaklaşım ve tür/cins bazında tespit edilmiş skorlar.

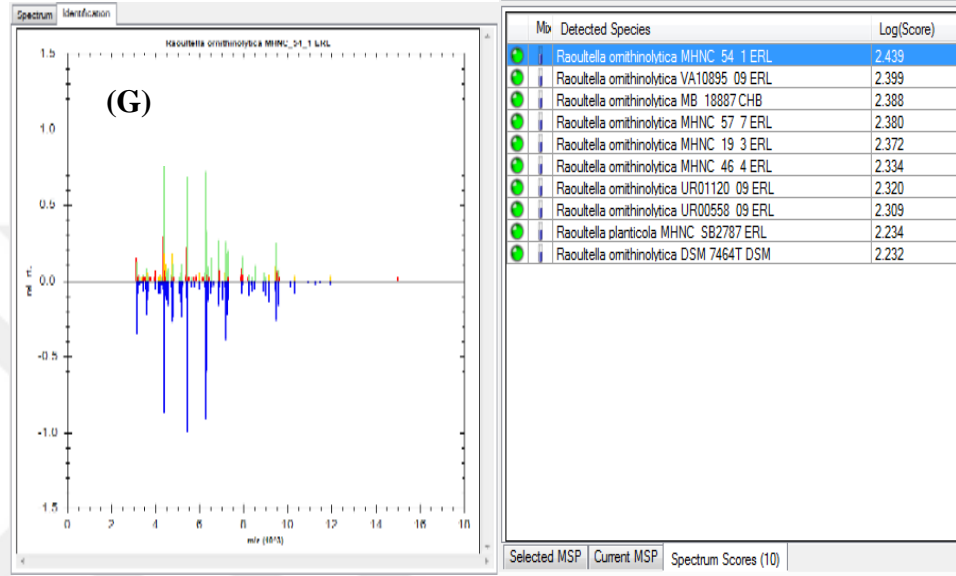
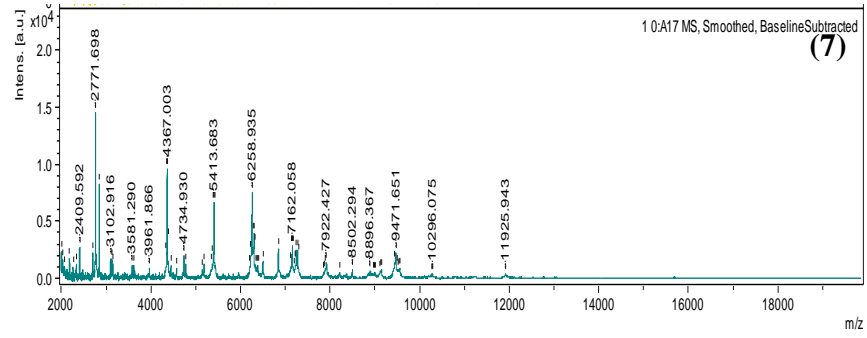
EK-C: MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmalı Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini



AnalyteName	Analyte ID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY 21(+++) (A)	1	Stenotrophomonas acidaminiphila	2.341	Stenotrophomonas nitritireducens	1.87
FA 21(++) (A)	1	Stenotrophomonas acidaminiphila	2.225	not reliable identification	1.576



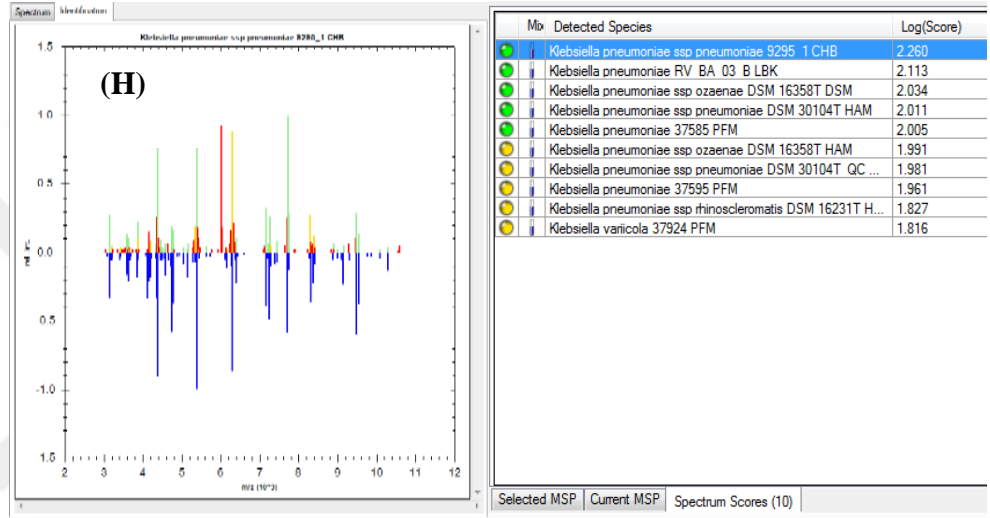
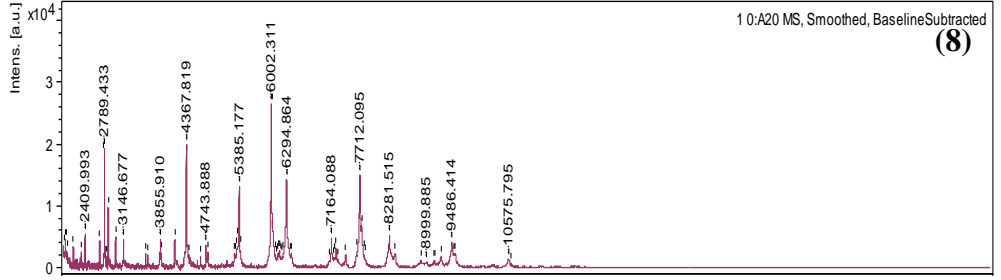
AnalyteName	Analyte ID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_22(++)(A)	1	Escherichia coli	2.286	Escherichia coli	2.196
FA_22(+++)(A)	1	Escherichia coli	2.44	Escherichia coli	2.416



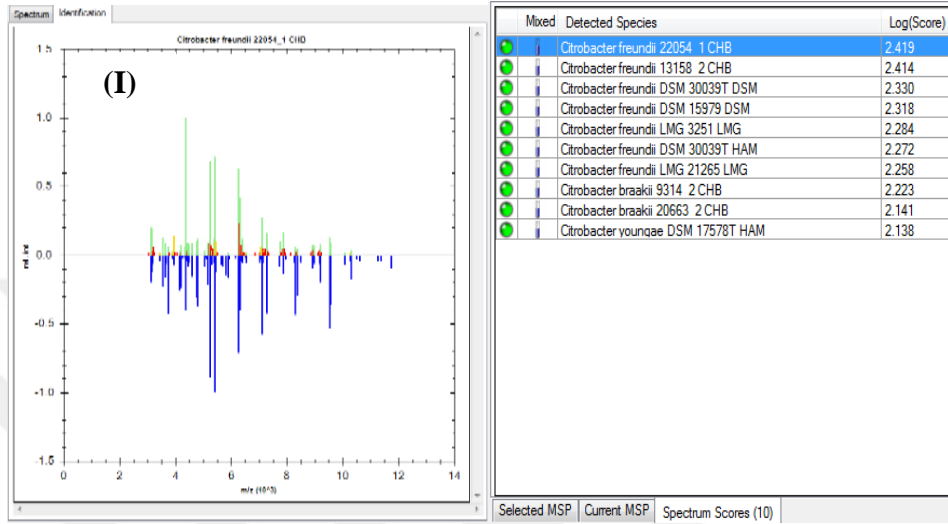
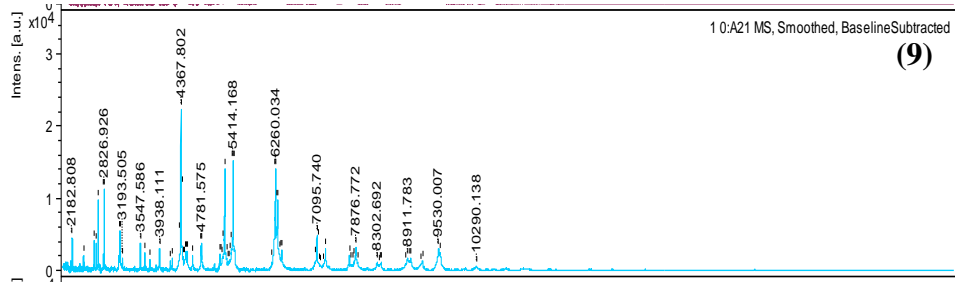
Analyte Name	Analyte ID	Organism (best match)	Score Value	Organism (second best match)	Score Value
DTY_23(+++) (B)	1	Raoutella ornithinolytica	2.439	Raoutella ornithinolytica	2.399
FA_23(+++) (B)	1	Raoutella ornithinolytica	2.362	Raoutella ornithinolytica	2.321

Ham MALDI TOF-TOF/MS profilleri (5, 6, 7) ve bakteri tanımlamaları (E, F ve G). Tanımlanan log(skorumları): 2,341 (*Stenotrophomonas acidaminiphila*; panel E), 2,440 (*Escherichia coli*; panel F), ve 2,439 (*Raoutella ornithinolytica*, panel G). MALDI TOF-TOF/MS cihazında Direk Transfer Yöntemi (DTY) ve Formik Asit (FA) yöntemi ile tespit edilen ilk 10 mikrobiyal yaklaşım ve tür/cins bazında tespit edilmiş skorlar.

EK-D: MALDI-TOF/TOF MS ile Havalandırmasız Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini



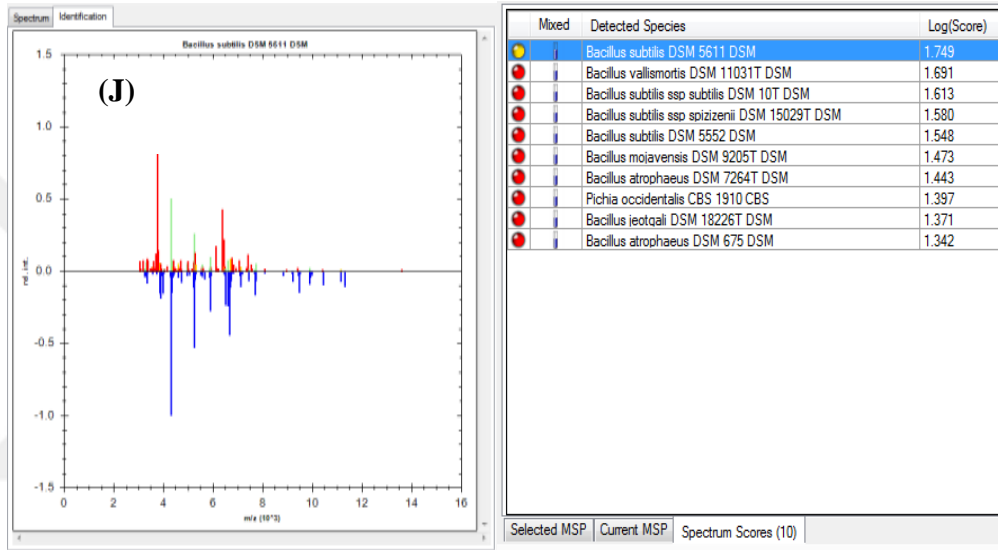
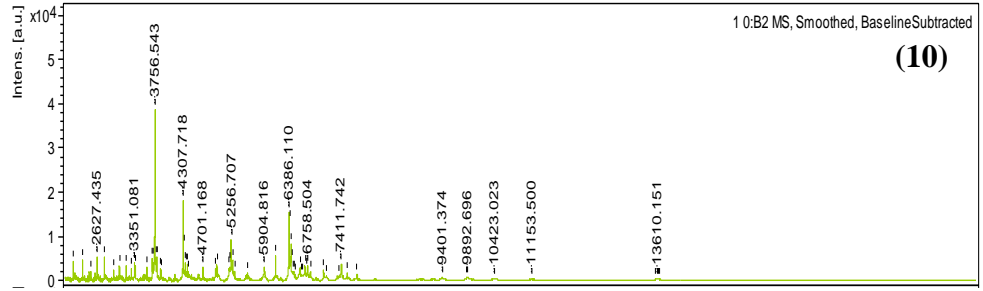
AnalyteName	Analyte ID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_31(++) (A)	1	Klebsiella pneumoniae	2.26	Klebsiella pneumoniae	2.113
FA_31(++) (A)	1	Klebsiella pneumoniae	2.092	Klebsiella pneumoniae	1.996



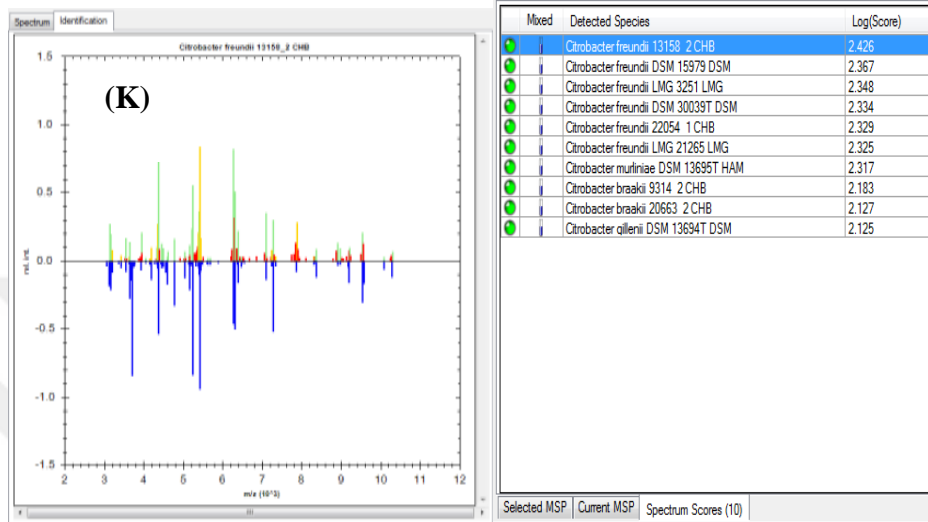
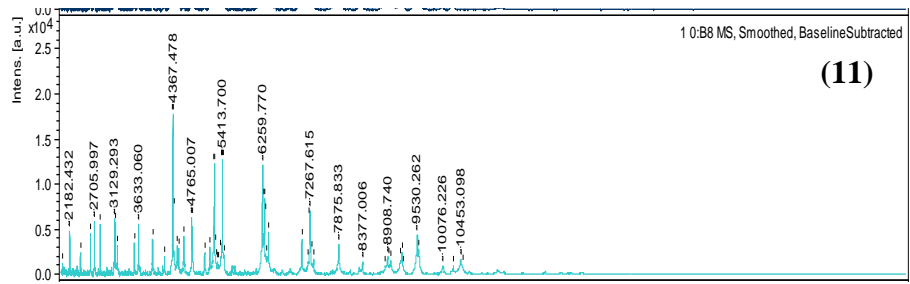
AnalyteName	Analyte ID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_32(+++) (B)	1	Citrobacter freundii	2.419	Citrobacter freundii	2.414
FA_32(++) (B)	1	Citrobacter freundii	2.296	Citrobacter freundii	2.29

Ham MALDI TOF-TOF/MS profilleri (8, 9) ve bakteri tanımlamaları (H ve I). Tanımlanan log(skorları): 2,260 (*Klebsiella pneumoniae*; panel H), 2,419 (*Citrobacter freundii*; panel I). MALDI TOF-TOF/MS cihazında Direk Transfer Yöntemi (DTY) ve Formik Asit (FA) yöntemi ile tespit edilen ilk 10 mikrobiyal yaklaşım ve tür/cins bazında tespit edilmiş skorlar.

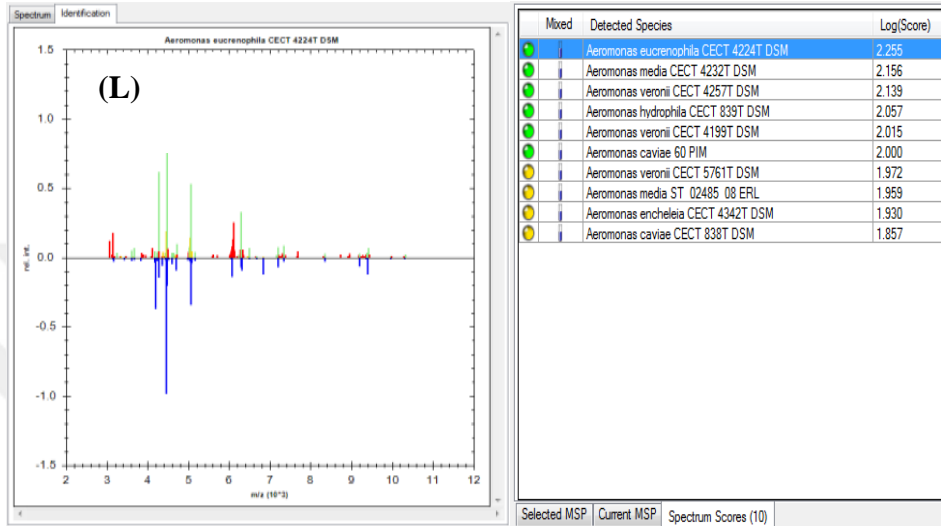
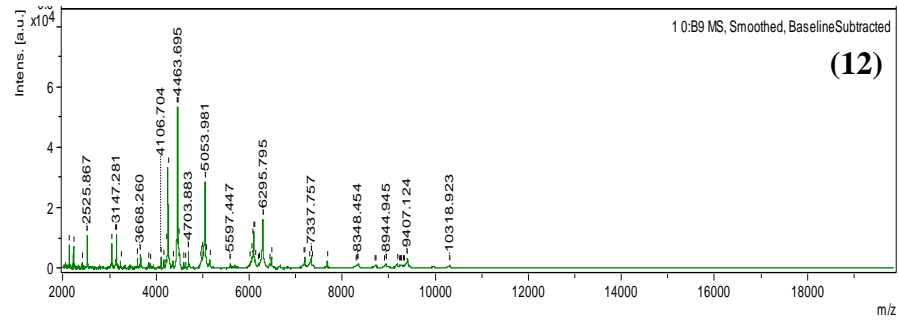
EK-E: MALDI-TOF/TOF MS ile Fotobiyokataliz Biyolojik Reaktör Atıksu Örneğinde Mikrobiyal Tür Tayini



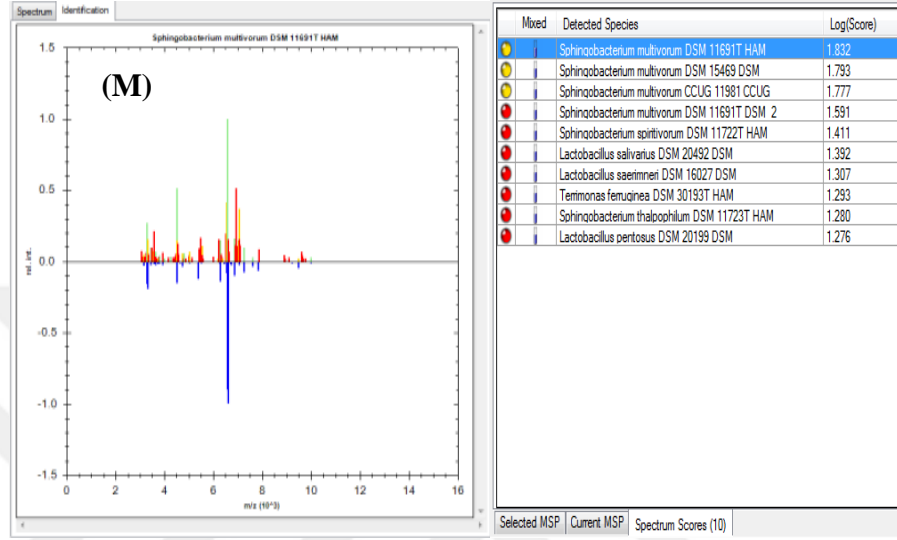
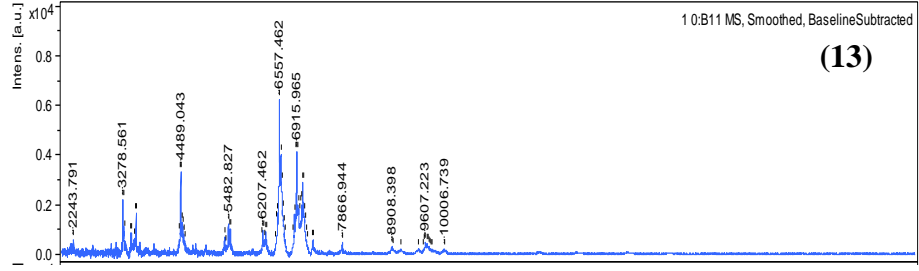
AnalyteName	AnalyteID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
FA_41(+) (B)	1	Bacillus subtilis	1.749	not reliable identification	1.691
FA_SYH_41(+) (B)	1	Bacillus vallismortis	1.702	not reliable identification	1.67



AnalyteName	AnalyteID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_43(+++) (B)	1	Citrobacter freundii	2.354	Citrobacter freundii	2.307
FA_43(+++) (B)	1	Citrobacter freundii	2.426	Citrobacter freundii	2.367



Analyte Name	Analyte ID	Organism (best match)	Score Value	Organism (second best match)	Score Value
DTY_45(++) (B)	1	Aeromonas eucrenophila	2.255	Aeromonas media	2.156
FA_45(++) (B)	1	Aeromonas media	2.243	Aeromonas veronii	2.229



AnalyteName	AnalyteID	Organism(best match)	ScoreValue	Organism(second best match)	ScoreValue
DTY_46(+) (B)	1	Sphingobacterium multivorum	1.832	Sphingobacterium multivorum	1.793
FA_46(+) (B)	1	Sphingobacterium multivorum	1.761	Sphingobacterium multivorum	1.743

Ham MALDI TOF-TOF/MS profilleri (10, 11, 12 ve 13) ve bakteri tanımlamaları (J, K, L ve M). Tanımlanan log(skorumları):1,749 (*Bacillus subtilis*; panel J), 2,426 (*Citrobacter freundii*; panel K), 2,255 (*Aeromonas eucrenophila*; panel L) ve 1,832 (*Sphingobacterium multivorum*; panel M).MALDI TOF-TOF/MS cihazında Direk Transfer Yöntemi (DTY) ve Formik Asit (FA) yöntemi ile tespit edilen ilk 10 mikrobiyal yaklaşım ve tür/cins bazında tespit edilmiş skorlar.

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: GAMZE DOĞDU OKÇU
Doğum Yeri ve Tarihi	: İSTANBUL-07/11/1989
Lisans Üniversite	: Bahçeşehir Üniversitesi Çevre Müh. Böl.
(Çift AnaDal)	: Bahçeşehir Üni. Enerji Sistemleri Müh.Böl.
Y. Lisans Üniversite	: Abant İzzet Baysal Üniversitesi Çevre Müh. ABD.
Y.Lisans Tezi Başlığı	: “İndigo ve Yellow 2G Boyar Maddelerini İçeren Tekstil Atıksularının Yapay Sulak Alanlar Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi”
Elektronik posta	: gamzedogdu@ibu.edu.tr
İletişim Adresi	: A.İ.B.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi (SCI)

- **Dogdu G** and Yalçuk A (2016) “Evaluation of the treatment performance of lab-scaled vertical flow constructed wetlands in removal of organic compounds, color and nutrients in azo dye-containing wastewater”, International Journal of Phytoremediation, 18(2):171-183.
- **Dogdu G** and Yalcuk A (2016) “Indigo dyeing wastewater treatment by eco-friendly constructed wetlands using different bedding media”, Desalination and Water Treatment, 57(32):15007-15019.
- **Dogdu G**, Yalcuk, A and Postalcioglu, S (2017) “Evaluation of the removal of pollutants from textile industry wastewater in constructed wetlands using fuzzy logic reasoning”, Environmental Technology, 38(4):443-455.
- Yalcuk A and **Dogdu Okcu G** (2017) “Biosorption of Indigo and Acid Yellow 2G (Y2G) dyes from aqueous solutions using a commercial powder

form of ecologically pure Hawaiian *Spirulina pacifica* (HSP)", *Desalination and Water Treatment*, 79:386-399.

- Zenginbal H, **Dogdu Okcu G** and Yalcuk A (2017) "The impact of textile wastewater irrigation on growth and development of apple plant", *International Journal of Phytoremediation*, <http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2017.1337076> (in press).
- **Dogdu Okcu G**, Pakdil Baldan N, Okten HE, Yalcuk A., (2017) "Optimization of photocatalytic degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using TiO₂/H₂O₂ by Box-Behnken design (BBD)", *Desalination and Water Treatment*, (**under review**).
- **Dogdu Okcu G**, Okten HE, Yalcuk A., (2017) "The heterogeneous photocatalytic degradation and mineralization of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D): Its performance, kinetics and economic analysis" *Journal of Cleaner Production*, (**under review**).
- **Dogdu Okcu G**, Okten HE, Yalcuk A., (2017) "A Photobiocatalytic process for 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) herbicidal treatment and its microbial identification by MALDI-TOF mass spectrometry". *Water Science and Technology*, (**under review**).

Ödüller

- 2008-2011 Bahçeşehir Üniversitesi yüksek onur bursu
- Haziran 2011-2012 Mühendislik Fakültesi birinciliği ve üniversite üçüncülüğü dereceleri
- Hong Kong Hükümeti Mart 2013 The Hong Kong PhD Fellowship Scheme 2013/14
- TÜBİTAK DOKTORA BURSUSU 2015-2019 2211-TÜBİTAK YURT İÇİ DOKTORA BURSUSU