

**GİBBERELLİK ASİT'İN
FENTON PROSESLERİ İLE GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Mecit YILDIZ



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GİBBERELLİK ASİT'İN FENTON PROSELERİ İLE GİDERİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Mecit YILDIZ

Doç. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2013
Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Mecit YILDIZ tarafından hazırlanan ‘Gibberellik Asit’in Fenton Prosesleri İle Gideriminin Araştırılması’ adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN

- | | | |
|-----------------|---|------|
| Başkan : | Doç. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN
U.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı | İmza |
| Üye : | Doç. Dr. Seval K. A. SOLMAZ
U.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı | İmza |
| Üye : | Doç.Dr. Ali KARA
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü | İmza |

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN

Enstitü Müdürü

04/02/2013

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04/02/2013

Mecit YILDIZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GİBBERELLİK ASİT'İN FENTON PROSESLERİ İLE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Mecit YILDIZ

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN

Bu tez çalışmasında, bir çeşit bitki gelişim düzenleyici (BGD) olan Gibberellik asitin (GA_3) ileri oksidasyon prosesleri (İOP) olan Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile giderimi araştırılmıştır. Fenton proseslerde, proses bağımsız değişkenlerin GA_3 ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerindeki etkileri ve optimum proses koşulları konvansiyonel optimizasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Foto-Fenton proseslerde, GA_3 'ün ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerinde artan UV-A ışık şiddeti etkisinin analitik olarak karşılaştırılabilir olması için Fenton prosesinde belirlenen optimum proses koşullarında çalışılmış, optimum UV-A ışık şiddeti konvansiyonel optimizasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada seçilen başlangıç Fe^{2+} ve H_2O_2 konsantrasyonları için, GA_3 'in ayrışma verimi ve TOK giderimi üzerinde en önemli etkiye başlangıç Fe^{2+} konsantrasyonunun sahip olduğu belirlenmiştir. Kullanılan UV-A ışık şiddeti miktarının GA_3 ayrışma ve mineralizasyon verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

Fenton prosesinde en iyi giderim verimleri; $pH=3$, $Fe^{2+}=0,08$ mM ve $H_2O_2=1$ mM dozlarında elde edilmiştir. Bu dozlardaki GA_3 ve TOK giderimleri için elde edilen verimler sırasıyla; %60 ve %5 olarak belirlenmiştir. Foto-Fenton prosesinde elde edilen optimum UV-A ışık şiddeti ise 45×10^{-6} einstein/s olarak belirlenmiştir. Bu dozlardaki GA_3 ve TOK giderim verimleri sırasıyla; %100 ve %16 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak Foto-Fenton proseslerinin GA_3 pestisitinin ayrışmasında ve TOK gideriminde Fenton proseslerinden daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Gibberellik asit, İleri oksidasyon prosesleri, Fenton Prosesi, Foto-Fenton Prosesi, TOK.

2013, ix+87 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF GIBBERELLIC ACID REMOVAL BY FENTON PROCESSES

Mecit YILDIZ

Uludag University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN

In this thesis, Fenton and Photo-Fenton processes, which are various advanced oxidation processes (AOP), were applied to investigate the removal of a type of plant growth regulator, Gibberellic Acid (GA_3). The interactive effects of process independent variables on pesticide degradation and mineralization behavior and the optimum conditions in the Fenton processes were determined by conventional optimization method. In order to assess the effect of increasing UV-A light intensity on degradation/mineralization efficiency of GA_3 , it was studied at the optimum conditions which are determined by Fenton Processes. The optimum UV-A light intensity was determined by conventional optimization method. According to optimization data obtained for selected initial concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 in this study, the initial Fe^{2+} concentration has the most important effect on GA_3 degradation efficiencies and TOC removals. It was determined that the amount of applied UV-A light intensity has a significant effect on degradation and mineralization efficiencies of GA_3 .

Maximum removal efficiencies were obtained at; $pH=3$, $Fe^{2+}=0,08$ mM ve $H_2O_2=1$ mM doses for Fenton process. GA_3 and TOC removal efficiency were %60 ve %5, respectively. For Photo-Fenton process highest removal efficiencies were obtained at UV-A light intensity 45×10^{-6} einstein/s. GA_3 and TOC removal efficiency were %100 ve %16, respectively.

As a result of experiments, it was determined that Photo-Fenton processes are more effective for degradation of GA_3 pesticides and TOC removals than the Fenton processes.

Key Words: Gibberellic Acid, Advanced Oxidation Processes, Fenton Process, Photo-Fenton Process, TOC.

2013, ix+87 pages.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin boyunca her zaman yanımda olup, tez çalışmasının konusunun belirlenmesinde, tez çalışmamın her adımında desteğini ve bilgisini esirgemeyen sevgili danışman hocam Doç. Dr. Gökhan Ekrem ÜSTÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda yardımcı olan Doç. Dr. Seval K. A. SOLMAZ'a, TOK ölçümlerinde ve tez çalışmasının oluşturulmasında yardımcı olan Hilal S. AZAK'a, tez yazımda ve tez çalışmasının oluşturulmasındaki değerli katkılarından dolayı Yüksek Çevre Mühendisi İbrahim ATAŞ'a, laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Çevre Mühendisi Mert KARAÇALI'ya,

Bölümümde görev yapan ve desteklerini gördüğüm bölüm öğretim üyelerine ve yardımcılarına, manevi desteklerinden dolayı tüm arkadaşlarıma,

Beni her zaman maddi manevi içtenlikle destekleyen, yanımda olan babam Yücel YILDIZ'a, annem Ürkiye YILDIZ'a ve kardeşim Merve YILDIZ'a sonsuz teşekkürler...

Mecit YILDIZ

04/02/2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. Pestisitlerin Genel Özellikleri	5
2.2. Bitki Gelişim Düzenleyiciler	14
2.2.1. BGD'lerin gruplandırılması, genel özellikleri ve etki şekilleri.....	19
2.2.1.1. Oksinler	19
2.2.1.2. Gibberellinler	20
2.2.1.2.1. Gibberellik asit	22
2.2.1.3. Sitokininler.....	23
2.2.1.4.Dorminler (Absisik asit).....	24
2.2.1.5.Etilen	25
2.2.2.Türkiye'de BGD kullanımı.....	26
2.2.3. BGD'lerin toksisitesi.....	27
2.2.3.1.Oksinlerin toksisitesi.....	28
2.2.3.2.Gibberellinlerin toksisitesi	29
2.2.3.3. Sitokininlerin toksisitesi.....	30
2.2.3.4.Etilenin toksisitesi	30
2.2.4. BGD kullanımında insan sağlığı ile ilgili karşılaşılan sorunlar	30
2.2.5. BGD kullanımında yanlış uygulamaları	31
2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri	31
2.3.1.Fotokimyasal olmayan İOP'leri	35
2.3.1.1.Yüksek pH'da (pH>11) ozonlama	35
2.3.1.2. Ozon ve hidrojen peroksit prosesi (O ₃ /H ₂ O ₂)	36
2.3.1.3.Ozon ve katalizör (O ₃ /CAT)	37
2.3.1.4.Fenton ve Fenton-Benzeri prosesleri	37
2.3.1.5. Elektrokimyasal oksidasyon.....	39
2.3.1.6. Ultrason (Sonoliz)	40
2.3.1.7.Ozon ve ultrason	41
2.3.1.8. Hidrojen peroksit ve ultrason	42
2.3.1.9. Islak hava oksidasyonu	43
2.3.1.10. İyonlaştırıcı radyasyon	43
2.3.1.11. Elektron demeti ışınlanması.....	44
2.3.1.12. Anodik oksidasyon.....	44
2.3.1.13. Elektro-Fenton.....	44
2.3.2. Fotokimyasal İOP'leri.....	45
2.3.2.1. Ozon /UV prosesi (O ₃ /UV)	46
2.3.2.2. Hidrojen peroksit/UV prosesi (H ₂ O ₂ /UV)	47
2.3.2.3. Ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	48

2.3.2.4. Foto-Fenton prosesi.....	49
2.3.2.5. Heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri.....	50
2.3.2.6. Vakum UV	52
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	54
3.1.Materyal	54
3.1.1. Fenton prosesi	55
3.1.2. Foto-Fenton prosesi (Fotoreaktör)	55
3.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar	57
3.1.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar	58
3.2. Yöntem.....	58
3.2.1. Analitik yöntemler	58
3.2.1.1. Pestisit konsantrasyonunun belirlenmesi	58
3.2.1.2.Toplam organik karbon konsantrasyonunun belirlenmesi	58
3.2.1.3. Kimyasal aktinometri yöntemi ile UV ışık şiddetinin belirlenmesi.....	59
3.2.1.4. pH ölçümleri.....	59
3.2.2. Deneysel Yöntem	60
3.2.2.1. Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için deneysel prosedür.....	60
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	61
4.1. Fenton Prosesinde Optimum pH Seçimi	61
4.2. Fenton Prosesinde H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi	62
4.3. Fenton Prosesinde Demir İyonu (Fe ²⁺) Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi	64
4.4. Foto-Fenton Prosesinde UV Şiddetinin Giderim Verimine Etkisi.....	65
4.5. İleri Oksidasyon Prosesleri ile GA ₃ Ayrışımı	67
4.6. Fenton ve Foto-Fenton Yöntemleri için GA ₃ Ayrışma ve Mineralizasyon Kinetikleri	68
4.7. Fotoreaktör için Elektrik Enerjisi Tüketiminin Hesaplanması.....	72
4.8. Birim Atıksu Maliyeti	73
5. SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	87

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$C_{19}H_{22}O_6$	Gibberellik asit (GA_3)
C_2H_4	Etilen
CO_2	Karbondioksit
$FeSO_4$	Demir sülfat
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen peroksit
H_2SO_4	Sülfürik asit
$KMnO_4$	Potasyum permanganat
LD_{50}	Akut zehirliliğin ölçüsü %50
$NaHSO_3$	Sodyum bisülfid
$NaOH$	Sodyum Hidroksit
O_3	Ozon
$OH\bullet$	Hidroksil radikali
OH^-	Hidroksit İyonu
TiO_2	Titanyum oksit
UV	Ultraviyole

Kısaltmalar	Açıklama
ABA	Absisik Asit
BGD	Bitki Gelişim Düzenleyici
BNOA	β -naphthoxyacetic Asit
4-CPA	4 -Chlorop Henoxyacetic Asit
2,4-D	2,4-Dichlorop Henoxyacetic Asit
DAD	Diode Array Dedektörlü
DDT	Dikloro Difenol Trikloroethan
EPA	Çevre Koruma Ajansı
GA ₃	Gibberellik Asit
HPLC	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
IAA	İndolasetik Asit
IBA	İndol bütirik Asit
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
NAA	Naftalin Asetik Asit
TDZ	Thidiazuron
TOK	Toplam Organik Karbon
VUV	Vakum ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Pestisitlerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Potansiyel pestisit akıbeti.....	10
Şekil 2.3. Toprakta pestisit akıbetini etkileyen faktörler	10
Şekil 2.4. Biyokonsantrasyon, biyolojik birikim	11
Şekil 2.5. Klasik BGD'lerin kimyasal yapıları	16
Şekil 2.7. Tarımda kullanılan toksik organik maddelerin doğadaki hareketleri	28
Şekil 2.8. TiO ₂ 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması	52
Şekil 3.1. Fenton deneylerinin yapıldığı manyetik karıştırıcı.....	55
Şekil 3.2. a) Fotoreaktörün şematik görünümü, b) UV-A lambalarının yerleşimleri.....	56
Şekil 3.3. GA ₃ 'ün kimyasal yapısı ve UV spektrumu (206±4 nm).....	57
Şekil 4.1. Farklı pH değerlerinde GA ₃ ve TOK giderim verimleri (GA ₃ = 0,144 mM, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]= 0,08 mM/1 mM, t= 30 dk., 22±2°C).....	61
Şekil 4.2. Farklı H ₂ O ₂ değerlerinde GA ₃ ve TOK giderim verimleri (GA ₃ = 0,144 mM, pH=3, [Fe ²⁺]= 0,05 mM, t= 30 dk., 22±2°C).....	63
Şekil 4.3. Farklı Fe ²⁺ değerlerinde GA ₃ ve TOK giderim verimleri (GA ₃ = 0,144 mM, pH=3, [H ₂ O ₂]= 1 mM, t= 30 dk., 22±2°C).....	64
Şekil 4.4. Farklı ışık şiddeti değerlerinde GA ₃ giderim verimleri (GA ₃ = 0,144 mM, pH=3, [Fe ²⁺]/ [H ₂ O ₂]= 0,08 mM/1 mM, t= 120 dk., 22±2°C).....	66
Şekil 4.5. Farklı ışık şiddeti değerlerinde TOK giderim verimleri (GA ₃ = 0,144 mM, pH=3, [Fe ²⁺]/ [H ₂ O ₂]= 0,08 mM/1 mM, t= 120 dk., 22±2°C).....	66
Şekil 4.6. Optimum şartlar altında farklı ileri oksidasyon prosesleriyle GA ₃ giderim verimleri (GA ₃ = 0,144 mM, pH=3, [Fe ²⁺]/ [H ₂ O ₂]= 0,08 mM/1 mM, Işık şiddeti= 45 x 10 ⁻⁶ einstein/s, t= 120 dk., 22±2°C).....	68
Şekil 4.7. Optimum şartlar altında Fenton ve Foto-Fenton prosesleriyle GA ₃ ve TOK giderimleri (GA ₃ = 0,144 mM, pH=3, [Fe ²⁺]/ [H ₂ O ₂]= 0,08 mM/1 mM, Işık şiddeti= 45 x 10 ⁻⁶ einstein/s, t= 120 dk., 22±2°C).....	69
Şekil 4.8. Optimum şartlar altında Fenton ve Foto-Fenton prosesleriyle GA ₃ ve TOK giderim verimleri (GA ₃ =0,144 mM, pH=3, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=0,08 mM/1 mM, Işık şiddeti= 45 x 10 ⁻⁶ einstein/s, t= 120 dk., 22±2°C).....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Pestisitlerin yeraltı sularına ulaşma riski	9
Çizelge 2.2. Pestisitlerin akut zehirlilik LD ₅₀ (mg/kg) yönünden sınıflandırılması	13
Çizelge 2.3. BGD'lerin bitkilerdeki başlıca etkileri.....	18
Çizelge 2.4. BGD olarak kullanılan oksinler	21
Çizelge 2.5. Bazı oksitleyici türlerinin oksidasyon potansiyelleri.....	33
Çizelge 2.6. İOP'lerinin türleri ve sınıflandırması.....	34
Çizelge 3.1. Gibberellik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	54
Çizelge 3.2. UV-A lambalarının yerleşim düzeni.....	59
Çizelge 4.1. Uygulanan UV-A ışık şiddetleri.	65
Çizelge 4.2. GA ₃ 'in Fenton ve Foto-Fenton prosesleriyle ayrışımı ve mineralizasyonu ile ilgili birinci derecede kinetik (Pseudo) sabiti (k), korelasyon katsayısı (r ²) ve giderim oranları (%)(GA ₃ = 0,144 mM (50 mg/L), pH=3, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]= 0,08 mM/1 mM, t=120dk.).	70
Çizelge 4.3. Fenton yöntemleri ile pestisit giderim çalışmaları.....	71
Çizelge 4.4. Foto-Fenton prosesi ile GA ₃ giderimi için ve TOK konsantrasyonlarının giderimi için elektrik enerjisi tüketimleri <i>EE</i> (kWh/m ³) (GA ₃ = 0,144 mM (50 mg/L), pH=3, [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]= 0,08 mM/1 mM).	72
Çizelge 4.5. Çalışılan yöntemlerin işletme maliyetleri.	73

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artmasıyla birlikte tarım ürünlerine duyulan ihtiyaç da artmakta; fakat tarım arazileri amaç dışı kullanımlarla (yazlıklar, fabrikalar, otoyollar, yerleşimler v.b.) sürekli olarak azalmaktadır. Tarım ürünlerinin verimli bir şekilde üretilmesi de her geçen gün çok daha önemli bir hale gelmektedir. Verimliliği etkileyen temel faktörlerden biri, ürünlerin ortaya çıkması ve gelişmesini engelleyen çeşitli bitki, hayvan ya da mikroorganizmalardır. Bu zararlıların önlenmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır ve en çok kullanılanı kimyasal yöntemdir (Karakoç ve Nakiboğlu, 2010).

Bu kimyasal maddelerin başında pestisitler ve türevleri gelmektedir. Bu maddelerin bilinçsizce ve ekonomik kazanç düşüncesiyle fazla kullanılması özellikle yüzeysel sular ve yer altı suları olmak üzere çevrede olumsuz etkiler meydana getirmektedir.

Su kıtlığı 21. yüzyılın başlarında büyük kaygılardan biridir. Saf, temiz su kıtlığı dünya nüfusunun % 25'den fazlasını etkilemektedir ve WHO'ya göre her yıl bu yüzden 2,2 milyon insan ölmektedir. Diğer taraftan özellikle gelişmiş ülkelerde sular büyük miktarda evsel kullanım ve endüstriyel aktiviteden dolayı kirlenmektedir (Bayarri ve ark., 2007).

Tarımda pestisit kullanımı insan sağlığı yönünden ve çevresel açıdan çeşitli endişelere sebep olmaktadır (Ferguson ve ark., 1992). Tarımda kullanılan kimyasallarla toprak ve sucul çevrenin kirlenmesi ana çevresel problemlerden biridir (Çatalkaya ve Kargi, 2009). Bu maddeler doğada sentetik ve doğal halde bulunabilmektedir. Pestisitler, kullanıldıkları alandan yağmur ve sulama sayesinde, yer altı suyuna ya da yüzeysel sulara rahatlıkla sızabilmektedirler (Kuster ve ark. 2009, Wang ve Lemley 2006, Üstün ve ark. 2010). Pestisitlerin bilinçsiz kullanımı nedeni ile çevreye yayılımı neticesinde birçok toprak, göl, nehir ve dere yatağı, yer altı ve yüzeysel su kaynağı örneklerinde pestisit kirliliği tespit edilmiştir. Özellikle içme suyu maksatlı kullanılan yüzeysel ve yeraltı sularında pestisitlerin tespit edilmesi, bu konuya verilen önemi arttırmıştır (Azak, 2012).

Yüzeysel sular ve yer altı sularında görünen pestisitler hedef türlere uygun olarak özel biyolojik aktiviteleriyle (herbisitler, fungusitler, akarisitler ve insektisitler) veya

kimyasal bileşimleriyle (fenilüre, fenoksi-asit pestisitler, klorofenolik maddeler, triazin, triazole fungusitler, karbamatlar, organofosforlu (OP) insektisitler ve neonikotinoyitler) sınıflandırılabilir (Kralj ve ark., 2007). Benzer olarak pestisitler kullanımına bağlı olarak herbisitler, insektisitler, fungusitler, rodentisitler, nematisitler, mikrobiyositler ile böcek ve bitki gelişim düzenleyicileri içeren en genel birkaç tipe ayrılmaktadır (Ikehata ve El-Din, 2010).

Tarım alanlarında kullanılan pestisit ve herbisitler, suda doğal olarak güç parçalanmış bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin bir kısmı canlı bünyelerinde birikime ve toksik etkilere neden olurlar. Diğer bir kısmı ise canlı bünyede mutajen ve kanserojen etkiler yapar. (Baklaya, 1998).

Son 50 yıldır pestisitlerin kullanımı büyüyen dünya nüfusundan dolayı besinlerin kalitesini geliştirme ve miktarını arttırmada çokça kullanılır. Ancak, artan miktarda pestisitlerin kullanılması ile onlar hakkındaki endişe, insanları da içeren hedef olmayan organizmaların, büyümesindeki olumsuz etkilerdir. Pestisit zehirlenmeleri balık ölümlerine neden olmak, kuşlarda üreme bozuklukları ve insanlarda hastalıklarla tanımlanabilir. Ayrıca birçok pestisit ekosistemde uzun süre kalabilir. En büyük endişe insanların pestisitlere maruz kalması göz önüne alındığında pestisitlerin suda bulunmasıdır. Yer altı suyundaki tüm pestisitler ve yüzeysel sulardaki bulunan kalıntı toprak yoluyla giriş yapar. Toprak ve toprak suyunda bulunan pestisitler ya nehirlerle sızarak yüzeysel sulara ya da sızmayla yer altı sularına karışırlar (Arias-Estévez ve ark., 2008).

Marmara bölgesinde Nilüfer havzası içerisinde bulunan Bursa, çevresindeki Marmara Denizi, göller ve akarsuları ile su kaynağı açısından zengin bir ildir. Bursa ili genelinde 2008 yılında tarımsal amaçlı 1 915 000 kg katı formda, 1 124 000 L sıvı formda olmak üzere çeşitli tipte pestisit kullanılmıştır (Anonim, 2009, Azak 2012, Ataş 2012).

Bitki Gelişim Düzenleyiciler (BGD) tarımda bitki gelişimini arttırmak ve çoğaltmada sıkça kullanılan çevresel hormonlardır (Wang ve ark., 2011). BGD'ler bitki bünyesinde meydana gelen fizyolojik olayları teşvik etmekte, engellemekte veya değiştirmektedir. Bu maddelerin önemi ilk kez 1930'lu yıllarda anlaşılmış ve yapılan yoğun çalışmalarla meyve ve sebzeler için önemli doğal ve sentetik maddeler keşfedilmiştir (Halloran ve Kasım, 2002). BGD'ler 5 grupta incelenir bunlardan oksinler, sitokininler ve

gibberellinler teşvik ediciler; dorminler ve etilen ise engelleyiciler olarak gruplandırılabilir (Akgül, 2008). BGD'ler su bünyesinde ekosistemi tehlikeye atabilir (Wang ve ark., 2011).

Günümüzde, bitkilerde BGD'lerin etkileri iyi bilindiğinden dolayı, tarımda sıklıkla kullanılmaktadır (Çelik ve ark., 2002). Bu maddelerin doğada çok fazla bulunmalarından dolayı canlı ekosistemi üzerinde olumsuz etkiler meydana getirmekte ve sağlık açısından ciddi problemlere neden olabilmektedir. Bu amaçla bu maddelerin kontrollerinin yapılması ve ayrıca doğadaki konsantrasyonlarının dengede tutulması amacıyla çalışmalar yapılması gerekmektedir ve bu bileşiklerin çevre ile uyumlu, az maliyetli, verimli ve devamlılığı sağlayabilecek sistemlerle giderilmesi gerekmektedir (Ataş, 2012).

Yer altı suları ve yüzeysel sularda pestisit varlığı bu suların farklı amaçlar için kullanımını kısıtlamaktadır. Tarım alanlarında pestisitlerin aşırı miktarda uygulanması pestisitlerin kimyasal stabilitesi ve biyobozunmaya karşı direnç ve yeterli su çözünürlüğünün olması, yer altı suyu derinliklerine nüfus edebileceği anlamına gelir (Abdessalem ve ark., 2010). Pestisit içeren atıksular biyodegradasyona imkan vermeyen mikroorganizmalara toksik oluşundan biyolojik teknikler tarafından etkili bir şekilde arıtılmamaktadır (Kralj ve ark., 2007). Bu yüzden çoğu pestisit yüksek kimyasal stabilite ve/veya düşük biyobozunurluğundan dolayı etkili arıtma sistemleri gerektirmektedir (Oller ve ark., 2006). Pestisitlerin yüzeysel ya da yeraltı sularında eser miktarda ($\mu\text{g/L}$) bulunmasından, oldukça toksik ve kompleks yapılarından dolayı sulardan biyolojik olarak parçalanma (biodegradasyon) yolu ile giderimi pek mümkün değildir (Akcal Solmaz ve ark., 2010). İleri oksidasyon prosesleri (İOP) olarak bilinen yeni bir grup teknoloji biyolojik ayrışımı zor ve zehirli organik bileşiklerin içme sularından dezenfeksiyonu ve arıtımının yanı sıra kirlenmiş atıksular, yer altı suları ve derelerin zehirliliğini gidermek için çekici bir alternatif olarak yararlanılır (Kuburovic ve ark. 2007). Fenton prosesi, ozonlama, fotokimyasal ve elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ve O_3 ile fotoliz, yarı iletken fotokatalizi (başlıca TiO_2) gibi benzer İOP'i gibi diğer teknolojiler daha etkilidir ve bunlar pestisitler ile kirlenmiş atıksuların arıtımı için önerilmektedir (Navarro ve ark., 2011, Güneş ve Talıntı, 2007).

Eser miktardaki pestisit kalıntılarının ve yan ürünlerinin, yeni bir kirlilik kaynağı oluşturmadan, tamamen sulardan giderimi için yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, İOP'lerin en etkin giderim tekniği olduğu, özellikle son 17 yıl içerisinde yayınlanan literatürden görölmektedir. İOP'ler içerisinde en fazla ilgi gören Fenton prosesleridir. Fenton proseslerinin sulardan pestisit giderimi amacıyla kullanılmaya başlanması oldukça yeni olan bir yöntemdir. Diğer İOP'lere nazaran birçok avantajları vardır (Akai Solmaz ve ark., 2010).

Bu tez çalışması kapsamında sentetik atıksu numuneleri üzerinde Giberellik Asit (GA₃)' in Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) ve Foto-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂) prosesleri yardımıyla giderimi araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pestisitlerin Genel Özellikleri

Pestisitler, insan ve hayvan vücudu ile bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim, depolanma ve tüketimi sırasında besin değerini düşüren ya da zarara uğratan böcek, kemirici, yabancı ot, mantar gibi canlı formlarının yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan kimyasal maddelerdir (Sataloğlu ve ark., 2007). Pestisit ile tarımsal savaşla, bir yandan ürünü ve kalitesini arttırmak, bir yandan da ekonomiklik hedeflenmektedir (Delen ve ark., 2005).

Tarımın M.Ö. 8000 yılında başladığı kabul edilmektedir. İlk pestisit uygulamasının ise Sümerler tarafından M.Ö. 2500 yılında böcekleri ve özellikle keneleri kontrol altına almak için sülfür bileşiklerinin kullanmaya başlanması ile kayıt altına alındığı görülmektedir (Tarakcı ve Türel, 2009).

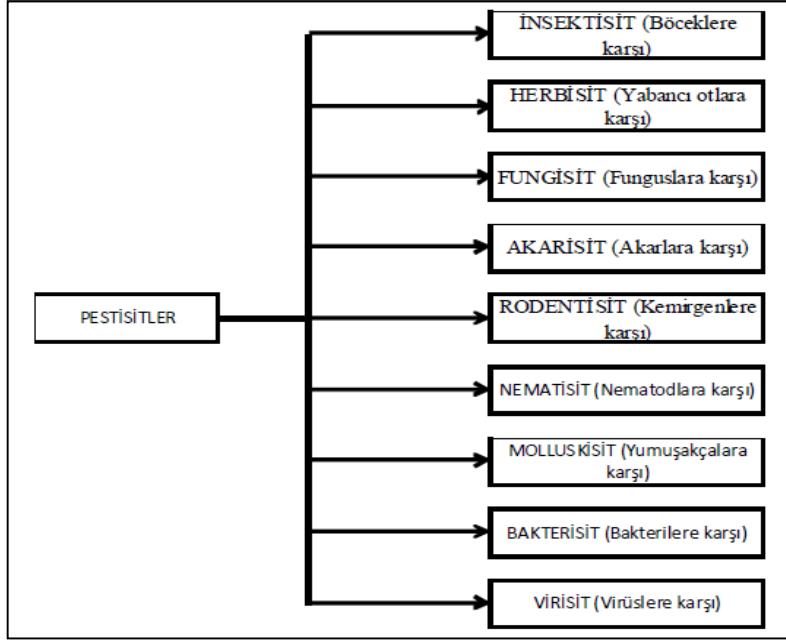
Pestisitler, kendi aralarında; böcek öldürücüler (insektisitler), fungus öldürücüler (fungusitler), akar öldürücüler (akarisitler), bakteri öldürücüler (bakterisitler), v.b. gibi birbirlerinden oldukça farklı kimyasal yapı ve özelliklere sahip yüzlerce bileşiklerden müteşekkildir. Pestisitler çok değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Örneğin, kullanıldıkları zararlılara göre, zararlılara etki şekillerine göre, etkili maddesine göre sınıflandırılmaktadırlar (Karakaya ve Boyraz, 1992).

Pestisitler, etkili maddelerinin kökenlerine göre gruplara ayrılabilir:

1. İnorganik maddeler
2. Doğal organik maddeler
3. Bitkisel maddeler
4. Petrol yağları vb.
5. Sentetik organik maddeler
6. Klorlu hidrokarbonlar
7. Organik fosforlular
8. Diğer sentetik organik maddeler (azotlu bileşikler, piretroidler)

Bunların yanında bazı gelişim düzenleyiciler de pestisit grubu olarak bilinmektedirler (Ataş, 2012).

Kullanıldıkları zararlı gruplarına ya da hedef alınan organizmaya göre yapılan sınıflandırmada; en önemli üç büyük pestisit grubu, insektisit, fungusit ve herbisitlerdir. Şekil 2.1’de pestisitlerin hedef alınan organizmalara göre sınıflandırılması şematize edilmiştir. Pestisitlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmalarında en önemlileri, organik klorlu pestisitler, fosforlular, karbamatlar, doğal ve sentetik pretroidlerdir (Tiryaki ve ark., 2010).



Şekil 2.1. Pestisitlerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılması (Tiryaki ve ark., 2010).

Türkiye’de tarım ilacı (pestisit) tüketimi, 1979’a göre 2002 yılında %45,29’luk bir artış göstermiştir. Bu artışa karşın ülkemizde pestisit tüketimi gelişmiş ülkelere göre oldukça düşüktür. Ancak, yoğun tarım yapılan Akdeniz, Ege gibi bölgelerin tüketimi Türkiye ortalamasının çok üzerindedir. Türkiye’de genel olarak az pestisit tüketilmesine karşın, en yoğun tüketilen pestisitler çevre ve sağlık açısından önemli riskler taşımaktadır (Delen ve ark., 2005, İstanbulluoğlu ve ark., 2009).

Türkiye’de tarım ilaçları kullanımına, pestisit gruplarına göre bakıldığında; en önemli grubun %47 ile insektisit olduğu, bunu %24 ile herbisitlerin izlediği, fungusitlerin ise %16 payı olduğu görülmektedir. Türkiye’de tarım ilaçları sektörünün en önemli bölümü olan insektisit satışlarının %47’si pamuk, %20’si ise meyve pazarında yer almaktadır. İsektisit satışlarında %40 ile organik fosforlular en büyük pazardır. Başlıca organik fosforlu aktif maddeler chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, dimethoate, malathion,

methamidophos, methidathion, monocrotophos ve parathion methyl'dir. İnektisit satışlarının %21'ni sentetik piretroidler kapsamakta olup, en önemlileri arasında cypermethrin, lambda cyhalothrin, tralomethrin, zetacypermethrin ve alpha cypermethrin yer almaktadır. Karbamatlar geniş kullanım alanı bulmakta olup carbosülfan, carbaryl, furathiocarb en önemlileridir (Balkaya ve Arslan, 2004).

Pestisitler çevremize amaçsız, sınırsız, nerede ise kontrolsüz olarak atılan bir kaç toksik kimyasal grubundan birisidir. Bunlar toksik ve biyosidal maddelerdir. Yani canlıları öldürmek üzere kullanılan maddelerdir. Her türlü pestisit bu özelliğinin göz önüne alınması doğal yaşamla ilgili değerlendirmelerde bunun anımsanması gerekir. Pestisitler hemen hemen her türlü çevresel ögede bulunmaktadır. Havada, suda, toprakta, yağmurda, karda, buzda, yer alır ve yüzeysel sularda, siste bulunabilmektedir. Dünyadaki bütün canlılar bitkiler, hayvanlar pestisitlerden etkilenir (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Bundan dolayı dünya nüfusu hem içme suyundan dolayı hem de besin tedariki yoluyla pestisitlere maruz kalmaktadır (Badawy ve ark., 2006).

Endüstrinin çeşitli kollarda aşırı büyümesi ve tarımda kimyasalların yoğun kullanımı doğal çevrede antropojenik toksik kirliliklerin artışının yükselmesine neden olmaktadır. Bu kirlilikler arasında en önemli grubu zehirlilikleri, doğal çevrede birçok durumda yavaş degradasyonu ve aynı zamanda tarımda geniş kullanımından dolayı pestisitlerdir. Kalıntı pestisit hem çevrede (su ve toprak) hem de sebzeler ve meyvelerin yanı sıra işlenmiş besinlerde belirlenmektedir (Bojanowska-Czajka ve ark., 2010).

Pestisitler ve zirai kimyasal bileşikleri genel olarak 1950'lerden beri sularda saptanmaktadır ve bu kirlilikler biyolojik olarak ayrışmamaktadır, bu da kısa vadeli gelecek için önceden bilinemeyecek sonuçlar ile birikmiş problemler oluşturur (Fernandez-Alba ve ark., 2002).

Zirai ilaçların bilinçli ve yerinde kullanımı, hedeflenen zararlı böcek ve yabancı otların yok edilmesini sağlarken, bilinçsiz kullanımı ise faydalı böcekleri, mikroorganizmaları, bitkileri, suyu ve hatta insan sağlığını olumsuz etkilemektedir (Demircan ve Yılmaz, 2005). Aynı zamanda pestisit formülasyonları oldukça aktif zehirli kimyasal maddeler içerdiklerinden ve doğrudan insan ve evcil hayvanların bulunduğu ortamlara uygulandıklarından, usulüne uygun şekilde kullanılsalar dahi birçok olumsuz etkilere yol açabilmektedirler. Pestisitlerin önemli istenmeyen etkileri arasında akut ve kronik

zehirlilik, karsinojenik, mutajenik, teratojenik etki ile çevre ve besin kirliliği bulunmaktadır (Yavuz ve ark., 2007).

Pestisitlerin piyasa ömrünü, insan sağlığını ve çevreye etkililiğini en fazla etkileyen olayların başında pestisitlere organizmaların duyarlılık azalışı gelmektedir. Bir pestisite organizmaların duyarlılığı azaldıkça, o pestisit etkililiği de düşmektedir. Uygulayıcı ise, eski etkililiği elde edebilmek için devamlı doz yükseltmesine gitmektedir. Böylece artan dozlara paralel olarak çevrede pestisit kalıntıları daha fazla yoğunlaşmaya başlamaktadır (Delen ve ark., 2005, Tiryaki ve ark., 2010).

Biyolojik halk sağlığı kontrolünde önemli uygulama alanlarında tehlike hala devam etmesine rağmen, 500'den fazla farklı pestisit formülasyonu çoğunlukla tarımda olmak üzere çevremizde kullanılmaktadır (Arias-Estévez ve ark., 2008). Pestisit uygulamasının %0,015-6,0'sı hedef alınan canlı üzerine ulaşmakta, geri kalan %94-99,9'lük kısım ise agroekosistemde hedef olmayan organizmalara ve toprağa ulaşmakta ya da çevredeki doğal ekosistemlere sürüklenme ve akıntı nedeniyle kimyasal kirleticiler olarak sulara karışmaktadır (Tiryaki ve ark., 2010).

Tarım topraklarının ve yer altı su kaynaklarının, kullanılan tarım ilaçları tarafından kirletilmesi önemli bir çevre sorununa neden olmaktadır. Özellikle de son zamanlarda tarım ilacı kullanımındaki hızlı artış bu sorunun daha fazla şiddetlenmesine neden olmaktadır. Toprağın pestisitlerle kirlenmesi, kullanılan kimyasal maddeler kalıcı olduğu zaman önemli sakıncalar doğurur. Eğer bir pestisit bakteri, mantar, güneş ışığı veya kimyasal yollarla ayrışmamışsa, zamanla toprakta birikerek bitkiler tarafından az miktarda da olsa alınabilir. Tarım ilaçları doğrudan toprak yüzeyine ve içine, bitki üzerine veya tohum ilaçlaması şeklinde uygulanır. Bitki yüzeyine uygulanan ilacın büyük bir kısmı toprağa düşer. Toprağa düşen ilaçlar toprak tipi, çözünübilirlik ve iklim faktörlerine bağlı olarak toprak içinde zamanla hareket edebilirler. Pestisitlerin toprak organik maddesi ve kil mineralleri tarafından tutulumu ya da salınması, pestisitlerin çevredeki durumunu etkileyen önemli faktörlerdir (Yılmaz ve Alagöz, 2008).

Pestisitler toprağa, bitkiye veya tohuma uygulanması esnasında maddenin kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli taşınımlar sonucu su, hava ve toprağa ulaşarak önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Kullanılan pestisitlerin bir bölümü buharlaşarak atmosferde çevre sorunlarına neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal yollarla

parçalanarak toksik ya da toksik olmayan maddelere dönüşmektedir. Diğer bir bölümüyse toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içerisinde kimyasal ve mikrobiyolojik faaliyetler sonucu parçalanmaktadır. Bir kısmı ise yağmur, sel ve kar suları ile toprak yüzeyinden sürüklenerek nehir, göl ve yer altı sularını kirletmektedir. Ayrıca pestisitler bitki yaprak ve meyvelerinde birikmektedirler. Bu toksik besinleri tüketen bitki ve hayvanlar da akut ve kronik zehirlenme olaylarına rastlanmakta, bünyede biriken pestisitler çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplarda yaşayan canlılarda bile DDT'nin saptanması pestisitlerin dünyadaki sirkülasyonunu göstermektedir (Aydın ve ark., 2003).

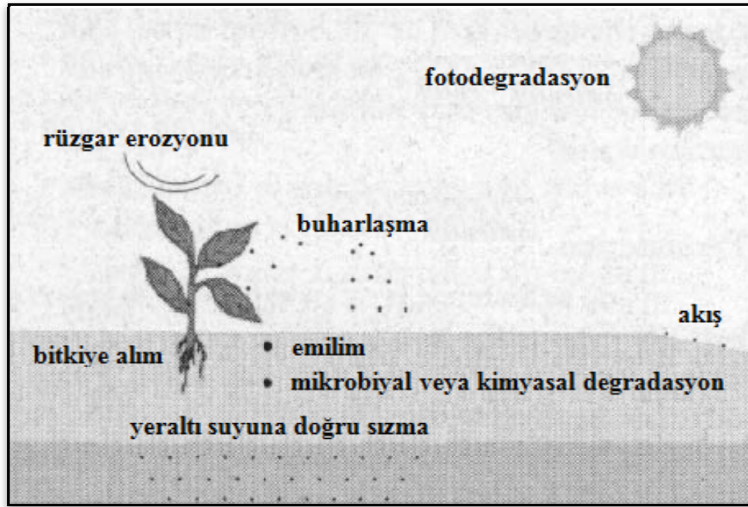
Suda çözünürlüğü yüksek, toprakta absorpsiyonu düşük ve çevresel ortamlarda kalıcılığı yüksek olan pestisitlerin uygulandıkları bölgenin coğrafik ve iklimsel özelliklerine göre yüzeysel ve yeraltı sularına ulaşarak bu ortamları kirletme olasılığı yüksektir (Akal Solmaz ve ark., 2010).

Pestisitlerin yeraltı sularına ulaşma riski Çizelge 2.1'de verilmiştir (Akal Solmaz ve ark., 2010).

Çizelge 2.1. Pestisitlerin yeraltı sularına ulaşma riski.

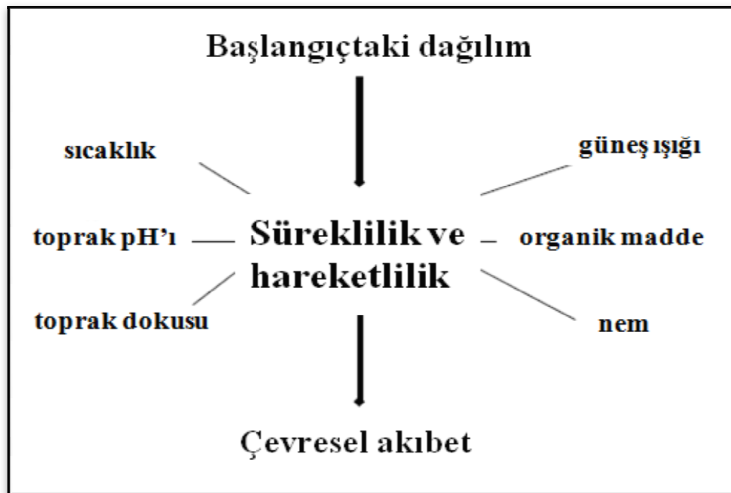
	Yeraltı sularının Pestisit ile Kirlenme Riski	
	Düşük Risk	Yüksek Risk
Pestisit Özellikleri		
Suda Çözünürlüğü	Düşük	Yüksek
Toprakta Absorpsiyonu	Yüksek	Düşük
Dayanıklılığı (yarı-ömrü)	Düşük	Yüksek
Toprak Özellikleri		
Toprak Yapısı	Kil	Kum
Organik Madde İçeriği	Yüksek	Düşük
Gözeneklilik	Az ve küçük	Çok ve geniş
Yeraltı suyu Derinliği	Derin (> 30 metre)	Sığ (< 6 metre)
Su Hacmi		
Yağmur/Sulama	Seyrek aralıklarla az miktarda	Sık aralıklarla fazla miktarda

Pestisitlerin çözünürlüğünün yanında birçok faktör pestisitler tarafından yer altı suyu veya yüzeysel su kirliliği için potansiyeli yönetmektedir. Bu faktörler toprak özellikleri, pestisit özellikleri, toprakta hidrolik yükleme ve ürün yönetim uygulamalarını içerir. Şekil 2.2 pestisitler için olası akıbet proseslerinin birçoğunu göstermektedir. Bu prosesler fotodegradasyon, kimyasal degradasyon ve mikrobiyal degradasyonu içeren süreklilik etkisi ve emilim, bitkiye alım, buharlaşma, rüzgar erozyonu, akış ve sızmayı içeren hareketlilik etkisi olarak gruplandırılabilir.



Şekil 2.2. Potansiyel pestisit akıbeti (Kerle ve ark., 2007).

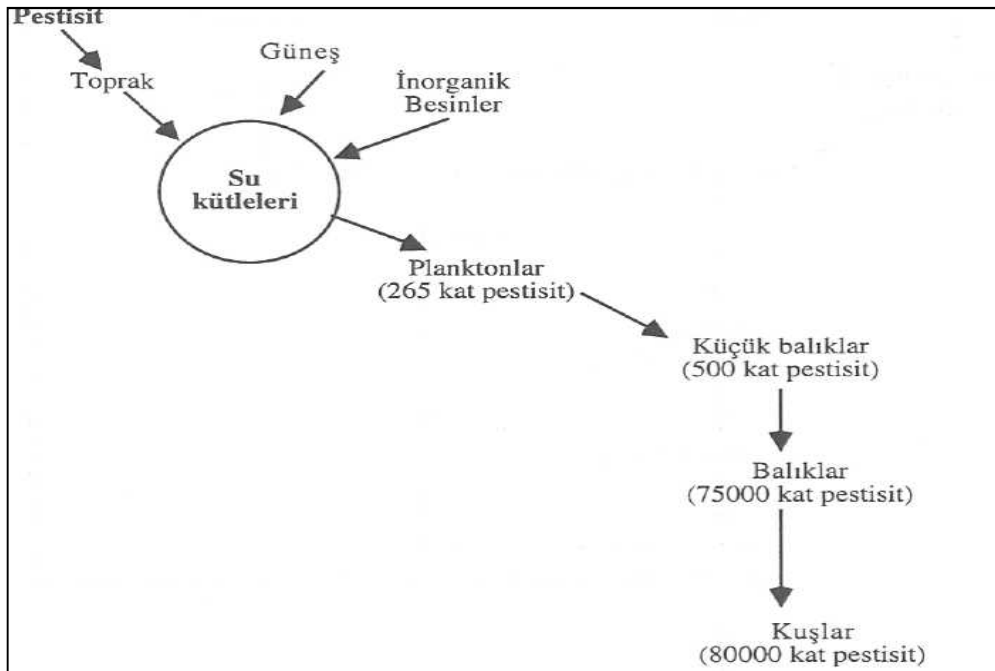
Pestisit sürekliliği ve hareketliliği pestisit özellikleri tarafından etkilenmektedir. Pestisit özellikleri sırayla toprak çevresi, konum şartları, hava ve uygulama metotları tarafından etkililerdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Toprakta pestisit akıbetini etkileyen faktörler (Kerle ve ark., 2007).

Pestisitler tarımda önemli roller oynamasına rağmen bu bileşiklerin çevreye bırakılması belirgin çevresel sorunlara sebep olmaktadır (Zhang ve Pagilla, 2010). Özellikle pestisitlerin bilinçsiz ve gereğinden fazla kullanımı, depolanması ve artan ilaçların berterafı konusunda yeterli özenin gösterilmemesi sonucunda çevreye verilen zarar büyümektedir. (Aydın ve ark., 2003).

Çevreye yayılan bu pestisitler, su, bitki, hayvan ya da farklı organizmalarda birikerek besin zincirinin en üstünde olan insana yüksek dozlarda geçebilir. Pestisitler, doğrudan cilt ile temas sonucu da insan vücuduna geçebilmektedir. Alınan pestisitler, kan dolaşımı ile tüm vücuda yayılabilecekleri gibi iç organlar, yağlar ya da kemiklerde birikebilir veya kısa süre içinde idrar ya da dışkı yoluyla atılabilirler. Ancak pestisitlerin vücuda yayılması ile birlikte deri yanıkları, kolinesteraz inhibisyonu, zehirlenme ve kanser gibi çeşitli yan etkileri görülebilmektedir (Karakoç ve Nakiboğlu, 2010). Pestisitlerin canlılarda biyolojik birikimi Şekil 2.4’de gösterilmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).



Şekil 2.4. Biyokonsantrasyon, biyolojik birikim (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

İnsan nüfusundaki artış ve besin ihtiyacı tarımda verimliliği arttırmada pestisitlerin çok fazla kullanımına neden olmaktadır. Her yıl binlerce ton farklı pestisit tarımda kullanılmaktadır. Avrupa Birliğine (AB) göre 20 000 farklı türde pestisit üretiminde 834 aktif madde bulunmaktadır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) ve Çevre

Koruma Ajansı (EPA) insanlık için potansiyel zararları olabilecek kansere yol açan kimyasalları içeren bazı pestisit, herbisit, insektisit ve fungusitleri açıklamıştır. Rapora göre kimyasal içerik, uygulama dozu, uygulama karışımı ve uygulama hijyeni pestisitlerin kanserojenik etkilerinde önemli faktörler olarak belirtilmiştir (Coşkun ve ark., 2011).

Pestisitler genellikle toksik, biyolojik arıtıma dayanıklı ve uzun dönemli kirliliklere sebep olan çevrede birikme eğilimindedir. En önemli problemlerden biri içme suyu üretim tesisi olarak kullanılan yer altı sularının kirlenmesidir. Avrupa yasalarında tehlikeli madde olarak pestisitler Direktif 2000/60/CE; Direktif 2006/11/CE'de göz önüne alınır (Ormad ve ark. 2010).

Son yıllarda organik bileşiklerin geniş bir grubu EPA ve AB tarafından su kirliliği meydana getirmesi açısından etiketlenmiştir. Avrupa Su Sistem Direktifi (2000/60/EC) yüksek miktarda toksik, çevrede yüksek miktarda kalıcı ve biyobirikim potansiyeli mevcut olan 33 adet öncelikli maddeyi tanımlamıştır. Direktifte potansiyel olarak sucul çevre ve insan sağlığını ciddi şekilde tehdit etmesiyle birlikte çevrede kolay taşınımından dolayı özel olarak ilgilenilen atrazine, diuron, isoproturon, alachlor, pentachlorophenol ve chlorfenvinphos gibi pestisitleri içermektedir. (Hincapie ve ark. 2005, Sanches ve ark. 2010). Kısa ve uzun süreli yüksek oranda pestisitlere maruz kalınması sağlığı ciddi oranda etkilemektedir. Özellikle tarım işçileri ve ticari anlamda pestisit kullanılan iş yerlerindeki çalışanlar büyük oranda etkilenmektedir (Ataş, 2012). Pestisitlerin doğadaki akıbeti büyük oranda topraktaki hareketlilik ve hava-su gibi diğer doğal alanlara dağılma eğilimlerine bağlıdır (Navarro ve ark. 2011). Son yıllarda yeraltı sularında, yüzeysel sularda ve bu ortamlarda yaşayan canlılarda yüksek konsantrasyonlarda toksik ve kanserojen pestisitlerin tespit edilmesi, bu maddelerin yeraltı sularına kadar taşındığını ve su kaynaklarını kirlettiğini ifade etmektedir (Kolpin ve ark.,1998, Gilliom 2007).

Tarım ile uğraşan ve pestisite maruz kalan insanlarla bu bileşiklere maruz kalmayan bireyler arasında yapılan çalışmalar, pestisitlere maruz kalan insanlarda yapısal ve sayısal kromozom aberasyonları ile kardeş kromatid değişiminin yüksek oranlarda tekrarlandığını göstermektedir. Ditiyokarbamatlar (ziram, zineb, thiram) ile çalışan ve üreten insanlarda, benzer şekilde organik fosfatlarla (trichlorphon, phosmet, diazinon)

ve karbamatlar (pirimicarb) ile yapılan çalışmalarda, bu maddelerin kromozom anomalilerine ve kardeş kromatid değişimine neden oldukları bildirilmiştir (Soyöz ve Özçelik 2003). Pestisitler hedef organizmalarda farklı şekillerde etkinlik göstermektedirler. Bu mekanizma çok karmaşık olmakla birlikte, hedef organizmadaki zehirlilik de belli bir biyokimyasal süreç sonucunda ortaya çıkmaktadır. Kimyasal maddeler iki tipte zehirlilik gösterirler.

1. Akut zehirlilik; tek bir dozda alındığında kısa sürede ortaya çıkan ve belirtileriyle tanımlanabilen zehirliliktir.

2. Kronik zehirlilik; uzun süreçte, öldürücü doz altındaki tekrarlı alımlarda ortaya çıkan zehirliliktir.

Akut zehirliliğin ölçüsü LD₅₀ değeridir. LD₅₀ ağız ve deri yolu ile deneme hayvanlarına uygulandığı zaman, bunların %50'sini öldüren dozdur ve mg/kg ile ifade edilir. Düşük LD₅₀ değeri o bileşiğin zehirliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çizelge 2.2'de pestisitlerin akut zehirlilik yönünden LD₅₀ (mg/kg) değerleri görülmektedir.

Çizelge 2.2. Pestisitlerin akut zehirlilik LD₅₀ (mg/kg) yönünden sınıflandırılması (Erik, 2007).

Akut zehirlilik yönünden sınıflandırılması	Ağız yoluyla maruz kalma		Deri yoluyla maruz kalma	
	Katı*	Sıvı*	Katı*	Sıvı*
Çok zehirli	< 5	<20	<10	<40
Zehirli	5-50	20-200	10-100	40-400
Orta derecede zehirli	50-500	200-1 000	100-1 000	400-4 000
Az zehirli	>500	>2 000	>1 000	>4 000

* Katı ve sıvı terimi, sınıflandırmaya tabi tutulan etkin maddenin fiziksel halini göstermektedir.

Aşırı ve bilinçsiz kullanım sonucu artan pestisit tüketimi çevre kirlenmesi ve insan sağlığı açısından çeşitli sorunların ortaya çıkmasına yol açmıştır. Bu sorunlar aşağıda sıralanmıştır.

- Pestisitler kanser, doğum anormallikleri, sinir sistemi zararları ve uzun dönemde oluşan yan etkilere neden olurlar,
- Pestisitler ve parçalanma ürünleri toksik maddeleri içerirler,

- Parçalanma ürünlerinden bazıları ana pestisitlerden daha toksik ve kalıcıdır,
- Uygulanan pestisite ve uygulama koşullarına bağlı olarak, çevre kirliliğine neden olmaktadır,
- Aşırı buharlaşabilenler soluduğumuz havayı kirletmektedir,
- Aşırı kullanımı organizmalarda ilaca karşı direnç oluşturmada, pestisit uygulaması başarısız olmaktadır,
- Hedef alınan ve alınmayan zararlıların doğal düşmanlarını ve faydalı organizmaları da öldürerek yeni salgınlar oluşturmaktadır (Tiryaki ve ark., 2010).

Modern tarımsal uygulamalarda, pestisitlerin çevreye zarar vermeyecek düzeyde ve gerçekten gerekli olduğunda kullanılması benimsenmiştir. Diğer yandan, pestisit kullanılmadan modern anlamda bitkisel ürün yetiştiriminin olanaksızlığı gelişmiş ülkelerde bilinmesi yanında, pestisit kullanımının sürekli arttırarak verimin de sürekli artmayacağı anlaşılmıştır (Delen ve ark., 2005).

2.2. Bitki Gelişim Düzenleyiciler

Bitki gelişim düzenleyici (BGD) maddeleri terimi son yıllarda doğal bitkisel hormonlar yanında, hormonal etkiye sahip ve hormon benzeri diye de adlandırılan ve bitkide taşınmayan bazı yapay maddeleri de sayacak şekilde genişletilmiş bulunmaktadır. Bu durumda da bitki büyüme maddeleri terimini geniş kapsamlı olarak tanımlama zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Bir bitki hormonu; karbon ve enerji yada gerekli mineral elementleri sağlayan besin maddesi dışında kalan, çok küçük miktarlarda etkin olabilen bitkinin belirli bölümlerinde oluşup genellikle özgül, biyokimyasal, fizyolojik ve morfolojik yada yalnız morfolojik davranışlar oluşturabileceği diğer kısımlara taşınabilen bir organik maddedir. Daha genel bir tanımla ise; bitki büyüme maddeleri bitkinin oluşturduğu yada bitkiye dışarıdan verilen çok küçük derişimlerde bitkideki büyüme, gelişme ve birçok fizyolojik olayı tek başlarına veya birlikte, olumlu yahut olumsuz yönde etkileyen organik maddelerdir (Karakaya ve Padem, 2009, Kumlay ve Eryiğit, 2011, Çetinbaş, 2010).

BGD'ler bitkide hem çeşitli biyotik ve abiyotik strese karşılık hem de farklı büyüme ve gelişim proseslerinde önemli rol oynar (Bari ve Jones, 2009). BGD'ler, endojen bitki hormonları, sıkça artan bitki zararlılarının zararlarına karşı tarımda ve ürünlerin geniş

çeşitlilikte üretiminin kontrolü ile, tohum üretimini arttırmada da çoğunlukla kullanılmaktadır (Troudi ve ark., 2010, Troudi ve ark 2011). Gibberellik asit (GA₃) gibi BGD'ler bazı sebzelerin ve meyvelerin büyümesini artırır ve de gövde uzamasının yükseltilmesi ve tohum ile tomurcukta dormansiyi (uyku hali) kırma gibi birçok hücresele önemli rol oynarlar. Aynı zamanda BGD'ler çim tohumlarının çimlenmesinde besin rezervlerinin mobilizasyonu ve partenokarpik (tohumsuz meyve oluşumu) meyve gelişimi, çiçeklenmesinde ilişkilidir. BGD'ler tüm otobur ve her şeyi yiyen hayvanların gıdalarını kapsar (Troudi ve ark 2011).

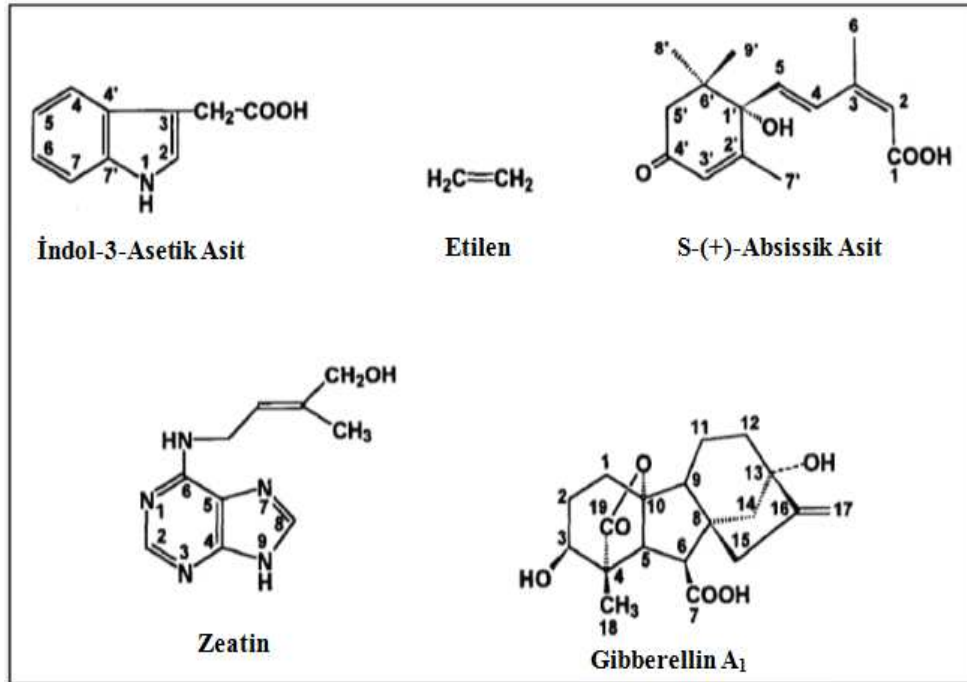
BGD'lerin önemi ilk kez 1930'lu yıllarda anlaşılmış ve yapılan yoğun çalışmalarla meyve ve sebzeler için önemli doğal ve sentetik maddeler keşfedilmiştir. Bunlar kimyasal haberleşme aracı olarak bitkinin büyüme, gelişme, olgunlaşma ve yaşlanma gibi fizyolojik devrelerinde görev yapan, veri ve kalite ile hasattan sonrası dayanma süresini etkileyen çok önemli bileşiklerdir (Halloran ve Kasım, 2002).

BGD'lerin başlangıçta yalnız tohumların çimlenmesinde ve çeliklerin köklendirilmesinde kullanılmıştır. Daha sonra tohumdan hasada kadar geçen devrede verim artışı, ürün kalitesinin yükseltilmesi ve bitkilerin hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılığın artırılması amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. BGD'leri konukçu-patojen etkileşimi sonucu ortaya çıkan çeşitli fizyolojik veya biyokimyasal tepkimeler yoluyla bitki savunma sistemini uyararak hastalıklara karşı bitki dayanıklılığının artırılmasında katkıda bulunabilmektedirler (Aydoğdu ve Boyraz, 2005).

Günümüze kadar bitkilerde tanımlanmış beş hormon grubu mevcuttur. Bunlar oksinler, giberellinler, sitokininler, dorminler (absisik asit) ve etilendir. Bunların dışında henüz tam olarak tanımlanmadıklarından kurumsal hormonlar olarak adlandırılan brassinosteroidler, florigen ve antezinlerin de BGD olarak etkin olduğunu gösteren kanıtlar mevcuttur. Bunlar içerisinde ilk tanımlanan hormon grubu oksinlerdir. Keşfi 1880 yılında Charles Darwin ve oğlu Francis'in fototropizm konusundaki çalışmaları ile başlamış ve Went'in 1928 yılında buna yol açan maddeyi oksin olarak adlandırması ile tamamlanmıştır. Gibberellinlerin varlığına ait kanıtlar 1920 yılında Japon bilim adamlarının pirinç fidelerini "bakanae" hastalığına bir fungusun neden olduğunu belirlemelerine kadar uzanmaktadır. Bu fungusun Gibberella fujikuroi olduğunu ve giberellin ürettiğinin belirlenmesinin ardından ilk kez 1954 yılında saf bileşik olarak

Giberellik asit (GA_3) izole edilmiştir. Gibberellinlerin keşfi halen devam etmektedir ve günümüze kadar 187 adet giberellin izole edilmiştir. Sitokininlerin keşfi, 1945-1955 yılları arasında Skoog tarafından yapılan doku kültürü çalışmalarında hücre bölünmesini teşvik eden bir maddenin belirlenmesine dayanmaktadır. Bitki dokularından ilk izole edilen sitokinin zeatindir ve tanımlanması 1963 yılında olmuştur. Günümüzde 30'un üzerinde sitokinin izole edilmiş ve tanımlanmıştır. Absisik asit (ABA) ilk kez iki farklı araştırmacı grubu tarafından 1963 yılında belirlenmiş ve aynı madde olduğu anlaşılan bu iki farklı isimdeki madde, 1967 yılında izolasyon ve teşhisinin tamamlanmasının ardından tek bir isim verilerek absisik asit olarak adlandırılmıştır. Etilenin BGD olarak keşfi 1901 yılına kadar uzanmaktadır. İlk kez 1901 yılında Rus fizyolog Neljubow, kömür gazında bitkileri etkileyen bileşiğin etilen olduğunu belirlemiş, 1924 yılında ise Denny bunun etilen olduğunu kanıtlamıştır. 1934 yılında Gane bu bileşiğin bitkiler tarafından da üretildiğini ortaya koymuştur. Etilenin biyosentez mekanizması da ilk kez 1977 yılında Adams ve Yang tarafından açıklanmıştır. Etilen bitkide bulunan gaz halindeki tek hormondur (Halloran ve Kasım, 2002).

Oksin ilk izole edilen ve beş klasik BGD'den biridir. İkinci keşfedilen BGD'de giberellindir (Ross ve ark., 2002). Klasik beş BGD Şekil 2.5'de görülmektedir (Kende ve Zeevaart, 1997).



Şekil 2.5. Klasik BGD'lerin kimyasal yapıları (Kende ve Zeevaart, 1997).

Söz konusu maddeler bitkilerde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmakta ve bitkilerde önemli görevler üstlenmektedirler. Bu miktar dışarıdan ilave edilmek suretiyle biraz artırılırsa farklı neticeler alınmaktadır. Elde edilen maddelerin bir kısmı büyümeyi teşvik ederken diğer bir kısmı da engellemektedir. Hatta aynı düzenleyici farklı zaman ve konsantrasyonlarda uygulanırsa dahi farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Örneğin bir oksin olan Naftalen asetik asit (NAA) çiçeklenme sonrasında elmanın kimyasal seyreltilmesi amacıyla kullanılırken daha sonraki mevsimlerde ise aynı bitkinin hasat öncesi meyve dökülmesini önlemek amacıyla kullanılabilir. Bu sebeple BGD'lerin kullanılmasında istenilen netice alınması için uygulama zamanının ve konsantrasyonlarının iyi ayarlanması gerekir. Bir diğer yönden düşük konsantrasyonlarda büyümeyi artırabilen bir BGD konsantrasyon artırıldıkça büyümeyi engelleyebilmektedir (Akgül, 2008).

BGD'ler, bitkiler üzerindeki teşvik edici ve geciktirici özellikleri dolayısıyla iki ana grupta incelenebilirler: bitki büyüme gelişmesini başlatıp hızlandıranlara uyarıcı (stimülatör), büyüme ve gelişmeyi yavaşlatıp durduranlara da engelleyici (inhibitör) denilir. Bunlardan bitkide uyarıcı etki yapanlar; oksinler, gibberellinler ve sitokininlerdir. Bitkide büyümeyi engelleyenler ise absisik asit (ABA) ve etilendir. BGD'ler doğal ve sentetik olmak üzere iki şekildedir. Doğal olanlar bitkinin kendisi tarafından sentezlenmekte, yapay olanlar ise bitkilerden izole edilen ve yapıları açıklanmış hormonlardan sağlanan bilgilere dayanılarak, kimya endüstrisi tarafından geliştirilen değişik yapı ve özellikteki maddelerdir. Bitkilerin büyüme ve gelişmesi üzerine etkileri bulunan doğal hormonların elde edilmeleri güç ve pahalı olduklarından, günümüzde BGD dediğimiz sentetik hormonlar bahçe bitkilerinde değişik amaçlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Yapay maddelerin zaman zaman doğal olanlarından daha etkili buldukları ve bunların yerini alabildikleri görülmüştür. BGD'lerin pratikteki uygulamaları pek çok sorunu ve riski beraberinde getirdiği halde, bu maddeler olumlu etkileri ile tarımdan uzak düşünülemezler (Karakaya ve Padem, 2009).

Doğal BGD'ler arasında dünyada en fazla % 23'lük oranla etilen gurubu kullanılmaktadır. Bunu oksin gurubu %20 ile ikinci takip eder. Gibberellinler ise % 17 ile üçüncü sırada yer alırlar. Sitokinin ve dorminler ise dünyada henüz yaygın olarak

kullanılmamaktadırlar (% 10) (Akgül, 2008, Korkutal ve ark., 2008, Kumlay ve Eryiğit, 2011). BGD'lerin bitkilerdeki başlıca etkileri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. BGD'lerin bitkilerdeki başlıca etkileri (Akgül, 2008).

Özellikler	Oksin	Giberellin	Sitokinin	Dormin(ABA)	Etilen
Çimlenme	0	+	+	-	0
Hücre bölünmesi	+	+	++	-	-
Hücre uzaması	+	+	(?)	-	-
Uzun gün bitkisinde çiçeklenme	+	+	0	-	0
Taşıma	+	+	+	-	(?)
Assimilat oluşumu, depolama	(?)	(?)	++	-	(?)
Gözeneklerin açılması	0	0	+	-	(?)
Yaşlanma	-	-	--	+	+
Yaprak dökümü	-	-	-	+	0
Tomurcukların kış uykusu	0	-	-	+	0
+=Teşvik/ -=Engelleme/ 0=Etkisiz/ (?)=Etki ya belirlenmemiş ya da türlere göre farklı etki					

BGD'lerin dünyada kullanım alanları çelikle çoğaltmanın sağlanması, tohum çimlenme gücünün artırılması, çiçeklerin teşvik edilmesi veya geciktirilmesi, soğuğa dayanıklılığın artırılması, meyve tohumunun artırılması, meyve iriliğinin artırılması, periyodisitenin azaltılması, meyve olgunluğunun erkene alınması veya geciktirilmesi, meyve kalitesinin iyileştirilmesi, hasadın kolaylaştırılması, meyve muhafaza süresinin uzatılması, meyve renginin iyileştirilmesi, meyve ve yaprak dökümlerinin kontrolü, doku kültürü çalışmaları, ıslah çalışmaları, bitkilerin hastalık ve zararlılara dayanıklılığının artırılması, yabancı ot kontrolü gibi farklılıklar göstermektedir. (Karakuş ve Köker, 2007). Ayrıca Gibberellinler, sitokininler ve etilen'in tohum çimlenmesi ve fide büyümesi üzerinde tuz stresinin olumsuz etkilerini ortadan kaldırdıkları çok iyi bilinmektedir (Çavuşoğlu ve Kabar, 2008).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve EPA'nın raporlarına göre, BGD'lerin kalıntı riskinin olmadığı, insan ve çevreye toksik etkilerinin düşük olduğu belirtilmektedir. Ancak bu bileşiklerin sentetikleri bilinçsizce kullanıldıklarında verim ve kaliteyi olumsuz etkiledikleri gibi çevre ve insan sağlığını da tehdit eden boyutlara ulaşabilmektedirler. Balıklar, kuşlar ve memelilere çok zehirli değildir, toprak ve suda yaşayan

omurgasızlara zehirlidir. Toprakta önce birikir, sonra zamanla parçalanırlar. Aşırı dozları bitkilerde de zehirlidir çünkü bitkilerin enzim sistemini etkilerler, çok yüksek dozlarda, sıcakkanlılarda zehirlenme belirtileri oluşur. Düşük dozlarda vücut yağ dokularında depolanabilir. Böylece tiroid ve kansere sebep olabilir. İnsan ve diğer canlıların vücutlarına aldıkları BGD'nin önemli bir kısmı değişmeden böbreklerle atılır. Atılım süresi yarı ömürle ifade edilir. Birçok BGD %75-96'sı 24-48 saat içerisinde vücuttan atılır. Az bir kısmı ise karaciğerde enzimlere değişime uğrayarak metabolitler halinde atılır. Ancak bazı metabolitler aktif maddeden daha tehlikeli olabilir. Düşük doz ve vücutta birikim sonucu kronik toksisite oluşabilir. Böylece merkezi siniri sistemi ve kaslar üzerinde kontrol eksiklikleri, dermal sorunlar vb. ortaya çıkabilir (Akyol 2008).

2.2.1. BGD'lerin gruplandırılması, genel özellikleri ve etki şekilleri

2.2.1.1. Oksinler

Oksinler; tomurcukların dinlenmeleri, yeni kök oluşumu, kambiyum aktivitesi, olgunlaşma, stomadil aktivite, apikal dominansi, fototropizma, geotropizma, absisyon gibi olaylarda çok önemli rol oynarlar (Karakaya ve Padem, 2009). Oksinler bitkilerin büyüme gösteren uç kısımlarında (kök, tomurcuk, yaprak vs.) en yüksek konsantrasyona ulaşmaktadır. Oksinlerin uzamayı hızlandırması, hücre büyüme ve bölünmesini artırmasının bir sonucudur (Korkutal ve ark., 2008).

Hücre büyümesini artırması oksinin hücrenin ozmotik sisteminde oluşturduğu bazı değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Oksinler; hücrede ozmozunu artırması, hücrenin suya karşı geçirgenliğini yükseltmesi, hücre çeperi basıncında düşmeye neden olması, hücre çeperi sentezinde artış oluşturması ve hücre çeperi esnekliğini ve genişliğini artıran spesifik RNA ve protein yapısındaki enzimlerin sentezini artırması yollarıyla hücre büyümesinde etkili olmaktadır (Akgül, 2008).

Oksinler tarımda uzun süreden beri kullanılmakta olan büyüme düzenleyici maddeler grubunu oluşturmaktadır (Halloran ve Kasım, 2002). Asıl doğal oksinler, İndole 3-asetik asit (IAA) diğer iki doğal oksin ise 4-chloro-indole asetik asit ve fenil asetik asittir. Sentetik oksinler ise NAA, BNOA, NAAm, IBA, 3-CPA, 2,4-D, 2,4,5-T ve 2,4,5-TP'den ibarettir (Akgül, 2008).

Doğal oksinler daha ziyade tepe tomurcukları ve yapraklarda meydana gelirler ve bitkide tepeden aşağı doğru inerler. Oksinin kimyasal yapısının aydınlatılmasından

sonra, yapı olarak IAA'ye az veya çok benzeyen birçok kimyasal maddenin bitkilerde oksin gibi etkiler oluşturduğu belirlenmiştir. IAA dışında en yaygın bulunan oksinler; indol bütirik asit (IBA), naftalin asetik asit (NAA), naftoksi asetik asit (NOAA), fenoksi asetik asit (FOAA), 2,4-D, fenil asetik asit (FAA), parakloro fenoksi asetik asit (4-CPA) ve 2,4,5-triklorofenoksi asetik asit (2,4,5-T)'lerdir (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

Ayrıca oksinler diğer BGD'lerle birlikte de etkili olabilmektedirler. Bazı meyvelerde oksinlerin gibberellinlerle birlikte iletim demetleri gelişimini artırarak meyveye asimilat taşınmasını hızlandırdıkları vurgulanmaktadır. Sap ekseninde madde akımının artışı sitokininler yanında özellikle oksinlerin etkisi altındadır. Polenlerinde diğer BGD'ler yanında oksinlerce zengin oldukları, meyve dökümünün, yapraklarda yaşlanmanın ve dökülmenin de oksinler tarafından kontrol edildiği ve önlendiği bilinmektedir.

Bitkilerde yüksek oksin konsantrasyonu nedeniyle uç kısımlarda büyümenin baskın olması "apikal dormansi"yi oluşturur. Oksinler ışığa duyarlı olup ışıkta inaktive edilmeleri sonucu hücre büyümesini yavaşlatırlar ve fototropizm olarak bilinen bitkilerin tek taraflı ışıklandırılmalarında ışığa doğru yönelme olayına neden olurlar. Diğer yandan oksinler domates, elma, hıyar gibi birçok bitkide "partenokarpi"yi yani dölleme olmaksızın meyve oluşumunu gerçekleştirmektedirler. Ayrıca çeşitli literatürlerde oksinin bitkilerde bor elementi eksikliği gösteren dokularda birikerek nekrozlara neden olduğundan ve oksin metabolizması ile bor eksikliği arasında yakın bir ilişkinin bulunduğundan söz etmektedirler (Akgül, 2008).

2.2.1.2. Gibberellinler

İlk defa Japonya'da *Gibberella fujikuroi* mantarlarından izole edilmiş, bu mantarın çeltikte aşırı boy uzamasına neden olmasıyla fark edilmiştir. Günümüzde 76 kadar değişik gibberellin, bitki türlerinden ve *Gibberella* fungusundan izole edilerek özellikleri belirlenmiştir. Tarımsal üretimde ve özellikle de bahçe bitkilerinde kullanılan gibberellin hormonu, çoğunlukla *Gibberella* fungusundan fermentasyon yoluyla elde edilmektedir. Bugün bilinen 100'e yakın GA serisi bulunmakta olup, bunların 50'den fazlası bitki tohumlarında bulunmuştur. Ancak, ticari amaçla en yaygın kullanılan Gibberellik Asittir (GA₃) (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

Gibberellinler de oksinler gibi hücre büyüme ve bölünmelerini artırarak boy uzamasını sağlarlar. Gibberellinlerce zengin bitkilerin boğum araları uzundur. Gibberellinler

oksinlere göre ışığa daha az duyarlı olup, yüksek dozlardaki uygulamalarda daha az depresif etki gösterirler (Akgül, 2008, Korkutal ve ark., 2008). Bu hormon modern tarımda özellikle ilgi çekici bir role sahiptir (Santner ve ark., 2009). Gibberellin grubunda yer alan bazı maddeler, etki şekilleri ve kullanıldığı türler Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. BGD olarak kullanılan oksinler (Halloran ve Kasım, 2002).

Gibberellinler	Kullanım Amaçları	Kullanıldığı Türler
Gibberelli Asit (GA ₃)	Tane iriliğini arttırmak, döllenmeyi teşvik etmek, meyve dökümünü önlemek, hasatı geciktirmek, meyve iriliğini, dayanımını ve verimin arttırmak, don zararını önlemek, baş bağlamayı, tohum verimini, turfanda üretimi ve çimlenmeyi teşvik etmek, depoda yeniden yeşillenmeyi önlemek.	Sofralık ve kurutmalık üzümler, turunçgiller, kiraz, vişne, armut, şeftali, biber, marul, enginar, tohumluk patetes, liman.
Gibberellin (GA ₄₊₇)	Hıyarda erkek çiçek oluşumunu teşvik etmek, bazı elma çeşitlerinde partenokarpik meyve tutumunu teşvik etmek, kırmızı benek fizyolojik hastalığını engellemek, çiçek sapı oluşumunu teşvik etmek, meyve şeklini iyileştirmek.	Hıyar, elma, salata grubu sebzeler.
Gibberellin (GA ₄₊₇ +BA)	Genç bitkilerde yan dallanmayı teşvik etmek, meyve iriliğini arttırmak, meyva şeklini iyileştirmek.	Elma, sert çekirdekli.

Gibberellinlerin bitkideki başlıca görevleri ise; genetik olarak bodur olan bitkilerde gövde uzamasını teşvik etmek, uzun gün koşulları ve soğuklama gereksinimi isteyen bitkilerde çiçeklenmeyi başlatmak, dormansiyi kırmak için düşük sıcaklığın yerini tutmak, ışığa hassas olan tohumlarda çimlenmeyi teşvik etmek, büyümenin genç devresini uzatmak, apikal gözlerde ve tohumlarda dormansiyi kırmak, çiçeklenmeden belirli bir süre önce verildiğinde çekirdeksizliği ve çiçeklenmeden sonra verildiğinde ise tane irileşmesini sağlamak, gövde büyümesinde kırmızı ışığın engelleyici etkisini tersine çevirmek, oksinlerin etkili olmadığı bazı türlerde partenokarpik meyve gelişimini sağlamaktır (Karakaya ve Padem, 2009).

Malt sanayinde üretimden ve zamandan avantaj sağlamak için, şeker kamışı, kereviz ve enginarında hasat verimini artırmak için, kabakgillerde cinsiyet özelliğini kontrol etmek ve hibrit tohum üretiminde ebeveyn hatları muhafaza etmek için kullanılırlar. Hücrenin hacim olarak büyümesi ve sonuçta bölünmesinde (meristem oluşumu) etkili maddelerdir. Bu sebeple büyüme ve gelişmede etkilidirler (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

Gibberellinler de oksinler gibi meyve gelişiminin ilk safhasında etkili olup tüm meyve ile değil, organ gelişimi ile daha iyi bir ilişki gösterirler. Gelişen meyveye asimilat depolama olaylarında oksinler yanında gibberellinlerin de iletim demetleri gelişimini artırarak meyveye asimilat taşınımını artırdığı sanılmaktadır. Gibberellinlerin tohumların dinlenme veya uyku halini yani dormansiyi kırarak çimlenmeyi teşvik ettikleri bilinmektedir. Bitkisel organlardaki dormansinin sona ermesi gibberellin miktarındaki artış ile orantılı olmaktadır. Gibberellinlerin oksinler gibi partenokarpik meyve oluşumunu artırdıkları hatta bazen daha etkin oldukları bilinmektedir (Akgül, 2008).

2.2.1.2.1. Gibberellik asit

Giberellik Asit ($C_{19}H_{22}O_6$) (GA_3) ilk olarak 1938'de Gibberella fujikuroi (Sawada) ve Fusarium moniliforme kültüründen izole edilmiştir. GA_3 kokusuz, saf, $23^{\circ}C$ 'de beyaz toz haldedir ve pH'ı 4'dür (U.S. EPA, 1995a). GA_3 organofosforlu bileşikler sınıfında yer almaktadır (Wang ve ark., 2011). GA_3 yaygın olarak tarımda kullanılmaktadır ve hücre bölünmesini artırarak geniş çeşitte bitkilerin verimini hızlandırmakta ve geliştirmektedir (Erin ve ark., 2008). Giberellinlerin arasında endüstriyel perspektifinden dolayı en önemlisi nispeten yüksek konsantrasyonlarda fermantasyonla üretilen GA_3 'tir (Corona ve ark., 2005). GA_3 tarımsal uygulamalarla farklı büyüme proseslerinin düzenlenmesinde, yüksek bitkilerde mevcut hormondur (Chavez-Parga ve ark., 2008).

Gibberellinler içerisinde en yaygın kullanılan GA_3 sofralık ve kurutmalık amaçla kullanılacak üzümde uygulanmaktadır. Turunçgillerde döllemeyi teşvik etmek, meyve dökümünü önlemek ve hasadı geciktirmek amaçları ile uygulanırken kiraz ve vişnede iri ve dayanıklı meyve elde etmede kullanılırken armut, şeftali ve biberde verimi arttırmakta ve don zararını önlemekte, marulda baş bağlamayı ve tohum verimini arttırmakta, tohumluk patateslerde çimlenmeyi teşvik etmekte ve enginarda turfanda yetiştiricilik sağlamaktadır. Ayrıca hasattan önce uygulandığında limonların depoda yeniden yeşil renge dönüşümünü geciktirmektedir (Halloran ve Kasım 2002).

GA_3 toksisite özelliğine sahiptir ve canlılar üzerinde akut toksisiteye yol açmakta ve özellikle gözlerde tahrişe neden olmaktadır (U.S. EPA, 1995b). GA_3 göz teması (tahriş), yeme ve soluma durumlarında çok tehlikelidir. Kızarıklık, sulanma ve kaşıntıyla birlikte

gözlerde yanma olarak karakterize edilir. Ayrıca deri teması (tahriş) durumlarında da tehlikelidir (Anonim, 2012a).

2.2.1.3. Sitokininler

Bitki dokularında özellikle hücre bölünmeleri esnasında ortaya çıkan, diğer hormonların aksine, hem bitkilerde, hem de hayvanlarda bulunan kinin yapısındaki organik maddelerdir. Sitokininler başlıca iki gruba ayrılırlar: sentetik fenilüre türevleri, thidiazuron (TDZ) ve *N*-(2-chloro-4-pyridyl)-*N'*- phenylurea (CPPU) olarak bilinen 1-phenyl-3-(1,2,3-thiadiazol- 5-yl) üre ve doğal olarak meydana gelen adenin türevleri kinetin (KN) ve 6-benzyladenine (BA). Sentetik fenilüre türevleri özellikle TDZ adenin türevlerinden daha yüksek etki düzeyine sahiptirler (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

Hücre bölünmesini artırarak, büyümenin düzenlenmesinde etkili olan maddeler sitokininlerdir (Korkutal ve ark., 2008). Yaklaşık bir düzine sitokinin vardır. Ancak bunların yapıları genellikle birbirine benzer. Bitkisel materyalden ilk izole edilen sitokinin mısırdan elde edilen zeatindir. Bilinen sitokininlerin en yaygın olanları; Zeatin, 2ip, BA, PBA, Kinetin ve PBG'dir. Sitokininler bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır. Tüm meristematik dokularda dal ve özellikle kök uçlarında sentezlenirler. Köklerin bitkilerde en önemli biyosentez bölgeleri olduğu ve burada oluşturulan sitokininlerin yukarıya taşınıp, gelişen meyve ve tohumlarda biriktiği bilinmektedir. Bunların ksilem kanallarıyla taşınmalarının transpasyondan önemli ölçüde etkilendiği, folem taşınmalarının ise oldukça az olduğu bildirilmektedir (Akgül, 2008).

Sitokininlerin yapraklarda nükleaz ve proteaz oluşumunu engelleyerek protein yıkımını önledikleri ve bu yolla yaşlanmayı geciktirdikleri sanılmaktadır. Sitokininler ayrıca dormansinin kırılmasında, karbonhidrat transferinin hızlandırılmasında, tepe sürgünü baskınlığının engellenmesinde de etkilidir. Kinetin (6-furfurylamino purine) protein ve nükleik asit sentezine devam ettirerek özellikle kesme çiçeklerin uzun süre dayanmasını sağlar. 6-Benzilamino (BA) purine ise yeşil sebzelerin hasattan sonra daha uzun dayanmasını sağlar. Yapraklardaki sararmanın (klorofil kaybının) geciktirilmesi de sitokinin uygulamasıyla mümkündür. Pürin tabanlı sitokininler meyve tutumunu artırmak, iri meyveler elde etmek, yeşil aksamı yenilen marul ve maydanoz gibi sebzelerin ve kesme çiçeklerin hasat sonrası bozulmalarını azaltmak amacıyla da

kullanılmaktadır. Ayrıca tohumların çimlendirilmesinde de kullanılmaktadır (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

Sitokininlerin fizyolojik rolleri genel olarak; hücre bölünmesi ve organ oluşumu, hücre büyümesi, genel bitki büyümesi, klorofilin parçalanması ve yaşlanmanın (senesensin) geciktirilmesi, çiçeklerin uyarılması, dona mukavemet, transpirasyon, tohum çimlenmesi, partenokarpik meyve oluşumu, cinsiyetin farklılaşması, meyve tutumu ve meyve büyümesi, yan tomurcukların gelişimi, kopma (absisyon), dinlenmenin kaldırılması, protein ve RNA sentezi, enzim aktivitesidir (Karakaya ve Padem, 2009).

2.2.1.4.Dorminler (Absisik asit)

Bitki gelişiminin düzenlenmesinde doğal büyüme düzenleyici maddelerin yanında aksi yönde etki eden engelleyici doğal maddelerde bulunmaktadır. Bunların en önemlisi Absisik Asit'tir (ABA). Büyüme ve gelişme döneminde büyümeyi teşvik eden maddeler bitkide hakimken olgunlaşma veya büyümenin sonuna doğru ABA hakim duruma geçmekte ve büyüme kontrol altına alınmaktadır. ABA, karboksil grubundandır. İlk defa ABD'de belirlenmiştir. Absisyon denilen ayırım katmanının oluşumu veya döküm olayının incelenmesi sırasında bulunmuş ve dökümü oluşturduğu için buna abscisin II denmiştir. Aynı zamanda İngiltere'de paralel giden bir çalışmada da tomurcukların uyanmasıyla ilgili bir çalışmada, tomurcukları uykuda tutmaktan sorumlu bileşik anlamında dormin adı verilmiştir. Gerek dormin gerekse abscisin II'nin aynı madde olduğu ortaya çıkmış ve buna absisik asit denmiştir (Polat, 2002).

ABA bitkinin dinlenme fazına girişinden sorumlu bir düzenleyici olup, miktarı uyku halindeki tohum ve tomurcuklarda özellikle yüksektir. Sonbaharda ağaç tomurcuklarında gibberellinlerin miktarı azalırken absisik asit miktarı yüksektir. (Akgül, 2008).

Ticari olarak kullanımı pek olmasa da zaman zaman büyümeyi engelleyici olarak kullanılmaktadır. Bitkiler bünyelerinde ürettikleri ABA'yı yaprak dökülmesi olacak bölgelere gönderirler ve bu yolla sonbaharda yaprak dökülmesi görülür. Bitkisel üretimde ABA hem tabii olarak hem de sentetik olarak üretilebilmektedir (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

ABA'nın fizyolojik etkileri; büyüme, yaşlanma, kopma, dinlenme (dormansi), embriyo ve tohum çimlenmesi, meyve oluşumu ve gelişimi, tepe hakimiyeti ya da tomurcukların

korelatif inhibisyonu (apikal dominansi), çiçeklenme, kökte ve diğer dokularda su ve iyon alınması ve taşınması, nükleik asit ve protein sentezi, enzimler, strese adaptasyon mekanizması, kök geotropizması, osmoregülasyon üzerinedir (Karakaya ve Padem, 2009). ABA'nın bir diğer fizyolojik özelliği su eksikliği çeken bitkilerde önemli miktarda artmasıdır. Bu artış, diğer faktörlerle birlikte stomaların kapanmasına neden olur. Bu şekilde transpirasyon sınırlanır ve bitki solmaktan kurtulur. Yüksek sıcaklıklarda da (26 °C) tanelerde fazla miktarda ABA oluşumu gözlenmekte taneler çabuk olgunlaşmakta kısa dolum devresi nedeniyle düşük tane ağırlığı belirlenmektedir. Ayrıca azot eksikliğinde ABA sentezinin arttığı ve küçük tanelerin oluşumuna yol açtığı bilinmektedir. Moleküler etki düzeyinde ABA'nın RNA'ların parçalanmasını sağlayan Ribonükleaz enziminin faaliyetini artırdığı ve protein sentezini durdurma özelliği gösterdiği bilinmektedir (Akgül, 2008).

Tek yıllık bitkilerde tohum, iki ve çok yıllık bitkilerde ise tomurcuk ve yumru gibi depo organlarında büyümeyi engellerler. Danedeki depo proteini üretimini uyarır ve aynı zamanda tohumların erken çimlenmesinin engellenmesinden de sorumludur. Çoğu tohumlarda dormansinin kırılması danedeki ABA seviyesinin azaltılmasıyla ilişkilidir. (Kumlay ve Eryiğit, 2011)

ABA sentezi olgun yapraklarda gerçekleşir ve petiol üzerinden diğer kısımlara taşınır. Bu engelleyici maddenin taşınması genelde floem ile bazı durumlarda ise ksilem ile olmaktadır (Akgül, 2008). Sentetik üretimi pahalı olduğu için ve UV ışığında stabil kalmadığı için çok yaygın bir kullanım alanı yoktur (Polat, 2002).

2.2.1.5.Etilen

Etilen gaz şeklinde bir hormondur. Kimyasal bileşimi çok basit olmasına rağmen, bitkilerdeki fizyolojik etkisi çok düşük konsantrasyonlarda bile görülür. Bitkilerde yüksek aktiviteli ve çok yönlü etilen gazının pratik yoldan elde edilebilmesi, etileni serbest kılan bileşiklerin bulunmasını gerektirmiştir. Bu maddeler; çiçeklenmeyi teşvik eder, etli meyve ve sebzelerde olgunlaşma üzerine etkilidir, ceviz, zeytin, kiraz, vişne v.b. meyve dökülmesini teşvik ederek seyrekleşmeyi sağlar (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

Basit bir bileşik olan etilen (C₂H₄) bitkinin kendisi tarafından üretilen gaz formunda yüksek etkili bir BGD olduğu 50 yıldan beri bilinmektedir. Etilen tüm dokularda üretilmektedir. Etilen sentezi birçok çevre faktörüne bağlı olarak artabilir. Etilenin

bitkilerdeki başlıca etkileri ise meyve olgunluğunu arttırma, yaprak ve meyve dökümünü hızlandırma, çiçeklenmeyi düzenleme, boyuna uzamayı sınırlandırma, çelikten köklenmeyi teşvik etme, dormansiye kırma ve oksin ile birlikte yan göz gelişimini engellemektir.

Etilenin çeşitli meyve ve sebzelerde olgunlaşmayı çabuklaştırması ekonomik açıdan çok önemlidir. Etilen meyve saplarında ayırıcı bir doku oluşturarak hasadın oldukça hızlı ve kolay yapılmasını sağlar. Etilen çimlenen tohumlarda ve olgun meyvelerde aminoasitlerin parçalanması ile meydana gelen bir doğal men edicidir. Etilen gazının taşınması hücreler arası boşluklar ile gerçekleşir. Işık etilen oluşumunu arttırır. Etilen gaz formunda olduğundan sadece içinde bulunduğu bitkiyi değil, komşu bitkileri de yayılarak etkiler (Akgül, 2008).

Ağaç üzerindeki yeşil meyvelere veya hasat sonrası yeşil kalan bazı etli meyveli ham ürünlere (muz ve domates gibi) uygulandığında, hemen olgunlaşma sağlanmaktadır. Etilenin en önemli özelliklerinden birisi, bir ortamda düşük konsantrasyonlarda dahi olsa etilen bulunması halinde, gittikçe konsantrasyonunun artmasıdır. Ayrıca, hücre bölünmesi ve büyümenin kontrolünde, tomurcuk ve çiçek oluşumunun engellenmesinde, solunumda, tohum dinlenmesinde, yaşlanma ve olgunlaşmada etkilidir (Kumlay ve Eryiğit, 2011).

2.2.2. Türkiye'de BGD kullanımı

Ülkemizde BGD kullanımı çeşitli sorunlardan dolayı yeterince yaygın değildir. Ancak belli alanlarda yine de başarıyla kullanılmaktadır. Bu alanların başında örtü altı sebzeçiliği gelmektedir. Özellikle domates ve patlıcanda partenokarpik meyve tutumunu sağlamak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla eskiden 2,4-D kullanılmaktaydı. Ancak bu BGD'nin insan sağlığına zararlı olduğu iddiaları sebebiyle yasaklanmış ve yerine 4-CPA ve BNOA kullanılması tavsiye edilmiştir.

Bir diğer kullanım alanı muz, limon gibi meyvelerin sarartılması ve diğer birçok meyvenin erken olgunlaştırılması amacıyla etilen kullanılmasıdır. Gelişen pazar isteklerine bağlı olarak hızlı bir şekilde olgunlaştırılan ve piyasaya sürülen meyve ve sebzeler bugün oldukça yaygındır.

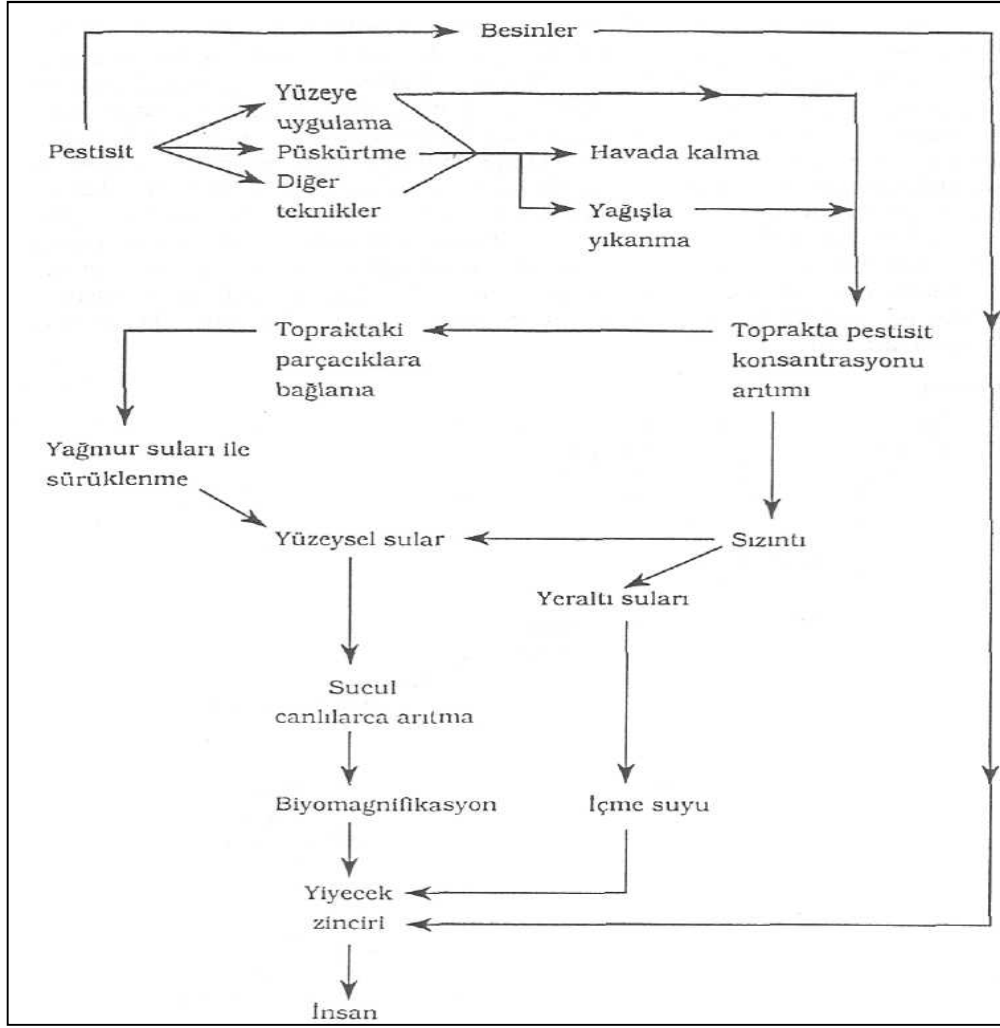
Ülkemizde hemen hemen en yaygın kullanılan bir diğer BGD ise GA'tir. Zira kirazdan üzüme, elmadan süs bitkilerine kadar geniş bir biçimde kullanım alanı bulmuştur.

Genellikle üzümde, çekirdeksizliği teşvik ve meyve ve salkım büyüklüğünü arttırmak amacıyla; kirazda, büyük ve sert meyve elde etmek için; diğer bazı meyvelerde (elma, armut vs.) daha iri meyve elde etmek için ve süs bitkilerinde daha erken ve homojen çiçek açmasını sağlamak amacıyla GA kullanılmaktadır.

Kullanım alanlarından biri de özellikle fidan üretimi ile ilgilenen yetiştiriciler tarafından çelikle köklendirmeyi sağlamak amacıyla IBA kullanılmasıdır. Birçok meyvenin çelikleri IBA muamelesine tabi tutulduklarında daha hızlı köklenmektedir (Akgül, 2008).

2.2.3. BGD'lerin toksisitesi

Yoğun, bilgisiz ve bilinçsiz yapılan kimi tarım uygulamaları, bitkisel ve hayvansal besinler aracılığıyla toplum sağlığına yönelik ciddi tehlikelere dönüşebilmektedir. Bu tehlikeler sadece insan sağlığıyla sınırlı kalmayıp hava, toprak ve su üçlüsünü de içine alan ciddi bir ekosistem kirliliğine de neden olmaktadır (Sayılı ve Akman, 1994). Bitkisel hormonların çevresel etkileri pestisit kullanımı neticesinde doğada oluşan çevresel etki hareketlerine benzerlik göstermektedir. Pestisit ve hormon gibi toksik organik maddelerin doğadaki hareketleri ve besin zinciri yoluyla insanlara ulaşması Şekil 2.7'de verilmiştir (Güler ve Çobanoğlu, 1997).



Şekil 2.6. Tarımda kullanılan toksik organik maddelerin doğadaki hareketleri (Güler ve Çobanoğlu, 1997).

2.2.3.1. Oksinlerin toksisitesi

IAA: Bu bileşikler insan lökositlerinde üridinin birleşmesini teşvik eder. Ancak, IAA, IBA ve NAA bütün dozlarda insan lökositlerinde timidin birleşmesini etkilemez.

NAA: Ağızdan akut LD₅₀ (akut öldürücü doz 50) dozu ratlar için 1 000-5 900 mg/kg, fare için (sodyumlu tuzu) 700 mg/kg; tavşanlar için deri yoluyla akut LD₅₀ değeri >5 000 mg/kg'dır. Uzun süreli deri teması hafiften orta dereceye kadar irkiltiye sebep olur. Gözlerde şiddetli tahriş yapar. Solunum LC₅₀ (öldürücü yoğunluk 50) değeri (1 saat) >20 000 mg/L'dir. WHO ve EPA göre toksisite sınıfı 3'dür.

İnsanlar için bulunmasına izin verilen en yüksek yoğunluk miktarı bulunmamaktadır. Fakat laboratuvar hayvanlarında belirlenen LD₅₀ değerleri oldukça yüksek olduğundan sağlık için tehlike oluşturmadığı bildirilmektedir.

4-CPA: Göz için çok toksik olduğundan kategori I'de yer alır. Ağızdan ve deri yolu ile çok az toksiktir, solunum yoluyla ise toksik değildir. Mutajenik potansiyeli yoktur. Ancak fareler üzerinde yapılan çalışmalar vücut ağırlığını azaltıp, iskelet yapısını bozduğunu ortaya koymuştur. Sadece kapalı ortamlarda kullanıldığından çevreye zararlı etkisi olmadığı belirtilmektedir. Ratlar için ağızdan LD₅₀ değeri 2 200 mg/kg'dır.

BNOA: Toksikite sınıfı III'dür. Ağızdan akut LD₅₀ değeri ratlar için 1 000 mg/kg'dır (Çetinkaya ve Baydan, 2006).

2.2.3.2. Gibberellinlerin toksisitesi

Gibberellinler, hem doğal olarak oluşmaları hem de toksik olmamaları nedeni ile biyokimyasal pestisitler olarak da adlandırılırlar; uygulama sonrası, ürün tüketilene kadar çok az düzeyde kalıntı bırakırlar. Doğal olarak oluştuklarından insanlar doğal gıdalar ile de alırlar.

GA'in hayvanlara olan etkileri kuşkuludur. GA₃ farelerde dalak plak oluşturma hücrelerinin ve dolaşımdaki beyaz kan hücrelerinin sayısını, hematokrit değeri ve timus ağırlığını artırır. Kara kurbağalarında karaciğer neoplazmalarına neden olur ve bu tümörler hepatosellular karsinoma olarak teşhis edilebilir. GA₃ ayrıca laboratuvar farelerinde böbrekte mononükleer yangı infiltrasyonuna ve karaciğerde mikro apselere ve hidropik dejenerasyona neden olur, ancak tümöre neden olmaz. Farelere gibberellinin ve östradiolün birlikte uygulanması uterus ağırlığında önemli artışa neden olmaktadır

GA'in laboratuvar hayvanları için ağızdan akut LD₅₀ ve LD₁₀₀ değerleri oldukça yüksektir; ratlar ve fareler için ortalama >15 000 mg/kg'dır. 25 g/kg gibi çok yüksek dozlarda ağızdan uygulanması ölüme sebep olmamaktadır. Deriye ve göze irkiltici etkisi yoktur. 21 gün boyunca günde 2 saat 400 mg/L solunması ratlarda hastalık oluşturmamaktadır. İnsan lökosit sistemi üzerine etkileri bakımından GA'in potasyum tuzları timidin birleşmesinde etkisizdir. Ancak, üridin birleşmesini %30-50 oranında baskılar (Çetinkaya ve Baydan, 2006).

2.2.3.3. Sitokininlerin toksisitesi

Toksikliğine yönelik somut bilgilere rastlanamamıştır.

Benzil Adenin (6-benzylaminopurine): Akut toksik etkisi oldukça düşüktür. Ağız yoluyla toksik değildir. Deri yolu ile akut LD₅₀ değeri ratlar için >5 000 mg/kg'dır. Deriye ve göze irkiltici etkisi yoktur. Kabul edilebilir günlük alım değeri 0,05 mg/kg. Toksikite sınıfı III'dür. Düşük dozlarda kullanıldığından gıdalarla fazla alınmadığı bildirilmektedir. Dolayısıyla sağlık açısından bir risk taşımamaktadır. Çevreye ve çalışanlara zararı olmamakla birlikte uygulanmasından sonraki 4 saate kadar işçilerin araziye girmesine izin verilmez. İnsan lökosit sistemi üzerine etkileri bakımından benzil adenin lökositlerdeki timidin birleşmesinde etkili olmamaktadır (Çetinkaya ve Baydan, 2006).

2.2.3.4. Etilenin toksisitesi

Ethephon/(2-chloroethyl)phosphonic acid: Ethephon suda iyi çözündüğü, uçucu olduğu ve hızla yıkımlandığı için ürünlerde zararlı etki yapacak düzeyde kalmaz; uygulanmasından 21 gün sonra ürünlerde çok düşük düzeyde (sadece 1,5 mg/L) kalıntı bırakmaktadır. Yapılan çalışma ve incelemeler bu maddenin mutasyon potansiyelinin ve akut toksik riskinin olmadığını ortaya koymaktadır. Ancak, ethephon uygulanan ürünlerde etilenin parçalanması sonucu monokloroasetik asit oluşarak üründe birikebilmektedir. Aşırı düzeyde toksik olan bu maddenin gıdalarda bulunması yasaktır. Deri ve solunum yolu ile zararlı etkide bulunabilmektedir. Ethephon'un toksik etkiye yol açmayan düzeyi fare için 100 mg/L (78 haftalık çalışmada), rat için 30 mg/L (104 haftalık çalışmada), köpek için 30 mg/L (2 yıllık çalışmada), insan için 0,5 mg/kg/c.a./gün (16 günlük çalışma)'dür. İnsanlar için tahmini kabul edilebilir günlük alım miktarı 0-0,05 mg/kg/c.a.'dır (Çetinkaya ve Baydan, 2006).

2.2.4. BGD kullanımında insan sağlığı ile ilgili karşılaşılan sorunlar

BGD'lerin insan sağlığına etkileri konusunda çok net bilgiler bulunmamaktadır. Ancak özellikle 2,4-D'nin insan sağlığı açısından olumsuz etkileri olduğu konusunda bazı görüşler bulunmaktadır. Bu yüzden 2,4-D Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'nca yasaklanmıştır. Büyüme düzenleyicilerin rastgele ve bilinçsizce kullanılmaları sonucu bu maddelerin kullanılmaları ve üretimleri ruhsata bağlanmıştır. 2,4-D'nin insan

sağlığına etkileri, davranış ve şekil bozuklukları, genetik yapıda bozukluklar, sinir sisteminde oluşturduğu bozukluklar olmak üzere sınıflandırılabilir.

Dünyanın çeşitli ülkelerinde 2,4-D'nin meyvelerde kalıntı durumunun belli limitlerin altında olması istenmektedir. Bazı ülkeler hiç kalıntı istemezken, Almanya'da turunçgiller için 2 mg/L, diğer ürünler için 0,1 mg/L; Kanada'da turunçgiller için 2 mg/L, kuşkonmaz için 5 mg/L kalıntıya izin verilmektedir. İsveç'te ise bu oran tüm tarım ürünlerinde 0,05 mg/L olarak kabul edilmektedir (Akgül, 2008).

WHO ve EPA kullanıma sunulacak her büyüme düzenleyici için ayrıntılı rapor talep etmekte, bu raporla başvuran firmalar maddeleri için satış onayı alabilmektedir (Halloran ve Kasım, 2002).

2.2.5. BGD kullanımında yanlış uygulamaları

Tarımsal alanda çalışan üreticilerin bilerek veya bilmeyerek yaptıkları yanlış tarımsal uygulamalar çeşitli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu tip uygulamalar arasında zirai ilaç ve kimyasal gübre kullanımındaki yanlışlıklar ile sulama, toprak işleme ve bitkisel hormon kullanımındaki yanlışlıklar sayılabilmektedir. Söz konusu yanlış uygulamalar temel olarak,

- Fazla ürün almak için gereğinden fazla BGD kullanımı,
- Uygulama zamanının doğru tespit edilememesi,
- Doz ayarlama ve uygulamada yeterli hassasiyetin gösterilememesi,
- Alıştığı ve sonucunu gördüğü BGD'yi uygulama,
- BGD'lerin çevresel riskler ve sağlık riskleri göz önüne alınmadan uygulanması,
- Ekonomik kaygıyla aşırı doz kullanımı,
- Teknik bilgileri yetersiz kişiler tarafından yapılan uygulamalar, başlıkları altında sıralanabilir (Akgül, 2008).

2.3. İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon proseslerinde (İOP) farklı reaksiyon sistemleri kullanılmasına rağmen hidroksil radikali (HO•) üretmek gibi aynı kimyasal özellik tarafından karakterize edilir (Andreozzi ve ark., 1999). İOP'leri atıksuyla birlikte pestisitler, endokrin bozucu kimyasallar ve çözücülerini içeren çeşitli organik bileşikleri arıtım potansiyeline sahiptir

(Murray ve Parsons, 2004). Ayrıca İOP'leri aromatikler, tıbbi malzemeler ve kişisel tedavi ürünleri ilaçlar ile diğer bileşikler gibi yüksek konsantrasyondaki kararsız, ısıya dayanıklı ve kalıcı kimyasal bileşik içerikli su kaynaklarında kanalizasyonun son üçüncül arıtımında olası uygulamaları için geniş ölçüde incelenmektedir (Chong ve ark., 2012). İOP'leri biyolojik arıtma tarafından giderilemeyen organik mikrokirliliklerin ayrışımı için rekabetçi su arıtma teknolojileri olarak düşünülebilir (De la Cruz ve ark., 2012). İOP'leri kirlilikleri zararsız bileşiklere dönüştürebilir (Çatalkaya ve Kargı, 2009).

Birçok diğer radikale benzemeyen HO• seçici değildir ve geniş grupta organik kimyasalların daha az kompleks ve daha az zararlı ara ürünlere dönüştürülmesinde kolayca kullanılır. Yeterli temas süresi ve uygun işletme şartlarında hedef kirliliğin en kararlı son kimyasal oksidasyon ürünü CO₂'e pratik olarak mineralizasyonu mümkündür. İOP'lerinin genel kimyasal ve biyolojik proseslerden dikkate değer avantajı hem bir fazdan diğerine kirlilik transferi olmayışı (kimyasal çöktürme, adsorpsiyon ve buharlaştırma gibi) hem de aşırı miktarda tehlikeli çamur üretiminin olmamasından dolayı tamamen çevreyle dost olmasıdır (Gültekin ve İnce, 2007).

İOP'leri oksidanlar (H₂O₂, ozon gibi), UV radyasyonu, katalizörler (Fe²⁺, TiO₂ gibi) ve ultrasonun birleşimini içermektedir (Rizzo, 2011). İOP'nin fonksiyonlarının ana mekanizması yüksek reaktif serbest radikalın oluşumudur. HO• reaktif elektrofil (elektron alıcı) olduğundan organik kimyasal yıkımında etkilidir, öyle ki neredeyse tüm elektron zengini organik bileşiklerle seçici olamadan hızlıca reaksiyona girer (Stasinakis, 2008). HO• E⁰=2,8 eV'luk yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir (Mota ve ark., 2008). HO• H₂O₂ veya KMnO₄ gibi konveksiyonel oksidasyona kıyasla yüksek oranda oksidasyon reaksiyonu sergilemektedir (Stasinakis, 2008). HO• 10⁶-10⁹ M⁻¹s⁻¹ arasında reaksiyon sabiti ile organik moleküllerin büyük bir kısmını okside eder (Andreozzi ve ark., 1999). Bazı oksitleyici türlerinin ilgili oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.5'de verilmektedir.

Çizelge 2.5. Bazı oksitleyici türlerinin oksidasyon potansiyelleri (Anonim, 1998, Pera-Titus ve ark., 2004).

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
Flor (F ₂)	3,03
Hidroksil radikali (HO•)	2,80
Atomik oksijen (O (¹ D))	2,42
Ozon (O ₃)	2,07
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1,77
Perhidroksi Radikali	1.70
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	1.67
Hipobromöz asit (HBrO)	1,59
Klor Dioksit (ClO ₂)	1.50
Hipokloröz asit (HClO)	1,49
Klor (Cl ₂)	1.36
Oksijen (O ₂)	1.23
Brom (Br ₂)	1,09

HO• uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO₂ ve H₂O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır (Çokay ve Şengül, 2006). HO• radikal eklenmesi(2.1), hidrojen ayırma(2.2) ve elektron transferi(2.3) ile organik kimyasallarla reaksiyona girebilir (Stasinakis, 2008). Aşağıda bu reaksiyonlar verilmiştir:



OH•, suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidandırılar. Doğal sulardaki OH• konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. H₂O₂ göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH• kaynağıdır. H₂O₂ suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal

hümik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($O_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden olmaktadır [reaksiyon (2.4)] (Akbal ve Balkaya, 2002).



$OH\bullet$ radikali üretmek için bazı İOP'leri uygulanmaktadır ve bu metotlar fotokimyasal olmayan ve fotokimyasal olmak üzere ve de homojen ve heterojen olmak üzere sınıflara ayrılmaktadır. $OH\bullet$ üreten bu prosesler Çizelge 2.6'de verilmektedir.

Çizelge 2.6. İOP'lerinin türleri ve sınıflandırması (Mota ve ark 2008, Lomora ve ark., 2011, Munter, 2001, Gültekin ve İnce, 2007).

Fotokimyasal oksidasyon prosesleri	Fotokimyasal olmayan oksidasyon prosesleri
Homojen Prosesler	
Vakum Ultraviyole Prosesi (VUV)	Yüksek pH'ta O_3
Ultraviyole (UV)/ H_2O_2	O_3/H_2O_2
UV/ O_3	Fenton Prosesi (Fe^{2+}/H_2O_2)
UV/ O_3/H_2O_2	Fenton-Benzeri Prosesi (Fe^{3+}/H_2O_2)
Foto Fenton (Fe^{2+} veya $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)	Elektrokimyasal oksidasyon
Cl_2/UV	Elektrohidrolik deşarj/US
Fe^{3+}/UV	Islak hava oksidasyonu
UV/Ultrason	Süperkritik su oksidasyonu
	Ultrason (US)/ O_3
	US/ H_2O_2
	US/Fenton
Heterojen Prosesler	
Heterojen fotokataliz (ZnO/UV , SnO_2/UV , TiO_2/UV , $TiO_2/H_2O_2/UV$)	Katalitik ıslak hava oksidasyonu
$O_2/TiO_2/UV$	O_3 /katalizör
$O_3/TiO_2/UV$	
$Fe^{3+}/TiO_2/UV$	

Çizelge 2.6'daki İOP'leri dışında Sonoliz (Ultrason) (Sonntag, 2008, Vogelpohl, 2007), H_2O_2 / Fe^{+3} –Oxalate, $Mn^{+2} /$ Okzalik asit / Ozon prosesleri (Andreozzi ve ark., 1999), fotokimyasal prosesler olan sonofotokataliz ve mikrodalga prosesleri, foto kimyasal olmayan prosesler olan iyonlaştırıcı radyasyon, elektron demeti ışınlanması ve titreşim

plazması prosesleri (Gültekin ve İnce, 2007, Klavarioti ve ark., 2009) ile elektrik enerjisi kullanılan anodik oksidasyon ve elektro Fenton prosesleri (Poyatos ve ark., 2010) mevcuttur.

İOP'nin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur. Dezavantajları ise, yüksek işletme maliyeti, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , O_3) kullanılmasından dolayı özel emniyet gereksinimi ve yüksek enerji kaynağı kullanılmasıdır (Akbal ve Balkaya, 2002).

2.3.1.Fotokimyasal olmayan İOP'leri

Işık enerjisi kullanılmaksızın $OH\bullet$ üretmek için iyi bilinen dört metot mevcuttur. Bu metotlar yüksek pH (>11) da ozonlama, hidrojen peroksitle birlikte ozon, ozon/katalizör ve fenton sistemidir (Munter, 2001). Bu proseslere ek olarak $OH\bullet$ üretiminde bir çok İOP kullanılmaktadır.

2.3.1.1.Yüksek pH'da (pH>11) ozonlama

İçmesuyundan kirliliklerin gideriminde ozonun giriş yaygınlığı 1960'larda başlamıştır. Günümüzde içme sularıyla ilgili organik kimyasalların oksidasyonu ve mineralizasyonunda olduğu gibi bir çok alanda da kullanılmaktadır (Chen ve ark., 2012). Ozon (O_3) düşük çözünürlükte ve çok reaktif bir gazdır. Genellikle kuru hava veya saf oksijenden yüksek voltajlı kıvılcımsız yüklemeye yerinde oluşturulur (Zhou ve Smith, 2002). Endüstriyel sularda O_3 'un yarı ömrü değişmekle birlikte bir dakikanın üstü ve 30 dakikadan daha az olduğu beklenir. pH yükselirken suda ozonun ayrışım oranı artar. Örneğin pH=10'da atıksuda ozonun yarı ömrü 1 dakikadan daha az olabilir (Vogelpohl ve Kim, 2004). Ozon, $OH\bullet$ oluşumu ve ayrışımı boyunca hem direkt hem dolaylı olarak organiklerle tepkime yapar veya organik türlerin oksidasyonu $OH\bullet$ ile reaksiyon ve moleküler ozonla reaksiyonun birleşiminden dolayı oluşabilir (Von Gunten, 2003, Vogelpohl ve Kim, 2004, Sung ve ark., 2012).

Suda O_3 tarafından meydana getirilen ilk reaksiyonlar pH'ya bağlı reaksiyonlardır. Düşük pH değerlerinde O_3 organik madde ile trioksijen olarak reaksiyona girer. Fakat yüksek pH değerlerinde organik madde ile reaksiyon vermeden önce parçalanır. O_3 'un parçalanması hidroksil iyonları tarafından katalizlenir ve pH'ın artmasıyla daha hızlı bir

şekilde ilerler. Bu reaksiyon içerisinde serbest radikallerin bulunduğu bir tip radikal zincir reaksiyonu tarafından daha da hızlandırılır. Bu reaksiyondaki serbest radikaller (O_3 'un parçalanmasıyla meydana gelen $OH\bullet$ ve $HO_2\bullet$) zincir taşıyıcı olarak hareket ederler [reaksiyon (2.5) ve (2.6)].



Organik bileşikler $OH\bullet$ ile ya da hidroperoksit ($HO_2\bullet$) radikalleri ile reaksiyona girer ve bu radikaller O_3 'u parçalama katalizörü olarak hareket ederler (Oğuz ve Çelik, 2001).

O_3 kullanmanın birkaç avantajı olmasına rağmen su arıtma teknolojilerinde O_3 'un uygulaması sınırlı olduğundan az sayıda dezavantaja sahiptir (Cernigoj ve ark., 2007). Bazı ortamlarda ozonlama kolaylıkla otomatikleştirilebilir ve büyük akış ile kirlilik konsantrasyonu arıtımında kullanılabilir. Ancak ozon üretim maliyeti dışında ilave problem karbonat varlığı ve diğer tuzlarla da tuz nötralizasyonuna neden olabilir (Poyatos ve ark., 2010).

2.3.1.2. Ozon ve hidrojen peroksit prosesi (O_3/H_2O_2)

Ozon prosesine düşük pH'ta 2:1 O_3/H_2O_2 oranında H_2O_2 'nin eklenmesi sonuçta $OH\bullet$ oluşumu arttırımında ozonun ayrışımını hızlandırır. 10^{-7} M üstünde H_2O_2 konsantrasyonu ve 12'den daha az pH değerinde H_2O_2 iki O_3 molekülünden iki $OH\bullet$ üreten HO_2^- anyonu olarak O_3 ile tepkime verir (Vogelpohl ve Kim, 2004).

O_3/H_2O_2 sisteminde $OH\bullet$, O_3 ve H_2O_2 arasındaki etkileşimle radikal-zinciri mekanizması tarafından üretilir (Esplugas ve ark., 2002). O_3 'a H_2O_2 eklenmesi O_3 'un ayrışım döngüsünü başlatır, $OH\bullet$ oluşumu ile sonuçlanır. Reaksiyonda temel olarak kullanılan H_2O_2 aynı zamanda yüksek dozlarda reaksiyonu bozucu etki de göstermektedirler (Munter, 2001).



Bu reaksiyonların birleştirilmiş tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Ozonlama kolaylıkla otomatikleştirilebilir bu metot tüm bileşiklerin pratikte ayrıştırılması için kullanılır (Poyatos ve ark., 2010). H_2O_2 nispeten pahalı olmayan, yüksek çözünürlükte ve kolayca kullanılabilen bir kimyasal olmasına rağmen düşük reaksiyon oranından dolayı tek oksidant olarak kullanımı güçtür (Vogelpohl ve Kim, 2004).

2.3.1.3.Ozon ve katalizör (O_3/CAT)

O_3 reaksiyonunu hızlandıran bir diğer elverişli durum heterojen veya homojen katalizörlerin kullanımınıdır. Bu proseste birkaç metal oksit ve metal iyon (Fe_2O_3 , Al_2O_3 –Me, MnO_2 , Ru/CeO_2 , TiO_2 –Me, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , vb.) çalışmaktadır. $\text{O}_3/\text{Mn(II)}$ ve $\text{O}_3/\text{Fe(II)}$ sistemleri $\text{O}_3/\text{Fe(III)}$ ve yüksek pH O_3 sistemlerine göre daha etkilidir (Munter, 2001). O_3 'un bu katalizörler ile oluşturduğu reaksiyon mekanizmaları halen araştırılmakla birlikte sudan organik gideriminde O_3 'un katı yüzeyde parçalanması sonucunda oluşabilen reaktif radikallerin rolü olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, organik maddeler ile yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar arasında oluşabilen komplekslerin moleküler O_3 'un organikler ile reaktivitesini hızlandırdığı öne sürülmüştür (Kılıç ve Latifoğlu, 2007).

2.3.1.4.Fenton ve Fenton-Benzeri prosesleri

En popüler İOP'lerinden biri olan Fenton prosesi 100 yıldan daha önce Fenton tarafından ilk olarak tanımlanmıştır (Gajovic ve ark., 2011). Ancak, bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lardan sonrasına rastlamaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Fenton prosesi çok pratik İOP'lerinden biridir (Masomboon ve ark., 2010). Fenton prosesi H_2O_2 ve Fe^{2+} tuzları karışımının atıksuya doğrudan eklenildiği gelecek vadede ve kolay işletilen İOP'dir (Bensalah ve ark., 2011). Fenton prosesi hem organik hemde inorganik bileşiklerin arıtımı için kullanılır (Özdemir ve ark., 2008).

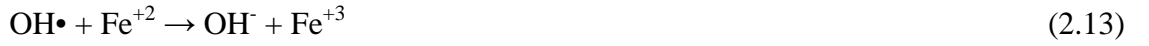
Genel olarak bakıldığında Fenton prosesi dört basamaktan oluşmaktadır; bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ile çöktürme reaksiyonudur (Birgül ve Akal Solmaz, 2007). Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirmiş olmasından dolayı çift arıtım etkisine sahiptir (Gönder ve Barlas, 2005). Fenton sistemi İOP'leri işlemlerinde biyolojik olarak ayrışmayan atıksuların arıtımında geniş bir uygulamaya sahiptir (Tamimi ve ark., 2008).

Fenton oksidasyon prosesi H_2O_2 ve Fe^{2+} arasındaki reaksiyon tarafından üretilen yüksek oksitleyici güce sahip $OH\bullet$ ile organik bileşiklerin oksidasyonu için uygulanır (Park ve Lee, 2009, Oturan ve ark., 2011). Fenol ve herbisit gibi atık sulardaki zehirli bileşiklerin Fenton reaksiyonuyla giderilebileceği kanıtlanmıştır (Andreozzi ve ark., 1999). Fenton prosesinin ana işletme parametreleri H_2O_2 ve Fe^{2+} dozları, organik içerik ve pH'dır (Bensalah ve ark., 2011).

Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucu $OH\bullet$ oluşmaktadır.



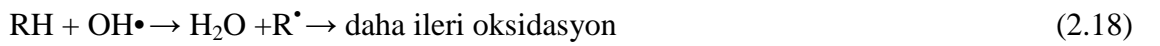
Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve $OH\bullet$ oluşur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri şeklindedir.



Oluşan Fe^{+3} iyonlar da H_2O_2 'i kataliz ederek su ve oksijene ayırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur. Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonu Fenton-Benzeri prosesi olarak adlandırılmaktadır.



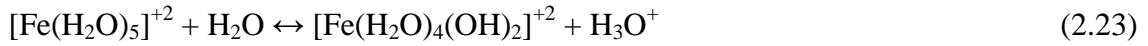
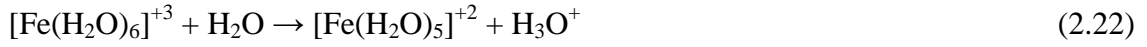
$OH\bullet$ protonları çıkararak organikleri okside etmektedir ve çok iyi reaktif olan organik radikaller üretilmektedir.



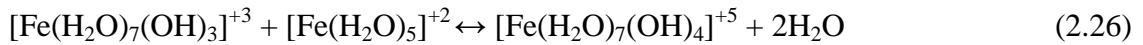
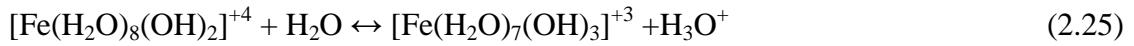
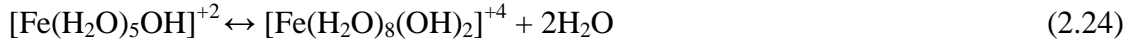
Organik serbest radikaller Fe^{+3} ile okside edilebilir, Fe^{+2} ile indirgenbilir veya dimerize edilebilir.



Demir iyonları, H₂O₂ ile ferrik hidroksi kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona girerler.



pH 3 ve 7 arasında yukarıdaki kompleksler aşağıdaki komplekslere dönüşmektedir.



Bu kompleksler, Fenton prosesin koagülasyon kabiliyetini meydana getirmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008).

Fenton ve Fenton-Benzeri reaksiyonları biyolojik olarak ayrışmayan atıksuların arıtımında sıkça uygulanmaktadır. Ancak Fenton sistemlerini iki etken sınırlamaktadır, bunlardan birincisi demir çamurunun fazla üretimi ve ikinci olarak H₂O₂ tarafından demir iyonlarının yavaş indirgenmesidir (Badawy ve ark., 2006, Oturan ve ark., 2011).

Organik maddenin oksidasyonu için Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton) ve Fe³⁺/H₂O₂ (Fenton-Benzeri) proseslerden yararlanabileceği ispatlanmıştır. Bununla birlikte Fe³⁺'ün H₂O₂'e karşı reaksiyon ilgisinin düşük olduğundan, Fe³⁺/H₂O₂ reaktanı ile organik maddelerin ilk bozunma hızının Fe²⁺/H₂O₂'e göre çok yavaş olduğu bulunmuştur. Fe²⁺/H₂O₂ ve Fe³⁺/H₂O₂ rektanları organik kirleticilerin bozunmasında etkili olmalarına rağmen, organik maddenin tam bir mineralizasyonu sağlanamaz. Kullanılan H₂O₂ miktarına göre %40-60 oranında mineralizasyon gerçekleştirilir (Alaton ve Gürses, 2004).

2.3.1.5. Elektrokimyasal oksidasyon

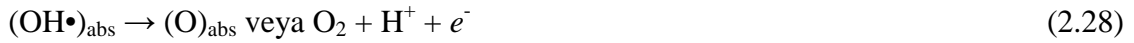
Elektrokimyasal oksidasyon prosesi anotta su deşarjından elektrikle üretilen OH• ile kimyasal reaksiyon tarafından kirliliklerin oksidasyonuna yol açar (Alves ve ark., 2012). Elektrokimyasal oksidasyon aktif olamayan elektrotlarda OH• oluşturduğundan diğer bir açık İOP'dir ve yaygın araştırmalar otomasyon ve çevresel uyumluluğa kolay uygulandığından dolayı biyodayanıklı atıksu arıtımı için değerlendirmektedir. Prosesin etkili ve ekonomik performansı elektrot malzemesine kuvvetlice bağlı olduğu kanıtlanmıştır ve birçok araştırmacı azo boya arıtımı için RuO₂, SnO₂, PbO₂ ve elmas

elektrot içeren çeşitli anotlar kullanarak işletme parametreleri optimizasyonunda elektrokimyasal oksidasyonu incelemiştir (Zhou ve He, 2007).

Elektrokimyasal arıtmanın etkinliği atıksu özellikleri ve kirliliğe bağlıdır, burada elektrot maddesinin uygunluğu ve elektroliz ile kirlilik gideriminin verimini geliştirmek amacıyla elektroliz reaktörü için etkili yapı dizaynı önemlidir (Jeong ve Lee, 2012).

Elektrokimyasal oksidasyon ürünü oksitleyen solventten (su) iletilen oksijenle doğrudan veya dolaylı reaksiyon vasıtasıyla üretilmektedir. Bu arıtmanın ana özelliği çevresel arıtma için vektör olarak elektrik enerjisi kullanmasıdır. Bu tip oksidasyonda bileşik yerinde elektrokimyasal olarak üretilen oksidana tepkimeyle ayrıştırılır. Bu tip proseslerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Poyatos ve ark., 2010):

[Anot]



[Katot]



Elektrokimyasal oksidasyonda genel olarak bor kaplı elmas elektrot (BDD), SnO₂, TiO₂, IrO₂/RuO₂, TiO₂/RuO₂, PbO₂, Ti/RuO₂ gibi metal oksitlerle elektroliz yoluyla kaplanan titanyum elektrot kullanılmaktadır (Jeong ve Lee, 2012). Çok yakın geçmişte bor katkılı elmas elektrotlar organik kirliliklerin arıtımı için çekici anot maddesi olarak uygulanması bulunmuştur. Elektrokimyasal oksidasyon prosesinde çeşitli maddeler anot olarak görevlendirilmesine rağmen bor katkılı elmas çok uygun olduğu belirtilmektedir (Alves ve ark., 2012).

2.3.1.6. Ultrason (Sonoliz)

Ultrasonik saçılım, kimyasal reaksiyonlarda yüksek enerji fazlalığı üretir. Bu, kimyasal reaksiyonların yürümesi için gerekli olan durumları meydana getirir. Bunlardan en önemlisi kavitasyondur. Kavitasyon; bir sıvı içinde kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve kuvvetlice çökmeleri olayıdır. Sulu çözeltilerin ultrasonik saçılımı gaz kabarcıklarının

büyümesi ve çökmesinde yüksek geçiş sıcaklıkları (sulu fazda 7000 K'e kadar) ve basınçları (1000 atm'e kadar) üretmeyle sonuçlanabilir. Bu durum suyun homolizi vasıtasıyla serbest radikallerin oluşmasına önderlik eder (Ataş, 2012).

Ultrason kullanılarak OH• oluşumu ultrason (US) tarafından üretilen kabarcıkların ulaştırıldığı yüksek sıcaklık ve basınç koşulları tarafından üretilir. Bu koşullarda parçalanmış su molekülleri ve üretilen radikallerin yapımı çok aşırıdır. Genellikle bu tip İOP'ı radyasyona ihtiyaç duymadığından maliyeti azaltır ve diğer oksidasyon prosesleriyle birleştirilebilir (Poyatos ve ark., 2010).

Ultrasonik ışınlama mesela sıvı karışımlarda 15 kHz ile 1MHz aralığında titreşim sıklığıyla ses enerjisinin girişi ultrasonik dalgalar tarafından yaratılan periyodik olarak değişen basınç alanındaki sıvı dalgalanmada ön-mevcut gaz boşluğunun etki alanı boyunca proses elektrohidrolik etki alanına sebep olur. Bu dalgalanma sonunda gaz kabarcıklarının şiddetli göçmesiyle kararsız olur. Gaz etki alanının hızlı göçmesi tahmini 4 200 K ve 975 bar düzende geçici yüksek sıcaklık ile basınç ve verimli sınırlar kabarcıkların buhar fazının ısı almaz ısınması tarafından eşlik edilir. Etki alanı boyunca göçme, 100 ns içinde olur, H₂O molekülleri hidrojen atomları ve OH• veren buhar fazı içinde termal ayrılmaya uğrar (Vogelpohl ve Kim, 2004).

Ultrasonda kabarcık içindeki yüksek sıcaklık yüzünden OH• ile H• radikalleri yüksek kinetik enerjiye sahiptir ve endotermik reaksiyon ilerler.



H₂O₂'nin düşük O-O bağları ayırma enerjisinden dolayı (BAE=210 kJ/mol) OH• bu yüksek sıcaklıkta tekrar birleşemeyebilir ama H• atomu tekrar birleşebilir. Sonuç olarak OH• kütle çözeltisinde devam eder ve dağılır. Kabarcık yüzeyinde OH• konsantrasyonu çok yüksektir, yaklaşık 10⁻² M (Sonntag, 2008).

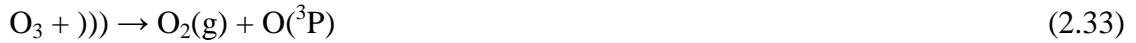
Sonoliz atıksulardan tehlikeli bileşiklerin giderimine imkan sağlamasına rağmen teknik ölçekte çalışmalar küçük ölçekte iletimi daha fazla geliştirmeyi gerektirir (Vogelpohl ve Kim, 2004).

2.3.1.7.Ozon ve ultrason

Ultrasonik oksidasyon aşırı baloncuk bozulumu etrafında ve direkt fotoliz ile OH• tarafından oksidasyon olmak üzere başlıca iki farklı mekanizmayla küresel çevre

koşulları altında organik kirlilikleri etkileyebilir. Hidrojen peroksit ve potasyum permanganat gibi konvansiyonel oksidanlara kıyasla OH• yüksek oksidasyon potansiyeline (2,8 V) sahiptir. Diğer taraftan US/O₃ sonoliz (US) ile ozon (O₃) birleşimi fazladan serbest radikal üretimini arttırabilir.

Reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi ozon ve ultrason (“”))” ile temsil edilmekte) varlığında oluşmaktadır (He ve ark. 2007):



Ultrason akustik akış ve çöken kavitasyon kabarcıkları boyunca ozonun volumetrik kütle transfer katsayısını arttırır. Diğer taraftan ultrason kavitasyon kabarcıklarının buhar fazında OH• üretimine ozon ayrışımını yükseltir (Wang ve ark., 2012).

2.3.1.8. Hidrojen peroksit ve ultrason

Ultrason ve H₂O₂ birleşimi ile US sonikasyon sırasında kavitasyon kabarcık şeklinin gaz fazında serbest radikal oluşumu mümkün olmaktadır. Reaksiyon üretimi aşağıdaki gibidir:



Hidrojen peroksit yalnız seyreltik sulu çözeltilerde ultrasonun uygulamasıyla üretilebilmesine rağmen çok küçük belirgin miktardadır. Bu sebepten dolayı degrid edici maddenin oksidasyon prosesini hızlandırmak için en iyisinin eklenmesi göz önünde bulundurulmalıdır. Ara sıra bu proses daha çok serbest radikal oluşturduğu için UV radyasyon dahil edilerek geliştirilebilir (Poyatos ve ark., 2010).

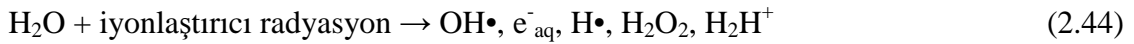
2.3.1.9. Islak hava oksidasyonu

50 yıl önce Zimmerman tarafından ilk patenti alınan ıslak hava oksidasyon prosesi yüksek sıcaklık (120-300°C) ve basınçta (0,5-20 MPa) oksijen veya hava gibi oksidan kullanılarak oksitleyici tarafından sıvı fazda organik maddeleri giderir. Bu prosesin uygulaması hala satın alınamayacak arıtma maliyeti nedeniyle yüksek sıcaklık, basınç ve uzun işletme zamanı gereksiniminden dolayı özellikle sınırlanır (Zhou ve He, 2007).

Suyun kritik noktası üstünde basınçlar ve sıcaklıklarda (374°C, 22 MPa) proses ana özellik olarak gaz ve sıvı fazlarda tek fazlı homojen şekilde olan süperkritik su oksidasyonu olarak adlandırılır (Rizzo, 2011, Klavarioti ve ark., 2009). Süperkritik su oksidasyonu sıvı ortamda saf suyun kritik sıcaklık ve basınç üstünde oksidasyonudur. Süperkritik su oksidasyonu birçok sucul organik atığın ayrışımında etkilidir ve arıtım için umut verdiği görülür. Bu proses organik maddeleri hızlı ve etkili bir şekilde yok eder (Söğüt ve Akgün, 2007). Proses ılımlı yüksek organik yüklerle (10-100 g/L KOİ gibi) endüstriyel atıksu arıtımı için büyük potansiyele sahiptir (Rizzo, 2011).

2.3.1.10. İyonlaştırıcı radyasyon

Suyun radyolizi OH• reaksiyonu çalışmaları için en uygun aracı sağlar. İyonlaştırılan suyun etkileşimi OH•, orta dereceli inert olan H• atomu ve sıvı elektron (e^-_{aq}) oluşturur [reaksiyon (2.44)].



İyonlaştırıcı enerji ortalama olarak 100 eV pakette (dürtü) yerleştirilir. Radikallerin önemli kısmı moleküler H₂O₂, H₂ ve su (algılanamayan) ürünlerine neden olarak yeniden birleşir. Sıvı elektron N₂O veya H₂O₂ yardımı ile ileride OH• radikallerine dönüşebilir [reaksiyon (2.45) ve (2.46)].



Böyle şartlar altında radyokimyasal verim (G değeri) yaklaşık $G(\text{OH}\cdot)=5,6 \times 10^{-7}$ mol/J ve $G(\text{OH}\cdot)=0,6 \times 10^{-7}$ mol/J'dür. Kesin verim çözünen ile dürtü yeniden birleşimi ve onun reaksiyonu arasında radikallerin bazı rekabetlerinin var olması çözünen konsantrasyonu ile biraz çeşitlenir. Darbe radyolizi kinetik veriler sağlamaya izin verirken, γ -Radyolizi ürün çalışmaları için kullanılabilir. Aslında bu teknik günümüzde uygun $\text{OH}\cdot$ oran konstantlarının çok sayıda çoğunlukta olmasını sağlar. $\text{OH}\cdot$ 'ne iyonlaştırıcı radyasyonun enerji dönüşümü modern elektron hızlandırıcıyla çok etkilidir ve bir çok diğer İOP'den daha iyidir. Ekipman ve koruma için yüksek maliyet bu tekniğin uygulamalarını kısıtlamaktadır (Sonntag, 2008).

2.3.1.11. Elektron demeti ışınlaması

Yüksek enerjili elektronlarla sulu çözeltilerin ışınlanması serbest radikaller ve tahrik durumundaki türlerin hızlı oluşumuyla sonuçlanır. Serbest radikallerin üretimi son ürün olarak CO_2 , H_2O ve organik tuzların oluşumuyla sonuçlanan suda mevcut organik ve inorganik bileşikler azaltabilir veya oksitleyebilir. Çok reaktif geçici tür oluşumu oksitleyen $\text{OH}\cdot$ ve indirgeyen sulu elektron (e_{aq}^-) ile hidrojen radikalleridir. Yüksek reaktif (e_{aq}^-) ve hidrojen radikalinin üretimi diğer İOP'lerinden elektron demeti ışınlamasını ayırır.

Yüksek enerjili elektron demeti ışınlaması su, atıksu ve yer altı suları arıtımının bir çok alanında potansiyel olarak uygulanmaktadır. Elektron demeti ışınlaması çözeltilerde eş zamanlı tahmini olarak indirge türler (e_{aq}^- ve $\cdot\text{H}$) ve $\text{OH}\cdot$ 'nin eş konsantrasyonları üretilir (Vogelpohl ve Kim, 2004).

2.3.1.12. Anodik oksidasyon

Anodik oksidasyonda bileşikler yalnızca su moleküllerinin oksidasyonundan anotta üretilen $\text{OH}\cdot$ vasıtasıyla ayrıştırılır (Poyatos ve ark., 2010).

2.3.1.13. Elektro-Fenton

Elektrokimyasal ve Fenton prosesinin birleşimi elektro-Fenton olarak adlandırılır ve bu metot organik bileşiklerin ileri arıtımı için geliştirilmiştir. Elektro-Fenton prosesinde H_2O_2 üretimi suda oksijenin düşük çözünürlüğünden dolayı yavaştır ve aynı zamanda düşük pH (pH=2) altında akım verimi azdır (Babuponnusami ve Muthukumar, 2012). Bu proses Fe^{3+} iyonlarının katalizör miktarı ve sıkıştırılmış hava reaktif olarak

kullanılır. H_2O_2 ve Fe^{2+} katotta Fe^{3+} ve çözülmüş O_2 'nin eş zamanlı indirgenmesi tarafından yerinde üretilir (Kaichouh ve ark., 2008).

Elektro-Fenton prosesinde H_2O_2 aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi karbon elektrotta çözülmüş oksijenin kotodik indirgenmesi sayesinde elektrokimyasal olarak üretilir:



Genellikle bu tip prosesler pahalıdır ve kondüktörde orta dönüşümlüdür, bazen tuz eklemek gerekmektedir (Poyatos ve ark., 2010).

2.3.2. Fotokimyasal İOP'leri

Organik bileşiklerin konveksiyonel O_3 veya H_2O_2 oksidasyonu bazı durumlarda organik maddeleri CO_2 ve H_2O 'ya tam oksitleyemez. Oksidasyon reaksiyonunun tamamlanması UV radyasyonunun reaksiyona eklenmesiyle gerçekleştirilir (Munter, 2001). Ortaya çıkan organik kirlilikler (ilaç kullanımına ait bileşikler, kişisel tedavi ürünleri, pestisitler, hormonlar, surfaktantlar, ateş geciktiriciler, yakıt katkı maddeleri gibi) su kaynaklarında gitgide artarak bulunmakta ve bu yüzden su arıtma teknolojileriyle kontrol altına alınması gerekmektedir. UV İOP'leri sıklıkla organik kirleticilere karşı engellemede etkili olarak kullanılabilir. UV fotolizi ve $\text{OH}\cdot$ reaksiyonunun birleşimiyle bileşiklerin geniş alanda giderimi sağlanmaktadır. Yaygın teknikler yalnız UV, UV/ H_2O_2 , UV/ Fe^{3+} , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, UV/ O_3 , UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, UV/ TiO_2 , UV/klor ve diğer fotokatalizatorlerle birleştirilmiş UV şeklindedir. Temel sonuçların biri UV ileri İOP'leriyle özel hedefteki kirliliklerin etkili bir şekilde giderimidir. Atık maddelerin moleküler yapısındaki çeşitlilik hem doğrudan fotoliz hem de radikal reaksiyonu ile ilgili olarak UV İOP'lerinin giderim oranında çeşitliliğe sebep olmaktadır (Wols ve Hofman-Caris, 2012).

UV radyasyonu yüksek düzeyde askıda katılar, bulanıklık, renk veya çözülmüş organik maddeleri içeren suyun arıtımı için uygun değildir (Pereira ve ark., 2012). Ek olarak su matriks etkisi giderim oranında önemli etkiye sahiptir. Bundan dolayı optimum organik mikrokirlilik kontrolü her UV İOP sisteminde özel olarak su matriksi ve hedef kirlilik giderimine uygun olarak işletilmelidir. UV İOP sistemlerinin performansının tahmini (modeli) geniş miktarda kirliliklere uygulanabilirliği bu sistemlerin işletimi ve dizaynı için çok yararlı olabilir (Wols ve Hofman-Caris, 2012).

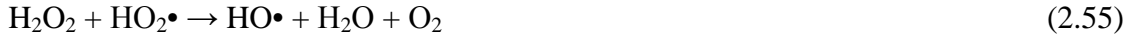


Oluşan H₂O₂, iki adet OH• oluşturmak için daha sonra fotoliz olabilir. Bu duruma alternatif olarak, ilk önce su içerisinde ayrışabilir ve sonra O₃/H₂O₂ prosesinde meydana geldiği gibi OH• oluşturmak için O₃ ile birlikte zincirleme bir reaksiyon serisine katılabilir. H₂O₂'in fotolizi çok yavaş olduğu için, ikinci yol O₃ parçalanması için nötr pH aralığında daha baskındır. Böylece, O₃/UV prosesi reaksiyon mekanizmaları bakımından O₃/H₂O₂ prosesiyle benzerdir ve artan organik parçalanma oranı O₃'ün parçalanmasını katalize eden H₂O₂ ile açıklanabilir (Zhou ve Smith, 2002).

2.3.2.2. Hidrojen peroksit/UV prosesi (H₂O₂/UV)

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1 000 nm'dir. 1 000 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.

400 nm'den düşük dalga boyunda radyasyon H₂O₂ molekülünü fotolizlemektedir (Esplugas ve ark., 2002). Bu proses UV ışıklı (200-280 nm) donanıma sahip reaktör ile H₂O₂ enjeksiyonu ve karışımını takip edilmesinden oluşur. Bu proses boyunca, UV radyasyonu HO• üretimi ve H₂O₂'teki O-O bağlarının bölünmesinde kullanılır. H₂O₂/UV prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir (Stasinakis, 2008):



O₃'dan farklı olarak H₂O₂, 200-300 nm dalga boyları aralığında düşük molar absorplama kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, H₂O₂ su içerisindeki askıda katı maddeler

ve organik bileşikler ile UV'yi absorplama rekabetinde özellikle hassastır (Zhou ve Smith, 2002). Bu proses göreceli olarak yüksek doz H₂O₂ ve/veya uzun UV maruz kalma süresi gerektirmektedir (Saritha ve ark., 2009).

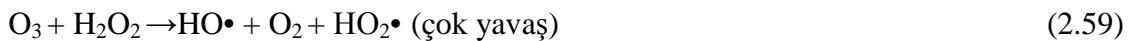
H₂O₂/UV sistemi bazı organik bileşikleri CO₂ ve suya indirgeyerek tamamını mineralize edebilir. Oksidasyon ürününün zehirliliği kolaylıkla indirgenğinde problem oluşmaz (Vogelpohl, 2007).

2.3.2.3. Ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi (O₃/H₂O₂/UV)

Organiklerin konvensiyonel O₃ veya H₂O₂'le CO₂ ve suya tamamen oksidasyon ürünü oluşturmayarak sonuçlanabilir. Bazı reaksiyonlarda çözültide kalan ara oksidasyon ürünleri ilk bileşikten daha zehirli veya çok daha zehirli olabilir. O₃ ve H₂O₂ oksidasyonuna duyarsız bileşiklerin oksidatif yıkımlarında olduğu gibi oksidasyon reaksiyonlarının tamamlanması UV reaksiyona eklenmesi ile sağlanabilir. Bazı organik bileşikler UV enerjisi absorblar ve direkt fotoliz veya kimyasal oksidantlarla daha reaktif ve hareketli olmasından dolayı ayrışır (Vogelpohl ve Kim, 2004).

O₃/H₂O₂/UV kirliliklerin hızlı ve tamamen mineralizasyonuna izin veren çok güçlü bir metottur. Yüksek kirlilikteki atık maddeler için çok etkili arıtım olarak göz önüne alınabilir (Esplugas ve ark., 2002).

H₂O₂ eklenmesi O₃/UV prosesinde O₃'un ayrışmasını hızlandırır ve bu sonuç HO• üretim oranını artırır (Munter, 2001). Önemle UV radyasyonu O₃ ve H₂O₂ moleküllerinin ayrışmasını hızlandırır. H₂O₂'nin fotokimyasal ayrımı HO• üretimi için basit metot olmasına rağmen, 254 nm'de H₂O₂'nin son derece düşük moleküler absorplama kapasitesi çözültide HO• oluşum verimini sınırlar. H₂O₂'nin absorplama kapasitesi düşük dalga boyu çıkışlı UV lambaları kullanılmasıyla artırılabilir (Vogelpohl ve Kim, 2004). O₃/H₂O₂/UV prosesi sadece birinin kullanıldığı proseslerle karşılaştırıldığında iki tip reaktifin kullanılmasından dolayı çok pahalıdır. Bu proses iki çift sistemin (O₃/UV ve O₃/H₂O₂) birleşmesi sonucunda oluşmaktadır (Poyatos ve ark., 2010). O₃/H₂O₂/UV prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir:





$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesinde meydana gelen $\text{HO}\bullet$ ile organik kirleticiler fotookside ve mineralize olurlar. Proses atıksu arıtma için kullanıldığında ve ürünler sadece zayıf absorbanslı UV radyasyonunda giderildiğinde düşük akışlı UV ile dışarıdan H_2O_2 eklenmesi daha uygun maliyetlidir. Bu yolla bu metot TOK'nun (toplam organik karbon) önemli azaltımına izin verir. Genellikle bu üç proste oksidasyon hızı çok yüksek olabilir. Ancak her bir durumda gerekli UV radyasyonu üretim maliyeti aynı zamanda çok yüksektir ve dalga boyunda absorb birleşimini gerektirir (Poyatos ve ark., 2010).

2.3.2.4. Foto-Fenton prosesi

UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır (Akbal ve Balkaya, 2002). Fenton ve Fenton-Benzeri reaksiyonlarıyla organik kirliliklerin ayrışma oranı UV-VIS ışıkla ışınlama tarafından son derece hızlandırılır. Bu proses 300 nm den yüksek dalga boyu değerinde UV-VIS ışıkla ışınlamadan avantaj alan Fenton prosesinin uzantısıdır (Andreozzi ve ark., 1999). Foto-Fenton prosesi ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) Fenton reaksiyonu ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) ve H_2O_2 'in fotolizi vasıtasıyla $\text{HO}\bullet$ oluşumunu içermektedir (Stasinakis, 2008). Bu proses Fe^{3+} komplekslerinin fotolizi ile Fe^{2+} tekrar üretimine izin verir ve H_2O_2 varlığında Fenton reaksiyonunu oluşturur (Saritha ve ark., 2009). Foto-Fenton sistemi İOP'leri işlemlerinde biyolojik olarak ayrışmayan atıksuların arıtımında geniş bir uygulamaya sahiptir (Tamimi ve ark., 2008).

Fe^{3+} iyonları $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ prosesinde eklendiğinde, prosese genellikle Foto-Fenton tip oksidasyon denmektedir. pH 3 de, asidik çevreden dolayı $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ kompleksi oluşmaktadır:



UV ışınına maruz kalındığında, kompleks ilerleyerek ayrışma uğramakta ve HO• ve Fe²⁺ üretilmektedir:



Bu reaksiyon Foto-Fenton tip reaksiyonunda UV ışını HO• üretimini başlattığını belirgin olarak göstermektedir (Munter, 2001).

Foto-Fenton prosesinde UV tarafından Fenton sistemini sınırlandıran etmenlerin üstesinden gelenebilir (Badawy ve ark., 2006). UV ışığının görevlendirildiği bu proste orijinal Fenton prosesinde üretilmiş çamur atığı oluşumu azalmaktadır. Bu koşullarda reaksiyon hızı çok yüksek olduğundan reaktör boyutunun azaltımı mümkündür. Ancak bu ortam pH'ının kontrolünü gerektirir. Genellikle pH alanı sistemin en iyi performansı için 2,6 ve 3 arasında olmalıdır (Poyatos ve ark., 2010).

Foto-Fenton prosesi çeşitli organik kirliliklerin ayrışım oranını arttırmada ve atıksu arıtımı için etkili bir metot olacağı umulmaktadır (Katsumata ve ark., 2011).

2.3.2.5. Heterojen fotokimyasal oksidasyon prosesleri

Heterojen fotokataliz birçok organik kirliliğin toplam mineralizasyonuna yol açan arıtım teknolojisi olarak ortaya çıktığı görülür (Mijin ve ark., 2009, Mozia ve ark., 2005). Bu teknoloji yarı iletken fotokatalizör kullanılarak çevresel şartlar altında organik kirliliklerin CO₂, su ve mineral asitlere mineralizasyonuna sebep olur (Pare ve ark., 2008). Çeşitli katalizör olarak (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS ve ZnS) kullanılır ve aralarında en etkili olanlardan biri TiO₂'dir (Mijin ve ark., 2009, Devipriya ve Yesodharan, 2005). TiO₂ fotolizi gaz ve sucul fazdan organik kirlilik giderebilir (Anotai ve ark., 2012). UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yoldur. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücünde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. OH• fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidandır (Akbal ve Balkaya, 2002).

Yarı-iletkenler, iletken ve yalıtkan arasında elektriksel iletkenliğe sahip olan katılardır. Yarı iletkenler iki farklı enerji bandıyla karakterize edilirler. Düşük enerji valans bandı ve yüksek enerji iletim bandı. Her bant bulunduğu enerji düzeyi spektrumunu içerir. Enerji bantlarının enerji düzeyleri arasındaki ayırım küçük ve genellikle sürekli bir spektrum formundadır (Anonim, 1998). Yarı iletkenin band aralığı enerjisinden daha yüksek enerjili fotonlarla ışınlanması durumunda, yarı iletkende kimyasal reaksiyonları başlatma kabiliyeti olan elektron-boşluk çiftleri meydana gelmektedir. Valans bandı boşlukları oksitleyici, iletim bandı elektronları indirgeyici olarak hareket etmektedirler (Akbal ve Balkaya, 2002).

Fotokatalizde UV radyasyonu katalizör yüzeyinde pozitif ve negatif değişimi (elektron-boşluk, $e^- h^+$ çifti) yaratan katı-durumdaki metal katalizörü uyarıda kullanılır. Bu pozitif ve negatif yükleme örneğin Şekil 2.8'de olduğu gibi fotoüretilen negatif yükleme tarafından oksijen veya metal iyonların indirgenmesi ve fotoüretilen pozitif yükleme tarafından çözeltide organiklerin oksidasyonu redoks reaksiyonlarını desteklemektedir. Titanyum dioksit (TiO_2) çeşitli şartlar altında kararlı olmasından dolayı fotokataliz için katalizör olarak tercih edilir, radikallerin üretiminde yüksek potansiyelidir ve düşük fiyatlı ve kolay uygulanabilir (Vogelpohl ve Kim, 2004).

TiO_2 için bant açıklığı 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir. TiO_2 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.8'de özetlenmiştir. Ancak birincil fotokatalitik mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Anonim, 1998).



e^-_{CB} : İletkenlik bandındaki elektron

h^+_{VB} : Valans banttaki foton

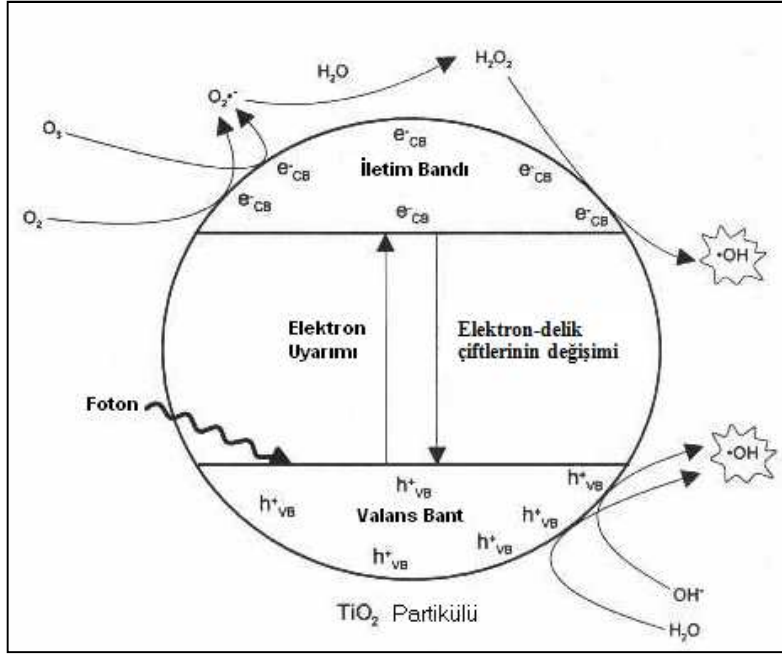
TiO_2 taneciği yüzeyinde, bant boşlukları H_2O ve OH^- ile disosiasyona girerek aşağıdaki denklemde de görüldüğü gibi OH^\bullet oluştururlar.



Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da O_2 ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit ($O_2^{\bullet-}$) iyonlarını oluşturur.



$O_2^{\bullet -}$ 'de H_2O ile reaksiyona girerek OH^{\bullet} , OH^- ve O_2 oluşturur.



Şekil 2.7. TiO_2 'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması (Anonim, 1998).

UV ışınlanması altında yarı iletkende meydana gelen elektron ve elektron boşluğu yüzeye doğru hareket etmektedir. OH^- iyonları ve H_2O molekülleri, TiO_2 yüzeyine en çok adsorplanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH^- ve H_2O gruplarının TiO_2 'in valans bant boşlukları ile OH^{\bullet} oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Akbal ve Balkaya, 2002).

2.3.2.6. Vakum UV

Vakum UV lambaları gaz halindeki akım arıtımı ve su arıtımında su homolizi için kullanılmaktadır. Böyle lambalar uygulamalar için potansiyel olarak önemli OH^{\bullet} 'nin güçlü kaynağıdır ve çok ilgi çekicidir. Bu teknoloji herhangi bir bütünleyici oksidan (H_2O_2 ve O_3 gibi) veya katalizör eklenmeksizin avantajlı bir OH^{\bullet} üretimi sunar (Azrague ve ark., 2012). Su >200 nm dalga boyunda önemli olarak absorbe olmaz. Vakum UV'de (<200 nm) su absorbe olmaya başlar ve su OH^{\bullet} ve H^{\bullet} ayrılır [reaksiyon (2.78)].



Radikal oluşumunun kuantum verimi vakum UV radyasyonunun artan enerjisiyle (öldüren dalga boyu) artar. 185 nm (yaklaşık %10 verimde düşük basınçlı Hg yayı tarafından yayılır) kuantum verimi $\phi(\text{OH}\cdot)=\phi(\text{H}\cdot)=0,36$ 'dır [Farkas aktinometresinin değerine göre düzeltildikten sonra bu değer düşebilir, yaklaşık 0,29]. Bu kuantum verimi 1 470 nm'de $\phi=0,7$ 'ye yükselir ve 1 236 nm de bütünlüğe yaklaşır. $\phi=0,41$ değeri uygun iyi dizide 172 nm için rapor edilmiştir. e^-_{aq} oluşturan fotoiyonlaşma sadece yüksek foton enerjisinde meydana gelir. Hatta makul absorpsiyon katsayısı [$\epsilon(185 \text{ nm})=3,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]dır, su penetrasyon derinliği (55,6 M) sadece düşüktür (Sonntag, 2008).

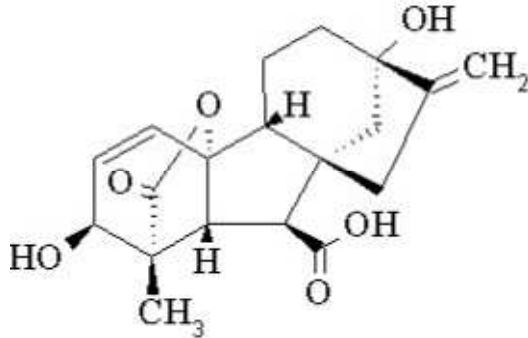
Hazır ölçekte deneyler 1 000 W elektrik gücünde ve 172 ± 12 nm dalga boylu Xe excimer lambalar VUV kaynaklarının geliştirilmesiyle olanaklı hale gelmiştir (Legrini ve ark., 1993).

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyal

Bu çalışma kapsamında tarımsal faaliyetlerde sıkça kullanılmakta olan bir BGD türü olan GA₃ kullanılarak hazırlanan sentetik atıksular kullanılmıştır. Gibberellinlerin arasında endüstriyel perspektifinden dolayı en önemlisi nispeten yüksek konsantrasyonlarda fermantasyonla üretilebilen GA₃'tir (Corona ve ark., 2005).

Çizelge 3.1. Gibberellik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Anonim, 2008, Anonim, 2012b).

Genel ismi (ISO)	Gibberellic acid – GA ₃
Kimyasal ismi (IUPAC)	(3S,3aS,4S,4aS,7S,9aR,9bR,12S)-7,12-dihydroxy-3-methyl-6-methylene-2-oxoperhydro-4a,7-methano-9b,3-propenol(1,2-b)furan-4-carboxylic acid Alt: (3S,3aR,4S,4aS,6S,8aR,8bR,11S)- 6,11-dihydroxy-3-methyl-12-methylene-2-oxo-4a,6-methano-3,8b-propenoperhydroindenol (1,2-b) furan-4-carboxylic acid
Kimyasal ismi (CA)	(1 α ,2 β ,4 α , 4b β ,10 β)-2,4a, 7-trihydroxy-1-methyl-8-methylenegibb- 3ene-1,10-dicarboxylic acid 1,4a-lactone
CIPAC No	307
CAS No	77-06-5
EEC No	EINECS: 201-001-0
Çözünürlüğü	5 g/L (25°C)
Erime Noktası	233-235 °C
Yoğunluğu	1,34 g/cm ³ (20°C)
Minimum saflığı	850 g/kg (Gibberellik asit çalışma kolunda)
Moleküler formülü	C ₁₉ H ₂₂ O ₆
Moleküler ağırlığı	346,37 g
Yapısal formülü	

Pestisit kaplarının ve ekipman uygulamalarının yıkanmasından (10-100 mg/L), tarımsal endüstrilerden (10-100 mg/L) ve pestisit imalat endüstrilerinden (1-1000 mg/L) dolay sular pestisit içerir (Martin ve ark., 2009). Bu çalışma kapsamında seçilmiş olan GA₃ konsantrasyonu 50 mg/L olarak belirlenmiştir.

3.1.1. Fenton prosesi

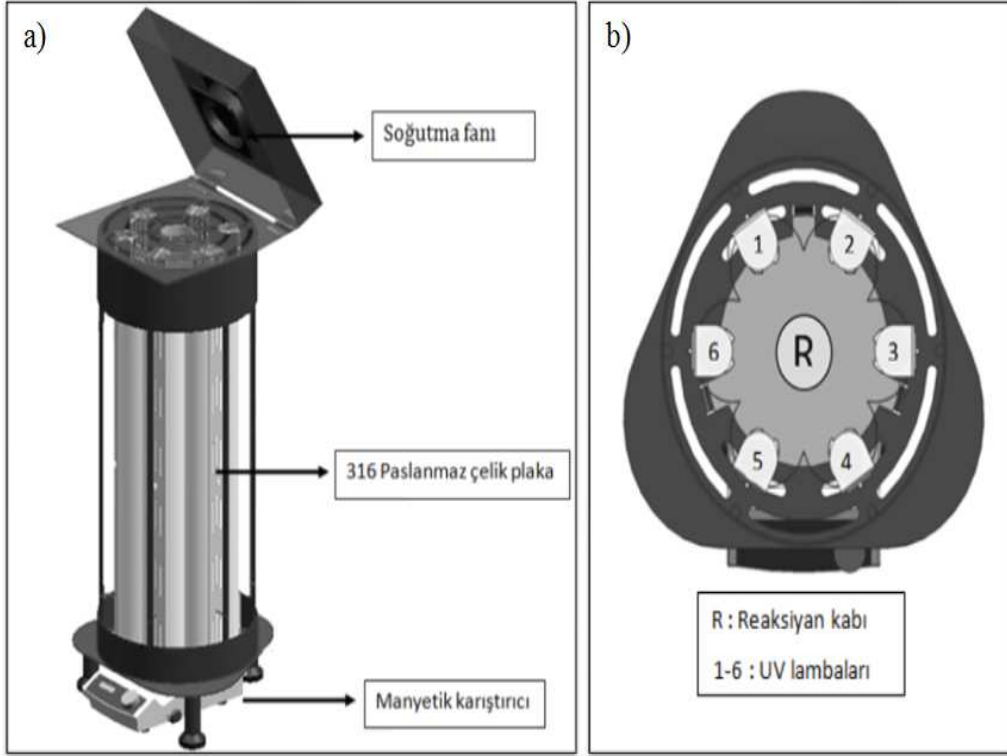
Fenton proses deneyleri, 500 mL hacimli 8 ayrı beherin 1 500 dev/dk. hıza kadar aynı anda karıştırılabildiği, hız ayarlı çoklu manyetik karıştırıcı düzeneği ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Fenton deneylerinin yapıldığı manyetik karıştırıcı.

3.1.2. Foto-Fenton prosesi (Fotoreaktör)

Foto-Fenton proses deneylerinde Şekil 3.2.a'de görülen fotoreaktör kullanılmıştır.



Şekil 3.2. a) Fotoreaktörün şematik görünümü, **b)** UV-A lambalarının yerleşimleri.

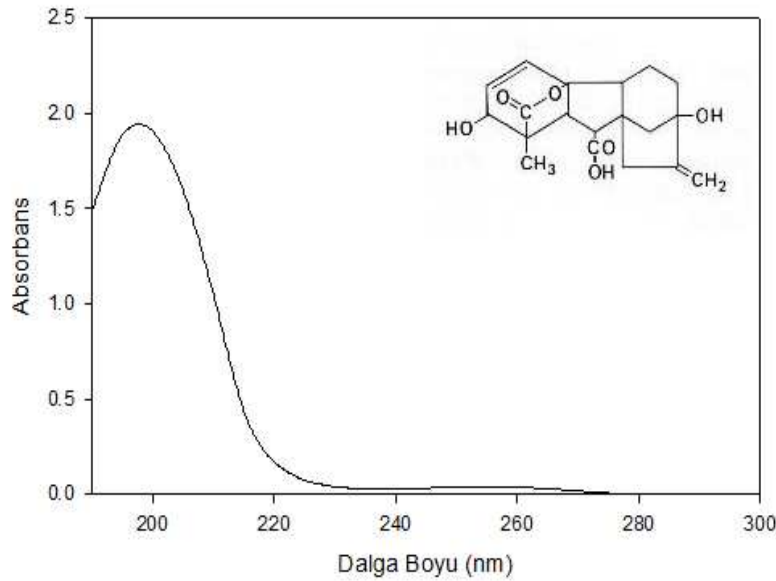
Fotoreaktör reaksiyonun gerçekleştiği sistemin ortasında bulunan silindirik kuvarz cam hazne ve reaksiyonun gerçekleştiği haznenin dışında hazneye eşit uzaklıkta ve de aralarında eşit uzaklık bulunan 6 adet UV lambadan oluşmaktadır. UV ışımından azami verimle faydalanılabilmesi için reaksiyon kabının etrafı paslanmaz 316 kalitede polisajlı malzeme ile kaplanmıştır. Fotoreaktör tasarımından dolayı farklı UV ışık şiddeti sunmakta ve UV lambaların farklı geometrik yerleşim pozisyanlarında çalışma imkanı sağlamaktadır (Şekil 3.2.b).

Karıştırma işlemi, reaktörün altına konulan hız ayarlı manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiş, UV lambalarının ısınmasından dolayı reaksiyon çözeltisinde olabilecek sıcaklık artışına karşı soğutma işlemi reaktörün üst kapağına monte edilen soğutma fanı vasıtasıyla sağlanmıştır. Reaktör içerisinde çözelti sıcaklığı 22 ± 2 °C'da korunmuştur. Reaksiyon çözeltisinin konulduğu hazne kuvarz camdan imal edilmiş, portatif 1 000 mL hacimli silindirik reaksiyon kabı fotoreaktörün merkezine yerleştirilmiş olup reaktörün üst kapağı numune almaya müsaittir. UV lambalarının kontrolü reaktör muhafazası üzerine monte edilen açma-kapama anahtarları ile yapılmıştır.

UV ışına kaynağı olarak nominal gücü 18 W olan, 315 ile 400 nm dalga boyu aralığında geniş bir emisyon spektrumuna sahip, 59 cm boyunda, 2,6 cm çapında Osram L18/73 UV-A Scarab blue floresan lambalar kullanılmıştır.

3.1.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Saf olarak GA₃ Merck Kimyasal Şirketi Darmstadt, Almanya'dan sağlanmıştır. Yapısı ve UV spektrumu Şekil 3.3'de verilmiştir. Deneysel çalışma esnasında hazırlanan tüm kimyasal maddeler için deiyonize su kullanılmıştır. Reaksiyon çözeltisinin pH değeri NaOH (Merck) (0,1 N ve 1 N) ve H₂SO₄ (Merck) (0,1 N ve 1 N) çözeltileri hazırlanarak ayarlanmıştır. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda Fenton ve Foto-Fenton proses deneylerinde, Merck firmasından tedarik edilen FeSO₄.7H₂O ve H₂O₂ (% 30, ağırlıkça) çözeltisi kullanılmıştır. Fenton reaksiyonunun durdurulması ve ileri reaksiyonların önlenmesi için NaHSO₃ (% 40, ağırlıkça) (Merck) çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon çözeltilerinde H₂O₂ kontrolü Merckoquant (Merck) peroksit test kağıtları (1-100 mg/L ölçüm aralığı) ile yapılmıştır. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatograf (HPLC) cihazı ile pestisit analizlerinde analitik değerde metanol (Merck) ve 0.1% fosforik asit (Merck) kullanılmıştır. Aktinometri çözeltisinin hazırlanmasında ve analizinde potasyum oksalat, 1,10-fenantrolin, FeCl₃.6H₂O, sodyum asetat, sülfürik asit ve etanol kullanılmıştır.



Şekil 3.3. GA₃'ün kimyasal yapısı ve UV spektrumu (206±4 nm).

3.1.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

- WiseStir MS-MP8 dijital çoklu manyetik karıştırıcı,
- Elga Purelab Option Q ultra saf su sistemi (R=18,2 MΩ 1/cm),
- Hach Lange CADAS DR 5000 marka spektrofotometre,
- Agilent 1200 Series HPLC cihazı,
- Analytik-jena marka, Multi N/C 3100 TOK analiz cihazı,
- Corning Marka 0,45 µm steril şırınga filtresi (Corning, Almanya),
- Sartorius Marka Pt-10 Model pH metre (Sartorius, Almanya),
- Pipetler (2-20 µl,100-1000µl,0,5-5 ml),

3.2. Yöntem

3.2.1. Analitik yöntemler

3.2.1.1. Pestisit konsantrasyonunun belirlenmesi

GA₃ pestisit analizi Agilent 1200 serisi (Agilent Technologies, CA, USA) DAD (diode-array) dedektörlü, otomatik numune enjeksiyonlu, kolon fırınlı, Zorbax Eclipse XDB-C18 kolonlu (4,6 x 150 mm boyutu, 5 µm partikül çapı, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) HPLC cihazı yardımıyla 35% metanol ve 65% 0,1% fosforik asit kullanılarak 1,5 ml/dk. akış oranı ile 35 °C'de gerçekleştirilmiştir. GA₃'in belirlenmesi için dedektörün dalga boyu 206 nm'ye ayarlanmıştır. GA₃ için 1-50 mg/L konsantrasyon aralığında hazırlanan standart çözeltiler literatürde verilen dalga boylarında ve mobil faz karışımında analizlenmiş, pestisit kromotogramlarının ve standart pestisit konsantrasyonuna karşılık gelen alanlarının düzgün olup olmadığı kontrol edilerek okumalar doğrulanmıştır.

3.2.1.2. Toplam organik karbon konsantrasyonunun belirlenmesi

Numunelerdeki Toplam Organik Karbon (TOK) konsantrasyonu, Standard Metotlar (Anonim, 2005) 5310 B. Yüksek sıcaklıkta yakma yöntemine göre, Analytik-jena marka, Multi N/C 3100 model TOK cihazı ile analiz edilmiştir. TOK cihazı ölçüm alt limit değeri (LOD) 0,09 mg/L'dir. TOK analizi öncesi numunelerin pH değeri 6-8 aralığına getirilmiş, 0,45-µm membran filtre (Millipore Millex-HV) ile süzülükten sonra TOK cihazına 1 mL hacimde numune enjekte edilmiştir.

3.2.1.3. Kimyasal aktinometri yöntemi ile UV ışık şiddetinin belirlenmesi

Reaksiyon çözeltisine nüfus eden UV-A ışık şiddeti, Parker (1953) tarafından önerilen kimyasal aktinometri yöntemi kullanılarak, UV-A lambalarının farklı geometrik yerleşim pozisyonlarında tekli, ikili, üçlü, dördü, beşli ve altılı çalışma durumlarına göre belirlenmiştir. Çizelge 3.2'deki UV-A lamba numaraları, Şekil 3.2.b'de verilen yerleşim düzenine göre çalışılan lamba numaralarını göstermektedir.

Çizelge 3.2. UV-A lambalarının yerleşim düzeni.

UV-A lamba sayısı	Kullanılan UV-A lamba numaraları
1	1
2	1 – 4
3	2 – 4 – 6
4	2 – 3 – 5 – 6
5	1 – 2 – 3 – 4 – 5
6	1 – 2 – 3 – 4 – 5 – 6

Fotoreaktör içerisine 1 000 mL aktinometri çözeltisi konulmuştur. İstenilen sayıda ve pozisyonda UV-A lambası açılarak, aktinometri çözeltisi 10 dakika UV ışımaya tabii tutulmuştur. Tam karışımın sağlanması ve ısınma olmaması için, 10 dakika süresince manyetik karıştırıcı ve soğutma fanı çalıştırılmıştır. 10 dakika sonra reaktörden pipetle 10 mL hacminde aktinometri çözeltisi alınarak 25 mL'lik bir behere konulmuş, üzerine 2 mL ağırlıkça % 0,1'lik 1,10-fenantrolin çözeltisi ve 5 mL sülfirik asitli tampon çözelti ilave edilmiş, ultrasaf su ile hacim 25 mL'ye tamamlanmıştır. Analiz çözeltisi iyice karıştırıldıktan sonra renk oluşumu için 1 saat bekletilmiş, 1 saat sonra 510 nm dalga boyunda, Dr.Lange marka CADAS DR 5000 model spektrofotometre ile ölçülerek absorbans değeri belirlenmiştir.

3.2.1.4. pH ölçümleri

Reaksiyon çözeltilerinin ve numunelerin pH ayarlama işlemleri, Standard Metotlar (Anonim, 2005) 4500-H⁺ B. Elektrometrik yöntemine göre, Sartorius Marka Pt-10 model pH metre ile yapılmıştır.

3.2.2. Deneysel Yöntem

3.2.2.1. Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için deneysel prosedür

Fenton reaksiyon deneyleri çoklu manyetik karıştırıcı düzeneğinde, oda sıcaklığında (22 ± 2 °C) gerçekleştirilmiştir. 50 mg/L'lik (0,144 mM) konsantrasyonda hazırlanan GA₃ çözeltisi 100 mL hacimli beher içerisine konularak 1-2 dakika karıştırılmıştır. Fenton deneylerinde pestisit çözeltisine istenilen konsantrasyonda Fe²⁺ çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltinin pH değeri 0,1 N H₂SO₄ çözeltisi ile 3 civarına ayarlanmıştır. Çözeltiye H₂O₂ ilave edilmesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresince çözelti 350 dev/dk. hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Deney süresi sonunda, reaksiyon 30 µL NaHSO₃ (% 40) çözeltisi ilave edilerek durdurulmuştur. Reaksiyon çözeltilerinde kalıntı H₂O₂ olup olmadığı Merckoquant peroksit test kağıtları ile kontrol edilmiştir.

GA₃ mineralizasyon davranışının belirlenmesi için gerçekleştirilen sürekli ölçüm deneylerinde belirli zaman aralıklarında reaksiyon çözeltisinden alınan numunelerde pestisit ve TOK konsantrasyonları ölçülmüştür.

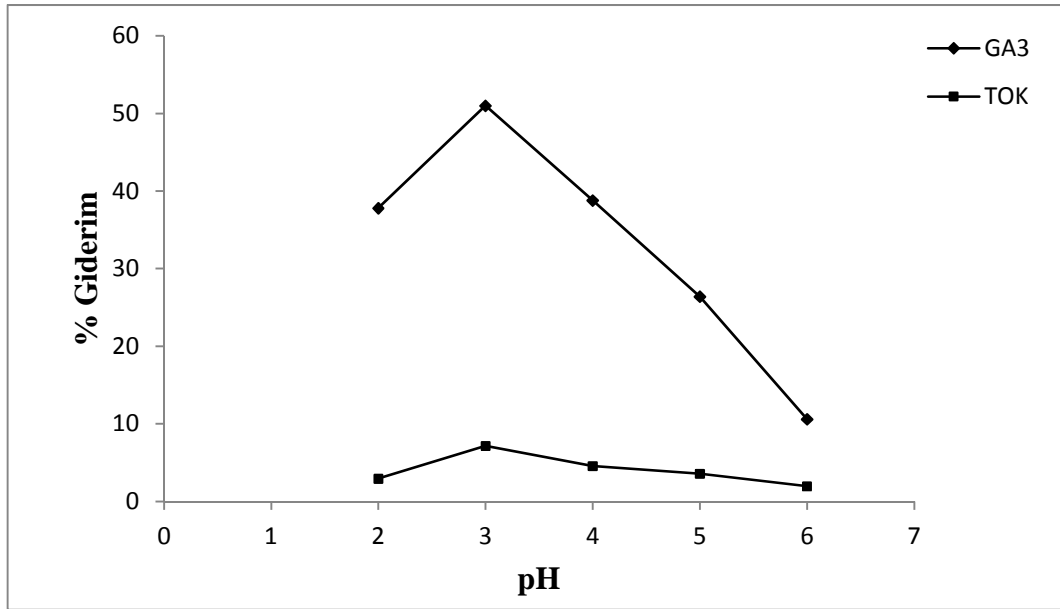
Foto-Fenton reaksiyon deneyleri Şekil 3.2.a'da görülen fotoreaktör ile oda sıcaklığında (22 ± 2 °C) gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncesi fotoreaktörün UV-A lambası/lambaları açılarak sistemin stabil hale gelmesi için 15 dakika beklenilmiştir. Daha sonra 1 000 mL hacimli fotoreaktör içerisine istenilen konsantrasyonda GA₃ çözeltisi konularak 1-2 dakika karıştırılmıştır. Foto-Fenton deneylerinde GA₃ çözeltisine Fenton deneylerinde tespit edilen optimum konsantrasyonda Fe²⁺ çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltinin pH değeri 0,1 N H₂SO₄ ile 3 civarına ayarlanmıştır. Çözeltiye Fenton deneylerinde tespit edilen optimum konsantrasyonda H₂O₂ ilave edilmesi ile reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon süresince çözelti 350 dev/dk. hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Deney süresi sonunda, reaksiyon 30 µL NaHSO₃ (% 40) çözeltisi ilave edilerek durdurulmuştur. Reaksiyon çözeltilerinde kalıntı H₂O₂ olup olmadığı Merckoquant peroksit test kağıtları ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon çözeltisinden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde GA₃ ve TOK konsantrasyonları ölçülmüştür.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Fenton Prosesinde Optimum pH Seçimi

GA₃ ile gerçekleştirilen Fenton reaksiyonu için öncelikle en yüksek oranda GA₃ ayrışmasının gerçekleştiği optimum pH değeri bulunmuştur. Çalışmada pH parametresinin GA₃ giderim verimi üzerindeki etkileri pH 2-6 aralığında ve de [GA₃] = 0,144 mM (50 mg/L), [Fe²⁺] = 0,08 mM ve [H₂O₂] = 1 mM değerlerinde yapılmıştır.

Çalışma kapsamında uygulanan Fenton yönteminde farklı pH değerlerinde elde edilen GA₃ giderim verimleri Şekil 4.1' de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Farklı pH değerlerinde GA₃ ve TOK giderim verimleri (GA₃= 0,144 mM, [Fe²⁺]/[H₂O₂]= 0,08 mM/1 mM, t= 30 dk., 22±2°C).

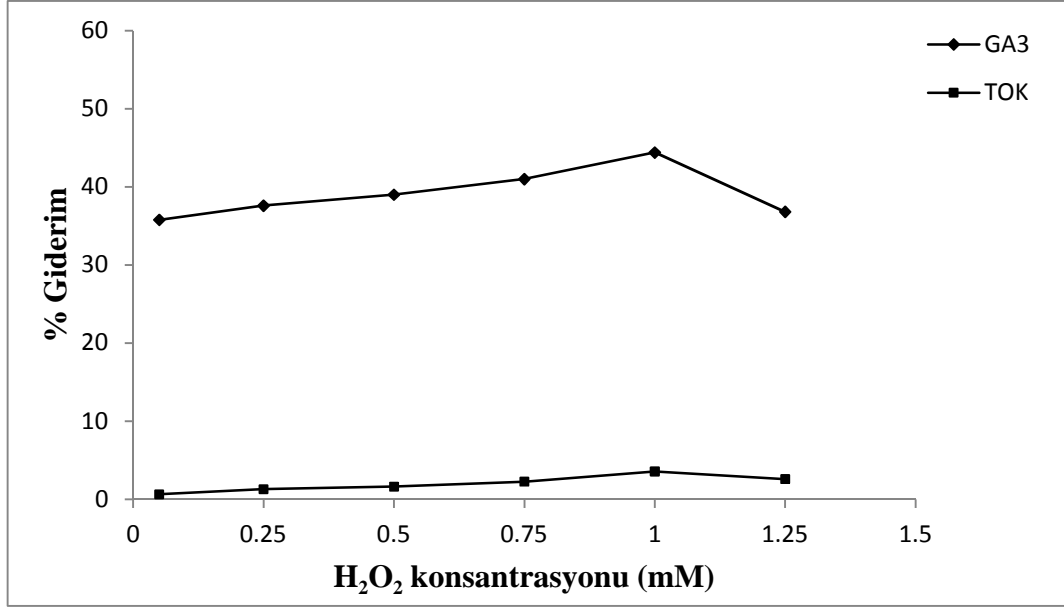
Şekil 4.1'de görüldüğü gibi Fenton prosesinde en yüksek GA₃ giderim verimine pH 3 değerinde ulaşılmıştır. pH 2 ile 6 aralığında gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda GA₃ ayrışması için, reaksiyon çözeltisinin pH'sı 2'den 3'e arttırıldığında ayrışma verimi artmış, pH 3'ün üzerinde artan pH değerlerine karşılık verim azalmıştır. Optimum pH değerinde elde edilen GA₃ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %51 ve %7'dir.

Fenton oksidasyon çalışmalarına bakıldığında Fenton reaksiyonlarında en önemli parametrelerden biri pH değeridir. Yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğunda optimum pH değeri 3 olarak belirlenmiştir (Badawy ve ark., 2006, Mota ve ark., 2008,

Tamimi ve ark., 2008, Affam ve ark., 2012, Tokumura ve ark., 2006). pH değeri OH•'nin oksidasyon potansiyelinde belirleyici etkiye sahiptir, çünkü pH değeri oksidasyon potansiyeliyle ters bağlantılıdır (Badawy ve ark., 2006). Yüksek pH'da organik kimyasalların ayrışımı demir iyonlarının Fe(OH)₃ şeklinde oluşabileceğinden azalır. Bu durum pH 3'den büyük olduğunda Fe(OH)₃ ortaya çıkınca hesaplanır. Fe(OH)₃ düşük etkinliğe sahip ve H₂O₂ ile reaksiyona girmez. Çok düşük pH ve çok yüksek konsantrasyonda hidrojen iyonları olduğunda yüksek konsantrasyonlu hidrojen iyonları sırasıyla demir iyonlarının ve hidroksil radikallerinin üretim oranlarında dahi azalmaya sebep olarak FOOH²⁺ oluşumunda yavaşlamaya sebep olur (Lu ve ark., 1999). H₂O₂ pH<2,0'de oksonyum iyonu şeklinde (H₃O₂⁺) çözünür. Oksonyum iyonu Fe²⁺ iyonlar ile H₂O₂'nin reaktifliğini azaltır, dolayısıyla OH• konsantrasyonu azalır (Kavitha ve Palanivelu, 2003). Daha düşük pH'larda [Fe²⁺(H₂O)]²⁺ oluşumu meydana geldiğinden daha az OH• radikali üretilmektedir. pH>4 olması halinde Fe²⁺ komplekslerinin oluşumundan dolayı parçalanma hızı azalır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). pH 4'den yüksek olduğunda H₂O₂ ayrışımı azalmakta ve az miktarda OH• üretilmektedir (Li ve ark., 2009).

4.2. Fenton Prosesinde H₂O₂ Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

Fenton prosesinde optimum pH değeri 3 olarak belirlendikten sonra sabit Fe²⁺ konsantrasyonunda (Fe²⁺=0,05 mM), 0,05-1,25 mM arasında farklı H₂O₂ konsantrasyonlarının GA₃ giderim verimine etkileri tespit edilmiş ve GA₃ ve TOK giderim verimleri Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



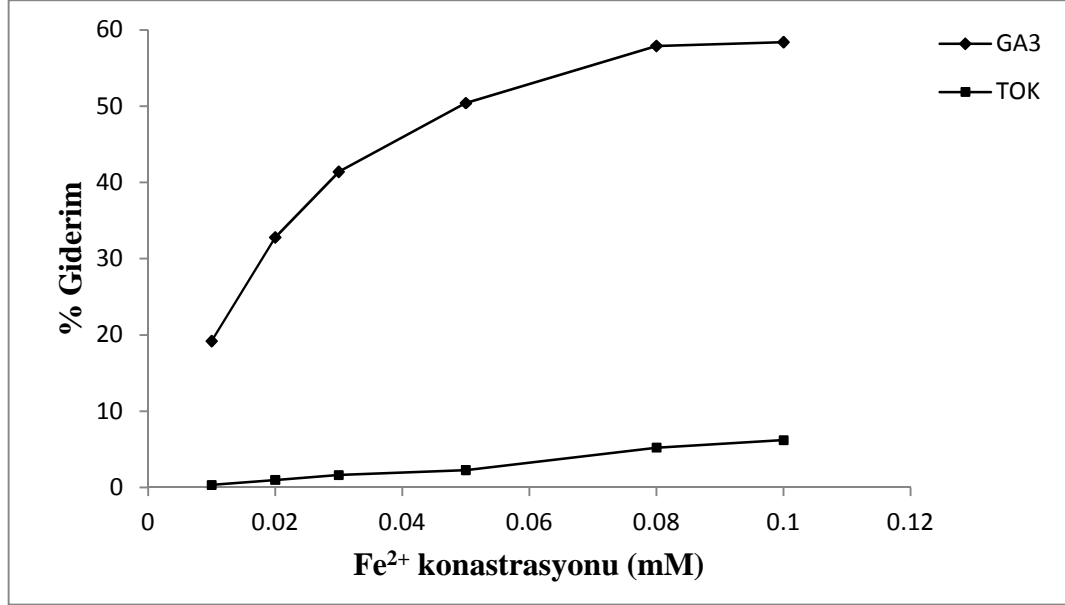
Şekil 4.2. Farklı H₂O₂ değerlerinde GA₃ ve TOK giderim verimleri (GA₃= 0,144 mM, pH=3, [Fe²⁺]= 0,05 mM, t= 30 dk., 22±2°C).

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi Fenton prosesinde en yüksek GA₃ giderim verimine 1 mM H₂O₂ değerinde ulaşılmıştır. H₂O₂ 0,05-1,25 mM aralığında gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda GA₃ ayrışması için, reaksiyon çözeltisindeki H₂O₂ konsantrasyonu 0,05’den 1mM’a arttırıldığında ayrışma verimi artmış, 1 mM üzerinde artan H₂O₂ değerlerine karşılık verim azalmıştır. Optimum H₂O₂ değerinde elde edilen GA₃ ve TOK giderim verimleri sırasıyla %44 ve %4’dur.

H₂O₂ konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Xu ve ark., 2004, Guedes ve ark., 2003). Ancak, fazla miktarda H₂O₂ durumunda OH• ile reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008, Alaton ve Gürses, 2004). Ayrıca fazla H₂O₂ OH• oluşumunu artırır. Buna rağmen fazla miktarda OH• diğer OH•’leri ile karşı tepki yapmaktadır (Tokumura ve ark., 2006). Yüksek konsantrasyonda H₂O₂ oto-ayrışım gerçekleştirir. Aynı zamanda OH• etkili olarak H₂O₂ ile tepkime yapar ve oksidatif güç koşullarında OH• den önemli olarak daha az etkili perhidroksil radikal (OH₂•) ürününü oluşturur. Sonunda OH•’de OH₂• ile H₂O üreten reaksiyonu oluşturabilir (Zhang ve Pagilla, 2010, Bensalah ve ark., 2011).

4.3. Fenton Prosesinde Demir İyonu (Fe^{2+}) Konsantrasyonunun Giderim Verimine Etkisi

Fenton prosesinde optimum pH değeri 3 olarak ve optimum H_2O_2 dozu 1 mM olarak belirlendikten sonra sabit pH ile sabit H_2O_2 konsantrasyonunda ($H_2O_2=1$ mM), 0,01-0,1 mM arasında farklı Fe^{2+} konsantrasyonlarının GA_3 giderim verimine etkileri tespit edilmiş ve GA_3 ve TOK giderim verimleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı Fe^{2+} değerlerinde GA_3 ve TOK giderim verimleri ($GA_3= 0,144$ mM, pH=3, $[H_2O_2]= 1$ mM, t= 30 dk., $22\pm 2^\circ C$).

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi Fenton prosesinde en yüksek GA_3 giderim verimine 0,1 mM Fe^{2+} değerinde ulaşılmıştır. Fe^{2+} 0,01 ile 0,1 mM aralığında gerçekleştirilen Fenton reaksiyonunda GA_3 ayrışması için, reaksiyon çözeltisindeki Fe^{2+} konsantrasyonu 0,01’den 0,08 mM’a arttırıldığında ayrışma veriminde fark edilen artış, 0,08 mM’den 0,1 mM’a artan Fe^{2+} değerlerinde verim fazla artmadan sabit değere yaklaşmıştır. Gerek veriminde fazla değişim olmamasından gerekse reaksiyon sonunda Fe^{2+} kaynaklı çamur oluşumunun azaltımından dolayı optimum Fe^{2+} konsantrasyonu 0,08mM olarak seçilmiştir. Optimum Fe^{2+} konsantrasyonu olarak seçilen 0,08 mM değerinde elde edilen GA_3 ve TOK giderim verimleri sırasıyla %58 ve %5’dir.

Demir iyonu konsantrasyonunun artması ile oksidasyon verimi de artmaktadır (Guedes ve ark., 2003, Tamimi ve ark., 2008). Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla pestisit gibi ortamdan giderilmesi düşünülen maddelerin parçalanma hızı artar. Ancak, belli

konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Hatta fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ, 2008). Yüksek konsantrasyonda demir Foto-Fenton reaksiyonun başlangıcında reaksiyon kabında bulanıklık oluşumuna yol açar ve artık ayrışmada gelişime dikkat etmek gerekir. Bu bulanıklık UV-ışığının absorpsiyonunu azaltmakta ve hidroksil radikallerinin tekrar birleşimini desteklemektedir (Momani ve ark., 2004).

4.4. Foto-Fenton Prosesinde UV Şiddetinin Giderim Verimine Etkisi

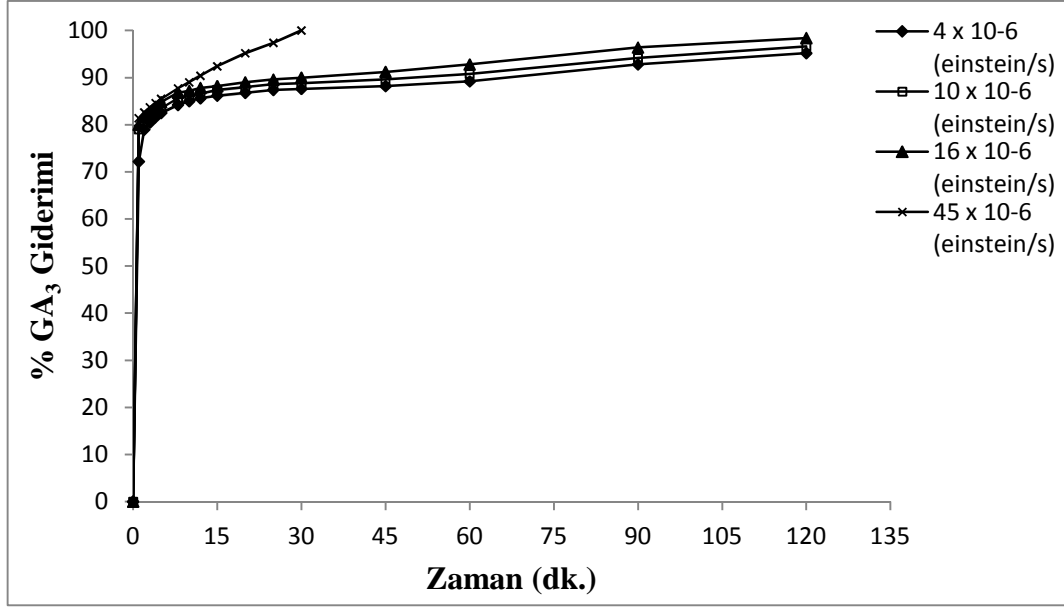
Foto-Fenton prosesinde artan UV-A ışık şiddetinin pestisit ayrışma ve mineralizasyon verimlerine etkisi, 6 adet UV-A lambası içeren fotoreaktör kullanılarak belirlenmiştir. Farklı UV-A ışık şiddetlerinde gerçekleştirilen Foto-Fenton reaksiyonları esnasında belirli zaman aralıklarında alınan reaksiyon çözeltilerinde, reaksiyon durdurulduktan sonra GA₃ ve TOK konsantrasyonları tayin edilerek UV-A ışık şiddetindeki artışın GA₃ ayrışma ve mineralizasyon verimine etkisi değerlendirilmiştir. Lamba adetine karşılık gelen UV-A ışık şiddeti Çizelge 4.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1. Uygulanan UV-A ışık şiddetleri.

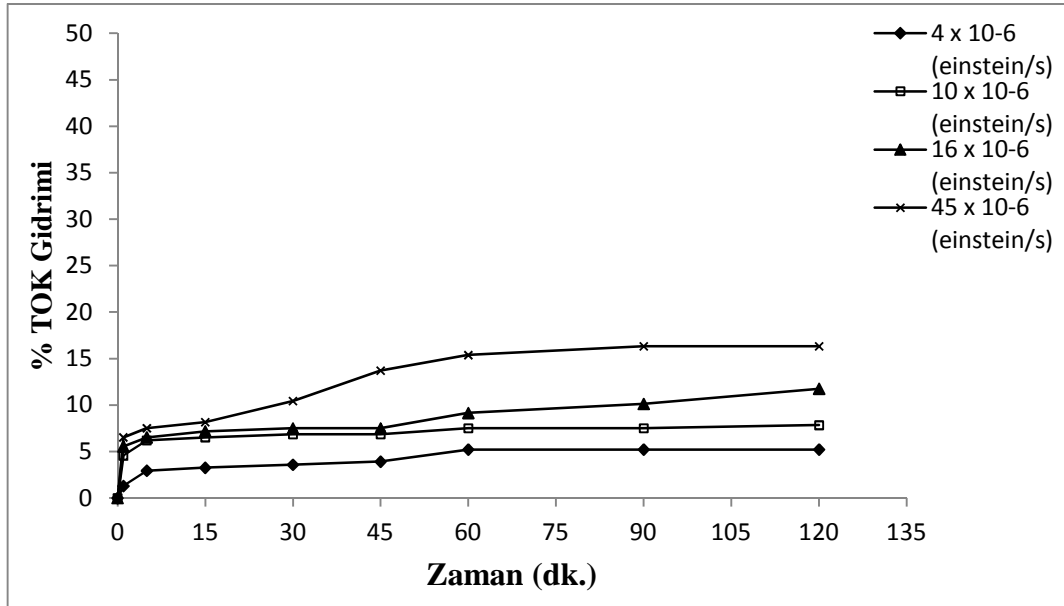
UV-A lamba sayısı	Kullanılan UV-A lamba numaraları	UV-A ışık şiddeti (einstein/s)
1	1	4 x 10 ⁻⁶
2	1 – 4	9 x 10 ⁻⁶
3	2 – 4 – 6	10 x 10 ⁻⁶
4	2 – 3 – 5 – 6	15 x 10 ⁻⁶
5	1 – 2 – 3 – 4 – 5	16 x 10 ⁻⁶
6	1 – 2 – 3 – 4 – 5 - 6	45 x 10 ⁻⁶

GA₃’in Foto-Fenton prosesi deneyleri Fenton prosesleri ile en iyi ayrışmanın elde edildiği optimum proses koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Foto-Fenton prosesinde UV ışık şiddeti H₂O₂ fotolizi (i) ve Fe³⁺ iyonların Fe²⁺ iyonlarına foto üretiminde çoğunlukla kullanılmaktadır (Muruganandham ve Swaminathan, 2004). Fenton prosesinde optimum pH değeri 3 olarak, optimum H₂O₂ konsantrasyonu 1 mM ve Fe²⁺ konsantrasyonu 0,08 mM olarak belirlendikten sonra optimum şartlar altında farklı UV ışık şiddetinin GA₃ ile TOK giderim verimine etkileri tespit edilmiş ve GA₃ ile TOK giderim verimleri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Farklı ışık şiddeti değerlerinde GA₃ giderim verimleri (GA₃= 0,144 mM, pH=3, [Fe²⁺]/ [H₂O₂]= 0,08 mM/1 mM, t= 120 dk., 22±2°C).



Şekil 4.5. Farklı ışık şiddeti değerlerinde TOK giderim verimleri (GA₃= 0,144 mM, pH=3, [Fe²⁺]/ [H₂O₂]= 0,08 mM/1 mM, t= 120 dk., 22±2°C).

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te görüldüğü gibi Foto-Fenton prosesinde en yüksek GA₃ ve TOK giderim verimine 6 lambada 45 x 10⁻⁶ einstein/s ışık şiddetinde ulaşılmıştır. 4 x 10⁻⁶ ve 45 x 10⁻⁶ einstein/s ışık şiddeti aralığında gerçekleştirilen Foto-Fenton reaksiyonunda GA₃ ayrışımı ve mineralizasyonu için, ışık şiddetinin 4 x 10⁻⁶'dan 45 x 10⁻⁶ einstein/s'ye artırıldığında giderim verimi artmış ve de 45 x 10⁻⁶ einstein/s ışık şiddetinde ilk 30 dk.

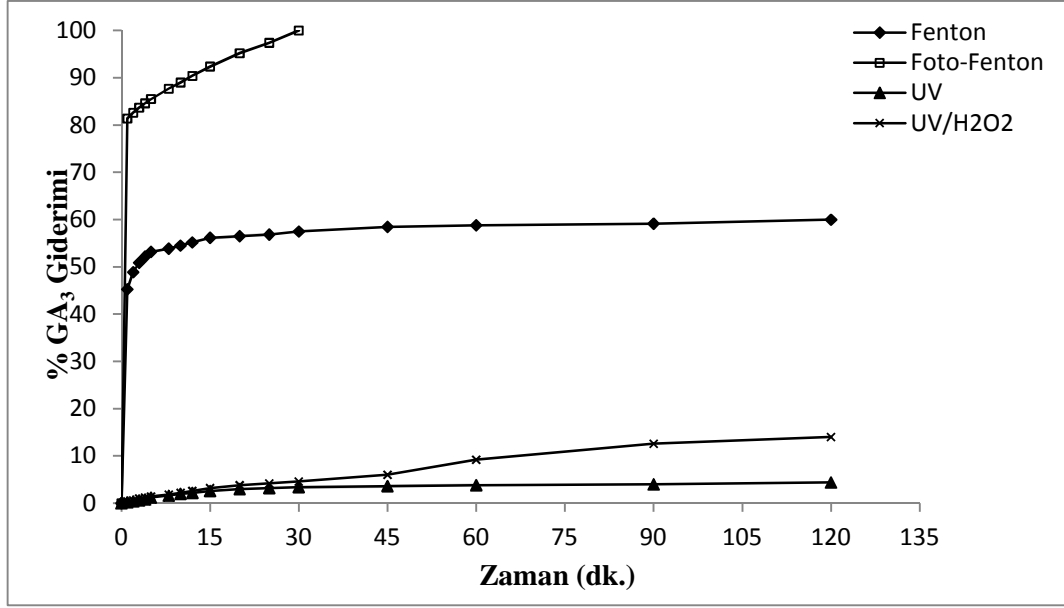
içinde % 100 GA₃ giderilmiş olup 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda ise % 16 TOK giderilmiştir.

Fenton reaksiyonuna karşın TOK ayrışımı Foto-Fenton reaksiyonunda artmaktadır. Işınlama reaksiyonunda UV ışını OH• oluşumunda H₂O₂ ve Fe³⁺ kompleks iyonlarının fotolizi ile katkıda bulunurlar. H₂O₂ varlığında Fe³⁺ türlerinin fotolizinden tekrar üretilen Fe²⁺ sonradan H₂O₂ tarafından tekrar oksitlenir ve organik bileşiklerin oksidasyonunu hızlandırmak için yeni OH• üretir (Badawy ve ark., 2006).

Foto-Fenton prosesinde UV gücünün artmasıyla kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang ve ark., 2000, Muruganandham ve Swaminathan, 2004). UV ışık şiddetindeki artış muhtemelen OH• miktarında önemli artışla sonuçlanmaktadır (Tokumura ve ark., 2006). Böylelikle Foto-Fenton'da meydana gelen OH• radikalleri ışık şiddetinin artmasıyla artmaktadır (Tekbaş ve ark., 2008).

4.5. İleri Oksidasyon Prosesleri ile GA₃ Ayrışımı

GA₃'in en etkin giderim verimini sağlayacak optimum konsantrasyon, pH ve ışık şiddetinin belirlendiği yukarıdaki çalışmalar ışığında sistem kinetiğinin gözlemlenmesi için optimum Fe²⁺ ve H₂O₂ konsantrasyonlarında pH=3 değerinde ve 45 x 10⁻⁶ einstein/s ışık şiddetinde 0,144 mM GA₃ çözeltisi kullanılarak 2 saat süreli deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma sonuçları Fenton ve Foto-Fenton prosesleri için Şekil 4.6'da verilmiştir.

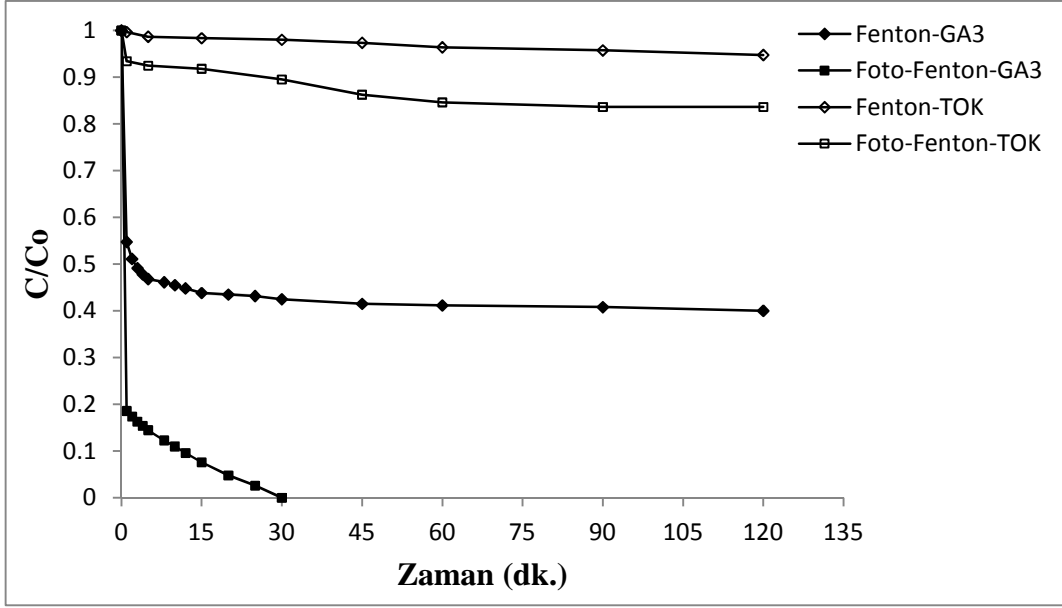


Şekil 4.6. Optimum şartlar altında farklı ileri oksidasyon prosesleriyle GA₃ giderim verimleri (GA₃= 0,144 mM, pH= 3, [Fe²⁺]/[H₂O₂]= 0,08 mM/ 1 mM, Işık şiddeti=45x10⁻⁶ einstein/s, t= 120 dk., 22±2°C).

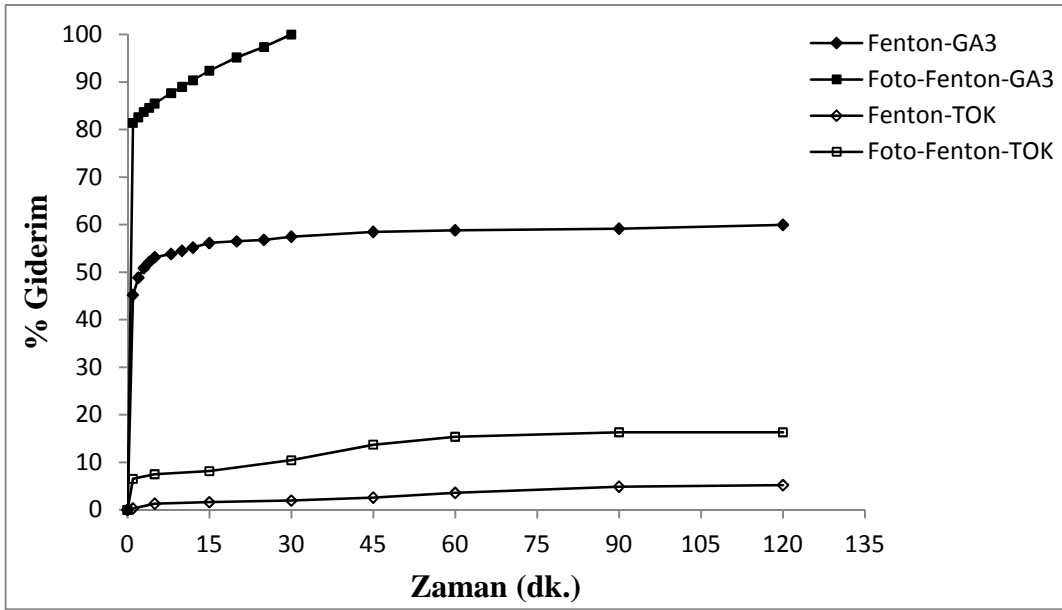
Deney sonuçlarında da görüldüğü gibi Fenton prosesinde GA₃ 2 saatlik periyot süresince ilk 15 dk. da hızlı bir azalma göstererek % 56'ya ulaşmış daha sonraki zaman aralığında ise giderim veriminin hızı azalarak 2 saat sonunda % 60 ulaşmıştır. Foto-Fenton deneyinde ise GA₃'in ilk 30 dk. içinde hızlı bir şekilde ayrışarak %100 giderim elde edildiği görülmüştür. Fenton ve Foto-Fenton proseslerine ek olarak yapılan UV ve UV/H₂O₂ prosesleri incelendiğinde 2 saatlik periyot içinde giderimin sırasıyla % 4 ve 14 değerlerine ulaştığı gözlenmiştir.

4.6. Fenton ve Foto-Fenton Yöntemleri için GA₃ Ayrışma ve Mineralizasyon Kinetikleri

GA₃'in ayrışma ve mineralizasyonu birinci derecede kinetiğe (Pseudo) uygunluk göstermiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen giderim verimleri Şekil 4.7 ve 4.8'de, sayısal veriler Çizelge 4.2' de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Optimum şartlar altında Fenton ve Foto-Fenton prosesleriyle GA₃ ve TOK giderimleri (GA₃= 0,144 mM, pH=3, [Fe²⁺]/ [H₂O₂]= 0,08 mM/1 mM, Işık şiddeti=45x10⁻⁶ einstein/s, t= 120 dk., 22±2°C).



Şekil 4.8. Optimum şartlar altında Fenton ve Foto-Fenton prosesleriyle GA₃ ve TOK giderim verimleri (GA₃= 0,144 mM, pH=3, [Fe²⁺]/ [H₂O₂]= 0,08 mM/1 mM, Işık şiddeti= 45 x 10⁻⁶ einstein/s, t= 120 dk., 22±2°C).

Çizelge 4.2. GA₃'in Fenton ve Foto-Fenton prosesleriyle ayrışımı ve mineralizasyonu ile ilgili birinci derecede kinetik (Pseudo) sabiti (k), korelasyon katsayısı (r²) ve giderim oranları (%)(GA₃= 0,144 mM, pH=3, [Fe²⁺]/ [H₂O₂]= 0,08 mM/1 mM, t=120dk.).

	GA ₃			TOK		
	k (1/dk)	r ²	%	k (1/dk)	r ²	%
Fenton	0,0335	0,988	60	0,00044	0,997	5
Foto-Fenton	0,1459 ^a	0,992	100 ^a	0,00148	0,990	16

^a Toplam ayrışma 30. dk.'da gerçekleşmiştir.

Fenton ve Foto-Fenton deneylerde GA₃ gideriminde en yüksek verimi sağlayacak optimum dozların belirlenmesi amacıyla numunelerde 2-6 pH değerlerinde farklı dozlarda FeSO₄.7H₂O (0,01-0,1 mM) ve H₂O₂ (0,5-1,25 mM) konsantrasyonları denenmiştir. Foto-Fenton yönteminde yine ise numuneler pH 3 değerlerine ayarlanarak, optimum dozlarda FeSO₄.7H₂O (0,08 mM) ve H₂O₂ (1mM) konsantrasyonlarına karşılık, farklı ışık şiddetlerinde 4x10⁻⁶–45x10⁻⁶ einstein/s deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, Fenton prosesi için; pH=3, Fe²⁺=0,08 mM ve H₂O₂=1 mM, Foto-Fenton prosesi için ise; pH=3, Fe²⁺=0,08 mM ve H₂O₂=1 mM dozlarına karşılık ışık şiddeti 45x10⁻⁶ einstein/s optimum olarak tespit edilmiştir.

Tespit edilen optimum şartlar ile 2 saatlik giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Fenton prosesi için; GA₃ ve TOK giderim verimleri sırasıyla; %60 ve %5 olarak belirlenmiştir. Foto-Fenton prosesi için ise; GA₃ ve TOK giderim verimleri sırasıyla; %100 ve %16 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3.'de daha önce yapılmış benzer çalışmalar ile bu çalışmadan elde edilen sonuçlar özet halinde gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Fenton yöntemleri ile pestisit giderim çalışmaları.

Pestisit adı	Giderim prosesi	Proses koşulları	Pestisit giderimi	TOK giderimi	KOI giderimi	Literatür
Methomyl	Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =0,5 mM, H ₂ O ₂ =1 mM	100	23	-	Tamimi ve ark., (2008)
	Foto-Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =0,5 mM, H ₂ O ₂ =1 mM	100	48	-	
3-Indolebutyric Acid	Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =0,2 mM, H ₂ O ₂ =0,6 mM	97	16	53	Üstün ve ark. (2010)
Imidacloprid	Foto-Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =35 mg/L, H ₂ O ₂ =350 mg/L	100	67	80	Zaror ve ark., (2008)
Esfenvalerate	Foto-Fenton prosesi	pH=2,5, Fe ³⁺ =5 mM, H ₂ O ₂ =25 mM	75	46	-	Colombo ve ark., (2011)
Simazine	Fenton prosesi	pH=3,5, Fe ²⁺ =15 mg/L, H ₂ O ₂ =55 mg/L	100	32	-	Çatalkaya ve Kargi, (2009)
Paraquat	Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =0,5 mM, H ₂ O ₂ =16 mM	100	40	-	Santos ve ark., (2011)
İmazapyr	Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =1 mM, H ₂ O ₂ =10 mM	100	-	80	Kaichouh ve ark., (2004)
	Foto-Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =0,1 mM, H ₂ O ₂ =1 mM	100	-	90	
Triazophos	Fenton prosesi	pH=4, Fe ²⁺ =2,5 g/L, H ₂ O ₂ =100 ml/L	-	-	96	Li ve ark., (2009)
Parathion	Fenton prosesi	pH=3, Fe ²⁺ =1 mM, H ₂ O ₂ =3 mM	48	-	-	Fan ve ark., (2011)
Gibberellik Asit	Fenton prosesi	pH=3, Fe²⁺=0,08mM, H₂O₂=1mM	60	5	-	Bu çalışma
	Foto-Fenton prosesi	pH=3, Fe²⁺=0,08mM, H₂O₂=1mM	100	16	-	

4.7. Fotoreaktör için Elektrik Enerjisi Tüketiminin Hesaplanması

Fotoreaktör ile yapılan Foto-Fenton prosesi deneylerinde, uygulanan farklı UV-A ışık şiddetleri altında gerçekleşen pestisit ve TOK giderimi için *tüketilen elektrik enerjisi* (EE), çalışılan proses koşullarında aşağıda verilen formül ile hesap edilmiştir (Yonar ve ark. 2005, Azak, 2012, Bolton ve ark., 2001). Bu formülasyonun 1. dereceden kinetik izleyen düşük kirletici konsantrasyonları için uygun olduğu ifade edilmiştir.

1 m³ kirletici içeren suda, 1. dereceden bir büyüklükle C konsantrasyonundaki kirleticinin ayrışması (giderimi) için *tüketilen elektrik enerjisi* (EE) (kWh/m³);

$$(EE) = (P * t) / (V * \log (C_0/C)) \quad (4.1)$$

P = Güç (kW)

t = UV-A ışımaya süresi (saat)

C_0 = Giriş (başlangıç) konsantrasyonu (mg/L)

C = Çıkış (son) konsantrasyon (mg/L)

V = Hacim (m³)

Buna göre, Foto-Fenton prosesi ile çalışılan koşullarda, UV-A ışık şiddetine bağlı olarak GA₃ giderimi için ve TOK konsantrasyonlarının giderimi için tüketilen elektrik enerjileri EE (kWh/m³) cinsinden Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Foto-Fenton prosesi ile GA₃ giderimi için ve TOK konsantrasyonlarının giderimi için elektrik enerjisi tüketimleri EE (kWh/m³) (GA₃= 0,144 mM, pH=3, [Fe²⁺]/ [H₂O₂]= 0,08 mM/1 mM).

UV-A Işık şiddeti (einstein/s)	GA ₃		TOK	
	% Giderim	E _{EO} (kWh/m ³)	% Giderim	E _{EO} (kWh/m ³)
4x10 ⁻⁶	95	34,09	5	1 956
10x10 ⁻⁶	97	91,83	8	3 857
16x10 ⁻⁶	98	125	12	4 166
45x10 ⁻⁶	>99,99	1,33	16	3 506

GA₃’in Foto-Fenton prosesi ile gideriminde en hızlı ayrışmanın gerçekleştiği 45x10⁻⁶ einstein/s UV-A ışık şiddetinde aynı zamanda elektrik enerjisi tüketimi bakımından en ekonomik pestisit giderimi de gerçekleşmiştir. GA₃’in Foto-Fenton prosesi ile

gideriminde TOK giderimi sırasında en düşük elektrik enerjisi tüketimi 4×10^{-6} einstein/s UV-A ışık şiddetinde gerçekleşmiştir.

4.8. Birim Atıksu Maliyeti

Fenton prosesi için işletme maliyetleri gerçekleştirilmiş ve hesaplamalar sonucunda elde edilen maliyet değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. Birim atıksu maliyet hesaplamaları m^3 başına, işletme masrafları olan kimyasal maddeler dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Maliyet profiline laboratuvar masrafları ve çamur bertaraf maliyeti dahil edilmemiştir.

Çizelge 4.5. Çalışılan yöntemlerin işletme maliyetleri.

Fenton Prosesi						Aritma Maliyeti (€/m ³)
Kimyasallar	FeSO ₄ .7H ₂ O (kg)	H ₂ O ₂ (kg)	H ₂ SO ₄ (kg)	NaOH (kg)		0,065
Birim Maliyet (€)	0,23	0,55	0,25	0,32		
Foto- Fenton Prosesi						Aritma Maliyeti (€/m ³)
Kimyasallar	FeSO ₄ .7H ₂ O (kg)	H ₂ O ₂ (kg)	H ₂ SO ₄ (kg)	NaOH (kg)	Elektrik (kWh)	0,575
Birim Maliyet (€)	0,23	0,55	0,25	0,32	0,39	

GA₃'in İOP'leri ile arıtımı sonucu elde edilen birim m³ başına arıtma maliyetlerine göre Fenton prosesi Foto-Fenton prosesine göre daha uygun maliyetli görülmele birlikte GA₃'in Fenton prosesinde tamamen giderilmediği göz önüne alındığında Foto-Fenton prosesinde GA₃'in kısa sürede ve tamamen ayrışmasından dolayı ve de Fenton prosesi sonucunda oluşan demir çamurunun Foto-Fenton prosesiyle azaltılması sebebiyle çamur bertarafı maliyete dahil edilirse Foto-Fenton prosesinin uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada yüzeysel ve yeraltı sularına karışma riski olan ve toksik özelliğe sahip bir BGD türü olan GA₃ pestisitinin sulardan gideriminde hazırlanan sentetik atıksu numuneleri üzerinde Fenton ve Foto-Fenton prosesleri kullanılmış ve GA₃ ve TOK ölçümleri gerçekleştirilerek proseslerin giderim verimleri hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş bu yöntemleri etkileyen parametreler incelenerek optimum işletme koşulları tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen laboratuvar çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmektedir.

Fenton proseslerinde, ilk etapta proses bağımsız değişkenlerinin GA₃'in ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerindeki etkileri ve optimum proses koşulları belirlenmiştir.

Bu doğrultuda Fenton proseslerini etkileyen parametreler; pH, Fe²⁺ konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonları olarak belirlenmiştir. Çalışmada en uygun değerlerin tespit edilebilmesi için; Fe²⁺ 0,01-0,1 mM ve H₂O₂ 0,05-1,25 mM dozları arasında seçilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre Fenton prosesinde en iyi GA₃ giderim verimi için elde edilen optimum koşullar; pH=3, Fe²⁺ =0,08 mM; H₂O₂ =1 mM olarak bulunmuştur. Optimum şartların belirlendiği deneyler sonucunda GA₃ giderimine Fe²⁺ konsantrasyonunun etkisinin diğer şartlardan daha etkili olduğu gözlenmiştir. Daha sonra belirlenen optimum ortam şartlarında 2 saatlik sürekli ölçüm denemeleri yapılmış ve GA₃ ile TOK için elde edilen giderim verimleri sırasıyla; %60 ve %5 olarak belirlenmiştir.

Foto-Fenton proseslerinde ise konvansiyonel arıtma tesislerine kolaylıkla adapte olabilecek özellikte özgün tasarlanmış bir fotoreaktör kullanılmıştır. Uygulanan UV-A ışımalarının GA₃'in ayrışma ve mineralizasyon davranışı üzerindeki etkilerinin analitik olarak karşılaştırılabilir olması için Fenton prosesleri ile belirlenen optimum proses koşullarında çalışılmış, optimum UV-A ışık şiddeti konvansiyonel optimizasyon yöntemi ile belirlenmiştir. UV-A ışık şiddetleri aktinometrik yöntemle ölçülmüş ve 4x10⁻⁶ einstein/s ile 45x10⁻⁶ einstein/s aralığında değişen UV-A ışık şiddetlerinde çalışılmıştır. Foto-Fenton proseslerinde Fenton prosesinde belirlenen optimum pH, Fe²⁺ konsantrasyonu ve H₂O₂ konsantrasyonları doğrultusunda optimum UV-A ışık şiddetinin tespiti için farklı ışık şiddetleri seçilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre Foto-Fenton prosesinde en iyi GA₃ giderim verimi için elde

edilen optimum UV-A ışık şiddeti 45×10^{-6} einstein/s olarak bulunmuştur. Daha sonra belirlenen optimum ortam şartlarında 2 saatlik sürekli ölçüm denemeleri yapılmış ve GA₃ ile TOK için elde edilen giderim verimleri sırasıyla; %100 ve %16 olarak belirlenmiştir.

GA₃ pestisitinin gideriminde Fenton proseslerine nazaran Foto-Fenton proseslerinin daha etkin olduğu ve Foto-Fenton prosesi ile GA₃'in tamamen yok olmasının ve TOK mineralizasyonunun mümkün olduğu belirlenmiştir.

Yukarıdaki sonuçlar göstermektedir ki Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile GA₃'in ayrışma ve mineralizasyonu doğrultusunda atıksulardan etkin bir giderimin sağlanabileceği tespit edilmiştir. Fenton ve Foto-Fenton prosesleri ile pestisit giderimi üzerine örnekler yeni gelişmekte olan uygulama alanlarıdır ve gelecekte arıtma yöntemi olarak pratik uygulamalarının giderek yaygınlaşacağı ve gelişeceği öngörülmektedir. GA₃'in tarımda sıkça kullanılması ve bu kimyasalların farklı su sistemlerine karışması sağlık açısından risk teşkil etmektedir. Ayrıca bu organik maddenin kullanımı ile ilgili herhangi bir kısıtlama ya da belirli kullanım tekniğinin olmaması yanında bu kirleticilerin doğal çevreye karışması halinde herhangi bir sağlık riski oluşturmadan bertarafı sağlanması doğrultusunda bir çalışmanın olmamasından dolayı önemli bir sorun olarak göz önüne alınması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı bu kimyasalların doğal çevreye karışmadan uygulanacak arıtma yöntemleri ile giderimi büyük önem arz etmektedir.

Dünya nüfusunun giderek artmasıyla paralel olarak artan gıda talebinin karşılanması bakımından BGD ve diğer pestisitlerin kullanımı tarımsal uygulamalarda vazgeçilmez hale gelmiştir. Bilinçsiz ve gereğinden fazla BGD kullanımından dolayı doğada ki tüm canlılar açısından önemli bir sorun ortaya çıkmaktadır. Bu tür kimyasal maddelerin insan ve diğer canlıların bünyesinde birikerek farklı sağlık sorunlarına sebep olduğu yapılan bir çok araştırmada ortaya konulmuştur.

Bursa ili önemli su kaynaklarına sahip, tarımsal faaliyetlerin yoğun olarak yapıldığı ve tarımsal faaliyetlerde BGD kullanımının sıklıkla görüldüğü illerimizdendir. Bu sebeple Bursa'nın geniş tarımsal uygulama alanlarına, su kaynaklarına ve geniş nüfusa sahip olmasından dolayı tarımsal alanlarda kullanılan kimyasal maddelerin kontrolü

gerekmektedir. Bu doğrultu kapsamında yapmış olduğumuz çalışmanın Bursa ilimiz başta olmak üzere diğer tarımsal faaliyetlerin gerçekleştiği bölgelerde su kaynaklarının korunması ve gelecek nesillere güvenle aktarılabilmesi adına ileri oksidasyon proseslerinin pestisit içeren atıksuların arıtımında kullanımının teşvik edilmesine yönelik yararlı bir kaynak olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdessalem, A.K., Bellakhal, N., Oturan, N., Dachraoui, M., Oturan, M.A. 2010.** Treatment of a Mixture of Three Pesticides by Photo- and Electro-Fenton Processes, *Desalination*, 250:450-455.
- Affam, A.C., Chaudhuri, M., Kutty, S.R.M. 2012.** Fenton Treatment of Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil Pesticides in Aqueous Solution, *Journal of Environmental Science and Technology*, 5(6):407-418.
- Akal Solmaz, S.K., Azak, H., Üstün, G.E., Morsünbül, T. 2010.** Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15(1):179-194.
- Akbal, F., Balkaya, N. 2002.** Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Dergisi* 4:47-55.
- Akgül, H. 2008.** Büyüme ve Gelişim Düzenleyiciler, *Eğirdir Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Yayını*, 12:1-51.
- Akyol, H. 2008.** Bitki Gelişim Düzenleyicileri ve Etki Mekanizmaları, Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Samsun.
- Alaton, İ.A., Gürses, F. 2004.** Penisilin Prokain G Antibiyotik Formülasyon Atıksuyunun Fenton-benzeri ve Foto-fenton-benzeri İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin İncelenmesi, *S.K.K.D.*, 14(1):11-16.
- Alves, S.A., Ferreira, T.C.R., Sabatini, N.S., Trientini, A.C.A., Migliorini, F.L., Baldan, M.R., Ferreira, N.G., Lanza, M.R.V. 2012.** A Comparative Study of the Electrochemical Oxidation of the Herbicide Tebuthiuron Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *Chemosphere*, 88:155-160.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. 1999.** Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, 53:51-59.
- Anonim, 1998,** Advanced Photochemical Oxidation Process, Handbook, US. EPA, Washington, DC.
- Anonim, 2005.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed., APHA, WEF and AWWA, Washington, DC, USA, 2005.
- Anonim, 2008.** European Commission Health ve Consumers Directorate-General. Directorate E-Safety of the Food Chain. Unit E.3-Chemicals, Contaminants, Pesticides. Gibberellic Acid, SANCO/2613/08-rev.1.
- Anonim, 2009.** Hürriyet Tarım İl Müdürlüğü, Bitki Koruma İl Şube Müdürlüğü, Bursa, <http://www.kkgm.gov.tr>
- Anonim, 2012a.** Material Safety Data Sheet Gibberellic acid MSDS, [http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927177-\(2012\)](http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927177-(2012)).
- Anonim, 2012b.** 814464 Gibberellic Acid for Synthesis, [http://www.merckmillipore.com/turkey/gibberellic-acid/-\(2012\)](http://www.merckmillipore.com/turkey/gibberellic-acid/-(2012))
- Anotai, J., Jevprasesphant, A., Lin, Y.M., Lu, M.C. 2012.** Oxidation of aniline by titanium dioxide activated with visible light, *Separation and Purification Technology*, 84:132-137.

- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., García-Río, L. 2008.** The Mobility and Degradation of Pesticides in Soils and The Pollution of Groundwater *Resources, Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123:247-260.
- Ataş, İ. 2012.** Naftalin Asitik Asit (Naa)'ın Fenton Yöntemleri İle Gideriminin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bursa.
- Aydın, M.E., Özcan, S., Sarı, S. 2003.** Konya Ana Tahliye Kanalında Su ve Sedimentte Organoklorlu Pestisitler (OCPs), V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 112-125, 1-4 Ekim 2003, Ankara.
- Aydoğdu, M., Boyraz, N. 2005.** Bitki Büyüme Düzenleyicileri (Hormon) ve Hastalıklara Dayanıklılık (Derleme), *Bitkisel Araştırma Dergisi*, 1:35-40.
- Azak, S.H. 2012.** İleri Oksidasyon Prosesleri İle Sulardan Pestisit Gideriminin Araştırılması. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bursa.
- Azrague, K., Pradines, V., Bonnefille, E., Claparols, C., Maurette, M.T., Benoit-Marquié, F. 2012.** Degradation of 2,4-Dihydroxybenzoic Acid by Vacuum UV Process in Aqueous Solution: Kinetic, Identification of Intermediates and Reaction Pathway, *Journal of Hazardous Materials*, 237-238:71-78.
- Babuponnusami, A., Muthukumar, K. 2012.** Advanced Oxidation of Phenol: A Comparison Between Fenton, Electro-Fenton, Sono-Electro-Fenton and Photo-Electro-Fenton Processes, *Chemical Engineering Journal*, 183:1-9.
- Badawy, M.I., Ghaly, M.Y., Gad-Allah, T.A. 2006.** Advanced Oxidation Processes for the Removal of Organophosphorus Pesticides From Wastewater, *Desalination*, 194:166-175.
- Baklaya, N. 1998,** Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri, I. Atık Su Sempozyumu kitabı içinde (Editörler; V. Atlı, İ. Belenli), 310-315, Kayseri.
- Balkaya, N., Arslan, A. 2004.** Sulu Çözeltilerdeki Pestisitlerin Güneş Işığı Etkisiyle Bozunumu, *Ekoloji*, 14(53):18-24.
- Bari, R., Jones, J.D.G. 2009.** Role of Plant Hormones in Plant Defence Responses, *Plant Mol. Biol.*, 69:473-488.
- Bayarri, B., Gonzalez, O., Maldonado, M.I., Gimenez, J., Esplugas, S. 2007.** Comparative Study of 2,4-Dichlorophenol Degradation with Different Advanced Oxidation Processes, *J. Sol. Energy Eng.*, 129(1):60-67.
- Bensalah, N., Khodary, A., Abdel-Wahab, A. 2011.** Kinetic and Mechanistic Investigations of Mesotrione Degradation in Aqueous Medium by Fenton Process, *Journal of Hazardous Materials*, 189:479-485.
- Birgül, A., Akal Solmaz, S.K. 2007.** Tekstil Endustrisi Atıksuları Uzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOI ve Renk Gideriminin Araştırılması, *Ekoloji*, 15(62):72-80.
- Bojanowska-Czajka, A., M. Trojanowicz, M., Galezowska, A., Nichipor, H., Zimek, Z., Marty, J.L., Nalecz-Jawecki, G. 2010.** Radiolytic Removal of Selected

Pesticides From Waters and Waste Using Ionizing Radiation. *Separation Science and Technology*, 45:1651–1657.

Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W., Tolman, C.A. 2001. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Technologies for Both Electric- and Solar-Driven Systems, *Pure Appl. Chem.*, 3(4):627-637.

Cernigoj, U., Stangar, U.L., Trebse, P. 2007. Degradation of Neonicotinoid Insecticides by Different Advanced Oxidation Processes and Studying the Effect of Ozone on TiO₂ Photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 75:229-238.

Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J., Bester, K. 2012. Ozonation Products of Triclosan in Advanced Wastewater Treatment, *Water Research*, 46:2247-2256.

Chong, M.N., Sharma, A.K., Burn, S., Saint, C.P. 2012. Feasibility Study on the Application of Advanced Oxidation Technologies for Decentralised Wastewater Treatment, *Journal of Cleaner Production*, 35:230-238.

Colombo, R., Ferreira, T.C.R., Alves, S.A., Lanza, M.R.V. 2011. Photo-Fenton Degradation of the Insecticide Esfenvalerate in Aqueous Medium Using a Recirculation Flow-Through UV Photoreactor, *Journal of Hazardous Materials*, 198:370-375.

Corona, A., Saez, D., Agosin, E. 2005. Effect of Water Activity on Gibberellic Acid Production by *Gibberella fujikuroi* Under Solid-State Fermentation Conditions. *Process Biochemistry*, 40(8):2655-2658.

Coşkun, M., Coşkun, M., Çayır, A., Özdemir, Ö. 2011. Frequencies of Micronuclei (Mni), Nucleoplasmic Bridges (Npbs), And Nuclear Buds (Nbuds) in Farmers Exposed to Pesticides in Çanakkale, Turkey. *Environment International*, 37(1):93–96.

Çatalkaya, E.Ç., Kargı, F. 2009. Advanced Oxidation and Mineralization of Simazine Using Fenton's Reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 168:988-694.

Çavuşoğlu, K., Kabar, K. 2008. Bazı Bitki Büyüme Düzenleyicilerinin Tuzlu Koşullar Altındaki Arpa Tohumlarının Çimlenmesi Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması, *Fırat Üniv. Fen ve Müh. Bil. Dergisi*, 20(1):43-55.

Çelik, İ., Özbek, H., Tülüce, Y. 2002. Effects of Subchronic Treatment of Some Plant Growth Regulators on Serum Enzyme Levels in Rats, *Turk J. Biol.*, 26:73-76.

Çetinbaş, M. 2010. Bazı Bitki Büyüme Düzenleyicilerinin 'Monreo' Şeftali Çeşidinde Verim Ve Meyve Kalitesi Üzerine Etkisi. *Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Isparta.

Çetinkaya, M.A., Baydan, E. 2006. Bitki Gelişim Düzenleyicilerin Zehirliliğine Genel Bir Bakış, *Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*, 77(4):26-31.

Çokay, E., Şengül, F. 2006. Toksik Kirlenmelerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı (Treatment of Toxic Pollutants by Advanced Oxidation Processes), *Deü Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2)1-9.

De la Cruz, N., Gimenez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., Pulgarin, C. 2012. Degradation of 32 Emergent Contaminants by UV and Neutral Photo-Fenton in Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge, *Water Research*, 46:1947-1957.

- Delen, N, Durmuşoğlu, E, Güncan, A, Güngör, N, Turgut, C, Burçak, A. 2005.** Türkiye’de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Organizmalarda Duyarlılık Azalış Sorunları. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongre yayını, Ankara.
- Demircan, V., Yılmaz, H. 2005.** Isparta İli Elma Üretiminde Tarımsal İlaç Kullanımının Çevresel Duyarlılık ve Ekonomik Acıdan Analizi, *Ekoloji*, 14(57):15-25.
- Devipriya, S., Yesodharan, S. 2005.** Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 86:309-348.
- Erik, E.Z. 2007.** Tifensülfüron-Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Erin, N., Afacan, B., Ersoy, Y., Ercan, F., Balcı, M.K. 2008.** Gibberellic Acid, a Plant Growth Regulator, Increases Mast Cell Recruitment and Alters Substance P Levels, *Toxicology*, 254:75-81.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodriguez, M. 2002.** Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation, *Water Research*, 36:1034-1042.
- Fan, C., Tsui, L., Liao, M.C. 2011.** Parathion Degradation and Its Intermediate Formation by Fenton Process in Neutral Environment, *Chemosphere*, 82:229-236.
- Ferguson, W.L., Moffit, L.J., Davis, R.M. 1992.** Short-Run Welfare Implications of Restricting Fungicide Use in Vegetable Production. *Journal of Agribusiness*, 10:41-50.
- Fernandez-Alba, A.R., Hernando, D., Agüera, A., Caceres, J., Malato, S. 2002.** Toxicity Assays: A Way for Evaluating AOPs Efficiency, *Water Research*, 36:4255-4262.
- Gajovic, A., Silva, A.M.T., Segundo, R.A., Sturm, S., Jancar, B., Ceh, M. 2011.** Tailoring the Phase Composition and Morphology of Bi-Doped Goethite–Hematite Nanostructures and Their Catalytic Activity in the Degradation of an Actual Pesticide Using a Photo-Fenton-Like Process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103:351-361.
- Gilliom, R.J. 2007.** Pesticides in U.S. Streams and Groundwater, *Environ. Sci. Technol.*, 41(10):3408-3414.
- Gönder, Z.B., Barlas, H. 2005.** Fenton Prosesi ile Renkli Atıksulardan Renk ve KOİ Giderimi, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-19 Kasım 2005, 562-567, İstanbul.
- Guedes, A.M.F.M., Madeira, L.M.P., Boaventura, R.A.R., Costa, C.A.V. 2003.** Fenton Oxidation of Cork Cooking Wastewater—Overall Kinetic Analysis, *Water Research*, 37:3061–3069.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z. 1997.** Pestisitler, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:52, İlköz Matbaası, Ankara, ISBN 975-8088-69-6.
- Gültekin, I., İnce N.H. 2007.** Synthetic Endocrine Disruptors in the Environment and Water Remediation by Advanced Oxidation Processes, *Journal of Environmental Management*, 85:816-832.
- Güneş, Y., Talıntı, İ. 2007.** Pestisit Endüstrisi Zararlı Atıklarının Arıtılmasında İnhibisyon, *İtüdergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü*, 17(2):79-86.

- Gürtekin, E., Şekerdağ, N. 2008.** Bir İleri Oksidasyon Prosesi : Fenton Proses, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14(3):229-236.
- Halloran, N., Kasım, M.U. 2002.** Meyve ve Sebze Büyüme Düzenleyici Madde Kullanımı ve Kalıntı Düzeyleri, *Gıda*, 27(5):351-359.
- He, Z., Song, S., Ying, H., Xu, L., Chen, J. 2007.** P-Aminophenol Degradation by Ozonation Combined with Sonolysis: Operating Conditions Influence and Mechanism, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14:568-574.
- Hincapie, M., Maldonado, M.I. Oller, I., Gernjak, W., Sanchez-Perez, J.A., Ballesteros, M.M., Malato, S. 2005.** Solar Photocatalytic Degradation and Detoxification of EU Priority Substances, *Catalysis Today*, 101:203-210.
- Ikehata, K., El-Din, M.,G. 2010.** Aqueous Pesticide Degradation by Ozonation and Ozone-Based Advanced Oxidation Processes: A Review (Part II), *Ozone: Science and Engineering*, 27:173-202.
- İstanbuluğlu, H., Oğur, R., Güleç, M. 2009.** Pestisit Maruziyeti ve Nörolojik Bozukluklar, *Genel Tıp Dergisi*, 19(4):193-201.
- Jeong, J., Lee, J. 2012.** Electrochemical Oxidation of Industrial Wastewater with the Tube Type Electrolysis Module System, *Separation and Purification Technology*, 84:35-40.
- Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Hourch, A., El Kacemi, K. 2008.** Mineralization of Herbicides Imazapyr and Imazaquin in Aqueous Medium by, Fenton, Photo-Fenton and Electro-Fenton Processes, *Environmental Technology*, 29:489-496.
- Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Kacemi, K., El Hourch, A. 2004.** Degradation of the Herbicide Imazapyr by Fenton Reactions, *Environmental Chemistry Letters*, 2(1):31-33.
- Kang, S.F., Liao, C.H., Po, S.T. 2000.** Decolorization of Textile Wastewater by Photo-Fenton Oxidation Technology, *Chemosphere*, 41:1287-1294.
- Karakaya, D., Padem, H. 2009.** Sebzelelerde Eşey Hücrelerinin Oluşumunda Büyüme Düzenleyici Maddelerin Etkileri, *Alaratarım.*, 8(1):43-50.
- Karakaya, M., Boyraz, N. 1992.** Gıda Kirlenmesinde Pestisitler ve Korunma Yolları, *Ekoloji*, 4:11-15.
- Karakoç, Ö., Nakiboğlu, N. 2010.** Ditiyokarbamat Pestisitleri ve Tayin Yöntemleri, *BAÜ FBE Dergisi*, 12(1):112-135.
- Karakuş, C., Köker, R. 2007.** “Tarımda Bitki Gelişim Düzenleyicilerin (BGD) Kullanımı ve Hormon Riski”, Üniversite Öğrencileri 2. Çevre Sorunları Kongresi Kongre Kitabı 163-175 Fatih Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, İstanbul.
- Katsumata, H., Kobayashi, T., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K. 2011.** Degradation of Linuron by Ultrasound Combined with Photo-Fenton Treatment, *Chemical Engineering Journal*, 166:468-473.
- Kavitha, V., Palanivelu, K. 2003.** Degradation of 2-Chlorophenol by Fenton and Photo-Fenton Processes—A Comparative Study, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(7):1215-1231.

- Kende, H., Zeevaart, J.A.D. 1997.** The Five “Classical” Plant Hormones. *The Plant Cell.*, 9:1197-1210.
- Kerle, E.A., Jenkins, J.J., Vogue, P.A. 2007.** Understanding Pesticide Persistence and Mobility for Groundwater and Surface Water Protection, EM 8561-E, Reprinted April 2007.
- Kılıç, A., Latifoğlu, A. 2007.** Ozon/Demir Oksit Yöntemi ile Su Kirliliği Arıtımı, Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Yaşam Çevre Teknoloji, 473-481, 24-27 Ekim 2007, İzmir.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. 2009.** Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes, *Environment International*, 35:402-417.
- Kolpin, D.W., Barbash, J.E., Gilliom, R.J. 1998.** Occurrence of Pesticides in Shallow Groundwater of The United States: Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program, *Environ. Sci. Technol.*, 32(5):558-566.
- Korkutal, İ., Bahar, E., Gökhan, Ö. 2008.** The Characteristics of Substances Regulating Growth and Development of Plants and the Utilization of Gibberellic Acid (GA₃) in Viticulture, *World Journal of Agricultural Sciences*, 4(3):321-325.
- Kralj, M.B., Trebse, P., Franko, M. 2007.** Applications of Bioanalytical Techniques in Evaluating Advanced Oxidation Processes in Pesticide Degradation, *Trends Trends in Analytical Chemistry*, 26(11):1020-1031.
- Kuburovic, N., Todorovic, M., Raicevic, V., Orlovic, A., Jovanovic, L., Nikolic, J., Kuburovic, V, Drmanic, S., Solevic, T. 2007.** Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether from Wastewaters Using Photolytic, Photocatalytic and Microbiological Degradation Processes, *Desalination*, 213:123-128.
- Kumlay, A.M., Eryiğit, T. 2011.** Bitkilerde Büyüme ve Gelişmeyi Düzenleyici Maddeler: Bitki Hormonları, *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Der.*, 1(2):47-56.
- Kuster, M., Lopez De Alda, M., Barcelo, D. 2009.** Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometric Analysis and Regulatory Issues of Polar Pesticides in Natural and Treated Waters, *J. Chromatography A*, 1216:520-529.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. 1993.** Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93:671-698.
- Li, R., Yang, C., Chen, H., Zeng, G., Yu, G., Guo, J., 2009.** Removal of Triazophos Pesticide from Wastewater with Fenton Reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 167:1028-1032.
- Lomora, M., Draghici, C., Eneşca, A. 2011.** Intermediary Compounds in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, *Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Series I: Engineering Sciences.*, 4(53):51-58.
- Lu, M.C., Chen, J.N., Chang, C.P. 1999.** Oxidation of Dichlorvos with Hydrogen Peroxide Using Ferrous Ion as Catalyst, *Journal of Hazardous Materials*, B65:277-288.
- Ma. del Carmen Chavez-Parga, Gonzalez-Ortega, O., Ma. de la Luz X. Negrete-Rodriguez, Vallarino, I.G., Alatorre, G.G., Escamilla-Silva, E.M. 2008.** Kinetic of

the Gibberellic Acid and Bikaverin Production in an Airlift Bioreactor. *Process Biochemistry*, 43:855–860.

Martin, M.M.B., Perez, J.A.S., Lopez, J.L.C., Oller, I., Rodriguez, S.M. 2009. Degradation of a Four-Pesticide Mixture by Combined Photo-Fenton and Biological Oxidation, *Water Research*, 43:653-660.

Masomboon, N., Chen, C.W., Anotai, J., Lu, M.C. 2010. A Statistical Experimental Design to Determine O-Toluidine Degradation by the Photo-Fenton Process, *Chemical Engineering Journal*, 159:116-122.

Mijin, D., Savić, M., Snežana, P., Smiljanić, A., Glavaški, O., Jovanović, M., Petrović, S. 2009. A Study of the Photocatalytic Degradation of Metamitron in ZnO Water Suspensions, *Desalination*, 249:286-292.

Momani, F.A., Sans, C., Esplugas, S., 2004. A Comparative Study of the Advanced Oxidation of 2,4-dichlorophenol, *Journal of Hazardous Materials*, B107:123-129.

Mota, A.L.N., Albuquerque, L.F., Beltrame, L.T.C., Filho, O.C., Machulek Jr., A., Nascimento, C.A.O. 2008. Advanced Oxidation Processes and Their Application in the Petroleum Industry: A Review, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas.*, 2(3)122-142.

Moza, S., Tomaszewska, M., Morawski, A.W. 2005. Photocatalytic Degradation of Azo-Dye Acid Red 18, *Desalination*, 185:449-456.

Munter, R. 2001. Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50(2):59-80.

Murray, C.A., Parsons, S.A. 2004. Advanced Oxidation Processes: Flowsheet Options for Bulk Natural Organic Matter Removal, *Water Science and Technology: Water Supply*, 4(4):113-119.

Muruganandham, M., Swaminathan, M. 2004. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Technology, *Dyes and Pigments*, 63:315-321.

Navarro, S., Fenoll, J., Vela, N., Ruiz, E., Navarro, G. 2011. Removal of Ten Pesticides From Leaching Water at Pilot Plant Scale by Photo-Fenton Treatment, *Chemical Engineering Journal*, 167:42-49.

Oğuz, E., Çelik, Z. 2001. Suların Ozonlanmasındaki Gelişmeler, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(3):367-372.

Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M.I., Perez-Estrada, L.A., Sanchez-Perez, J.A., Malato, S. 2006. Solar Photocatalytic Degradation of Some Hazardous Water-Soluble Pesticides at Pilot-Plant Scale, *Journal of Hazardous Materials*, 138:507-517.

Ormad, M.P., Miguel, N., Lanao, M., Mosteo, R., Ovelleiro, J.L. 2010. Effect of Application of Ozone and Ozone Combined with Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide in the Removal of Pesticides From Water. *Ozone: Science & Engineering*, 32:25-32.

Oturan, M.A., Oturan, N., Edelahe, M.C., Podvorica, F.I., Kacemi, K.E. 2011. Oxidative Degradation of Herbicide Diuron in Aqueous Medium by Fenton's Reaction Based Advanced Oxidation Processes, *Chemical Engineering Journal*, 171:127-135.

- Özdemir, C., Şahinkaya, S., Onüçyıldız, M. 2008.** Treatment of Pesticide Wastewater by Physicochemical and Fenton Processes, *Asian Journal of Chemistry*, 20(5):3795-3804.
- Pare, B., Singh, P., Jonnalagadda, S.B. 2008.** Visible Light Induced Heterogeneous Advanced Oxidation Processes to Degrade Pararosanilin Dye in Aqueous Suspension of ZnO, *Indian Journal of Chemistry*, 47:830-835.
- Park, J.Y., Lee, I.H. 2009.** Decomposition of Acetic Acid by Advanced Oxidation Processes, *Korean J. Chem. Eng.*, 26(2):387-391.
- Parker, C.A. 1953.** A New Sensitive Chemical Actinometer. I. Some Trials with Potassium Ferrioxalate. *Proceedings of the Royal Society A*, 220:104-116.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S. 2004.** Degradation of Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: a General Review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 47:219-256.
- Pereira, V.J., Galinha, J., Crespo, M.T.B., Matos, C.T., Crespo, J.G. 2012.** Integration of Nanofiltration, UV Photolysis, and Advanced Oxidation Processes for the Removal of Hormones from Surface Water Sources, *Separation and Purification Technology*, 95:89-96.
- Polat, İ. 2002.** Bağcılıkta Bitki Büyüme Düzenleyicilerinin Kullanımı, *Derim*, 19(14):28-37.
- Poyatos, J.M., Muñoz, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F. 2010.** Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollut.*, 205:187-204.
- Rizzo, L. 2011.** Bioassays as a Tool for Evaluating Advanced Oxidation Processes in Water and Wastewater Treatment, *Water Research*, 45:4311-4340.
- Ross, J.J., O'Neill, D.P., Wolbang, C.M., Symons, G.M., Reid, J.B. 2002.** Auxin-Gibberellin Interactions and Their Role in Plant Growth. *J. Plant Growth Regul.*, 20:346-353.
- Sanches, S., Crespo, M.T.B., Pereira, V.J. 2010.** Drinking Water Treatment of Priority Pesticides Using Low Pressure UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes, *Water Research*, 44:1809-1818.
- Santner, A., Calderon-Villalobos, L.İ.A., Estelle, M. 2009.** Plant Hormones are Versatile Chemical Regulators of Plant Growth, *Nature Chemical Biology*, 5:301-307.
- Santos, M.S.F., Alves, A., Madeira, L.M. 2011.** Paraquat Removal from Water by Oxidation with Fenton's Reagent, *Chemical Engineering Journal*, 175:279-290.
- Saritha, P., Raj, D.S.S., Aparna, C., Laxmi, P.N.V., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y. 2009.** Degradative Oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol Using Advanced Oxidation Processes –A Comparative Study, *Water Air Soil Pollut.*, 200:169-179.
- Sataloğlu, N., Aydın, B., Turla, A. 2007.** Pestisit Zehirlenmeleri, *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 6(3):169-174.
- Sayılı, M., Akman, Z. 1994.** Tarımsal Uygulamalar ve Çevreye Olan Etkileri, *Ekoloji*, 12(7):28-32.

- Sonntag, C.V. 2008.** Advanced Oxidation Processes: Mechanistic Aspects, *Water Science and Technology*, 58(5):1015-1021.
- Soyöz, M., Özçelik, N. 2003.** Ziraî Mücadelede Kullanılan Pestisitlerin Sitogenetik Etkileri, *Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 10(1):6-9.
- Söğüt, O.Ö., Akgün, M. 2007.** Treatment of Textile Wastewater by SCWO in a Tube Reactor, *J. of Supercritical Fluids.*, 43:106-111.
- Stasınakıs, A.S. 2008,** Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – A Mini Review, *Global NEST Journal*, 10(3):376-385.
- Sung, M., Lee, S.Z., Chan, H.L. 2012.** Kinetic Modeling of Ring Byproducts During Ozonation of Pentachlorophenol in Water, *Separation and Purification Technology*, 84:125-131.
- Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y. 2008.** Methomyl Degradation in Aqueous Solutions by Fenton's Reagent and the Photo-Fenton System, *Separation and Purification Technology*, 61:103-108.
- Tarakcı, Ü., Türel, İ. 2009.** Halk Sağlığı Amaçlı Kullanılan Pestisitlerin (Biyosidal) Güvenilirlik Standartlarının Karşılaştırılması, *Y.Y.U. Veteriner Fakültesi Dergisi.*, 20(1):11-18.
- Tekbaş, M., Yatmaz, H.C., Bektaş, N. 2008.** Heterogeneous Photo-Fenton Oxidation of Reactive Azo Dye Solutions Using Iron Exchanged Zeolite as a Catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115:594-602.
- Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S. 2010.** Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2):154-169.
- Tokumura, M., Znad, H.T., Kawase, Y. 2006.** Modeling of an External Light Irradiation Slurry Photoreactor:UV Light or Sunlight-Photoassisted Fenton Discoloration of Azo-Dye Orange II with Natural Mineral Tourmaline Powder, *Chemical Engineering Science*, 61:6361-6371.
- Troudi, A., Samet, A.M., Zeghal, N. 2010.** Hepatotoxicity Induced by Gibberellic Acid in Adult Rats and Their Progeny, *Experimental and Toxicologic Pathology*, 62:637-642.
- Troudi, A., Ben Amara, I., Soudani, N., Bouaziz, H., Boudawara, T., Zeghal, N. 2011.** Oxidative Stress Induced by Gibberellic Acid in Bone of Suckling Rats. *Ecotoxicol Environ. Saf.*, 74(4):643-649.
- U.S. EPA, 1995a.** Reregistration Eligibility Decision(RED), Gibberellic Acid, EPA 738-R-96-005.
- U.S. EPA, 1995b.** R.E.D. Facts, Gibberellic Acid, EPA-738-F-96-005.
- Üstün, G.E., Akal Solmaz, S.K., Morsünbül, T., Azak, H.S. 2010.** Advanced Oxidation and Mineralization of 3-Indolebutyric Acid (IBA) by Fenton and Fenton-like Processes, *Journal of Hazardous Material.*, 180:508-513.
- Vogelpohl, A. 2007.** Applications of AOPs in Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, 55(12):207-211.

- Vogelpohl, A., Kim, S.M. 2004.** Advance Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10(1):33-40.
- Von Gunten, U. 2003.** Ozonation of Drinking Water: Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation, *Water Research*, 37:1443-1467.
- Wang Q., Lemley, A.T. 2006.** Reduced Adsorption of Ametryn in Clay, Humic Acid, and Soil by Interaction with Ferric Ion under Fenton Treatment Conditions, *J. Environ. Sci. Health Part B*, 41:223-236.
- Wang, K.S., Lu, C.Y., Chang, S.H. 2011.** Evaluation of Acute Toxicity and Teratogenic Effects of Plant Growth Regulators by *Daphnia Magna* Embryo Assay, *Journal of Hazardous Material*, 190:520-528.
- Wang, Y., Zhang, H., Chen, L., Wang, S., Zhang, D. 2012.** Ozonation Combined with Ultrasound for the Degradation of Tetracycline in a Rectangular Air-Lift Reactor, *Separation and Purification Technology*, 84:138-146.
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M. 2012.** Review of Photochemical Reaction Constants of Organic Micropollutants Required for UV Advanced Oxidation Processes in Water. *Water Research*, 46:2815-2827.
- Xu, X.R., Zhao, Z.Y., Li, X.Y., Gu, J.D. 2004.** Chemical Oxidative Degradation of Methyl Tert-Butyl Ether in Aqueous Solution by Fenton's Reagent, *Chemosphere*, 55:73-79.
- Yavuz, O., Daş, Y.K., Güvenç, D., Atmaca, E., Aksoy, A. 2007.** Pestisid Stabilite Analizleri, *YYÜ Vet Fak Derg.*, 18(2):67-72.
- Yılmaz, E., Alagöz, Z. 2008.** Topraklarda Kolloid Pestisit İlişkisi, *GOÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25(2):69-78.
- Yonar, T., Yonar, G.K., Kestiöglu, K., Azbar, N. 2005.** Decolorisation of Textile Effluent Using Homogeneous Photochemical Oxidation Processes. *Coloration Technology*, 121:258-264.
- Zaror, C., Segura, C., Mansilla, H., Mondaca, M. A., Gonzalez, P. 2008.** Effect of Temperature on Imidacloprid Oxidation by Homogeneous Photo-Fenton Processes, *Water Science & Technology*, 58(1):259-265.
- Zhang, Y., Pagilla, K. 2010.** Treatment of Malathion Pesticide Wastewater with Nanofiltration and Photo-Fenton Oxidation, *Desalination*, 263:36-44.
- Zhou, H., Smith, D.W. 2002.** Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment, *J. Environ. Eng. Sci.*, 1:247-264.
- Zhou, M., He, J. 2007.** Degradation of Azo Dye by Three Clean Advanced Oxidation Processes: Wet Oxidation, Electrochemical Oxidation and Wet Electrochemical Oxidation-A Comparative Study, *Electrochimica Acta.*, 53:1902-1910.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Mecit YILDIZ
Doğum Yeri ve Tarihi : Hasköy, 02.04.1987
Yabancı Dili : İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Bursa Hürriyet Lisesi
Lisans : Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :
İletişim (e-posta) : mct_yz@hotmail.com
Yayınları* :