

İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE İNSEKTİSİT
GİDERİMİ

Gizem Evrim DİLCAN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE İNSEKTİSİT GİDERİMİ

Gizem Evrim DİLCAN

0000-0002-7712-7806

Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU

0000-0003-0714-048X

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

Gizem Evrim DİLCAN tarafından hazırlanan “İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İNSEKTİSİT GİDERİMİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU

Başkan : Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU
0000-0003-0714-048X
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Doç. Dr. N. Kamil SALİHOĞLU
0000-0002-7730-776X
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Aşkın BİRGÜL
0000-0002-7718-0340
Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.././....

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

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

beyan ederim.

29.10.2019



Gizem Evrim DİLCAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İNSEKTİSİT GİDERİMİ

Gizem Evrim DİLCAN

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU

Su kirliliği problemlerinin başlıca sebeplerinden biri tarımsal ürünlerin kalitesini arttırmak için kullanılan pestisitlerdir. Pestisitler tarımsal ilaç üretimi yapan fabrika atıklarının yeterli düzeyde arıtılmadan deşarjı veya tarımda kullanıldıktan sonra toprağa karışan pestisitlerin yeraltı sularına ulaşması sebebiyle su kirliliğine sebep olur. Böcek türlerinin pestisitlerin bir alt grubu olan insektisitlere karşı zamanla duyarlılığını kaybetmesinden dolayı neonikotinoidler gibi yeni nesil insektisitler ortaya çıkmıştır. Klasik arıtma yöntemleri ile giderilmesi mümkün olmayan pestisitleri gidermek için ileri oksidasyon yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu çalışmanın amacı Flubendiamide, Imidacloprid ve Clothianidin insektisitlerinin ileri oksidasyon yöntemleri ile giderim etkinliği araştırmaktır. Bu amaçla UV-A, UV-A+TiO₂, UV-A+TiO₂ + O₂, UV-C uygulamaları yapılmıştır. UV-A ışınlarının pestisitlerin giderime önemli bir katkısı olmazken oksijen ilave edildiğinde giderim sağlanabildiği görülmüştür. TiO₂ yarı iletkeninin UV ışınlarıyla uyarılarak gerçekleştirdiği fotokatalitik reaksiyonlar sonucunda pestisitlerin %42 oranında giderildiği gözlemlenmiş, oksijen ilavesi ile bu oran %69'a çıkmıştır. UV-C uygulaması ile 5 dakika gibi çok kısa bir süre içerisinde yaklaşık %99'a varan giderim verimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Neonikotinoidler, Flubendiamide, Imidacloprid, Clothianidin, İleri Arıtma, TiO₂, UV-A, UV-C, Fotoliz

2019, vii + 53 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

INSECTICIDE REMOVAL WITH ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Gizem Evrim DİLCAN

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

Supervisor: Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU

One of the main causes of water pollution problems is pesticides used to improve the quality of agricultural products. Pesticides cause water pollution due to the discharging of factory wastes producing agricultural pesticides without adequate treatment or reaching the groundwater of the pesticides that are mixed with the soil after being used in agriculture. A new generation of insecticides, such as neonicotinoids, has emerged as insect species have lost their sensitivity to insecticides, a subgroup of pesticides. Advanced oxidation methods are used to remove pesticides that cannot be removed by conventional treatment methods. The aim of this study was to investigate the removal efficiency of Flubendiamide, Imidacloprid and Clothianidin insecticides by advanced oxidation methods. For this purpose, UV-A, UV-A + TiO₂, UV-A + TiO₂ + O₂, UV-C were applied. It was found that UV-A rays did not contribute significantly to the removal of pesticides, but removal of oxygen was achieved when oxygen was added. As a result of photocatalytic reactions of TiO₂ semiconductor with UV radiation, 42% of the pesticides were removed and this ratio increased to 69% with the addition of oxygen. With UV-C application, up to 99% removal efficiency was achieved in a very short time such as 5 minutes.

Keywords: Neonicotinods, Flubendiamide, Imidacloprid, Clothianidin, advanced oxidation, TiO₂, UV-A, UV-C, photolysis

2019, vii + 53 pages.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bilgi ve birikimi ile gelişimime katkıda bulunan, bana güzel kapılar açan, okul hayatım boyunca desteğini esirgemeyen ve her zaman yol gösteren saygıdeğer danışmam hocam Prof. Dr. Güray SALİHOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamı yürüttüğüm Slovenya'da bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, misafirperverlikleri ve destekleriyle yanımda olan Ljubljana Üniversitesindeki değerli hocalarım Prof. Polonca TREBSE ve Mojca KRALJ' a teşekkürlerimi sunarım.

Bütün hayatım boyunca hayallerimin gerçekleşmesi için maddi ve manevi anlamda her zaman beni destekleyen aileme, bu süreçte her zaman yanımda olan kız kardeşim Esin Eylem DİLCAN' a ve değerli arkadaşlarıma, en içten teşekkürlerimi sunarım.

E. Dilcan

Gizem Evrim DİLCAN

27/09/2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Pestisitler	3
2.1.1. Pestisitlerin Çevreye Olan Etkileri.....	6
2.1.2. Dünyada ve Türkiye’de Pestisit Kullanımı	9
2.2.Diamide İnsektisitler	10
2.3.Neonikotinoidler	12
2.4.Sudaki Pestisitlerin Arıtılması.....	18
2.4.1.İleri Oksidasyon Proseslerine Genel Bakış	18
2.4.2.Pestisitlerin Gideriminde Uygulanan Yöntemler	25
2.4.3.Pestisitlerin Giderimi İçin Yapılmış Çalışmalar	26
3.MATERYAL VE YÖNTEM	28
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1.UV-A Uygulamasıyla Aseton ve Etanol içerisindeki Flubendiamide’nin Giderimi 31	
4.1.1.Flubendiamide’nin Asetonlu Çözeltisine UV-A Uygulaması.....	31
4.1.2.Flubendiamide’nin Etanollü Çözeltisine UV-A Uygulaması	32
4.1.3.Flubendiamide’nin Etanollü Çözeltisine UV-A + O ₂ Uygulaması.....	33
4.2. UV-A VE UV-A + O ₂ Uygulaması ile Imidacloprid’in Giderimi.....	36
4.2.1.UV-A Uygulamasıyla Imidacloprid Giderimi	36
4.2.2.UV-A + O ₂ Uygulamasıyla Imidacloprid Giderimi	37
4.3. UV-A, UV-C, UV-A+TiO ₂ ve UV-A+TiO ₂ +O ₂ Uygulamaları ile Clothianidin’in Giderimi	38
4.3.1.UV-A Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi	38
4.3.2.UV-A + TiO ₂ Uygulaması ile Clothianidin Giderimi.....	39
4.3.3.UV-A -TiO ₂ -O ₂ Uygulaması ile Clothianidin Giderimi	41
4.3.4.UV-C Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi	43
5.SONUÇ	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$^1\text{O}_2$	Singlet Oksijen
e^-	Elektron
CO_2	Karbondioksit
H_2O	Su
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
HO_2^\cdot	Hidroperoksil
HOBr	Hipobromöz Asit
HOCl	Hipokloröz Asit
LOO^\cdot	Lipit Peroksil
$\text{O}_2^{\cdot-}$	Süperoksit
O_3	Ozon
OH^\cdot	Hidroksil
RO^\cdot	Alkoksil
ROO^\cdot	Peroksil
SiO_2	Silikon
TiO_2	Titanyum Dioksit
UV-A	Ultraviyole A ışını uygulaması
UV-A + O_2	Ultraviyole A ışınına oksijen ilave edilen uygulama
UV-A TiO_2	Ultraviyole A ışınlarına Titanyumdioksit ilave edilen uygulama
UV-A TiO_2 + O_2	Ultraviyole A ışınları altında Titanyumdioksit uygulamasına Oksijen ilave edilen uygulama
UV-C	Ultraviyole C ışını uygulaması

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Avrupa Birliği
ABD EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
BDD	Boron Doped Diamond
DDT	Dikloro difenil trikloroethan
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
nAChr	Nikotinic Asetilkolin Reseptörü
RNS	Reaktif Nitrojen Türleri
ROS	Reaktif Oksijen Türleri
SCE	Doygun Kalomel Elektrodu
TUİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UV	Ultraviyole
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Pestisitlerin türlerine göre Türkiye (a) ve Dünya (b)'da dağılım yüzdeleri (Katip 2019)	6
Şekil 2.2. Pestisitlerin doğadaki hareketi	8
Şekil 2.3. Flubendiamide' in kimyasal yapısı	11
Şekil 2.4. Neonikotinoid türü insektisitlerin kimyasal yapısı	13
Şekil 2.5. Imidacloprid'in kimyasal yapısı	14
Şekil 2.6. Clothianidin'in kimyasal yapısı	15
Şekil 2.7. Yarı iletkenlerin fotokatalitik reaksiyonun ana mekanizması.....	24
Şekil 3.1. A reaktör, B özel teflon tutucu ve C sabitleyici.....	29
Şekil 3.2. Deneyleerde kullanılan reaktörün şematize edilmiş gösterimi.....	30
Şekil 4.1. UV-A uygulamasıyla Flubendiamid' in asetonlu çözeltisinin düzeylerinde görülen değişim.....	32
Şekil 4.2. UV-A uygulamasıyla Flubendiamid'in etanollü çözeltisinin düzeylerinde görülen değişim.....	33
Şekil 4.3. UV-A + O ₂ uygulaması ile Flubendiamid'in etanollü çözeltisinin düzeylerinde görülen değişim	34
Şekil 4.4. Flubendiamid'in aseton ve etanol içerisindeki sulu çözeltilerinin UVA uygulamasıyla giderimi.....	35
Şekil 4.5. UV-A uygulamasıyla Imidacloprid düzeylerinde görülen değişim.....	36
Şekil 4.6. UV-A + O ₂ uygulaması ile Imidacloprid düzeylerinde görülen değişim	37
Şekil 4.7. Imidacloprid'in UV-A ve UV-A + O ₂ uygulamaları	38
Şekil 4.8. UV-A uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim.....	39
Şekil 4.9. UV-A+TiO ₂ Uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim.....	40
Şekil 4.10. UV-A-TiO ₂ -O ₂ uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim.....	41
Şekil 4.11. Clothianidin'in UVA, UVA-TiO ₂ ve UVA-TiO ₂ -O ₂ uygulamaları.....	43
Şekil 4.12. UV-C uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Pestisitlerin sınıflandırılması.....	4
Çizelge 2.2. Pestisitlerin sınıflandırılması (devam)	5
Çizelge 2.3. Yeraltı sularının pestisit ile kirlenme riski (Arias-Estevez ve ark. 2008)	7
Çizelge 2.4. Türkiye’de pestisit kullanımının yıllara göre değişimi (Anonim 2019)	10
Çizelge 2.5. Reaktif oksijen türleri (Karabulut ve Gülay 2016)	18
Çizelge 2.6. Nonradikaller (Karabulut ve Gülay 2016)	19

1. GİRİŞ

Pestisitler zararlı organizmaları engellemek, kontrol altına almak ya da zararlarını azaltmak için kullanılan kimyasal maddelerdir.

Pestisitler tarım uygulamalarında bitkilerin zararlılardan korunması ve daha kaliteli ürünler yetiştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda pestisitlerin hem ekosisteme hem de insan sağlığına zararlı etkilerinin olduğu ortaya çıkmıştır.

Pestisitler uygulanma sırasında buharlaşma ve dağılma yoluyla havaya karışır ve havaya karışan pestisit yağmur, sis ve rüzgâr gibi doğal etkilerle tekrar yeryüzüne taşınır. Hava da bulunan pestisit partikülleri bu yollarla su alanlarına, insanlara ve diğer canlılara ulaşır.

Bütün canlıların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için en önemli kaynaklardan birisi de sudur. Su hem bir besin maddesidir hem de bütün yaşamsal faaliyetlerin gerçekleşmesi için gerekli en önemli parametredir. Dolayısıyla sadece suyun varlığı değil kalitesi de önemlidir.

Pestisitlerin tarımda doğrudan bitkiye uygulanması sebebiyle uygulanan pestisit büyük bir kısmı toprağa ulaşır. Toprakta bulunan mikrobiyal canlılar sebebiyle degradasyona uğrar, toprak tarafından absorplanır veya desorplanır. Böylelikle sadece zararlıları öldürmekle kalmaz aynı zamanda faydalı olan mikroorganizmaları da öldürür ve ekolojik dengeyi tehdit eder.

Pestisitler pestisit üretimi yapan fabrika atıklarının yeterli düzeyde arıtımı yapılmadan yerüstü sularına karışması veya tarımda kullanıldıktan sonra toprağa karışan pestisitlerin yeraltı sularına ulaşması sebebiyle su kirliliğine sebep olur. Dolayısıyla atık suların arıtılmadan doğaya deşarjı mümkün değildir.

Atık suların arıtılması fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle yapılabildiği gibi yeterli derecede arıtılmayan sular ileri arıtma yöntemleri kullanılarak arıtılabilmektedir.

Çalışmada pestisitlerin ileri arıtma yöntemlerinden birkaçı denenerek yapılan çalışmalar bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı Flubendiamide, Imidacloprid ve Clothianidin insektisitlerinin UV-A, UV-A + TiO₂, UV-A + TiO₂ +O₂ ve UV-C uygulamaları ile giderim etkinliğini araştırmaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pestisitler

Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) yapmış olduğu tanıma göre pestisitler, böcekler, kemirgenler, mantarlar ve istenmeyen bitkiler (yabani otlar) dahil zararlı böcekleri öldürmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Pestisitler, halk sağlığında sivrisinekler gibi hastalık vektörlerini ve tarımda, ekinlere zarar veren zararlıları öldürmek için kullanılır. Pestisitler, doğası gereği, insanlar dahil diğer organizmalar için potansiyel olarak toksiktir ve güvenli bir şekilde kullanılması ve uygun şekilde imha edilmesi gerekir (Anonim 2019a). Pestisitler Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi, formülasyon şekillerine göre, kullanma tekniğine göre, ilacın fiziki haline göre, kullanıldıkları zararlı grubuna göre, etki şekillerine göre, zararlıların biyolojik dönemine göre, kontrol ettiği zararlıların bulunduğu yer ve kendini çoğalttığı hücre durumuna göre ve bileşimindeki etki madde grubuna göre sınıflandırılır (Anonim 2012). Kullanıldıkları zararlı canlı gruplarına ya da hedef alınan organizmaya göre, insektisit, fungusit ve herbisitler üç büyük pestisit grubu olarak karşımıza çıkmaktadır (Öncüler 1995; Toros ve Maden 1999). Türkiye'de ve dünyada pestisit türlerine göre kullanım dağılımı Şekil 2.1' de gösterilmiştir (Kaymak ve Serim 2015). Tarımsal uygulamalarda sürekli olarak aynı insektisit türlerinin kullanılması, böcek türlerinin zamanla bu insektisitlere karşı duyarlılığını kaybederek dirençli duruma gelmesine neden olmaktadır. Bu durum, bu kimyasal maddelerin sürekli olarak yenilenme gereksinimini ortaya çıkarmaktadır (Fırat ve Aytekin 2018). Bu nedenle uzun yıllardır kullanılan organoklorlu, organofosforlu ve karbamat türü insektisitlerin tarımsal uygulamaları zamanla azalmış, bu insektisit türlerine alternatif olarak piretroit ve daha sonraları da neonikotinoid türü insektisitler geliştirilmiştir (Kovganko ve Kahshan 2004).

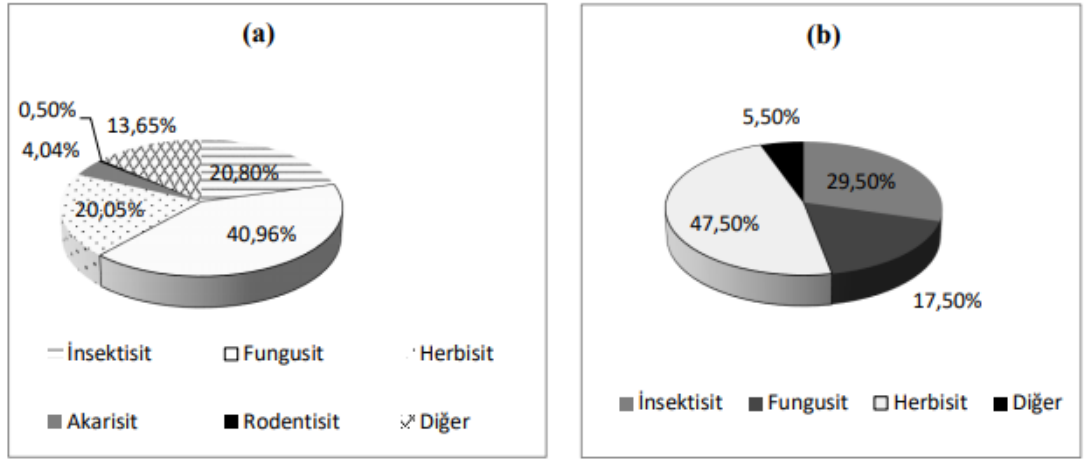
Bu çalışmada bir diamide insektisit olan Flubendiamide ve neonikotinoid insektisit olan Imidacloprid ve Clothianidin kullanılmıştır.

Çizelge 2.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

PESTİSİTLERİN SINIFLANDIRMASI	
Formülasyon Şekillerine Göre	<ol style="list-style-type: none">1. Toz ilaçlar2. Islanabilir toz İlaçlar3. Kuru tohum İlaçları4. Suda çözünen tozlar5. Solüsyonlar veya sulu çözeltiler6. Emülsiyon konsantre ilaçlar7. Yazlık ve kışlık yağlar (Beyaz ve sarı yağlar)8. Granüller9. Pelletler10. Aerosoller11. Zehirli yemler12. Kapsül şekli verilmiş formülasyonlar13. Gübre karışımları14. Akıcı konsantreler15. Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları16. Çok düşük hacimli İlaçlamaya uygun sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formülasyonları
Kullanma Tekniğine Göre	<ol style="list-style-type: none">1. Doğrudan kullanılan ilaçlar2. Su veya organik çözücü ile seyreltilerek kullanılan ilaçlar
İlacın Fiziki Haline Göre	<ol style="list-style-type: none">1. Katı formülasyonlar2. Sıvı (likit) formülasyonlar
Kullanıldıkları Zararlı Grubuna Göre	<ol style="list-style-type: none">1. Böcekleri öldürenler (İnsektisitler)2. Fungusları öldürenler (Fungisitler)3. Fungusların faaliyetini durduranlar (Fungistatikler)4. Yabancı otları öldürenler (Herbisitler)5. Örümcekleri öldürenler (Akarisitler)6. Bakterileri öldürenler (Bakterisitler)7. Yaprak bitlerini öldürenler (Afitler)8. Kemiricileri öldürenler (Rodentisitler)9. Nematodları öldürenler (Nematisitler)10. Salyangozları öldürenler (Molluskisitler)11. Algleri öldürenler (Algisitler)12. Kuşları öldüren veya kaçırınlar (Avenisitler)13. Kaçırıcılar (Repellentler)14. Çekiciler (Atraktanlar)
Etki Şekillerine Göre	<p><u>1. Bitkide</u></p> <ol style="list-style-type: none">1.1 Sistemikler1.2 Yarı sistemikler1.3 Sistemik olmayanlar <p><u>2. Zararlıda</u></p> <ol style="list-style-type: none">2.1 Mide zehiri2.2 Dyme(temas) zehiri2.3 Solunum(teneffüs) zehiri

Çizelge 2.2. Pestisitlerin sınıflandırılması (devam)

<p>Zararlıların Biyolojik Dönemine Göre</p>	<p>1. Larvaları öldürenler (Larvisitler) 2. Yumurtaları öldürenler (Ovicitler) 3. Hem yumurtaları hem de larvaları öldürenler (Ovalarvisitler) 4. Erginleri öldürenler</p>	
<p>Kontrol Ettiği Zararlının Bulunduğu Yer ve Konukçu Durumuna Göre</p>	<p>1. Kültür bitkilerindeki zararlılara karşı kullanılanlar 2. Orman zararlılarına karşı kullanılanlar 3. Kerestelerin korunmasında kullanılanlar 4. Depodaki ürüne zarar verenlere karşı kullanılanlar 5. Ev böceklerine karşı kullanılanlar 6. Hatalık ve vektörlerine karşı (karasinek, sivrisinek) kullanılanlar 7. Hayvan ve insanlardaki dış parazitlere karşı kullanılanlar</p>	
<p>Bileşimindeki Etkili Madde Grubuna Göre</p>	<p>1. İnsektisidler A-klorlanmış hidrokarbonlar B-organik fosfor C-karbamatlar D-sentetik pretroid E-bakteriler F-diğerleri</p>	<p>3. Fungusidler 3.1 Koruyucu Fungusidler A-bakırlılar B-kalaylılar C-kükürtlüler D- dithiokarbomat E-phtalimidler 3.2 Sistemik Fungusidler A-anilidler B-benzimidazoller C-morpholinler D-piperazinler E-pyrimidler F-triazoller G-diğerleri</p>
	<p>2. Akarsidler A-halojen ve oksijenliler B-amin ve hidrazin Türevleri C-dinitrofenol ve esterler D-kükürtlüler E-organik kalay F-diğerleri F-nitro bileşikleri G-diğerleri</p>	<p>4. Herbisidler A-phenoxy bileşikler B-benzimidazol C-picolinic asitler D-klorlu alifatik asitler E-karbamatlar F-dinitroamin analın G-anilidler H-üre bileşikleri I-triazinler J-uraciller K-nitrofenol ve türevleri L-diğerleri</p>



Şekil 2.1. Pestisitlerin türlerine göre Türkiye (a) ve Dünya (b)'da dağılım yüzdeleri (Katıp 2019)

2.1.1. Pestisitlerin Çevreye Olan Etkileri

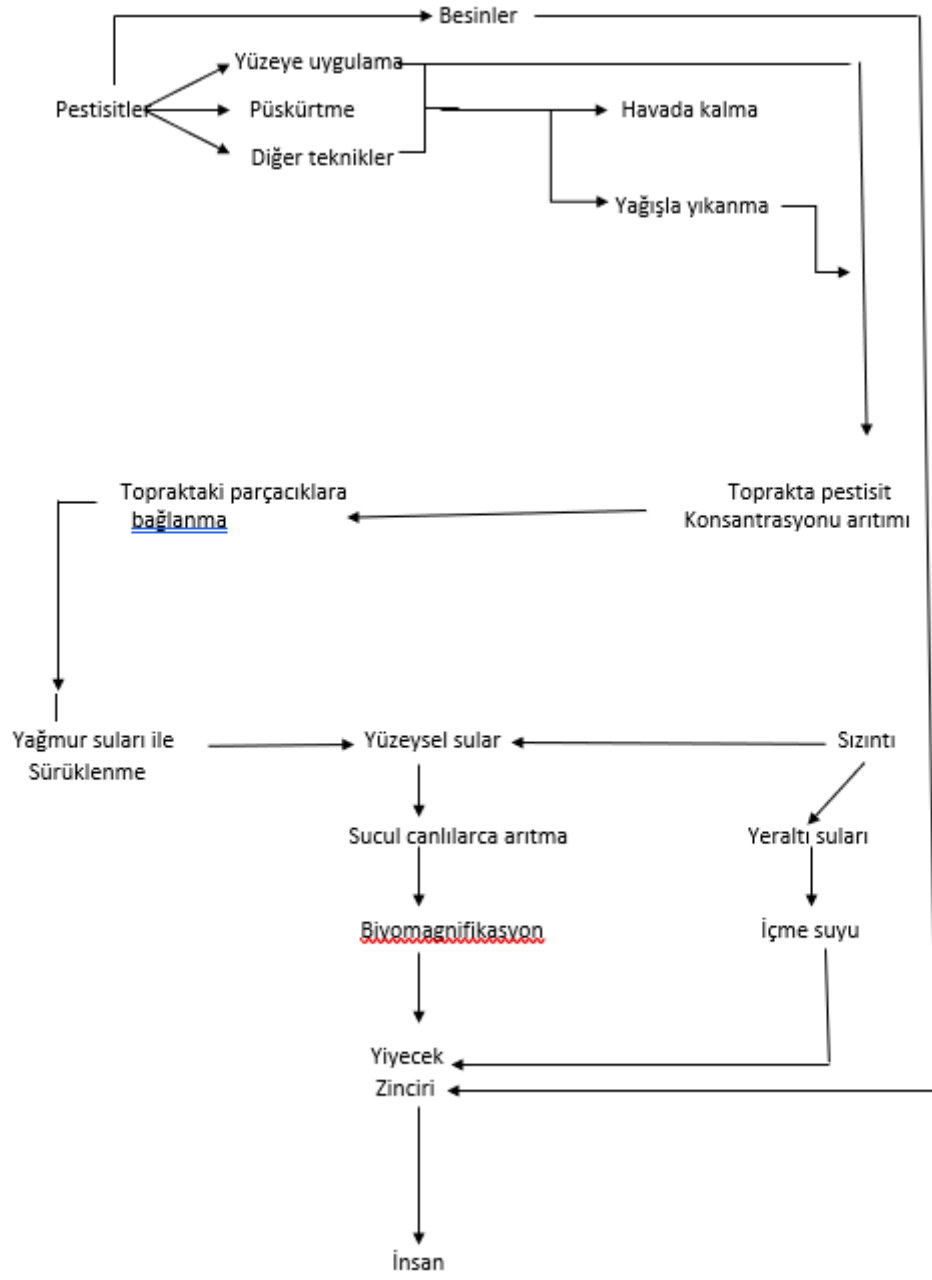
Pestisitler hedef organizmalar dışında hedef olmayan organizmalara, yer altı ve yer üstü sularına, toprağa karışabilmektedir. Ekosisteme karışan pestisitler canlılar ve çevre için ciddi sorunlara sebep olmaktadır.

Pestisitler hedef organizmaya püskürtme yolu ile uygulanırken bir kısmı buharlaşma yolu ile havaya, diğer bir kısmı ise toprağa ulaşır. Havaya karışan pestisitler yağmur, sis, kar yağışı gibi doğal olaylarla tekrar yeryüzüne ulaşır. Havadaki toz zerreciklerine tutunan pestisitler parçacıkların büyüklüğüne, dağılan hacme, hava akımının hızına, havanın sıcaklığı gibi faktörlere bağlı olarak belirli bir alanda kalmakta ya da başka yerlere taşınabilmektedirler. Ayrıca havada bulunan pestisitler havadaki diğer kimyasallarla birleşerek canlıların ve insanların zarar göreceği başka maddelere dönüşebilmektedirler (Arslan 2016). Bu şekilde havaya ulaşan pestisitler canlılara ve çevreye zararlı hale gelirler. Toprakta bulunan canlılar toprağın fiziksel ve kimyasal yapısını düzenlemektedir. Pestisit uygulaması ile toprakta kalan pestisitler toprak canlılarının faaliyetleri sonucunda parçalanarak zararsız formlara dönüşebilmekte, bazı durumlarda ise onların doğaya yararlı faaliyetlerini engellemekte, özellikle verimlilik için önemli olan bazı belirli grupların kısmen veya tamamen yok olmasına sebep olabilmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997). Uygulama sonrasında toprakta kalan pestisitlerin yeraltı sularına veya nehir, göl gibi yerüstü sularına karışma ihtimali

yüksektir. Ayrıca ilaç endüstrisi atıklarının da yeterli oranda arıtılmadan deşarj edilmesi su kaynaklarının kirletilmesine neden olmaktadır. Çizelge 2.3’de pestisitlerin yeraltı sularına karışma bölgenin coğrafik ve iklimsel şartlarına göre karışma riski gösterilmiştir (Arias-Estevez ve ark. 2008). Pestisitler yer altı suları ve ırmaklara karıştıklarında oradan bitki ve böceklere ulaşmaktadır. Bu yolla besin zincirine dahil olan pestisitler, suda yaşayan omurgasızlarda ve balıklarda kolaylıkla birikme yapmakta (biyomagnifikasyon) ve bu canlıların hayatını tehdit etmektedir (Arslan 2016). Pestisitlerin canlılar üzerinde akut ve kronik etkileri bulunmaktadır. Akut etkiler solunum ve deri yoluyla kendini gösterirken, kronik etkiler kanser, sinir sistemini etkileme gibi etkiler göstermektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997). Şekil 2.2’ de pestisitlerin doğada nasıl hareket ettiği ve ekosisteme karıştığı gösterilmiştir (Güler ve Çobanoğlu 1997).

Çizelge 2.3. Yeraltı sularının pestisit ile kirlenme riski (Arias-Estevez ve ark. 2008)

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



Şekil 2.2. Pestisitlerin doğadaki hareketi (Güler ve Çobanoğlu, 1997)

2.1.2. Dünyada ve Türkiye’de Pestisit Kullanımı

Dünya’da pestisit kullanımı MÖ.1500’lü yıllara dayanmaktadır (Calson 1962). Tarihte bilinen ilk pestisit kükürt tozudur. 1500’lü yıllarda arsenik, civa ve kuşun gibi toksik kimyasallar kullanılırken, 19. yüzyılda doğal pestisit olarak pyrethrum ve rotenon kullanılmıştır (Altıkat ve ark. 2009). II. Dünya savaşına kadar sınırlı sayı ve miktarda kullanılan pestisitler 1939 yılında DDT’nin pestisit olma özelliğinin keşfedilmesinden sonra yaygın hale gelmiştir (Güler ve Çobanoğlu 1997). Dünyada pestisit kullanımını son yıllarda dünyada yaklaşık 3,5 milyon tona ulaşmıştır. Pestisit kullanımında 1960’lı yıllarda dünya pazarında yıllık %12 gibi bir oran ile büyüme gözlenmiştir.1990’lı yıllarda ise bu oran %2 seviyelerine düşmüştür, son yıllarda ise bu oran %3 düzeylerindedir (Pretty ve Bharucha 2015).

Türkiye’de pestisit kullanımı Akdeniz ve Ege bölgelerinde yoğunudur. Çizelge 2.4’de görüleceği gibi ülkemizde pestisit kullanımı 2015 yılına kadar 39026 ton civarlarında iken son yıllarda bu rakam 60020 tona kadar ulaşmıştır (Anonim 2019b). Su kirliliği yönetmeliğinde toplam pestisit içeriği 0,001 mg/L olan sular 1. Kalite su, 0,01 mg/L olan sular 2. Kalite su, 0,1 mg/L olan sular 3. Kalite su ve 0,1 mg/L’den daha fazla olan sular 4. Kalite su olarak nitelendirilmektedir.

Çizelge 2.4. Türkiye’de pestisit kullanımının yıllara göre değişimi (Anonim 2019)

Tarımsal ilaç kullanımı

	İnsektisitler	Fungusitler	Herbisitler	Akarisitler	Rodentisitler ve Mollussisitler	Diğer (*)	Toplam (Ton)
2006	7 628	19 900	6 956	902	3	9 987	45 376
2007	21 046	16 707	6 669	966	51	3 277	48 716
2008	9 251	16 707	6 177	737	351	5 613	38 836
2009	9 914	17 863	5 961	1 533	78	2 302	37 651
2010	7 176	17 396	7 452	1 040	147	5 344	38 555
2011	6 120	17 546	7 407	1 062	421	6 978	39 534
2012	7 264	18 124	7 351	859	247	8 766	42 611
2013	7 741	16 248	7 336	858	129	7 128	39 440
2014	7 586	16 674	7 794	1 513	149	6 007	39 723
2015	8 117	15 984	7 825	1 576	197	5 327	39 026
2016	10 425	20 485	10 025	2 025	259	6 835	50 054
2017	11 436	22 006	11 759	2 452	236	6 209	54 098
2018	13 583	23 047	14 794	2 486	309	5 801	60 020

Kaynak: Tarım ve Orman Bakanlığı (2019)

Tablodaki rakamlar, yuvarlamadan dolayı toplamı vermeyebilir.

Tarımsal ilaç aktif madde miktarlarıdır.

(*) Bitki aktivatörü, bitki gelişim düzenleyici, böcek cezbedici, fumigant ve nematisitler kapsamaktadır.

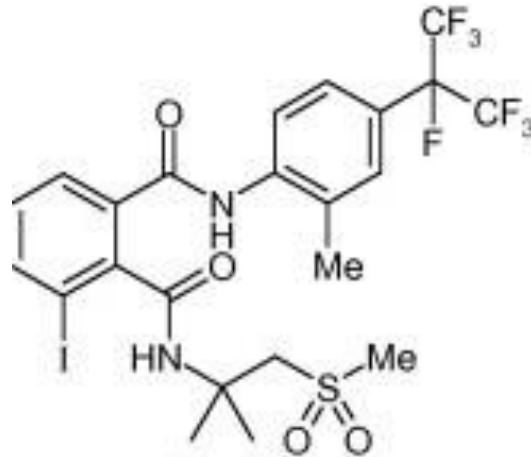
2.2. Diamide İnsektisitler

Riyanodin reseptörleri, neotropik bitki olan *Ryania speciosa*'dan elde edilen bir sekonder bileşik olan ryanodinden ismini alır. Riyanodin reseptörü, endoplazmik retikulum üzerinde bulunan bir kalsiyum salınımından sorumlu olan kanaldır. Riyanodin, riyanodin reseptörüne bağlanır ve kanalı bir kanalda kilitleyerek kalsiyum akışını bozar. Diamid insektisitler, riyanodin reseptörlerine bağlanır ve kalsiyum kanalının açık kalmasına neden olarak kontrolsüz bir kalsiyum depoları salınımına neden olur. Kalsiyum çeşitli hücre proseslerinde yer aldığından, organizmal boyutta kalsiyum seviyesindeki bu kayıp uyusukluğa, beslenmenin durmasına ve sonunda

ölüme neden olur (Teixeira ve Andalaria 2013). En çok bilenen diamide insektisitlerden Flubendiamid, Klorantraniliprol ve Cyantraniliprol' dür. Flubendiamid, Nihon Nohyaku tarafından keşfedilen ve Bayer Crop Science ile geliştirilen ilk ftalik diamid insektisit örneğidir. Ayrıca, ryanodin reseptörlerini aktive eden insektisitlerin ilk örneğidir (Das ve Mukherjee 2017).

Flubendiamide

Flubendiamid, N2 - [1,1-dimetil-2- (metilsulfonyl) etil] -3-iyodo-N1- [2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafloro-1- (triflorometil) etil] fenil] -1,2-benzendikarboksamid formülasyonunda , benzersiz bir kimyasal yapıya sahip yeni bir insektisit sınıfıdır (Tohnishi ve Nakhao 2005). Flubendiamide anilit grubundaki bir heptafloroizopropil grubu, alifatik amid grubundaki bir sülfonilalkil grubu ve ftalik asit grubunun 3-konumunda bir iyot atomundan oluşur (Tohnishi ve Nakhao 2005).



Flubendiamide

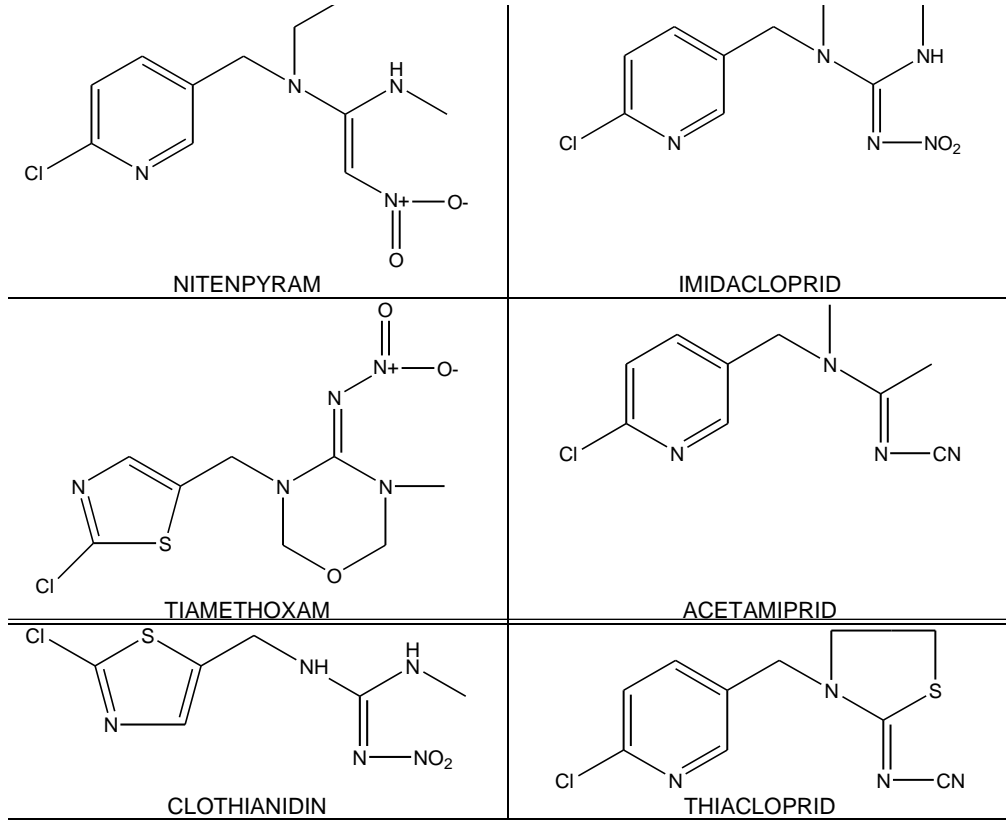
Şekil 2.3. Flubendiamide' in kimyasal yapısı

Flubendiamide Lepidopterosus türü, solucan kurtları,mısır haşereleri,baklagil güveleri, meyve kurtları gibi çeşitli böceklere karşı etkilidir (Anonim 2008). Eloisa Dutra Caldas bir çalışmasında Flubendiamide' i, distile su, normal su ve %1 aseton içeren distile su içerisinde 168 saat boyunca ışınlarla maruz bırakmıştır. Distile su ile yapılan çalışmalarda yarı ömrü 5,5 gün bulunurken, normal su içerisindeki yarı ömrü 4,3. gün

olarak belirtilmiştir. Çevresel kader çalışmalarının sonuçları, Flubendiamid bozulmasının hidrolizden daha fazla fotoliz ile ortaya çıkabileceğini göstermektedir.

2.3. Neonikotinoidler

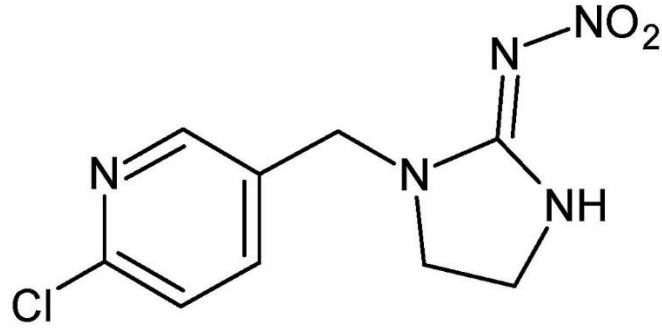
Neonikotinoidler, insektisitlerin yeni bir sınıfı olup 30 yıldır tarımsal uygulamalarda kullanılmaktadır. Neonikotinoidler sinirdokular üzerinde etkin olan ve nikotine benzeyen pestisitlerdir. Yaprak bitleri, beyaz sinekler ve bitki saksıları gibi sap besleyici böcekleri ve böcekler ve bazı güvelerin larvaları gibi bitki dokularında çiğneyen böcekleri kontrol etmede özellikle etkilidirler (Bass 2018). Tarımda kullanımlarının ötesinde, neonikotinoidler, yatak böcekleri ve pire gibi insan ve hayvan parazitlerini kontrol etmek için kullanılır. Adından da anlaşılacağı gibi, neonikotinoidler, tütün bitkilerinin otçul böceklere karşı bir savunma olarak ürettiği güçlü bir doğal böcek ilacı olan nikotin ile kimyasal olarak ilişkilidir (Bass 2018). Nikotin gibi, neonikotinoidler de sinir sinir sistemi üzerinde hareket eder ve sinir sinyallemede kilit rol oynayan bir iyon kanalı olan nikotinic asetilkolin reseptörünü (nAChR) hedef alır. Tüm neonikotinoidler böcek nAChR'leri için oldukça spesifiktir ve omurgalılara karşı düşük toksisiteye sahiptir (Bass 2018; Fırat ve Aytekin 2018). Yapılan araştırmalar, 1990 yılında tarımsal markette %43 oranında organofosforlu, %18 oranında piretroid, %16 oranında karbamatlı pestisitler kullanılırken, günümüzde %80 oranında yeni sistemik insektisit grubu olan neonikotinoidlerin kullanıldığını göstermektedir (Öncüler 1995).



Şekil 2.4. Neonikotinoid türü insektisitlerin kimyasal yapısı

Imidacloprid

Imidacloprid, kloronikotinil nitroguanidin kimyasal ailesinde neonikotinoid bir insektisittir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC)' a göre isimlendirilmesi 1- (6-kloro-3-piridilmetil) -N-nitroimidazolidin-2-ilidenamin'dir. Tütünün yanı sıra pek çok bitkinin yapraklarında bulunan bir alkaloid bileşik olan nikotinin sentetik türevleridir. Imidacloprid ilk olarak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (ABD EPA) tarafından 1994 yılında kullanılmak üzere tescil edilmiştir (Gervais ve ark. 2010).



Şekil 2.5. Imidacloprid'in kimyasal yapısı

Imidacloprid, omurgalılara ve böcek olmayan çoğu omurgasızlara göre böcekler için seçici olarak toksik olan bir nörotoksindir. Sistemik bir pestisit olarak, Imidacloprid bitkilerin ksileminde topraktan yapraklara, meyvelere, çiçeklere, polenlere, nektarlara ve bitkilerin bağırsak sıvılarına kolayca yer değiştirir veya hareket eder. Arılar, Imidacloprid ile muamele edilmiş bitkilerin nektar, polen ve bağırsak sıvısı ile beslendiklerinde Imidacloprid'e maruz kalabilirler (Fossen 2006). Oral olarak verildiğinde, Imidacloprid hızlı bir şekilde emilir, öncelikle karaciğerde metabolize edilir ve birincil olarak idrarla atılır. Imidacloprid vücutta birikir ve ne kanserojen, mutajenik, teratojenik ne de üreme toksik bir maddedir. Imidacloprid' in yüksek insektisit özgülüğü ve düşük memeli toksisitesi nedeniyle yüksek güvenlik marjı vardır (Ensley 2007).

Imidacloprid, sinir sistemindeki birkaç sinaptik nikotinik asetilkolin reseptörü tipine etki eder. Böceklerde, bu reseptörler sadece merkezi sinir sistemi içinde bulunur. Nikotinik reseptöre bağlanmanın ardından, sinir impulsları ilk önce kendiliğinden boşalır, ardından nöronun herhangi bir sinyali yaymaması başarısız olur. Reseptörün aktive olması asetilkolinesterazların pestisitini parçalanamaması sonucu ortaya çıkar (Gervais ve ark 2010).

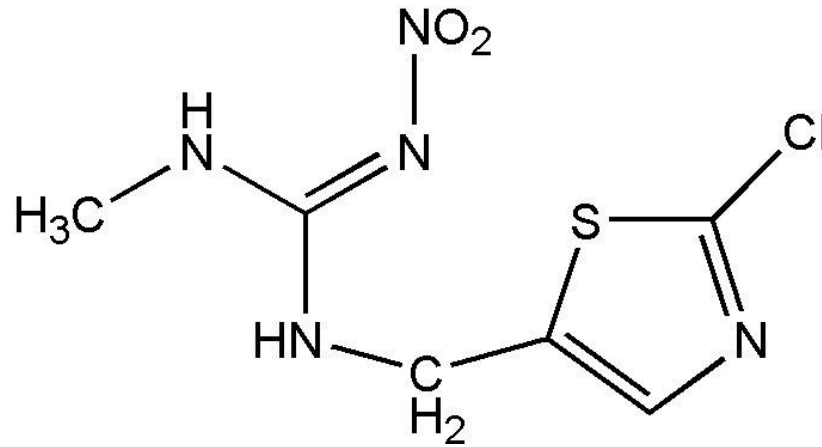
Imidacloprid emici böcekler, termitler, toprak böcekleri ve evcil hayvanlar üzerindeki pireleri içeren bazı çiğneyici böcekleri kontrol etmek için kullanılır. Evcil hayvanlar üzerindeki topikal kullanımına ek olarak, Imidacloprid yapılarına, mahsullere, toprağa ve tohum uygulamalarında uygulanabilir (Gervais ve ark. 2010).

Toksikoloji araştırmalarındaki odak noktalarının çoğu omurgasızlar olmuştur. Bununla birlikte, birçok çalışma kuşlara ve memelilere olan etkilerine odaklanmıştır. Imidacloprid kuşları ve memelileri toksisite yoluyla doğrudan veya dolaylı olarak besin zincirine etkileri vardır (Gibbons ve ark. 2015). Imidacloprid, omurgalılardan omurgasızlara göre daha düşük konsantrasyonlarda daha toksik olmasına rağmen, ikincisi hala imidacloprid'in toksisitesine maruz kalır (Gibbons ve ark. 2015).

Ayrıca Imidacloprid'in arılar üzerindeki öldürücü etkileri de incelenmiştir. Blanken ve arkadaşları Imidacloprid ve parazitik akar *Varroa destructor*'in yemlik arıların uçuş kapasiteleriyle olan ilişkisini araştırdı (Blanken ve ark. 2015). Ocak 2016' da, Imidacloprid' in farklı ürünlerdeki arılara maruz kaldığı riskleri analiz eden ABD EPA tarafından kapsamlı bir risk değerlendirmesi yapılmıştır ve bu değerlendirme, turunçgiller ve pamuk üzerine püskürtülen Imidacloprid'in arı kolonisi sağlığı için risk oluşturduğu sonucuna varmıştır (Fossen 2006).

Clothianidin

Clothianidin [(E) -1- (2-kloro-1, 3-tiyazol-5-ilmetil) -3-metil-2-nitroguanidin] formülasyonunda, bcekgiller, yaprak mayınları, beyaz sinekler, böcekler ve çeşitli jasit türleri gibi haşere çeşitlerine karşı mükemmel biyolojik etkinlik sergileyen bir tiyazolil halkalı yeni bir neonicotinoid insektisittir.



şekil 2.6. Clothianidin'in kimyasal yapısı

Geniş bir aktivite spektrumuna sahip olan Clothianidin, yüksek sistemik özellikleri nispeten düşük uygulama oranı ile birleştiren bir akut taşıyıcı ve mide zehri görevi görür. Bu özellikler bir arada, Clothianidin'i toprağa, yeşilliklere ve / veya tohumlara uygulama için uygun kılar (Kramer ve ark. 2011).

Clothianidin, emici böceklerle, yaprak bitlerine, yaprak zararlılarına, beyaz sineklere ve kirpik kanatlı böcek karşı etkilidir; özellikle bazı böcek türleri (örneğin, *Atomaria* spp., *Agriotes lineatus*, *Diabrotica* spp.), bazı sinek türleri (örn., *Oscinella frit* ve *Pegomyia* spp.) ve kemirici kurtların (örneğin, *Agrotis* spp.) çok etkili bir biçimde kontrol edilmesini sağlar. Mükemmel kök sistematiği sayesinde Clothianidin, tohum çevresinde yaşayan zararlı böceklerin yanı sıra, geniş bir kök, gövde ve yapraklardan beslenen zararlılara kadar geniş bir yelpazede etkilidir. Bu geniş spektrum, ABD'deki erken ve orta dönem mısır zararlılarının çoğunu içeren Coleoptera, Lepidoptera ve Diptera'yı da kapsar.

Tokumoto ve ark. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, bir neonikotinoid türü olan Clothianidin'in 2008 yılında Japonya'da bazı pirinç tarlaları ve çiftliklerde kullanılması nedeniyle, bu alanları habitat olarak kullanan ve nesli tükenmekte olan *Nipponia nippon* türü kuşlarının yumurtalarının 3 yıl sonra döllenenmediği gözlenmiştir. Clothianidin, düşük uçuculuğa sahip, hızlı bir şekilde fotodegradasyona uğrayabilen bir neonikotinoid grubu pestisit türüdür (Fossen 2006). Uygulanan miktarın %1,6-28'lik kısmının ürün tarafından alındığı, kalan kısmının su ve toprak gibi çevresel ortamlarda bulunabileceği bilinmektedir (Sur ve Stork 2003). Su içindeki akıbeti ışık, pH, sıcaklık, formülasyon ve mikrobiyal aktiviteye bağlıdır (Anderson ve ark. 2015).

Genel olarak neonikotinoid grubu pestisitlerin suda kolayca çözündüğü bilinmektedir (1 atm basınçta ve 25 °C'de Thiamethoxam'ın, Imidacloprid'in çözünürlükleri sırasıyla 4.1 g/L ve 0.61 g/L düzeyindedir) (Anderson ve ark. 2015). Bu durum bu neonikotinoidlerin kökler tarafından kolayca emilmelerini ve yapraklara kolayca taşınmalarını sağlamaktadır (Fossen 2006, Banerjee ve ark. 2008). Neonikotinoidlerin yeraltı ve yerüstü sularına sızma ve taşınma potansiyelinin yüksek olduğu bilinmektedir

(Anonim 2003; Fossen 2006; Banerjee ve ark. 2008). Clothianidin'in topraktaki yarılanma ömrünün 17 ila 6931 gün arasında değiştiği belirtilmektedir (Goulson 2013).

Neonikotinoidlerin Türkiye'deki ve Dünya'daki Durumu

Bitkisel üretimde önemli bir role sahip olan bal arılarının, neonikotinoid türü pestisitlerin kullanımı ile sayılarında gerçekleşen azalma dünyada dikkat çekmeye başlamıştır. Dünyada yıllık 2 milyon ton pestisit tüketimi olduğu ve bu tüketimin % 45'inin Avrupa ülkeleri, %25'inin Amerika Birleşik Devletleri ve % 25'inin diğer ülkeler tarafından tüketildiği belirtilmektedir (De Laet ve ark. 2014).

Olumsuz ekolojik etkileri nedeniyle neonikotinoid pestisit ailesi içinde bazı türlerin kullanımını Avrupa Birliği'nde ve ABD'nin bazı eyaletlerinde 2018 yılı itibariyle yasaklanmıştır (Özdemir 2017). 2017 senesinde Avrupa Komisyonu, pestisitlerin evcil bal arılarına ve aynı zamanda vahşi tozlayıcılara zarar verebileceği konusunda artan kanıtlar nedeniyle üç neonikotinoidin (Clothianidin, Imidacloprid ve Thiamethoxam) yasağının tüm tarla bitkilerine yayılmasını önerdi (Stokstad 2018). Avrupa hükümetleri, toplamda bu üç arı öldüren neonikotinoid türü pestisit için Avrupa Komisyonu'nun planını destekledi. Brüksel'de toplanan 16 ülkeden temsilciler AB yasağını desteklemek için oy kullandı (Stokstad 2018). Birkaç ay boyunca çoğunluğa ulaşmak için mücadele ettikten sonra, üye devletlerin temsilcileri bugün komisyonun Bitkiler, Hayvanlar, Gıda ve Yem Daimi Komitesi'nde yasağı geçti. İngiltere, Fransa, Almanya ve Slovenya'nın da aralarında bulunduğu on altı ülke lehte oy kullanmıştır (Stokstad 2018).

Türkiye' de ise 19.12.2018 tarihli Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından çıkarılan genelgede, Clothianidin, Acetamiprid, Imidacloprid, Thiacloprid ve Thiamethoxam gibi aktif maddelerin zararlarına değinilmekte ve Clothianidin, Imidacloprid ve Thiamethoxam ithalatının 08.02.2019 tarihine kadar, bu maddeyi içeren ürünlerin kullanımının ise 31.07.2019 tarihine kadar sonlandırılması gerektiği belirtilmektedir (Anonim 2018). Flubendiamid ise Slovenya'da kullanılmamasına karşın ülkemizde kullanımına devam edilmektedir.

2.4. Sudaki Pestisitlerin Arıtılması

2.4.1. İleri Oksidasyon Proseslerine Genel Bakış

İleri oksidasyon prosesleri 1980’li yılların başında içme suyu arıtımı için önerilmiş, daha sonra mikro kirleticiler içeren atıksuların arıtılmasında yaygınlaşmış bir yöntemdir. İleri oksidasyon prosesleri, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesini sağlamaktadır. Oksidasyonun nihai amacı sudaki kirleticileri “mineralize etmek”, yani bir organik kirleticinin bileşenlerini CO_2 , H_2O , mineral asit ve tuzlar gibi basit, nispeten zararsız ve inorganik moleküllere dönüştürmektir (Parsons 2002). İleri oksidasyon proseslerinin temeli, hidroksil radikallerinin oluşumuna dayanmaktadır. Serbest radikaller dış orbitalinde bir ya da daha fazla eşlenmemiş elektron taşıyan, yüksek enerjili atom veya moleküller olarak tanımlanmaktadır. Serbest radikaller eşlenmemiş elektron bulundurduklarından dolayı diğer maddelerle kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Serbest radikaller oksijen veya nitrojen kaynaklı olabilirler. Oksijen kaynaklı olanlar reaktif oksijen türleri (ROS) ve nitrojen kaynaklı olanlar reaktif nitrojen türleri (RNS) olarak isimlendirilir (Karabulut ve Gülay 2016). Çizelge 2.4.’ de görüleceği üzere reaktif oksijen türleri arasında süperoksit ($O_2^{\cdot-}$), hidroksil (OH^{\cdot}), peroksil (ROO^{\cdot}), lipid peroksil (LOO^{\cdot}), ve alkoksil (RO^{\cdot}) radikalleri sayılabilir.

Çizelge 2.5. Reaktif oksijen türleri (Karabulut ve Gülay 2016)

RADİKALLER	
Süperoksit	$O_2^{\cdot-}$
Hidroksil	OH^{\cdot}
Peroksil	ROO^{\cdot}
Alkoksil	RO^{\cdot}
Hidroperoksil	HO_2^{\cdot}
Lipid peroksil	LOO^{\cdot}

Elektronlarını çiftler halinde (eşlenik) bulduran atomlar veya moleküller ise kararlı bir yapıya sahip olduklarından, başka moleküller ile reaksiyonlara girme eğilimleri serbest radikaller kadar yüksek değildir. Bu yüzden kararlı yapıda bulunan, eşlenmemiş elektronu bulunmayan ve diğer maddeler ile radikallerden daha zayıf bir şekilde reaksiyona giren moleküller nonradikaller Çizelge 2.6.' da gösterilmiştir (Karabulut ve Gülay 2016).

Çizelge 2.6. Nonradikaller (Karabulut ve Gülay 2016)

Nonradikaller	
Hidrojen peroksit	H ₂ O ₂
Hipokloröz asit	HOCl
Hipobromöz asit	HOBr
Singlet oksijen	¹ O ₂
Ozon	O ₃

Doğal sulardaki OH• konsantrasyonları güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere olduğu kadar suyun bileşimine de bağlıdır. Nitrat fotolizi, deniz suyunda önemli bir radikal kaynağıdır. Hidrojen peroksit (H₂O₂) göllerin, nehirlerin, deniz suyunun ve atmosferdeki su damlalarının bileşenidir ve bir diğer önemli OH• kaynağıdır. Hidrojen peroksit suda bulunan organik bileşenlerden fotokimyasal olarak meydana gelmektedir. Suda bulunan doğal hümitik maddeler oksijeni süperoksit anyonu (O₂^{•-}) vermek üzere fotokimyasal olarak indirgeyebilmekte ve daha sonra bu radikaller de H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır (Akbal ve Balkaya 2002).



Hidroksil radikalleri, oksidasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmede diğer radikallere göre daha az seçicidirler ve reaksiyon hız sabitleri ozon, H₂O₂ ya da UV radyasyonu ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bu prosesler çoğunlukla "ileri oksidasyon prosesleri" ya da OH• oluşumu için UV radyasyonu kullanıldığı zaman "UV/Oksidasyon Teknolojileri" olarak bilinmektedir (Akbal ve Balkaya 2002).

UV/Oksidasyon reaksiyonları, ya uygun bir oksidan madde (hidrojen peroksit veya ozon) ilavesiyle homojen bir ortamda ya da yarı iletken partiküller (örn. titanyum dioksit) içeren heterojen bir ortamda meydana gelmektedir (Akbal ve Balkaya 2002). Reaksiyonun gerçekleştiği ortama göre de homojen prosesler (UV/H₂O₂, UV/O₃) ve heterojen prosesler (yarı iletken partiküllerin fotolizi) olarak adlandırılmaktadır.

Fenton Prosesi

Fenton prosesi Fe⁺² iyonları ve H₂O₂'in reaksiyona girerek OH• Radikalleri oluşturması esasına dayanır (Akbal ve Balkaya 2002.). Ortam sıcaklığı, pH değerleri, Fe⁺² ve H₂O₂'in dozu gibi faktörler Fenton prosesinin verimliliği etkilemektedir. Fenton proseslerinde ideal pH değeri 2 ila 4 arasındadır, 2'den küçük pH değerinde kompleks Fe bileşikleri oluştuğu için proses yavaşlarken, 4'den büyük pH değerlerinde ferrik-hidroksi bileşikleri oluşur ve radikallerin oluşumu yavaşlar (Odabaşı ve ark 2017).



Fenton proseslerinde sürece UV ışınları dahil edilen prosesler foto-Fenton prosesleri olarak adlandırılır. Foto-Fenton proseslerinde sürece eklenen UV ışınlarının etkisiyle daha fazla miktarda organik maddenin parçalandığı ve degradasyonun arttığı söylenmektedir (Pignatello 1992).



Bir diğerk Fenton prosesi olan elektro-Fenton prosesinde platinyum, PbO₂, IrO₂ veya boron-doped diamond (BDD)'tan yapılan yüksek oksijen voltajlı anot elektrotu kullanılmaktadır. Organik maddeleri giderimi anot elektrodu yüzeyinde adsorblanan OH· radikalleri tarafından gerçekleştirilmektedir (Brillas ve ark 2003).

2.4.1.1. Fotoliz

Fotoliz çözelti içindeki maddelerin UV ışınları altında bozunması esasına dayanır. UV spektrumu, UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ve UV-C (100-280 nm) olmak üzere üç banda ayrılır. Bu bantlardan UV-A ve UV-C genellikle çevre uygulamalarında kullanılmaktadır (Deng ve Zhao 2015). Çoğu UV ışınımı 365 nm deki emisyon pikine sahiptir. UV-C ışınımı kısa dalga boylu ışın yayar ve genellikle 254 nm deki lambalar kullanılarak atık suların dezenfeksiyonunda rol alırlar (Küni 2009). Özellikle ultraviyole bölgesindeki fotonlar, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/TiO₂ gibi fotokatalitik bozunma prosesleri için önemlidir.

2.4.1.2. Hidroksil Radikali ile Oksidasyon Prosesi

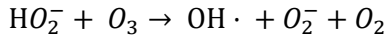
Hidroksil radikali, yükseltgen potansiyeli 2,8 V (pH 0) ve 1,95 V (pH 14) arasında olan ve en uygun kullanılan referans elektrotu olan doygun kalomel elektroduna (SCE) karşı en reaktif yükseltgen maddedir (Deng ve Zhao 2015). OH· radikali seçici davranmaz ve $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hız sabiti ile sayısız tür ile hızlıca reaksiyona girer (Deng ve Zhao 2015). Hidroksil radikalleri, radikal ekleme, hidrojen ayrılma, elektron transferi ve radikal birleştirme gibi dört temel yolla organik kirleticilere saldırır. Hidroksil radikallerinin organik bileşiklerle reaksiyonlarından karbon merkezli radikaller oluşur (R· ve R-OH). O₂ ile bu karbon merkezli radikaller, organik peroksil radikallerine dönüşebilir (ROO·). Hidroksil radikallerinin yarı ömürleri çok kısa olduğundan, hepsi daha sonra organik bileşiklerin bozunmasını sağlayan H₂O₂ ve süperoksit (O₂ ·⁻), gibi daha reaktif türlerin oluşumu ile reaksiyona girerler. Hidroksil radikalleri, H₂O₂ ve O₃ gibi okside edici ajanlarla, UV ışınlarıyla ve Fe²⁺ gibi katalizörlerle yerinde üretilirler (Deng ve Zhao 2015).

2.4.1.3. Ozon Kullanılan İleri Oksidasyon Prosesi

Ozon (O_3), karşı yükseltgenme potansiyeli 2,07 V olan kuvvetli ve seçici davranan bir yükseltgendir. O_3 'ün karakteristik reaksiyon hız sabiti $1,0 \times 10^0 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olup, nötral formlardan daha çözülmüş ve iyonize halde bulunan organik bileşiklerle reaksiyona girer. Belirli şartlar sağlandığında oksidasyonu başlatmak için $OH\cdot$ üretilmesini sağlar (Deng ve Zhao 2015). $OH\cdot$ oluşumunu içeren reaksiyon aşağıdaki denklemlerle belirtilmiştir.



$OH\cdot$ radikali UV ışınması veya bazı yükseltgenlerin reaksiyona ilavesi ile arttırılabilir.



O_3 'ün UV ışınları ile uygulamasında H_2O_2 üretilir.



Yukarıdaki denklemlerden de görüleceği üzere $OH\cdot$ radikalini oluşturmak için, ozonlama, O_3/H_2O_2 ve H_2O_2 'nin fotolizi ile gerçekleşen bir dizi reaksiyon gerekmektedir.

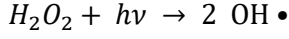
2.4.1.4. UV Işınları ve Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Prosesi

H_2O_2 güçlü bir yükseltgen olup UV ışınlarına maruz kaldığında fotokimyasal olarak kararsız bir hal alır (Deng ve Zhao 2015). UV ışınlarına maruz kalan H_2O_2 , $OH\cdot$ radikallerini oluşturmaktadır. $OH\cdot$ radikallerinin oluşması aşağıdaki denklemde gösterilmektedir.



2.4.1.5. UV Işınları ve Ozon Prosesi

UV ışınları ile reaksiyona giren O_3 ile reaksiyona giren H_2O_2 oluşturmakta olup (Deng ve Zhao 2015), reaksiyon ise aşağıdaki denklemlerde gösterilmektedir.



Ya da,

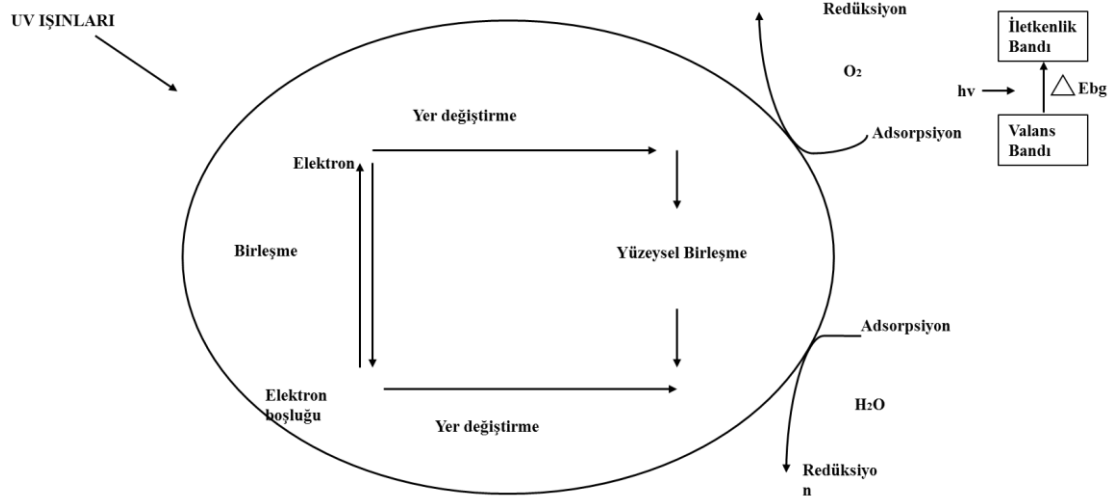
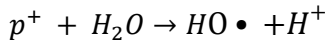
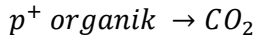
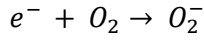


2.4.1.6. TiO_2 Yarı İletkeninin Fotolizi

TiO_2 yarı iletkeninin üstün fotokatalitik oksidasyon kabiliyeti olduğu bilinmektedir (Lorret ve ark. 2009). UV ışığı, TiO_2 gibi yarı iletken partiküllerle bir araya geldiğinde, fotonlar yarı iletken tarafından absorbe edilmekte ve fotokatalitik bir bozunma gerçekleşmektedir (Schneider ve ark. 2014). Bir yarı iletken olan TiO_2 katalizörünün yeterli enerjiye maruz bırakıldığında elektronlar (e^-) ve boşluklar ortaya çıkarak bir dizi redoks reaksiyonlarına neden oldukları bilinmektedir. (Schneider ve ark. 2014). Yarı iletkenlerin fotokatalitik reaksiyonun ana mekanizması Şekil 2.7' de gösterilmiştir. TiO_2 yarı iletkeninin karakteristik özelliklerinden biri, boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların indirgeme güçlerinden daha fazla olmasıdır. TiO_2 katalizörün yüzeyinde sıkıca adsorplanmış olan su molekülü tabakası su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri ($OH\bullet$) oluşur (Şam ve ark. 2007). Hidroksil radikalleri başlangıçta serbest radikaller oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler (Şam ve ark. 2007). Hidroksil radikalleri paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler (Şam ve ark. 2007). Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar (Şam ve ark. 2007). Kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri tamamen

parçalanarak karbon dioksit ve suya dönüşmesi mümkündür (Hashimoto ve ark. 2005, Şam ve ark. 2007).

Yani, TiO_2 yarı iletkeni eşit veya daha yüksek bir enerji ile uyarıldığında, valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar ve bu durum valans bandında pozitif yüklü bir boşluk kalmasına neden olur (Thiruvengkatachari ve ark. 2008). Aşağıdaki denklemlerde pozitif boşluğun, $HO\cdot$ radikalleri üretmek için doğrudan kirleticileri veya suyu okside ederken, iletken banttaki elektron fotokatalizöre adsorbe edilen oksijeni azalttığı bir dizi reaksiyon gösterilmektedir (Thiruvengkatachari ve ark. 2008).



Şekil 2.7. Yarı iletkenlerin fotokatalitik reaksiyonun ana mekanizması (Thiruvengkatachari ve ark. 2008)

2.4.2. Pestisitlerin Gideriminde Uygulanan Yöntemler

Pestisitler gibi mikro kirleticilerin gideriminde klasik yöntemler yeterli olmamaktadır, ve hatta pestisitler klasik aerobik biyolojik atıksu arıtma sistemlerin veriminin azalmasına sebep olabilmektedir (Göktürk 2007). Pestisitler biyolojik sistemlerde inhibisyona sebep olduklarından biyolojik (aerobik ve anaerobik) olarak arıtımı söz konusu değildir (Göktürk 2007). Bu sebeplerle pestisit giderimi için ileri arıtma yöntemlerine başvurulur.

Zararlı etkileri bilinen ve canlı maruziyetinin kaçınılmaz olduğu pestisitlerin giderim mekanizmalarının ve yöntemlerinin araştırılması, riski azaltmak açısından önemlidir. Son yıllarda çeşitli pestisit türleri için UV fotolizinin verimli sonuçlar verdiği (Burrows ve ark. 2002), ileri oksidasyon süreçlerinin pestisit gideriminde etkili olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Chiron ve ark. 2000, Konstantinou ve ark. 2003, Badawy ve ark. 2006). TiO_2 UV ışınlar ile uyarıldığında fotokatalitik özellik gösteren yarı iletken bir malzemedir. TiO_2 yarı iletkeni , 3,2 eV' luk band aralığı enerjisine sahip olan ve 400 nm' den küçük dalga boylarında UV ışınması ile aktive edilen bir yarı iletken olma özelliği ile UV ışınması sırasında, TiO_2 yüzeyinde kimyasal reaksiyonları başlatma kapasitesine sahip elektronlar ve boşluklar oluşmaktadır (Göktürk 2007). Oluşan elektron elektron boşluğu yüzeye doğru hareket eder ve bir dizi indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşir. Gerçekleşen bozunma reaksiyonları neticesinde oluşan radikallerle hedef kirlenici giderilir ve nihayetinde karbondioksit ve su gibi zararsız formlara dönüşür. UV ışınımı ve yarı iletkenlerin fotokatalitik bozunması pestisit gideriminde ümit verici bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

Pestisit gideriminde kullanılan bir diğer ileri oksidasyon prosesi ise Fenton prosesleridir. Fenton prosesleri H_2O_2 ve demir II iyonlarının reaksiyonu ile hidroksil radikallerinin oluşması esasına dayanır. Fenton prosesinin UV ışınları ile birlikte uygulanması organik maddelerin daha fazla parçalanmasına ve degradasyon hızının artmasına neden olmaktadır(Solmaz ve Azak 2010). UV ışınlarının kullanıldığı bu yöntem Foto-Fenton olarak adlandırılmaktadır. Bir diğer Fenton prosesi ise, elektro-

Fenton prosesidir. Bu yöntemde organik madde degradasyonu platinyum, PbO_2 , IrO_2 veya boron-doped diamond (BDD)'den yapılan yüksek oksijen voltajlı anot elektrotun yüzeyinde adsorblanan hidroksil radikalleri tarafından gerçekleştirilmektedir (Solmaz ve Azak 2010).

Pestisitleri atıksudan uzaklaştırmayla ilgili literatürü gözden geçirdiğimizde birçok araştırma bulabiliriz.

2.4.3. Pestisitlerin Giderimi İçin Yapılmış Çalışmalar

Affam ve Chaudhuri (2013), Chlorpyrifos, Cypermethrin ve Chlorothalonil pestisitlerinin sulu çözeltilerin UV ışınları altında TiO_2 fotokatalizi ve H_2O_2 ilavesi ile giderimini incelemiştir. Yapılan çalışmada UV ışınlarının pestisitlerin giderimine tek başına bir etkisi olmadığı gözlemlenirken, UV-A TiO_2 uygulamasında %25,95 oranında giderim olduğu belirlenirken, UV-A+ TiO_2 uygulamasına H_2O_2 ilavesi ile bu oranın %53,62'ye çıktığı belirlenmiştir (Affam ve Chaudhuri, 2013).

Mejjide ve ark. (2016), ikinci nesil bir neonikotinoid olan Thiamethoxam'ın anodik oksidasyon, Fenton ve elektro-Fenton yöntemleri uygulanarak giderilmesini araştırmışlardır. Yapılan deneysel çalışmada Fenton uygulaması sonucunda %35,24, anodik oksidasyon uygulamasında ise %41,75 oranında giderim verimi sağlanırken, BDD anodu ve karbon keçe katodu kullanılan elektro-Fenton yönteminde bu oranın %92,44 olduğu gözlenmiştir (Mejjide ve ark. 2016).

Zabar ve ark. (2011) Tiametoksam, Imidacloprid ve Clothianidin'in sulu çözeltilerinin immobilize edilmiş TiO_2 ile fotokatalitik bozulmaya karşı duyarlılığını araştırmışlardır ve TiO_2 'in bu neonikotinoidlerin bozunması açısından iyi bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir.

Budarz ve ark. (2017) Chlorpyrifos pestisitinin TiO_2 nanoparçacıkları ve bakteri yardımıyla fotokatalitik oksidasyonu ile giderimini incelenmiştir. Bakteri varlığında ve yokluğunda %80 oranında giderim verimi elde edilmiştir.

Lebik-Elhadi ve ark. (2018) hümik asit, bikarbonat, klorür ve saf suda çözünmüş Thiamethoxam'ın BDD anotu ile giderimini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada elde edilen giderim verimi sırasıyla, %82, %71, %36 ve %91 düzeyindedir.

Khan ve ark. (2018) Chlorpyrifos pestisitinin Fe-ZnO nanokompozitin UV ışması altında fotodegradasyonunu araştırdıkları çalışmada 60 dakika içerisinde %93.5 oranında giderim verimi elde etmişlerdir.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

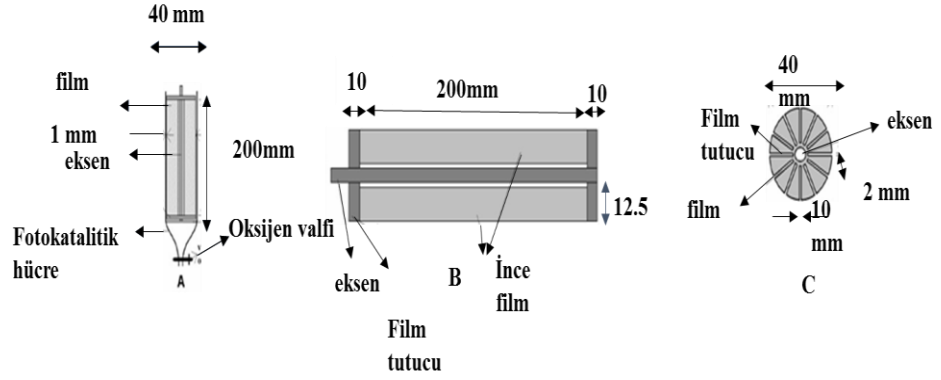
Yapılan çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda sentetik olarak hazırlanan Flubendimaide, Imidacloprid ve Clothianidin'in sulu çözeltileri 0-120 dakika arasında değişen süreler boyunca UV-A, UV-C, UV-A+TiO₂ ve UV-A+TiO₂+O₂ uygulamalarına tabi tutulmuştur. Belirli aralıklarla alınan numuneler HPLC ölçümüne tabii tutulmuştur ve her deney iki kez tekrar edilmiştir.

Deneyleerde Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada Bayer CropScience marka (Germany, EU) %99.5 (g/g) saflıktaki Flubendiamide, Bayer CropScience marka (Germany, EU) %99.8 (g/g) saflıktaki Imidacloprid, Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany, EU) marka, %99,25 (g/g) saflıktaki toz halde Clothianidin kullanılmıştır. Linde Kisik marka %99,5 saflıkta Oksijen, Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) marka asetik asit ve asetonitril (HPLC kalitesi Chromasolv) kullanılmıştır. Çift deiyonize su (<18 MΩ cm⁻¹) Nano pure su sistemi (Barnstead, USA) ile hazırlanmıştır.

İmmolize Edilmiş TiO₂ Çalışmaları

Silikon (SiO₂) kaplamalı cam levhaların her iki yüzeyinde sol-jel işlem tekniğiyle şeffaf TiO₂ çökelekleri oluşturulmuştur (Cernigoj ve ark. 2007). Bu şekilde TiO₂ katalizörü cam levhalar üzerinde immolize edilmiştir. Cam levhaların boyutları 190 mm x 12,5 mm x 2 mm'dir. Cam levha üzerine düşen ve tartılarak belirlenen katalizör miktarı 225 µg/cm² düzeyindedir. TiO₂ katalizörü ile immolize edilmiş veya edilmemiş (sürece göre) on iki cam levha, reaktör hücresinin ortasına yerleştirilmiş özel bir teflon tutucu ekseni etrafına sabitlenmiştir.



Şekil 3.1. A reaktör, B özel teflon tutucu ve C sabitleyici

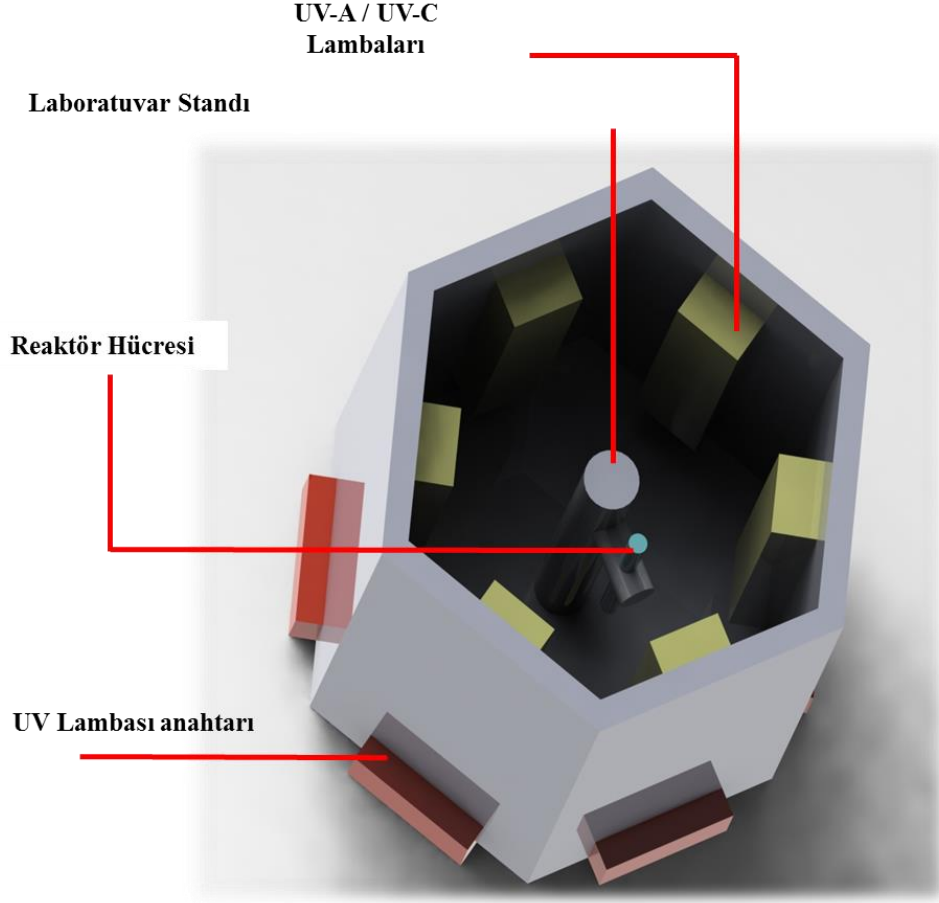
HPLC Cihazı

Yapılan çalışmalardaki pesitsitlerin düzeyi Agilent 1100 HPLC-UV-Vis kromatografı (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD) ile analiz edilmiştir. Ayrışma, Supelco Ascentis® Express 5 μm C18 kolonu (5 μm , 150 mm x 4,6 mm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 25°C'ye ayarlanmıştır. Enjeksiyon hacmi 20 μL 'dir. Mobil faz 1,0 mL dk⁻¹ akış hızında olup %40 asetonitril ve %60 asetik asitten (%1,0'lik) oluşmaktadır. Dalga boyu 260 nm'dir. Ölçümleri doğrulamak için, 0,5 mg/L ila 50 mg/L aralığında kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır.

Reaktör

Deneyleerde 280 mm çapında (iç çapı 80 mm), etkin hacmi 1500 mL olan Duran marka cam bir reaktör kullanılmıştır. UV-C uygulamaları için kuvartz reaktör hücresi kullanılmıştır. Reaktörün parlak alüminyumun kaplı yansıtıcı yüzeyine 6 adet ultraviyole A (UV-A) lamba (15 W, 265 mm x 16 mm, Philips Cleo, maksimum 355 nm genişliğinde) ve 6 adet ultraviyole C (UV-C) lamba (265 mm x 16 mm, Philips Cleo, maksimum 254 nm genişliğinde) yerleştirilmiştir. Reaktörün şematize edilmiş gösterimi Şekil 3.2' de verilmektedir. Reaktör hücresi lambalardan 10 cm uzaklıkta bulunan merkeze yerleştirilmiştir. Silindir tüpte bulunan Linde Kisik marka %99,5

saflıkta Oksijen ince boru vasıtasıyla reaktör hücresine iletilmiştir. Deneylede kullanılan UV reaktörü 300 L hacindedir.



Şekil 3.2. Deneylede kullanılan reaktörün şematize edilmiş gösterimi

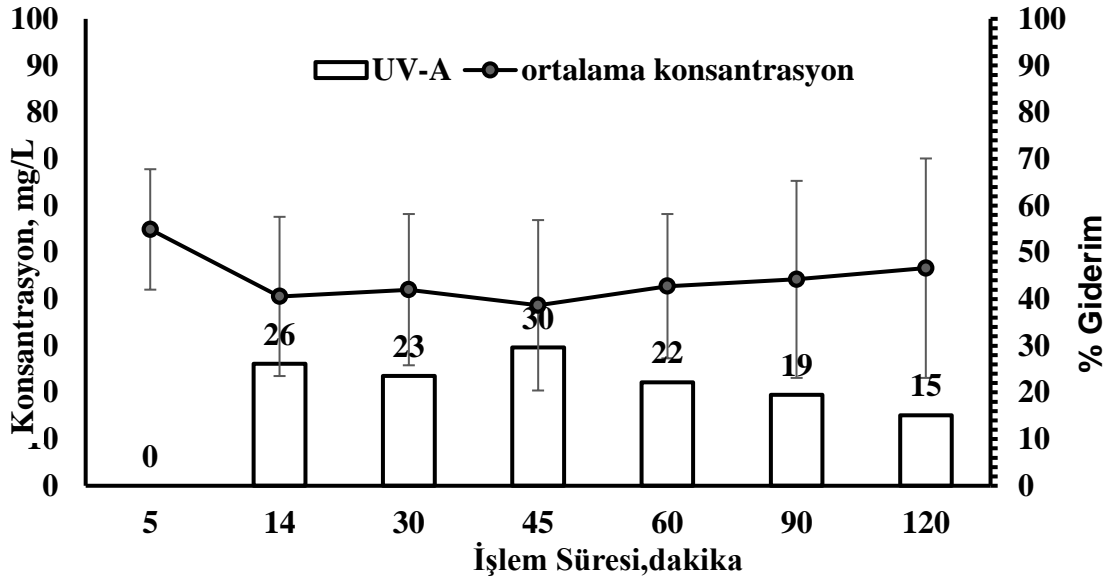
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. UV-A Uygulamasıyla Aseton ve Etanol içerisindeki Flubendiamide'nin Giderimi

Flubendiamide çalışmalarını Flubendiamide'nin asetonda ve etanol içerisinde çözdürülerek UV ışınımına tabi tutulmasıyla gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmalar asetonda ve etanol ile çözdürülmüş Flubendiamide'nin giderimine UV-A ışınlarının etkilerini araştırmak üzere yapılmıştır.

4.1.1. Flubendiamide'nin Asetonlu Çözeltisine UV-A Uygulaması

3 mg Flubendiamid'in 50 mL asetonda içerisinde çözdürülerek hazırlanan karışımın 10 mL'sini 250 mL distile suda seyreltilerek elde edilen 2,4 mg/L solüsyon elde edilmiştir. Şekil 4.1.' de Flubendiamide'nin asetonlu çözeltisine 120 dakika boyunca UV-A uygulandığında Flubendiamide'nin konsantrasyonlarında görülen değişim verilmektedir. Şekle göre sadece UV-A ışınlarına maruz kalan Flubendiamide'nin UV-A maruziyeti altında konsantrasyon düzeylerinde %15 düzeyinde giderim verimi olduğu görülmektedir.

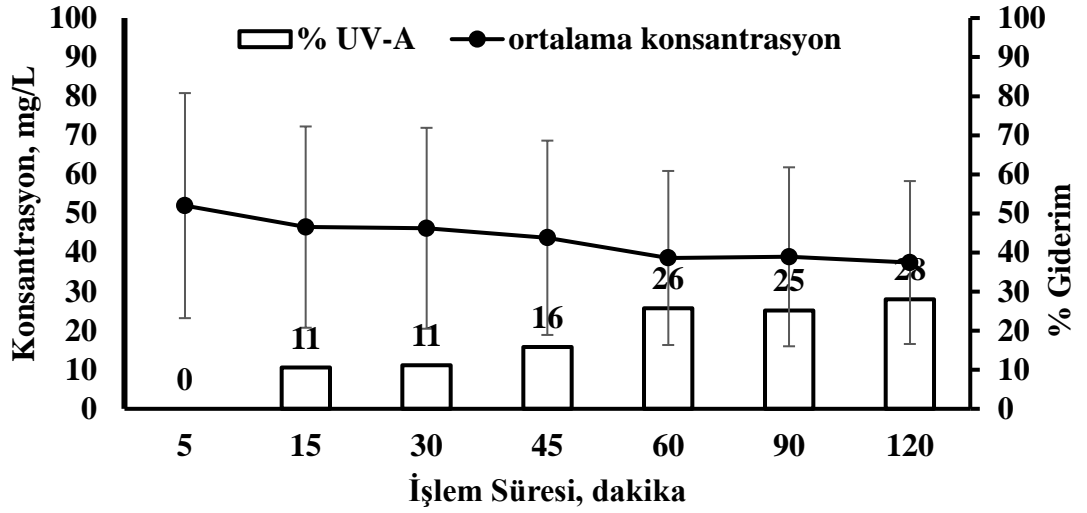


Şekil 4.1. UV-A uygulamasıyla Flubendiamid' in asetonlu çözeltisinin düzeylerinde görülen değişim

4.1.2. Flubendiamide'nin Etanollü Çözeltisine UV-A Uygulaması

5 mg Flubendiamid'in 25 mL etanol içerisinde çözdürülerek hazırlanan karışım 500 mL distile suda seyreltilerek elde edilen 10 mg/L solüsyon elde edilmiştir.

Şekil 4.2.'de Flubendiamide'nin etanollü çözeltisine 120 dakika boyunca UV-A uygulandığında Flubendiamide'nin konsantrasyonlarında görülen değişim verilmektedir. Şekle göre sadece UV-A ışınlarına maruz kalan Flubendiamide'nin UV-A maruziyeti altında konsantrasyon düzeylerinde %28 düzeyinde giderim verimi olduğu görülmektedir.

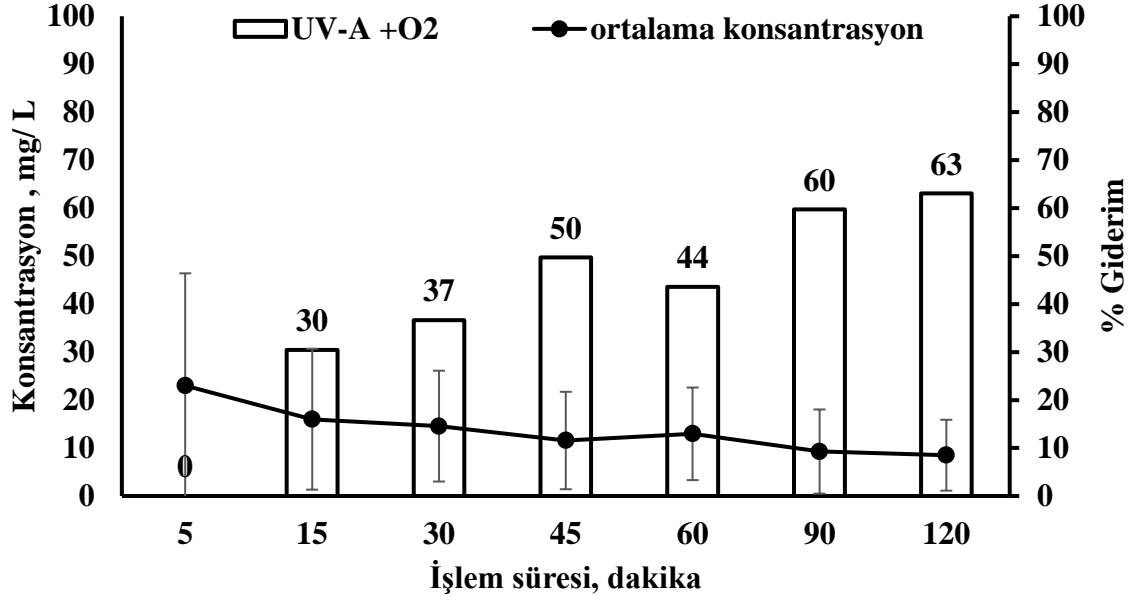


Şekil 4.2. UV-A uygulamasıyla Flubendiamid'in etanollü çözeltisinin düzeylerinde görülen değişim

4.1.3. Flubendiamide'nin Etanollü Çözeltisine UV-A + O₂ Uygulaması

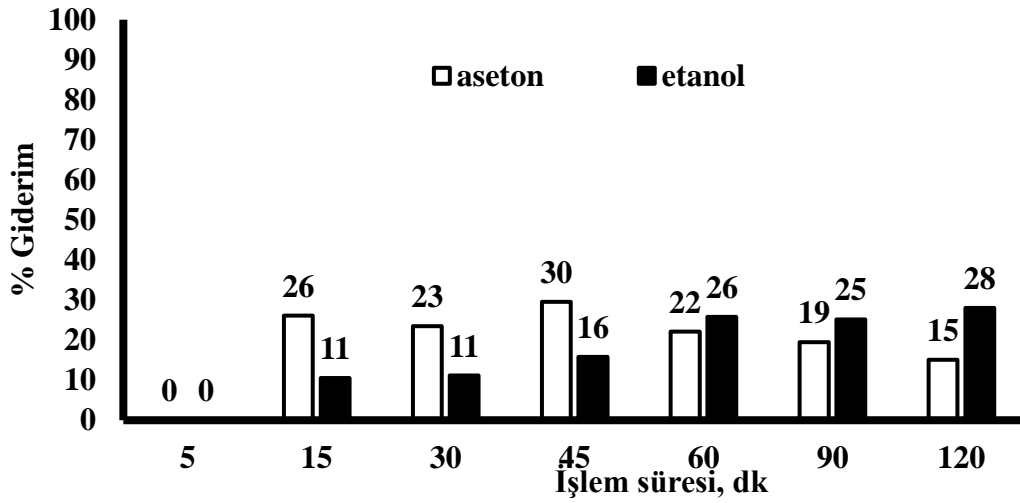
5 mg Flubendiamid'in 25 mL etanol içerisinde çözdürülerek hazırlanan karışım 500 mL distile suda seyreltilerek elde edilen 10 mg/L solüsyon elde edilmiştir.

Flubendiamide'nin etanollü çözeltisine 120 dakika boyunca UV-A uygulamasına O₂ ilavesi yapılmıştır. Şekil 4.3.'de UV-A + O₂ uygulamasında Flubendiamide'nin konsantrasyonlarında görülen değişim verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi UV-A uygulamasında sürece O₂ ilave edildiğinde Flubendiamide'nin konsantrasyon düzeylerinde giderim veriminin %63'e çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.3. UV-A + O₂ Uygulaması ile Flubendiamid'in etanollü çözeltisinin düzeylerinde görülen değişim

Şekil 4.4' de Flubendiamide'nin aseton ve etanol içerisindeki sulu çözeltilerinin sadece UV-A uygulamasına tabi tutulduğundaki giderim verimi karşılaştırılmıştır. Şekilden de görüleceği üzere aseton içerisinde ki Flubendiamide %15 oranında giderilirken, etanol içerisindeki Flubendiamide %28 oranında giderilmiştir.



Şekil 4.4. Flubendiamid'in aseton ve etanol içerisindeki sulu çözeltilerinin UVA uygulamasıyla giderimi

Villiers ve Marais (1987), aseton ve etanolün fotokimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini araştırdıkları bir çalışmada hem etanol hem de asetonun %5'lik konsantrasyonları oksijen gelişimi veya elektron taşınması üzerinde inhibe edici bir etkisi olmadığını veya bu etkinin yok denilecek kadar az olduğunu belirtmişlerdir. Ancak her iki kimyasalın daha yüksek konsantrasyonlarda inhibe edici özelliği olduğu sonucuna varmışlardır. %10'luk bir konsantrasyonda etanol oksijen oluşumunu ve elektron transportunu sırasıyla %36 ve %61 oranında inhibe ederken, %10'luk konsantrasyondaki aseton, oksijen oluşumunu tamamen inhibe ederken, elektron taşınması %76 oranında inhibe etmiştir (Villiers ve Marais 1987).

Yapmış olduğumuz deneysel çalışmada da Flubendiamid'in etanol ve aseton ile hazırlanmış iki farklı çözeltisi UV-A uygulamasına tabi tutulduğunda farklı yüzdelerde giderim olduğu görülmektedir. Etanol ile hazırlanan Flubendiamide çözeltide %28 oranında olurken, aseton ile hazırlanan çözeltide %15 oranındadır. Villiers ve Marais'in (1987) bulgularına benzer şekilde asetonun elektron taşınmasını, etanole oranla daha inhibe etmesinden kaynaklı Flubendiamid'in asetonlu çözeltisinde

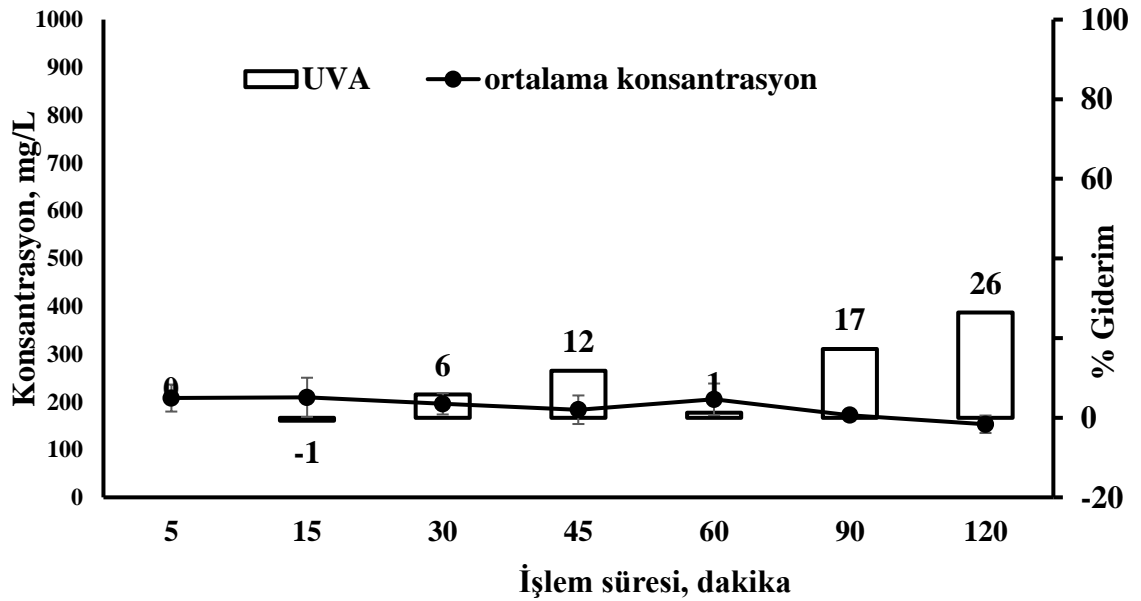
giderim verimin %15 iken, etanollü çözeltilinde giderim verimin %28 olduğu sonucuna varabiliriz.

4.2. UV-A VE UV-A + O₂ Uygulaması ile Imidacloprid'in Giderimi

6.25 mg Imidacloprid'in 250 mL distile suda seyreltilerek 25 mg/L solüsyon elde edilmiştir.

4.2.1. UV-A Uygulamasıyla Imidacloprid Giderimi

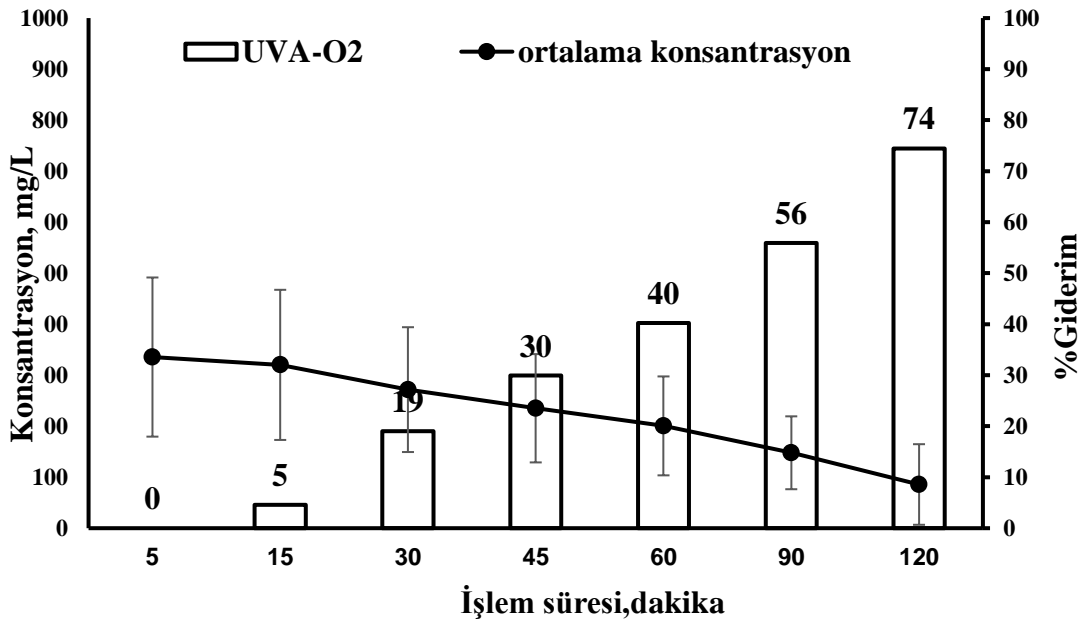
Şekil 4.5' de Imidacloprid'in sulu çözeltiline 120 dakika boyunca UV-A uygulandığında Imidacloprid konsantrasyonlarında görülen değişim verilmektedir. Şekle göre sadece UV-A ışınlarına maruz kalan Imidacloprid'in UV-A maruziyeti altında %26 oranında giderim verimi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. UV-A uygulamasıyla Imidacloprid düzeylerinde görülen değişim

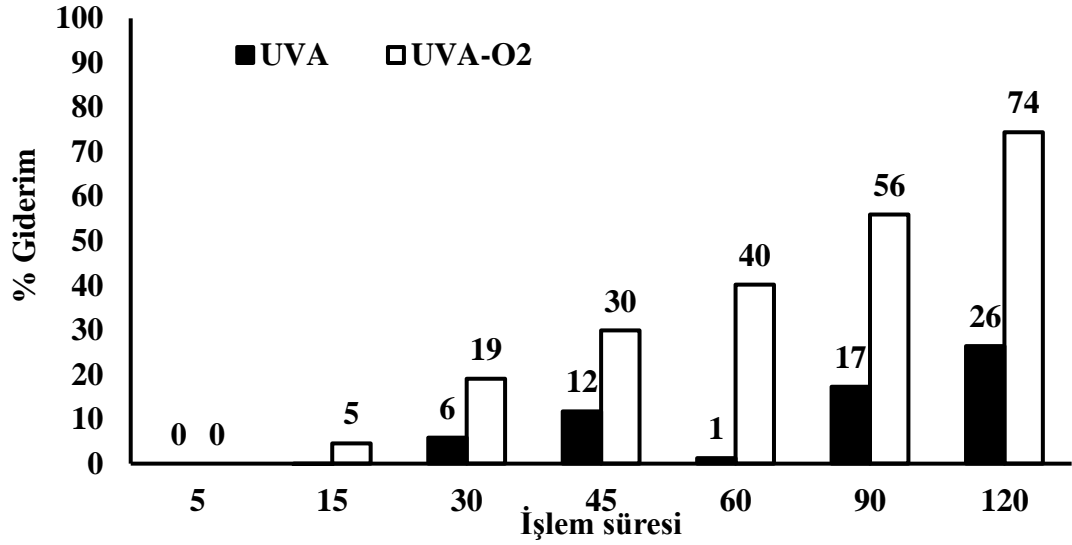
4.2.2. UV-A + O₂ Uygulamasıyla Imidacloprid Giderimi

Şekil 4.6.'da Imidacloprid'in 120 dakika boyunca UV-A + O₂ uygulaması ile konsantrasyonunda görülen değişim verilmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere sürece oksijen ilave edildiğinde giderim verimi %74 düzeyindedir.



Şekil 4.6. UV-A + O₂ uygulaması ile Imidacloprid düzeylerinde görülen değişim

Imidacloprid'in giderilmesi için yapılan deneysel çalışmada UV-A ve UV-A + O₂ uygulamalarının karşılaştırılması Şekil 4.7.'de gösterilmektedir. Imidacloprid'in UV-A ışınları altında giderimi ve oksijen ilavesi incelenmiştir. Imidacloprid'in UVA ışınlarına maruz kaldığında %30 oranında giderilirken oksijen ilave edildiği takdirde giderimin %75 oranında olduğu gözlenmiştir. Oksijenin elektron alıcı olarak hareket ederek bozunmayı artırıcı etkisi olduğunu söyleyebiliriz. Oksijenin Flubendiamide, Imidacloprid ve Clothianidin neonikotinoidlerin giderim verimini artırıcı etkisi Clothianidin'in giderimi kısmında ayrıntılı olarak ele alınacaktır.



Şekil 4.7. Imidacloprid'in UV-A ve UV-A + O2 uygulamaları

4.3. UV-A, UV-C, UV-A+TiO₂ ve UV-A+TiO₂+O₂ Uygulamaları ile Clothianidin'in Giderimi

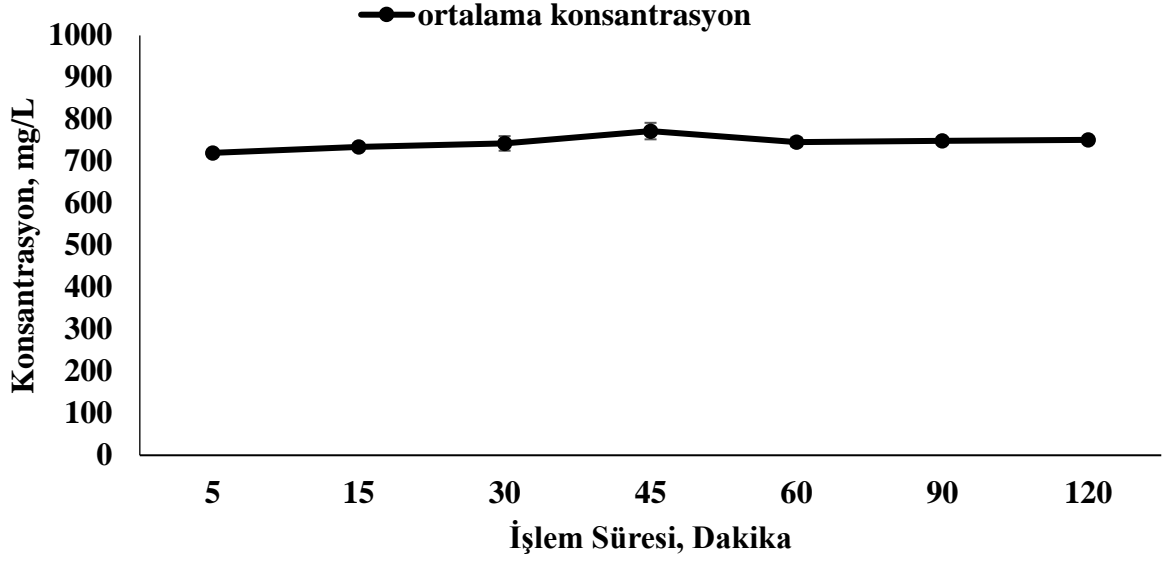
Çalışmada 5 mg Clothianidin'in 500 mL distile suda seyreltilerek elde edilen 10 mg/L Clothianidin sulu çözeltisi elde edilmiştir.

Clothianidin'in sulu çözeltisi, UV-A, UV-C, UV-A+TiO₂ ve UV-A+TiO₂+O₂ uygulamalarına tabi tutulmuştur.

4.3.1. UV-A Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi

Yapılan deneysel çalışmada Clothianidin'in sulu çözeltisi 120 dakika boyunca UV-A ışınlarına maruz bırakılmıştır. Şekil 4.8.' de Clothianidin'in UV-A uygulaması ile giderim verim gösterilmektedir. Şekilde, sadece UV-A ışınları ile uygulamaya tabi tutulan Clothianidin'in konsantrasyon düzeylerinde önemli bir değişim olmadığı, Clothianidin'in kararlı bir yapı gösterdiği görülmektedir. Affam ve Chaudhuri (2013), Chlorpyrifos, Cypermethrin ve Chlorothalonil pestisitlerinin UV-A uygulamasına ilave TiO₂ ve H₂O₂ ile giderimlerini araştırmışlardır (Affam ve Chaudhuri 2013). Yapılan çalışmada kullanılan pestisitlerin 320 nm'nin üzerinde UV ışınımını absorbe etmediği ve

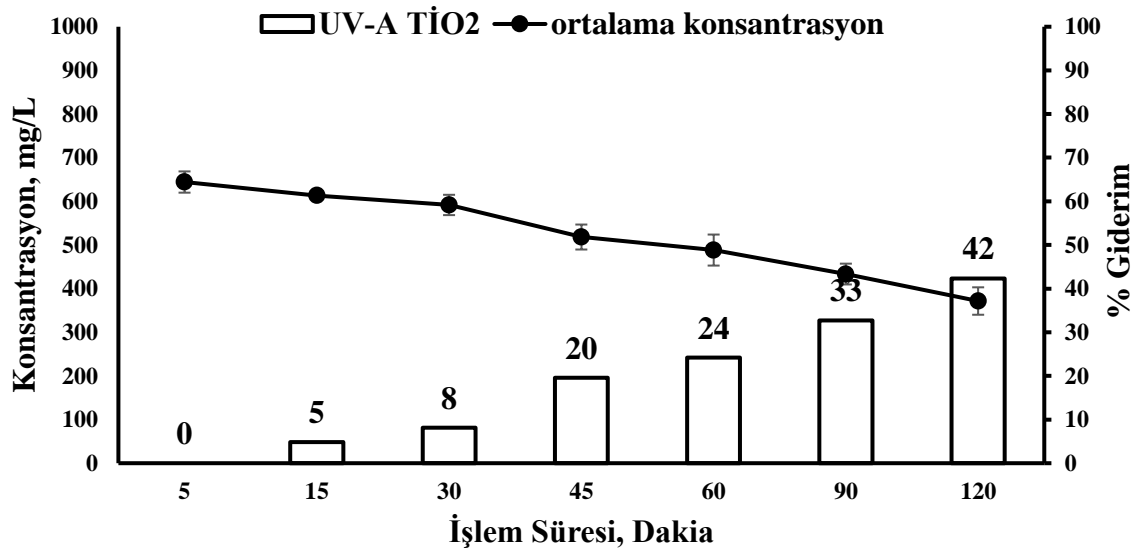
bu nedenle, sadece UV-A (365 nm) uygulaması ile yapılan deneylerde önemli derecede giderim olmadığı sonucuna varılmıştır (Affam ve Chaudhuri 2013). Bu çalışmada araştırma konusu olan Clothianidin pestisitinin Affam ve Chaudhuri (2013) tarafından araştırılan Chlorpyrifos, Cypermethrin ve Chlorothalonil pestisitlerine benzer şekilde UV-A maruziyeti altında kararlı olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4.8. UV-A uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim

4.3.2. UV-A + TiO₂ Uygulaması ile Clothianidin Giderimi

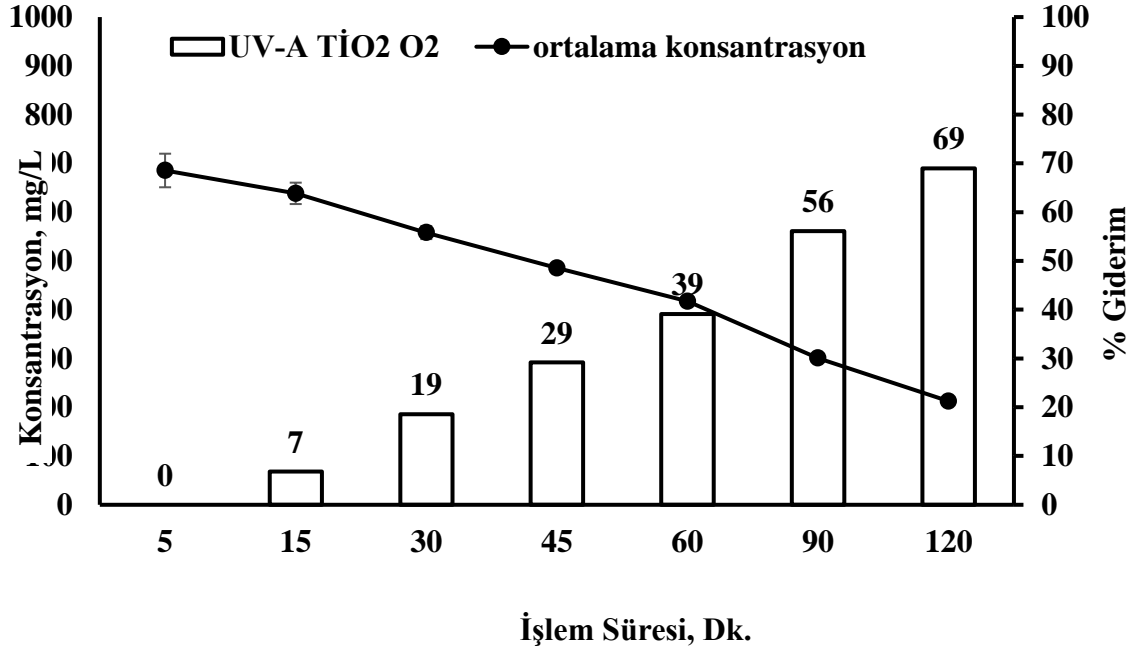
Şekil 4.9.'da 120 dakika boyunca UV-A + TiO₂ uygulamasına tabi tutulan Clothianidin'in konsantrasyon düzeylerindeki değişim görülmektedir. Clothianidin'in sulu çözeltisinin UV-A ışınlarına ilave TiO₂ yarı iletkeni ile yapılan uygulamada %42 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Chu ve Wong (2004), sadece UV-A fotolizin tek başına oldukça yavaş bir işlem olduğunu, ancak TiO₂ katalizörünün UV-A ışınları ile birlikte kullanıldığı durumlarda gerçekleşen bozunma reaksiyonlarının yaklaşık 3 ila 5 kat daha hızlı gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Chu ve Wong 2004). Clothianidin pestisitinin giderilmesi için uygulanan UV-A+TiO₂ uygulaması da benzer şekilde pestisit gideriminin tek başına uygulanan UV-A uygulamasına göre artırmıştır.



Şekil 4.9. UV-A+TiO2 Uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim

4.3.3. UV-A -TiO₂-O₂ Uygulaması ile Clothianidin Giderimi

120 dakika boyunca UV-A+TiO₂ uygulamasının oksijenle birlikte uygulanmasıyla Clothianidin'in konsantrasyon düzeylerindeki değişimi Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10. UV-A -TiO₂-O₂ uygulamasıyla Clothianidin düzeylerindeki görülen değişim

Şekil 4.11.'de Clothianidin giderimi için uygulanan, UV-A, UV-A+TiO₂ ve UV-A+TiO₂+O₂ uygulamalarının karşılaştırılması görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere tek başına UV-A uygulamasında önem arz edecek bir giderim gözlenmezken, UV-A+TiO₂ uygulamasında giderim oranı ciddi bir şekilde artış göstermiş, sürece oksijen ilave edilen UV-A+TiO₂+O₂ uygulaması ile birlikte bu oran daha da artmıştır.

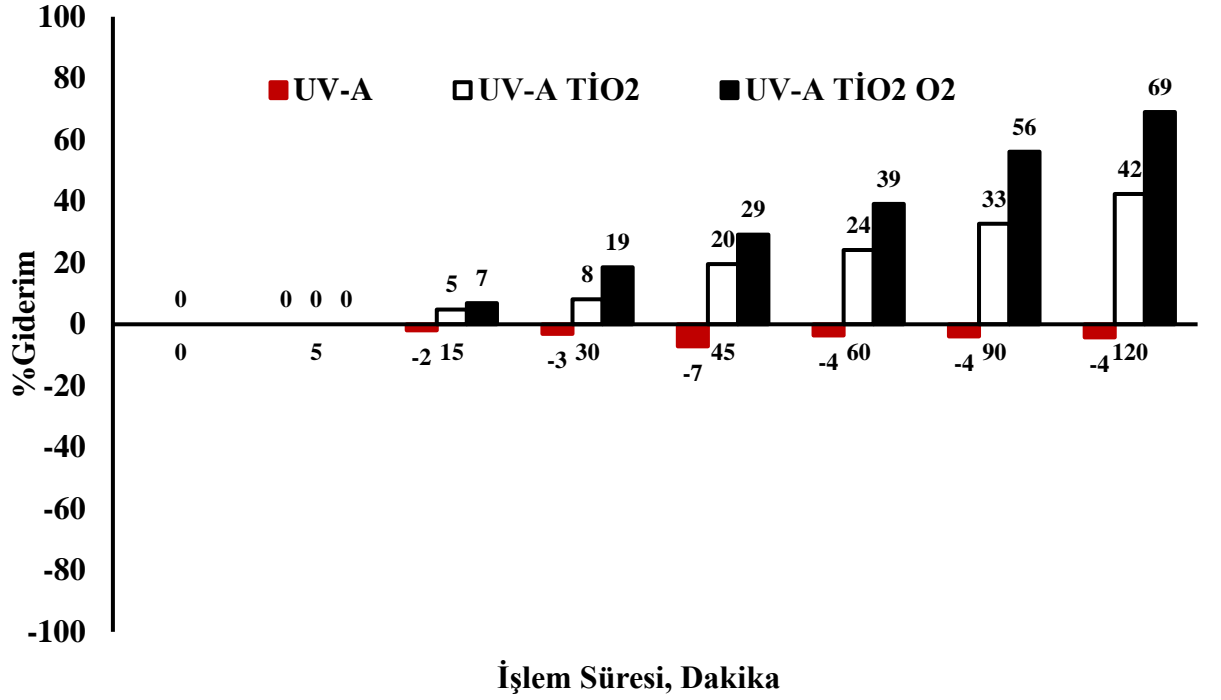
Zabar ve ark. (2011) , Tiametoksam, Imidacloprid ve Clothianidin'in sulu çözeltilerinin immobilize edilmiş TiO₂ ile fotokatalitik bozulmaya karşı duyarlılığını araştırmışlar ve Tiametoksam'ın %9.9, Imidacloprid'in %1.1 ve Clothianidin'in %8 oranında bozunduğu gözlemlemişlerdir. Zhang ve ark. (2008) yapmış oldukları deneysel çalışmada grafit benzeri karbonun TiO₂ yarı iletkeni ile UV ışınları altında fotokatalitik bozunmasını incelemişler, yarı iletken ve grafit benzeri karbon arasındaki elektronik temas olduğunu, enerjiyi yayan elektron deliği rekombinasyonunu en aza indirdiğini ve daha sonra UV ışınlarının da etkisiyle daha yüksek fotokatalitik aktiviteye yol açan

elektron deliği çiftlerinin verimli bir şekilde ayrılmasını sağladığı sonucuna varmışlardır (Zhang ve ark. 2008). Bu çalışmada da benzer şekilde UV-A uygulamasıyla birlikte TiO₂'nin sürece eklenmesi ile Clothianidin'in giderim veriminde önemli sayılabilecek düzeyde giderim verimi elde edilmiştir.

Banic ve ark. (2016) %70 Imidacloprid içeren Confidor 70-WG, %44.4 Tiacloprid içeren Calypso 480-SC, %20 Acetamiprid içeren Mospilon 20-SP VE %25 Thiomethoxam içeren Actora 25-WC neonikotinidlerinin fotokatalitik yöntemlerle giderimini araştırmışlardır. Yaptıkları araştırmanın bir parçası olarak %44.4 oranında Tiacloprid içeren Calypso 480-SC neonikotinoidinin UV-A uygulamasıyla birlikte Oksijen ilavesi yapılarak fotokatalitik performansı ölçtükleri çalışmada, sadece UV-A uygulamasına maruz bırakılan örnek ile oksijen ilaveli örnek karşılaştırılmış ve sürece oksijen ilavesinin giderim verimini arttırdığı sonucuna varılmıştır (Banic ve ark. 2016). Bu sonuçlar oksijen varlığının fotokatalitik süreçte çok etkili bir faktör olabileceğini açıkça göstermektedir (Banic ve ark. 2016) . Katalizör yüzeyinde adsorbe edilen oksijen, elektron alıcısı olarak hareket eder ve bozunma prosesinden sorumlu diğer aktif radikalleri oluşturur (Banic ve ark. 2016). Reaksiyon içerisindeki O₂ iletken bant e⁻ 'larını hapsederek süperoksit (O₂⁻) iyonlarını oluşturur ve böylece e⁻ delik eşleşmesini geciktir (Mengyue ve ark. 1995).



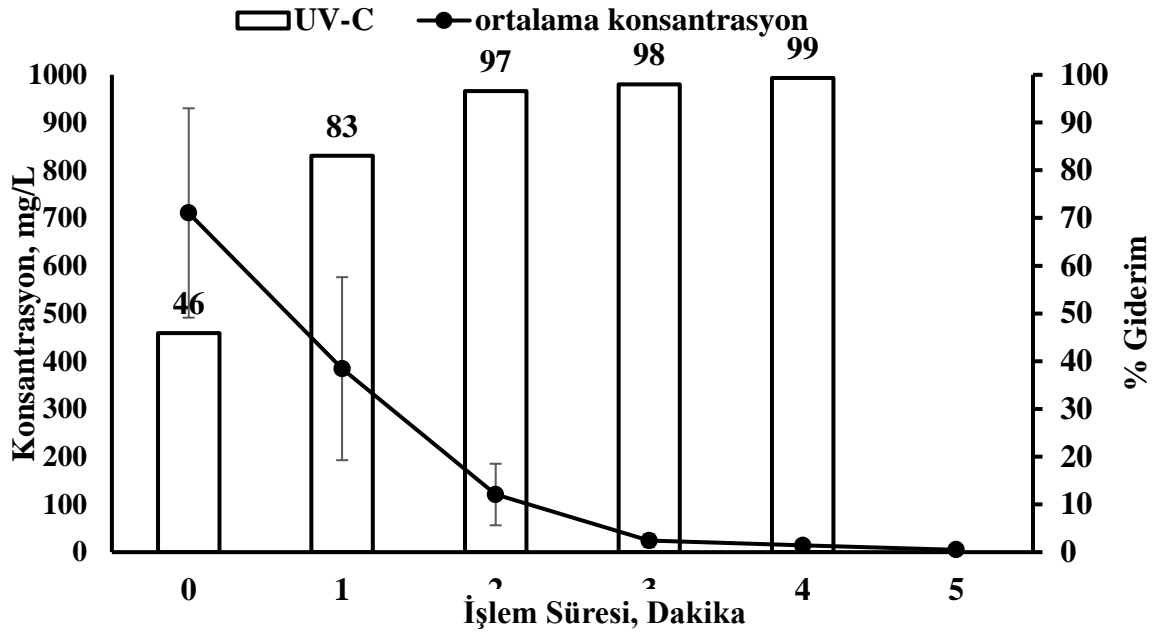
Serbest radikaller eşlenmemiş elektron bulundurduklarından dolayı diğer maddelerle kolaylıkla reaksiyona girebilmektedir (Karabulut ve ark. 2016). Bu çalışmada Banic ve ark. (2016) bulgularına benzer şekilde oksijeninin fotokatalitik bozunmayı sağlayan aktif radikalleri oluşturarak Clothianidin'in bozunmasını artırdığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.11. Clothianidin'in UVA, UVA-TiO₂ ve UVA-TiO₂-O₂ uygulamaları

4.3.4. UV-C Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi

Yapılan bu deneysel çalışmada Clothianidin'in sulu çözeltisi sadece UV-C ışınlarına maruz bırakılarak giderimi Şekil 4.12.'de görülmektedir. Şekilden de görüleceği üzere Clothianidin pestisiti 5 dakika gibi kısa bir süre içerisinde yaklaşık olarak %100 verimle giderilmiştir. Bustos ve ark. (2019) Dichlorvos adlı organofosfor pestisitinin UV-C (254nm) uygulamasıyla oksijen varlığında ve yokluğunda fotodegradasyonu araştırıldığı çalışmada sadece UV-C ışınlarına maruz bırakılan örneğin %71 oranında giderildiği gözlenmiştir. Bu durumdan yola çıkılarak UV-C ışınlarının ROS (Reaktif Oksijen Türleri) oluşumuna katkıda bulunduğu gözlenmiştir (Bustos ve ark., 2019). De Laat ve ark. (1999) UV-C ışıklarının, organik kirleticilerin giderilmesine neden olan OH radikallerini üretimine etki ettiğini belirtmişlerdir. UV-C uygulamasının ROS oluşumuna katkı sağlamasından dolayı bu süreçte oluşan serbest radikaller tarafından, bu çalışmada Clothianidin'in hızlı bir şekilde giderilmesi ile benzer şekilde pestisitlerin hızlı bir şekilde giderildiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.12. UV-C uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim

5. SONUÇ

Tarımsal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan, çevreye ve insanlara zararları bulunan ve doğada kalıcılık gösteren pestisitlerin yeraltı ve yerüstü sularına karışma ihtimali yüksek olan pestisitlerin arıtılması önem arz etmektedir. Klasik arıtma yöntemleri ile giderilmeleri mümkün olmayan mikro kirleticilerin giderilmesi için ileri oksidasyon yöntemlerine başvurulduğu bilinmektedir. Yapılan bu çalışmada Flubendiamide, Imidacloprid ve Clothianidin yeni nesil pestisitlerinin ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılması araştırılmıştır.

UV-A uygulaması ile Flubendiamide'in asetonlu çözeltisinde %15 oranında, etanollü çözeltisinin %28 oranında, Imidacloprid'in %26 oranında giderildiği gözlemlenirken, Clothianidin pestisitinin stabil kaldığı gözlemlenmiştir. UV-A uygulamasına oksijen ilave edilen çalışmalarda da ise Flubendiamide'nin etanollü çözeltisinde %63 oranında giderim verimi elde edilirken, Imidacloprid' in %74 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Tek başına yeterli önemli düzeyde giderim verimi elde edilemeyen UV-A uygulamasında, sürece oksijen dahil edilerek olumlu düzeyde giderim verimi elde edilebileceği gözlemlenmiştir.

UV-A+TiO₂ uygulaması ile yarı iletken olan TiO₂'nun sürece dahil olmasıyla giderim veriminin düzeyleri araştırılmış ve Clothianidin'e tek başına uygulanan UV-A uygulamasında giderim elde edilemezken, TiO₂ yarı iletkeni ile %42 düzeylerinde giderim verimi elde edilmiştir. Clothianidin'in UV-A+TiO₂ uygulamasında sürece oksijen dahil edilerek oksijenin giderim verimine olan katkısının incelendiği çalışmada ise giderim verimi %42'den %69 oranına çıktığı gözlemlenmiştir. Clothianidin'in gideriminde uygulanan UV-C uygulamasında 5 dakika gibi kısa bir süre içerisinde Clothianidin'in %100'e varan bir verimle giderildiği görülmüştür.

Yapılan uygulamalar incelendiğinde uygulanan yöntemlerin kimyasal yapıları farklı pestisitler üzerinde büyük oranda benzer giderim verimlerinin elde edildiği söylenebilmektedir.

Pestisitlere uygulanan UV-A ve UV-A+TiO₂ uygulamalarına oksijen ilave edilerek %60'dan fazla giderim elde edilebilir. Bununla beraber Clothianidin gideriminde UV-C uygulamasında suyun pH gibi karakteristik özelliklerini de etkileyebilecek kimyasal ilavesine gerek duyulmadan, kısa süre içerisinde %100'e varan giderim sağladığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Affam, A., Chaudhuri. M., 2013.** Degradation of Pesticides Chlorpyrifos, Cypermethrin and Chlorothalonil in Aqueous Solution by Tio₂ Photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 130: 160-165.
- Akbal F., Balkaya N., 2002.** Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri, *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 4: 47-55.
- Akbal, F., Balkaya, N. 2002.,** Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri. *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 4: 47-55.
- Altıkat, A., Turan, T., Torun, F., Bingü. Z., 2009.** Türkiye’de Pestisit Kullanımı ve Çevreye Olan Etkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40: 87-92.
- Anderson, J.C., Dubetz,C.P., Palace.V.P., 2015.** Neonicotinoids in the Canadian Aquatic Environment: A Literature Review on Current Use Products with a Focus on Fate, Exposure, and Biological Effects, *Science of The Total Environment*, 505: 409-422.
- Anonim, 2003.** Pesticide fact sheet: clothianidin. ABDEPA, http://www.epa.gov/opp00001.chem_actions/registra/fs_PC-044309_30-May-03.pdf.
- Anonim, 2008.** Pesticide Fact Sheet:Flubendiamide. ABDEPA, https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-027602_01-Aug-08.pdf.
- Anonim, 2012.** Pestisitler, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2012, Ankara.
- Anonim, 2013.** Commission Implementing Regulation. European Medicines Agency, 2013,
- Anonim, 2018.** Neonicotinoid Grubu Aktif Maddelerin Yasaklanması ve Kısıtlanması Hk., T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, 2018, Ankara.
- Anonim, 2019a.** Pesticides, World Health Organization
- Anonim,2019b.** TUİK, Tarımsal İlaç Kullanımı, Türkiye Statistlik Kurumu, Ankara.
- Arias-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J.C. ve GarcıoRıo, L.,2008.** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agriculture,Ecosystems and Environmental*, 123, 247-260.

- Arslan, S. 2016.** Türkiye’de Pestisit Kullanımı Ve Çevresel Etkiler. 7. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi, Ankara.
- Badawy, M. I., Ghaly, M. Y., Gad-Allah, T.A. , 2006.** Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination*, 194(1-3): 166-175.
- Banerjee, K., Patil, S.H., Dasgupta, S., Oulkar, D.P., Adsule, P.G., 2008.** Sorption of Thiamethoxam in Three Indian Soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 43: 151-156.
- Banic, N.D., Abromovic, B.F., Sojic, D.V., Krstic, J.B., Fincur, N.L., Bockovic, I.P., 2016.** Efficiency of Neonicotinoids Photocatalytic Degradation by Using Annular Slurry Reactor. *Chemical Engineering Journal*, 286: 184–190.
- Bass, C., Field, L., 2018.** Neonicotinoids. *Current Biology*, 28(14).
- Blanken, J.J., Langevelde, F., Dooremalen, C., 2015.** Interaction between Varroa Destructor and Imidacloprid Reduces Flight Capacity of Honeybees. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 282: 1820.
- Brillas, E., Banos, M.A. ve Garrido, J.A., 2003.** Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2- methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Portugaliage Electrochimca. Acta*, 48 (12):1697–1705.
- Budarz, J.F., Cooper, E.M., Gardner, C., Hodzic, E., Ferguson, P.L., Gunsch, C.K., Wiesner, M.R., 2017.** Chlorpyrifos degradation via photoreactive TiO₂ nanoparticles: Assessing the impact of a multi-component degradation scenario. *Journal of Hazardous Material*, 372: 61-68.
- Burrows, H.D., Canle L, M., Santaballa, J.A., Steenken, S., 2002.** Reaction Pathways and Mechanisms of Photodegradation of Pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 67: 71-108.
- Bustos, N., Cruz-Alcalde, A., Iriel, A., Cirelli, A.F., Sans, C., 2019.** Sunlight and Uvc-254 Irradiation Induced Photodegradation of Organophosphorus Pesticide Dichlorvos in Aqueous Matrices. *Science of the Total Environment*, 649 : 592-600.
- Carson, R. 1994.** Silent Spring. Houghton Mifflin Company. Boston, 368.

- Cernigoj, U., Stangar, U.L., Trebse, P., 2007.** Degradation of Neonicotinoid Insecticides by Different Advanced Oxidation Processes and Studying the Effect of Ozone on TiO₂ Photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 75(3-4): 229-238.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A.R., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E., 2000.** Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art. *Water Research* 34: 366-377.
- Chu, W., Wong, C.C., 2004.** The Photocatalytic Degradation of Dicamba in TiO₂ Suspensions with the Help of Hydrogen Peroxide by Different near Uv Irradiations. *Water Research*, 38: 1037-1043.
- Das, S.K., Mukherjee, I., Roy, A., 2017.** Flubendiamide as New Generation Insecticide in Plant Toxicology: A Policy Paper. *Advances in Clinical Toxicology*, 2(2).
- De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S., Legube, B., 1999.** Comparative Study of the Oxidation of Atrazine and Acetone by H₂O₂/Uv, Fe(II)/ Uv, Fe(III)/H₂O₂/Uv and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* 39: 2693–2706.
- De, A., Bose, R., Kumar, A., Mozumdar, S., 2014.** Pesticide: Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles: Ed: Springer, 15-23.
- Deng, Y., Zhao, R., 2015.** Advanced Oxidation Processes (Aops) in Wastewater Treatment." *Current Pollution Reports*, 1:167-176.
- Ensley, S., 2007.** Imidacloprid: Veterinary Toxicology: Elsevier, 505-507.
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L., Elsner, M., 2013.** Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities. *Article in Science*, 341
- Fırat, Ö., Aytekin, T., 2018.** Neonikotinoid İsektisit Thiametoksamin Oreochromis Niloticus'ta Oksidatif Stres Parametreleri Üzerine Etkisi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20(2):224-234.
- Fossen, M., 2006.** Environmental Fate of Imidacloprid. Department of Pesticide Regulation. Sacramento.
- Gervais, J. A., Luukinen, B., Buhl, K., Stone, D., 2010.** Imidacloprid Technical Fact Sheet. Oregon State University Extension Services. <http://npic.orst.edu/factsheets/archive/imidacloprid.html>.
- Gibbons, D., Morrissey, C., Mineau, P., 2015.** A Review of the Direct and Indirect Effects of Neonicotinoids and Fipronil on Vertebrate Wildlife. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1): 103-118.

- Goulson, D., 2013.** An overview of the environmental risk posed by neonicotinoid insecticides. *Journal of Applied Ecology*, 50: 977-987.
- Göktürk, F.A., 2007.** Pestisit Endüstrisi Atıksularının Fenton Prosesi ile Arıtımı. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya.
- Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., 1997.** Pestisitler. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi. T.C. Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., 2005.** TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44.
- Jeschke, P., 2011.** Insecticides: Modern Crop Protection Compounds, Editörler: Kramer, W., Schirmer, U., Jeschke, P., Witschel, M., s. 929-933.
- Karabulut, H., Gülay, M.Ş., 2016.** Serbest Radikaller, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi* , 4: 50-59.
- Kaymak S., Serim A.T., 2015.** Pestisit Sektöründe Araştırma ve Geliştirme, *Meyve Bilimi*, 2 (1): 27-34.
- Khan, S.H., Pathak, B., 2018.** Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of chlorpyrifos by novel Fe:ZnO nanocomposite material. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 3(1).
- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2003.** Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions Using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(4): 319-335.
- Kovganko, N.V., Kashkan Z., 2004.** Advances in the synthesis of neonicotinoids, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 40(12):1709-1726.
- Küni, G., 2009.** Reaktif Kırmızı 195 Azo Boyarmaddesinin İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Parçalanması. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Adana.
- Lebik-Elhadi, H., Frontistis, Z., Ait-Amar, H., Amrani, S., Mantzavinos, D., 2018.** Electrochemical oxidation of pesticide thiamethoxam on boron doped diamond anode: Role of operating parameters and matrix effect. *Process Safety and Environmental Protection*, 116: 535-541.

- Lorret,O., Francova, D., Waldner, G., Stelzer, N., 2009.** W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1-2-7): 39-46.
- Meijide, J., Gomez, J., Pazos, M., Sanroman, M.A., 2016.** Degradation of Thiamethoxam by the Synergetic Effect between Anodic Oxidation and Fenton Reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 319: 43-50.
- Mengyue, Z., Shifu, C., Yaowu, T., 1995.** Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides Using Thin Films of TiO₂ . *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 64:339-344.
- Odabaşı, S., Maryam, B., Büyükgüngör, H., 2017.** Fenton ve Fotofenton Prosesleri ile Atıksudaki Aspirinin Giderim Verimliliğinin Karşılaştırılması. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6: 326-332.
- Öncüer, C., 1995.** Tarımsal Zararlılarla Savaş Yöntemleri Ve İlaçları. Aydın.
- Özdemir, N., 2017.** Neonikotinoid Pestisitler Ve Arı Sağlığına Etkileri. *Uludağ Arıcılık Dergisi*, 44-48.
- Parson, S., 2002.** Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.London
- Pignatello, J.J. 1992.** Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide, *Environmental Science and Technology*, 26 (5): 944–951.
- Pretty J., Bharucha Z.P. 2015.** Integrated Pest Management for Sustainable Intensification of Agriculture in Asia and Africa, *Insects*, 6 (1):152-182
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang,J., Horiuchi,Y., Anpo,M., W. Bahnemann, D.W., 2014.** Understanding Tio₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114.
- Solmaz, S.K.A., Azak, H., Üstün, E.G., Morsünbül, T., 2010.** Pestisit Gideriminde Fenton Proseslerinin Kullanımına Yönelik Bir Envanter Çalışması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15.
- Stokstad, E., 2018.** European Union Expands Ban of Three Neonicotinoid Pesticides. Science Magazine, <https://www.sciencemag.org/news/2018/04/european-union-expands-ban-three-neonicotinoid-pesticides-27.04.2018>.

- Sur, R., Stork, A., 2003.** Uptake, Translocation and Metabolism of Imidacloprid in Plants. *Bulletin of Insectology*, 35-40.
- Şam, E.D., Ürgen, M., Tepehan, F.Z., 2007.** TiO₂ Fotokatalistleri. *İTÜ Dergi*, 6: 81-92.
- Teixeira, A., Luís., Andaloro J., 2013.** Diamide Insecticides: Global Efforts to Address Insect Resistance Stewardship Challenges. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 106(3): 76-78.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Moon, I.S., 2008.** A Review on Uv/TiO₂ Photocatalytic Oxidation Process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1): 64-72.
- Tohnishi, M., Nakao, H., Furuya, T., Seo, A., Kodama, H., Tsubata, K.,Fujioka, S., Kodama, H., Hirooka, T., Nishimatsu,T., 2005.** Flubendiamide, a Novel Insecticide Highly Active against Lepidopterous Insect Pests. *Journal of Pesticide Science* 30(4): 354-360.
- Tokumoto, J., Danjo, M., Kobayashi, Y., Kinoshita, K., Omotehara, T., Tatsumi, A., Hashiguchi, M., Sekijima, T., Kamisoyama, H., Yokoyama, T., Kitagawa,H., Hoshi,N., 2013.** Effects of Exposure to Clothianidin on the Reproductive System of Male Quails. *Journal of Veterinary Medical Science* 75:755-760.
- Toros, S., Maden, S., 1999.** Tarımsal Savaş Yöntem Ve İlaçları. Ankara.
- Villiers, O.T., Marais, H.J.,1987.** Effect of Ethanol and Acetone on Photochemical Reactions in Isolated Chloroplasts of Phaseolus Vulgari. *South African Journal of Botan* 53(1): 103-104.
- Zabar, R., Dolenc, D., Jerman, T., Franko, M.,Trebse, P., 2011.** Photolytic and Photocatalytic Degradation of 6-Chloronicotinic Acid. *Chemosphere*, 85: 861-868.
- Zhang,L., Fu, H., Zhu, Y., 2008.** Efficient Tio₂ Photocatalysts from Surface Hybridization of Tio₂ Particles with Graphite-Like Carbon. *Advanced Functional Materials*, 18: 2180-2189.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gizem Evrim DİLCAN
Doğum Yeri ve Tarihi : Niğde 27.10.1989
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Niğde Anadolu Lisesi
Lisans : Uludağ Üniversitesi
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : TAT Gıda Sanayi A.Ş. (Kasım 2015 – Mart 2016)

İletişim (e-posta) : gizemdilcan@gmail.com

Yayımları :

Salihoglu, G., Dilcan, G.E., Kralj, M., Trebse, P. 2019. Fotokatalitik Yöntemlerle Pestisit Giderimi: Clothianidin Örneği. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi 16:855-862.

Dilcan, G.E., Kralj, M., Trebse, P., Salihoglu, G. 2018. Neonikotinoid Türü Bir Pestisit Olan Clothianidin'in İleri Oksidasyon Yöntemleriyle Giderimi, Uluslararası Tarım, Çevre ve Sağlık Kongresi, 26-28 Ekim 2018, Aydın.

Dilcan, G.E., Kralj, M., Trebse, P., Salihoglu, G. 2018.Sulardaki Pestisit Kirliliği ve Giderim Yöntemleri, Uluslararası Su ve Çevre Kongresi, 22-24 Mart 2018, Bursa.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	Gizem Evrim DİLCAN
Tez Adı	İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE İNSEKTİSİT GİDERİMİ
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Tez Türü	Yüksek Lisans
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Güray Salihoğlu
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input checked="" type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih :29/10/2019

İmza : 