

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL SULARDAN FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON
PROSESLERİ İLE ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİKLERİN ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Binhan GİRİT

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DOĞAL SULARDAN FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON
PROSESLERİ İLE ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİKLERİN ARITIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Binhan GİRİT

(501121701)

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI

21 Ocak 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501121701 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Binhan GİRİT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**DOĞAL SULARDAN FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİKLERİN ARITIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Kadir ALP**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Namık Kemal Üniversitesi

Teslim Tarihi : **12 Aralık 2014**

Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

Babam, Annem, Kardeşim ve Tüm Sevdiklerime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca üzüntüm ve sevincimde her zaman yanımda olan ve beni destekleyen, tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübelerini bana aktaran, canım hocam Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI'ya çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimde bana hep zaman ayıran, sahip olduğu bilgileri benimle paylaşan, desteği ve deneyimleri ile bana yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON'a çok teşekkür ederim.

Beraber çalıştığım ve yardımlarını benden esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Bora GENÇ, Duygu DURSUN, Çisem ECER, Çiğdem Bihter YAZICI'ya; yüksek lisans dahil bütün eğitimim boyunca beraber okuduğum çok değerli canım arkadaşım Melike Begüm TANIŞ'a, ayrıca sevgili arkadaşlarım Badel GÜN, Cem CANTEKİN, Nilay BİLGİN, Nalan ÖZTÜRK, Okan BOSTANCI ve Mehmet Ali SİLGU'ya teşekkür ederim.

Hayatıma anlam katan, özel hayatımda ve yüksek lisans eğitimim boyunca da sabırla beni dinleyen yardım edebilmek için elinden geleni yapan Çağdaş ŞEPÇİ'ye çok teşekkür ederim.

Son olarak yanımda olamasa da beni uzaktan izlediğine ve gurur duyduğuna inandığım canım babam Abdulkadir GİRİT'e, bizi yetiştirmek için elinden geleni yapan çok değerli annem Makbule GİRİT'e, şakalarıyla en gergin anımda bile beni güldüren kardeşim Onurcan GİRİT'e özel bir teşekkürü borç bilirim.

Ocak 2015

Binhan GİRİT
Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	5
2.1 Endokrin Bozucu Bileşikler	5
2.1.1 BPA	7
2.1.2 OPEO	10
2.2 İleri Oksidasyon Prosesleri.....	12
2.2.1 Genel prensipler	13
2.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri	15
2.3 Endokrin Bozucu Bileşiklerin Doğal Sulardan İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı	18
2.4 Toksikite Analizleri	20
2.4.1 Su fotobakterisi- <i>Vibrio fischeri</i>	22
2.4.2 Tatlı su omurgasız- <i>Daphnia magna</i>	22
2.4.3 Tatlı su algı- <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	23
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	25
3.1 Materyal	25
3.1.1 Bisfenol A	25
3.1.2 Oktilfenol etoksilat.....	26
3.1.3 Kullanılan diğer kimyasal maddeler	27
3.2 Reaktör Düzenegi	28
3.3 Deneysel Planlama ve Prosedürler	29
3.3.1 Deneysel çalışmanın planlanması	29
3.3.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinin yürütülmesi	30
3.3.3 Yalancı birinci derece reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması	31
3.4 Analitik Prosedürler	31
3.4.1 HPLC analizi için katı faz ekstraksiyonu.....	31
3.4.2 HPLC analizleri.....	32
3.4.3 Toksikite analizleri	36
3.4.4 TOK ölçümleri	45
3.4.5 Oksidan ölçümleri	46
3.4.6 İyon kromatograf ölçümleri	46
3.4.7 pH ölçümleri.....	47

4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	49
4.1	Gerçek Su Numunesinin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtımı.....	49
4.1.1	Gerçek su numunesinin karakterizasyonu.....	49
4.2	Gerçek Su Numunelerinin PS/UV-C ve H ₂ O ₂ /UV-C Prosesleriyle Arıtımı	50
4.2.1	PS/UV-C prosesi	50
4.2.2	H ₂ O ₂ /UV-C prosesi	52
4.3	BPA	54
4.3.1	PS/UV-C prosesi	54
4.3.2	H ₂ O ₂ /UV-C prosesi	58
4.4	OPEO.....	62
4.4.1	PS/UV-C prosesi	62
4.4.2	H ₂ O ₂ /UV-C prosesi	66
4.5	Gerçek Su Numunesinde BPA ve Oksidasyon Ürünlerinin Toksisiteleri..	69
4.5.1	<i>Vibrio fischeri</i>	69
4.5.2	<i>Daphnia magna</i>	72
4.5.3	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	73
4.5.4	Karşılaştırma	75
4.6	Gerçek Su Numunesinde OPEO ve Oksidasyon Ürünlerinin Toksisiteleri	76
4.6.1	<i>Vibrio fischeri</i>	77
4.6.2	<i>Daphnia magna</i>	80
4.6.3	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	81
4.6.4	Karşılaştırma	82
5.	DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	85
	KAYNAKLAR.....	89
	ÖZGEÇMİŞ.....	99

KISALTMALAR

BPA	: Bisfenol A
BPA₀	: Giriş BPA konsantrasyonu (mg/L veya μM)
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon (mg C/L)
dk.	: Dakika
g.	: Gram
GS-1	: Gerçek su 1
GS-2	: Gerçek su 2
H₂O₂	: H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mM)
H₂O₂₀	: Başlangıç H ₂ O ₂ konsantrasyonu (mM)
HPLC	: High performance liquid chromatography-Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
İOP	: İleri oksidasyon prosesi
k	: Birinci Derece Reaksiyon Hız Sabiti (dk^{-1})
L	: Litre
Log Kow	: Oktanol-Su ayırım katsayısı
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
μM	: Micromolar
OPEO	: Oktil fenol etoksilat
OPEO₀	: Giriş OPEO konsantrasyonu (mg/L veya μM)
pH₀	: Başlangıç pH değeri
ppb	: Parts per billion - Milyarda bir (nano)
PS	: Persülfat
PS₀	: Başlangıç PS konsantrasyonu (mM)
s	: Saniye
SPE	: Solid phase extraction-Katı faz ekstraksiyonu
TK	: Toplam karbon (mg C/L)
TOK	: Toplam organik karbon (mg C/L)
TS	: Tiyosülfat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Başlıca endokrin bozucu bileşikler (Yeşilkaya, 2008).	6
Çizelge 2.2 : Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.	13
Çizelge 2.3 : İleri oksidasyon prosesleri (Şepçi, 2014).	14
Çizelge 2.4 : Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton ve diğ., 2001).	15
Çizelge 3.1 : BPA'nın genel özellikleri (Url-2).	25
Çizelge 3.2 : Triton X-45'in Genel Özellikleri (Url-3).	27
Çizelge 3.3 : <i>D. magna</i> toksisite setinde kullanılan kit çözeltilerinin içeriği.	40
Çizelge 3.4 : <i>P. subcapitata</i> toksisite setinde kullanılan kit çözeltilerinin içeriği.	42
Çizelge 4.1 : GS1 ve GS2 numunelerinin karakterizasyonu.	49
Çizelge 4.2 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L (88 μ M), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).	58
Çizelge 4.3 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L (88 μ M), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).	62
Çizelge 4.4 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_{0-DS}=14$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=20$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).	65
Çizelge 4.5 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_{0-DS}=14$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=20$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=22$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : BPA oluşumu (Prokop ve diğ., 2004).	7
Şekil 2.2 : Fotokimyasal İOP'nin, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik gösterimi (Akın, 2009).	15
Şekil 3.1 : BPA'nın kimyasal yapısı.	25
Şekil 3.2 : Oktifenol Etoksilatların' ın genel kimyasal yapısı.	26
Şekil 3.3 : Triton X-45'in molekül formülü.	26
Şekil 3.4 : Fotoreaktörün üç boyutlu çizimi.	28
Şekil 3.5 : Fotoreaktör düzeneğinin fotoğrafı.	29
Şekil 3.6 : Katı faz ekstraksiyon seti.	32
Şekil 3.7 : BPA (0,5-50 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.	34
Şekil 3.8 : BPA'ya ait standart çalışma çözeltileri (0-50 mg/L) HPLC kromatogramları.	34
Şekil 3.9 : OPEO (0,5-10 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.	36
Şekil 3.10 : OPEO model kirleticisine ait standart çalışma çözeltileri (0,5-10 mg/L) HPLC kromatogramları.	36
Şekil 3.11 : <i>V. fischeri</i> inkübatör seti.	39
Şekil 3.12 : <i>V. fischeri</i> hücresinin mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı (Url-4).	39
Şekil 3.13 : <i>D. magna</i> omurgasızının mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı (100X büyütülmüş).	41
Şekil 3.14 : <i>D. magna</i> deney seti.	41
Şekil 3.15 : <i>P. subcapitata</i> hücre yoğunluğu okumalarında kullanılan spektrofotometre.	43
Şekil 3.16 : Optik yoğunluk ve alg hücresi ilişki grafiği.	44
Şekil 3.17 : <i>P. subcapitata</i> hücreleri (100X büyütülmüş).	45
Şekil 3.18 : <i>P. subcapitata</i> toksisitesi için kullanılan inkübatör.	45
Şekil 4.1 : GS1 ve GS2 numunelerinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: TOK _{0-GS1} =6,8 mg/L, TOK _{0-GS2} =8,2 mg/L, PS ₀ =2,5 mM, pH _{0-GS1} =8,4, pH _{0-GS2} =8,6).	51
Şekil 4.2 : GS1 ve GS2 numunelerinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: TOK _{0-GS1} =6,8 mg/L, TOK _{0-GS2} =8,2 mg/L, PS ₀ =2,5 mM, pH _{0-GS1} =8,4, pH _{0-GS2} =8,6).	51
Şekil 4.3 : GS1 ve GS2 numunelerinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: TOK _{0-GS1} =6,8 mg/L, TOK _{0-GS2} =8,2 mg/L, PS ₀ =2,5 mM, pH _{0-GS1} =8,4, pH _{0-GS2} =8,6).	52
Şekil 4.4 : GS1 ve GS2 numunelerinin H ₂ O ₂ /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: TOK _{0-GS1} =6,8 mg/L, TOK _{0-GS2} =8,2 mg/L, H ₂ O ₂₋₀ =2,5 mM, pH _{0-GS1} =8,4, pH _{0-GS2} =8,6).	53

Şekil 4.5 : GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $TOK_{o-GS1}=6,8$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=8,2$ mg/L, $H_2O_{2-o}=2,5$ mM, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	53
Şekil 4.6 : GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: $TOK_{o-GS1}=6,8$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=8,2$ mg/L, $H_2O_{2-o}=2,5$ mM, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	54
Şekil 4.7 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen BPA giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	55
Şekil 4.8 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	56
Şekil 4.9 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	56
Şekil 4.10 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	57
Şekil 4.11 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen BPA giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{2-o}=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$)... ..	59
Şekil 4.12 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{2-o}=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).. ..	60
Şekil 4.13 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen H_2O_2 tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{2-o}=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	60
Şekil 4.14 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_o=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{o-DS}=16$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{2-o}=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	61
Şekil 4.15 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen OPEO giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_o=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_{o-DS}=14$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=21$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=22$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	63
Şekil 4.16 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_o=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_{o-DS}=14$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=21$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=22$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).....	63
Şekil 4.17 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_o=20$	

- mg/L (47 μ M), TOK_{o-DS}=14 mg/L, TOK_{o-GS1}=20 mg/L, TOK_{o-GS2}=22 mg/L, PS_o=2,5 mM, pH_{o-DS}=6,5, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6). 64
- Şekil 4.18 :** DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: OPEO_o=20 mg/L (47 μ M), TOK_{o-DS}=14 mg/L, TOK_{o-GS1}=20 mg/L, TOK_{o-GS2}=22 mg/L, PS_o=2,5 mM, pH_{o-DS}=6,5, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6). 65
- Şekil 4.19 :** DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen OPEO giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: OPEO_o=20 mg/L (47 μ M), TOK_{o-DS}=14 mg/L, TOK_{o-GS1}=20 mg/L, TOK_{o-GS2}=22 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_{o-DS}=6,5, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6). 66
- Şekil 4.20 :** DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: OPEO_o=20 mg/L (47 μ M), TOK_{o-DS}=14 mg/L, TOK_{o-GS1}=20 mg/L, TOK_{o-GS2}=22 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_{o-DS}=6,5, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6). 67
- Şekil 4.21 :** DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen H₂O₂ tüketimleri (Reaksiyon koşulları: OPEO_o=20 mg/L, TOK_{o-DS}=14 mg/L, TOK_{o-GS1}=20 mg/L, TOK_{o-GS2}=22 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_{o-DS}=6,5, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6). 67
- Şekil 4.22 :** DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: OPEO_o=20 mg/L (47 μ M), TOK_{o-DS}=14 mg/L, TOK_{o-GS1}=20 mg/L, TOK_{o-GS2}=22 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_{o-DS}=6,5, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6). 68
- Şekil 4.23 :** Gerçek su numunesinde PS/UV-C prosesi için elde edilen BPA, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA_o=20 mg/L (88 μ M), TOK_o=24 mg/L, PS_o=2,5 mM, pH_o=8,6). 70
- Şekil 4.24 :** Gerçek su numunesinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA_o=20 mg/L (88 μ M), TOK_o=24 mg/L, PS_o=2,5 mM, pH_o=8,6). 70
- Şekil 4.25 :** Gerçek su numunesinde H₂O₂/UV-C prosesi için elde edilen BPA, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA_o=20 mg/L (88 μ M), TOK_o=24 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_o=8,6). 71
- Şekil 4.26 :** Gerçek su numunesinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA_o=20 mg/L (88 μ M), TOK_o=24 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_o=8,6). 72
- Şekil 4.27 :** Gerçek su numunesinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile gideriminde *D. magna* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA_o=20 mg/L (88 μ M), TOK_o=24 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_o=8,6). 73
- Şekil 4.28 :** Gerçek su numunesinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA_o=20 mg/L (88 μ M), TOK_o=24 mg/L, PS_o=2,5 mM, pH_o=8,6). 74
- Şekil 4.29 :** Gerçek su numunesinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA_o=20 mg/L (88 μ M), TOK_o=24 mg/L, H₂O_{2o}=2,5 mM, pH_o=8,6). 75
- Şekil 4.30 :** Gerçek su numunesinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon

koşulları: $BPA_0=20$ mg/L (88 μ M), $TOK_0=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	75
Şekil 4.31 : Gerçek su numunesinde BPA'nın $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile arıtımında <i>V. fischeri</i> , <i>P. subcapitata</i> ve <i>D. magna</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L (88 μ M), $TOK_0=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	76
Şekil 4.32 : Gerçek su numunesinde PS/ $UV-C$ prosesi için elde edilen OPEO, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	77
Şekil 4.33 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun PS/ $UV-C$ prosesi ile gideriminde <i>V. fischeri</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	78
Şekil 4.34 : Gerçek su numunesinde $H_2O_2/UV-C$ prosesi için elde edilen OPEO, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{2-0}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	79
Şekil 4.35 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile gideriminde <i>V. fischeri</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{2-0}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	79
Şekil 4.36 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile gideriminde <i>D. magna</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{2-0}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	80
Şekil 4.37 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun PS/ $UV-C$ prosesi ile gideriminde <i>P. subcapitata</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	81
Şekil 4.38 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile gideriminde <i>P. subcapitata</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{2-0}=2,5$ mM, $pH_0=6,8$).	82
Şekil 4.39 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun PS/ $UV-C$ prosesi ile arıtımında <i>V. fischeri</i> ve <i>P. subcapitata</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	82
Şekil 4.40 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile arıtımında <i>V. fischeri</i> , <i>P. subcapitata</i> ve <i>D. magna</i> toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).	83

DOĞAL SULARDAN FOTOKİMYASAL İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE ENDOKRİN BOZUCU BİLEŞİKLERİN ARITIMI

ÖZET

Endokrin bozucu bileşikler hormon gibi davranarak canlı yaşamı üzerinde etkisi olan ve bununla birlikte birçok hastalığa neden olmasından dolayı son yıllarda araştırmacıların da özellikle üzerinde durduğu bir konu haline gelmiştir. Oldukça karmaşık yapıları endokrin bozucu bileşiklerin etkin arıtımının sağlanması, karasal ve sucul ortamları bu öncelikli kirleticilerin sebep oldukları ekotoksikolojik etkilerden korumak için önem kazanmıştır. Endokrin bozucu bileşiklerin tamamen giderilmesi, zararsız ayrışma ürünlerine dönüştürülmesi veya endokrin aktivitelerinin giderilmesi için uygun ve etkili metotların geliştirilmesi adına kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Reaktif serbest radikallerin üretimine dayanan ileri oksidasyon prosesleri farklı kimyasal yapıya sahip birçok organik kirleticinin arıtımında tek başlarına veya konvansiyonel teknolojiler ile birlikte çok önemli bir rol oynamaktadır. Son yıllarda ise, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin sülfat radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri ile giderimiyle ilgili araştırmalar ön plana çıkmıştır.

Bu deneysel çalışmada, yaygın üretim kapasiteleri, yoğun tüketimleri, kendilerinin ve ayrışma ürünlerinin endokrin bozucu etkilerinden dolayı çevreye ve insan sağlığına son derece zararlı Bisfenol A (BPA) ve Oktifenol etoksilat (OPEO) kirleticilerinin sülfat ve hidroksil radikali bazlı ileri oksidasyon prosesleri ile arıtılabilirlikleri, gerçek su ve distile su ile hazırlanan numunelerde karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Seçilen kirleticilerin arıtımları sırasında meydana gelen toksisite değişimlerinin belirlenmesi amacıyla ayrıntılı deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

BPA giderimi persülfat (PS)/UV-C prosesiyle yapılan deneyde distile su (DS) ortamında 5. Dakikada, İstanbul'da içme suyu arıtma tesisi girişinden iki seferde alınan gerçek su numunelerinde ise (GS1 ve GS2) 20. dakikada; H₂O₂/UV-C prosesiyle yapılan deneyde ise DS için 7. dakikada GS1 ve GS2 için 30. dakikada gerçekleşmiştir.

BPA'nın PS/UV-C ile arıtımında, TOK giderim verimleri DS (%70 TOK giderimi) ile yapılan deneyde GS1 (%25 TOK giderimi) ve GS2 (%28 TOK giderimi) numunelerine göre daha yüksektir. TOK gideriminin DS için %84 GS1 ve GS2 için sırasıyla %45 ve %48 olduğu H₂O₂/UV-C prosesinde de PS/UV-C prosesine benzer şekilde DS ile yapılan deneyde daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir.

PS/UV-C prosesiyle OPEO giderimi DS için 5. GS1 ve GS2 için 10. ve 20. dakikalarda; H₂O₂/UV-C prosesiyle DS için 5., GS1 ve GS2 için sırasıyla 20 ve 30. dakikalarda tamamen giderilmiştir.

OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında TOK giderimlerinin DS ile hazırlanan numunede %92, GS1 ve GS2 için %74, H₂O₂/UV-C prosesinde ise DS için %92, GS1 için %69, GS2 için ise %75 olduğu bulunmuştur.

BPA'nın PS/UV-C ile arıtıldığı deneylerde *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisite analizleri yapılmış ve 90. dakikada inhibisyonun yeterince azaldığına ve bu dakikada reaksiyonun sonlandırılabilceğine karar verilmiştir. BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile

arıtımında *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* toksisitesindeki değişimler incelendiğinde sırasıyla 60., 120. ve 120. dakikalarda inhibisyonun görülmemesi reaksiyonun 120. dakikada durdurulması gerektiğini göstermiştir.

DEGRADATION OF ENDOCRIN DISRUPTING COMPOUNDS IN RAW FRESHWATER BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

SUMMARY

Advanced oxidation processes (AOPs) have been a matter of recent scientific and technological interest in water treatment technologies. AOPs are mainly employed to effectively oxidize, transform or remove recalcitrant compounds from industrial and municipal wastewater including resistant organics (pesticides, surfactants, coloring matters, pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals) based on the parameters assessed, removal efficiencies and the degradation mechanisms of pollutants. There are a variety of advanced oxidation processes including: homogenous ultraviolet irradiation (UV) - either direct irradiation of the contaminant or photolytic oxidation mediated by hydrogen peroxide (UV/H₂O₂), and/or ozone (UV/H₂O₂/O₃ or UV/O₃), fenton and photo fenton processes, heterogeneous photocatalysis using semiconductor catalysts (e.g. UV/TiO₂), X-ray or Gamma ray radiolysis, ultrasonic irradiation and electron beam radiation. Although these technologies involve different methods of activation, as well as oxidant generation, most of them are electric-energy-driven and share the common denominator of hydroxyl radical chemistry for contaminant removal.

Natural or industrial endocrine disrupters, which are taken to the living organism externally, are risk factors against health because of their potential of imitating the hormonal activity in natural life. Endocrine disrupting compounds are defined as health threatening substances and/or mixtures that change the endocrine system (by inhibition of normal synthesis and hormonal functions by imitating the natural hormones, release of stock hormones, inhibition of secretion and transport mechanisms, combining and inactivate natural hormones etc.) of healthy living organisms or their future generations. In recent years, sulphate radical based photochemical advanced oxidation processes gain importance for the removal of endocrine disrupters and their decomposition products.

Bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane; BPA), is a chemical being widely used as a monomer for the production of epoxy resins and polycarbonate, unsaturated polyester-styrene resins and flame retardants. The final industrial products are used as coating materials on cans, as powder paints, additives in thermal paper, in dental fillings and as antioxidants in plastics. It has been postulated that BPA has estrogenic activity and is classified as an endocrine disrupting compound (EDC). Due to its high consumption rate and adverse health effects on wildlife, BPA is known as one of the industrial pollutants that have generated significant academic as well as public interest recently. BPA is being released into the natural environment as well as surface water during its manufacturing and by leaching from final products. If not treated properly, effluent containing BPA is a potential source of contamination in the aquatic environment. Due to the fact that biotreatment requires long retention times and cannot degrade BPA completely rapid and efficient treatment processes including advanced oxidation processes (AOPs) have successfully been developed for the efficient treatment of BPA.

Alkylphenol ethoxylates are complex and organic compounds, which usually degrades hardly. For this reason, their biological treatability in domestic and industrial wastewater treatment plants are limited, and usually they leave conventional wastewater treatment plants without having any important structural change and meet the environment. In addition, their biodegradation products are usually more toxic and refracter than the original product. Nonylphenol and octylphenol ethoxylates (OPEO) are most widely used alkylphenol ethoxylates and they create important environmental problems. Nonylphenol and OPEO which used to dominate the surfactant market almost all consumption, have been the most preferred nonionic surface active compound. They are functionally used as cleaning and washing agents, surface active agents and foaming agents. The industrial activities use nonylphenol ethoxylates for industrial and institutional cleaning, textile auxiliaries, leather auxiliaries, emulsion polymerization, agricultural pesticides, cosmetics, cleaning products and office products such as correction fluids and ink.

In this study, BPA, being among the most intensively studied, well-known endocrine disrupting compounds, as well as the nonionic surfactant OPEO (commercial name: Triton X-45), whose metabolite octylphenol's endocrine disrupting impact is very evident although its concentration in natural water is relatively low, was treated with sulfate (persulfate/UV-C) and hydroxyl (hydrogen peroxide/UV-C) radical-based photochemical oxidation processes in pure (distilled) and real raw freshwater samples.

Within the scope of this study, the selected photochemical oxidation processes that comparatively evaluated in terms of BPA, OPEO and their organic carbon removal efficiencies and rates, as well as oxidant consumption efficiencies and rates. Besides treatment performance, dominant/effective active oxidant types were established. The major purpose was to comparatively evaluate the sulfate and hydroxyl radical-based oxidation processes more comprehensively. Moreover, the acute toxicity of the selected endocrine disrupting model pollutants and their advanced oxidation products were determined by a series of battery bioassays in which aquatic organisms selected from three different trophic levels (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) were employed. Besides changes in their toxic effects, their estrogenic activities were followed during photochemical treatment. Within the scope of this work, it could be concluded that two advanced oxidation processes were capable of effectively/completely removing the endocrine disrupting compounds and their organic carbon content in pure as well as real freshwater. During photochemical treatment, the toxic and endocrine disrupting effects of the model pollutants generally speaking decreased gradually and could be completely eliminated. However, this was strongly related to the type of photochemical treatment process as well as sensitivity of the selected bioassay's test organisms. Toxicity changes could be associated with the evolution of advanced oxidation products; for example the acute toxicity increased during the serial shortening of the polyethoxylate chain of the surfactant Triton X-45, but decreased at the later stages of photochemical treatment due to the progress in complete oxidation (mineralization).

Results of this experimental study showed that; distilled water and fresh water samples containing 20 mg/L BPA, 2,5 mM oxidant PS/UV-C as well as H₂O₂/UV-C photochemical advanced oxidation processes could been able to effectively treat BPA (five minutes for PS/UV-C and seven minutes for H₂O₂/UV-C in distilled water; 20 minutes for PS/UV-C and 30 minutes for H₂O₂/UV-C in fresh waters). These two

processes have been able to treat The necessary treatment durations determined in these two processes as; 5 minutes for OPEO in distilled water, 10 minutes (fresh water1) and 20 minutes (fresh water2) for PS/UV-C, 20 minutes (fresh water1) and 30 minutes (fresh water2) for H₂O₂/UV-C under the same conditions.

For organic matter treatment yield which is showed by total organic carbon (TOC) parameter, 70% and 84% mineralization is reached on treatment of BPA containing distilled water within 120 minutes treatments for PS/UV-C and H₂O₂/UV-C processes respectively. For treatment of OPEO containing distilled water, 92% TOC removal occurred within 120 minutes both treatment processes. In the experimental treatment of BPA, with 120 minutes treatment process 25% (fresh water1), 28% (fresh water2) TOC removal occurred for PS/UV-C process and 45% (fresh water1), 48% (fresh water2) TOC removal occurred for H₂O₂/UV-C process under the same conditions as above. In the experimental treatment of OPEO, at the end of 120 minutes process 74% (fresh water1 and fresh water2) TOC removal occurred for PS/UV-C and 69% (fresh water1) 67% (fresh water2) TOC removal occurred for H₂O₂/UV-C under the same conditions as above.

Toxicity test results for BPA indicated that complete detoxification was achieved after 10 min for *Vibrio fischeri* and 90 min for *Pseudokirchneriella subcapitata* for PS/UV-C process and at 120 min for *Vibrio fischeri*, *Pseudokirchneriella subcapitata* and 60 min for *Daphnia magna* for H₂O₂/UV-C process in real raw freshwater samples, respectively.

Toxicity test results indicated for OPEO that complete detoxification was achieved at 120 min for *Vibrio fischeri* and *Pseudokirchneriella subcapitata* for PS/UV-C process and at 10 min for *Vibrio fischeri* and 120 min for *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* for H₂O₂/UV-C process in real raw freshwater samples.

1. GİRİŞ

Dünyada olduğu gibi Türkiye’de de su kaynaklarının azalması ayrıca su tüketiminin de giderek artması çevresel ve sosyoekonomik sorunlara yol açmaktadır. Son yıllarda alıcı ortamlardaki kirleticilerin giderimi üzerine yapılan araştırmalar bu yüzden artmıştır. Bu kirleticilerden olan endokrin bozucu bileşiklerin özellikle üreme sistemi üzerindeki olumsuz etkileri yanında, önemli birçok hastalığa da neden olması araştırmacıların üzerinde durduğu ve arıtımı üzerine çalıştığı bir konu haline gelmesine neden olmuştur. Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan yapay endokrin bozucu bileşikler doğal yaşamda hormonal aktiviteyi taklit ettiklerinden ciddi bir sağlık endişesi yaratmaktadır. Bununla birlikte endokrin bozucu bileşiklerin dünya biyolojik çeşitliliği için uzun süreli bir tehdit oluşturduğu bilim adamları tarafından kabul edilmektedir.

Oldukça karmaşık yapılı olan ve konvansiyonel arıtma sistemleriyle arıtılması zor olan endokrin bozucu bileşiklerin, klorlama ve ozonlama gibi kimyasal ve ileri oksidasyon prosesleriyle verimli bir şekilde arıtımı gerçekleştirilebilmektedir. İleri oksidasyon proseslerinde kullanılan serbest radikallerle ($HO^{\bullet}$ ve $SO_4^{\bullet-}$) kirleticinin tamamen ayrışması ve zararsız ayrışma ürünlerine dönüşmesi mümkündür. İOP, birçok farklı moleküler yapıda organik ve inorganik kirletici için ve yüksek organik yüke sahip atıksular için oldukça etkin bir arıtma yöntemidir. Ayrıca İOP sayesinde arıtım süresi oldukça kısalmakta, genelde dakikalar mertebesinde ve en fazla birkaç saatte tamamlanabilmektedir. İOP’nin dezavantajları arasında, oksidanın seçici olmayışı diğer bir deyişle hemen hemen hiç organik/inorganik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, hedeflenen kirleticilerin yanında hedeflenmeyen diğer organik/inorganik maddelerin de oksitlenmesini sağlaması sayılabilmektedir.

Yapılan çalışmalar, söz konusu kirleticilerin ileri oksidasyon mekanizmalarının belirlenmesi, ileri oksidasyon ürünlerinin tayin edilmesi, alternatif ileri oksidasyon proseslerinin araştırılması, geliştirilmesi ve bu proseslerin performans değerlendirmeleri ile ilgili daha ayrıntılı çalışmaların yürütülmesi gerekliliğini ortaya

çıkarmıştır. Son yıllarda, zor ayrışan, hatta inert ve/veya toksik kirleticilerin normal ortam koşullarında (basınç ve sıcaklıkta) hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$) ve oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan (2,4-2,6 eV) sülfat radikalleri ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ve reaksiyonuna dayanan İOP ile ilgili araştırmalar ön plana çıkmaktadır.

Endokrin bozuculardan model kirletici olarak seçilen BPA, endokrin sistem üzerinde olumsuz etkilere sahip olup, hormon gibi davranarak öncelikle üreme sisteminde bozuklukların ortaya çıkmasına neden olmakta aynı zamanda birçok hastalığı da beraberinde getirmektedir. BPA polikarbonat plastiklerin ve epoksi reçinelerin üretiminde kullanılmaktadırlar. Bu maddeler, biberonlar ve su şişelerinin yapımı, gıda ve içeceklerin metal kaplamalarının iç yüzeyi gibi günlük hayatta kullandığımız birçok ürünün içerisinde bulunarak karşımıza çıkmaktadır. Doğada birçok çevresel koşulda yayılma özelliği vardır. İleri oksidasyon proseslerinde de kendi toksikliği haricinde oluşan ara ürünlerin de toksik olduğu yapılan araştırmalarda ortaya çıkmıştır.

OPEO da bu çalışmada seçilen diğer endokrin bozucu bileşiktir. Alkilfenol polietoksilat ailesindendir. Bu maddeler birçok ticari ve endüstriyel amaçlı kullanılan deterjanlar, emülsifiye edici maddeler, sulandırıcı, çözündürücü ve seyrelticilerdir. Alkilfenoller memeli hayvanlar için diğerlerine nazaran düşük toksisiteye sahipken sucul hayvanlar için oldukça yüksek toksisitesi olduğu bilinmektedir. Fakat alkilfenollerin nihai metabolitleri çevrede daha toksik ve biyolojik bozunmaya karşı daha dirençlidirler. Bu direnç de doğal hormonlar gibi davrandıkları ve çevredeki bulunma oranı düşünüldüğünde doğal hayat ve hatta insan hayatı üzerinde bir tehdit oluşturmaktadır.

Bu bilgilerden yola çıkarak, bu çalışmanın ilk aşamasının amacı, endokrin bozucu kimyasallardan olan ve toksik olduğu bilinen BPA ve OPEO'nun etkin arıtımını (ana madde giderimi ve tam mineralizasyon) sağlayabilmek için sülfat radikali bazlı persülfat/UV-C ve hidroksil radikali bazlı hidrojenperoksit/UV-C proseslerinin kullanılabilirliğinin araştırılması ve proses performanslarının distile su ve gerçek su numunelerinde karşılaştırılmasıdır.

İkinci aşamasında ise su fotobakterisi *Vibrio fischeri* (*V. fischeri*), tatlı su omurgasız *Daphnia magna* (*D. magna*) ve tatlı su algi *Pseudokirchneriella subcapitata* (*P.subcapitata*) ile reaksiyon süresi boyunca belli aralıklarla alınan numunelerde

toksisite analizleri gerçekleştirilmiştir. Burada amaç BPA ve OPEO maddeleri giderilirken oluşan ara ürünlerin toksisitesine bakmak ve reaksiyonu en az yada hemen hemen hiç toksik etki göstermediği sürede sonlandırmaktır.

Bu çerçevede, bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen kapsamlı analitik lm ve arıtılabilirlik çalışmaları, bilimsel açıdan zgn olmaları ve bu kirletici gruplarını içeren endüstriyel atıksulardan kaynaklanan çevresel problemlere çözüm yöntemi sunmaları nedeniyle her açıdan önemli katkılar sağlayacaktır. Bununla birlikte model kirleticinin ve ileri oksidasyon ayrışma ürünlerinin tespit edildiği bu çalışma, akademik ıktıları yüksek bir bilimsel araştırmanın ötesinde, kalıcı organik kirleticilerin bertarafı, $SO_4^{\bullet-}$ ve $OH^{\bullet}$ bazlı İOP'nin uygulama esaslarının gerçek su numuneleri üzerinde ortaya konması açısından gerek dünyada, gerekse ülkemizde kapsamlı bir örnektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Endokrin Bozucu Bileşikler

Endokrin bozucu bileşikler, son yıllarda araştırmacıların da üzerinde durduğu, insanların ve canlı yaşamının endokrin sistemlerinin üzerinde negatif etkilere neden olma özelliği taşıyan kimyasallardır. Endokrin bozucular, organizmaya harici olarak alınan, doğal veya insan kaynaklı, bireysel veya popülasyon seviyelerinde geri dönüşümlü veya dönüşümsüz negatif etkiler yaparlar. Vücudun normal hormonal sistemine etkileri; doğal hormonları taklit ederek normal sentezleri ve hormonal fonksiyonları engelleme, depolanan hormonları serbest bırakma, salgı, taşınım mekanizmalarını engelleme, bağlanma ve doğal hormonları devre dışı bırakma şeklindedir (Liu ve diğ., 2009; USEPA, 1998).

Literatürde doğal ve sentetik birçok maddenin, tıbbi ürünler, pestisidler, bazı endüstriyel kimyasallar ve ağır metallerin, östrojen hormonu gibi davrandığı belirlenmiştir (Liu ve diğ., 2009).

Doğal endokrin bozucular, doğal hormon yapısında oldukları için, yarı ömürleri kısa, kolayca yıkılan, dokularda birikmeden kolaylıkla vücuttan atılan ve depolanmayan ve bu sebeplerle önemli yan etkileri olmayan endokrin bozuculardır. Bunlardan en çok bilinen fitoöstrojenlerdir ve çok miktarda alınmadıkları müddetçe belirgin bir etkiye neden olmazlar. Fitoöstrojenler; sarımsak, maydanoz, havuç, patates, elma, kahve, soya fasülyesi gibi birçok besinde bulunmaktadır (Çetinkaya, 2009; Lee, 2007).

Yapay endokrin bozucular ise endüstride, tarımda ve evde kullanmak üzere üretilmişlerdir. Temizlik maddeleri, mantar ilaçları, tarım ilaçları (özel olarak pestisitler ve herbisitler), boyalar, plastikler (fitalatlar, bisfenol A-verniki-) ve çözücüler gibi bazı organik kimyasallar tüm canlılarda endokrin bozucu etkiler oluşturabilmektedirler (Tabb ve diğ., 2006; Solomon ve diğ., 2000). Başlıca endokrin bozucu bileşikler Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Başlıca endokrin bozucu bileşikler (Yeşilkaya, 2008).

Fitoöstrojenler (Doğal Endokrin Bozucular)	İzoflavon, Komestan, Daidzein, Genistein, Formononetin, Biokanin-A, Prunetin, Pratensein, Glisetein, Ekuol, Desmetilangolestin, Enterolakton, Enterodiol, Matairesinol, Zearalanon
Organohalojenler	Dioksinler, Furanlar, Poliklorine bifeniller, Hekzaklorobenzen, Pentaklorofenol
Pestisitler	BBDH (2,4-diklorofenoksi asetik asit, 4-Klorometoksi asetik asit, Klormekuat), Alaklor, Aldikarb, Amitrol, Atrazin, Benomil, Karbaril, Klordan, diklorodifeniltrikloroetan ve metabolitleri, Endosulfan, Etilparation, Heptaklor, Kepon, Ketokonazol, Lindan, Malation, Trifluralin, Vinklozilin, Metoksiklor
Fitalatlar	Dimetil Fitalat, Butil benzil Fitalat, Di-etilheksil Fitalat, Di-n-butil Fitalat, Di-n-fenil Fitalat, Di-heksil Fitalat, Di-propil Fitalat, Dikloroheksil Fitalat, Dietil Fitalat
Ağır Metaller	Arsenik, Kadmiyum, Uranyum, Kurşun, Civa
İlaçlar	Doğum kontrol hapları, Simetidin, Dietilstilbestrol
Diğerleri	Bisfenol A, B ve F, Etan dimetan, Sulfonat, Metanol, Benzofenol, N-butil benzen, 4-nitrotoluen, 2,4-diklorofenol

Endokrin bozucuların insan vücudunda en çok üreme sistemine etki etmektedir ancak bunun dışında da birçok negatif etkileri vardır. Endokrin sistem üzerindeki negatif etkiler obezite, diyabet, kanser, kalp rahatsızlıkları, üreme sisteminde bozukluk ve sinirsel gelişim bozuklukları, kemiklerde mineral densitesi üzerine olumlu veya olumsuz etkiler, vücut ağırlığını azaltması, erkek veya dişi yavru oranının bozulması gibi hastalıklara neden olmaktadır (Kelce ve diğ., 2001; Mezcua ve diğ., 2012).

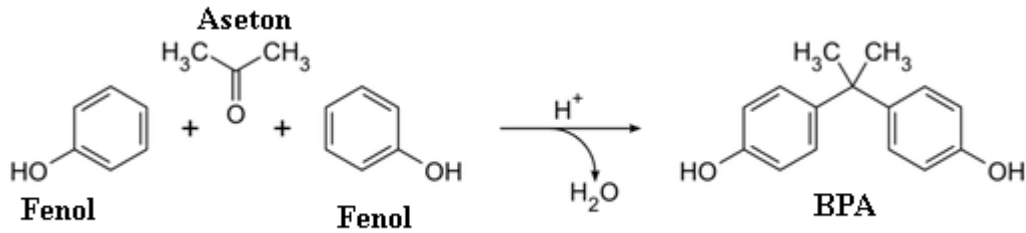
Yapılan çalışmalarda endokrin bozucu bileşiklerin üreme sistemindeki etkileri balık, timsah, fok balıkları ve kuşlarda belirlenmiştir. Endokrin bozucuların hayvanlar üzerine etkisi incelendiğinde çeşitli örneklerle rastlanmaktadır. Bunlardan bazıları şöyledir: Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) Potomac nehrinde yapılan bir çalışmada erkek balıkların sudaki östrojen etkisiyle yalnızca dişi balıklarda bulunan vitelogenin adlı proteine rastlanmıştır. Kutup ayılarının çift cinsiyetli yavru doğurdukları; yine ABD'de bir hayvanat bahçesindeki çitalarda infertilite (kısırlık) ve karaciğer lenf

bezlerinin şişmesine neden oldukları bildirilmiştir (Liu ve diğ., 2009; McLachlan ve diğ., 2006).

2.1.1 BPA

2.1.1.1 BPA'nın özellikleri

Bisfenol-A (BPA) genel olarak 2,2- (4,4-dihidroksidifenil) propane ismi ile de kullanılmakta olup, 2 mol fenol ve 1 mol asetonun birleştirilmesi ile elde edilen kimyasal bir maddedir. BPA iki farklı proses ile üretilir. Birincisi, fenolün asetonla düşük pH ve yüksek sıcaklık şartlarında katalizörler eşliğinde kondense edilmesidir. Ham BPA daha sonra distilasyon yolu ile saflaştırılır. İkinci proses de birinci prosese benzer şekilde olup farklı katalizörler ve saflaştırma teknikleri kullanılmaktadır (Staples ve diğ., 1998). Şekil 2.1'de BPA oluşumu gösterilmiştir. BPA'nın en yaygın kullanıldığı alan polikarbonat üretimidir. BPA atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkış sularında mevcut olup deşarj ile alıcı ortamlara ulaşabilmektedir (Meesters ve diğ., 2002).



Şekil 2.1 : BPA oluşumu (Prokop ve diğ., 2004).

Son yıllarda BPA'nın düşük dozlarda bile endokrin sistemi olumsuz yönde etkileyebildiği bilinmektedir. Ayrıca BPA'nın merkezi sinir sisteminde bozukluk, immün sistem üzerinde de olumsuz etkileri olabileceği ve obeziteye sebep olabileceği belirtilmektedir (Wetherill ve diğ., 2007).

2.1.1.2 Kullanım alanları

Bisfenol A polikarbonat, plastik, epoksi reçine üretiminde kullanılan yüksek üretim hacimli bir kimyasaldır (U.S. EPA, 2010). BPA, dünyada yıllık olarak 2-3 milyon tonu aşkın üretim miktarına sahiptir. Üretilen BPA'nın %70'i polikarbonat plastiklerin, %25'i epoksi reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır (Tsai, 2006). Polikarbonatlar; biberonlar, su şişeleri gibi değişik plastik ürünlerin yapımında yer

almaktadır (EC, 2002). Epoksi reçineler ise deniz ürünleri, sebzeler, bira, alkolsüz içecekler, süt tozu gibi gıda ve içeceklerin ambalajlanmasında kullanılan metal kutuların iç yüzeyinin kaplanmasında, şarap ve su gibi sıvıların bulunduğu depolama kapları ile değişik tiplerdeki gıda taşıma kaplarının yapılmasında kullanılmaktadır (Garcia ve diğ., 2004).

BPA'nın çok geniş kullanım alanının olması günlük hayatta kişilerin BPA ile temas etme risklerini arttırmaktadır (Staples ve diğ., 1998; Sheehan, 2000). Polikarbonat bebek biberonlarının normal kullanımı ile <0,03-5 ppb (Mountfort ve diğ., 1996; Biles ve diğ., 1997), polikarbonat şişelerin otoklav edilmesi ile 2,8 ppb (Krishnan ve diğ., 1993) ve epoksi film kaplı konserve kutusundan 80 ppb BPA'nın açığa çıkabildiği belirtilmektedir (Brotons ve diğ., 1995). Diş dolgu maddesi yapımında polimerik BPA bis-glisidildimetataşiralat ve BPA-dimetilakrilat kullanılmaktadır (Olea ve diğ., 1996; Meyer, 1997). Olea ve diğ. (1996), 50 mg diş dolgu maddesinin uygulanmasından 1 saat sonra 0,05-1,00 ppm BPA'nın açığa çıktığını belirtmektedir.

2.1.1.3 Çevresel davranışı

BPA'nın yüzeysel sulara geçiş yollarının başında atıksu arıtma tesisi çıkış sularındaki BPA kaynakları gelir. BPA, atıksu arıtma tesisleri giriş suları, çıkış suları aynı zamanda çamur içerisinde de tespit edilmiştir (Furhacker ve diğ., 2004). BPA biyolojik parçalanmaya hazır bir madde olmasına rağmen pek çok iyi tasarlanmış modern evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında rastlanmıştır. Çöp sızıntı sularında BPA konsantrasyonu maksimum 17,2 mg/L olarak bulunmuştur (Yamamoto ve diğ., 2001). BPA, eser miktarlarda birçok Avrupa ülkesindeki nehir sularında da tespit edilmiştir. Avusturya, Belçika, İsviçre, Almanya ve Hollanda'da BPA konsantrasyonları 776 ng/L' ye kadar; Ren ve Meuse nehirlerinde, BPA konsantrasyonları sırasıyla 1000 ng/L ve 21220 ng/L gibi yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir (Fromme ve diğ., 2002). Aktif çamur ile işletilen arıtma tesislerinde BPA giderimi olmasına rağmen giderim oranları, farklı arıtma tesislerine göre büyük oranda farklılık gösterdiği, çalışmalar ile ortaya koyulmuştur (Nasu ve diğ., 2001). Giderim oranlarındaki farklılıklar arıtma tesislerinin işletim şartlarından, tiplerinden ve giriş atıksuyunun kompozisyonundan kaynaklanabilmektedir.

BPA'nın buhar basıncı, sudaki çözünürlüğü ve oktanol-su ayrım katsayısına (log K_{ow}) bakıldığında bütün çevresel ortamlarda indirgenerek yayılması beklenir.

BPA'nın pKa değeri 9,59-11,30 arasında değişir. Bu değerden de anlaşıldığı üzere pH 7 ve altında BPA'nın iyonize olması beklenmez. BPA kısmen hidrofobiktir (log Kow of 3,32). Sediment ve toprak gibi organik fazlarda bileşenlerine ayrılması suda az çözünen bir bileşik olduğunu göstergesidir. Doğal sularda buharlaşması ve hidrolize olması beklenmez (Staples ve diğ.,1998). Cousins ve diğ., (2002) yaptığı çalışmada BPA'nın düşük buharlaşma katsayısından dolayı atmosferde neredeyse yok denecek kadar az bulunduğunu belirtmiştir. Ayrıca yarılanma süresinin suda ve toprakta 4,5 gün, havada 1 günden az olduğunu belirtmişlerdir. BPA'nın aerobik biyodegradasyonu hava hariç diğer ortamlarda en baskın giderim mekanizmasıdır. BPA buharı hidroksil radikalleriyle atmosferik fotooksidasyon reaksiyonlarına duyarlıdır (Staples ve diğ., 1998). BPA'nın aerobik biyodegradasyonunun bentik sedimentin yüzeyinde hızlı bir şekilde gerçekleştiği anaerobik biyodegradasyonunun ise sıcaklık ve mikrobiyal topluluğun varlığı gibi çevresel koşullara da bağlı olarak sedimentin alt kısmında yavaş giderime sahip olduğu söylenebilir (Cousins ve diğ., 2002).

2.1.1.4 Toksisitesi

BPA'nın toksik etkilerinin incelendiği araştırmada suda yaşayan organizmalar olan balık, alg, bakteri, tatlı ve tuzlu su omurgasızları,ve bitkiler üzerindeki akut ve kronik etkilere bakılmıştır. BPA'nın yaşamı, üremeyi, büyümeyi ve gelişmeyi etkileyip etkilemediği incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda sudan alınan BPA miktarının 48 saatle 400 gün arasında ölümcül etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Tabata ve diğ., 2001; Yokota ve diğ., 2000; Kloas ve diğ., 1999; Alexander ve diğ., 1988). Büyüme ve gelişme üzerindeki kronik etkisi organların büyüklüğü ve ağırlığına (tüm vücuda göre oranı), yapısal deformasyonlara, popülasyondaki artışa (algler için), ikincil cinsiyet özelliklerine, aynı zamanda maruz kalma miktarına da bakarak 28-120 gün arasında gözlemlenmiştir (Schafers ve diğ., 2000; Yokota ve diğ., 2000; Bayer, 1999). Sucul organizmaların üreme sistemleri ile bağlantılı olan ekotoksik testler sperm hareketliliği ve uzunluğu, yumurta üretimi, kuluçka süresi ve embriyoların hayatta kalma ve cinsiyet farklılıklarını gözlemleyerek yapılmıştır (Oehlman ve diğ., 2000; Anderson ve diğ.,1999; Alexander ve diğ., 1988; Caspers, 1998).

Literatürde Alexander ve diğ., (1988) BPA'nın tatlı ve tuzlu su türlerinde akut toksisiteye neden olduğunu LC50 (lethal concentration 50-test organizmalarının

yarısının ölmesine neden olan konsantrasyon) değerinin 1-10 mg/L arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Staples ve diğ., (1998; 2002) BPA'nın yaşamsal, büyüme, üreme sistemlerindeki oksik etkilerini tatlı ve tuzlu su alglerinde, omurgasızlar ve balıklar (*Selenastrum capricornutum*, *Pimephales promelas*, *D. magna*, *Mysidopsis bahia*) üzerinde incelemişlerdir. Sonuçlar LC50 değerinin 1000-20000 g/L aralığında olduğunu göstermiştir. BPA'nın genetik toksisitesi ve fizyolojik etkilerinin Park ve diğ., (2006) tarafından incelendiği çalışmada *D. magna* ve sucul sinek olan *Chironomus tentans* kullanılmıştır. *D. magna*'nın daha hassas olduğunu bulmuşlardır. Stanisakis (2008) ve Ölmez Hancı ve diğ., (2013) yaptıkları çalışmalarda BPA'nın *D. magna* üzerindeki akut toksisitesini yüzde bağıl değerlerini hesaplayarak araştırmışlardır. BPA'nın toksik etkileri yanısıra ileri oksidasyon ara ürünlerin de toksik olduklarını bulmuşlardır.

2.1.2 OPEO

Oktilfenol etoksilatlar, iyonik olmayan yüzey aktif madde ailesinden olan alkilfenol polietoksilatlarıdır. Bu maddeler birçok ticari ve endüstriyel amaçlı kullanılan deterjanlar, emülsifiye edici maddeler, sulandırıcı, çözündürücü ve seyrelticilerdir. Alkilfenoller memeli hayvanlar için diğerlerine nazaran düşük toksisiteye sahipken sucul hayvanlar için oldukça yüksek toksisitesi olduğu bilinmektedir. Fakat alkilfenollerin nihai metabolitleri çevrede daha toksik ve biyolojik bozunmaya karşı daha dirençlidirler. Bu direnç de doğal hormonlar gibi davrandıkları ve çevredeki bulunma oranı düşünüldüğünde doğal hayat ve hatta insan hayatı üzerinde bir tehdit oluşturmaktadır (His Jien, 2006).

2.1.2.1 OPEO'nun özellikleri

Etoksilatlı alkilfenol yüzey aktif maddeleri genellikle alkil zincirinde izomeri olan kompleks bileşiklerden oluşurlar. Çeşitli ve çok sayıda etilen oksit numaraları ve serbest polietilen glikollerden oluşurlar.

Alkilfenoller noniyonik yüzey aktif madde olan alkilfenol etoksilatların –en bilinenleri nonilfenol etoksilatlar (NPEO) ve oktilfenol etoksilatlar (OPEO)- hem yapıtaşları hem de parçalanma ürünüdür. OPEO, nonil fenol etoksilatlarına çok benzer bir grup kimyasaldır. Normal şartlarda yoğun sıvılar ya da mumsu katılar halinde bulunurlar. Renkleri saydam ile açık turuncu arası değişmektedir. Stabil özellik

gösterirler. Sudaki çözünürlükleri yapılarına ve koşullara göre değişmekle birlikte genel olarak karbon ihtiva eden organik çözücülerde kolaylıkla çözünürler.

2.1.2.2 Kullanım alanları

OPEO'nun çeşitli kullanım alanları mevcuttur. Bunlar;

- Köpük önleyici
- Temizleyici
- Metal işleme sıvısı
- Kimyasal tarım ürünleri
- Tekstil endüstrisi
- Kağıt endüstrisi
- Petrol
- Boyama ve kaplama (Url-1).

2.1.2.3 Çevresel davranışı

Mevcut çalışmalar, katyonik yüzey aktiflerin, APEO ve yağ alkol etoksilat (AE) yüzey aktif türlerinin anaerobik koşullarda çok az oranlarda parçalandıklarını, hatta çoğunlukla hiç ayrışmadıklarını, sucul ortamda ve sedimentlerde birikim gösterdiklerini ortaya koymaktadırlar (Lara Martin ve diğ., 2007).

Özellikle, noniyonik yüzet aktif madde grubundan olan oktilfenol etoksilatlar (OPEO) ve çok kullanılan nonilfenol etoksilatlar (NPEO), ciddi çevresel problemlere yol açmaktadır. APEO, etoksi grubunun adım adım uzaklaşmasıyla parçalanmaktadır. Bu parçalanma sırasında oluşan lipofilik karakterlerinden ve düşük biyolojik parçalanabilirliklerine bağlı olarak biyoakümülyasyon gösteren alkilfenoller oluşmaktadır. Alkilfenoller (özellikle de nonil ve oktilfenoller) su yaşamına toksik etki yapmaktadırlar. Bu maddelerin suda yaşayan türlerde endokrin sistemi bozarak, üremeyi etkiledikleri raporlanmıştır (IPPC, 2003; Porter ve Hayden, 2004; Liwarska Bizukoje ve diğ., 2005).

Oktilfenol etoksilatların, kolay bir şekilde doğada daha toksik olan oktilfenollere parçalanmaları çevre için süreklilik oluşturmaktadır. Bu süreklilik Oktilfenolün çevrede taşınabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Oktilfenol su canlılarında ve kuşlarda birikme ve konsantre hale gelme özelliğine sahiptir. Oktilfenol etoksilatların

varlığı da bu şekilde dolaylı olarak da olsa canlı yaşamında uzun vadeli tehdit oluşturmaktadır.

2.1.2.4 Toksisitesi

Endokrin bozucu etki, bir kimyasalın hormonları (bu durumda östrojen hormonunu) taklit etme potansiyeli anlamına gelmektedir. Nonilfenolün canlı organizmalar için endokrin bozucu etkileri olduğu, ayrıca nonilfenol ve nonilfenol etoksilatların hayvan dokularında biriktiği kanıtlanmıştır. Endokrin bozucu etkiler, bu kimyasalların çevreye doğrudan verilmesiyle kirlenen besin ve sıvıların tüketilmesi sonucu ortaya çıkmaktadır (Reach, 2010).

Yapılan çalışmalar, nonilfenoletoksilatların sucul ortamdaki zehirliliklerinin etoksi sayısına bağlı olduğunu göstermiştir. Moleküldeki etoksilat zinciri sayısı azaldıkça sucul zehirlilik de artmaktadır. Etoksilat zincirindeki kısaltmalar, nispeten daha uzun alkil zincirlerine yol açtığından molekülün hidrofobitesi artmaktadır. Hidrofobitedeki artış, sucul ortamdaki zehirliliğin artmasına neden olmaktadır. Parçalanma sonucu oluşan ve biyolojik olarak zor ayrışabilen bu bileşikler sucul canlılar için son derece toksiktir (Fernandez ve diğ., 2004). Aynı şekilde OPEO'nun parçalanması sonucu oluşan bileşiklerin daha toksik olabileceği söylenebilir.

Nonilfenoletoksilatların bir parçalanma ürünü olan nonilfenol bileşiğinin insan östrojen reseptörlerine bağlanarak hormon sistemini bozduğu, bunun yanında balıklarda, omurgasızlarda ve memelilerde toksik etkiler yarattığı saptanmıştır (Sharma ve diğ., 2008). Nonilfenolün yaşayan organizmalar üzerinde endokrin bozucu etkiler gösterdiği kanıtlanmıştır.

2.2 İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda yapılan çalışmalarda O_3 , Hidrojen peroksit (H_2O_2), UV ışığı, demir tuzları gibi metal iyonları ve TiO_2 gibi yarı iletkenlerin çeşitli kombinasyonlarının uygulanmasıyla yüzey ve yeraltı sularından, çeşitli doğal ve sentetik organik kirleticilerin etkin bir şekilde uzaklaştırılabildiği görülmüştür.

Çeşitli oksidanlar bireysel olarak veya katalizörler eşliğinde yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Bu çalışmalardaki ortak nokta genellikle katalizörler eşliğinde yapılan oksidasyon işlemlerinin bireysel oksidanlardan daha iyi sonuç verdiği

yönündedir. Birleşik sistemlerin bu başarısı, reaksiyon karışımında oluştuğuna inanılan ve reaktivitesi oldukça yüksek olan hidroksil radikallerine bağlanmakta ve su arıtımında yeterli miktarda hidroksil radikali üreten sistemler “İleri Oksidasyon İşlemleri (İÖİ)” olarak adlandırılmaktadır (Glaze ve diğ., 1987).

2.2.1 Genel prensipler

İOP, genel olarak ortam sıcaklığı ve basıncında dahi kuvvetli ve bu nedenle az seçici, elektrofilik karakterli oksidanlar olan serbest radikallerin (hidroksil ($\text{HO}^\bullet$), sülfat ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) vb.) üretimi ve kullanımını gerektirir (Carey, 1992; Legrini ve diğ., 1993). Kimyasal oksidasyon uygulamalarında kullanılan bazı önemli oksidanların oksidasyon potansiyelleri Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 : Bazı oksidanların oksidasyon potansiyelleri.

Oksidan	Referans elektroduna karşı standart oksidasyon potansiyeli (SHE’na karşı, birim: eV)
H_2O_2	1,8
O_2	1,2
O_3	2,1
MnO_4^-	1,7
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1,6
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,0
$\text{HO}^\bullet$	2,8
$\text{SO}_4^{\bullet-}$	2,6
$\text{HO}_2^\bullet$	1,9
Cl_2	1,4

Çizelge 2.2.’de görüldüğü gibi hidroksil radikalının oksidasyon potansiyeli oldukça yüksektir. Organik maddelerle olan reaksiyonlarında ikinci dereceden reaksiyon hız sabitleri 10^7 - $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ arasında değişmektedir. Bu özelliği nedeniyle, sudaki organik ve inorganiklerin çoğunu oksitleyebilme kapasitesine sahiptir.

Doğal sulardaki $\text{OH}^\bullet$ konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısı değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. H_2O_2 göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli $\text{OH}^\bullet$ kaynağıdır. H_2O_2 suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni süperoksit anyonu ($\text{O}_2^{\bullet-}$) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H_2O_2 oluşumuna neden

olmaktadırlar. H_2O_2 'nin doğrudan fotolizi $OH^\bullet$ oluşturmaktadır, fakat H_2O_2 güneş radyasyonunu zayıf olarak absorbladığı için bu prosesle $OH^\bullet$ oluşumu nispeten yavaştır. Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede daha az seçicidirler ve hız sabitleri ozon, H_2O_2 ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür (Karaarslan, 2012).

$HO^\bullet$ 'ne alternatif olarak, organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyon verebilen, $SO_4^{\bullet-}$ gibi yüksek oksitleyici özelliği olan başka radikallerin oksidasyon uygulamalarında kullanılabilirliğinin araştırılması son yıllarda giderek artmaktadır (De Laat ve diğ., 2005; Anipsitakis ve diğ., 2006). $SO_4^{\bullet-}$ radikali oksidasyon potansiyeli oldukça yüksek olan (2.43 V) çok kuvvetli bir oksidandır (Stanbury, 1989). $SO_4^{\bullet-}$ 'nin yarı ömrü $HO^\bullet$ 'ne göre daha uzundur. Literatürde bunun temel sebebinin, $HO^\bullet$ 'nin organik ve inorganik kirleticiler ile birçok farklı tepkime verirken, $SO_4^{\bullet-}$ 'nin ise elektron transfer reaksiyonlarını tercih etmeleri nedeniyle olduğu belirtilmektedir (De Laat ve diğ., 2005; Anipsitakis ve diğ., 2006).

İOP tanımı altında birçok proses yer almaktadır. Bu sistemlerin çoğu güçlü oksidanların, geçiş metal iyonlarının, ışınların kombinasyonu ile gerçekleştirilir. $SO_4^{\bullet-}$ ile ileri oksidasyon son yıllarda gelecek vaat eden arıtım proseslerinden biridir. İleri oksidasyon prosesleri Çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.3 : İleri oksidasyon prosesleri (Şepçi, 2014).

İleri Oksidasyon Prosesleri			
Hidroksil radikali ($OH^\bullet$) ile gerçekleştirilen prosesler		Sülfat radikali ($SO_4^{\bullet-}$) ile gerçekleştirilen prosesler	
Fotokimyasal	Kimyasal	Fotokimyasal	Kimyasal
Fotoliz	Fenton	Fotokimyasal	Sıcaklık ile
H_2O_2 /UV	Radyoliz	aktivasyon	aktivasyon
O_3 /UV	Sonoliz		Geçiş metali
UV/ TiO_2	Elektron		ile
Foto-Fenton(Fe^{2+}/H_2O_2 /UV)			

Organik madde gideriminin yüksek verimde gerçekleştirilmesi, arıtım süresinin hızlı olması (en fazla birkaç saat), atıksu karakter değişikliklerinden bağımsız olması, KOİ konsantrasyonu 1000 mg/L'nin altında olan atıksularda çok etkili olması, farklı molekül yapısına sahip organik ve inorganik kirleticiler için etkili olması, ufak boyutlarda ekipman gerektirmesi ileri oksidasyon proseslerinin genel avantajlarıdır. İOP'lerin ana dezavantajları ise yüksek arıtma maliyeti, oksidanın

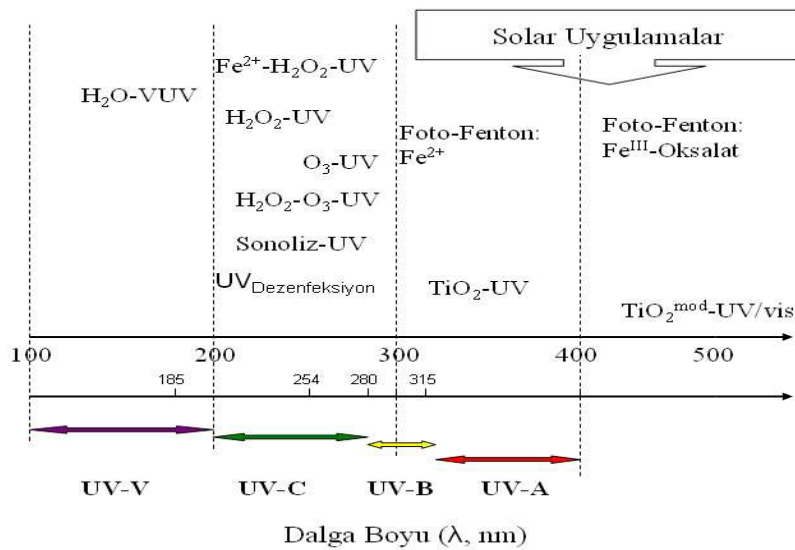
seçici olmaması, reaktif kimyasallardan dolayı ekstra güvenlik ihtiyacı (ozon, H_2O_2), güçlü enerji kaynakları (UV, radyoaktif kaynaklar) olarak belirtilmiştir (Goi, 2005; Erdinç, 2006).

2.2.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri

Fotokimyasal reaksiyonlarda önemli iki parametre vardır bunlar; ışık ve ışığa mağruz kaldığında radikal oluşturan veya radikale dönüşen maddedir. Fotokimyadaki genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. Dalga boyu 1000 nm'den büyük olan fotonların enerjisi kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür; dalga boyu 100 nm'den düşük olan fotonların enerjisi ise radyasyon ve iyonizasyona sebep olacak kadar fazladır (Bolton ve diğ., 2001; Kılıç ve diğ., 2008). Çizelge 2.4'te fotonların dalga boyu sınırları ve spesifik olarak adlandırılan bantları, Şekil 2.2'de ise İOP'lerin gerçekleştiği dalga boyları şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 2.4 : Fotokimyasal spektral sınırlar (Bolton ve diğ., 2001).

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



Şekil 2.2 : Fotokimyasal İOP'nin, gerçekleştirildiği dalga boylarına göre şematik gösterimi (Akın, 2009).

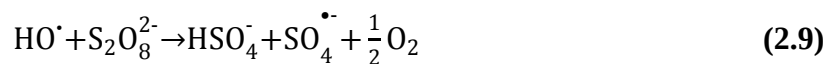
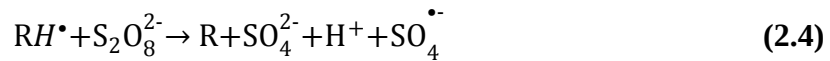
2.2.2.1 Persülfat(PS)/UV-C

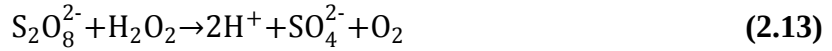
Organik kirleticilerin arıtımında, sudaki yüksek çözünürlüğü, yüksek stabilitesi, düşük maliyeti ve tehlikesiz son ürünlerin oluşumu, persülfatın $\text{SO}_4^{\bullet-}$ üretim proseslerinde kullanımını öne çıkarmaktadır. Persülfat genelde, amonyum, sodyum veya potasyum ile birleşmiş bir tuz olarak bulunmaktadır. Persülfat tuzları suda çözündüğünde, kuvvetli bir oksidan olan persülfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) anyonuna dönüşmektedir ($E_0 = 2,01 \text{ V}$). Persülfat anyonu yüksek oksidasyon potansiyeli sahip olmakla beraber kinetik olarak diğer oksidanlara nazaran organik maddelerle daha yavaş reaksiyona girmektedir (Criquet ve diğ., 2009).



Persülfat anyonları ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), kuvvetli bir oksidan olan serbest $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 'ni üretmek için geçiş metal iyonlarıyla, termal veya fotolitik olarak aktif hale getirilebilmektedirler (Huang ve diğ., 2005; Mora ve diğ., 2009).

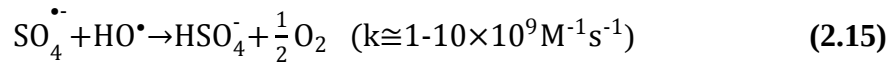
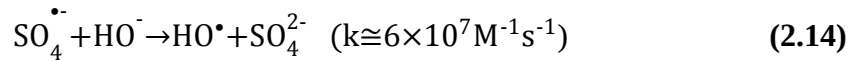
Persülfat (PS)/UV-C prosesi, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 'in UV-C radyasyonu ile doğrudan fotolizi ile $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ve bir dizi zincir reaksiyonu sonucu $\text{HO}^\bullet$ oluşumunu içermektedir (Huang ve diğ., 2005; Mora ve diğ., 2009);





PS/UV-C prosesinde, reaksiyon sonunda pH düşüşüne ve çıkış suyu tuz içeriğinin artmasına sebep olan sülfat iyonları (SO_4^{2-}) oluşmaktadır (Maurino ve diğ., 1997). SO_4^{2-} hemen hemen inerttir ve USEPA ikincil içme suyu standardında estetik sebeplere dayanarak SO_4^{2-} limiti 250 mg/L olarak belirtmiştir (Weiner, 2000).

PS/UV-C prosesinin endokrin bozucu kimyasallardan butillenmiş hidroksianisol (BHA) arıtımında kullanımının araştırıldığı bir çalışmada reaksiyon hız sabitinin (BHA- $\text{SO}_4^{\bullet-}$) başlangıç pH değerinden önemli ölçüde etkilenmediği ancak artan pH değeri ile düşük oranlarda azaldığı rapor edilmiştir (Lau ve diğ., 2007). Bu azalmanın başlangıç pH değeri 3-8 aralığındayken %8'den küçük, pH 9-11 aralığındayken ise %22-29 mertebelerinde olduğu belirtilmiştir. Yine aynı çalışmada pH 11 değerinde reaksiyon hız sabitinin çok düştüğü belirtilmiş ve nedenini ise bu yüksek pH değerinde $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radikali tutucu reaksiyonların meydana gelmesi ile açıklamışlardır (Lau ve diğ., 2007; Criquet ve diğ., 2009):



2.2.2.2 Hidrojenperoksit (H_2O_2)/UV-C

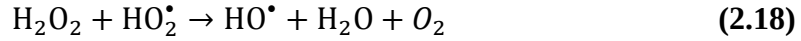
H_2O_2 /UV-C prosesinde, 280 nm'den daha düşük dalga boyuna sahip UV ışığı altında, H_2O_2 'nin fotolizi sonucunda iki adet $\text{HO}^\bullet$ oluşmaktadır. Oluşan radikaller daha sonra organik kirleticilerle reaksiyona girmekte veya bir H_2O_2 parçalanma-oluşma döngüsüne uğramaktadır (Crittenden ve diğ., 1999; Andreozzi ve diğ., 1999).

Bu proste gerçekleşen reaksiyonlar; bağlama, ilerleme ve sonlanma zincir reaksiyonları olarak sayılabilmektedir. Bağlama; reaksiyonu Denklem 2.16, ilerleme ve sonlanma reaksiyonları ise Denklem 2.17 ve 2.21 arasında verilen denklemlerde gösterilmiştir (Buxton ve diğ., 1988).

Başlama;



İlerleme;



Sonlanma;



2.15, 2.16 ve 2.17 denklemlerinden net $HO^\bullet$ oluşumu türetilabilmektedir (Buxton ve diğ., 1988). Denklemlerde de görüldüğü gibi bazı durumlarda $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$ 'yi oluşturmaktadır. Bu oluşum fazla H_2O_2 kullanılması halinde meydana gelmektedir. $HO_2^\bullet$, $HO^\bullet$ 'a göre çok daha düşük reaktiviteye sahiptir. Kirletici konsantrasyonu, pH, reaksiyon süresi ve H_2O_2 konsantrasyonu H_2O_2 /UV-C prosesinin verimini etkilemektedir. H_2O_2 'nin parçalanma-oluşma döngüsü, arıtma süresince sabite yakın bir H_2O_2 konsantrasyonunu ifade etmek için kullanılmıştır (Benitez ve diğ., 1996).

2.3 Endokrin Bozucu Bileşiklerin Doğal Sulardan İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı

Endokrin bozucuların etkin arıtımı, klorlama ve ozonlama gibi kimyasal ve ileri oksidasyon prosesleri ile gerçekleştirilebilmektedir. Giderim verimi genelde kirletici yapısının ve oksidan dozunun bir fonksiyonu olarak oksidasyon gücü ile değişim göstermektedir (Westerhoff ve diğ., 2005; Ternes ve diğ., 2003). Endokrin bozucuların oksidasyon hızını, hedef bileşiğin yapısı büyük ölçüde etkilemektedir.

Literatürde, fotokimyasal oksidasyon prosesleri, ultrasonik kavitasyon, Fenton oksidasyonu ve ozon/ H_2O_2 proseslerinin endokrin bozuculardan BPA, fenol, dimetil fitalat kirleticilerinin arıtımı için kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Zhou ve diğ., 2004; Ölmez Hancı ve diğ., 2009; Westerhoff ve diğ., 2005; İmren, 2011). Bu proseslere ek olarak endokrin bozucuların ve toksik kimyasalların degradasyonu ve arıtımı için kullanılan süperkritik sıvı ekstraksiyonu, fotodekompozisyon ve korona deşarjı ile elektriksel oksidasyon gibi farklı arıtma teknolojileri de incelenmiştir (Lee ve diğ., 2008; Sasai ve diğ., 2003; Krause ve diğ., 2009).

Mokrini ve diğ., (1997) fenol ve benzoik asidin O_3 , O_3/UV ve O_3/H_2O_2 prosesleri ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada her iki madde için ozon yüksek pH (9-12) aralığında istenilen verimliliği sağlarken, O_3/UV ve O_3/H_2O_2 prosesinin 3-7 pH aralığında daha yüksek hızlarda verimlilik sağladığı bildirilmiştir. Proseslerin fenol ve benzoik asit için genel giderim verimlerinin %10 ile %100 arasında değiştiği ifade edilmiştir.

Sanchez Polo ve diğ., (2007) sulu çözeltideki naftelen-sülfoik asitlerin parçalanabilirliğini, O_3 , UV/H_2O_2 ve O_3 /aktif karbon gibi değişik ileri oksidasyon prosesleriyle araştırmışlardır. Ayrıca bu proseslerdeki kinetikler ile proses mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda UV ışığına H_2O_2 ilave edildiğinde parçalanma oranlarının artış gösterdiği görülmüştür. UV (254 nm) ile ileri oksidasyon prosesleri (O_3 , O_3 /aktif karbon, UV/H_2O_2) karşılaştırıldığında, UV'nin daha düşük parçalanma meydana getirdiği belirtilmiştir.

Wu ve diğ., (2007) dimetil sülfoksitin ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleriyle (O_3/UV , O_3/H_2O_2 ve UV/H_2O_2) oksidasyonunu inceledikleri çalışmada, ozon bazlı ileri oksidasyon prosesinin UV/H_2O_2 'den daha etkili olduğu gözlenmiştir. dimetil sülfoksitin gideriminde verimler sırasıyla $O_3/UV \approx O_3 > O_3/H_2O_2 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde gerçekleşmiştir. TOK gideriminde ise verimler en yüksekten en düşüğe doğru olmak üzere, $O_3/UV > O_3/H_2O_2 > O_3 > UV/H_2O_2$ prosesi şeklinde elde edilmiştir. Sonuç olarak atıksudaki dimetil sülfoksitin gideriminde O_3/UV prosesi en uygun arıtma prosesi olarak belirlenmiştir.

Aytaç (2013), yaptığı çalışmada distile su, gerçek su ve %2' lik NaCl içeren sular kullanarak, Fenton prosesiyle BPA arıtımı üzerine çalışmıştır. Distile su kullanılarak 90 dk. süreyle yapılan çalışmada 1-2 dk. içerisinde BPA'nın giderildiğini, reaksiyon sonunda da TOK gideriminin %50'de kaldığını belirtmiştir. %2 NaCl kullanılan deneyde Cl^- iyonlarının inhibisyon etkisinden dolayı H_2O_2 'nin yarısı kullanılmıştır. Gerçek su ile distile su karşılaştırıldığında ise düşük alkalinite ve düşük Cl^- değerlerinden dolayı pek bir farklılık görülmemiştir.

Molkenthin (2013), yaptığı çalışmada distile su ve gerçek suda Foto-Fenton prosesiyle BPA arıtımı üzerinde çalışmıştır. Gerçek sudaki bikarbonat varlığının radikal tutucu özelliğinden dolayı BPA arıtımını olumsuz olarak etkilediğini, ayrıca

gerçek su içeriğinin de BPA ve TOK giderimini etkilediğini belirtmiştir. Farklı UV ışıkları kullanarak yapılan çalışmada BPA için azalarak UV-C>UV-A>görünür ışık>UV-A/doğal su, TOK için azalarak UV-A > UV-C > UV-A/doğal su > görünür ışık şeklinde giderim verimi elde edilmiştir.

Kim ve diğ. (2005), Nonil fenolü ozonlama ve elektrokimyasal oksidasyon prosesleriyle arıtımını karşılaştırmışlardır. Ozonlama etkili bir proses olması yanında elektrokimyasal oksidasyon da nonilfenol etoksilatların arıtımını için farklı bir yöntem olabilmektedir. Yöntemlerin başlıca avantajları kolay uygulanması, geniş açılı arıtım koşullarında kullanılabilmesidir.

Tehrani Bahga ve diğ. (2012), UV ve ozonlama proseslerini nonilfenol etoksilat arıtımında denemişlerdir. UV ve ozonun birleşimi, proseslerin tek başına kullanılmasına göre TOK ve ÇOK gideriminde en az iki kat daha etkili olmuştur. Sinerjistik etkinin en fazla olduğu koşul, UV ışığı orta derecede kullanıldığında gerçekleşmiştir.

UV fotolizi içme suyu arıtımında ayrıca endokrin bozucu bileşiklerin arıtımında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ahel ve diğ. (1994) doğal sularda nonilfenol ve nonilfenol etoksilatların arıtımını incelemiştir. Nonilfenol etoksilatların fotokimyasal oksidasyonu nonilfenole göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Dahası, D₂O varlığında yapılan deneyler (doğal su pH aralığında) tekli oksijenin nonilfenol için önemli olmayan bir fotooksidant olduğunu ortaya çıkarmıştır.

2.4 Toksisite Analizleri

Toksikoloji kelime olarak ‘zehir bilimi’dir. Bu yüzyılın başına kadar yeterli olan bu tanım, özellikle son 40-50 yılda bilim ve teknolojiye hızlı gelişmenin toksikoloji bilimine de yansması sonucunda yetersiz kalmıştır. “Toksikoloji, kimyasallar ile biyolojik sistem arasındaki etkileşimleri zararlı sonuçları yönünden inceleyen bilim dalıdır” veya “toksikoloji kimyasalların zararsızlık limitlerini belirleyen bilim dalıdır” şeklindeki tanımlar toksikolojinin günümüzdeki işlevini daha kolay anlatabilmektedir. 16. yüzyılda Paracelsus’un (1493-1541) zehiri tanımlarken kullandığı “Her madde zehirdir. Zehir olmayan madde yoktur; zehir ile ilacı ayıran dozdur” şeklindeki ifade, bugünkü modern toksikolojinin de çıkış noktasıdır. Her

kimyasalın doza bağımlı olarak toksik etki gösterebilmesi gerçeği toksikolojinin uğraş konusunu ilaç, kozmetik, tarım ilacı, gıda katkı maddeleri, ev temizlik malzemesi ve endüstriyel kimyasallar olarak çok geniş bir alana yaymaktadır. Bütün bu kimyasallara, organizmaya yabancı anlamına gelen “zenobiyotik” adı da verilmektedir (Anonim 2008).

Ekotoksikoloji, toksik madde emisyonlarından kaynaklanan potansiyel etkiyi değerlendirmek için toksikoloji prensiplerinin doğal sistemlere uygulandığı, nispeten genç bir bilimsel disiplindir. Geleneksel toksikoloji başta insanlar olmak üzere kimyasala maruz kalma, yetişkin türlerdeki etkileri üzerinde yoğunlaşırken, ekotoksikoloji fiziksel çevre ile karşılıklı etkileşimde bulunan popülasyonlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Ekotoksikoloji çalışmaları bir ekosistemin fonksiyon ve yapısındaki değişiklikler ve ölçülebilir hücre içi etkiler arasında bağlantı kurucu bilgiler için yapılmaktadır. Bunun için ise çoğunlukla “Akut” ve “Kronik” toksisite testleri kullanılmaktadır (Rand ve diğ., 1984; Kurt 2000; Taylan ve diğ., 2007).

Akut toksisite testinin amacı, kontrollü şartlar altında, kısa süreli maruziyetler esnasında bir grup test organizması üzerinde oluşan pH, sıcaklık..vs gibi yıkıcı etkilerin seviyesini ya da test materyalinin (kirletici madde) konsantrasyonunu belirlemektir. Akutik organizmalarla yapılan toksisite testleri, canlının tükettiği yiyecekler içerisinde bulunan toksik maddenin hedef organizmada denenmesi ya da enjeksiyon yoluyla direkt olarak yaşam ortamına toksik maddenin eklenmesiyle yürütülebilir. Çoğu test, bir grup organizma, su ortamına karıştırılmış olan farklı konsantrasyonlardaki birkaç uygulamaya maruz bırakılarak yürütülür. Ölüm, kolaylıkla belirlenebilir bir cevap olacağından, en yaygın olanı “akut toksisite testi”dir. Ölüm koşulu genellikle hareketin, kontrolsüz, dengesiz oluşu (balıklarda özellikle solungaçların hareketi ve yüzme v.s.) ve verilen reaksiyonların giderek yavaşlamasıdır.

Kronik toksisite testinde, tüm test popülasyonları, canlıların büyüme, gelişme, cinsel olgunluğa ulaşma ve üreme kabiliyeti açısından yeterli bir sürede kimyasala maruz bırakılırlar. Her bir popülasyon, farklı kimyasal konsantrasyonlarına maruz bırakılır ve düzenli aralıklarla kontrol popülasyonu ile kıyaslanarak normal büyüme, cinsel olgunluğa erişme, doğurganlık ve ölüm oranları ölçülür (Rand ve diğ., 1984; Taylan ve diğ., 2007).

Bu çalışmada da, su fotobakterisi *V. fischeri*, tatlı su omurgasız *D. magna* ve tatlı su algi *P. subcapitata* kullanılarak akut toksisite testleri yapılmıştır.

2.4.1 Su fotobakterisi-*Vibrio fischeri*

V. fischeri, hayvan dokularını etkileyen veya hastalık yapıcı olan birçok türün bulunduğu büyük bir aile olan Vibrionaceae ailesine ait gram-negatif heterotrofik bir bakteridir. *V. fischeri* dünyanın her yerinde yaygın bir şekilde, özellikle ılıman ve subtropikal sulardaki çeşitli oyuklarda bulunur. Mürekkep balığı ve birçok balık türlerinin zayıf organlarında simbiyotik yaşar, tuzlu su canlılarının bağırsak konsorsiyumlarında, bazı omurgasızlarda hastalık yapıcı, çözünmüş ve partikül organiklerin üzerinde serbest olarak büyüyen saprofit olarak görülür (Özkovalak, 2005).

V. fischeri'nin mürekkep balığı ve bazı balıklarda koloni kurması bu türlerin ışık saçmasına neden olur. Bu özellik de av olarak ilgi çekmesine yada kamufle olmasını sağlayabilir. Birçok simbiyotik bakterinin aksine *V. fischeri* iyi tanımlanmış bir biyolojiye sahiptir. Su kültürü açısından önemli bir yere sahip olan bu bakterinin genleri biyoteknolojik ve ileri moleküler genetik uygulamalarda kullanılmaktadır (Ruby ve McFall Ngai, 1999; Ruby ve Nealson, 1976).

Ağır metal ve bazı referans maddelerin toksisitelerini belirlemek için Schmitz ve diğ., (1999) *V. fischeri* ve *Pseudomonas putida* ile iki minyatür büyüme inhibisyon deneyi yapmıştır.

Choi ve diğ., (2001) metal kaplama atıklarının toksisitesini *V. fischeri* ile incelemişlerdir. Sonuçlar *D. magna*, *Ceriodaphnia dubia*, and *Pimephales promelas* gibi geleneksel olarak kullanılan toksisite testleriyle karşılaştırılmıştır. *V. fischeri*, *D. magna* ile benzer sonuçlar göstermektedir.

Pesticitlerin suda tek başına yada karışım halindeki akut toksisitesini *V. fischeri* ve *D. magna* toksisite testleriyle inceleyen Fernandez Alba ve diğ., (2001) *D. magna*'nın daha hassas ve karışımlardaki toksisite değişimlerini daha iyi belirlediğini bildirmişlerdir.

2.4.2 Tatlı su omurgasız-*Daphnia magna*

Su piresi olarak bilinen *D. magna* bir tatlı su omurgasızıdır. Halk arasında yaygın olan bu isim daha ziyade organizmaların su içerisindeki zıplama türü hareketlerinden

kaynaklanır. Bu familyanın en önemli üyesi protein ve esansiyel yağ asitleri bakımından zengin olan *D. magna* doğal ortamlarda tatlısu balıklarının en önemli (%95 oranında) besin kaynağını oluşturur. Üstelik balık yetiştiricileri tarafından da canlı besin kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Pek çok akvaryum balığı türüne canlı besin olarak *D. magna* verildiğinde çok iyi sonuçlar alındığı bilinmektedir. *D. magna* besin değeri yaşına ve besin tipine göre değişir. Ancak ortalama olarak kuru ağırlığının %50'sini protein oluşturur. Ergin bireylerin içerdiği yağ miktarı juvenillerdeki yağ miktarından daha yüksektir (Cirik ve diğ., 1993).

D. magna besin olarak bakteri, maya, mikroalg (tek hücreli alg ve 2-3 hücreden oluşan mavi-yeşil alg kolonileri), detritus, çözünmüş organik materyalleri kullanırlar. Bu nedenle *D. magna* populasyonları, bakteri ve maya hücreleri veya mikro alg hücrelerinin yeterli olduğu ortamda büyük bir hızla büyür (Gürbüz ve diğ., 1998).

Optimal koşullarda *D. magna*'nin her 2,5-3 günde bir yeni yumurtlama dönemine girdiği belirtilmektedir. Bir dişi yaşamı boyunca 25 yeni yumurtlama dönemine girebilmektedir. *Daphnia*'lar günlük ve yıllık sıcaklık değişimlerine karşı oldukça toleranslıdırlar. En uygun gelişme sıcaklıkları 18-20°C veya 20-24°C'dir (Cirik ve diğ., 1993).

D. magna organik maddelerin yıkıma uğradığı su birikintilerinde, havuzlarda, göletlerde ve bataklık bölgelerde çok yüksek konsantrasyonlarda oluşabilir. Özellikle belli periyotlarda büyüme koşullarının optimale döndüğü geçici sularda bol bulunur (Cirik ve diğ., 1993; Baykan, 2007).

2.4.3 Tatlı su algi-*Pseudokirchneriella subcapitata*

Alg biyodeneylelerinde, *Selenastrum capricornutum* (*Pseudokirchneriella subcapitata*), *Phadactylum tricornutum* ve *Dunaliella tertiolecta* gibi mikroalg türleri kullanılmaktadır. Alg büyümesinin engellenmesi, toksisiteye işaret eder. Alg kullanılan yöntemlerin temel dezavantajları, ekim zorluğu ve deneyin tekrarlanabilirliği ile ilgili zorluklar olarak sıralanabilir (Farre' ve diğ., 2003).

Bu çalışmada da toksisite testlerinden biri olarak kullanılan *P. subcapitata* mikroalginin orak gibi kavisli ve bükülmüş bir görünümü vardır. Genellikle tekli formda bulunan hücreler 8-14 µm uzunluğa, 2-3 µm arasında genişliğe sahiptir. Tatlı su ortamlarında besin veya toksik maddelerin seviyelerinin tayin edilmesi için biyolojik gösterge olarak kullanılır. Bu tür, metaller de dahil olmak üzere birçok

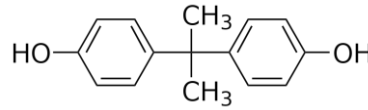
toksik maddenin varlığını bulmada oldukça duyarlıdır. Heryerde bulunabilme özelliği ekotoksikolojide yaygın bir şekilde kullanılmasının sonuçlarındandır (Heijerick ve diğ., 2002).

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

3.1 Materyal

3.1.1 Bisfenol A

BPA, iki mol fenolün bir mol aseton ile düşük pH'da ve yüksek sıcaklıkta kondensasyonu ile elde edilmektedir (Prokop ve diğ., 2004). BPA'nın kimyasal formülü $C_{15}H_{16}O_2$ olarak bilinmektedir. Şekil 3.1' de BPA'nın kimyasal yapısı gösterilmiştir. 25 °C'deki yoğunluğu 1,1-1,2 g/L'dir. Etanol, aseton ve dimetilsülfoksit gibi çözücülerde iyi çözünmektedir. Sudaki çözünürlüğü 25 °C 'de 120 mg/L'dir (Johnson ve diğ., 2002). BPA'nın genel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan BPA (%99 saflıkta) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.



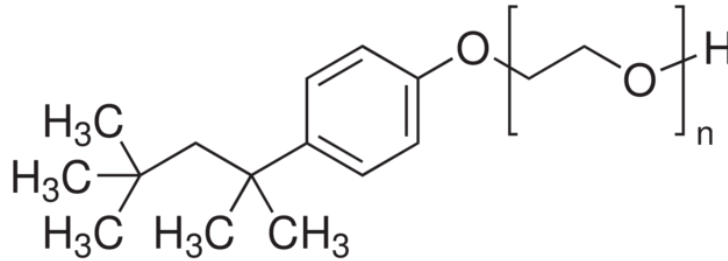
Şekil 3.1 : BPA'nın kimyasal yapısı.

Çizelge 3.1 : BPA'nın genel özellikleri (Url-2).

BPA'nın Genel Özellikleri	
Adı	Bisfenol A
IUPAC Adlandırması	2,2-bis(4-hidroksifenil)propan
CAS Numarası	80-05-7
Kimyasal Formülü	$C_{15}H_{16}O_2$
Moleküler Ağırlığı	228,9 g/mol
Erime Sıcaklığı	153-156 °C
Kaynama Sıcaklığı	220 °C (0,5 kPa)
Alevlenme Sıcaklığı	270 °C
Uçuculuğu	193 °C (1 atm basınçta)
LogK _{ow} (25 °C)	3,32
LogP _{ow} (25°C)	3,32
Sudaki Çözünürlüğü (25 °C)	120 mg/L
Teorik Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0,79 g TOK/g BPA
Deneyisel Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0,77 g TOK/g BPA

3.1.2 Oktilfenol etoksilat

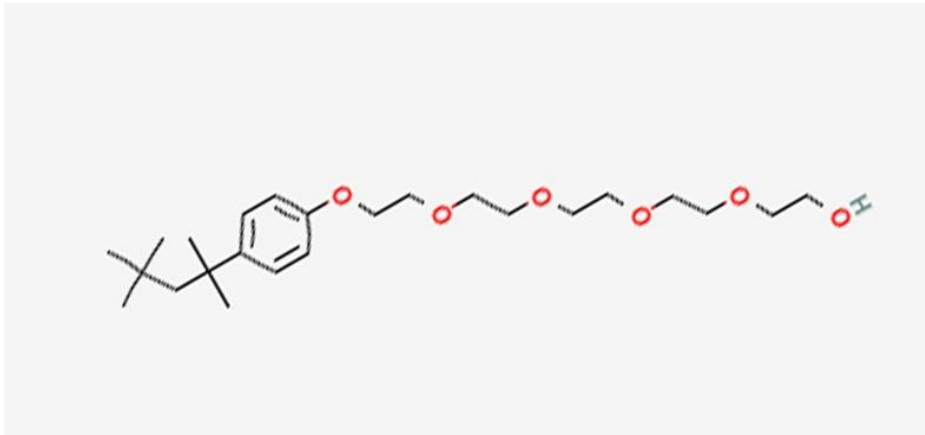
Oktilfenol etoksilatlar (OPEO) temizlik malzemeleri endüstrisinde sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca boya üretiminde, kaplamalarda, tekstil endüstrisi ve kağıt endüstrisi kimyasallarında da kullanılmaktadır. OPEO bazı ilaçlara ilave edilerek ilaçların bağırsaktaki emilim hızlarını arttırıcı özellik göstermektedirler. Bu nedenle bazı tıbbi kullanım alanları da mevcuttur. OPEO, nonil fenol etoksilatlara çok benzer bir grup kimyasaldır. Normal şartlarda yoğun sıvılar ya da mumsu katılar halinde bulunurlar. Renkleri saydam ile açık turuncu arası değişmektedir. Stabil özellik gösterirler. Sudaki çözünürlükleri yapılarına ve koşullara göre değişmekle birlikte genel olarak karbon ihtiva eden organik çözücülerde kolaylıkla çözünürler. OPEO kimyasal yapısı Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2 : Oktilfenol Etoksilatların' ın genel kimyasal yapısı.

Çalışmada kullanılan oktilfenol etoksilat 4,5 etoksilat grubuna sahip Triton X-45 olarak seçilmiştir. Kimyasalın genel özellikleri Çizelge 3.2’de, molekül formülü ise Şekil 3.3’te görülmektedir.

Çalışmada Sigma-Aldrich (ABD) firmasından temin edilmiş Triton X-45 (% 100 saflıkta) kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : Triton X-45'in molekül formülü.

Çizelge 3.2 : Triton X-45’in Genel Özellikleri (Url-3).

Triton X-45 Genel Özellikleri	
pH	9,7
Donma/Erime Noktası	6 °C
Kaynama Noktası	>200 °C
Parlama Noktası	251 °C
Buhar Basıncı (20 °C)	< 1,33 hPa
Yoğunluk	1,07 g/cm ³
Suda Çözünürlük	Çözünür
LogK _{ow}	Veri yok
Vizkozite	Veri yok
Teorik Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0,68 g TOK/g OPEO
Deneyisel Toplam Organik Karbon Eşdeğeri	0,52 g TOK/g OPEO

3.1.3 Kullanılan diğer kimyasal maddeler

PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C fotokimyasal İOP ile yürütülen deneylerde sırayla; Sigma-Aldrich (ABD) marka ve %99 saflıkta potasyum persülfat (PS; K₂S₂O₈) ve Fluka (ABD) marka ağırlıkça %35’lik hidrojen peroksit (H₂O₂) çözeltisi kullanılmıştır.

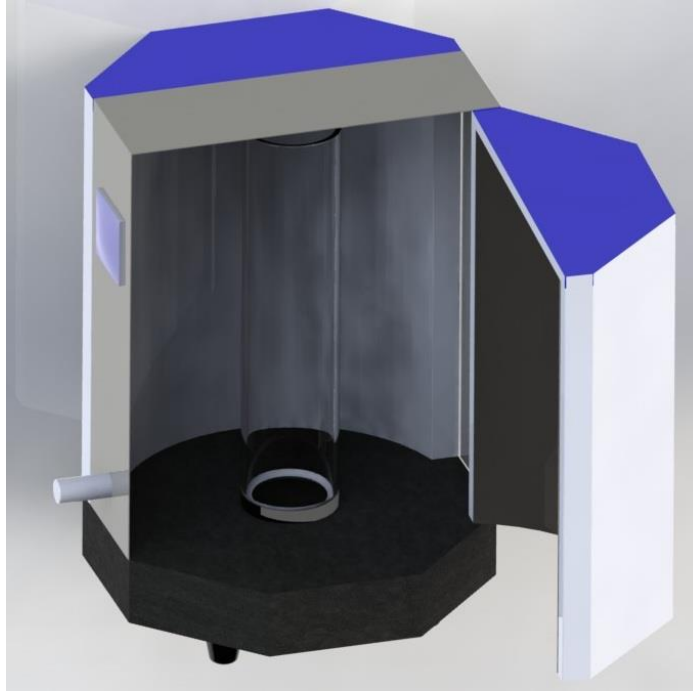
PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C arıtma prosesleri sonunda parçalanmadan kalan oksidanların titrimetrik tayini için Merck (Almanya) marka % 99,5 saflıkta potasyum iyodür (KI) kullanılmıştır.

Gerçek su numunesinin içerisinde BPA ve OPEO bulunma ihtimalini göz önünde bulundurarak, katı faz ekstraksiyonları Merck (Almanya) marka %99,99 saflıkta metanol, Merck (Almanya) marka %99,9 saflıkta asetonitril, Merck (Almanya) marka %99,9 saflıkta su, Merck marka %37 saflıkta hidroklorik asit ve OASIS marka 30 µM partikül çaplı 200 mg sorbent içeren 6 mL hacimli HLB ekstraksiyon kartuşu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

V. fischeri (eski adıyla: *Photobacterium phosphoreum*) ile yürütülen zehirlilik deneylerinde Merck marka %99 saflıkta sodyum klorür (NaCl) kullanılmıştır. Toksisite analizlerinde kullanılan diğer bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

3.2 Reaktör Düzenegi

PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C oksidasyon deneyleri çalışma grubu tarafından tasarlanan, Şekil 3.4'te üç boyutlu çizim, Şekil 3.5'te ise fotoğraf olarak gösterilen UV fotoreaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör 30 cm çapında, ışık haznesine ve dahili manyetik karıştırıcıya sahip çelik malzemeden yapılmış bir sekizgendir. Reaktörün iç kısmında eşit aralıklarla, sol duvarında üçer adet, sağ duvarında üçer adet olmak üzere toplamda altı adet ışık kaynağı bulunmaktadır. Işık kaynağı değiştirilerek farklı ışık türlerinde (UV-A, UV-C, görünür ışık) çalışılabilmektedir. Deneyisel çalışmalarda kullanılan UV-C tipi ışık kaynaklarından her biri 8 W gücündedir ve 254 nm'de ışık emisyonuna sahiptir (Nicole ve diğ., 1990). Deneylerde reaktörün merkezine yerleştirilmiş 2500 mL kapasiteli, 10 cm çapında ve 30 cm yüksekliğindeki silindirik kuartz reaktör kullanılmıştır. Homojen bir karışım elde etmek için reaksiyon çözeltisi, çalışılan süre boyunca sabit hızda (~100 rpm) karıştırılmıştır.



Şekil 3.4 : Fotoreaktörün üç boyutlu çizimi.



Şekil 3.5 : Fotoreaktör düzeneğinin fotoğrafı.

3.3 Deneysel Planlama ve Prosedürler

3.3.1 Deneysel çalışmanın planlanması

Gerekli literatür incelemesi kapsamında, BPA ve OPEO model kirleticilerinin su ortamından İOP ile arıtımıyla ilgili yapılan deneylerde, BPA için 5×10^{-4} -100 mg/L OPEO için 0,07-5 mg/L gibi bir konsantrasyon aralığında çalışıldığı görülmektedir (Gültekin ve diğ., 2007; Ning ve diğ., 2007; Neamtu ve diğ., 2009). Yamamoto ve diğ. (2001), çöp sızıntı sularında BPA konsantrasyonunun maksimum 17,2 mg/L olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada da bu bilgi göz önünde bulundurularak başlangıç konsantrasyonu olarak 20 mg/L BPA ve OPEO model kirleticileriyle çalışılmaya karar verilmiştir.

Seçilen model kirleticiler distile su yerine gerçek ham suda fotokimyasal arıtma deneylerine tabi tutulmuştur. Esas amaç gerçek ham su bileşenlerinin (alkalinite, sülfat, fosfat, klorür, doğal organik madde, vb.) seçilen model kirleticilerin ileri oksidasyonuna etkilerinin izlenmesi ve incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda İstanbul'da bulunan bir içme suyu arıtma tesisi girişinden iki su numunesi alınmış, karakterize edilmiş ve fotokimyasal oksidasyon deneylerinde gerçek su (GS) matrisi olarak kullanılmıştır. Bu deneyleri seçilen deney koşullarda toksisite bateri deneyleri izlemiştir.

Bu kapsamda, gerçek su numunelerinin karakterizasyonu pH, TOK, ÇOK (Çözülmüş Organik Karbon), Alkalinite (Karbonat, Bikarbonat ve Toplam Alkalinite), Toplam Sertlik, Absorbans, Anyonlar (Florür, Klorür, Nitrit, Nitrat, Fosfat, Sülfat) çevresel parametreleri cinsinden yapılmıştır. Seçilen deneysel koşullarda (20 mg/L BPA veya OPEO; 2,5 mM PS veya H₂O₂; pH₀-GS1 = 8,4, pH₀-GS2 = 8,6) gerçek su numunelerine 20 mg/L BPA veya OPEO eklenerek fotoreaktörde PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C deneyleri yürütülmüştür. Numuneler arıtma deneylerinin 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120. dakikalarında alınmış, arıtma performansı ana madde (BPA, OPEO) ve TOK parametrelerinde elde edilen giderim verimleri ve hızları, ayrıca seçilen oksidanların (PS, H₂O₂) tüketimleri dikkate alınarak değerlendirilmiş ve distile suda yapılan fotokimyasal arıtma deneyleri ile karşılaştırılmıştır.

PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C oksidasyon prosesleri ile model kirleticilerin arıtmaları sırasında toksisite değişimlerinin belirlenmesi amacı ile 20 mg/L BPA veya OPEO konsantrasyonlarında, 2,5 mM oksidan (PS, PMS, veya H₂O₂) konsantrasyonu ve başlangıç reaksiyon pH'sı GS-1 ve GS-2 numuneleri için sırasıyla 8,4 ve 8,6 olan numunelerde deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Toksisite analizlerinin yürütüleceği reaksiyon sürelerinin belirlenmesinde model kirleticinin tamamen giderildiği, oksidanın tamamen tükendiği ve TOK parametresinin giderim veriminin yüksek olduğu durumlar göz önünde bulundurulmuştur. Yapılan bu değerlendirmeler sonucunda toksisite analizlerinin t= 0, 1, 3, 5, 7, 10, 30, 60, 90 ve 120 dakikalık reaksiyon sürelerinde alınan numunelerde yürütülmesine karar verilmiştir.

PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile yapılan arıtılabilirlik deneyleri için *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisite analizleri gerçekleştirilmiş, *D. magna* toksisite analizleri ise sadece H₂O₂/UV-C deneyleri sırasında ölçülmüştür. Toksisite deneyleri için fotoreaktörden belirli zaman aralıklarında numuneler alınmıştır.

3.3.2 Fotokimyasal ileri oksidasyon deneylerinin yürütülmesi

Fotokimyasal oksidasyon deneylerinde ilk olarak çalışılacak konsantrasyonda (20 mg/L) BPA veya OPEO model kirleticilerini içeren gerçek su numuneleri reaktör hacmi göz önünde bulundurularak iki litre hacminde hazırlanmış ve 2,5 mM oksidan (PS veya H₂O₂) ilavesi yapılmıştır. Daha sonra, numune karışımı reaktör düzeneğine sirküle ettirilmiş ve UV-C lamba açılmadan t = 0 numunesinin alınmasının hemen

ardından UV-C lamba açılarak fotokimyasal oksidasyon deneyleri başlatılmıştır. Belirlenen reaksiyon sürelerinde reaktörden alınan numunelerde BPA/OPEO, TOK, pH ve oksidan (PS ve H₂O₂) analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 Yalancı birinci derece reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması

Yürütülen fotokimyasal İOP deneylerinde model kirleticilerin (BPA ve OPEO) gideriminin, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olarak yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği ile uyum sağladığı görülmüştür. BPA ve OPEO model kirleticilerinin görünür birinci derece reaksiyon hız sabitleri; zamana karşı çizilen BPA ve OPEO molar konsantrasyonları yarı logaritmik grafiğinin eğiminden aşağıdaki formüle göre elde edilmiştir.

$$-\ln \frac{[C]}{[C_0]} = k_C \times t - \ln \frac{[C]}{[C_0]} = k_C \times t \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de k_C , BPA veya OPEO için yalancı birinci derece hız sabitini (dk^{-1}); t , reaksiyon süresini (dk.); $[C_0]$ $t = 0$ anındaki BPA veya OPEO molar konsantrasyonlarını (mol/L) ve $[C]$ ise $t = t$ anındaki BPA veya OPEO molar konsantrasyonlarını (mol/L) göstermektedir (İmren ve diğ., 2010). Bu denklem kullanılarak TOK giderim ve oksidan tüketim hız sabitleri de hesaplanmıştır.

3.4 Analitik Prosedürler

3.4.1 HPLC analizi için katı faz ekstraksiyonu

Gerçek su numunelerinin içerisinde BPA ve OPEO model kirleticilerinin varlığını kontrol etmek amacıyla 1000 mL hacimli numuneler katı faz ekstraksiyonuna (solid phase extraction: SPE) tabi tutulmuştur. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan deney seti Şekil 3.6’da gösterilmektedir. BPA ve OPEO için farklı ekstraksiyon yöntemleri izlenmiştir. Bu yöntemler ile ilgili ayrıntılar aşağıda verilmektedir.

3.4.1.1 BPA

Katı faz ekstraksiyonunda OASIS marka (ABD) HLB ekstraksiyon kartuşu kullanılmıştır. Kullanılan kartuşlar, 10 mL dk^{-1} hız ile sırasıyla 3 mL kromatografik saflıkta metanol, 5 mL kromatografik saflıkta distile su ve 2 mL 0,1N hidroklorik asitle şartlandırılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Şartlandırma işleminden sonra 50 mL numune SPE kartuşundan 10 mL dk^{-1} hız ile geçirilmiştir. Numune

geçirilmesinden hemen sonra vakum altında 15 dakika kurutulan kartuşlardan 5 mL kromatografik saflıkta asetonitril geçirilerek kartuşta tutulan oksidasyon ürünlerinin elüsyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra örnekler viallere alınarak analiz için HPLC cihazına enjekte edilmiştir.

3.4.1.2 OPEO

Katı faz ekstraksiyonunda OASIS marka HLB ekstraksiyon kartuşu kullanılmıştır. Kullanılan kartuşlar, 10 mL dk⁻¹ hız ile sırasıyla 5 mL kromatografik saflıkta metanol ve 5 mL kromatografik saflıkta distile su ile şartlandırılmıştır. Şartlandırma işleminden sonra 1000 mL numune SPE kartuşundan 10 mL dk⁻¹ hız ile geçirilmiş ve vakum altında 15 dakika kurutulmuştur. Kurutulan kartuşlardan 5 mL kromatografik saflıkta metanol geçirilerek kartuşta tutulan oksidasyon ürünlerinin elüsyonu sağlanmış ve örnekler viallere alınarak analiz için HPLC sistemine enjekte edilmiştir.



Şekil 3.6 : Katı faz ekstraksiyon seti.

3.4.2 HPLC analizleri

İncelenen BPA ve OPEO model kirleticilerin fotokimyasal ileri oksidasyonları sırasındaki ayrışmaları laboratuvarında mevcut bulunan Agilent 1100 Series-HPLC cihazında (ABD) takip edilmiştir. Analizde BPA için ters fazlı C18 Symmetry (3,9×150 mm, 5µm, Waters, ABD) kolonu, OPEO için ise C18 Nova-pack (3,9×150 mm, 5µm, Waters, ABD) kolonu kullanılmıştır. Konsantrasyon değişimlerinin belirlenmesinde beş ayrı dalga boyunda aynı anda izleme yapabilen ve spektrum kaydedebilen DAD (G1315A, Agilent Series) dedektöründen yararlanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda ana maddenin (BPA ve OPEO) HPLC ile tayininde bütün prosesler için belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan HPLC viallerine (1,5 mL'lik) alınarak kapakları kapatılmıştır. HPLC analizleri her bir deneysel çalışma sonunda kantitatif analizin yüksek hassasiyette ve doğrulukta olması için zaman geçirilmeden yapılmıştır.

Bu çerçevede BPA ve OPEO model kirleticilerinin ölçümü için uygulanan analiz yöntemlerinin ayrıntıları ve oluşturulan HPLC kalibrasyon eğrileri aşağıdaki bölümlerde ayrıntıları ile sunulmaktadır.

3.4.2.1 BPA ölçümleri

Proje kapsamında incelenen BPA model kirleticisinin su ortamlarında belirlenmesi için uygulanan HPLC analiz koşulları ve oluşturulan kalibrasyon eğrilerinin özellikleri aşağıda verilmektedir.

HPLC'de BPA analizi için kullanılan kromatografik koşullar:

Kolon tipi	: Ters Faz C18
Mobil faz	: 50/50 (v/v) CH ₃ CN/H ₂ O
Mobil faz akış hızı	: 1 mL/dk.
Kolon sıcaklığı	:25 °C
Enjeksiyon hacmi	: 50 µL
Dedektör/dalga boyu	: DAD/214 nm
Ölçüm limit değeri	: 0,07 mg/L

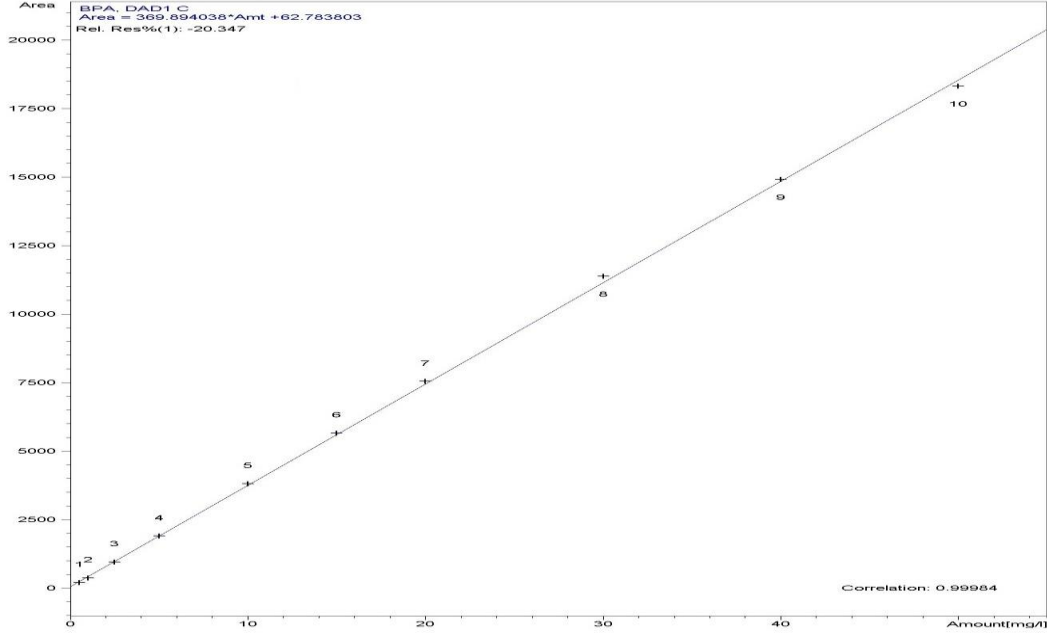
BPA için HPLC kalibrasyonu:

BPA model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisinin oluşturulması çalışmalarında 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 40 ve 50 mg/L BPA içeren standart çözeltiler kullanılmıştır. HPLC DAD detektörü ile 214 nm'de ölçümü gerçekleştirilen BPA'nın 50 mg/L'ye kadar kalibrasyonu yapılmıştır. Yukarıda belirtilen kromatografik şartlarda yürütülen analizlerde BPA pikine ait geliş zamanı 6,504 dakika olarak bulunmuştur. Kalibrasyon eğrisi 0,999 korelasyon katsayısı (R^2) ile;

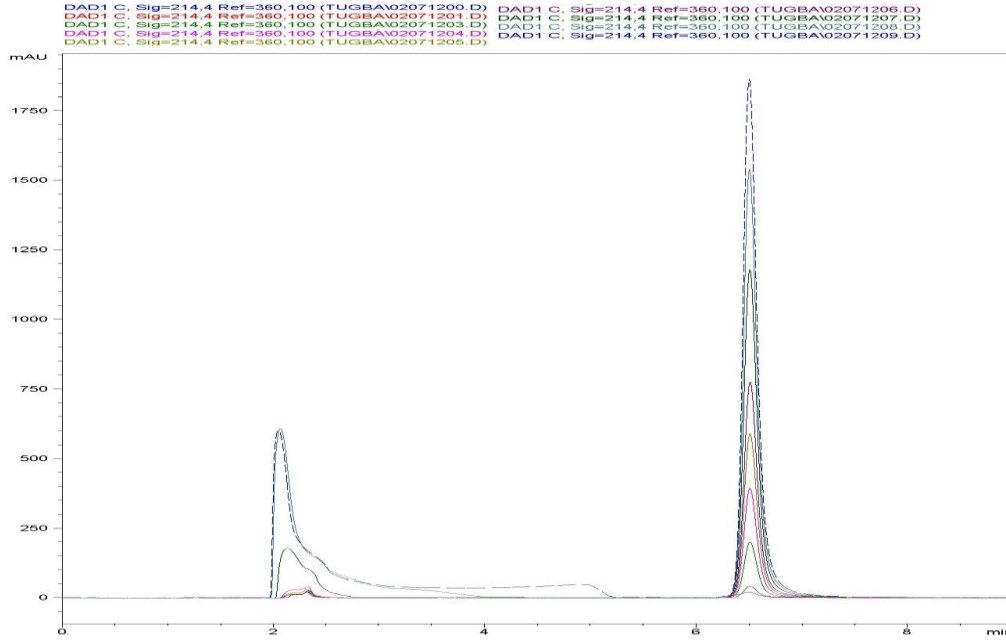
$$\text{Alan}=369,89 \times \text{Konsantrasyon}+62,78 \quad \text{Alan}=369,89 \times \text{Konsantrasyon}+62,78 \quad (3.2)$$

olarak elde edilmiştir.

Şekil 3.7’de BPA için kalibrasyon eğrisi ve lineer denklemi verilmektedir. Şekil 3.8’de ise farklı konsantrasyonlarda BPA içeren standart çalışma çözeltilerine ait pikler görülmektedir.



Şekil 3.7 : BPA (0,5-50 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 3.8 : BPA’ya ait standart çalışma çözeltileri (0-50 mg/L) HPLC kromatogramları.

3.4.2.2 OPEO ölçümleri

OPEO model kirleticisinin kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 15, 20, 30 ve 40 mg/L ana madde içeren standart çalışma çözeltileri kullanılmıştır. HPLC ölçümleri DAD dedektörle 225 ve 280 nm kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerle elde edilen R^2 0,999 olarak bulunmuştur ve ölçümlerde bu dalga boyu için çıkarılan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin denklemi (Denklem 3.3);

$$\text{Alan}=64,39 \times \text{Konsantrasyon} - 19,36 \quad \text{Alan}=64,39 \times \text{Konsantrasyon} - 19,36 \quad (3.3)$$

olarak elde edilmiştir.

HPLC’de OPEO analizi için kullanılan kromatografik koşullar:

Kolon tipi : Ters Faz C18

Mobil faz : 65/35 (v/v) CH₃CN/H₂O karışımı H₃PO₄ ile asitlendirilmiştir (%0,01)

Mobil faz akış hızı : 1 mL/dk.

Kolon sıcaklığı : 25 °C

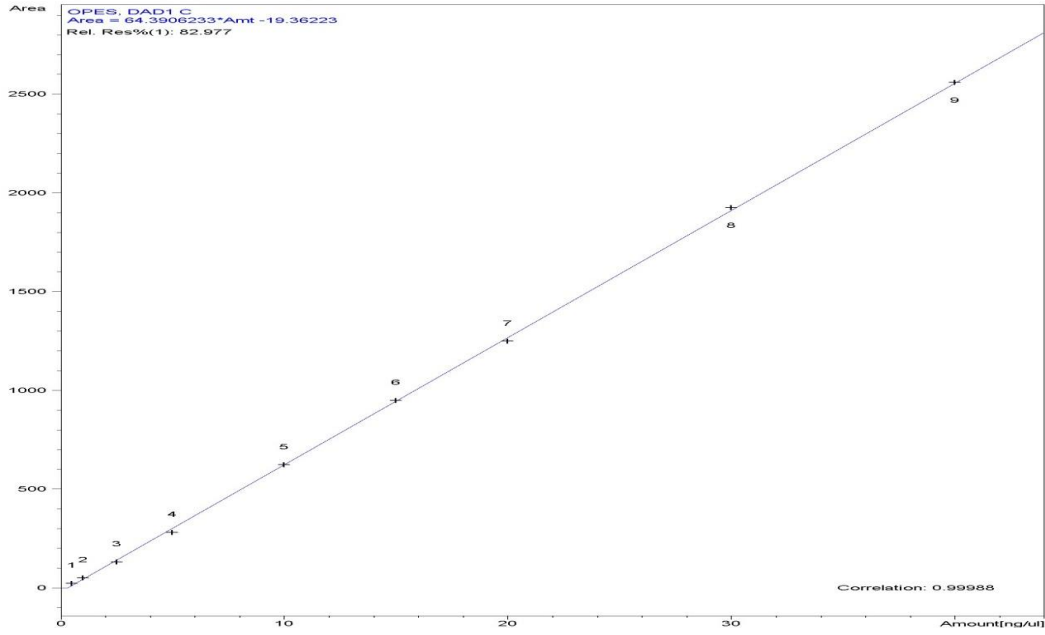
Enjeksiyon hacmi : 50 µL

Dedektör/Dalga Boyu: DAD/225 nm; 280 nm

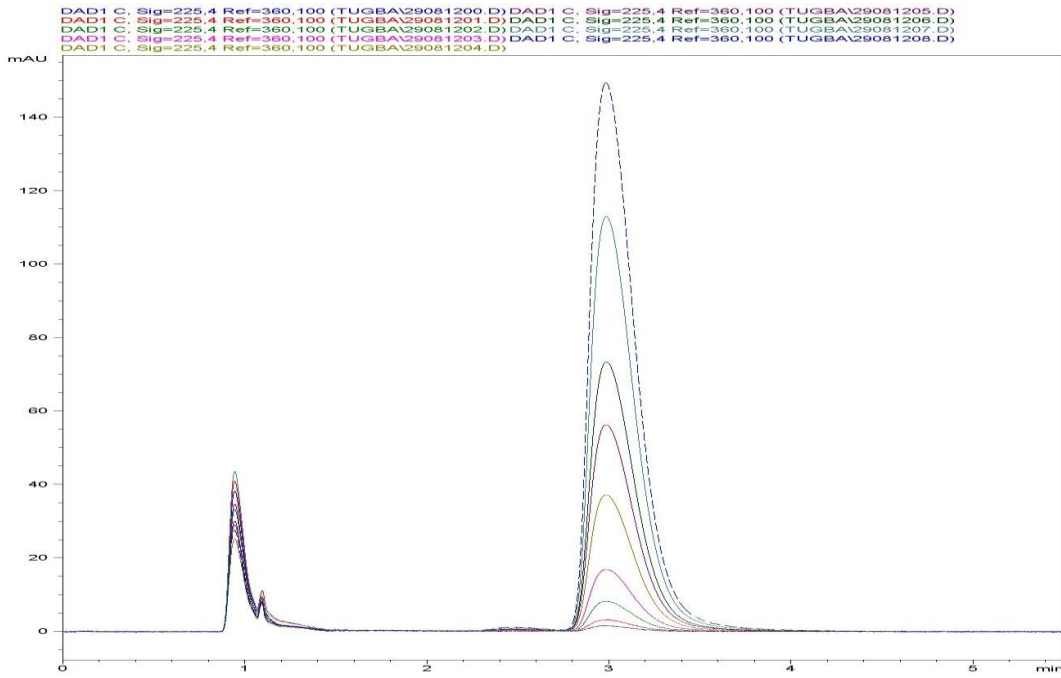
Ölçüm limit değeri : 0,29 mg/L

Yukarıda belirtilen kromatografik şartlarda yürütülen analizlerde, 2,985 dk. sonrasında OPEO piki görülmüştür.

Şekil 3.9’da OPEO kalibrasyon eğrisi ve denklemi verilmektedir. Şekil 3.10’da ise farklı konsantrasyonlarda OPEO içeren standart çalışma çözeltilerinin kromatogramları gösterilmektedir.



Şekil 3.9 : OPEO (0,5-10 mg/L) model kirleticisi için HPLC kalibrasyon eğrisi ve denklemi.



Şekil 3.10 : OPEO model kirleticisine ait standart çalışma çözeltileri (0,5 - 10 mg/L) HPLC kromatogramları.

3.4.3 Toksisite analizleri

BPA ve OPEO model kirleticilerinin ve oksidasyon ürünlerinin sucul mikroorganizmalar üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla gerçek su numunelerinde toksisite analizleri gerçekleştirilmiştir. Toksisite analizleri 20 mg/L

BPA veya OPEO, 2,5 mM PS veya H₂O₂ ve pH 8,4 (GS1) ve 8,6 (GS2) koşullarında yürütülen deneylerde yapılmıştır. Toksisite testleri *V. fischeri*, *D. magna*, *P. subcapitata* organizmaları ile yürütülmüştür. Distile su ile gerçek su numunelerinde yapılan deneyler karşılaştırılmış, böylece su matrisinin model kirleticilerin giderimleri ve toksisiteleri üzerindeki etkileri değerlendirilebilmiştir.

Toksisite analizleri öncesi reaksiyona girmeyerek ortamda kalan ve çalışılan test organizmalarda inhibisyona neden olan oksidanların giderimi sağlanmıştır. BPA ve OPEO model kirleticilerinin arıtımında, H₂O₂/UV-C ile yürütülen deneyde bakiye H₂O₂ giderimi için distile su ile hazırlanan numunelerde kullanılan katalaz yerine toz formundaki mangan dioksit (MD), PS/UV-C deneyinde bakiye PS oksidanı için tiyosülfat (TS) kullanılmıştır.

BPA ve OPEO model kirleticilerinin H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında bakiye H₂O₂ giderimi için, ayrıca *V. fischeri*, *D. magna* ve *P. subcapitata* ile yürütülen toksisite deneylerinde 153272 AU/mL aktivite değerliğine sahip *Micrococcus lysodeikticus*'dan üretilen katalaz enzimi (Fluka) kullanılmıştır (Ho, 1998).

3.4.3.1 *Vibrio fischeri*

Tuzlu bir su fotobakterisi olan *V. fischeri* ile gerçekleştirilen toksisite ölçümlerinde bakteriyel lüminesans inhibisyon testi (*Microtox*[®]) kullanılmıştır (ISO 11348-3, 2007). Mikroorganizmalar ATP üretimi sırasında ışık yaydıkları için ışık yayınındaki herhangi bir azalma, metabolik faaliyetlerde ortamdaki bir ya da birkaç maddenin yarattığı inhibisyonu göstermektedir.

Oluşan bu inhibisyon değerleri kullanılarak kirleticilerin EC₅₀ (test organizmasında %50 inhibisyona neden olan etkin konsantrasyon değeri) ve bağıl inhibisyon değerlerine ulaşılabilir. (Hernando ve diğ., 2005).

DeneySEL çalışma kapsamında, deney prosedüründe yer aldığı gibi, arıtılmamış ve fotokimyasal arıtmaya tabi tutulmuş 500 µL numuneler %2'lik NaCl içermesi koşuluyla, 500 µL bakteri kültürüne maruz bırakılmıştır. Şahit olarak distile su ile hazırlanmış %2'lik NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Test 15°C'lik sabit ısı şartlarında yürütülmüştür.

Deney ön hazırlık aşamasında PS'nin reaksiyona girmeden kalan kısmının numuneler içerisindeki tuzluluk oranını, optimum değer olan %2 (ISO 11348-3,

2007)'nin üzerine çıkarıp çıkarmadığı 10, 20 ve 40 mg/L tuzlulukta hazırlanan çözeltilerin iletkenlik ölçümleri yapılarak oluşturulan kalibrasyon eğrisi ($y = 0,68x - 2,19$; $R^2 = 0,999$) ile numunelerin $\mu\text{S}/\text{cm}$ birim değerinde ölçülmüş olan iletkenlikleri kullanılarak saptanmış ve tuzluluklarının uygun değerlerde kaldığı bulunmuştur.

V. fischeri ile yürütülen toksisite deneyleri sırasında esnasında daha önce belirtilen reaksiyon sürelerinde alınan numunelere tuzluluk oranının düzeltilmesi ve oksidan giderimi işlemleri yanısıra H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri ile pH ayarlaması yapılarak numunelerin pH'ları pH 7,0 değerine getirilmiştir.

Hazırlanan numunelerde *V. fischeri* fotobakterisinin yaşamsal koşulları için gerekli oksijen miktarının sağlanabilmesi için bir gece boyunca karıştırılarak havalandırılmıştır. Hazırlanan numunelerin akut toksisitelerinin saptanması amacıyla *V. fischeri* fotobakterileri kullanılarak numunelerin fotobakteriler üzerindeki toksik etkileri Denklem 3.4 ve Denklem 3.5 yardımı ile % inhibisyon olarak hesaplanmıştır. Test esnasında Teopal (Fransa) marka inkübatör (Şekil 3.11) ve Kikkoman (Finlandiya) marka lüminesans okuyucu kullanılmıştır.

$$KF = \frac{IC_{15}}{IC_0} \quad KF = \frac{IC_{15}}{IC_0} \quad (3.4)$$

$$\text{INH (\%)} = 100 - \frac{IT_{15}}{KF \times IT_0} \times 100 \quad \text{INH (\%)} = 100 - \frac{IT_{15}}{KF \times IT_0} \times 100 \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerde;

KF= Düzeltme faktörü

IC_{15} = Şahidin 15 dakika maruz kalma süresi sonundaki ışımaya şiddeti

IC_0 = Şahidin ilk ışımaya şiddeti

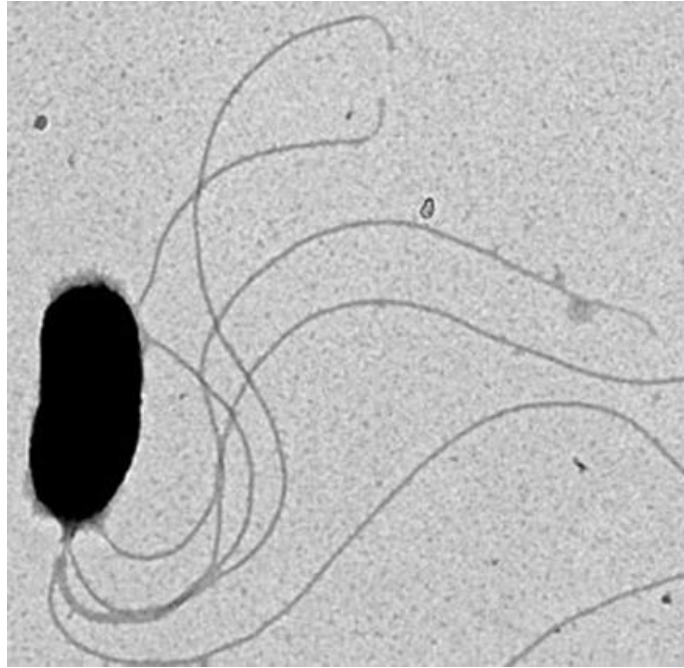
IT_{15} = Numune seyreltilerinin bulunduğu tüpte 15 dk. sonraki ışımaya şiddeti

IT_0 = Numune seyreltilerinin konulacağı tüplerde ilk ışımaya şiddetini belirtmektedir.



Şekil 3.11 : *V. fischeri* inkübatör seti.

V. fischeri hücresinin mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı Şekil 3.12’de görülmektedir.



Şekil 3.12 : *V. fischeri* hücresinin mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı (Url-4).

3.4.3.2 *Daphnia magna*

Yürütülen toksisite deneylerinin bir diğesinde ise bir tatlısu omurgasız olan *D. magna* kullanılmıştır. Yüksek hassasiyeti ve kuluçka döneminin kısalığı gibi avantajları sebebiyle *D. magna* toksisite analizlerinde sıklıkla kullanılan bir türdür

(Rizzo, 2011). Bu deneysel çalışmalar esnasında ISO 6341 (2011) prosedürü ışığında MikroBioTests (Belçika) marka *Daphtoxkit F.* isimli *D. magna* test kiti kullanılmıştır. *D. magna*'nın yaşamsal koşullarının sağlanabilmesi amacıyla test kiti ile birlikte gelen ve Çizelge 3.3'te içerikleri gösterilen besi çözeltiler kullanılmıştır.

Çizelge 3.3 : *D. magna* toksisite setinde kullanılan kit çözeltilerinin içeriği.

Çözeltiler	Kimyasal	Konsantrasyon (mg/L)
Çözelti 1	NaHCO ₃	67,75
Çözelti 2	CaCl ₂ ·2H ₂ O	294,0
Çözelti 3	MgSO ₄ ·7H ₂ O	123,25
Çözelti 4	KCl	5,75

D. magna ile yapılan toksisite deneylerinde tüm numunelerin ve sadece distile su ve tuz çözeltisi ihtiva eden kontrol numunesinin pH değeri 1N H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılarak pH 7,0'a ayarlanmıştır. 15 mL kontrol numunesi içerisinde 6000 lüks görünür ışık şiddeti altında 21°C'de 72 saat inkübasyona bırakılan *D. magna* yumurtalarının kuluçka süresi sonunda oluşan yavru daphnidler 24 saat içerisinde kullanılması test prosedüründe belirtilmektedir. 21 °C'de karanlıkta 24 saat 4 tekrarlı numuneler ile temas eden (her bir 10 mL numune için beşer adet *D. magna*) *D. magna*'lar 24 saat sonra büyüteç altında ölü ve immobilize olanlar ayrılarak sayılmış ve Denklem 3.6 yardımı ile inhibisyon yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\text{İNH (\%)} = 100 \times \frac{n_i}{n_t} \quad \text{İNH (\%)} = 100 \times \frac{n_i}{n_t} \quad (3.6)$$

Buradaki eşitlikte;

n_i = Toplam ölü ve immobilize *D. magna* sayısı

n_t = Toplam *D. magna* sayısını (5) göstermektedir.

Şekil 3.13'de mikroskopik ölçek altında fotoğraflanmış *D. magna*, Şekil 3.14'te ise ışıklı kutu üzerinde sayımı yapılmakta olan *D. magna* içeren deney seti görülmektedir.



Şekil 3.13 : *D. magna* omurgasızının mikroskop altında çekilmiş fotoğrafı (100X büyütülmüş).



Şekil 3. 14: *D. magna* deney seti.

3.4.3.3 *Pseudokirchneriella subcapitata*

Bir diğerk toksisite analizinde, besin zincirinin üretici trofik seviyesinin temsilcilerinden algler grubunun bir üyesi olan *P. subcapitata* tatlısu alg türü kullanılmıştır. Toksisite testleri için kullanımı yaygın olan diğerk bitki ve alg türlerinin hazırlık ve ölçüm süreçlerinin uzunluğu ve *P. subcapitata*'nın yaşam döngüsünün kısalığı, toksik olarak çabuk etkilenebilir olması ve uygulama kolaylığı sebebi ile toksisite testleri için bu tür tercih edilmiştir (Rizzo, 2011).

Deneyisel çalışmalarda MikroBioTests marka (Belçika) Algaltokit F. alg test kiti kullanılmıştır. Deney prosedürü ISO 8692, 2012 ile takip edilmiştir. *P. subcapitata*'nın yaşamı için uygun koşulların sağlanması amacı ile test kiti içerisinde çıkan ve Çizelge 3.4'te içerikleri verilmiş olan toplamda her bir numunede 20 g/L konsantrasyonda tuz içeriğini sağlayan çözeltiler kullanılmıştır.

P. subcapitata toksisite deneylerinde 1N H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri ile pH 8,1'e ayarlanmış numuneler ile 10000 lüks görünür ışık şiddeti altında 72 saat temas ettirilen 10⁶ hücre/mL yoğunluğundaki *P. subcapitata* omurgasız test sırasında sabit sıcaklıkta tutulmuştur (23 °C). İnkübasyonun 24. ve 48. saatlerinde okuma gerçekleştirilmiştir. Alg hücre (hücre yoğunluğu okunuyor) okumaları Şekil 3.15'te görülen Jenway (İngiltere) marka bir spektrofotometre ile 670 nm dalga boyunda ve 10 cm ışık yoluna sahip kuvars küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.4 : *P. subcapitata* toksisite setinde kullanılan kit çözeltilerinin içeriği.

Çözeltiler	Kimyasal	Konsantrasyon
Makrobesin maddeleri	NH ₄ Cl	1,5 g/L
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	1,2 g/L
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	1,8 g/L
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,5 g/L
	KH ₂ PO ₄	0,16 g/L
Fe-EDTA	FeCl ₃ ·6H ₂ O	64 mg/L
	Na ₂ EDTA·2H ₂ O	100 mg/L
	H ₃ BO ₃	185 mg/L
Eser elementler	MnCl ₂ ·4H ₂ O	415 mg/L
	ZnCl ₂	3 mg/L
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	1,5 mg/L
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,01 mg/L
	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	7 mg/L
NaHCO ₃	NaHCO ₃	50 g/L



Şekil 3.15 : *P. subcapitata* hücre yoğunluğu okumalarında kullanılan spektrofotometre.

Deneysel verilerin değerlendirilmesi esnasında spektrofotometre yardımı ile okunan stok *P. subcapitata* çözeltisi kit ile birlikte MikroBioTests (Belçika) firması tarafından verilmiş olan optik yoğunluk ve alg hücresi ilişki grafiği (Şekil 3.16) yardımı ile değerlendirilerek çözelti içerisindeki alg hücresi sayısı tespit edilmiştir. Elde edilen çözelti gerekli oranlarda seyreltilerek her bir numunenin başlangıç *P. subcapitata* yoğunluğu 10^6 hücre/mL olacak şekilde ayarlanmıştır. İnkübasyon süresi 72 saat olarak seçilmiş ve sürenin sonunda Denklem 3.7 yardımı ile alg hücrelerinin spesifik büyüme hızı tespit edilmiştir.

$$\mu = \frac{\ln n_L - \ln n_0}{t_L - t_0} \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte;

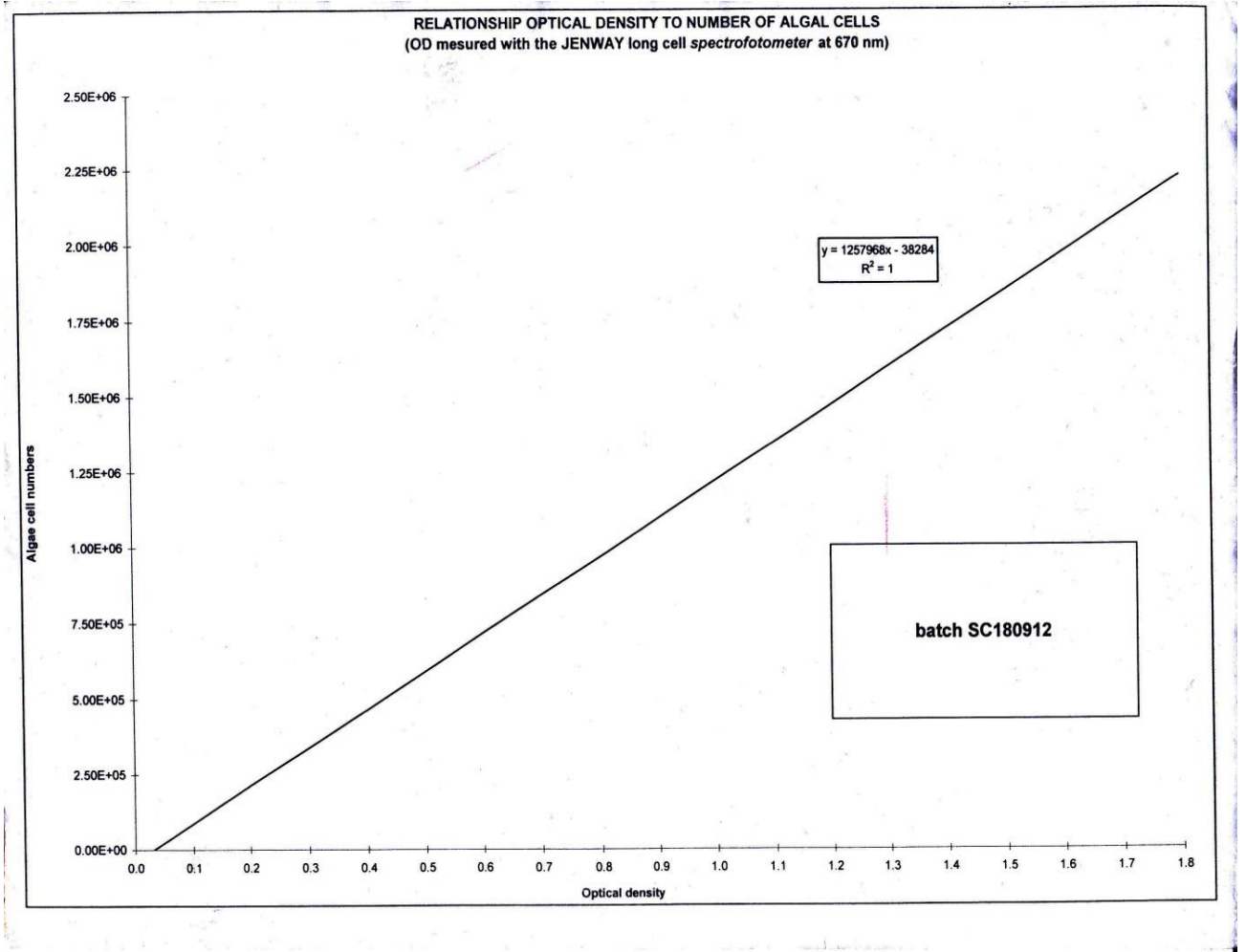
n_L = Başlangıç hücre konsantrasyonu (hücre/mL)

n_0 = t_L zamanındaki hücre konsantrasyonu (hücre/mL)

t_0 = Başlangıç süresi (sa.)

t_L = İnkübasyon süresini (sa.)

belirtmektedir.



Şekil 3.16 : Optik yoğunluk ve alg hücresi ilişki grafiği.

Denklem 3.7 ile hesaplanan distile su + nutrient içeriğine sahip kontrol numunesinin ve diğer numunelerin spesifik büyüme hızları ile Denklem 3.8 kullanılarak numunelerin % inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

$$I_{\mu i} = \frac{\mu_c - \mu_i}{\mu_c} \times 100 \quad (3.8)$$

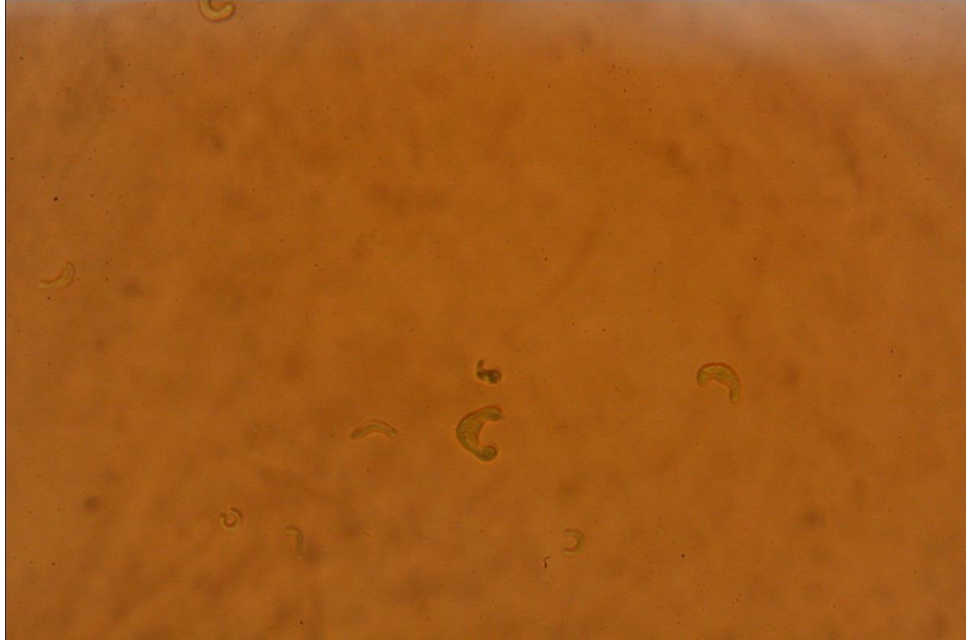
Bu eşitlikte;

$I_{\mu i}$ = İnhibisyon değeri (%)

μ_c = kontrol büyüme hızı (sa^{-1})

μ_i = numune büyüme hızını(sa^{-1}) belirtmektedir.

Şekil 3.17’de mikroskopik ölçekte incelenmiş *P. subcapitata* hücreleri, Şekil 3.18’de ise kullanılan inkübatör görülmektedir.



Şekil 3.17 : *P. subcapitata* hücreleri (100X büyütülmüş).



Şekil 3.18 : *P. subcapitata* toksisitesi için kullanılan inkübatör.

3.4.4 TOK ölçümleri

Fotokimyasal oksidasyon prosesleri sırasında ve sonunda organik maddenin mineralizasyon düzeylerini ölçmek amacıyla bütün oksidasyon deneyleri için belirli zaman aralıklarında alınan numuneler, herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan TOK viallerine (25mL hacimli) alınmıştır. TOK içerikleri “Oksidasyon veya Yakma Takiben Dispersif olmayan Enfraruj ile CO₂ tayini” prensibine göre çalışan

Shimadzu marka V_{CPN} model otomatik örnekleyicili TOK analizörü ile tayin edilmiştir.

İleri oksidasyon ara ürünlerinin organik karbon değerleri ise ölçülen TOK değerleri, model kirletici (HPLC) analizlerinden hesaplanan eşdeğer karbon değerleri kullanılarak aşağıdaki denklem (Denklem 3.9) yardımı ile hesaplanmıştır;

$$A\ddot{U}_{TOK} = TOK - (MK \times MK_{TOK}) \quad (3.9)$$

Bu denklemde;

$A\ddot{U}_{TOK}$ = Ara ürün toplam organik karbon konsantrasyonu (mg/L)

TOK = t anındaki toplam organik karbon konsantrasyonu (mg/L)

MK = t anındaki model kirletici (BPA/OPEO) konsantrasyonu (mg/L)

MK_{TOK} = t anındaki model kirletici (BPA/OPEO) konsantrasyonuna karşı gelen organik karbon eşdeğeri (mg/L)

olarak ifade edilmektedir.

3.4.5 Oksidan ölçümleri

PS oksidanının reaksiyon süresi boyunca konsantrasyonunda meydana gelen azalmalar iyodometrik olarak izlenmiştir (Wahba ve diğ., 1959).

Numunelerdeki kalıntı H₂O₂, molibdat katalizörlü iyodometrik yöntemle (Official Methods of Analysis, 1980) ile ölçülmüştür.

3.4.6 İyon kromatograf ölçümleri

Gerçek su numunesinde bulunan iyon ölçümleri Dionex ICS-1500 model (ABD) iyon kromatografisi (IC) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Veri toplama için ICS-1500 Chromeleon marka (ABD) veri toplama sisteminden yararlanılmıştır. Anyon ayırımında mobil faz olarak 0,5 mM Na₂CO₃ ve NaHCO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Ölçümlerden önce mobil faz ve numune 0,22 µm gözenek çaplı filtrelerden süzölmüştür.

3.4.7 pH ölçümleri

Tüm fotokimyasal oksidasyon deneyleri esnasında pH ölçümleri Thermo Orion 720A+ model pH metre ve yine Thermo Orion marka 9165BNWP model pH probu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Gerçek Su Numunesinin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Arıtımı

4.1.1 Gerçek su numunesinin karakterizasyonu

Gerçek su numunelerinin (GS1 ve GS2) karakterizasyonu Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere, ölçülen parametre değerleri her iki su numunesi için benzerlik göstermektedir.

Çizelge 4.1 : GS1 ve GS2 numunelerinin karakterizasyonu.

Parametre	GS1	GS2
pH	8,4	8,6
TOK (mg/L)	6,8	8,2
ÇOK (mg/L)	4,1	5,1
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)		
Karbonat	0	6
Bikarbonat	170	118
Toplam	170	124
Toplam Sertlik (mg CaCO ₃ /L)	120	116
Absorbans		
436 nm	0,0148	0,0063
400 nm	0,0186	0,0085
280 nm	0,0922	0,0640
254 nm	0,0186	0,0795
F ⁻ (mg/L)	0,09	0,11
Cl ⁻ (mg/L)	25	25,5
NO ₂ ⁻ (mg/L)	0	0
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,9	1,6
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0	0
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	13,5	13

Fakat TOK, ÇOK ve alkalinite parametreleri incelendiğinde belirgin bir farklılık görülmüştür. GS1 numunesi için ölçülen TOK ve ÇOK değerleri sırasıyla 6,84 mg/L ve 4,13 mg/L iken, bu değerler GS2 numunesi için sırasıyla 8,24 mg/L ve 5,09 mg/L'dir.

Toplam alkalinite ise GS1 ve GS2 numuneleri için sırasıyla 170 mg/L ve 124 mg/L olarak bulunmuş olup her iki numune için oldukça düşük mertebelerdedir. Gerçek su numunelerinde BPA ve OPEO konsantrasyonunun belirlenmesi için bir litre GS1 ve GS2 numunesi katı faz ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve 1/200 oranında konsantre hale getirilmiştir. HPLC analizleri ile GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO ve BPA tespit edilememiştir.

4.2 Gerçek Su Numunelerinin PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C Prosesleriyle Arıtımı

4.2.1 PS/UV-C prosesi

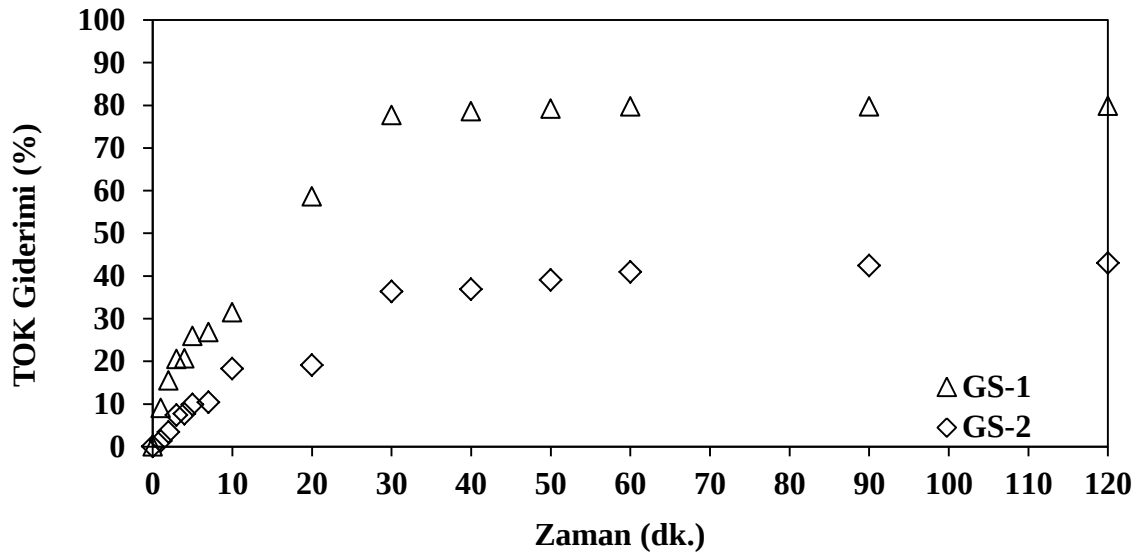
Öncelikle BPA ve OPEO içermeyen GS1 ve GS2 numunelerinde 2,5 mM oksidan varlığında PS/UV-C deneyleri yürütülmüş, su numunelerinde fotokimyasal oksidasyon esnasında TOK giderimi, PS tüketimleri ve pH değişimleri izlenmiştir.

TOK giderim verimleri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere GS1 numunesi ile yapılan deneyde 30. dakikaya kadar giderim verimi %78'e kadar artmış, daha sonra salınım göstererek 120. dakikada %80'de (TOK=1,36 mg/L) kalmıştır.

GS2 numunesinde ise 10. dakikaya kadar TOK giderimi artmış, 10-20 dk. arası sabit kalmıştır. 30. dakikada %36 değerine yükselerek reaksiyon sonuna kadar salınım göstermiştir. 120. dakikada bulunan TOK giderimi %43'tür.

İki numune için de 30. dakikadan sonra TOK giderim verimlerinde fazla değişiklik gözlenmemiş, reaksiyon bu süreden sonra yavaşlayıp durmuştur.

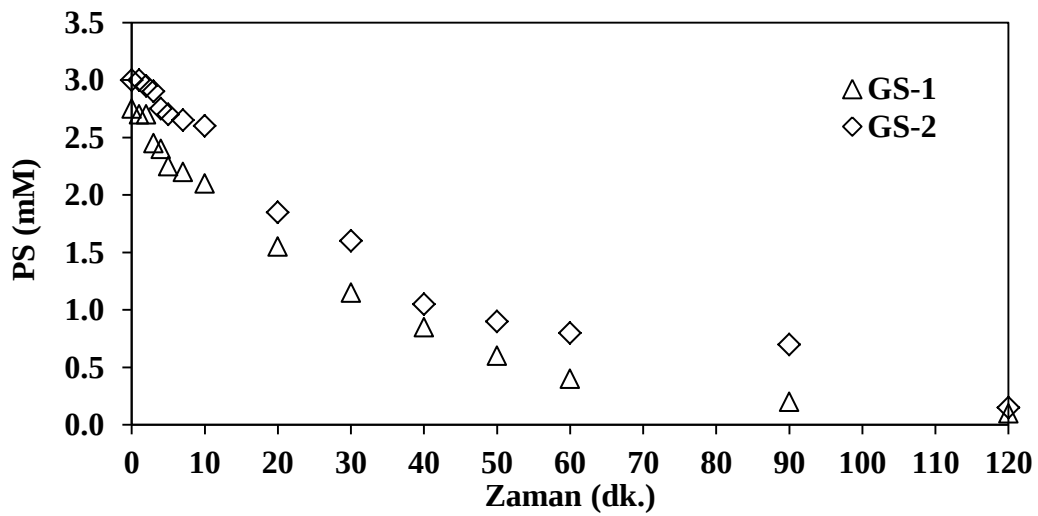
GS1 ve GS2 numuneleri için giderim verimlerinin birbirinden farklı olması başlangıç TOK değerlerinin ayrıca suyun bileşenlerinin birbirinden farklı olmasına bağlanmıştır. Başlangıç TOK değeri GS2 numunesinde daha fazla olduğundan TOK giderim verimi de GS1 numunesine göre daha düşük mertebelerde kalmıştır.



Şekil 4.1 : GS1 ve GS2 numunelerinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $TOK_{o-GS1}=6,8$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=8,2$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).

Gerçek su numunelerine PS/UV-C prosesi ile gerçekleştirilen deneylerde PS değişimleri Şekil 4.2’de verilmiştir. GS1 ile yapılan deneyde PS, 120. dakikada 0,1 mM’a düşmüştür. GS2 ile yapılan deneyde de PS zamanla azalıp 120. dakikada 0,15 mM değerine inmiştir.

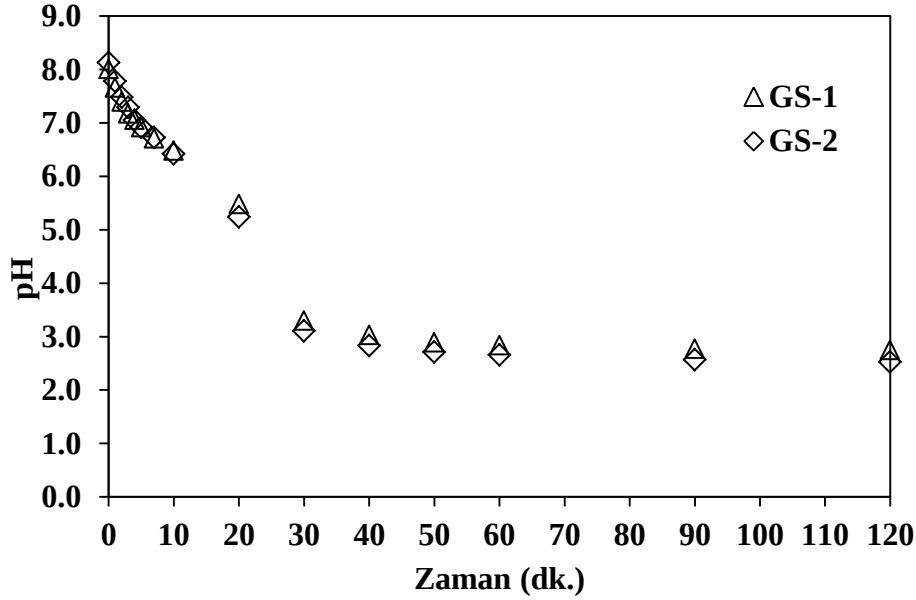
Reaksiyon süresince ölçülen PS konsantrasyonları incelendiğinde 120 dakikalık arıtma süresi boyunca oksidanın ortamda mevcut olduğunu ve TOK giderimini yavaşlatacak veya durduracak bir oksidan kısıtlamasının olmadığını göstermiştir.



Şekil 4.2 : GS1 ve GS2 numunelerinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $TOK_{o-GS1}=6,8$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=8,2$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).

GS1 ve GS2 numunelerinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri Şekil 4.3'te verilmiştir. pH değerleri deney süresince düşüş göstererek 120. dakikada GS1 ve GS2 için sırasıyla 2,75 ve 2,53 olmuştur.

Oksidasyon prosesleri ile arıtımda asidik karakterdeki ayrışma ürünlerinin oluşması pH düşüşüne neden olabilir (Genç, 2013).



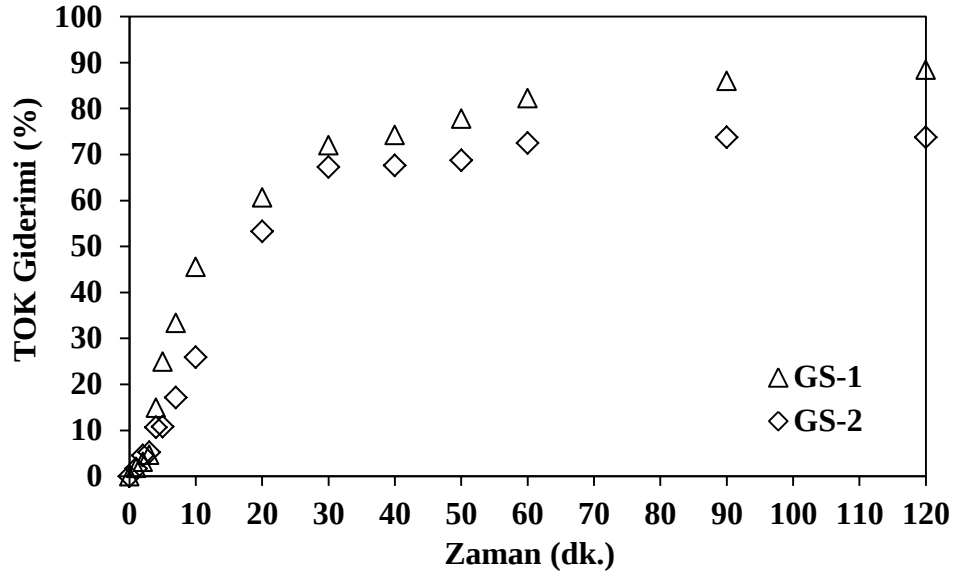
Şekil 4.3 : GS1 ve GS2 numunelerinin PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: $TOK_{0-GS1}=6,8$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=8,2$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

4.2.2 H_2O_2 /UV-C prosesi

BPA içermeyen GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtma sonuçları benzer şekilde incelenmiştir. Bu deneylerde reaksiyon boyunca TOK giderimi, H_2O_2 tüketimleri ve pH değişimleri izlenmiştir.

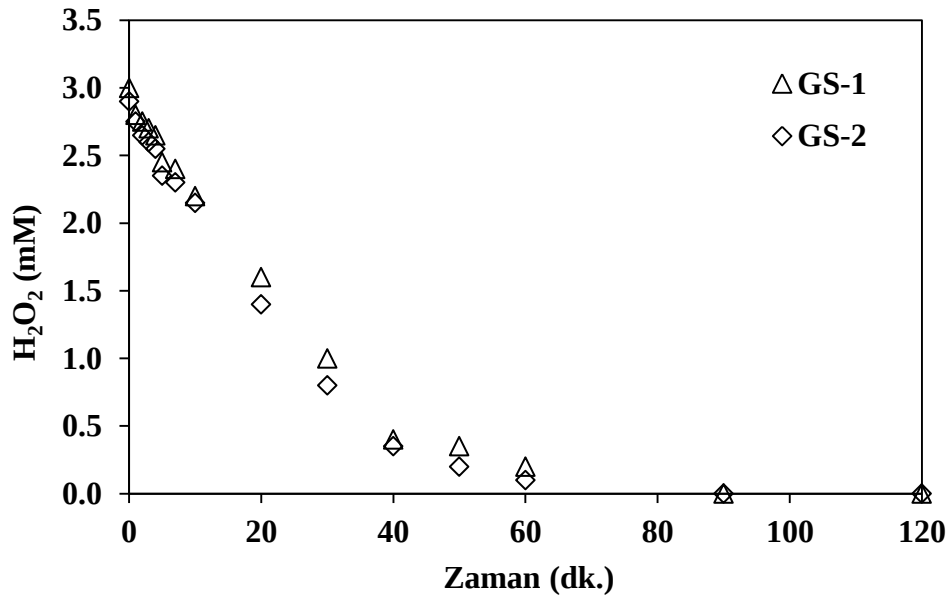
Şekil 4.4'te de görüldüğü üzere, GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesiyle arıtımında TOK giderimleri her iki numune için de 30. dakikadan sonra çok fazla artış göstermemiş ve reaksiyon sonunda GS1 için %88, GS2 için %74 olarak bulunmuştur.

Giderim verimlerindeki bu farklılık PS/UV-C prosesinde olduğu gibi GS1 ve GS2 numunelerinin başlangıç TOK değerlerinin farklı olmasına bağlanmıştır.



Şekil 4.4 : GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $TOK_{0-GS1}=6,8$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=8,2$ mg/L, $H_2O_{2-0}=2,5$ mM, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

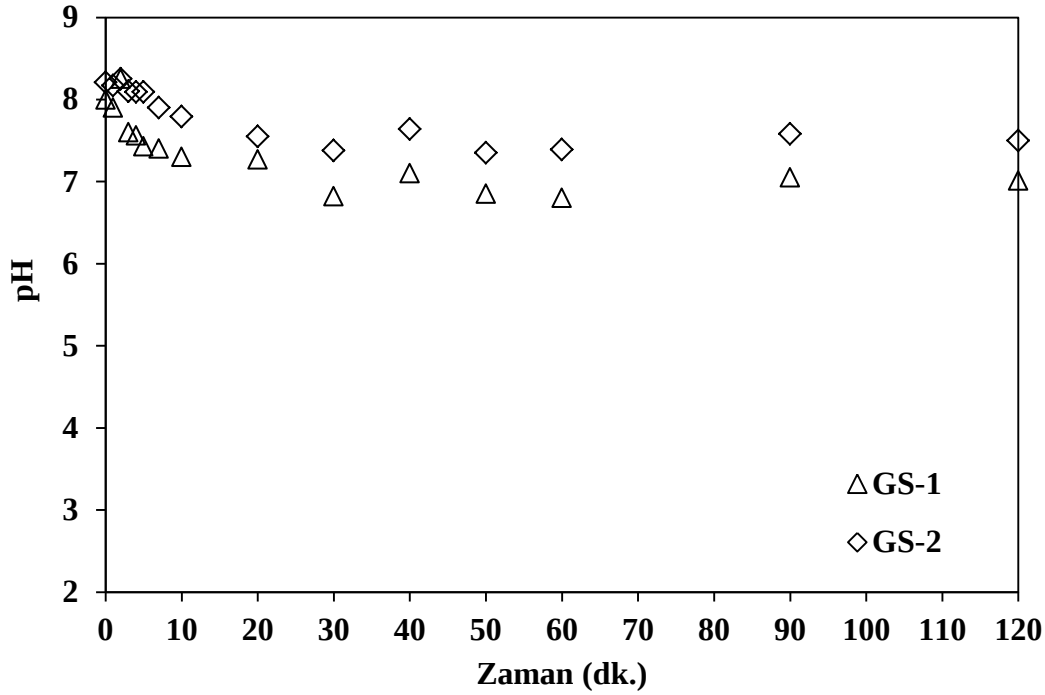
GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen H_2O_2 tüketimleri Şekil 4.5'te verilmiştir. GS1 ve GS2 numuneleri için benzerlik gösteren sonuçlardan, H_2O_2 'nin 90 dk. içerisinde tamamen tükendiği görülmüştür.



Şekil 4.5 : GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $TOK_{0-GS1}=6,8$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=8,2$ mg/L, $H_2O_{2-0}=2,5$ mM, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

GS1 ve GS2 numunelerinin H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri Şekil 4.6'da görülmektedir. pH'lar her iki numune için 20. dakikaya

kadar düşmüş ve daha sonrasında salınım göstermiştir. 120. dakikada GS1 numunesinin pH'sı 7,0'ye, GS2'nin pH'sı 7,5'e düşmüştür. Oksidasyon prosesleri sırasında meydana gelen pH düşüşleri oksidanların ve kirleticilerin tepkimeleri sırasında oluşan asidik karakterdeki ayrışma ürünlerine bağlanabilir. Bununla birlikte H₂O₂/UV-C prosesi için gözlenen pH düşüşleri PS/UV-C prosesine göre daha düşük mertebelerde kalmıştır.



Şekil 4.6 : GS1 ve GS2 numunelerinin H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: TOK_{o-GS1}=6,8 mg/L, TOK_{o-GS2}=8,2 mg/L, H₂O_{2-o}=2,5 mM, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6).

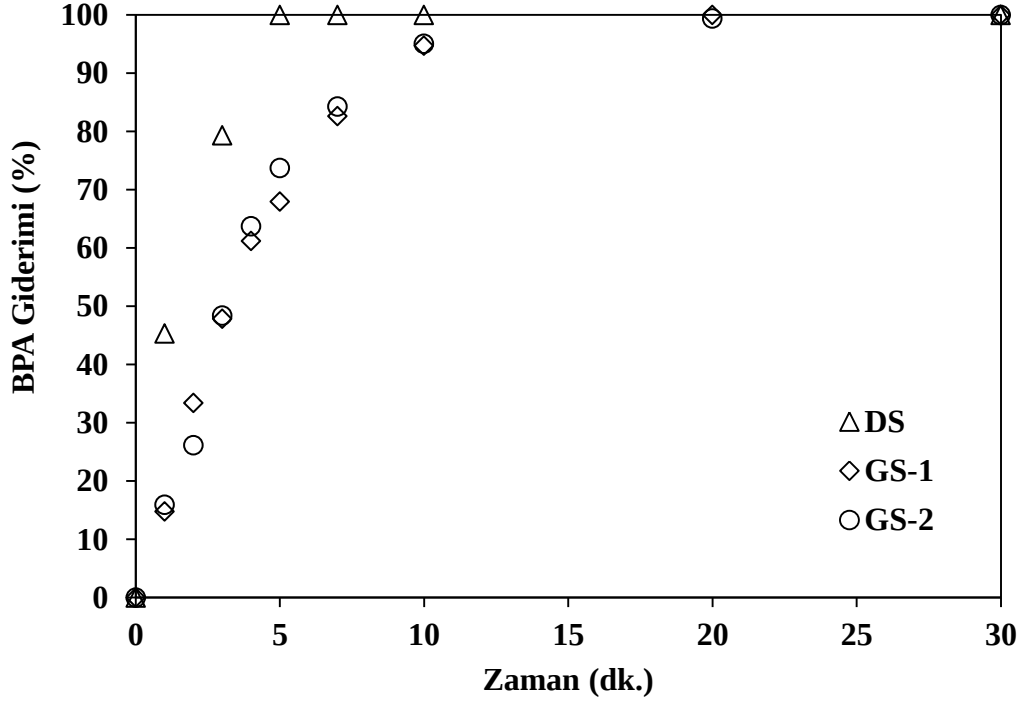
4.3 BPA

4.3.1 PS/UV-C prosesi

BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımına gerçek su matrisinin etkisini araştırmak üzere gerçek su numunelerine 20 mg/L olacak şekilde BPA ilavesi gerçekleştirilmiş ve PS_o=2,5 mM, pH_{o-DS}=6,5, pH_{o-GS1}=8,4, pH_{o-GS2}=8,6 reaksiyon koşullarında fotokimyasal arıtılabilirlik deneyleri gerçekleştirilmiştir.

DS (distile su), GS1 ve GS2 için PS/UV-C prosesi ile BPA arıtımında elde edilen BPA giderim verimleri Şekil 4.7'de verilmiştir. DS ile yapılan deneyde BPA beş dakika gibi kısa bir sürede tamamen giderilirken, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA

giderimi 30. dakika sürmüştür. GS1 ve GS2 numunelerinde PS/UV-C prosesiyle BPA ve TOK gideriminin DS ortamına göre daha yavaş gerçekleşmesi, numunelerin organik ve inorganik madde içeriğinin sülfat radikalleri için rekabet etmesine ve bu nedenle fotokimyasal oksidasyon prosesini kısmen inhibe etmesine bağlanmıştır (Buxton ve diğ., 1988).

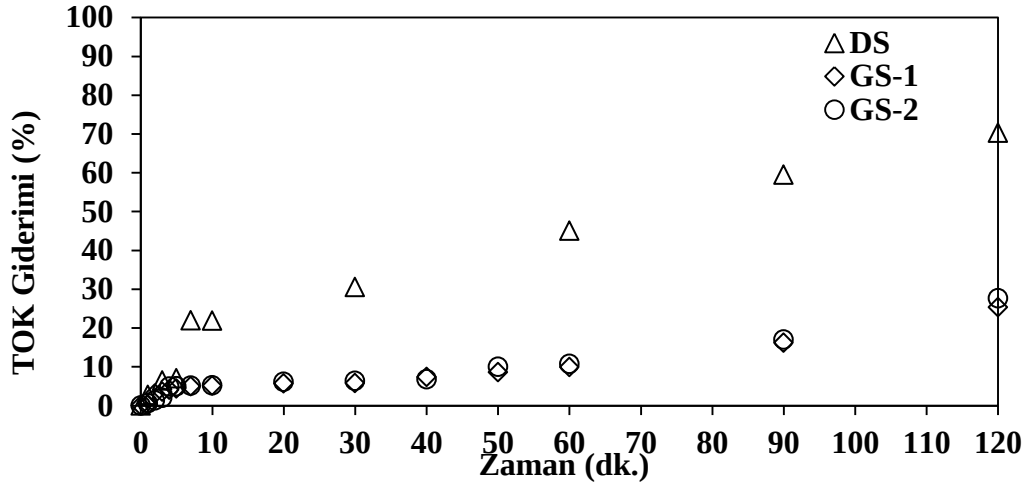


Şekil 4.7 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen BPA giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde PS/UV-C prosesi ile BPA arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri Şekil 4.8'de verilmiştir. TOK giderim verimleri DS numunesi için reaksiyon sonunda %70'e yükselmiştir.

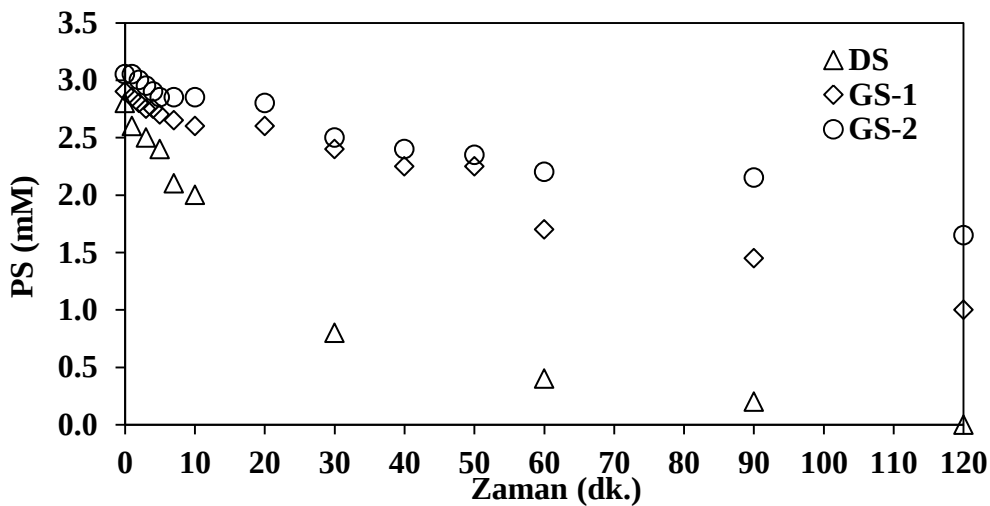
GS1 ve GS2 numunelerinde TOK giderimi 10. dakikaya (%5) kadar artmış, 20-30 dakikalar arasında %6 değerinde sabit kalmıştır. 30. dakikadan sonra artış göstererek, GS1 ve GS2 numuneleri için 120. dakikada sırasıyla %25 (TOK=17,25 mg/L) ve %28 (TOK=17,28 mg/L) değerlerine ulaşmıştır.

$SO_4^{\bullet-}$ radikalinin seçici olmayışından dolayı, radikal BPA ile beraber suyun içerisinde bulunan diğer maddeleri de parçalamaya çalışır. Bu yüzden de DS ile yapılan deneylerde giderim verimleri GS1 ve GS2 numunelerine göre daha yüksektir.



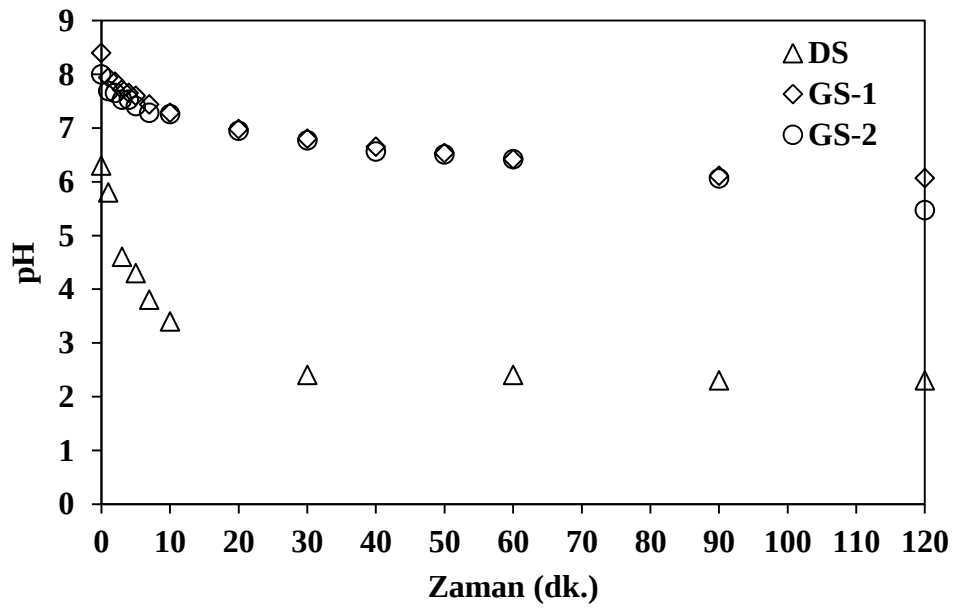
Şekil 4.8 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinin BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir. DS ile yapılan deneyde PS tamamen tüketilmiştir. GS1 ile yapılan deneyde PS konsantrasyonu 120. dakikada 1 mM'a düşmüştür. GS2 ile yapılan deneyde ise PS 120. dakikada 1,65 mM'a düşmüştür. GS1 ve GS2'de PS tüketiminin DS ile yapılan deneye göre daha az olmasının nedeni GS1 ve GS2 numunelerinde bulunan doğal organik maddelerin UV-C ışığını kısmen absorbe etmesi ve bu nedenle PS ile UV-C ışığı için rekabet etmesine bağlanmaktadır (Shah ve diğ., 2013, Khan ve diğ., 2013).



Şekil 4.9 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Şekilden anlaşılabacağı üzere DS ile yapılan deneyde başlangıç pH değeri 6,3 iken reaksiyonun sonunda 2,3'e inmiştir. GS1 ile yapılan deneyde başlangıç pH değeri 8,4'ten 120. dakikada 6,1'e düşmüştür. GS2 ile yapılan deneyde de pH değişimi benzer şekilde olmuş, başlangıç pH değeri 8,6'dan 120. dakikada 5,5'e düşmüştür. Her üç deney için de 30. dakikadan sonra pH'larda belirgin bir düşüş olmamıştır. GS1 ve GS2 numuneleriyle yapılan deneylerde pH alkaliniteye rağmen düştüğü için reaksiyon süresince karboksilik asit oluşumu olduğu söylenebilir. PS/UV-C prosesinde H₂O₂/UV-C prosesine göre DS ile hazırlanan numunelerde, pH daha fazla düşmüştür. Bu durum GS1 ve GS2 numuneleriyle her iki proseste de karşılaştırıldığında, alkaliniteye bağlı pH'sı düşürecek kuvvetli asit oluşumunun yanısıra, PS/UV-C prosesiyle de bağlantılı olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.10 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: BPA₀=20 mg/L (88 µM), TOK_{0-DS}=16 mg/L, TOK_{0-GS1}=23 mg/L, TOK_{0-GS2}=24 mg/L, PS₀=2,5 mM, pH_{0-DS}=6,5, pH_{0-GS1}=8,4, pH_{0-GS2}=8,6).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, ayrıca BPA giderim, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelgeye göre TOK giderim ve PS tüketim hız sabitlerine bakıldığında GS1 ve GS2 numuneleri için birbirine çok yakın değerler bulunmuştur. DS için hız sabitleri GS1 ve GS2'ye göre çok daha yüksektir.

Çizelge 4.2 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L (88 μ M), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

	BPA		
	DS	GS1	GS2
TOK Giderimi (%)*	7(5.dk.)	6 (30.dk.)	6 (30.dk.)
TOK Giderimi (%)**	70	25	28
k_{BPA} (dk. ⁻¹)	0,5202	0,2685	0,2996
k_{TOK} (dk. ⁻¹)	0,0099	0,0024	0,0026
k_{PS} (dk. ⁻¹)	0,0298	0,0083	0,0050

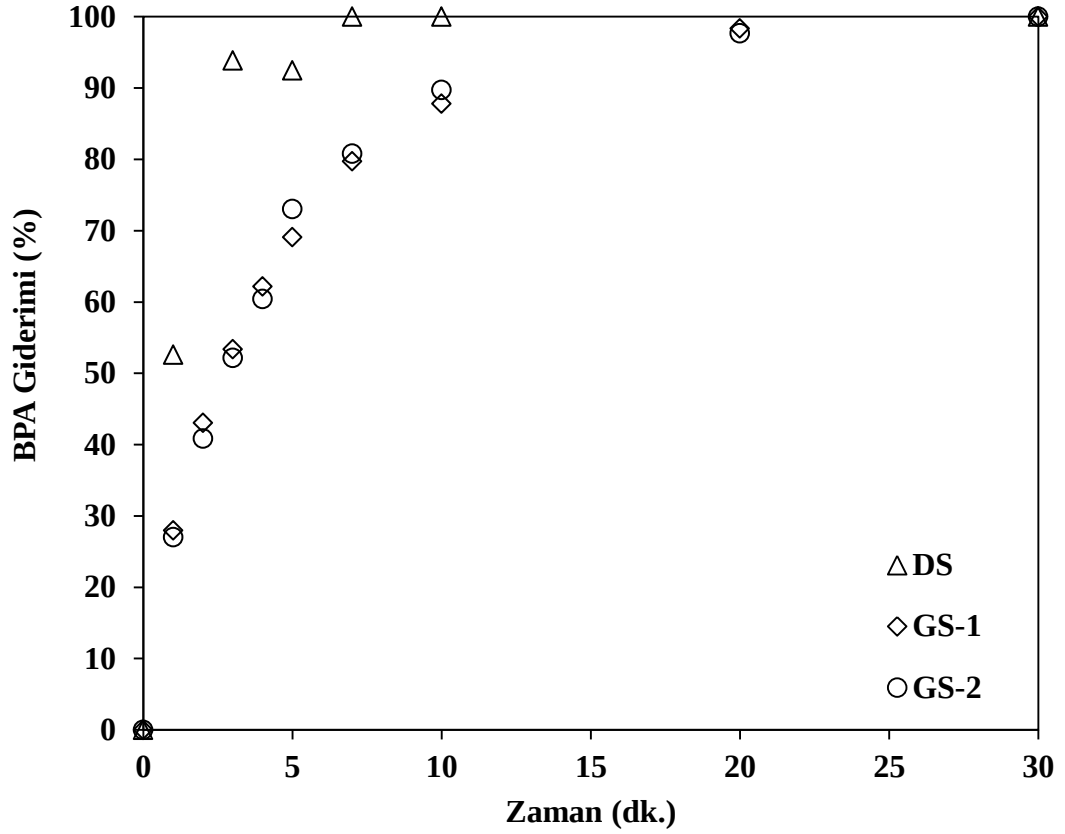
*Ana madde % 100 giderildiğinde

** PS/UV-C prosesi ile BPA arıtımında elde edilen en yüksek % TOK giderim verimleri

4.3.2 H₂O₂/UV-C prosesi

Gerçek su matrisinin BPA arıtımı üzerindeki etkisini incelemek üzere H₂O₂/UV-C prosesiyle seçilen koşullarda BPA oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA, TOK giderim verimleri, H₂O₂ tüketimleri ve pH değişimleri karşılaştırmalı olarak grafiklerle açıklanmıştır.

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen BPA giderim verimleri Şekil 4.11'de verilmiştir. DS matrisinde BPA 7. dakikada tamamen giderilirken, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA ancak 30. dakikada giderilebilmiştir. DS numunelerinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile oksidasyonu H₂O₂/UV-C prosesine göre daha hızlı gerçekleşmiştir. Fakat GS1 ve GS2 numunelerinde her iki proses ile BPA giderimi benzer sürede gerçekleşmiştir. Laat ve diğ. (2004) Fenton prosesinde H₂O₂ tüketimi ve organik maddelerin oksidasyonuna klorür, nitrat, perklorat ve sülfat iyonlarının etkisini incelemiştir. İyonların etkisiyle Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ proseslerinin verimlerinde düşüş olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada da benzer şekilde gerçek su numunesi matrisinde bulunan doğal organik maddelerin ve iyonların, BPA giderimini inhibe ettiği düşünülmektedir.

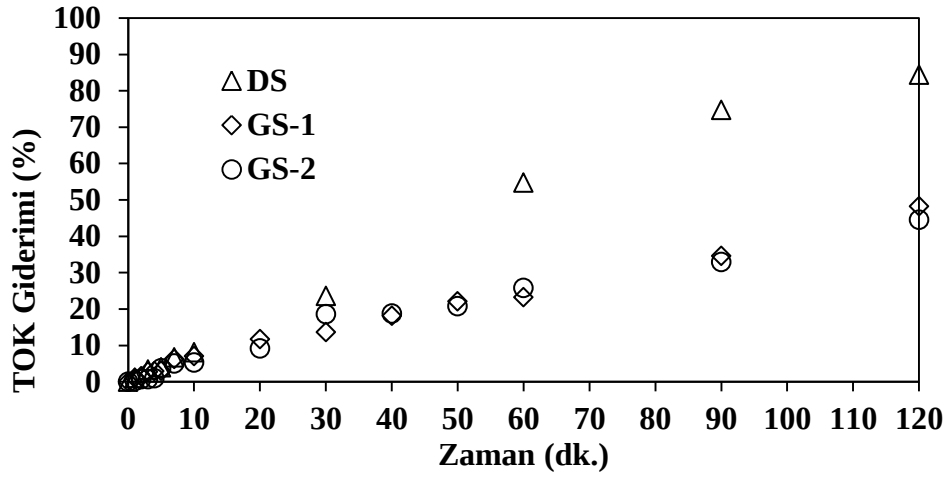


Şekil 4.11 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen BPA giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L (88 μ M), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri Şekil 4.12'de verilmiştir. DS ile yapılan deneyde TOK giderim verimi GS1 ve GS2 numunelerine göre daha fazla elde edilmiştir.

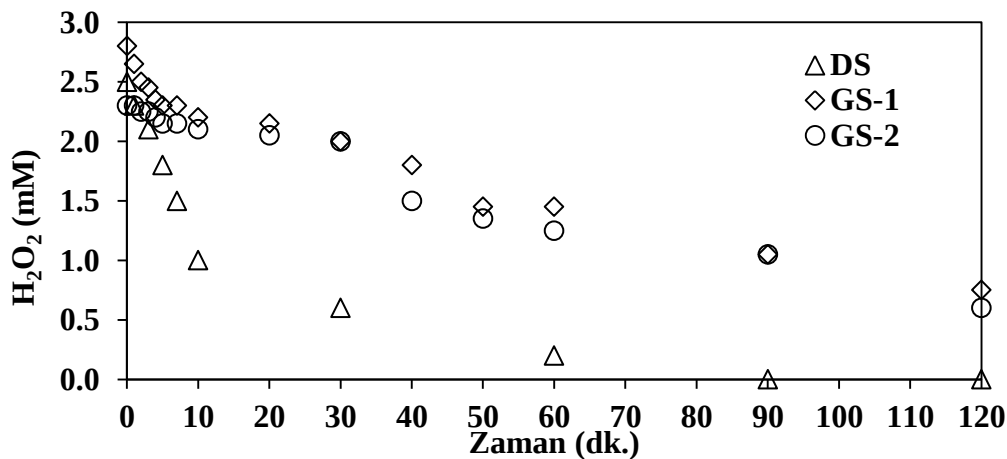
Reaksiyonun sonunda TOK giderim verimi DS matrisinde %84'e değerine kadar yükselmiştir. GS1 ile yapılan deneyde TOK değeri 120. dakikada %48 azalarak 11,96 mg/L'ye düşmüştür.

GS2 ile yapılan deneyde ise TOK giderim verimi giderek artmış 30-40. dakikalar arasında %19 değerinde sabit kalmış, 40. dakikadan sonra tekrar artış göstererek 120. dakikada %45 ($TOK=13,2$ mg/L) değerine yükselmiştir. H_2O_2 /UV-C prosesinde TOK gideriminin PS/UV-C prosesine göre daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 4.12 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

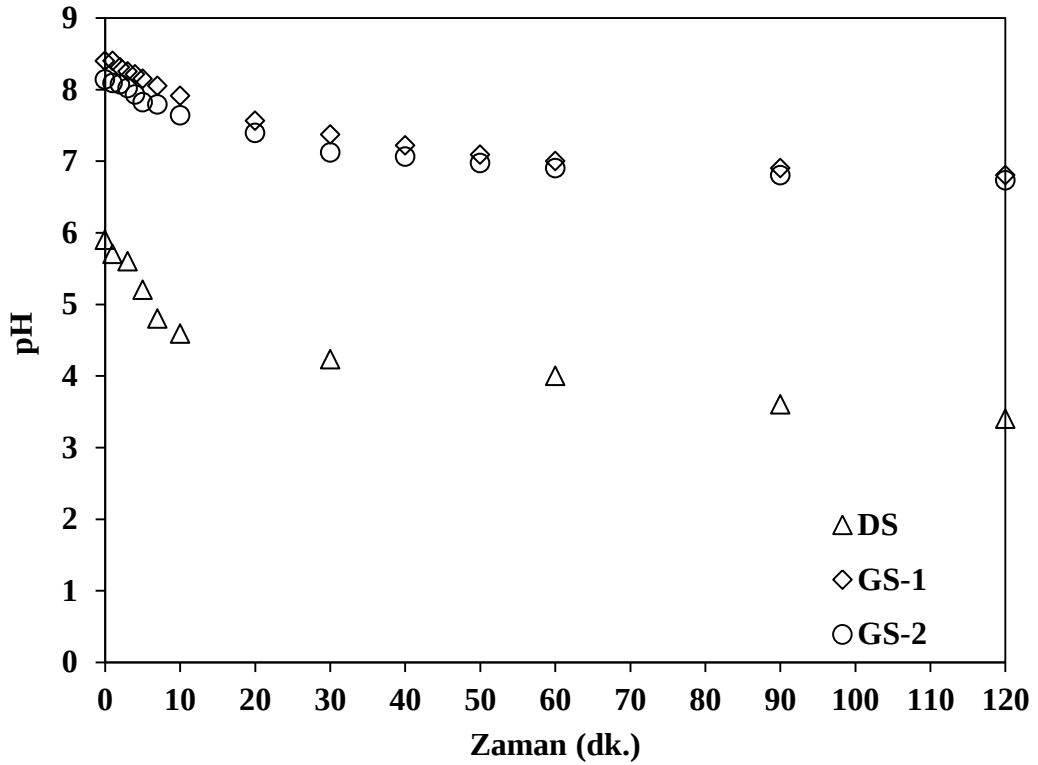
DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen H_2O_2 tüketimleri Şekil 4.13'te verilmiştir. H_2O_2 , DS ile yapılan deneyde 90. dakikada tükenmiştir. GS1 için 5. ve 7. dakikalarda 2,3 mM olarak sabit kalan H_2O_2 , sonraki dakikalarda azalarak deneyin sonunda 0,75 mM'a düşmüştür. GS2 ile yapılan deneyde GS1 ile benzer olarak 5. ve 7. dakikalarda 2,15 mM'da sabit kalmış, 7. dakikadan sonra azalarak 120. dakikada 0,6 mM'a kadar düşmüştür. Elde edilen sonuçlardan, oksidan tüketiminin gerçek su matrislerinin içeriklerinden dolayı yavaşladığı ve dolayısıyla arıtma veriminde düşüşe neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen H_2O_2 tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_{0-DS}=16$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=23$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=24$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri Şekil 4.14'te verilmiştir. DS ile yapılan deneyde pH değeri reaksiyon sonunda pH 3,4'e düşmüştür.

Başlangıç pH değeri GS1 ve GS2 numunelerinde sırasıyla 8,4 ve 8,6 olarak ölçülmüştür. pH değerleri deney süresince düşmüş, 120. dakikada GS1 için 6,8, GS2 için 6,7 olarak bulunmuştur. PS/UV-C ile aynı koşullarda yapılan deneyde olduğu gibi pH'nın alkaliniteye rağmen düşmesi, reaksiyon süresince oluşan karboksilik asitlere bağlanabilir.



Şekil 4.14 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: BPA₀=20 mg/L (88 µM), TOK_{0-DS}=16 mg/L, TOK_{0-GS1}=23 mg/L, TOK_{0-GS2}=24 mg/L, H₂O₂₀=2,5 mM, pH_{0-DS}=6,5, pH_{0-GS1}=8,4, pH_{0-GS2}=8,6).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, BPA giderim, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

PS/UV-C prosesine göre H₂O₂/UV-C prosesindeki hız sabitlerinin daha yüksek olması TOK giderimi ve oksidan gideriminin daha hızlı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.3 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: BPA₀=20 mg/L(88 µM), TOK_{0-DS}=16 mg/L, TOK_{0-GS1}=23 mg/L, TOK_{0-GS2}=24 mg/L, H₂O₂₀=2,5 mM, pH_{0-DS}=6,5, pH_{0-GS1}=8,4, pH_{0-GS2}=8,6).

	BPA		
	DS	GS1	GS2
TOK Giderimi (%)*	7 (7.dk.)	14 (30.dk.)	19 (30.dk.)
TOK Giderimi (%)**	84	48	45
k _{BPA} (dk. ⁻¹)	0,5065	0,1956	0,1956
k _{TOK} (dk. ⁻¹)	0,0155	0,0053	0,0049
k _{H₂O₂} (dk. ⁻¹)	0,0347	0,0104	0,0111

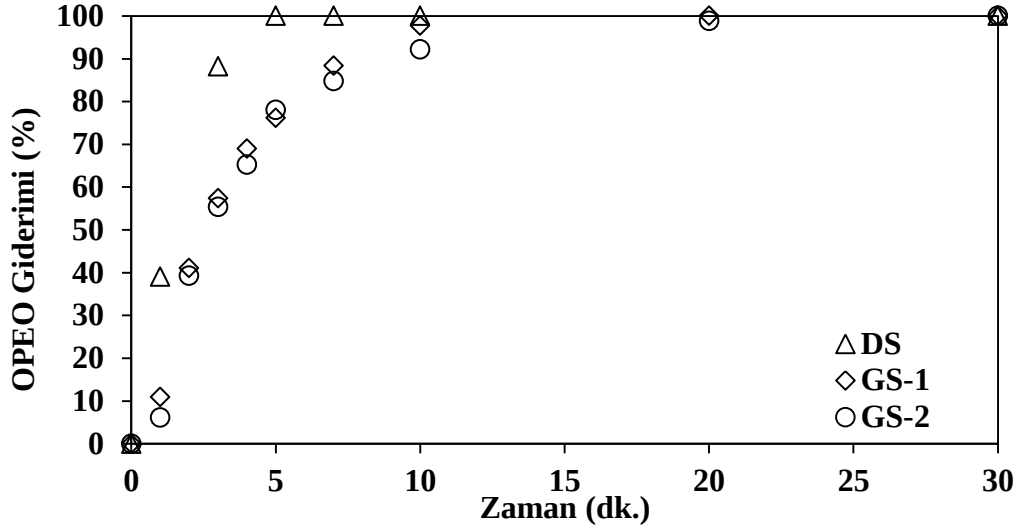
*Ana madde % 100 giderildiğinde

** PS/UV-C prosesi ile BPA ve OPEO arıtımında elde edilen en yüksek % TOK giderim verimleri

4.4 OPEO

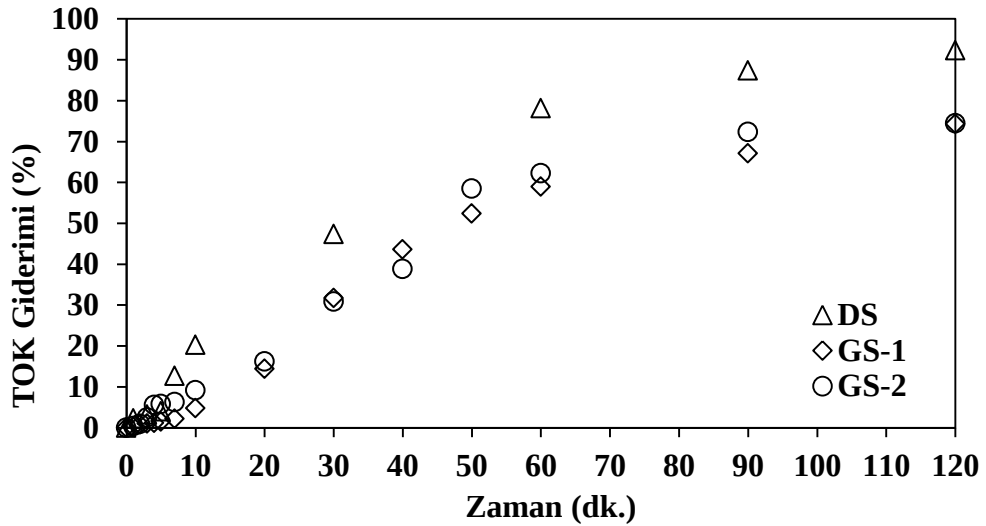
4.4.1 PS/UV-C prosesi

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen OPEO giderim verimleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekilde DS ile yapılan deneyde OPEO beş dakika gibi kısa bir sürede giderilirken, GS1 için 20. dakikada, GS2 için 30. dakikada tamamen giderilmiştir. GS2 numunesinde GS1'e göre BPA giderim verimleri ve hızlarının biraz daha düşük olması GS2 numunesinde organik madde içeriğinin GS1 numunesine göre daha fazla olmasına bağlanabilir. Khan ve diğ. (2013) yaptığı çalışmada doğal organik içeriğin UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ ve UV/HSO₅⁻/Fe²⁺ proseslerini olumsuz yönde etkilediğini belirtmiştir. Sonuç olarak Khan ve diğ. (2013) tarafından yapılan çalışmaya benzer olarak, özellikle suların organik madde içeriklerindeki farklılıktan dolayı BPA ve OPEO oksidasyon hızlarında ve verimlerinde distile su ile GS ortamındaki sonuçlar arasında önemli bir fark görülmüştür. Doğal organik maddelerin radikallerle reaksiyon vermesine bağlı olarak da GS2 numunesinde GS1 numunesine göre PS/UV-C prosesiyle arıtımda OPEO'nun daha yavaş giderilmesine neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.15 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen OPEO giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_o=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_{o-DS}=14$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=21$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=22$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).

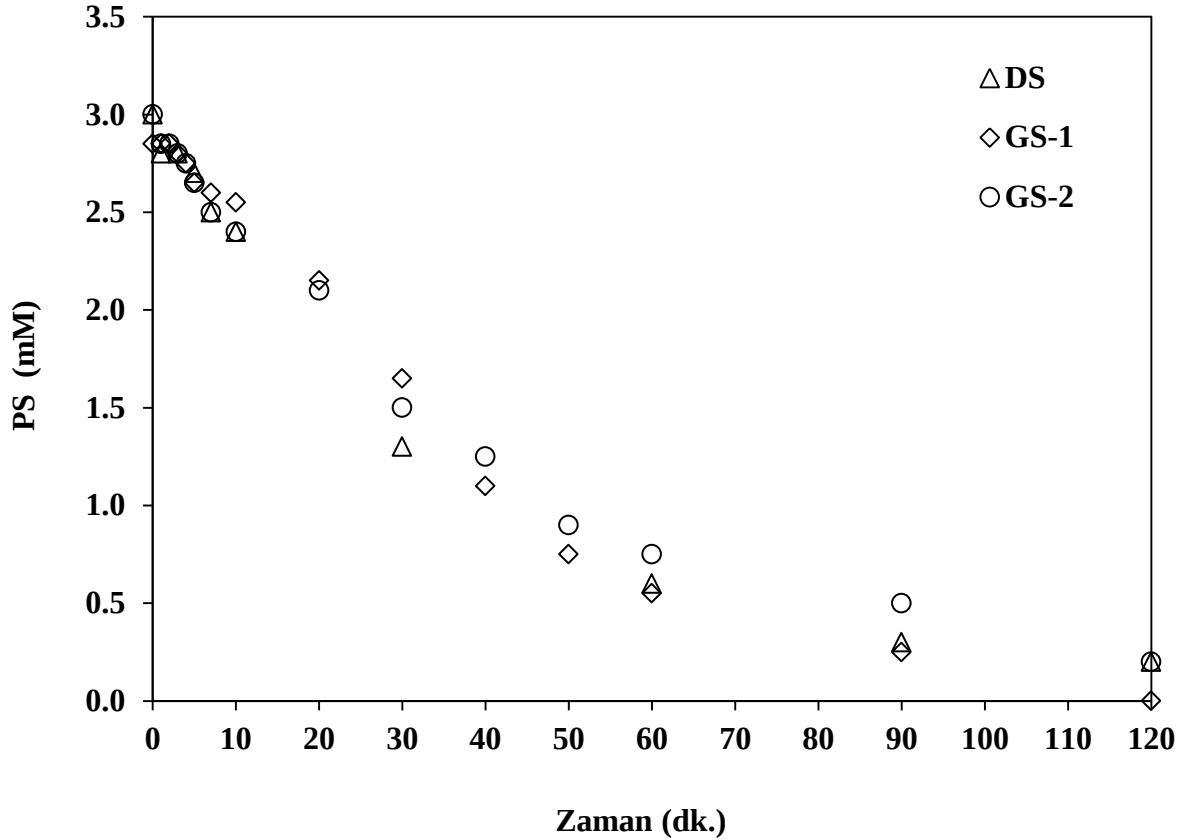
DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri Şekil 4.16'da verilmiştir. DS için TOK giderimi reaksiyon süresince artış göstererek reaksiyon sonunda %92'ye yükselmiştir. TOK giderimi GS1'de giderek artarak 120. dakikada %74'e ($TOK=5,2$ mg/L) ulaşmıştır. GS2 için TOK giderimi 120. dakikada GS1 ile aynı şekilde %74 ($TOK=5,7$ mg/L)'tür.



Şekil 4.16 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_o=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_{o-DS}=14$ mg/L, $TOK_{o-GS1}=21$ mg/L, $TOK_{o-GS2}=22$ mg/L, $PS_o=2,5$ mM, $pH_{o-DS}=6,5$, $pH_{o-GS1}=8,4$, $pH_{o-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri Şekil 4.17'de verilmiştir. GS2 ile yapılan deneyde DS'e göre PS tüketimi daha yavaş gerçekleşse de reaksiyon sonunda iki numune için de aynı değeri (PS=0,2 mM) almıştır.

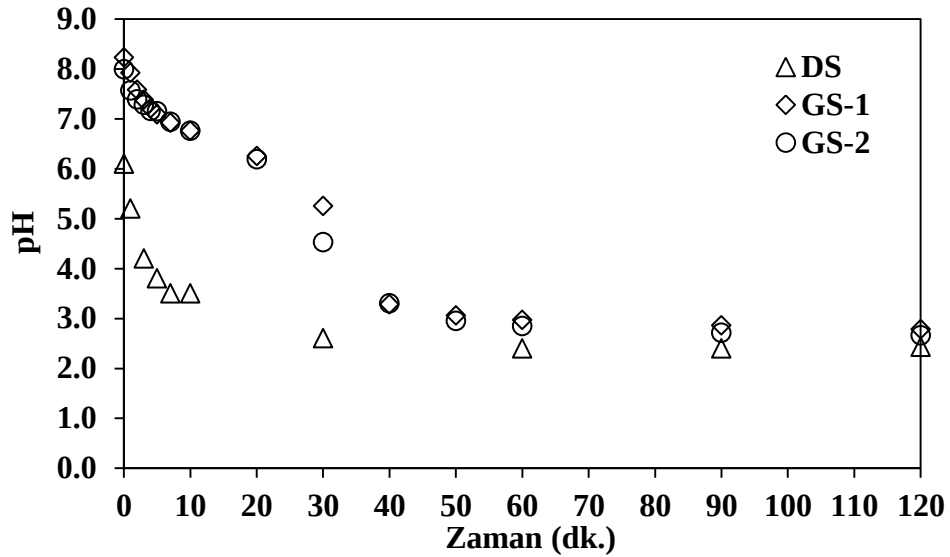
GS1 ile yapılan deneyde PS 120. dakikada tamamen bitmiştir. Bu sonuçlar gözönüne alınarak her üç numune için de PS tüketiminin çok benzer olduğu söylenebilir.



Şekil 4.17 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen PS tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_{0-DS}=14$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=20$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri Şekil 4.18'de verilmiştir.

DS ile yapılan deneyde başlangıç pH'sı, 60. dakikadan sonra çok fazla düşmemiş ve reaksiyon sonunda 2,4 değerini almıştır. Başlangıç pH değeri 8,4 olan GS1'in 120. dakikada pH'sı 2,8'e düşmüştür. GS2 için başlangıç pH değeri olan 8,6, 120. dakikada 2,7 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.18 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_{0-DS}=14$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=20$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, OPEO giderim, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelgeye göre OPEO'nun PS/UV-C prosesiyle arıtımında DS ile yapılan deneyde hız sabitleri GS1 ve GS2 numunelerine göre daha yüksek çıkmıştır.

Çizelge 4.4 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_{0-DS}=14$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=20$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

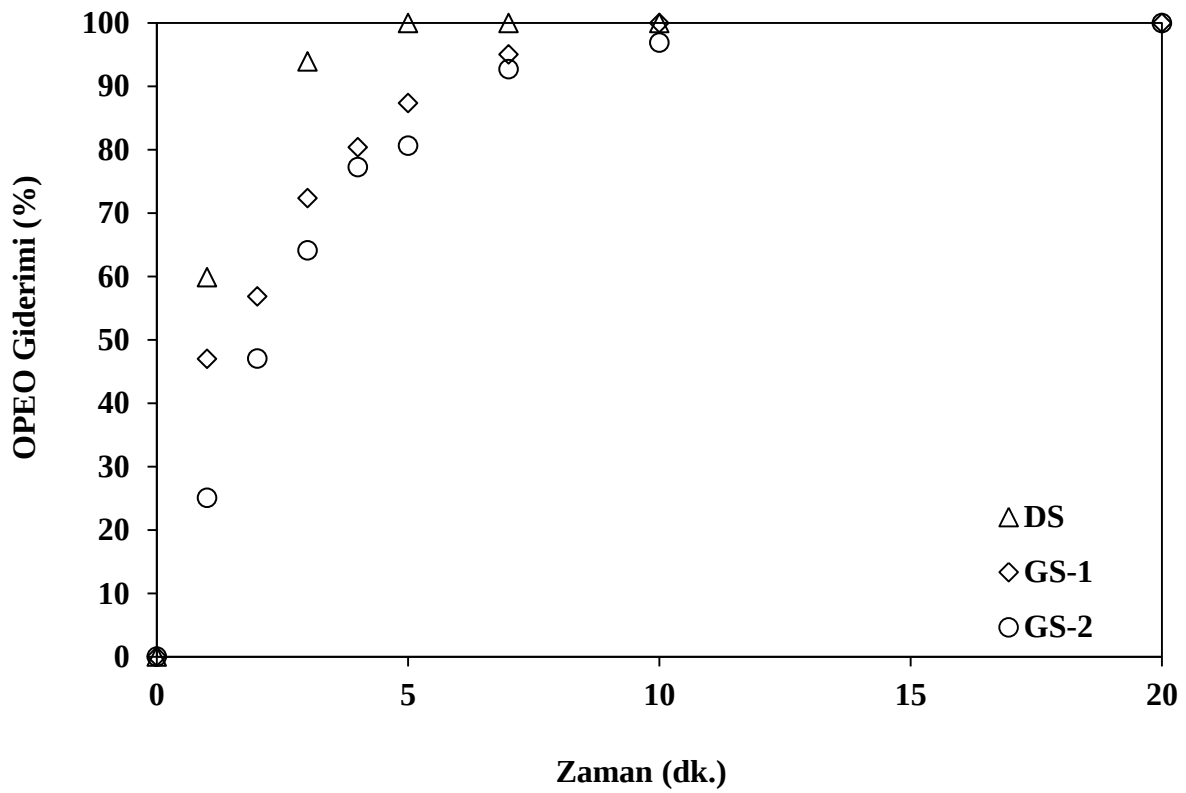
	OPEO		
	DS	GS1	GS2
TOK Giderimi (%)*	4 (5. dk.)	14 (20. dk.)	31 (30. dk.)
TOK Giderimi (%)**	92	74	74
k_{OPEO}	0,7124	0,3912	0,2303
$k_{TOK} (dk.^{-1})$	0,0224	0,012	0,0115
$k_{PS} (dk.^{-1})$	0,0238	0,0276	0,0219

*Ana madde % 100 giderildiğinde

** PS/UV-C prosesi ile BPA ve OPEO arıtımında elde edilen en yüksek % TOK giderim verimleri

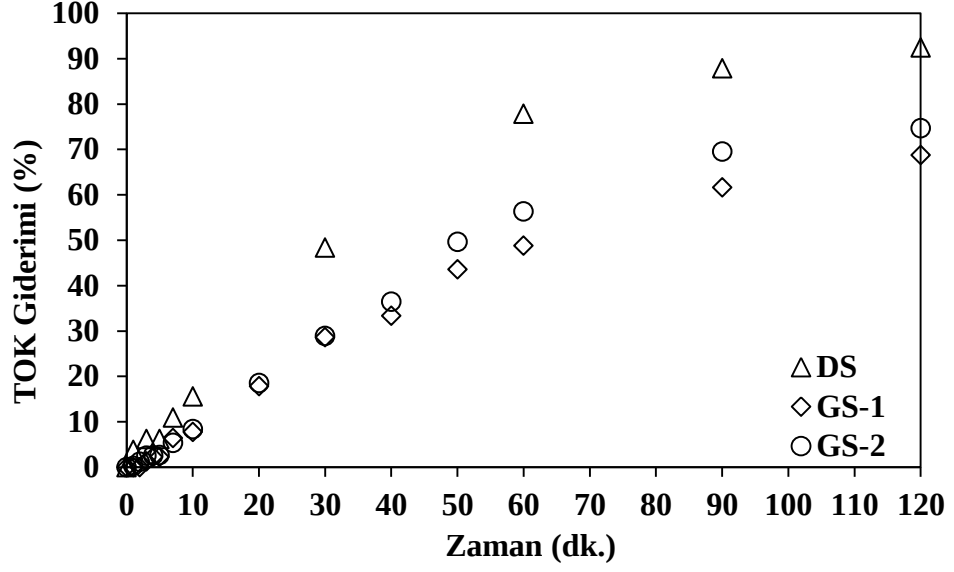
4.4.2 H₂O₂/UV-C prosesi

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen OPEO giderim verimleri Şekil 4.19'da verilmiştir. OPEO, DS ile yapılan deneyde beş dakika içerisinde tamamen giderilmiştir. GS1 ile yapılan deneyde OPEO 10. dakikada tamamen giderilirken GS2 ile yapılan deneyde 20. dakikada giderilmiştir. H₂O₂/UV-C prosesiyle PS/UV-C prosesinde OPEO'nun tamamen giderimi 5. dakikada gerçekleşmiştir. GS1 ve GS2 ile yapılan deneylerde ise H₂O₂/UV-C prosesi PS/UV-C prosesine göre daha hızlı OPEO giderimi gerçekleştirmiştir.



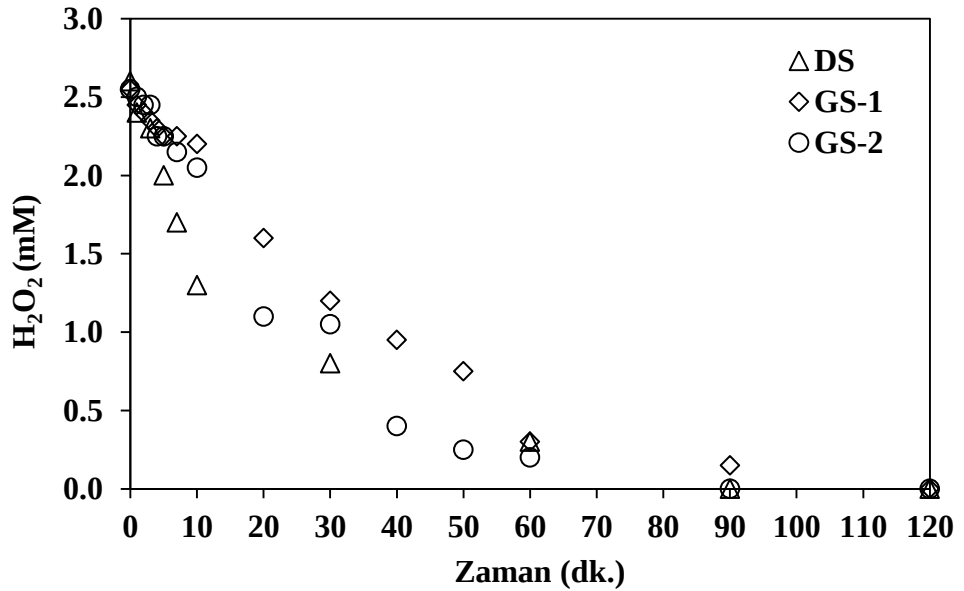
Şekil 4.19 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen OPEO giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: OPEO₀=20 mg/L (47 µM), TOK_{0-DS}=14 mg/L, TOK_{0-GS1}=20 mg/L, TOK_{0-GS2}=22 mg/L, H₂O₂₀=2,5 mM, pH_{0-DS}=6,5, pH_{0-GS1}=8,4, pH_{0-GS2}=8,6).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri Şekil 4.20'de verilmiştir. DS, GS1 ve GS2 ile yapılan deneylerde TOK giderimi zamanla artmış, 120. dakikada sırasıyla %92 (TOK=1,12 mg/L), %69 (TOK=6,2 mg/L) ve %75 (TOK=5,5 mg/L) bulunmuştur.



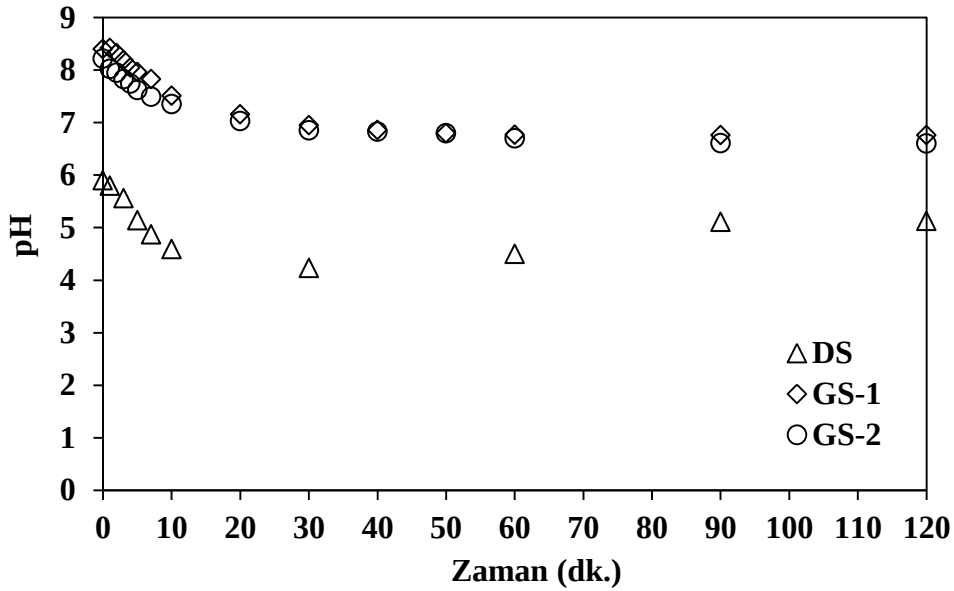
Şekil 4.20 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_{0-DS}=14$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=20$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=22$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen H_2O_2 tüketimleri Şekil 4.21'de verilmiştir. DS ile yapılan deneyde H_2O_2 reaksiyonun 90. dakikasında tamamen tükenmiştir. H_2O_2 GS1 ile yapılan deneyde 120. dakikada, GS2 ile yapılanda ise 90. dakikada tamamen tükenmiştir.



Şekil 4.21 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen H_2O_2 tüketimleri (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L, $TOK_{0-DS}=14$ mg/L, $TOK_{0-GS1}=20$ mg/L, $TOK_{0-GS2}=22$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_{0-DS}=6,5$, $pH_{0-GS1}=8,4$, $pH_{0-GS2}=8,6$).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri Şekil 4.22'de verilmiştir. İleri oksidasyon proseslerinde zamana bağlı olarak, reaksiyon pH değerlerinin oksidasyonun ilk aşamalarında organik asit oluşumu ve birikimi nedeniyle azalma göstermesi, daha sonra, mineralizasyonun başlaması ve oluşan karbon dioksitin ortamdan ayrılması (reaksiyon ortamında karışım/sirkülasyon sırasında kısmen havaya süpürülmesi) nedeniyle artması söz konusudur. Buna bağlı olarak, DS ile yapılan deneyde pH değeri 30. dakikaya kadar düşerek 4,2 değerini almış, 30. dakikadan itibaren yükselmiş ve reaksiyon sonunda 5,13 değerini almıştır. GS1 ve GS2 numuneleri ile yürütülen deneylerde pH reaksiyon süresi boyunca düşmüş, 120. dakikada GS1 ile yapılan deneyde 6,8, GS2 ile yapılan deneyde 6,6 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.22 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen pH değişimleri (Reaksiyon koşulları: OPEO₀=20 mg/L (47 µM), TOK_{0-DS}=14 mg/L, TOK_{0-GS1}=20 mg/L, TOK_{0-GS2}=22 mg/L, H₂O₂₀=2,5 mM, pH_{0-DS}=6,5, pH_{0-GS1}=8,4, pH_{0-GS2}=8,6).

DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, OPEO giderim, TOK giderim ve H₂O₂ tüketim hız sabitleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. BPA ve OPEO için bütün hız sabitleri karşılaştırıldığında hepsinde DS ile yapılan deneylerde hız sabitlerinin GS1 ve GS2'ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Aynı zamanda BPA ve OPEO için hız sabitlerine ayrı ayrı bakıldığında H₂O₂/UV-C prosesi PS/UV-C prosesine göre daha hızlıdır (Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 : DS, GS1 ve GS2 numunelerinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında elde edilen TOK giderim verimleri, TOK giderim ve PS tüketim hız sabitleri (Reaksiyon koşulları: OPEO₀=20 mg/L (47 µM), TOK_{0-DS}=14 mg/L, TOK_{0-GS1}=20 mg/L, TOK_{0-GS2}=22 mg/L, H₂O₂₀=2,5 mM, pH_{0-DS}=6,5, pH_{0-GS1}=8,4, pH_{0-GS2}=8,6).

	OPEO		
	DS	GS1	GS2
TOK Giderimi (%)*	6 (5. dk.)	8 (10. dk.)	18 (20. dk.)
TOK Giderimi (%)**	92	69	75
k _{OPEO}	0,9334	0,428	0,3507
k _{TOK} (dk. ⁻¹)	0,0226	0,0104	0,0118
k _{H₂O₂} (dk. ⁻¹)	0,0355	0,0313	0,0458

*Ana madde % 100 giderildiğinde

** PS/UV-C prosesi ile BPA ve OPEO arıtımında elde edilen en yüksek % TOK giderim verimleri.

4.5 Gerçek Su Numunesinde BPA ve Oksidasyon Ürünlerinin Toksisiteleri

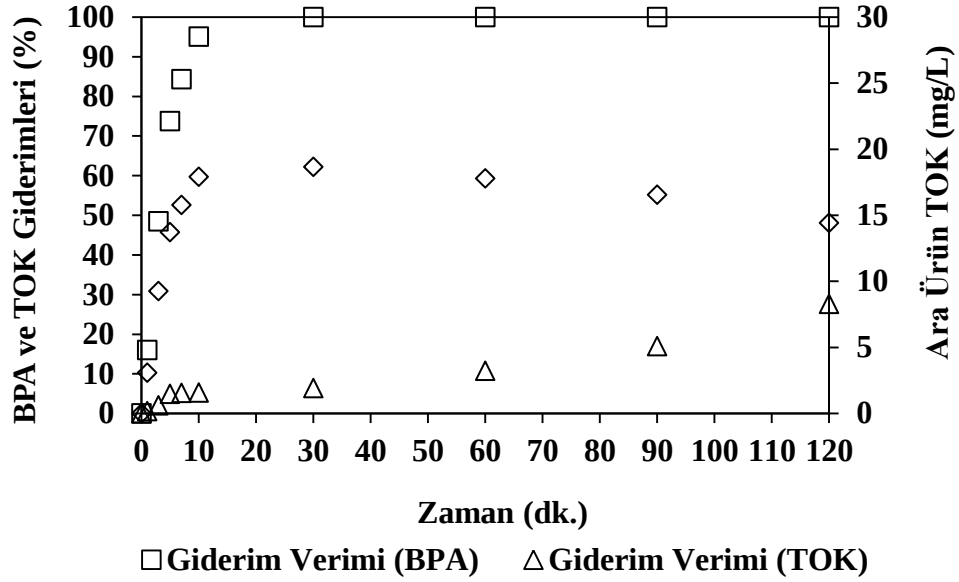
GS2 numunesinde PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C proseleri ile fotokimyasal arıtıma tabi tutulmuş BPA ve ileri oksidasyon ürünlerinin akut toksik etkileri ölçülmüştür.

4.5.1 *Vibrio fischeri*

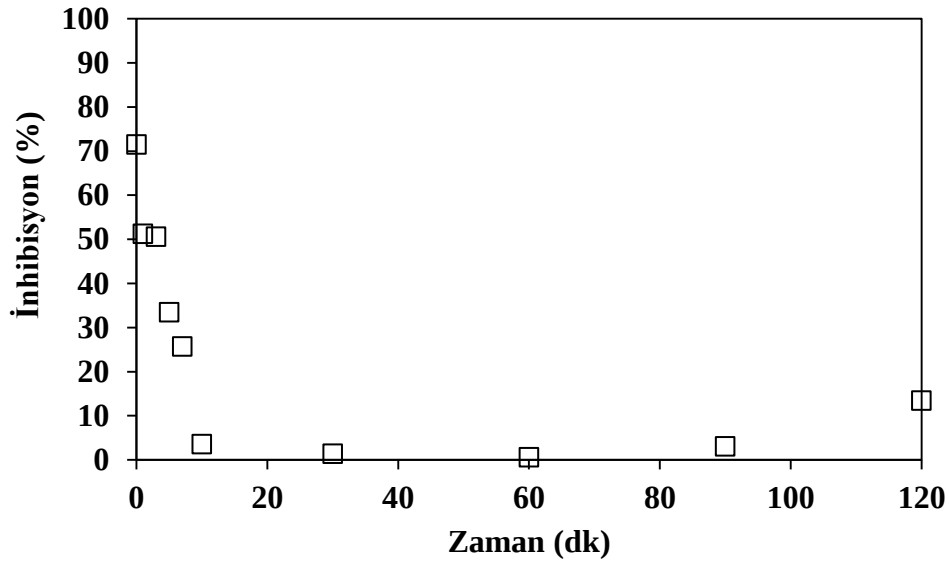
4.5.1.1 PS/UV-C

BPA model kirleticisinin PS/UV-C ile arıtımı sırasında elde edilen BPA, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonları Şekil 4.23, arıtılmış sulu BPA çözeltilerinin *V. fischeri* üzerine inhibisyonları ise Şekil 4.24'de verilmiştir. 20 mg/L BPA, 2,5 mM PS konsantrasyonu ve pH 8,6'ta gerçekleştirilen PS/UV-C deneyinin başlangıç *V. fischeri* inhibisyon değeri %71 olarak bulunmuştur. PS/UV-C prosesinde BPA 30. dakikada tamamen giderilirken inhibisyon da bu noktada %1 değerine düşmüştür. 30. dakikada TOK giderim verimi %6 bulunmuş, teorik ara ürün TOK değeri aynı dakikada en yüksek değerini alarak 18,7 mg/L olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun ilk 30 dakikası içinde oluşan ara ürünlerin *V. fischeri* üzerine toksik etki göstermediği elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. 60. dakikada inhibisyon en düşük değerini almış ve bu dakikadan sonra 90. ve 120. dakikalarda sırasıyla %3 ve %13 değerine yükselmiştir. GS2 matrisinde 90 ve 120. dakikalarda, reaksiyonun başlangıcında oluşan ara ürünlerin oksidasyonu ile daha toksik ürünlerin oluşumu söz konusudur. İnhibisyonun da bu sonuçlara paralel olarak yükselmesi teorik olarak hesaplanan TOK değerlerinin yükselmesine bağlanabilir.

Elde edilen deneysel sonuçlar ışığında proses, toksisitenin azaldığı ilk dakikalarda veya fotokimyasal arıtmanın ilk devrelerinde sonlandırılabilir ve böylelikle arıtma daha ekonomik (işletim-ışık kaynağı ve değişimi masrafları vb. açısından) şartlarda gerçekleştirilmiş olur.



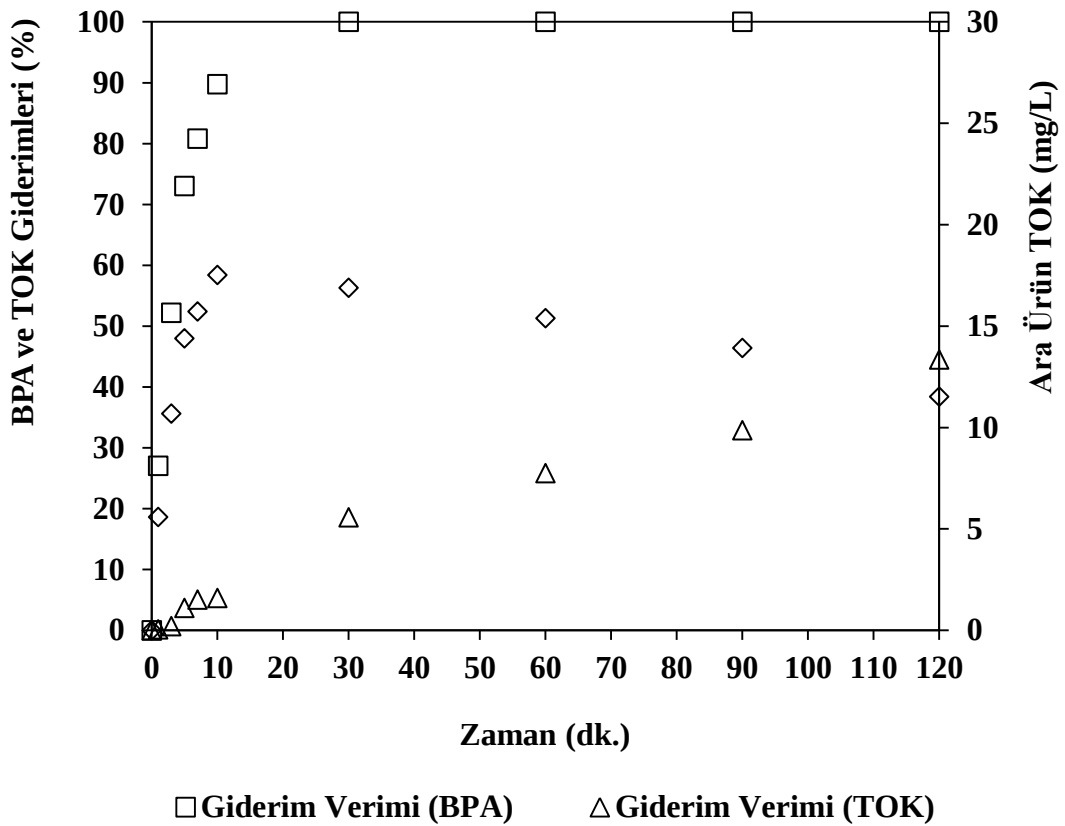
Şekil 4.23 : Gerçek su numunesinde PS/UV-C prosesi için elde edilen BPA, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_0=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).



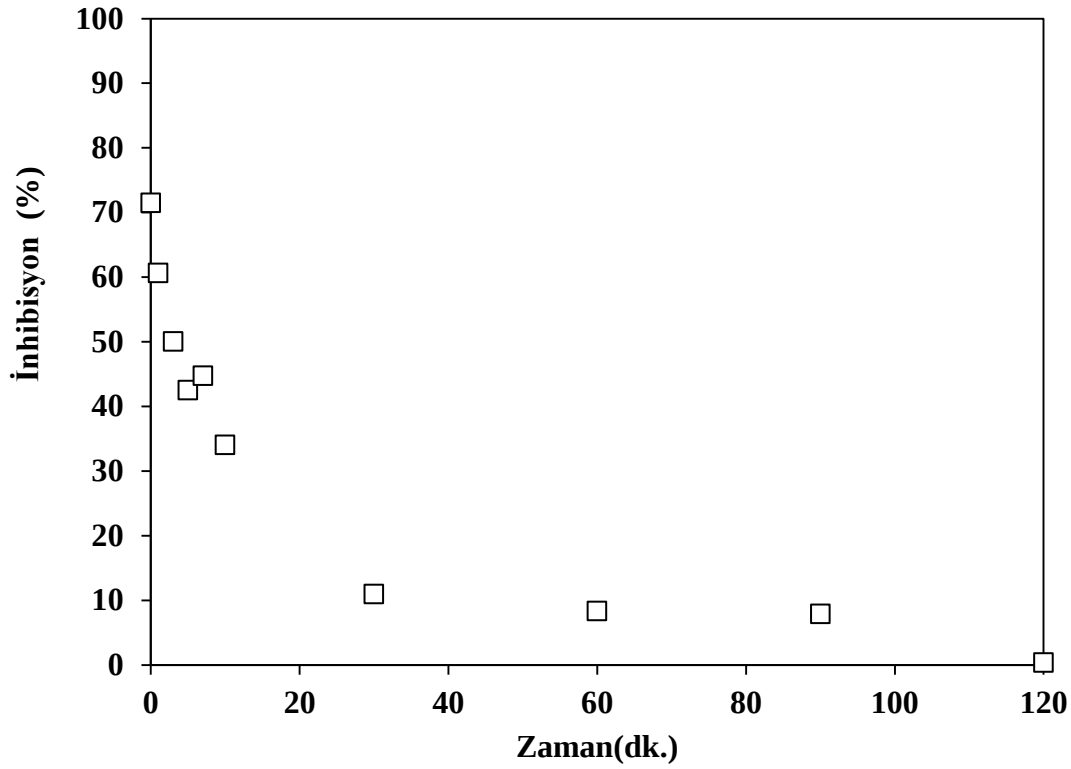
Şekil 4.24 : Gerçek su numunesinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_0=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

4.5.1.2 H₂O₂/UV-C

BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımı sırasında elde edilen BPA, TOK giderim verimleri, ara ürün TOK konsantrasyonları ve *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler sırası ile Şekil 4.25 ve 4.26'da verilmektedir. Başlangıç inhibisyon değeri H₂O₂/UV-C prosesinde %72'dir. İnhibisyon 5. dakikaya kadar azalmış, 7. dakikada %2'lik bir artış göstermiştir. 120 dakikalık reaksiyon sonunda ise inhibisyon gözlenmemiştir. BPA'nın tamamen giderildiği 30. dakikada ara ürün TOK konsantrasyonu 16,9 mg/L olarak hesaplanmıştır. TOK giderim verimi 30. dakikada %19 olarak bulunmuştur. Pratik açıdan PS/UV-C prosesinde inhibisyon 30. dakikada neredeyse sıfırlandığı için bu dakikada reaksiyonun durdurulması tavsiye edilebilir. Fakat H₂O₂/UV-C prosesinde inhibisyon ancak 120. dakikadan sonra tamamen giderilebilmiştir. Bu sebepten dolayı H₂O₂/UV-C prosesi için reaksiyonun 120 dakika boyunca devam ettirilmesi veya iyice azalmış olduğu bir süre içerisinde durdurulması önerilmektedir.



Şekil 4.25 : Gerçek su numunesinde H₂O₂/UV-C prosesi için elde edilen BPA, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA₀=20 mg/L (88 µM), TOK₀=24 mg/L, H₂O₂=2,5 mM, pH₀=8,6).



Şekil 4.26 : Gerçek su numunesinde BPA'nın $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile arıtımında *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L (88 μM), $TOK_0=24$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

4.5.2 *Daphnia magna*

4.5.2.1 PS/UV-C

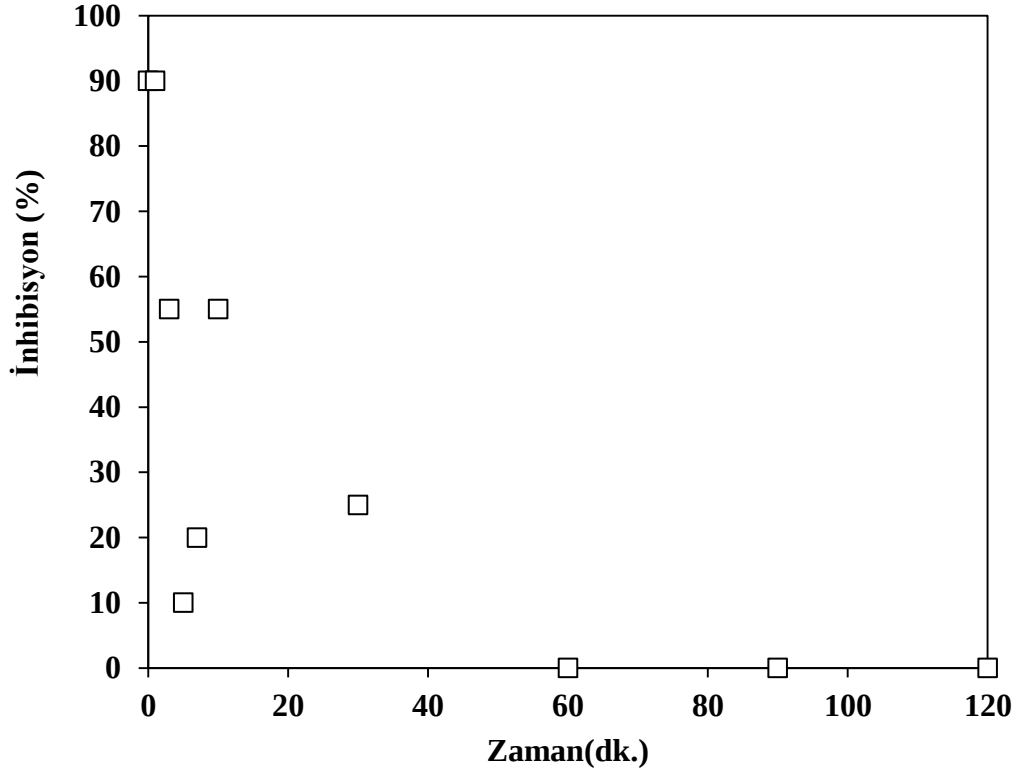
BPA numunelerinde PS/UV-C prosesinden sonra *D. magna* toksisitesindeki değişimlere bakılmamıştır. Bunun nedeni PS giderimi için kullanılan kimyasalın *D. magna* toksisitesinde girişime neden olmasıdır (Ölmez Hancı ve diğ., 2014).

4.5.2.2 $H_2O_2/UV-C$

BPA'nın $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile gideriminde *D. magna* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.27'te verilmiştir. Başlangıç anında inhibisyon değeri %90'dır. 5. dakikada inhibisyon %10'a düşmüş daha sonra tekrar artarak 10. dakikada %55 olmuştur. 10. dakikadan sonra ise toksisite azalmaya başlamıştır.

Devam eden sürelerde bağıl inhibisyonlar TOK giderim veriminin artması ve ara ürün TOK değerinin azalması ile azalma eğilimi göstermiş ve 60 dakikadan sonra inhibisyon görülmemiştir.

BPA 30. dakikada tamamen giderilmesine rağmen oluşan ara ürünlerin toksisitesinden dolayı 60. dakikaya kadar inhibisyon görüldüğü söylenebilir (bkz. Şekil 4.25 ve Şekil 4.27). Bu verilere göre reaksiyon 60. dakikada sonlandırılabilir.



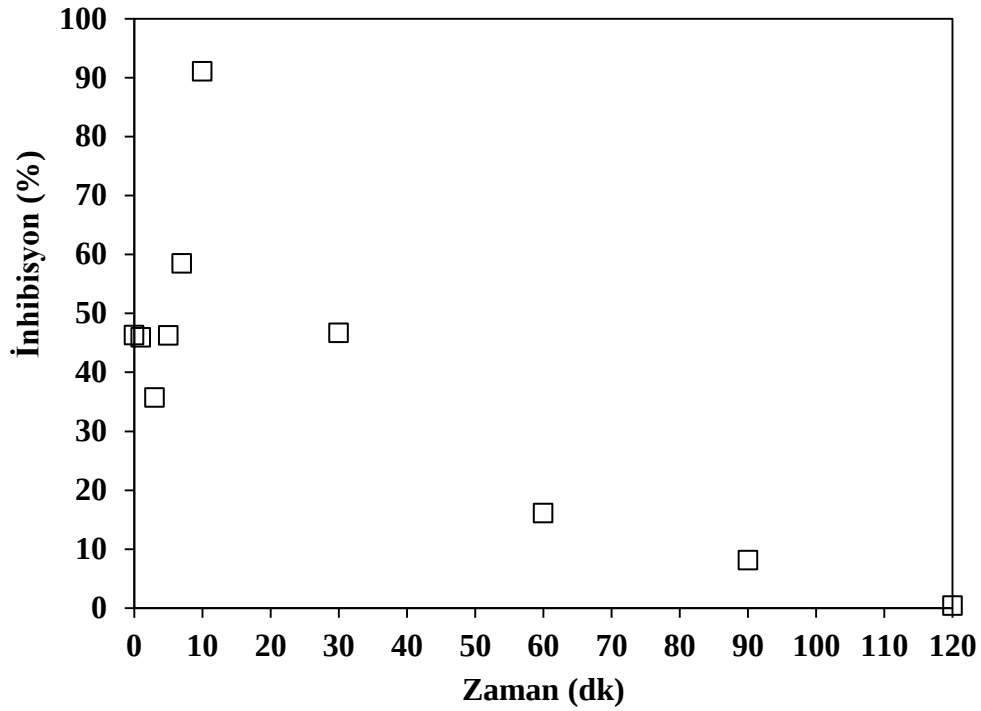
Şekil 4.27 : Gerçek su numunesinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile gideriminde *D. magna* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA₀=20 mg/L (88 µM), TOK₀=24 mg/L, H₂O₂₀=2,5 mM, pH₀=8,6).

4.5.3 *Pseudokirchneriella subcapitata*

4.5.3.1 PS/UV-C

BPA'nın PS/UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.28'de verilmiştir. %46 olan başlangıç inhibisyonu 3. dakikada %36 değerine inmiş daha sonra artarak 10. dakikada %91 olmuştur. 10. dakikadan sonra inhibisyon azalmış, reaksiyon sonunda ise detoksifikasyon sağlanmıştır.

30 dakikada tamamen giderilen BPA'ya rağmen, reaksiyonun bu dakikadan sonraki kısmında oluşan ara ürünlerin inhibisyona neden olduğu söylenebilir. İnhibisyon TOK gideriminin artması ve teorik olarak hesaplanan ara ürün TOK değerlerinin düşmesiyle paralel olarak azalış göstermiştir (Şekil 4.23).



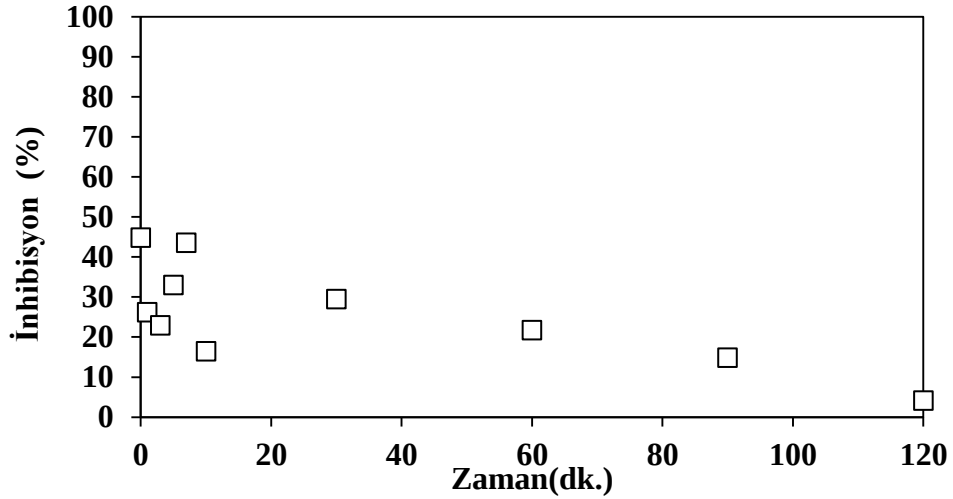
Şekil 4.28 : Gerçek su numunesinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_0=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

4.5.3.2 H_2O_2 /UV-C

BPA'nın H_2O_2 /UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.29'da verilmiştir. H_2O_2 /UV-C prosesi ile BPA gideriminde *P. subcapitata* inhibisyonu reaksiyonun başlangıcında %45 olarak saptanmıştır. Reaksiyonun 3. dakikasında düşen inhibisyon 7. dakikada %44'e yükselmiştir. Reaksiyonun devamında ise inhibisyon giderek azalmış ve 120. dakikada %4 değerine düşmüştür.

BPA'nın 30. dakikada tamamen giderilmesine rağmen reaksiyonun devamında inhibisyonun yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun BPA arıtımında oluşan ara ürünlerden kaynaklandığı söylenebilir.

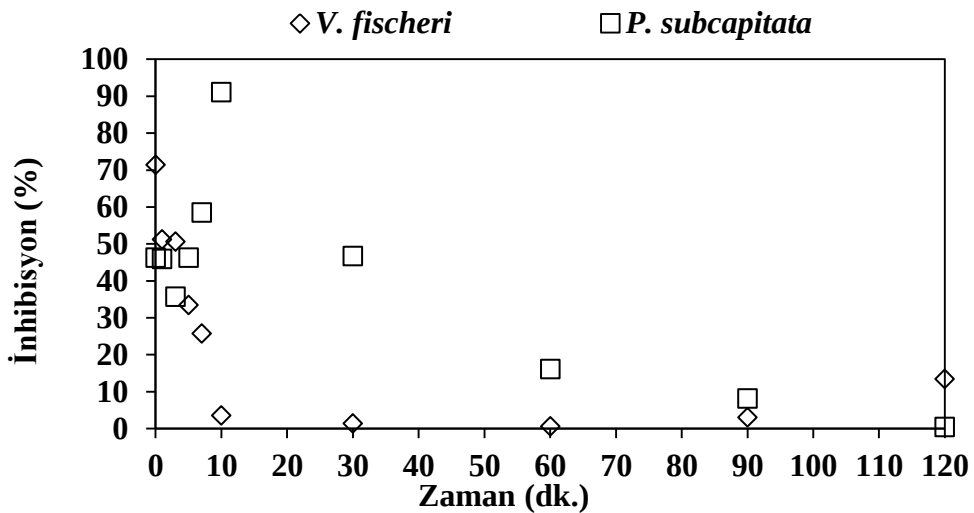
PS/UV-C prosesiyle BPA arıtımına benzer şekilde H_2O_2 /UV-C prosesinde de inhibisyon yavaş yavaş azalmakta ve ancak reaksiyonun sonunda yok denecek kadar az değerlere inmektedir. Bu nedenle reaksiyonun 120 dakika boyunca devam ettirilmesi önerilmektedir.



Şekil 4.29 : Gerçek su numunesinde BPA'nın $H_2O_2/UV-C$ prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_0=24$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

4.5.4 Karşılaştırma

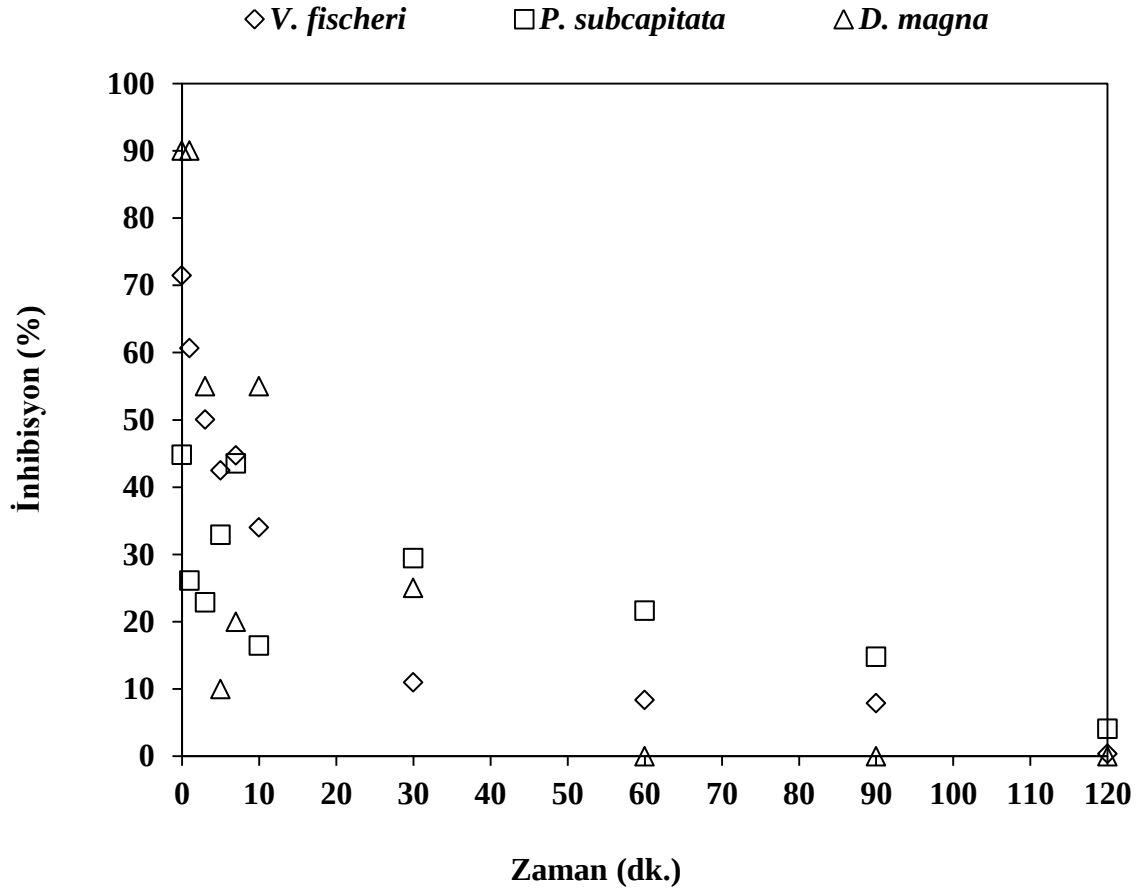
BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.30'da verilmiştir. Başlangıç inhibisyon değerleri *V. fischeri* ve *P. subcapitata* için sırasıyla %71 ve %46'dır. 10. dakikada inhibisyon *P. subcapitata* için en yüksek değerini (%91) almasına rağmen, *V. fischeri* için 10. dakikada inhibisyon görülmemiştir. Reaksiyonun 90. dakikasında her iki toksisite deneyleri için inhibisyonun azalması reaksiyonun bu dakikada sonlandırılabilceğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.30 : Gerçek su numunesinde BPA'nın PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $BPA_0=20$ mg/L ($88 \mu M$), $TOK_0=24$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.31'de verilmiştir. Başlangıç inhibisyon değerleri *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* için sırasıyla %72, %45 ve %90'dır.

D. magna ile yapılan toksisite analizlerine göre 60. dakikada inhibisyon görülmemiştir. *V. fischeri* ve *P. subcapitata* organizmaları ile gerçekleştirilen analizlerde ise inhibisyon reaksiyon sonunda ancak yok denecek kadar azalmıştır. Bu yüzden reaksiyonun 120. dakikaya kadar sürdürülmesi önerilmektedir.



Şekil 4.31 : Gerçek su numunesinde BPA'nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: BPA₀=20 mg/L (88 µM), TOK₀=24 mg/L, PS₀=2,5 mM, pH₀=8,6).

4.6 Gerçek Su Numunesinde OPEO ve Oksidasyon Ürünlerinin Toksisiteleri

GS2 numunesinde PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile arıtılan OPEO ve ileri oksidasyon ürünlerinin akut toksik etkileri belirlenmiştir.

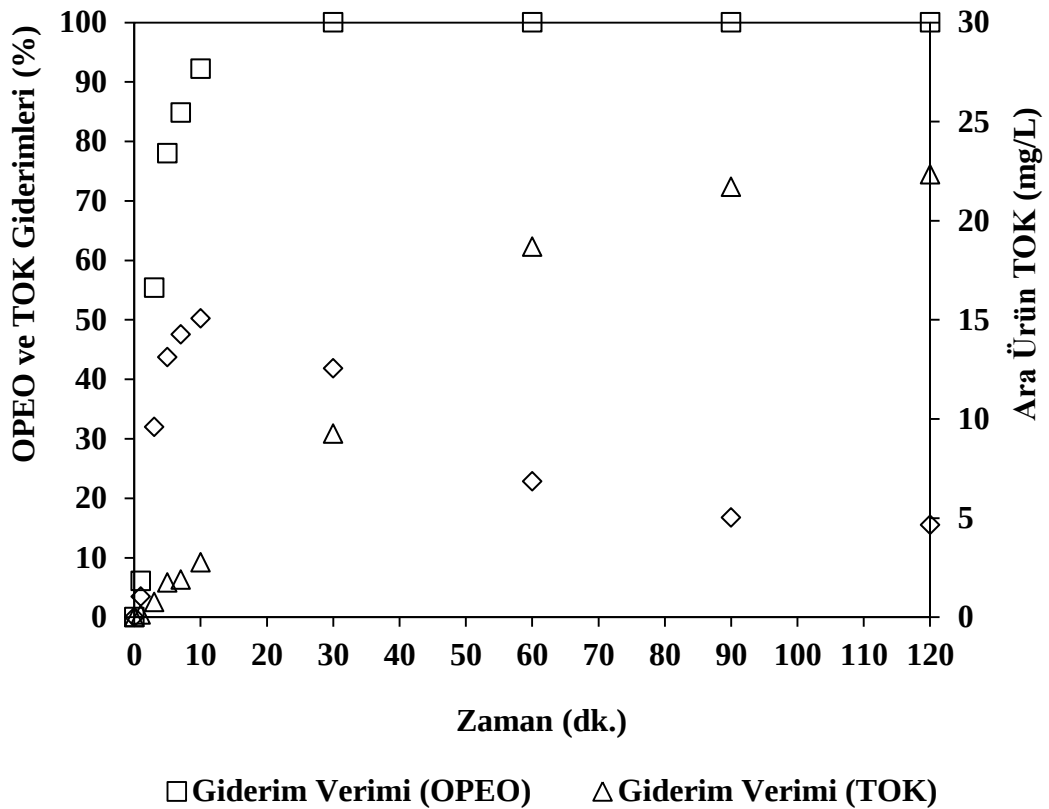
4.6.1 *Vibrio fischeri*

4.6.1.1 PS/UV-C

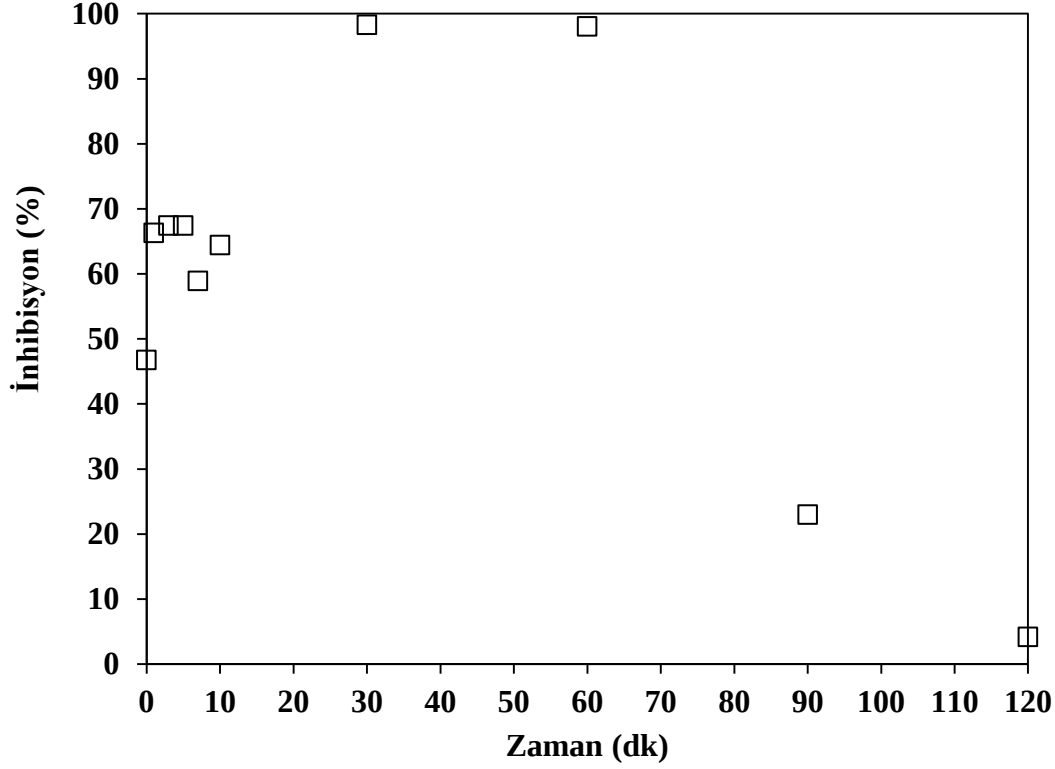
BPA model kirleticisinin PS/UV-C ile arıtımı sırasında elde edilen OPEO, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonları Şekil 4.32, arıtılmış sulu BPA çözeltilerinin *V. fischeri* üzerine inhibisyonları ise Şekil 4.33'te verilmiştir.

20 mg/L OPEO, 2,5 mM PS konsantrasyonu ve pH 8,6'ta gerçekleştirilen PS/UV-C deneyinin başlangıç *V. fischeri* inhibisyon değeri %47 olarak bulunmuştur. 3. dakikada artan inhibisyon 7. dakikada azalmıştır.

Reaksiyonun 30. dakikasında, OPEO'nun tamamen giderilmesine rağmen inhibisyon %98 değerine yükselmiştir. Bu durum oksidasyon ara ürünlerinin OPEO'ya göre çok daha yüksek toksisiteye sahip olduğunu göstermiştir. İnhibisyon 60. dakikadan sonra azalarak reaksiyon sonunda %4'e düşmüştür.



Şekil 4.32 : Gerçek su numunesinde PS/UV-C prosesi için elde edilen OPEO, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).



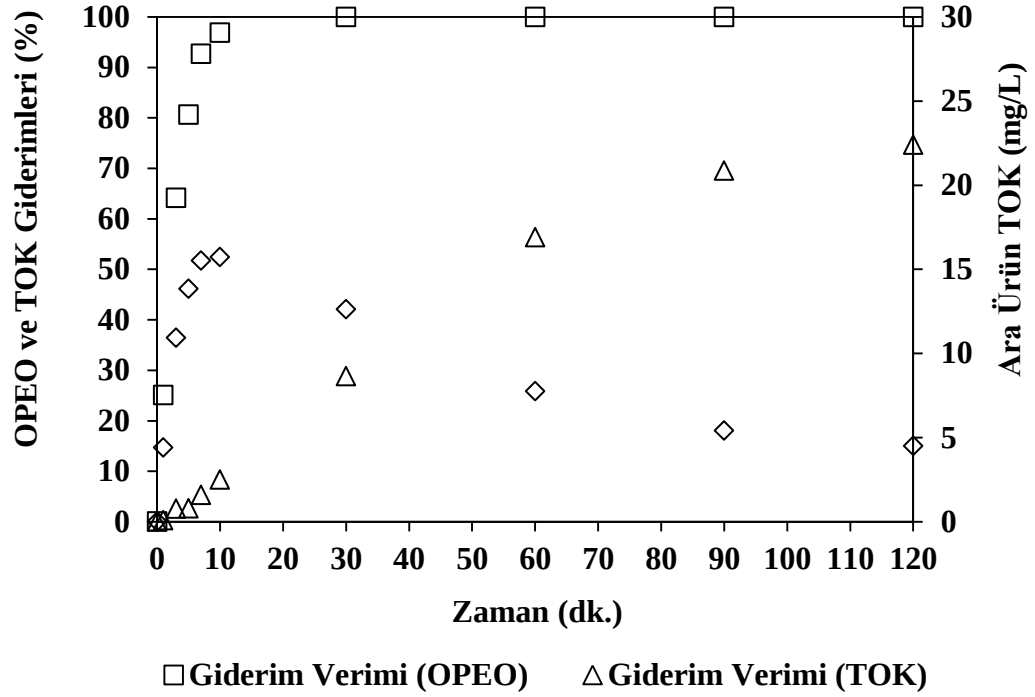
Şekil 4.33 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile gideriminde *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

4.6.1.2 H_2O_2 /UV-C

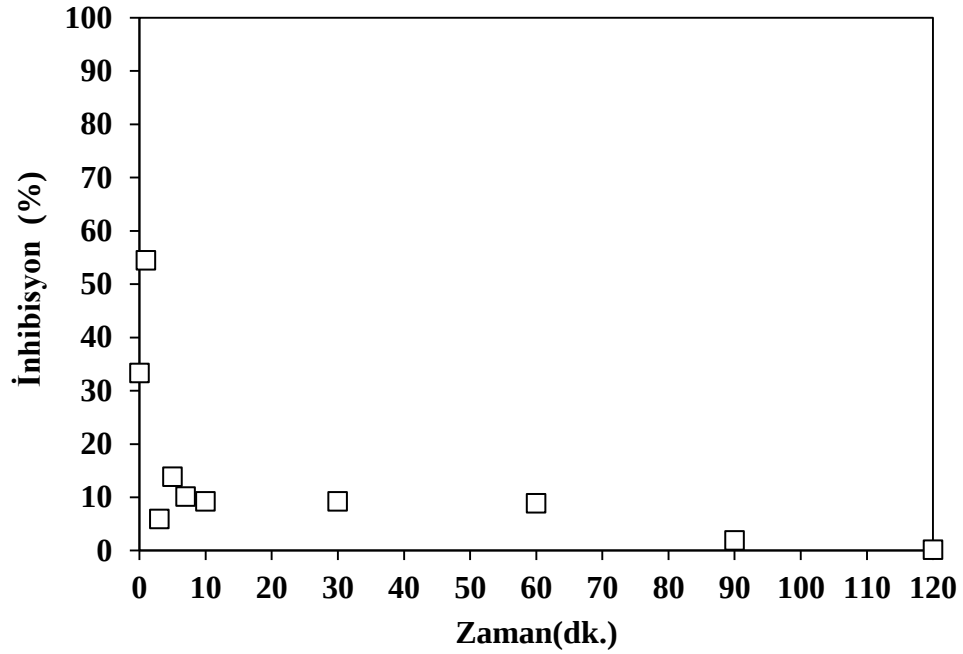
H_2O_2 /UV-C prosesi için elde edilen OPEO, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler Şekil 4.34, OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile gideriminde *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler ise Şekil 4.35'te verilmiştir. 30. dakikada OPEO tamamen giderilmiş, TOK giderimi %29, teorik olarak hesaplanan ara ürün TOK değeri ise 12,6 mg/L olarak bulunmuştur.

Ara ürün TOK konsantrasyonu 10. dakikada en yüksek değerine ulaşarak 15,7 mg/L değerini almıştır. Başlangıç inhibisyon değeri *V. fischeri* için %33 olarak bulunmuştur.

Reaksiyonun ilk dakikasında inhibisyon artarak en yüksek değerini (%54) almıştır. Devam eden reaksiyon sürelerinde salınım gösteren inhibisyon 90. ve 120. dakikalarda neredeyse yok denecek seviyelere inmiştir (<%1). Bu sonuçlar ışığında H_2O_2 /UV-C prosesinin işletme masrafları dikkate alınarak ekonomik olması açısından 90. dakikada arıtmanın durdurulması önerilmektedir.



Şekil 4.34 : Gerçek su numunesinde H_2O_2 /UV-C prosesi için elde edilen OPEO, TOK giderim verimleri ve ara ürün TOK konsantrasyonundaki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).



Şekil 4.35 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile gideriminde *V. fischeri* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

4.6.2 *Daphnia magna*

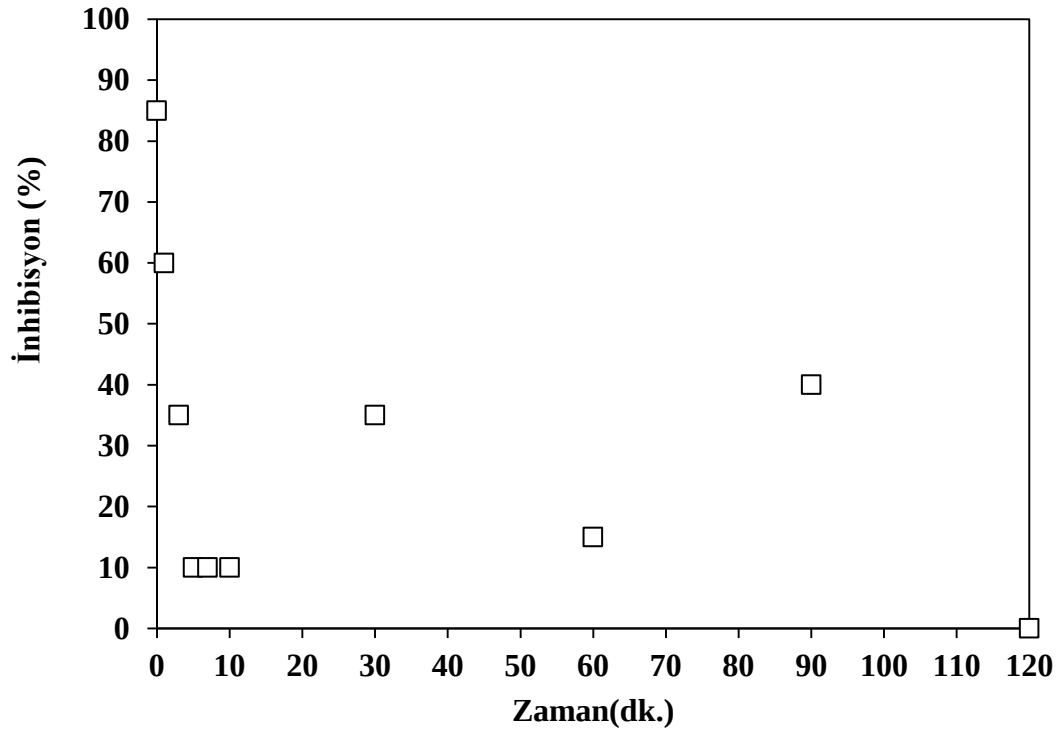
4.6.2.1 PS/UV-C

OPEO numunelerinde PS/UV-C prosesinden sonra *D. magna* toksisitesindeki değişimlere bakılmamıştır. Bunun nedeni PS giderimleri için kullanılan kimyasalın *D. magna* toksisitesinde girişime neden olmasıdır (Ölmez-Hancı ve diğ., 2014).

4.6.2.2 H₂O₂/UV-C

OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile gideriminde *D. magna* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.36'da verilmiştir. Başlangıç inhibisyon değeri *D. magna* için %85'tir. Inhibisyon 5. dakikaya kadar azalmış beş ve 10. dakikalar arasında %10 olarak sabit kalmıştır.

30. dakikada OPEO'nun tamamen giderilmesine rağmen inhibisyon tekrar artmıştır. İnhibisyon 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda tamamen giderilmiştir (Şekil 4.34).

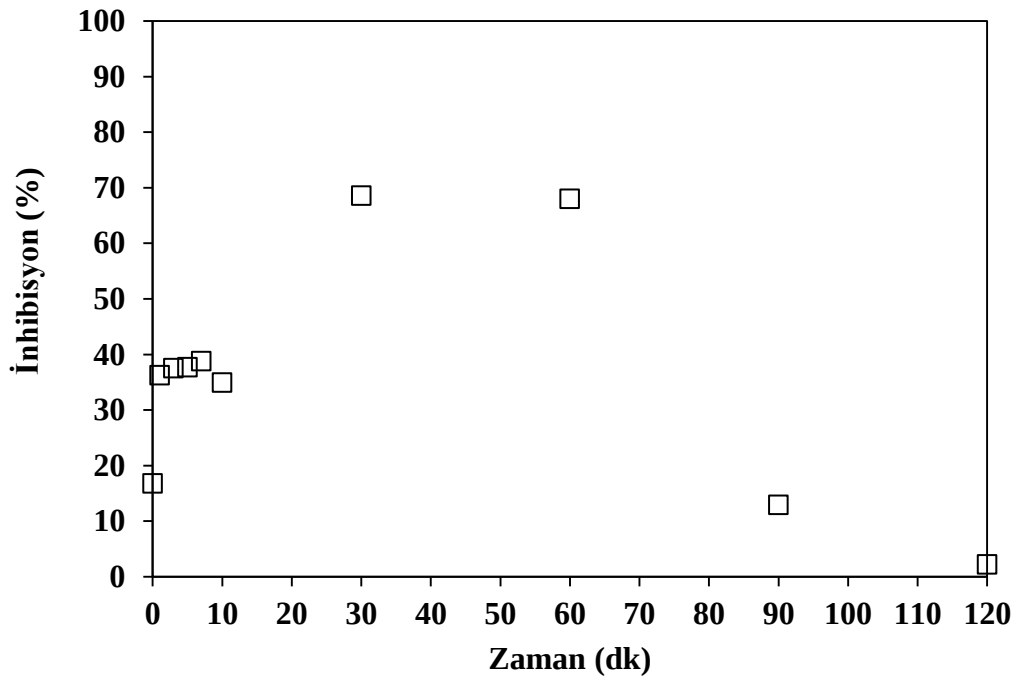


Şekil 4.36 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun H₂O₂/UV-C prosesi ile gideriminde *D. magna* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: OPEO₀=20 mg/L (47 µM), TOK₀=22 mg/L, H₂O₂₋₀=2,5 mM, pH₀=8,6).

4.6.3 *Pseudokirchneriella subcapitata*

4.6.3.1 PS/UV-C

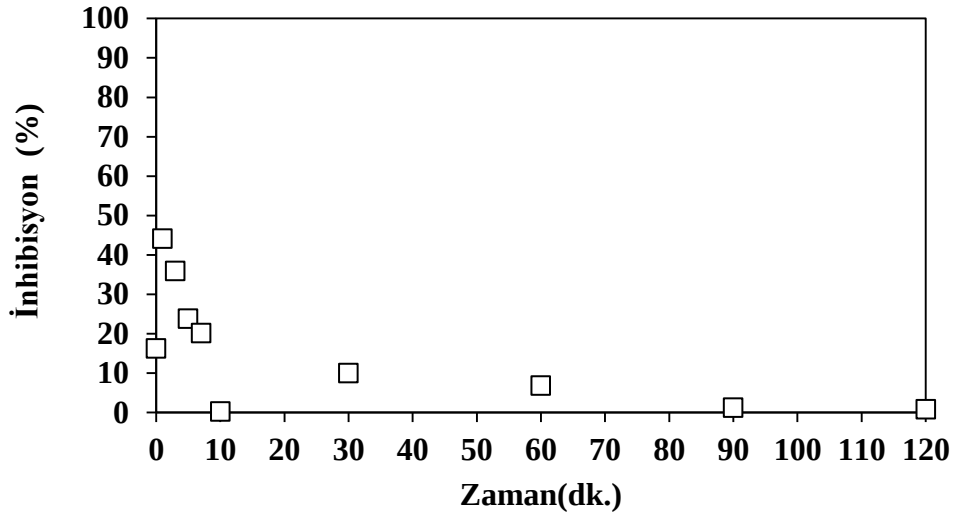
OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.37'de verilmiştir. Ham OPEO sulu çözeltisinin başlangıçta sahip olduğu %17 inhibisyon, OPEO'nun tamamen gideriminin gerçekleştiği 30. dakikada %69 ile en yüksek değerini almıştır (Şekil 4.32). Devam eden sürelerde inhibisyon azalmış ve reaksiyon sonunda detoksifikasyon sağlanmıştır.



Şekil 4.37 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

4.6.3.2 H_2O_2 /UV-C

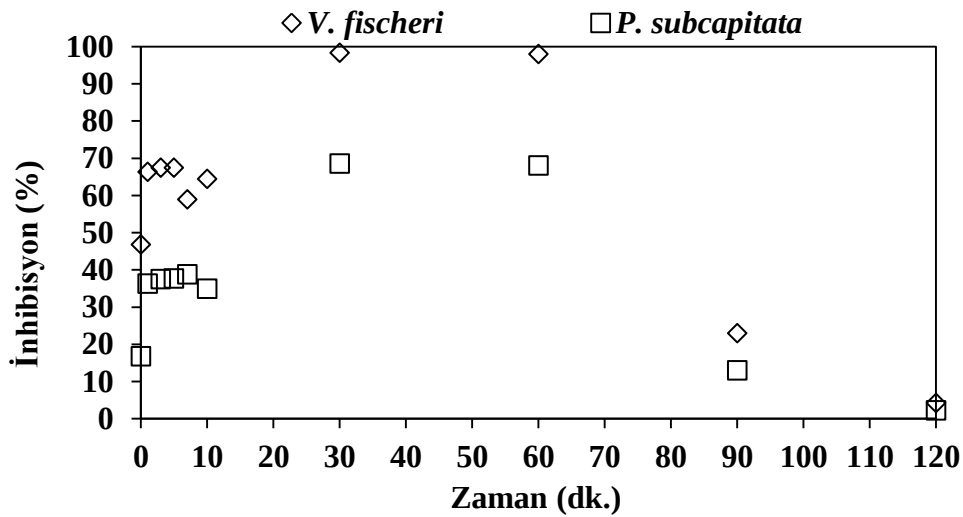
OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.38'te verilmiştir. Bu deney için başlangıç inhibisyon değeri %16'dır. Reaksiyonun birinci dakikasında inhibisyon değerleri artmış, ardından 10. dakikaya kadar azalmış ve OPEO'nun gideriminin %97 olduğu 10. dakikada inhibisyon görülmemiştir (Şekil 4.34). 30. dakikada artarak %10 olan inhibisyon bu dakikadan sonra azalmış ve reaksiyon sonunda da herhangi bir inhibisyon görülmemiştir.



Şekil 4.38 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile gideriminde *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{2-0}=2,5$ mM, $pH_0=6,8$).

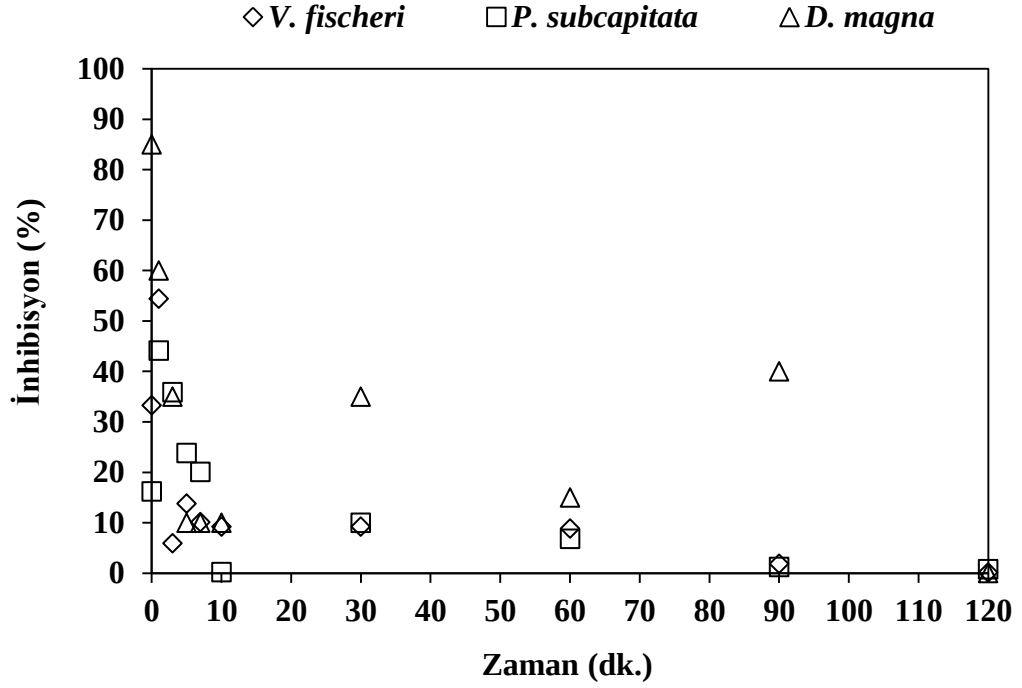
4.6.4 Karşılaştırma

OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.39'da verilmiştir. Başlangıç inhibisyon değerleri *V. fischeri* ve *P. subcapitata* için sırasıyla %47 ve %17'dir. OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında inhibisyonlar 30. ve 60. dakikalarda en yüksek değerlerini almıştır (*V. fischeri* için %98, *P. subcapitata* için %68). Her iki organizma için de reaksiyon sonunda herhangi bir inhibisyonun gözükmeyle 120. dakikada reaksiyonun sonlandırılabilceği söylenebilir.



Şekil 4.39 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L ($47 \mu M$), $TOK_0=22$ mg/L, $PS_0=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* toksisitesindeki değişimler Şekil 4.40'da verilmiştir. *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* için başlangıç inhibisyon değerleri sırasıyla %33, %16 ve %85'tir. 10. dakikada *P. subcapitata* için inhibisyon gözlenmezken, aynı dakikada *V. fischeri* ve *D. magna* için inhibisyon %9 ve %10'dur. Reaksiyon boyunca her üç toksisite deneyi için inhibisyonun 120. dakikada nerdeyse hiç görülmemesi bu dakikada reaksiyonun sonlandırılabilceğini göstermiştir.



Şekil 4.40 : Gerçek su numunesinde OPEO'nun H_2O_2 /UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* toksisitesindeki değişimler (Reaksiyon koşulları: $OPEO_0=20$ mg/L (47 μ M), $TOK_0=22$ mg/L, $H_2O_{20}=2,5$ mM, $pH_0=8,6$).

5. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Bisfenol A(BPA) ve oktilfenol etoksilat (OPEO) model kirleticilerinin arıtımında PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon proseslerinin uygulanabilirliği incelenmiştir. Deneylerin Distile su (DS), Gerçek Su 1 (GS1) ve Gerçek Su 2 (GS2) ortamlarındaki proses performansları BPA, OPEO, TOK, oksidan ve pH parametrelerine bakarak karşılaştırılmıştır. PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile yapılan arıtılabilirlik deneyleri için *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisite analizleri gerçekleştirilmiş, *D. magna* toksisite analizleri ise sadece H₂O₂/UV-C deneyleri sırasında ölçülmüştür.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Gerçek su numunelerinin incelenen PS/UV-C ve H₂O₂/UV-C prosesleri ile etkin mineralizasyon sağlanmıştır. Model kirleticileri içeren gerçek su numunelerinde yapılan fotokimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında BPA ve OPEO'nun tamamen giderimi için daha uzun arıtma sürelerine ihtiyaç duyulmuştur. Benzer şekilde TOK giderimleri de olumsuz yönde etkilenmiştir.
- BPA giderimi PS/UV-C prosesiyle yapılan deneyde DS'de 5. dakikada, GS1 ve GS2'de 20. dakikada; H₂O₂/UV-C prosesiyle yapılan deneyde ise DS için 7. dakikada GS1 ve GS2 için 30. dakikada gerçekleşmiştir.
- BPA'nın PS/UV-C ile arıtımında, TOK giderim verimleri reaksiyon sonunda DS (%70 TOK giderimi) ile yapılan deneyde GS1 (%25 TOK giderimi) ve GS2 (%28 TOK giderimi) numunelerine göre daha yüksektir. TOK gideriminin reaksiyon sonunda DS için %84 GS1 ve GS2 için sırasıyla %45 ve %48 olduğu H₂O₂/UV-C prosesinde de PS/UV-C prosesine benzer şekilde DS ile yapılan deneyde daha yüksek giderim verimi elde edilmiştir.
- PS/UV-C prosesiyle OPEO giderimi DS için 5., GS1 ve GS2 için 10. ve 20. dakikalarda; H₂O₂/UV-C prosesiyle DS için 5., GS1 ve GS2 için sırasıyla 20 ve 30. dakikalarda tamamen giderilmiştir.
- OPEO'nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında TOK giderimlerinin reaksiyon sonunda DS ile hazırlanan numunede %92, GS1 ve GS2 için %74, H₂O₂/UV-C

prosesinde ise reaksiyon sonunda DS için %92, GS1 için %69, GS2 için ise %75 olduğu bulunmuştur.

- GS1 ve GS2 numunelerinde BPA ve TOK gideriminin DS ortamına göre daha yavaş gerçekleşmesi, numunelerin organik ve inorganik madde içeriğinin radikaller için rekabet etmesine ve bu nedenle fotokimyasal oksidasyon prosesini kısmen inhibe etmesine bağlanmıştır.
- GS1 ve GS2’de oksidan tüketiminin DS ile yapılan deneye göre daha az olmasının nedeni GS1 ve GS2 numunelerinde bulunan doğal organik maddelerin UV-C ışığını kısmen absorbe etmesi ve bu nedenle PS ve H₂O₂ ile UV-C ışığı için rekabet etmesine bağlanmaktadır.
- GS1 ve GS2 numuneleriyle yapılan deneylerde pH alkaliniteye rağmen düştüğü için reaksiyon süresince karboksilik asit oluşumu olduğu söylenebilir. PS/UV-C prosesinde H₂O₂/UV-C prosesine göre DS ile hazırlanan numunelerde, pH daha fazla düşmüştür. GS1 ve GS2 numuneleriyle yapılan deneylerde en fazla pH düşüşü OPEO’nun PS/UV-C prosesiyle arıtımında gerçekleşmiştir. Bu durumun alkaliniteye bağlı pH’sı düşürecek kuvvetli asit oluşumunun yanı sıra, PS/UV-C prosesiyle de bağlantılı olduğu sonucuna varılmıştır.
- BPA’nın PS/UV-C ile arıtıldığı deneylerde *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisite analizleri yapılmış ve 90. dakikada inhibisyonun yeterince azaldığına ve bu dakikada reaksiyonun sonlandırılabilceğine karar verilmiştir. BPA’nın H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* toksisitesindeki değişimler incelendiğinde sırasıyla 60., 120. ve 120. dakikalarda inhibisyonun görülmemesi reaksiyonun 120. dakikada durdurulması gerektiğini göstermiştir.
- OPEO’nun PS/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri* ve *P. subcapitata* toksisitesinde, her iki organizma için de reaksiyon sonunda herhangi bir inhibisyonun gözükmeşiyle 120. dakikada reaksiyonun sonlandırılabilceği söylenebilir. OPEO’nun H₂O₂/UV-C prosesi ile arıtımında *V. fischeri*, *P. subcapitata* ve *D. magna* toksisitesinde, reaksiyon boyunca her üç toksisite deneyi için inhibisyonun 120. dakikada nerdeyse hiç görülmemesi reaksiyonun bu dakikada sonlandırılabilceğini göstermiştir.

Gerçekleştirilen çalışmada sülfat ve hidroksil radikali bazlı fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile suda bulunan endokrin bozucu bileşiklerin hızlı ve etkin bir şekilde giderilebildiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte fotokimyasal arıtma sonunda endokrin bozucu ve toksik etkilerinin de tamamen yok edildiği bulunmuştur. İncelenen ileri oksidasyon proseslerinin su arıtımında mikrokirleticilerin oksidasyonunda başarı ile kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahel, M., Scully, F.E., Hoigne, J. ve Giger, W.** (1994). Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenolpolyethoxylates in natural-waters. *Chemosphere*, 28, 1361–1368.
- Anderson, H. R., Halling Sorensen, B. ve Kusk, K. O.** (1999). A parameter for detecting estrogenic exposure in the copepod *Acartia tonsa*. *Ecotoxicological Enviroment Safety*, 44, 56-61.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A. ve Marotta R.** (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D. ve González, M.A.** (2006). Cobalt-mediated activation of peroxymonosulphate and sulphate radical attack on phenolic compounds. implications of chloride ions. *Environmental Science and Technology*, 40, 1000-07.
- Akın A.**, (2009). Bir tekstil yüzey aktif maddesinin H₂O₂/UV-C prosesiyle arıtılabilirliğinin yanıt yüzey yöntemiyle modellenmesi ve optimizasyonu, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Alexander, H. C., Dill, D. C., Smith, L. W., Guiney, P. D. ve Dorn, P.** (1988). Bisphenol-A: Acute aquatic toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7, 19-26.
- Anonim** (2008). Toksikoloji. Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Edirne.
- Aytaç E.** (2013), Oxidation of aqueous bisphenol a with the fenton's reagent: The effects of operating parameters on process performance and toxicity evaluations. (Yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Bayer A.G.** (1999). Fish, Juvenile growth test (*Oncorhynchus mykiss*) of Bisphenol-A. Study Number: 707 A/98FF.
- Baykan, Ö.** (2007). Kurşun Nitrat (Pb(NO₃)₂) Metal Tuzunun *Daphnia magna* (Straus 1820) (*Cladocera, Crustacea*) Üzerindeki Akut Toksik Etkisinin Araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- Benitez F.J., Beltran Heredia J., Acero J.L. ve Gonzalez T.** (1996). Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: Ozone/UV radiation and H₂O₂/UV radiation. *Water research*, 30, 1597-1604.
- Biles, J.E., Mcneal, T.P., Begley, T.H. ve Hollifield, H.C.** (1997). Determination of Bisphenol-A in reusable polycarbonate food-contact plastics and migration to food simulating liquids. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 45, 3541-3544.

- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W. ve Tolman, C. A.** (2001). Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 73, 627-637.
- Brotons, J.A., Olea Serrano, M.F., Villalobos, V.P. ve Olea, N.** (1995). Xenoestrogens released from lacquer coatings in food cans. *Environmental Health Perspective*, 103, 608-612.
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W. ve Ross, A.** (1988). Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 17, 513-886.
- Carey, J.H.** (1992). An introduction of AOPs for destruction of organics in wastewater. *Water Pollution Research*, 27, 1-21.
- Caspers, N.** (1998). No estrogenic effects of bisphenol A in *Daphnia magna* Straus. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 61, 143-148.
- Choi, K. ve Meir, P.G.** (2001). Toxicity evaluation of metal plating wastewater employing the Microtox assay: a comparison with cladocerans and fish. *Environmental Toxicology*, 16(2), 136-41.
- Cirik, S. ve Gökpinar, S.** (1993). Plankton Bilgisi ve Kültürü. Su Ürünleri Fakülte Yayınları No:47, Ders Kitabı Dizini No:19, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Cousins, I. T., Staples, C. A., Klecka, G. M. ve Mackay, D.** (2002). A multimedia assessment of the environmental fate of bisphenol A. *HERA*, 8, 1107-1135.
- Criquet, J., Nebout, P., Vel Leitner, N.K.,** (2010). Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation. *Water Science and Technology*, 61.5, 1221-26.
- Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W. ve Green S.A.** (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water research*, 33, 2315-28.
- Çetinkaya, S.** (2009). Endokrin çevre bozucular ve ergenlik üzerine etkileri. *Dicle Tıp Dergisi*, 36, 59-66.
- De Laat, J., Le, T.G.,** (2005). Kinetics and modelling of the Fe(III)/HO system in the presence of sulphate in acidic aqueous solutions. *Environmental Science and Technology*, 39, 1811-18.
- EC (European Commission)** (2002). Opinion of the Scientific Committee on Food on Bisphenol A, Scientific Committee on Food, SCF/CS/PM/3936 Final.
- Erdinç E.** (2006), Tekstil endüstrisinde kullanılan noniyonik yüzeyaktif maddelerin H₂O₂/UV-C oksidasyonu ve biyolojik arıtılabilirliği. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Farre', M. ve Barcelo', D.** (2003). Toxicity Testing of Wastewater and Sewage Sludge by Biosensors, Bioassays and Chemical Analysis. *Trends Analytical Chemistry*, 22, 299-310.
- Fernández Alba, A.R., Guil, L.H., López, G.D. ve Chisti, Y.** (2001). Toxicity of pesticides in wastewater: a comparative assessment of rapid bioassays. *Analytica Chimica Acta*, 426, 289-301.

- Fernandez, A. M., Held, U., Willing, A., Breuer, W. H.,** (2004). New green surfactants for emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings*, 53 (2005) 246–255.
- Fromme, H., K  chler, T., Otto, T., Pilz, K., M  ller, J. ve Wenzel A.** (2002). Occurrence of Phthalates and Bisphenol A and F in the Environment. *Water Res.* 36, 1429–38.
- Furhacker, M., Scharf, S. ve Weber, H.** (2004). Bisphenol A: Emissions from Point Sources. *Chemosphere* 41, 751–756.
- Garcia, RS. ve Losada, PP.** (2004). Determination of bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis and chloro hydroxy derivatives by liquid chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1032, 37–43.
- Gen  , B.** (2013).   evresel   strojenlerden oktilfenol  n peroksidis  lfat/UV-C ve peroksimonos  lfat/UV-C fotokimyasal ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı. (Y  ksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik   niversitesi Fen Bilimleri Enstit  s  .
- Glaze, W.H., Kang, J.W. ve Chapin, D.H.** (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335–352.
- Goi A.,** (2005). Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation. Tallinn University Of Technology, Faculty of Chemical and Materials Technology Department of Chemical Engineering.
- G  ltekin, I. ve Ince, N.H.** (2007). Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 85, 816-832.
- G  rb  z, H. ve   nal  n, S. K.** (1998). Su Piresi (*Daphnia magna*)' nin Farklı K  lt  r Ortamlarında Yetistirilmesi. *Tr. J. of Veterinary and Animal Sciences*, 22, 237–242, T  bitak.
- Heijerick, D.G., De Schampelaere, K.A.C. ve Janssen, C.R.** (2002). Biotic ligand model development predicting Zn toxicity to the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: possibilities and limitations. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133, 207-218.
- Hernando, M.D., Fern  ndez Alba, A.R., Tauler, R. ve Barcel  , D.** (2005). Toxicity assays applied to wastewater treatment. *Talanta*, 65, 358-366.
- His Jien, C., Gia Luen, G., Dyi Hwa, T., Chen Li, C. ve Shir Ly, H.** (2006). Growth factors, kinetics and biodegradation mechanism associated with *Pseudomonas nitroreducens* TX1 grown on octylphenol polyethoxylates. *Journal of Environmental Management*, 80, 279-286.
- Huang, K., Zhao, Z., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A.,** (2005). Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, 61, 551-60.
- IPPC,** (2003). Guidance for the Textile Sector. S6.05/2,12/07/02, Bristol.
-   mren, C.,   lmez Hancı, T., Kabda  lı, I., T  nay, O. ve Arslan Alaton,   .** (2010). Peroksimonos  lfat (okson)/UV-C fotokimyasal prosesi ile dimetil fitalatın giderimi,   t   Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrol  , 20, 39-47.

- ISO 11348-3**, (2007). Water Quality - Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio Fischeri* (Luminescent Bacteria Test) Part 3: Method Using Freeze-Dried Bacteria. ISO 11348-3/TC 147/SC 5, Geneva.
- ISO 6341**, (2011). Water Quality - Determination of the Inhibition of the Mobility of *Daphnia Magna* Straus (*Cladocera*, *Crustacea*) - Acute Toxicity Test. ISO/ DIS 6341/TC 147/SC 5, Geneva.
- Johnson, I. ve Harvey, P.** (2002). Study on the Scientific Evaluation of 12 Substances in the Context of Endocrine Disrupter. Priority List of Actions European Commission, Wrc-NsfRef: Uc 6052.
- Karaarslan M.** (2012). İleri Oksidasyon Prosesleri ile Sulardan Doğal Organik Madde Giderimi. (Yüksek Lisans Tezi), Aksaray Üniversitesi, Aksaray.
- Kelce, W.R. ve Wilson, E.M.** (2001). Antiandrogenic Effects of Environmental Endocrine Disruptors. In: Metzler M (ed). The Handbook of Enviromental Chemistry, Endocrine Disruptors Part 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; p. 39-61.
- Khan, J.A., He, X., Khan, H.M., Shah, N.S. ve Dionysiou, D.D.** (2013). Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/S₂O₂-8/Fe²⁺ and UV/H₂SO₅/Fe²⁺ processes: A comparative study. Chemical Engineering Journal, 218, 376-383.
- Kılıç, M. Y. ve Kestioğlu, K.** (2008): Endüstriyel atıksuların arıtımında ileri oksidasyon prosesleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13, 67-80.
- Kim, J., Korshin, G.V. ve Velichenko, A.B.** (2005). Comparative study of electrochemical degradation and ozonation of nonylphenol. *Water Res.*, 39, 2527–2534.
- Kloas, W., Lutz, I. ve Einspanier, R.** (1999). Amphibians as a model to study endocrine disruptors. II, Estrogenic activity of environmental chemicals in vitro and in vivo. *Science of the Total Environment*, 225, 59-68.
- Krause, H., Schweiger, B., Schuhmacher, J., Scholl, S. ve Steinfeld, U.** (2009). Degradation of the endocrine disrupting chemicals (EDCs) carbamazepine, clofibric acid, and iopromide by corona discharge over water. *Chemosphere*, 75 (2), 163–168.
- Krishnan, V. ve Safe, S.** (1993). Polychlorinated biphenyls (PCBs), Dibenzop-dioxins (PCDDs), and dibenzofurans (PCDFs) as antiestrogens in MCF-7 human breast cancer cells: quantitative structure-activity relationships. *Toxicological Application of Pharmacology*, 120, 55-61.
- Kurt, P.B.** (2000). Karadeniz-Samsun Kıyı Şeridinde Çeşitli Organik Kirleticilerin Midye ve Deniz Suyunda İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Laat, D.J., Le, G.T. ve Legube, B.** (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55, 715-723.

- Lara Martin, P. A., Gomez Parra, A., Köchling, T., Sanz, J. L., Amils, R. ve Gonzales Mazo, E.** (2007). Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments. *Environmental Science and Technology*, 41, 3573-3579.
- Lau, T.K., Chu, W. ve Graham, N.J.D.** (2007). The aqueous degradation of butylated hydroxyan isole by $UV/S_2O_8^{2-}$: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environmental Science and Technology*, 41, 613-19.
- Lee, M.M.** (2007). Endocrine Disrupters. *A Current Review of Pediatric Endocrinology*, 109-18.
- Lee, J., Lee, B. C., Ra, J. S., Cho, J., Kim, I. S., Chang, N. I., Kim, H. K. ve Kim, S. D.** (2008). Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere*, 71 (8), 1582–1592.
- Legrini, O., Olivers, E. ve Braun, A.M.** (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Research*, 93, 671-98.
- Liu, Z., Kanjo, Y. ve Mizutani, S.** (2009). Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Science of the Total Environment*, 407, 731-748.
- Liwarska Bizokojc, E., Miksch, Korneliusz, Malachowska Jutsz, A. ve Kalka J.** (2005). Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants. *Chemosphere*, 58, 1249-1253.
- Maurino, V., Calza, P., Minero, C., Pelizzetti, E., Vincenti, M.,** (1997). Light-assisted 1,4-dioxane degradation. *Chemosphere*, 35, 2675-88.
- McLachlan, J.A., Simpson, E. ve Martin, M.** (2006). Endocrine disrupters and female reproductive health. *Best Practice Res. Clin. Endocrinol. Metab.*, 20, 46-63.
- Meesters, R.J.W. ve Schroder, H.F.** (2002). Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge. *Anal. Chem.* 74 (14): 3566–3574.
- Meyer, D.** (1997). American Dental Association From Bisphenol-a: Regulatory, scientific puzzle. *C and EN*, Washington.
- Mezcua, M., Martínez Uroz, M.A., Go´mez Ramos, M.M., Go´mez, M.J., Navas, J.M. ve Fern´andez Alba, A.R.** (2012). Analysis of synthetic endocrine-disrupting chemicals in food: A review. *Talanta*, 100, 90–106.
- Mokrini, A., Ousse, D. ve Esplugas, S.** (1997). Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Wat. Sci. Tech.*, 35(4), 95-102.
- Molkenthin M., Ölmez Hancı T., Jekel M.R. ve Arslan Alaton İ.** (2013). Photo-fenton-like treatment of BPA: Effect of UV light source and water matrix on toxicity and transformation products. *Water research*, 47, 5052-5064.
- Mora, V.C., Rosso, J.A., Le Roux, G.C., Martire, D.O. ve Gonzalez, M.C.** (2009). Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: a clean method for the degradation of pollutants. *Chemosphere*, 75, 1405-09.

- Mountfort, K.A., Kelly, J., Jickells, S.M. ve Castle, L.** (1997). Investigations into the potential degradation of polycarbonate baby bottles during sterilisation with consequent release of Bisphenol A. *Food Additives and Contamination*, 14, 737-740.
- Nasu M., Goto M., Kato H., Oshima Y. ve Tanaka H.** (2001). Study on Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater Treatment Plants. *Water Sci. Technol.* 43, 101–108.
- Neamtu, M., Popa, D.M. ve Frimmel, F.H.** (2009). Simulated solar UV-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1561-1567.
- Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P. ve Bonnel, C.** (1990). Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement de eaux: Measure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxide d'hydrogene. *Water Research*, 24, 157-168.
- Ning, B., Graham, N.J.D. ve Zhang, Y.** (2007). Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone-part I: Direct reaction. *Chemosphere*, 68, 1163-1172.
- Oehlmann, J., Schulte Oehlmann, U. ve Tillmann, M.** (2000). Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: Gastropoda) in the laboratory. Part I: bisphenol A and octylphenol. *Ecotoxicology*, 9, 383-97.
- Official Methods of Analysis**, (1980). Association of Official Analytical Chemistry. pp. 376-384, Washington D.C.
- Olea, N., Pulgar, R., Perez, P., Olea Serrano, F., Rivas, A., Novillo Fertrell, A., Pedraza, V., Soto, A.M. ve Sonnenschein, C.** (1996). Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. *Environmental Health Perspective*, 104, 298-305.
- Ölmez Hancı, T., İmren, C., Arslan Alaton, İ., Kabdaşlı, I. ve Tünay, O.** (2009). H₂O₂/UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: a case study with dimethyl phthalate. *Photoch. Photobio. Sci.*, 8, 620–627.
- Ölmez Hancı, T., Arslan Alaton, İ. ve Genç, B.** (2013). Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.01.032.
- Ölmez Hancı, T., Arslan Alaton, İ. ve Dursun D.** (2014). Investigation of the toxicity of common oxidants used in advanced oxidation processes and their quenching agents. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 330-335.
- Özkovalak N.** (2005). Interactions between azo dyes and selenium in their toxicity to *Dunaliella trtiolecta* and *Vibrio fischeri*. (Yüksek Lisans Tezi), Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.
- Park, S. Y., Lee, S. W. ve Choi, J.** (2006). Evaluation of genetic toxicity from environmental pollutants in *Daphnia magna* and *Chironomus tentans* for application in ecological risk assessment. *Environmental Engineering Research*, 11, 277-284.
- Parson, S.** (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publications.

- Porter, A. J., Hayden, N. J.,** (2004). Nonylphenol in the environment: A critical review, University of Vermont Dept. Of Civil and Environmental Engineering, Burlington VT 05405.
- Prokop, Z., Hanková, L. ve Jeřábek, K.** (2004). Bisphenol A synthesis-modelling of industrial reaktor and catalyst deactivation. *Reactive and Functional Polymers*, 60, 77-83.
- Rand, G.M. ve Petrocelli, S.R.** (1984). *Fundamentals of Aquatic Toxicology Method and Applications*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, USA.
- Reach** (2010). Annex XVII Restrictions Nonylphenol and its ethoxylates Guidance Note December.
- Rizzo, L.** (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45, 4311-4340.
- Ruby, E.G. ve McFall Ngai, M.J.** (1999). Oxygen-utilizing reactions and symbiotic colonisation of the squid light organ by *Vibrio fischeri*. *Trends in Microbiology*, 7, 414-420.
- Ruby, E.G. ve Nealson, K.H.** (1976). Symbiotic association of *Photobacterium fischeri* with the marine luminous fish *Monocentris japonica*: A model of symbiosis based on bacterial studies. *The Biological Bulletin*, 151, 574-586.
- Sanchez Polo, M., Rivera Utrilla, J., Mendez Diaz, J. D., Canonica, S. ve Von Gunten, U.** (2007). Photooxidation of naphthalenesulfonic acids: comparison between processes based on O₃, O₃/Activated carbon and UV/H₂O₂. *Chemosphere*, 68, 1814-1820.
- Sasai, R., Sugiyama, D., Takahashi, S., Tong, Z. W., Shichi, T., Itoh, H. ve Takagi, K.** (2003). The removal and photodecomposition of n-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. A*, 155 (1-3), 223-229.
- Schäfers, C. ve Wenzel, A.** (2000). Der Einfluss von Xeno-oestrogenen auf den Lebenszyklus von Fischen-Annual Report. *Fraunhofer Institute of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 32-33.
- Schmitz, R.P.H., Kretkowski, C., Eisentrager, A. ve Dott, W.** (1999). Ecotoxicological testing with new kinetic *Photorhabdus luminescens* growth and luminescence inhibition assays in microtitration scale. *Chemosphere*, 38(1), 67-78.
- Shah, S. N., He, X., Khan, M.H., Khan, J.A., O'Shea, K.E., Boccelli, D.L. ve Dionysiou, D.D.** (2013). Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 584-592.
- Sharma, V. K., Anquandah, G. A. K., Nesnas, N.,** (2008). Kinetics of the oxidation of endocrine disruptor nonylphenol by ferrate(VI). *Environmental Chemistry Letters*, 1610-1653.
- Sheehan, D.M.** (2000). Activity of environmentally relevant low doses of endocrine disruptors and the Bisphenol A controversy: Initial results confirmed. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine*, 224, 57-60.

- Solomon, G. M. ve Schettler, T.** (2000). Environment and health. Endocrine disruption and potential human health implications. *Can. Med. Assoc. J.*, 1116, 1467-1474.
- Stanbury, D.M.** (1989). Advances in Inorganic Chemistry. ed: Sykes A.G.. Academic Press: San Diego.
- Staples, C.A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T. ve Haris, L.R.** (1998). A Review of the Environmental Fate, Effects, and Exposures of Bisphenol A. *Chemosphere*, 36, 2149–2173.
- Staples, C. A., Woodburn, K., Caspers, N., Hall, T. ve Kle ka, G. M.** (2002). A Weight of Evidence Approach to the Aquatic Hazard Assessment of Bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment*, 8, 1083-1105.
- Stasinakis, S. A., Petalas, A.V., Mamais, D. ve Thomaidis, N. S.** (2008). Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals. *Bioresource Technology*, 99, 3458-3467.
- Şepçi, Ç.** (2014). Elektro/Fe²⁺/Persülfat Prosesi ile Fenol Gideriminin İncelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Tabata, A., Kashiwada, S. ve Ohnishi, Y.** (2001). Estrogenic influences of estradiol-17B, pnylphenol and bisphenol-A on Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) at detected Environmental concentrations. *Water Science and Technology*, 43, 109-16.
- Tabb, M.M. ve Blumberg, B.** (2006). New models of action for endocrine disrupting chemicals. *Mol. Endocrin.*, 20, 475-482.
- Taylan, Z.S. ve Özkoç, H.B.** (2007). Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği. BAÜ FBE Dergisi, 9(2), 17-33.
- Tehrani Bagha, A.R., Nikkar, H., Menger, F.M. ve Holmberg, K.** (2012). Degradation of two persistent surfactants by UV-enhanced ozonation. *J. Surfactants Deterg.*, 15, 59–66.
- Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, N. ve Teiser, B.** (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.*, 37, 1976–1982.
- Tsai, W.T.** (2006). Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A.
- U.S. Environmental Protection Agency USEPA,** (1998). Endocrine Disrupter Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC) Final Report. U.S. Environmental Protection Agency www.epa.gov, Washington, D.C.
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA),** (2010). Bisphenol A Action Plan.
- Wahba, N., El Asmar, M.F. ve El Sadr, M.M.** (1959). Iodometric method for determination of persulfates. *Analytical Chemistry*, 31, 1870-1871.
- Weiner E.R.A.** (2000). Dictionary of inorganic water quality parameters and pollutants, in: applications of environmental chemistry, a practical guide for

environmental professionals. *Lewis Publishers*, CRC Press LLC, Boca Raton, FL, p. 27 (Chapter 7).

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S. ve Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6649–6663.

Wetherill, Y.B., Akingbemi, B.T., Kanno, J., Mclachlan, J.A., Nadal, A., Sonnenschein, C., Watson, C.S., Zoeller, R.T. ve Belcher, S.M. (2007). Invitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reprod Toxicol.*, 24, 178–198.

Wu, J.J., Muruganandham, M. ve Chen, S.H. (2007). Degradation of DMSO by Ozone-Based Advanced Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 218-225.

Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H. ve Nakasugi, O. (2001). Bisphenol-A in Hazardous Landfill Leachates. *Chemospher*, 42, 415–418.

Yeşilkaya, E. (2008). Endokrin Bozucular. *Güncel Pediatri*, 6, 76-82.

Yokota, H., Tsuruda, Y. ve Maeda, M. (2000). Effect of bisphenol A on the early life stage in Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 1925-30.

Zhou, D., Wu, F., Deng, N. ve Xing, W. (2004). Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts. *Water Res.*, 38, 4107–4116.

Url-1 Dow surfactants. Triton X-45

<<http://www.dow.com/surfactants/products/octyl.htm>>, alındığı tarih: 03.12.2014.

Url-2 Properties of Bisphenol-A

<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/239658?lang=de®ion=DE>>, alındığı tarih: 03.12.2014.

Url-3 Sigma Aldrich. “Bisphenol A”

<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/x45?lang=en®ion=TR>>, alındığı tarih: 03.12.2014.

Url-4 Proceedings of the national Academy of Science of the United States of America

<<http://www.pnas.org/cgi/content-nw/full/102/8/2673#FIG2>>, alındığı tarih: 03.12.2014.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Binhan GİRİT
Doğum Tarihi ve Yeri : 06.01.1990, Üsküdar
E-posta : binhangirit@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Ölmez Hancı T., Dursun D., Aydın E., Arslan Alaton İ., Girit B., Mita L., Diano N., Mita D.G. ve Guida M. (2015). $S_2O_8^{2-}$ /UV-C and H_2O_2 /UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity, degradation products and results in real water', *Chemosphere*, 119, 115-23.