



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ENDOSÜLFANIN GÜMÜŞ KATKILI
MANYETİK FOTOKATALİZÖR İLE
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ VE TAGUCHİ
DENEY TASARIM METODUYLA
OPTİMİZASYONU

Mehmet TÜRKYILMAZ

DOKTORA TEZİ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Mehmet TÜRKYILMAZ

Tarih: 11.06.2021

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ENDOSÜLFANIN GÜMÜŞ KATKILI MANYETİK FOTOKATALİZÖR İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ VE TAGUCHİ DENEY TASARIM METODUYLA OPTİMİZASYONU

Mehmet TÜRKYILMAZ
Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR
2021, 171 Sayfa

Jüri
Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR
Prof.Dr. Şükrü DURSUN
Doç.Dr. İlkey ÖZAYTEKİN
Doç.Dr. Oğuzhan GÖK
Dr.Öğr.Üyesi Zehra GÖK

Bu tez çalışmasında sentezlenen Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörünün fotokataliz prosesi ile görünür LED, UV-C ve UV-A LED ışık kaynakları altında model kalıcı organik kirletici olarak seçilen endosülfanın giderimi ve metabolit oluşumundaki etkinliği, ortam şartlarının etkisi ve optimizasyonu, katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Hazırlanan katalizörün yapısal özelliklerinin incelenmesinde XRD, SEM-EDX, TEM-EDS analizleri yapılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında endosülfan izomer ve metabolitlerinin su ortamında birlikte analizinde, hızlı, kullanışlı, uygun maliyetli ve çevre dostu bir ekstraksiyon işlemi olarak tayininde VALLME prosedürü kullanılmıştır. HPLC analizleri sonrasında α -endosülfan, β -endosülfan, endosülfan sülfat, endosülfan eter ve endosülfan lakton için en iyi geri kazanım oranları sırasıyla; %99.06, 103.06, 91.1, 96.79 ve 115.31 olarak n-hekzan için 200 μ L çözücü hacmi, 10 mL numune hacmi ve 3 dk vorteks süresi şartlarında elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında endosülfan giderimi ve metabolitlerine bozunumu için fotokataliz prosesinin Taguchi metodu ile deneysel tasarımı ve varyans analizi (ANOVA) ile optimizasyonu yapılmıştır. Deneysel tasarım başlangıç şartlarına göre hazırlanmış numuneler, önce karanlık ortamda, sonrasında UV-A LED, UV-C ve görünür LED ışık kaynakları altında fotokataliz deneyleri uygulanmıştır. Işık yoğunluğu, katalizör miktarı, başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH ve zaman parametrelerinin giderim verimine etkilerini belirlemek için, Minitab 19 programı kullanılarak Taguchi optimizasyonu ve varyans analizleri yapılmıştır. Görünür LED ışık ve UV-C ışık için en yüksek S/N oranının elde edildiği 27 W ışık gücü, pH 4, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda en yüksek giderim veriminin elde edileceği sonucuna ulaşılmış ve sırasıyla doğrulama deneyleri sonuçları %94.2 ve %93.2 olarak elde edilmiştir. UV-A LED ışık için en yüksek S/N oranı 18 W ışık gücü, pH 4, 0.1 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda en yüksek giderim veriminin elde edileceği sonucuna ulaşılmış ve %91.9 olarak bulunmuştur. Ayrıca tüm ışık kaynaklarında giderim verimi üzerine parametre etkileri değerlendirildiğinde en etkili parametrelerin sırasıyla; başlangıç endosülfan konsantrasyonu ve pH olduğu bulunmuş, F_{kritik} değerleri ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin endosülfan giderimi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığını göstermiştir. Kontrol edilemeyen faktörlerin neden olduğu hata tüm ışık kaynaklarında %50 değerinin oldukça altında kalarak yapılan deneylere ait hataların önemli olmadığını göstermiştir. Varyans analizindeki %P değerleri incelendiğinde endosülfan giderimi için başlangıç endosülfan konsantrasyonu ve pH faktörüne ait seviyeler arasında anlamlı bir fark bulunduğu tüm ışık kaynaklarında görülmektedir. Ayrıca parametrelerin giderime olan katkıları % değer olarak

verilmiş olup sırasıyla başlangıç endosülfan konsantrasyonu ve pH tüm ışık kaynaklarında katkısı en yüksek faktörler olmuştur. Endosülfan giderimi için doğrusal modelin normal olasılık grafiğinde artıkların düz çizgiye makul derecede yakın olduğu, hataların normal dağıldığı ve modelde belirtilen terimlerin önemli olduğu tüm ışık kaynaklarında görülmüştür. Tüm ışık kaynakları için endosülfan giderimine ait deneysel sonuçlara göre oluşturulan modellere ait R^2 değerleri yüksek oranlarda uygunluk göstermiş, görünür LED ışık modelinden elde edilen R^2 değeri UV-C ve UV-A LED modellerinden elde edilen değerlerden daha yüksek olduğundan fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Fotokataliz deneylerinde endosülfan gideriminde etkili olduğu düşünülen faktörlerin optimizasyonu yapılarak giderim verimleri bulunduktan sonra, endosülfan bozunumu sonucunda metabolit oluşumu da takip edilmiştir. Tüm ışık kaynaklarında endosülfan giderilirken yüksek konsantrasyonlarda endosülfan sülfat, endosülfan eter ve endosülfan laktan oluşumları gözlenmemiş aksine oluşumlar konsantrasyon bazında tüm deneylerde %2'nin altında kalarak endosülfan giderimini gerçekleştirdiğini desteklemiştir. Sentezlenen Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörün tekrar kullanımı deneyleri için, ard arda optimum fotokataliz şartlarında saf su ile rejenere edilerek 5 tekrar sonrasında bile %77.23'lük toplam endosülfan giderimi elde edilmiştir. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise gerçek su numuneleri olarak Konya içme suyu arıtma tesisi girişinden ham su ve tatlı su şebekesinden musluk suyu temin edilmiştir. Görünür LED ışık altında 27 W ışık gücü, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve orijinal numune pH'larında fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiş, ham su ve kaynak suyu için elde edilen toplam endosülfan giderimi sırasıyla %86.7 ve %84.8 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Endosülfan giderimi, endosülfan bozunumu, fotokataliz, manyetik nanoparçacık, Taguchi deneysel tasarımı.

ABSTRACT

PhD THESIS

THE INVESTIGATION OF ENDOSULFAN REMOVAL USING SILVER DOPED MAGNETIC PHOTOCATALYST AND OPTIMIZATION BY TAGUCHI EXPERIMENTAL DESIGN METHOD

Mehmet TÜRKYILMAZ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Enviromental Engineering**

Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

2021, 171 Pages

Jury

Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Prof.Dr. kr DURSUN

Assoc.Prof.Dr. İlkey ÖZAYTEKİN

Assoc.Prof.Dr. Ouzhan GK

Asst.Prof.Dr. Zehra GK

In this thesis, the efficiency of the synthesised Ag/TiO₂/Fe₃O₄ catalyst in the removal and metabolite formation of endosulfan selected as a model persistent organic pollutant by the photocatalysis process, the effect and optimization of the ambient conditions, the reusability of the catalysts were investigated under visible LED, UV-C and UV-A LED light sources. XRD, SEM-EDX, TEM-EDS analyzes were carried out to examine the structural properties of the prepared catalyst. In the first stage of the study, the VALLME procedure was used in the analysis of endosulfan isomers and metabolites in aquatic environment, as a fast, convenient, cost-effective and environmentally friendly extraction process. After HPLC analysis, the best recovery rates for α -endosulfan, β -endosulfan, endosulfan sulfate, endosulfan ether and endosulfan lactone were respectively; 99.06%, 103.06, 91.1, 96.79 and 115.31 were obtained for n-hexane under the conditions of 200 μ L solvent volume, 10 mL sample volume and 3 min vortex time. In the second stage of the study, the experimental design of the photocatalysis process with Taguchi method and optimization with analysis of variance (ANOVA) were performed for endosulfan removal and degradation into its metabolites. The samples prepared according to the experimental design initial conditions were applied photocatalysis experiments first in the dark environment and then under UV-A LED, UV-C and visible LED light sources. Taguchi optimization and variance analysis were performed using Minitab 19 program to determine the effects of light intensity, catalyst amount, initial endosulfan concentration, pH and time parameters on removal efficiency. The highest removal efficiency will be achieved at 27 W light power, pH 4, 0.5 g/L catalyst amount, 60 min reaction time and 4 mg/L initial endosulfan concentration, where the highest S/N ratio is obtained for visible LED light and UV-C light, and the results of the verification experiments were obtained as 94.2% and 93.2%, respectively. It was concluded that the highest S/N ratio for UV-A LED light was 18 W light power, pH 4, 0.1 g/L catalyst amount, 60 min reaction time and 4 mg/L initial endosulfan concentration, resulting in the highest removal efficiency, and 91.9% was found as. In addition, when the effects of parameters on removal efficiency of all light sources were evaluated, it was found that the most effective parameters were initial endosulfan concentration and pH, respectively. $F_{critical}$ values showed that the effect of light intensity, catalyst amount and reaction time on endosulfan removal was not statistically significant. The error caused by uncontrollable factors remained well below 50% in all light sources, showing that the

errors of the experiments are not important. When the P% values in the variance analysis are examined, it is seen in all light sources that there is a significant difference between the levels of the initial endosulfan concentration and pH factor for endosulfan removal. In addition, the contribution of the parameters to the removal was given as % value, respectively, the initial endosulfan concentration and pH were the highest contributors in all light sources. In the normal probability plot of the linear model for endosulfan removal, the residuals are reasonably close to the straight line, the errors are normally distributed, and the terms specified in the model are important in all light sources. The R^2 values of the models created according to the experimental results of endosulfan removal for all light sources showed high suitability, and the R^2 value obtained from the visible LED light model is higher than the values obtained from UV-C and UV-A LED models, so it is more suitable for endosulfan removal by photocatalysis process. After the removal efficiencies were found by optimizing the factors that are thought to be effective in endosulfan removal in photocatalysis experiments, metabolite formation was also monitored as a result of endosulfan degradation. While endosulfan was removed from all light sources, high concentrations of endosulfan sulfate, endosulfan ether and endosulfan lactone were not observed, on the contrary, the formations remained below 2% in all experiments on the basis of concentration and supported the endosulfan removal. For the reuse experiments of the synthesised $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ catalyst, it was regenerated with pure water under optimum photocatalysis conditions successively and 77.23% total endosulfan removal was obtained even after 5 repetitions. In the third stage of the study, raw water from the inlet of the drinking water treatment plant and tap water from the fresh water network were obtained as real water samples. Photocatalysis experiments were carried out under visible LED light at 27 W light power, 0.5 g/L catalyst amount, 60 min reaction time and original sample pH, and the total endosulfan removal obtained for raw water and spring water was found to be 86.7% and 84.8%, respectively.

Keywords: Endosulfan removal, endosulfan degradation, photocatalysis, magnetic nanoparticle, Taguchi experimental design.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmasında model kalıcı organik kirletici olarak seçilen endosülfanın manyetik fotokatalizörlerin kullanıldığı fotokatalitik süreçler ile giderim performansının ve metabolit oluşum özelliklerinin incelemesi yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının konusunun belirlenmesinde, çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında ve gerçekleştirilmesinde değerli bilgilerini, tecrübelerini ve zamanlarını esirgemeyen, sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Sayın Dr.Öğr. Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR’a,

Tezin yapılması ve geliştirilmesi hususunda yapmış oldukları katkılardan dolayı tez izleme komitesindeki kıymetli hocalarım Sayın Prof.Dr. Şükrü DURSUN ve Sayın Doç.Dr. İlkey ÖZAYTEKİN’e, teknik desteklerinden dolayı Sayın Ziraat Yüksek Mühendisi Murat KÜÇÜKÇONGAR’a

Tez çalışmasında analizlerin yapılabilmesi hususunda HPLC cihazının kullanımı bize sunarak tezin bitirilmesinde bizlere sağlamış oldukları çok önemli ve değerli teknik destekten ötürü Kimya Mühendisliği Bölüm’ü kıymetli hocalarından Sayın Prof.Dr. Mustafa TABAKÇI’ya, çok değerli dostum Sayın Arş.Grv.Dr. Farabi TEMEL’e ve cihazın kullanımında bizlerden zaman, bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Yüksek Mühendis Egemen ÖZÇELİK’e,

“2211- C Öncelikli alanlar Burs’u” ile doktora tez çalışmam süresince sağlamış oldukları maddi destekten dolayı TÜBİTAK’a,

“2014-ÖYP-106” proje ile sağlamış olduğu maddi destekten ötürü Yüksek Öğretim Kurumu’na,

Tez çalışma sürecinde her koşulda sevgisini ve anlayışını eksik etmeyen, benimle terleyen, yorulan, heyecanlanan ve sürekli yanımda olan, verdiği moral, göstermiş olduğu hoşgörü ve her şeyden önemlisi bana olan inancı için çok sevgili eşim Emine TÜRKYILMAZ’a,

Çok kıymetli çocukluk vakitlerinden aldığım , varlığıyla tüm zorlukları, yorgunlukları ve umutsuzlukları unutturan melek kızlarım Elif Ece ve Defne’ye,

Tüm eğitim hayatımda çok önemli desteği bulunan sevgili ablam Mine GÜNEKBAY’a

ve

Alın teri ve göz nuru ile kazanılan emekle beni büyütüp bu günlere gelmemde asıl pay sahibi olan sevgili annem-babam Memnune - İlyas TÜRKYILMAZ ve abim Turgut TÜRKYILMAZ’a teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet TÜRKYILMAZ
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	4
1.2. Tezin Önemi	5
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	8
2.1. Pestisitler.....	8
2.2. Organoklorlu Pestisitler	10
2.3. Endosülfan	11
2.3.1. Kimyasal özellikleri	11
2.3.2. Üretim ve kullanımı	13
2.3.3. Yasal düzenlemeler	14
2.3.4. Hayvan sağlığına etkileri	16
2.3.5. İnsan sağlığına etkileri	18
2.4. Endosülfanın Çevresel Ortamlarda Taşınımı	21
2.5. Analiz Yöntemleri.....	22
2.5.1. Çevresel matrislerden endosülfan ve metabolitlerin ekstraksiyonu	22
2.5.2. Endosülfan ve metabolitlerin kantitatif analizi	29
2.6. Endosülfanın Bozunumu.....	30
2.6.1. Biyolojik bozunum yolları	30
2.6.3. Kimyasal bozunum yolları	32
2.7. Endosülfanın Çevresel Ortamlardan Giderim Yöntemleri	37
2.7.1. Biyolojik endosülfan giderimi	37
2.7.2. Fitoremediasyon yöntemi ile giderim	38
2.7.3. Adsorpsiyonla giderim.....	39
2.7.4. Membran ayırma yoluyla endosülfan giderimi	42
2.7.5. İleri oksidasyon prosesleri ile endosülfan giderimi	43
2.8. Fotokataliz	48
2.8.1. Fotokatalitik bozunmayı etkileyen faktörler	49
2.8.2. TiO ₂ yarı iletken fotokatalizörü	51
2.8.3. TiO ₂ tabanlı doplama işlemi	54
2.8.4. Ag-bazlı fotokatalizörler	55
2.8.5. Manyetik nanoparçacık olarak demir oksitin doplanması	55
2.8.6. Manyetik fotokatalizör sentezleme yöntemleri.....	56
2.8.7. Fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimi konusunda yapılan çalışmalar	59
2.9. Deneysel Tasarım Metodu	63

2.9.1. Taguchi metodu	67
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	75
3.1. Kullanılan Kimyasallar	75
3.2. Kullanılan Cihazlar	75
3.3. Fotokatalizör Sentez Yöntemi	78
3.4. Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu	79
3.5. HPLC Analiz Yöntemi.....	80
3.6. Fotokataliz /Sonofotokataliz Deneyleri	80
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	87
4.1. Fotokatalizörün Karakterizasyonu	87
4.1.1. X-Işını kırınımı (XRD) analizi ile faz tanımlama.....	87
4.1.2. SEM – EDX	88
4.1.3. TEM – EDS	89
4.2. Endosülfan İzomerlerinin ve Metabolitlerinin HPLC Cihazında Analizi ve Kalibrasyon Denklemlerinin Elde Edilmesi	93
4.3. Endosülfan İzomerlerinin ve Metabolitlerinin Ekstraksiyonunda Geri Kazanım Çalışmalarının Sonuçları.....	99
4.4. Endosülfan Giderimi ve Metabolitlerine Bozunumu İçin Fotokataliz Prosesinin Taguchi Metodu ile Deneysel Tasarımı ve Varyans Analizi (ANOVA) ile Optimizasyonu	106
4.4.1. Adsorpsiyon deneyleri	106
4.4.2. Fotokataliz deneyleri.....	108
4.4.3. Doğrulama deneyleri.....	128
4.4.4. Endosülfan bozunum ürünleri.....	129
4.4.5. Fotokatalizörün tekrar kullanımı	132
4.4.6. Sonoliz ve sonofotokataliz deney sonuçları.....	133
4.4.7. Gerçek su numunelerinde fotokatalizin etkisi	134
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	136
5.1. Sonuç	136
5.2. Öneriler	141
KAYNAKLAR	143
EKLER	164
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Araştırma projeleri.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- OH : Hidroksil radikali
- α : alfa
- β : beta
- OH⁻ : Hidroksil iyonu
- e⁻ : elektron
- h⁺ : delik
- SO₄⁻ : Sülfat radikali
- O₂ : Oksijen radikali
- S/N : Sinyal gürültü oranı
- Cl : Klor radikali
- Cl⁻ : Klorür iyonu
- SO₄⁻² : Sülfat iyonu
- NO₂⁻ / NO₃⁻ : Nitrit / Nitrat iyonu
- HCO₃⁻ : Bikarbonat iyonu

Kısaltmalar

- ANN : Yapay sinir ağı
- ANOVA : Varyans analizi
- ÇOK : Çözünmüş oksijen konsantrasyonu
- DDT : dikloro difenil trikloroetan
- DLLME :Dispersiv sıvı sıvı mikro ekstraksiyon
- ECD : Elektron yakalamna dedektörü
- EDX : Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
- EF : Zenginleştirme faktörü
- Eg : Enerji boşluğu
- EQS : Çevre kalite standardı
- GC-MS : Gaz kromatogarfi – kütle spektrofotometresi
- HPLC : Yüksek performanslı sıvı kromatografi
- IONP : Demiroksit nano parçacık
- İB : İletim bandı
- İOP : İleri oksidasyon prosesi
- KOI : Kimyasal oksijen ihtiyacı
- KOK : Kalıcı organik kirletici
- LLE : Sıvı-sıvı ekstraksiyon
- LPME : Sıvı faz mikro ekstraksiyon
- PCA : Fotokatalitik aktivite
- ppm : Milyonda bir konsantrasyon
- SEM : Taramalı elektron mikroskobu
- SPE : Katı faz ekstraksiyon
- SS_T : Kareler toplamı
- TEM : Geçirimli elektron mikroskobu
- UV : Ultraviyole
- VALLME : Vorteks destekli sıvı sıvı mikro ekstraksiyon
- VB : Valens bandı
- XRD : X-ışını kırınımı

1. GİRİŞ

Sularda fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozulmaya karşı dirençli olması, bunun yanı sıra abiyotik ve biyotik türler üzerindeki zararlı etkileri nedeniyle, kalıcı organik kirleticiler (KOK) son yıllarda artan öneme sahip bir çevresel problemdir. Kalıcı organik kirleticiler, yüksek yarı ömürleri nedeniyle çevresel ortamlarda uzun yıllar devam eden kalıcılık özelliklerine sahip, yüksek lipofilikleri nedeniyle yağ dokularında biyolojik birikim gerçekleştirebilen, düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksisiteye sahip olan ve bunların sonucu olarak da uzun mesafeli taşınimleri söz konusu olan bileşiklerdir. KOK'ların bir kısmı biyoakümülyasyon ve biyomagnifikasyonun yanı sıra hidrofobik özellikleri nedeniyle, arıtma tesislerinde arıtılamamakta ve çıkış suyunda tespit edilebilmektedir. KOK'ların karakteristik yarı uçuculuğu ve lipofilik özellikleri, çevresel taşınım ve biyoakümülyasyonunu artırmaktadır. Bu nedenle özellikle halk sağlığı açısından ve ulusal/uluslararası standartların karşılanabilmesi amacıyla su ortamlarında KOK bileşiklerinin remediasyonu son yıllarda oldukça önemli bir araştırma konusu olmuştur. Remediasyon yöntemleri en geniş bakış açısıyla biyolojik, fiziksel ve kimyasal teknikler olarak sınıflandırılabilir (Marican ve Durán-Lara 2018). Biyolojik proseslerin başarısını substratın kimyasal ve fiziksel özellikleri, nutrient mevcudiyeti, pH, sıcaklık, inokulum yoğunluğu, pestisit konsantrasyonu gibi faktörler önemli ölçüde etkilemektedir. Benzer şekilde fiziksel proseslerde kirletici konsantrasyonu, polaritesi, temas süresi, pH, iyonik kuvvet, sıcaklık, diğer türlerin mevcudiyeti gibi faktörler etkili olmaktadır. Kimyasal yöntemler ise kontrollü şartlar altında kirleticilerin daha az zararlı veya tamamen zararsız formlara dönüşümünü sağlamak amacıyla uygulanan işlemlerdir (Marican ve Durán-Lara 2018). Bunların içerisinde sucul ortamlar/mevcut su arıtma tesislerinde uygulanabilirliğinin daha kolay ve ucuz olması gibi nedenlerden dolayı uygulamada kimyasal/fizikokimyasal teknikler daha yaygınlıkla uygulanmaktadır.

Konvansiyonel arıtma yöntemleri (koagülyasyon-flokülyasyon, aktif çamur prosesi, filtrasyon ve klor gibi kimyasallarla oksidasyon, adsorpsiyon, membran arıtımı gibi) KOK bileşiklerinin sudan giderilmesinde etkili olamayabilmektedir. KOK bileşiklerinin düşük oktanol/su katsayısına sahip olması aktif çamur proseslerinde giderimine negatif yönde etkili olabilmekte; koagülyasyon-flokülyasyon prosesini bileşiklerin adsorpsiyonlarıyla ilintili olduğu için hidrofobik özellikleri etkileyebilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise daha yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen diğer kirleticilere karşı KOK bileşikleri için seçicilik ile ilgili sorunlar

oluşabilmektedir, bunun yanı sıra rejenerasyon işlemi için yüksek miktarlarda kimyasal maddeye ihtiyaç duyulabilmekte ve saha çalışmalarında bu durum kısıtlayıcı önemli bir etken olmaktadır. Klasik membran ünitelerinde ise yüksek hidrolik basınç ihtiyacı ve bozunma/temizleme nedeniyle uygulanması gereken rejenerasyon kaynaklı yüksek maliyetler problem oluşturabilmektedir (Kumari ve ark 2020).

Bu nedenle KOK'nin gideriminde ileri oksidasyon prosesleri (İOP) olarak adlandırılan çeşitli gelişmiş su arıtma teknolojileri, yüksek giderim verimliliğinin yanı sıra daha hızlı bozunma kinetiklerini sağladıkları için uygulanmaktadır. Son yıllarda daha yeşil teknolojilerin kullanımı yaygınlaşmakta, bu nedenle arıtım sonrası yeni atık oluşumunun azaltıldığı, yan ürün oluşumunun en aza indirildiği, daha düşük enerji ve yatırım/işletme maliyetlerine sahip olan yöntemlerin kullanımı tercih edilmektedir. Mevcut reaktörler içerisinde kullanımı mümkün olabilen heterojen fotokatalitik işlemler, suya fotokatalizör ilavesi ve bir ışık kaynağı eklenerek uygulanabilen, yeni bir atık oluşturmada organik maddelerin minelizasyonunu sağladığı ve düşük enerji tüketimi ile çalışabilen, bu nedenle daha çevreci, yeşil proseslerdir. Son yıllarda yatırım ve işletme maliyetlerinin daha da düşmesini sağlamak için, UV ışık kaynağı yerine görünür/solar ışık ile de yüksek giderimin sağlanabildiği fotokatalizörlerin üretiminin yapıldığı; klasik fotokataliz işleminde giderimin düşük olduğu kirleticiler için ultrases desteği gibi farklı İOP türleri ile birlikte hibrit işlemlerin arıtma katkısının incelendiği; katalizörün sudan kolay ayrılarak yeniden kullanımına olanak sağlaması amacıyla manyetik özellikte fotokatalizörlerin üretildiği ve geri kazanım/yeniden kullanımlarının incelendiği laboratuvar ölçekli çalışmaların sayısı artmaktadır.

İleri oksidasyon proseslerinde suyun bulanıklığı, çözelti pH'sı, reaksiyon süresi, bozunmaya yatkın organik bileşiğin miktarı/hacmi gibi faktörler hidroksil radikalının ($\bullet\text{OH}$) bozunma aktivitesini önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Badmus ve ark 2018). Ancak en önemli handikap bozunma esnasında ana ürünün gideriminin sağlanabilmesi, fakat daha toksik olan ara ve yan ürünlerin oluşabilme riskidir. Organofosforlu bir pestisit olan metil parathion, UV-C destekli foto-Fenton oksidasyonu sonucunda %95 toplam organik karbon giderimi sağlayabilmekte (Diagne ve ark 2009), ancak ana bileşikten 10 kat daha toksik olan metil paraoksan oluşabilmektedir (Dzyadevych ve ark 2002). Bu nedenle özellikle kalıcı organik kirleticiler gibi çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksik ve kanserojen etkisi olabilen, bununla birlikte biyoakümülyasyon özelliği bulunan ve uzun menzilli taşınımı mümkün olan kirleticilerin, farklı proseslerde sadece

giderimini incelemek hatalı/eksik sonuçlar elde edilmesine ve buna bağlı olarak hatalı yorumlar yapılmasına neden olabilecektir. Oysaki ara veya yan ürün oluşturma potansiyeline sahip kirleticilerin ana kirleticinin yanı sıra oluşma ihtimali bulunan metabolitlerinin de tayininin yapılması prosesin etkinliği konusunda araştırmacıları daha doğru sonuçlara yönlendirecektir.

Son yıllarda içme suyu ve atıksu arıtma tesislerinde öncelikli organik kirleticilerin miktarları ve mevsimsel değişimlerinin takip edildiği izleme çalışmalarının sayısı artmıştır. Özellikle arıtım hattı boyunca belirli organik kirleticilerin takibi ve her bir arıtım prosesinin giderim verimlilikleri araştırılmaktadır. Oysaki söz konusu kirleticiler özellikle kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı dayanıklı ve uzun ömürlü kirleticiler ise, birbirlerine dönüşümleri ve yan/ara ürün oluşturma eğilimleri yüksektir. Özellikle arıtma tesislerinde kimyasal oksidasyon işlemlerinin mevcudiyeti bu değişimleri hızlandıracak ve artıracaktır. Dolayısıyla bu bozunma reaksiyonları hakkında bilgi sahibi olmamak izleme çalışmalarında kirleticilerin giderim mekanizmaları ve verimliliklerinin yorumlanmasında hataya ve eksikliklere neden olacaktır. Son yıllarda fotokataliz ve sonofotokataliz proseslerinin kullanımının yaygınlaşması, TiO_2 kullanımından kaynaklı problemlerin giderilmesi amacıyla metalle katkılanmış/manyetik özellik kazandırılmış ve böylelikle UV ve görünür ışınım altında yüksek etkinlik sağlayabilen ve sudan ayrılması/yeniden kullanılabilirliği kuvvetlendirilmiş katalizörlerin üretimi ve laboratuvar/pilot ölçekli kullanımlarının artması göz önüne alındığında; bu materyallerin kirletici giderimi odaklı çalışmalarının yapıldığı, ancak kirleticilerin ara/yan ürün oluşumu ve akıbeti ile ilgili literatürde bir açıklık bulunduğu görülmektedir.

Bu tez çalışmasında örnek kalıcı organik kirletici olarak seçilen endosülfanın farklı türlerde kullanımının mevcudiyeti, yakın zamana kadar kullanımında yasal bir sınırın olmaması ve Stockholm Sözleşmesi dâhilinde kullanımına en son sınırlandırma getirilen kalıcı organik kirletici maddelerden birisi olması, bunun yanı sıra ana metabolitten daha tehlikeli bozunma metabolitlerine dönüşme ihtimali olması bu pestisiti diğerlerinden ayırmaktadır. Endosülfan, aerobik mikrobiyal degradasyon sırasında ana bileşiğe benzer toksik özelliklere sahip olan endosülfan sülfat, endosülfan eter, endosülfan diol ve endosülfan lakton gibi farklı ürünlere dönüşmektedir. Toprakta ve suda endosülfanın sülfat fonksiyonel grubunda mikrobiyolojik oksidasyona uğradığı ve endosülfan sülfata dönüştüğü bildirilmiştir (Burns ve ark 2008). Endosülfan sülfat, endosülfan ile birlikte su kontaminasyonunun en sık görülen şekli olup en yaygın ve

kararlı dönüşüm ürünüdür. Endosülfan sülfatın toksik olduğu ve hatta bazı durumlarda endosülfandan daha fazla toksik olduğu bulunmuştur, akut toksisiteye neden olmaktadır (Lemke 1980, Sunderam ve ark 1994), insanda östrojene duyarlı hücrelerde embriyo gelişimi ve östrojenik aktiviteyi etkilemektedir (Soto ve ark 1994). Ayrıca, çevre koşullarına bağlı olarak iki ile altı yıl arasında değişen uzun yarı ömür ile oldukça kalıcı olduğu bildirilmektedir (Herrmann 2003). Anaerobik koşullar bu yarı ömürleri önemli ölçüde uzatabilir. Bu nedenle dünyanın farklı ülkelerinde su, toprak ve hava gibi çevresel matrislerde endosülfan sülfat kalıntıları tespit edilmiştir (Shivaramaiah ve ark 2005). Bu faktörler, endosülfan sülfatı ana bileşenden daha da endişe verici bir bileşik konumuna getirmektedir.

1.1. Tezin Amacı

Endosülfan pestisitinin kalıcı olması, canlıların bazı dokularında biyobirikme özelliğine sahip olması ve bozunma ürünlerinin ana metabolitten daha uzun ömürlü ve zehirli etkiye sahip olabilmesi nedeniyle; endosülfanın çevresel ortamlardan giderimi ve izlenmesinin yanı sıra farklı ortam şartlarında son ürünlere dönüşümünün takibi ve araştırılması da önem arz etmektedir. Endosülfanın yasal sınırlandırılmasının oldukça yakın bir tarihte olması, bu süre boyunca stokta bulunan ticari materyallerin de kullanılabilir olma ihtimali ve kullanım sonrası çevresel ortamlarda kalıcılığı nedeniyle uzun mesafelerde taşınabilme özelliği gibi etkenler sebebiyle, farklı çevresel ortamlarda bulunabilme ihtimali oldukça yüksektir. Konvansiyonel içme suyu ve atıksu arıtım sistemlerinin pek çoğunun kalıcı organik kirleticilerin gideriminde etkin olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle su ve atıksu ortamında bulunan endosülfanın, hem konvansiyonel hem de ileri arıtım yöntemleri sonucunda gideriminin incelenmesi kadar, daha tehlikeli olan bozunma ürünlerine dönüşümünün takibi de önem ihtiva etmektedir. Literatürde özellikle endosülfan pestisiti ile ilgili çalışmalar çevresel ortamlarda (hava, su, toprak, sediment vb.) mevcut endosülfanın miktarının belirlenmesi ve konum ya da zamana bağlı takibinin yapılması üzerine odaklanmıştır. Farklı ortam şartlarında veya konvansiyonel ve ileri arıtım yöntemleri sonrasında endosülfanın ana metaboliti ve bozunma ürünlerine dönüşümünün izlenmesi konusunda yeterince çalışma bulunmamaktadır ve literatürde bu konuda bir açıklık mevcuttur.

Tez çalışmasının birinci aşamasında endosülfan ve bozunma metabolitlerinin su ortamında birlikte tayininde uygun metodun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ana ve bozunma metabolitlerinin yüksek geri kazanım oranlarıyla birlikte tayininin sağlanması

çalışmanın sonraki aşamalarında analiz hassasiyetini artıracaktır. Çalışmanın ikinci aşamasında sentetik numunelerde endosülfanın fotokataliz ileri arıtma yöntemi ile farklı ortam şartlarında (pH, başlangıç endosülfan konsantrasyonu vb.) bozunma ürünlerine dönüşümünün incelenmesi hedeflenmiştir. Bu aşamada fotokataliz prosesinde katalizörün sudan ayrılmasında karşılaşılabilecek problemlerin azaltılabilmesi ve farklı ışık türleri (UV-A, UV-C ve görünür ışık) ile arıtımı gerçekleştirebilmesi amacıyla, laboratuvar ortamında soy metal olarak gümüş ile katkılanırılan ve Fe_3O_4 ile birlikte sentezlenerek manyetik özellik kazandırılan TiO_2 kullanılmıştır. Fotokimyasal biriktirme ve heteroglomerasyon yöntemleri uygulanarak sentezlenen $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ fotokatalizörünün yapısal özellikleri incelenmiştir. Ortam şartlarının endosülfan bozunumuna etkisinin istatistiki olarak da yorumlanabilmesi için Taguchi deney tasarım yöntemi ve ANOVA analizleri kullanılmıştır. Üretilen fotokatalizörün tekrar kullanımı halindeki performansı deneysel olarak incelenmiştir. Ayrıca elde edilen optimum şartlar altında sonoliz ile birleştirilmiş fotokataliz prosesi olan sonofotokatalizin endosülfan bozunumuna katkısı da incelenmiştir. Bunun yanı sıra fotokataliz prosesinin uygulanması esnasında ortamda farklı çözünmüş maddelerin varlığının etkisini görebilmek amacıyla yüzeysel ve yer altı su kaynaklarından alınan numunelere endosülfan enjeksiyonu yapılarak optimum şartlar altında endosülfanın bozunma davranışlarındaki değışikliğin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

1.2. Tezin Önemi

Endosülfan çay, kahve, pamuk, meyve, sebze, pirinç ve tahıl dâhil olmak üzere pek çok farklı kategorideki üründe uygulanan, bitkilerdeki böcekleri ve akarları öldürmek için insektisit olarak kullanılan organoklorlu bir pestisit türü olması sebebiyle önemlidir. Farklı türlerde kullanımının mevcudiyeti ve yakın zamana kadar kullanımında yasal bir sınırın olmaması bu pestisiti diğerlerinden ayırmaktadır. Stockholm Sözleşmesi dâhilinde kullanımına en son sınırlandırma getirilen kalıcı organik kimyasal maddelerden biri endosülfandır.

Endosülfan ve metabolitlerinin doğada bozunmaya karşı mukavemetinin yüksek oluşu, canlılarda biyobirikim özelliği ve çevresel taşınımı nedeniyle, yasal kullanımlarının sınırlandırılması ve tamamen durdurulması hallerinde bile uzun bir süre çevresel örneklerde tayini mümkün olabilecek ve çevre ve halk sağlığı açısından risk oluşturabilecektir. Bu sorunun global bir problem olması nedeniyle tüm ülkeler tarafından, yasal sınırlandırmalar getirilmiş olsa dahi, endosülfanın doğrudan ve dolaylı

kaynaklarının belirlenmesi; çevresel ortamlarda, insan ve diğer canlı dokularında mevcudiyetinin ve miktarlarının belirlenmesi; çevresel dönüşümü, ana metabolitin ara ve son metabolitlere dönüşüm özellikleri, ortam şartlarının bozunum üzerinde etkileri, çevresel ortamlarda taşınabilirliğinin incelenmesi; insan ve çevre sağlığı üzerindeki kanserojen, toksik vb. özelliklerinin araştırılması; kirletilmiş ortamlardan tamamen temizlenebilmesi veya tehlikeli ara ve son metabolitlere dönüşümünün azaltılmaya çalışılması üzerine araştırma, geliştirme, izleme çalışmalarının teşvik edilmesi ve desteklenmesi önemlidir.

Kalıcı organik kirleticilerin global bir sorun olması nedeniyle çevresel ortamlardaki mevcudiyetinin ve taşınım özelliklerinin ülkeler bazında incelenmesi, diğer ülkelerde yapılan çalışmaları da tamamlayıcı bir görev üstlenecektir. Ancak ana metabolitin daha zararlı ve toksik olabilecek yan, ara ve son ürünlere dönüşebilme ihtimalinin yüksek oluşu, ana metabolitin yanı sıra bozunma ürünlerinin takibinin de önemli olduğunu ve bahsedilen izleme ve taşınım çalışmalarındaki eksikliği tamamlayıcı özellikte olması açısından gereklidir.

Son yıllarda içme suyu ve atıksu arıtma tesislerinde öncelikli organik kirleticilerin miktarları ve mevsimsel değişimlerinin takip edildiği izleme çalışmalarının sayısı artmıştır. Özellikle arıtım hattı boyunca belirli organik kirleticilerin takibi ve arıtma sistemlerinin giderim verimlilikleri araştırılmaktadır. Oysaki söz konusu kirleticiler özellikle kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı dayanıklı ve uzun ömürlü kirleticiler ise, birbirlerine dönüşümleri ve yan ve ara ürün oluşturma eğilimleri yüksektir. Özellikle arıtma tesislerinde kimyasal oksidasyon işlemlerinin mevcudiyeti bu değişimleri hızlandıracak ve artıracaktır. Dolayısıyla bu bozunma reaksiyonları hakkında bilgi sahibi olmamak izleme çalışmalarında kirleticilerin giderim verimliliği ve mekanizmalarının yorumlanmasında hataya ve eksikliklere neden olacaktır.

Endosülfan uzun yıllardır geniş spektrumda uygulanan etkili bir pestisit olması nedeniyle, izleme çalışmalarında listeye alınan bir kimyasaldır. Bu nedenle çevresel ortamlarda ve gıdalarda mevcudiyeti ve miktarları ile ilgili literatürde farklı ülkelerde araştırmacılar tarafından yapılan çokça çalışma bulunabilmektedir. Özellikle Stockholm Sözleşmesi dâhilinde en son sınırlandırma getirilen pestisitlerden biri olması nedeniyle endosülfan daha fazla ilgi çeken bir kirletici olmuştur. Ancak literatürde bozunma reaksiyonları ile ilgili diğer pestisit türleriyle kıyasladığımızda oldukça az sayıda bilimsel çalışma mevcuttur. Bu durum da endosülfanın bozunma ürünlerinden özellikle daha kalıcı, toksik ve tehlikeli olan endosülfan sülfatın, ileri oksidasyon prosesleri

esnasında dönüşüm mekanizmasının ve etkileyen parametrelerin incelenmesi literatürdeki bu eksikliği kapatacak ve arıtma tesislerindeki organik mikrokirleticilerin izlenmesi çalışmalarının sağlıklı ve daha hassas yorumlanabilmesine bu alanda katkı sağlayacaktır. Farklı ortam şartlarında veya konvansiyonel ve ileri arıtım yöntemleri sonrasında endosülfanın ana metaboliti ve bozunma ürünlerine dönüşümünün izlenmesi konusunda yeterince çalışma bulunmamaktadır ve literatürde bu konuda bir açıklık mevcuttur. Bu çalışmanın sonuçlarının söz konusu açıklığı gidermek için önemli olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmanın sonuçları endosülfan ile kirletilmiş alanların mevcudiyeti halinde hangi arıtım tekniğinin daha etkili olabileceği ve çevresel şartların giderim mekanizmasına etkileri hakkında yapılacak çalışmalara ışık tutacaktır. Herhangi bir kirleticinin üretimine ve kullanımına yasal bir sınırlandırma getirilmesi halinde, mevcut stoklar tüketilinceye kadar yasal olmayan kullanımlarının takip edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle endosülfanın en son yasaklanan kimyasal maddelerden biri olması nedeniyle, çevresel ortamlarda mevcudiyetinin yüksek olabileceği tahmin edilmektedir. Özellikle kalıcı organik madde sınıfında olması sebebiyle bu kirletici maalesef daha uzun yıllar bir kirletici olarak gündemimizde olması gereken, takibi ve gideriminin incelenmesi gerekli olan bir pestisit olacaktır. Bu çalışmanın sonuçları bu açıdan da önemli olacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pestisitler

Kalıcı organik kirleticiler, yüksek yarı ömürleri nedeniyle çevresel ortamlarda uzun yıllar devam eden kalıcılık özelliklerine sahip, lipofilik özellikleri ile yağ dokularında biyolojik birikim gerçekleştirebilen, düşük konsantrasyonlarda bile yüksek toksisiteye sahip olan ve bunların sonucu olarak da uzun mesafeli taşınımalarının söz konusu olduğu bileşiklerdir. İnsan faaliyetleri, tarımsal ve endüstriyel kullanım kaynaklı veya yan ürün olarak oluşumu mümkün olan KOK bileşenleri içerisinde, pestisitler önemli bir orana sahiptir. Pestisitler; tarım ürünlerinin verimliliğinin artırılmasında, yüksek kalitede olmasında, besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan kimyasal maddelerdir (Kuttikrishnan). Pestisitler ayrıca depolanmış ürünlerin korunmasında, orman ağaçlarına zarar veren böceklere karşı, su kanallarında akışı engelleyen ve demiryolu ulaşımını güçleştiren otlara karşı kullanılmasının yanı sıra sıtma, sarıhumma, veba, tifo ve tifüs gibi bulaşıcı hastalıkların vektörlerine karşı mücadelede kullanılmakta ve insanları bu tehlikelerden korumaktadır (TÇSV 1998).

Tarihsel açıdan pestisit olarak farklı doğal maddeler kullanılmıştır. Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür (Öztürk 1978). Daha sonra nikotin gibi bitkisel kaynaklı pestisitler kullanılmaya başlanmıştır. İlerleyen yıllarda pestisit kullanımına civalı ve kurşunlu bileşikler de katılmıştır. 1940'lı yıllara kadar zararlı böceklerin kontrolünde kullanılan doğal bileşikler daha sonra kararsız olmaları ve pahalı üretimleri nedeniyle yerini yapay bileşiklere bırakmıştır. Paul Hermann Muller tarafından keşfedilen ve 1938'de "mucize kimyasal" olarak anılan p-p-dikloro difenil trikloroetanin (DDT) 1939 yılında insektisit özelliğinin keşfedilmesiyle zirai mücadelelerde kullanılmaya başlanmıştır (Ecevit ve ark 1999). DDT'nin böcek öldürücü olarak büyük başarı sağlaması, tarımsal ilaç sanayisinde önemli gelişmelerin başlamasını sebep olmuş, son 50 yılda pestisitlerin kimyasal sentezi önemli ölçüde artmıştır (Gedikli 2001).

Pestisitler genellikle belli bir organizmaya karşı kullanılmaktadır. İdeal durum, pestisitlerin yalnızca hedef alınan organizmayı zehirleyip diğerlerine zarar vermemesidir. Gerçekten de seçiciliği yüksek maddeler, belli bir derişimde istenmeyen canlıyı öldürürken diğer hayvan ve bitkileri fazla etkilememektedir. Yine de tam bir seçicilik mümkün değildir (Uslu 1987).

İdeal bir pestisit; istenmeyen zararlıyı kontrol edebilmeli, hedef alınmayan canlıya zarar vermemeli, seçici olmalı, uygun bir zaman sürecinde ekolojik olarak kabul edilebilir ürünlere dönüşmeli, uygulama alanında kalabilmeli, çevrede birikme potansiyeli olmamalı, biyolojik olarak aktif olmalı, etkili olmalı ve kullanıcılar açısından güvenilir olmalıdır (DPT 2001). Ancak, günümüzde kullanılan hiçbir pestisit yukarıda belirlenen ideal niteliklerin tümüne sahip değildir. Çevresel özelliklerinin güncellik kazanması sonucu çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle bazı pestisitler yasaklanmış ve kullanımı sınırlandırılmıştır (Uslu 1987). Amerika'da DDT kullanımı 1972'de yasaklanmıştır. Türkiye'de ise 1982'den sonra organoklorlu pestisit etken maddelerinden sadece DDT, heksaklorosikloheksan (HCH), endosülfan, heptaklor, quintozen ve toksafenin kısıtlı kullanımına izin verilmiştir. 1985 yılında endosülfan, quintozen ve toksafen dışındaki pestisit kullanımı yasaklanırken, 1989 yılında toksafen de kullanımı yasak olan organoklorlu pestisitler içinde yer almıştır (Vural 1984).

Pestisitlerin neden olduğu problemleri şöyle sıralamak mümkündür:

1. Kirlenmiş toprakta yetişen ürünler pestisit kalıntılarını kökleriyle topraktan alacaklarından, insan ve hayvanlar için yem ve gıda maddeleri olarak kullanılacak olanlar az da olsa kalıntı içerirler.
2. Toprak mikroorganizmalarının kısmen ya da tamamen yok olmasına neden olurlar.
3. Topraktan süzülerek yeraltı sularına veya buharlaşma ile atmosfere karışabilirler.
4. Geniş spektrumlu pestisitler yalnız zararlıya ve hastalık etmeni olan bazı mikroorganizmalara değil, aynı zamanda amaç dışındaki canlılara örneğin hayvanlara da zararlı etkilerde bulunmaktadır.
5. Pestisitlerin tarımda sürekli olarak kullanılması zararlıda genetik direnç unsurunun oluşmasına neden olmaktadır.
6. Bazı pestisitlerin eser miktarlardaki dozları bile vücutta kalıcı zararlı etkiler meydana getirebilmekte, karaciğer ve böbrekleri dejenere edebilmekte veya kanser yapıcı özelliğe sahip olabilmektedirler.
7. Tesiri kalıcı bazı pestisitlerin çok yüksek hareket kabiliyeti nedeniyle kirlenme bütün dünyaya yayılabilmektedir.
8. Pestisitler ekosistemin yapısını ve tür dağılımını değiştirerek ve besin zincirleri arasındaki normal dengeyi bozarak ekosistemi tehdit ederler (Öztürk 1990, TÇSV 1998).

Pestisitler görünüş ve fiziksel yapılarına ve formülasyon şekillerine, etkiledikleri zararlı ve hastalık grubu ile bunların biyolojik dönemine, içerdikleri aktif madde cins ve grubuna, zehirlilik derecesine ve kullanım tekniğine göre çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir (Öztürk 1990, DPT 2001). Bileşimindeki etkili madde grubuna göre sınıflandırma en bilimsel olanı olup sentetik pestisitler içerdikleri etken maddelere göre; organoklorlular, organofosfatlılar, organosülfürlüler ve karbamatlar olmak üzere dört ana gruba ayrılabilirler (TÇSV 1998).

2.2. Organoklorlu Pestisitler

Organoklorlu pestisitler; C, Cl, H ve bazen O içeren bileşikler olup aromatik yapıları sebebiyle oldukça karardır (Uluocak ve Egemen 2005). Bu kimyasal maddelerin imalatları kolay olup zehirleyici etkileri oldukça yüksektir. Bu bileşikler insektisit olarak üretilirler ve böcekleri kontrol altına almak veya öldürmek için kullanılırlar. Organoklorlu bileşikler üç gruba ayrılmaktadır. Birincisi diklordifenil trikloreten (DDT), ikincisi benzen heksaklorür (BHC), lindan ve sonuncusu da siklodinlerdir. Siklodinler grubuna klordan, heptaklor, aldrin, dieldrin, isodrin, endrin, endosülfan ve toksafen girer (Öztürk 1990). Bu bileşiklerin toprak ve sudaki organizmalarca parçalanmaları oldukça yavaştır. Yapılan araştırmalarda; bu bileşiklerin parçalanma süresinin, toprakta 20°C'de 9-111 yıl arasında gerçekleştiği belirtilmiştir (Hung ve Thiemann 2002). Organoklorlu insektisitler diğer tarım ilacı türlerine kıyasla hava, su, asit ve bazlara karşı oldukça dayanıklıdır. Gerek fizikokimyasal etkiler, gerek biyolojik faktörlerin etkisiyle, yükseltgenme/indirgenme, hidroliz, fotooksidasyon, deklorinizasyon veya dehidroklorinizasyon gibi reaksiyonlara uğrayarak, başlangıç maddesinden daha zehirli ve daha dayanıklı ürünlere dönüşebilmektedirler (Demircan 1998). Organoklorlu pestisitlerin dayanıklı oluşlarının nedeni, C-C, C-H ve C-Cl bağları gibi kimyasal olarak inaktif olan kimyasal yapıları ile açıklanabilmektedir. Lipid çözünürlüğünün yüksek, su çözünürlüğünün düşük ve dayanıklı oluşları biyoakümülyasyonlarında rol oynar. Ayrıca bu durum, organoklorlu insektisitlerin, çevrede uzun süre kalmasına, insan ve hayvanların yağ ve diğer dokularında birikmesine neden olur. Klorlu organik pestisitler, bütün dünyada kirlenici olarak görülen ve çevre kirliliğine neden olan ana kimyasal gruplarından biridir. Birçok klorlu pestisit oldukça toksiktir ve hem insan sağlığı hem de çevre için potansiyel bir risk olarak göz önünde bulundurulmalıdır (Kullman ve Matsumura 1996). Siklodin pestisit endosülfan yasaklanmadan önce bütün dünyada geniş çapta kullanılan geniş

spektrumlu bir pestisittir. Fazla miktarlarda kullanımı sonucunda ve çevresel taşınım potansiyeli olduğundan endosülfan kontaminasyonuna bütün çevresel ortamlarda rastlanmaktadır. Bunun sonucu olarak da atmosferde, toprakta, sedimanda, yüzey sularında, yağmur sularında ve besin maddelerinde tayin edilmiştir (Kullman ve Matsumura 1996).

2.3. Endosülfan

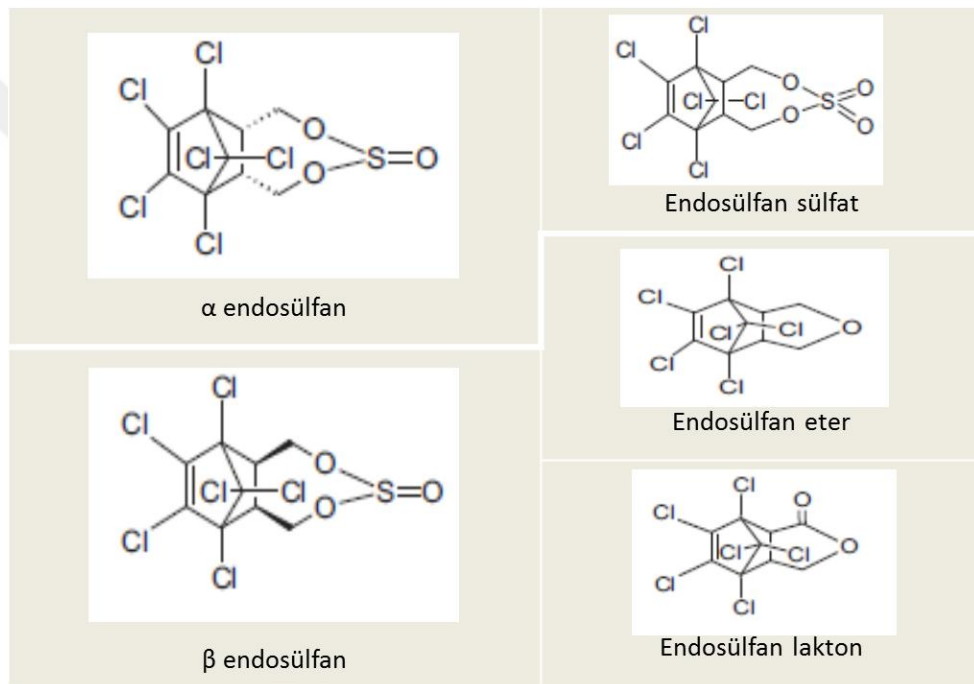
Endosülfan çay, kahve, pamuk, meyve, sebze, pirinç ve tahıl dâhil olmak üzere bitkilerdeki çok çeşitli böcekler ve akarlar için uygulanan siklodien alt grubuna ait klorlu hidrokarbon insektisit ve akarısittir. Endosülfan 1950'lerin başında üretilmiş, 1954 yılında Hoechst AG (şimdi Bayer Crop Science) ABD'de USDA'nın endosülfan onayını almıştır. Kimyasal patent dışı ve birçok farklı şirket tarafından çeşitli isimler altında pazarlanmıştır. Çoğunlukla kullanılan ticari isimleri; Benzoepin, Beosit, Chlorthiepin, Cyldan, FMC 5462, Insectophene, Kop-Thiodan, HOE 2671, Malix, NCI-C00566, NIA 5462, Thifor, Thimul, Thiodan, Thiofor, Thiomul, Thionex, Thiosulfan, Thionel, Thiovel'dir (WHO 1984). Ülkemizde kullanılan ruhsatlı ilaçlar ise; Arı Sulfan 35 EC, Bayer Endosulfan %35 EM, Bayer Endosulfan % 5 Toz, Bayer Endosulfan % 35 WP, Büonex 36 EC, Endosan, Hektionex % 5 Toz, Hektionex 35 WP, Hektionex 35 EC, Kimyagerler Endosulfan 35 WP, Kimyagerler Endosulfan, Korsülfan 35 WP, Korsülfan 35 EC, Özthiozol 35 EC, Parasülfan, Polidan EC 35, Sülfanex % 5 Toz, Sulfanex 35 WP, Sulfanex 35 EC, Sulfaron 35 EC, Tarsulfan 35 EC, Thiodan 35 EC, Thiodan 35 WP Thiodan-Staub, Thiosal, Thiosulfan 35 EC, Thiosulfan 35 WP, Thiodan 35 Stripzpulver ve Thiodan 35 Emülgierbar'dır (Öztürk 1990).

Endosülfan, canlıların çoğuna zehirli, oldukça toksik bir kimyasaldır. Biyoakümülatifdir, çevrede kalıcıdır, uzun menzilli çevre taşınımı gösterir ve insan sağlığında ve çevrede olumsuz etkilere neden olur. Endosülfanın doğal kaynakları bulunmadığı için endosülfanın salınması insektisit olarak kullanımı, üretimi, taşınması ve depolanması sonucunda ortaya çıkmaktadır (COHIBA 2011).

2.3.1. Kimyasal özellikleri

Endosülfanın kimyasal adı 6,7,8,9,10,10-hekzakloro-1,5,5a,6,9,9a-hekzahidro-6,9-metano-2,4,3-benzo (e) dioksitiepin 3-oksit, kimyasal formülü ise $C_9H_6Cl_6O_3S'$ dir. İzomer ve bazı metabolitlerinin açık formülü Şekil 2.1'de verilmiştir. Tiyonilklorürün tiyodan ile reaksiyona girmesiyle oluşur. Endosülfan, heksaklorosiklopentadienin bir

türevidir ve kimyasal olarak aldrin, klordan ve heptaklora benzemektedir. Spesifik olarak, heksaklorosiklopentadienin cis-butent-1, 4-diol ile Diels-Alder reaksiyonu ve ardından eklentinin tıyonil klorür ile reaksiyonu ile üretilir. Teknik endosülfan, α ve β olarak adlandırılan 7: 3 stereoizomer karışımıdır. α -izomeri asimettiktir ve iki bükülgen koltuk düzeninde bulunurken, β -formu simettiktir. α ve β -endosülfanlar, kükürtün piramidal stereokimyasından kaynaklanan konformasyonel izomerlerdir. α -endosülfan, ikisinin termodinamik olarak daha stabil olanıdır, bu nedenle β -endosülfan, dönüşüm yavaş olmasına rağmen geri çevrilemez şekilde α formuna dönüşür. Bu iki izomer, daha asidik koşullar altında daha uzun süre kalıcıdır (Goebel ve ark 1982).



Şekil 2.1. Endosülfan izomer ve ana metabolitlerinin kimyasal yapısı (Shah ve ark 2013)

Endosülfanın bozunması, ana metabolitin aerobik mikrobiyal degradasyon sırasında ana bileşiğe benzer toksik özelliklere sahip olan endosülfan sülfat olduğu birkaç dönüştürme ürünü üretir. Endosülfan suda nispeten çabuk bozunur (yarılanma ömrü: 2-22 gün), ancak topraktaki bozunması yavaştır (yarılanma ömrü: 28-391 gün). Ana bozunma ürünü olan endosülfan sülfat sadece daha kalıcı değil aynı zamanda daha zehirlidir. Bileşik yarılanma ömrü yaklaşık 9 ay ila 6 yıl arasındadır ve anaerobik koşullar bu yarı ömürleri önemli ölçüde uzatabilir. Karşılaştırma yoluyla Stockholm Sözleşmesi, kimyasalların 183 günden daha uzun bir yarılanma ömrüne sahip olmaları halinde kalıcı kimyasal olduklarına dikkat çekmektedir (COHIBA 2011). α - ve β -

endosülfanın ve bunlarla beraber, birincil metabolit olan endosülfan sülfatın fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.1’de belirtilmiştir.

Teknik endosülfan, genellikle kahverengi kristal parçacıkları şeklinde ve kükürt dioksik kokusuna sahiptir. Kaynama noktası 79-100°C arasında ve 25°C’deki buhar basıncı 1×10^{-5} mm Hg’dır. Sudaki çözünürlüğü, 60-150 µg/L olarak düşüktür ve düşen pH değerleri ile artmaktadır. Diğer çözücüler içindeki çözünürlüğü %5-65 arasında değişmektedir. Gün ışığına dayanıklıdır, alkali olmayan pestisitlerle karışabilir, fakat yavaş yavaş diol ve kükürt dioksite ayrışmaktadır (Öztürk 1990).

Çizelge 2.1. Endosülfan izomerleri ve endosülfan sülfatın fiziksel- kimyasal özellikleri (GFEA 2004)

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	α izomeri	β izomeri	İzomerlerin karışımı	sülfat
Kaynama noktası, °C	106-109	207-213	70-124	181-201
Suda çözünürlük, 25 °C, ve pH 5’de, mg/L	0.33	0.32	—	0.22
Buhar basıncı, 25 °C, Pa	1.9 E-03	9.2 E-05	1.7 E-03	2.3 E-05
Henry yasası sabiti, 20 °C, Pa.m ³ /mol	0.7-12.9	0.04-2.12	—	—
Log K _{ow} pH 5.1’de	4.63-4.74	4.34-4.79	—	—

2.3.2. Üretim ve kullanımı

Endosülfan, yaprak bitleri, kirpik kanatlı, yaprakla beslenen tırtıllar, akarlar, kurt, solucanlar, tahtakurusu, ağustos böceği, beyazsinekler, çeçe sinekleri, pirinç tarlalarında salyangozlar ve çeltik sinekleri gibi çiğneyici, emici ve delici böcekleri kontrol etmek için kullanılan bir böcek öldürücüsüdür. Endosülfan çok çeşitli ürünlerde kullanılır. Uygulandığı başlıca ürünler arasında soya, pamuk, pirinç ve çay bulunur. Diğer bitkiler arasında sebze, meyve, fındık, çilek, üzüm, tahıl, bakliyat, mısır, yağlı tohum, patates, kahve, mantar, zeytin, şerbetçiotu, süpürge darısı, tütün ve kakao sayılabilir. Süs bitkileri ve orman ağaçlarında kullanılır, geçmişte endüstriyel ve ev tipi ahşap koruyucu olarak da kullanılmıştır (POPRC 2009).

Li ve Macdonald (2005), endosülfan için yıllık küresel üretim hacmini 12800 ton olarak hesaplamışlardır; Hindistan’ın yaklaşık 5400 ton/yıl üretim yapan altı tesisi ile en büyük üretici olduğu tahmin edilmektedir. 1958’den 2000’e kadar toplam 113000 ton kullanımla Hindistan ilk sırada yer alırken onu 1954’ten 2000’e 26000 ton kullanımla Amerika Birleşik Devletleri izlemiştir. Çin’de 1998-2004 döneminde yıllık kullanımın ortalama 2800 ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir. Tarımda 1950-2000

yılları arasında kümülatif endosülfan kullanımının 308000 ton olduğu tahmin edilmektedir (Li ve Macdonald 2005). Bu pestisitın küresel tüketimi 1980'lerin başında yaklaşık 9000 ton/yıl iken, 1990'larda 12800 tona çıkmıştır. 2010 yılında, dünya çapında endosülfan üretiminin 18000–20000 ton/yıl aralığında olduğu tahmin edilmiş ve bunun % 50–70'i Hindistan'da üretilmiştir (Janssen 2011). Bunun kabaca 10000 ton Hindistan'da, 5000 ton Çin'de ve 3000-5000 ton İsrail, Brezilya ve Güney Kore'de üretilmiştir. Endosülfan üretimi Çek Cumhuriyeti, Almanya, Hollanda ve İtalya'da 2006-2007'de durdurulmuştur (UNECE 2010).

2.3.3. Yasal düzenlemeler

Endosülfan, bir dizi uluslararası anlaşma, yönetmelik ve eylem planına tabidir (COHIBA 2011):

a) Endosülfan, EQS Direktifi (2008/105/EC) uyarınca öncelikli tehlikeli madde olarak tanımlanmıştır. Bitki koruma maddesi olarak endosülfan kullanımı 27 AB üye ülkesinde yasaklanmıştır. Bitki koruma ürünlerinde endosülfanın etken madde olarak ruhsatı kaldırılmıştır (91/414/EEC Konsey Direktifinin Ek I'inde endosülfanın dahil edilmemesi ile ilgili 2 Aralık 2005 tarihli Komisyon Kararı 2005/864/EC). 2008/105/EC sayılı direktifte endosülfan için çevresel kalite standartları (EQS) belirlenmiştir (AA-EQS: sırasıyla iç yüzey suları ve diğer yüzey suları için 0,005 ve 0,0005 µg/L). Endosülfan, 1451/2007 Komisyon Tüzüğünde "mevcut olarak tanımlanmış" bir aktif madde olarak listelenmiştir ve bu nedenle Biyosit Yönergesi (98/8/EC) kapsamında gözden geçirme programına dâhil edilmiştir.

b) Helsinki Komisyonu'nun sözleşme tarafları, endosülfanı Baltık Denizi için öncelikli tehlikeli madde olarak tanımlamış ve 2010 yılı itibariyle sözleşmecı devletlerin Baltık Denizi'ndeki su toplama alanlarında endosülfanın kullanımını, üretimini ve pazarlamasını yasaklamayı kabul etmiştir (HELCOM 2007).

c) Stockholm Sözleşmesi, endosülfanın sözleşmenin Ek A, B veya C'de listelenmesini önermiş (UNEP/FAO/RC/CRC 2010), Ekim 2009'da POPRC, endosülfan üzerinde gözden geçirilmiş bir taslak risk profilini kabul etmiş, çevreye olumsuz etkilere yol açması olasılığına karşı karar vermiştir.

d) Mart 2007'de uluslararası ticarete belirli tehlikeli kimyasallar ve zirai pestisitler için Önceden Bilinçli Onam Prosedürü (öncelikli bilinen izin prosedürü) (PIC) ile ilgili Rotterdam Sözleşmesi'nin Kimyasal İnceleme Komitesi (CRC), Ek III'te endosülfanın dahil edilmesi için tarafların konferansına (COP) bir öneri göndermeyi

kararlaştırmıştır. Ek III, PIC prosedürüne tabi olan kimyasalların listesidir. Ek III'te yer alan liste, Sözleşme'nin Ek II'sinde listelenen kriterleri karşılamadığı tespit edilen sağlık veya çevre nedenlerinden ötürü yasaklanmasına veya ciddi şekilde sınırlandırılmasına ilişkin iki değişik yasal düzenlemeye dayanan bildirimlere dayanmaktadır. CRC, endosülfanın daha sonraki bildirimlerini değerlendirmektedir ve bir sonraki COP'ye, Avrupa Birliği tarafından nihai düzenleyici faaliyetin ve ortaklaşa birlikte bulunan 9 Batı Afrika ülkesinin 8'inde bildirilen bildirimlere dayanılarak, Ek III te endosülfanın listelenmesi için bir öneri sunmayı kabul etmiştir (UNEP/FAO/RC/CRC 2010).

d) Endosülfan şu anda Birleşmiş Milletler Avrupa Ekonomik Komisyonu'nun Kalıcı Organik Kirleticileri Üzerine Geniş Aralıklı Sınır Açan Hava Kirliliği Konusunda 1979 Sözleşmesi Protokolünün Ek I'inde (UNECE LRTAP Sözleşmesi) yer almaya aday olarak önerilmiş ve kabul edilmiştir (UNECE 2010).

e) Endosülfan, Kalıcı Zehirli Maddelerin Bölgesel Değerlendirilmesi (STP) sırasında Birleşmiş Milletler Çevre Programı-Küresel Çevre Tesisi (UNEP-GEF) tarafından tanımlanan yüksek öncelikli 21 maddeden biri olarak kabul edilmektedir. Bu raporlarda kullanım büyüklüğü, çevre seviyeleri ve insanlar için bu bileşimin çevreye etkileri dikkate alınmıştır (COHIBA 2011).

f) UNECE, endosülfanı bilgi edinme, karar almaya katılma ve çevre sorunlarında adalete erişim hakkındaki AARHUS Sözleşmesine, Kirletici Madde Bırakma ve Aktarma Kayıtları Taslak Protokolünün Ek II'sinde yer almıştır (UNECE 2010).

g) OSPAR Komisyonu, öncelikli Eylem için Kimyasallar Listesi'nde (2002 yılı güncelleme) endosülfanı dahil etmiştir. Üçüncü Kuzey Deniz Konferansı'nda (Lahey Deklarasyonu, 8 Mart 1990) endosülfan, öncelikli maddeler listesinde kabul edilmiştir (OSPAR 2004).

Türkiye'de KOK'ye ilişkin geçerli olan ana yönetmelik, 14 Nisan 2009 tarihli Kalıcı Organik Kirleticilere ilişkin Stockholm Sözleşmesinin Onaylanması Hakkında Kanun No.5871 ile onaylanan ve 12 Ocak 2010 tarihinde Türkiye için resmen yürürlüğe giren Stockholm Sözleşmesine dayanmaktadır. KOK ile bağlantılı sorunların araştırma ve geliştirme desteği ulusal bir öncelik olarak tanımlanmaktadır. Buna bağlı olarak sorunlu atık ve KOK'yi içerenler de dâhil kirlilik nedenlerinin nihai tasfiyesine yoğunlaşan yeni teknolojiler ve biyoteknolojilerin araştırılmasının ve geliştirilmesinin desteklenmesine yönelik olmalıdır. Türkiye'de KOK yönetimi için atılması önerilen

adımlar, mevcut en iyi tekniklerin ve KOK'nin ortadan kaldırılmasını kolaylaştıran yeni proseslerin teşvik edilmesi olarak belirlenmiştir.

Türkiye'de 10 bakanlık KOK konusuyla ilgilendiğinden, hâlihazırda geçerli olan yönetmelikte, KOK'ye ilişkin yasal çerçeve farklı yönetmelikler kapsamında tanımlanmıştır. Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmeliğin Ek 1'inde toprakta bulunan aldrin, DDT, dieldrin, endosülfan, endrin, α -HCH ve β -HCH, lindan, heksaklorobenzen, heptaklor, pentaklorobenzen, PCB, toksafen ve PCDD gibi bazı KOK'ye ilişkin genel sınır değerleri yer almaktadır. Yüzeysel Sular ve Yeraltı Sularının İzlenmesine Dair Yönetmelik ve Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği kapsamında bazı KOK'nin (Hekzaklorobenzen, Pentaklorobenzen, Endosülfan) izleneceği ifade edilmiştir. Yönetmelikte Tablo 4'te (Yüzeysel Yerüstü Su Kalitesi Açısından Öncelikli Maddeler) endosülfan öncelikli tehlikeli madde olarak belirtilmiştir. Tablo 5'de (Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve Çevresel Kalite Standartları) yıllık ortalama ve maksimum izin verilebilir çevre kalite standartları sırasıyla nehirler-göller için 0.005-0.001 $\mu\text{g/L}$ ve kıyı-geçiş suları için ise 0.0005-0.004 $\mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir. Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliğin Ek-2'sinde Daha Az Tehlikeli Maddeler başlığı altında endosülfan için kalite kriteri deniz, kıyı ve haliç sularında 0.0002 mg/L olarak belirlenmiştir. 14.11.2018 tarihinde yayınlanan Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik'te, kalıcı organik kirleticilerin olumsuz etkilerinden insan sağlığını ve çevreyi korumak amaçlanmıştır. Bu yönetmelik, bu yönetmelikte tanımlanan kalıcı organik kirleticilerin; imalatının, piyasaya arzının ve kullanımının yasaklanmasına, en kısa sürede aşamalı olarak kullanımdan kaldırılmasına veya kısıtlanmasına, mümkün olduğunca ortadan kaldırma amacıyla, bu maddelerin salımlarının en aza indirilmesine, bu maddelerden oluşan, bunları içeren veya bu maddelerin herhangi biri tarafından kirletilmiş atıkların yönetimine, ilişkin hükümleri kapsamaktadır. Yukarıda ifade edildiği üzere farklı bakanlıkların farklı mevzuatlarında endosülfan için farklı sınırlandırmalar yer almaktadır.

2.3.4. Hayvan sağlığına etkileri

Endosülfanın, hamster ve farelerde kromozomal sapmalara ve Drosophila'da cinsiyet bağlantılı mutasyonlara neden olduğu bilinmektedir (Sang ve Petrovic 1999). Endosülfan, bakteri ve maya hücrelerinde mutasyona neden olmuştur. Ayrıca, memelilerde mutasyonlara, özellikle sıçanlara ve farelere karşı oldukça toksik etkilere

sahip olduğu bilinmektedir (Padma S. V. 2001). Bazı çalışmalar, sıçanlar ve fareler üzerindeki teratojenisite ve kanserojenik özellikleri (Reuber 1981) öne sürmektedir. Sıçanlarda ve farelerde direkt olarak merkezi sinir sistemini etkiler, karaciğer ve böbreklere zarar verir (Dalsenter ve ark 1999). Sıçanların üreme sistemini de olumsuz etkiler. Davranışsal ve nörolojik değişiklikler de fark edilmiştir. Farede tiroid folliküler hasarı bildirilmiştir (Sang ve Petrovic 1999). Böylece, endosülfanın endokrin sisteme zarar verdiği bilinmektedir.

40 mg/kg vücut ağırlığında endosülfanın tek bir oral dozu verilen erkek sıçanlarda, akut nörotoksin tezahürünü göstermiş ve kan şekeri, kan askorbik asit, kan ve beyin glutatyonunda önemli bir artış göstermiştir. Wisner sıçanlarında endosülfanın akut burun-solunum toksisitesi testi LC_{50} ; erkeklerde 0.0345 mg/L hava, dişilerde 0.9126 mg/L hava ile sonuçlanmıştır. Zehirlenme klinik belirtileri dispne, pasiflik, dengesizlik, titreme, çarpıntı, tono-klinik konvülsiyonlar ve hafif refleks aktivitesidir. Ölen hayvanlarda gözle görülen otopsi değişiklikleri, akciğerlerdeki sporadik koyu çatlak odaklarından oluşmuştur (Garg ve ark 1980).

10 adet erkek ve 10 adet dişi fare 42 hafta boyunca 18 ppm'lik teknik endosülfan içeren diyetle beslenmiş, her iki grupta da karaciğer hasarı görülmüştür. 20 erkek ve 20 dişi CD-1 faresinin 7.5 mg/kg'lık 13 haftalık bir çalışmada, çeşitli çalışma aralıklarında 12/20 dişi ölümünde, konvülsiyon ve salinasyonlar, azalmış nörofiller, toplam serum lipidlerinde değişiklikler, dalak ağırlığında azalma, akciğerlerde hafif vasküler tıkanıklık gözlemlenmiştir. 6, 18 ve 54 ppm seviyelerinde, çalışma haftalarında, farelerdeki vücut ağırlığı artışı düşmüş, kan şekeri seviyeleri sadece altıncı haftada düşmüştür (Donaubauer ve ark 1985).

13 haftalık bir çalışmada, 25 erkek ve 25 dişi DC sıçanından oluşan gruplar günlük 27.17 mg/kg vücut ağırlığı endosülfana maruz bırakılmıştır. Dişilerde saç dökülmesi gerçekleşirken, erkeklerde bıyıklar kaybedilir. Tedavi süresi boyunca çeşitli hematolojik değişiklikler gözlenmiştir. Kırmızı kan hücreleri, PVC azalmış, MCV artmıştır. Dişilerde serum kalsiyum fosforunu içeren klinik parametreleri içeren değişiklikler, erkeklerde serum elektrolitlerinde (Na^+ ve K^+) azalma, idrarda ketonlar ve protein seviyeleri yükselmeler görülmüştür. Kadınlarda daha düşük plazma ve kırmızı kan hücreleri kolesterosteroid aktiviteleri gözlenmiştir. Histopatolojik gözlemlerde proksimal kıvrık tüplerde sitoplazma ve koyu renkli pigmentlerin sarımtırak renk değişikliği gözlenmiştir (Barnard ve ark 1984).

Bir dermal toksisite çalışmasında (Hack ve ark 1995) endosülfan, dişi Wistar sıçanlarına 27 mg/kg vücut ağırlığında uygulanmış, zehirli etki, ölümler, karaciğer anormallikleri (hücre nekrozu ve geniş mitoz ile genişleyen parachymal hücreler) dalak ağırlığını artırmıştır. Ölüme tonoklonik konvülsiyonlar eşlik etmiştir. Aynı bileşik köpeklere günde 0.75 ila 2.5 mg/kg vücut ağırlığı arasında değişen seviyelerde 3 ay süreyle uygulanmıştır. En düşük dozların herhangi bir etkisi olmadığı, ancak en yüksek dozun tolere edilemediği ve 1.5 mg/kg zaman zaman toksiklik belirtileri gösterdiği belirlenmiştir (Council 1975).

Uzun süreli maruz kalma çalışmasında, 25 erkek ve 25 dişi sıçana ait gruplar 104 hafta için 10, 30 ve 100 mg/kg diyetle teknik sınıf endosülfan almıştır. 10 ve 30 mg/kg'lık gruptaki dişi sıçanların sağkalımı, maruz kalma ikinci yılı boyunca dişi kontrol grubundakinden daha düşüktür. Belirgin bir histopatolojik bulgu yalnızca 100 mg/kg erkek grupta belirgindir. Bu hayvanlarda böbrekler büyümüş ve interstisyel nefrit ile renal tübüler hasar bulguları mevcuttur. Karaciğer hücrelerinde hidropik değişiklikler görülmüş, tüm test gruplarındaki tümör insidansı, kontrol grupları aralığında bulunmuştur (Barnard ve ark 1985).

2.3.5. İnsan sağlığına etkileri

Endosülfan oldukça toksiktir ve içe çekildiğinde, yutulduğunda veya solunduğunda ölümcül olabilir, yüksek endosülfan seviyeleri konvülsiyon ve ölüme neden olabilir. Endokrin, sinir, dolaşım, solunum ve boşaltım sistemine ciddi hasar verir ve hatta annenin rahminde gelişmekte olan fetüse geri dönülmez bir zarar verir. Çoğu araştırma çalışmaları bu kimyasalın da yaşam formları için sorunlu olduğunu geç de olsa ortaya koymuştur. Etkileri, organoklorlu sınıfındaki selefleriyle ortaya çıkan etkilerle karşılaştırılabilir. Endosülfan merkezi sinir sistemini doğrudan etkiler. Deriden emilir ve göz iritasyonu da ortaya çıkabilir. Zehirlenme belirtileri hiperaktivite, heyecan, nefes darlığı, apne, bilinç kaybı, ishal, anemi, mide bulantısı, kusma, uykusuzluk, bulanık görme, siyanoz (cildin oksijen istemesinden dolayı mavimsi renk değişikliği), ağız kokusu, ağız kuruluğu, iştahsızlık, sinirlilik, baş ağrısı, azalmış solunum, hafıza kaybı, kanlı idrar, albiminüri, konfüzyon, baş dönmesi, dengesizlik, koordinasyon eksikliği olabilir (Sang ve Petrovic 1999). Astım, konvülsif rahatsızlıkları olan kişiler ve beslenmede protein eksikliği bulunan kişiler yüksek risk altındadır.

Endosülfan, DDT'nin östrojenik özelliklerini sergilemektedir. İnsan göğsünde östrojen duyarlı MCF.7 hücrelerinin çoğalmasını tetikleyerek, meme kanseri riskini

artırır. Erkek üreme hormonlarında sperm kalitesini, sayısını, spermatogonial hücreleri, sperm morfolojisi ve diğer kusurları etkileyerek üreme sistemine zarar verir (Soto ve ark 1994). Kontrol edilemeyen asetilkolin deşarjına neden olan beyin asetilkolinesterazı inhibe ederek merkezi sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir (Naqvi ve Vaishnavi 1993). Endosülfan alımının böbrekleri ve karaciğeri etkilediği bilinmektedir (Venkateswarlu ve ark 2000). Lökositleri ve makrofaj göçünü, yani antikor üretimini bozarak humoral ve hücre aracılı bağışıklık sisteminde olumsuz etkilere neden olan doğal bağışıklık sistemini inhibe eder (Sang ve Petrovic 1999).

Endosülfanın, 1 ppb-1 ppm uygun bulunan istihkakında insan kırmızı kan hücrelerine zarar verdiği tespit edilmiştir. Hem alfa hem de beta endosülfan hepatitoksik mutajenik, klastrojenik ve hücre döngüsü kinetiğindeki etkileri indükleyen hepatik G6 hücrelerinde genotoksiktir. Eğer büyük ve aynı zamanda potansiyel tümör promotörüne maruz kalırsa kromozomal sapmalara ve mutasyonlara neden olduğu bilinmektedir (Fransson-Steen ve ark 1992).

Dünyanın birçok yerinde insan ölümleri ve çevresel trajedilere yol açan kazara ve kasıtlı endosülfan zehirlenmesi vakaları meydana gelmiştir. 1969'da 30 kg endosülfan Almanya Federal Cumhuriyeti'ndeki Ren Nehri'ne deşarj edildiğinde balık ölümlerinde geniş bir dağılım gözlemlenmiştir. 1975 yılında kazara meydana gelen endosülfan dökülmesi, Prens Edward Adası'ndaki Dunk Nehri'nin bir kolu olan Kuzey Brook'da çok sayıda balık ölümüne neden olmuştur. Filipinler'de, 1991'de bildirilen pestisit zehirlenmesinden ötürü en çok ölüm sayısı endosülfan kaynaklı olduğu belirtilmiştir. 1995'te endosülfanla kirlenmiş pamuk tarlalarından yüzeysel akışla Alabama nehrinde 25 km boyunca 24.000'den fazla balık ölümü gerçekleşmiştir. Sudan'da, 1986'da sulama kanallarında yıkanan endosülfan varilleri balık ölümüne neden olmuştur (Sang ve Petrovic 1999).

Endonezya Sulawest'de, 1990-1993 yılları arasında endosülfana bağlı 32 zehirlenme vakası bildirilmiştir. Columbia'da 1994'de 155 zehirlenme vakası ve 1993'de endosülfan nedeniyle 60 vaka rapor edilmiştir. Endosülfanın salyangozları öldürmek için kötüye kullanımı, 1996'da Filipinler'de ölümle sonuçlanan en büyük zehirlenme vakasıyla sonuçlanmıştır. Şubat 2002'de, Nitabamhlophe yakınlarındaki iki Güney Afrikalı, endosülfana maruz kaldıktan sonra ölmüştür. Kuzey Hindistan'da 1995-97'de püskürtme sırasında tesadüfen aşırı maruz kalma ile endosülfan zehirlenmesinin 18 vakası bildirilmiştir (Chugh ve ark 1998). 2000 yılında, Hindistan kırsalında kazara endosülfan ile kirlenmiş yiyecekleri tüketen 44 kişinin ciddi hastalandığı bildirilmiştir

(Campoy ve ark 2001). Şimdiye dek bildirilen tüm vakaların en kötüsü üç ülkeden (Küba, Benin ve Hindistan'dan) gelmektedir. Endosülfan, Şubat 1999'da Küba'nın Matanzas eyaletinde 15 kişinin ölümünden sorumlu olmuştur. Küba makamlarına göre endosülfan ile kirlenmiş yiyecekleri tüketen toplam 63 kişi hasta olmuştur. Benin Borgou bölgesindeki endosülfan zehirlenmesi, 1999-2000 pamuk sezonunda birçok kişinin ölümüne neden olduğu bildirilmiştir. Resmi kayıtlara göre en az 37 ölüm meydana gelmiş ve 36 kişi ciddi şekilde hasta olmuştur. 1999 yılında aynı bölgede, endosülfan ile kirlenmiş yiyecekleri yiyenlerde birçok ölüm vakası bildirilmiştir (Ton ve ark 2000). Güney Hindistan'ın Kerala kentinde bulunan Kasargod'ta bulunan 15 köydeki insanlar Cashew fıstığı tarlasında 24 yıldır her yıl üç kez havaya püskürtme ile uygulanan endosülfana sürekli maruz bırakılmıştır. Köylüler arasında doğuştan doğum kusurları, üreme sağlığı sorunları, kanserler, bağışıklık kaybı, nörolojik ve zihinsel hastalıklar bildirilmiştir. Halkın şikayetlerinin ardından sağlıkla ilgili bazı bilimsel çalışmalar, sağlık sorunlarının doğrudan endosülfan ile bağlantılı olduğunu doğrulamıştır (Saiyed ve ark 2003). Çocuklar doğuştan anomaliler, zihinsel gerilik, fiziksel deformasyonlar, beyin felci, epilepsi, beyinde su toplanması vb. bakımından en kötü şekilde etkilenmiştir. Erkekler ve kadınlar, birçok geri dönüşü olmayan ve tedavi edilemeyen çeşitli kronik rahatsızlıklardan etkilenmiştir (Saiyed ve ark 2003).

Arıkan ve ark. (2014) çalışmalarında bilinci kapalı olarak kusma, hipotansiyon ve konvülsif nöbet geçiren bir hastanın ve yakınlarının besin intoksikasyonu tanısıyla kan örneklerinin alındığını ve endosülfan zehirlenmesine maruz kaldıklarının tespit edildiğini belirtilmiştir. Yıldız ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada endosülfan zehirlenmesi sonucu baygınlık, bilinç kapanması, kusma belirtilerinden bahsetmiştir. Benzer şekilde Demircan ve ark. (2008) çalışmalarında endosülfanın akut kasıtlı olarak alınmasından sonra gelişen bilinç kaybı ve nöbet belirlenmesinden bahsetmiştir. Kutluhan ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada endosülfan zehirlenmesi sonucu tonik-klonik nöbet geçirme, bilinç kaybı belirtilmiştir. Karataş ve ark. (2006) yapmış oldukları çalışmalarında endosülfan zehirlenmesi sonucu konvulsif nöbet geçirme belirtisinin gözlemlendiğini belirtmiştir. Çalışmalarında, Ocak-Aralık 2005 tarihleri arasında endosülfan zehirlenmesi ile başvuran hastaları kayıt etmişlerdir. Başvuruda, başlangıçtaki belirtiler %73.9 bulantı ve kusma, %21.7 nöbet ve %4.3 olarak belirtilmiştir. Nöbet tipleri, %84.2 16 tonik-klonik ve %15.8 fokal nöbet olarak belirlenmiştir.

2.4. Endosülfanın Çevresel Ortamlarda Taşınımı

Endosülfanın pestisit olarak uygulanması halinde, çevresel ortamlara karıştıktan sonraki durumu maruz kaldığı ortam şartlarına bağlıdır. Kirletici maddenin çevresel taşınımı esas olarak adsorpsiyon/desorpsiyon, buharlaşma, sprey sürüklenmesi, akış ve abiyotik/biyotik bozunma ile açıklanır (Kumar ve Philip 2006). Bileşiğin suda düşük çözünürlüğü ve yarı uçucu yapısı, pestisit ve metabolitlerinin toprağa taşınması ve birikmesi ile sonuçlanır; bu, bölme katsayısı, infiltrasyon hızı, yağış ve toprak yapısı gibi birkaç faktör tarafından kontrol edilir (Dores ve ark 2016). Bunlar ayrıca yüzey akışı ile yüzeysel su kütlelerine taşınır. Ayrıca, toprak özelliklerine bağlı olarak endosülfan ve metabolitleri yeraltı suyuna sızar. Yarı uçucu yapısı nedeniyle, endosülfan aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak küresel ölçekte atmosfer yoluyla, uygulama geçmişi olmayan uzak yerlere taşınır (Weber ve ark 2010). Ayrıca, kirlenmiş kuru toprağın toz halinde rüzgârla taşınması olarak dolaylı ulaşım, bölgesel ve küresel ölçekte yeniden dağıtımın ana katkı yollarından biridir (Shen ve ark 2005).

Topraktaki pestisit kalıntı seviyeleri, topraktaki kil içeriği ile pozitif bir korelasyona sahiptir. Kilin varlığı, besinleri ve organik molekülleri yüzeylerinde tutan pestisiti hareketsiz kılar (Harikumar ve ark 2014). Endosülfan molekülleri topraktaki karbona daha fazla bağlanma eğilimine sahiptir, bu da toprakta ve tortularda su örneklerinden daha fazla kalıcı olmasına neden olur. Sorpsiyon kinetiği hızlıdır ve toprakta endosülfan için sorpsiyon dengesi 3-6 saat içinde elde edilir. Bu kirleticinin soğurulması, pestisit topraktaki sızabilirliğini, hareketliliğini ve biyoyararlanımını yönetir. Sorpsiyon, organik madde, toprak tipi, partikül boyutu, kil içeriği, katyon değişim kapasitesi, iletkenlik ve toprakların ve sedimanların pH'sına bağlıdır (Tiwari ve Guha 2012).

Normal koşullarda, sudaki endosülfan izomerlerinin yarı ömrü yaklaşık 35-150 gündür (Jayaprabha ve Suresh 2016). Ancak bunlar, yaygın çevresel koşullara bağlı olarak 60-800 günden fazla yarı ömürle toprakta sıklıkla daha uzun süreler için tespit edilir (Rivero ve ark 2012). Tropikal bölgede endosülfan izomerlerinin yarılanma ömrü, uçucu hale gelmeleri nedeniyle ılıman bölgelere göre daha düşüktür (Dores ve ark 2016). α -endosülfan daha uçucu ve dağıtıcı iken, β -izomeri genellikle daha adsorptif ve kalıcıdır (Wan ve ark 2005).

2.5. Analiz Yöntemleri

Çevresel ortamlarda endosülfan tayininde farklı analitik teknikler kullanılmıştır. Bunlar, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ve kolorimetrik yöntemlere dayanmaktadır. Bununla birlikte, HPLC ve GC yöntemi, kolorimetrik yöntemlerin aksine, endosülfan miktarının belirlenmesi için nispeten daha uygun kabul edilir. Cihazda analizden önce, numunede ekstraksiyon, ön konsantrasyon işlemi uygulanması ve ardından endosülfanın kantitatif tayininin yapılması gerekmektedir.

2.5.1. Çevresel matrislerden endosülfan ve metabolitlerin ekstraksiyonu

Çevresel matrislerdeki pestisit kalıntılarının belirlenmesi, öncelikle bunların ekstraksiyonuna ve zenginleştirilmesine bağlıdır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) ve katı faz ekstraksiyonu (SPE) gibi ekstraksiyon ve ön-konsantrasyon teknikleri, su numunelerindeki organoklorlu pestisitleri konsantre etmek için yaygın olarak uygulanır (Kambia ve ark 2001, Cai ve ark 2003). Endosülfan ve metabolitlerin ekstraksiyonu genellikle n-hekzan, etil asetat, aseton, diklorometan gibi organik çözücüler gerektirir. Tek başına veya asetonitril ile karıştırılmış n-hekzan, endosülfan için yaygın bir özütleyicidir. Tiwari ve Guha (2012) endosülfanı üç aşamalı sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanarak sulu fazdan ekstrakte etmiştir. Ekstraksiyonda etil asetat kullanılmış ve faz ayrımı için santrifüj kullanılmıştır. Sıvı-sıvı ayırma yöntemi için farklı çalışmalarda etil asetat/n-hekzan (Memon ve ark 2011), n-hekzan (Mishra ve Patel 2008) kullanılmıştır. Genellikle işlemden sonra faz ayrımı için ayırma hunisi veya santrifüj kullanılmakta, ekstrakte edilmiş bileşiklere sahip organik çözücü, döner bir buharlaştırıcı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. SPE yönteminde ise sulu bir çözelti içinde bulunan pestisit kalıntıları, bir kartuş kolonu (genellikle C18) ve akışı kontrol eden, vakum altında kartuştan aspire edilen bir ölçüm pompası kullanılarak ekstrakte edilir (Pablos-Espada ve ark 1999).

Bununla birlikte, bu geleneksel ön muamele yöntemleri büyük miktarlarda numune ve/veya organik çözücülere ihtiyaç duyar, zaman alıcı, pahalıdır ve kullanılan malzemeler tekrar kullanılamaz. Son yıllarda, numune ön işleme tekniklerinde, hem malzeme hem de personel maliyetlerini düşürmek için esas olarak minyatürleştirme, basitleştirme ve otomasyona odaklanılmıştır (Ahmad ve ark 2015). Bu eğilim, birçok mikroekstraksiyon tekniğinin geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır, bu alanda yoğun araştırma çalışmaları başlatan 1990 yılında katı faz mikroekstraksiyon (SPME)

yönteminin geliştirilmesidir (Arthur ve Pawliszyn 1990). Katı faz mikroekstraksiyonu (SPME), çok çeşitli organik kirletici maddeler için kullanılan ve $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde organoklorlu pestisitlerin ön konsantrasyonunu mümkün kılan basit, hızlı, solventsiz ve verimli bir ön konsantrasyon tekniğidir (Polo ve ark 2005, Holadová ve ark 2007). Ancak SPME'de kullanılan fiberin pahalı, kırılabilir ve kullanım ömrünün sınırlı olması ve numune taşınması problemi gibi bazı dezavantajları mevcuttur. Sonrasında geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon prosedürünün minyatürleştirilmesini temsil eden sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME) ortaya çıkmış, bu sayede solvent-sulu faz oranı büyük ölçüde azaltılmıştır (Liu ve Dasgupta 1996, Jeannot ve Cantwell 1997). Bu teknikte, geleneksel LLE'de ihtiyaç duyulan yüzlerce mL yerine, çeşitli numunelerden analitleri konsantre etmek için sadece birkaç μL solvent gerekir. Bu bireysel mikroekstraksiyon teknikleri, performans bakımından birbirinden farklıdır, ancak hepsinin ortak iki özelliği vardır: düşük solvent tüketimi ve düşük atık üretimi; bu da yöntemleri çevre dostu veya yeşil analitik kimya prosedürleri olarak adlandırır (De la Guardia ve Armenta 2011).

2.5.1.1. Sıvı faz mikroekstraksiyonu (LPME)

LPME, analiti içeren sulu faz (su numunesi/donör fazı) ve suda çözünmeyen bir çözücünün (özütleyici/alıcı) birkaç mikrolitresinde gerçekleşir (Stanisz ve ark 2014). LPME tekniği örnekleme, ekstraksiyon, izolasyon ve konsantrasyonu bir adımda birleştirerek aynı zamanda nispeten yüksek bir zenginleştirme faktörü (EF) ile analiti muhafaza eder. LPME uygulama alanı çok geniştir ve pestisitler (Farajzadeh ve ark 2016), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) (Tseng ve ark 2014), farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri (Caldas ve ark 2016) gibi organik maddelerin yanı sıra arsenik(III), arsenik(V) (Shamsipur ve ark 2014) ve vanadyum (Asadollahi ve ark 2010) gibi inorganik maddelerin de su örneklerinden ekstraksiyonunu içerir. Bu teknik herhangi bir sorun oluşturmada GC ve HPLC gibi tespit teknikleri ile birleştirilebilir (Yan ve ark 2014). LPME'ye ait en popüler teknikler, tek damla mikroekstraksiyon (SDME), hollow fiber sıvı faz mikroekstraksiyonu (HF-LPME), dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (DLLME) ve katılmış yüzen organik damla mikroekstraksiyonudur (SFODME). Bu teknikler operasyonun basitliği, nispeten düşük enstrümantasyon maliyetleri, çok yönlülük, kromatografik sistemlere kolay bağlantı ve kısa ekstraksiyon süresi dahil birçok olumlu özelliğe sahiptir (Płotka-Wasyłka ve ark 2016).

Geliştirilen SDME tekniği, tek bir solvent damlasının headspace veya doğrudan numunenin matrisine maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilir (Jeannot ve Cantwell 1996). SPME'ye kıyasla, SDME, çok çeşitli ekstraksiyon çözücülerini, daha ucuz cihazlar ve daha kolay kullanım avantajlarına sahiptir ve analitlerin taşınması sorun teşkil etmez. Bununla birlikte, SDME'nin uygulanması, ekstraksiyon koşullarını değiştirirken iğnede mikro damlacıkların bağlanmasından kaynaklanan damlacık kararsızlığının yanı sıra nispeten uzun bir ekstraksiyon süresi ile sınırlıdır. HF-LPME, analitlerin, askıya alınmış bir içi boş fiberin gözeneklerine doldurulmuş organik tabakaya ekstrakte edildiği veya bundan başka iki fazlı ya da üç fazlı bir sistemin uygulanıp uygulanmadığına bağlı olarak elyafın içindeki sulu bir faza geri ekstrakte edilen bir numune hazırlama tekniğidir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen 1999, Rasmussen ve Pedersen-Bjergaard 2004). Tipik olarak, HF-LPME ile elde edilen ekstraksiyon etkinliği, analit sulu solüsyonu ile ekstraksiyon fazı arasındaki daha geniş temas alanı nedeniyle SDME'den daha yüksektir. Bununla birlikte, bazı durumlarda içi boş elyafın taşınması ve kirlenmesi bir sorun olabilir. Assadi ve ark. (2006) DLLME olarak adlandırılan yeni bir mikroekstraksiyon tekniği geliştirmiştir. Bu teknik homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu gibi üçlü bir bileşen solvent sistemine dayanmaktadır. İlk kez, çözücü özütleme işlemi boyunca ayrı bir faz olarak tutmak yerine özütleyen çözücü sulu damlacıklar halinde dağıtma fikrini ortaya koymuştur. Metot sulu numuneye hızlı bir şekilde enjekte edildikten sonra su ile karışabilen bir çözücünün içinde çözülmüş, suyla karışmayan bir özütleme çözücüsünün bir karışımını oluşturan üçlü sıvı faz sistemine dayandırılmıştır. Ekstraksiyondan sonra, bulutlu karışım santrifüjleme ile ayrılmış ve ekstre edici çözücü toplanmış ve kromatografik analiz için kullanılmıştır (Rezaee ve ark 2006). DLLME yönteminin temel avantajları, kullanılan ekstraksiyon çözücülerinin ihmal edilebilir hacimleri (sadece birkaç mikrolitre), özütleme çözücüsünün ince damlacıkları ve sulu örnek arasındaki çok büyük yüzey alanı ve buna bağlı olarak hızlı bir denge durumuna ulaşılmasıyla sonuçlanan hızlı özütleme kinetiği ve genellikle elde edilen yüksek zenginleştirme faktörüdür (Anthemidis ve Ioannou 2009). Diğer analitik yöntemler gibi, DLLME de, özütleme çözücüsü ve dağıtıcı çözücüyle ilgili gereksinimlerden kaynaklanan dezavantajlara sahiptir. Geleneksel LLE gereksinimlerinin yanı sıra, DLLME prosedürü bazı özel gereksinimleri de karşılamak zorundadır, bunlar (i) santrifüj işleminden sonra ekstraksiyon fazının basit bir şekilde ayrılması için sudan daha büyük bir yoğunluğa sahip olması ve (ii) dağıtıcı çözücünün varlığıdır. Bu nedenle, yöntemle kullanılabilen

ekstraksiyon çözücülerinin sayısı sınırlıdır ve bu şekilde ekstraksiyon çözücüsünün seçimi, yöntemin birincil dezavantajı haline gelir. Listelenen tüm gerekliliklerden en kısıtlayıcı olanı, su yoğunluğundan daha fazla yoğunluğa sahip bir özütleme çözücüsünün kullanılması gerekliliğidir, çünkü bu gereksinimi karşılayan organik çözücülerin sayısı nispeten azdır ve halojenli hidrokarbonlar gibi tehlikeli çözücüler, bunların büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır (Kocúrová ve ark 2012). Öte yandan, iki faz arasındaki teması artıran bulutlu durumun oluşumunu sağlamak ve böylece ekstraksiyonu kolaylaştırmak için uygun bir dağıtıcı çözücünün hem sulu hem de organik fazlarla karışması gerekir. Bununla birlikte, aynı zamanda, dağıtıcı çözücü, faz ayırma işlemini zorlaştırabilir. Bu nedenle, yöntemin en fazla zaman alan adımı olarak kabul edilen santrifüjün geleneksel DLLME prosedürlerinin çoğunda uygulanması gerekir. Bunun yanı sıra daha büyük hacimlerin santrifüjlenmesinin gerçekleştirilmesi çok güçtür (Zhang ve ark 2011).

Pestisitlerin analizinde DLLME'nin analitik uygulamaları sınırlıdır, çünkü DLLME'nin ana dezavantajı, genellikle analitlerin ekstraktif çözücüye ayrılma katsayısını düşüren nispeten büyük hacimlerde (mL düzeyinde) dağıtıcı çözücülerin tüketimidir (Ma ve ark 2012, Farajzadeh ve ark 2014). Ayrıca, ekstraksiyon çözücüsü, analitleri ekstrakte etme kabiliyetine sahip olmalı, su içinde düşük çözünürlüğe sahip olmalı, kullanılacak analitik aletlerle uyumlu olmalı ve dağıtıcı ile birlikte numuneye enjekte edildiğinde bulutlu bir çözelti oluşturmamalıdır. Bu dezavantajlar nedeniyle, tekniği daha az kirletici ve daha sağlam hale getirmeyi amaçlayan dispersiyon çözücüsü yerine ekstraksiyon çözücüsünü dağıtmak ve faz ayrılmasını geliştirmek için kararsız bir dispersiyon oluşturabilen ultrasonik enerji ve vorteks çalkalamanın kullanımı geliştirilmiştir (Leong ve ark 2014, Andraščíková ve ark 2015). Ultrases destekli yüzey aktif madde ile zenginleştirilmiş mikro ekstraksiyon (USAEME), ultrases destekli emülsifiye katılmış yüzey organik damla mikro ekstraksiyonu, vorteks destekli sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu nispeten kısa bir sürede ortaya çıkmıştır (Andruch ve ark 2013).

Bununla birlikte ultrases bir problem kaynağı olabilir (Ozcan 2010, Yiantzi ve ark 2010, Ozcan 2011), çünkü ultrasonik ışınlama sıklıkla kararlı emülsiyonların oluşumuna yol açar, böylece uzun süreli ayrılma ile sonuçlanır. Ayrıca, tek numuneler ve deneyler arasında ultrasonik enerjinin homojenliğini sağlamak genellikle zordur ve ultrasonik enerjinin etkisine bağlı olarak analitik bozulma oluşabilir. Sonuç olarak, ekstraksiyon çözücüsünün dispersiyonunun ultrases ışıması yerine vorteks karıştırma

güçlendirildiği vorteks destekli sıvı-sıvı mikro-ekstraksiyon (VALLME) tekniği geliştirilmiştir (Yiantzi ve ark 2010). Bu yaklaşımın avantajları şunlardır:

- i. VALLME kullanılması, DLLME'nin zorluklarını, yani bir dağıtıcı çözücü kullanma zorunluluğunu ve USAEME'de ultrases kullanılırken üretilen serbest radikallerin yanı sıra yüksek sıcaklık ve basınçlardan kaynaklanan muhtemel analit bozulma sorununu aşar (Yang ve ark 2011).
- ii. Karıştırma için vorteks kullanılması, bir ultrasonik banyo ve prob kullanımından daha düşük maliyetlidir.

Vorteks karışımı altında oluşan dispersiyon termodinamik olarak kararsızdır, yani hedef analiti içeren ekstraksiyon fazı kolayca ayrılabilir (Papadopoulou ve ark 2011).

2.5.1.2. Vorteks destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon

Yiantzi ve ark. (2010) vorteks destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon olarak adlandırılan yeni bir metot ortaya koymuşlardır. Yöntem, mikrolitre düzeyindeki özütleme çözücüsünü sulu numuneye dağıtmak için düşük maliyetli ve etkili bir yöntem olarak vorteks çalkalamayı kullanmaktadır. İnce damlacıkların üretilmesi, kütle transferi için mevcut olan arayüzey alanını büyük ölçüde artırmakta, difüzyon mesafesini düşürmekte ve ekstraksiyon oranlarını geliştirmektedir, böylece analitler birkaç dakika içinde ayırma dengesine ulaşabilmektedir. Ekstraksiyonun ardından, iki sıvı faz santrifüjleme ile ayrılmakta ve alıcı faz geri kazanılarak analiz için kullanılmaktadır (Psillakis 2019).

Genel olarak, vorteks karıştırıcısının etkisi sıvıları döndürmek ve büyüklüğü ve şekli rotorun dönme hızına bağlı olan bir vorteks oluşturmaktır. Karışmayan sıvılar ve yüksek hızlarda, bu genellikle iki fazdan birinin ince damlacıklara bölünmesine yol açar. Bu ince damlacıklar, daha kısa difüzyon mesafesi ve daha geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle analize daha hızlı bir şekilde denge sağlayabilir (Yangcheng ve ark 2006). VALLME'de, analit ekstraksiyonu, çoğunlukla, damla kırılmasının ilk adımında meydana gelir. Bu adım sırasında, ekstraksiyon verimliliğini optimize etmek amacıyla bir dizi deneysel parametre kontrol edilir.

- Ekstraksiyon solvent tipinin etkisi

Hedef bileşiklerin iyi seçiciliğinin elde edilmesi için en uygun özütleme çözücüsünün seçilmesi çok önemlidir. VALLME'de, suyla karışmayan birkaç organik çözücü ve iyonik sıvı, suyunkinden daha yüksek veya daha düşük yoğunluklarda test

edilmiştir (Ojeda ve Rojas 2014). En son solvent seçimine, seçicilik, özütleme verimliliği, suda çözünürlük ve düşük toksisite seviyesinin karşılaştırılması ile karar verilir (Ojeda ve Rojas 2018). Özütleyen çözücünün su yoğunluğundan daha düşük bir yoğunluğa sahip olduğu durumlarda, çözücünün, faz ayrılmasının ikinci aşamasından sonra büyük bir mikro damla şeklini yeniden kazanabilme kabiliyeti dikkate alınmalıdır (Yiantzi ve ark 2010).

- Çözücü ve numune hacimlerinin etkisi

VALLME, sıvı kromatografisi gibi analitik cihazlarla uyumlu nispeten büyük alıcı faz hacimlerinin kullanılmasına izin verir (Ojeda ve Rojas 2014, Ojeda ve Rojas 2018). Bununla birlikte, çözücünün numune hacim oranına indirgenmesi durumunda yöntemin duyarlılığı artacaktır (Psillakis ve Kalogerakis 2002). Düşük hacim oranının kullanılması, düşük çarpışma frekanslarını ve dolayısıyla emülsiyon oluşumu sırasında damlacıklar arasında düşük yeniden birleşme oranlarını da sağlayacaktır (Wastra 1993). Bu, daha küçük damlacık ebatlarının oluşumunu artırır ve analit transferi için mevcut olan arayüzey alanını artırır. Yüksek numune solvent hacim oranlarının, yoğunluklarını azaltarak ve özütleme fazını dağıtmak için daha az etkili hale getirerek küçük ölçekli türbülanslı vorteksleri etkilemesi beklendiği belirtilmektedir (Psillakis 2019). Ayrıca, sistemin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak, büyük numune solvent oranları emülsiyonun viskozitesini artırabilir ve aşırı durumlarda akış rejimini değiştirebilir (Tadros 2013). Daha önce sunulan teorik düşüncelere dayanarak, numune hacmi, daha büyük çaplı şişelerin kullanılmasına izin verecek şekilde biraz maksimize edilmelidir. Bu şekilde, karakteristik uzunluk ve sonuç olarak Reynolds sayısı artacak ve bu, su örneklerinde küçük boyutlu damlacıkların oluşması için gerekli olan çalkantılı akış koşullarını sağlayacaktır (Psillakis 2019).

- pH ve iyonik kuvvetin etkileri

Genel olarak, pH'sı, asidik/bazik hedef analitlerin nötr formunu destekleyen değerlere ayarlamak, nötr analit ekstrakte edici çözücü için daha fazla bir afiniteye sahip olabileceğinden ekstraksiyon verimini artırabilir. Aynı zamanda, farklı pH değerleri, arayüzde OH^- veya H_3O^+ iyonların tercihli adsorpsiyonunu teşvik edecek ve solvent damlalarının çevresinde elektriksel çift katmanlara yol açacaktır (Papadopoulou ve ark 2011). Yüklü hedef analitler için bu, analit ve çözücü/su arayüzü arasında elektrostatik itme (veya yüke bağlı çekim) ile sonuçlanabilir, böylece VALLME ekstraksiyon hızını etkiler (Papadopoulou ve ark 2011). VALLME'de, örnek çözeltinin iyonik kuvvetinin artırılmasının, tuzlanma etkisinden dolayı farklı analitlerin ekstraksiyon verimini

arttırdığı bulunmuştur. Yüksek tuz konsantrasyonlarında, ekstraksiyon verimlerinin düştüğü ve bu etki ekstrakt edici çözücünün çözünürlüğündeki azalmaya bağlıdır (Eftekhari ve ark 2015). İyonik kuvvetin VALLME üzerindeki etkisi henüz tam olarak anlaşılmamıştır ve büyük olasılıkla sulu fazdaki difüzyon katsayılarını ve elektriksel çift tabakadaki değişikliklerden dolayı arayüzdeki iyonik analitlerin kütle transferini etkileyebileceğinden kütle transferiyle ilgili işlemleri etkileyebilir. Tuzun varlığının emülsiyon stabilitesini de etkileyebileceği belirtilmektedir (Gupta ve ark 2016).

- Vorteks hızının ve zamanın etkisi

Yüksek dönme hızları Reynolds sayısını artıracak ve VALLME'nin emülsiyon oluşumu aşamasında ekstraksiyon şişesinde çalkantılı bir akış rejimi sağlayacaktır. Yüksek çalkalama hızlarında, damlacıkların boyutu azalacak ve kütle transferi için uygun olan arayüzey alanında bir artışa yol açacaktır (Davies 2012). VALLME'de, vorteksörün yüksek dönme hızlarından dolayı ekstraksiyon hızlarındaki genel gelişme, birkaç dakika ölçeğinde ayırma (bölme) dengesine ulaşabilecek sistemlere neden olmuştur. Genel olarak, yüksek dönme hızlarının kullanılması ve sistemin denge aşamasında olan vorteks çalkalama sürelerinin seçilmesi önerilmektedir (Ojeda ve Rojas 2014, Ojeda ve Rojas 2018).

VALLME'nin ilk basamağında oluşan emülsiyonlar, termodinamik olarak kararsızdır ve zamanla, ortalama damla büyüklüğü artar, böylece emülsiyonun dinlenmesini sağlarken faz ayrılmasının nihayetinde gerçekleşmesi sağlanır (Abu-Bakar ve ark 2014). Bununla birlikte, olayların çoğunda, iki faz arasındaki damlacıkların küçük boyutu ve/veya küçük yoğunluk farkı, düşük bir tortulaşma/creaming oranı ile sonuçlanacaktır. Dahası, matris bileşenlerinin (örneğin emülsiyonlar) mevcudiyeti, damlacıklar arasındaki etkileşimi artırabilir ve oluşan emülsiyonu stabilize ederek yavaş bir faz ayırma aşamasına yol açabilir (Shehzad ve ark 2018). Bu sorunları ele almak için faz ayırma adımının yoğunlaştırılması gerekir. Emülsiyonun kararlılığına ve sistemin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak, bu adımı hızlandırmak için farklı fiziksel ve kimyasal (bir bileşenin eklenmesi) stratejileri kullanılabilir. Santrifüjleme, VALLME'de faz ayrılmasının hızlandırılması için en yaygın olarak bildirilen stratejidir (Ojeda ve Rojas 2014, Ojeda ve Rojas 2018). Sıvı-sıvı karışımı, merkezkaç kuvvetlerine maruz bırakılır ve iki faz, yoğunluk farklılıklarına göre ayrılır. Bazı durumlarda, damlacıklar arasındaki elektrostatik itme, santrifüjleme aşamasından sonra ayırık bir faza birleşmeyi engelleyebilir ve çözücü damlalar, çözeltinin tepesinde/dibinde flokülantlar şeklinde yoğunlaşabilir. Bu etki, numunenin bileşimine (örneğin, iyonik kuvvet, yüzey aktif

cisimlerinin veya pH'nın varlığına) ve ekstrakt edici çözücünün özelliklerine bağlıdır (Yiantzi ve ark 2010).

2.5.2. Endosülfan ve metabolitlerin kantitatif analizi

Ekstrakte edilen endosülfan ve metabolitlerin doğru kantitasyonu hala karmaşık bir süreçtir ve karmaşık analitik prosedürün yanı sıra karmaşık enstrümantasyona dayanır. GC ve HPLC, bu bileşiklerin kantifikasyonu için en yaygın kullanılan iki tekniktir. Kütle spektrometrisinin dahil edilmesi, ayrıca bileşenlerin moleküler düzeyde daha yüksek doğrulukta tanımlanmasını sağlamaktadır. Bu pestisit ve metabolitlerin yarı uçucu doğası ve termal stabilitesi, bunları GC analizi için uygun hale getirir. Taşıyıcı gaz olarak N_2 ile Ni elektron yakalama dedektörü (ECD) veya hidrojen alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile donatılmış GC, ekstrakte edilen numunelerde endosülfan tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır (Kong ve ark 2013). Analiz için kullanılan taşıyıcı gazın türü dedektöre bağlıdır. Westbom ve ark.(2008), metabolitleri analiz etmek için taşıyıcı gaz olarak helyum içeren bir kapiler kolon ile donatılmış GC-MS kullanmıştır. Tiwari ve ark. (2013), bu pestisit ve ara ürünlerin tanımlanmasında ve kantifikasyonunda daha iyi doğruluk için GC-MS/MS'den GC-MS'ye tandem kütle spektrometrisinin üstün seçiciliğini ortaya koymuştur.

HPLC analizinde, hedef bileşiklerin karışımına sahip ekstrakte edilmiş numune, hareketli sıvı faz kullanılarak 400 atm'ye kadar yüksek basınç altında, genellikle bir kolon içinde sabit bir katı fazdan geçmesine izin verilerek bileşenlere ayrılır. Numunenin bileşenleri, çeşitli kimyasal veya fiziksel etkileşimler nedeniyle kolon paketiyle ayrılır ve ayrılan bileşenler daha sonra kolonun çıkışında harici bir dedektör tarafından tespit edilir. Analiz için ortak mobil faz, metanol veya asetonitril ve sudan oluşan bir karışımdır. Ekstrakte edilen numunelerde bulunan endosülfan miktarı, bir ters fazlı kolon ve mobil faz olarak metanol içeren UV dedektörü ile donatılmış bir HPLC kullanılarak analiz edilmiştir (Yonli ve ark 2012). Toprak örneklerinden ekstrakte edilen endosülfan kalıntıları, mobil faz olarak Zorbax SB-C18 kolon ve asetonitril: su (80:20, v/v) ile donatılmış HPLC ile tespit edilmiştir (Li ve ark 2009). Gelman GHP Acrodisc 0.2 μ m şırınga filtresinden süzülen biyolojik bozunma çalışmalarından sonra topraktan ekstrakte edilen numuneler, sabit faz olarak bir ODS-Hypersil kolonu ve mobil faz olarak asetonitril: su (70:30) kullanılarak HPLC ile analiz edilmiştir. Hussain ve ark. (2007), sabit faz olarak ODS-Hypersil kolonunu ve mobil faz olarak asetonitril: su (70:30, v/v) kullanarak HPLC ile bakteriyel zenginleştirilmiş bir ortamdan ekstrakte

edilen örnekleri analiz etmiştir. 214 nm'de UV-VIS detektörü kullanılarak kantifikasyon yapılmıştır.

Kromatografiye ek olarak, Venugopal ve ark.(2011) 605 nm'de sulu solüsyonda bulunan endosülfan analizi için spektrofotometrik yöntem kullanmıştır. Yöntem, alkolik potasyum hidrolizi ile endosülfandan kükürt dioksit salınımına dayanmaktadır. Açığa çıkan gaz, 605 nm'de ölçülen mor renk oluşumuyla sonuçlanan hidrojen peroksit ve difenil amin reaktiflerinden geçirilmiştir.

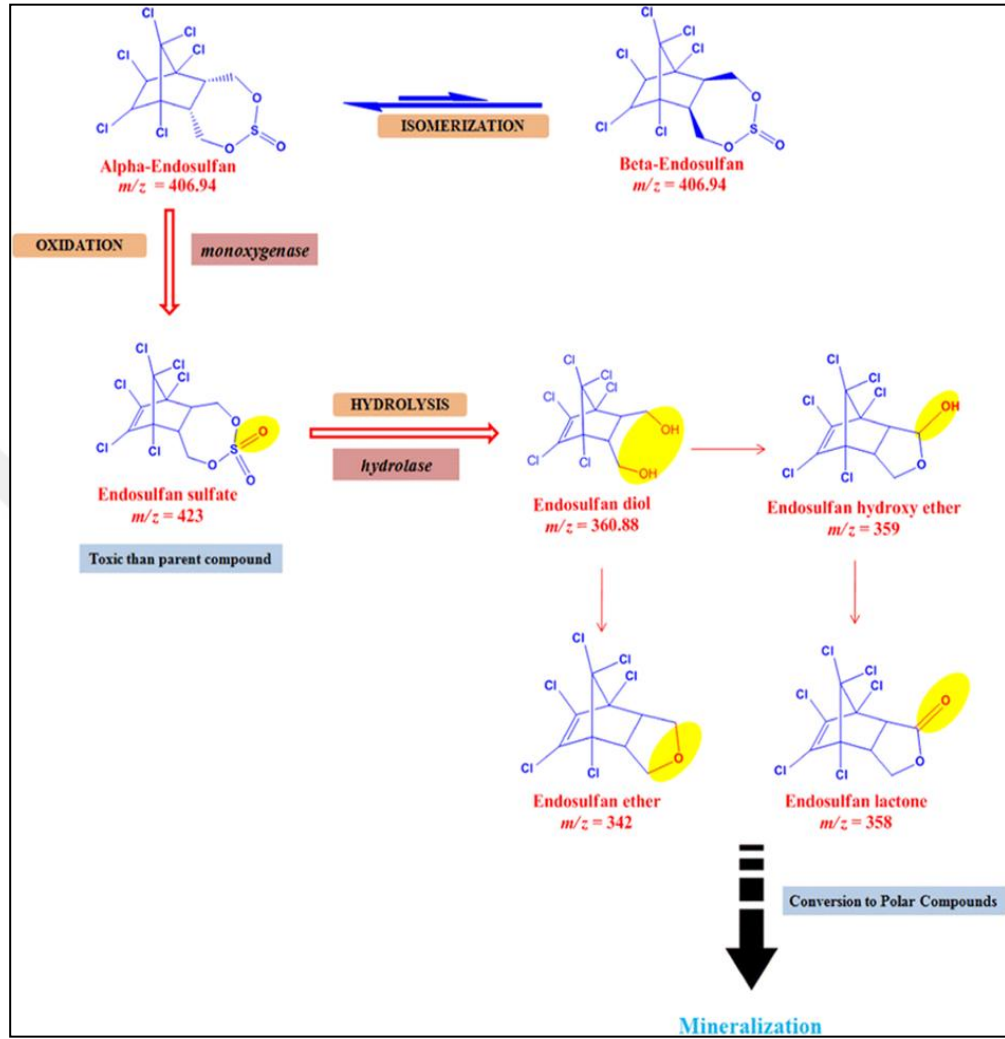
2.6. Endosülfanın Bozunumu

2.6.1. Biyolojik bozunum yolları

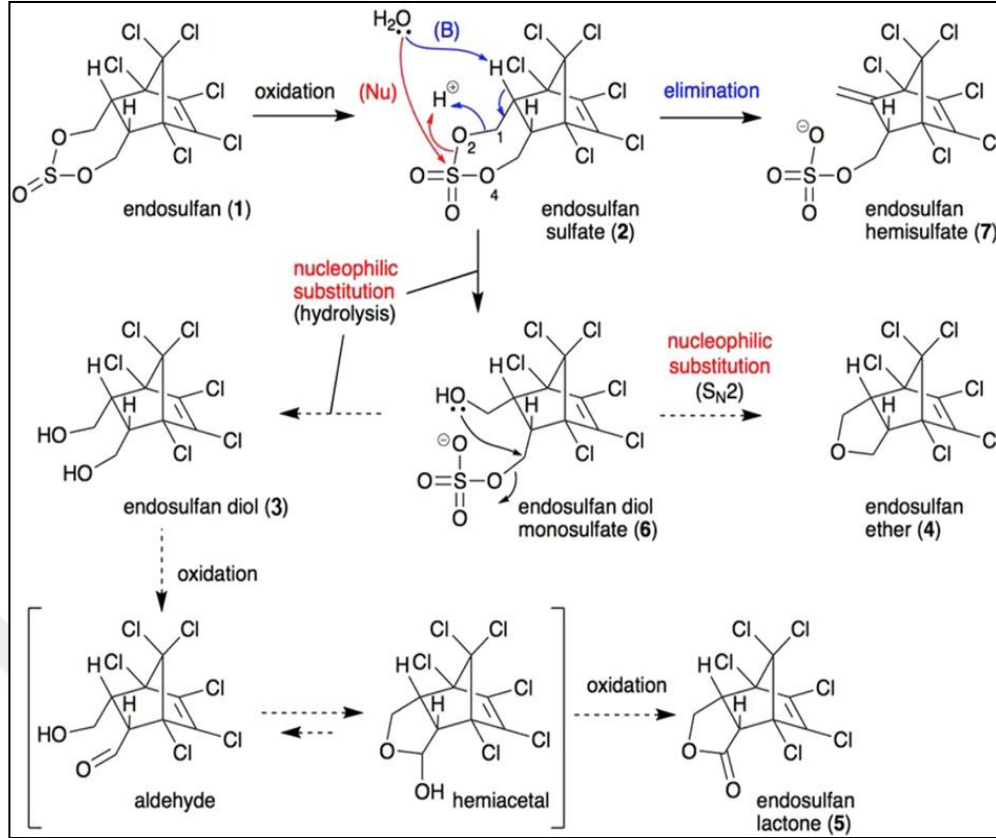
Son zamanlarda, bazı yeni izole edilmiş bakteri türleri yüksek endosülfan biyodegradasyon potansiyelleri göstermişlerdir (Mudhoo ve ark 2019). Bu bakteri türlerinin büyük bir kısmı kontamine alanlara veya kirli ortama özgüdür. Ozdal ve ark.(2017), *Stenotrophomonas maltophilia* OG2'yi izole etmiş ve α -endosülfan bozunması için test etmişlerdir. α -endosülfan biyodegradasyonunun optimal çevresel koşullar altında, %81.53 oranında bozunuma uğradığını belirtmişlerdir. Zaffar ve ark. (2018), *Stenotrophomonas maltophilia* EN-1'i izole etmiş ve endosülfan bozunma performansı açısından önemli ölçüde başarılı bulmuşlardır. Mir ve ark. (2017), *Pseudomonas mendocina* ZAM1 türü endosülfanı %64.5'ten fazla (on iki günlük inkübasyondan sonra 50 mg/L konsantrasyonda) parçaladığı için yeni bir bakteri türü tanımlamışlardır. Odukkathil ve Vasudevan (2015) *Bordetella petrii* I GV 34 ve *Bordetella petrii* II GV 36, eşzamanlı biyo yüzey aktif üretimiyle her iki endosülfanın izomerinin %82'sinin parçalanmasını sağlamışlardır. Jimenez-Torres ve ark. (2016), *Enterobacter cloacae* türü PMM16'nın, endosülfan lakton, endosülfan sülfat veya endosülfan diol gibi bozunma metabolitlerinin yokluğuna bağlı olarak yirmi dört gün içinde oksidatif olmayan yollardan %100 β -endosülfan ve %71.32 α -endosülfan giderdiğini belirtmişlerdir.

Kum filtreleme ile biyodenitrifikasyonun, endosülfanın %70'in üzerinde uzaklaştırma etkinliği ile verimli bir yöntem olduğu bulunmuştur (Aslan 2005). Hidrolik alıkonma süresi, ek karbon kaynağı, pH ve inokulumün etkili faktörler olduğu belirtilmiştir (Philip 2006). Substrat olarak buğday samanı kullanıldığında neredeyse %90 temizleme etkinliği elde edilmiştir ve araştırmacılar tarafından, uzaklaştırmanın kabaca üçte birinin buğday samanı üzerindeki adsorpsiyondan, geri kalanının biyolojik

bozunmadan kaynaklandığı öne sürülmüştür (Aslan ve Türkman 2004). Şekil 2.2 ve 2.3’de endosülfanın iki farklı biyolojik bozunum mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.2. Supreeth ve Raju (2017) tarafından önerilen mikroorganizmalar ile olası endosülfan bozunma mekanizmaları.

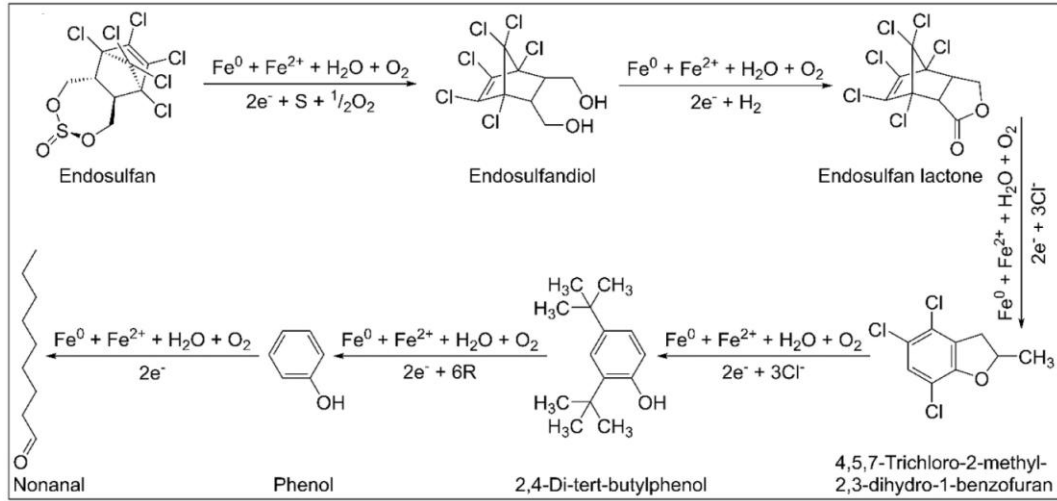


Şekil 2.3. Endosülfan (1) 'in endosülfan sülfata (2) indirgenmesi ve endosülfan sülfatın (2) *Rhodococcus koreensis* S1-1 suşu tarafından endosülfan diol monosülfata (6) biyolojik olarak ayrıştırılması için endosülfan bozunma mekanizmaları (Ito ve ark 2016)

2.6.3. Kimyasal bozunum yolları

Kimyasal yöntemlerle endosülfan bozunumunun incelendiği bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

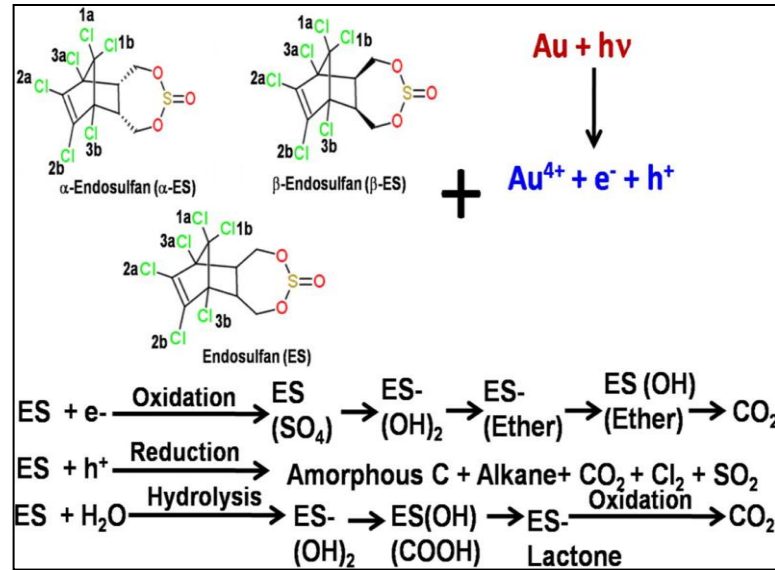
Abbas ve ark. (2019) yaptıkları çalışmada endosülfan ve heptaklor pestisitlerinin degradasyon hızının ve son ürünlerinin, başlangıçtaki pestisit konsantrasyonuna ve demir dönüşüm miktarına bağlı olduğu görülmüştür. Başlangıç endosülfan konsantrasyonu ve malzeme (demir atığı) dozağı sırasıyla 5 mg/L ve 10-15 g olduğunda, endosülfan diol, endosülfan lakton ve 4,5,7-trikloro-2-metil pikleri -2,3-dihidro-1-benzofuran tespit edilmiştir. Demirin su ile reaksiyona girerek suyun pH'sını arttırdığı ve alkali koşullar altında (>7.5) endosülfanın, endosülfan diol ve endosülfan laktona ayrışmasında rol oynayabilecek hidroliz reaksiyonuna girdiği bilinmektedir. Bu nedenle, hem hidroliz hem de indirgeyici klorosuzlaştırma reaksiyonları, demir atığı kullanılarak endosülfan bozunmasında rol oynamıştır. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi, endosülfan için büyük bir nihai bozunma ürünü olarak 2,4-di-tertbutilfenole ait büyük bir pik saptanmıştır.



Şekil 2.4. Demir atığı kullanılarak sudaki pestisitlerin bozunma yolları (Abbas ve ark., (2019)

Goel ve Arora'nın (2020) araştırmalarında, altın nano parçacıklar kullanılarak çeşitli konsantrasyonlarda ticari endosülfan çözeltilerinin bozunumu incelenmiştir. Daha önce bildirilen endosülfan bozunma yollarına dayanarak, mevcut çalışmada olası fotokimyasal süreç kullanılmıştır. Endosülfan, sülfid fonksiyonel grubu, endosülfan etere, endosülfan hidroksil karboksilik asit/endosülfan lakton ve endosülfan hidroksietere oksitlenen daha az toksik endosülfan diol oluşturmak üzere hidrolize olmaktadır. Ara reaksiyon ürünleri sonunda sülfür dioksit ve karbon dioksit mineralize olmaktadır. Kanserojen endosülfan klorlu iskelet halkasının mineralizasyonu, indirgeyici klorosuzlaştırma reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Çok hızlı indirgeyici reaksiyon, 1a/1b, 2a/2b, 3a/3b olarak etiketlenen altı klor atomunun tümünü aynı anda Cl_2 gazı olarak uzaklaştırmaktadır. Önerilen mekanizma TEM, UV-Vis ve FTIR çalışmaları ile desteklenmektedir. Mineralizasyon kimyasal reaksiyon yolu da aşağıda verilmiştir (Şekil 2.5).

Shah ve ark. (2015) çalışmalarında endosülfanın UV, UV/Fe ve UV/peroksit/Fe ile bozunmasını incelemiş ve birkaç yan ürünün oluşumuyla sonuçlanmıştır. Toplam üç yan ürün, endosülfan alkol, endosülfan eter ve endosülfan lakton belirlenmiştir. UV ve UV/Fe işlemlerinde yalnızca endosülfan eter tanımlanmış; UV/peroksit/Fe sistemlerinde ise peroksit veya katalizör türünden bağımsız olarak bahsedilen tüm yan ürünler tespit edilmiştir. UV/peroksit/Fe süreçlerinde hidroksil ve/veya sülfat radikallerinin etkisiyle endosülfanın karşılık gelen alkol, eter ve lakton yan ürünlerine dönüşümü, muhtemelen hidrojen ayırma ve/veya elektron transfer mekanizmaları yoluyla gerçekleşmiştir.

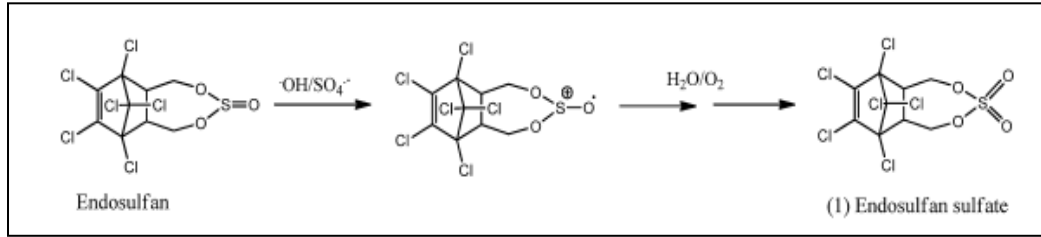


Şekil 2.5. Altın nanoparçacığı kullanılarak endosülfan pestisitinin bozunumu (Goel ve Arora, (2020)

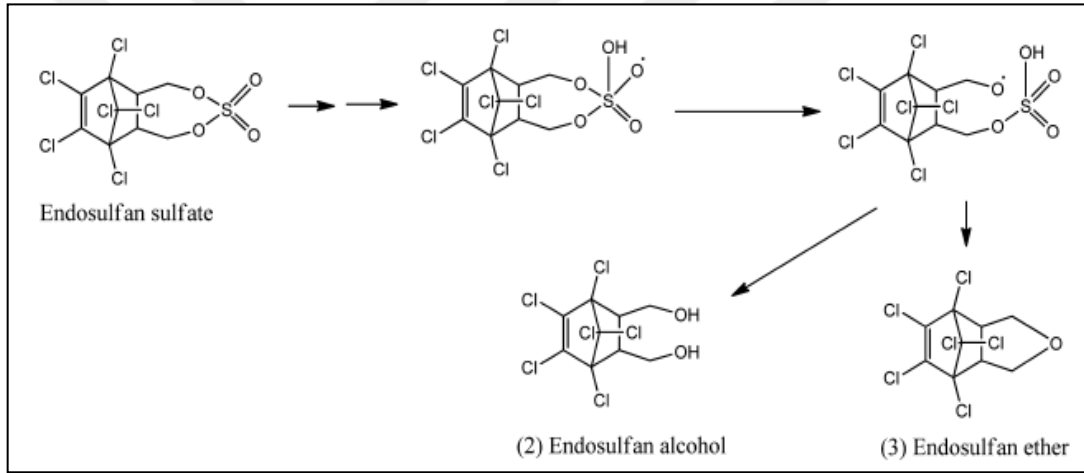
Endosülfan eter oluşan en önemli yan üründür. GC-MS analizi, GC-MS'de kurulu kütle spektral araştırma programı tarafından endosülfan I (14.1 dakika alıkonma süresi (RT)) ve endosülfan II (15.8 dakika RT) olarak tanımlanan iki izomerik endosülfan formu göstermiştir. Bununla birlikte, yan ürünler yalnızca tek bir RT'de tespit edilmiştir. Endosülfan içindeki yedi üyeli dioksatiepin-3-oksit halkası bir sülfid grubu içerir, bu sülfid grubu, sülfür üzerindeki yalnız elektron çifti ile komşu metilen grupları üzerindeki eksenel hidrojen arasındaki çekici etkileşim nedeniyle konformasyonel ve konfigürasyonel değişikliklere uğrar (Forman ve ark 1965). Sonuç olarak, iki yapısal endosülfan izomeri oluşur. Radikal türlerin saldırısına bağlı olarak kükürt kısmının kaybı, bu nedenle yukarıda bahsedilen üç yan ürünün sadece bir izomerik formda tespit edilmesine yol açabilir. Aslında, endosülfan içindeki izomerizmin sülfid grubunun piramidal stereokimyasından kaynaklandığını ve her iki endosülfan izomerinin de aynı endosülfan alkol, endosülfan eter ve endosülfan lakton verdiğini göstermiştir (Forman ve ark 1965).

Shah ve ark. (2013) bir diğer çalışmalarında bozunma yollarının, elektron soyutlaması yoluyla esas olarak endosülfanın S-O grubunda meydana geldiğini belirtmiştir. Ortaya çıkan radikal katyon ara ürünü, hidroksilasyon yoluyla hızlı bir şekilde oksijen merkezli bir radikale dönüşmüş ve bu daha sonra endosülfan sülfata oksitlenmiştir (Şekil 2.6). Diğer yandan, oksijen merkezli radikal ara ürünün ortadan kaldırılması yolu, endosülfan alkol ve endosülfan eter (Şekil 2.7) oluşumuna yol açmıştır. Eter yan ürünü, karbon merkezli radikal oluşturan $\bullet OH$ ve $SO_4\bullet - H-$

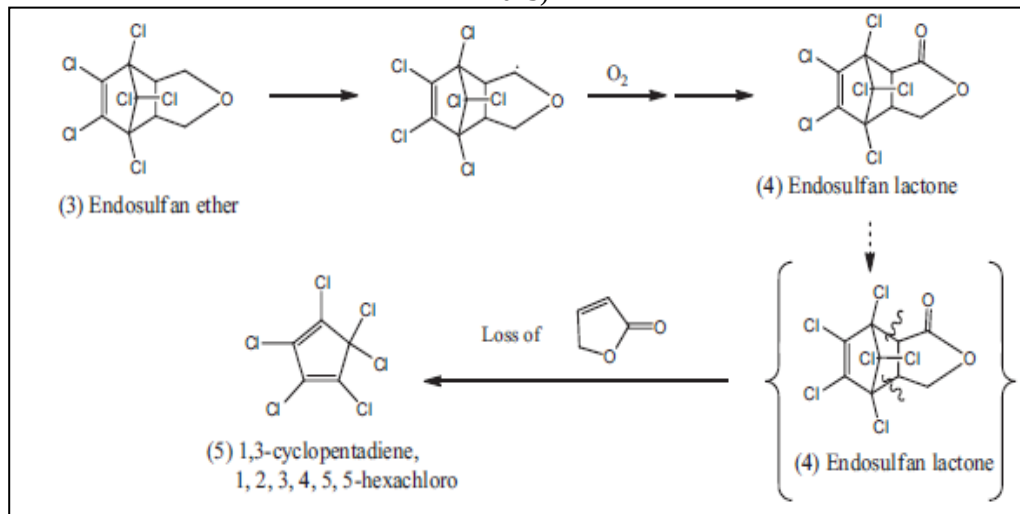
soyutlaması tarafından saldırıya uğramaktadır. Bu karbon merkezli radikal, sulu solüsyonda çözünmüş moleküler oksijen ile reaksiyona girmiş ve bir endosülfan lakton yan ürünü (Şekil 2.8) oluşturmak için birkaç ara aşamadan geçen karşılık gelen bir peroksil radikali üretmiştir. Elde edilen endosülfan lakton sonunda Şekil 2.8'de gösterildiği gibi furan-2 (5H) kaybı yoluyla ürün 5'e ayrıştırılmıştır.



Şekil 2.6. Endosülfanın endosülfan sülfata kimyasal bozunum mekanizması (Paul ve ark 2013).

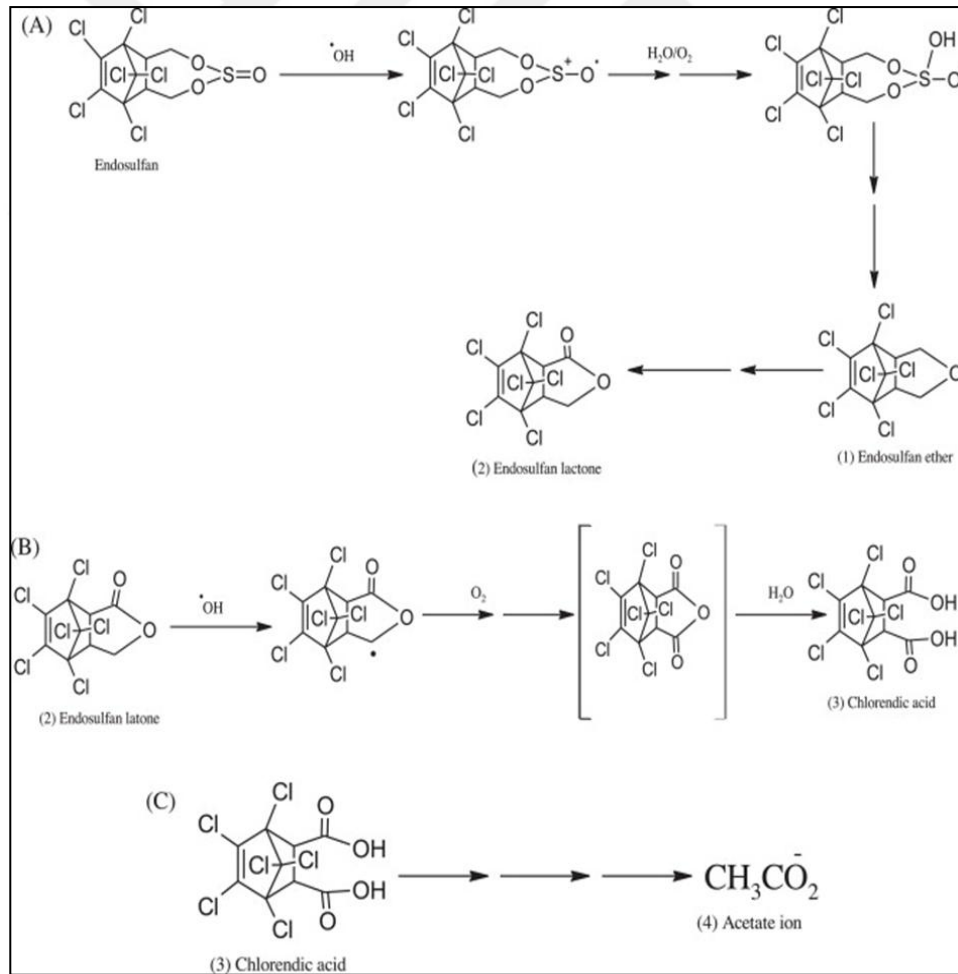


Şekil 2.7. Endosülfan sülfatın endosülfan eter ve alkole kimyasal bozunum mekanizması (Paul ve ark 2013)



Şekil 2.8. Endosülfan eterin 1,3-Cyclopentadiene,1,2,3,4,5,5-hexachloro'ya kimyasal bozunum mekanizması (Paul ve ark 2013).

Endosülfan bozunması için yenilikçi yöntemler çalışma girişiminde Shah ve ark. (2014), gelişmiş oksidasyon ve indirgeme süreçlerinde gama ışınlarının etkisi altında endosülfan bozunmasının ve uzaklaştırılmasının emilen gama radyasyon dozuna bağlı olduğunu ve birincil reaksiyona giren bileşen sulu elektronlar olduğunda uzaklaştırmanın önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Bununla birlikte, reaksiyon ortamı aşağıdaki türleri içerdiğinde endosülfan uzaklaştırılmasının inhibe edildiği de bildirilmiştir: nitrat, nitrit, bikarbonat, karbonat, demir iyonları ve hümik asit. Son türler, doğal suda mevcut oldukları ve coğrafi konumlara ve antropojenik faaliyetlerin türlerine göre değişen miktarlarda bulundukları için sonuçlar özellikle ilgi çekicidir. Shah ve ark. (2014), endosülfan bozunum yolunu ve S-O bağında hidroksil radikallerinin saldırısını içeren metabolitlerin oluşumunu (Şekil 2.9), sulu elektronların ise halkaya bağlı klor atomuna saldırdığını göstermiştir.



Şekil 2.9. Gelişmiş oksidasyon ve indirgeme süreçlerinde gama ışınlama koşulları altında hidroksil radikalleri tarafından endosülfan bozunma yolu (Shah ve ark., (2014).

2.7. Endosülfanın Çevresel Ortamlardan Giderim Yöntemleri

Literatürde çevresel ortamlardan endosülfanı uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Biyolojik giderim, adsorpsiyon, membran arıtımı ve ileri oksidasyon proseslerinin, farklı çevresel ortamlardan endosülfanın gideriminin incelenmesi için kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Mudhoo ve ark 2019).

2.7.1. Biyolojik endosülfan giderimi

Doğal topraklarda, yüksek endosülfan konsantrasyonları bakterilerle kıyaslandığında, mantarlar üzerinde zararlı etkiye sahiptir (Xie ve ark 2011). Bazı türler çok yüksek endosülfanın konsantrasyonlarını tolere edebilmekte ve hatta toksik metabolitler olmadan endosülfanını bozunumunu sağlayabilmektedir (Kwon ve ark 2002). Çevrede endosülfanın doğal olarak meydana gelen bakteriyel bozunması, arıtma işlemlerinde kullanılabilir. Bu tür bioremediasyonlarla ilgili pek çok çalışma yayınlanmıştır ve sonuçlar endosülfan için sergilenen toleranslar ve bunun dekontaminasyonunun kapsamı açısından çeşitlilik göstermektedir (Siddique ve ark 2003, Kumar ve ark 2008, Romero-Aguilar ve ark 2014, Kafilzadeh ve ark 2015). Bu çalışmalar, endosülfan bozucu mikroorganizmaların katı desteğe ve karbon kaynağına sahip olduğu toprak, çökeltiler ve gıda işleme atıkları gibi katı matrislerde yapılmıştır. Örneğin Ali ve ark. (2016), iki kompostlama modunda kompostlamanın biyokimyasal sürecini kullanarak endosülfan bozunmasını incelemiş ve döner tamburlu kompostlama konfigürasyonunda α -endosülfan ve β -endosülfanın sırasıyla %83.3 ve %85.3'lük giderimi bildirmişlerdir. Yığın gübrelemesinin ikinci konfigürasyonunda, endosülfan uzaklaştırma verimliliği, α -endosülfan için %77.7 ve β -endosülfan için %67.2 ile daha düşük bulunmuştur. Başka bir örnek, Wang ve ark. (2018), saksı deneylerinde *Pleurotus eryngii* ve *Coprinus comatus*'un birlikte kültivasyonunu kullanarak endosülfanla kirlenmiş toprağı iyileştirme potansiyelini araştırmış, tüm muamelelerde %87'den daha yüksek endosülfan giderim oranları elde etmişlerdir.

Pestisitler için biyolojik iyileştirme tekniğinin avantajları, biyolojik iyileştirmenin yerinde ve kontamine bölge etrafındaki günlük faaliyetleri aksatmadan gerçekleştirilebilmesi ve nakliye gereksinimlerini önemli ölçüde azaltmasıdır; bunun yanısıra, iyileştirme sürecini sürdürmek için doğal kaynakları kullanır ve belirli sayıda vakada, bioremediasyon diğer arıtma tekniklerinin aksine daha az maliyetli olabilmektedir. Bununla birlikte, bioremediasyon, hedeflenen dekontaminasyon ve detoksifikasyon seviyelerine ulaşılmadan önce yoğun emek gerektirebilir ve zaman alıcı

olabilir; laboratuvar ölçeğinde iyi sonuç veren biyoremediasyon yöntemlerini gerçek saha senaryolarına ölçeklendirmek çok zordur; ve biyoremediasyonun ikincil etkileri tam olarak anlaşılmalı ve belirli bir kirlilik durumu için değerlendirilmelidir (Niti ve ark 2013). Son zamanlarda, biyoagmentasyon ve biyostimülasyon kombinasyonu, kontamine toprakların arıtım için potansiyel bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır (Bhalerao 2012, Adams ve ark 2014, Zhao ve ark 2014). Biyoagmentasyon yaklaşımında, hedeflenen kirleticiler türlerin ayrıştırılması için genellikle arıtma alanında etkili bir mikroorganizma seti dahil edilir. Bununla birlikte, biyoagmentasyon her zaman etkili olmamakta ve bu muhtemelen kontamine toprağın veya sulu ortamın yerli mikroorganizma florasına katılan yeni mikroorganizmaların düşük hayatta kalma oranından kaynaklanmaktadır (Johnsen ve ark 2007, Dueholm ve ark 2015). Biyoagmentasyonun başarısız olduğu bu koşullar altında, biyostimülasyon yaklaşımı mikrobiyal türlerin verimliliğini artırmak için uygulanabilir, çünkü biyostimülasyon yeterli miktarda besin, su ve oksijen getirir (Nikolopoulou ve ark 2013, Abed ve ark 2014) ve bu da mikroorganizmaların yerli mikrobiyal popülasyonlar içinde daha iyi rekabet etmesine ve hayatta kalmasına yardımcı olur (Umar ve ark 2012, Júlio ve ark 2018).

2.7.2. Fitoremediasyon yöntemi ile giderim

Biyolojik olarak endosülfan gideriminde bitki örtüsünden de yararlanılabilir. Bitki bazlı endosülfan giderme yöntemlerinin temel avantajları, göreceli olarak ucuz olmaları, çevre dostu olmaları ve yüksek etkililikleridir. İzleme protokolü de oldukça kolaydır ve fitoremediasyon işleminin bazı değerli ürünlerinin olası yeniden kullanımını kapsayan ek bir avantaj vardır. Bu nedenle, bitki ıslahı, kısaca, bitki kökü ve sürgün sistemlerinin yeteneklerinin, bir dizi zararlı kimyasal türün alımına, dönüştürülmesine, rizofiltrasyonuna ve fitovolatilizasyonuna katılmak için birlikte kullanıldığı süreç olarak tanımlanabilir (Truu ve ark 2015, Dhanwal ve ark 2017). Mersie ve ark. (2003) tarlalardan endosülfan taşınmasını azaltmak için bitkisel filtre şeritlerinin uygulanabilirliğini incelemiştir. İki farklı çim türü üzerinde çalışarak, tarımsal yüzey akışından %98'in üzerinde endosülfan uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. Ramírez-Sandoval ve ark. (2011), fesleğenin endosülfanla kontamine toprak fitoremediasyonunda iyi bir aday olduğunu kanıtlamıştır. Böyle bir biyolojik yaklaşım, ilke olarak, spesifik bitki alım mekanizmalarına ve ayrıca organik kirleticiler, bitkiler ve çevredeki mikroorganizmalar arasında gelişebilecek etkileşimlere göre geliştirilmeli ve

optimize edilmelidir. Endosülfan ile ilgili olarak, fitoremediasyon işleminde kullanılan bitki türlerinin, endosülfan toksisitesi göz önüne alındığında sağlıklı bir şekilde büyümek ve yüksek endosülfan konsantrasyonlarını tolere etmek için yeterince sağlam olmasını sağlamaya da ihtiyaç vardır (Prasad ve ark 2011, Mitton ve ark 2016). Bir bakıma, endosülfan hiper-biriktiriciler olan bu tür endosülfan alıcı bitkileri aramaya ihtiyaç vardır. Mitton ve ark. (2016), dört bitkide endosülfan alımı konusunda kapsamlı bir çalışma yapmışlar ve ayçiçeği bitkilerinin, kontamine topraklardan endosülfan kalıntısı alımı için iyi bir alternatif olduğunu belirtmişlerdir. Matamoros ve ark. (2007), *Phragmites australis* bitkilerini kullanan bir pilot yüzey altı sulak alan sisteminde endosülfan da dahil olmak üzere sekiz öncelikli organik kirleticinin davranışını araştırmıştır. Arıtılmış atıksuda endosülfanın tespit sınırının altında oluşunu, endosülfanın bozunma yoluyla giderilmesi, tesiste bulunan mikrobiyal türler ve/veya sistemin organik maddesi içindeki soğurma mekanizması ve inşa edilen sulak alanda kullanılan çakıl malzemeler üzerine oluşturulan biyofilm ile alımı gibi bir dizi işlemde kaynaqlanabileceğini bildirmiştir.

Zhao ve ark. (2014), yirmi günlük bir deneysel çalışma boyunca endosülfan biyoremediasyonunu değerlendirmek için laboratuvar ölçeğinde dikey akışla inşa edilmiş sulak alanlar geliştirmişler, endosülfan izomerleri uzaklaştırma etkinliklerinin %89.24-97.62'ye yükseltildiğini bildirmişlerdir. Saha izleme çalışması bulgularına dayanarak, Singh ve ark. (2019), *Vetiveria zizanioides*'in test edilen diğer bitki türlerine kıyasla daha fazla endosülfan biriktirebildiğini bildirmiştir. Bu çalışmada ayrıca, test bitkilerinin kök salgılarının salgılanmasının bir sonucu olarak gelişen mikrobiyal türler tarafından endosülfanın aktif bozunmasını gösteren artmış dehidrojenaz aktivitesi ve mikrobiyal biyokütle karbonunun var olduğunu belirtilmiştir. Singh ve Singh (2014), Hindistan, Ghaziabad'daki kontamine bir bölgeden endosülfan izomerleri ve endosülfan sülfat birikimini analiz etmişler ve değerlendirilen tüm bitki türlerinin bu üç kimyasal kök ve sürgün dokularında biriktirebildiğini ve β -endosülfanın alınan baskın izomer olduğunu gözlemlemişlerdir.

2.7.3. Adsorpsiyonla giderim

Zeolitler ve aktif karbon, organik bileşikler gazlardan ve sudan gidermek için çevresel uygulamalarda en yaygın kullanılan adsorban maddelerdir (Fernández ve ark 2016, Sigot ve ark 2016, Gümüş ve Akbal 2017). Aktif karbon, yüksek özgül yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapısı ve elverişli gözenek boyutu dağılımları, farklı türde

kirleticiler için yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve birçok fonksiyonel grubun varlığına bağlı yüzey kimyasının yüksek değişkenliği ve önemli derecede yüzey reaktivitesi nedeniyle birçok kimyasal tür için en çok tercih edilen adsorbanlardan biri olmaya devam etmektedir (Li ve ark 2010, Kaouah ve ark 2013). Zeolitler, yüksek ayırma performansları, nispeten düşük maliyetleri, mükemmel adsorpsiyon potansiyellerine katkıda bulunan nispeten yüksek özgül yüzey alanları ve yüksek iyon değiştirme kapasiteleri gibi olumlu fizikokimyasal özelliklere sahiptir (Wang ve Peng 2010, Zhang ve ark 2016).

2.7.3.1. Organik substratlardan türetilmiş adsorbanlar

Sen ve diğerleri tarafından yapılan endosülfan dahil altı pestisit beyaz şaraptan adsorbe edildiği bir çalışmada, aktif karbonun pestisitlerin uzaklaştırılmasında en etkili adsorban olduğu bulunmuştur (Sen ve ark 2012). Adsorbanların tümü, sırasıyla penkonazol, imazalil ve tetradifonun ardından α -endosülfan uzaklaştırılmasında büyük bir etkiye sahip bulunmuştur. Maldhure ve Ekhe (2011), endüstriyel bir atık olan ligninden mikrodalga ve fosforik asit kullanarak aktif karbon (AC) hazırlamış, mikrodalga ile muamele edilmiş adsorban ile endosülfan için 6.24 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilirken, basit emprenye ile hazırlanan AC için sadece 3.96 mg/g bulunmuştur.

Aktif karbonun yanı sıra, endosülfan uzaklaştırılması için birkaç düşük maliyetli adsorban da incelenmiştir. Örneğin, fuel-oil bazlı endüstriyel jeneratörlerde üretilen atık bir malzeme olan karbon bulamacı ısı ve asit muamelesi ile adsorbana dönüştürülmüş ve ürünün adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Endosülfan adsorpsiyon verimleri, kesikli ve kolon işlemlerinde 30 mg/g'nin üzerinde elde edilmiştir (Gupta ve Ali 2008). Aslan ve Türkman (2004), substrat olarak buğday samanı kullanarak içme sularından endosülfan ($\alpha+\beta$) ve nitratların eşzamanlı biyolojik olarak uzaklaştırılmasını incelemişler ve endosülfan gideriminin %21.3'ünün buğday samanı üzerine adsorpsiyonla sağlandığını ve %68.2'sinin biyolojik aktivite ile gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Başka bir çalışmada, Sudhakar ve Dikshit (1999), aktif kömürün, 2,145 mg/g ile endosülfan için en iyi adsorptif kapasiteyi gösterdiğini, ardından 1,773 mg/g odun kömürü, 1,575 mg/g sojar caju, 0.8821 mg/g kimberlit atığı ve 0.3231 mg/g'de silika olduğunu bildirmişlerdir. Yedla ve Dikshit (2002), odun kömürü kullanarak su ortamından endosülfan gidermek için sabit yataklı adsorpsiyon kolonunun performansını incelemiş ve endosülfan için uzaklaştırma veriminin %89'dan fazla

olduğunu bulmuşlardır. Başka bir çalışmada, endosülfan uzaklaştırma etkinliğinin %90'dan daha yüksek olduğu, odun kömürünün metanol ile rejenerasyonunun verimli olduğu ve dört döngüden sonra %80'in üzerinde verime ulaştığı bulunmuştur. Odun kömürünün adsorpsiyon kapasitesi, 2–50 mg/L endosülfan konsantrasyonu için 1.77 mg/g bulunmuştur (Yedla ve Dikshit 2008). Ayrıca, Mishra ve Patel (2008), aktif kömürde pestisit uzaklaştırılmasının etkinliğinin %94 oranından daha yüksek olduğunu ve ardından kumun %90 oranında uzaklaştırıldığını gözlemlemişlerdir.

2.7.3.2. İnorganik malzemelerden türetilmiş adsorbanlar

Organik materyallerin yanı sıra inorganik materyaller de endosülfan giderimi için incelenmiştir. Yonli ve ark. (2012) tarafından endosülfan giderimi için farklı zeolit türleri çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 800 mg/g'ın üzerinde not edilmiş ve α -endosülfanın adsorpsiyon kapasiteleri ile numunelerin hidrofobikliği arasında da doğrusal bir ilişki bulunmuştur. Soy metal nanopartiküller de olası bir pestisit tespit ve giderim ajanı olarak incelenmiştir. Nair ve ark. (2003), endosülfanın altın nanopartiküller üzerinde adsorbe olduğunu ve nanopartiküllerin çözeltiden yavaşça çökeldiğini gözlemlemiştir. Endosülfan adsorpsiyonu ve farklı toprak materyalleri üzerindeki desorpsiyon, sadece birikim, sızdırma veya taşıma gibi çevresel kaygılar için değil, aynı zamanda su arıtımındaki potansiyel uygulama için de kalıcı bir araştırma konusu olmuştur (Hengpraprom ve ark 2006, Kumar ve Philip 2006, Atasoy ve ark 2009). Killer, tarihsel zamanlardan beri adsorpsiyonda kullanılmıştır. Kumar ve Philip (2006) killi toprağın diğer toprak türlerine göre daha iyi adsorpsiyon kapasitesine dikkat çekmiştir. Iraqi ve Iraqi (2000) ve Tarık ve ark. (2004) göre, organik madde miktarı adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Rauf ve ark. (2012), bentonit kilini endosülfan giderimi için adsorban olarak kullanmışlar ve adsorpsiyon etkinliğinin uzayan temas süresi ve artan adsorban miktarı ile arttığını bildirmişlerdir. Kaliks [4] aren bazlı silika reçinesinin α ve β endosülfan izomerlerini sulu çözeltiden uzaklaştırmak için soğurma davranışı Memon ve ark. (2011) tarafından incelenmiştir. Çalışmada giderim etkinliğinin pH'ya bağlı olduğunu, katyon etkileşimlerinin ise sulu çözeltilerden endosülfan izomerlerinin giderilmesinde önemli bir rol oynadığını bulmuşlardır. Sorpsiyon deneyinin sonuçları kaliks [4] aren bazlı silika reçinesinin saf silikadan daha verimli olduğunu göstermiştir. Siklodekstrin ile işlevselleştirilmiş silis nanokompozitlerinin, endosülfan da dahil olmak üzere pestisitleri sudan verimli bir şekilde uzaklaştırdığı ve pestisitlerle kontamine olmuş suyun arıtımında faydalı

olabileceği kanıtlanmıştır (Sawicki ve Mercier 2006). Qian ve ark. (2017), lateritik kırmızı ve latosol toprakların, aşağıdaki performansla iki toprak adsorban materyali üzerine sıkıca adsorbe edilen endosülfan için çok iyi sorbentler olduğunu bildirmişlerdir: lateritik kırmızı ve latosol toprakta α -endosülfan için 0.209 ve 0.186 mg/g, sırasıyla lateritik kırmızı ve latosol toprakta β -endosülfan için sırasıyla 0.148 ve 0.140 mg/g.

2.7.4. Membran ayırma yoluyla endosülfan giderimi

Son yıllarda, endosülfanın membran süreçlerine dayalı etkili arıtım yöntemleri geliştirmek için çalışmalar yapılmıştır. Jhaveri ve Murthy'ye (2016) göre, ayırma amaçlı basınçla çalışan membran esaslı sistemler yüksek giderim kapasitesine sahiptir, işletmeleri esnek, uygun maliyetlidir, daha az enerji gereksinimi vardır ve ihtiyaç duyulan membran malzemeleri de kolaylıkla temin edilebilir. Ancak membran süreçleri, sonunda membran gözeneklerinin tıkanmasına ve membranın kirlenmesine yol açan kek tabakası oluşumu ile karşı karşıyadır (Leong ve ark 2014). Bu tür kirlenme, su akışında önemli düşümlere neden olur ve böylece hem enerji gereksinimlerini hem de ilgili arıtma maliyetlerini artırır. Dahası, membran esaslı filtreleme sistemleri, kirleticileri yalnızca yüksek konsantrasyonlardaki tutulan maddelere yoğunlaştırır ve bu daha sonra nihai deşarjdan önce ek arıtma gerektirir (Leong ve ark 2014).

Banasiak ve ark. (2011), elektrodializ sırasında endosülfan emiliminin, membranla katalize edilen endosülfan yıkımı, katyon etkileşimleri ve membranda bulunan fonksiyonel gruplar ile endosülfan molekülleri arasındaki hidrojen bağlanmasının bir sonucu olarak ortaya çıktığını açıklamışlardır. Ayrıca, pH 7'de iyon değişim membranında endosülfan emiliminin, alkaline hidrolize endosülfan ve daha sonra bu türün membranlarla bağlanma kabiliyetinin azalması nedeniyle pH 11'de meydana gelenden daha fazla olduğunu bildirmiştir. Hüyük asit varlığından ve bunu takip eden hüyük asidin membrana rekabetçi sorpsiyonundan dolayı, endosülfan emiliminin pH 7 ve 11'de azaldığını belirtmişlerdir. De Munari ve ark. (2013), iki nanofiltrasyon membranında hüyük asitlerin varlığında endosülfan tutma mekanizmalarını araştırmışlar, endosülfan tutulumunun artmasına yol açan endosülfan-hüyük asit komplekslerinin oluşumu ve ardından hüyük asitler ile membran arasında daha düşük endosülfan tutulumuna yol açan etkileşimlerin olduğu ikinci bir mekanizma bildirmişler, ayrıca hüyük asit konsantrasyonunun, nanofiltrasyon ortamının pH'sının ve

endosülfan moleküler ağırlığı ile membran moleküler ağırlık kesme oranının endosülfan tutma mekanizmalarını etkilediğini gözlemlemişlerdir.

Pilli ve ark. (2014) yeşil bir yöntem kullanmış, iyonik sıvı olarak 1-butil-2,3-dimetilimidazolyum heksaflorofosfat destekli bir iyonik sıvı membran hazırlayarak, endosülfan nüfuzuyla ilgili bir araştırma yapmışlardır. İlk olarak, endosülfan geçişinin, sıyırma maddesi olarak 0.1 mol/L sodyum hidroksit kullanıldığında otuz saatlik deneyden sonra maksimum %72'ye ulaştığını bildirmişlerdir. pH 2'den 10'a değiştiğinde endosülfan nüfuz oranının %87'den %55'e düştüğünü gözlemlemişlerdir.

2.7.5. İleri oksidasyon prosesleri ile endosülfan giderimi

Pek çok toksik, biyolojik olarak parçalanamayan, kanserojen ve mutajenik kirleticilerin bozunumu için ileri oksidasyon prosesleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Aref Shokri 2016). Geleneksel İOP'ler, tek bir fazda meydana gelip gelmediğine bağlı olarak homojen ve heterojen prosesler olarak sınıflandırılabilirler. Bu proseslerde metal destekli katalizörler, karbon malzemeler ya da TiO_2 , ZnO ve WO_3 gibi yarı iletkenler gibi heterojen bir katalizör kullanılmaktadır. Homojen prosesler, kimyasal reaktifler ve sadece hedef bileşikler arasındaki etkileşimlere bağlı olarak kimyasal değişimler ile karakterize edilirken, heterojen prosesler ayrıca reaktiflerin adsorpsiyonuna ve katalizör yüzeyinin aktif bölgelerinde meydana gelen ürünlerin desorpsiyonuna da bağlıdır. Reaksiyon meydana geldiğinde, ürünler desorbe edilir ve yeni türler aktif bölgelere adsorbe olabilir, böylece katalizörün yüzey özellikleri ve gözenek yapısı katalizörlerin etkinliğini ve kararlılığını güçlü bir şekilde etkiler (Ajmal ve ark 2016).

İleri oksidasyon prosesleri, pestisitler, yüzey aktif maddeler, renklendirici maddeler, farmasötikler ve endokrin bozucu kimyasallar gibi organik bileşikler içeren atıksuların arıtılmasında hâlihazırda kullanılmaktadır. Ayrıca, biyolojik atıksu arıtma proseslerini engelleyen toksik organik bileşiklerin konsantrasyonlarını azaltmak için ön arıtma yöntemleri olarak başarıyla kullanılmaktadır (Ajmal ve ark 2016). İOP işlevinin ana mekanizması, yüksek derecede reaktif serbest radikallerin üretilmesidir. Hidroksil radikalleri ($\bullet OH$) organik kimyasalları tahrip etmede etkilidir, çünkü bunlar hemen hemen tüm elektronca zengin organik bileşiklerle hızlı ve bağımsız bir şekilde reaksiyona giren reaktif elektrofillerdir. 2,33V oksidasyon potansiyeline sahiptirler ve H_2O_2 veya $KMnO_4$ gibi geleneksel oksidanlara kıyasla daha hızlı oksidasyon reaksiyonları gösterirler. Bir kere üretildikten sonra, hidroksil radikalleri organik kimyasallara radikal ekleme (denklem 2.1), hidrojen soyutlaması (denklem 2.2) ve

elektron transferi (denklem 2.3) şeklinde reaksiyonlar verebilir. Aşağıdaki reaksiyonlarda, R, reaksiyona giren organik bileşiği tanımlamak için kullanılır (Ajmal ve ark 2016).



Hidroksil radikalleri oluşturmak için Fenton tabanlı süreçler (Al Momani ve ark 2004, Saritha ve ark 2009, Karci ve ark 2012, Zangeneh ve ark 2015), UV tabanlı süreçler (Alnaizy ve Akgerman 2000, Cisneros ve ark 2002, Bragg ve ark 2012), ozon tabanlı süreçler (Safarzadeh-Amiri 2001, Latifoglu ve Gurol 2003, Gataullin 2009, Konsowa ve ark 2010) ve fotokatalitik süreçler (Gupta ve ark 2006, Anandan ve ark 2007, Venkatachalam ve ark 2007) gibi birçok yöntem vardır. Çevre dostu bir proses olarak fotokatalitik işlem, bazı mevcut teknolojilere göre önemli avantajlara sahiptir; kirleticileri potansiyel olarak tehlikeli oksidanlar (ozon, klor gibi) kullanmadan başka bir faza (aktivasyon karbon adsorpsiyonu, gaz serpmeye gibi) aktarmak yerine yok eder (McCullagh ve ark 2010). Bu işlem ortam koşulları altında gerçekleştirilebilir (atmosferik oksijen oksidan olarak kullanılır ve güneş ışığı ışık kaynağı olarak kullanılabilir) ve genellikle organik kirleticilerin CO₂ ve H₂O'ya tam mineralizasyonuna yol açar (Ray 1998, Shahrezaei ve ark 2012). İOP'nin avantajlarına rağmen, kullanımlarında bazı sınırlamalar vardır: (a) maliyetler, enerji gereksinimleri nedeniyle rakip teknolojilerden daha yüksek olabilir, (b) zararlı ara maddeler oluşabilir, (c) UV reaktörünün ve kuvars manşonların temizliğini ve bakımını en aza indirmek için atıksuyun ön arıtımı gerekebilir, (d) ozon ve hidrojen peroksitin taşınması ve depolanması özel güvenlik önlemleri gerektirir ve (e) fotokatalitik süreç için başlıca zorluklar katalizör deaktivasyonu, yavaş kinetik, düşük foto-verimlilik ve öngörülemeyen mekanizmadır (Ray 1998). Bununla birlikte İOP, toksik ve inatçı bileşikler içeren atıksuların arıtımı için diğer tekniklerden daha etkilidir.

İleri oksidasyon prosesleri ile yapılan endosülfan giderim çalışmaları aşağıda listelenmiştir. Fotokataliz prosesi bir sonraki başlık altında daha kapsamlı olarak açıklanmış ve fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimine ait çalışmalar ilgili başlık altında verilmiştir.

Yazgan ve Kınacı (2004) alfa endosülfanın ozonlanmasında pH, sıcaklık ve kısmi basınç gibi bazı parametrelerin ozonlama üzerine etkilerini araştırmış ve kinetik sabitler hesaplanmıştır. Alfa endosülfan solüsyonları, laboratuvar ölçekli yarı kesikli reaktörde değişken deney koşulları altında ozonlanmıştır. Çözünmüş ozon konsantrasyonundaki artış, oksidasyon oranı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Alfa endosülfan 60 dakika ozonlama süresi için pH 4'te %94'e kadar giderilebildiği ifade edilmiş, buna rağmen, alfa endosülfanın ozon oksidasyonuna karşı orta derecede direnç gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Thangadura ve Suresh (2013)'in yapmış olduğu çalışmada, endosülfanın zararsız ürünlere indirgeyici dönüşümü için Mg_0 ve Mg_0/Pd 'nin kullanımını açıklanmaktadır. Hidroklorürsüzleştirme deneyleri, 698 mM asetik asit varlığında Mg_0 ve Mg_0/Pd^{+4} dozlarının değişen konsantrasyonları ile su:aseton (3:1, v/v) fazında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, hem Mg_0 (9.0 mg/mL) hem de Mg_0/Pd^{+4} (5.0/0.06 mg/mL) için, 30 dakika reaksiyon süresinde sırasıyla 10 mg/L endosülfanın %98'ini ve >%99'unu giderebildiğini ortaya koymuştur. Bu çalışmada elde edilen sonuçların, Mg_0/Pd bimetalik sistemle endosülfanın bozulması için yararlı olabilecek proseslerin geliştirilmesinin kolaylaştırılmasında yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Errami ve ark. (2012), endosülfan ve deltametrin içeren tarımsal atıksuyun elektrokimyasal yöntemlerle bertaraf edilmesini incelemiştir. pH 5.8-6.2 aralığında sulu ortamda endosülfan ve deltametrin bozunumu, bor katkılı elmas (BDD) anot kullanılarak anodik oksidasyon ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar elmas yüzeyinde hidroksil radikallerinin üretimi nedeniyle, elektrokimyasal prosesin KOİ'yi neredeyse tamamen gidermek için uygun olduğunu göstermiştir. Optimum elektrolit NaCl (1 g/L) ve akım yoğunluğunu (60 mA/cm²) destekleyen optimal deney koşullarında (T=25°C), 7.6 kWh (kg/KOİ endosülfan için 2 saatlik elektrolizde %81 KOİ giderildiği ifade edilmiştir.

Roche ve Prados (1995) ozon veya hidrojen peroksit/ozon kullanılarak endosülfan giderimini araştırmıştır. H_2O_2/O_3 :0.4 g/g, O_3 :2 g/L optimum dozlarda ve 60 dk reaksiyon süresince alfa endosülfan için giderim verimi %50'nin altında bulunmuştur.

Shah ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, endosülfanın bozunması için UV-C tabanlı ileri oksidasyon proseslerinin (UV/ $S_2O_8^{2-}$, UV/ HSO_5^- ve UV/ H_2O_2) verimliliğini araştırmıştır. UV/ $S_2O_8^{2-}$, UV/ HSO_5^- ve UV/ H_2O_2 ile 2.45 μM başlangıç konsantrasyonunda ve 480 mJ/cm² UV ışınlamada, $[peroksit]_0/[endosülfan]_0=20$ molar

oranında sırasıyla %91, %86 ve %64'lük belirgin bir şekilde endosülfanın giderilmesi sağlanmıştır. Bununla birlikte, bu işlemlerin etkinliği, alkoller ve doğal organik madde gibi radikal maddelerin varlığında engellenmiştir. Hedef kirleticinin başlangıç konsantrasyonunun artması ile bozunma hızı artarken gözlemlenen yalancı birinci dereceden hız sabiti azalmıştır. Endosülfanın İOP'ler tarafından parçalanma mekanizmasında, ana yan ürün endosülfan eter olarak ortaya çıkarılmıştır. Bu çalışmanın bulguları, UV-C tabanlı İOP'lerin, endosülfan ve yan ürünleri gibi pestisitlerin kontamine sudan giderilmesine yönelik potansiyel yöntemler olduğunu göstermektedir.

Cong ve ark. (2015) tarafından ilk olarak su ve topraktaki sıfır değerli çinko vasıtasıyla endosülfanın bozunumu araştırılmıştır. Sonuçlar, >%90 endosülfanın 180 dakikada bozunduğunu göstermiştir. Yarılanma ömrü, topraktaki Zn_0 'nın 0.1 g'dan 1 g'a artışı ile 130.75 dakikadan 41.75 dakikaya düşürülmüştür. Endosülfanın parçalanması için 110 dakika ve 330 dakika yarı ömrü ile Zn_0 kullanımının Fe_0 'dan daha etkili olduğu belirtilmiştir.

Reddy ve ark. (2014) çalışmalarında sulu ortamdan endosülfan mineralizasyonu için gelişmiş bir oksidasyon işlemi olarak, seryum oksit katalizörleri ile birleştirilmiş termal olmayan plazma yöntemini kullanmışlardır. Plazma, bir dielektrik bariyer boşaltma reaktöründe üretilirken, seryum yanma sentezi ile hazırlanmış ve çeşitli fiziko-kimyasal tekniklerle karakterize edilmiştir. Sonuçlar, endosülfan plazma uyarımı ve ardından seryum oksidin katalitik etkisi arasındaki sinerjiyi göstermiş, bunun sadece dönüşümü iyileştirmekle kalmadığı, aynı zamanda toplam organik karbon analizörü ve kızılötesi CO_x analizörü ile doğrulanan mineralizasyon verimliliğini de arttırdığı bildirilmiştir. Katalitik plazma yaklaşımı, mineralizasyonda üç kat artış göstermiştir. Bozunmanın birinci dereceden kinetiği takip ettiği ve bozunma hızı, güç girişi ile orantılı ve başlangıçtaki endosülfan konsantrasyonları ile ters orantılı olduğu bildirilmiştir.

Shah ve ark. (2014) tarafından yapılan diğer bir çalışmada endosülfanın sudan uzaklaştırılması, gama ışınlarına dayanımlı gelişmiş oksidasyon ve indirgeme prosesleri (AORPs) kullanılarak araştırılmıştır. 1020 Gy'lik bir absorpsiyon dozunda 1.0 μM başlangıç endosülfan konsantrasyonunun %97'si giderilmiştir.

Shah ve ark. (2015) tarafından endosülfan sülfatın potansiyel giderimi için gama ışınlaması araştırılmış ve endosülfan sülfatın uzaklaştırma verimi, pH 6.2, pH 10.0 ve pH 2.6'da sırasıyla %99.5, %98.3 ve %31.3' lük giderim verimliliği ile sulu çözeltinin

pH'sından etkilendiği görülmüştür. Giderim etkinliği aynı zamanda nitrat>nitrit>bikarbonat>karbonat sıralamasındaki inorganik anyonlar ve hümik asitten etkilenmiştir. Bozulma sabiti artan başlangıç endosülfan sülfat konsantrasyonları ile azalırken başlangıç bozunma hızının arttığı belirlenmiştir.

Mirsoleimani-azizi ve ark. (2015) çalışmalarında yapay sinir ağı (ANN) kullanarak elektrokoagülasyon prosesi ile sulu çözeltiden endosülfanın giderilmesinin modellenmesini araştırmışlardır. Sonuçlar, çalışma için optimum koşulların, pH 4, akım yoğunluğu 6.2 mA/cm^2 , başlangıçtaki endosülfan konsantrasyonu 30 mg/L ve elektroliz süresi 60 dakika olduğunu göstermektedir. 10, 30, 50, 70 ve 80 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonlarında sırasıyla %91.23, 88, 84.57, 65.3 ve 51.75 giderim verimleri elde edilmiştir. Tahmin edilen sonuçlar ile deneysel veriler arasındaki karşılaştırma, yüksek korelasyon katsayısı vermiş ($R^2=0.976$) ve modelin giderim verimi tahmin edebildiğini göstermiştir.

Endosülfan ve lindanın ileri oksidasyonu, sulu fazda Fenton reaktifi ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) kullanılarak Begum ve ark. (2017) tarafından araştırılmıştır. pH 3, 50 mg/mL FeSO_4 optimum değerleri için endosülfan giderim verimi %83 olarak elde edilmiştir. $\text{FeSO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (w/w) oranı endosülfan için 1:4.7 olarak optimize edilmiştir. Birinci dereceden reaksiyon kinetiği (5, 7.5 ve 10 ppm) hem endosülfan hem de linden ayrışmaları için gözlenmiştir.

Landeros ve ark. (2017) yaptığı araştırmada, pestisit Thiodan'ın (endosülfan) sudaki bozunması için iki gelişmiş oksidasyon sürecinin birleşiminin sonuçlarını göstermektedir. Bor doplanmış elmas (BDD) elektrotlar ile elektrooksidasyon işlemi 100 dk reaksiyon süresinde tek başına KOİ'nin %97'sini gidermiştir. Ozonlama işlemi aynı reaksiyon süresinde sadece %77 oranında KOİ'nin giderilmesini sağlamıştır. Bununla birlikte, işlemler birleştirildiğinde, %KOİ giderimi, 40 dakika reaksiyon süresi ile %95'e ulaşmış ve TOK %94'lük bir giderim göstermiştir. Birleştirilmiş işlemle pratikte Thiodan çözeltisinin KOİ ve TOK giderilmiş ve MICROTOX testi, 30 dakika reaksiyon sonrasında numunenin toksisite göstermediğini bildirmiştir.

Rodriguez-Pena ve ark. (2020) çalışmalarında, entegre üç ileri oksidasyon prosesi elektrofenton/elektrooksidasyon/ozonlama ($\text{EF}/\text{EO}/\text{O}_3$) ile endosülfan bozunmasını incelemiştir. Bor katkılı elmas (BDD) elektrotları ile 2 saatte elektrooksidasyon ile %49, ozonlama işlemi ile %62 ve elektrofenton ile %72 endosülfan bozunma verimine ulaşılmıştır. Entegre proses EO/O_3 , 2 saatte %89 ile giderimi iyileştirmiş, ancak $\text{EF}/\text{EO}/\text{O}_3$ giderimi %92'ye yükseltmiş ve işlem süresini

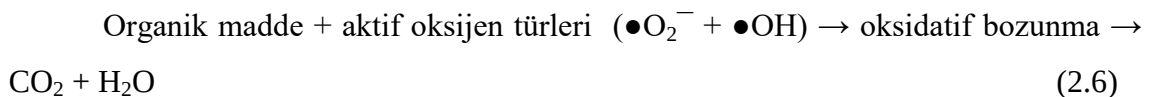
sadece 1 saate düşürerek prosesi daha düşük enerji tüketimi ile optimize etmiştir. Endosülfan bozunmasını iyileştiren elektrotların konfigürasyonu demir (anot), grafit (katot) ve grafit (anot) idi, grafit elektrotlar daha yüksek H₂O₂ üretimi sağlamış ve bu malzemenin BDD'den daha ucuz olması nedeniyle proses için bir avantaj olduğu bildirilmiştir.

Bu tez çalışmasında uygulanan ileri oksidasyon prosesine ait bilgiler aşağıdaki başlıklar altında kapsamlı ele alınarak incelenmiştir.

2.8. Fotokataliz

Fotokataliz bazı mevcut teknolojilere göre önemli avantajlara sahip olan çevre dostu bir İOP türüdür ve potansiyel olarak tehlikeli oksidanlar kullanılmadan kirletici maddeler başka bir faza aktarılmak yerine yok edilir; bu da SrTiO₃, BiTiO₃, WO₃, ZnWO₄, ZnO, CuS/ZnS, Bi₂O₃Ti₂O₇, ZnS, Ag₂CO₃, Bi₂WO₆, Nb₂O₅, Fe₂O₃, TiO₂, vb. yarı iletken metal oksitlerin aktivitesini gerektirir. Yarı iletken fotokatalizör (FY) yapısı, bant boşluğu enerjisi (E_g) ile ayrılan valens bantları (VB) ve iletim bantlarını (İB) içerir (Khaki ve ark 2017).

Çeşitli İOP'ler arasında, heterojen fotokatalitik süreçler, zararlı ara ürünler üretmeden, ortam sıcaklığında ve basıncında farklı türlerdeki kirleticileri başarıyla giderebilirler. Proses, boş İB'ye elektronlarla dolu olan VB'den bir elektronun uyarılması ve aktarılmasıyla başlatılır. Fotokataliz prosesinde fotokatalizör, bant boşluğu enerji seviyesine neredeyse eşit olan yeterli enerjiyi emer ve uyarılmış olur. Bu işlem, yüksek reaktif oksijen türleri, yani süperoksit anyonları ($\bullet\text{O}_2^-$) ve hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) üretmek için su ve oksijen molekülleri veya hidroksil grupları ile reaksiyona giren bir elektron-boşluk çifti üretir. Daha sonra oksidatif türler organik bileşenlerinin oksidasyon reaksiyonları yoluyla ayrışmasını sağlar. Genel olarak, bu türler, çevresel kirleticileri ve atıksudaki çok çeşitli çözünmüş organik kirleticileri oksitleyebilir ve yok edebilir, bunları biyolojik süreçler aracılığıyla kolayca ayrıştırılabilen karbon dioksit, su, inorganik bileşikler veya biyolojik olarak parçalanabilen ara maddelere dönüştürebilir, fotokataliz mekanizması denklem 2.4-2.6'da verilmiştir (Khaki ve ark 2017).



Genellikle kullanılan fotokatalizörler, TiO_2 , CdS , Fe_2O_3 , ZnO , vb. gibi yarı iletkenlerdir. İdeal bir fotokatalizör korozyon direncine ve ikincil bir kirliliğe neden olmaz, toksik değildir, dar bant boşluğu enerjisine, düşük maliyete, daha yüksek görünür ışık verimliliğine, daha düşük rekombinasyon oranına ve yüksek stabiliteye sahip olmalıdır (Chowdhury ve ark 2018, Pedanekar ve ark 2020).

Fakat bu yarı iletkenlerin uygulanmasının bazı olumsuz etkileri vardır (Chowdhury ve ark 2018).

- Yarı iletken malzemelerin çoğunda görünür ışık aktif değildir veya zayıf aktivite gösterir,
- Yüksek bant boşluğu enerjisi,
- Hızlı elektron boşluğu (e^-/h^+) çifti rekombinasyon oranı,
- Nanopartiküllerin aglomerasyonu,
- Fotokatalizden sonra katalizörün sulu çözeltiden ayrılmasında zorluk,
- Tekrar kullanılabilirlik.

2.8.1. Fotokatalitik bozunmayı etkileyen faktörler

Fotokatalitik reaksiyonlar çok sayıda değişkene bağlıdır. Çözünmüş oksijen, ışık yoğunluğu dağılımı, fotokatalizörün yüklenmesi, hava akış hızı, sıcaklık ve hidrojen peroksit konsantrasyonu (Daneshvar ve ark 2003, Kasprzyk-Hordern ve ark 2003, Gupta ve ark 2006) proses performansı üzerinde artan etkilere sahipken, ilk reaktant konsantrasyonu, ışık dalga boyu, besleme akış hızı, ışınlama süresi ve pH (Galindo ve ark 2001, Georgiou ve ark 2003, Naldoni ve ark 2011) azalan etkiler göstermiştir.

- *UV ışık yoğunluğu*

Işık yoğunluğu, belirli bir dalga boyunda yarı iletken katalizör tarafından ışık absorpsiyonunun derecesini belirler. Fotokimyasal reaksiyonda fotokatalizin başlama hızı ve elektron boşluk oluşumu büyük ölçüde ışık yoğunluğuna bağlıdır (Alfano ve ark 2000). UV ışık yoğunluğu, temel olarak UV lambaların mesafesinin değiştirilmesiyle değiştirilir. Temel olarak, bozunma verimliliği UV radyasyon yoğunluğu ile artar, böylece daha yüksek ışık yoğunluğu, elektron-boşluk çiftleri oluşturmak için fotokatalizör parçacıklarının uyarılmasını artıracaktır. Işığın doğası veya formu reaksiyon yolunu etkilemez (Gaya ve Abdullah 2008).

Işık yoğunluğunun fotokatalitik reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisi şu şekilde karakterize edilebilir: (a) düşük ışık yoğunluklarında ($0-20 \text{ mW/cm}^2$), elektron boşluk

oluşumunu içeren reaksiyonlar baskın olduğundan ve elektron boşluk rekombinasyonu ihmal edilebilir olduğundan, reaksiyon hızı artan ışık yoğunluğuyla (birinci derece) doğrusal olarak artar; (b) orta ışık yoğunluklarında (yaklaşık 25 mW/cm^2), hız, ışık yoğunluğunun kareköküne (yarı mertebe) bağlıdır, çünkü elektron-boşluk çifti ayrımı rekombinasyonla rekabet eder ve bu nedenle reaksiyon hızı üzerinde daha düşük etkiye neden olur; ve (c) yüksek ışık yoğunluklarında, hız, ışık yoğunluğundan bağımsızdır. Özetle, artan yoğunluk, kütle aktarım sınırı ile karşılaşılınca kadar reaksiyon hızında artışa neden olmaktadır (Ahmed ve ark 2010, Zangeneh ve ark 2015).

Daha yüksek ışınlama yoğunluklarında, elektronlar katalizörden çözeltide bulunan oksijene aktarılır, bu da özellikle daha büyük fotokatalizör parçacıkları ve fotokatalizör aglomeratları söz konusu olduğunda hız sınırlayıcı adım olan $\bullet\text{O}^{2-}$ oluşumuyla sonuçlanır (Ahmed ve ark 2010). Farklı dalga boyu yayma aralıklarına sahip ışık kaynaklarının fotokimyasal etkisi, kullanılan fotokatalizör tiplerine, kristal faza, anatazdan rutile bileşime bağlı olarak fotokatalitik reaksiyon hızı üzerinde önemli bir sonuca sahiptir (Thiruvengkatachari ve ark 2008).

- ***Çözünmüş oksijenin etkisi***

Çözünmüş oksijen, fotokataliz reaksiyonunda bir elektron süpürücü olarak önemli bir rol oynar. Oksijenin varlığının, kirletici maddenin bozunma mekanizmasına bağlı olarak fotodegradasyon oranını engelleyebileceği veya iyileştirebileceği bulunmuştur. İndirgeme reaksiyonu oksidasyonun meydana geldiği yerden farklı bir yerde gerçekleştiğinden oksijen, katalizör yüzeyindeki adsorpsiyonu etkilemez. Çözünmüş oksijen, fotojenere edilmiş elektronların ve boşlukların ayrılmasını ve $\bullet\text{OH}$ üretim verimini iyileştirir (Gaya ve Abdullah 2008).

- ***Kirletici konsantrasyonunun etkisi***

Fotokatalitik oksidasyon sisteminin başarılı bir şekilde uygulanması, fotokatalitik bozunma hızının substrat konsantrasyonuna bağımlılığının araştırılmasını gerektirir. Fotokatalitik reaksiyon esas olarak fotokatalizörün yüzeyinde gerçekleşir, bu nedenle reaktanların fotokatalizör yüzeyine adsorpsiyonu ve katalizör yüzeyine ulaşmak için mevcut fotonların sayısı ve bu nedenle oluşan $\bullet\text{OH}$, fotokatalitik işlem için önemlidir (Li ve ark 2006).

Artan konsantrasyonun, kirletici çözeltiye ışığın nüfuz etmesini etkilediğine inanılmaktadır. Bu nedenle, daha yüksek başlangıç konsantrasyonunda, ışık penetrasyonu azalır ve daha az foton katalizör yüzeyine ulaşır. Fotokatalizör yüzeyine adsorbe edilen kirletici maddenin miktarı, çözeltinin büyük bir kısmındaki değil, sadece

bu miktar fotokatalitik sürece katkıda bulunduğundan, en önemlisidir (Nam ve ark 2002, Guettai ve Amar 2005).

- ***Katalizör yükünün etkisi***

Her iki parametre, katalizör miktarı ve katalizör partiküllerinin yüksek konsantrasyonda katalizör içinde toplanması, fotokatalitik bozunma prosesi üzerinde etkilidir. Katalizör miktarındaki bir artış, katalizör yüzeyindeki aktif yerlerin sayısının artmasıyla •OH sayısında bir artışa neden olur. Fotoreaksiyonun başlangıç oranları, solüsyonda bulunan bir katalizörün kütlesiyle doğru orantılıdır. Katalizörün çok yüksek miktarında, çözelti bulanıklığındaki ve bloke UV radyasyonundaki artışın bir sonucu olarak bozunma etkinliği sınırlıdır. Bu nedenle, istenen bir uygulama için optimum miktarda katalizör kullanılması tavsiye edilmektedir (Mozia 2010).

- ***Işınlama süresinin etkisi***

Fotokatalitik reaksiyon yalancı birinci dereceden kinetiği takip ettiğinden, reaksiyon hızı ışınlama süresiyle azalmakta ve ayrıca reaktan ile ara ürünler arasında bozunma için bir rekabet meydana gelebilmektedir (Herrmann 1999).

- ***pH'nın etkisi***

Sucul ortamın pH'sı, organik kirleticilerin fotokatalitik bozunmasında önemli bir rol oynar, çünkü fotokatalizörün yüzey yükünü ve oluşturduğu agregaların boyutunu belirler. Atıksuyun pH'sı önemli ölçüde değişebilir. Fotokatalizörün yüzey yükü ve organik bir kirleticinin iyonizasyonu veya türleşmesi (pKa), çözelti pH'sından derinden etkilenebilir (Bahnemann ve ark 2007).

Asidik veya alkali koşullar altında titanyum yüzeyi, aşağıdaki reaksiyonlara göre sırasıyla protonlanabilir veya protosuzlaştırılabilir (Gaya ve Abdullah 2008):



Bu nedenle titanyum yüzeyi, asidik ortamda pozitif yüklü (pH<6.9) ve alkali ortamda (pH>6.9) negatif yüklü kalacaktır. Titanyum dioksit, daha düşük pH'da daha yüksek oksitleme aktivitesine sahiptir, ancak çok düşük pH'da fazla H⁺ reaksiyon hızını azaltabilir (Gaya ve Abdullah 2008).

2.8.2. TiO₂ yarı iletken fotokatalizörü

TiO₂ hazırlanma kolaylığı, düşük maliyeti ve çoğu uygulama için uygun olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan katalitik malzemedir. TiO₂'in fotokatalitik aktivitesi, kristal bileşimi, yüzey alanı, parçacık boyutu dağılımı, gözeneklilik, bant aralığı ve yüzey hidroksil yoğunluğu gibi yarı-iletkenlerin yüzeyine ve yapısal özelliklerine bağlıdır (Zangeneh ve ark 2015).

Nano boyutlu TiO₂'in fotoaktivitesi, partikül büyüklüğünü ve şeklini ayarlayarak, negatif elektron (e⁻) ve pozitif boşluk (h⁺) çiftinin (e⁻/ h⁺) metal doplama yoluyla rekombinasyonunu azaltarak ve kirletici adsorpsiyonunu arttırarak artırılabilir (Jones 2017). TiO₂ veya farklı bir fotokatalizörün yüzeyi UV ışını ile ışımlandığında, İB ve VB'de sırasıyla e⁻ ve h⁺ oluşur. Oluşan e⁻ ve h⁺ daha sonra yakalanır ve tekrar birleşir (Khaki ve ark 2017). Kısacası, foto kaynaklı oluşum prosedürü dört adımla tamamlanmaktadır; foto-uyarma (denklem 2.8), e⁻ ve h⁺'nin yük-taşıyıcı yakalanması (denklem 2.9-2.10), (denklem 2.10) ve e⁻ ve h⁺ rekombinasyonu (denklem 2.11):



Bir sonraki adımda, İB'deki foto-indüklü elektronlar, sulu adsorbe edilmiş oksijen tarafından tutulur ve azaltma işlemine katılarak, süperoksit radikal anyonları üretir ($\bullet\text{O}_2^-$) (denklem 2.12) (Khaki ve ark 2017). Süperoksit, üretilen boşluklarda suyun iyonizasyonu ile üretilen H⁺ ile protonlanır (denklem 2.13-2.14). $\bullet\text{HOO}$ daha sonra HO_2^- üretimi için uyarılmış başka bir elektronu yakalar (denklem 2.15), bunun ardından hidrojen peroksit oluşumu için HO_2^- protonlanması gerçekleşir (denklem 2.16). Son olarak $\bullet\text{OH}$ üretmek için hidrojen peroksit ayrıştırılır (denklem 2.17). Bu arada VB'deki foto-indüklenmiş boşluklar fotokatalizör yüzeyine yayılır ve daha sonra adsorplanmış su molekülleri ile reaksiyona girerek başka $\bullet\text{OH}$ meydana gelir (denklem 2.18) (Khaki ve ark 2017).





TiO₂'in tüm avantajlarına rağmen, hidrofobik kirlетici maddelerde düşük adsorpsiyon kapasitesi, yüksek agregasyon eğilimi, TiO₂'in sudan zor ayrılması ve geri kazanım zorluğu, geniş bant aralığı (anataz TiO₂ için 3.2 eV), ışığı yalnızca ultraviyole bölgesinde (400 nm'nin altındaki dalga boylarında) absorbe edebilmesi, buna bağlı olarak da güneş ışığını kullanırken TiO₂'in pratik uygulamalarında (su arıtmada) ve e⁻/h⁺ çifti elektronun hızlı rekombinasyon oranını, güçlü fotokatalitik aktivitesini (PCA) en aza indirmesi dezavantajları vardır. Bu nedenle e⁻/h⁺ çifti rekombinasyonunu en aza indirmek, bant boşluğunu azaltmak ve optik absorpsiyonu PCA'sını azaltmadan görünür aralığa genişletmek için katalizör malzemesini modifiye etmek gerekmektedir (Khaki ve ark 2017, Komaraiah ve ark 2020). Bu iyileştirme yöntemleri, metal ve non-metallerin doplanması, farklı yarı iletken fotokatalizörlerle kombinasyon, kompozitlerin fotosentezi ve bazı oksidan türlerinin eklenmesini içerir. Her yöntemin kendi güçlü ve zayıf yönleri vardır (Nasirian ve ark 2017). Ayrıca, UV enerjisini ve görünür ışığı emebilen yüksek aktiviteli fotokatalizörlerin üretimine yönelik araştırma çalışmaları, güneş enerjisinden faydalanmak için şarttır (Chung ve ark 2018). Fotokataliz/fotokatalitik bozunmadan sonra ayrılma ve yeniden kullanım ile ilgili olarak, manyetik TiO₂ bazlı fotokatalizörler son zamanlarda ilgi çekmiştir. Genellikle, bu tür fotokatalitik kompozitler, harici bir manyetik kuvvet uygulanarak kolayca geri kazanılabilen bir TiO₂ ve manyetik malzemeye sahiptir (Chung ve ark 2018).

Fe₃O₄, gamma-Fe₂O₃ veya NiFe₂O₄ çekirdeği ve bir TiO₂ kabuğu gibi manyetik kompozitler, TiO₂ ile kombinasyonlarının fotokatalizör geri kazanımı ile ilgili problemleri çözdüğü için kapsamlı bir şekilde rapor edilmiştir. Ayrıca, bu manyetik TiO₂ katalizörleri hala düşük fotokatalitik aktivite ve nanosaniye ölçekli yük taşıma ömürleri gibi dezavantajlara sahiptir. Aktivitelerini arttırmak için fotokatalizörler farklı metaller ve soy metaller ile doplanmaktadır. Bu amaçla kullanılan çeşitli metaller arasında, gümüş (Ag) fotokatalitik performansı, ekonomik olarak diğerlerine kıyasla daha cazip oluşu, hazırlama kolaylığı, e⁻ ve h⁺ çiftlerinin ömrü ve antimikrobiyal aktivitesi nedeniyle tercih edilmektedir (Chung ve ark 2018).

2.8.3. TiO₂ tabanlı doplama işlemi

Doplama işlemlerinde hızlı yük rekombinasyonu geciktirilir ve bant boşluğunda oluşturulan eksik bölgeler ile görünür ışık Emilimi sağlanır. İlk durumda, rekombinasyon engellenir ve ara yüzey yük transferi, eksik bölgelerinde VB boşluklarının veya İB elektronlarının yakalanmasıyla arttırılır. İkinci durumda, eksik bölgelerden İB'ye veya VB'den eksik bölgelere elektronik geçişlere, alt bant aralığı ışınlaması altında izin verilir. Metal iyonları (geçiş metalleri ve soy metaller) ve metal olmayan iyonlar iki ana dopant kategorisidir (Khaki ve ark 2017).

Fotokatalitik bozunma için doplamanın avantajları; fotoaktivitenin artması ile çok kısa bir süre içinde tam bozunma, fotokatalizörün yeniden kullanımı, daha az miktarda fotokatalizör ve enerji gereksinimi olarak ifade edilebilir.

TiO₂'yi metal veya metalik olmayan iyonlar ile doplama, TiO₂ bazlı fotokatalizörler geliştirmek amacıyla, fotojenlenmiş elektronların ve boşlukların rekombinasyonunu azaltmak ve ışık Emilimini görünür bölgeye yaymak için en umut verici yollardan biri olarak kabul edilmiştir. Geçiş metali türleri doplama, soy metaller, lantanit iyonu, diğer metal dopantlar ve metal olmayan doplama gibi birçok doplama işlemi vardır (Zangeneh ve ark 2015).

- *Geçiş metali doplama*

V, Cr, Fe ve Mo gibi geçiş metallerini TiO₂ içerisine doplama, hedef kirleticilerin ve fotojenlenmiş elektron boşluk çiftlerinin adsorpsiyonunun arttırılması nedeniyle görünür ışınlama altında fotokatalitik aktiviteyi geliştirir. Geçiş metallerinin organik bozunma için, uygun ve düşük maliyetli olması gibi avantajlarına rağmen, hazırlanmasında pahalı iyon implantasyon tesisleri gerekliliği ve termal kararsızlıkları nedeniyle zayıf fotokatalitik aktiviteleri uygulamalarında sakıncaları vardır (Zangeneh ve ark 2015).

- *Soy metaller*

Soy metaller, metal katkı maddeleri arasında elektron yakalama görevi gören, elektron boşluk ayrılmasını kolaylaştıran ve ara yüzey arası elektron transfer işlemini destekleyen Pt, Pd, Au ve Ag'yi içerir. Foto reaksiyon koşullarına bağlı olarak, soy metal doplama ve/veya TiO₂'de biriktirme için farklı mekanizmalar vardır. Elektron yakalayıcıları gibi hareket ederek elektron boşluk ayrımını arttırabilir, ışık Emilimini görünür aralığa genişletebilir ve görünür ışıkla uyarılan plazmon rezonansları ile yüzey elektron uyarımını arttırabilir ve fotokatalizörlerin yüzey özelliklerini değiştirebilirler (Zangeneh ve ark 2015).

Diğer doplama yöntemleri arasında TiO_2 üzerinde oksidasyon veya korozyona dirençli olan soy metallerin (Au, Ag ve Pt) birlikte biriktirilmesi yer alır. Farklı doplama yöntemleri, sol-jel, hidrotermal, kimyasal buhar biriktirme, plazma veya mikrodalga destekli yöntemler de dahil olmak üzere, görünür bölgede fotokatalizörlerin fotoaktivitesini arttırabilmektedir. Bununla birlikte, reaktantların konsantrasyonu, sıcaklık, yüzey alanı ve enerji, fotokimyasal reaksiyonların hızını etkiler (Nasirian ve ark 2017).

2.8.4. Ag-bazlı fotokatalizörler

Büyük bir bant aralığı kimyasal bir reaksiyon başlatmaz ve çok küçük bir bant aralığına sahip yarı iletkenler ışık erozyonu ile karşı karşıya kalır. Bu nedenle, verimli fotokataliz için optimum bir bant boşluğu gereklidir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için platin (Pt), paladyum (Pd), altın (Au) ve gümüş (Ag) gibi asil metaller, kristalliliğini değiştirerek (Liu ve ark 2015) TiO_2 'in enerji seviyesini daraltabilir ve fotokatalitik verimliliğini artırabilir (Sarteep ve ark 2016). Ek olarak, bir TiO_2 yüzeyinde biriken asil metal iyonları, ışık toplayıcıları olarak hareket eder ve görünür ışık bölgesindeki katalitik aktivitesini artırır.

Asil metaller, yüzey plazmon rezonanslarından (SPR) dolayı görünür aralıkta gelişmiş optik absorpsiyon gösterdikleri ve TiO_2 kafesindeki reaksiyon bölgelerini aktive etmek için, olağanüstü fotokatalitik performans ve ayrıca antibakteriyel aktivite sergilerler. e^-/h^+ çiftinin ayrılması, dolayısıyla e^-/h^+ çifti rekombinasyon oranını düşürür. Yine de bazı asil metaller (Rh, Pd, Pt ve Au) endüstriyel ölçekte kullanılmak için çok maliyetlidir. Bu nedenle TiO_2 'in Ag ile modifikasyonu fotokatalitik uygulamalar için ilgi çekmiştir. Ag iyonu katkılı TiO_2 , olağanüstü fotokatalitik aktivitesi ve antibakteriyel aktivitesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Komaraiah ve ark 2020). Ag, yüksek elektron boşluğu ayırma ve arayüzey yük transfer özelliklerine sahiptir (Suwanchawalit ve ark 2012).

2.8.5. Manyetik nanoparçacık olarak demir oksitinin doplanması

Manyetik olmayan fotokatalizörlerin reaksiyon karışımından izolasyonu ve geri kazanımı çok kolay değildir. Bu sınırlama, su arıtma işlemi için heterojen fotokatalizörlerin ekonomikliğini ve sürdürülebilirliğini engellemektedir (Lazar ve ark 2012, Wu ve ark 2015). Ayrıca, fotokatalizörlerin farklı destek sistemleri üzerinde hareketsizleştirilmesi, fotokatalitik reaksiyon için etkili yüzey alanlarını azaltır ve bu

nedenle, fotokatalitik sistemin genel verimliliği azalır. Güneş spektrumu UV ışığının sadece %5-7'sini oluştururken, spektrumun %47 ve %46'sı sırasıyla kızılötesi ve görünür radyasyondan oluşur (Laurent ve ark 2008, Wu ve ark 2008). Bu nedenle, fotodegradasyon verimliliğini artırmak için tüm güneş spektrum bölgesine yanıt veren bir fotokatalizör tasarlamak çok önemlidir. İdeal ve yeşil bir heterojen fotokatalizör, sulu fazda stabilite, yüksek aktivite, kimyasal inertlik, düşük maliyet, fotostabilite, toksik olmama, verimli geri kazanım ve verimli su arıtma işlemi için makul geri dönüştürülebilirlik gibi bazı özelliklere sahip olmalıdır (Hasija ve ark 2019, Sharma ve ark 2019).

Bu sorunların üstesinden gelmek için, demir oksit nanopartiküllerinin (IONP'ler) manyetik olmayan yarı iletken fotokatalizörlerle birleştirilmesi en akılcı çözüm gibi görünmektedir (Sonavane ve ark 2007, Chirita ve ark 2009). Tüm manyetik nanopartiküller arasında demir oksitler, yani Fe_3O_4 (manyetit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (beta fazı), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (manyetit), FeO (wustit) ve spinel ferritler (MFe_2O_4), paramanyetizma/ferrimanyetizma, çevre dostu doğası ve stabilitesi nedeniyle fotokataliz alanında oldukça ilgi görmüştür (Scheffel ve ark 2006, Laurent ve ark 2008, Chirita ve ark 2009, Xu ve ark 2009). IONP'lerin geniş yüzey alanı, daha fazla yüzey aktif bölgeler ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlar. Düşük maliyet, kolay sentezlenme ve süper paramanyetizma özelliği onları ekonomik ve tekrar kullanılabilir malzemeler haline getirir. Bu özelliklere ek olarak, IONP'ler toksik değildir (Cai ve ark 2017). IONP'lerin manyetik yapısı, bir harici manyetik alan kullanarak fotokatalizörün reaksiyon karışımından kolay ve etkili bir şekilde ayrılmasını sağlayarak fotokatalizörü reaksiyon çözeltisinden kurtarmak için zahmetli filtrasyon ve santrifüj yöntemlerinin kullanımını ortadan kaldırır (Chirita ve ark 2009, Mishra ve Chun 2015). Öte yandan, kullanılan demir oksit, daha yüksek görünür ışık aktivitesi için nispeten dar bir bant aralığına sahip olmalıdır (Laurent ve ark 2008).

Manyetitin TiO_2 bazlı nanomalzemelerle birleştirilmesi, ayırma performansını büyük ölçüde destekleyebilir ve ayrıca nanomalzemelerin su fazından ayrılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Demir oksit nanomalzemelerinin yeni fiziksel, kimyasal ve manyetik özelliklerinin, geleneksel teknolojilere kıyasla daha düşük maliyetli ve daha verimli adsorptif teknolojilerin üretilmesinde gelişmiş uygulamaları kolaylaştıracağına inanılmaktadır (Cai ve ark 2017).

2.8.6. Manyetik fotokatalizör sentezleme yöntemleri

- ***Hidrotermal yöntem***

Hidrotermal yöntem, manyetik nano demir oksitlerin üretimi için yaygın bir tekniktir ve iki değerlikli ve üç değerlikli demir metallerinin çözünür tuzlarının karıştırılmasını içerir (Levy ve ark 1996, Douglas ve Young 1998). Karışık metal hidroksitlerin hidrolizinin ve oksidasyonunun sinerjistik bir rolü, manyetik demir oksit oluşumuna yol açar (Mahmoudi ve ark 2009). Demir oksit nano parçacıkların partikül boyutları eşit olarak çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme etkisi tarafından yönetilir. Daha yüksek bir sıcaklıkta, kristal büyüme hızından daha hızlı çekirdeklenme hızı nedeniyle IONP'lerin boyutu azalır (Lee ve ark 2006).

- ***Birlikte çökeltme yöntemi***

Birlikte çökeltme tekniği, tek tip IONP'lerin sentezlenmesi için en kolay yöntemdir. Bu süreçte, üç değerlikli ve iki değerli d-blok metal tuzları sırasıyla 1:2 mol oranlarında karıştırılır (Rahimi ve ark 2014). IONP'lerin kalitesi, reaksiyon karışımının pH'sı düzenlenerek kontrol edilir. Birlikte çökeltme çoğunlukla NH_4OH ve NaOH (Rahimi ve ark 2014) kullanılarak alkali bir ortamda gerçekleştirilir. Birlikte çökeltme yöntemi kullanılarak hazırlanan IONP'lerin kristalliği oldukça düşüktür. Bu nedenle, kristallik derecesini arttırmak için ısıtma işlemi oldukça ihtiyaç vardır. Ayrıca, ürünlerin ölçeklendirilmesi, birlikte çökeltme yönteminin bir başka dezavantajıdır (El Ghandoor ve ark 2012).

- ***Sol jel yöntemi***

Sol jel prosedürü, 'sol' oluşumuyla sonuçlanan tipik bir çözücü içinde prekürsörlerin hidroksilasyon ve yoğunlaştırılması yoluyla ilerleyen uygun bir kimyasal tekniktir. İnorganik polimerizasyon ve yoğunlaşma, üç boyutlu (3D) bir ferrik oksit ıslak jel ağının oluşumuna yardımcı olur (Ramimoghadam ve ark 2014). Reaksiyonlar oda koşullarında çalıştığından, IONP'lerin kristal halini elde etmek için uçucu safsızlıkları gidermek için hafif ısıtma işlemi gereklidir. Jelin özellikleri tamamen çözelti hazırlama sırasında oluşan yapıya bağlıdır ve sıcaklık, reaktan konsantrasyonu, pH, tuzun doğası, çözücü ve karıştırma gibi faktörler de jelin kimyasal ve fiziksel özelliklerini etkiler (Tang ve ark 2004, Ramimoghadam ve ark 2014). Tüm yöntemler arasında sol jel sentezi, operasyonel basitliği nedeniyle çok avantajlıdır. Bıktırıcı bir reaksiyon ve karmaşık araçlar gerektirmez; ek olarak, kimyasal reaksiyon düşük bir sıcaklıkta gerçekleşir. Bununla birlikte, yüksek bir manyetik demir oksit fotokatalizör konsantrasyonu elde etmek için sentez sonrası işlem, sol jel yönteminin önemli bir dezavantajıdır (Tang ve ark 2004).

- ***Termal bozunma yöntemi***

Termal bozunma tekniği, organik yüzey aktif maddelerin (oleik asit ve heksadesil amin) karboniller ve metalik asetilasetonatlar gibi organometalik öncüllerin ayrışmasını içeren manyetik IONP'lerin hazırlanması için çok mütevazı bir süreçtir (Byun ve ark 2009). Isıtma hızı manyetik IONP'lerin şeklini, düzgün morfolojisini, öncüllerin konsantrasyonunu ve ince parçacık dağılımını yönetir (Dong ve ark 2015). Bu yöntemi kullanarak, tekdüze morfolojiye sahip tek dağılımlı IONP'ler hazırlanabilir (Singh ve ark 2017).

- ***Solvothermal yöntem***

Solvothermal teknikte, sulu veya susuz çözücüler, IONP'leri hassas kristal fazlarla kontrollü boyut dağılımı ile imal etmek için kullanılır (Tian ve ark 2011). IONP'lerin bu fiziksel ve kimyasal özellikleri, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, çözücü, yüzey aktif madde ve reaktanlarda değişiklikler yapılarak değiştirilebilir. Ayrıca, reaksiyon koşulları açısından, kolaylığı nedeniyle, solvothermal teknik, manyetik demir oksit fotokatalizörünün ölçeklenebilir üretimi için uygundur (Wu ve ark 2011).

- ***Sonokimyasal yöntem***

Sonokimyasal teknik, nano boyutlu manyetik demir oksit fotokatalizörlerinin hazırlanması için uygundur (Shafi ve ark 2002). Bu işlemde, ultrasonik radyasyon sırasında çözücü ortamda, ultrases dalgalarından dağılmış enerjiyi başarılı bir şekilde toplayabilen kabarcıklar üretilir. Bundan sonra 5000 K sıcaklık ve 1000 bar basınçta kısa ömürlü lokalize bir sıcak nokta üretilir. Sonokimyasal teknikle hazırlanan parçacıklar, nano boyutlu manyetik demir oksit fotokatalizörlerinin saflığını kontrol etmede ana faktör olarak hareket edebilen kabarcıklarla benzer bileşime sahiptir (Tartaj ve ark 2003). Bu yöntem, kristal büyümesinde azalmaya ve IONP'lerin kontrollü partikül boyutu dağılımına yol açar. IONP'lerin boyutu, sıcaklıktaki değişimine ve ultrasonik dalganın yoğunluğuna göre değişir (Bang ve Suslick 2010).

- ***Mikroemülsiyon yöntemi***

Bir mikroemülsiyon, üç faz; su, yağ ve yüzey aktif maddelerden oluşur; yani, sürekli bir fazda (yağ) küçük damlalar halinde karıştırılamaz fazdan (polar/polar olmayan) oluşan şeffaf bir çözeltidir. Sürfaktan, karışmayan ve sürekli fazlar arasında yüzey geriliminde bir azalmaya neden olur. Sürfaktanlar, miselleştirme işlemi nedeniyle ortaya çıkan IONP'leri dağıtabilir (Sun ve ark 2004). Mikroemülsiyon tekniği, normal su içinde yağın yanı sıra yağda su fazlarını tersine çevirir. Bu tekniğin en büyük avantajı, sentezlenen parçacıkların boyut kontrolüdür. Ayrıca, bu teknik endüstriyel

düzeyde IONP üretimi için uygulanabilir. Dağınık faz, her iki durumda da boyut aralığı 2 ila 100 nm olan tek damlacıklardan oluşur ve IONP'lerin sentezi için sınırlı bir ortam sağlar. Kararlı IONP'lerin üretimi, mikroemülsiyon yönteminin en cazip özelliğidir. Bu yöntemle, yüzey aktif maddelerin ve petrolün geri kazanımı ve yeniden kullanımı, IONP'lerin çok sayıda sentez döngüsüne de izin verir. Bu nedenle mikroemülsiyon tekniği, maliyet etkin bir teknik olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, yavaş çekirdeklenme hızı nedeniyle, IONP'ler daha az kristaldir ve daha çok polidisperslidir (Deepak ve ark 2015).

- *Heteroaglomerasyon yöntemi*

Heteroaglomerasyon sentez yöntemi, kolay işlenmesi ve çevre dostu olması nedeniyle mükemmel bir yöntem olarak sunulmuştur (Huang ve ark 2011, Wang ve ark 2012). Heteroaglomerasyondaki süreç, kaplama partiküllerinin kaplanacak partiküllerin yüzeyine yapıştığı yerde agregasyon yoluyla gerçekleşir. Bu süreç, iki farklı aşama arasındaki bir etkileşimdir. Sıvıdaki parçacıklar, parçacıkların zıt yüzey yükü ile Van der Waals kuvveti arasındaki elektrostatik etkileşim yoluyla toplanmaktadır. Topaklaşmış partiküllerden kalıcı ve geri döndürülemez olan yeni bir bağ oluşturulmaktadır (Dewi ve ark 2016). Ancak, topaklaşma sürecini engelleyen, suyun hidrojen bağlanmasının önünde bir engel bulunmaktadır. Ultrasonik teknik, parçacıklar arasındaki çarpışmalardan dolayı parçacıkların toplanmasına izin verir. Ultrasonik dalga kavitasyon süreci ile su katmanını bozar, dipol moment yaratır, moleküller arasındaki etkileşimi artırır, partiküllerin ilgisine ve pıhtılaşmasına neden olur (Mason ve Peters 2002, Dewi ve ark 2016).

2.8.7. Fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimi konusunda yapılan çalışmalar

Literatürde bulunan fotokataliz prosesleri uygulanarak yapılan endosülfan giderim çalışmaları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Thomas ve ark. (2011) çalışmalarında düşük sıcaklıkta hidrotermal yolla sentezledikleri gümüş nanopartikül katkılı anataz TiO_2 nanokristallerin güneş ışığında fotokatalitik verimliliğini, metilen mavisinin fotokatalitik bozunması ile kontrol etmiş ve TiO_2 'in güneş ışınması altında fotokatalitik aktivitesinin, gümüş nanopartiküllerin katkılanmasıyla büyük ölçüde arttığını bulmuşlardır. Ayrıca, sentezlenen fotokatalizörler, organoklorlu pestisit, endosülfanın degradasyonu için kullanılmış ve yüksek ölçüde aktif kalsine nano gümüş katkılı TiO_2 katalizörüyle neredeyse tamamen bozunmaya ulaşıldığı bildirilmiştir.

Miguel ve ark. (2012) yapmış olduğu çalışmanın amacı, İspanya'daki Ebro nehri havzasında sistematik olarak analiz edilen 44 organik pestisitlerin parçalanmasında titanyum dioksitli fotokatalitik arıtımın etkinliğini değerlendirmektir. Bu arıtımda hidrojen peroksit ilavesinin etkisi araştırılmış ve fotokatalitik işlemlerin etkinliğinin izlenmesi suyun fiziksel-kimyasal parametrelerinin ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. 30 dakika boyunca 1 g/L TiO_2 ile fotokatalitik arıtmanın uygulanması, incelenen pestisitlerin ortalama bozunum oranının olan %48'e ulaştığını göstermiştir. Hidrojen peroksit 10 mM konsantrasyonda eklendiğinde, pestisitlerin ortalama bozunumunun %57'ye kadar yükseldiği, ancak klor ihtiyacı ve su toksisitesi artarken, ÇOK konsantrasyonunun bu işlemle değişmeden kaldığı ifade edilmiştir. Fotokatalitik arıtımla, α -endosülfan neredeyse tamamen bozunum gösterirken, endosülfan sülfatın hemen hemen hiç bozulmadığı belirtilmiştir.

Tapia-Orozco ve Rodríguez Vázquez (2013) çalışmalarında, drenaj kaplama yöntemi ile büyütülen TiO_2 filmleri için drenaj süresi, tavlama sıcaklığı ve drenaj/tavlama döngüleri, filmlerin endosülfan bozunması yoluyla fotoaktivitesini belirlemek için 23 faktörlü bir deneysel tasarım kullanmışlardır. Yüksek sıcaklıklarda çok sayıda drenaj/tavlama döngüsü ile hazırlanan TiO_2 filmler, UV ışığı ile 30 dakika aydınlatma sonrasında endosülfan bozunması ve süperoksit radikal oluşumunu artırmıştır ($P>0.05$). Endosülfan bozunması ile süperoksit radikal oluşumu arasında negatif bir korelasyon ($R^2=0.69$; $P>0.01$) görülmüştür. En yüksek endosülfan bozunmaları F6 (%78.8)>F5 (%77.2)>F2 (%70.7) filmlerinde görülmüştür ve aynı eğilim F6 (8.21 μm)>F5 (4.29 μm)> F2 (2.02 μm) film kalınlığında gözlenmiştir.

Thangadura ve Suresh (2013) tarafından yapılan çalışmada elektron verici olarak sıfır değerlikli magnezyum (Mg_0) ve katalizör olarak üç formdaki paladyum (Pd_0 -alumina, Pd_0 -karbon ve $\text{Pd-K}_2\text{PdCl}_6$) içeren bimetalik sistemler ile endosülfanın indirgeyici dönüşümünün verimliliği karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, hem Pd_0 -alumina hem de Pd_0 -karbonun, reaksiyon ortamında kısmen klorlanmış bileşiklerin eser konsantrasyonlarının eş zamanlı olarak biriktirilmesi ile 30 dakika içinde sırasıyla 10 mg/L endosülfanın %90'ını ve %93'ünü giderebildiğini ortaya koydumıştır. Pd_0 -karbon, Pd_0 -alumina ile karşılaştırıldığında nispeten daha istikrarlı ve tekrar kullanılabilir bulunmuştur. 10 mg/L endosülfanın %99'undan fazlası 6 dakika reaksiyon süresinde $\text{Pd-K}_2\text{PdCl}_6$ sistemi ile hidrokarbon son ürününe dönüştürülmüştür. Hidrokarbon son ürününün oluşması, desülfürizasyon ve endosülfanın tamamen deklorinasyonunu akla getirmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, endosülfan ile

kirlenmiş suyun arıtımı için hareketsiz hale getirilmiş paladyum içeren bir reaktör geliştirme olasılığını önermektedir.

Thomas ve Chitra (2014) çalışmalarında, güneş ışığı altında fotokatalitik olarak aktif olan nanoaltın katkılı TiO_2 nanotüpleri sentezlemişlerdir. Nanotüpler XRD, DRS ve TEM ile karakterize edilmiştir. DRS çalışması, titanyum nanotüpler üzerindeki nanoaltın katkısının, absorpsiyon sınırının görünür aralığa kaymasına neden olduğunu ve bant aralığının daraldığını göstermiştir. Sentezlenen yeni fotokatalizör, oldukça kalıcı pestisit beta endosülfanın bozunması için kullanılmıştır. Sentezlenmiş nanoaltın katkılı TiO_2 nanotüpler kullanılarak güneş fotokataliziyle beta endosülfanın neredeyse tamamen bozunmasının mümkün olduğu görülmüştür.

Sivagami ve ark. (2014) tarafından monokrotofos, endosülfan ve klorpirifosun fotokatalitik bozunumu, güneş radyasyonu altında sabit yataklı foto reaktör kullanılarak güneş ışığında incelenmiştir. Güneş ışığında endosülfanın bozunması üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi 10, 25 ve 50 mg/L konsantrasyonlar için sırasıyla yaklaşık %75, %32 ve %18 olarak elde edilmiştir. Güneş ışığındaki endosülfan bozunması üzerine havalandırma ve karıştırmanın etkisi ise 10 mg/L endosülfan ile TiO_2 yaklaşık %75 ve 10 mg/L endosülfan ve TiO_2 ile hava kullanımında yaklaşık %88 olarak elde edilmiştir.

Shah ve ark. (2015) makalelerinde, klorlu bir insektisit ve merkezi sinir sistemi bozucu olan endosülfanın fotokimyasal bozunması için demir aracılı oksidatif işlemler araştırılmıştır. UV/Fe^{3+} ve UV/Fe^{2+} prosesleri ile 17.8 μM başlangıç demir konsantrasyonunda 360 mJ/cm^2 'lik UV ışınlarında, 2.45 μM başlangıç endosülfanın sırasıyla %52.4'ü ve %32.0'sinin giderildiği gözlenmiştir. UV/Fe^{3+} veya UV/Fe^{2+} ile endosülfanın bozunması, peroksit (yani, H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ veya HSO_5^-) ilave edilerek çarpıcı bir şekilde arttırılmıştır. 2.45 μM [endosülfan]₀, 17.8 μM [Fe^{2+}]₀ ve 49.0 μM [HSO_5^-]₀ konsantrasyonlarında, 360 mJ/cm^2 UV ışık yoğunluğunda %99.0 ile en yüksek bozunum verimi $\text{UV/HSO}_5^-/\text{Fe}^{2+}$ prosesinde gözlenmiştir. Endosülfanın başlıca yan ürününün, her durumda, uzun bir reaksiyon süresi ile daha da bozulan endosülfan eter olduğu belirtilmiştir.

Sivagami ve ark. (2016) yapmış olduğu çalışmada, heterojen fotokatalitik tekniğiyle endosülfan ve klorpirifosun su/atık sudan uzaklaştırılması için 254 nm'de UV aydınlatması altında bir halka şeklinde bulamaç fotoreaktöründe foto-katalitik bozunumunun etkinliğini incelemiştir. Sonuçlar, bozunma hızının başlangıçtaki pestisit konsantrasyonu, çözeltinin pH'sı ve katalizör konsantrasyonundan önemli ölçüde

etkilendiğini ortaya koymuştur. Endosülfan ve klorpirifos üzerinde kesikli bozunma çalışmaları, 3.5 ila 10.5 arasında değişen bir pH'da ve 0.5-2 g/L'lik bir katalizör yükünde 5 ila 25 mg/L konsantrasyon aralığında yürütülmüştür. Endosülfanın giderim verimliliği yaklaşık %80-99 ve klorpirifosun giderim verimi yaklaşık %84-94 olarak elde edilmiştir.

Parveen ve ark. (2020) çalışmalarında demir molibdatı, basit çözelti kimyası yöntemi ile hazırlamış ve endosülfanın fotokatalitik bozunmasını, görünür ışık ışıması altında araştırmışlardır. $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, taramalı elektron mikroskobu, x-ışını kırınımı, enerji dağıtıcı x-ışını spektrumları, dağınık yansıma spektroskopisi ve zeta parçacık boyutlandırma teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Dağınık yansıma spektroskopisi, hesaplanan bant aralığı değeri 2.7 eV olduğundan $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 'ün görünür bölge altında aktif olduğunu ortaya koymuştur. Katalizör dozu, H_2O_2 dozu, çözelti pH'sı ve endosülfan konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 'ün fotokatalitik aktivitesinin optimizasyonu için yanıt yüzey metodolojisi kullanılmış ve optimum koşullarda UV/vis spektroskopi ile %77'ye kadar bozulma sağlandığı bildirilmiştir. Endosülfan bozunmasına yanıt olarak, kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam organik karbonun sırasıyla %76 ve %67'ye kadar azaldığı görülmüştür. Sonuçlar, demir molibdatın, güneş ışığı ışınlaması altında endosülfan bozunması için oldukça etkili bir fotokatalizör olduğunu ve endosülfan içeren atıksuyun arıtılmasında kullanılabileceğini belirtmiştir.

Ishag ve ark. (2020) çalışmalarında endosülfan (alfa- ve beta-izomerler) ve pendimetalin cam ve toprak yüzeyler üzerinde güneş ışığına maruz bırakılmış ve periyodik alınan numuneler GC-ECD ve GC-MS ile analiz edilmiştir. İki pestisit cam ve toprak yüzeyler üzerinde doğrudan fotolizinin yarı ömürleri sırasıyla 1.840-6.720 gün ve 2.711 ila 9.760 gün arasında değişmiştir. İki pestisit toprak-karoten ile duyarlılaştırılmış fotolizi için değerler 2.260-3.158 gün iken, toprak üzerinde benzofenon ile duyarlılaştırılmış fotolize karşılık gelen değerler 1.193-2.880 gün idi. Meteorolojik faktörlerin, fotoliz oranları üzerinde önemli bir etki göstermediği, direkt olarak başlangıç materyalindeki önemli düşüşe rağmen hiçbir foto ürün tespit edilmediği bildirilmiştir.

Ismael ve ark. (2020) çalışmalarında bir $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ hetero yapıli fotokatalizörü, UV ışığı ışınlaması altında klorlu pestisitlerin fotokatalitik bozunmasını artırmak için basit ve düşük maliyetli bir bilyeli öğütme yolu ile üretmişlerdir. Grafen oksit, TiO_2 ve CuFe_2O_4 'ün avantajlarına dayanarak, nanokompozit, görünür ışık

absorpsiyonu, manyetik özellikler ve adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. XRD, SEM, TEM ve UV ile görünür teknikleri kullanan entegre analizler, nanokompozitin iyi tanımlanmış bir kristal faz sergilediğini, boyutları 10–15 nm olduğunu ve 2,4 eV'lik optik bant aralığı enerjisi ile görünür bir ışık absorpsiyon özelliğini ortaya çıkardığını göstermiştir. 17 farklı klorlu pestisit fotokatalitik bozunmaları, hazırlanan fotokatalizör kullanılarak test edilmiştir. Nanokompozitin fotokatalitik aktivitesi, UV ışınlaması altında sudan 17 pestisit için yüksek fotokatalitik uzaklaştırma verimliliği sağlamıştır. Üstün fotokatalitik performans $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ katalizörü tarafından, yüksek adsorpsiyon performansı ve fotojenere taşıyıcıların ayırma verimliliği sayesinde sergilenmiştir.

Goel ve Arora (2020) çalışmalarında, endosülfan pestisitinin fotokatalitik altın nano parçacıkların ile mineralizasyonunu incelemişlerdir. Endosülfan pestisitinin neredeyse tamamen bozunmasını doğrulamak için TEM, optik absorpsiyon ve FTIR analitik tekniklerini kullanılmışlardır. Altın nano parçacıkların koloidal çözelti ile muamele edilmiş endosülfan çözeltilerinin (1, 5, 10, 20 ve 50 ppm) morfolojik, optik soğurma ve IR geçirgenlik spektrumlarından türetilen sonuçlara dayanarak, ara hidroliz yoluyla endosülfan bozunması, oksidasyon ve indirgeme reaksiyon mekanizması önerilmiştir. IR geçirgenlik spektrumları nihai reaksiyon ürünleri olarak amorf karbon ve hidrokarbonların oluşumu ile endosülfan pestisitinin neredeyse tamamen parçalanmasını ortaya koymuştur. Bu nedenle, altın nano parçacıkların, sıfır atıkla çevreden son derece kalıcı toksik endosülfan pestisitini gidermenin kolay ve hızlı bir yolunu sağlamak için uygun ve verimli bir fotokatalizör olduğu belirtilmiştir.

2.9. Deneysel Tasarım Metodu

Bilginin elde edilmesinde verilerin özenli derlenmesi, çözümlenmesi ve yorumlanması ve bunun en düşük maliyetle sağlanabilmesi için deney kurgusunun iyi yapılması önemlidir (Çömlekçi 2003). En iyi sonuçların elde edilebileceği şartları ortaya koyabilmek için öncelikle performans özelliği belirlenir ve bu özelliği etkileyen faktörler incelenir. Ardından bu faktörlerin performansı belirleyen özellik üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi ve en uygun kombinasyonunun bulunması için kontrol edilemeyen faktörler dikkate alınarak deneyler yapılır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen performans göstergesi değerlendirilerek en uygun şartlar tespit edilir. Bu yaklaşım çerçevesinde yapılan deneyler, sisteme sorulan soru, deney sonuçları da

sistemin verdiği cevap olarak algılanabilir. Kritik olan nokta ise doğru cevabı alabilmek için doğru sorunun sorulmasıdır (Scheffler 1997).

Genelde soru sorma tekniği, her faktörü tek tek ele almak ve her faktörün sistem üzerindeki etkilerini ayrı ayrı tespit etmektir. Klasik ya da geleneksel yöntem olarak bilinen bu deney çalışmalarında, her seferinde bir parametre değiştirilir ve diğer bağımsız parametreler sabit tutulur. Bu yöntemde sistemin parametrelerin arasında o anda değiştirilen parametrenin sisteme etkisinin araştırılması yapılır. Bu metot her bir parametre için bir başlangıç noktası ya da temel seviye seçmekle başlar. Seçilen parametre dışındaki diğer parametreler kendi temel seviyesinde sabit tutulur. Seçilen parametreler kendi aralığı içerisinde değiştirilerek deneye etkisi araştırılır (Breyfogle III 2003). Ancak böyle bir yaklaşımda faktörler arasındaki etkileşimler göz ardı edilmiş olacak ve bir faktörün etkisinin değerlendirilmesi sırasında diğer faktörlerin bulundukları seviyelerin sonuçlar üzerindeki etkisi yanıltıcı olacaktır. Tüm kombinasyonların denenmesi ise yüksek maliyet ve zaman kaybına yol açacak, çoğu zaman uygulanması olanaksız bir durum ortaya çıkaracaktır. Tüm bunların yanında sadece gerekli deneyleri gerçekleştirmek ve sonuçları değerlendirmek değil, sonuçların analizinde de uygun istatistiksel yöntemlerin kullanılması gereklidir. Çünkü doğal olarak gerçekleştirilecek her deney bir belirsizlik ve hata payı içerecektir (Scheffler 1997).

Deneysel metotların istatistiksel dizaynı pek çok süreç ve işletme parametresinin hem daha kolay ve hem de verimli bir yaklaşımla optimize edilmesine olanak sağlar. Deneysel tasarım metotları, üretim veya arıtım aşamasında en uygun proseslerin ve proses koşullarının belirlenmesinde deneysel yükü azaltmaya yönelik olarak kullanılmaktadır. Böylece uygulanacak olan prosesler için en uygun koşullar daha az zaman ve maliyet ile belirlenebilmektedir (Pundir ve ark 2018). Deney tasarımı metodunun çeşitli uygulama teknikleri vardır.

Deneysel tasarım teknikleri, yeni bir proses geliştirmede ve performans arttırma amacıyla mevcut prosesi düzeltmede çok önemli bir rol oynamaktadır. Burada amaç, sağlam bir proses geliştirmektir. Asıl istenen değişkenliğin kaynağı olan, kontrol edilemeyen değişkenlerin etkisinin en az olduğu prosesi geliştirmektir (Soylak 2000). Genel olarak deneysel tasarım dört adımda verilmektedir. Etkileri arasındaki gerçek farkların araştırılması düşünölen faktörler ve seviyelerinin belirlenmesi gerekir. Deneyde her faktör için kaç tekrar yapılacağına karar verilir. Veri analizinde

kullanılacak teknik belirlenir. Son olarak da belirlenen deney tasarımıyla elde edilen deneysel veri sonuçları yorumlanır (Montgomery 2017).

Deney tasarımı sırasında kullanılan 3 önemli ilke vardır. Bunlar rassallaştırma, tekrarlama ve bloklama ilkeleridir. Rassal sayılar tablosu ya da başka yaklaşımlar kullanılarak yapılan rassallaştırmanın amacı, birbirini takip eden deneylerin, hem deneydeki faktör düzeylerinden hem de bilinmeyen ya da kontrol edilemeyen faktörlerden etkilenmesini önlemektir. Rassallaştırma, deney sonuçlarını analiz etmede kullanılacak istatistiksel metotlar için gereklidir ve önyargının giderilmesine yardımcı olur. Tekrarlamanın iki önemli özelliğinden birincisi, araştırmacıya deneysel hataların giderilmesi fırsatını vermesidir. İkincisi ise, eğer örnek kümenin ortalaması, deneydeki herhangi bir faktörün etkisini tahmin için kullanılıyorsa, gözlemciye daha kesin sonuçlar sunmasıdır. Bloklamada temel düşünce, benzer deneysel birimlerin gruplara bölünmesidir. Bloklar arasındaki değişkenlik deneysel hatadan arındırılarak deneyin hassasiyeti artırılır. Bloklar aynı birimleri içerdiğinden, aynı koşullar altındaki faktör ve seviyelerinin karşılaştırılmasını sağlar (Çömlekçi 2003).

Deney tasarımının uygulama aşamaları aşağıda özetlenmiştir:

- **Problemin belirlenmesi:**

Problemin tanımlanması, iyi anlaşılması deney tasarımının en önemli adımlarından biridir. Deney tasarımında, elde edilen verilerin analizinde, deneye başlamadan önce neyin araştırılacağı, verilerin hangi deney tasarımıyla derlenerek hangi teknikte çözümleneceği konusunun çok iyi belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için beyin fırtınası, balık kılçığı, pareto analizi vb. gibi kalite araçlarından faydalanılabilir (Şirvancı 1997).

- **Faktör ve seviyelerinin belirlenmesi:**

Problem belirlendikten sonra ilk olarak tasarımın sonucunu belirleyen süreci etkileyen faktörler ve bu faktörlerin seviyeleri (derece) daha önce bu konuda yapılan çalışmalar da göz önünde bulundurularak belirlenmelidir. Seviyeler sonuç üzerindeki etkisine göre ve uygun aralıklarla seçilmelidir (Hamzaçebi 2000). İncelenen performans karakteristiğine etki eden faktörler belirlendikten sonra faktör düzeyleri seçilir. Bazı faktörler için sadece iki alternatif durum (Var-Yok, Düşük-Yüksek gibi) olmakla birlikte, bazıları için ikiden fazla alternatif (100,1250 ve 1500 rpm gibi) durum söz konusu olabilmektedir. Faktörler için seçilen düzey sayısı da yapılacak deney tasarımı ve dolayısıyla tasarımdaki her bir deney için gerekli gözlem sayısını etkilemekte ve

tasarımda sabit, rassal ve/veya karışık etkilerin oluşmasına neden olmaktadır (Anagün 2000).

- Cevap değişkenin seçimi:

Cevap (bağımlı) değişkeninin seçimi sırasında cevap değişkeni olarak seçilen değişkenin, deneyin amacı hakkında kesin bilgiler verdiğine emin olunması gerekmektedir. Cevap değişkeni olarak genellikle ölçülen karakteristiğin ortalaması veya standart sapması seçilir (Çömlekçi 2003).

- Deney tasarımının seçimi:

İhtiyaç duyulan bilginin çeşidine ve uygulamanı yapılacağı koşullara göre deney tasarım tekniğini seçilir. Örnek büyüklüğü, deneylerin yapılış sırası ve tekrarlama sayısına bağlı olarak deneylerin maliyeti hesaba katılmalıdır (Soylak 2000).

- Deneylerin yapılması

Verilerin toplanacağı aşamadır. Rassallık, tekrarlama ve bloklama gibi deney tasarımı ilkelerine dikkat edilmelidir. Bu aşamada yapılacak deney hataları deney geçerliliğinin bozulmasına sebep olabilecektir (Taguchi ve ark 2005).

- Verilerin analizi

Verilerin analizinde, ilgilenilen performans karakteristiğine beklenen yönde etkisi olan faktör ve/veya etkileşimler belirlenir. Daha sonra kritik olan faktör ve/veya etkileşimlerin belirlenmesi amacıyla hesap tablosu analizi, normal olasılık grafiği ve varyans analizi kullanılmaktadır. Yapılan deneylerden elde edilen veriler çeşitli istatistiksel metotlarla bu aşamada analiz edilir. En çok kullanılan analiz yöntemleri grafiksel yöntem ve varyans analizi yöntemleridir (Hamzaçebi 2000).

- Sonuçların Yorumlanması

İlgilenilen ürün performansına etkisi olan faktörler ve uygun düzeyler belirlendikten sonra, sadece kritik olan faktör ve/veya etkileşimler yer alacak şekilde bir model oluşturulur ve analizi yapılır. Böylesi bir analiz yapılan çalışmanın duyarlılığı için gereklidir. Analizde, kurulan model temelinde deney için elde edilmiş verilere ilişkin bazı grafikler oluşturulur. Sapmaların tahmin değerlerinin de karşılaştırıldığı analizde, verilerin bir tür kontrol grafiği formatında dağılımına, sapmalar için normal dağılımı temsil edip etmediğini belirtmek için histograma ve sapmalar için normal olasılık grafiğine yer verilmektedir. Yapılan veri analizinden çıkan sonuçlar bu aşamada değerlendirilir. Bulunan istatistiksel sonuçlar fiziksel olarak da yorumlanabilir olmalıdır. Sonuçların güvenilirliği için bulunan sonuçlarla bir deneme testi yapılmalıdır.

Bütün bu aşamalardan sonra tasarlanan deneyin sonuçları proses veya sistem hakkında önemli bilgiler sunmaktadır (Peace 1993).

- **Doğrulama Deney/Deneylerinin Yapılması**

Bu aşamada deneysel tasarım sonucunda belirlenen kritik faktör ve/veya etkileşimlerin ürün performansını etkileyip etkilemediğine bakılır. Faktörlerin uygun düzeyleri belirlenir, gerekli deney/deneyler yapılır.

Bu tez çalışmasında bilinen bir teknik olan ve deney tasarımına yöntem olarak yenilik getiren Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Taguchi yönteminin kullanılmasındaki en önemli etkenler bu yöntemin ekonomik ve sistematik bir yöntem oluşudur. Bu metodla deney sayısı minimum düzeyde tutularak olası durumların bazıları incelenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Böylece daha az deney ile dolayısıyla, daha az işgücü, daha az maliyet ve daha kısa süre ile deneyde istenen iyileşme sağlanmıştır. Ayrıca deney tasarımındaki karmaşık birtakım yöntemlerin yerini de herkesin uygulayabileceği yoğun istatistiksel yöntemlerden uzak olan yöntemler almıştır.

2.9.1. Taguchi metodu

Taguchi deney tasarımı yöntemi, deneysel uygulamalar ile ürün tasarımını ve üretim sürecini en iyi düzeye getirmeyi hedefleyen bir takım tekniklerden oluşur. Taguchi kalitenin azalmasında bir takım fonksiyonel sapmaların ve dışsal faktörlerin etkisi olduğunu saptamış ve giderilmesine yönelik analizler geliştirmiştir. Bu analizlerin yapılabilmesi için öncelikle mamulün fonksiyonlarını etkileyen kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen faktörlerin belirlenmesi gerekmektedir. Sonra bu faktörlerin arasında etkileşim olup olmadığının, varsa etkileşimin ne olduğunun saptanmasına yönelik olarak deneysel bir çalışma yapılmalıdır. Daha sonra kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini en aza indirecek, kontrol edilebilen faktörlerin etkisini artırıp kalitenin yükseltilmesine olanak verecek olan faktör düzeyleri saptanmalıdır ve bunlar üzerine odaklanılmalıdır. Çünkü kontrol edilebilen faktörler, kontrol edilemeyen faktörlerden etkilenmektedir ve deney sonucu kontrol edilemeyen faktörlerin varlığından dolayı hedef değerden sapma göstermektedir (Tsui 1992).

Taguchi deney tasarımında, varyansa neden olan faktörler kontrol edilebilen (tasarım faktörleri) ve kontrol edilemeyen faktörler (gürültü faktörleri) olarak ikiye ayrılır. Gürültü faktörlerinin kontrol edilmesi ya çok zor ve pahalıdır, ya da kontrolü imkansızdır. Ancak Taguchi kontrol edilemeyen faktörlere karşı kontrol edilebilir faktörlerde uygun optimal değerler bulunarak varyansın minimuma düşürülebileceği bir

tasarım geliştirmiştir. Buna robüşt (dayanıklı) tasarım denir. Robüşt tasarım kontrol edilemeyen faktörlerin etkisini en aza indirmektedir (Tsui 1992).

Taguchi yönteminin asıl amacı; hedef değeri etrafındaki değışkenliğı azaltmaktır. Temeli deney tasarıma dayanmaktadır. Bu yöntem, kesirli faktöriyel deney tasarımı yöntemine, robust tasarım ve ortogonal diziler gibi kavramları eklemektedir. Bunu sağlamak için, bu değışkenliğe sebep olan kontrol edilebilir faktörler tanımlanmalı ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkisinin en az olacağı ürün ve proses geliştirme süreci tasarlanmalıdır (Canıyılmaz ve Kutay 2001). Taguchi deney tasarımı yönteminde elde edilen deney sonuçları Sinyal/gürültü (S/N) oranına çevrilerek değeriendirilmektedir. Sinyal/gürültü oranı değeri küçük olan değeri iyi, büyük olan değeri iyi, nominal değeri iyi olarak kalite değeriilerinin hedeflendiğı değeri göre farklı şekillerde hesaplanır ve analiz edilir.

2.9.1.1.Taguchi'nin üretim kalite sistemi

Kalitenin sağlanması amacıyla; üretim öncesi süreç geliştirme, üretim esnasında oluşan ve ürün kalitesine etki eden değışikliklerin giderilmesi olmak üzere, çevrim dışı (off-line) ve çevrim içi (on-line) kalite kontrol olmak üzere iki farklı faaliyet alanı söz konusu olmaktadır (Peace 1993). Çevrim-içi (on-line) kalite denetimi, üretim esnasında ve sonrasındaki faaliyetleri kapsar. Bu faaliyetlerin içinde istatistiksel proses kontrolü gibi istatistiksel çalışmalar da yer alır. Taguchi çevrim içi kalite kontrolünü ürün ve proses tasarımı olmak üzere iki bölüme ayırmıştır. Ürün tasarımı aşamasında; mühendislik bakış açısı ve teknik bilgiyi kullanarak müşteri gereklilerini karşılayacak şekilde bir prototip ürün geliştirilir veya mevcut üründe değışiklik/değışiklikler yapılır. Süreç tasarımı aşamasında; ürün tasarımı aşamasında ürün hakkındaki verilere ve mevcut imalat teknolojisine dayanarak uygun imalat süreci seçilir (Sudhakar 1995). Çevrim-dışı (off-line) kalite denetimi, üretimden önceki faaliyetleri kapsar. Taguchi felsefesi de kalitenin tasarım aşamasında yani üretim başlamadan önce başladığını savunur. Örneğin tasarım aşamasında olan ürünlerdeki sapmaları azaltma çalışmaları, pazar araştırmaları, üretim prosesinin geliştirilmesi gibi tasarım ve geliştirme çalışmaları off-line kalite denetimi içinde yer alır. Deney tasarımı çalışmaları da bu aşamada yapılır. Taguchi, istenen kalite düzeyine ulaşmak için çevrim dışı kalite kontrolünün; sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarımı olarak üç adımdan oluşması gerektiğini öngörmektedir (Sudhakar 1995, Canıyılmaz ve Kutay 2001).

- **Sistem Tasarımı:** Bir ilk ürün tasarımı geliştirilir ve bunun parametre değerleri belirlenip malzeme, parça, ekipman vb. seçilir. Sistem tasarımı ilk aşamadır ve bu aşamada tasarımcı tarafından yapıların değişimi incelenir ve bir ürünün istenen fonksiyonlarını elde edebilmesi için teknolojiler tasarlanır ve ürün için en uygun olan bir tanesi seçilir (Byrne 1986, Ross 1996).

- **Tolerans Tasarımı:** Belirlenen tasarım toleransları uygulamaya konulur. Toleranslar daraltılmaya çalışılır. Tolerans sınırları daraltıldıkça hedefe daha da yaklaşılır. Buna karşın o toleranslar içinde ürünü üretmenin maliyeti artar. Bu tasarımda maliyeti minimize etmek ve ekonomik toleranslar elde etmek için, hedef değerden sapmalar kabul edilebilir ölçülerde tutulmaya çalışılır. Bu çalışmalar daha ileriki bölümlerde yer alacak Taguchi Kayıp fonksiyonu felsefesiyle yapılır (Byrne 1986, Ross 1996).

- **Parametre Tasarımı:** Taguchi'ye göre maliyetin indirgenmesinde ve kalitenin geliştirilmesinde en etkin aşama parametre tasarımıdır (Goebel ve ark 1982, Taguchi ve ark 2005). Parametre tasarımının gerçekleştirilmesindeki asıl amaç, üründe ve proseste değişkenlik (hedef değerden olan farklılık) meydana getiren kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin en iyi seviyelerinin seçilerek ürün ve prosesteki değişkenlikleri en aza indirmektir (Taguchi ve ark 2005). Ürün performansındaki değişkenliği azaltarak, ürünün hem imalat hem de kullanımı ve bakımı esnasında oluşacak maliyetleri düşürecek şekilde ürün parametrelerinin en iyi değerleri belirlenir. Böylelikle ürün, imalatı ve kullanımındaki performansı yönüyle değişkenlik yaratan faktörlere–gürültü faktörleri (noise factors)–karşı duyarsız olacaktır (Anagün 2000).

2.9.1.2.Taguchi yönteminde performans istatistiği

Performans istatistiği, kontrol edilebilen faktörlerin farklı seviyelerinin karşılaştırılıp en uygun faktör-seviye kombinasyonunun seçilmesini sağlayan bir değerlendirme metodudur. Taguchi'nin kontrol edilebilen faktörlerin ve kontrol edilemeyen faktörlerin performans karakteristiği üzerindeki etkisini ölçmek için ortalama ve standart sapma ile birlikte kullandığı performans istatistiklerinden bir tanesi de S/N (Sinyal /Gürültü) olarak adlandırılan performans istatistiğidir (Taguchi ve Wu 1989).

Verilerin anlaşılabilirliğini kolaylaştırmak ve toplanabilirliğini sağlamak için genellikle performans istatistiği olarak ortalama yerine S/N oranını kullanılır. Böylece,

ortalama ile standart sapma, aynı analiz tekniği ile analiz edilmiş olur. S/N oranı en basit ifade ile ortalamanın standart sapmaya oranı olarak kabul edilir (Taguchi ve ark 2005). Bu oranın kullanılması, performans karakteristiğinin ölçülmesinde ortalama veya standart sapmanın tek tek kullanılmasına göre daha dengeli ve güvenilir sonuçlar elde edilmesini sağlar (Taguchi ve Wu 1989).

S/N oranı ile hem ortalama, hem de ortalamanın etrafındaki değişkenlik kontrol edilebilmektedir. Ortalama dikkate alınmadığında varyans tek başına bir anlam taşımayacağından S/N oranı bulunurken dikkat edilmesi gereken nokta, ortalama ve varyansın aynı anda kontrol edilmesidir (Çelik 1993). Kontrol edilemeyen faktörleri tam olarak ölçmek çok zor veya imkansız olduğundan Taguchi S/N oranını hesaplarken, kayıp fonksiyonunda olduğu gibi yaklaşık fonksiyonlar kullanılmaktadır. S/N oranının yapısına (sürekli veya kesikli oluşuna ve statik veya dinamik oluşuna) göre farklı S/N oranları vardır. Taguchi'nin performans karakteristiğinin olması istenilen durumlarına göre geliştirdiği S/N oranları içerisinde en fazla kullanılan 3'ü aşağıda verilmektedir (Ross 1996).

- Performans karakteristiğinin “Hedef değer en küçük” olduğu durumda (gürültü, zararlı maddeler, kirlenme vb.). Bu tür problemlerde, performans karakteristiği y'nin hedef değeri sıfırdır. Bu durumda Sinyal/Gürültü oranı eşitlik 2.20'de verildiği gibi tanımlanabilir.

$$S/G \text{ Oranı} = -10.\log(\Sigma Y^2/n) \quad (2.20)$$

- “Hedef değer en büyük”; (güç, mukavemet vb.). Bu durumda y'nin hedef değeri sonsuzdur ve Sinyal/Gürültü oranı eşitlik 2.21'de ki gibi tanımlanır.

$$S/G \text{ Oranı} = -10.\log[\Sigma(1/Y^2)/n] \quad (2.21)$$

- “Hedef Değer En İyi” (ürün boyutları, elektrik voltajı vb.). Bu tür problemlerde, y için belli bir hedef değer verilmiştir.

$$S/G \text{ Oranı} = 10.\log(Y^2/S^2) \quad (2.22)$$

Her üç problemde de, amaç S/G oranını maksimize etmektir. Yukarıda S/N oranları için belirtilen eşitliklerde “y” performans karakteristiği değerini, “ S^2 ” ise varyansı ifade etmektedir.

2.9.1.3. Taguchi yönteminde parametre tasarımı

Parametre tasarımı, üretim ve proses tasarımı sırasında değişkenliğe ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı olan duyarlılığının azaltılması için kullanılan bir mühendislik metodudur. Parametre tasarımında temel amaç, performans karakteristiğinin hedef değerini korurken değişkenliği en küçükleyecek faktör seviyelerini belirlemektir. Değişkenliğe etki eden faktörleri belirledikten sonra kontrol edilebilir faktörlerin seviyeleri üzerinde ayarlamalar yapılabilir. Kontrol edilemeyen faktörler ise değişikliklere karşı duyarsız hale getirilmeye çalışılır (Taguchi ve ark 2005). Parametre tasarımı Taguchi yönteminin asıl aşamasıdır. Parametre tasarımında dikkat edilmesi gereken en önemli iki nokta robust tasarım ve ortogonal dizinler kavramlarıdır (Taguchi ve Wu 1989).

- *Robust Tasarım*

Robust tasarım, performans karakteristiğinin, kontrol edilemeyen faktörlerdeki değişikliklerden etkilenmemesini sağlar. Robust tasarımla kontrol edilemeyen bir faktörün etkisi kontrol edilebilen başka bir faktörün ayarlanması ile azaltılmaktadır (Tang ve Tang 1989). Taguchi, üründe ve proseste, değişkenlik (hedef değerden farklılık) yaratan kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin (parametrelerin) değerlerini optimal seçerek, ürün veya prosesteki değişkenliği en aza indirmek gerektiğini söylemektedir. Sağlam tasarım ifadesindeki sağlam kelimesi, kontrol edilemeyen faktörlere, örneğin; nem, toz, ısı gibi çevre koşullarına, müşteri kullanımındaki farklı uygulamalara ve malzemedeki farklılıklara karşı duyarsız, yani onlardan etkilenmeyen, ürün ve proses anlamında kullanılmaktadır. Robust; kontrol edilebilen faktörlerin seviyelerini, kontrol edilemeyen faktörlerin ürün üzerine olan etkilerini en azlayacak şekilde belirleyen tasarımıdır. Robust tasarım, Taguchi metodunun Parametre tasarımı ve Tolerans tasarımı adımlarını kapsamaktadır (Taguchi ve ark 2005).

- *Ortogonal dizinler*

Genellikle yapılan deneysel çalışmalarda çok sayıda faktörler ve seviyeler bulunduğu için deneylerin gerçekleştirilmesi çok fazla zaman ve maliyet kaybına neden olmaktadır. Taguchi yöntemi bir tür kesirli faktöriyel tasarımıdır. Deneylerin tüm

kombinasyonlarının denenmesi yerine ortogonal dizinleri kullanarak sadece bir kısmının yapılmasıyla, en iyi performans karakteristiği değerini veren faktör seviyelerinin bulunabileceğini ifade eder. Ortogonal dizinler faktöriyel tasarımdan farklı olarak faktör seviyelerini teker teker değiştirmek yerine es zamanlı olarak değiştirme yaparak deney sayısını azaltır (Canıyılmaz ve Kutay 2001).

Ortogonalite kavramı istatistikte denge anlamında kullanılmaktadır. Yani ortogonal dizinin sütunlarına atanan faktörlerin her seviyesi eşit sayıda yer alır. Bu da her ikili faktör grubunun kendi aralarında bir faktöriyel tasarım oluşturmaya ve aralarındaki ilişkinin belirlenebilmesine olanak sağlamaktadır. Ortogonal dizilere tasarım matrisi de denilmektedir. Genel gösterimi;

- d: Toplam deney sayısı,
- a: Faktörlerin düzey sayısı
- k: Faktör sayısı
- L: Ortogonal diziyi olmak üzere,

$$L_d(a)^k \text{ yada } L_d \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Genel olarak kullanılan diziler 2 seviyeliler için L4, L8, L16 ve L32 ve 3 seviyeliler için L9, L18 ve L27 dizileri olmaktadır (Şekil 2.10). Dizilerin seçimi düzey sayısı ve toplam serbestlik derecesine göre yapılmaktadır (Peace 1993). Ortogonal dizi, ürün ortalaması ve varyansında etkili olan birçok faktörle aynı anda ve daha kısa sürede çalışmayı sağlamaktadır. Faktör ve/veya etkileşimlerin seçilen ortogonal düzene göre kolonlara atanmasında, Taguchi tarafından geliştirilen doğrusal grafikler ve üçgensel tablolar kullanılmaktadır (Taguchi ve Wu 1989).

	SEVİYE SAYISI							
	2		3		4		5	
PARAMETRE SAYISI	P:2,S:2 P:3,S:2	L4	P:2,S:3 P:3,S:3 P:4,S:3	L9	P:2,S:4 P:3,S:4 P:4,S:4 P:5,S:4	L16	P:2,S:5 P:3,S:5 P:4,S:5 P:5,S:5 P:6,S:5	L25
	P:4,S:2 P:5,S:2 P:6,S:2 P:7,S:2	L8	P:5,S:3 P:6,S:3 P:7,S:3 P:8,S:3	L18	P:6,S:4 P:7,S:4 P:8,S:4 P:9,S:4 P:10,S:4	L32	P:7,S:5 P:8,S:5 P:9,S:5 P:10,S:5 P:11,S:5 P:12,S:5	L50
	P:8,S:2 P:9,S:2 P:10,S:2 P:11,S:2	L11	P:9,S:3 P:10,S:3 P:11,S:3 P:12,S:3 P:13,S:3	L27				
	P:12,S:2 P:13,S:2 P:14,S:2 P:15,S:2	L16	P:14,S:3 P:15,S:3 P:16,S:3 . . P:23,S:3	L36				
	P:17,S:2 P:18,S:2 . . . P:30,S:2 P:31,S:2	L32						

Şekil 2.10. Taguchi ortogonal dizi seçim tablosu (Taguchi ve Wu 1989)

Doğrusal grafikler, faktörlerin atanacağı sütunları ve hangi sütunların bu faktörlerin etkileşimini kullanılacağını göstermektedir. Doğrusal grafikler birbirine bağlı çemberlerden oluşur. Her çember ortogonal dizindeki temel faktörleri, bu çemberleri birbirine bağlayan çizgiler ise iki faktör arasındaki etkileşim faktörünü ifade eder. Üçgensel tablolar ise faktörler arasında gerçekleşen tüm etkileşimleri içermektedir (Taguchi ve Wu 1989).

2.9.1.4.Taguchi deney tasarımı aşamaları

Taguchi Deney Tasarımı tekniğine göre yapılacak bir çalışmada izlenecek adımlar aşağıdaki şekildedir (Yang ve Tarng 1998):

1. Değerlendirilecek faktör ve etkileşimlerin seçilmesi (beyin fırtınası, akış diyagramı, sebep sonuç diyagramı gibi metotlar kullanarak).

2. Faktör düzeylerinin seçilmesi

3. Uygun ortogonal düzenin seçilmesi
4. Faktör veya etkileşimlerin kolonlara atanması,
5. Testlerin yapılması,
6. Sonuçların analiz edilmesi,
7. Doğrulama deneylerinin yapılması.

Bu adımların izlenmesi sonucunda proses veya ürün için en iyi performansın elde edileceği deney parametreleri belirlenecek, deneyde ele alınan faktörlerin kalite değeri üzerindeki etkisi tahmin edilebilecek ve en iyi deney parametreleri sonucunda elde edilebilecek kalite değeri öngörülebilecektir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Fotokataliz prosesinde kullanılacak katalizörlerin üretimi için nano boyutlu TiO_2 titanyum (IV) oksit (Degussa P25, $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 75% anataz ve 25% rutil), gümüş nitrat (AgNO_3) ve amonyum hidroksit (NH_4OH , % 30 v/v sulu çözelti) Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. n-hekzan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), demir sülfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), demir klorür (FeCl_3) Merck KGaA firmasından temin edilmiştir.

Endosülfan izomerleri ve metabolitlerinin standart ve stok çözeltilerinin hazırlanması için kromatografik saflıkta $\alpha+\beta$ -endosülfan (%99.5), α -endosülfan (%99.5), β -endosülfan (%99.3), endosülfan sülfat (%98.0), endosülfan lakton (%99.0) ve endosülfan eter (%99.0) Sigma Aldrich, çözücü olarak kullanılan aseton ise Merck KGaA firmasından temin edilmiştir. Endosülfan izomerleri ve metabolitlerinin ekstraksiyonunda kullanılmak üzere yüksek saflıkta solventler; diklorometan (CH_2Cl_2), dietileter ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, etilasetat ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), trikloretilen (C_2HCl_3), tetrakloretilen (C_2Cl_4), 1,2-diklorobenzen ($1,2-(\text{Cl})_2(\text{C}_6\text{H}_4)$) Tekkim; sikloheksan (C_6H_{12}), toluen (C_7H_8) Carlo Erba; n-hekzan (C_6H_{14}), asetonitril ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) Merck KGaA ve kloroform (CHCl_3) Akkimya firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- *Fotokataliz/Sonofotokataliz düzeneği*

Fotokataliz ve sonofotokataliz işlemleri için kullanılan düzenekte, katalizörün manyetik özelliklerinden dolayı, karıştırma işlemi manyetik karıştırıcı veya düşey şaftlı mekanik karıştırma yerine, 0-300 rpm aralığında ayarlanabilir bir tabla üzerinde çalkalamak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Bu ünite paslanmaz çelikten yapılmış bir ultrasonik banyo içerisinde altı adet 1 litrelik beherin yerleşmesine olanak sağlamakta, beherler özel tutucular ile sabitlenmektedir. Ultrases özelliği 35 KHz gücünde ultrasonikasyonu beherlere uygulayabilmektedir. Her bir beher için hazırlanmış kapaklar bulunur ve kapaklarda bulunan UV-A (365 nm) PCB LED, görünür PCB LED ve UV-C (254 nm) lambalar ile maksimum 30 Watt gücünde ışık beherlere uygulanabilmektedir. Işık gücünde kontrol panelinden ayarlanmak suretiyle 0-30 Watt aralığında değişiklik yapılabilir. Kapaklarda bulunan ışık kaynaklarının deney ortamındaki sıcaklığı etkilememesi için soğutma yapıları kapaklara eklenmiştir. Zaman ayarlaması ile her bir beher ayrı ayrı zamanlama yapılarak çalışma süreleri kontrolü

sağlanabilmektedir (Şekil 3.1). Mevcut reaktör düzeneği farklı özellikleri bir arada bünyesinde bulundurduğu için fotokataliz ve sonofotokataliz işlemlerinin tamamının gerçekleştirilmesinde uygun olacaktır.



Şekil 3.1. UV A LED – UV C ve Görünür LED lambaların kontrol paneli ve reaktör düzeneği

- **Vorteks cihazı**

Ekstraksiyon prosesinde endosülfan izomerleri ve metabolitlerinin sulu fazdan ekstraksiyon çözücü fazına etkili kütle transferini sağlamak ve iyi bir emülsifikasyon oluşturmak için çalışmamızda vorteks karıştırıcı kullanılmıştır. Vorteksin etkisi, vorteks karıştırıcısının dönüş hızına ve vorteks süresine bağlı olduğundan karıştırma hız ayarı yapılabilen, tekli ve çoklu karıştırmaya olanak sağlayan ISOLAB marka vorteks karıştırıcı temin edilmiştir (Şekil 3.2.a).



Şekil 3.2. Vorteks cihazı (a), Santrifüj cihazı (b), pH metre (c).

- **Santrifüj cihazı**

Su fazında dağılmış ekstraksiyon çözücüsünün damlacıklarının hızlı bir şekilde toplanması için VALLME yöntemlerinde santrifüj prosedürü gerekli olduğundan santrifüjleme hızı ve süresi programlanabilir Elektro-Mag marka M4812 PII modeli kullanılmıştır (Şekil 3.2.b).

- **pH metre**

Numune çözeltisinin pH değeri ayarlamak için Hach marka HQ40d multi model pH metre kullanılmıştır (Şekil 3.2.c).

- **HPLC cihazı**

Endosülfan izomerlerinin ve metabolitlerinin tayini 44 MPa basınç ve 10 mL/dk akış kapasitesine sahip ikili HPLC pompalarından oluşan bir Shimadzu Prominence-i 2030- 3d sıvı kromatografi sistemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 HPLC sıvı kromatografi cihazı

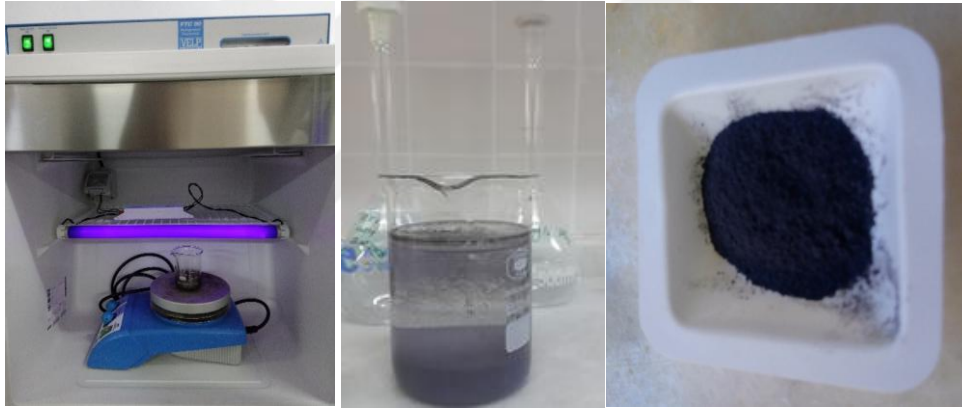
- **Fotokatalizörün Karakterizasyonu (SEM, TEM, XRD ve EDX)**

Hazırlanan fotokatalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX - EDS) analizleri yapılmıştır. Analizler Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan cihazlarda gerçekleştirilmiştir. Bruker D8 Advance X-Ray Difraktometre ile X ışını kırınım analizi yapılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisi SEM ve TEM kullanılarak incelenmiştir.

3.3. Fotokatalizör Sentez Yöntemi

- *Fotokimyasal biriktirme yöntemi ile Ag/TiO₂ sentezi*

Ag katkılı TiO₂'in sentezinde (Ko ve ark 2011) tarafından uygulanan yöntemden yararlanılmıştır. 0.3 g P25 TiO₂ tanecikleri, kuvvetli bir şekilde karıştırılarak, 50 mL 15 mM AgNO₃ sulu çözeltisi içerisinde dağıtılmıştır. Bu 5/1 M TiO₂ ve Ag oranına karşılık gelmektedir. Çözeltinin pH'sı, damla damla NH₄OH ilave edilerek 10 ila 11 arasında ayarlanmıştır. Çözelti, 10 dakika boyunca hızlıca karıştırılmıştır. Elde edilen karışım daha sonra karanlıkta oda sıcaklığında karıştırılarak black lihgt blue UV lambası (GE, 15 W) altında ışınlanmıştır. AgNO₃'ün TiO₂ yüzeyinde daha fazla fotoredüksiyonu için karıştırmaya 4-5 saat devam edilmiştir. Sonrasında Ag/TiO₂ distile suyla yıkanmış ve 80°C'de kurutulmuştur. Sonunda koyu morumsu Ag katkılı TiO₂ kompozit partikülleri elde edilmiştir (Ko ve ark 2011). Şekil 3.4'de Ag/TiO₂ fotokimyasal birikim yöntemi sentez aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Ag/TiO₂ fotokimyasal birikim yöntemi

- *Heteroaglomerasyon yöntemi ile Ag/TiO₂/Fe₃O₄ sentezi*

Fisli ve ark. tarafından uygulanan heteroaglomerasyon metodunda TiO₂ ile Fe₃O₄ nanoparçacıkları birleştirilmiştir (Fisli ve ark 2013). Bu tez çalışmasında bu çalışmadan yararlanılarak Ag/TiO₂/Fe₃O₄ kompoziti, sentezlenen Ag/TiO₂ nanoparçacıklarından heteroaglomerasyon yöntemi ile üretilmiştir. 5.2 g FeCl₃.6H₂O ve 2 g FeCl₂.4H₂O (Mol oranı (Fe(III):Fe(II)=2:1) 10.3 mL 1 N HCl içinde çözülmüş ve daha sonra 15 mL deiyonize su, kuvvetlice karıştırma altında ilave edilmiştir. Ana çözelti, kuvvetlice karıştırılarak 250 mL'lik 1.5 M amonyum hidroksit çözeltisine damlalar halinde eklenmiştir. Daha sonra çöken manyetik katı malzeme, çözeltiden harici bir magnet ile ayrılarak, yıkama suyu nötr pH'ya ulaşana kadar (yaklaşık pH 7'de)

deiyonize suyla temizlenmiştir. Son olarak, manyetik katı 200 mL deiyonize su içine dağıtılmıştır. Farklı bir beherde, 2.32 g Ag/TiO_2 , 100 mL 0.02 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ içerisine dağıtılmış ve manyetik materyal süspansiyonu ile karıştırılmıştır. Süspansiyon oda sıcaklığında 30 dakika süreyle 20 kHz frekansında sonikasyona tabi tutulmuş ve 100°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Şekil 3.5’de Ag/TiO_2 ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörleri görülmektedir.



Şekil 3.5 Sentezlenen Ag/TiO_2 ve $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörleri

3.4. Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu

Endosülfan izomer ve metabolitlerinin su ortamındaki analizlerinin yapılmasında VALLME yöntemi uygulanmış ve yöntemde optimum şartların belirlenmesi için deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının ilk aşaması olarak, en uygun solvent türü belirlenmiştir. Solvent türünü belirleyebilmek için, diğer değişken parametreler/kontrol edilebilen faktörler sabit değerlerde tutulmuştur. Deneysel çalışmalarda dietileter, etilasetat, trikloretilen, tetrakloretilen, sikloheksan, kloroform, toluen, 1,2-diklorobenzen ve n-heksan solventlerinin her biri, endosülfan izomerlerini ve metabolitlerini içeren 2 mg/L konsantrasyonuna sahip stok çözeltilerden hazırlanan 10 mL numunelere 200 μL hacminde eklenmiştir. Sonrasında 1 dk elle çalkalama, devamında ise 1 dk 3000 rpm’de vorteks karıştırma uygulanmıştır. Faz ayrımının gerçekleşmesi için 3000 rpm’de 2 dk süreyle numuneler santrifüjlenmiştir. Santrifüj işlemi sonucunda tek damla formunu geri kazanarak en yüksek geri kazanım verimin elde edildiği solvent ekstraksiyon solventi olarak seçilmiştir.

En uygun ekstraksiyon solventi belirlendikten sonra deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, VALLME’de daha yüksek geri kazanım oranları elde etmek için

ekstraksiyon performansını etkileyen vorteks karıştırma süresi, solvent ve numune hacmi optimize edilmiştir. Optimizasyon için minimum-ortalama-maksimum olacak şekilde 200, 300 ve 400 μ L solvent hacimleri; 5, 7.5 ve 10 mL numune hacimleri, 1, 3 ve 5 dakika vorteks karıştırma süreleri çalışılmıştır. En yüksek geri kazanım sonuçlarının elde edildiği ekstraksiyon şartları: 10 mL numune hacmi, 3 dk vorteks süresi ve 200 μ L n-hekzan hacmi olarak belirlenmiştir.

3.5. HPLC Analiz Yöntemi

Endosülfan izomerlerinin ve metabolitlerinin tespiti ve kalibrasyon denklemlerinin elde edilmesi için, Shimadzu Prominence-i 2030- 3d HPLC sıvı kromatografi sistemi kullanılmıştır. Bileşikler, inceltilmiş bir akış hücresi ile 190 ila 700 nm arasında çalışan ve bir GL Science C18 (250 mm x 3.1 mm i.d.) reversed phase kolon üzerinde ayrılan iki kanallı bir UV/VIS/PDA ikili absorban dedektörü kullanılarak izlenmiştir. Kolon sıcaklığı ortam sıcaklığında kullanılmış ve enjeksiyon otomatik numune örnekleyicisi ile gerçekleştirilmiştir. Mobil faz, 1 mL/dk akış hızında, hacimce 70:30 olarak ayarlanmış asetonitril:su karışımından oluşturulmuştur. Enjeksiyon hacmi 20 μ L olarak belirlenmiş ve endosülfan ve metabolitleri 214 nm'de tespit edilmiştir.

α -endosülfan, β -endosülfan, endosülfan sülfat, endosülfan lakton ve endosülfan eter kimyasallarının 200 mg/L konsantrasyonunda stok çözeltileri aseton içinde ayrı ayrı çözülerek hazırlanmıştır. İlk olarak izomer ve metabolitleri cihaza tanıtmak ve kolonda tutulma sürelerini tespit etmek üzere 200 mg/L konsantrasyonda, standartlar yukarıda belirtilen HPLC şartlarında cihaza enjekte edilmiştir. Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması için ise stok çözeltilerden istenilen farklı konsantrasyonlarda (10, 20, 50, 100 ve 150 mg/L) aseton ile seyreltmeler yapılmış, sonrasında cihaza enjekte edilerek konsantrasyona karşılık elde edilen pik alanları grafiğe işlenerek kalibrasyon denklemleri oluşturulmuştur.

3.6. Fotokataliz /Sonofotokataliz Deneyleri

Çalışmanın ikinci aşamasında sentetik numunelerde fotokataliz ve sonofotokataliz proseslerinde endosülfanın farklı ortam şartlarında (pH, başlangıç endosülfan konsantrasyonu, ışık tipi ve gücü, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı) giderimi ve bozunma ürünlerine dönüşümünün incelenmesi hedeflenmiştir. Endosülfan giderimi ve metabolitlerine bozunumu deneyleri iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada fotokataliz prosesi için optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Öncelikle karanlık ortamda çalkalama işlemi ile katalizörün adsorplama işlemi gerçekleştirip gerçekleştirmediği kontrol edilmiş ve adsorpsiyon için denge süresi tespit edilmiştir. Sonrasında seçilen farklı ışık kaynaklarında fotokataliz prosesi üzerinde seçilen parametrelerin etkilerini saptamak üzere Taguchi deneysel tasarım metodu ile optimizasyonu yapılmıştır.

Taguchi deney tasarımı ile ürün ve proseste meydana gelen değişkenliğin optimizasyonu için izlenen adımlar şu şekildedir;

- Probleminin Tanımlanması

Endosülfanın fotokataliz prosesi ile etkili bir şekilde giderilmesi için optimum deney şartlarının belirlenmesi.

- Parametre seçimi, Parametrelerin seviyelerinin belirlenmesi, kontrol edilebilen veya kontrol edilemeyen olarak ayrılması, aralarında etkileşim olup olmadığının kontrol edilmesi

Taguchi faktörleri kontrol edilemeyen (gürültü) ve kontrol edilebilen faktörler olarak iki gruba ayırır. Deneyde dikkate alacağımız faktörler kontrol edilebilen faktörlerdir. Bu faktörleri deney ekibi mümkün olduğunca azaltmalıdır. Çünkü fazla olması halinde deneyin süresi ve maliyeti katlanarak artacaktır. Çalışmanın yapılabilmesi için değişkenlerden bazıları deneyin dışında tutulur. Bu kararı vermek için deneyimli kişilerin fikirleri alınır ve bununla da yetinilmez belirlenen tüm değişkenleri içeren hazırlık deneyi yapılır. Hazırlık deneyi sonucunda önemsiz değişkenler deney dışı bırakılır. Deneye dahil edilmeyen faktörlerin neden dahil edilmedikleri belirtilir (Taguchi ve Wu 1989, Taguchi ve ark 2005).

Fotokataliz sürecine etkisi olacağı düşünülen ışık yoğunluğu, katalizör miktarı, başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH ve zaman kontrol edilebilir faktörler olarak belirlenmiş ve çizelge 3.1’de parametre seviyeleri gösterilmiştir. Kontrol edilebilen faktörlerin düzey sayısı mümkün olduğunca küçük tutulmaya çalışılmalıdır. Faktörlerin alt ve üst düzeyleri arasındaki aralık çok küçük olursa faktörün etkisi görülmeyebilir, çok büyük olursa o faktör deneyin sonucuna (kalite değişkenindeki değişimlere) hakim duruma gelir ve diğer faktörlerin etkilerinin saptanması güçleşebilir. Bu sebeple her bir faktör için uygun düzeylerin belirlenmesi çok önemlidir. Deneye dahil edilmeyen

faktörlerin değerleri deney sırasında sabit kalır (Taguchi ve Wu 1989, Taguchi ve ark 2005). Bu amaçla çalışmada pH değeri asidik, nötr ve bazik durumları temsil edecek şekilde sırasıyla 4, 7 ve 10 değerlerinde; başlangıçtaki endosülfan konsantrasyonunun, maksimum bozunma için kararlı duruma ulaşılması üzerindeki etkisi 2, 3 ve 4 mg/L değerlerinde; gereksiz fazla katalizörden kaçınmak ve verimli fotokataliz için ışık fotonlarının toplam emilimini sağlamak üzere optimum miktarda katalizör 0.1, 0.3 ve 0.5 g/L katalizör miktarlarında; optimum ışık yoğunluğu 9, 18 ve 27 watt güçlerinde ve reaksiyon süresi ise 10, 35 ve 60 dk değerlerinde minimum-ortalama-maksimum değerler şekilde seçilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan parametreler ve düzeyleri

Parametre	Seviye 1 (min)	Seviye 2 (ort)	Seviye 3 (maks)
Işık gücü (watt)	9	18	27
pH	4	7	10
Katalist miktarı (g/L)	0.1	0.3	0.5
Zaman (dk)	10	35	60
Başlangıç endosülfan kons. (mg/L)	2	3	4

- Taguchi deney tasarım matrisinin oluşturulması

Deneye dahil edilen faktör ve incelenecek etkileşim sayısına bakarak bir ortogonal düzen seçilir. Ortogonal düzen faktörlerin minimum sayıda test ile değerlendirilmesini sağlar. Ortogonal dizilerin seçiminde faktörlerin toplam serbestlik derecesine bakılır. Kullanılacak dizinin tipi için de faktörlerin düzey sayısına bakılır. Bir faktörün serbestlik derecesi, faktörün seviye sayısının 1 eksiğidir. Grubun serbestlik derecesi ise tüm faktörlerin serbestlik dereceleri toplamıdır (Taguchi ve Wu 1979). Bu tez çalışmasında deney tasarımında beş parametre üç seviyeli olacak şekilde L27 ortogonal düzeninde oluşturulmuştur (Çizelge 3.2.)

- Taguchi kayıp fonksiyonlarının ve performans istatistiklerinin seçilmesi, (Daha büyük daha iyi)

Deneyler sonucunda ekstraksiyon verimi performans istatistiği olarak seçilmiş olup daha fazla geri kazanımın daha iyi performans göstermesinden dolayı Taguchi kayıp fonksiyonu olarak “Hedef değer en büyük” seçilmiştir.

- Deneyin planlanan adımlara göre gerçekleştirilmesi, (Üç tekrarlı)

Deneylerde parametrelerinin performans üzerindeki etkilerini daha iyi görmek için deneyler en az üç tekrarlı olarak gerçekleştirildi.

Çizelge 3.2. Taguchi deneysel tasarımı (L27 ortagonal)

Deney sıra no.	Işık gücü (W)	pH	Katalizör miktarı (g/L)	Zaman	Endosülfan kons. (mg/L)
1	9	4	0.1	10	2
2	9	4	0.1	10	3
3	9	4	0.1	10	4
4	9	7	0.3	35	2
5	9	7	0.3	35	3
6	9	7	0.3	35	4
7	9	10	0.5	60	2
8	9	10	0.5	60	3
9	9	10	0.5	60	4
10	18	4	0.3	60	2
11	18	4	0.3	60	3
12	18	4	0.3	60	4
13	18	7	0.5	10	2
14	18	7	0.5	10	3
15	18	7	0.5	10	4
16	18	10	0.1	35	2
17	18	10	0.1	35	3
18	18	10	0.1	35	4
19	27	4	0.5	35	2
20	27	4	0.5	35	3
21	27	4	0.5	35	4
22	27	7	0.1	60	2
23	27	7	0.1	60	3
24	27	7	0.1	60	4
25	27	10	0.3	10	2
26	27	10	0.3	10	3
27	27	10	0.3	10	4

- Deney Uygulama Sırasının Rassallaştırılması

Deneyi uygulama sırası rassal olmalıdır. Böylece hesaba katılmamış değişkenlik kaynakları deney sırasında oluşabilecek olumsuz sonuçları önler.

- Sonuçların Analiz Edilmesi (Varyans analizi)

Elde edilen gözlem değerlerinin analizinde, varyans analizi, faktör etkilerinin grafiksel gösterimi metodu, hesap tablosu metodu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Test yapmanın amacı ürün veya proses değişimini kontrol etmek ve performansı etkileyen

faktörleri bulup problemin çözümüne ilişkin karar vermektir. Varyans analizi (Analysis of Variance: ANOVA) test edilen parça gruplarının performansları arasındaki farklılığı göstermektedir. Varyans analizine F testi de denmektedir. Varyans analizine ait formüller;

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AXB} + SS_E \quad 3.1$$

SS_T = Toplam Kareler Toplamı, SS_E = Hata kareler toplamı, SS_{AXB} = AxB Etkileşimine ait kareler toplamı, SS_B = B Parametresine ait kareler toplamı, SS_A = A Parametresine ait kareler toplamı,

$$SS_T = \left[\sum_{i=1}^n y_i^2 \right] - \frac{T^2}{N} \quad 3.2$$

T = Yapılan tüm gözlemlerin toplamı, N = Toplam gözlem sayısı, y_i = yapılan i. gözlem,

$$SS_A = \left[\sum_{i=1}^{K_A} \left(\frac{A_i^2}{n_{A_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} \quad 3.3$$

k_A = A Parametresinin seviye sayısı, A_i = A_i seviyesindeki gözlemlerin toplamı, n_{A_i} = A_i seviyesi altındaki gözlem sayısı,

$$SS_{AXB} = \left[\sum_{i=1}^c \left(\frac{(AXB)^2}{n_{AXB_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} - SS_A - SS_B \quad 3.4$$

c = Etkileşimli parametrelerin kombinasyon sayısı, AxB etkileşimli parametresinin i. Koşul altındaki verilerin toplamı,

$$V_T = V_A + V_B + V_{AXB} + V_e$$

$$V_T = N - 1, \quad V_A = k_A - 1, \quad V_B = k_B - 1, \quad V_{AXB} = (V_A).(V_B) \quad 3.5$$

V_A = A parametresinin serbestlik seviyesi, k_A = A parametresinin seviye sayısı,

V_B = B parametresinin serbestlik seviyesi, k_B = B parametresinin seviye sayısı,

V_{AXB} = AxB etkileşiminin serbestlik seviyesi, N = Toplam deneme sayısı,

V_T = Toplam serbestlik derecesi,

$$V_E = \frac{SS_E}{V_E} \quad 3.6$$

V_E = Hata varyansı, SS_E = Hatanın kareleri toplamı, V_e = Hatanın serbestlik derecesi,

$$V_A = \frac{SS_A}{V_A}, \quad V_B = \frac{SS_B}{V_B}, \quad V_{AXB} = \frac{SS_{AXB}}{V_{AXB}} \quad 3.7$$

V_A = A Parametresinin varyansı, V_B = B Parametresinin varyansı, V_{AXB} = AxB Etkileşiminin varyansı,

$$F_A = \frac{V_A}{V_E}, \quad F_{TABLO} = F_{a, V_1, V_2} \quad 3.8$$

F_A = A Parametresi F değeri, V_A = A Parametresinin varyansı, V_E = Hata varyansı,

α =Risk, $1-\alpha$ =Güven aralığı, V_1 =Pay (her bir parametre) serbestlik derecesi, V_2 =Payda (hata) serbestlik derecesi,

$$SS'_A = SS_A - (V_e).(V_A), \quad P = \frac{SS'_A}{SS_T} \times 100 \quad 3.9$$

SS'_A = A Parametresine göre kareler toplamının beklenen değeri, P = Deneye katkı yüzdesi,

Yukarıda verilen formüllere göre Taguchi ile yapılan deney tasarımının varyans analizinde aşağıdaki sıra takip edilebilir. Varyans analizi hem ortalamaya göre hem de gürültü oranı değerine göre yapılabilir.

1. Formül 3.3 kullanılarak her bir parametrenin (SS_A) kareler toplamı hesaplanır.
2. Deney parametreleri arasında bir etkileşim varsa formül 3.4 kullanılarak etkileşimli parametrenin (SS_{AXB}) kareler toplamı hesaplanır.
3. Formül 3.2 kullanılarak kontrol edilebilen parametrelerin (SS_T) Toplam Kareler Toplamı hesaplanır.
4. Formül 3.5 kullanılarak serbestlik dereceleri hesaplanan her bir parametrelerin ve etkileşimlerin serbestlik dereceleri toplanır.
5. SS_E deney içerisinde kontrol edilemeyen parametrelerin (Hata) kareleri toplamıdır. (V_e) ise kontrol edilemeyen parametrelerin serbestlik dereceleri toplamıdır. Bu işlem için, Ortogonal dizinin serbestlik derecesinden kontrol edilebilen parametrelerin serbestlik derecesi çıkartıldığında hatanın serbestlik derecesi (V_e) elde edilmiş olunur. Formül 3.6 kullanılarak, hatanın kareleri toplamı; hatanın serbestlik derecesine bölüldüğünde hata varyansı elde edilmiş olunur.
6. Formül 3.7 kullanılarak kontrol edilebilen her bir parametrenin ve etkileşimin varyansı hesaplanır. Bu hesaplama da parametrenin kareleri toplamının o parametrenin serbestlik derecesine bölümü ile olur.
7. Her bir parametrenin F değerinin ortaya çıkarılması için Formül 3.8 kullanılmaktadır. Burada sonuç, kontrol edilebilen her bir parametrenin varyansının hata varyansına bölümü ile ortaya çıkar. F değeri çizelgesi standart olarak bilinen bir çizelgedir. Çıkan sonuç deneyin her bir parametresinin serbestlik derecesi “pay”, hatanın serbestlik derecesi ise “payda” olarak hesaba katılır.

8. Bir parametrenin deneye ne kadar katkı sağladığı Formül 3.9 kullanılarak hesaplanabilir.

- İstenilen sonuca göre en iyi parametre seviye kombinasyonunun belirlenmesi

Minitab 19 programı ile veriler analiz edilerek performans kriteri olarak seçilen ekstraksiyon verimi parametresi için ayrı ayrı optimum düzeylere karşılık gelen S/N değerlerine göre en iyi parametrik düzeyler seçilir.

- Doğrulama deneylerinin yapılması

S/N oranlarına göre belirlenen optimum faktör-seviye kombinasyonu deney tasarımı içinde yoksa, yeni kombinasyona göre üretim gerçekleştirilir ve doğrulama deneyi yapılır. Ancak deney tasarımı içerisinde optimum kombinasyon mevcutsa yeniden doğrulama deneyine ihtiyaç yoktur. Tahmini S/N oranına göre güven aralığı belirlenir ve doğrulama deneyi sonucunda elde edilen optimum S/N değerinin bu aralıkta yer alıp almadığına bakılır. Elde edilen değerler beklenen güven aralığının içinde ise deney tasarımı amacına ulaşmış demektir. Ancak doğrulama deneyi sonuçları belirlenen güven aralığı değerleri içerisinde değilse proses tekrar incelenir ve hatalar tespit edilmeye çalışılır. Hataların bulunması ile en iyi faktör-seviye kombinasyonu elde edilmeye çalışılır.

İkinci aşamada fotokataliz prosesinde oluşturulan optimum şartlar altında sisteme 35 KHz gücünde ultrases verilmek suretiyle sonolizin giderim etkinliği üzerine katkısı ve metabolit oluşturma durumları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Herbir proses için sayısal verilere ulaşıldıktan sonra, çalışmanın üçüncü aşamasında, katalitik reaksiyonlar çok sayıda değişkene bağlı olduğundan, farklı çözünmüş maddelerin endosülfanın bozunma davranışlarındaki etkilerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle farklı çözünmüş maddeleri içeren farklı özelliklerdeki sulara (KOSKİ'den temin edilen ham su ve kaynak suyu numuneleri) endosülfan enjekte edilerek, fotokataliz çalışmalarında elde edilen optimal şartlarda Ag/TiO₂/Fe₃O₄ varlığında fotokataliz ve sonofotokataliz proseslerinde giderim ve bozunumundaki değişiklikler incelenmiş ve yorumlanmıştır.

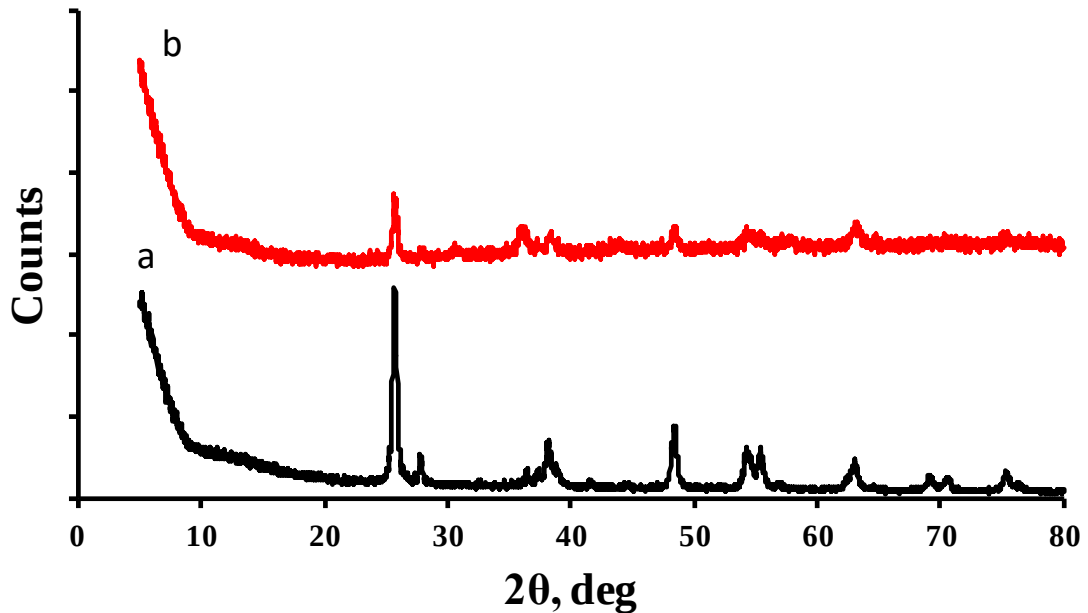
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Fotokatalizörün Karakterizasyonu

Sentezlenen manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄ ve Ag/TiO₂ kompozitlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, SEM, TEM, EDS ve EDX ile değerlendirildi.

4.1.1. X-Işını kırınımı (XRD) analizi ile faz tanımlama

Sentezlenen Ag/TiO₂ ve Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörleri için kristal yapıları ve bileşimleri XRD modelleri ile karakterize edilmiş ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Hazırlanan Ag/TiO₂'nin XRD kırınım modelindeki sağa doğru bir kayma Ag katkılamanın TiO₂ moleküllerinde meydana geldiğini gösterir (Sowmya ve ark 2018). TiO₂ üzerindeki gümüş birikimi, gümüşün kristal fazları ile $2\theta = 37.3^\circ$ ve 63.07° 'deki zirveler ile doğrulanır (Zhang ve ark 2016, Tang ve ark 2018). P25 TiO₂'nin anataz fazına atfedilen $2\theta = 25.7^\circ$, 38.14° , 48.38° ve 55.40° kırılma açılarında dört baskın tepe gösterir (Zhan ve ark 2014, Sowmya ve ark 2018). Bununla birlikte, $2\theta = 27.79^\circ$, 36.44° , 41.5° ve 54.27° 'de zirveler, TiO₂'nin rutil fazına atfedilen farklı kırınım düzlemleridir, ancak kırınım zirveleri çok düşüktür, bu da rutil tipin TiO₂'nin (P25) ana bileşeni olmadığını gösterir (Sowmya ve ark 2018, Tang ve ark 2018).



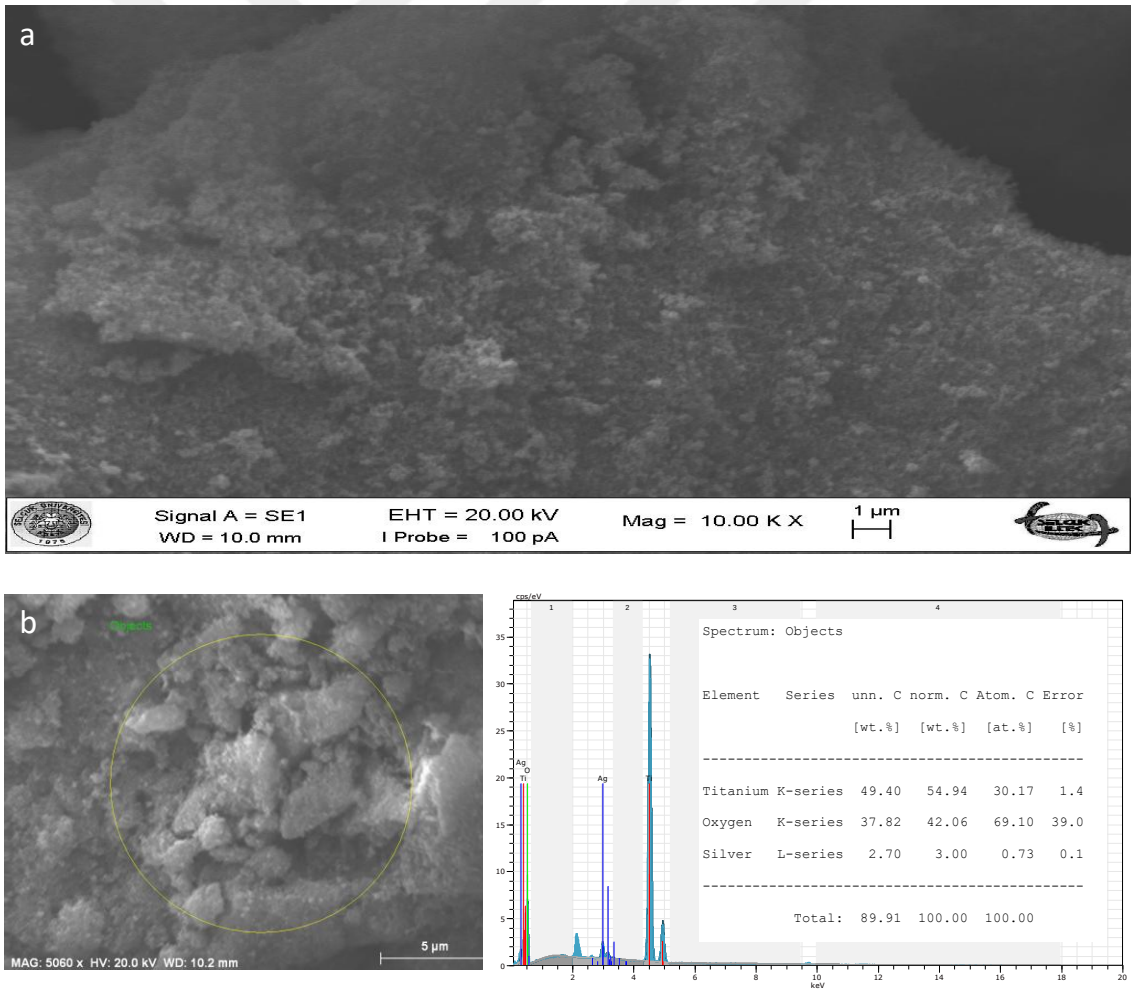
Şekil 4.1. (a) Ag/TiO₂'nin XRD deseni, (b) manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄'in XRD deseni

Hazırlanan Ag/TiO₂'ye Fe₃O₄ eklendikten sonra $2\theta = 25.7^\circ$, 38.3° , 54.3° ve 63.03° 'de ek pikler ortaya çıkmıştır, Fe₃O₄ manyetik nanopartikülün varlığını ve Ag/TiO₂'ye

başarıyla eklendiğini göstermektedir (Zhan ve ark 2014, Zhang ve ark 2016). XRD sonuçları, sentezlenen katalizörlerin beklenen bileşenleri içerdiğini ve safsızlık olmadığını doğrulamıştır.

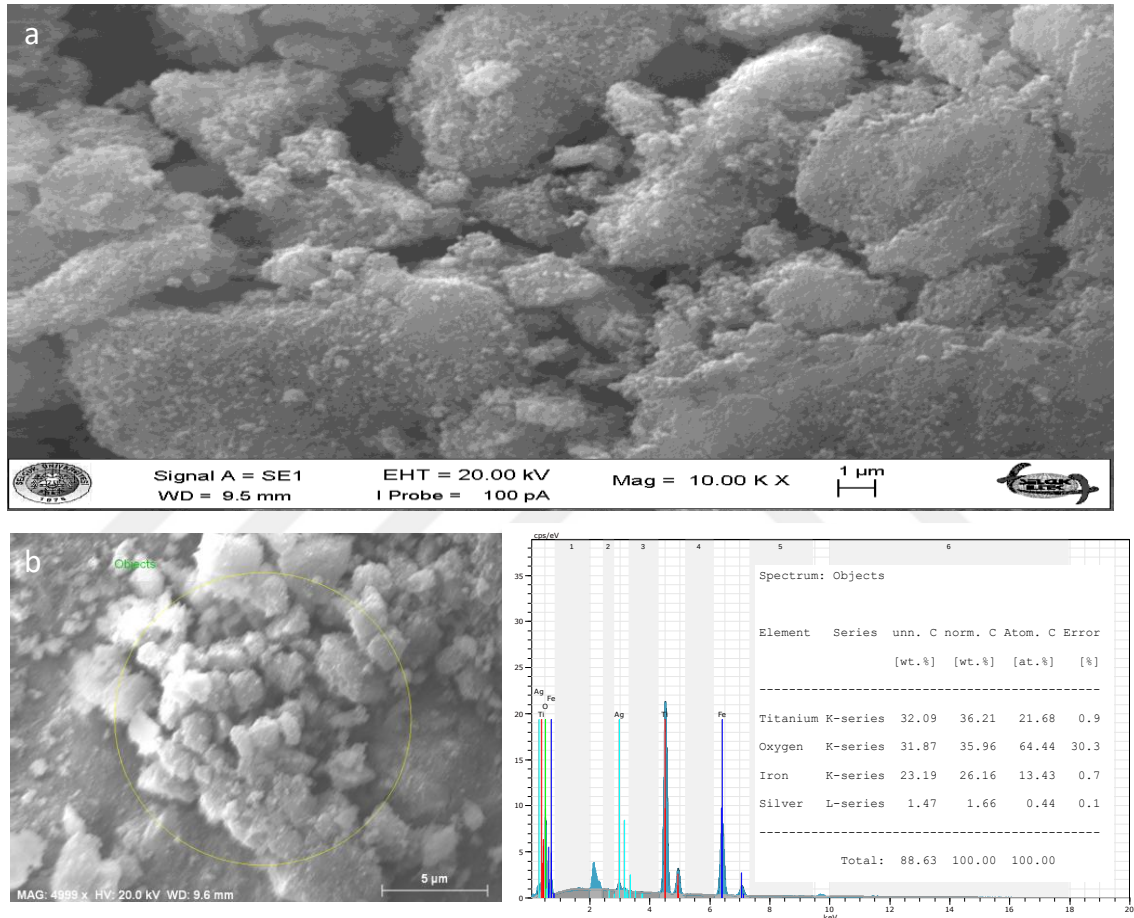
4.1.2. SEM – EDX

Fotokimyasal biriktirme yöntemi ile hazırlanan Ag/TiO₂ katalizörünün SEM analizinde (Şekil 4.2 a), daha düşük aglomerasyon sergileyen ve daha uniform şekil ve boyutta partiküllere sahip, parçacık yüzeyleri pürüzlü olan küçük partiküllerden oluştuğu görülmüştür. Şekil 4.2’de hazırlanan Ag/TiO₂’nin EDX spektrum analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlar Ag, Ti ve O kütle oranları sırasıyla %3.00, %54.94 ve %42.06 olduğunu göstermiş ve bu da numunede Ag nanopartikül varlığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.2. (a) Ag/TiO₂’un SEM görüntüsü, (b) Ag/TiO₂’un EDX spektrumu

Heteroaglomerasyon yöntemiyle hazırlanan Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörünün SEM analizinde keskin kristal yapıya ve yüzeyinde çatlak ve çıkıntılara sahip olduğu görülmüştür. Ag/TiO₂/Fe₃O₄'ün Şekil 4.3'deki EDX spektrum analizinde, Ag, Ti, O ve Fe kütle oranları sırasıyla %2.11, %34.38, %34.81 ve %28.70 olarak tespit edildi. Sonuçlar, Fe, O₂, Ag ve Ti gibi ana elementlerin, beklenmedik elementler gözlenmeden mevcut olduğunu ve bu da Ag destekli manyetik TiO₂'in başarıyla hazırlandığını ve sentezlenen katalizörün saflığını teyit ettiğini göstermektedir.

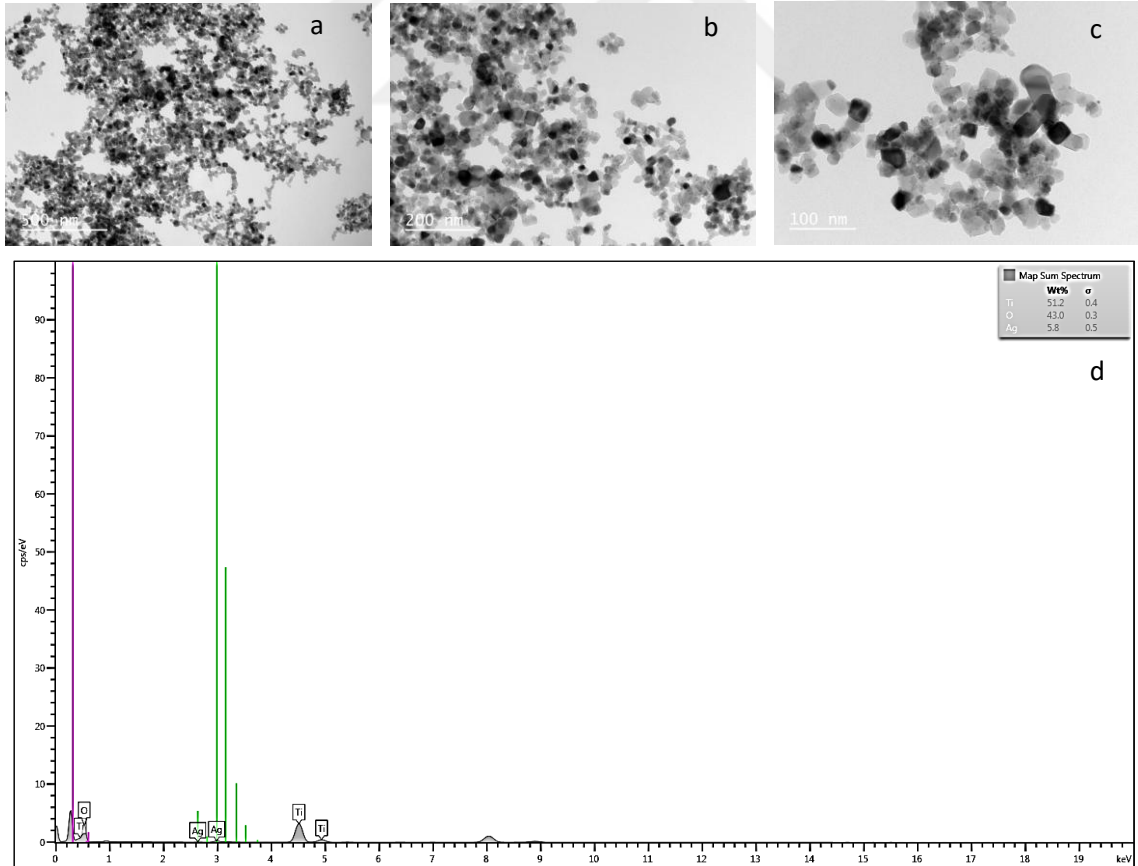


Şekil 4.3. (a) Manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄'in SEM görüntüsü, (b) Manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄'in EDX spektrumu

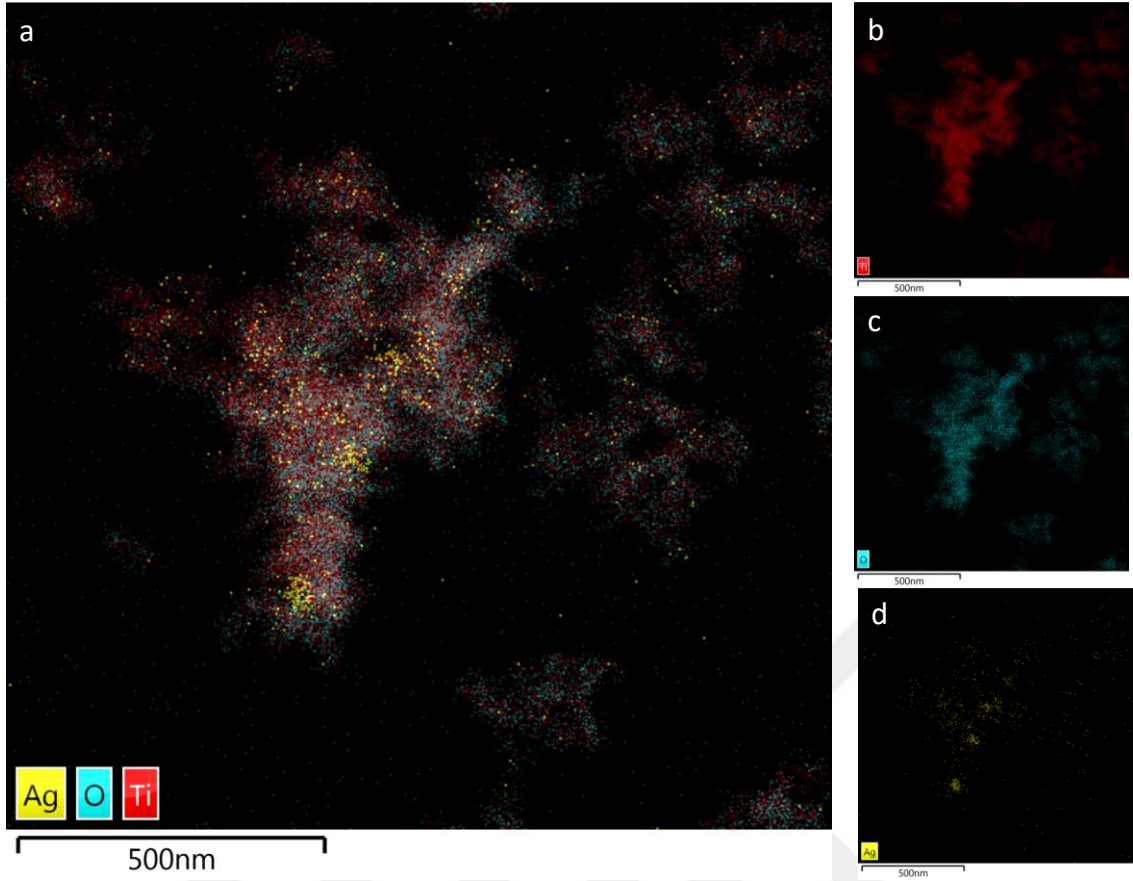
4.1.3. TEM – EDS

Tek başına yüzey analizleri sentezlenen katalizörün dağılımının eşit olduğunu doğrulayamayacağı için TEM-EDS analizleri de gerçekleştirildi. Bu analizler, sentezlenmiş Ag/TiO₂ ve manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizöründeki ana elementlerin Ti, O, Fe ve Ag olduğunu ortaya çıkardı ve nanokompozitin herhangi bir dağılık safsızlık olmadan saf olduğunu doğruladı. Ayrıca, haritalama yoluyla nanokompozitin katalizör numunesi boyunca iyi dağıldığı doğrulandı. Şekil 4.4'de Ag/TiO₂'in farklı

magnifikasyonlarda çekilmiş TEM görüntüleri ve EDS sonuçları gösterilmiştir. Şekilde TEM görüntülerinden zıt renk farklılığına bağlı olarak, TiO_2 üzerinde biriken Ag, daha büyük TiO_2 parçacıkları arka planında üst üste binen siyah noktalar olarak kolayca tanımlanabilir. Ayrıca TEM görüntüleri, Ag nanopartiküllerinin TiO_2 partiküllerinin yüzeyinde iyi dağıldığını ve katalizörün yüzeylerinde küresel ve kare özelliklerin varlığını da göstermektedir (Şekil 4.4 a, b ve c). Ag/ TiO_2 katalizörünün temel analizi EDS kullanılarak incelenmiş ve görüntüler Şekil 4.4 (d)'de gösterilmiştir. Şekil 4.4 (d)'de gösterildiği gibi, Ag/ TiO_2 katalizörün EDS spektrumlarında Ag, Ti ve O elementlerine ait pikler görülmüş, dolayısıyla Ag/ TiO_2 katalizörün başarıyla hazırlandığı sonucuna varabiliriz. Ag katkılı TiO_2 partiküllerinin başarıyla hazırlandığını daha da doğrulamak için numuneler elektron haritalama görüntü analizi ile analiz edildi (Şekil 4.5). Ti, O ve Ag için aynı büyütmede aynı parçacıkların görüntüleri elde edildi. Gözlemlenen tüm parçacıklar için Ti'nin O ile benzer bir dağılıma sahip olduğu ve Ag'ün bu elementler arasında homojen dağıldığını gösterilmiştir.



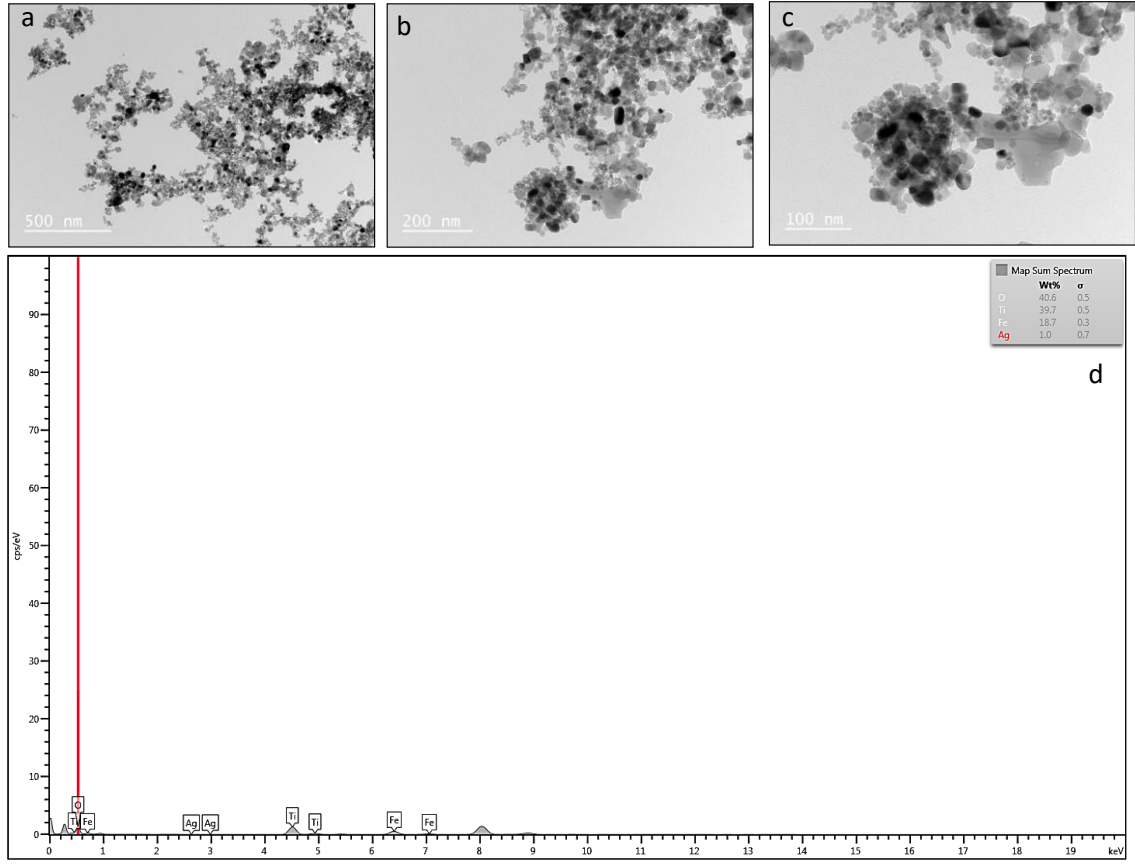
Şekil 4.4. (a, b ve c) Ag/ TiO_2 'in farklı magnifikasyonlarda çekilmiş TEM görüntüleri ve (d) EDS spektrumu



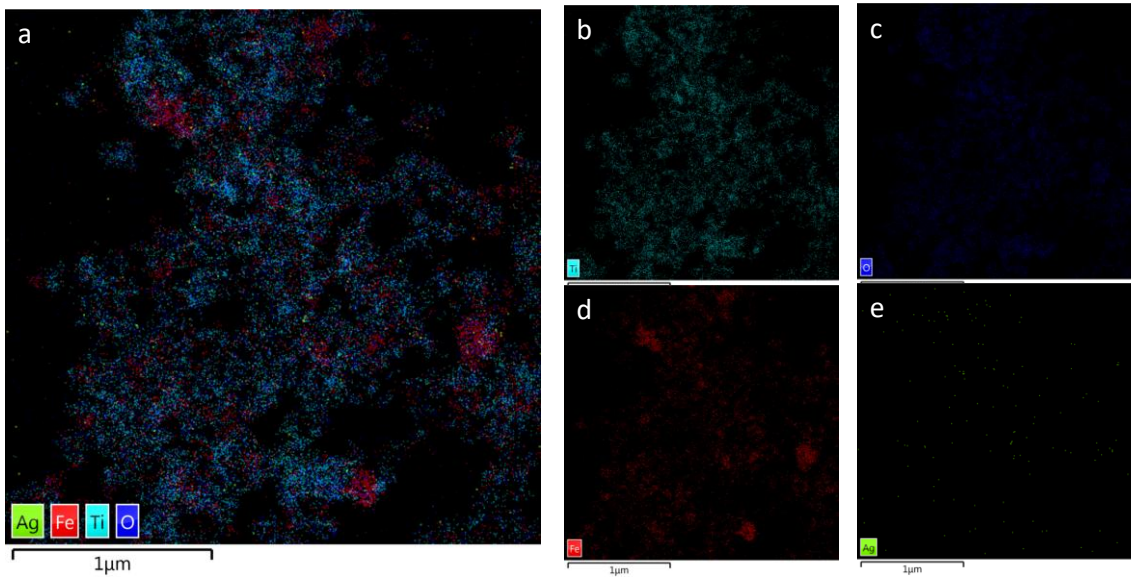
Şekil 4.5. (a) Ag/TiO₂'in elektron haritalama görüntü analizi, (b) Ti, (c) O, (d) Ag.

Manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörüne ait TEM-EDS analizleri katalizördeki ana elementlerin Ti, O, Fe ve Ag olduğunu ortaya çıkardı ve nanokompozitin herhangi bir dağınık safsızlık olmadan saf olduğunu doğruladı. Ayrıca, haritalama yoluyla nanokompozitin katalizör numunesi boyunca iyi dağıldığı doğrulandı. Şekil 4.6'da manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄'in farklı magnifikasyonlarda çekilmiş TEM görüntüleri ve EDS sonuçları gösterilmiştir. Şekilde TEM görüntülerinden zıt renk farklılığına bağlı olarak, TiO₂ üzerinde biriken Ag, daha büyük TiO₂ parçacıkları arka planında üst üste binen siyah noktalar olarak kolayca tanımlanabilir. Ayrıca TEM görüntüleri, Ag/TiO₂'in Fe₃O₄ yüzeyinde küresel ve kare şekillerde aglomera yapılar oluşturduğunu göstermektedir (Şekil 4.6 a, b ve c). Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörünün temel analizi EDS kullanılarak incelenmiş ve görüntüler Şekil 4.6 (d)'de gösterilmiştir. Şekil 4.6 (d)'de gösterildiği gibi, Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörün EDS spektrumlarında Ag, Fe, Ti ve O elementlerine ait pikler görülmüş, dolayısıyla Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörünün başarıyla hazırlandığı sonucuna varılmıştır. Ag/TiO₂/Fe₃O₄ katalizörünün başarıyla hazırlandığını daha da doğrulamak için numuneler elektron haritalama görüntü analizi ile analiz edilmiştir (Şekil 4.7). Fe, Ti, O ve Ag için aynı büyütmede aynı parçacıklar

görüntülenmiştir. Gözlemlenen tüm parçacıklar için tüm elementler bileşimdeki kütlelerine oranla oldukça benzer bir şekilde homojen dağıldığını göstermiştir.



Şekil 4.6. (a, b ve c) Manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄'in farklı magnifikasyonlarda çekilmiş TEM görüntüleri ve (d) EDS spektrumu



Şekil 4.7. (a) Manyetik Ag/TiO₂/Fe₃O₄'in elektron haritalama görüntü analizi, (b) Ti, (c) O, (d) Fe ve (e) Ag.

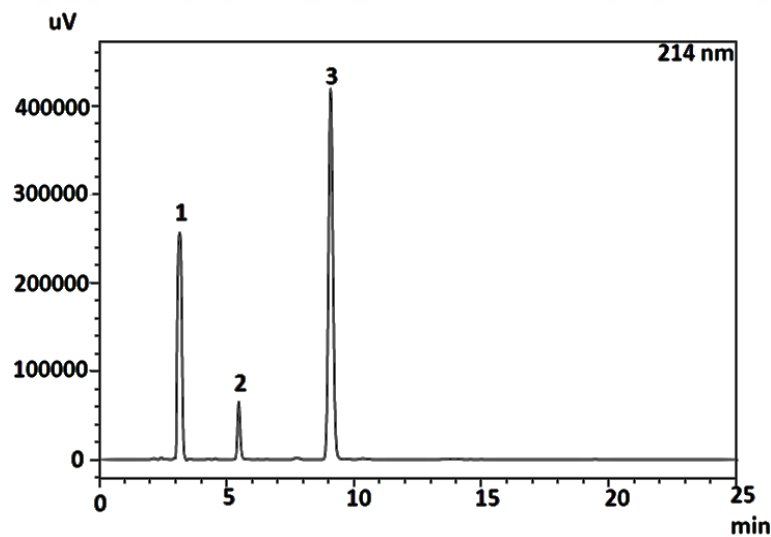
4.2. Endosülfan İzomerlerinin ve Metabolitlerinin HPLC Cihazında Analizi ve Kalibrasyon Denklemlerinin Elde Edilmesi

Birçok çevresel organik kirleticinin ayrılması ve saptanması için yüksek performanslı sıvı kromatografisi başarıyla kullanılmıştır. Yüksek performanslı sıvı kromatografisinin GC'ye göre birçok avantajı vardır. Asidik, bazik, nötr, iyonik ve termal olarak kararsız pestisitlerin eşzamanlı analizine izin verir. Bunun yanı sıra, bu teknik birçok polar pestisit ve metabolit belirlenmesine izin vererek ön türevlendirmeyi önler ve numune manipülasyonunu en aza indirir.

Endosülfan izomerleri ve ana metabolitlerinin tespitleri ve kalibrasyon grafiklerinin oluşturularak kalibrasyon denklemlerinin elde edilmesi Bölüm 3.5'te belirtilen HPLC cihaz şartlarında ve konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiş, sonuçları aşağıda verilmiştir.

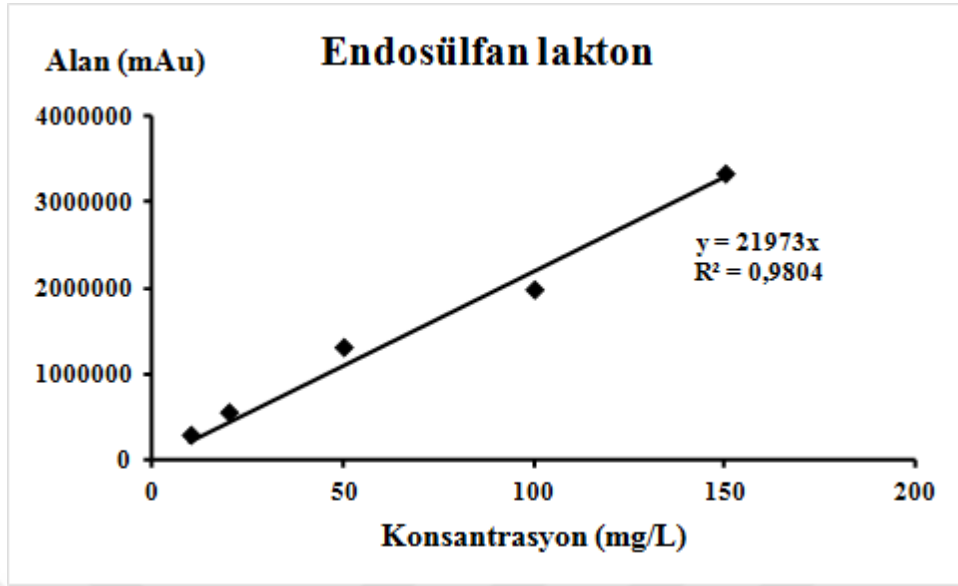
- Endosülfan Laktonun Tespiti ve Kalibrasyonu

200 mg/L konsantrasyona sahip endosülfan lakton stok çözeltisi kullanılarak cihaza 20 µL enjeksiyon gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.8'deki sıvı kromatogram elde edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen alıkonma süresi 9.087 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. 214 nm'de elde edilen endosülfan laktona ait kromatogram (1: asetonitril, 2: aseton, 3: endosülfan lakton).

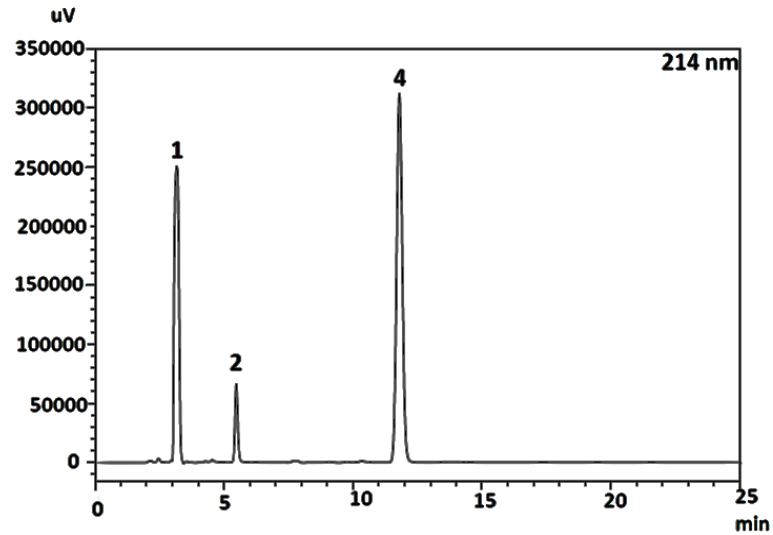
Endosülfan laktonun tespiti sonrasında yukarıda ifade edilen konsantrasyonlar hazırlanarak aynı koşullar altında cihaza enjeksiyonları yapılarak Şekil 4.9'deki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Endosülfan laktonun kalibrasyon grafiği.

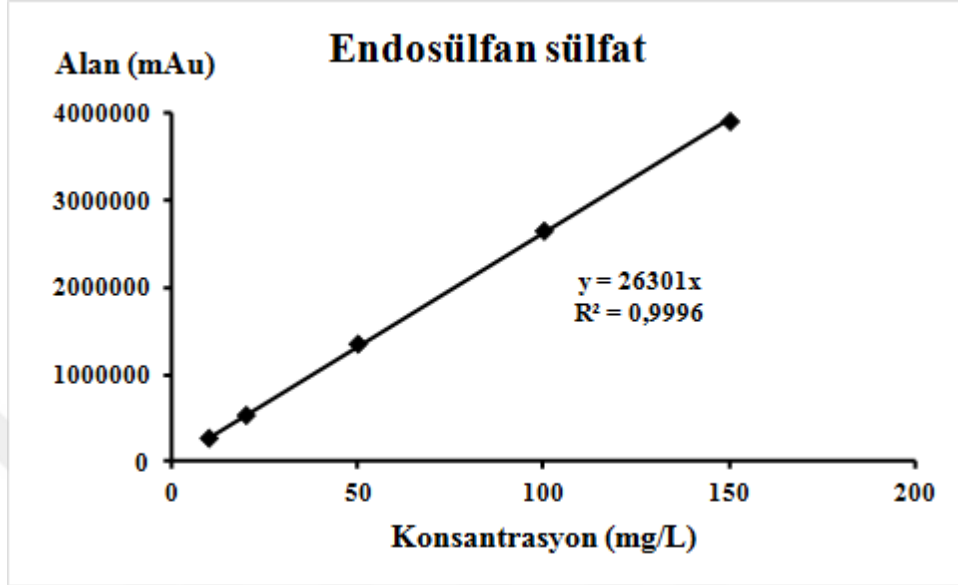
- Endosülfan Sülfatın Tespiti ve Kalibrasyonu

200 mg/L konsantrasyona sahip endosülfan sülfat stok çözeltisi kullanılarak cihaza 20 µL enjeksiyon gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.10'deki sıvı kromatogram elde edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen alıkonma süresi 11.801 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.10. 214 nm'de elde edilen endosülfan sülfata ait kromatogram (1: asetonitril, 2: aseton, 4: endosülfan sülfat).

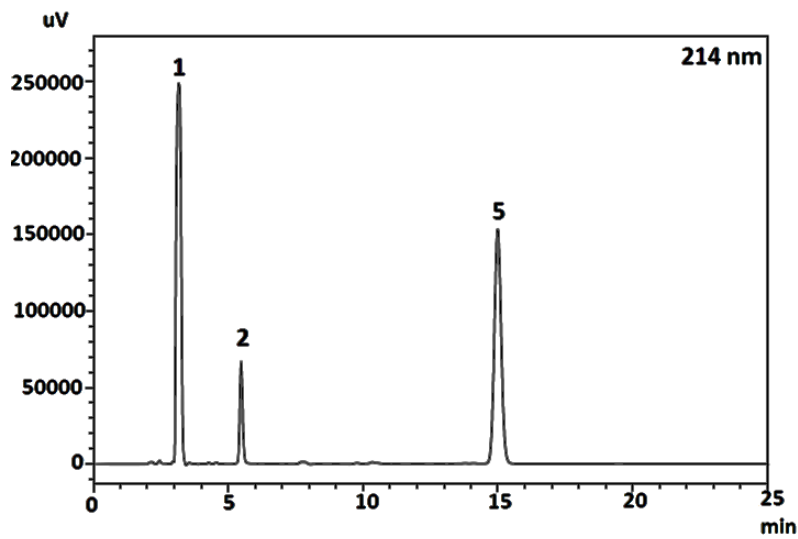
Endosülfan sülfatın tespiti sonrasında yukarıda ifade edilen konsantrasyonlar hazırlanarak aynı koşullar altında cihaza enjeksiyonları yapılarak Şekil 4.11'deki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.11. Endosülfan sülfatın kalibrasyon grafiği

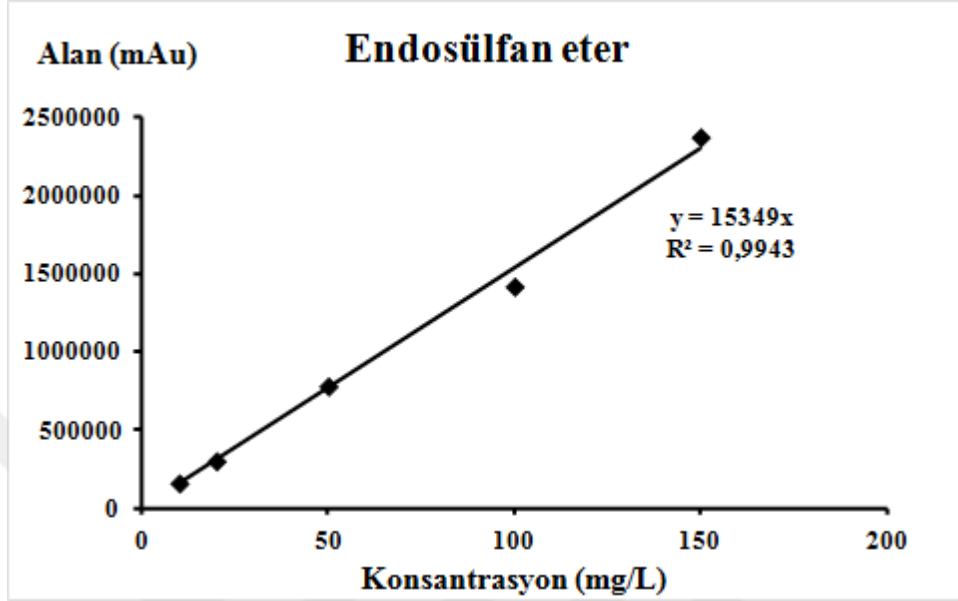
- Endosülfan Eterin Tespiti ve Kalibrasyonu

200 mg/L konsantrasyona sahip endosülfan eter stok çözeltisi kullanılarak cihaza 20 µL enjeksiyon gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.12'deki sıvı kromatogram elde edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen alıkonma süresi 14.994 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.12. 214 nm'de elde edilen endosülfan etere ait kromatogram (1: asetonitril, 2: aseton, 5: endosülfan eter).

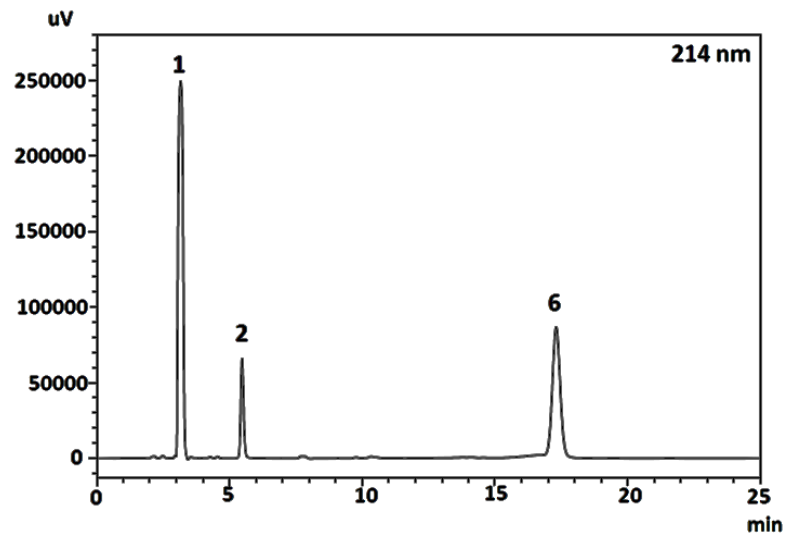
Endosülfan eterin tespiti sonrasında yukarıda ifade edilen konsantrasyonlar hazırlanarak aynı koşullar altında cihaza enjeksiyonları yapılarak Şekil 4.13'daki sonuçlar elde edildi.



Şekil 4.13. Endosülfan eterin kalibrasyon grafiği.

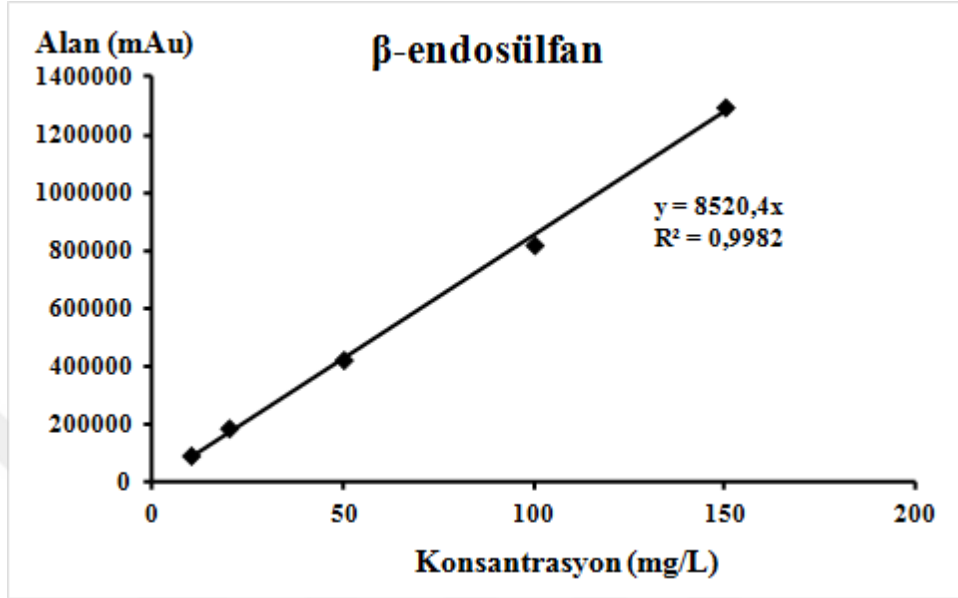
- β -endosülfanın Tespiti ve Kalibrasyonu

200 mg/L konsantrasyona sahip β -endosülfan stok çözeltisi kullanılarak cihaza 20 μ L enjeksiyon gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.14'deki sıvı kromatogram elde edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen alıkonma süresi 17.305 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. 214 nm'de elde edilen β -endosülfana ait kromatogram (1: asetonitril, 2: aseton, 6: β -endosülfan).

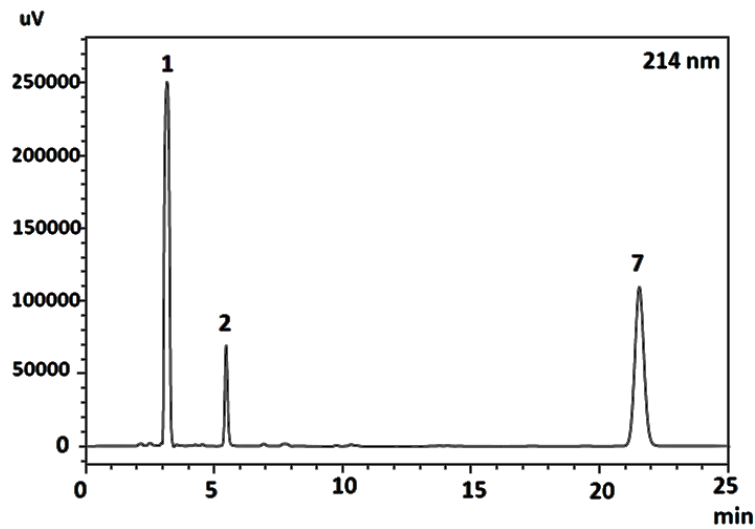
β -endosülfanın tespiti sonrasında kalibrasyon için belirtilen konsantrasyonlar hazırlanarak aynı koşullar altında cihaza enjeksiyonları yapılarak Şekil 4.15'deki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.15. β -endosülfanın kalibrasyon grafiği.

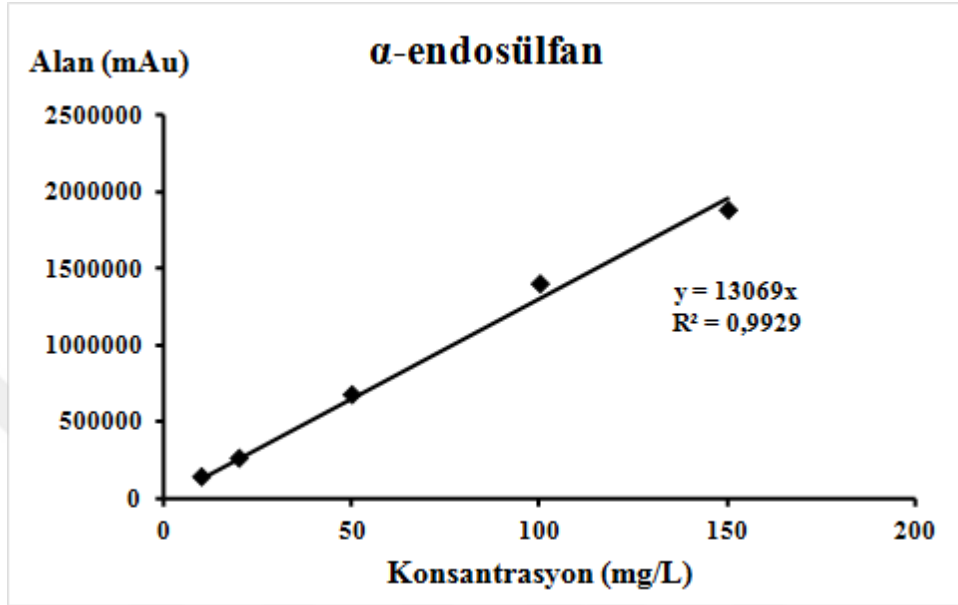
- α -endosülfanın Tespiti ve Kalibrasyonu

200 mg/L konsantrasyona sahip α - endosülfan stok çözeltisi kullanılarak cihaza 20 μ L enjeksiyon gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.16'daki sıvı kromatogram elde edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen alıkonma süresi 21.542 dakika olarak tespit edilmiştir.



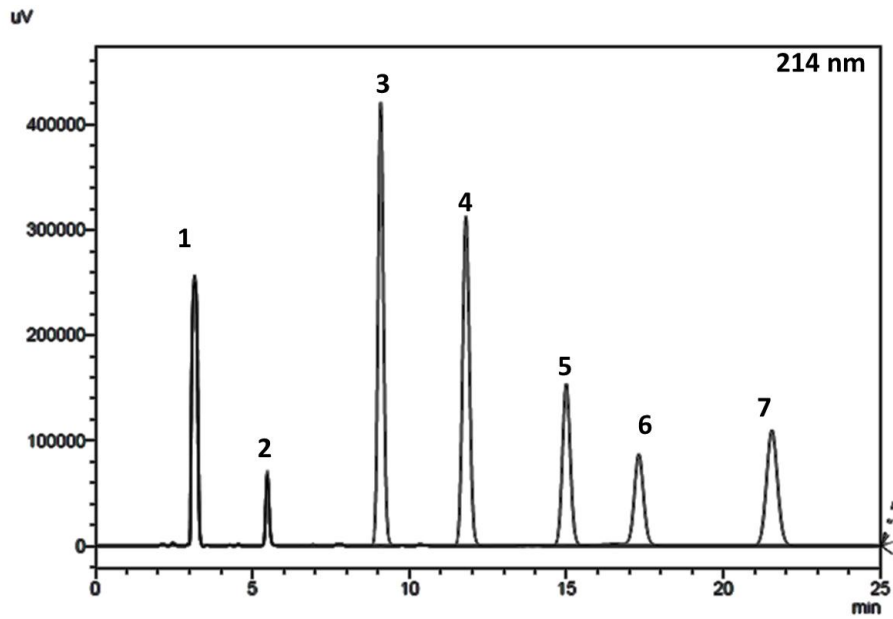
Şekil 4.16. 214 nm'de elde edilen α -endosülfana ait kromatogram (1: asetonitril, 2: aseton, 7: α -endosülfan).

α -endosülfanın tespiti sonrasında kalibrasyon için belirtilen konsantrasyonlar hazırlanarak aynı koşullar altında cihaza enjeksiyonları yapılarak Şekil 4.17'deki sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.17. α -endosülfanın kalibrasyon grafiği

Endosülfan izomerleri ve metabolitlerine ait sıvı kromatogramlar birleştirildiğinde elde edilen elde edilen kromatogram Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. Endosülfan izomerleri ve metabolitlerine ait kromatogram (1: asetonyril, 2: aseton, 3: endosülfan lakton, 4: endosülfan sülfat, 5: endosülfan eter, 6: β -endosülfan, 7: α -endosülfan).

Kromatogramda görülen 1 nolu pik taşıyıcı faz olan asetonitril, 2 nolu pik endosülfan izomerleri ve metabolitlerine ait stok çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan aseton ait olup alıkonma süreleri sırasıyla 3.259 ve 5.477 dakikadır. 3 nolu pik endosülfan lakton, 4 nolu pik endosülfan sülfat, 5 nolu pik endosülfan eter, 6 nolu pik β -endosülfan ve 7 nolu pik ise α -endosülfana aittir.

4.3. Endosülfan İzomerlerinin ve Metabolitlerinin Ekstraksiyonunda Geri Kazanım Çalışmalarının Sonuçları

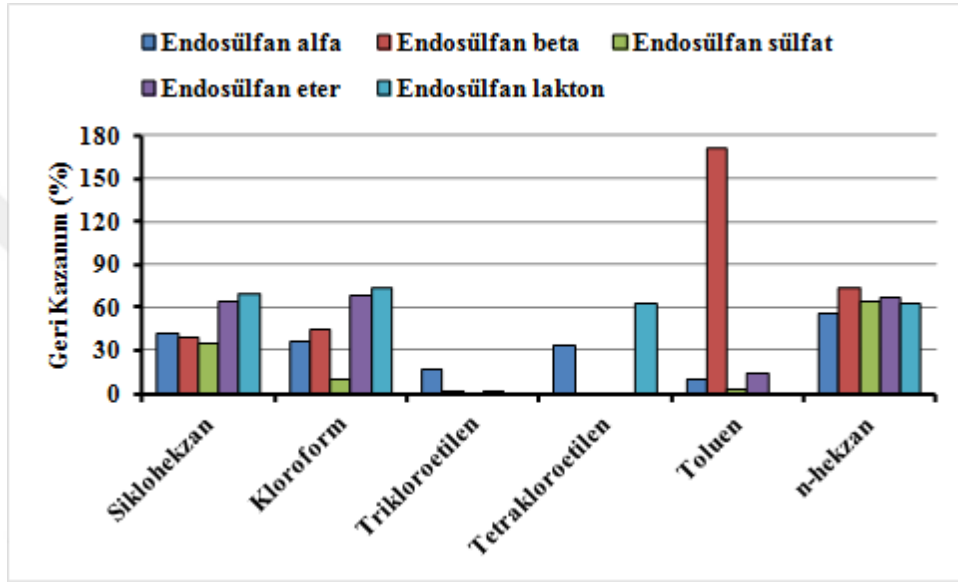
VALLME'de, analit ekstraksiyonu ağırlıklı olarak damla parçalanmasının ilk adımı sırasında gerçekleşir. Bu adım sırasında, ekstraksiyon verimliliğini optimize etmek için bir dizi deneysel parametre kontrol edilir. Bu bölümde öncelikle endosülfan izomerlerine ve metabolitlerine afinitesi en yüksek olan çözücünün tespiti yapılmıştır. Sonrasında ise ekstraksiyon yönteminin optimizasyonu için ekstraksiyon süresi, çözücü ve numune hacimleri çalışılmıştır.

En uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçilmesi, hedef bileşiklerin seçiciliğinin daha iyi elde edilmesi için çok önemlidir. VALLME'de, suyla karışmayan birkaç organik çözücü ve iyonik sıvı, sudan daha yüksek veya daha düşük yoğunluklarda test edilmiştir (Ojeda ve Rojas 2018). Ekstraksiyon çözücüsünün sudan daha düşük bir yoğunluğa sahip olduğu durumlarda, çözücünün ikinci faz ayırma aşamasından sonra büyük bir mikro damla şeklini geri kazanma kabiliyeti dikkate alınmalıdır (Yiantzi ve ark 2010).

Çözücü belirleme çalışmalarında, diklorometan, 1,2-diklorobenzen, dietileter, etilasetat, trikloretilen, tetrakloretilen, sikloheksan, kloroform, toluen ve n-heksan çözücüleri, endosülfan izomerlerini ve metabolitlerinin herbirini 2 mg/L konsantrasyonunda içeren stok çözeltilerden hazırlanan 10 mL hacmindeki numunelere 200 μ L hacminde eklenmiştir. Sonrasında 1 dk elle çalkalama, devamında ise 1 dk 3000 rpm'de vorteks uygulanmıştır. Faz ayrımının gerçekleşmesi için 3000 rpm'de 2 dk süreyle numuneler santrifüjlenmiştir.

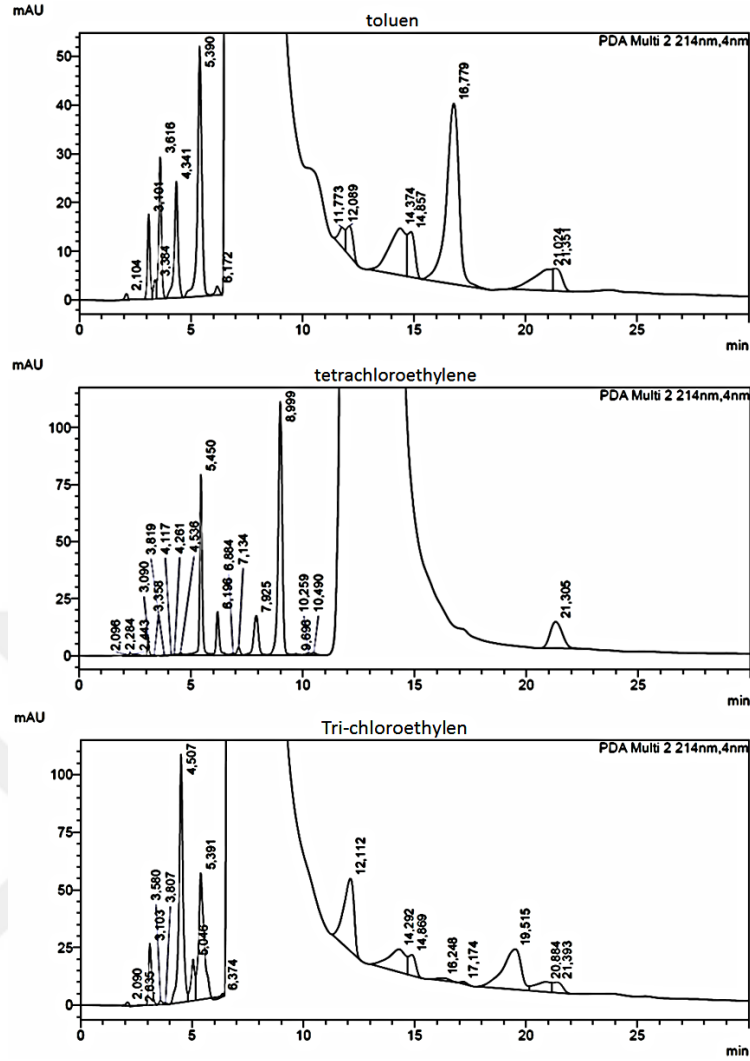
Ekstraksiyon işlemleri sonucunda diklorometan, 1,2 diklorobenzen, dietileter ve etilasetat çözücüleri ile yapılan deneylerde çözücü ve analitler arasındaki etkileşimi gösteren bulutsu görünüm ve santrifüj işlemi sonrası faz ayrımı gerçekleşmemiştir. Trikloretilen, tetrakloretilen, kloroform, sikloheksan, toluen ve n-heksan çözücülerinde

çalkalama ve vorteks süresince bulutsu oluşum gözlenmiş ve santrifüj sonrası iki sıvı arasında faz ayrımı gerçekleşerek şeffaf bir görünüm elde edilmiştir. Sikloheksan, toluen ve n-heksan çözücülerinde ayırım üst faz olarak elde edilirken, trikloretilen, tetrakloretilen ve kloroform çözücülerinde alt faz oluşumu gözlenmiştir. Pastör pipet kullanılarak oluşan fazlar viallere aktarılmış, HPLC cihazına enjeksiyonu gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen geri kazanım değerleri Şekil 4.19’de gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı çözücülerle elde edilen geri kazanım oranları (10 mL numune hacmi, 200 µL solvent hacmi, 1 dk vorteks süresi).

Şekil 4.19’den görüleceği üzere HPLC okumaları sonrasında en iyi geri kazanım sikloheksan, kloroform ve n-heksan çözücülerinde elde edilmiştir. Mevcut diğer çözücülerin kolonda tutulma süreleri, endosulfan izomerleri ve metabolitlerinin tutulma süreleri ile üst üste çakışarak alan ayrımlarının sağlanmasını engellemiştir (Şekil 4.20). Ayrıca kloroform çözücüsünde endosulfan sülfat için geri kazanım oranı çok düşük olduğundan dolayı ekstraksiyon prosesinin optimizasyon deneylerine sikloheksan ve n-heksan çözücülerini ile devam edilmiştir.

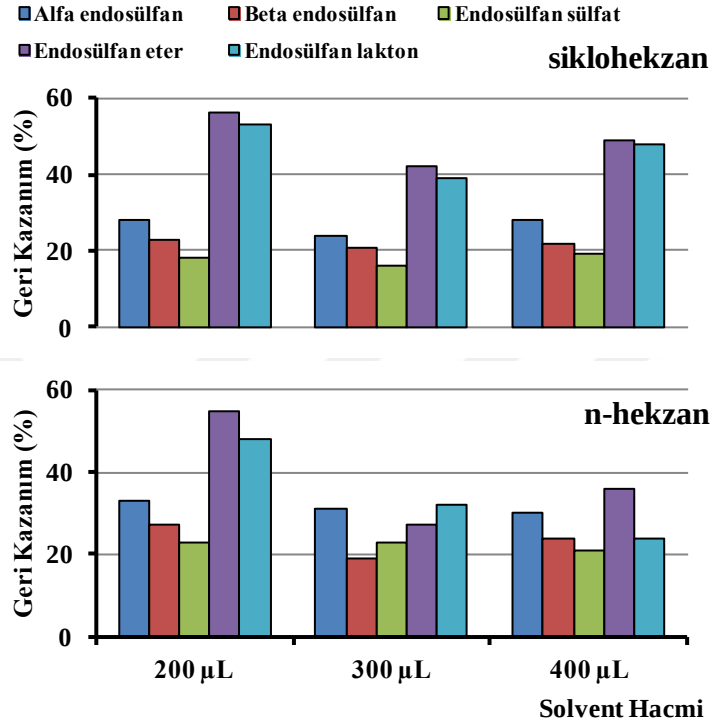


Şekil 4.20. Toluen, tetrakloretilen ve trikloretilen çözücüleri ile geri kazanıma ait kromatogramlar.

- Çözücü hacminin geri kazanım üzerine etkisi

Sıvı-sıvı mikroekstraksiyon işlemlerinde kullanılan ekstraksiyon çözücüsünün hacmi ekstraksiyondan sonra toplanan organik fazın hacmini, sonuçların tekrarlanabilirliğini ve ekstraksiyonun verimliliğini etkileyebileceğinden optimize edilmesi gerekir (Karadaş ve Kara 2017). Yeterli bir çözücü, hedef analitlerin tam olarak kazanılmasını sağlar ve ideal bir iyileşme ile sonuçlanır. Ekstraksiyon çözücü hacminin artmasıyla, santrifüjlemeden sonra toplanan son çözücü hacmi artar, ancak bu analitlere karşı duyarlılıkta bir azalmaya neden olur. Hassasiyeti arttırmak için, ekstraksiyon çözücüsünün hacmini mümkün olduğunca düşük tutmak önemlidir. Bununla birlikte, çözücü hacmini istenen şekilde azaltmak her zaman mümkün değildir, çünkü kromatografik analiz için santrifüjlemeden sonra yeterli hacimde çözücünün toplanması gerekir (Çabuk ve ark 2019). Çözücü hacmi için optimal miktarı bulmak

amacıyla, 200, 300 ve 400 μL farklı solvent hacimlerini içeren deneyler, aynı ekstraksiyon koşulları altında gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar Şekil 4.21’te verilmiştir. 100 μL çözücü hacmi ile gerçekleştirilen deneylerde santrifüj işleminden sonra HPLC enjeksiyonu için yeterli hacim toplanamadığından 200 μL ’nin altında değerler dikkate alınmamıştır.



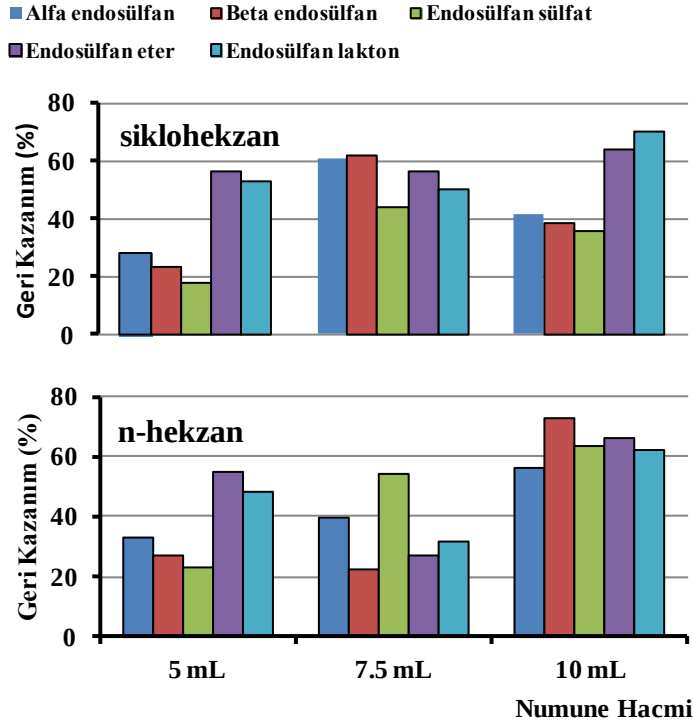
Şekil 4.21. n-hekzan ve siklohekzan solventleri ile yapılan geri kazanım çalışmalarına solvent hacminin etkisi (2 mg/L endosülfan izomer ve metabolit konsantrasyonu, 5 mL numune hacmi, 1 dk vorteks süresi).

Analiz sonuçları incelendiğinde çözücü miktarındaki artışın geri kazanım verimlerinde kayda değer bir yükselme sağlamadığı görülebilir. Artan çözücü hacmi ile geri kazanım verimlerinde iyileşmenin gerçekleşmemesi durumu çözücü hacminin artmasıyla ekstrakte edilen analitlerin seyreltilmesi gerçeğiyle açıklanabilir (Jia ve ark. 2010). Hem geri kazanım oranlarının diğerlerine nazaran yüksek olması hem de yeşil kimya prensiplerine uygun düşük miktar solvent kullanımı amacıyla 200 μL optimum çözücü hacmi olarak alınmıştır. Ayrıca tüm çözücü hacimlerinde santrifüj sonrası geri kazanılan solvent hacimleri de HPLC enjeksiyonu için yeterliydi. Benzer şekilde Li ve ark. (2020) gıdayla temas eden plastiklerden ftalat esterlerinin belirlenmesi için vorteks destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu kullandıkları çalışmalarında çok az miktarda özütleyicinin, hedef analitlerin kantitatif geri kazanımı gereksinimini karşılamak ve analitik yöntemin hassasiyetini iyileştirmek için çok yararlı olan yüksek zenginleştirme

oranına ulaşmak için yeterli olduğunu ifade etmiş, 80 μ L özütleyici hacmini optimum bulmuşlardır. Bu arada, 70 μ L özütleyici kullanıldığında, geri kazanılan özütleyici miktarının 50 μ L'lik bir mikro şırınga kullanılarak alım için yeterli olmadığı ve bu nedenle ilgili sonuçların belirlenemediğini de belirtmişlerdir. Yiantzi ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada çözücü hacmini 50 μ L'den 80 μ L'ye çıkardıklarında bisfenol-A, oktilfenol ve nonilfenol geri kazanım verimi için sırasıyla %36, 38 ve 42'lik bir azalma kaydetmişlerdir. Bunun nedenini ise çözücü fazındaki hedef analitlerin nihai konsantrasyonlarının azalmasıyla açıklamışlardır.

- Numune hacminin geri kazanım üzerine etkisi

Numune hacmi, ekstraksiyon geri kazanımını iki açıdan etkileyebilir. İlk olarak, daha yüksek bir numune hacmi daha fazla ekstraksiyon çözücüsünü çözebilir ve bu da ekstraksiyon verimliliğini doğrudan düşürebilir (Liu ve ark 2019). İkinci olarak, daha büyük bir numune hacmi daha fazla miktarda hedef analit içerir; böylece ekstraksiyonu artırır ve yöntem duyarlılığını iyileştirir (Vidal ve ark 2005). Geri kazanım oranlarını artırabilmek adına numune hacmi, kullanılan ekstraksiyon kabına ve yöntemin sonuçtaki hassasiyetine bağlı olarak 5, 7.5 ve 10 mL alınarak ve diğer şartlar aynı kalacak şekilde sikloheksan ve n-heksan çözücüleri için optimize edilmiştir. Şekil 4.22'te görüleceği üzere numune hacmindeki azalma ile yeterli geri kazanım oranları elde edilemediği gibi oranlarda düşüş gerçekleşmiş ve numune hacmindeki azalmanın geri kazanım oranlarını düşürdüğü sonucuna ulaşılmıştır. Sonraki deneylerde kullanılmak üzere en iyi verimlerin elde edildiği 10 mL numune hacmi optimum değer olarak alınmıştır. Yiantzi ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada, numune hacminin 5 mL'den 20 mL'ye yükseltilmesi ile ekstraksiyon için mevcut olan toplam analit kütlesinin arttırıldığını, bunun da bisfenol-A, oktilfenol ve nonilfenol için analitik cihazın yanıtında net bir artışa neden olduğunu ve kaydedilen sinyallerin sırasıyla 1.5, 2.4 ve 3.4 kat daha yükseldiğini ifade etmiştir. Papadopoulou ve ark. (2011) yaptıkları çalışmalarında perflorooktan sülfonat ekstraksiyonunda, 5 mL numune hacmi elde edilen geri kazanım verimlerine kıyasla 20 mL numune hacminde elde edilenleri yaklaşık 4.3 kat daha büyük tespit ederek optimum numune hacmini 20 mL olarak almışlardır.

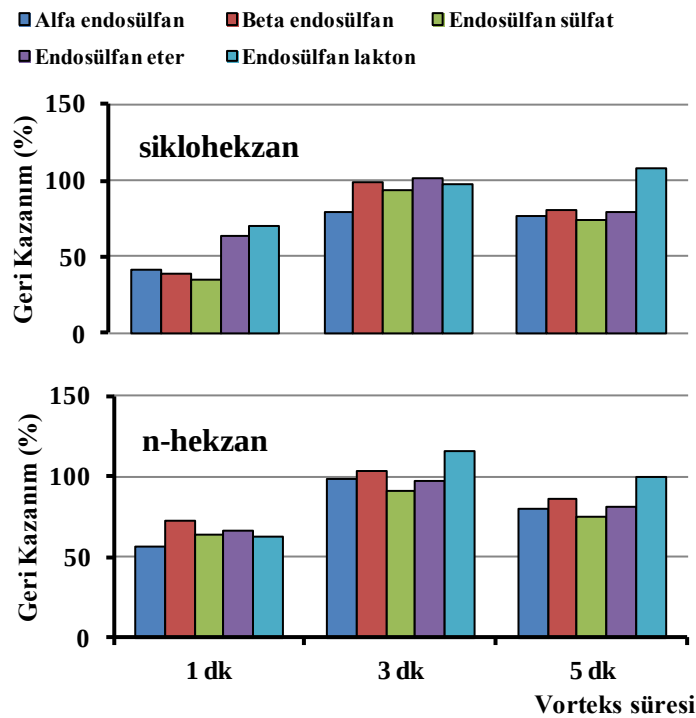


Şekil 4.22. n-heksan ve sikloheksan solventleri ile yapılan geri kazanım çalışmalarına numune hacminin etkisi (2 mg/L endosülfan izomer ve metabolit konsantrasyonu, 200 µL solvent hacmi, 1 dk vorteks süresi).

- Vorteks süresinin geri kazanım üzerine etkisi

Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodolojisinde, hedef analitin sulu fazdan ekstraksiyon çözücü fazına etkili kütle transferini sağlamak ve iyi bir emülsifikasyon oluşturmak için, karıştırma aparatının tipi ve ekstraksiyon ile numune solüsyonu fazları arasındaki temas süresi optimize edilmesi gereken önemli bir parametredir (Zaruba ve ark 2016). Vorteks ajitasyonu, ince ekstraksiyon çözücü damlacıklarının oluşumunu kolaylaştırabilir, ekstraksiyon verimliliğini artırabilir ve ekstraksiyon süresini kısaltabilir. Genel olarak, artan vorteks süresi, hedef analitlerin ekstraksiyon çözücüsü ile sulu çözelti arasında kütle transferini hızlandırabilir ve bu nedenle denge süresini en aza indirebilir (Li ve ark 2020). Vorteksin etkisi, vorteks karıştırıcısının dönüş hızına ve vorteks süresine bağlıdır. VALLME'de difüzyon mesafesi kısa ve özgül yüzey alanı dengeli sağlamak için geniş olduğundan, sulu fazdan ara faza kütle transferi yüksek vorteksleme hızlarında daha hızlı olacaktır (Lian ve ark 2014). Shlash ve ark. (2017) yaptıkları çalışmalarında vorteks karıştırıcısının dönüş hızının etkisini 1000–2500 rpm aralığı araştırmış, vorteksleme hızının artmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığı görülmüş, VALLME adımı, ekstraksiyon boyunca vorteks karıştırıcısının maksimum hız (2500 rpm) ayarında gerçekleştirildiği bildirilmiştir. Buradan yola çıkarak vorteks

süresinin analitlerin ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için deneyler, maksimum vorteks karıştırıcı hızı olan 3000 rpm’de, vorteks karıştırma süreleri ise 1, 3 ve 5 dakika olarak çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.23’de gösterilirken, her iki çözücü için de ekstraksiyon veriminin, vorteksleme süresi 1 dakikadan 3 dakikaya çıkarıldığında arttığı ve bundan sonra ise bir miktar azaldığı bulunmuştur. Böylece 3 dk’da dengeye ulaşılarak ekstraksiyon çözücüsü ile sulu numune arasındaki temas yüzeyi büyük ölçüde artırılmış ve bunun sonucu olarak da kütle transferi artırılarak ekstraksiyon verimleri geliştirilmiştir. Vorteks süresinin artırılmasıyla verimlerde meydana gelen bir miktar azalma ise özütleyici ile analitler arası bağların uzun süreli vorteks sonrası kısmen yok olmasına bağlanabilir (Li ve ark 2020). Li ve ark. (2020) yaptıkları çalışmalarında, vorteks süresinin analitlerin geri kazanılması üzerindeki etkisini incelemek için deneylerini, vorteks hızı 500 rpm’de tutarak farklı vorteks süreleriyle (0, 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 dakika) gerçekleştirmiştir. Vorteks süresi 0’dan 2 dakikaya çıkarıldığında sinyal değerlerinin yükseldiği, sonrasında 4 dakikada hafif bir azalma olduğu ve daha sonra hızla düştüğü bildirilmiştir.



Şekil 4.23. n-hekzan ve siklohekzan solventleri ile yapılan geri kazanım çalışmalarında vorteks süresinin etkisi (2 mg/L endosülfan izomer ve metabolit konsantrasyonu, 200 µL solvent hacmi, 10 mL numune hacmi).

Sonuç olarak; endosülfan izomerleri ve metabolitlerinin vorteks destekli sıvı sıvı ekstraksiyonunun optimizasyonu için yapılan geri kazanımı çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Ekstraksiyon işleminde kullanılacak çözücü seçimi için yapılan deneysel çalışmalardan çıkan sonuçlar neticesinde en yüksek geri kazanım verimlerine sikloheksan ve n-heksan çözücülerinde ulaşılmıştır.
- Sonrasında VALLME yönteminin optimizasyonu için sırasıyla çözücü hacmi, numune hacmi ve ekstraksiyon süresinin etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda 200 µL çözücü hacmi, 10 mL numune hacmi ve 3 dk vorteks süresi her iki çözücü için de optimize edilmiştir.
- α -endosülfan, β -endosülfan, endosülfan sülfat, endosülfan eter ve endosülfan lakton için geri kazanım oranlar sikloheksan için sırasıyla; %79.56, 99.34, 93.28, 101.85 ve 97.43 olarak elde edilirken, n-heksan için bu değerler sırasıyla; %99.06, 103.06, 91.1, 96.79 ve 115.31 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar neticesinde VALLME’de kullanılacak ekstraksiyon solventi n-heksan olarak belirlenmiştir.

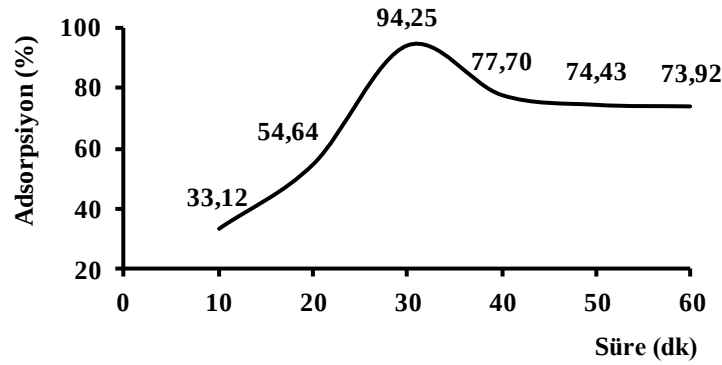
4.4. Endosülfan Giderimi ve Metabolitlerine Bozunumu İçin Fotokataliz Prosesinin Taguchi Metodu ile Deneysel Tasarımı ve Varyans Analizi (ANOVA) ile Optimizasyonu

4.4.1. Adsorpsiyon deneyleri

Fotodegradasyon süreci, bant aralığı ve ışık kaynağının yanı sıra organik kirleticilerin fotokatalizör yüzeyindeki adsorpsiyon kapasitesine göre yönetilir. Fotokatalizör tarafından gerçekleştirilen daha yüksek adsorpsiyon, bozunma olaylarını kolaylaştırır. Adsorpsiyon, organik kirletici moleküller ve fotokatalizör arasındaki foto-duyarlılık yeteneğinin artırılması için arayüzey etkileşimlerini geliştirir (Tachikawa ve ark 2007). Bazı çalışmalar, organik kirleticilerin adsorpsiyonunun daha yüksek ve verimli fotodegradasyon süreci için ön koşul olduğunu göstermiştir. Guo ve ark. (2016) Rhodamine B ve metil turuncu boyalar için, florlanmış TiO_2 (f- TiO_2)’in fotodegradasyon yeteneğinin f- TiO_2 üzerindeki adsorpsiyon tarafından yönetildiğini göstermişlerdir. Organik kirleticilerin fotokatalizör tarafından adsorpsiyonu, adsorpsiyon veya arayüzey etkileşimi elektron enjeksiyonunu kolaylaştırdığından, verimli bir şekilde bozunmaları için vazgeçilmezdir. Sonuç olarak, organik kirleticilerin tamamen bozunması, fotokatalitik bozunma sürecini adsorpsiyona kıyasla daha avantajlı

bir yaklaşım haline getirir. Bununla birlikte, mükemmel bir fotodegradasyon oranı elde etmek için, organik kirleticilerin verimli adsorpsiyonu da gereklidir (Gusain ve ark 2019). İsmael ve ark. (2020) da pestisitlerin fotokatalizinde iki adım olduğunu, bunları (i) nanokompozit yüzeyine adsorpsiyon ve ardından (ii) UV radyasyonu varlığında fotodegradasyon olarak bildirmişlerdir.

Fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimi ve metabolitlerine bozunumu deneyleri için öncelikle karanlık ortamda çalkalama işlemi ile katalizörlerin adsorplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH ve katalizör miktarı adsorpsiyona etki eden parametrelerdir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli zamanı tespit etmek amacıyla 10-60 dk arasında olmak üzere 6 farklı zaman için denge verileri, 2.5 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonu, 0.05 g/L katalizör miktarı ve pH 7 için elde edilmiş ve Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. Fotokatalizörün endosülfan adsorpsiyonunda denge süresinin tayini çalışması sonuçları.

Şekil 4.24'den anlaşılacağı üzere adsorpsiyon kapasitesi ilk 30 dk'da maksimuma ulaşmış sonraki süreçte azalarak sabitlenmiştir. Dolayısıyla Taguchi deney tasarımında gerçekleştirilecek fotokataliz deneylerinin ilk aşaması olan karanlık ortamda adsorpsiyon deneyleri için reaksiyon süresi 30 dk olarak uygulanmıştır. Deneysel tasarım metoduna göre belirlenen başlangıç şartlarında gerçekleştirilen deneylerde elde edilen adsorpsiyon sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgede maksimum %85 ile en yüksek adsorpsiyon pH 4, 0.3 g/L katalizör miktarı ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonu ile 12 nolu deneyde elde edilmiştir. En düşük adsorpsiyon ise pH 4, 0.1 g/L katalizör miktarı ve 2 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonu ile 1 nolu deneyde %20.38 olarak elde edilmiştir. Ancak adsorpsiyon mekanizmasının optimizasyonu amaçlanmadığı için fotokataliz sonrası toplam giderim veriminin elde edileceği deneysel şartlar kullanılacaktır. İsmael ve ark. (2020)

atıksulardan klorlu pestisitlerin $\text{TiO}_2/\text{GO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanokompozit fotokatalizörü ile giderimde adsorpsiyon dengesi uygulamış oldukları 20 dk karanlık deneylerde α -endosülfan ve β -endosülfan için sırasıyla %59.7 ve %58.7 giderim değerleri elde etmişlerdir.

Çizelge 4.1. Deneysel tasarım metoduna göre belirlenen başlangıç şartları için elde edilen endosülfan adsorpsiyon verimleri

Örnek No	pH	Katalizör Miktarı (g/L)	Endosülfan Konsantrasyonu (mg/L)	% giderim
1	4	0.1	2	20.38
2	4	0.1	3	45.95
3	4	0.1	4	64.19
4	7	0.3	2	22.72
5	7	0.3	3	44.01
6	7	0.3	4	65.20
7	10	0.5	2	34.54
8	10	0.5	3	43.12
9	10	0.5	4	46.52
10	4	0.3	2	35.80
11	4	0.3	3	79.18
12	4	0.3	4	85.02
13	7	0.5	2	42.90
14	7	0.5	3	48.99
15	7	0.5	4	67.22
16	10	0.1	2	34.08
17	10	0.1	3	31.62
18	10	0.1	4	40.70
19	4	0.5	2	34.66
20	4	0.5	3	48.80
21	4	0.5	4	66.66
22	7	0.1	2	40.89
23	7	0.1	3	62.94
24	7	0.1	4	47.73
25	10	0.3	2	33.14
26	10	0.3	3	44.40
27	10	0.3	4	52.50

4.4.2. Fotokataliz deneyleri

Adsorpsiyon işleminden sonra, numunelere UV-A LED, UV-C ve görünür LED ışık kaynakları altında, deneysel tasarım metoduna göre belirlenen başlangıç şartları

sıralamasına uygun olarak fotokataliz deneyleri uygulanmıştır. Işık yoğunluğu, katalizör miktarı, başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH ve zaman parametrelerinin giderim verimine etkilerinin incelendiği deneyler tamamlandıktan sonra fotokatalizör numunelerden ayrılarak endosülfan izomer ve metabolitlerinin ekstraksiyonları ve HPLC analizleri yapılmıştır. Deneysel sonuçların Minitab 19 programı kullanılarak Taguchi optimizasyonu ve varyans analizleri yapılmıştır.

- **Görünür LED ışık ile fotokataliz deney sonuçları**

Kontrol edilen parametreler ile görünür LED ışık altında endosülfana ait toplam giderim verimleri, S/N oranları ve programdan elde edilen tahmin giderim verimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, “En büyük en iyi” tasarım kriterine uygun olan en yüksek S/N oranının (38.7) ulaşıldığı 12 nolu deney ile 18 W ışık gücü, pH 4, 0.3 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda, en yüksek giderim verimi %86.14 olarak elde edilmiştir.

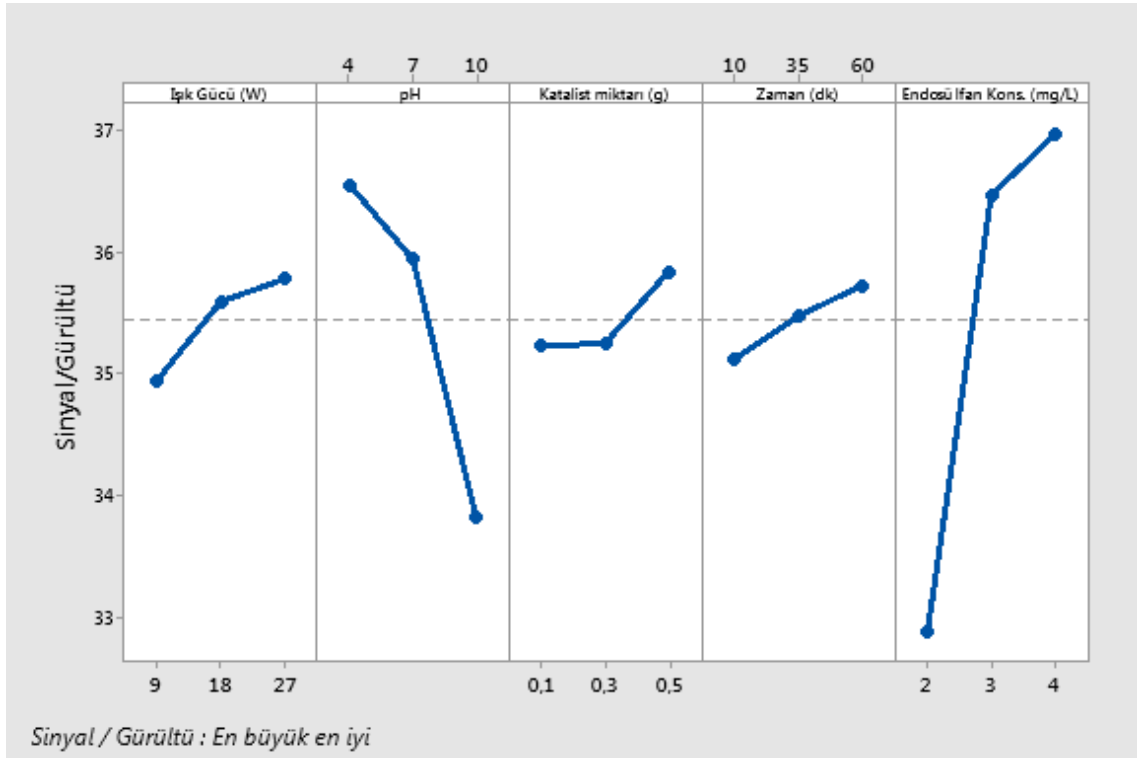
Ancak, Taguchi deneysel tasarım programından elde edilen tahmini giderim verim değerleri, parametre bazında elde edilen ve “En büyük en iyi” tasarımına uygun en yüksek S/N oranının hangi parametre seviyelerinde elde edildiği belirtilen Çizelge 4.3 ve Şekil 4.25 incelendiğinde en yüksek giderim veriminin 27 W ışık gücü, pH 4, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda elde edileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar deney tasarım tablosunda bulunmadığından, ayrıca doğrulama deneyi yapılmış olup ilgili başlık altında değerler verilmiştir. Ayrıca giderim verimi üzerine parametrelerin etkilerini değerlendirdiğimizde en etkili parametrelerin sırasıyla; başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH, ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi olduğu Çizelge 4.3’de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Görünür LED ışık ile fotokataliz deney sonuçları ve tahmini sonuçlar.

Örnek No	Işık Gücü (W)	pH	Katalizör Miktarı (g/L)	Zaman	Endosülfan Kons. (mg/L)	Görünür LED Işık		
						Toplam % giderim	S/N	Tahmini % giderim
1	9	4	0.1	10	2	33.96	30.62	47.59
2	9	4	0.1	10	3	75.26	37.53	70.81
3	9	4	0.1	10	4	83.65	38.45	74.47
4	9	7	0.3	35	2	40.08	32.06	43.46
5	9	7	0.3	35	3	66.13	36.41	66.67
6	9	7	0.3	35	4	74.25	37.41	70.33
7	9	10	0.5	60	2	37.82	31.56	34.80
8	9	10	0.5	60	3	64.8	36.23	58.01
9	9	10	0.5	60	4	51.86	34.30	61.67
10	18	4	0.3	60	2	44.8	33.03	55.60
11	18	4	0.3	60	3	85.96	38.69	78.82
12	18	4	0.3	60	4	86.14	38.70	82.48
13	18	7	0.5	10	2	48.68	33.75	48.97
14	18	7	0.5	10	3	77.43	37.78	72.19
15	18	7	0.5	10	4	70.9	37.01	75.85
16	18	10	0.1	35	2	47.46	33.53	32.42
17	18	10	0.1	35	3	46.44	33.34	55.63
18	18	10	0.1	35	4	53.43	34.56	59.29
19	27	4	0.5	35	2	59.74	35.53	57.59
20	27	4	0.5	35	3	81.18	38.19	80.81
21	27	4	0.5	35	4	81.94	38.27	84.46
22	27	7	0.1	60	2	53.51	34.57	49.86
23	27	7	0.1	60	3	67.93	36.64	73.07
24	27	7	0.1	60	4	78.23	37.87	76.73
25	27	10	0.3	10	2	37.03	31.37	32.79
26	27	10	0.3	10	3	46.89	33.42	56.00
27	27	10	0.3	10	4	64.53	36.20	59.66

Çizelge 4.3. Görünür LED ışık ile fotokataliz deneylerinde sinyal/gürültü cevap tablosu (en büyük en iyi)

Seviye	Işık Gücü (W)	pH	Katalizör Miktarı (g/L)	Zaman (dk)	Endosülfan Konsantrasyonu (mg/L)
1	34.95	36.56	35.23	35.12	32.89
2	35.60	35.94	35.25	35.48	36.47
3	35.78	33.83	35.85	35.73	36.97
Delta	0.83	2.72	0.61	0.61	4.09
Etki	3	2	4	5	1



Şekil 4.25. Görünür LED ışık ile fotokataliz deneylerinde parametrelere ait S/N oranları.

Şekil 4.25’de parametrelere ait değerler yorumlanacak olursa;

- Işık gücündeki artış S/N oranında dolayısıyla giderim veriminde yükselişe neden olmuştur. Fotokatalitik reaksiyon hızı, büyük ölçüde fotokatalizörün radyasyon emilimine bağlıdır. UV radyasyon yoğunluğu, katalizör tarafından emilen foton miktarını belirler. UV gücünün artmasıyla, katalizör daha fazla foton emer ve bu da katalizör yüzeyinde daha fazla elektron boşluk çifti üretilmesine neden olur ve bu da hidroksil radikal konsantrasyonunu ve dolayısıyla giderim oranını artırır (Zangeneh ve ark 2015). Maki ve ark. (2019) yaptığı bir araştırmada, Fe-N-Ce-TiO₂ nanopartiküllerinin boya üzerindeki bozunmasının, LED akımının 0.22'den 0.68 ampere yükselmesiyle %10'dan %98'e yükseldiğini bildirmiştir. Benzer şekilde, TiO₂ nanotüp tarafından izopropanol bozunmasının etkinliği, UV ışık yoğunluğunun 0'dan 3.0 mW/cm²'ye yükseltilmesiyle hızla %56'ya yükselmiştir. Bununla birlikte, aşırı ışık dozu, TiO₂ yüzeyindeki sınırlı miktarda aktif alan nedeniyle daha yüksek fotokatalitik ayrışmaya katkıda bulunmamıştır (Cheng ve ark 2018).

- pH'nın etkisi, katalizör yüzeyi ile hedef kirletici arasındaki elektrostatik etkileşim olarak açıklanabilir. pH, katalizörün yüzey durumunu ve iyonlaşabilir organik bileşiklerin iyonlaşma durumunu etkiler, böylece ara yüzey elektron transferini ve fotoredoks işlemini etkiler. Genel fotokatalitik bozunma, çekici kuvvetlerin veya itici

kuvvetlerin baskınlığına bağlı olarak artabilir veya geciktirilebilir (Wu ve ark 2010, Mohabansi ve ark 2011). Ayrıca pH'ya bağlı olarak, hidroksil radikal üretimi, pozitif boşluk tarafından doğrudan oksidasyon ve iletken bantta elektron tarafından doğrudan indirgenme gibi kirlletici bozunmasına katkıda bulunabilecek reaksiyon mekanizmalarında önemli bir rol oynar (Konstantinou ve Albanis 2004). Genel olarak asidik pH'nın organik kirlleticilerin alkali pH'dan daha yüksek bozunmasına katkıda bulunduğu kuralı izlemektedir. Asidik bir durumda, katalizörün yüzeyi pozitif yüklüdür. Sonuç olarak, durum katalizörün negatif yüklü organik bileşikler absorbe etmesi için faydalıdır; yüksek adsorpsiyonun bir sonucu olarak yüksek fotokatalitik aktivitenin ortaya çıkması beklenir. Buna karşılık, alkali bir durumda, negatif katalizör yüzeyi ile organik bileşik anyonları arasındaki itme nedeniyle önemli ölçüde daha az etkileşime neden olmuş ve bu da fotokatalitik reaksiyonun azalmasına yol açmıştır (Huang ve ark 2008, Lu ve ark 2017). pH değerinin asit ortamdan nötr ve bazik ortama doğru kayması verimi azaltıcı etki yapmış, pH 4 değeri optimum olarak alınmıştır. Demir döndürme atığı, nötr pH'ya (%74) kıyasla pH 4'te endosülfanı daha verimli bir şekilde (%82) uzaklaştırmıştır. Benzer gözlemler, Fe₀'ın nitrobenzeni düşük pH'ta (3-5) yüksek pH'a (7-10) kıyasla daha verimli bir şekilde azalttığı literatürdeki önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Dong ve ark 2010, Yin ve ark 2012). Düşük pH, demir yüzeyinde pas oluşumunu sınırlandırarak aktif bölgelerinin kirlletici madde için daha fazla kullanılabilirliğini sağlamıştır (Dong ve ark 2010, Shih ve Tai 2010). Bazik koşullar altında, demir yüzeyinde hidroksit tabakasının oluşumu ve birikimi artmış ve bu nedenle FeO'nun daha az reaktivitesi ile sonuçlandığı bildirilmiştir (Shih ve Tai 2010).

- Katalizör miktarındaki artış, katalizör yüzeyindeki aktif yerlerin sayısındaki artış yoluyla •OH radikallerinin sayısında bir artışa neden olur. Fotoreaksiyonun başlangıç hızları, solüsyonda bulunan katalizörün kütlesiyle doğru orantılıdır (Mozia 2010). Katalizör miktarındaki artış 0.1 ile 0.3 g/L arasında çok etkili olmasa da miktarın 0.5 g/L'ye çıkarılması giderimde etkili olmuştur. Abbas ve ark. (2019) endosülfan ve heptaklor ile kirlenmiş suların demir atığından elde edilmiş katalizör ile arıtımı çalışmalarında katalizör miktarını 0.25 g'dan 2.5 g'a çıkarıldığında, endosülfan giderimi önemli ölçüde (%50'den %85'e) yükselmiştir. Çalışkan ve ark., (2017) azo boya bozunması üzerine ZnO-TiO₂ miktarını 0.5 ila 1.5 g/L arasında araştırmış; optimal katalizör dozajı 1.0 g/L olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, daha yüksek katalizör yükü (>1.0 g/L), ışık fotonlarını dağıtmış ve daha düşük foton emilimine yol açtığı ifade edilmiştir.

- Fotokatalitik reaksiyonlarda farklı ışık kaynaklarının farklı ışık dalga boylarında etkin olması katalizör ile olan etkileşimlerini farklılaştırır. Ayrıca tam mineralizasyon elde etmek için gerekli ışınlama süresi, kirletici konsantrasyonu ile artma eğilimindedir (McCullagh ve ark 2010). Görünür LED ışık altında meydana gelen fotokataliz prosesinde reaksiyon süresinin artışı pozitif etki yaparak verimi yükseltmiş, 60 dk sonunda maksimum giderime ulaşılmıştır. Sivagami ve ark., (2016) endosülfan ve kloroprifos bozunumu üzerine yaptığı çalışmada %80-95'lik giderim verimleri için 4-5 saatlik reaksiyon süreleri sunmuştur. Abbas ve ark., (2019) endosülfan ve heptaklor ile yaptıkları çalışmada reaksiyon süresini 2 dk'dan 10 dk'ya çıkardıklarında endosülfan giderimi %51'den %80'e yükselmiştir.

- Başlangıç endosülfan konsantrasyonundaki artış giderim verimi üzerindeki en etkili parametredir ve konsantrasyondaki artış verimi artırmıştır. Endosülfan giderimi üzerine yapılan kataliz çalışmada başlangıç endosülfan konsantrasyonunun 20 µg/L'den 1 µg/L'ye düşürülmesi giderim verimini %85'den %46'ya düşürmüştür. Bunun muhtemel sebebi endosülfan ve heptaklorun başlangıç konsantrasyonları yüksek olduğunda, demirin reaktif bölgesine maruz kalan/mevcut olan pestisit moleküllerinin sayısının buna bağlı olarak artması ve daha iyi uzaklaştırmaya yol açmasıdır. Daha düşük başlangıç pestisit konsantrasyonlarında, daha iyi uzaklaştırma elde etmek için daha fazla reaksiyon süresi gerekebilir (Abbas ve ark 2019). Shah ve ark., (2015) yaptıkları çalışmalarında başlangıçtaki endosülfan konsantrasyonunu 0.61'den 3.70 mM'ye yükselttiğinde başlangıç bozunma oranının 0.0036'dan 0.0099 mM cm²/mJ'ye yükseldiğini bildirmiştir. Bu durumun büyük olasılıkla, daha fazla sayıda hedef molekülün, daha yüksek bir analit konsantrasyonunda radikallere maruz kalmış ve sonuç olarak yüksek bir bozunma oranıyla sonuçlanacağını ifade etmişlerdir.

Çizelge 4.4. Görünür LED ışık ile fotokataliz deneyleri varyans analiz sonuçları

Kaynak	DF	Kareler toplamı	Katkı yüzdesi	Ortalama kareler	F-değeri	P-değeri
Işık Gücü (W)	2	113.90	%1.57	56.95	0.74	0.491
pH	2	1941.91	%26.82	970.96	12.68	0.001
Katalizör miktarı (g)	2	75.56	%1.04	37.78	0.49	0.619
Zaman (dk)	2	60.73	%0.84	30.36	0.40	0.679
Endosülfan Konsantrasyonu (mg/L)	2	3823.06	%52.80	1911.53	24.97	0.000
Hata	16	1224.83	%16.92	76.55		
Toplam	26	7239.99	%100.00			

Endosülfan giderim verimleri açısından kontrol parametrelerinin belirlenmesinden sonra uygulanan deneysel tasarım prosedüründen elde edilen sonuçların ANOVA analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.4). Böylece incelenen faktörlerin toplam giderim verimini ne ölçüde etkiledikleri ve farklı seviyelerin nasıl bir değişkenliğe yol açtıkları incelenmiştir.

ANOVA analizi sonuçlarının değerlendirilmesi F oranı, %P değerleri ve katkı yüzde verileri göz önüne alınarak yapılmaktadır. Denklem 3.8 kullanılarak hesaplanmış olan F oranı istatistiksel tablolardan belli bir güven aralığı değeri için tespit edilen F_{kritik} değeri ile karşılaştırılmakta ve F oranı öngörülen güven aralığında tablodan belirlenmiş olan F_{kritik} değerinden büyük ise incelenen performans için söz konusu faktörün etkisinin önemli olduğu sonucuna varılmaktadır (Özçelep 2009). Endosülfan giderimi için, her bir faktörün serbestlik derecesi 2 ve hatanın serbestlik derecesi 16'dır. Bu durumda F_{kritik} değeri %95 güven aralığı için ($F_{0,05;2,16}$) 3.718 olarak belirlenmiştir (Land 1971).

Deneysel tasarım kısmında “En büyük en iyi” kriteri ile çalıştığımız için F değerinin en büyük olduğu değer en önemli parametreyi ifade etmektedir. Çizelge 4.4’deki F oranları F_{kritik} değeri ile karşılaştırıldığında ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin endosülfan giderimi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığını ifade edebiliriz. Tabloda hata olarak verilen değer, kontrol edilemeyen faktörlerin (gürültü) neden olduğu hata anlamına gelir ki bu değer %50’nin altında olması sonuçların güvenilirliği açısından önemlidir; aksi takdirde sonuçlar güvenilir olmaz (Özçelep 2009). Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi, hesaplanan hata %16.92 ile %50 değerinin oldukça altında kalarak yapılan deneylere ait hataların önemli olmadığını göstermektedir.

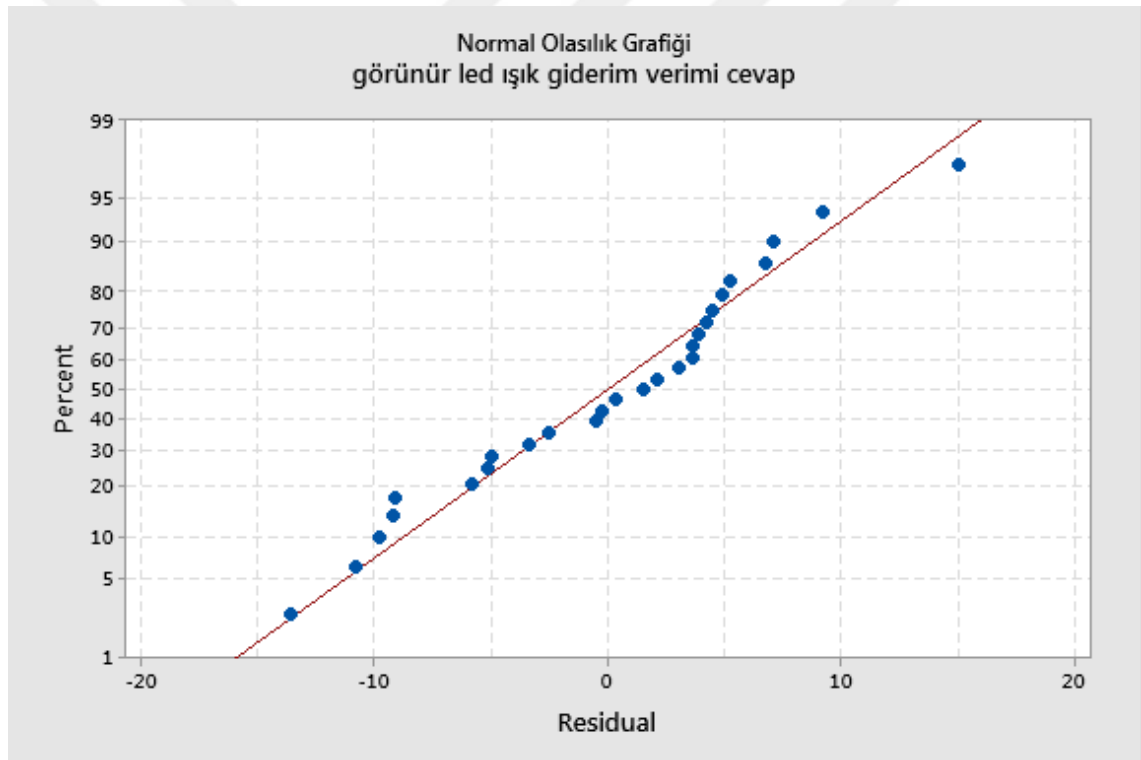
Varyans analizindeki %P değerleri ise faktörlerin etkilerinin niceliksel olarak değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. %P değerlerine göre gruplar arasında anlamlılık değerlendirmesi yapılabilmektedir. Bu değer 0.05’ten küçük olduğu durumlarda gruplar arasında anlamlı bir fark vardır sonucuna varırız. Çizelge 4.4’e bakıldığında endosülfan giderimi için başlangıç endosülfan konsantrasyonu (%P=0.000000000001) ve pH faktörüne (0.001) ait seviyeler arasında anlamlı bir fark bulunduğu görülmektedir. Ayrıca çizelgeden parametrelerin giderime olan katkıları % değer olarak verilmiş olup %52.8 katkı ile başlangıç endosülfan konsantrasyonu katkısı en yüksek faktördür. %26.82 ile pH giderim üzerine en yüksek katkısı olan bir diğer faktördür.

Şekil 4.26’da görünür LED ışık altında endosülfan giderimi için normal olasılık grafiği verilmiştir. Şekilden doğrusal modelin normal olasılık grafiğinde artıkların düz çizgiye makul derecede yakın olduğu görülmektedir. Bu, hataların normal dağıldığını ve modelde belirtilen terimlerin önemli olduğu ifade eder.

Çizelge 4.5’de modele ait R^2 değerleri verilmiştir. R^2 değeri; verilerin modele hangi oranda uyduğunu göstermektedir, R^2 değeri ne kadar yüksek ise verilerin modele o derece uyduğu belirtilir. Görünür LED ışık altında endosülfan giderimine ait deneysel sonuçlara göre oluşturulan modele R^2 değeri %83.08 oranında uygundur.

Çizelge 4.5. Görünür LED ışık ile fotokataliz deneyleri model özeti

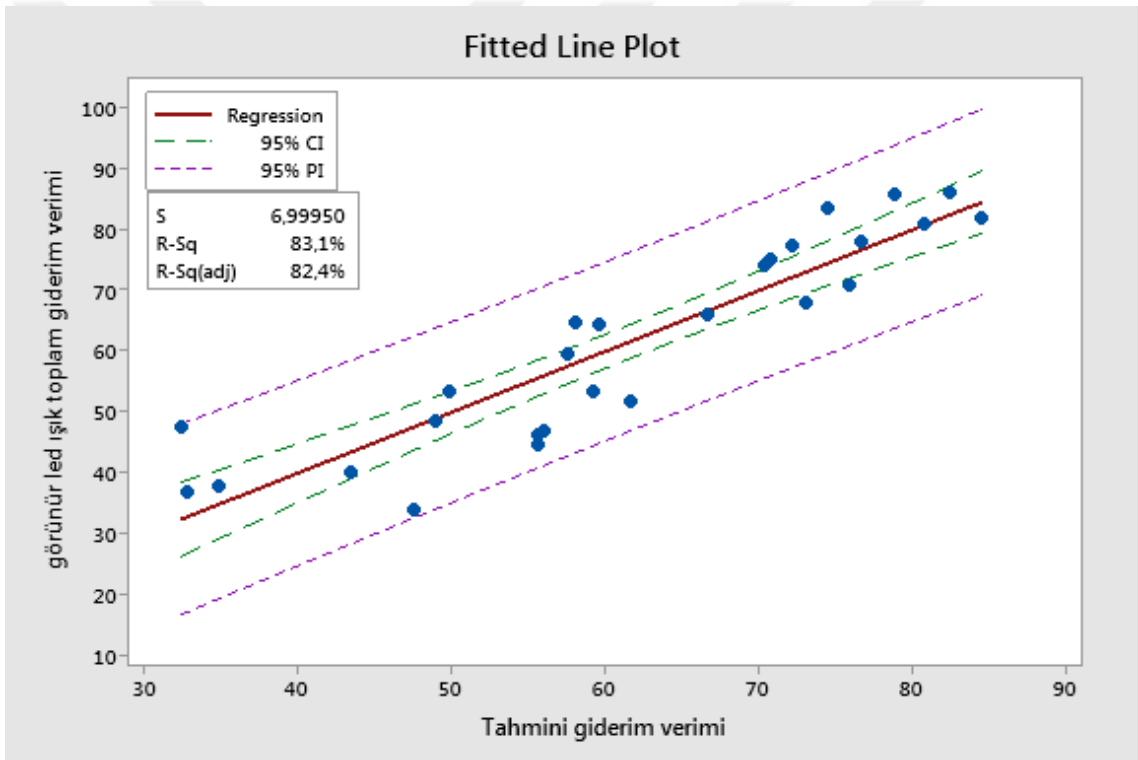
S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)	AICc	BIC
8.74938	%83.08	%72.51	3487.88	%51.82	225.91	219.17



Şekil 4.26. Görünür LED ışık ile fotokataliz deneylerinde toplam endosülfan giderimi normal olasılık grafiği

Şekil 4.27’de görünür LED ışık ile toplam giderim değerleri için normal dağılım çizgisi yanında %95 güven ve tahmin aralıkları gösterilmiştir. İstatistikte mutlak kesinlik nadirdir, bu nedenle genellikle istenildiği kadar spesifik bir sonuç sağlanamaz ve bunun yerine bir analizin sonuçlarını, verilerin doğru cevabın yattığını önerdiği bir aralık olarak sunulur. Şekildeki kesikli yeşil çizgiler arasındaki boşluktan oluşan güven aralığı, ortalama gibi bilinmeyen bir popülasyon parametresinin değerini, söz konusu

popülasyondan örneklenen verilere dayalı olarak içermesi muhtemel olan bir değer aralığını ifade eder. İlgili parametreye ilişkin olarak, güven aralıkları yalnızca örnekleme hatasını değerlendirir. Ek olarak, güven aralıkları yalnızca ortalama, standart sapma veya ilgilenilen parametre hakkında bilgi sağlar. Bireysel değerlerin nasıl dağıtıldığı hakkında bilgi vermez. Kesikli mor çizgiler arasındaki boşluktan oluşan tahmin aralığı ise doğrusal ve doğrusal olmayan regresyon modellerinden türetilen tahminler için gelecekteki bireysel bir gözlemin hangi aralığa düşeceğini gösteren bir güven aralığıdır. Tahmin aralıkları, herhangi bir tahminde bulunan ortalama yanıtın etrafındaki değişkenliği hesaba katar. Güven aralıklarından farklı olarak, tahmin aralıkları, ortalamadan ziyade bireysel gözlemler için yayılmayı tahmin eder.



Şekil 4.27. Görünür led ışık toplam giderimi için %95 güven aralığı ve %95 tahmin aralığı

Güven aralıkları daha dardır, çünkü yalnızca modelin beklenen değer tahminindeki belirsizlikle ilgilidir. Tahmin aralığı, süreçteki tek bir yeni ölçümün değeri için bir aralık olduğundan, belirsizlik, regresyon parametrelerinin tahminlerinde bulunan gürültüyü ve yeni ölçümün belirsizliğini içerir. Bu, yeni bir ölçüm için aralığın, regresyon fonksiyonunun değeri için güven aralığından daha geniş olacağı anlamına gelir. Tahmin aralıkları, gözlemlenemeyen popülasyon parametresi yerine bireysel bir gözlem için tahminler sağladığından, pek çok durumda güven aralıklarından çok tercih

edilir ve herhangi bir spesifik değer için tahmin aralığı, güven aralığından daha anlamlıdır. Minitab 19 programından elde edilen %95 güven aralığı değerleri görünür LED ışık modeli için 54.881- 68.084 aralığında değişmektedir.

- UV-C ışık ile fotokataliz deney sonuçları

Kontrol edilen parametreler ile UV-C ışık altında endosülfana ait toplam giderim verimleri, S/N oranları ve programdan elde edilen tahmin giderim verimleri izelge 4.6’da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde yapılan deneysel çalışmalar neticesinde en yüksek giderim verimi “En büyük en iyi” tasarım kriterine uygun olan en yüksek S/N oranının (38.68) ulaşıldığı 12 nolu deney ile 18 W ışık gücü, pH 4, 0.3 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda %85.91 olarak elde edilmiştir.

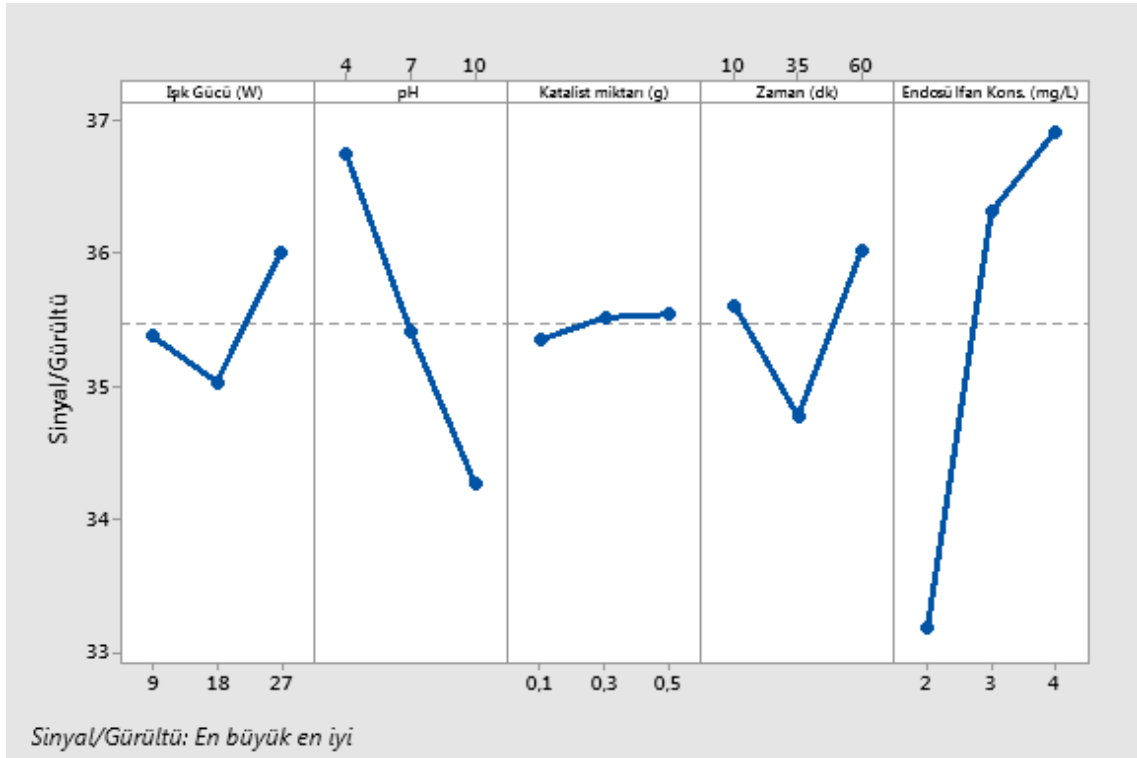
Ancak, Taguchi deneysel tasarım programından elde edilen tahmini giderim verim değerleri, parametre bazında elde edilen ve “En büyük en iyi” tasarımına uygun en yüksek S/N oranının hangi parametre seviyelerinde elde edildiği belirtilen izelge 4.7 ve şekil 4.28 incelendiğinde en yüksek giderim veriminin görünür LED ışık deneylerinde olduğu gibi 27 W ışık gücü, pH 4, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda elde edileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar deney tasarım tablosunda bulunmadığından ayrıca doğrulama deneyi yapılmış olup ilgili başlık altında değerler verilmiştir. Ayrıca giderim verimi üzerine parametre etkilerini değerlendirdiğimizde en etkili parametre sırasıyla; başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH, reaksiyon süresi, ışık gücü ve katalizör miktarı olduğu izelge 4.7’den görölmektedir.

Çizelge 4.6. UV-C ışık ile fotokataliz deney sonuçları ve tahmini sonuçlar

Örnek No	Işık Gücü (W)	pH	Katalizör Miktarı (g/L)	Zaman	Endosülfan Kons. (mg/L)	UV-C Işık		
						Toplam % giderim	S/N	Tahmini % giderim
1	9	4	0.1	10	2	49.39	33.87	54.78
2	9	4	0.1	10	3	75.10	37.51	75.00
3	9	4	0.1	10	4	85.18	38.61	79.89
4	9	7	0.3	35	2	31.44	29.95	42.73
5	9	7	0.3	35	3	67.54	36.59	62.95
6	9	7	0.3	35	4	74.54	37.45	67.83
7	9	10	0.5	60	2	53.11	34.50	40.21
8	9	10	0.5	60	3	64.88	36.24	60.42
9	9	10	0.5	60	4	47.95	33.62	65.31
10	18	4	0.3	60	2	48.85	33.78	57.09
11	18	4	0.3	60	3	81.83	38.26	77.31
12	18	4	0.3	60	4	85.91	38.68	82.19
13	18	7	0.5	10	2	43.74	32.82	43.33
14	18	7	0.5	10	3	63.24	36.02	63.55
15	18	7	0.5	10	4	68.34	36.69	68.43
16	18	10	0.1	35	2	39.99	32.04	29.88
17	18	10	0.1	35	3	42.62	32.59	50.10
18	18	10	0.1	35	4	52.36	34.38	54.99
19	27	4	0.5	35	2	49.36	33.87	54.55
20	27	4	0.5	35	3	78.51	37.90	74.76
21	27	4	0.5	35	4	81.09	38.18	79.65
22	27	7	0.1	60	2	60.00	35.56	50.99
23	27	7	0.1	60	3	71.62	37.10	71.21
24	27	7	0.1	60	4	66.67	36.48	76.09
25	27	10	0.3	10	2	40.94	32.24	43.24
26	27	10	0.3	10	3	53.43	34.56	63.46
27	27	10	0.3	10	4	80.68	38.13	68.34

Çizelge 4.7. UV-C ışık ile fotokataliz deneylerinde sinyal/gürültü cevap tablosu (en büyük en iyi)

Seviye	Işık Gücü (W)	pH	Katalizör miktarı (g)	Zaman (dk)	Endosülfan Konsantrasyonu (mg/L)
1	35.37	36.74	35.35	35.61	33.18
2	35.03	35.41	35.52	34.77	36.31
3	36.00	34.26	35.54	36.02	36.91
Delta	0.97	2.48	0.19	1.25	3.73
Etki	4	2	5	3	1



Şekil 4.28. UV-C ışık ile fotokataliz deneylerinde parametrelere ait S/N oranları.

Şekil 4.28’de parametrelere ait değerler yorumlanacak olursa;

- Işık gücünün 9 W’dan 18 W’a çıkarılması S/N oranında dolayısıyla giderim veriminde azalışa neden olmuştur. Bu durum orta ışık yoğunluklarında (yaklaşık 25 mW/cm^2), hız, ışık yoğunluğunun kareköküne (yarı mertebe) bağlıdır, çünkü elektron-boşluk çifti ayrımı rekombinasyonla rekabet eder ve bu nedenle reaksiyon hızı üzerinde daha düşük etkiye neden olur varsayımıyla açıklanabilir (Ahmed ve ark 2010). Sonrasında ise 18 W’dan 27 W ışık gücüne yükselmesi ile giderim veriminde artış yaşanmıştır. Bu durum ise yüksek ışık yoğunluklarında, hız ışık yoğunluğundan bağımsızdır, artan yoğunluk, kütle aktarım sınırı ile karşılaşılınca kadar reaksiyon hızında artışa neden olur olgusu ile açıklanabilir (Ahmed ve ark 2010).
- pH faktörü görünür LED ışık ile benzer etkileşimler göstermiştir ve nedenleri bu bölüm başlığı altında incelenerek toplam endosülfan giderimi üzerine etkili pH değerinin 4 olduğu sonucuna varılmıştır.
- Katalizör miktarı görünür LED ışık deneylerinde etki sıralamanın aksine UV-C deneylerine en az etkisi olan parametredir. Şekilden görüleceği üzere katalizör miktarındaki artış S/N oranını çok az değiştirmiştir. Abbas ve ark., (2019) demir atığı ile endosülfan giderimi üzerine yaptıkları çalışmada katalizör miktarı 0.25 g’dan 2.5 g’a

yükselttiğinde verimde %70 oranında önemli bir artış sağlamış, ancak katalizör miktarının 2.5 g'dan 5.0 g'a iki kat arttırılması verimde sadece %4 iyileşme sağlamıştır.

- UV – C ışık altında meydana gelen fotokataliz prosesinde reaksiyon süresinin artışı ile başlangıçta düşmüş, sonrasında ise artan reaksiyon süresi pozitif etki yaparak verimi yükseltmiştir. Bu durum genellikle ara ürünlerin oluşumuna ve bunların •OH için pestisit ile rekabetine atfedilir (Sivagami ve ark 2016).

- Başlangıç endosülfan konsantrasyonundaki artış giderim verimi üzerindeki en etkili parametredir ve konsantrasyondaki artış verimi artırmıştır. Görünür LED ışık ile aynı etkileri gösterdiğinden gerekli açıklamalar bu başlık altında verilmiştir.

Endosülfan giderim verimleri açısından kontrol parametrelerinin belirlenmesinden sonra uygulanan deneysel tasarım prosedüründen elde edilen sonuçların ANOVA analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.8). Böylece incelenen faktörlerin toplam giderim verimini ne ölçüde etkiledikleri ve farklı seviyelerin nasıl bir değişkenliğe yol açtıkları incelenmiştir.

Çizelge 4.8. UV–C ışık ile fotokataliz deneyleri varyans analiz sonuçları

Kaynak	DF	Kareler toplamı	Katkı yüzdesi	Ortalama kareler	F-değeri	P-değeri
Işık Gücü (W)	2	172.87	%2.65	172.87	0.94	0.412
pH	2	1414.37	%21.72	1414.37	7.66	0.005
Katalizör miktarı (g)	2	28.51	%0.44	28.51	0.15	0.858
Zaman (dk)	2	231.89	%3.56	231.89	1.26	0.311
Endosülfan Konsantrasyonu (mg/L)	2	3188.01	%48.95	3188.01	17.27	0.000
Hata	16	1476.91	%22.68	1476.91		
Toplam	26	6512.58	%100.00			

ANOVA analizi sonuçlarının değerlendirilmesi F oranı, %P değerleri ve katkı yüzde verileri göz önüne alınarak yapılmıştır. Endosülfan giderimi için, her bir faktörün serbestlik derecesi 2 ve hatanın serbestlik derecesi 16'dır. Bu durumda F_{kritik} değeri %95 güven aralığı için ($F_{0,05;2,16}$) 3.718 olarak belirlenmiştir (Land 1971).

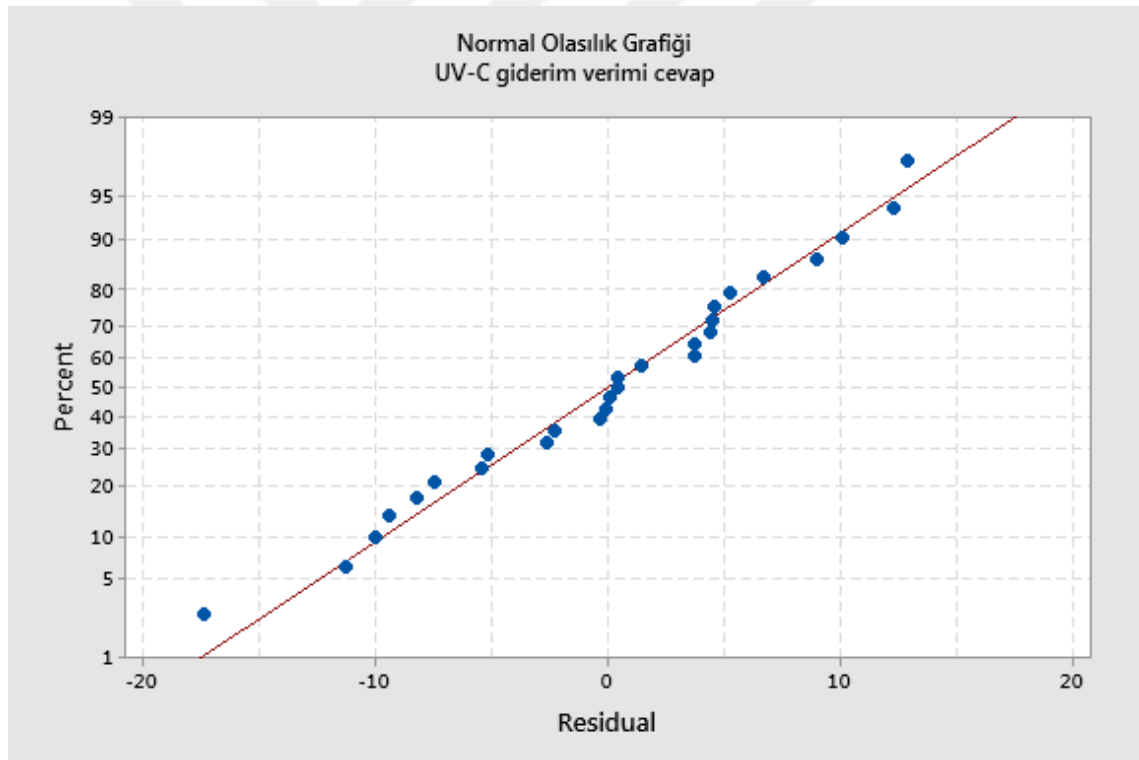
Deneysel tasarım kısmında “En büyük en iyi” kriteri ile çalıştığımız için F değerinin en büyük olduğu değer en önemli parametreyi ifade etmektedir. Çizelge 4.10'deki F oranları F_{kritik} değeri ile karşılaştırıldığında görünür LED ışık varyans analiz sonuçları ile benzer şekilde ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin endosülfan giderimi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmektedir. Tablodaki hata değeri %22.68 ile %50'nin altında kalarak sonuçların güvenilirliği ve yapılan deneylere ait hataların önemli olmadığını göstermektedir.

%P değerlerine göre gruplar arasında anlamlılık değerlendirmesi yapıldığında Çizelge 4.8’de endosülfan giderimi için başlangıç endosülfan konsantrasyonu (%P=0.000000000001) ve pH faktörüne (0.001) ait seviyeler arasında anlamlı bir fark olduğu görülmektedir. Ayrıca çizelgeden parametrelerin giderime olan katkıları % değer olarak verilmiş olup %48.95 katkı ile başlangıç endosülfan konsantrasyonu katkısı en yüksek faktördür. %21.72 ile pH giderim üzerine en yüksek katkısı olan bir diğer faktördür.

Şekil 4.29’de UV-C ışık altında endosülfan giderimi için normal olasılık grafiği verilmiştir. Şekilden doğrusal modelin normal olasılık grafiğinde artıkların düz çizgiye makul derecede yakın olduğu görülmektedir. Bu, hataların normal dağıldığını ve modelde belirtilen terimlerin önemli olduğu ifade eder.

Çizelge 4.9. UV-C ışık ile fotokataliz deneyleri model özeti

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)	AICc	BIC
9.60765	%77.32	%63.15	4205.73	%35.42	230.96	224.22

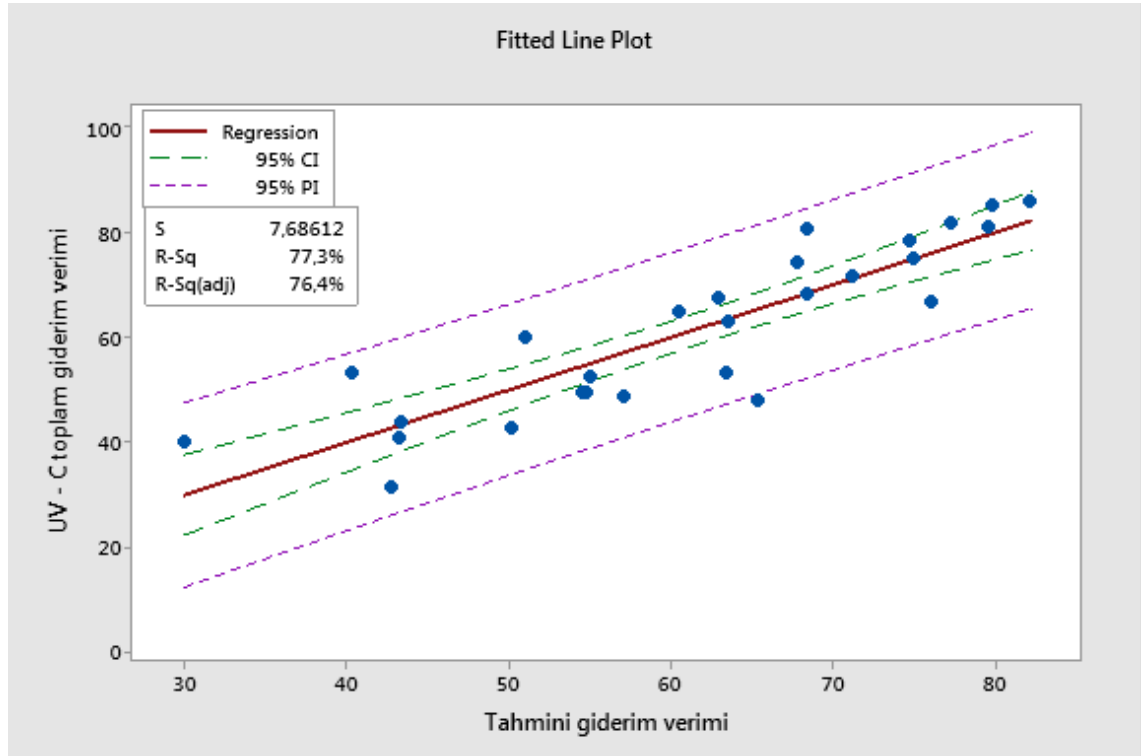


Şekil 4.29. UV-C ışık ile fotokataliz deneylerinde toplam endosülfan giderim normal olasılık grafiği.

Çizelge 4.9’da modele ait R^2 değerleri verilmiştir. R^2 değeri; verilerin modele hangi oranda uyduğunu göstermektedir, R^2 değeri ne kadar yüksek ise verilerin modele o derece uyduğu belirtilir. UV-C ışık altında endosülfan giderimine ait deneysel sonuçlar oluşturulan modele R^2 =%77.32 oranında uygundur. Görünür LED ışık

modelinden elde edilen R^2 değeri UV-C modelinden elde edilen değerden daha yüksek olduğundan fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimine daha uygundur.

Şekil 4.30'da UV-C ışık ile toplam giderim değerleri için normal dağılım çizgisi yanında %95 güven ve tahmin aralıkları gösterilmiştir. Kesikli yeşil çizgiler arasındaki boşluktan oluşan güven aralığını, kesikli mor çizgiler arasındaki boşluktan oluşan ise tahmin aralığı göstermektedir. Minitap 19 programından elde edilen %95 güven aralığı değerleri UV-C modeli için 55.158 - 67.679 aralığında değişmektedir.



Şekil 4.30. UV – C toplam giderimi için %95 güven aralığı ve %95 tahmin aralığı

- UV-A LED ışık ile fotokataliz deney sonuçları

Kontrol edilen parametreler ile UV-A LED ışık altında endosülfana ait toplam giderim verimleri, S/N oranları ve programdan elde edilen tahmin giderim verimleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde yapılan deneysel çalışmalar neticesinde en yüksek giderim verimi “En büyük en iyi” tasarım kriterine uygun olan en yüksek S/N oranının (38.64) ulaşıldığı 12 nolu deney ile 18 W ışık gücü, pH 4, 0.3 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda %85.46 olarak elde edilmiştir.

Taguchi deneysel tasarımdan elde edilen Çizelge 4.11 ve Şekil 4.31 incelendiğinde en yüksek giderim verimine ulaşılması tahmin edilen parametrelere ait seviyeler yukarıda incelenen görünür LED ışık ve UV-C'den farklı olarak 18 W ışık

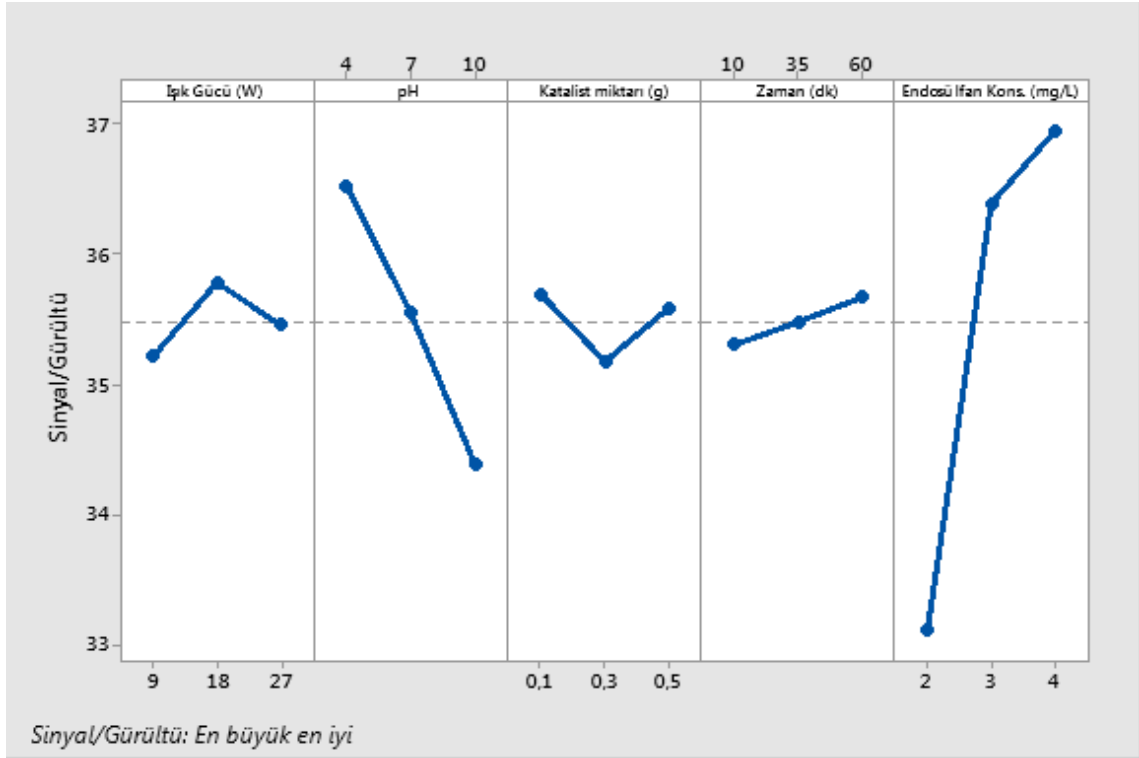
gücü, pH 4, 0.1 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda elde edileceği görülmüştür. Bu sonuçlar deney tasarım tablosunda bulunmadığından ayrıca doğrulama deneyi yapılmış olup ilgili başlık altında değerler verilmiştir. Ayrıca giderim verimi üzerine parametre etkilerini değerlendirdiğimizde en etkili parametreler görünür led ışık için elde edilenle aynıdır ve sırasıyla; başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH, reaksiyon süresi, ışık gücü ve katalizör miktarı olduğu Çizelge 4.16'dan görülmektedir.

Çizelge 4.10. UV-A LED ışık ile fotokataliz deney sonuçları ve tahmini sonuçlar

Örnek No	Işık Gücü (W)	pH	Katalizör Miktarı (g/L)	Zaman	Endosülfan Kons. (mg/L)	UV-A LED Işık		
						Toplam % giderim	S/N	Tahmini % giderim
1	9	4	0.1	10	2	42.30	32.53	52.5
2	9	4	0.1	10	3	77.18	37.75	73.8
3	9	4	0.1	10	4	84.69	38.56	77.87
4	9	7	0.3	35	2	37.19	31.41	42.63
5	9	7	0.3	35	3	66.16	36.41	63.93
6	9	7	0.3	35	4	71.21	37.05	68
7	9	10	0.5	60	2	41.64	32.39	37.53
8	9	10	0.5	60	3	59.52	35.49	58.84
9	9	10	0.5	60	4	58.12	35.29	62.91
10	18	4	0.3	60	2	45.64	33.19	55.48
11	18	4	0.3	60	3	82.02	38.28	76.79
12	18	4	0.3	60	4	85.46	38.64	80.85
13	18	7	0.5	10	2	47.54	33.54	46.81
14	18	7	0.5	10	3	69.03	36.78	68.12
15	18	7	0.5	10	4	70.55	36.97	72.18
16	18	10	0.1	35	2	54.82	34.78	39.87
17	18	10	0.1	35	3	54.53	34.73	61.18
18	18	10	0.1	35	4	56.95	35.11	65.25
19	27	4	0.5	35	2	50.95	34.14	53.29
20	27	4	0.5	35	3	79.70	38.03	74.59
21	27	4	0.5	35	4	75.90	37.6	78.66
22	27	7	0.1	60	2	52.32	34.37	47.32
23	27	7	0.1	60	3	67.29	36.56	68.63
24	27	7	0.1	60	4	69.03	36.78	72.69
25	27	10	0.3	10	2	38.15	31.63	35.11
26	27	10	0.3	10	3	46.86	33.42	56.41
27	27	10	0.3	10	4	67.00	36.52	60.48

Çizelge 4.11. UV-A LED ışık ile fotokataliz deneylerinde sinyal/gürültü cevap tablosu (en büyük en iyi)

Seviye	Işık Gücü (W)	pH	Katalizör miktarı (g)	Zaman (dk)	Endosülfan Konsantrasyonu (mg/L)
1	35.21	36.52	35.69	35.30	33.11
2	35.78	35.54	35.17	35.47	36.38
3	35.45	34.37	35.58	35.66	36.95
Delta	0.57	2.15	0.51	0.37	3.84
Etki	3	2	4	5	1



Şekil 4.31. UV-A LED ışık ile fotokataliz deneylerinde parametrelere ait S/N oranları.

Şekil 4.31'deki parametrelere ait değerler yorumlanacak olursa;

- Işık gücünün 9 W'dan 18 W'a çıkarılması S/N oranında dolayısıyla giderim veriminde artışa neden olmuştur. Temel olarak, bozunma verimliliği UV radyasyon yoğunluğu ile artar, böylece daha yüksek ışık yoğunluğu, elektron boşluk çiftleri oluşturmak için fotokatalizör partiküllerinin uyarılmasını artıracaktır. Boşluklar, fotokatalizörün yüzeyinde emilen kirletici maddeleri ayrıştırır ve serbest radikaller oluşturmak için suyu okside eder. Dahası, hidroksil radikalindeki artış solüsyondaki kontamine materyalleri bozar (Daneshvar ve ark 2004). Sonrasında ise 18 W'dan 27 W ışık gücüne yükselmesi ile giderim veriminde bir azalma yaşanmıştır. Bu durum, yüksek ışınlama yoğunluklarında, elektronların katalizörden çözeltide bulunan oksijene aktarılması ve bunun da, özellikle daha büyük fotokatalizör partikülleri ve fotokatalizör

aglomeratları söz konusu olduğunda hız sınırlayıcı adım olan O^{2-} radikal oluşumuna neden olması ile açıklanabilir (Herrmann 1999). Cheng ve ark., (2018) çalışmalarında, UV ışık yoğunluğunun 0'dan 3.0 mW/cm^2 'ye yükseltilmesiyle TiO_2 nanotüp tarafından izopropanol bozunmasının etkinliği hızla yükseldiği ancak aşırı ışık dozunun, TiO_2 yüzeyindeki sınırlı miktarda aktif alan nedeniyle daha yüksek fotokatalitik ayrışmaya katkıda bulunmadığını bildirmiştir.

- pH faktörü görünür LED ışık ve UV-C deneysel sonuçları ile benzer etkileşimler göstermiş, bu başlıklar altında açıklamaları verilmiş olup toplam endosülfan giderimi üzerine en etkili pH değerinin 4 olduğu sonucuna varılmıştır.

- Katalizör miktarındaki artış ile toplam giderim veriminde meydana gelen düşüş yüksek katalizör yüklemelerinde, aktive edilmiş moleküllerin aglomerasyon yoluyla deaktivasyonu, azalan radyasyon penetrasyonu ve artan radyasyon saçılımı nedeniyle bozunma verimliliği azaltması ile açıklanabilir. Gereksiz fazla katalizörden kaçınmak ve verimli fotokataliz için ışık fotonlarının toplam emilimini sağlamak üzere optimum miktarda katalizör eklenmesi oldukça önemlidir (Mozia 2010).

- UV-A LED ışık altında meydana gelen fotokataliz prosesinde reaksiyon süresinin artışı görünür LED ışık kaynağındaki gibi pozitif etki yaparak verimi yükseltmiş olup gerekli açıklamalar bu başlık altında verilmiştir.

- Başlangıç endosülfan konsantrasyonundaki artış giderim verimi üzerindeki en etkili parametredir ve konsantrasyondaki artış verimi artırmıştır. Benzer sonuçlar görünür LED ışık ve UV-C deneysel sonuçlarında elde edilmiş olup bu başlıklar altında açıklamaları yapılmıştır.

Endosülfan giderim verimleri açısından kontrol parametrelerinin belirlenmesinden sonra uygulanan deneysel tasarım prosedüründen elde edilen sonuçların ANOVA analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.12). Böylece incelenen faktörlerin toplam giderim verimini ne ölçüde etkiledikleri ve farklı seviyelerin nasıl bir değişkenliğe yol açtıkları incelenmiştir.

ANOVA analizi sonuçlarının değerlendirilmesi F oranı, %P değerleri ve katkı yüzde verileri göz önüne alınarak yapılmıştır. Endosülfan giderimi için, her bir faktörün serbestlik derecesi 2 ve hatanın serbestlik derecesi 16'dır. Bu durumda F_{kritik} değeri %95 güven aralığı için ($F_{0,05;2,16}$) 3.718 olarak belirlenmiştir (Land 1971).

Çizelge 4.12. UV–A LED ışık ile fotokataliz deneyleri varyans analiz sonuçları

Kaynak	DF	Kareler toplamı	Katkı yüzdesi	Ortalama kareler	F-değeri	P-değeri
Işık Gücü (W)	2	47.11	0.85%	47.11	0.39	0.68047
pH	2	1188.28	21.31%	1188.28	9.95	0.00156
Katalist miktarı (g)	2	21.89	0.39%	21.89	0.18	0.83430
Zaman (dk)	2	19.19	0.34%	19.19	0.16	0.85295
Endosülfan Kons. (mg/L)	2	3342.78	59.96%	3342.78	27.98	0.00001
Hata	16	955.63	17.14%	955.63		
Toplam	26	5574.87	100.00%			

Deneyisel tasarım kısmında “En büyük en iyi” kriteri ile çalıştığımız için F değerinin en büyük olduğu değer en önemli parametreyi ifade etmektedir. Çizelge 4.16’deki F oranları F_{kritik} değeri ile karşılaştırıldığında diğer ışık kaynaklarında elde edilen sonuçların aynısına ulaşılmış; ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin endosülfan giderimi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür. Tablodaki hata değeri %17.8 ile %50’nin altında kalarak sonuçların güvenilirliği ve yapılan deneylere ait hataların önemli olmadığını göstermektedir.

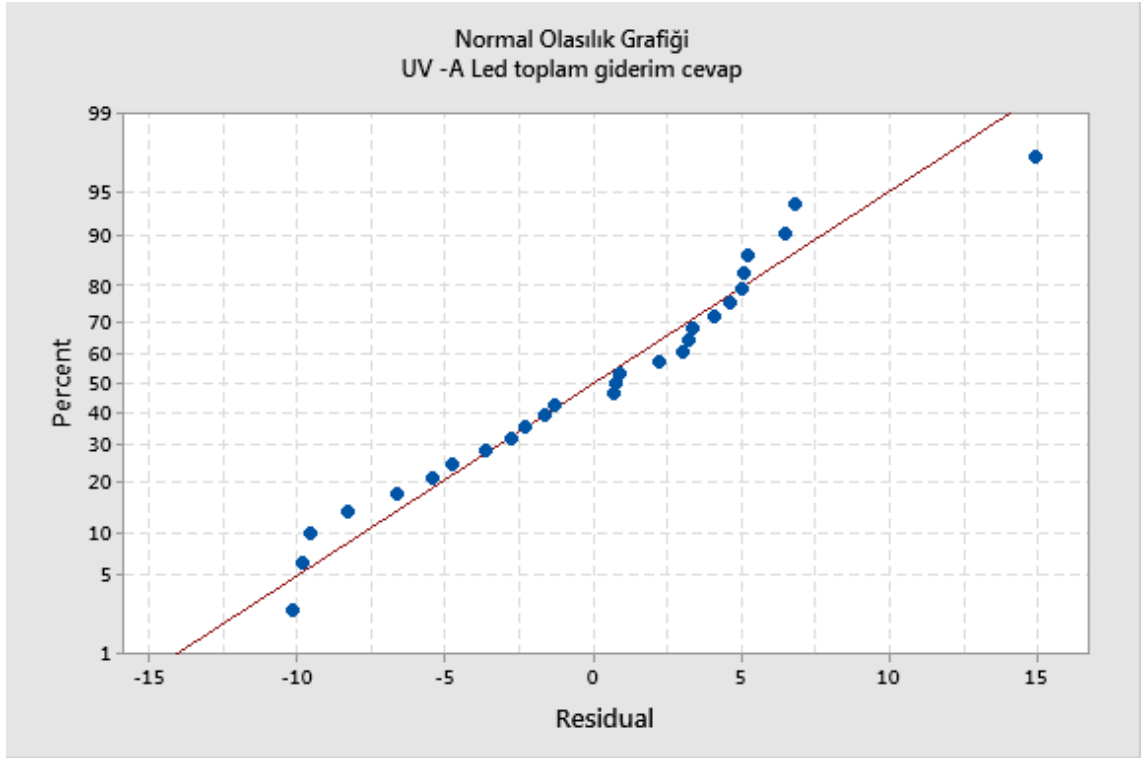
%P değerlerine göre gruplar arasında anlamlılık değerlendirmesi yapıldığında Çizelge 4.16’de endosülfan giderimi için başlangıç endosülfan konsantrasyonu (%P=0.000001) ve pH faktörüne (0.00156) ait seviyeler arasında anlamlı bir fark olduğu görülmektedir. Ayrıca çizelgeden parametrelerin giderime olan katkıları % değer olarak verilmiş olup %59.96 katkı ile başlangıç endosülfan konsantrasyonu katkısı en yüksek faktördür. %21.31 ile pH giderim üzerine en yüksek katkısı olan bir diğer faktördür.

Şekil 4.32’de UV–A LED ışık altında endosülfan giderimi için normal olasılık grafiği verilmiştir. Şekilden doğrusal modelin normal olasılık grafiğinde artıkların düz çizgiye makul derecede yakın olduğu görülmektedir. Bu, hataların normal dağıldığını ve modelde belirtilen terimlerin önemli olduğu ifade eder.

Çizelge 4.13’de modele ait R^2 değerleri verilmiştir. R^2 değeri; verilerin modele hangi oranda uyduğunu göstermektedir, R^2 değeri ne kadar yüksek ise verilerin modele o derece uyduğu belirtilir. UV–A LED ışık altında endosülfan giderimine ait deneysel sonuçlar oluşturulan modele R^2 =%82.86 oranında uygundur. Görünür LED ışık modelinden elde edilen R^2 değeri UV–C ve UV–A LED modellerinden elde edilen değerlerden daha yüksek olduğundan fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimine daha uygun olduğu ifade edilebilir.

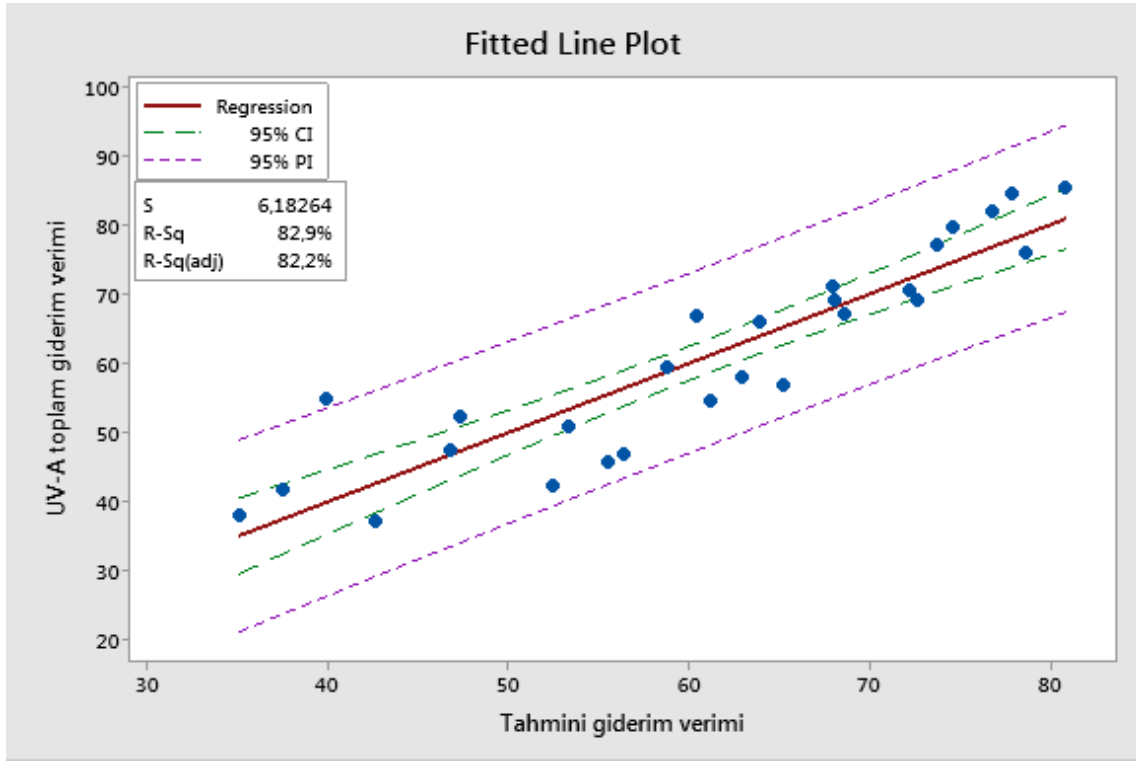
Çizelge 4.13. UV–A LED ışık ile fotokataliz deneyleri model özeti

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)	AICc	BIC
7.72830	82.86%	72.14%	2721.30	51.19%	219.20	212.47



Şekil 4.32. UV–A LED ışık ile fotokataliz deneylerinde toplam endosülfan giderimi normal olasılık grafiği.

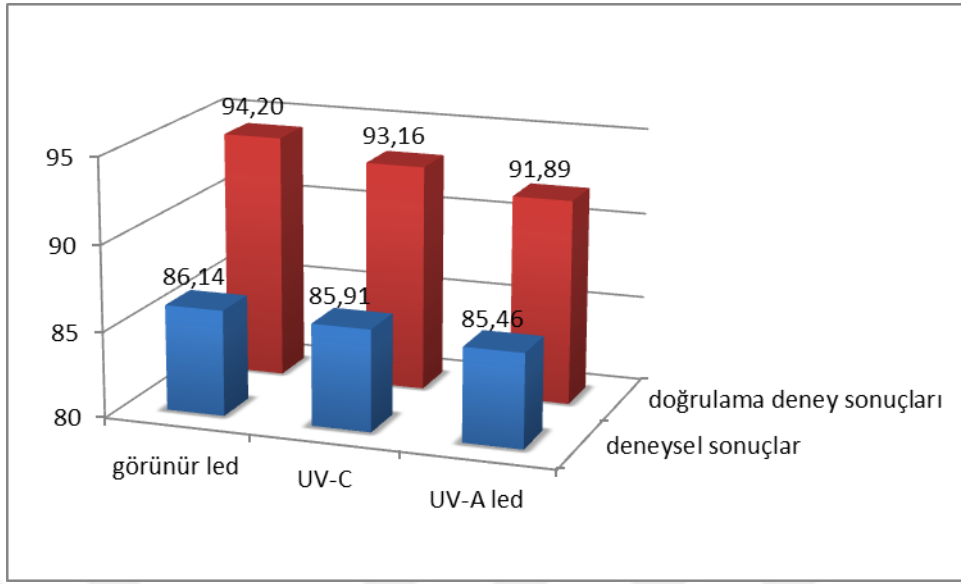
Şekil 4.33’de UV–A LED ışık ile toplam giderim değerleri için normal dağılım çizgisi yanında %95 güven ve tahmin aralıkları gösterilmiştir. Kesikli yeşil çizgiler arasındaki boşluktan oluşan güven aralığını, kesikli mor çizgiler arasındaki boşluktan oluşan ise tahmin aralığı göstermektedir. Minitap 19 programından elde edilen %95 güven aralığı değerleri UV–A LED modeli için 55.383-66.968 aralığında değişmektedir.



Şekil 4.33. UV – A led toplam giderimi için %95 güven aralığı ve %95 tahmin aralığı

4.4.3. Doğrulama deneyleri

Taguchi deney tasarımından “En büyük en iyi” kriterine göre elde edilen S/N cevap çizelgesinde en yüksek endosülfan giderimine ulaşılacak parametre seviyeleri en büyük S/N oranlarına göre parametre bazında belirlenmiştir. Parametrelerin belirlenen bu seviyelerine ait deneyler tasarımda yer almadığından doğrulama deneylerinin yapılması gerekli olmuştur. Bu amaçla görünür LED ve UV–C ışık kaynakları için 27 W ışık gücü, pH 4, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toplam endosülfan giderim verimleri görünür LED ışık ve UV–C için sırasıyla %94.2 ve %93.2’dir. UV–A LED için doğrulama deney şartları 18 W ışık gücü, pH 4, 0.1 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonudur. Bu değerler için ulaşılan toplam endosülfan giderim verimi ise %91.9’dur. Taguchi deney tasarım programınca önerilen kombinasyonla görünür LED (%86.14), UV–C (%85.91) ve UV–A LED (%85.46) deneylerinde hesaplanan değerlerden daha yüksek bir giderim verimine ulaşılmıştır (Şekil 4.34). Doğrulama deneyi sonucu ile analiz sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.34. Doğrulama deney sonuçlarının deneysel sonuçlar ile karşılaştırılması.

4.4.4. Endosülfan bozunum ürünleri

Fotokataliz deneyleri ile endosülfan gideriminde etkili olduğu düşünülen faktörlerin optimizasyonu yapılarak giderim verimleri bulunmuştur. Ayrıca endosülfan bozunumu sonucunda metabolit oluşumunun olup olmadığı takip edilmiştir. Bu amaçla ana metabolitlerinden endosülfan sülfat, endosülfan lakton ve endosülfan eterin konsantrasyon bazında oluşumları tespit edilerek Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 Minitab 19 programı ile analiz edildiğinde elde edilen bozunum sonuçları bütün ışık kaynakları ve ana metabolitlerde istatistiksel olarak normal dağılım göstermediğinden sonuçların istatistiksel analiz yöntemleri ile değerlendirmesi yapılamamaktadır.

Çizelge 4.14’e bakarak elde edilen verilerin değerlendirmesini yapacak olursak;

- Her bir ışık kaynağı ile gerçekleştirilen deneylerde başlangıç endosülfan konsantrasyonlarına kıyasla oldukça düşük konsantrasyonlara sahip metabolit oluşumu gözlenmiştir.
- Tüm ışık kaynaklarında endosülfan laktonun oluşumu başlangıç konsantrasyonuna kıyasla %1’in altında olduğundan metabolit oluşumu söz konusu değildir.

Çizelge 4.14. Fotokataliz prosesi sonucunda farklı ışık kaynaklarında endosülfan metabolitlerinin oluşumu

Örnek No	Işık Gücü (W)	pH	Katalizör Miktarı (g/L)	Zaman (dk)	Endosülfan Konsantrasyonu (mg/L)	Görünür LED ışık			UV-C Işık			UV-A LED Işık		
						konsantrasyon (µg/L)			konsantrasyon (µg/L)			konsantrasyon (µg/L)		
						sülfat	lakton	eter	sülfat	lakton	eter	sülfat	lakton	eter
1	9	4	0.1	10	2	0	0	3	0	0	0	1	0	3
2	9	4	0.1	10	3	3	0	6	3	0	5	3	0	5
3	9	4	0.1	10	4	0	5	0	0	5	0	0	5	0
4	9	7	0.3	35	2	1	0	111	1	0	139	2	0	120
5	9	7	0.3	35	3	0	4	0	0	4	0	0	5	0
6	9	7	0.3	35	4	1	5	6	4	0	8	1	4	6
7	9	10	0.5	60	2	1	0	0	0	0	0	0	4	0
8	9	10	0.5	60	3	0	4	2	0	2	0	0	3	0
9	9	10	0.5	60	4	118	0	3	146	0	6	110	0	4
10	18	4	0.3	60	2	0	0	2	0	0	0	0	0	0
11	18	4	0.3	60	3	0	4	0	0	4	0	0	4	0
12	18	4	0.3	60	4	0	5	0	0	4	0	0	4	0
13	18	7	0.5	10	2	0	6	0	0	5	0	0	2	0
14	18	7	0.5	10	3	0	0	3	0	0	4	0	0	6
15	18	7	0.5	10	4	0	5	9	0	5	5	0	5	5
16	18	10	0.1	35	2	140	0	0	159	0	0	132	3	0
17	18	10	0.1	35	3	144	0	4	168	0	4	129	0	4
18	18	10	0.1	35	4	0	4	5	0	4	6	0	0	5
19	27	4	0.5	35	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	27	4	0.5	35	3	2	0	4	2	0	5	3	0	3
21	27	4	0.5	35	4	167	0	5	158	0	5	148	0	5
22	27	7	0.1	60	2	2	5	60	2	3	120	0	3	91
23	27	7	0.1	60	3	0	4	4	0	4	5	0	3	0
24	27	7	0.1	60	4	1	0	3	0	0	6	0	0	4
25	27	10	0.3	10	2	135	0	3	140	0	3	139	0	5
26	27	10	0.3	10	3	144	0	8	126	0	5	130	0	5
27	27	10	0.3	10	4	0	5	0	0	6	8	0	4	5

- Aynı şekilde endosülfan eterin oluşumu tüm ışık kaynaklarında sadece 4 ve 22 nolu deneylerde gözlenmiştir. Bu deneylerin ortak parametreleri ve değeri pH ve başlangıç endosülfan konsantrasyonu olup değerleri sırasıyla 7 ve 2 mg/L'dir. Taguchi deneysel tasarımından elde edilen çizelge incelendiğinde bu iki parametrenin “En küçük en iyi” kriteri ile metabolit oluşumunu etkileyen en etkili faktörler olduğu görülmektedir. Oluşan miktarlara bakıldığında 4 nolu deneyde görünür LED, UV-C ve

UV–A LED ışık kaynaklarında sırasıyla 111, 139 ve 120 $\mu\text{g/L}$ 'dir. 22 nolu deneyde ise görünür LED, UV–C ve UV–A LED ışık kaynaklarında sırasıyla 60, 120 ve 90 $\mu\text{g/L}$ 'dir. 2 mg/L başlangıç konsantrasyonuna kıyasla oluşum miktarı 4 ve 22 nolu deneylerde elde edilen tüm değerler için %7'nin altında kalmaktadır.

- Endosülfan sülfat oluşumuna diğer metabolitlere nazaran daha sık rastlanmıştır. Toplamda altı deney setinde oluşum gözlenmiştir. Deney setlerinin en temel ortak noktası pH değerinin 10 olmasıdır. Ayrıca deneyler tek tek değerlendirildiğinde bazı parametreler arasında etkileşimlerin olduğu düşünülmektedir. pH değeri 10 olan 9 ve 26 nolu deneyler incelendiğinde; 9 nolu deney için ışık gücü düşük (9 W) ancak reaksiyon süresi (60 dk) yüksek olduğu, 26 nolu deneyde ise ışık gücü yüksek (27 W) ancak reaksiyon süresi düşük (10 dk) olduğu görülmektedir. Buradan yüksek ışık gücü ve yüksek reaksiyon süresi arasında kuvvetli bir ilişki olduğu, iki parametrenin de en yüksek değerlerinde oldukça düşük konsantrasyonlarda metabolit oluşumunun gerçekleşeceği söylenebilir ki, toplam endosülfan giderimi için gerçekleştirilen deneylerin istatistiksel analizleri sonucunda en yüksek giderimin en yüksek ışık gücü ve en yüksek reaksiyon süresinde elde edileceği öngörülmüş olup deneyler sonucunda en yüksek giderim verimi gerçekleşmiş ve endosülfan sülfat oluşumuna rastlanmazken, endosülfan eter ve lakton metabolit oluşumu minimum seviyede gözlenmiştir. Aynı şekilde 16-17 ve 25-26 nolu deneyler kendi aralarında incelendiğinde başlangıç endosülfan konsantrasyonunun metabolit oluşumu üzerinde etkisinin olmadığı söylenebilir. Ayrıca elde edilen değerlerin hem çok düşük konsantrasyonlar olması hem de birbirine çok yakın olmaları ışık kaynaklarının metabolit oluşumu üzerinde herhangi farklı bir etki oluşturmadığını gösterebilir. Her deney kendi adına değerlendirildiğinde endosülfan eter ve laktonda olduğu gibi endosülfan sülfat oluşumu da başlangıç endosülfan konsantrasyonu (farklı konsantrasyonlar olmasına rağmen hesaplamada en düşük başlangıç konsantrasyonu (2 mg/L) ile en yüksek metabolit konsantrasyonu (167 $\mu\text{g/L}$) kullanılmıştır) dikkate alındığında metabolit oluşum yüzdesi %7'nin altında kalmaktadır.

- Shah ve ark. (2013) yaptıkları çalışmalarında endosülfanın UV-C/peroksit veya peroksimonosülfat ileri oksidasyon prosesinde bozunması endosülfan sülfat, endosülfan alkol, endosülfan eter, endosülfan lakton ve 1,3-siklopentadien,1,2,3,4,5,5-hekzakloro olmak üzere toplam beş yan ürün tespit edilmiş ve tanımlanmıştır. Endosülfan eter olarak tanımlanan ürün dışında çoğunun düşük konsantrasyonları nedeniyle kantitatif olarak değerlendirilmediği bildirilmiştir. Shah ve

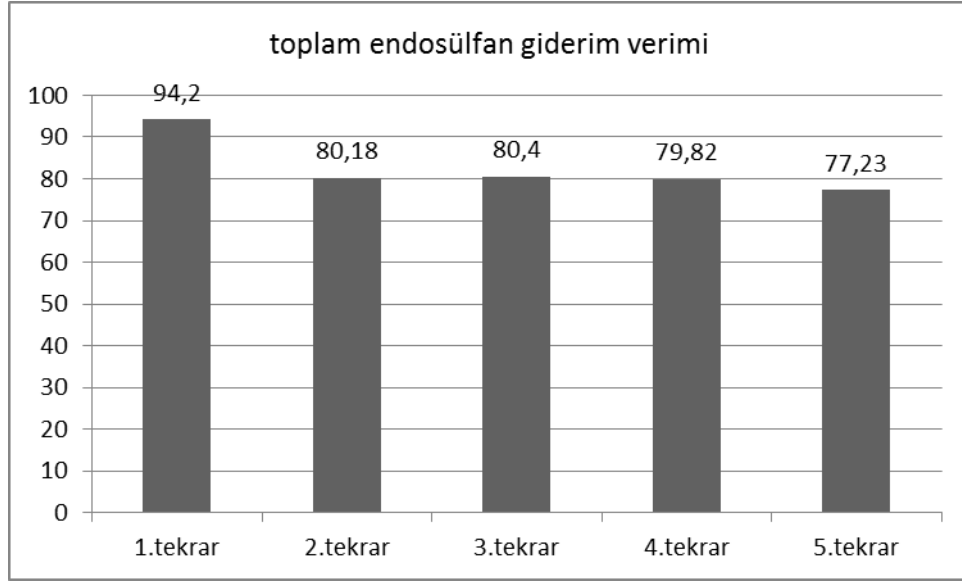
ark. (2015) yaptıkları diğer bir çalışmada endosülfanın yalnızca UV, UV/Fe ve UV/peroksit/Fe ile bozunmasının endosülfan alkol, endosülfan eter ve endosülfan lakton yan ürün oluşumuyla sonuçlandığını bildirmişlerdir. Yalnızca UV ve UV/Fe işlemlerinde, yalnızca endosülfan eter tanımlanmış; UV/peroksit/Fe sistemlerinde ise peroksit veya katalizör türü ne olursa olsun belirtilen tüm yan ürünler tespit edilmiştir. Endosülfan eterin en önemli yan ürün olduğu ancak konsantrasyonun, muhtemelen yüksek işlem verimliliklerinden dolayı ölçülebilecek kadar yüksek olmadığı ifade edilmiştir.

- Sonuç olarak optimum şartlarda tüm ışık kaynaklarında gerçekleştirilen deneylerde yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu noktada endosülfan giderilirken yüksek konsantrasyonlarda metabolit oluşumları gözlenmemiş aksine oluşumlar konsantrasyon bazında tüm deneylerde %7'nin altında kalmıştır. Bu sonuçlar ise endosülfan bozunumunun gerçekleştiğini desteklemektedir.

4.4.5. Fotokatalizörün tekrar kullanımı

Bir fotokatalizörün tekrar tekrar kullanılması, bir kataliz işleminin pratik uygulamasında önemli bir konudur. TiO_2 'i fotokatalizör olarak kullanırken, katalizörü fotokatalitik reaktörden, yüksek hızlı santrifüjleme yardımıyla bile etkili bir şekilde ayırmak zordur. Sonuç olarak, fotokatalizör kaybı ve fotokatalitik aktivitesinin azalması, sonraki geri dönüşüm işlemlerinde fark edilir. Hazırlanan manyetik nano katalizörün daha yüksek katalitik etkisine ek olarak, harici bir manyetik alan kullanarak reaksiyon ortamından kolayca izole edilebilir (Şekil 3.5) ve geri kazanılan fotokatalizörü, aktivite ve verimlilikte gözle görülür bir kayıp olmaksızın tekrar tekrar kullanımını sağlayabiliriz (Şekil 4.35).

Bu amaçla üretilen $Ag/TiO_2/Fe_3O_4$ katalizörü optimum fotokataliz şartlarında saf su ile rejenere edilerek 5 tekrar çalışılmıştır. Rejenerasyon işlemi için mıknatıs yardımıyla geri kazanılan malzeme 100 mL saf su içerisine konularak 30 dk karanlık ortamda çalkalanmıştır. Sonrasında adsorpsiyon ve fotokataliz prosesleri uygulanarak işlemler tekrar edilmiştir. İlk denemeden sonraki dört tekrarda elde edilen yaklaşık %80 oranındaki benzer giderim verimleri $Ag/TiO_2/Fe_3O_4$ katalizörünün yüksek tekrar kullanılabilirliğine işaret etmektedir. Şekil 4.35'den de anlaşılacağı üzere 5 tekrar sonrasında bile %77.23'lük toplam endosülfan giderimi ile $Ag/TiO_2/Fe_3O_4$ katalizörü tatminkar sonuçlar vermektedir.



Şekil 4.35. Fotokatalizörün tekrar kullanım verileri

4.4.6. Sonoliz ve sonofotokataliz deney sonuçları

Fotokataliz deney sonuçları elde edildikten sonra $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörünün sonokataliz ve sonofotokataliz proseslerindeki etkinliklerini ölçmek üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Her iki kataliz işleminden önce fotokatalizdeki gibi 30 dk karanlık ortamda malzemenin adsorpsiyon dengesine ulaşması sağlanmıştır. Sonrasında sonoliz işlemi için aydınlatma olmadan karıştırma özelliği olan ultrasonik su banyosunda 0.5 g/L katalizör miktarı, pH 4, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda 35 KHz gücünde ses dalgaları ile proses gerçekleştirilmiştir.

Sonofotokataliz prosesi ise fotokataliz deneylerinde en yüksek giderim veriminin elde edildiği görünür LED ışıktaki, 27 W ışık gücü, pH 4, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda numuneye 35 KHz gücünde ses dalgaları uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Her iki proses sonunda numunelerde fotokataliz deneysel çalışmalarında karşılaşılmayan oldukça yoğun bir sarı/kahverengi rengin oluştuğu gözlenmiştir. Harici manyetik alan ile standart ayırma işlemi uygulanmış ancak numunedeki renk giderilememiştir. Bunun üzerine numuneler gözetim altında manyetik alan destekli çökelmeye bırakılmış, yaklaşık iki saat bekletmenin ardından berrak numuneler elde edilebilmiştir. Manyetik malzemenin ayrılması aşamasında ise bir kısım malzemenin manyetik tepki vermediği görülmüş, sonoliz prosesinin $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizöründeki oluşan fiziksel bağları kırarak malzemeyi bozduğu kanaatine varılmıştır. Bu sonuca rağmen yapılan deneylerin analizleri yapıldığında sonoliz işlemi için %71.09,

sonofotokataliz için ise %93.8 giderim verimi elde edilmiştir. Sonofotokataliz prosesi ile ulaşılan verim değeri fotokataliz ile ulaşılan değerden çok az miktar düşük kalmıştır. Sonoliz ile kombine edilmiş fotokataliz işleminin normalde sürece pozitif etki ederek verimi artırması beklenirken ultrases dalgalarının malzemenin bir kısmını bozması nedeniyle negatif bir etkinin meydana geldiği düşünülmektedir.

4.4.7. Gerçek su numunelerinde fotokatalizin etkisi

Fotokataliz deneylerinde sentetik endosülfan çözeltilerinin kullanılmış olması nedeniyle, sularda mevcut olan anyon/katyonların etkisini belirleyebilmek amacıyla gerçek su numunelerine endosülfan enjekte edilerek, sentetik numuneler için elde edilen en uygun şartlar altında fotokataliz deneyleri yapılmıştır. Birinci su numunesi Konya Büyükşehir Belediyesi'ne ait içme suyu arıtma tesisi girişinden alınan ham su numunesidir. Numunenin alındığı tarihte su temini Altınapa Barajı'ndan temin edilmektedir. İkinci su numunesi ise Konya'da bulunan kaynak sularının şehre dağıtıldığı tatlı su şebekesinden bir musluktan temin edilmiştir. Numunelerin alındığı tarihte ait karakterizasyon değerleri Ek 1'de verilmiş olup raporlar Konya Su Kanalizasyon İdaresi'nden talep edilmiştir. Ham su ve kaynak suyu örneklerine optimum şartları oluşturmak üzere 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonu olacak şekilde enjeksiyon yapılmıştır. Sonrasında görünür LED ışık altında 27 W ışık gücü, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve orijinal numune pH'larında fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ham su ve kaynak suyu için elde edilen toplam endosülfan giderimi sırasıyla %86.7 ve %84.8'dir. Ham su ve kaynak suyunun içerdiği nitrat (NO_3^-), sülfat (SO_4^{2-}), karbonat (CO_3^{2-}), klorür (Cl^-) gibi inorganik yapıları maddelerin varlığı giderim verimini kısmen de olsa biraz düşürmüştür. Bunun nedeni belirtilen inorganik anyonların bazıları $\bullet\text{SO}_4^-$ ve $\bullet\text{OH}$ ile yüksek bimoleküler hız sabitlerine sahiptir ve böylece bu radikalleri süpürebilir (Hayon ve ark 1972). Shah ve ark.,(2013) yaptıkları UV-C/peroksit ile sulu çözeltilerden endosülfanın etkili giderimi başlıklı çalışmalarında endosülfan uzaklaştırma etkinliğinin, NO_2^- , HCO_3^- ve ardından Cl^- tarafından güçlü bir şekilde inhibe edilirken, diğer iki anyon NO_3^- ve SO_4^{2-} çok az etkiye sahip olduğu bildirmişlerdir. Ham su ve kaynak suyu numunelerimizde nitrit ve bikarbonat anyonlarına rastlanmazken klorür anyonunun konsantrasyonu iki numunede de 10 mg/L'den azdır. Ham su ve kaynak suyu numunelerimizde nitrat ve sülfat anyonlarına ait konsantrasyonlar nitrit, bikarbonat ve klorür anyonlarına nispeten fazla da olsa Shah ve ark., (2013)'ün belirttiği üzere endosülfan giderimine etkileri oldukça

azdır. Bu durum gerçek su numuneleri ile yapılan fotokataliz deneylerinde elde edilen giderim verim değerlerinin sentetik numunelerde elde edilenlere çok yakın çıkmasını açıklamaktadır. NO_2^- ve HCO_3^- varlığında endosülfanın daha düşük uzaklaştırılmasını, muhtemelen Çizelge 4.15’de verilen (R₁), (R₂), (R₃), (R₄) denklemler tarafından gösterildiği gibi $\bullet\text{SO}_4$ ve $\bullet\text{OH}$ ile daha hızlı reaksiyona girmelerinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Bu da reaktif radikaller için endosülfan ile önemli rekabet etkilerini ortaya koymaktadır (Liang ve ark 2006).

Çizelge 4.15. Hamsu ve kaynak suyunda bulunan anyonların radikallerle vermiş olduğu reaksiyonlar ve reaksiyon hız sabitleri

Reaksiyon	Hız Sabiti ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
(R1) $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^{\bullet} + \text{SO}_4^{2-}$	8.8×10^8
(R2) $\bullet\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2^{\bullet} + \text{OH}^-$	8.0×10^9
(R3) $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	9.1×10^6
(R4) $\bullet\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	8.5×10^6
(R5) $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^{\bullet} + \text{SO}_4^{2-}$	5.0×10^4
(R6) $\bullet\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{ClOH}^{\bullet-}$	4.3×10^9
(R7) $\text{Cl}^{\bullet} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	8.0×10^9
(R8) $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^{\bullet} + \text{SO}_4^{2-}$	6.6×10^8
(R9) $\text{Cl}^{\bullet} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^{\bullet} + \bullet\text{OH} + \text{Cl}^-$	2.0×10^5
(R10) $\bullet\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$	3.5×10^5

Cl^- ’nin, hem $\bullet\text{OH}$ hem de $\bullet\text{SO}_4$ ((R₆), (R₈)) hızlı hız sabitlerine rağmen etkisi daha azdır ve bu muhtemelen yüksek redoks potansiyeline sahip olan ve elektron açısından zengin organik bileşiklerle seçici olarak reaksiyona giren (Grebel ve ark 2010, Bennedsen ve ark 2012) $\bullet\text{Cl}$ oluşumundan kaynaklanmıştır (R₈) 2,4 V ($\bullet\text{Cl}/\text{Cl}^-$). Diğer anyonların mevcudiyetine kıyasla NO_3^- ve SO_4^{2-} mevcudiyetinde endosülfanın nispeten daha yüksek uzaklaştırma etkinliği, (R₅) ve (R₁₀) denklemler tarafından gösterildiği gibi $\bullet\text{OH}$ ve $\bullet\text{SO}_4$ ile çok daha yavaş reaksiyonlarından kaynaklanıyor olabilir (Shah ve ark 2013). Ayrıca, Abbas ve ark., (2019) yaptıkları çalışmalarında endosülfan ve heptaklorun demir döndürme atığı ile arıtımının sudaki bireysel ve tüm minerallerin endosülfan ve heptaklor giderimi üzerinde minimum etkiye ($\leq \% 5$) sahip olduğunu göstermiştir. ANOVA analizi sonucunda ise sudaki minerallerin her iki pestisitini uzaklaştırılmasında önemli bir etkiye sahip olmadığı da gösterilmiştir (endosülfan için $p = 0.537$, heptaklor için 0.593).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

Bu tez çalışmasında sentezlenen $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörünün fotokataliz prosesi ile model pestisit olarak seçilen endosülfanın giderimi ve metabolit oluşumundaki etkinliği, ortam şartlarının etkisi ve optimizasyonu, katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği görünür LED, UV-C ve UV-A LED ışık kaynakları altında incelenmiştir. Bu amaçla UV ve görünür ışık varlığında çalışabilmesi için fotokimyasal biriktirme yöntemi ile öncelikle TiO_2 'e Ag bağlanarak Ag/TiO_2 katalizörü üretilmiş, ardından heteroaglomerasyon yöntemi ile Ag/TiO_2 'e Fe_3O_4 bağlanarak $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörü sentzlenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesinde XRD, SEM-EDX, TEM-EDS analizleri yapılmıştır. XRD kırınım modeli ile katalizörlerin kristal yapıları ve bileşimleri karakterize edilmiş, sonuçlar sentezlenen katalizörlerin Ag, Ti, O ve Fe bileşenleri içerdiğini ve safsızlık olmadığını doğrulamıştır. SEM analizleri ile katalizörlerin yüzey morfolojileri belirlenmiş, EDX spektrum analizlerinde, Ag, Ti, O ve Fe kütle oranları tespit edilmiştir. Sonuçlar, Fe, O, Ag ve Ti gibi ana elementlerin, beklenmedik elementler gözlenmeden mevcut olduğunu ve bu da Ag destekli manyetik TiO_2 'in başarıyla hazırlandığını ve sentezlenen katalizörün saflığını teyit ettiğini göstermiştir. TEM-EDS analizleri sentezlenmiş Ag/TiO_2 ve manyetik $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizöründeki ana elementlerin Ti, O, Fe ve Ag olduğunu doğrulamış ve nanokompozitin herhangi bir dağılık safsızlık olmadan saf olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, haritalama yoluyla beklenen elementlerin katalizör numunesi boyunca iyi dağıldığı doğrulanmıştır.

Katalizörlerin sentezlenmesinden sonra çalışmanın ilk aşamasında endosülfan izomer ve metabolitlerinin yüksek geri kazanım oranlarıyla su ortamında tayininde uygun metodun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, VALLME, tatmin edici hassasiyet ve doğruluk ile birlikte iyi bir zenginleştirme faktörü sağlamak için hızlı, kullanışlı, uygun maliyetli ve uygulanabilir bir ekstraksiyon işlemi olarak kullanılmıştır. Bu bölümde öncelikle endosülfan izomerlerine ve metabolitlerine afinitesi en yüksek olan çözücünün tespiti yapılmıştır. Çözücü belirleme çalışmalarında, diklorometan, 1,2-diklorobenzen, dietileter, etilasetat, trikloretilen, tetrakloretilen, sikloheksan, kloroform, toluen ve n-heksan çözücülerini, endosülfan izomerlerini ve metabolitlerinin herbirini 2 mg/L konsantrasyonunda içeren stok çözeltilerden hazırlanan 10 mL hacmindeki numunelere 200 μL hacminde eklenmiştir. Sonrasında 1 dk elle çalkalama, devamında

ise 1 dk 3000 rpm'de vorteks uygulanmıştır. Faz ayrımının gerçekleşmesi için 3000 rpm'de 2 dk süreyle numuneler santrifüjlenmiştir. Ekstraksiyon işlemleri sonucunda diklorometan, 1,2 diklorobenzen, dietileter ve etilasetat çözücüleri ile yapılan deneylerde çözücü ve analitler arasındaki etkileşimi gösteren bulutsu görünüm ve santrifüj işlemi sonrası faz ayrımı gerçekleşmemiştir. Trikloretillen, tetrakloretilen, kloroform, sikloheksan, toluen ve n-heksan çözücülerinde çalkalama ve vorteks süresince bulutsu oluşum gözlenmiş ve santrifüj sonrası iki sıvı arasında faz ayrımı gerçekleşerek şeffaf bir görünüm elde edilmiştir. HPLC okumaları sonrasında en iyi geri kazanım sikloheksan ve n-heksan çözücülerinde elde edilmiş olup sonrasında VALLME yönteminin optimizasyonu için sırasıyla çözücü hacmi, numune hacmi ve ekstraksiyon süresinin etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonucunda 200 µL çözücü hacmi, 10 mL numune hacmi ve 3 dk vorteks süresi her iki çözücü için de optimize edilmiştir. α -endosülfan, β -endosülfan, endosülfan sülfat, endosülfan eter ve endosülfan lakton için geri kazanım oranları sikloheksan için sırasıyla; %79.56, 99.34, 93.28, 101.85 ve 97.43 olarak elde edilirken, n-heksan için bu değerler sırasıyla; %99.06, 103.06, 91.1, 96.79 ve 115.31 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar neticesinde VALLME'de kullanılacak ekstraksiyon solventi n-heksan olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında endosülfan giderimi ve metabolitlerine bozunumu için fotokataliz prosesinin Taguchi metodu ile deneysel tasarımı ve varyans analizi (ANOVA) ile optimizasyonu yapılmıştır. Fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimi ve metabolitlerine bozunumu deneyleri için öncelikle karanlık ortamda çalkalama işlemi ile katalizörlerin adsorplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli zamanı tespit etmek amacıyla 10-60 dk arasında olmak üzere 6 farklı zaman için denge verileri, 2.5 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonu, 0.05 g katalizör miktarı ve pH 7 değerleri için elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi ilk 30 dk'da maksimuma ulaşmış sonraki süreçte azalarak sabitlenmiştir. Dolayısıyla Taguchi deney tasarımında gerçekleştirilecek fotokataliz deneylerinin ilk aşaması olan karanlık ortamda adsorpsiyon deneyleri için reaksiyon süresi 30 dk olarak uygulanmıştır.

Adsorpsiyon işleminden sonra, numunelere UV-A LED, UV-C ve görünür LED ışık kaynakları altında, deneysel tasarım metoduna göre belirlenen başlangıç şartları sıralamasına uygun olarak fotokataliz deneyleri uygulanmıştır. Işık yoğunluğu, katalizör miktarı, başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH ve zaman parametrelerinin giderim verimine etkilerinin incelenerek deneylerin sonuçları Minitab 19 programı kullanılarak Taguchi optimizasyonu ve varyans analizleri yapılmıştır.

Kontrol edilen parametreler ile görünür LED ışık altında endosülfana ait toplam giderim verimleri, yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, “En büyük en iyi” tasarım kriterine uygun olan en yüksek S/N oranının (38.7) ulaşıldığı 12 nolu deney ile 9 W ışık gücü, pH 4, 0.3 g/L katalizör miktarı, 30 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda, en yüksek giderim verimi %86.14 olarak elde edilmiştir. Ancak, Taguchi deneysel tasarım programından elde edilen tahmini giderim verim değerleri, parametre bazında elde edilen en yüksek S/N oranının elde edildiği 27 W ışık gücü, pH 4, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda en yüksek giderim veriminin elde edileceği sonucuna ulaşılmıştır. Parametrelerin belirlenen bu seviyelerine ait deneyler tasarımda yer almadığından doğrulama deneylerinin yapılmış ve görünür LED ışık için %94.2 olarak bulunmuştur. Ayrıca giderim verimi üzerine parametrelerin etkilerini değerlendirdiğimizde en etkili parametrelerin sırasıyla; başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH, ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi olduğu görülmüştür. Endosülfan giderim verimleri açısından kontrol parametrelerinin belirlenmesinden sonra uygulanan deneysel tasarım prosedüründen elde edilen sonuçların ANOVA analizleri yapılmış, incelenen faktörlerin toplam giderim verimini ne ölçüde etkiledikleri ve farklı seviyelerin nasıl bir değişkenliğe yol açtıkları incelenmiştir. F oranları F_{kritik} değeri ile karşılaştırıldığında ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin endosülfan giderimi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığını bulunmuştur. Kontrol edilemeyen faktörlerin neden olduğu hata %16.92 ile %50 değerinin oldukça altında kalarak yapılan deneylere ait hataların önemli olmadığını göstermiştir. Varyans analizindeki %P değerlerine bakıldığında endosülfan giderimi için başlangıç endosülfan konsantrasyonu (%P=0.000000000001) ve pH faktörüne (0.001) ait seviyeler arasında anlamlı bir fark bulunduğu görülmektedir. Ayrıca parametrelerin giderime olan katkıları % değer olarak verilmiş olupsırasıyla başlangıç endosülfan konsantrasyonu ve pH %52.8 ve %26.82 ile katkı ile katkısı en yüksek faktörler olmuştur. Görünür LED ışık altında endosülfan giderimi için doğrusal modelin normal olasılık grafiğinde artıkların düz çizgiye makul derecede yakın olduğu, hataların normal dağıldığını ve modelde belirtilen terimlerin önemli olduğu görülmüştür. Görünür LED ışık altında endosülfan giderimine ait deneysel sonuçlara göre oluşturulan modele R^2 değeri %83.08 oranında uygun olduğu bulunmuştur.

Kontrol edilen parametreler ile UV-C ışık altında endosülfana ait toplam giderim verimleri, S/N oranları ve programdan elde edilen tahmin giderim verimleri yapılan deneysel çalışmalar neticesinde en yüksek giderim verimi “En büyük en iyi” tasarım kriterine uygun olan en yüksek S/N oranının (38.68) ulaşıldığı 12 nolu deney ile 9 W ışık gücü, pH 4, 0.3 g/L katalizör miktarı, 30 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda %85.91 olarak elde edilmiştir. Ancak, Taguchi deneysel tasarım programından elde edilen tahmini giderim verim değerleri, parametre bazında elde edilen en yüksek S/N oranının elde edildiği 27 W ışık gücü, pH 4, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda en yüksek giderim veriminin elde edileceği sonucuna ulaşılmıştır. Parametrelerin belirlenen bu seviyelerine ait deneyler tasarımda yer almadığından doğrulama deneylerinin yapılmış ve UV-C için %93.2 olarak bulunmuştur. Ayrıca giderim verimi üzerine parametre etkilerini değerlendirdiğimizde en etkili parametre sırasıyla; başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH, reaksiyon süresi, ışık gücü ve katalizör miktarı olduğu görülmüştür. Deneysel tasarım prosedüründen elde edilen sonuçların ANOVA analizleri yapılmış, incelenen faktörlerin toplam giderim verimini ne ölçüde etkiledikleri ve farklı seviyelerin nasıl bir değişkenliğe yol açtıkları incelenmiştir. F oranları F_{kritik} değeri ile karşılaştırıldığında ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin endosülfan giderimi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür. Tablodaki hata değeri %22.68 ile %50'nin altında kalarak sonuçların güvenilirliği ve yapılan deneylere ait hataların önemli olmadığını göstermiştir. %P değerlerine göre gruplar arasında anlamlılık değerlendirmesi yapıldığında başlangıç endosülfan konsantrasyonu (%P=0.000000000001) ve pH faktörüne (0.001) ait seviyeler arasında anlamlı bir fark olduğu görülmüştür. Ayrıca başlangıç endosülfan konsantrasyonu ve pH parametrelerin giderime olan katkıları sırasıyla %48.95 ve %21.72 ile en yüksek katkı olan faktörler olarak bulunmuştur. UV-C ışık altında endosülfan giderimi için doğrusal modelin normal olasılık grafiğinde artıkların düz çizgiye makul derecede yakın olduğu, hataların normal dağıldığı ve modelde belirtilen terimlerin önemli olduğu görülmüştür. UV-C ışık altında endosülfan giderimine ait deneysel sonuçlar oluşturulan modele R^2 =%77.32 oranında uygun bulunmuştur.

Kontrol edilen parametreler ile UV-A LED ışık altında endosülfana ait toplam giderim verimleri, S/N oranları ve programdan elde edilen tahmin giderim verimleri yapılan deneysel çalışmalar neticesinde en yüksek giderim verimi “En büyük en iyi” tasarım kriterine uygun olan en yüksek S/N oranının (38.64) ulaşıldığı 12 nolu deney ile

9 W ışık gücü, pH 4, 0.3 g/L katalizör miktarı, 30 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda %85.46 olarak elde edilmiştir. Taguchi deneysel tasarım programından elde edilen tahmini giderim verim değerleri, parametre bazında elde edilen en yüksek S/N oranının elde edildiği 18 W ışık gücü, pH 4, 0.1 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonunda en yüksek giderim verimin elde edileceği görülmüştür. Parametrelerin belirlenen bu seviyelerine ait deneyler tasarımda yer almadığından doğrulama deneylerinin yapılmış ve UV-A LED için %91.9 olarak bulunmuştur. Ayrıca giderim verimi üzerine parametre etkilerini değerlendirdiğimizde en etkili parametreler sırasıyla; başlangıç endosülfan konsantrasyonu, pH, reaksiyon süresi, ışık gücü ve katalizör miktarı olduğu görülmüştür. Deneysel tasarım prosedüründen elde edilen sonuçların ANOVA analizleri incelenmiş ve F oranları F_{kritik} değeri ile karşılaştırıldığında ışık gücü, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin endosülfan giderimi üzerine etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür. Tablodaki hata değeri %17.8 ile %50'nin altında kalarak sonuçların güvenilirliği ve yapılan deneylere ait hataların önemli olmadığını göstermiştir. %P değerlerine göre gruplar arasında anlamlılık değerlendirmesi yapıldığında başlangıç endosülfan konsantrasyonu (% $p=0.000001$) ve pH faktörüne (0.00156) ait seviyeler arasında anlamlı bir fark olduğu görülmüştür. Ayrıca başlangıç endosülfan konsantrasyonu ve pH parametrelerin giderime olan katkıları sırasıyla %59.96 ve %21.31 ile en yüksek katkısı olan faktörler olarak bulunmuştur. UV-A LED ışık altında endosülfan giderimi için doğrusal modelin normal olasılık grafiğinde artıkların düz çizgiye makul derecede yakın olduğu, hataların normal dağıldığı ve modelde belirtilen terimlerin önemli olduğu görülmüştür. UV-A LED ışık altında endosülfan giderimine ait deneysel sonuçlar oluşturulan modele $R^2=0.8386$ oranında uygun bulunmuştur. Görünür LED ışık modelinden elde edilen R^2 değeri UV-C ve UV-A LED modellerinden elde edilen değerlerden daha yüksek olduğundan fotokataliz prosesi ile endosülfan giderimine daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Fotokataliz deneyleri ile endosülfan gideriminde etkili olduğu düşünülen faktörlerin optimizasyonu yapılarak giderim verimleri bulunduktan sonra endosülfan bozunumu sonucunda metabolit oluşumunun olup olmadığı takip edilmiştir. Sonuçlar Minitab 19 programı ile analiz edildiğinde elde edilen bozunum sonuçları bütün ışık kaynakları ve ana metabolitlerde istatistiksel olarak normal dağılım göstermediğinden sonuçların istatistiksel analiz yöntemleri ile değerlendirmesi yapılamamıştır. Deneysel sonuçlarından elde edilen konsantrasyon verilerine göre; tüm ışık kaynaklarında

endosülfan laktonun oluşumu başlangıç konsantrasyonuna kıyasla %1'in altında olduğundan metabolit oluşumu söz konusu değildir. Endosülfan eterin oluşumu tüm ışık kaynaklarında sadece 4 ve 22 nolu deneylerde gözlenmiş olup 2 mg/L başlangıç konsantrasyonuna kıyasla oluşum miktarı deneylerde elde edilen tüm değerler için %2'nin altında kalmaktadır. Endosülfan sülfat oluşumuna diğer metabolitlere nazaran daha sık rastlanmasına rağmen endosülfan sülfat oluşumu da başlangıç endosülfan konsantrasyonu dikkate alındığında metabolit oluşum yüzdesi %7'nin altında kalmaktadır. Sonuç olarak optimum şartlarda tüm ışık kaynaklarında gerçekleştirilen deneylerde yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. Bu noktada endosülfan giderilirken yüksek konsantrasyonlarda metabolit oluşumları gözlenmemiş aksine oluşumlar konsantrasyon bazında tüm deneylerde %2'nin altında kalmıştır. Bu sonuçlar ise endosülfan giderimini gerçekleştirdiğini desteklemiştir.

Sentezlenen $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörü optimum fotokataliz şartlarında saf su ile rejenere edilerek 5 tekrar çalışılmıştır. Sonrasında adsorpsiyon ve fotokataliz prosesleri uygulanarak işlemler tekrar edilmiştir. 5 tekrar sonrasında bile %77.23'lük toplam endosülfan giderimi ile $\text{Ag/TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ katalizörü tatminkar sonuçlar vermiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise ikinci aşamada çalışılan arıtım yöntemlerinin uygulanması esnasında ortamda farklı çözünmüş maddelerin varlığında endosülfanın giderim verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amaçlanmış olup Konya Büyükşehir Belediyesi'ne ait içme suyu arıtma tesisi girişinden alınan ham su ve Konya'da bulunan kaynak sularının şehre dağıtıldığı tatlı su şebekesinden bir musluktan gerçek su numuneleri temin edilmiştir. Ham su ve kaynak suyu örneklerine optimum şartları oluşturmak üzere 4 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonu olacak şekilde enjeksiyon yapılmıştır. Sonrasında görünür LED ışık altında 27 W ışık gücü, 0.5 g/L katalizör miktarı, 60 dk reaksiyon süresi ve orijinal numune pH'larında fotokataliz deneyleri gerçekleştirilmiş olup ham su ve kaynak suyu için elde edilen toplam endosülfan giderimi sırasıyla %86.7 ve %84.8 olarak bulunmuştur.

5.2. Öneriler

Manyetik nanoparçacıkların fotokatalitik potansiyeline rağmen, karakteristikleri, proses tasarımı ve uygulamaları ile ilgili bazı temel sorular hala vardır. Son birkaç yılda geliştirilen çalışmaların çoğu laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiş ve bu materyallerin sentezine ve daha ileri uygulamalarına odaklanılmıştır. Bu metodoloji yeni katalizör formülasyon yöntemlerini test etmek için uygun olsa da, manyetik nanoparçacıkları

kullanan büyük ölçekli fotokatalitik su arıtma tesislerinin geliştirilmesi için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Malzemelerle ilgili olarak, incelenen çalışmaların çoğunda, manyetik nanoparçacıkların özellikleri, kullanılmadan önce çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiş; ancak, kullanımlarından sonra ek karakterizasyon gerçekleştirilmemiştir. Bu nedenle, ileride manyetik nanoparçacıkların fotokatalitik uygulamalarına ve müteakip manyetik ayrılmalarının bir sonucu olarak bu özelliklerin potansiyel modifikasyonu ile ilgili çalışmaların yapılması önerilebilir. Son olarak, bileşimlerinde Fe içeren manyetik nanoparçacıklar kullanıldığında, ölçülmesi gereken bir diğer kritik parametre, Fe'nin katalizörden reaksiyon ortamına sızmasıdır. Çözelti içindeki Fe iyonları, fotokatalizden ziyade, fotoliz veya Fenton benzeri reaksiyonlar gibi diğer reaksiyonlar yoluyla reaktif türlerin oluşumunu artırabilir ve hedef bileşiğin giderilmesine katkıda bulunabilir. Bunun yanı sıra, daha düşük bant aralığına sahip yeni manyetik nanoparçacıkları elde etmek için yeni fotokatalizör üretim teknikleri geliştirilmesiyle, güneş ışığını güvenli, sürdürülebilir, verimli bir şekilde kullanabilen materyallerin, düşük maliyet ile su arıtma tesisleri için de kullanımını cazip hale getirecektir. Son olarak, organik kirleticilerin bozunması için manyetik nanoparçacıkların uygulanması, spektrofotometri ile kolayca analiz edilebildikleri için boyaların giderilmesine odaklanmıştır. Bu nedenle araştırma, ortaya çıkan ve biyolojik olarak kalıcı organik kirleticilerin bozunması için manyetik nanoparçacıkların uygulanmasına daha iyi odaklanılmalıdır. Özellikle bu kirleticilerin mineralizasyonu çok az incelenmiştir. Bununla birlikte, bazı bozunma ara ürünleri ve yan ürünleri potansiyel olarak ana bileşiklerden daha toksik olabileceğinden, bozunma etkinliği ulaşılan mineralizasyonla ilişkili olmalıdır. Bu alandaki gelecekteki yönler, hedef kirleticilerin tam mineralizasyonuna ulaşmayı amaçlayan çok bileşenli çalışmalara ve fotokatalitik testler için gerçek suların kullanımına odaklanmalıdır.

KAYNAKLAR

- Abbas T, Wadhawan T, Khan A, McEvoy J, Khan E, 2019. Iron turning waste media for treating Endosulfan and Heptachlor contaminated water. *Science of The Total Environment*, 685, 124-33.
- Abed RM, Al-Sabahi J, Al-Maqrashi F, Al-Habsi A, Al-Hinai M, 2014. Characterization of hydrocarbon-degrading bacteria isolated from oil-contaminated sediments in the Sultanate of Oman and evaluation of bioaugmentation and biostimulation approaches in microcosm experiments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 89, 58-66.
- Abu-Bakar N-B, Makahleh A, Saad B, 2014. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of furfurals and patulin in fruit juices. *Talanta*, 120, 47-54.
- Adams G, Tawari-Fufeyin P, Ehinomen I, Coli E, Heterotrophic CT, 2014. Bioremediation of spent oil contaminated soils using poultry litter. *Research Journal in Engineering and Applied Sciences*, 3, 2, 124-30.
- Ahmad W, Al-Sibaai A, Bashammakh A, Alwael H, El-Shahawi M, 2015. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 72, 181-92.
- Ahmed S, Rasul M, Martens WN, Brown R, Hashib M, 2010. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination*, 261, 1-2, 3-18.
- Ajmal A, Majeed I, Malik R, Iqbal M, Nadeem MA, Hussain I, Yousaf S, Mustafa G, Zafar M, Nadeem MA, 2016. Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2, 2138-46.
- Al Momani F, Sans C, Esplugas S, 2004. A comparative study of the advanced oxidation of 2, 4-dichlorophenol. *Journal of hazardous materials*, 107, 3, 123-9.
- Alfano O, Bahnemann D, Cassano A, Dillert R, Goslich R, 2000. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis today*, 58, 2-3, 199-230.
- Alnaizy R, Akgerman A, 2000. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in environmental research*, 4, 3, 233-44.
- Anagün A, 2000. Kalite kontrolde ileri teknikler ders notlari.
- Anandan S, Vinu A, Lovely KS, Gokulakrishnan N, Srinivasu P, Mori T, Murugesan V, Sivamurugan V, Ariga K, 2007. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266, 1-2, 149-57.
- Andraščíková M, Matisová E, Hrouzková S, 2015. Liquid phase microextraction techniques as a sample preparation step for analysis of pesticide residues in food. *Separation & Purification Reviews*, 44, 1, 1-18.
- Andruch V, Burdel M, Kocurova L, Šandrejová J, Balogh IS, 2013. Application of ultrasonic irradiation and vortex agitation in solvent microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 49, 1-19.
- Anthemidis AN, Ioannou K-IG, 2009. On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples. *Talanta*, 79, 1, 86-91.
- Aref Shokri, 2016. Application of Sonocatalyst and Sonophotocatalyst for Degradation of Acid Red 14 in Aqueous Environment. *Arch Hyg Sci*, 5, 4, 229-35.

- Arthur CL, Pawliszyn J, 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical chemistry*, 62, 19, 2145-8.
- Asadollahi T, Dadfarnia S, Shabani AMH, 2010. Separation/preconcentration and determination of vanadium with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop (DLLME-SFO) and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 82, 1, 208-12.
- Aslan Ş, 2005. Combined removal of pesticides and nitrates in drinking waters using biodenitrification and sand filter system. *Process Biochemistry*, 40, 1, 417-24.
- Aslan Ş, Türkman A, 2004. Simultaneous biological removal of endosulfan ($\alpha + \beta$) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate. *Environment international*, 30, 4, 449-55.
- Atasoy AD, Mermut AR, Kumbur H, Ince F, Arslan H, Avcı ED, 2009. Sorption of alpha and beta hydrophobic endosulfan in a Vertisol from southeast region of Turkey. *Chemosphere*, 74, 11, 1450-6.
- Badmus KO, Tijani JO, Massima E, Petrik L, 2018. Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 8, 7299-314.
- Bahnmann W, Muneer M, Haque MM, 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, 124, 3-4, 133-48.
- Banasiak LJ, Van der Bruggen B, Schäfer AI, 2011. Sorption of pesticide endosulfan by electrodialysis membranes. *Chemical engineering journal*, 166, 1, 233-9.
- Bang JH, Suslick KS, 2010. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced materials*, 22, 10, 1039-59.
- Barnard A, Atkinson J, Heywood R, Street A, Gibson W, Rao R, Offer J, Gopinath G, Almond R, 1984. Endosulfan-active ingredient technical: 13-week toxicity study in mice. Unpublished Report, A29663.
- Barnard A, Jones D, Powell L, Heywood R, Street A, Gibson W, Gopinath G, Majeed S, Almond R, 1985. Endosulfan--active ingredient technical: 13-week toxicity study in rats followed by a 4 week withdrawal period. *HST*, 230, 84176.
- Begum A, Agnihotri P, Mahindrakar AB, Gautam SK, 2017. Degradation of endosulfan and lindane using Fenton's reagent. *Applied Water Science*, 7, 1, 207-15.
- Bennedsen LR, Muff J, Søgaaard EG, 2012. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate. *Chemosphere*, 86, 11, 1092-7.
- Bhalerao TS, 2012. Bioremediation of endosulfan-contaminated soil by using bioaugmentation treatment of fungal inoculant *Aspergillus niger*. *Turkish Journal of Biology*, 36, 5, 561-7.
- Bragg SA, Armstrong KC, Xue Z-L, 2012. Pretreatment of whole blood using hydrogen peroxide and UV irradiation. Design of the advanced oxidation process. *Talanta*, 97, 118-23.
- Breyfogle III FW, 2003. Implementing six sigma: smarter solutions using statistical methods, John Wiley & Sons, p.
- Burns M, Crossan AN, Kennedy IR, Rose MT, 2008. Sorption and desorption of endosulfan sulfate and diuron to composted cotton gin trash. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 13, 5260-5.
- Byrne D, 1986. The Taguchi approach to parameter design. In *ASQC Quality Congress Transactions*. Anaheim, CA, 168.
- Byun M, Wang J, Lin Z, 2009. Massively ordered microstructures composed of magnetic nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 26, 264014.

- Cai Y-Q, Jiang G-B, Liu J-F, Zhou Q-X, 2003. Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 494, 1-2, 149-56.
- Cai Z, Sun Y, Liu W, Pan F, Sun P, Fu J, 2017. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *J Environmental Science Pollution Research*, 24, 19, 15882-904.
- Caldas SS, Rombaldi C, de Oliveira Arias JL, Marube LC, Primel EG, 2016. Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 146, 676-88.
- Campoy C, Olea-Serrano F, Jiménez M, Bayés R, Cañabate F, Rosales M, Blanca E, Olea N, 2001. Diet and organochlorine contaminants in women of reproductive age under 40 years old. *Early human development*, 65, S173-S82.
- Canıyılmaz E, Kutay F, 2001. Kalite Geliştirmede Taguchi Metodu ve Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi.
- Cheng H-Y, Chang K-C, Lin K-L, Ma C-M. Study on isopropanol degradation by UV/TiO₂ nanotube. *AIP Conference Proceedings*, 020006.
- Chirita M, Grozescu I, Taubert L, Radulescu H, Princz E, 2009. Fe₂O₃-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. *Chem. Bull*, 54, 68, 1-8.
- Chowdhury ZZ, Sagadevan S, Johan RB, Shah ST, Adebesei A, Md SI, Rafique RF, 2018. A review on electrochemically modified carbon nanotubes (CNTs) membrane for desalination and purification of water. *Materials Research Express*, 5, 10, 102001.
- Chugh S, Dhawan R, Agrawal N, Mahajan S, 1998. Endosulfan poisoning in Northern India: a report of 18 cases. *International journal of clinical pharmacology and therapeutics*, 36, 9, 474-7.
- Chung WJ, Nguyen DD, Bui XT, An SW, Banu JR, Lee SM, Kim SS, Moon DH, Jeon BH, Chang SW, Joem, 2018. A magnetically separable and recyclable Ag-supported magnetic TiO₂ composite catalyst: fabrication, characterization, and photocatalytic activity. 213, 541-8.
- Cisneros RL, Espinoza AG, Litter MI, 2002. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*, 48, 4, 393-9.
- COHIBA, (2011). Measures For Emission Reduction Of Endosulfan In The Baltic Sea Area, Control of Hazardous Substances in the Baltic Sea Region.
- Cong L, Guo J, Liu J, Shi H, Wang M, 2015. Rapid degradation of endosulfan by zero-valent zinc in water and soil. *Journal of environmental management*, 150, 451-5.
- Council NR, (1975). Endosulfan: its effects on environmental quality, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality. Subcommittee on Pesticides
- Related Compounds.
- Çabuk H, Yılmaz Y, Yıldız E, 2019. A vortex-assisted deep eutectic solvent-based liquid-liquid microextraction for the analysis of alkyl gallates in vegetable oils. *Acta Chimica Slovenica*, 66, 2, 385-94.
- Çalışkan Y, Yatmaz HC, Bektaş N, 2017. Photocatalytic oxidation of high concentrated dye solutions enhanced by hydrodynamic cavitation in a pilot reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 428-38.

- Çelik C, 1993. Kalite geliştirmede tasarım eniyileme problemine Taguchi yöntemlerinin uygulanmasında sistematik bir yaklaşım.
- Çömlekçi N, 2003. Deney tasarımı ilke ve teknikleri, Alfa, p.
- Dalsenter P, Dallegrave E, Mello JR, Langeloh A, Oliveira R, Faqi A, 1999. Reproductive effects of endosulfan on male offspring of rats exposed during pregnancy and lactation. *Human & experimental toxicology*, 18, 9, 583-9.
- Daneshvar N, Salari D, Khataee A, 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 1, 111-6.
- Daneshvar N, Salari D, Khataee A, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162, 2-3, 317-22.
- Davies JT, 2012. Turbulence phenomena: an introduction to the eddy transfer of momentum, mass, and heat, particularly at interfaces, Elsevier, p.
- De la Guardia M, Armenta S, 2011. Origins of green analytical chemistry. In: *Comprehensive Analytical Chemistry*. Eds: Elsevier, p. 1-23.
- De Munari A, Semiao AJC, Antizar-Ladislao B, 2013. Retention of pesticide Endosulfan by nanofiltration: Influence of organic matter–pesticide complexation and solute–membrane interactions. *Water research*, 47, 10, 3484-96.
- Deepak FL, Bañobre-López M, Carbó-Argibay E, Cerqueira MFT, Piñeiro-Redondo Y, Rivas J, Thompson CM, Kamali S, Rodríguez-Abreu C, Kovnir K, 2015. A systematic study of the structural and magnetic properties of Mn-, Co-, and Ni-doped colloidal magnetite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 21, 11947-57.
- Demircan A, Çalıdağ E, Özserağ M, Keleş A, Bildik F, 2008. Acute intoxication by endosulfan: Any role of N-acetylcysteine therapy? *Turkish Journal of Medical Sciences*, 38, 4, 365-7.
- Demircan Z, 1998. Marmara Denizi İzmarit ve Mezgit Balıklarında Organoklorlu Pestisit Artıkları İle İlgili Bir Ön İnceleme, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği
- Dewi SH, Fisli A, Wardiyati S. Synthesis and characterization of magnetized photocatalyst Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ by heteroagglomeration method. *Journal of Physics: Conference Series*, 012113.
- Dhanwal P, Kumar A, Dudeja S, Chhokar V, 2017. and Vikas Beniwal. *Advances in Environmental Biotechnology*, 227.
- Diagne M, Oturan N, Oturan MA, Sirés I, 2009. UV-C light-enhanced photo-Fenton oxidation of methyl parathion. *Environmental Chemistry Letters*, 7, 3, 261-5.
- Donaubauer H, Leist K, Kramer M, 1985. Endosulfan, substance technical: 42-day feeding study in mice. In: Report No. 88.0574. Eds: Hoechst Aktiengesellschaft, Pharma Development Corporate Toxicology ..., p.
- Dong H, Du S-R, Zheng X-Y, Lyu G-M, Sun L-D, Li L-D, Zhang P-Z, Zhang C, Yan C-H, 2015. Lanthanide nanoparticles: from design toward bioimaging and therapy. *Chemical reviews*, 115, 19, 10725-815.
- Dong J, Zhao Y, Zhao R, Zhou R, 2010. Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. *Journal of environmental sciences*, 22, 11, 1741-7.
- Dores EF, Spadotto CA, Weber OL, Dalla Villa R, Vecchiato AB, Pinto AA, 2016. Environmental behavior of chlorpyrifos and endosulfan in a tropical soil in central Brazil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 64, 20, 3942-8.

- Douglas T, Young M, 1998. Host–guest encapsulation of materials by assembled virus protein cages. *Nature*, 393, 6681, 152-5.
- DPT, (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu Tarım İlaçları Alt Komisyonu Raporu. Ankara, Devlet planlama teşkilatı.
- Dueholm MS, Marques IG, Karst SM, D’Imperio S, Tale VP, Lewis D, Nielsen PH, Nielsen JL, 2015. Survival and activity of individual bioaugmentation strains. *Bioresource technology*, 186, 192-9.
- Dzyadevych SV, Soldatkin AP, Chovelon J-M, 2002. Assessment of the toxicity of methyl parathion and its photodegradation products in water samples using conductometric enzyme biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 459, 1, 33-41.
- Ecevit O, HM MA, Akça İ, 1999. Tarımsal Mücadele İlaçları ve Çevreye Olan Etkileri. OM Ü. Ziraat Fakültesi Ders Notları, Samsun.
- Eftekhari M, Chamsaz M, Arbab-Zavar MH, Eftekhari A, 2015. Vortex-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction based on solidification of floating organic drop followed by electrothermal atomic absorption spectrometry for speciation of antimony (III, V). *Environmental monitoring and assessment*, 187, 1, 4129.
- El Ghandoor H, Zidan H, Khalil MM, Ismail M, 2012. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 6, 5734-45.
- Errami M, Salghi R, Zarrouk A, Chakir A, Hammouti B, Bazzi L, 2012. Electrochemical combustion of insecticides endosulfan and deltamethrin in aqueous medium using a boron-doped diamond anode. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 4272-85.
- Farajzadeh MA, Asghari A, Feriduni B, 2016. An efficient, rapid and microwave-accelerated dispersive liquid–liquid microextraction method for extraction and pre-concentration of some organophosphorus pesticide residues from aqueous samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 48, 73-80.
- Farajzadeh MA, Sorouraddin SM, Mogaddam MRA, 2014. Liquid phase microextraction of pesticides: a review on current methods. *Microchimica Acta*, 181, 9-10, 829-51.
- Fernández E, Vidal L, Canals A, 2016. Zeolite/iron oxide composite as sorbent for magnetic solid-phase extraction of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water samples prior to gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1458, 18-24.
- Fisli A, Saridewi R, Dewi SH, Gunlazuardi J. Preparation and characterization of Fe₃O₄/TiO₂ composites by heteroagglomeration. *Advanced Materials Research*, 131-7.
- Forman SE, Durbetaki AJ, Cohen MV, Olofson R, 1965. Conformational Equilibria in Cyclic Sulfites and Sulfates. The Configurations and Conformations of the Two Isomeric Thiodans1. *The Journal of Organic Chemistry*, 30, 1, 169-75.
- Fransson-Steen R, Flodström S, Wärngård L, 1992. The insecticide endosulfan and its two stereoisomers promote the growth of altered hepatic foci in rats. *Carcinogenesis*, 13, 12, 2299-303.
- Galindo C, Jacques P, Kalt A, 2001. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, 1, 47-56.

- Garg A, Kunwar K, Das N, Gupta P, 1980. Endosulfan intoxication: Blood glucose, electrolytes, Ca levels, ascorbic acid and glutathione in rats. *Toxicology letters*, 5, 2, 119-23.
- Gataullin R, 2009. Synthesis of compounds containing a cycloalka [b] indole fragment. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 45, 3, 321-54.
- Gaya UI, Abdullah AH, 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 9, 1, 1-12.
- Gedikli S, 2001. Kayseri İli İçme Sularında Organik Klorlu Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Kayseri.
- Georgiou D, Aivazidis A, Hatiras J, Gimouhopoulos K, 2003. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. *Water Research*, 37, 9, 2248-50.
- GFEA, (2004). Draft Dossier prepared in support of a proposal of endosulfan to be consired as acandidate forinclusion in the UN-ECE LRTAP protocol on persistent organic pollutats, German Federal Environment Agency.
- Goebel H, Gorbach S, Knauf W, Rimpau R, Huttenbach H, 1982. Properties, effects, residues, and analytics of the insecticide endosulfan. *Properties, Effects, Residues, and Analytics of the insecticide Endosulfan*, 1-165.
- Goel P, Arora M, 2020. Mechanism of visible-light-driven photocatalytic degradation of endosulfan pesticide by gold nanoparticles. *Environmental Research Communications*, 2, 7, 075004.
- Grebel JE, Pignatello JJ, Mitch WA, 2010. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. *Environmental science & technology*, 44, 17, 6822-8.
- Guettai N, Amar HA, 2005. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *Desalination*, 185, 1-3, 427-37.
- Guo J, Yuan S, Jiang W, Yue H, Cui Z, Liang B, 2016. Adsorption and photocatalytic degradation behaviors of rhodamine dyes on surface-fluorinated TiO₂ under visible irradiation. *RSC advances*, 6, 5, 4090-100.
- Gupta A, Eral HB, Hatton TA, Doyle PS, 2016. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft matter*, 12, 11, 2826-41.
- Gupta A, Pal A, Sahoo C, 2006. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. *Dyes and Pigments*, 69, 3, 224-32.
- Gupta VK, Ali I, 2008. Removal of endosulfan and methoxychlor from water on carbon slurry. *Environmental science & technology*, 42, 3, 766-70.
- Gusain R, Gupta K, Joshi P, Khatri OP, 2019. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*, 272, 102009.
- Gümüş D, Akbal F, 2017. A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid. *Chemosphere*, 174, 218-31.
- Hack R, Ebert E, Leist K-H, 1995. Chronic toxicity and carcinogenicity studies with the insecticide endosulfan in rats and mice. *Food and chemical toxicology*, 33, 11, 941-50.
- Hamzaçebi Ç, 2000. Kalite yönetiminde Taguchi felsefesi. Gazi üniversitesi yüksek.

- Harikumar P, Jesitha K, Megha T, Kokkal K, 2014. Persistence of endosulfan in selected areas of Kasaragod district, Kerala. *Current Science*, 1421-9.
- Hasija V, Sudhaik A, Raizada P, Hosseini-Bandegharai A, Singh P, 2019. Carbon quantum dots supported AgI/ZnO/phosphorus doped graphitic carbon nitride as Z-scheme photocatalyst for efficient photodegradation of 2, 4-dinitrophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 4, 103272.
- Hayon E, Treinin A, Wilf J, 1972. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO₂-, SO₃-, SO₄-, and SO₅-radicals. *Journal of the American Chemical Society*, 94, 1, 47-57.
- HELCOM B, 2007. The HELCOM Baltic Sea Action Plan. Helsinki Commission for the Protection of the Baltic Marine Environment Helsinki. Finland. *Baltic Sea Environ. Proc.* 111.
- Hengrapprom S, Lee CM, Coates JT, 2006. Sorption of humic acids and α -endosulfan by clay minerals. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25, 1, 11-7.
- Herrmann J-M, 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53, 1, 115-29.
- Herrmann M. Endosulfan preliminary dossier. Proceedings, 4th Meeting of the United Nations Economic Commission for Europe Expert group on Persistent Organic Pollutants, Oslo, Norway, 59-61.
- Holadová K, Prokúpková G, Hajšlová J, Poustka J, 2007. Headspace solid-phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oil employing solvent based matrix modification. *Analytica Chimica Acta*, 582, 1, 24-33.
- Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, Wu J, 2008. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and pigments*, 77, 2, 327-34.
- Huang X, Wang G, Yang M, Guo W, Gao H, 2011. Synthesis of polyaniline-modified Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite microspheres and their photocatalytic application. *Materials Letters*, 65, 19-20, 2887-90.
- Hung DQ, Thiemann W, 2002. Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, 47, 4, 357-67.
- Hussain S, Arshad M, Saleem M, Zahir ZA, 2007. Screening of soil fungi for in vitro degradation of endosulfan. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23, 7, 939-45.
- İnci Arıkan F, Özkan F, Dallar Bilge Y, 2014. Fark Edilemeyen Zehir: Endosulfan. *Medical Journal of Bakirkoy*, 10, 4.
- Iraqi SU, Iraqi E, 2000. Sorption of the pesticide endosulphan on two Indian soils. *Journal of colloid and interface science*, 224, 1, 155-61.
- Ishag AESA, Abdelbagi AO, Hammad AMA, Elsheikh EAE, Hur J-H, 2020. Photodegradation of endosulfan and pendimethalin in sunlight. *Pesticide Research Journal*, 32, 1, 56-68.
- Ismael A, El-Shazly A, Gaber S, Rashad M, Kamel A, Hassan S, 2020. Novel TiO₂/GO/CuFe₂O₄ nanocomposite: a magnetic, reusable and visible-light-driven photocatalyst for efficient photocatalytic removal of chlorinated pesticides from wastewater. *RSC Advances*, 10, 57, 34806-14.
- Ito K, Kawashima F, Takagi K, Kataoka R, Kotake M, Kiyota H, Yamazaki K, Sakakibara F, Okada S, 2016. Isolation of endosulfan sulfate-degrading *Rhodococcus koreensis* strain S1-1 from endosulfan contaminated soil and

- identification of a novel metabolite, endosulfan diol monosulfate. *Biochemical and biophysical research communications*, 473, 4, 1094-9.
- Janssen M, 2011. Endosulfan: A closer look at the arguments against a worldwide phase out.
- Jayaprabha K, Suresh K, 2016. Endosulfan contamination in water: A review on to an efficient method for its removal. *Journal of Chemistry Science*, 6, 182-91.
- Jeannot MA, Cantwell FF, 1996. Solvent microextraction into a single drop. *Analytical chemistry*, 68, 13, 2236-40.
- Jeannot MA, Cantwell FF, 1997. Solvent microextraction as a speciation tool: determination of free progesterone in a protein solution. *Analytical chemistry*, 69, 15, 2935-40.
- Jhaveri JH, Murthy Z, 2016. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. *Desalination*, 379, 137-54.
- Jia C, Zhu X, Wang J, Zhao E, He M, Chen L, Yu P, 2010. Extraction of pesticides in water samples using vortex-assisted liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1217, 37, 5868-71.
- Jimenez-Torres C, Ortiz I, San-Martin P, Hernandez-Herrera RI, 2016. Biodegradation of malathion, α - and β -endosulfan by bacterial strains isolated from agricultural soil in Veracruz, Mexico. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 51, 12, 853-9.
- Johnsen AR, Schmidt S, Hybholt TK, Henriksen S, Jacobsen CS, Andersen O, 2007. Strong impact on the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading community of a PAH-polluted soil but marginal effect on PAH degradation when priming with bioremediated soil dominated by mycobacteria. *Applied and environmental microbiology*, 73, 5, 1474-80.
- Jones EW, 2017. Removal of organic pollutants present in water using inorganic-organic Hybrid Multifunctional Nanocomposites, University of Central Lancashire.
- Júlio ADL, Fernandes RdCR, Costa MD, Neves JCL, Rodrigues EM, Tótola MR, 2018. A new biostimulation approach based on the concept of remaining P for soil bioremediation. *Journal of environmental management*, 207, 417-22.
- Kafilzadeh F, Ebrahimnezhad M, Tahery Y, 2015. Isolation and identification of endosulfan-degrading bacteria and evaluation of their bioremediation in Kor River, Iran. *Osong public health and research perspectives*, 6, 1, 39-46.
- Kambia K, Dine T, Gressier B, Germe A-F, Luyckx M, Brunet C, Michaud L, Gottrand F, 2001. High-performance liquid chromatographic method for the determination of di (2-ethylhexyl) phthalate in total parenteral nutrition and in plasma. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 755, 1-2, 297-303.
- Kaouah F, Boumaza S, Berrama T, Trari M, Bendjama Z, 2013. Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46. *Journal of Cleaner Production*, 54, 296-306.
- Karadaş C, Kara D, 2017. Dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop for preconcentration and determination of trace amounts of copper by flame atomic absorption spectrometry. *Food chemistry*, 220, 242-8.
- Karatas A, Aygun D, Baydin A, 2006. Characteristics of endosulfan poisoning: a study of 23 cases. *Singapore Med J*, 47, 12, 1030-2.

- Karci A, Arslan-Alaton I, Olmez-Hanci T, Bekbölet M, 2012. Transformation of 2, 4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 230, 1, 65-73.
- Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J, 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 4, 639-69.
- Khaki MRD, Shafeeyan MS, Raman AAA, Daud WMAW, 2017. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review. *J Journal of environmental management*, 198, 78-94.
- Khaki MRD, Shafeeyan MS, Raman AAA, Daud WMAW, 2017. Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. *Journal of Environmental Management*, 198, 78-94.
- Ko S, Banerjee CK, Sankar J, 2011. Photochemical synthesis and photocatalytic activity in simulated solar light of nanosized Ag doped TiO₂ nanoparticle composite. *Composites Part B: Engineering*, 42, 3, 579-83.
- Kocúrová L, Balogh IS, Šandrejová J, Andruch V, 2012. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review. *Microchemical Journal*, 102, 11-7.
- Komaraiah D, Radha E, Sivakumar J, Reddy MVR, Sayanna R, 2020. Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag⁺ doped anatase TiO₂ thin films. *Opt Mater*, 108.
- Kong L, Zhu S, Zhu L, Xie H, Su K, Yan T, Wang J, Wang J, Wang F, Sun F, 2013. Biodegradation of organochlorine pesticide endosulfan by bacterial strain *Alcaligenes faecalis* JBW4. *Journal of environmental sciences*, 25, 11, 2257-64.
- Konsowa A, Ossman M, Chen Y, Crittenden JC, 2010. Decolorization of industrial wastewater by ozonation followed by adsorption on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 1-3, 181-5.
- Konstantinou IK, Albanis TA, 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1, 1-14.
- Kullman SW, Matsumura F, 1996. Metabolic pathways utilized by *Phanerochaete chrysosporium* for degradation of the cyclodiene pesticide endosulfan. *Applied and environmental microbiology*, 62, 2, 593-600.
- Kumar M, Lakshmi CV, Khanna S, 2008. Biodegradation and bioremediation of endosulfan contaminated soil. *Bioresource technology*, 99, 8, 3116-22.
- Kumar M, Philip L, 2006. Adsorption and desorption characteristics of hydrophobic pesticide endosulfan in four Indian soils. *Chemosphere*, 62, 7, 1064-77.
- Kumar M, Philip L, 2006. Enrichment and isolation of a mixed bacterial culture for complete mineralization of endosulfan. *Journal of environmental science and health Part B*, 41, 1, 81-96.
- Kumari P, Bahadur N, Dumée LF, 2020. Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants—A review. *Separation and Purification Technology*, 230, 115878.
- Kutluhan S, Akhan G, Gultekin F, Kurdoglu E, 2003. Three cases of recurrent epileptic seizures caused by Endosulfan. *Neurology India*, 51, 1, 102.
- Kuttikrishnan S, A Comparative Study on the Endosulfan Degradation Efficacy of *Bacillus* Sp. and *Pseudomonas* Sp., Isolated From Pesticide Polluted Soil.

- Kwon G-S, Kim J-E, Kim T-K, Sohn H-Y, Koh S-C, Shin K-S, Kim D-G, 2002. *Klebsiella pneumoniae* KE-1 degrades endosulfan without formation of the toxic metabolite, endosulfan sulfate. *FEMS microbiology letters*, 215, 2, 255-9.
- Land CE, 1971. Confidence intervals for linear functions of the normal mean and variance. *The Annals of Mathematical Statistics*, 1187-205.
- Landeros CR, Díaz CEB, Cháves AA, Morales GR, 2017. Evaluation of a coupled system of electro-oxidation and ozonation to remove the pesticide Thiodan® 35 CE (endosulfan) in aqueous solution. *Fuel*, 198, 91-8.
- Latifoglu A, Gurol MD, 2003. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes. *Water Research*, 37, 8, 1879-89.
- Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, Muller RN, 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical reviews*, 108, 6, 2064-110.
- Lazar MA, Varghese S, Nair SS, 2012. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates. *Catalysts*, 2, 4, 572-601.
- Lee H, Lee E, Kim DK, Jang NK, Jeong YY, Jon S, 2006. Antibiofouling polymer-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for in vivo cancer imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 22, 7383-9.
- Lemke A, 1980. Comprehensive report. Interlaboratory comparison of acute testing set. Ambient water quality criteria for endosulfan. EPA Environmental Research Laboratory, Duluth, Minnesota. US Protection Agency, Washington, DC.
- Leong M-I, Fuh M-R, Huang S-D, 2014. Beyond dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1335, 2-14.
- Leong S, Razmjou A, Wang K, Hapgood K, Zhang X, Wang H, 2014. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 472, 167-84.
- Levy L, Hocheplied J, Pileni M, 1996. Control of the size and composition of three dimensionally diluted magnetic semiconductor clusters. *The Journal Of Physical Chemistry*, 100, 47, 18322-6.
- Li J, Li L, Zheng L, Xian Y, Jin L, 2006. Determination of chemical oxygen demand values by a photocatalytic oxidation method using nano-TiO₂ film on quartz. *Talanta*, 68, 3, 765-70.
- Li K, Zheng Z, Li Y, 2010. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₃PO₄ activation. *Journal of hazardous materials*, 181, 1-3, 440-7.
- Li T, Song Y, Li J, Zhang M, Shi Y, Fan J, 2020. New low viscous hydrophobic deep eutectic solvents in vortex-assisted liquid-liquid microextraction for the determination of phthalate esters from food-contacted plastics. *Food chemistry*, 309, 125752.
- Li W, Dai Y, Xue B, Li Y, Peng X, Zhang J, Yan Y, 2009. Biodegradation and detoxification of endosulfan in aqueous medium and soil by *Achromobacter xylosoxidans* strain CS5. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1-3, 209-16.
- Li Y, Macdonald R, 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the total environment*, 342, 1-3, 87-106.
- Lian Y, Qiu X, Yang Y, 2014. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction combined with HPLC for the simultaneous determination of five phthalate esters in liquor samples. *Food analytical methods*, 7, 3, 636-44.

- Liang C, Wang Z-S, Mohanty N, 2006. Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C. *Science of the total environment*, 370, 2-3, 271-7.
- Liu C, Wang J, Chen W, Dong C, Li C, 2015. The removal of DON derived from algae cells by Cu-doped TiO₂ under sunlight irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 280, 588-96.
- Liu H, Dasgupta PK, 1996. Analytical chemistry in a drop. Solvent extraction in a microdrop. *Analytical Chemistry*, 68, 11, 1817-21.
- Liu X, Liu C, Qian H, Qu Y, Zhang S, Lu R, Gao H, Zhou W, 2019. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on a hydrophobic deep eutectic solvent for the preconcentration of pyrethroid insecticides prior to determination by high-performance liquid chromatography. *Microchemical Journal*, 146, 614-21.
- Lu D, Yang M, Fang P, Li C, Jiang L, 2017. Enhanced photocatalytic degradation of aqueous phenol and Cr (VI) over visible-light-driven TbxO_y loaded TiO₂-oriented nanosheets. *Applied Surface Science*, 399, 167-84.
- Ma J, Lu W, Chen L, 2012. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for organic compounds analysis in environmental water: a review. *Current Analytical Chemistry*, 8, 1, 78-90.
- Mahmoudi M, Simchi A, Milani A, Stroeve P, 2009. Cell toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 336, 2, 510-8.
- Maki LK, Maleki A, Rezaee R, Daraei H, Yetilmezsoy K, 2019. LED-activated immobilized Fe-Ce-N tri-doped TiO₂ nanocatalyst on glass bed for photocatalytic degradation organic dye from aqueous solutions. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100411.
- Maldhure AV, Ekhe JD, 2011. Microwave treated activated carbon from industrial waste lignin for endosulfan adsorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86, 8, 1074-80.
- Marican A, Durán-Lara EF, 2018. A review on pesticide removal through different processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 3, 2051-64.
- Mason TJ, Peters D, 2002. *Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications*, Woodhead Publishing, p.
- Matamoros V, Puigagut J, García J, Bayona JM, 2007. Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: a preliminary screening. *Chemosphere*, 69, 9, 1374-80.
- McCullagh C, Robertson PK, Adams M, Pollard PM, Mohammed A, 2010. Development of a slurry continuous flow reactor for photocatalytic treatment of industrial waste water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 211, 1, 42-6.
- Memon S, Memon N, Memon S, Latif Y, 2011. An efficient calix [4] arene based silica sorbent for the removal of endosulfan from water. *Journal of hazardous materials*, 186, 2-3, 1696-703.
- Mersie W, Seybold C, McNamee C, Lawson M, 2003. Abating endosulfan from runoff using vegetative filter strips: the importance of plant species and flow rate. *Agriculture, ecosystems & environment*, 97, 1-3, 215-23.
- Miguel N, Ormad MP, Mosteo R, Ovelheiro JL, 2012. Photocatalytic degradation of pesticides in natural water: effect of hydrogen peroxide. *International Journal of Photoenergy*, 2012.

- Mir ZA, Ali S, Tyagi A, Ali A, Bhat JA, Jaiswal P, Qari HA, Oves M, 2017. Degradation and conversion of endosulfan by newly isolated *Pseudomonas mendocina* ZAM1 strain. *3 Biotech*, 7, 3, 1-12.
- Mirsoleimani-azizi SM, Amooey AA, Ghasemi S, Salkhordeh-panbechouleh S, 2015. Modeling the removal of endosulfan from aqueous solution by electrocoagulation process using artificial neural network (ANN). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54, 40, 9844-9.
- Mishra M, Chun D-M, 2015. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126-41.
- Mishra P, Patel R, 2008. Removal of endosulfan by sal wood charcoal. *Journal of hazardous materials*, 152, 2, 730-6.
- Mitton FM, Gonzalez M, Monserrat JM, Miglioranza KS, 2016. Potential use of edible crops in the phytoremediation of endosulfan residues in soil. *Chemosphere*, 148, 300-6.
- Mohabansi N, Patil V, Yenkie N, 2011. A comparative study on photo degradation of methylene blue dye effluent by advanced oxidation process by using TiO₂/ZnO photo catalyst. *Rasayan Journal of Chemistry*, 4, 4, 814-9.
- Montgomery DC, 2017. Design and analysis of experiments, John wiley & sons, p.
- Mozia S, 2010. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology*, 73, 2, 71-91.
- Mudhoo A, Bhatnagar A, Rantalankila M, Srivastava V, Sillanpää M, 2019. Endosulfan removal through bioremediation, photocatalytic degradation, adsorption and membrane separation processes: a review. *Chemical Engineering Journal*, 360, 912-28.
- Nair AS, Tom RT, Pradeep T, 2003. Detection and extraction of endosulfan by metal nanoparticles. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 2, 363-5.
- Naldoni A, Schiboula A, Bianchi CL, Bremner DH, 2011. Mineralisation of surfactants using ultrasound and the advanced fenton process. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215, 1, 487-95.
- Nam W, Kim J, Han G, 2002. Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor. *Chemosphere*, 47, 9, 1019-24.
- Naqvi SM, Vaishnavi C, 1993. Bioaccumulative potential and toxicity of endosulfan insecticide to non-target animals. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Comparative Pharmacology*, 105, 3, 347-61.
- Nasirian M, Bustillo-Lecompte CF, Mehrvar M, 2017. Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis. *Journal of environmental management*, 196, 487-98.
- Nikolopoulou M, Eickenbusch P, Pasadakis N, Venieri D, Kalogerakis N, 2013. Microcosm evaluation of autochthonous bioaugmentation to combat marine oil spills. *New biotechnology*, 30, 6, 734-42.
- Niti C, Sunita S, Kamlesh K, Rakesh K, 2013. Bioremediation: An emerging technology for remediation of pesticides. *Research Journal of Chemistry and Environment* Vol, 17, 4.
- Odukkathil G, Vasudevan N, 2015. Biodegradation of endosulfan isomers and its metabolite endosulfate by two biosurfactant producing bacterial strains of *Bordetella petrii*. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 50, 2, 81-9.
- Ojeda CB, Rojas FS, 2014. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction (VALLME): applications. *Chromatographia*, 77, 11-12, 745-54.

- Ojeda CB, Rojas FS, 2018. Vortex-assisted liquid–liquid microextraction (VALLME): The latest applications. *Chromatographia*, 81, 1, 89-103.
- OSPAR, (2004). Strategy on the Sustainable Use of Pesticides. Final Report, Endosulphan. Hazardous substances series.
- Ozcan S, 2010. Viable and rapid determination of organochlorine pesticides in water. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 38, 5-6, 457-65.
- Ozcan S, 2011. Analyses of polychlorinated biphenyls in waters and wastewaters using vortex-assisted liquid–liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of separation science*, 34, 5, 574-84.
- Ozdal M, Ozdal OG, Algur OF, Kurbanoglu EB, 2017. Biodegradation of α -endosulfan via hydrolysis pathway by *Stenotrophomonas maltophilia* OG2. *3 Biotech*, 7, 2, 1-7.
- Özçelep B, 2009. Kağıt endüstrisi atıksularının membran prosesleriyle ileri arıtımı, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk S, 1990. Tarım İlaçları, Hasad Yayıncılık. İstanbul, 552s.
- Öztürk S, Özge, N, 1978. Bitki Koruma İlaçları, İstanbul, Hasad Yayıncılık, p.
- Pablos-Espada MC, Arrebola-Liébanas FJ, Garrido-Frenich A, Martínez-Vidal JL, 1999. Analysis of pesticides in water samples using GC-ECD and GC-MS/MS techniques. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 75, 1-2, 165-79.
- Padma S. V. RM, Sapna J., (2001). Analysis of Samples from Padre Village from Kasargod District of Keralam for Endosulfan Residues Pollution Monitoring Laboratory- Pesticide Residue Monitoring Study CSE/ PRM-1/2001, Centre for Science and Environment.
- Papadopoulou A, Román IP, Canals A, Tyrovola K, Psillakis E, 2011. Fast screening of perfluorooctane sulfonate in water using vortex-assisted liquid–liquid microextraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry. *Analytica chimica acta*, 691, 1-2, 56-61.
- Parveen S, Bhatti I, Ashar A, Javed T, Mohsin M, Hussain M, Khan M, Naz S, Iqbal M, 2020. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of iron molybdate ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) for the degradation of endosulfan pesticide. *Materials Research Express*, 7, 3, 035016.
- Paul MS, Aravind UK, Pramod G, Aravindakumar C, 2013. Oxidative degradation of fensulfothion by hydroxyl radical in aqueous medium. *Chemosphere*, 91, 3, 295-301.
- Peace GS, 1993. Taguchi methods: a hands-on approach, Addison Wesley Publishing Company, p.
- Pedaneekar R, Shaikh S, Rajpure K, 2020. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*.
- Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen KE, 1999. Liquid– liquid– liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. *Analytical chemistry*, 71, 14, 2650-6.
- Philip L, 2006. Bioremediation of endosulfan contaminated soil and water— optimization of operating conditions in laboratory scale reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 2, 354-64.
- Pilli SR, Banerjee T, Mohanty K, 2014. 1-Butyl-2, 3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate as a green solvent for the extraction of endosulfan from aqueous solution using supported liquid membrane. *Chemical Engineering Journal*, 257, 56-65.

- Plotka-Wasyłka J, Owczarek K, Namieśnik J, 2016. Modern solutions in the field of microextraction using liquid as a medium of extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 85, 46-64.
- Polo M, Llompart M, Garcia-Jares C, Cela R, 2005. Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1072, 1, 63-72.
- POPRC, (2009). Endosulfan Draft Risk Profile, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants POPs Review Committee.
- Prasad SM, Zeeshan M, Kumar D, 2011. Toxicity of endosulfan on growth, photosynthesis, and nitrogenase activity in two species of *Nostoc* (*Nostoc muscorum* and *Nostoc calcicola*). *Toxicological & Environmental Chemistry*, 93, 3, 513-25.
- Psillakis E, 2019. Vortex-assisted liquid-liquid microextraction revisited. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 113, 332-9.
- Psillakis E, Kalogerakis N, 2002. Developments in single-drop microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 1, 54-64.
- Pundir R, Chary G, Dastidar M, 2018. Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of copper and nickel by growing *Aspergillus* sp. *Water resources and industry*, 20, 83-92.
- Qian S, Zhu H, Xiong B, Zheng G, Zhang J, Xu W, 2017. Adsorption and desorption characteristics of endosulfan in two typical agricultural soils in Southwest China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 12, 11493-503.
- Rahimi R, Maleki A, Maleki S, Morsali A, Rahimi MJ, 2014. Synthesis and characterization of magnetic dichromate hybrid nanomaterials with triphenylphosphine surface modified iron oxide nanoparticles ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PPh}_3@\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). *Solid state sciences*, 28, 9-13.
- Ramimoghdam D, Bagheri S, Abd Hamid SB, 2014. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, 207-29.
- Ramírez-Sandoval M, Melchor-Partida G, Muñoz-Hernández S, Girón-Pérez M, Rojas-García A, Medina-Díaz I, Robledo-Marengo M, Velázquez-Fernández J, 2011. Phytoremediatory effect and growth of two species of *Ocimum* in endosulfan polluted soil. *Journal of hazardous materials*, 192, 1, 388-92.
- Rasmussen KE, Pedersen-Bjergaard S, 2004. Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23, 1, 1-10.
- Rauf N, Tahir S, Kang J-H, Chang Y-S, 2012. Equilibrium, thermodynamics and kinetics studies for the removal of alpha and beta endosulfan by adsorption onto bentonite clay. *Chemical engineering journal*, 192, 369-76.
- Ray AK, 1998. A new photocatalytic reactor for destruction of toxic water pollutants by advanced oxidation process. *Catalysis Today*, 44, 1-4, 357-68.
- Reddy PMK, Mahammadunnisa S, Subrahmanyam C, 2014. Catalytic non-thermal plasma reactor for mineralization of endosulfan in aqueous medium: A green approach for the treatment of pesticide contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, 238, 157-63.
- Reuber MD, 1981. The role of toxicity in the carcinogenicity of endosulfan. *Science of the Total Environment*, 20, 1, 23-47.
- Rezaee M, Assadi Y, Hosseini M-RM, Aghaee E, Ahmadi F, Berijani S, 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1116, 1-2, 1-9.

- Rivero A, Niell S, Cesio V, Cerdeiras MP, Heinzen H, 2012. Analytical methodology for the study of endosulfan bioremediation under controlled conditions with white rot fungi. *Journal of Chromatography B*, 907, 168-72.
- Roche P, Prados M, 1995. Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide/ozone. *Ozone: science & engineering*, 17, 6, 657-72.
- Rodrigues AE, Silva CM, 2016. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal*, 306, 1138-42.
- Rodriguez-Peña M, Barrios J, Becerril-Bravo E, Rodrigo M, Barrera-Díaz C, 2020. Degradation of endosulfan by a coupled treatments in a batch reactor with three electrodes. *Fuel*, 281, 118741.
- Romero-Aguilar M, Tovar-Sánchez E, Sánchez-Salinas E, Mussali-Galante P, Sánchez-Meza JC, Castrejón-Godínez ML, Dantán-González E, Trujillo-Vera MÁ, Ortiz-Hernández ML, 2014. *Penicillium* sp. as an organism that degrades endosulfan and reduces its genotoxic effects. *SpringerPlus*, 3, 1, 1-11.
- Ross PJ, 1996. Taguchi techniques for quality engineering: loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design, p.
- Safarzadeh-Amiri A, 2001. O₃/H₂O₂ treatment of methyl-tert-butyl ether (MTBE) in contaminated waters. *Water Research*, 35, 15, 3706-14.
- Saiyed H, Dewan A, Rajmohan H, 2003. Final Report of the Investigation of Unusual Illnesses Allegedly Produced by Endosulfan Exposure in Padre Village of Kasargad District, Kerala. National Institute of Occupational Health: Indian Council for Medical Research.
- Sang S, Petrovic S, 1999. Endosulfan-A Review of its Toxicity and its Effects on the Endocrine System. WWF (World Wild Life Fund-Canada).
- Saritha P, Raj DSS, Aparna C, Laxmi PNV, Himabindu V, Anjaneyulu Y, 2009. Degradative oxidation of 2, 4, 6 trichlorophenol using advanced oxidation processes—a comparative study. *Water, air, and soil pollution*, 200, 1, 169-79.
- Sartep Z, Ebrahimian Pirbazari A, Aroon MA, 2016. Silver doped TiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol under visible light. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 1, 2, 135-44.
- Sawicki R, Mercier L, 2006. Evaluation of mesoporous cyclodextrin-silica nanocomposites for the removal of pesticides from aqueous media. *Environmental science & technology*, 40, 6, 1978-83.
- Scheffel A, Gruska M, Faivre D, Linaroudis A, Plitzko JM, Schüler D, 2006. An acidic protein aligns magnetosomes along a filamentous structure in magnetotactic bacteria. *Nature*, 440, 7080, 110-4.
- Scheffler E, 1997. *Statistik: Planung und Auswertung, Eine Einführung in die Praxis der Statistischen Versuch planung*, Deutscher Verlag für Grund staff industrie Stuttgart.
- Sen K, Cabaroğlu T, Yilmaz H, 2012. The influence of fining agents on the removal of some pesticides from white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 11, 3990-5.
- Shafi KV, Ulman A, Dyal A, Yan X, Yang N-L, Estournès C, Fournès L, Wattiaux A, White H, Rafailovich M, 2002. Magnetic enhancement of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by sonochemical coating. *Chemistry of materials*, 14, 4, 1778-87.
- Shah NS, He X, Khan HM, Khan JA, O'Shea KE, Boccelli DL, Dionysiou DD, 2013. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by UV-C/peroxides: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 584-92.

- Shah NS, He X, Khan JA, Khan HM, Boccelli DL, Dionysiou DD, 2015. Comparative studies of various iron-mediated oxidative systems for the photochemical degradation of endosulfan in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 306, 80-6.
- Shah NS, Khan JA, Nawaz S, Khan HM, 2014. Role of aqueous electron and hydroxyl radical in the removal of endosulfan from aqueous solution using gamma irradiation. *Journal of hazardous materials*, 278, 40-8.
- Shahrezaei F, Mansouri Y, Zinatizadeh AAL, Akhbari A, 2012. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanoparticles. *Powder Technology*, 221, 203-12.
- Shalash M, Makahleh A, Salhimi SM, Saad B, 2017. Vortex-assisted liquid-liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of fourteen phenolic acids in honey, iced tea and canned coffee drinks. *Talanta*, 174, 428-35.
- Shamsipur M, Fattahi N, Assadi Y, Sadeghi M, Sharafi K, 2014. Speciation of As (III) and As (V) in water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop. *Talanta*, 130, 26-32.
- Sharma S, Dutta V, Singh P, Raizada P, Rahmani-Sani A, Hosseini-Bandegharai A, Thakur VK, 2019. Carbon quantum dot supported semiconductor photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants in water: a review. *Journal of Cleaner Production*, 228, 755-69.
- Shehzad F, Hussein IA, Kamal MS, Ahmad W, Sultan AS, Nasser MS, 2018. Polymeric surfactants and emerging alternatives used in the demulsification of produced water: A review. *Polymer Reviews*, 58, 1, 63-101.
- Shen L, Wania F, Lei YD, Teixeira C, Muir DC, Bidleman TF, 2005. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environmental science & technology*, 39, 2, 409-20.
- Shih Y-h, Tai Y-t, 2010. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. *Chemosphere*, 78, 10, 1200-6.
- Shivaramaiah H, Sanchez-Bayo F, Al-Rifai J, Kennedy I, 2005. The fate of endosulfan in water. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 40, 5, 711-20.
- Siddique T, Okeke BC, Arshad M, Frankenberger WT, 2003. Enrichment and isolation of endosulfan-degrading microorganisms. *Journal of environmental quality*, 32, 1, 47-54.
- Sigot L, Obis MF, Benbelkacem H, Germain P, Ducom G, 2016. Comparing the performance of a 13X zeolite and an impregnated activated carbon for H₂S removal from biogas to fuel an SOFC: Influence of water. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 41, 18533-41.
- Singh P, Gautam S, Shandilya P, Priya B, Singh VP, Raizada P, 2017. Graphene bentonite supported ZnFe₂O₄ as superparamagnetic photocatalyst for antibiotic degradation. *Adv. Mater. Lett*, 8, 3, 229-38.
- Singh V, Lehri A, Singh N, 2019. Assessment and comparison of phytoremediation potential of selected plant species against endosulfan. *International journal of environmental science and technology*, 16, 7, 3231-48.
- Singh V, Singh N, 2014. Uptake and accumulation of endosulfan isomers and its metabolite endosulfan sulfate in naturally growing plants of contaminated area. *Ecotoxicology and environmental safety*, 104, 189-93.

- Sivagami K, Krishna RR, Swaminathan T, 2014. Photo catalytic degradation of pesticides in immobilized bead photo reactor under solar irradiation. *Solar Energy*, 103, 488-93.
- Sivagami K, Vikraman B, Krishna RR, Swaminathan T, 2016. Chlorpyrifos and Endosulfan degradation studies in an annular slurry photo reactor. *Ecotoxicology and environmental safety*, 134, 327-31.
- Sonavane SU, Gawande MB, Deshpande SS, Venkataraman A, Jayaram RV, 2007. Chemoselective transfer hydrogenation reactions over nanosized γ -Fe₂O₃ catalyst prepared by novel combustion route. *Catalysis Communications*, 8, 11, 1803-6.
- Soto AM, Chung KL, Sonnenschein C, 1994. The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. *Environmental health perspectives*, 102, 4, 380-3.
- Sowmya S, Madhu G, Hashir M. Studies on Nano-Engineered TiO₂ Photo Catalyst for Effective Degradation of Dye. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012026.
- Soylak M, 2000. Kalite Geliştirmede Deneysel Tasarım ve Taguchi Yöntemi. Erciyes Ünv. Fen Bil. Ens. YL Tezi, Kayseri.
- Stanisz E, Werner J, Zgoła-Grześkowiak A, 2014. Liquid-phase microextraction techniques based on ionic liquids for preconcentration and determination of metals. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 61, 54-66.
- Sudhakar P, 1995. AN INTRODUCTION TO QUALITY IMPROVEMENT THROUGH TAGUCHI METHODS-Robust design draws on many ideas from statistical design of experiments. *Industrial Engineering-Norcross*, 27, 1, 53-4.
- Sudhakar Y, Dikshit AK, 1999. Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 34, 1, 97-118.
- Sun S, Zeng H, Robinson DB, Raoux S, Rice PM, Wang SX, Li G, 2004. Monodisperse mfe₂o₄ (m= fe, co, mn) nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 1, 273-9.
- Sunderam R, Thompson G, Chapman J, Cheng D, 1994. Acute and chronic toxicity of endosulfan to two Australian Cladocerans and their applicability in deriving water quality criteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 27, 4, 541-5.
- Supreeth M, Raju N, 2017. Biotransformation of chlorpyrifos and endosulfan by bacteria and fungi. *Applied microbiology and biotechnology*, 101, 15, 5961-71.
- Suwanchawalit C, Wongnawa S, Sriprang P, Meanha P, 2012. Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO₂ photocatalyst under visible light. *Ceramics International*, 38, 6, 5201-7.
- Şirvancı M, 1997. Kalite için deney tasarımı" Taguçi yaklaşımı", Literatür, p.
- Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T, 2007. Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 14, 5259-75.
- Tadros TF, 2013. Emulsion formation, stability, and rheology. *Emulsion formation and stability*, 1, 1-75.
- Taguchi G, Chowdhury S, Wu Y, 2005. Taguchi's quality engineering handbook, Wiley, p.
- Taguchi G, Wu Y, 1979. Introduction to off-line quality control, Central Japan Quality Control Assoc., p.
- Taguchi G, Wu Y, 1989. Taguchi methods: case studies from the US and Europe, Amer Supplier Inst, p.

- Taguchi G, Wu Y, 1989. Taguchi methods: case studies from the US and Europe. 6, Amer Supplier Inst, p.
- Taguchi Gi, Chowdhury S, Wu Y, 2005. Taguchi's Quality Engineering Handbook, Livonia, Mich., p.
- Tang J, Wang R, Liu M, Zhang Z, Song Y, Xue S, Zhao Z, Dionysiou DD, 2018. Construction of novel Z-scheme Ag/FeTiO₃/Ag/BiFeO₃ photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic performance for degradation of norfloxacin. Chemical Engineering Journal, 351, 1056-66.
- Tang K, Tang J, 1989. Design of product specifications for multi-characteristic inspection. Management Science, 35, 6, 743-56.
- Tang N, Zhong W, Jiang H, Wu X, Liu W, Du Y, 2004. Nanostructured magnetite (Fe₃O₄) thin films prepared by sol-gel method. Journal of magnetism and magnetic materials, 282, 92-5.
- Tapia-Orozco N, Rodriguez Vazquez R, 2013. Photoactive TiO₂ films formation by drain coating for endosulfan degradation. International Journal of Photoenergy, 2013.
- Tariq MI, Afzal S, Hussain I, 2004. Adsorption of pesticides by salorthids and camborthids of Punjab, Pakistan. Toxicological & Environmental Chemistry, 86, 4, 247-64.
- Tartaj P, del Puerto Morales M, Veintemillas-Verdaguer S, González-Carreño T, Serna CJ, 2003. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. Journal of physics D: Applied physics, 36, 13, R182.
- TÇSV, (1998). Türkiye'nin Çevre Sorunları' 91. Ankara.
- Thangadurai P, Suresh S, 2013. Reductive transformation of endosulfan in aqueous phase using magnesium-palladium bimetallic systems: A comparative study. Journal of hazardous materials, 246, 245-56.
- Thiruvengkatachari R, Vigneswaran S, Moon IS, 2008. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review). Korean Journal of Chemical Engineering, 25, 1, 64-72.
- Thomas J, Chitra K, 2014. Nanogold doped TiO₂ nanotubes: Efficient solar photocatalyst for the degradation of endosulfan. Materials Focus, 3, 3, 233-8.
- Thomas J, Kumar KP, Chitra K, 2011. Synthesis of Ag doped nano TiO₂ as efficient solar photocatalyst for the degradation of endosulfan. Advanced Science Letters, 4, 1, 108-14.
- Tian Y, Yu B, Li X, Li K, 2011. Facile solvothermal synthesis of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals with precise size control of one nanometre as potential MRI contrast agents. Journal of Materials Chemistry, 21, 8, 2476-81.
- Tiwari MK, Guha S, 2012. Role of soil organic matter on the sorption and cosorption of endosulfan and chlorpyrifos on agricultural soils. Journal of Environmental Engineering, 138, 4, 426-35.
- Tiwari MK, Guha S, 2013. Kinetics of the biodegradation pathway of endosulfan in the aerobic and anaerobic environments. Chemosphere, 93, 3, 567-73.
- Ton P, Tovignan S, Vodouhe SD, 2000. Endosulfan deaths and poisonings in Benin. Pesticides News, 47.
- Truu J, Truu M, Espenberg M, Nölvak H, Juhanson J, 2015. Phytoremediation and plant-assisted bioremediation in soil and treatment wetlands: a review. The Open Biotechnology Journal, 9, 1.
- Tseng W-C, Chen P-S, Huang S-D, 2014. Optimization of two different dispersive liquid-liquid microextraction methods followed by gas chromatography-mass

- spectrometry determination for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analysis in water. *Talanta*, 120, 425-32.
- Tsui K-L, 1992. An overview of Taguchi method and newly developed statistical methods for robust design. *Iie Transactions*, 24, 5, 44-57.
- Uluocak BH, Egemen Ö, 2005. İzmir ve Aliğa Körfezinde Mevsimsel Olarak Avlanan Bazı Ekonomik Balık Türlerinde Organik Klorlu Pestisit Kalıntılarının Araştırılması. *Su Ürünleri Dergisi*, 22, 1, 149-60.
- Umar AF, Tahir F, Larkin M, Oyawoye OM, Musa BL, Yerima MB, Agbo EB, 2012. In-situ biostimulatory effect of selected organic wastes on bacterial atrazine biodegradation.
- UNECE, (2010). Information provided by parties and industry stakeholders for a questionnaire survey related to the proposal of endosulfan to be considered as a candidate for inclusion in the Annex I to the Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants
- UNEP/FAO/RC/CRC, (2010). Listing of chemicals in Annex III to the Rotterdam Convention: review of notifications of final regulatory actions to ban or severely restrict a chemical: endosulfan. Chemical Review Committee Sixth meeting. Geneva.
- Uslu O, 1987. Su kirliliği ve Kontrolü, TC Başbakanlık, p.
- Venkatachalam N, Palanichamy M, Murugesan V, 2007. Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 273, 1-2, 177-85.
- Venkateswarlu K, Suryarao K, Srinivas V, Sivaprakash N, Jagannadharao N, Mythilai A, 2000. Endosulfan poisoning--a clinical profile. *The Journal of the Association of Physicians of India*, 48, 3, 323-5.
- Venugopal N, Sumalatha B. Spectrophotometric determination of endosulfan in environmental samples. 2nd international conference on environmental science and technology, 195-7.
- Vidal L, Canals A, Kalogerakis N, Psillakis E, 2005. Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples. *Journal of chromatography A*, 1089, 1-2, 25-30.
- Vural NT, 1984. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları. Ankara 1996; 342, 373.
- Wan MT, Kuo JN, Buday C, Schroeder G, Van Aggelen G, Pasternak J, 2005. Toxicity of α -, β -, (α + β)-endosulfan and their formulated and degradation products to *Daphnia magna*, *Hyalella azteca*, *Oncophynchus mykiss*, *Oncophynchus kisutch*, and biological implications in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 24, 5, 1146-54.
- Wang R, Wang X, Xi X, Hu R, Jiang G, 2012. Preparation and photocatalytic activity of magnetic Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012.
- Wang S, Peng Y, 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical engineering journal*, 156, 1, 11-24.
- Wang Y, Zhang B, Chen N, Wang C, Feng S, Xu H, 2018. Combined bioremediation of soil co-contaminated with cadmium and endosulfan by *Pleurotus eryngii* and *Coprinus comatus*. *Journal of soils and sediments*, 18, 6, 2136-47.
- Wastra P, 1993. Principle of emulsion formulation. *Chemical Engineering Science*, 48, 1, 333-49.

- Weber J, Halsall CJ, Muir D, Teixeira C, Small J, Solomon K, Hermanson M, Hung H, Bidleman T, 2010. Endosulfan, a global pesticide: a review of its fate in the environment and occurrence in the Arctic. *Science of the Total Environment*, 408, 15, 2966-84.
- Westbom R, Hussen A, Megersa N, Retta N, Mathiasson L, Björklund E, 2008. Assessment of organochlorine pesticide pollution in Upper Awash Ethiopian state farm soils using selective pressurised liquid extraction. *Chemosphere*, 72, 8, 1181-7.
- Endosulfan 1984. Environmental Health Criteria Series, No:40. Erişim. Erişim adresi.
- Wu H, Liu G, Wang X, Zhang J, Chen Y, Shi J, Yang H, Hu H, Yang S, 2011. Solvothermal synthesis of cobalt ferrite nanoparticles loaded on multiwalled carbon nanotubes for magnetic resonance imaging and drug delivery. *Acta biomaterialia*, 7, 9, 3496-504.
- Wu R-J, Chen C-C, Lu C-S, Hsu P-Y, Chen M-H, 2010. Phorate degradation by TiO₂ photocatalysis: parameter and reaction pathway investigations. *Desalination*, 250, 3, 869-75.
- Wu W, He Q, Jiang C, 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*, 3, 11, 397-415.
- Wu W, Jiang C, Roy VA, 2015. Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. *Nanoscale*, 7, 1, 38-58.
- Xie H, Gao F, Tan W, Wang S-G, 2011. A short-term study on the interaction of bacteria, fungi and endosulfan in soil microcosm. *Science of the total environment*, 412, 375-9.
- Xu L, Ma Y, Zhang Y, Jiang Z, Huang W, 2009. Direct evidence for the interfacial oxidation of CO with hydroxyls catalyzed by Pt/oxide nanocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 45, 16366-7.
- Yan Y, Chen X, Hu S, Bai X, 2014. Applications of liquid-phase microextraction techniques in natural product analysis: a review. *Journal of chromatography A*, 1368, 1-17.
- Yang W, Tarng Y, 1998. Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. *Journal of materials processing technology*, 84, 1-3, 122-9.
- Yang Z-H, Lu Y-L, Liu Y, Wu T, Zhou Z-Q, Liu D-H, 2011. Vortex-assisted surfactant-enhanced-emulsification liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1218, 40, 7071-7.
- Yangcheng L, Quan L, Guangsheng L, Youyuan D, 2006. Directly suspended droplet microextraction. *Analytica Chimica Acta*, 566, 2, 259-64.
- Yazgan M, Kinaci C, 2004. β -endosulfan removal from water by ozone oxidation. *Water science and technology*, 48, 11-12, 511-7.
- Yedla S, Dikshit AK, 2002. Development of fixed bed adsorber for abatement of endosulfan in aqueous media. *Environmental technology*, 23, 1, 97-108.
- Yedla S, Dikshit AK, 2008. Removal of endosulfan from water using wood charcoal—Adsorption and desorption. *Journal of Environmental Engineering*, 134, 2, 102-9.
- Yiantzi E, Psillakis E, Tyrovola K, Kalogerakis N, 2010. Vortex-assisted liquid–liquid microextraction of octylphenol, nonylphenol and bisphenol-A. *Talanta*, 80, 5, 2057-62.
- Yıldız M, Gürger M, Bozdemir N, Baştürk M, Ateşçelik M, Kılıçarslan İ, Eken C, 2008. Endosülfan zehirlenmesi: üç olgu sunumu. *Akademik Acil Tıp Dergisi*, 7, 44-6.

- Yin W, Wu J, Li P, Wang X, Zhu N, Wu P, Yang B, 2012. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: the effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions. *Chemical Engineering Journal*, 184, 198-204.
- Yonli AH, Batonneau-Gener I, Koulidiati J, 2012. Adsorptive removal of α -endosulfan from water by hydrophobic zeolites. An isothermal study. *Journal of hazardous materials*, 203, 357-62.
- Zaffar H, Sabir SR, Pervez A, Naqvi TA, 2018. Kinetics of endosulfan biodegradation by *Stenotrophomonas maltophilia* EN-1 isolated from pesticide-contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 27, 4, 267-79.
- Zangeneh H, Zinatizadeh A, Habibi M, Akia M, Isa MH, 2015. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *J Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 26, 1-36.
- Zangeneh H, Zinatizadeh A, Habibi M, Akia M, Isa MH, 2015. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1-36.
- Zaruba S, Vishnikin AB, Andruch V, 2016. A novel vortex-assisted liquid–liquid microextraction approach using auxiliary solvent: determination of iodide in mineral water samples. *Talanta*, 149, 110-6.
- Zhan J, Zhang H, Zhu G, 2014. Magnetic photocatalysts of cenospheres coated with Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanoparticles decorated with Ag nanopartilces. *Ceramics International*, 40, 6, 8547-59.
- Zhang J, Zeng Q, Zhao L, Zhang M, Zhang L, Gu Q, 2016. Association between parental exposure to environmental risk factors and the risk of childhood acute lymphoblastic leukemia. *Zhonghua liu xing bing xue za zhi= Zhonghua liuxingbingxue zazhi*, 37, 10, 1413-6.
- Zhang L, Wu Z, Chen L, Zhang L, Li X, Xu H, Wang H, Zhu G, 2016. Preparation of magnetic Fe₃O₄/TiO₂/Ag composite microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 52, 42-8.
- Zhang P-P, Shi Z-G, Yu Q-W, Feng Y-Q, 2011. A new device for magnetic stirring-assisted dispersive liquid–liquid microextraction of UV filters in environmental water samples. *Talanta*, 83, 5, 1711-5.
- Zhao C, Xie H, Mu Y, Xu X, Zhang J, Liu C, Liang S, Ngo HH, Guo W, Xu J, 2014. Bioremediation of endosulfan in laboratory-scale constructed wetlands: effect of bioaugmentation and biostimulation. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 22, 12827-35.

EKLER

EK-1 Hamsu ve kaynak suyu su numuneleri analiz raporları



T.C.
Konya Büyükşehir Belediyesi
Konya Su Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
SU KALİTE KONTROL LABORATUVARI

Analiz Raporu

Rapor No: 2021/402
Analiz Amacı: Rutin Analiz

Tarih: 27/01/2021

Numuneyi Gönderen Kuruluş/Kişi	ARITMA TESİSLERİ DAİRESİ BAŞKANLIĞI		
Numuneyi Alan Kuruluş/Kişi	MUSA GEDİK		
Numunenin Alındığı	Numunenin		
Tarih	15/01/2021	Cinsi	Yüzey Suyu
Ambalajı:	Miktarı:	500 ML LİK PLASTİK KAP	
Adres:	AKYOKUŞ ARITMA GİRİŞ SUYU (HAM SU)		
Laboratuvara Geliş Tarihi:	15/01/2021	Kayıt Tarihi:	15/01/2021
Analiz Başlangıç Tarihi:	15/01/2021	Analiz Bitiş Tarihi:	21/01/2021



Test
TS EN ISO/IEC 17025
AB-0543-T

AB-0543-T
2021/402
27/01/2021

Analiz	Analiz Sonucu	Analiz Metodu	Yönetmelik Değeri ⁽¹⁾
Fiziksel Parametreler			
pH (pH)*	7.96	SM 4500 H+ B. / Elektrokimyasal	
Bulanıklık (NTU)	6.44	SM 2130 B. / Türbidimetrik	
İletkenlik (EC)* (20 °C de µS/cm)	352.00	SM 2510 B. / Elektrot İletkenlik ölçüm	
Koku	Normal	Organoleptik	
Renk (Pt/Co)	10.40	SM 2120 B.	100
Çözülmüş Oksijen (% O ₂)	100.00	SM 4500-O G. / Membran Elektrot	
Sıcaklık (°C)	14.30	Termometrik	
Kimyasal Parametreler			
Toplam Alkalinite (CaCO ₃ -mg/l)	166.88	SM 2320 B. / Titrimetrik (H ₂ SO ₄)	
Nitrat (NO ₃)* (mg/l)	< 0.8	SM 4110 B / ICS	50
Nitrit (NO ₂)* (mg/l)	Saptanmadı	SM 4110 B / ICS	
Klorür (Cl)* (mg/l)	7.73	SM 4110 B / ICS	
Sülfat (SO ₄)* (mg/l)	20.03	SM 4110 B / ICS	250
Siyanür (CN) (µg/l)	5.00	Kit (NOVA 60) / Spektrofotometrik	50
Florür (F)* (mg/l)	0.32	SM 4110 B / ICS	
Askıda Katı Madde (AKM) (mg/l)	10.40	Gravimetrik	
Toplam Kjeldahl-Azotu (mg/l)	1.10	SM 4500 Norg B. 21	1.5
Alüminyum (Al)* (µg/l)	53.24	SM 3125 B. / ICP MS	
Bor (B)* (µg/l)	< 50	SM 3125 B. / ICP MS	
Baryum (Ba) (µg/l)	87.69	SM 3125 B. / ICP MS	1000
Kadmiyum (Cd)* (µg/l)	< 0.3	SM 3125 B. / ICP MS	5
Kobalt (Co) (µg/l)	0.12	SM 3125 B. / ICP MS	

Açıklamalar:

⁽¹⁾ 29 Haziran 2012 Tarih ve 28338 Sayılı Resmi Gazete'de Yayınlanan İçmesuyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik (A2 - Zorunlu)

Bu rapor KOSKİ Genel Müdürlüğü Su Kalite Kontrol Laboratuvarının yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz.

Koyu renkte yazılmış olan analiz sonuçları ilgili mevzuat limitleri dışındadır.

Bu rapordaki sonuçlar ve görüşler yukarıda belirtilen numune ve deneyi yapılan numune için geçerlidir.

Özel istek numune analiz raporları adı ve idari şemalarda ve reklam amaçlı kullanılamaz.

Karar kuralları açık tanımlı: Deney sonuçları ile ilgili uygunluk beyanı (uygundur veya uygun değildir) verildiğinde, eğer mevzuatta geçerli bir karar kuralı var ise bu karar kuralı uygulanır, mevzuatta geçerli bir karar kuralı yok ise ölçüm belirsizliği değeri "Basit Karar Kuralına" göre değerlendirilir ve sonuçlar güven düzeyi ve ölçüm belirsizliği eklenip çıkarılmadan olduğu gibi raporlanır.

Numune dışı müşteri tarafından sağlandığı durumlarda, numune alındığı şekliyle deneyi tabi tutulacaktır. Numunenin alınışından Laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenilen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi alana aittir ve ölçüm belirsizliğinde numune almadan kaynaklı belirsizlik katkısı dahil edilmeyecektir. Genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (2 %95 güven aralığında) müşteri talebi, yasal mevzuat gereksinimi veya sınır değere uygunluğu etkilediği durumlarda belirtilir.

Doğrulama linki bulunmayan ve linkten doğrulanamayan veya imzalı olmayan analiz raporları geçersizdir.

^(*) İşareti parametreler TÜRKAK tarafından akredite edilmemiştir.

TÜRKAK Tükielence Kabul Edilebilir ve Herhangi Bir Anomali Değişim Yok.

Deney laboratuvarı olarak faaliyet gösteren KOSKİ Su Kalite Kontrol Laboratuvarı TÜRKAK'tan AB-0543-T ile TS EN ISO/IEC 17025:2017 standardına göre akredite edilmiştir. (KOSKİ Water Quality Control Laboratory accredited by TÜRKAK under registration number AB-0543-T for as TS EN ISO/IEC 17025:2017 Testing Laboratory)

Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) deney raporlarının tanınırılığı konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği (EA) ile Çok Taraflı Anlaşma ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği (ILAC) ile karşılıklı tanıma anlaşması imzalamıştır. (Turkish Accreditation Agency (TÜRKAK) is a signatory to the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement (MLA) and to the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) Mutual Recognition Arrangement (MRA) for the recognition of testing certificates.)



T.C.
Konya Büyükşehir Belediyesi
Konya Su Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
SU KALİTE KONTROL LABORATUVARI



Test
TS EN ISO/IEC 17025
AB-0543-T

Analiz Raporu

Rapor No: 2021/402

Tarih: 27/01/2021

Analiz Amacı: Rutin Analiz

Numuneyi Gönderen Kuruluş/Kişi	ARITMA TESİSLERİ DAİRESİ BAŞKANLIĞI			
Numuneyi Alan Kuruluş/Kişi	MUSA GEDİK			
Numunenin Alındığı	Numunenin			
	Tarih	15/01/2021	Cinsi	Yüzey Suyu
	Ambalajı:	Miktar:	500 ML LİK PLASTİK KAP	
	Adres:	AKYOKUŞ ARITMA GİRİŞ SUYU (HAM SU)		
Laboratuvara Geliş Tarihi:	15/01/2021	Kayıt Tarihi:	15/01/2021	
Analiz Başlangıç Tarihi:	15/01/2021	Analiz Bitiş Tarihi:	21/01/2021	

AB-0543-T
2021/402
27/01/2021

Analiz	Analiz Sonucu	Analiz Metodu	Yönetmelik Değeri ⁽¹⁾
Kimyasal Parametreler			
Toplam Krom (Cr)* (µg/l)	Saptanmadı	SM 3125 B. / ICP MS	50
Bakır (Cu)* (µg/l)	< 3	SM 3125 B. / ICP MS	
Demir (Fe)* (µg/l)	79.28	SM 3125 B. / ICP MS	2000
Mangan (Mn)* (µg/l)	7.93	SM 3125 B. / ICP MS	
Nikel (Ni)* (µg/l)	1.76	SM 3125 B. / ICP MS	
Kurşun (Pb)* (µg/l)	< 0.6	SM 3125 B. / ICP MS	50
Çinko (Zn)* (µg/l)	< 12	SM 3125 B. / ICP MS	5000
Arsenik (As)* (µg/l)	6.36	SM 3125 B. / ICP MS	50
Selenyum (Se)* (µg/l)	< 0.4	SM 3125 B. / ICP MS	10
Cıva (Hg)* (µg/l)	< 0.05	SM 3125 B. / ICP MS	1
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOl) (mg/l)	12.70	Kit (NOVA 60) / Spektrofotometrik	
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ) (mg O2/l)	Saptanmadı	Respirometrik (Oxitop)	
Toplam Organik Karbon (TOC) (mg/l)	6.97	Kit (HACH DR 5000)	
Kalsiyum (Ca)* (mg/l)	43.71	TS EN ISO 14911 / ICS	
Magnezyum (Mg)* (mg/l)	19.77	TS EN ISO 14911 / ICS	
Toplam Sertlik (TS)* (FS°)	19	SM 2340 C.	
Anyonik Yüzey Aktif Madde (mg/l)	0.10	Kit (NOVA 60) / Spektrofotometrik	
Reaktif Fosfor (PO4-P) (mg/l)	0.05	Kit (NOVA 60) / Spektrofotometrik	
Amonyak Azotu (NH3-N)* (mg/l)	< 0.3267	TS EN ISO 14911 / ICS	1.5
Mikrobiyolojik Parametreler			
Koliform* (kob/100 ml)	Saptanmadı	TS EN ISO 9308-1	
Fekal Koliform (kob/100 ml)	Saptanmadı	Membran Filtrasyon Yöntemi	

Açıklamalar:

⁽¹⁾ 29 Haziran 2012 Tarih ve 28338 Sayılı Resmi Gazete'de Yayınlanan İçmesuyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik (A2 - Zorunlu)

Bu rapor KOSKİ Genel Müdürlüğü Su Kalite Kontrol Laboratuvarının yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz.

Kıyası renkte yazılmış olan analiz sonuçları ilgili mevzuat limitleri dışındadır.

Bu rapordaki sonuçlar ve görüşler yukarıda belirtilen numune ve deneyi yapılan numune için geçerlidir.

Özel istek numune analiz raporları adli ve idari işlemlerde ve reklam amaçlı kullanılamaz.

Karar kuralının açık tanımı: Deney sonuçları ile ilgili uygunluk beyanı (uygundur veya uygun değildir) verildiğinde, eğer mevzuatta geçerli bir karar kuralı var ise bu karar kuralı uygulanır, mevzuatta geçerli bir karar kuralı yok ise ölçüm belirsizliği değeri 'Basit Karar Kuralına' göre değerlendirilir ve sonuçlar güven düzeyi ve ölçüm belirsizliği eklenip çıkarılmadan olduğu gibi raporlanır.

Numune dış müşteri tarafından sağlandığı durumlarda, numune alındığı şekilde deneye labi tutulacaktır. Numunenin alınışından Laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenilen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi alana aittir ve ölçüm belirsizliğinde numune almadan kaynaklı belirsizlik katkısı dahil edilmeyecektir. Genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (2 %95 güven aralığında) müşteri talebi, yasal mevzuat gereksinimi veya sınır değere uygunluğu etkilediği durumlarda belirtilir.

Doğrulama linki bulunmayan ve linkten doğrulanmayan veya ıslak imzalı olmayan analiz raporları geçersizdir.

^(*) İşareti parametre TÜRKAK tarafından akredite edilmiştir.

TKEDY: Tüketicilerce Kabul Edilebilir ve Herhangi Bir Anomali Değilim Yok.

Deney laboratuvarı olarak faaliyet gösteren KOSKİ Su Kalite Kontrol Laboratuvarı TÜRKAK'tan AB-0543-T ile TS EN ISO/IEC 17025:2017 standardına göre akredite edilmiştir. (KOSKİ Water Quality Control Laboratory accredited by TÜRKAK under registration number AB-0543-T for as TS EN ISO/IEC 17025:2017 Testing Laboratory)

Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) deney raporlarının tanınırlığı konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği (EA) ile Çok Taraflı Anlaşma ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği (ILAC) ile karşılıklı tanıma anlaşması imzalanmıştır. (Turkish Accreditation Agency (TÜRKAK) is a signatory to the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement (MLA) and to the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) Mutual Recognition Arrangement (MRA) for the recognition of testing certificates.)



T.C.
Konya Büyükşehir Belediyesi
Konya Su Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
SU KALİTE KONTROL LABORATUVARI

Analiz Raporu

Rapor No: 2021/402
Analiz Amacı: Rutin Analiz

Tarih: 27/01/2021



Test
TS EN ISO/IEC 17025
AB-0543-T

AB-0543-T
2021/402
27/01/2021

Analiz	Analiz Sonucu	Analiz Metodu	Yönetmelik Değeri ⁽¹⁾
Mikrobiyolojik Parametreler			
Fekal Streptokok (kob/100 ml)	Saptanmadı	Membran Filtrasyon Yöntemi	1000

Değerlendirme: Yukarıdaki Analiz Sonuçlarına Göre Su Numunesi İlgili Yönetmeliğe Uygundur.

Açıklamalar:

⁽¹⁾ 29 Haziran 2012 Tarih ve 28338 Sayılı Resmi Gazete'de Yayınlanan İçmesuyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik (A2 - Zorunlu)

Bu rapor KOSKİ Genel Müdürlüğü Su Kalite Kontrol Laboratuvarının yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz.

Kıyısı renkte yazılmış olan analiz sonuçları ilgili mevzuat limitleri dışındadır.

Bu rapordaki sonuçlar ve görüşler yukarıda belirtilen numune ve deneyi yapılan numune için geçerlidir.

Özel istek numune analiz raporları adli ve idari işlemlerde ve reklam amaçlı kullanılamaz.

Karar kuralının açık tanımı: Deney sonuçları ile ilgili uygunluk beyanı (uygundur veya uygun değildir) verildiğinde, eğer mevzuatta geçerli bir karar kuralı var ise bu karar kuralı uygulanır, mevzuatta geçerli bir karar kuralı yok ise ölçüm belirsizliği değeri 'Basit Karar Kuralına' göre değerlendirilir ve sonuçlar güven düzeyi ve ölçüm belirsizliği eklenip çıkarılmadan olduğu gibi raporlanır.

Numune dış müşteri tarafından sağlandığı durumlarda, numune alındığı şekliyle deneye tabi tutulacaktır. Numunenin alınışından Laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakımların istenilen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi alana aittir ve ölçüm belirsizliğinde numune almadan kaynaklı belirsizlik katkısı dahil edilmeyecektir. Genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (2 %95 güven aralığında) müşteri talebi, yasal mevzuat gereksinimi veya sınır değere uygunluğu etkilediği durumlarda belirtilir.

Doğrulanma linki bulunmayan ve linkten doğrulanamayan veya ıslak imzalı olmayan analiz raporları geçersizdir.

^(*) İstenen parametreler TÜRKAK tarafından akredite edilmiştir.

TKEDY: Tüketicilerce Kabul Edilebilir ve Herhangi Bir Anormal Değişim Yok.

Deney laboratuvarı olarak faaliyet gösteren KOSKİ Su Kalite Kontrol Laboratuvarı TÜRKAK'tan AB-0543-T ile TS EN ISO/IEC 17025:2017 standardına göre akredite edilmiştir. (KOSKİ Water Quality Control Laboratory accredited by TÜRKAK under registration number AB-0543-T for as TS EN ISO/IEC 17025:2017 Testing Laboratory)

Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) deney raporlarının tanınması konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği (EA) ile Çok Taraflı Anlaşma ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği (ILAC) ile karşılıklı tanıma anlaşması imzalamıştır. (Turkish Accreditation Agency (TÜRKAK) is a signatory to the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement (MLA) and to the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) Mutual Recognition Arrangement (MRA) for the recognition of testing certificates.)

Selma KOYUNCU AKAY
Laboratuvar Sorumlusu
Kimyager

ONAY
27/01/2021
S. Gökhan ERAKMAN
Şube Müdürü
Çevre Mühendisi

Yunus Emre Mah. Beyşehir Cad. İçme Suyu Arıtma Tesisleri
Tel: 221 61 00/6015 Fax: 221 63 54 e-mail: sulab@koski.gov.tr web: koski.gov.tr



T.C.
Konya Büyükşehir Belediyesi
Konya Su Kanalizasyon Idaresi Genel Müdürlüğü
SU KALİTE KONTROL LABORATUVARI

Analiz Raporu

Rapor No: 2020/8380

Tarih: 18/12/2020

Analiz Amacı: Rutin Analiz

Numuneyi Gönderen Kuruluş/Kişi	ARITMA TESİSLERİ DAİRESİ BAŞKANLIĞI		
Numuneyi Alan Kuruluş/Kişi	MUSA GEDİK		
Numunenin Alındığı	Numunenin		
Tarih	09/12/2020	Cinsi	İçme ve Kullanma Suyu
Ambalajı	Miktarı	500 ML LİK PLASTİK KAP	
Adres:	Selahattin Eyyubi Mh. Dağyaka Sk. Şakiroğlu Sk. Mamur Sk. Kesişimi (S250) Selçuklu		
Laboratuvara Geliş Tarihi:	09/12/2020	Kayıt Tarihi:	09/12/2020
Analiz Başlangıç Tarihi:	09/12/2020	Analiz Bitiş Tarihi:	17/12/2020



Test
TS EN ISO/IEC 17025
AB-0543-T

AB-0543-T
2020/8380
18/12/2020

Analiz	Analiz Sonucu	Analiz Metodu	Yönetmelik Değeri ⁽¹⁾
Fiziksel Parametreler			
pH (pH)*	7.83	SM 4500 H+ B. / Elektrokimyasal	6.5-9.5
Bulanıklık (NTU)	0.16	SM 2130 B. / Türbidimetrik	TKEDY
İletkenlik (EC)* (20 °C de µS/cm)	371.00	SM 2510 B. / Elektrot İletkenlik ölçüm	2500
Tat	Normal	Organoleptik	TKEDY
Koku	Norma!	Organoleptik	TKEDY
Renk (Pt/Co)	< 0.2	SM 2120 B.	TKEDY
Serbest Klor (mg/l)	0.40	DPD Klor Tablet	0.2-0.5
Kimyasal Parametreler			
Nitrat (NO ₃)* (mg/l)	21.11	SM 4110 B / ICS	50
Nitrit (NO ₂)* (mg/l)	Saptanmadı	SM 4110 B / ICS	0.5
Klorür (Cl)* (mg/l)	9.29	SM 4110 B / ICS	250
Sülfat (SO ₄)* (mg/l)	29.70	SM 4110 B / ICS	250
Amonyum (NH ₄)* (mg/l)	Saptanmadı	TS EN ISO 14911 / ICS	0.5
Florür (F ⁻)* (mg/l)	0.12	SM 4110 B / ICS	1.5
Alüminyum (Al)* (µg/l)	< 10	SM 3125 B. / ICP MS	200
Bor (B)* (µg/l)	54.78	SM 3125 B. / ICP MS	1000
Kadmiyum (Cd)* (µg/l)	Saptanmadı	SM 3125 B. / ICP MS	5
Toplam Krom (Cr)* (µg/l)	0.75	SM 3125 B. / ICP MS	50
Bakır (Cu)* (µg/l)	< 3	SM 3125 B. / ICP MS	2000
Demir (Fe)* (µg/l)	< 7.5	SM 3125 B. / ICP MS	200
Mangan (Mn)* (µg/l)	< 0.72	SM 3125 B. / ICP MS	50
Nikel (Ni)* (µg/l)	< 0.54	SM 3125 B. / ICP MS	20

Açıklamalar:

⁽¹⁾ 17 Şubat 2005 Tarih ve 25730 Sayılı Resmi Gazete'de Yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik

Bu rapor KOSKI Genel Müdürlüğü Su Kalite Kontrol Laboratuvarının yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz.

Koyu renkte yazılmış olan analiz sonuçları ilgili mevzuatı limitleri dışındadır.

Bu rapordaki sonuçlar ve görüşler yukarıda belirtilen numune ve deneyi yapılan numune için geçerlidir.

Özel istek numune analiz raporları adli ve idari işlemlerde ve reklam amaçlı kullanılamaz.

Karar kuralının genel tanımı: Deney sonuçları ile ilgili uygunluk beyanı (uygundur veya uygun değildir) verildiğinde, eğer mevzuatta geçerli bir karar kuralı var ise bu karar kuralı uygulanır, mevzuatta geçerli bir karar kuralı yok ise ölçüm belirsizliği değeri 'Basit Karar Kuralına' göre değerlendirilir ve sonuçlar güven düzeyi ve ölçüm belirsizliği eklenip çıkarılmadan olduğu gibi raporlanır.

Numune dışı müşteri tarafından sağlandığı durumlarda, numune alındığı şekilde deneye tabi tutulacaktır. Numunenin alınışından Laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenilen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi alana aittir ve ölçüm belirsizliğinde numune almadan kaynaklı belirsizlik katkısı dahil edilmeyecektir. Genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (2 %95 güven aralığında) müşteri talebi, yasal mevzuat gereksinimi veya sınır değere uygunluğu etkilediği durumlarda belirtilir.

Doğrulanma linki bulunmayan ve linkten doğrulanamayan veya ıslak imzalı olmayan analiz raporları geçersizdir.

(*) İşaretili parametreler TÜRKAK tarafından akredite edilmiştir.

TKEDY: Tüketicilerce Kabul Edilebilir ve Herhangi Bir Anormal Değişim Yok.

Deney laboratuvarını olarak faaliyet gösteren KOSKI Su Kalite Kontrol Laboratuvarı TÜRKAK'tan AB-0543-T ile TS EN ISO/IEC 17025:2017 standardına göre akredite edilmiştir. (KOSKI Water Quality Control Laboratory accredited by TÜRKAK under registration number AB-0543-T for as TS EN ISO/IEC 17025:2017 Testing Laboratory)

Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) deney raporlarının tanınırılığı konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği (EA) ile Çok Taraflı Anlaşma ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği (ILAC) ile karşılıklı tanıma anlaşması imzalamıştır. (Turkish Accreditation Agency (TÜRKAK) is a signatory to the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement (MLA) and to the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) Mutual Recognition Arrangement (MRA) for the recognition of testing certificates.)



T.C.
Konya Büyükşehir Belediyesi
Konya Su Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü
SU KALİTE KONTROL LABORATUVARI

Analiz Raporu

Rapor No: 2020/8380
Analiz Amacı: Rutin Analiz

Tarih: 18/12/2020



Test
TS EN ISO/IEC 17025
AB-0543-T

AB-0543-T

2020/8380

18/12/2020

Analiz	Analiz Sonucu	Analiz Metodu	Yönetmelik Değeri ⁽¹⁾
Kimyasal Parametreler			
Kurşun (Pb)* (µg/l)	< 0.6	SM 3125 B. / ICP MS	10
Arsenik (As)* (µg/l)	2.83	SM 3125 B. / ICP MS	10
Selenyum (Se)* (µg/l)	1.10	SM 3125 B. / ICP MS	10
Civa (Hg)* (µg/l)	Saptanmadı	SM 3125 B. / ICP MS	1
Sodyum (Na)* (mg/l)	11.10	SM 3125 B. / ICP MS	200
Potasyum (K)* (mg/l)	0.81	SM 3125 B. / ICP MS	12
Antimon (Sb)* (µg/l)	0.80	SM 3125 B. / ICP MS	5
Kalsiyum (Ca)* (mg/l)	66.54	SM 3125 B. / ICP MS	
Magnezyum (Mg)* (mg/l)	8.48	SM 3125 B. / ICP MS	
Toplam Sertlik (TS)* (FS°)	20	SM 2340 C.	
Mikrobiyolojik Parametreler			
Koliform* (kob/100 ml)	Saptanmadı	TS EN ISO 9308-1	0
Escherichia coli* (kob/100 ml)	Saptanmadı	TS EN ISO 9308-1	0
Enterekok* (kob/100 ml)	Saptanmadı	TS EN ISO 7899-2	0

Değerlendirme: Yukarıdaki Analiz Sonuçlarına Göre Su Numunesi İlgili Yönetmeliğe Uygundur.

Açıklamalar:

⁽¹⁾ 17 Şubat 2005 Tarih ve 25730 Sayılı Resmi Gazete'de Yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik

Bu rapor KOSKİ Genel Müdürlüğü Su Kalite Kontrol Laboratuvarının yazılı izni olmadan kısmen kopyalanıp çoğaltılamaz.

Koyu renkte yazılmış olan analiz sonuçları ilgili mevzuat limitleri dışındadır.

Bu rapordaki sonuçlar ve görüşler yukarıda belirtilen numune ve deneyi yapılan numune için geçerlidir.

Özel istek numune analiz raporları adli ve idari işlemlerde ve reklam amaçlı kullanılamaz.

Karar kuralının açık tanımı: Deney sonuçları ile ilgili uygunluk beyanı (uygundur veya uygun değildir) verildiğinde, eğer mevzuatta geçerli bir karar kuralı var ise bu karar kuralı uygulanır; mevzuatta geçerli bir karar kuralı yok ise ölçüm belirsizliği değeri "Basit Karar Kuralına" göre değerlendirilir ve sonuçlar güven düzeyi ve ölçüm belirsizliği eklenip çıkarılmadan olduğu gibi raporlanır.

Numune dış müşteri tarafından sağlandı durumlarda, numune alındığı şekliyle deneye tabi tutulacaktır. Numunenin alınışından Laboratuvarımıza teslimine kadar olan prosedürlerin ve bakılması istenilen grup ve parametrelerin belirlenmesinde teknik ve hukuki sorumluluk numuneyi alana atılır ve ölçüm belirsizliğinde numune almadan kaynaklı belirsizlik katkısı dahil edilmeyecektir. Genişletilmiş ölçüm belirsizlikleri (2 %95 güven aralığında) müşteri talebi, yasal mevzuat gereksinimi veya sınır değere uygunluğu eklediği durumlarda belirtilir.

Doğrulanma linki bulunmayan ve linkten doğrulanamayan veya ıslak imzalı olmayan analiz raporları geçersizdir.

^(*) İşareti parametreler TÜRKAK tarafından akredite edilmiştir.

TKEDY: Tüketicilerce Kabul Edilebilir ve Herhangi Bir Anormal Değişim Yok.

Deney laboratuvarı olarak faaliyet gösteren KOSKİ Su Kalite Kontrol Laboratuvarı TÜRKAK'tan AB-0543-T ile TS EN ISO/IEC 17025:2017 standardına göre akredite edilmiştir. (KOSKİ Water Quality Control Laboratory accredited by TÜRKAK under registration number AB-0543-T for as TS EN ISO/IEC 17025:2017 Testing Laboratory)

Türk Akreditasyon Kurumu (TÜRKAK) deney raporlarının tanınırlığı konusunda Avrupa Akreditasyon Birliği (EA) ile Çok Taraflı Anlaşma ve Uluslararası Laboratuvar Akreditasyon Birliği (ILAC) ile karşılıklı tanıma anlaşması imzalamıştır. (Turkish Accreditation Agency (TÜRKAK) is a signatory to the European co-operation for Accreditation (EA) Multilateral Agreement (MLA) and to the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) Mutual Recognition Arrangement (MRA) for the recognition of testing certificates.)

Filiz ALAKAY
Laboratuvar Sorumlusu
Su Ürünleri Mühendisi

ONAY
18/12/2020
S. Gökhan ERAKMAN
Şube Müdürü
Çevre Mühendisi

Yunus Emre Mah. Beyşehir Cad. İçme Suyu Arıtma Tesisleri
Tel: 221 61 00/6015 Fax: 221 63 54 e-mail: sulab@koski.gov.tr web: koski.gov.tr