



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI İLERİ ARITMA TEKNİKLERİ İLE BİTKİ GELİŞİM DÜZENLEYİCİ  
(BGD) GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Tülay MORSÜNBÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2010



T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI İLERİ ARITMA TEKNİKLERİ İLE BİTKİ GELİŞİM DÜZENLEYİCİ  
(BGD) GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Tülay MORSÜNBÜL

Doç.Dr. Seval Kutlu AKAL SOLMAZ  
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA-2010

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI İLERİ ARITMA TEKNİKLERİ İLE BİTKİ GELİŞİM DÜZENLEYİCİ (BGD)  
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Tülay MORSÜNBÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez ..../...../20.... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Seval K. A. SOLMAZ  
Danışman

Yrd. Doç. Dr. Ali KARA

Yrd. Doç. Dr. Taner YONAR

## ÖZET

Bu çalışma kapsamında, bir tür bitki gelişim düzenleyicisi (BGD) olan İndol-3-bütirik asitin Fenton (FP), Fenton-Like (FLP), Ozon (O<sub>3</sub>), Ozon/Hidrojen peroksit (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve solar fotokataliz (SFP) prosesleri gibi bazı ileri oksidasyon prosesleri ile gideriminin araştırılması yapılmış, KOİ parametresi esas alınarak TOC ve HPLC ölçümleri yardımıyla en etkin proses belirlenmeye çalışılmıştır.

FP için; pH=3, 2mM Fe<sup>+2</sup>, ve 6mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarında en iyi giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ, TOC ve IBA giderim verimleri sırasıyla; %75, %77 ve %100 olarak belirlenmiştir. FLP için; pH=3, 2 mM Fe<sup>+2</sup>, ve 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koşullarındaki giderim verimleri, KOİ, TOC ve IBA için sırasıyla %57, %59 ve %100 olarak bulunmuştur.

O<sub>3</sub> prosesi için en uygun pH; 12, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için ise 9 olarak bulunmuştur. 81 mgO<sub>3</sub>/L.dk. ozon dozunda KOİ giderim verimi %43 olarak belirlenmiştir. Bu dozdaki TOC giderim verimi % 45 olarak elde edilmiştir.

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde 81 mg/L.dk ozon ve 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda KOİ giderim verimi %86 olarak bulunmuştur ve TOC giderim veriminin %65 olduğu görülmüştür.

Solar Fotokataliz Prosesinde pH=6' da %97 IBA giderimi sağlanmıştır. 1000 ve 1500 mg/L TiO<sub>2</sub> dozu için IBA giderim verimi sırasıyla, %98 ve %99 olarak elde edilmiştir. Bu TiO<sub>2</sub> dozlarında KOİ ve TOC giderim verimleri de aynı olmakla beraber, sırasıyla %82 ve %44 olarak bulunmuştur. 10 mg/L IBA dozunda en hızlı giderimin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Yapılan değerlendirmeler sonucu, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde elde edilen KOİ giderim verimlerinin uygulanan diğer İOP'lere göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir ancak, IBA'nın toplam mineralizasyonu açısından FP uygulamalarında daha yüksek bir verim elde edilmiştir. IBA giderimi açısından bir değerlendirme yapıldığında ise, uygulanan tüm İOP'ler %97 ve üzeri giderim verimi sağladığı görülmüştür. Dolayısıyla IBA giderimi hedef alındığında FP, FLP, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve SFP proseslerinin tamamının etkin prosesler olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İndol-3-bütirik asit, ileri oksidasyon prosesleri, Fenton, Fenton-Like, ozonlama, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solar fotokataliz

## ABSTRACT

In this study, various Advanced Oxidation Processes (AOP's) like, Fenton (FP), Fenton-Like (FLP), Ozone (O<sub>3</sub>), Ozone/Hydrogen peroxide (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and Solar Photocatalysis (SPP) processes were applied to investigate the removal of a type of plant growth regulator (PGR), Indole-3-butyric acid. Treatability studies were performed based on COD. Also, TOC and HPLC measurements were made to determine the most efficient process.

For FP, best removal efficiencies were obtained at pH = 3, 2 mM Fe<sup>+2</sup> and 6mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doses. COD removal efficiency and removal efficiency of TOC and IBA were 75%, 77% and 100% respectively. For FLP, at pH = 3, 2 mM Fe<sup>+3</sup> and 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doses, removal efficiencies for, COD, TOC and IBA were, 57% , 59% and 100%, respectively. Optimum pH for the O<sub>3</sub> process was 12, while 9 was found for O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. COD removal efficiency at 81 mgO<sub>3</sub>/L.min ozone dose was 43% and 45% TOC removal efficiency was obtained for this dose.

For O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, at 81 mg/L.min. ozone and 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> doses, COD removal efficiency was found to be 86% and 65% of TOC removal efficiency was observed.

In Solar Photocatalysis Process, at pH = 6, 97% removal of IBA has been achieved. For 1000 and 1500 mg/L TiO<sub>2</sub> dose IBA removal efficiencies were 98% and 99% respectively. COD and TOC removal efficiencies were same in these doses and 82%, 44% respectively. Degradation rate is found to be faster at 10 mg / L IBA dose.

As a result of assessments, higher COD removal efficiency obtained in O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process than other AOP's, but in terms of total mineralization of IBA, higher removal efficiency was obtained in FP application. If an assessment was made in terms of removal of IBA, all the AOP's reached a removal rate over 97%. Therefore FP, FLP, O<sub>3</sub> SPP, and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes were effective processes for removal of IBA

**Key words:** Indole-3-butyric acid, advanced oxidation processes, Fenton, Fenton-like, ozonation, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solar photocatalysis

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
TEZ ONAY SAYFASI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>4</b>
2.1. BGD Çeşitleri.....	4
2.1.1. Oksinler.....	6
2.1.2. Giberellinler.....	6
2.1.3. Sitokininler.....	7
2.1.4. Etilenler.....	7
2.1.5. Absisik Asit (Dorminler).....	8
2.2. BGD'lerin Ekosistem ve Canlılar Üzerine Potansiyel Etkileri.....	8
2.3. Ülkemizde BGD Kullanımı ve Yapılan Yanlış Uygulamalar.....	13
2.4. Pestisit İçeren Atıksuların Arıtımı.....	14
2.4.1. İleri oksidasyon prosesleri (İOP'ler).....	15
2.4.1.1. Fenton prosesleri.....	17
2.4.1.2. Yüksek pH'da Ozonlama (O <sub>3</sub> )Prosesi.....	19

2.4.1.3 Ozon/Hidrojen Peroksit ( $O_3/H_2O_2$ ).....	20
2.4.1.4. Elektrokksidasyon.....	21
2.4.1.5. Fotookksidasyon.....	21
2.4.1.6. Fotokataliz yöntemi.....	22
2.4.1.7. Islak hava oksidasyonu.....	24
2.4.1.8. Süperkritik su oksidasyonu.....	24
2.4.1.9. Sonokimyasal oksidasyon.....	25
2.4.1.10. Vakum ultraviyole prosesi (VUV).....	26
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>28</b>
3.1. Kimyasallar.....	29
3.2. Analitik Ölçüm Metotları.....	30
3.3. Cihazlar ve Diğer Malzemeler.....	31
3.4. Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenegi.....	31
3.4.1. Fenton prosesleri.....	31
3.4.2. Ozonlama Prosesleri.....	33
3.4.3. Solar Fotokataliz Prosesi (SFP).....	35
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>37</b>
4.1. Fenton ve Fenton-Like Deneyleleri.....	37
4.1.1. pH değerinin giderim verimine etkisi.....	37
4.1.2. $H_2O_2$ konsantrasyonunun giderim verimine etkisi.....	38
4.1.3. Demir iyonu konsantrasyonunun giderim verimine etkisi.....	40
4.1.4. Fenton prosesleri için IBA parçalanma kinetikleri.....	40
4.2. Ozonlama Prosesleri.....	44
4.2.1. Uygun pH değerinin belirlenmesi.....	44
4.2.2. Uygun ozon dozunun belirlenmesi.....	45

4.2.3. Uygun temas süresinin seçilmesi.....	49
4.2.4. Optimum hidrojen peroksit miktarının tayini.....	50
4.3. Solar Fotokataliz Prosesi (SPF).....	51
4.3.1. pH değerinin giderim verimine etkisinin belirlenmesi.....	51
4.3.2. TiO <sub>2</sub> dozunun giderim verimine etkisinin belirlenmesi.....	52
4.3.3. IBA konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin belirlenmesi.....	53
4.4. Birim Atıksu Maliyeti.....	54
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>70</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>71</b>



**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. BGD'lerin başlıca etkileri.	5
Çizelge 2.2. Bazı oksitleyicilerin göreceli oksidasyon güçleri.	16
Çizelge 2.3. İleri Oksidasyon Proseslerinin türleri ve sınıflandırması.	17
Çizelge 3.1. IBA'nın Fiziksel ve Kimyasal özellikleri.	29
Çizelge 4.1. IBA'nın parçalanması ve mineralizasyonu ile ilgili reaksiyon katsayıları ve giderim oranları (%).	43
Çizelge 4.2. Çalışılan proseslerin işletme maliyetleri.	55

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>	
Şekil 2.1.	Bitkisel hormon gruplarının yapısı	6
Şekil 2.2.	Tarımda kullanılan toksik organik maddelerin doğadaki hareketleri	9
Şekil 2.3.	Biyolojik birikimle bünyelerde konsantrasyon artışları	10
Şekil 2.4.	Işınımına karşı KOİ azalması.	22
Şekil 2.5.	Fotokataliz sisteminin mekanizması	23
Şekil 3.1.	IBA'nın kimyasal yapısı ve UV spektrumu ( $\lambda_{max} = 221 \text{ nm}$ )	30
Şekil 3.2.	Fenton deneylerinin yapıldığı Jar Test düzeneği.	32
Şekil 3.3.	Ozon jeneratörü ve ozonlama sistemi.	33
Şekil 3.4.	Solar Fotokataliz sisteminin şematik gösterimi.	35
Şekil 4.1.	Farklı pH değerlerinin IBA içeren atıksudan KOİ giderimine etkisi ([IBA] = 0.5 mM, $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.2 \text{ mM}/0.6 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.2 \text{ mM}/1.0 \text{ mM}$ ).	38
Şekil 4.2.	Farklı $\text{H}_2\text{O}_2$ Konsantrasyonlarının IBA içeren atıksudan KOİ giderimine etkisi ([IBA] = 0.5 mM, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ mM}$ , pH = 3).	39
Şekil 4.3.	Farklı demir iyonu konsantrasyonlarının IBA içeren atıksudan KOİ giderimine etkisi ([IBA] = 0.5 mM, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ , $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ mM}$ , pH = 3)	40
Şekil 4.4.	Fenton Prosesinde, zamana bağlı, IBA, TOC, COD, $\text{Fe}^{+2}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyon değişimleri ([IBA] = 0.5 mM; Opt. $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$ ; Opt. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.6 \text{ mM}$ ; Opt. pH = 3).	41
Şekil 4.5.	Fenton-Like Prosesinde, zamana bağlı, IBA, TOC, COD, $\text{Fe}^{+3}$ ve $\text{H}_2\text{O}_2$ konsantrasyon değişimleri ([IBA] = 0.5 mM; Opt. $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ mM}$ ; Opt. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.6 \text{ mM}$ ; Opt. pH = 3).	42
Şekil 4.6.	$\text{O}_3$ ve $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ prosesinde farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri (C= 81 $\text{mgO}_3/\text{l.dak.}$ , t=20-22 <sup>0</sup> C).	45
Şekil 4.7.	$\text{O}_3$ prosesinde farklı ozon dozlarında KOİ giderim verimleri (pH=9, t=20-22 <sup>0</sup> C)	46

Şekil 4.8.	O <sub>3</sub> prosesinde optimum ozon dozunda KOI ve TOC giderim verimleri (pH=9, C= 81 mgO <sub>3</sub> /Ldk., t=20-22 <sup>0</sup> C).	47
Şekil 4.9.	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde farklı ozon dozlarında KOI giderim verimleri (pH=12, t=20-22 <sup>0</sup> C).	48
Şekil 4.10.	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde optimum ozon dozunda KOI ve TOC giderim verimleri (pH=9, C= 81 mgO <sub>3</sub> /Ldk., H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1mM, t=20-22 <sup>0</sup> C).	49
Şekil 4.11.	O <sub>3</sub> ve O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> proseslerinde farklı temas sürelerde KOI giderim verimleri (C= 81 mgO <sub>3</sub> /l.dak., t=20-22 <sup>0</sup> C ).	50
Şekil 4.12.	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesinde farklı H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozlarındaki KOI giderim verimleri (C= 81 mgO <sub>3</sub> /l.dak., pH=12, t=20-22 <sup>0</sup> C).	51
Şekil 4.13.	SFP prosesinde pH değerinin IBA giderimi üzerindeki etkisi (100mg/L IBA, 100mg/L TiO <sub>2</sub> )	52
Şekil 4.14.	SFP prosesinde TiO <sub>2</sub> konsantrasyonunun IBA giderimi üzerindeki etkisi (100mg/L IBA, 100mg/L TiO <sub>2</sub> )	53
Şekil 4.15.	Farklı IBA konsantrasyonlarında birim zamanda gerçekleşen giderim verimleri	54

## SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
CO <sub>2</sub>	Karbondioksit
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Demir Amonyum Sülfat
FeCl <sub>3</sub>	Demir III Klorür
FeSO <sub>4</sub>	Demir sülfat
FLP	Fenton-Like Prosesi
FP	Fenton Prosesi
H <sub>2</sub> O	Su
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
KMnO <sub>4</sub>	Potasyum permanganat
MnO <sub>2</sub>	Mangan dioksit
NaOH	Sodyum hidroksit
O <sub>2</sub> • <sup>-</sup>	Süperoksit anyonu
O <sub>3</sub>	Ozonlama
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozon/Hidrojen peroksit prosesi
OH <sup>-</sup>	Hidroksit iyonu
OH•	Hidroksil radikali
SFP	Solaliz Prosesir Fotokat
TiO <sub>2</sub>	Titanyum oksit
TOC	Toplam organik karbon
UV/TiO <sub>2</sub>	Fotokataliz Prosesi
ZnO	Çinko oksit

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
2,4-D	2,4-Diklorofenoksiasetik Asit
ABA	Absissik Asit

ACN	Asetonitril
AKM	Askıda Katı Madde
ALT	Alanin Aminotransferaz
AST	Aspartate Aminotransferaz
BGD	Bitki Gelişim Düzenleyici
CCC	Chlormequat
CPK	Kreatine Fosfokinaz
DNA	Deoksiribonükleik Asit
EPA	Çevre Koruma Ajansı
GA	Gibberellik Asit
HPLC	High Performance Liquid Cramatograpy
IAA	İndole 3-Asetik Asit
IBA	İndol -3- Bütirik Asit
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
Kn	Kinetin
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LD <sub>50</sub>	Akut Öldürücü Doz %50
LDH	Lactate Dehidrogenaz
NAA	Naftalen Asidik Asit
RNA	Ribonükleik Asit
TFA	Trifluoroacetic Acid
UV-Vis	Ultraviole Radyasyonu

## 1.GİRİŞ

Dünyadaki hızlı nüfus artışına paralel olarak insanların yeterli beslenebilmesi amacıyla 1960-1970'li yıllarda tarımda "yeşil devrim" adı verilen ve tamamen üretimi artırmaya yönelik çalışmalara hız verilmiştir (Güler ve Çobanoğlu, 1997). Artan nüfusun beslenme ihtiyacını sürekli karşılayabilmek için daha fazla ürün elde edebilmek amacıyla, ürüne zarar verecek ve verimliliği etkileyecek nitelikteki her tür zararlı ot, bitki ve böceklerin, ürüne zarar vermesinin önüne geçilmeye çalışılmaktadır. Bu zararlı ot, bitki ve böceklerle mücadele için geliştirilen tarımsal ilaçlara genel olarak pestisit adı verilmektedir (Akal Solmaz ve ark. 2010).

Dünya çapında, üretimin ve kalitenin artırılması amacıyla modern tarım uygulamaları kapsamında yoğun pestisit kullanımı sıklıkla rastlanan bir kirlilik problemine yol açmaktadır. Su kaynaklarının pestisit kalıntıları tarafından kirletilmesi, çevresel koruma ve sürdürülebilirlik açısından en önemli konulardan biridir (Kuster ve ark. 2009, Wang ve Lemley 2006, Üstün ve ark. 2010).

Pestisitlerin dünya çapında kullanım oranları 1975 yılından beri her beş yılda yaklaşık olarak iki katına çıkmaktadır. Birleşmiş milletler tarafından yapılan araştırmalara göre kullanılan pestisit miktarının yalnızca %1'i mahsule ulaşmakta, kalan kısmı ise toprağı, havayı ve özellikle su kaynakları kirletmektedir (Malato ve ark. 2001). Pestisitler, uygulama yapıldıkları 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). Son yıllarda yeraltı sularında, yüzeysel sulara 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, Akal Solmaz ve ark. 2010). Tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerden gelen atıksular zaman zaman 500 mg/L ve daha üzerinde pestisit konsantrasyonları içerebilmektedirler (Güneş ve Talıntı, 2007).

Pestisitler, hedef aldıkları zararlı organizmaya göre çeşitli türlere ayrılırlar (USEPA 1998). Bu türler arasında; herbisit, insektisit, fungusit, rodensit, nematosit ve

mikrobisitleri sayabiliriz. Bu altı türe ek olarak gelişim düzenleyiciler adı altında bazı alt türler de mevcuttur (Ikehata ve El-Din 2005).

Bitki gelişim düzenleyicileri (BGD'ler); doğal olarak organizmaların kendisi tarafından üretilen, organizmalardaki fizyolojik işlevleri uyaran, engelleyen veya başka bir şekilde modifiye eden maddelerdir (Güllüoğlu ve Arıoğlu, 2005). 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 sitokinlerdir. Bitkide büyümeyi engelleyenler ise absisik asit (ABA) ve etilendir. BGD'ler doğal ve sentetik olmak üzere iki şekildedir (Karakaya ve Padem 2009). BGD'ler sentetik fitohormonlar olarak da adlandırılır. Fitohormon bitki gelişimi ile diğer fizyolojik fonksiyonları kontrol eden, doğal olarak bitki içerisinde üretilen organik maddelerdir. Bu maddeler yüksek bitkilerin çeşitli organlarından ve bir kısım mantarlardan elde edilmektedirler. Bitki içerisinde kimyasal mesaj iletici olarak görev alırlar. Belirli hücrelerde üretilen hormonlar diğer hücelere transfer edilerek bitki gelişimi kontrol edilir (Karakuş ve Köker, 2007). Bitki hormonları protein yapısında olmayan organik asit maddelerdir ve bu maddeler özellikle bitki büyümesi ve gelişimi için gereklidirler. (Akgül 2008, Çetinkaya ve Baydan 2006).

Günümüzde, BGD'lerin bitkiler üzerindeki etkileri çokça bilindiğinden, tarımsal üretimi artırma durumundaki ülkeler tarafından sıklıkla kullanılmaktadır (Çelik ve ark. 2002). BGD'lerin yanı sıra diğer pestisit ve herbisitleri de yoğun olarak kullanılmaktadır. Tüm bu kimyasalların kullanımı aynı zamanda çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Bu maddelerin yarılanma ömürleri uzun olup, toprakta, sebze ve meyveler üzerinde kalmakta ve besin zinciri ile de insana kadar ulaşmaktadır. Üretimde miktar ve kaliteyi arttırmak amacıyla tarımda kullanımı teşvik edilen, sentetik kimyasalların ve BGD'lerin kontrolsüz ve bilinçsiz bir şekilde aşırı miktarlarda kullanımı neticesinde ürünlerde oluşan kalıntılar insan ve çevre sağlığı üzerinde çeşitli toksik etkilere de neden olmaktadır. Bilhassa BGD'ler canlı sistemden tamamen atılamayıp organlarda depolanmakta ve fonksiyon bozukluklarına neden olmaktadır (Yılmaz ve Yüksel, 2002, Morsünbül ve ark. 2009).

Bu bileşiklerin, çevre ile uyumlu, sürdürülebilir, etkin enerji kullanımını sağlayabilen ve az maliyetli yöntemler ile giderilmesini sağlayabilmek için yeni sistemlerin geliştirilmesi zorunluluğu doğmuştur. İleri oksidasyon prosesleri (İOP) olarak adlandırılan yeni bir grup teknoloji, kontamine olmuş atık suların, yeraltı sularının detoksifikasyonu için kullanışlı ve ilgi çekici metotlar olmalarının yanı sıra, biyolojik olarak zor ayrışabilen ya da toksik organik maddeler içeren içme sularının saflaştırılması ve dezenfeksiyonunda da kullanılmaktadır (Kuburovic ve ark., 2007).

Bu tez çalışması kapsamında bir tür BGD olan İndol-3-Bütirik Asit'in FP, FLP, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve SFP prosesleri gibi bazı ileri oksidasyon prosesleri ile gideriminin araştırılması yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre en etkin proses belirlenmeye çalışılmıştır.



## 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1.BGD Çeşitleri

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 büyüme 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).

BGD'ler günümüzde bazı alanlarda muhtelif amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçlar arasında çiçek ve meyve seyreltilmesi, çelik köklendirilmesi, çimlenme, meyve tutumu ve partenokarpi, dinlenme mekanizmasını etkileme, cinsiyet oluşumu, çiçeklenme, meyve kalitesini arttırma, hasat öncesi dökülmeleri azaltma, yaşlanmayı geciktirme, muhafaza, doku ve meristem kültürleri, hastalık ve yabancı ot mücadelesi sayılabilir ( Barut 1995, Akgül 2008).

BGD'lerin uygun dozlarda ve kontrollü bir şekilde kullanılmaları sonucunda bitkiler üzerinde gösterdikleri etkiler Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir.

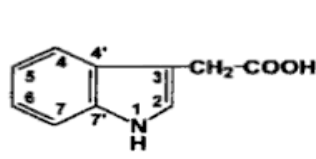
**Çizelge 2.1.** BGD'lerin başlıca etkileri

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

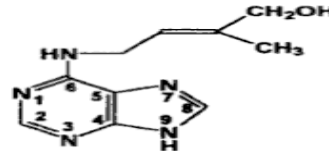
**KAYNAK:** Fırat, B.1998. Bitki Nasıl Beslenir, Atlas Kitapevi, Konya, Akgül, H., 2008 Büyüme Ve Gelişim Düzenleyiciler Eğirdir Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü Yayını, Yayın No:12

Klasik fitohormonları oksinler, gibberelinler, sitokininler, absisik asitler ve etilenler olmak üzere beş temel grubu mevcuttur. Bu gruplara “klasik beşli” de denmektedir. Son zamanlarda, oligosakkarinler, brassinosteroidler, jasmonatlar, salicylatlar ve poliaminler gibi, bitki büyümesine ve gelişmesine, çeşitli boyutlarda etki eden bileşikler de geliştirilmiştir. Bu listenin, yeni keşfedilecek BGD'ler ile büyüyeceği tahmin edilmektedir. Giderek artan çevresel kaygılar karşısında; yeni BGD'lerin araştırılması, geliştirilmesi ve tescilinin finansmanı ile ilgili zorluklar oluşmuştur.

Şekil 2.1.'de klasik beşli diye tabir edilen hormon gruplarının kimyasal yapıları gösterilmiştir (Basra 2000, Morsünbül ve ark. 2009).



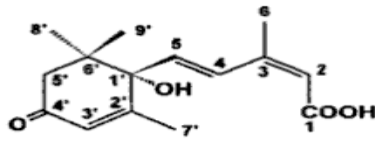
*İndol 3 Asetik Asit*



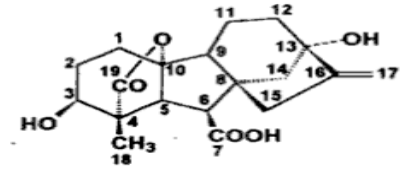
*Zeatin*



*Etilen*



*S-(+)-Absissik Asit*



*Gibberellin A1*

**Şekil 2.1.** Bitkisel hormon gruplarının yapısı

**KAYNAK:** Basra, A.S., 2000. Plant Growth Regulators In Agriculture And Horticulture: Their Role And Commercial Uses Haworth Press

### 2.1.1. Oksinler

Oksinler, bitkilerde büyümeyi ve gelişmeyi etkileyen en önemli gruptur. Bitki kökünde doğal olarak az bulunmaktadır. Kimyasal aktiviteyi, odun teşekkülünü (bitki gövdesinde dayanıklı sert yapının oluşumunu), meyve bölünmesini teşvik etmektedir ve pertonakarpik (çekirdeksiz) meyve oluşumuna katkı sağlamaktadır. Bitkinin en önemli metabolik olaylarından olan solunumu hızlandırmakta ve hücresel bölünmeyi gerçekleştirmektedir. (Evans, 1984; Chen ve ark., 2001; Christian ve ark.,2006; Kılıç, 2007; Christian ve ark.,2008). Oksinler; bitkisel embriyojenez (embriyo oluşumu), vasküler (damarsal) doku farklılaşması ve fitotropizma (uyarıcılara tepki) aktivitelerinde etkili olmaktadır (Davies,2004; Huang ve ark.,2008; Morsünbül ve ark. 2009).

### 2.1.2. Gibberellinler

Gibberellinler, 1926 yılında Japon araştırmacılar tarafından pirinç bitkisinde devleşmeye (çok fazla boylanmaya) neden olan Gibberella fujikuroi adlı parazitte keşfedildiği için adını oradan almıştır (Vardar, 1970; Kılıç, 2007). Brian ve ark. (1955) tarafından bu madde izole edilmiş ve gibberellik asit olarak adlandırılmıştır (Kılıç,

2007). Çok çeşitli fonksiyonlara sahip olan Gibberellinler, gövde uzaması, büyümesi, yaprak büyümesi, çiçeklenmeyi etkilendirme ve diğer çeşitli büyüme, gelişme ve farklılaşma olaylarında etkili olmaktadır (Olszewski ve diğ., 2002; Tyler ve ark., 2004; Alabadi, ve ark., 2004; Swain ve Singh, 2005; Zhu ve ark.,2006; Kılıç, 2007; Morsünbül ve ark. 2009).

### **2.1.3. Sitokininler**

Sitokininler hücre bölünmesini başlatan maddelerdir. Letham, 1964 yılında ilk doğal sitokini mısır tohumlarından elde ederek "zeatin" adını vermiştir. Çok sayıda tohum veya meyve ile kök salgılarında bulunan zeatin, sitokininlerin en yaygını olmasına rağmen, sitokininler içersinde en önemlisi "kinetin" dir. Bu maddenin diğerlerine nazaran büyük farkı esas itibariyle DNA'dan sentetik olarak elde edilmiş olması ve büyümeyi özellikle hücre bölünmelerini teşvik ederek etkilemesidir. Kinetinden başka, benziladenin, benzilamino purin ve tetra hidropiraniil kullanılmaktadır (Kılıç, 2007 Morsünbül ve ark. 2009).

### **2.1.4. Etilenler**

Basit bir hidrokarbon gaz olan etilenin ( $C_2H_4$ ), bir bitki hormonu olarak benimsenmesi 1960'lı yıllarda gerçekleşmiştir. Etilen bitkide bulunan gaz halindeki tek hormondur. Özellikle muz, narenciye, kavun, armut, domates, ananas, hurma gibi meyvelerin sarartılıp olgunlaştırılmasında etilen salgılatıcı olarak kullanılır. Ülkemizde Tarım Bakanlığınca ruhsatlandırılmış, ethephon ve ethephon-cyclanilid karışımı etkin madde ihtiva eden ürünler bulunmaktadır (Anonim 2001, Halloran ve Kasım 1999, Çetinkaya ve Baydan 2006). Bir etilen türü olan ethephon maddesi üzerinde yapılan çeşitli çalışmalarda bu maddenin mutasyon potansiyelinin ve akut toksik riskinin olmadığı belirtilmektedir. Ancak, ethephon uygulanan ürünlerde etilenin parçalanması sonucu monokloroasetik asit oluşarak üründe birikebilmektedir. Aşırı düzeyde toksik olan bu maddenin gıdalarda mevcut olması tehlikeli ve yasaktır (Halloran ve Kasım 1999, Çetinkaya ve Baydan 2006, Morsünbül ve ark. 2009).

### **2.1.5. Absissik asit (Dorminler)**

Bitki gelişiminin düzenlenmesinde doğal büyüme düzenleyici maddelerin yanında aksi yönde etki eden engelleyici doğal maddelerde bulunmaktadır. Bunların en önemlisi Absissik Asit (ABA)'tir. Büyüme ve gelişme ancak büyümeyi teşvik edicilerle ABA'nın uygun oranlarda bulunmaları ile belli boyutlara ulaşabilir (Seçer 1989, Akgül 2008). Büyüme ve gelişme döneminde büyümeyi teşvik eden maddeler bitkide hakimken, olgunlaşma veya büyümenin sonuna doğru ABA hakim duruma geçmekte ve büyüme kontrol altına alınmaktadır (Çimen, 1988, Akgül, 2008).

BGD'lerin tarımda kontrollü bir şekilde kullanıldıkları takdirde üretimde kalite ve miktarı arttırmaya yönelik etkilerinin olduğu bilinmektedir. Ancak bu maddelerin bilinçsizce ve aşırı dozlarda kullanılması tarımda diğer pestisitlerin kullanımından kaynaklandığı gibi olumsuz yönde çevresel etkilere neden olabilmektedir. Bu bağlamda günümüzde, doğal dengenin bozulması, gıdalarda oluşan kimyasal kalıntıların besin zinciri ile insan sağlığını tehdit edecek boyutlara ulaşması üreticileri ve tüketicileri doğal, organik ve sağlıklı tarım ürünlerinin üretimine ve tüketimine yönlendirmiştir (Kaftanoğlu 2003; Uygur 2005; Morsünbül ve ark. 2009).

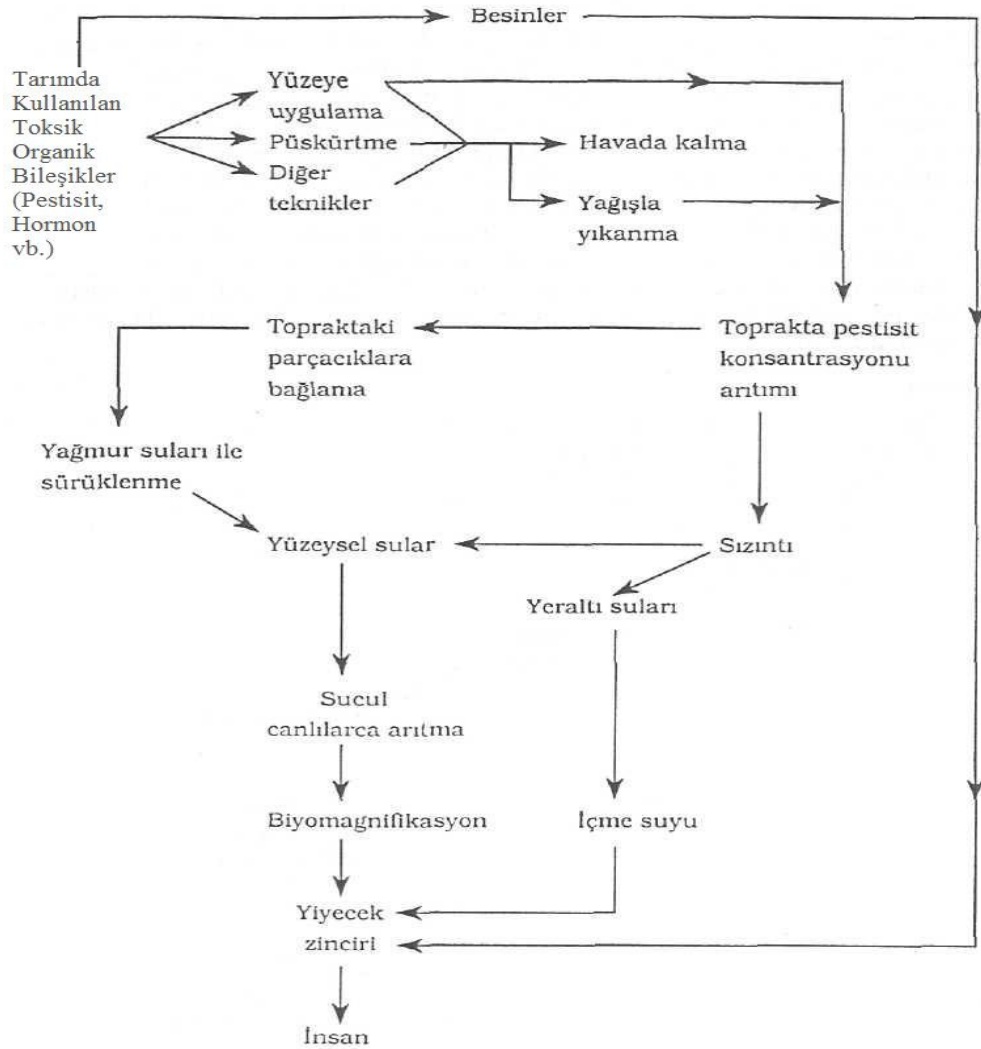
### **2.2. BGD'lerin Ekosistem ve Canlılar Üzerine Potansiyel Etkileri**

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
- BGD'lerin çevresel riskler ve sağlık riskleri göz önüne alınmadan uygulanması

• Teknik bilgileri yetersiz kişiler tarafından yapılan uygulamalar, başlıkları altında sıralanabilir (Akgül, 2008).

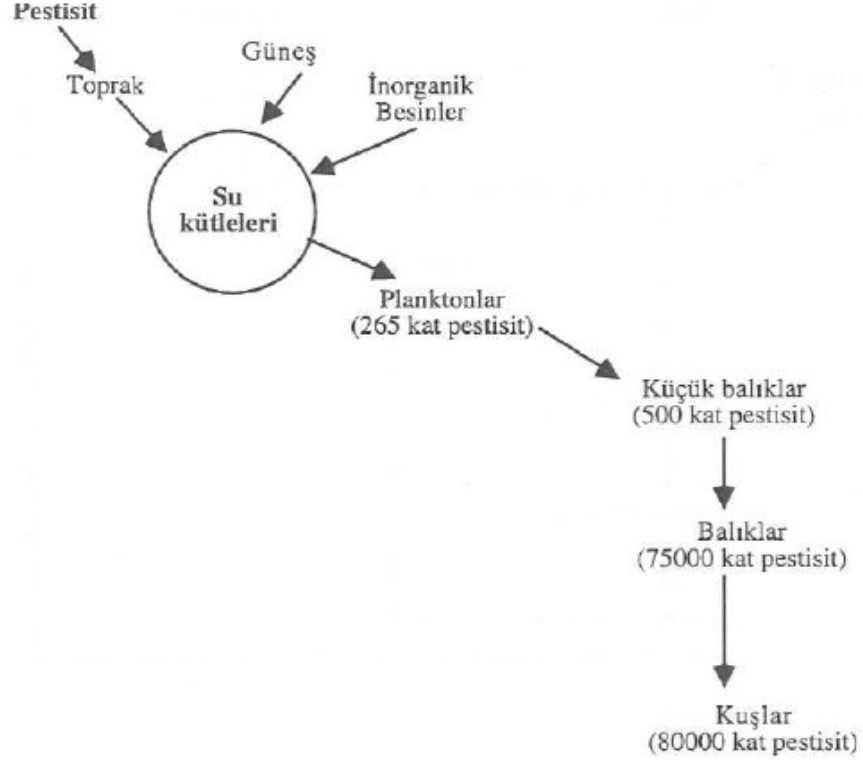
Yoğun, bilgisiz ve bilinçsiz yapılan kimi tarım uygulamaları, bitkisel ve hayvansal besinler aracılığıyla toplum sağlığına yönelik ciddi tehlikelere dönüşebilmektedir. Bu tehlikeler sadece insan sağlığıyla sınırlı kalmayıp hava, toprak ve su üçlüsünü de içine alan ciddi bir ekosistem kirliliğine de neden 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 2.2.'de verilmiştir.



**Şekil 2.2.** Tarımda kullanılan toksik organik maddelerin doğadaki hareketleri

**KAYNAK:** Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997. Pestisitler, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52., İlköz Matbaası, Ankara

Güler ve Çobanoğlu'nun (1997) çalışmalarında belirttikleri üzere, EPA tarafından yapılan sınıflandırmada BGD'ler pestisitler sınıfında belirtilmektedir. Tarımsal uygulamalarla toprağa ve sızma yolu ile yer altı sularına ve yüzeysel su kaynaklarına ulaşan bu maddeler canlı bünyelerinde biyolojik birikime neden olmaktadır, biyolojik birikimin gerçekleşme aşamaları Şekil 2.3.'de gösterilmiştir.



**Şekil 2.3.** Biyolojik birikimle bünyelerde konsantrasyon artışları.

**KAYNAK:** Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997. Pestisitler, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52., İlköz Matbaası, Ankara

Biyolojik birikim, içme suları ve ürünlerde bulunan kalıntılar ile insan bünyesine geçebilen BGD'lerin insan sağlığına olası toksik etkileri mevcuttur. Herhangi bir maddenin toksik etkisiyle o maddenin canlılara zarar verebilme özelliği kastedilmektedir. Toksik olan bir madde, dikkatle kullanıldığında zararsız, buna karşın çok az toksik olan bir madde dikkatsiz kullanıldığında zararlı olabilmektedir. Bitkisel hormon olarak en fazla, satışı yasaklanmış olmasına rağmen 2,4-D (2,4-dichlorophenoxy acetic acid) kullanılmaktadır. 2,4-D üzerinde bugüne kadar, çok

sayıda deney yapılmıştır. Değişik ülkelerin 2,4-D konusunda duyarlılıkları arasında farklılıklar görülmektedir. Örneğin İsveç hiç 2,4-D kalıntısına izin vermezken, Almanya turunçgiller için 2.0 ppm, diğer ürünler için 0.1 ppm, Kanada ise turunçgiller için 2.0 ppm, kuşkonmaz için ise 5.0 ppm 2,4-D kalıntısına izin vermektedir. (Akgül 2008). Eser (1989) tarafından hazırlanan makalede, Avrupa Topluluğu'na 2,4-D için 2 mg/kg, ethepon için 2-10 mg/ kg, Chlormequat (CCC) için 0.05-3.0 mg/kg sınır değerlerinin uygulandığını belirtmiştir (Sayılı ve Akman 1994). Özellikle yetiştirme döneminin çok kısa olduğu örtü altı seracılıkta, ısının azalmaya başladığı dönemlerde ortaya çıkan tozlaşarak döllenen sorununu giderilmesi dolsüz çekirdeğin plazma faaliyetlerini artırarak meyvenin büyümesi için 2,4-D gibi kimyasalların kullanılması sonucu verim önemli ölçüde artmakta, fakat domates, biber, patlıcan gibi meyve oluşumu döllenenmiş çekirdeğe bağlı ürünlerde, pazarlarda gördüğümüz kof, amorf görünümlü, memeli ürünler meydana gelmektedir. (Sayılı ve Akman, 1994) .

Diğer bir önemli konu, BGD'lerin konsantrasyonları ve uygulama zamanıdır. Yetersiz veya fazla konsantrasyon çok olumsuz etkiler oluşturabileceği gibi, uygulama zamanının tam belirlenememesi de istenmeyen sonuçlara neden olabilir. Zira aynı düzenleyici, kısa zaman aralıklarıyla uygulandığında birbirinden tamamen farklı neticeler doğurabilmektedir. Mesela Naphthelene Acetic Acid (NAA) çiçeklenme sonrasında elmada kimyasal seyreltme için kullanılırken, daha sonraki uygulamalarda hasat öncesi meyve dökülmesini önlemek amacıyla kullanılmaktadır (Westwood, 1993; Akgül, 2008). BGD'lerin aşırı dozlarda kullanılması neticesinde ürünlerde kofluk ve şekil bozuklukları (amorf görünüm ve memeli ürünler) meydana gelmektedir. Bu ürünlerin tüketimi neticesinde ise ürünlerin üzerinde aşırı miktarda bulunan kalıntı maddeleri besin zinciri yoluyla canlı bünyelerine geçerek toksik etkilere neden olabilmektedir (Kaftanoğlu, 2003; Uygur, 2005).

BGD'lerin canlılar üzerinde yaratabileceği çeşitli toksik etkiler laboratuvar koşullarında farklı araştırmacılar tarafından gözlemlenmiştir. Yılmaz ve ark. (2005) tarafından yapılan bir araştırmada; bitki büyüme hormonu olan indol 3 asetik asit (IAA) hamile farelerin deri altına uygulanmış, IAA'nın üçüncü nesil farelerin kemik iliği hücrelerinde mitotik indeksi (mitoz bölünmeye uğrayan hücrelerin yüzdesi) IAA verilmeyen sağlıklı farelerden oluşan kontrol grubuna göre arttırdığı gözlemlenmiştir.



Mitoz bölünmeye uğrayan hücrelerin yüzdesindeki bu artış ise canlılar üzerinde genetik bozukluklara ve kanser riskinin artmasına neden olmaktadır.

Çokuğraş ve ark. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada; IAA'nın at ve insan kan serumundaki butirilkolinesteraz enzimi üzerindeki etkileri incelenmiş ve IAA'nın inhibitör etki yarattığını ortaya koymuşlardır. Bu inhibisyon etkisi sonucunda canlıların sinirsel ileti sisteminde olumsuzluklara yol açtığı belirlenmiştir.

Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde BGD'lerin kontrolsüz ve bilinçsizce kullanımını neticesinde sızma veya yüzeysel akış ile bu kimyasalların yer altı ve yerüstü su kaynaklarına iletilmesi söz konusu olmaktadır. Alıcı ortamlarda zamanla birikmeleri ile diğer pestisitler gibi çevre üzerinde olumsuz etkileri gözlemlenebilmektedir. Aşırı dozda bulaşmanın olduğu suyun canlılar üzerinde yaratacağı etkiler Çelik ve ark. (2006) tarafından belirlenmeye çalışılmıştır. Farelerin içme suyu içerisine karıştırılan 100 ppm IAA (Indole acetic acid) ve Kinetin (Kn) 21 gün boyunca farelere oral yolla verilmiştir. Sonuç olarak IAA ve Kn bazı immün potansiyel enzimlerine (bağışıklık sistemi enzimi) ve antioksidan indikatör enzim (vücuttaki toksik maddelerin giderimine katkıda bulunan enzim) seviyeleri üzerine olumsuz etki ettiği gözlemlenmiştir.

Çelik ve ark. (2002), tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise; sekiz adet dişi sıçandan oluşan gruplar üzerindeki etkiler tespit edilmiştir. Gruplar, deneysel çalışmalar boyunca içebildikleri oranda 100 ppm'lik IAA, IBA (indol 3 butirik asit) ve kinetin uygulamasına 3 hafta maruz bırakılmıştır. Çalışma sonucunda BGD'lerin alanin aminotransferaz (ALT), aspartate aminotransferaz (AST), lactate dehidrogenaz (LDH), amilaz ve kreatine fosfokinaz (CPK) enzim seviyeleri üzerine farklı etkileri olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak; bu kimyasalların özellikle böbrek ve karaciğer enzimleri üzerinde toksik etkilere sahip oldukları görülmüştür.

Benzer şekilde yine Çelik ve ark. (2002) tarafından yapılan bir araştırmada; sıçanlara 25 gün boyunca içebildikleri ölçüde 75 ppm'lik IAA ve Kn verilmiş ve sonuç olarak IAA'nın toksik etkiye sebep olduğu gözlemlenmiştir. Ülkemizde yakın zamana kadar yasal olarak kullanılmakta olan 2,4-D üzerinde, Yılmaz ve ark. (2002) tarafından yapılmış bir çalışmada 2,4-D'in farelerin böbreklerinde bazı metabolik enzimleri olumsuz etkilediği tespit edilmiştir.

Morshed ve ark.(2005), tuzlu su karidesleri üzerinde IAA, NAA, 2,4-D ve GA'nın toksik etkilerini araştırmışlar ve IAA'nın 4.39 ppm'lik LC<sub>50</sub> değeri ile toksisitesinin bu dört BGD arasında en yüksek olduğunu NAA, 2,4-D ve GA'nın LC<sub>50</sub> değerlerinin sırasıyla 5.75, 16.63 ve 20.13 ppm olduğunu belirlemişlerdir.

Melo ve ark. (2007), IAA'nın farelerin nötrofil (akyuvar) hücreleri üzerinde etkilerini araştırmış, IAA'ya maruz bırakılmış nötrofillerdeki glikoz tüketiminde düşüşe glutamin tüketiminde de artışa neden olduğu dolayısıyla akyuvar hücrelerinde bir tahribata yol açtığını gözlemlemişlerdir.

Prodanchuk ve ark. (2008) tarafından fareler üzerinde yapılan bir araştırmada; Ivin, Triman ve Tetran verilen farelerin protein sentezlerinin olumsuz etkilendiği ve membran aktivitelerinde düşüş gözlendiği belirtilmiştir.

Memeli hayvanlar ve kuşlar üzerinde yapılan bir başka çalışmada ise canlı ağırlık basına 100-300 mg 2,4-D verildiğinde ani ölümlerin oluştuğu, canlı ağırlık basına 10 mg'ın üzerindeki dozlarda doğum ve üreme kusurlarının meydana geldiği bildirilmiştir (Akgül, 2008; Morsünbül ve ark. 2009).

### **2.3. Ülkemizde BGD Kullanımı ve Yapılan Yanlış Uygulamalar**

Türkiye'de BGD'ler özellikle kış aylarında tüketilen ve hemen hemen tamamı Akdeniz Bölgesi'nde üretilen sera ürünlerinde uygulanmaktadır. Yine, Türkiye'de kullanılan zirai mücadele ilaçlarının toplamının %40'a yakını bu bölgede kullanılmaktadır (Babaoğlu, 2002). Eser (1986), Türkiye'de BGD kullanımının değerlendirilmesine yönelik yapmış olduğu çalışmasında, sebze üreticilerinin % 96'sının hormon kullandığını bildirmiştir. Mansuroğlu ve ark. (2005) tarafından Hatay ilinde yapılan bir çalışmada ise, çiftçilerin hormon kullanıp kullanmadıkları sorusuna verdikleri yanıtlardan elde edilen sonuçlara göre, Hatay ili genelinde % 53,6 oranında hormon kullanıldığı belirlenmiştir. Bazı iftiler aşırı hormon kullandıklarını anket çalışmasında belirtmemişlerdir. Ancak, bitki ve meyveler üzerinde yapılan incelemelerden hormon kullanımının ankette belirtilen kullanım değerinin oldukça üzerinde olduğu belirlenmiştir. Aynı anket çalışmasında seracıların % 32,3' hormon hakkında bilgisi olmadığını belirtirken, % 20,4' hormon kullanımının tehlikeli olmadığını, % 47,3' ise tehlikeli olabileceğini belirtmiştir. Anket alışmaları sadece bu

maddelerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımlarını tespit etmek için değil, aynı zamanda hormon ve zirai ilaç uygulayıcılarının kendi sağlıklarına verdikleri önemi belirlemeye yönelik de uygulanmıştır. Bu anket çalışması neticesinde, uygulama esnasında eldiven kullanıp kullanmadıkları sorusuna bireyler tarafından % 53,3 oranında eldiven kullanmadıkları belirtilmiştir. Maske kullanımında ise il genelinde çiftçilerin % 71,6 oranında maske kullanmadıkları tespit edilmiştir.

Ülkemizde yapılan mevcut uygulamalarda birçok olumsuz durumla karşılaşmaktadır. Bunlar genellikle yetiştiricilerden kaynaklanan ve yanlış uygulamalara dayanan olumsuzluklardır. Söz konusu yanlış uygulamaları başlıca şu başlıklar altında toplayabiliriz.

- Gereğinden fazla uygulama yaparak daha iyi sonuç alma düşüncesi
- Uygulama zamanını tam tespit edememe veya buna pek önem vermeme
- Doz ayarlamasında yeterince hassas olamama veya dozu ne kadar artırırsam o kadar iyi etki eder mantığı
- Alıştığı ve sonucunu gördüğü BGD' yi ne pahasına olursa olsun temin edip uygulama
- Ekonomik kaygıyla aşırı doz kullanımı (Özellikle etilenle meyve olgunlaştırılması amacıyla)
- Teknik bilgileri yetersiz kişilerin tavsiyeleri
- Uygulama esnasında gereken hassasiyeti göstermeme şeklinde sıralanabilir (Akgül 2008).

#### **2.4. Pestisit İçeren Atıksuların Arıtımı**

BGD'lerin, üretim verimini arttırmak amacıyla çok çeşitli ürünler üzerinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen, memeliler üzerindeki fizyolojik ve biyokimyasal etkileri hakkında çok sınırlı bir bilgi mevcuttur (Çelik ve ark. 2006). Bu nedenle, Atıksuların arıtımı önemli bir rol oynamaktadır.

Biyolojik arıtma yöntemleri maliyet açısından uygun olmasına rağmen, toksik ve kompleks pestisit karışımlarını parçalayabilecek uygun mikroorganizma yokluğundan, uygulanabilirlikleri sınırlıdır (Scherer ve ark. 2004). Nanofiltrasyon, ters osmoz (Boussahel ve ark. 2000), kum filtrasyonu (Lambert ve Graham 1995), aktif karbon adsorbsiyonu (Thacker ve ark. 1997) gibi fiziksel arıtma ünitelerinin, ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri (Camel ve Bermond, 1998) gibi kimyasal oksidasyon proseslerinin daha verimli olduğu kanıtlanmıştır. Fakat, fiziksel ve kimyasal giderim tekniklerinin tek başlarına pestisitlerin tamamının gideriminde etkin olmadığı görülmüş ve bunların bir kombinasyonunun gerekliliği gündeme gelmiştir.

Pestisitlerin kimyasal oksidasyon yöntemi ile giderimi amacıyla klor, klordioksit, potasyum permanganat, ozon ve hidrojen peroksit gibi çeşitli oksidant maddeler denenmiştir (Ikehata ve Gamal El-Din 2005 ve 2006). Ozonun, diğerlerine nazaran daha yüksek bir oksidasyon potansiyeline (2.07 V) sahip olması nedeniyle, oksidasyon potansiyelini arttırıcı kombinasyonlar üzerinde çalışılmıştır. Ozon ve hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ile birlikte demir tuzları, titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) ve/veya ultraviyole radyasyonu (UV-Vis) kombinasyonları ile çok kuvvetli bir oksidant olan hidroksil radikalleri ( $OH^\cdot$ ) oluşturulmuştur.  $OH^\cdot$  radikali, çok yüksek reaksiyon hızları ile seçici olmayarak tüm organik ve inorganik molekülleri parçalayabilecek bir oksidasyon potansiyeline (2.8 V) sahiptir (Akal Solmaz ve ark., 2006, 2007; Üstün ve Akal Solmaz, 2006; Üstün ve ark., 2007). Çeşitli kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla yüksek oksidasyon potansiyeline sahip  $OH^\cdot$  radikallerinin oluşturulduğu bu prosesler, İOP'ler olarak bilinmektedir ve son yıllarda pestisit içeren su ve atıksuların arıtımında oldukça fazla popülerite kazanmışlardır. Ancak, güçlü oksitleyiciler üreten, kimyasal oksidasyona dayalı ileri arıtım metotları (İOP'ler), bu konuda önem kazanmaktadır. Bu metotlar, biyolojik olarak parçalanamayan ve/veya kalıntı organik bileşiklerin serbest radikaller tarafından oksidasyonunu ve tam mineralizasyonunu sağlamaktadırlar.

#### **2.4.1 İleri oksidasyon prosesleri (İOP'ler)**

İleri oksidasyon prosesleri su ve atık su arıtımında yeterli miktarda yüksek oksidasyon potansiyeline sahip radikallerin (özel hidroksil radikallerinin  $OH^\cdot$ ) oluşturulmasına dayanır (Rodriguez 2003, Pajder 2006). Bu proseslerin ileri olarak nitelendirilmesi ise, doğal olarak çok yavaş bir şekilde gerçekleşen oksidasyon

proseslerine nazaran daha hızlı bir şekilde oksidasyonun gerçekleşmesidir. (Yonar 2005)

Hidroksil radikali seçici olmayan güçlü bir kimyasal oksitleyicidir. Oksidasyon türlerine göre oksidasyon güçleri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Bazı oksitleyicilerin göreceli oksidasyon güçleri

Oksidant	Oksidasyon Potansiyeli (eV)
HO•	2,80
O ( <sup>1</sup> D)	2,42
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
Perhidroksi Radikali	1.70
Permanganat İyonu	1.67
Klor Dioksit	1.50
Klor	1.36
O <sub>2</sub>	1.23

**KAYNAK:** Anonim, 1998, “Advanced Photochemical Oxidation Process”, Handbook, US.EPA, Washington; Yonar, T. 2005. Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi Ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması. Doktora Tezi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Hidroksil radikalleri, ozondan milyonlarca kez daha hızlıdır ayrıca sistem maliyeti daha düşük ve boyutları oldukça minimize edilmiştir.

Hidroksil radikallerini oluşturmak için bazı metotlar bulunmaktadır. Bu metotlar hem fotokimyasal hem de fotokimyasal olmayan yöntemleri içermektedir (Çizelge 2.3.) (Mota ve ark. 2008).

**Çizelge 2.3.** İleri Oksidasyon Proseslerinin türleri ve sınıflandırması.

Foto-kimyasal Olmayan	Foto-kimyasal
<b>Homojen Prosesler</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alkali Ortamda Ozonlama</li> <li>• Ozon/Hidrojen Peroksit</li> <li>• Fenton Prosesleri</li> <li>• Elektro-oksidasyon</li> <li>• Sonoliz</li> <li>• Islak Hava Oksidasyonu</li> <li>• Süperkritik Su Oksidasyonu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vakum-Ultraviyole Fotolizi</li> <li>• Foto-Oksidasyon               <ul style="list-style-type: none"> <li>• UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>• UV/O<sub>3</sub></li> <li>• UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> </ul> </li> <li>• Foto-Fenton</li> </ul>
<b>Heterojen Prosesler</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Katalitik Islak Hava Oksidasyonu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Heterojen Fotokataliz (ZnO/UV, TiO<sub>2</sub>/UV vb..)</li> </ul>

**KAYNAK:** Mota, A.L.N., Albuquerque, L.F., Beltrame, L.T.C., Chiavone-Filho, O., 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, p. 122-142

İleri oksidasyon tekniklerinde, organik kirleticileri su ve karbondioksite kadar tamamen oksitleyebilme kapasitesine sahiptirler, böylece klasik oksidasyon sistemlerinde olduğu gibi suda ikincil kirleticiler oluşturmazlar (Vogelpohl 2002).

#### 2.4.1.1. Fenton prosesleri

İOP'ler arasında hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kullanarak oksitleme işlemi gerçekleştirilmede sıklıkla kullanılan yöntemlerden birisi Fenton Prosesleridir (Legrini ve ark. 1993, Gutierrez ve ark. 2007). Fenton prosesleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Fe<sup>+2</sup> ya da Fe<sup>+3</sup> arasında Denklem 2.1. ve 2.2.'deki gibi meydana gelmektedir ve son derece reaktif hidroksil radikalleri pestisitleri parçalayabilmektedir. Reaksiyonda Fe<sup>+2</sup> iyonları rol alıyorsa

reaksiyon, Fenton Prosesi (FP) olarak adlandırılır, eğer  $Fe^{+3}$  iyonları rol alıyorsa Fenton-Like Prosesi (FLP) olarak adlandırılır (Arnold ve ark., 1995).



FP ve FLP yalnızca oksidasyon etkisiyle değil, aynı zamanda koagülasyon etkisiyle de organik kirleticilerin bir kısmını ortamdaki uzaklaştırabilmektedir (Kuo, 1992). Hidroksil radikallerinin seçici olamayan karakteristikleri ve güçlü oksidasyon potansiyelleri sayesinde, su ve atıksu ortamındaki tüm pestisit türlerinin neredeyse tamamı bu yöntemlerle hızlı bir biçimde giderilebilmekte ve toksisiteleri büyük oranda azalmaktadır (Pignatello 1992).

Fenton prosesi asidik koşullarda hidroksil radikalleri oluşması esasına dayanır. Fenton oksidasyon prosesi 4 evrede meydana gelir. Bunlar pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon ve koagülasyon ve çöktürmedir.  $pH > 4$  iken etkili bir giderim olmadığı gözlenmiştir. Bunun sebebi  $pH < 4$  iken demir ve hidrojen peroksit iyonlarının daha kararlı olmasıdır. Diğer taraftan  $pH > 4$  iken kararsız halde bulunan  $Fe^{+2}$  iyonları kolaylıkla  $Fe^{+3}$  iyonlarına dönüşebilirler. Bu da demir hidroksi komplekslerinin oluşmasına sebep olur. Bunun yanı sıra  $pH > 10$  iken hidrojen peroksit kararsız haldedir ve oksitleme kapasitesini kaybederek oksijen ve suya dönüşür. Hidrojen peroksit ve demir iyonları genellikle kuvvetli asit için daha kararlıdır.

Fenton proseslerinin verimliliğine etki eden başlıca faktörler: atıksuyun pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonları, içerdiği organik ve inorganik bileşenlerin türleri ve miktarlarıdır (Gürses 2004, Üstün ve ark. 2006).

Fenton reaksiyonlarının uygulanması sırasında karşılaşılabilecek önemli bir problem, demir tuzlarının, nötralizasyon sırasında demir hidroksit olarak çökmesidir. Oluşan bu çamur, organik maddeler ve ağır metaller içerebilir, dolayısıyla bertaraf edilmesi oldukça maliyetli olabilmektedir. Bu probleme getirilebilecek olan bir çözüm Fe(III)

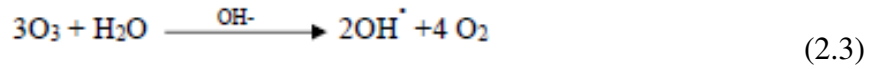
'ün geri dönüşümünün yapılmasıdır. Böylece işletme maliyetleri de bir miktar azalacaktır (Vogelpohl 2002).

Fenton proseslerinin esas avantajı, fotokimyasal oksidasyon proseslerinden daha eski, popüler olması ve ultraviyole ışığının penetrasyonuna bağımlı olmaksızın reaktör konfigürasyonlarının yapılabilmesidir. Bunlara karşın prosesin düşük pH değerlerinde gerçekleştirilmesinden dolayı nötralizasyon ve ortama ilave edilen demir iyonlarının çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılma zorunluluğu Fenton prosesinin en önemli dezavantajıdır (Marechal ve ark. 1997, Arslan 2000, Yonar 2005, Birgül 2006).

#### 2.4.1.2. Yüksek pH' da Ozonlama (O<sub>3</sub>) Prosesi

O<sub>3</sub> prosesi de su ve içme suyu arıtımında uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir. Büyük ölçekli O<sub>3</sub> jeneratörlerinin üretilmesi ve düşük işletme maliyetleri ile diğer yöntemlerle giderilmesi zor ve pahalı olan bileşikler üzerinde O<sub>3</sub> kullanımına olan ilgi artmıştır.

O<sub>3</sub>'ün, OH<sup>·</sup> ile olan tam reaksiyonu Denklem 2.3.'te gösterilmektedir;



Stahlin ve Hoigne (1982), O<sub>3</sub> prosesinin mekanizmasının yüksek pH değerlerinde değiştiğini göstermişlerdir. Kompleks bir zincir reaksiyon sonucu hidroksil radikali oluşmaktadır. Bikarbonat, karbonat ve humik maddelerin organik içeriklerinin parçalanması, ozon ve hidrosit iyonunun zincir reaksiyon başlatması ve radikal-radikal çifti proseslerinin gerçekleşmesi ve hidroksil radikalinin yakalanması reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, reaksiyon ortamındaki makro ve/veya mikro kirleticilerin de OH<sup>·</sup> radikallerince reaksiyona girmesi mümkün olmaktadır. Ozonla olan reaksiyonlarda, nötral pH seviyelerinde çeşitli kirleticilerin bulunması ile de alakalı olacak şekilde kirletici maddenin hem ozonla hem de OH<sup>·</sup> radikalleri ile reaksiyonu aynı anda gerçekleşmesi mümkün olmaktadır (Yonar, 2005).

Bazı durumlarda, yalnızca ozonlama prosesiyle kirleticiler yeterli oranlarda giderilerek su kalitesi standartlarına ulaşabilmek mümkün olmuştur (Rinker ve ark., 1999). Ozonlama proseslerinin, su ve atıksu ortamındaki kalıcı kirleticilerin



giderimindeki etkinlikleri, çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır (Ikehata ve El-Din 2005, Alvares ve ark. 2001, Masten ve Davies 1994, Reynolds ve ark. 1989)

#### 2.4.1.3 Ozon/Hidrojen Peroksit ( $O_3/H_2O_2$ )

$O_3$ 'ün atık sudaki beklenen yarı ömrü, kirleticilerin ozona olan duyarlılıkları ve pH gibi sebeplere bağlı olarak, bir dakikadan daha az bir süreden 30 dakikaya kadar çıkabilen zaman aralıklarında değişmektedir. pH yükseldiğinde, ozonun sudaki bozunma hızı da artar (Vogelpohl 2002).

Bu sistemin en büyük avantajı bulanıklık içeren suda problemsiz çalışmasıdır. Çünkü proses,  $O_3$  veya  $H_2O_2$  moleküllerini etkinleştirmede, UV ışınlarının suya nüfuz etmesine bağlı değildir (Rodriguez 2003, Pajder 2006).

Prosesteki başlıca işletme giderleri ozonun üretimi sırasında oluşan maliyetten kaynaklanmaktadır.  $O_3$  kuru havadan veya oksijenden yüksek voltajda elde edilir.

Düşük pH'larda,  $O_3$  işleminde, hidrojen peroksit ilavesi, ozonun bozunma hızını arttırmaktadır. Hidrojen peroksit çok pahalı olmayan, iyi çözünebilir ve kolayca bulunabilen bir kimyasal olmasına rağmen, düşük reaksiyon oranından dolayı tek başına kullanılamamaktadır. Fakat UV ışınlarıyla ya da  $O_3$  gibi diğer oksitleyicilerle kullanıldığında, yüksek oksidasyon başarısı elde edilebilir (Vogelpohl 2002, Morsünbül 2007).

Bu prosesin temel reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Bu reaksiyonların birleştirilmiş tam reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Yonar 2005, Birgül 2006) :



#### 2.4.1.4. Elektrooksidasyon

Elektrooksidasyon yönteminde ana prensip çözünmeyen elektrotlar (Ti, Ru, Pt, paslanmaz çelik vb.) kullanılarak elektrotlar vasıtasıyla çıkan gazlar ( $O_2$  ve  $H_2$ ) ile istenilen oksidasyonun sağlanmasıdır. Bu işlemle birlikte birçok madde oksidasyona uğratılabilirken biyolojik olarak parçalanabilirliği zor olan bileşikler biyolojik olarak kolay parçalanabilir organik bileşiklere veya  $CO_2$  ve  $H_2O$  gibi son ürünlere dönüştürülmektedir.

Elektrooksidasyon prosesinde aktif rolü oynayan elektrot anottur. Bundan dolayı bu proseste etkili olan parametrelerin başında anodun katalitik aktivitesi gelir. Ayrıca akım, sıcaklık, pH ve organik bileşiklerin ve diğer oksidantların difüzyon hızı da önemlidir. Eğer anodun yeteri kadar yüksek potansiyeli varsa, atıksuda bulunan klorür iyonları kloro dönüşebilir veya organik bileşiklerin doğrudan oksidasyonu gibi ikincil reaksiyonlar da ayrıca oluşabilir (İlhan ve ark. 2007).

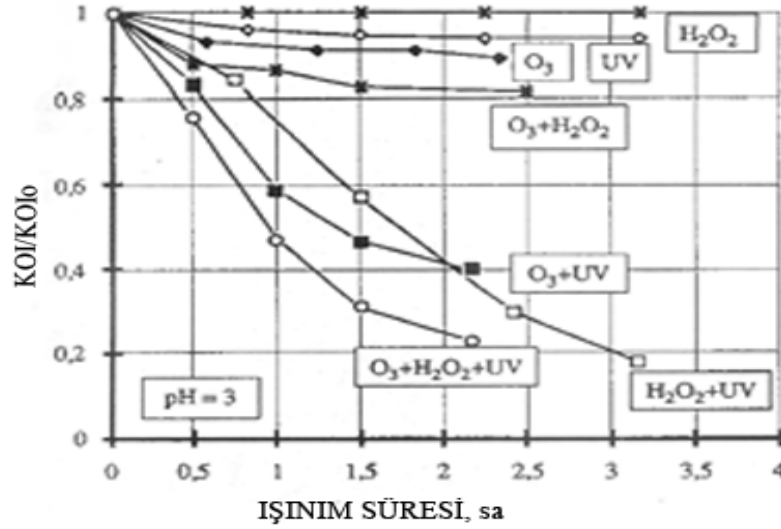
#### 2.4.1.5. Fotooksidasyon

Bazı durumlarda organik maddelerin klasik  $O_3$  ya da  $H_2O_2$  yöntemleriyle işleme tabi tutulması sırasında bu maddelerin tam olarak, su ve karbondioksite oksidasyonu gerçekleşemez hatta birincil kirleticiden daha toksik kirleticiler meydana gelebilir. Oksidasyon reaksiyonlarının tamamlanmasının yanı sıra, ozona ya da hidrojene duyarlı bileşiklerin parçalanmasını sağlamak için UV ışınları kullanılabilir.

Çoğu organik kirletici UV enerjisini absorblar ve doğrudan fotolize uğrar ya da UV ışınlarından etkilenerek kimyasal oksitleyicilerle, daha çok reaksiyona girme eğilimi gösterirler.

Ayrıca UV ışınlarının ozon ve hidrojen peroksit moleküllerinin bozunmasını kolaylaştırdığı gerçeği de önemli bir noktadır.

Şekil 2.4.'te biyolojik olarak ön arıtımı yapılmış ve KOI'si 3860 mg/L olan bir sızıntı suyuna UV ışınlarının uygulanması ile ilgili sonuçlar gösterilmiştir. Her ne kadar  $H_2O_2+UV$  en iyi KOI giderim verimi gösterse de  $O_3+H_2O_2+UV$  daha az enerji harcamasından dolayı daha ekonomiktir (Vogelpohl A., 2002).



**Şekil 2.4.** Işınımına karşı KOI azalması

**KAYNAK:** Vogelpohl, A. 2002. Advanced oxidation Technologies for industrial water reuse: Water recycling and Resource recovery in industry: analysis, Technologies and implementation, Editors: Lens P.N.L., Pol H. L. , Wilderer P., Asano T.. IWA Publishing, London, s 453-471.

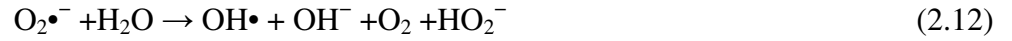
Fotooksidasyon prosesinin gerçekleşebilmesi için, OH<sup>•</sup> radikallerinin üretilmesi amacıyla belli bir dalga boyuna ihtiyaç vardır. Örneğin UV/TiO<sub>2</sub> teknolojisi için dalga boyunun 387.5 nm den küçük olması gereklidir. Çünkü TiO<sub>2</sub> nin (anataz form) enerji bant eşiği 3.2 eV' tur ve bu bant eşiğinde UV ışınlarıyla aktive olabilmesi için 387.5 nm den küçük bir dalga boyu gereklidir (Bolton 2001, Yonar 2005).

UV lambaları, verimli bir ozon fotolizi için maksimum 254 nm'deki radyasyon çıktısına sahip olmak zorundadır. Son yıllarda 172 ve 222 nm dalga boyuna sahip eksimer (excimer) lambalar geliştirilmektedir. Bu çalışmanın amacı, OH<sup>•</sup> ve H<sup>•</sup> radikalleri üreten, çok uygun UV oksidasyon prosesleriyle suyun direkt fotolizini sağlamaktır (Munter 2001, Pajder 2006, Morsünbül 2007).

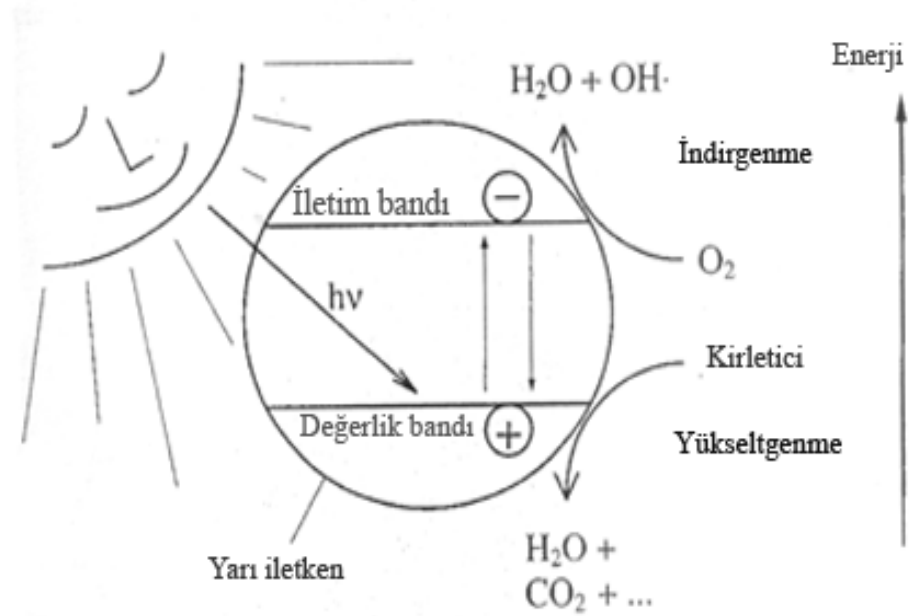
#### 2.4.1.6. Fotokataliz Yöntemi

Hidroksil radikallerinin elde edilmesi için alternatif bir yol da, yarı iletken (örneğin Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) yüzeylerde meydana gelen Fotokataliz mekanizmasıdır. Bu mekanizmada serbest radikallerin üretimleri ve dolayısıyla parçalanma oranları da

artmaktadır (Gogate ve Pandit, 2004, Mazzarino ve Piccinini, 1999). UV/TiO<sub>2</sub> prosesinin basitleştirilmiş mekanizması aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir (Qamar ve Muneer, 2005).



Fotokataliz prosesi sırasında, katalizörün yüzeyinde, UV ışınları kullanılarak pozitif ve negatif değişimler meydana getirilir. Bu pozitif ve negatif şarjlar redoks reaksiyonlarının gerçekleşmesine yardımcı olurlar. Fotokataliz prosesinin mekanizması Şekil 2.5.'te gösterilmiştir (Vogelpohl 2002) .



**Şekil 2.5.** Fotokataliz sisteminin mekanizması

**KAYNAK:** Vogelpohl, A. 2002. Advanced oxidation Technologies for industrial water reuse: Water recycling and Resource recovery in industry: analysis, Technologies and implementation, Editors: Lens P.N.L., Pol H. L. ,Wilderer P., Asano T.. IWA Publishing, London, s 453-471.

Fotokatalitik reaksiyonlar yarı iletkenlerin yüzeylerinde gerçekleşir. Fotokataliz temel olarak birbirinden bağımsız 5 basamakta gerçekleşir.

- 1- Elektronların sıvı fazdan katalizör yüzeyine hareketi
- 2- Reaktantların katalizör yüzeyine adsorpsiyonu
- 3- Adsorplanmış yüzeyde fotokatalitik reaksiyon
- 4- Ara ürünlerin desorpsiyonu
- 5- Ürünlerin yüzeyden ayrılması (Diler 2010).

Titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), farklı koşullarda stabil kalabilmesi, radikallerin üretiminde yüksek potansiyele sahip olması, kolay bulunabilir ve ucuz olması dolayısıyla tercih edilen bir katalizördür (Schröder 1999, Vogelpohl 2002).

#### **2.4.1.7. Islak hava oksidasyonu**

Islak hava oksidasyonu bir sulu faz oksidasyon prosesi olup yüksek sıcaklık ve basınçta ( $105-320^{\circ}C$ ,  $05-20$  MPa) organik maddelerle kirletilmiş halde bulunan çamur, sulu çözeltiler ve direk olarak fabrika atık sularına uygulanabilir. Kullanılan oksitleyici maddelerden en yaygın olanı oksijendir. Bu şartlarda su subkritik durumda olduğu için bu yöntemde subkritik su oksidasyonu da denilmektedir (Gizir 2006).

Prosesin temeli, (Zimmermann ve Diddams 1960) moleküler oksijen ile oksitlenecek organik madde arasındaki etkileşimi arttırmaktır. Yüksek sıcaklık koşulları organik maddeyi  $CO_2$  ve  $H_2O_2$ 'ye dönüştürür. Sıvı faz koşulları, yüksek basınç tarafından oluşturulmakta ve bu basınç aynı zamanda çözünmüş  $O_2$  konsantrasyonunu arttırmaktadır (Himmelblau 1960). Bu sebeple oksidasyon hızı da artmaktadır (Debellefontaine ve Foussard 2000).

#### **2.4.1.8. Süperkritik su oksidasyonu**

Süperkritik su oksidasyonu yöntemi su içerisinde bulunan organik maddelerin suyun kritik sıcaklık ve basınç üzerindeki değerlerde ortama ilave edilen bir oksidant yardımıyla oksidasyon işlemidir (Gizir 2006).

Akışkanlar, kritik noktaları civarında sıvıya benzer çözme yeteneği kazanırlar ve sıvılara göre daha iyi taşınım özellikleri gösterirler. Basınç ve sıcaklığın değiştirilmesiyle kolaylıkla istenen değerlere ayarlanabilen bu özellikler, ayırma

işlemlerinin ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesinde önemli rol oynarlar. Doğadaki en önemli çözücü olan suyun, süperkritik koşullarda reaksiyon çözücüsü olarak çok ilginç özellikleri vardır. Suyun kritik sıcaklık ve kritik basınç değerleri sırasıyla 374.8°C ve 221.3 bar'dır (22.13 MPa). Özellikleri, benzer bir polar sıvıdan hemen hemen apolar bir akışkana doğru değişir. Bu değişim, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Su, kritik noktadan daha yüksek sıcaklıklarda beklenenden daha asidik olur ve difüzyon hızı artar. Su ile yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması, ısı reaksiyon hızını artırır, bu da reaktördeki karıştırma hızını artırarak organik maddelerin iyi çözünmesini, oksijenle hızlı reaksiyona girilmesini ve tuzların çöktürülmesini sağlar. Bu nedenle süperkritik su, çözünürlüğe dayalı bir kontrol mekanizması, düşük viskozite ve yüksek difüzyon yeteneğine dayalı mükemmel taşınım özellikleri ve hidroliz veya kısmi oksidasyon için yeni reaksiyon imkanları sunan bir çözücüdür (Söğüt ve Akgün 2007).

Son yıllarda süperkritik su ortamında atık sularındaki organik kirleticilerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması, giderek önem kazanan bir teknoloji haline gelmiş ve uygulaması yaygınlaşmaya başlamıştır. Proses, kirleticileri içeren atık suyun süperkritik koşullarda bir oksitleyici madde kullanarak organik kirleticilerin CO<sub>2</sub> ve suya parçalanması, kirletici metallerin de metal oksitleri halinde uzaklaştırılmasına dayanmaktadır. Bu prosesle, kirleticiler, tek bir adımla saniyeler mertebesinde bir süreyle giderilebilmektedir. Oksitleyici madde olarak hava, O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmaktadır (Erkonak ve ark. 2008, Arslan ve ark. 2008).

#### **2.4.1.9. Sonokimyasal oksidasyon**

Ultrasonik ışınımlar, yani frekans aralığı 15 kHz ile 1MHz arasında değişen ses enerjisi sıvı karışımlar üzerine uygulandığında elektrohidrolik kaviteasyonlar oluşturmaktadır. Ultrasonik enerjinin kimyasal gücü, "kaviteasyon" olayı yoluyla ortaya çıkmaktadır. (Vogelpohl, 2002).

Kaviteasyon, sıvıya bir negatif basıncın uygulanması sonucunda, sıvı içinde mikrobaloncukların oluşması olayıdır. Bu baloncuklar, birbirleriyle sürekli olarak çarpışmaktadırlar ve böylece kuvvetli bir lokal enerji ortaya çıkmaktadır. Bütün ses dalgaları gibi ultrasonik ses dalgaları da sıvı içinde dalgalar halinde iletilmektedir ve bu dalgalar içinden geçtiği ortamın moleküler yapısında sıkışma ve gevşemelere neden

olmaktadır. Böylece bir sıvı içindeki moleküller arasındaki mesafe, salınım yapıldıkça değişecektir. Eğer yeterli miktarda negatif basınç sıvıya uygulanırsa, sıvı bütünlüğünü bir arada tutmak için gerekli olan kritik mesafe aşılacaktır. Sıvıda parçalanma gözlenecek, boşluklar oluşacaktır. Bu boşluklara “Kavitasyon Baloncukları” denir. (Öner, 2002)

Bu salınımlar, zamanla istikrarsız bir hal almakta ve suda bulunan gaz baloncuklarına şiddetli bir kuvvet uygulayarak patlamalarını sağlamaktadır. Gaz içeren baloncukların buhar fazının adyabatik ısınmasıyla, hızlı bir şekilde patlaması sonucu kısa süreli bir, yüksek sıcaklık ve basınç artışı gözlenir. Bu sıcaklık ve basınç tahmini olarak 4200 K ve 975 bardır. 100 ns içinde gerçekleşen bu kavitasyonel çökme sırasında, buhar halindeki H<sub>2</sub>O molekülleri, hidroksil radikalleri (OH<sup>·</sup>) ve hidrojen atomları (H<sup>·</sup>) vererek termal ayrışma uğrar. (OH<sup>·</sup>) ve (H<sup>·</sup>) üretiminin sonuçlarından biri olarak, klorlu hidrokarbonlar, pestisitler, fenoller, TNT gibi patlayıcılar, esterler, son ürün olarak; kısa halkalı organik asitlere, CO<sub>2</sub> ve inorganik iyonlara dönüşürler.(Destailats ve ark. 2000; Vogelpohl, 2002)

#### **2.4.1.10. Vakum ultraviyole prosesi (VUV)**

Vakum ultraviyole, güçlü derecede ışınımı absorbe eden havayı içinde bulunduran ultraviyole spektral alanından oluşmaktadır. Bir çok banttan oluşan ultraviyole spektral alanında, VUV’u oluşturan bant 100-200 nm dalga boyu aralığındadır (Bolton, 2001) ve daha kısa dalga boylu spektroskopik çalışmalar vakum ya da absorbe edilmeyen gazlar içerisinde yapılmalıdır. VUV alanındaki hareket, kimyasal bağların homolizindeki pek çok duruma olanak sağlar (Legrini ve ark., 1993).

Çevre mühendisliğindeki VUV uygulamaları, yoğunlaşmış ve gaz fazındaki organik bileşiklerin parçalanması ile yakından ilgilidir. Örneğin kloro ve/veya floro hidrokarbonlar böyle bir prosedür ile kolaylıkla oksidatif olarak parçalanabilir (Legrini ve ark., 1993). VUV fotokimyasal prosesleri, 172 ±12 nm dalga boyunda, 1000 W gücünde Xe excimer lambalarının geliştirilmesiyle atıksu arıtımında daha sıklıkla kullanılır hale gelmiştir. 190 nm’lik dalga boyundan daha düşük UV dalga boylarındaki yüksek enerji suyu fotolize ederek OH<sup>·</sup> ve ·H radikallerinin artışına neden olmaktadır (Gonzalez ve ark., 1994). Bunun yanı sıra hedef maddenin fotohomolizi içinde kullanıldığı durumlarda, suyun VUV fotolizi maddeyi parçalamak veya çözmek için

saldırıda bulunan hidroksil radikallerini yüksek verimlilikte üretir (Kılıç ve Kestioğlu 2008).

İOP'lerin kullanımıyla pestisit giderimine yönelik çalışmalarda pestisit parçalanma oranları KOİ ve Pestisit giderim yüzdesi olarak ifade edilmiştir. Örneğin, endüstriyel ve sentetik pestisit atıksuyu üzerinde FP uygulanan bir çalışma kapsamında KOİ giderim verimleri sırasıyla %96.3 %85.4 olarak bulunmuştur (Li ve ark., 2009). FLP uygulanan benzer bir çalışmada %80 KOİ giderimi elde edilmiştir. Ozonlama prosesleri kullanılarak yapılan bir çalışmada O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/UV sistemlerinde %90 ve %100 pestisit giderimi sağlanmıştır (Lafi ve Al-Qodah, 2006). IBA üzerinde yapılmış olan bir fotokataliz çalışmasında ise %93 parçalanma gerçekleşmiştir (Qamar ve Muneer, 2005).

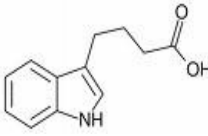


### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında, Bir tür BGD olan IBA kullanılarak hazırlanan sentetik atıksu kullanılmıştır. IBA, sentetik bir bitkisel hormondur ve yapısal olarak, bitkilerde doğal olarak oluşan birincil hormonlardan olan IAA'ya benzemektedir. IBA, mahsullerin ve süs bitkilerinin gelişimini ve büyümesini desteklemek amacıyla yaprak ve çelik kısımlarına uygulanır (Qamar ve Muneer, 2005). Oksinler grubundan olan IBA'nın en yaygın kullanım amacı kök gelişimini arttırmaktır (Doong ve Chang 1998). IBA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.'de özetlenmiştir.

Günümüzde en fazla kullanılan oksin türü IBA'dır (Burak 1991, Akgül 2008). IBA, Trenholm ve ark. (2008) tarafından yapılan bir araştırma sonucu evsel atıksu arıtma tesislerinde tespit edilen 24 adet yüksek üretim hacimli (high-production volume, HPV) kimyasallar arasında bulunmaktadır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, geleneksel arıtma yöntemleri HPV kimyasalların gideriminde kısmen etkili olabilmekte ve bu kimyasallar, arıtmadan geçmiş atıksuda ng/L seviyesinde olsa dahi bulunmaktadır (Trenholm ve ark. 2009).

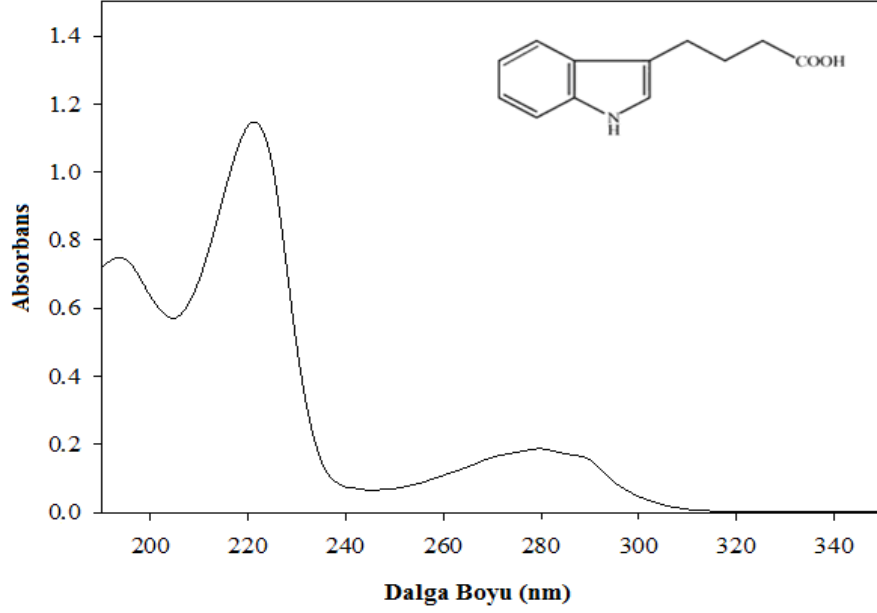
**Çizelge 3.1.** IBA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

<b>Adı</b>	İndol 3 Bütirik Asit
<b>Kimyasal Formülü</b>	$C_{13}H_{13}NO_2$
<b>Molekül Ağırlığı</b>	203,24 g/mol
<b>Çözünürlük ( suda 20°C)</b>	250 mg/L
<b>Kimyasal Yapısı</b>	
<b>Buhar Basıncı (25°C)</b>	$1,8 \times 10^{-6}$ mmHg

### 3.1. Kimyasallar

IBA en saf formunda Merck Kimyasal Şirketi Darmstadt, Almanya'dan sağlanmıştır. Yapısı ve UV spektrumu Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır ( $R=18M \Omega$  1/cm, Millipore) ve laboratuvar çalışmalarında, gereken durumlarda pH ayarı NaOH (1 N) ve  $H_2SO_4$  (1N) kullanılarak yapılmıştır.



**Şekil 3.1.** IBA'nın kimyasal yapısı ve UV spektrumu ( $\lambda_{\max} = 221$  nm).

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen Fenton ve Fenton-Like prosesleri aşamasında Fenton prosesi için  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve Fenton-Like prosesi için  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Darmstadt, Almanya) %5'lik stok çözelti olarak hazırlanmış ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  (%30'luk, Merck, Darmstadt, Almanya) ile birlikte kullanılmıştır. Fenton proseslerinde kalıntı hidrojen peroksidin giderilmesi için  $\text{MnO}_2$  (ZAG marka) tozu kullanılmıştır. Ozonlama prosesinde gerekli olan oksijen 150 barlık Orsez marka oksijen tüpünden sağlanmıştır. KOI ölçümü sırasında gümüş sülfatlı sülfürik asit çözeltisi, potasyum dikromat çözeltisi,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Demir Amonyum Sülfat), ferroin indikatörü kullanılmıştır (Merck, Darmstadt, Almanya). HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ölçümleri için kullanılan, 0,1% trifluoroacetic acid (TFA) içeren su, 0,1% TFA içeren asetonitril (ACN) Merck, Darmstadt, Almanya'dan temin edilmiştir.

SFP deneyleri için kullanılan Titanyum dioksit P25 (Anataz 80%, rutil 20%, yüzey alanı  $50\text{m}^2/\text{g}$  partikül boyutu 27 nm) Degussa Corporation, Almanya'dan sağlanmıştır.

### 3.2. Analitik Ölçüm Metotları

KOI ölçümlerinde, APHA Standard Metot'un (1998), 5220 B. Open Reflux Metodu kullanılmıştır. Tüm deneysel çalışmalar oda sıcaklığında ( $20\text{-}22^\circ\text{C}$ ) gerçekleştirilmiştir. TOC analizleri Shimadzu-5050ATOC analiz cihazı ile ölçülmüştür. Çözünmüş demir iyonu konsantrasyonları, "spectrophotometric 1,10-phenanthroline method" kullanılarak

ölçümlenmiştir (APHA 1998). Hidrojen peroksit ölçümleri,  $I_3^-$  metodu kullanılarak, 351 nm’de Hach Lange DR5000 spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür (Klassen ve ark. 1994)

IBA konsantrasyonları diode array dedektörlü (DAD) (Agilent Technologies, CA, USA), ters farz sıvı kromatografisi prensibiyle çalışan Agilent 1200 Series HPLC kullanılarak yapılmıştır. Ayrım işlemi ZORBAX SB kolon (3 mL/min akım hızı, C8-3.5  $\mu\text{m}$ -75 mm (L)  $\times$  4.6 mm) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. IBA’nın belirlenmesi için dedektörün dalga boyu  $221 \pm 20$  nm’ ye ayarlanmıştır.

### 3.3. Cihazlar ve Diğer Malzemeler

Agilent 1200 Series HPLC cihazı

Shimadzu-5050ATOC analiz cihazı

VELP-Scientifica marka FC6S Model Jar Test Cihazı (Milan, İtalya)

Opal marka OG-3 Model, 3 g/sa  $O_2$  kapasiteli, 220W güçte Ozon Jeneratörü (Opalsu, Türkiye)

Sartorius Marka PB-10 Model pH metre (Sartorius, Almanya)

Sartorius stedim Marka 47 mm Glass-Microfibre Discs Filtre Kağıdı

Mikropipet (2-20  $\mu\text{l}$ , 10-1000  $\mu\text{l}$ , 0,5-5 ml)

AKM seti (Sartorius, Almanya)

KOI Seti

Millipore marka deiyonize su cihazı ( $R=18\text{M } \Omega$  1/cm)

Hach Lange DR 5000 marka spektrofotometre

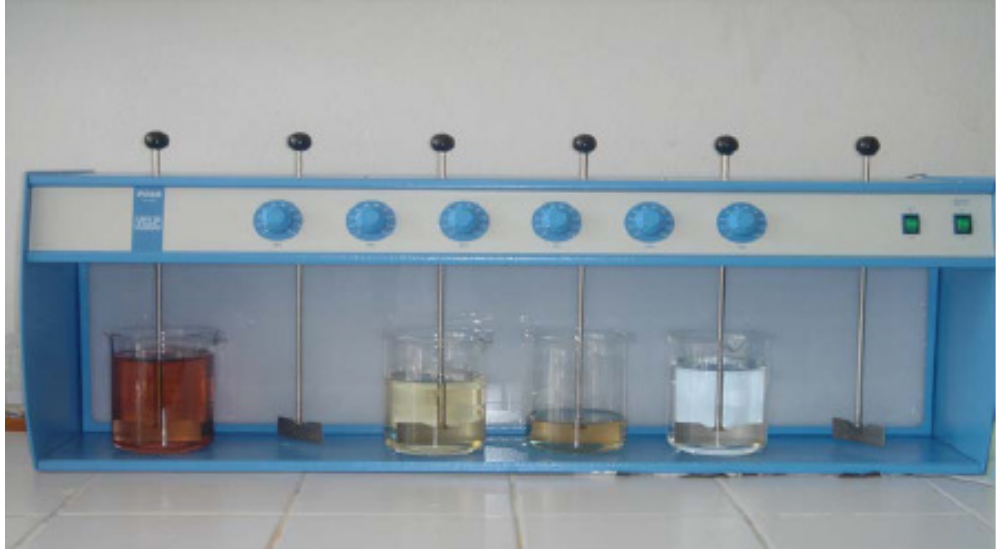
UV ölçüm cihazı Delta OHM BO9847

### 3.4. Deneysel Çalışmalar ve Çalışma Düzenegi

#### 3.4.1. Fenton prosesleri

Fenton ve Fenton-Like deneylerinde KOI giderimi için en iyi sonuçların alındığı optimum dozların belirlenmesi amacıyla Fenton prosesinde numuneler 2-6 pH değerlerinde, 0,2-1,2 mM  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dozlarında ve 0,2-2,5 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozlarında ayarlanmıştır. Fenton-Like prosesinde numuneler 2-6 pH değerlerinde, 0,2-1,2 mM  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dozlarında ve 0,2-2,5 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  dozlarında ayarlanarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların yürütüldüğü düzenek Şekil 3.2’de

gösterilmiştir. Jar test için VELP-Scientifica marka FC6S Model Jar Test Cihazı (Milan, İtalya) kullanılmıştır.



**Şekil 3.2.** Fenton deneylerinin yapıldığı Jar Test düzeneği.

Optimum pH değerini belirlemek amacıyla 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1N NaOH kullanılarak 500 ml'lik sentetik atıksu numunelerinin pH değeri 2-6 arasına ayarlanmıştır. Optimum pH değeri belirlenirken numunelere FP için FeSO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FLP için ise FeCl<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edildikten sonra sentetik atıksu numuneleri 120 dev/dk.'da 2 dakika, 30 dev/dk.'da 20 dakika yavaş karıştırıldıktan Fe'in çökmesi için pH= 7,5-8 aralığına getirilerek minimum 2 saat süre ile çökeltme işlemine bırakılmıştır. 2 saatlik çökeltme işleminden sonra üst sıvıdan yaklaşık olarak 50 ml alınarak fazla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nun giderilmesi için 2-3 gr MnO<sub>2</sub> eklenerek 15 dakika karıştırılmıştır. Manganlanmış sentetik atıksu 0,45 µm'lik filtrelerden süzülüş örneklerde KOİ ve TOC deneyleri yapılmıştır. KOİ ölçümlerinde kalıntı hidrojen peroksidin girişim yapmasının engellenmesi için atıksu içerisine MnO<sub>2</sub> ilave edilmiştir.

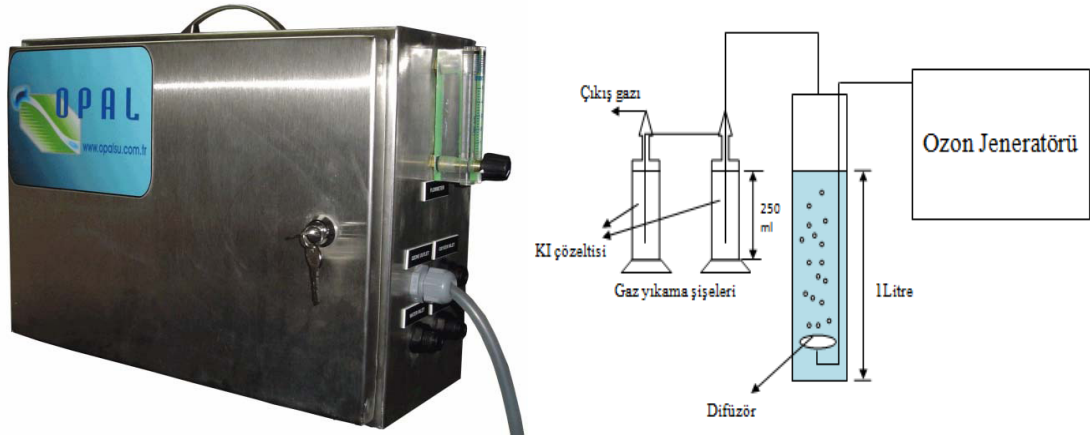
Optimum pH bulunduktan sonra sentetik atıksu numunelerinde sabit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlanmıştır ve farklı dozlarda FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> ilave edilmiştir ve optimum pH belirlemek için izlenen yol izlenerek KOİ ölçümlerinde elde edilen sonuçlara göre optimum FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> dozları belirlenmiştir. Optimum FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> dozları belirlendikten sonra optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunun belirlenmesi için FeSO<sub>4</sub> ve FeCl<sub>3</sub> dozları

sabit tutularak farklı dozlarda  $H_2O_2$  eklenmiş ve yukarıdaki işlemler aynen uygulanmış KOI ölçümlerine göre optimum  $H_2O_2$  bulunmuştur.

24 saatlik sürekli ölçümler sırasında anlık alınan numunelerde reaksiyonun devam etmesini engellemek için pH, 10 değerinin üzerine çıkarılmıştır.

### 3.4.2. Ozonlama Prosesleri

$O_3$  ve  $O_3/H_2O_2$  proseslerinde Şekil 3.3'te gösterilen ozonlama sistemi ve Opal marka OG-3 Model, 3 g/sa  $O_2$  kapasiteli, 220W güçte Ozon Jeneratörü (Opalsu, Türkiye) kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Ozon jeneratörü ve ozonlama sistemi.

$O_3$  proseslerinde ilk önce optimum pH belirlenmesi yapılmıştır. Optimum pH değerinin belirlenmesi için 1 L'lik sentetik atıksu numunelerinin pH değeri 3-5-7-9-11-12 olarak ayarlanmış ve her bir numuneye 60 dakika 42 mg $O_3$ /L.dk. doz uygulanmıştır. Sentetik atıksu numunelerinden 5-10-15-30-45. ve 60. dakikalarda numuneler alınmış,  $O_3$ 'ün etkinliğini durdurmak amacı ile alınan numunelere  $MnO_2$  ilave edilmiştir.  $MnO_2$  eklenmiş numuneler AKM düzeneğinden süzölmüş ve üzerinde KOI tayinleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, optimum pH değeri belirlenmiş ve optimum pH'da sentetik atıksu numunesine 81 mg $O_3$ /L.dk. dozda  $O_3$  uygulanmış ve ozon miktarının sentetik atıksu numunesindeki KOI giderimi verimi üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Ozonlama prosesinde en iyi KOI giderim verimini veren optimum

şartların belirlenmesinden sonra bu şartlar sentetik atıksu numunelerine uygulanarak optimum temas süresini belirlemek için 60 dakika  $O_3$  uygulanmış ve belirli aralıklarda numuneler alınarak optimum temas süresi belirlenmiştir.

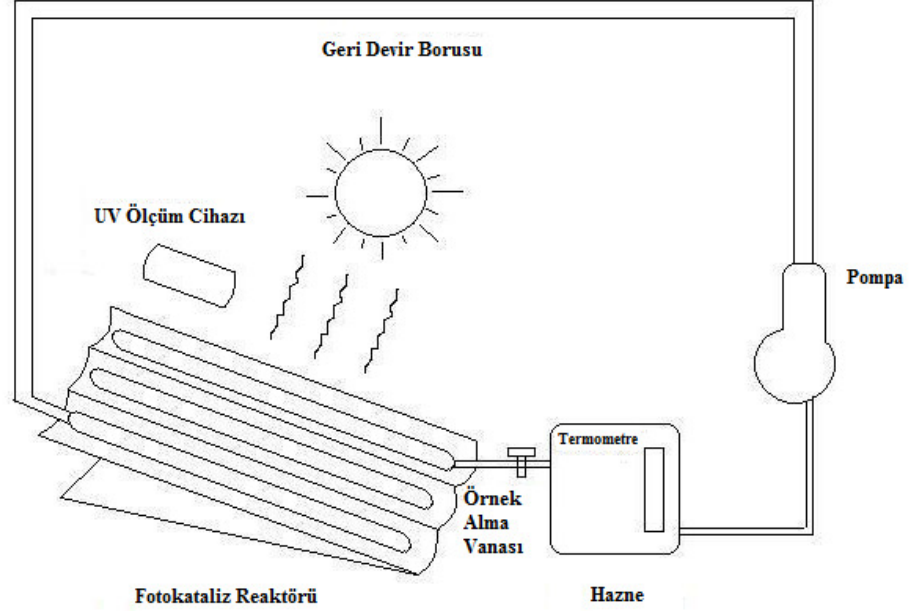
$O_3/H_2O_2$  proseslerinde ilk önce optimum pH tayin edilmiştir. Optimum pH değerinin belirlenmesi için 1 L'lik sentetik atıksu numuneleri pH'ı 3-5-7-9-11-12 olarak ayarlanmış ve her bir numuneye 0,5 mM  $H_2O_2$  dozlanarak 60 dakika 42 mg $O_3/L$ .dk. dozda  $O_3$  uygulanmıştır. Sentetik atıksu numunelerinden 5-10-15-30-45. ve 60. dakikalarda numuneler alınmıştır.  $O_3$ 'un etkinliğini durdurmak ve fazla  $H_2O_2$ 'nun giderilmesi için  $MnO_2$  eklenmiş sentetik atıksu numuneleri AKM düzeneğinden geçirilmiş ve süzölmüş suda KOİ deneyleri yapılmıştır. Optimum pH bulunduktan sonra optimum pH'da sentetik atıksu numunesine optimum debi miktarının belirlenmesi için 82 mg $O_3/L$ .dk dozda  $O_3$  uygulanarak  $O_3$  miktarının sentetik atıksu numunesindeki KOİ giderimi tayin edilmiştir. Optimum debi miktarı belirlendikten sonra sentetik atıksu numunelerine dozlanan  $H_2O_2$  miktarı 1mM'a çıkarılmış ve  $H_2O_2$  miktarının sentetik atıksu numuneleri için KOİ giderimi verimlilikleri tespit edilmiştir.  $O_3/H_2O_2$  prosesinde en iyi KOİ giderim verimini veren optimum şartların belirlenmesinden sonra bu şartlar sentetik atıksu numunelerine uygulanarak optimum temas süresini belirlemek için 60 dakika  $O_3$  uygulanmış ve belirli aralıklarda numuneler alınarak optimum temas süresi belirlenmiştir.

Atıksu içerisine verilen ozonun ne kadarının atıksu içerisinde kaldığı, ne kadarının kullanılmadan havaya karıştığını belirlemek için ozonlama reaktörünün ozon çıkışı, içerisinde %2'lik KI içeren gaz yıkama şişelerine bağlanmıştır. Reaksiyon sırasında artan ozon, KI çözeltisi içerisinde tutulduğundan sodyum tiyosülfat ile yapılan titrasyon sonucunda kullanılan ozon dozunu tespit etmek mümkün olmuştur.

### **3.4.3. Solar Fotokataliz Prosesi (SFP)**

Solar Fotokataliz Prosesi (SFP) UV/ $TiO_2$  prosesinin, güneş ışığı kullanılarak gerçekleştirilmesi prensibine dayanmaktadır. SFP deneyleri parabolik reflektörü olan bir solar fotokatalitik reaktör kullanılarak güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Reaktörün reflektörleri üzerine, 650 ml kapasiteli, 47 mm çaplı, 50 cm boyunda borosilikat cam tüpler monte edilmiştir. Reaktör açısı, çalışmanın yapıldığı aylara göre maksimum ışık

şiddetini alabilecek şekilde elle ayarlanmıştır (Fıratoğlu ve Yeşilata 2003).Reaktörün şematik gösterimi Şekil 3.4.'te verilmiştir.



**Şekil 3.4.** Solar Fotokataliz sisteminin şematik gösterimi.

Reaktöre bağlı bulunan hazne, amber renkli borosilikat camdan imal edilmiştir. Hazneden, pompa yardımıyla reaktöre iletilen atıksuyun temas ettiği tüm borular ve bağlantı elemanlarında, korozyon ve istenmeyen kimyasal reaksiyonları engellemek için teflon malzeme tercih edilmiştir.

Hazne içerisindeki atıksu manyetik karıştırıcı yardımıyla sürekli karıştırılmıştır. Sistem içerisindeki akım hızı 0,8 L/dk olarak ayarlanmıştır ve 300 dk boyunca sistem çalıştırılmıştır. pH, sıcaklık, ışık şiddeti her numune alımında düzenli olarak ölçülmüştür.

Uygun proses koşullarının belirlenmesi için 0,5 mM sentetik IBA atıksuyunda öncelikle optimum pH'ın belirlenmesi için pH değerleri 3,4,5,6,7,8 ve 9'a ayarlanarak çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra optimum  $TiO_2$  dozunun belirlenmesi için optimum pH koşullarında 100-1500 mg/L  $TiO_2$  dozları arasında denemeler yapılmıştır. Uygun pH ve  $TiO_2$  konsantrasyonlarında, optimum IBA konsantrasyonunun belirlenmesi için 10-100 mg/L aralığında denemeler yapılmıştır. 0-5-10-15-30-60-90-120-180-240-300.



dakikalarda 50 ml numune alınarak bu numuneler üzerinde KOİ, TOC ve HPLC ölçümleri yapılmış ve SFP için en uygun işletme koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Alınan tüm numuneler 0,45 µm'lik filtrelerden süzülerek kalıntı TiO<sub>2</sub> analizlenecek numunedan ayrılmıştır.

## 4.BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Fenton ve Fenton-Like Deneyleri

FP ve FLP deneyleri sırasında giriş IBA konsantrasyonu HPLC tarafından belirlenebilecek bir seviyede 0,5 mM olarak seçilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda demir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılması durumunda 1-2 dakika içerisinde IBA'nın giderildiği gözlemlenmiştir dolayısıyla, reaksiyonların hızlı bir şekilde gerçekleşmemesi ve reaksiyon oranlarının sağlıklı bir şekilde belirlenebilmesi için oldukça düşük demir iyonu (0,05–0,8mM) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,2–1,5mM) konsantrasyonları kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.1. pH değerinin giderim verimine etkisi

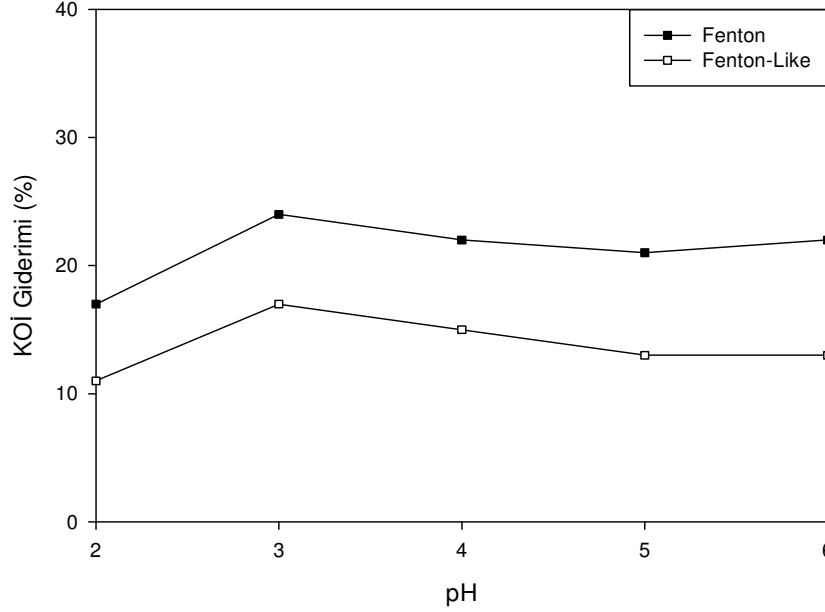
pH değerinin OH• radikallerinin oksidasyon potansiyellerine etkisi, oksidasyon potansiyeli ve pH değeri arasındaki karşılıklı bağlantıya  $E^0 = 2.8V$  and  $E^{14} = 1.95 V$  dayanarak kesinlik kazanmıştır (Park ve ark. 2006). OH• radikali üretimi asidik koşullarda gerçekleşmektedir. pH değerleri 3-7 arasında iken, demir iyonları hidroksil iyonlarıyla Ferruh ve ferrik hidroksit kompleksleri oluşturmak üzere reaksiyona girer, bu olay Fenton reaktifinin koagülasyon kapasitesini oluşturur ve demir, hidroksit olarak çökme eğilimine girer (Neyens ve Baeyens 2003)

pH değerleri, 1-2 aralığında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin Fe<sup>+2</sup> iyonlarıyla reaksiyonu, H<sup>+</sup> iyonlarının Denklem 4.1'de gösterildiği gibi, OH• radikali ile girdiği reaksiyon sonucu OH• radikali üretimindeki azalmadan büyük ölçüde etkilenmektedir.



Bu sebeplerden dolayı, pH parametresinin, FP ve FLP prosesleri için önemli bir parametre olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Fenton Prosesleri ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki; genellikle pH=3 civarındaki asidik ortamlar Fenton oksidasyonları için idealdir (Neyens ve Baeyens 2003, Sun ve ark., 2007, Tamimi ve ark., 2008).

Bu çalışma kapsamında, pH parametresinin KOİ giderim verimi üzerindeki etkileri pH 2-6 aralığında, [IBA] = 0.5 mM ve FP için; [Fe<sup>+2</sup>] = 0.2mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.6 mM FLP için;



**Şekil 4.1.** Farklı pH değerlerinin IBA içeren atıksudan KOİ giderimine etkisi ([IBA] = 0.5 mM, [Fe<sup>2+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.2 mM/0.6 mM, [Fe<sup>3+</sup>]/[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.2 mM/1.0 mM).

[Fe<sup>+3</sup>] = 0,2 mM, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,0 mM deneysel koşullarında irdelenmiştir. Farklı pH değerlerinde FP ve FLP için KOİ giderim verimlerine ait sonuçlar Şekil 4.1.'de verilmiştir.

Bu pH değerleri aralığında, FP ve FLP için elde edilen giderim verimleri paralel olmakla beraber FP esnasında daha yüksek bir giderim verimi elde edilmiştir. En yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği pH değeri ise her iki proses için 3 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar, daha önce yapılmış olan çalışmalarla paralellik göstermektedir (Neyens ve Baeyens 2003, Sun ve ark., 2007, Tamimi ve ark., 2008). pH 3-5 arasında giderim verimi değerleri artan pH ile beraber, bir miktar azalma göstermiş ve pH 5'in üzerindeki değerlerde giderim veriminin düşmesi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin bozunma hızının artışı ile alakalıdır (Meeker 1965, Üstün ve ark. 2010).

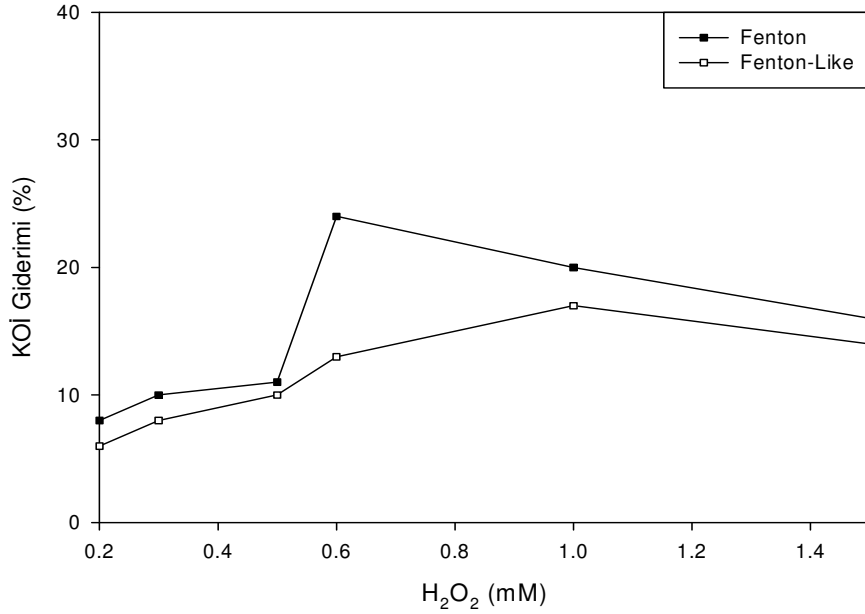
#### 4.1.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun giderim verimine etkisi

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun KOİ giderim verimleri üzerine etkisi 0.2-1.5mM arasında değişen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında pH =3, [IBA] = 0,5 mM, [Fe<sup>+2</sup>] = 0,2 mM ve

$[Fe^{+3}] = 0,2mM$  deneysel koşullarında irdelenmiştir. Şekil 4.2.'de de görüldüğü üzere, KOİ giderim verimi FP için; 0,2-0,6 mM, FLP için; 0,2-1mM arasında,  $H_2O_2$  konsantrasyonunun artışıyla birlikte fazla miktarda  $OH\bullet$  radikali üretimi dolayısıyla artmaktadır (Sun ve ark., 2007, Tamimi ve ark., 2008). Ancak, KOİ giderim verimi FP için; 0,6 mM, FLP için; 0,1 mM değerlerin üzerine çıktığında artan  $H_2O_2$  miktarıyla azalmaktadır. Bu olayın sebepleri;  $OH\bullet$  radikallerinin  $H_2O_2$  ile reaksiyona girerek yakalanması ve artan  $HO_2$  üretimiyle  $OH\bullet$ 'ın tüketilmesi şeklinde açıklanabilir (Denklem 4.2 ve 4.3) (Sun ve ark., 2007, Tamimi ve ark., 2008, Üstün ve ark. 2010).



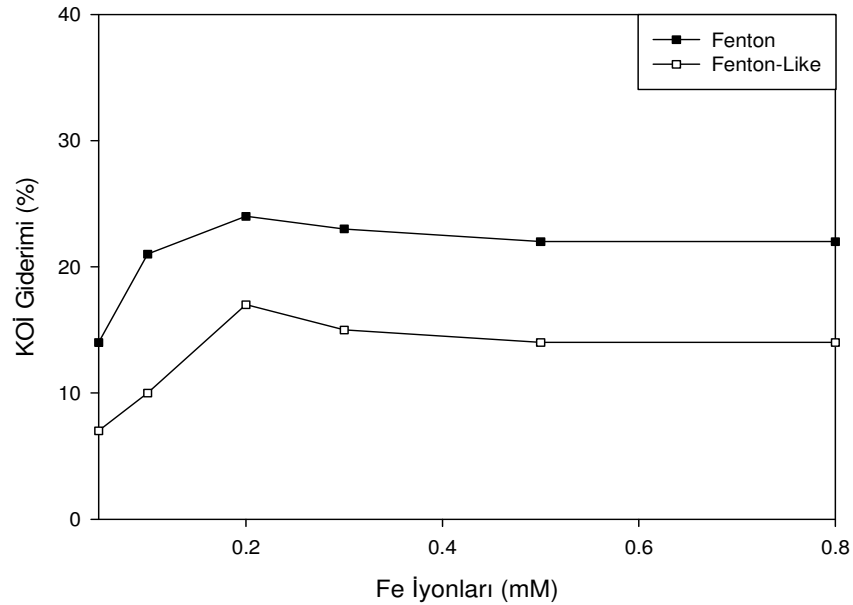
Şekil 4.2.'de de görüldüğü üzere optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonları FP için 0,6 mM, FLP için ise 1 mM olarak bulunmuştur. Optimum konsantrasyonlardaki KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %24 ve %17 olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.2.** Farklı  $H_2O_2$  Konsantrasyonlarının IBA içeren atıksudan KOİ giderimine etkisi ( $[IBA] = 0.5$  mM,  $[Fe^{2+}] = 0.2$  mM,  $[Fe^{3+}] = 0.2$  mM, pH = 3).

#### 4.1.3. Demir iyonu konsantrasyonunun giderim verimine etkisi

Demir İyonu konsantrasyonunun ( $\text{Fe}^{+2}$  ya da  $\text{Fe}^{+3}$ ) KOİ giderim verimine etkisinin belirlenmesi için 0,05-0,8mM arasında değişen dozlarda çalışmalar,  $[\text{IBA}] = 0,5\text{mM}$ , pH 3, FP için  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,6\text{ mM}$  ve FLP için  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0\text{ mM}$  deneysel koşullarında yapılmıştır. Şekil 4.3'te de görüldüğü gibi, demir iyonlarının artışıyla KOİ giderim veriminde, demir iyonları tarafından uyarılan  $\text{H}_2\text{O}_2$  üzerindeki katalitik bozunum etkisinden kaynaklı bir artış gözlenmiştir.  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$   $\text{OH}\cdot$  radikallerinin  $\text{H}_2\text{O}_2$  tarafından üretilmesi için gerekli reaksiyonların başlamasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Demir iyonu konsantrasyonunun artışıyla katalitik etki de artmaktadır (Kwon ve ark. 1999, Sun ve ark., 2007, Tamimi ve ark., 2008, Üstün ve ark. 2010) ancak, 0,2 mM üzerindeki konsantrasyonlarda giderim veriminde bir artış gözlemlenmemiştir.

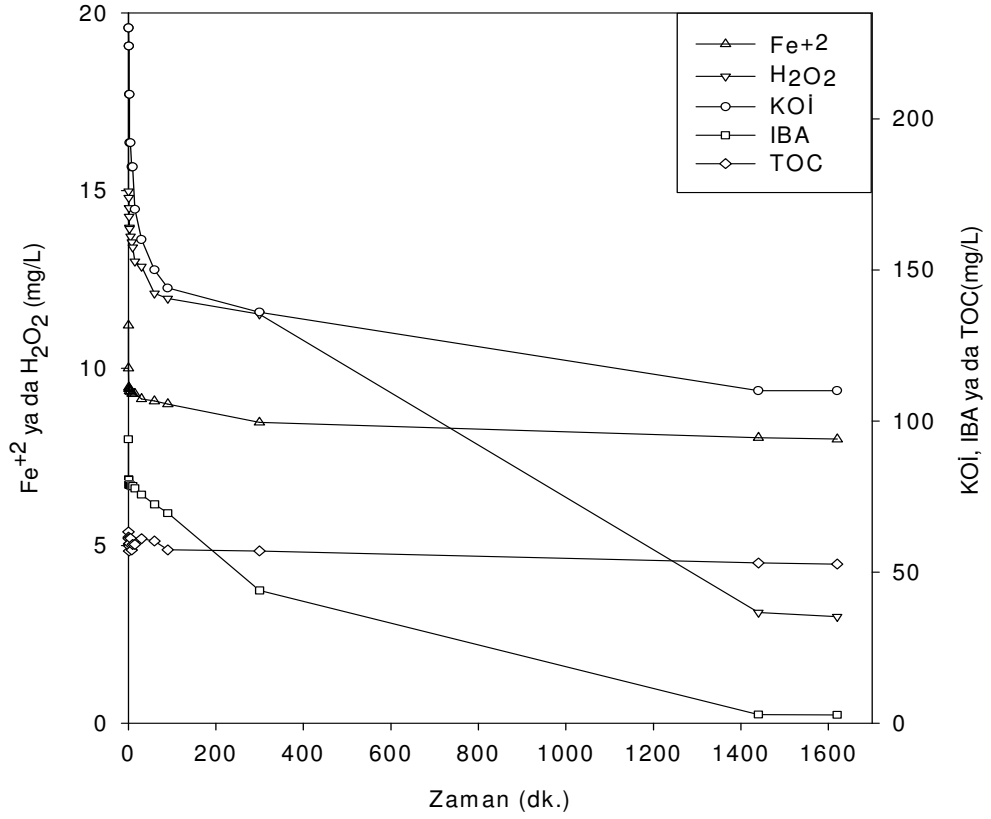


**Şekil 4.3.** Farklı demir iyonu konsantrasyonlarının IBA içeren atıksudan KOİ giderimine etkisi ( $[\text{IBA}] = 0,5\text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2\text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2\text{ mM}$ , pH = 3)

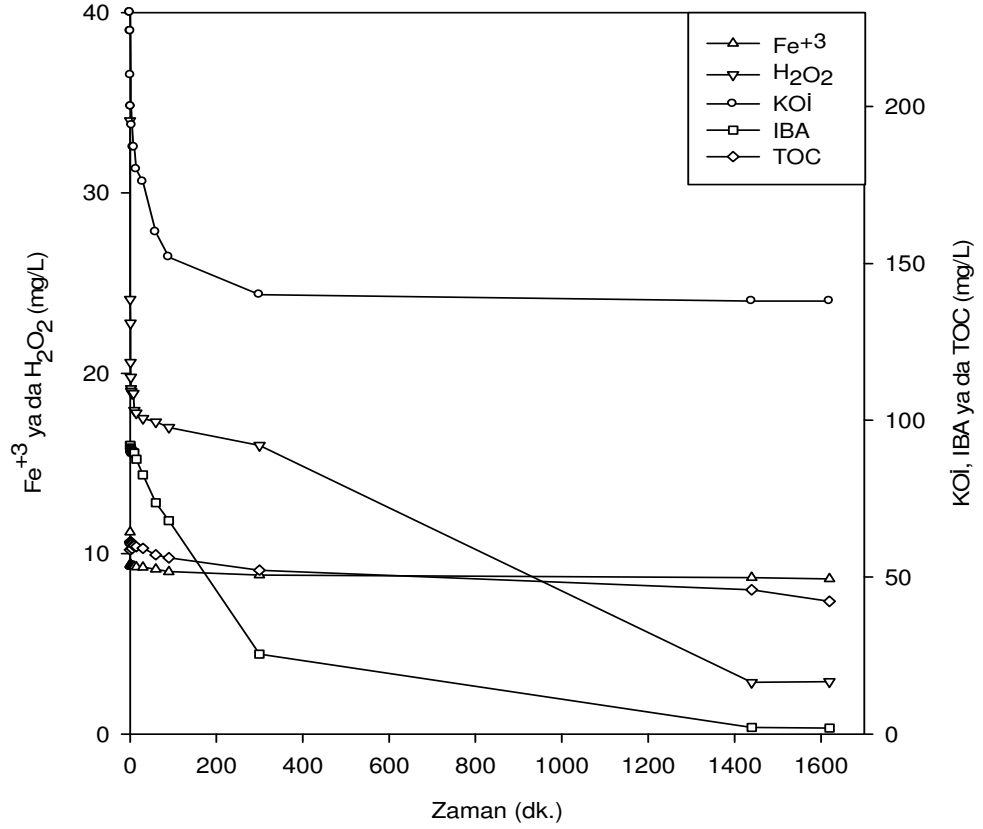
#### 4.1.4. Fenton prosesleri için IBA parçalanma kinetikleri

Sistem kinetiğinin gözlemlenmesi için optimum  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  konsantrasyonlarında pH=3' de 0,5 mM IBA çözeltisi kullanılarak 24 saat süreli deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar FP ve FLP için

sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5.'te gösterilmektedir. IBA konsantrasyonu 24 saatlik periyodun sonuna kadar exponansiyel olarak azalmaktadır. Bu periyot sonunda IBA, FP ve FLP deneyleri sonucunda, sırasıyla %97 ve %98 oranında parçalanmıştır.



**Şekil 4.4.** Fenton Prosesinde, zamana bağlı, IBA, TOC, COD, Fe<sup>+2</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon değişimleri ([IBA] = 0.5 mM; Opt. [Fe<sup>+2</sup>] = 0.2 mM; Opt. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.6 mM; Opt. pH = 3).



**Şekil 4.5.** Fenton-Like Prosesinde, zamana bağlı, IBA, TOC, COD, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyon değişimleri ([IBA] = 0.5 mM; Opt. [Fe<sup>+3</sup>] = 0.2 mM; Opt. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.6 mM; Opt. pH = 3).

IBA'nın parçalanma ve mineralizasyonu Yalancı (Pseudo) birinci derecede kinetiğe uygunluk gösterirken Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin tükenmesi ise sıfırıncı derece kinetiğe uygunluk göstermiştir. Elde edilen sayısal veriler Çizelge 4.1' de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.1.** IBA'nın parçalanması ve mineralizasyonu ile ilgili reaksiyon katsayıları ve giderim oranları (%).

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Fe		IBA		COD		TOC		
	(mg/L.dk)		(mg/L.dk)		(1/dk)		(1/dk)		(1/dk)		
	FP	FLP	FP	FLP	FP	FLP	FP	FLP	FP	FLP	
t = 0-5 dk	<i>k</i>	0.2785	1.0867	0.0292	0.0244	0.0058	0.0032	0.0399	0.0371	0.0015	0.0107
	<i>r</i> <sup>2</sup>	0.999	0.979	0.992	0.996	1.000	0.997	0.986	0.998	1.000	0.992
	%	33	44	17	17	16	2.2	17	16	3.5	8
t = 5 dk - 24 sa	<i>k</i>	0.0071	0.0107	0.0007	0.0004	0.0023	0.0026	0.0004	0.0002	0.0001	0.0002
	<i>r</i> <sup>2</sup>	0.995	0.993	0.994	0.997	0.999	1.000	0.996	0.996	0.990	0.995
	%	52	47	12	6	81	96	36	24	12.7	42
t = 0-24 sa	<i>k</i>	0.0071	0.0107	0.0007	0.0004	0.0023	0.0026	0.0004	0.0002	0.0001	0.0002
	<i>r</i> <sup>2</sup>	0.995	0.993	0.994	0.997	0.999	1.000	0.996	0.996	0.990	0.995
	%	85	91	29	23	97	98	53	40	16.2	50

IBA'nın toplam mineralizasyonu göz önüne alındığında, FLP'nin FP'den daha etkin olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre, IBA mineralizasyonu için FLP'nin daha üstün bir sistem olduğu ortaya çıkmıştır. Benzer sonuçlar, Doong ve Chang (1998) tarafından Organofosforlu pestisitlerin fotokatalitik parçalanması ile ilgili bir çalışmada bildirilmiştir (Üstün ve ark. 2010).

FP ve FLP deneylerinde kinetik oranların belirlenmesi çalışmalarından önce, KOİ gideriminin hedeflendiği yüksek konsantrasyonlarda demir iyonu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda izlene yol kinetik çalışmalarıyla aynıdır. Öncelikle pH 2-6 arasına getirilerek optimum pH belirlenmeye çalışılmıştır, daha sonra optimum pH koşullarında demir iyonu konsantrasyonu sabit tutularak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarındaki değişim gözlemlenmiştir. Uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun belirlenmesi için 2-15mM arasında denemeler yapılmıştır, daha sonra elde edilen



optimum koşullarda uygun demir iyonu konsantrasyonları 0,1-5 mM arasında denemeler yapılarak belirlenmiştir.

Elde edilen verilere göre, FP için; pH=3, 2mM Fe<sup>+2</sup>, ve 6mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarında en iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Bu proses koşullarında ise; KOİ ve TOC ve IBA giderim verimleri sırasıyla; %75, %77 ve %100 olarak belirlenmiştir. FLP için elde edilen sonuçlara göre optimum proses koşulları; pH=3, 2 mM Fe<sup>+2</sup>, ve 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olarak belirlenmiş ve bu koşullardaki giderim verimleri, KOİ ve TOC ve IBA için sırasıyla %57, %59 ve % 100 olarak bulunmuştur.

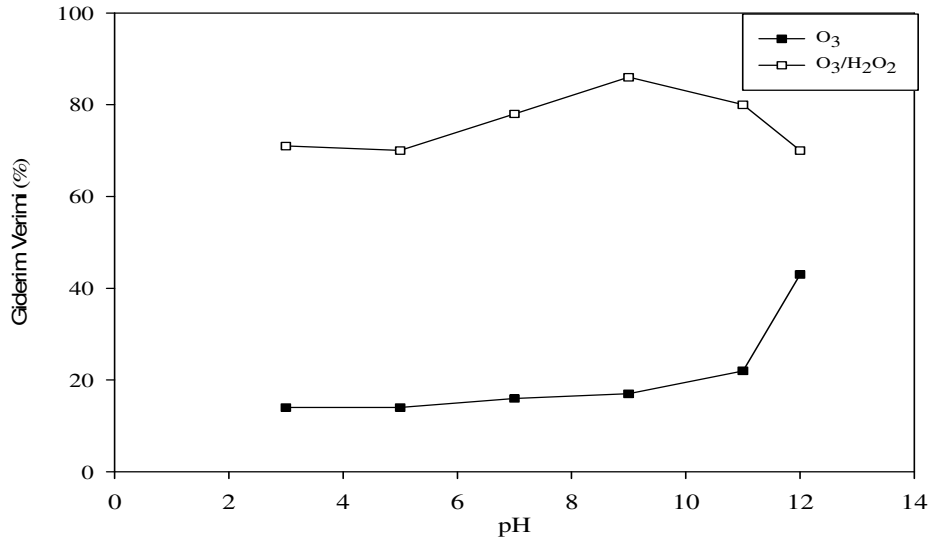
## 4.2. Ozonlama Prosesleri

Ozonlama deneyleri gerçekleştirilirken öncelikle uygun pH belirlenmiş, daha sonra uygun O<sub>3</sub> dozu ve temas sürelerinin belirlenmesi için ölçümler yapılmıştır. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise ek olarak uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonun belirlenmesine yönelik deneyler yapılmıştır.

### 4.2.1. Uygun pH değerinin belirlenmesi

Suda O<sub>3</sub> tarafından meydana getirilen ilk reaksiyonlar pH'a bağlı reaksiyonlardır. Düşük pH değerlerinde O<sub>3</sub> organik madde ile trioksijen olarak reaksiyona girer. Fakat yüksek pH değerlerinde organik madde ile reaksiyon vermeden önce parçalanır. O<sub>3</sub>'un parçalanması hidroksil iyonları tarafından katalizlenir ve pH'ın artmasıyla daha hızlı bir şekilde ilerler (Oğuz ve Çelik, 2001). pH'ın yükselmesi ile su içerisindeki ozonun ayrışım oranı artmaktadır. Örneğin; pH 10'da suda ozonun yarılanma ömrü 1 dakikadan daha azdır (Vogelpohl ve Kim, 2004; Munter, 2001). pH değerinin artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Wu ve ark., 2009).

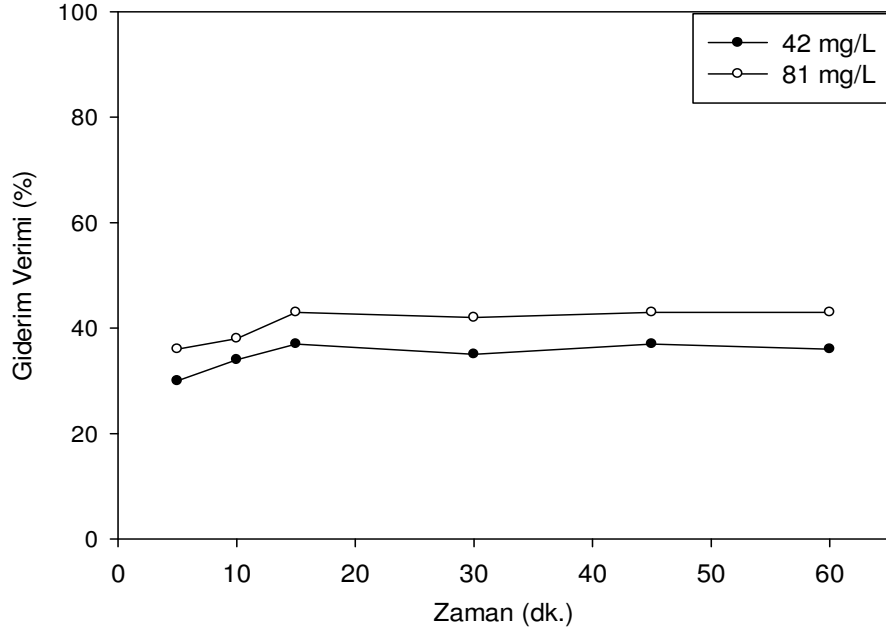
Ozonlama deneylerinde uygun pH seçiminin yapılması için 0,5 mM sentetik IBA çözeltilisi hazırlanarak pH değerleri 3-12 arasında ayarlanmıştır. Şekil 4.6.'da da görüldüğü gibi O<sub>3</sub> prosesi için en uygun pH; 12, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için ise 9 olarak bulunmuştur. Bu pH'lardaki giderim verimleri ise O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için sırasıyla, %43 ve %86 olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.6.** O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde farklı pH değerlerinde KOİ giderim verimleri (C=81 mgO<sub>3</sub>/L.dk., t=20-22°C).

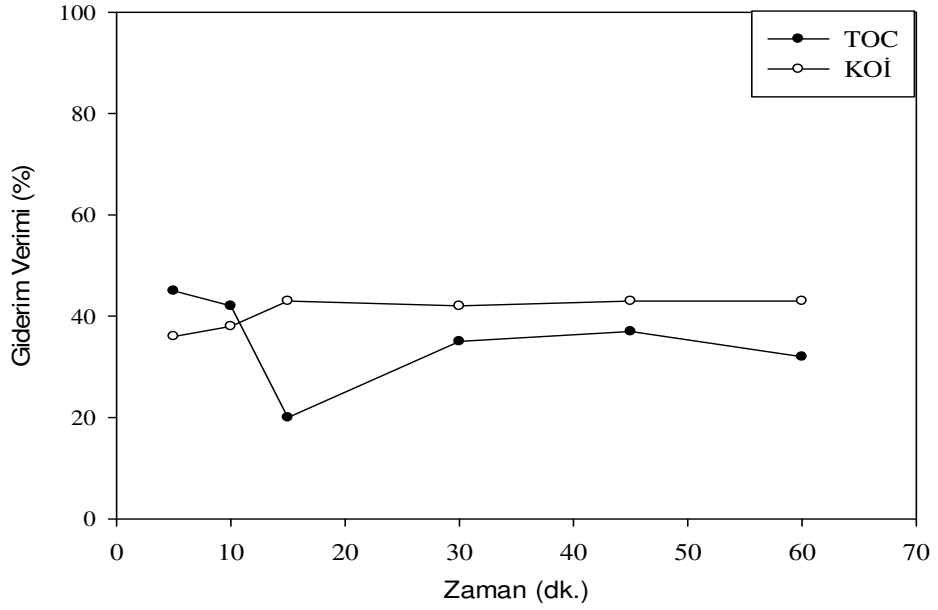
#### 4.2.2. Uygun ozon dozunun belirlenmesi

O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesleri için daha önceden belirlenen uygun pH değerinde 0.5 mM sentetik IBA çözeltisi üzerine reaktörde etkin gaz kabarcıkları oluşturabilen 42 mgO<sub>3</sub>/L.dk ve 81 mgO<sub>3</sub>/L.dk dozlarda 60 dakika süre ile ozonlama işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda O<sub>3</sub> prosesi için, en iyi KOİ giderim verimi 81 mgO<sub>3</sub>/ L.dk ozon dozunda %43 olarak elde edilmiş 42 mgO<sub>3</sub>/L.dk ozon dozunda ise %37 seviyesinde kalmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7.'de gösterilmektedir.



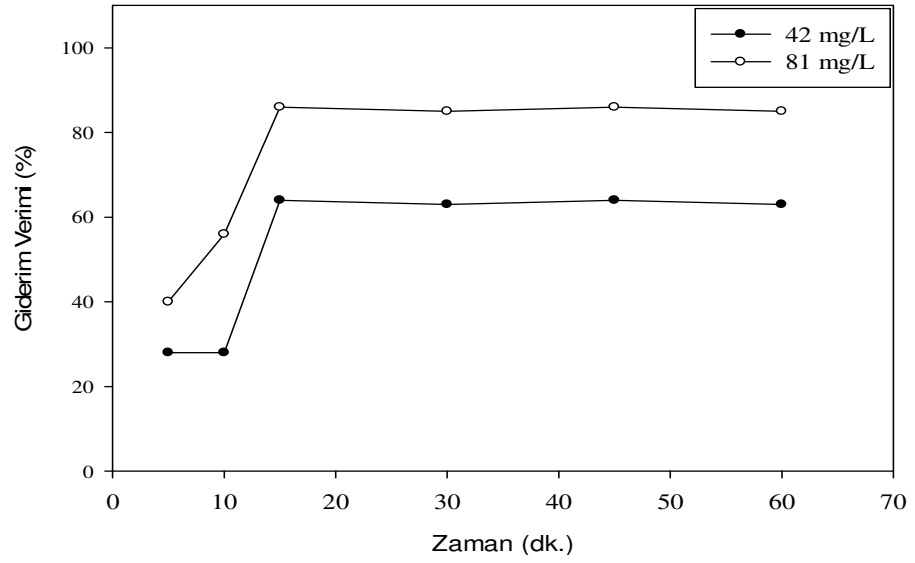
**Şekil 4.7.** O<sub>3</sub> prosesinde farklı ozon dozlarında KOI giderim verimleri (pH=9, t=20-22<sup>0</sup>C).

Belirlenen uygun ozon dozunda TOC ölçümleri de yapılmış ve bu dozdaki TOC giderim verimi % 45 olarak elde edilmiş ve bu giderim verimine ait KOİ ve TOC giderim verimleri Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



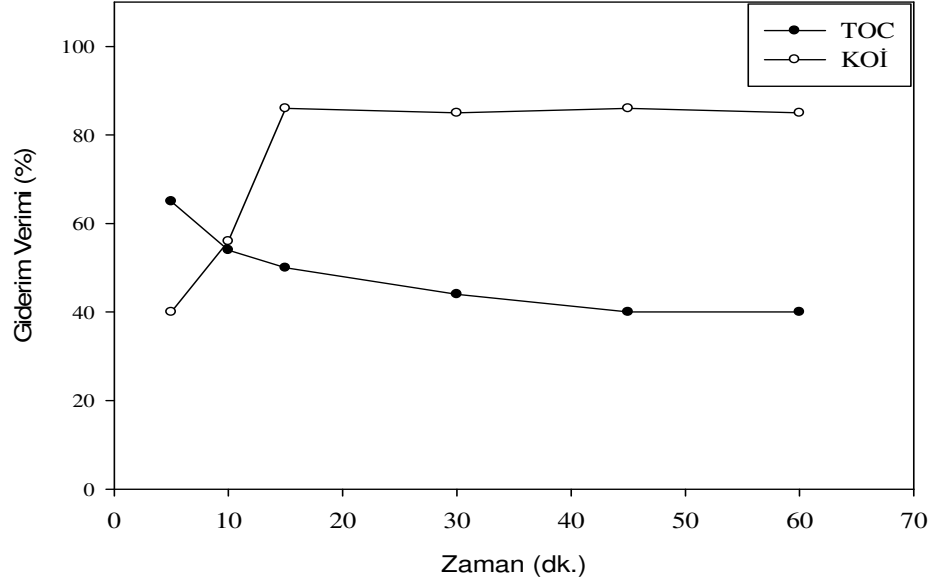
**Şekil 4.8.** O<sub>3</sub> prosesinde optimum ozon dozunda KOİ ve TOC giderim verimleri (pH=9, C= 81 mgO<sub>3</sub>/Ldk., t=20-22<sup>0</sup>C).

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için uygun pH değerinde yapılan deneyler sonucunda en iyi giderim verimi ozonlama prosesinde olduğu gibi 81 mg/L.dk olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 42 mg/L.dk ozon dozunda KOİ giderim verimi %64, 81 mg/L.dk ozon dozunda KOİ giderim verimi ise %86 olarak bulunmuş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.9' da gösterilmiştir.



**Şekil 4.9.**  $O_3/H_2O_2$  prosesinde farklı ozon dozlarında KOI giderim verimleri (pH=12, t=20-22<sup>0</sup>C).

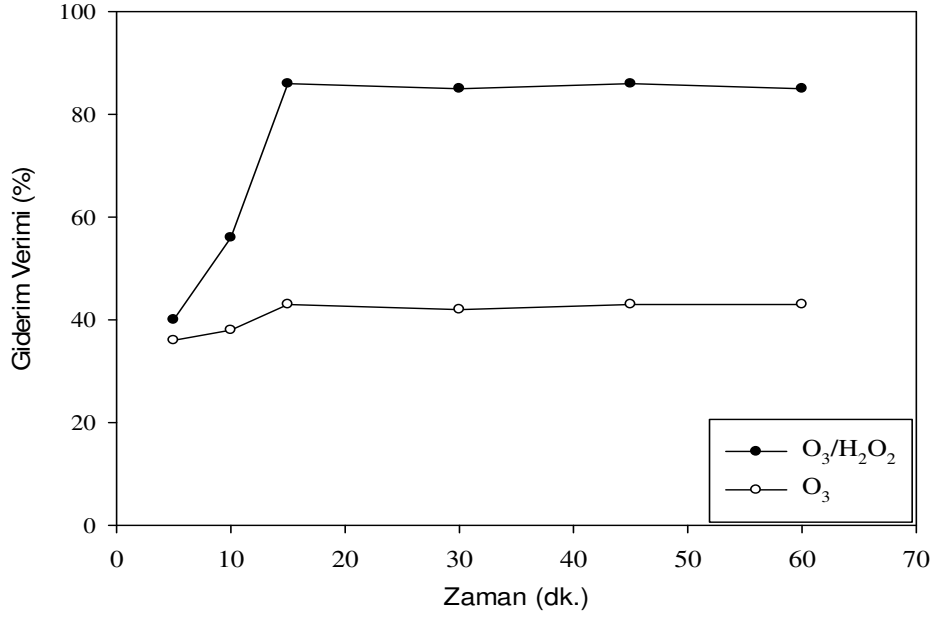
Belirlenen uygun ozon dozu için TOC ölçümleri yapılmış ve bu dozdaki TOC giderim verimi %65 olarak belirlenmiştir. KOİ ve TOC giderim verimlerine ait veriler Şekil 4.10.' da gösterilmektedir.



**Şekil 4.10.** O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde optimum ozon dozunda KOI ve TOC giderim verimleri (pH=9, C= 81 mgO<sub>3</sub>/Ldk., H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 1mM, t=20-22<sup>0</sup>C).

#### 4.2.3. Uygun temas süresinin seçilmesi

Uygun temas süresi seçilirken her iki proses için de en iyi giderim veriminin elde edildiği 81 mgO<sub>3</sub>/l.dak. sabit ozon dozunda, ve uygun pH değerlerinde 60 dakika süre ile ozonlama deneyleri yapılmış ve 5-10-15-30-45-60. dakikalarda alınan numuneler ile KOI gideriminde meydana gelen değişim incelenmiştir. Şekil 4.11.' de de görüldüğü gibi maksimum giderim verimine 15 dk sonunda ulaşılmıştır. Bu sonuç göstermektedir ki; işletme maliyetlerinin minimize edilmesi için 15 dk.'lık bir ozonlama prosesi uygulanması yeterli olacaktır.

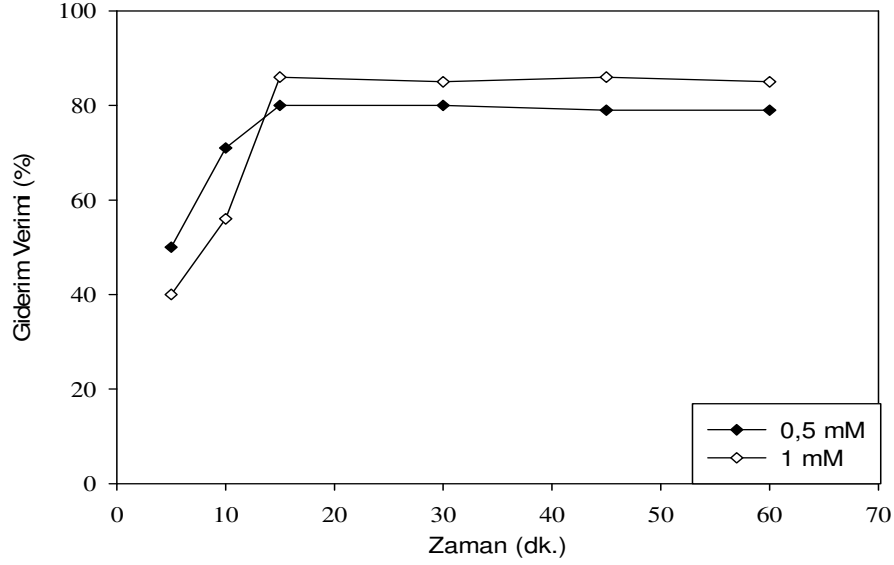


**Şekil 4.11.** O<sub>3</sub> ve O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde farklı temas sürelerinde KOI giderim verimleri (C= 81 mgO<sub>3</sub>/l.dak., t=20-22<sup>0</sup>C ).

Sentetik atıksu için 15 dakikanın sonunda O<sub>3</sub> prosesi için %43 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için ise %86'lık KOI giderimi elde edilmiştir.

#### 4.2.4. Optimum hidrojen peroksit miktarının tayini

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yönteminde, ozonlama yönteminden farklı olarak uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Uygun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı tayin edilirken optimum pH değerinde sentetik atıksu numunelerine C= 81 mgO<sub>3</sub>/l.dak., 60 dakika, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 0,5mM ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 1 mM dozları uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.12.'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.12.** O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proseslerinde farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarındaki KOI giderim verimleri (C= 81 mgO<sub>3</sub>/l.dak., pH=12, t=20-22<sup>0</sup>C).

Numuneler için en yüksek KOI giderimi verimine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 1 mM dozunda ve ilk 15 dakika sonunda ulaşılmış ve KOI giderim verimi 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda %86 0,5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda % 80 olarak tespit edilmiştir.

### 4.3. Solar Fotokataliz Prosesi (SPF)

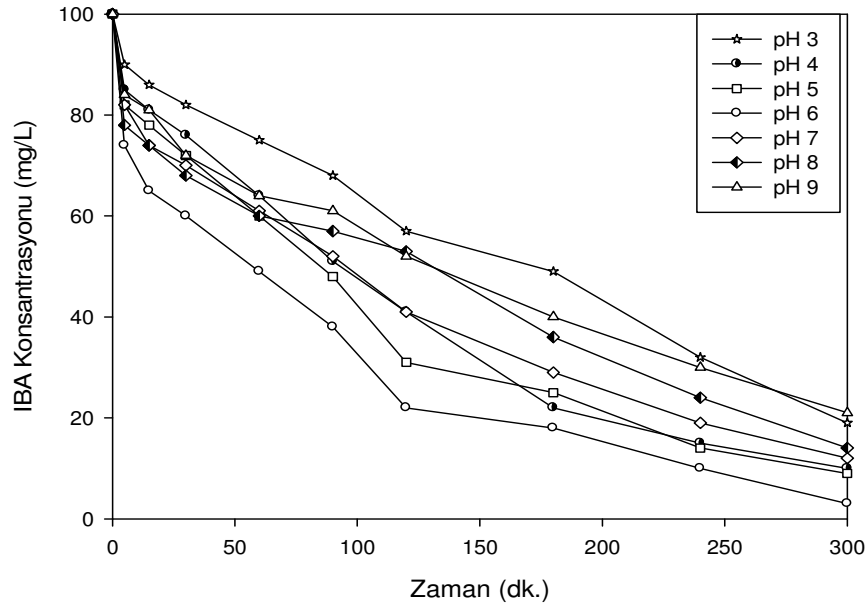
Solar fotokataliz sisteminde uygun işletme koşullarının belirlenmesi için, pH, TiO<sub>2</sub> miktarı ve giriş IBA konsantrasyonu gibi parametrelerin, sistem üzerine olan etkilerinin incelenmesi gerekmektedir. Ayrıca güneş ışığının katalitik etkisi olmaksızın TiO<sub>2</sub> üzerinde meydana gelen IBA adsorpsiyonu da karanlık ortamda test edilmiştir.

#### 4.3.1. pH değerinin giderim verimine etkisinin belirlenmesi

pH değeri fotokatalitik oksidasyon üzerinde karmaşık bir etkiye sahiptir ve genellikle kirleticinin türü ve yarı iletkenin sıfır yük noktasına (zero point of charge-zPc), daha spesifik olarak, katalizör yüzeyi ve kirletici arasındaki elektrostatik ilişkiye bağlıdır (Gogate ve Pandit 2004) Kirleticinin adsorpsiyonu, dolayısıyla parçalanma oranları katalizörün zPc değeri civarlarında maksimuma ulaşır (Subramanian ve Pangarkar 2000). Deneysel çalışmalar kapsamında kullanılan yarı iletken TiO<sub>2</sub>-P25 için zPc değeri pH=6.25 olarak bulunmuştur (Qamar ve Muneer 2005).



pH'in etkisini belirlemek amacıyla pH 3-9 aralığında çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalara ait sonuçlar Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Elde edilen verilere nötral pH değerine yakın olan pH değerlerinde giderim hızının fazla olduğu gözlemlenmiş, en iyi giderim verimi pH=6' da elde edilmiş ve % 97 IBA giderimi sağlanmıştır.



Şekil 4.13. SFP prosesinde pH değerinin IBA giderimi üzerindeki etkisi (100mg/L IBA, 100mg/L TiO<sub>2</sub>)

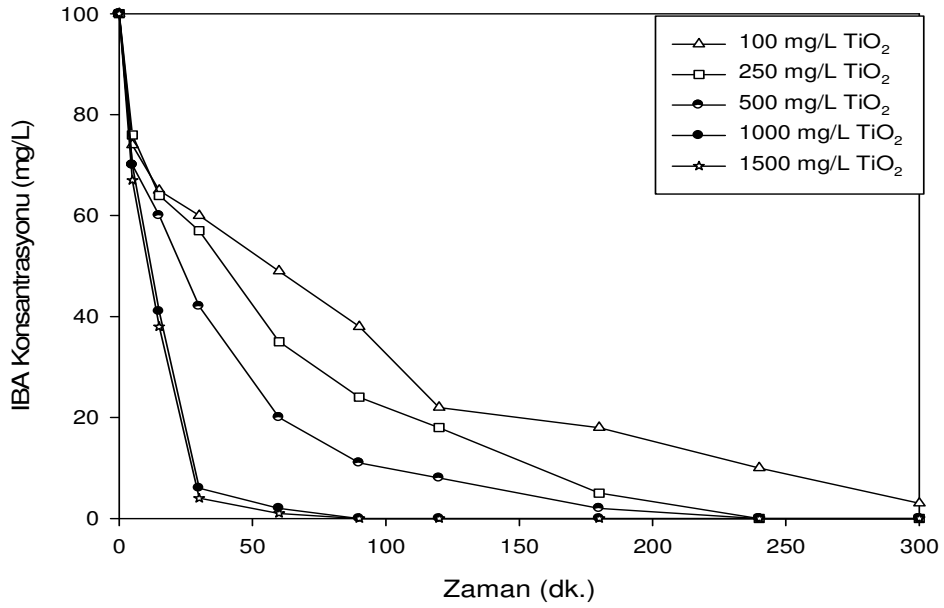
Bu pH değerindeki KOİ ve TOC giderim verimleri de sırasıyla %53 ve %47 olarak bulunmuştur.

#### 4.3.2. TiO<sub>2</sub> dozunun giderim verimine etkisinin belirlenmesi

Solar fotokataliz prosesi için uygun pH belirlendikten sonra, bu pH değerine getirilen 0.5 mM sentetik IBA atıksuyu üzerinde 100-1500 mg/L aralığında değişen TiO<sub>2</sub> dozları uygulanarak giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.14.'te gösterilmiştir.

Katalizör konsantrasyonu belli bir sınırı geçmemelidir çünkü aşırı katalizör kullanımı sonucu katalizör partiküllerinden kaynaklı olarak, atıksu ortamının ışık geçirgenliği etkilenmekte ve transfer edilen ışık enerjisi miktarı azalmaktadır (Kulkarni

1998, Gogate ve ark. 2002). Şekil 4.11.'de de görüldüğü gibi  $\text{TiO}_2$  dozunun artışı belli bir noktadan sonra bariz bir etki yaratmamaktadır. 60 dakikalık reaksiyon süreci sonunda 1000 ve 1500 mg/L  $\text{TiO}_2$  dozu için IBA giderim verimi sırasıyla, %98 ve %99 olarak elde edilmiştir. Bu  $\text{TiO}_2$  dozlarında KOİ ve TOC giderim verimleri de aynı olmakla beraber, sırasıyla %82 ve %44 olarak bulunmuştur.



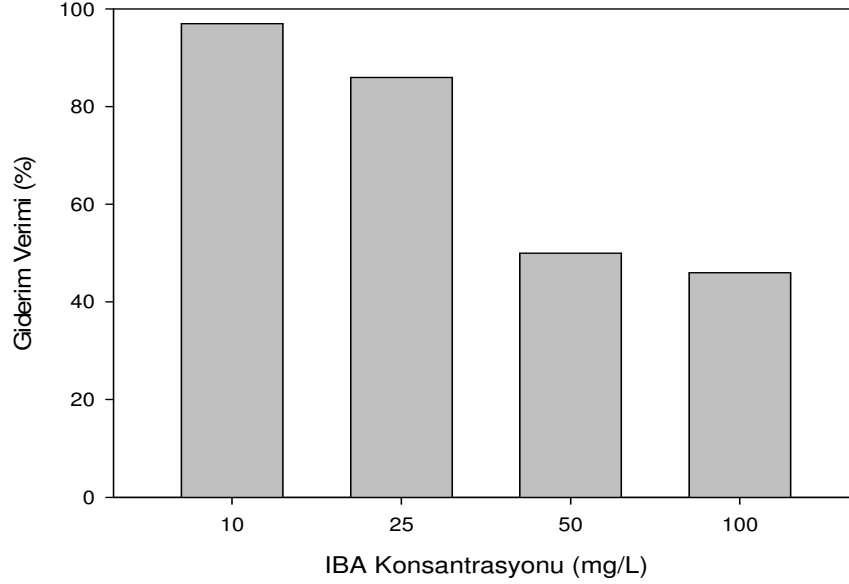
**Şekil 4.14.** SFP prosesinde  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonunun IBA giderimi üzerindeki etkisi (100mg/L IBA, 100mg/L  $\text{TiO}_2$ )

#### 4.3.3. IBA konsantrasyonunun giderim verimine etkisinin belirlenmesi

IBA konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkileri incelenirken 10- 100 mg/L arasında değişen dozlarda IBA konsantrasyonları 100 mg/L  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonu ve pH= 6 ortam şartlarında denenmiştir.

Konsantrasyonun IBA parçalanma hızı üzerine etkisi incelendiğinde, hesaplama için ortalama 60 dakikalık bir periyot içerisinde 100, 50, 25 ve 10 mg/L'lik IBA konsantrasyonları için bu süre sonunda elde edilen giderim verimleri sırasıyla %46, %50, %86, %97 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre IBA konsantrasyonunun düşüşü ile giderim verimi hızı arasında ters bir orantı elde edilmiştir. Dolayısıyla düşük IBA konsantrasyonlarında daha hızlı bir giderim

gerçekleşmektedir. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi 60 dk olarak alınan referans süresi içerisinde 10 mg/L IBA dozunda en hızlı giderim gerçekleşmiştir.



**4.15.** Farklı IBA konsantrasyonlarında birim zamanda gerçekleşen giderim verimleri

#### 4.4. Birim Atıksu Maliyeti

Bu çalışma kapsamında sentetik IBA atıksuyu üzerine uygulanan FP, FLP, O<sub>3</sub> O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve SFP prosesleri için işletme maliyetleri oluşturulmuş ve her arıtma alternatifi için yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen maliyet değerleri Tablo Çizelge 4.2.’de verilmiştir. Birim atıksu maliyeti (m<sup>3</sup>) hesaplanırken, işletme masrafları (kimyasal madde ve elektrik sarfiyatı) dikkate alınarak bir maliyet profili çıkarılmaya çalışılmıştır. Maliyet profiline laboratuvar masrafları ve çamur bertaraf maliyeti dahil edilmemiştir. Önerilen arıtma alternatifleri kıyaslandığında, maliyet bakımından FLP diğer arıtma alternatiflerine göre maliyet açısından daha uygun olduğu bulunmuştur.

**Çizelge 4.2.** Çalışılan proseslerin işletme maliyetleri.

Kimyasallar	Birim	Maliyet (€)	Proses	Arıtma Maliyeti (€/m <sup>3</sup> )
				Sentetik Atıksu
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	kg	2,63	Fenton	0,75
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	kg	2,67	Fenton-Like	0,81
Ozon	€/kg	2,42	Ozonlama	5,98
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kg	0,48	Ozon/Hidrojen peroksit	6,32
TiO <sub>2</sub>	kg	4,2	SFP	11,2
Elektrik	kW/h	0,116		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	kg	0,32		
NaOH	kg	0,30		

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışma kapsamında bir BGD türü olan IBA kullanılarak hazırlanan sentetik atıksu üzerinde FP, FLP, O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve SFP prosesleri uygulanmıştır ve KOİ TOC ve HPLC ölçümleri yapılarak giderim verimleri hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar değerlendirilmiş bu prosesleri etkileyen parametreler incelenerek optimum işletme koşulları tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara ait değerlendirmeler aşağıda özetlenmiştir;

FP ve FLP çalışmalarında öncelikle prosesi etkileyen parametreler için uygun değerlerin belirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu prosesleri etkileyen parametreler; pH, demir iyonu dozu ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarıdır. Her bir parametrenin proses verimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi için KOİ parametresi esas alınarak, TOC ve HPLC ölçümleri yapılmış ve optimum proses koşulları belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre, FP için; pH=3, 2mM Fe<sup>+2</sup>, ve 6mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarında en iyi giderim verimleri elde edilmiştir. Bu proses koşullarında ise; KOİ ve TOC ve IBA giderim verimleri sırasıyla; %75, %77 ve %100 olarak belirlenmiştir. FLP için elde edilen sonuçlara göre optimum proses koşulları; pH=3, 2 mM Fe<sup>+3</sup>, ve 10 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olarak belirlenmiş ve bu koşullardaki giderim verimleri, KOİ ve TOC ve IBA için sırasıyla %57, %59 ve % 100 olarak bulunmuştur.

Yüksek konsantrasyonlarda demir ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılması durumunda HPLC ölçümleri sonucu, IBA gideriminin 1-2 dakika içerisinde gerçekleştiği ortaya konmuştur. dolayısıyla, reaksiyonların hızlı bir şekilde gerçekleşmemesi ve reaksiyon oranlarının sağlıklı bir şekilde belirlenebilmesi için oldukça düşük demir iyonu (0.05–0.8mM) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.2–1.5 mM) konsantrasyonlarında da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucu elde edilen verilere göre; pH =3, 0.2 mM Fe<sup>+2</sup>, ve 0.6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en yüksek KOİ giderim veriminin elde edildiği ve bu değer %24 olarak bulunduğu görülmüştür. Daha sonra bu ortam şartlarında 24 saatlik sürekli ölçüm denemeleri yapılmış ve KOİ, TOC ve IBA için elde edilen giderim verimleri sırasıyla; %53, %16.2 ve %97 olarak belirlenmiştir. FLP için elde edilen sonuçlara göre; pH =3, 0.2 mM Fe<sup>+3</sup>, ve 1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlarında en yüksek KOİ giderim verimi olan %17 değerine

ulaşmıştır. Daha sonra aynı ortam şartlarında 24 saatlik sürekli ölçüm denemeleri yapılmış ve KOİ, TOC ve IBA için elde edilen giderim verimleri sırasıyla; %40, %50 ve %98 olarak belirlenmiştir.

Ozonlama proseslerini etkileyen parametreler, pH, ozon dozu, ve temas süresidir.  $O_3/H_2O_2$  prosesinde ise ek olarak  $H_2O_2$  dozu da proses verimliliğini etkileyen parametrelerin arasına katılmaktadır. Her bir parametrenin proses verimliliği üzerindeki etkisinin belirlenmesi için KOİ parametresi esas alınmış ve TOC ölçümleri yapılarak optimum proses koşulları belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre;  $O_3$  prosesi için en uygun pH; 12,  $O_3/H_2O_2$  prosesi için ise 9 olarak bulunmuştur. Bu pH'lardaki KOİ giderim verimleri ise  $O_3$  ve  $O_3/H_2O_2$  prosesleri için sırasıyla, %43 ve %86 olarak elde edilmiştir. Uygun ozon dozunun belirlenmesi için yapılan denemelerde reaktörde etkin gaz kabarcıkları oluşturabilen 42 mg $O_3$ /l.dak ve 81 mg $O_3$ /l.dak dozlarda 60 dakika süre ile ozonlama işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda Ozonlama prosesi için, en iyi KOİ giderim verimi 81 mg $O_3$ /l.dak ozon dozunda %43 olarak belirlenmiştir. Belirlenen uygun ozon dozunda TOC ölçümleri de yapılmış ve bu dozdaki TOC giderim verimi % 45 olarak elde edilmiştir.

$O_3/H_2O_2$  prosesi için uygun pH değerinde yapılan deneyler sonucunda en iyi giderim verimi ozonlama prosesinde olduğu gibi 81 mg/L.dk olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 42 mg/L.dk ozon dozunda KOİ giderim verimi %64, 81 mg/L.dk ozon dozunda KOİ giderim verimi ise %86 olarak bulunmuştur. Belirlenen uygun ozon dozu için TOC ölçümleri yapılmış ve bu dozdaki TOC giderim veriminin %65 olduğu görülmüştür.

Uygun temas süresi seçilirken her iki proses için de en iyi giderim veriminin elde edildiği 81 mg $O_3$ /l.dak. sabit ozon dozunda, ve uygun pH değerlerinde 60 dakika süre ile ozonlama deneyleri yapılmış ve 5-10-15-30-45-60. dakikalarda alınan numuneler ile KOI gideriminde meydana gelen değişim incelenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucu maksimum giderim verimine 15 dk sonunda ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Sentetik atıksu için 15 dakikanın sonunda Ozonlama prosesi için %43  $O_3/H_2O_2$  prosesi için ise %86'lık KOI giderimi elde edilmiştir.

$O_3/H_2O_2$  prosesi için uygun  $H_2O_2$  miktarı tayin edilirken optimum pH değerinde sentetik atıksu numunelerine C= 81 mg $O_3$ /l.dak., 60 dakika,  $H_2O_2= 0,5mM$  ve  $H_2O_2= 1$

mM dozları uygulanmış. Numuneler için en yüksek KOI giderimi verimine  $H_2O_2=1$  mM dozunda ve ilk 15 dakika sonunda ulaşılmış ve KOI giderim verimi 1 mM  $H_2O_2$  dozunda %86 0.5 mM  $H_2O_2$  dozunda % 80 olarak tespit edilmiştir.

SPF'de öncelikle prosesi etkileyen parametreler için uygun değerlerin belirlenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu proses için giderim verimine etki eden parametreler pH,  $TiO_2$  dozu ve IBA konsantrasyonu şeklinde sıralanabilir.

pH'in etkisini belirlemek amacıyla pH 3-9 aralığında çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen verilere göre, nötral pH değerine yakın olan pH değerlerinde giderim hızının fazla olduğu gözlemlenmiş, en iyi giderim verimi pH=6' da elde edilmiş ve % 97 IBA giderimi sağlanmıştır. Uygun pH belirlendikten sonra, bu pH değerine getirilen 0.5 mM sentetik IBA atıksuyu üzerinde 100-1500 mg/L aralığında değişen  $TiO_2$  dozları uygulanarak giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

60 dakikalık reaksiyon süreci sonunda 1000 ve 1500 mg/L  $TiO_2$  dozu için IBA giderim verimi sırasıyla, %98 ve %99 olarak elde edilmiştir. Bu  $TiO_2$  dozlarında KOİ ve TOC giderim verimleri de aynı olmakla beraber, sırasıyla %82 ve %44 olarak bulunmuştur.

IBA konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkileri incelenirken 10-100 mg/L arasında değişen dozlarda IBA konsantrasyonları 100 mg/L  $TiO_2$  konsantrasyonu ve pH= 6 ortam şartlarında denenmiştir. Konsantrasyonun IBA parçalanma hızı üzerine etkisi incelendiğinde, hesaplama için ortalama 60 dakikalık bir periyot içerisinde 100, 50, 25 ve 10 mg/L'lik IBA konsantrasyonları için bu süre sonunda elde edilen giderim verimleri sırasıyla %46, %50, % 86, % 97 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre IBA konsantrasyonunun düşüşü ile giderim verimi hızı arasında ters bir orantı elde edilmiştir. Dolayısıyla düşük IBA konsantrasyonlarında daha hızlı bir giderim gerçekleşmektedir. 60 dk olarak alınan referans süresi içerisinde 10 mg/L IBA dozunda en hızlı giderimin gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Yukarıda belirtilen sonuçlara göre, çalışma kapsamında IBA üzerinde uygulanmış olan FP, FLP,  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$  ve SFP prosesleri, IBA parçalanmasında ve mineralizasyonunda etkili yöntemler olarak tanımlanabilir. Gelecekte bu proseslerin pratikte uygulanabilir hale gelebileceği öngörülmektedir. IBA arıtımı konusunda

karşılaşılabilecek problemler açısından bakılırsa, bu maddenin alıcı ortamlara deşarjı ile ilgili herhangi bir standart ya da yaptırım olmaması sorun olarak ele alınabilir.

Tarımsal uygulamalar sırasında bilinçsiz şekilde yapılan BGD uygulamaları sonucu, bu maddelerin alıcı ortamlara ulaşarak insan ve diğler canlıların sağığını tehdit ettiğı çeşitli bilimsel araştırmacılar tarafından kanıtlanmıştır. Dolayısıyla bu maddelerin alıcı ortamlara ulaşmadan etkin arıtma yöntemleriyle giderimleri önem arz etmektedir. Gelecekte bu maddelerin alıcı ortamlara deşarjına yönelik standartlar ve yaptırımlar oluşması durumunda, bu çalışmadan bir kaynak olarak yararlanılabileceğı düşünölmüştür.



## KAYNAKLAR

- AKAL SOLMAZ, S.K., BİRGÜL, A., ÜSTÜN, G.E. VE YONAR, T. 2006 Colour and COD Removal from Textile Effluents by Coagulation and Advanced Oxidation Processes, *Coloration Technology.*, 122, 102–109.
- AKAL SOLMAZ, S.K., ÜSTÜN, G.E., BİRGÜL, A. VE TAŞDEMİR Y. 2007 Treatability Studies with Chemical Precipitation and Ion Exchange for an Organized Industrial District (OID) Effluent in Bursa, Turkey, *Desalination*, 217, 301-312.
- AKAL SOLMAZ, S.K.; AZAK, H.S., ÜSTÜN, G.E., MORSÜN BÜL, T. 2010 Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi (Basım Aşamasındadır.)
- AKGÜL, H., 2008 Büyüme ve Gelişim Düzenleyiciler Eğirdir Bahçe Kùltürleri Araştırma Enstitüsü Yayını, Yayın No:12
- ALABADİ, D. GİL, J., BLAZQUEZ, M.A., GARCÍA-MARTÍNEZ, J.L. 2004. Gibberellins repress photomorphogenesis in darkness. *Plant Physiol.* 134, 1050–1057
- ALVARES A.B.C., C. DIAPER, S. A. PARSONS. 2001. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters- a review, *Environ. Technol.* 22. 409–427
- ANONİM, 1998, Advanced Photochemical Oxidation Process”, Handbook, US. EPA, Washington, DC. s.1-1
- ANONİM, 2001, T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Bitki Gelişimini Düzenleyiciler (BGD) Hormonlar, Koruma ve Kontrol Genel Müdürlüğü Ziraî İlaç Yayın Serisi. Yayın No:1
- APHA, WEF AND AWWA. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., APHA, Washington, DC, USA.
- ARNOLD S.M., HICKEY W.J., HARRIS, R.F. 1995. Degradation of atrazine by Fenton’s reagent: condition optimization and product quantification, *Environ. Sci. Technol.* 29 2083-2089.
- ARSLAN, T. SÖĞÜT, O.Ö., AKGÜN, M. 2008. Süperkritik su oksidasyonu ile peyniraltı suyunun arıtılması ÇESKO 2008 III. Çevre Sorunları Kongresi Fatih Üniversitesi, İstanbul 15-16 Mayıs 2008.
- BABAOĞLU, M. 2002. Bitki Büyüme Düzenleyicileri Türkiye’deki Durum ve Sağlık Açısından Değerlendirmeler, Ders Notları, Selçuk Üni. Ziraat Fak. Tarla Bitkileri Bölümü, Konya,

BARUT, E., 1995. Gelecekte Bahçe Bitkilerinde büyüme düzenleyici maddelerin kullanımı. *Derim*, 11 (3): 141-144

BASRA, A.S., .2000. *Plant Growth Regulators in Agriculture and Horticulture: Their Role and Commercial Uses* Haworth Press, ISBN 1560228911, 9781560228912

BİRGÜL, A. 2006. *Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi*, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

BOLTON, J.R. 2001. *Ultraviolet Applications Handbook*, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.

BOUSSAHEL, R., BOULAND, S., MOUSSAOUI, K.M. VE MONTIEL, A. 2000. Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process, *Desalination*, 132 (1-3), 205–209.

BURAK, M. 1991. *Meyvecilikte Büyüme Düzenleyicilerin Kullanımı. Derim* 8 (4): 174-186

CAMEL, V. VE BERMOND, A. 1998. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Res.*, 32 (11), 3208–3222.

CELİK I., ÖZBEK H., TULUCE, Y. 2002. Effects of subchronic treatment of some plant growth regulators on serum enzyme levels in rats, *Turk J. Biol.* 26, pp. 73-76

CELİK I., TULUCE, Y., TURKER, M. 2006. Antioxidant and immune potential marker enzymes assessment in the various tissues of rats exposed to indoleacetic acid and kinetin: A drinking water study, *Pest. Biochem. Physiol.* 86, pp. 180–185

CHEN, J.G, ULLAH, H., YOUNG, J.C., SUSSMANN M.R., JONES, A.M. 2001. ABP1 is required for organized cell elongation and division in Arabidopsis embryogenesis. *Genes & Development* 15, 902–911

CHRİSTIAN, M., HANNAH, W.B, LUTHEN ,H., JONES, A.M. 2008. Identification of auxins by a chemical genomics approach, *Journal of Experimental Botany*, 59 (10), 2757–2767

CHRİSTIAN, M., STEFFENS, B., SCHENCK, D., BURMESTER, S., BOTTGER, M., LUTHEN, H. 2006. How does auxin enhance cell elongation? Role of auxin-binding proteins and potassium channels in growth control. *Plant Biology* 8, 346–352

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

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

ÇİMEN, İ. 1988. Meyvecilikte Büyüme Düzenleyicilerin Kullanımı, Derim, 5(3), 134-142, Antalya.

ÇOKUĞRAŞ, A.N., BODUR, N. 2003. Comparative effects of two plant growth regulators; indole-3-acetic acid and chlorogenic acid on human and horse serum butyrylcholinesterase Pesticide Biochemistry and Physiology 77,24–33

DAVİES, P.J. 2004. Plant Hormones: Biosynthesis, Signal Transduction, Action. Kluwer Academic

DEBELLEFONTAİNE, H., FOUSSARD, J.N. 2000. Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe Waste Management 20 15-25

DESTAILLATS, H., JOSEPH, J.M., HOFFMAN, M.R. 2000. Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution. In Proc. of the 2<sup>nd</sup>. International conference on “ Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment”, Clausthal-Zellerfeld, Germany, 28-31 May.

DİLER, E. 2010. Sulu ortamda bulunan azo boyar maddelerinin foto-katalitik oksidasyon yöntemi ile parçalanması ve kinetik parametrelerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Adana.

DOONG R.A., CHANG, W.H. 1998. Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide, Chemosphere 37 (13) 2563-2572.

ERKONAK, H., SÖĞÜT, O. Ö., AKGÜN, M. 2008. Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation, J. Supercrit. Fluids, (doi: 10.1016/j.supflu.2008.04.006).

ESER, B. 1986. Türkiye Örtüaltı Sebzeçiliğinde Hormon Kullanımı Olayının Değerlendirilmesi. Türkiye 1. Yaprak Gübreleri ve Bitki Hormonları Semineri, Akdeniz Ün. Zir. Fak., Antalya, 80-90,

ESER, B. 1989. Bitkisel Hormonlar ve İnsan Sağlığı , Tarım ve Mühendislik Dergisi, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası Yayını, Sayı: 33,18-20

EVANS, M.L. 1984. Functions of hormones at the cellular level of organization. In: Pirson A, Zimmermann MH, eds. Encyclopedia of plant physiology, Vol. 10. Berlin: SFPinger Verlag, 23–79.

FIRAT, B.1998. Bitki Nasıl Beslenir, Atlas Kitapevi, Konya

FIRATOGLU, Z.A., YESILATA, B. 2003. Investigation of optimum design and operation conditions of photovoltaic systems with MPPT, DEU Muhendislik Fakultesi Fen ve Muhendislik Dergisi, 5 (1) 147-158.

GILLIOM, R.J. 2007. Pesticides in U.S. Streams and Groundwater, Environ. Sci. Technol., 41 (10), 3408-3414.

GİZİR, M.B. 2006. Nitroaromatik bileşiklerin ıslak peroksit ve elektrokimyasal yöntemle oksidasyonlarının karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Adana.

GOGATE, P.R., MUJUMDAR, S., PANDIT, A.B. 2002. A sonophotochemical reactor for the removal of formic acid from wastewater, Ind.Eng.Chem. Res. 41 (14) 3370-3378.

GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions, Adv. Env. Res. 8 501-551.

GONZALEZ, M. G., OLIVEROS, E., WORNER, M. AND BRAUN, A.M. 1994. Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Aqueous Reaction Systems, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 5, 225-246.

GUTIERREZ R.F., SANTIESTEBAN, A., CRUZ-LOPEZ, L., BELLO-MENDOZA, R. 2007. Removal of chlorothalonil, methyl parathion and methamidophos from water by the Fenton reaction, Environ. Technol. (28), pp. 267-272.

GÜLER, Ç., ÇOBANOĞLU, Z., 1997. Pestisitler, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52., İlköz Matbaası, Ankara, ISBN 975 - 8088 - 69 - 6

GÜLLÜOĞLU L., ARIOĞLU, H.H. 2005. Harran ovası koşullarında bazı bitki büyüme düzenleyici uygulamalarının ikinci ürün soyada (Glycine Max Merrill.) önemli tarımsal özellikler üzerine etkilerinin belirlenmesi, Harran Üni. Ziraat Fak. Dergisi, 9(2), 37-43

GÜNEŞ, Y., TALINTI, İ., 2007, Pestisit Endüstrisi Zararlı Atıklarının Arıtılmasında İnhibisyon, İTÜ Dergisi/Su Kirlenmesi Kontrolü Cilt:17, Sayı:2, 79-86.

GÜRSES, F. 2004. Antibiyotik formülasyon atıksularının fenton-benzeri ve foto-fenton-benzeri ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirliğinin incelenmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Maslak, İstanbul, 82 s.

HALLORAN, N. KASIM, M.U. 1999. Meyve ve Sebzelerde Büyüme Düzenleyici Madde Kullanımı ve Kalıntı Düzeyleri. Ders Notları, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Ankara

HİMMELBLAU, D. 1960. Solubilities of inert gases in water ,0C near the critical point of water. J Chem Eng Data; 5(1):10-15

HUANG, Y., CHANG, Y., HSU, J., CHUANG, H. 2008. Transcriptome analysis of auxin-regulated genes of *Arabidopsis thaliana*, *Gene*, 420; 118–124

IKEHATA, K. AND GAMAL EL-DİN, M. 2005. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: a review. Part I., *Ozone Sci. Eng.*, 27 (2), 83–114.

IKEHATA, K. AND GAMAL EL-DİN, M. 2006. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 81–135.

İLHAN, F., KURT, U., APAYDIN, Ö., ARSLANKAYA, E., GÖNÜLLÜ, M.T. 2007. Elektrokimyasal arıtım ve uygulamaları: katı atık sızıntı suyu çalışması. TÜRKAY 2007 AB Sürecinde Türkiye’de Katı Atık Yönetimi ve Çevre Sorunları Sempozyumu.

KAFTANOĞLU, O. 2003. Ekolojik ve organik arı ürünleri üretimi. 2. Marmara Arıcılık Kongresi Bildiri Kitabı, Uludağ Arıcılık Derneği Yayınları, Bursa.

KARAKAYA, D., PADEM, H. 2009. Sebzelerde Eşey Hücrelerinin Oluşumunda Büyüme Düzenleyici Maddelerin Etkileri, Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü, Isparta, Alaratarım cilt8, sayı1,43-50 Haziran 2009

KARAKUŞ, C., KÖKER, R. 2007. Tarımda Bitki Gelisim Düzenleyicilerin (BGD) Kullanımı ve Hormon Riski, Üniversite Öğrencileri 2. Çevre Sorunları Kongresi Kongre Kitabı 163-175,

KILIÇ, Y., 2007. Fitohormonların Saplı Mese (*Quercus Robur L.*) 1+0 Yaşlı Fidan Morfolojik Karakterleri Üzerine Etkisi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Y.Lisans Tezi, 74sf

KLASSEN, N.V., MARCHINGTON, D. MCGOWAN, H.C.E. 1994. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination by the I<sub>3</sub><sup>-</sup> method and by the KMnO<sub>4</sub> Titration, *Anal. Chem.* 66 2921-2925.

KOLPİN, D.W., BARBASH, J.E. VE GİLLİOM, 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.

KUBUROVİĆ N., TODOROVİĆ M., RAİCEVİĆ V., ORLOVİĆ A., JOVANOVIĆ L., NİKOLİĆ J., KUBUROVİĆ V., DRMANİĆ S., SOLEVİĆ T. 2007. Removal of methyl tertiary butyl ether from wastewaters using photolytic, photocatalytic and microbiological degradation processes *Desalination* 213: 123–128

KULKARNI, A.A. 1998. Solar assisted photocatalytic oxidation of distillery waste *Ind. Chem.Eng.* 40 (2) 169-177.

KUO, W.G. 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent, *Water Res.* 26 881-886.

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. Chromatogr. A* 1216 520-529.

KWON, B.G., LEE, D.S. KANG, N., YOON, J., 1999. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Res.* 33 2110-2115.

LAFİ W.K., AL-QODAH, Z. 2006. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 137, pp. 489-497.

LAMBERT, S.D. VE GRAHAM, N.J.D. 1995. A comparative evaluation of the effectiveness of potable water filtration processes, *J. Water Supply Res. Technol. Aqua*, 44 (1), 38–51.

LEGRİNİ, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93, pp. 671-698

LI, R., YANG, C., CHEN, H., ZENG, G., YU, G., GUO, J. 2009. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent, *J. Hazard. Mater.* 167 (1-3) 1028-1032.

MALATO, S., CACERES, J., AGUERA, A., MEZCUA, M., HERNANDO, M.D., VIAL, J., FERNANDEZ-ALBA, A.R., 2001. Degradation of imidacloprid in water by photo-fenton and TiO<sub>2</sub> photocatalysis at a solar pilot plant: a comparative study. *Environ. Sci. Technol.* 35, pp. 4359

MANSUROĞLU, G.S., SERMENLİ, T., KARA, M. 2005. Hatay İli Sera Sebze Yetiştiriciliğinde Hormon Kullanım Durumu, *MKU Ziraat Fakültesi Dergisi* 10 (1-2): 15-30

MASTEN, S.J., DAVIES, S.H.R. 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 28, pp. 180–185.

MAZZARINO I., PICCININI, P. 1999. Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 54 3107-3111

MEEKER R.E. 1965. Stabilization of hydrogen peroxide, US Patent 3,208,606.

MELO, M., FRANCO, N., FERREIRA, M., PUGINE, S., BRIATO, P., COSTA, E. 2007. Influence of Subcutaneous Indole 3 Acetic Acid Administration in Metabolism and Function of the Rat Leukocyte, *Research Journal of Biological Sciences*, 2(5), 601-606

MORSHED, M. H., HOSSAİN, M. S., ISLAM, M. A. U., ALİ, M. U., İBRAHİM, M., İSLAM, M. S., İSLAM, M. A. 2005. Toxicity of four synthetic plant hormones IAA, NAA, 2,4-D and GA against *Artemia salina* (Leach), *International Journal of Agriculture and Biology*, 7(2), 240-242

MORSÜN BÜL, T. 2007. Endüstriyel atıksularda geri kazanım ve tekrar kullanım teknolojileri. Lisans Tezi, U.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.

MORSÜN BÜL, T., AKAL SOLMAZ, S.K., ÜSTÜN, G.E., YONAR, T., 2009. Bitki Gelişim Düzenleyici (BGD)'lerin Çevresel Etkileri ve Çözüm Önerileri Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi (Basım Aşamasındadır.)

MOTA, A.L.N., ALBUQUERQUE, L.F., BELTRAME, L.T.C., CHÍAVONE-FÍLHO, O., MACHULEK JR., A., NASCİMENTO, C. A. O. 2008. Advanced Oxidation Processes and Their Application in the Petroleum Industry: A Review, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. 2, 3, p. 122-142

MUNTER, R. 2001. Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospects, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 50, 2, 59–80

NEYENS, E. BAEYENS, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (1-3) 33-50.

OĞUZ, E., ÇELİK, Z. 2001. Suların Ozonlanmasındaki Gelişmeler, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt:7 Sayı:3 S.367-372

OLSZEWSKI, N., SUN T., GUBLER F. 2002. Gibberellin signaling: biosynthesis, catabolism, and response pathways. *Plant Cell* 14, 61–80

ÖNER, E. 2002. Sonokimya, Ultrasonik Enerjinin Tekstil Endüstrisinde Kullanımı Ders Notları, İstanbul,

PAJDER, S. 2006. Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Uygulamaları, Lisans Tezi, U.Ü. Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa.

PARK, J.H., CHO, I.H., CHANG, S.W. 2006. Comparison of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment, *J. Environ. Sci. Health Part B* 41 109-120.

PIGNATELLO J.J. 1992. Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 944-951.

PRODANCHUK, M., ZHMİNKO, O., ZHMİNKO, P. 2008. Effect of some plant growth regulators-Derivatives of N-oxide-pyridine on protein-synthesis processes and mitochondrial membrane of hepatocytes at subchronic ingestion to rats, *Toxicology*

letters Volume 180 Supplement 1 Page S177 Abstracts of the 45th Congress of the European Societies of Toxicology

QAMAR, M., MUNEEER, M. 2005. Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater. B*, 120 219–227.

REYNOLDS, G., GRAHAM, N., PERRY, R., RICE, R.G., 1989. Aqueous ozonation of pesticides- a review, *Ozone Sci. Eng.* 11 pp. 339–382.

RINKER E.B., ASHOUR, S.S. JOHNSON, M.C. KOTT, G.J. RINKER, R.G. SANDALL, O.C. 1999. Kinetics of the aqueous phase reaction between ozone and 2,4,6-trichlorophenol, *AIChE J.* 45 pp. 1802–1807

SAYILI M., AKMAN Z., 1994 Tarımsal uygulamalar ve Çevreye Olan Etkileri, *Ekoloji*, 12, 28-32

SUBRAMANIAN, V. PANGARKAR, V.G. BEENACKERS, A.A.C.M. 2000 Relationship between substrate adsorption and photocatalytic degradation, *Clean Prod.Process.* 2 149-156.

SCHERER, E.M, WANG, Q.-Q. HAY, A.G. LEMLEY, A.T. 2004. The binary treatment of aqueous metribuzin using anodic fp treatment and biodegradation, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47 pp. 154–161

SCHRÖDER, H. 1999. Entwicklung eines reactors für die solare photokatalytische wasserbehandlung. PhD Thesis, Technical University of Clausthal, Germany.

SÖĞÜT, O.Ö., AKGÜN, M. 2007. Treatment of textile wastewater by supercritical water oxidation in continuous flow reactor, *J. Supercrit. Fluids*, 43 106–111.

SUN, J.-H., SUN, S.-P., FAN, M.-H., GUO, H.-Q., QIAO, L.-P., SUN, R.-X. 2007. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 148 172-177.

SWAIN, S.M., SINGH D.P. 2005. Tall tales from sly dwarves: novel functions of gibberellins in plant development, *TRENDS in Plant Science* 10 (3), 1360-1385

TAMIMI, M.S. QOURZAL, N., BARKA, ASSABBANE, A., AIT-ICHOU, Y. 2008. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the Photo-Fenton system, *Sep. Purif. Technol.* 61 103-108.

THACKER, N.P., VAIDYA, M.V., SĪPANĪ, M. VE KALRA, A. 1997. Removal technology for pesticide contaminants in potable water, *J. Environ. Sci. Health, Part B: Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, 32 (4), 483–496.



TRENHOLM R.A., VANDERFORD, B.J. DREWES, J.E. SNYDER, S.A. 2008. Determination of household chemicals using gas chromatography and liquid chromatography with tandem mass spectrometry, *J. Chrom. A* 1190 253–262.

TYLER, L., THOMAS, S.G., HU, J., DILL, A., ALONSO, J.M., ECKER, J.R., SUN, T. 2004. DELLA proteins and gibberellin-regulated seed germination and floral development in *Arabidopsis*. *Plant Physiol.* 135, 1008–1019

U.S. EPA, 1998. Status of Pesticides in Registration, Reregistration, and Special Review (Rainbow Report), Washington, DC: Special Review and Reregistration Division, Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency.

UYGUR, Ö.Ş. 2005. Organik Arıcılık, *Uludağ Bee Journal* August 2005-5 103-106

ÜSTÜN, G.E. AND SOLMAZ, S.K.A. 2006. Colour and COD removal from organized industrial district (OID) wastewater by Fenton process, *Fresenius Environ.Bull.*, 15, 508–511.

ÜSTÜN, G.E., AKAL SOLMAZ, S.K., BİRGÜL, A. 2007. Regeneration of industrial district wastewater using a combination of Fenton process and ion Exchange - A case study, *Conservation and Recycling*, 52, 425–440.

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 Materials* 180 (1-3) 508-513.

VARDAR, Y. 1970. Bitki Fizyolojisine Giriş, Ege Univ. Fen Fakültesi Kitaplar Serisi, İzmir,

VOGELPOHL, A. 2002. Advanced oxidation Technologies for industrial water reuse: Water recycling and Resource recovery in industry: analysis, Technologies and implementation, Editors: Lens P.N.L., Pol H. L. ,Wilderer P., Asano T.. IWAPublishing, London, s 453-471

VOGELPOHL, A., KİM, S.M. 2004. Advance Oxidation Proseses (AOPs) in Wastewater Treatment, *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 10, No. 1, 33-40

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.

WESTWOOD, M.N. 1993. Hormones and growth regulators ,Temperate zone Pomology : Physiology and Culture Timber Press Inc. 9999 S.W. Wilshire, Suite 124, Portland, Oregon 97225.

WU, J., LAN, C., CHAN, G.Y.S. 2009. Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates, *Chemosphere* 76 9 1308-1314.

YILMAZ, R., YÜKSEL, E. 2002. 2,4-D Herbisitinin İleri Jenerasyonlarda Fare Böbrek Enzimleri Üzerine Etkisi, Fırat Tıp Dergisi, 7(3), 818-822

YILMAZ, R., YÜKSEL, E. 2005. İndol 3 Asetik Asitin 3. Nesil Farelerin Kemik İliği Hücrelerinde Mitotik İndeks Üzerine Etkisi, S.D.Ü Tıp Fakültesi Dergisi, 12(2), 46-49

YONAR, T. 2005. Fotokimyasal Oksidasyon Yöntemiyle Organik Kirliliklerin Giderilmesi ve Bu Yöntemin Küçük Yerleşim Bölgelerinden Kaynaklanan Atıksulara Uygulanması. Doktora Tezi, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

ZHU, Y., NOMURA, T., XU, Y., ZHANG, Y., PENG, Y., MAO, B., HANADA, A., ZHOU, H., WANG, R., Lİ, P. 2006. Elongated Uppermost Internode Encodes A Cytochrome P450 Monooxygenase That Epoxidizes Gibberellins in A Novel Deactivation Reaction in Rice, The Plant Cell, 18, 442–456

ZİMMERMANN F.J., DIDDAMS, D.G. 1960. The Zimmermann process and its application in the pulp and paper industry. TAPPI; 43 (8) :710-5.

SUBRAMANIAN, V. PANGARKAR, V.G. BEENACKERS, A.A.C.M. 2000 Relationship between substrate adsorption and photocatalytic degradation, Clean Prod.Process. 2 149-156.

### **ÖZGEÇMİŞ**

Tülay MORSÜNBÜL, 21-07-1984 yılında Manisa'da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimini sırasıyla 11 Eylül İlköğretim Okulu, Pilot Sanayi İlköğretim Okulu ve Milli Piyango Anadolu Lisesi'nde tamamlamıştır. 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Müh. Mim. Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne kayıt yaptırmış ve 2007 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim dalına kayıt yaptırmıştır. 2009 Şubat ayından beri Uludağ Üniversitesi Müh. Mim. Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.

**TEŞEKKÜR**

Bu tez çalışması esnasında bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren değerli danıŐmanım Doç. Dr. Sayın Seval Kutlu AKAL SOLMAZ'a, yardımlarını esirgemeyen gr. Gör. Dr. Sayın Gökhan Ekrem ÜSTÜN'e, Yard. Doç. Dr. Sayın Taner YONAR'a, ArŐ. Gör. Sayın AŐkın BİRĞÜL'e, beni her an destekleyen annem Sayın Variyet MORSÜNBÜL'e ve tüm sevdiklerime teŐekkürü bir borç bilirim.

Tülay MORSÜNBÜL