



**FENOLİK TÜREVLERİN SUBSTUTİENT TÜR/SAYI
VE POZİSYONLARININ BAZI İLERİ OKSİDASYON
PROSESLERİYLE TOKSİSİTE GİDERİMİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Şeyda Deniz AYDIN

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimler Bilim Dalı

Doç. Dr. Zeynep CEYLAN

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FENOLİK TÜREVLERİN SUBSTITÜENT TÜR/SAYI VE POZİSYONLARININ
BAZI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİYLE TOKSİSİTE GİDERİMİ
ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**



Şeyda Deniz AYDIN

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Bilimler Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**FENOLİK TÜREVLERİN SUBSTİTÜENT TÜR / SAYI VE
POZİSYONLARININ BAZI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİYLE
TOKSİSİTE GİDERİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Zeynep CEYLAN danışmanlığında, Şeyda Deniz AYDIN tarafından hazırlanan bu çalışma, 21/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Çevre Bilimleri Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği / ~~oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Senar AYDIN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Alper NUHOĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. Zeynep CEYLAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu .11../04../2019.. tarih ve .16../.24..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FENOLİK TÜREVLERİN SUBSTUTİENT TÜR/SAYI VE POZİSYONLARININ BAZI İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİYLE TOKSİSİTE GİDERİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Şeyda Deniz AYDIN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Zeynep CEYLAN

Bu çalışmada; gerek USEPA (Aralık-2014), gerekse Avrupa Birliği tarafından (2455/2001/CE) temiz su yasası kapsamında öncelikli toksik kirleticiler listesine girmiş, halk sağlığı ve sucul ekosistem açısından ciddi tehditler oluşturan , kloro ve nitro substitue fenol türevlerinden , endüstride en yoğun kullanılan 4 farklı fenol türevi seçilerek toksisitesi , giderimi ve parçalanabilirliği araştırılmıştır. Özellikle substituent türü , substituent pozisyonu ve substituent sayısının toksisite üzerine etkilerini ortaya koyabilme adına substitue fenol türevinin (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF, 2,4-DNF) sentetik numuneleri hazırlanarak proses öncesi ve sonrası (fenton/fenton benzeri) toksisite ölçümleri yapılmıştır.

İnsani ve endüstriyel faaliyetlerden dolayı atık sulardaki ve yüzeyel sulardaki varlığı, biyoakümülayona yatkınlıkları, kanserojen etkileri, yüksek toksisite ve zayıf biyobozunurlukları ile acilen çözüm bekleyen potansiyel bir problem olarak karşımıza çıkan kloro ve nitro fenollerin parçalanabilirliği; Fenton ve Fenton Benzeri Prosesleri (optimal koşullarda) uygulanarak, model kirletici konsantrasyonları, KOİ ve TOK parametreleri ölçülmek suretiyle, toksisite ölçümleri ise fotobiyoluminesans yöntemi üzerine kurulmuş DIN/EN/ISO 11348-2 standart metoduna göre *Vibrio fischer* bakterileri kullanılarak araştırılmıştır. Kirleticilerin toksisitelerinin istatistiksel analizi ise One Way ANOVA testi ile yapılmıştır.

Çalışmanın birinci aşamasında; kirleticilerimizin (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF, 2,4-DNF) Fenton Prosesi sonrası model kirletici giderim verimleri %95-100 aralığında, KOİ giderim verimleri %64-85 aralığında, TOK giderim verimleri ise %52-66 aralığında, Fenton Benzeri Prosesi sonrasında ise model kirletici giderim verimleri %92-100 aralığında, KOİ giderim verimleri %60-77 aralığında, TOK giderim verimleri ise %40-61 aralığında gözlemlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise; kirleticilerimizin proses öncesi yapılan toksisite ölçümleri sonucunda EC₅₀(mg/L) ve Toksik Birim değerleri (TB); sırasıyla 2-KF için 8,10-12,34, 2,4-DKF için 2,24-44,67, 2-NF için 13,43-7,44, 2,4-DNF için 8,92-11,21 olarak ölçülürken proses sonrasında EC₅₀ hatta EC₂₀ ve TB değerlerinin gözlemlenemeyecek derecede düştüğü belirlenmiştir.

Substituent olarak klorun nitroya göre toksik etkisinin daha yüksek olduğu ve de substituent sayısı arttıkça toksisitenin arttığı ancak 2- yani orto pozisyonunda bağlı olan gerek klor gerekse nitro grubunun fenolün -OH grubuyla cis pozisyonunda 5 ve 6 üyeli H-köprü bağı yaparak halka oluşturduğu için inaktif duruma geçip beklenildiği kadar toksisite üzerine etki gösteremediği de ortaya konmuştur.

2019, 100 Sayfa

Anahtar Kelimeler: İleri Oksidasyon Prosesi, Klorofenoller, Nitrofenoller, *Vibrio fischer*, Akut Toksisite, Fenton, Fenton-Benzeri

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF SUBSTITUENT TYPE / NUMBER AND POSITION OF PHENOLIC DERIVATIVES ON TOXICITY REMOVAL BY SOME ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Şeyda Deniz AYDIN

Atatürk University

Faculty of Engineering

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

The Degree of Master of Science in Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zeynep CEYLAN

This study researched the chloro and nitro substituent phenol derivatives intensely used in industry forming a serious threat to public health and aqueous ecosystems which are included in the priority toxic pollutant list within the scope of clean water regulations in the US EPA (December 2014) and in the European Union (2455/2001/CE). The most commonly used 4 different chloro and nitro substituent phenol derivatives were chosen and toxicity, removal and degradability was researched. In the name of revealing the effects of the substituent type, substituent position and substituent number on toxicity, especially, synthetic samples of the substituent phenol derivatives were prepared (2-CP, 2,4-DCP, 2-NP, 2,4-DNP) and toxicity measurements were performed before and after processing (Fenton/Fenton-like).

With presence in wastewater and surface waters due to human and industrial activities, tendency toward bioaccumulation, cancerogenic effects, high toxicity and weak biodegradability causing potential problems, the degradability of chloro and nitro phenols was investigated with the Fenton and Fenton-like processes. These processes were applied in optimal conditions, with the model pollutant concentrations, COD and TOC parameters measured and toxicity measurements performed using a photobioluminescence method with *Vibrio fischer* bacteria according to the DIN/EN/ISO 11348-2 standard method. Statistical analysis of the toxicity of pollutants was performed with the one-way ANOVA test.

In the first stage of the study, the pollutants (2-CP, 2,4-DCP, 2-NP, 2,4-DNP) were found to have removal efficiency of 95-100%, COD removal efficiency of 64-85% and TOC removal efficiency of 52-66% after the Fenton process. For the Fenton-like process, the removal efficiency for model pollutants was observed to be 92-100% with COD removal efficiency of 60-77% and TOC removal efficiency of 40-61% for the pollutants respectively.

In the second stage of the study, at the end of toxicity measurements of pollutants before processing, EC_{50} (mg/L) and toxic unit values (TU) were 8,10-12,34 for 2-CP, 2,24-44,67 for 2,4-DCP, 13,43-7,44 for 2-NP and 8,92-11,21 for 2,4-DNP. After processing, it was determined that EC_{50} and even EC_{20} and TU values fell to unobservable levels.

The chloro substituent had higher toxic effect compared to nitro and as the number of substituents increased the toxicity increased. With bonding in the 2- or ortho position for both chloro and nitro groups, they bond with the 5- and 6-member H-bridge bond in cis position on the phenol -OH group to form a ring and become inactive. However, this was revealed not to have the expected effect on toxicity.

2019, 100 Pages

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Chlorophenols, Nitrophenols, *Vibrio fischeri*, Acute Toxicity, Fenton, Fenton-Like

TEŞEKKÜR

Çalışmamın yürütülmesinde bilgi birikimi ve önerileriyle beni yönlendiren, göstermiş olduğu yakınlıkla destek olan değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Zeynep CEYLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmama yönelik sorularımı içtenlikle cevaplayarak gösterdikleri ilgi için Sayın Arş. Gör. Onur SÖZÜDOĞRU, Sayın Arş. Gör. Atilla TAŞDEMİR ve Çevre Yüksek Mühendisi Sayın Şahin KORKMAZ'a teşekkür ederim.

Toksisite çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Senar AYDIN'a, Sayın Doç. Dr. Fatma BEDÜK ile Sayın Dr. Öğr. Üyesi Arzu ULVİ'ye teşekkür ederim.

İstatistiksel analizimde yardımlarını esirgemeyen Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Zootekni bölümündeki Sayın Dr. Öğr. Üyesi Aycan Mutlu YAĞANOĞLU'na teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme bana gösterdikleri özen ve sevgiden dolayı hissettiğim minnettarlığı belirtmek isterim.

Şeyda Deniz AYDIN

Şubat, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Fenoller Hakkında Genel Bilgi.....	3
2.2. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları.....	4
2.3. Klorofenoller ve Nitrofenoller.....	5
2.3.1. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
2.3.2. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin kullanım alanları	9
2.3.3. Kloro ve Nitrofenollerin Çevredeki Akıbeti	11
2.3.3.a. Kloro ve Nitrofenollerin Sudaki Akıbeti	11
2.3.3.b. Kloro ve Nitrofenollerin Havadaki Akıbeti.....	12
2.3.4. Kloro ve Nitrofenollerin Canlılar Üzerindeki Etkileri	13
2.4. Fenol ve Kloro/Nitrofenollerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri.....	15
2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri.....	18
2.5.1. Fenton prosesi.....	20
2.5.1.a. Fenton prosesini etkileyen faktörler	21
2.5.1.b. Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları.....	23
2.5.2. Fenton benzeri prosesi.....	23
2.6. Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerinin Karşılaştırması	24
2.7. Kloro ve Nitrofenollerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi	24
2.8. Toksisite	27
2.8.1. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin toksisiteleri.....	29
2.8.2. Ekotoksisite ölçüm yöntemleri	32
2.8.2.a. Akut toksisite testleri	33

2.8.2.b. Kronik toksisite testleri	34
2.8.3. <i>Vibrio fischeri</i> bakterileri ile akut toksisite ölçümü	36
2.8.3.a. <i>Vibrio fischeri</i> toksisite testinin özellikleri	37
2.9. Literatür Özetleri	38
3. MATERYAL ve METOD	41
3.1. Materyal	41
3.1.1. Kloro ve Nitrofenoller	41
3.1.2. H ₂ O ₂ çözeltisi	41
3.1.3. Fe ⁺² çözeltisi	41
3.1.4. Fe ⁺³ çözeltisi	41
3.1.5. NaOH çözeltisi	42
3.1.6. H ₂ SO ₄ çözeltisi	42
3.1.7. 4-aminoantipirin çözeltisi	42
3.1.8. Potasyum ferrisiyanid çözeltisi	42
3.1.9. Parçalama çözeltisi	42
3.1.10. Asit çözeltisi	42
3.1.11. NH ₄ OH çözeltisi	43
3.1.12. Fosfat tampon çözeltisi	43
3.1.13. Amonyum molibdat tetrahidrat	43
3.1.14. Potasyum hidrojen ftalat çözeltisi	43
3.1.15. Reaktivasyon solüsyonu	43
3.1.16. NaCl	43
3.2. Yöntem	44
3.2.1. Saf su	44
3.2.2. Numunelerin analizi	44
3.2.3. UV-VIS spektrofotometre	44
3.2.4. KOİ ölçümleri	44
3.2.5. Model kirleticilerin analizi	45
3.2.6. H ₂ O ₂ analizi	47
3.2.7. TOK analizi	48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	49
4.1. H ₂ O ₂ Oksidasyonu	49

4.1.1. 2-KF'nin H ₂ O ₂ oksidasyonu	49
4.1.2. 2,4-DKF'nin H ₂ O ₂ oksidasyonu	50
4.2. Fenton Oksidasyonu	51
4.2.1. 2-KF ve 2,4-DKF'nin Fenton oksidasyonu	52
4.2.2. 2-NF ve 2,4-DNF'nin Fenton oksidasyonu	59
4.3. Fenton-benzeri Oksidasyonu	63
4.3.1. 2-KF ve 2,4-DKF'nin Fenton-benzeri oksidasyonu	64
4.3.2. 2-NF ve 2,4-DNF'nin Fenton-benzeri oksidasyonu	68
4.4. Biyoluminesans Toksisite Ölçümü	71
4.4.1. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin fenton ve fenton benzeri prosesleri öncesi / sonrası toksisite ölçümleri	73
4.4.1.a. Substituent tür, sayı ve pozisyonunun toksisite giderimine etkisi	76
4.4.2. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin toksisitesinin istatistiksel analizi	78
4.4.2.a. İstatistiksel analiz (anova testi)	80
4.4.2.b. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin Fenton/Fenton-Benzeri Prosesleri Sonrası İstatistiksel Analizleri	85
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	88
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ	101

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

2,4-DKF	2,4-diklorofenol
2,4-DNF	2,4-dinitrofenol
2-KF	2-klorofenol
2-NF	2-nitrofenol
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
C ₀	Başlangıç Model Kirlenici Konsantrasyonu
EC ₅₀	Effective Concentration (Organizmaların %50'sini etkileyen konsantrasyon)
EPA	Environmental Protection Agency
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfirikasit
İOP	İleri Oksidasyon Prosesleri
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
NaCl	Sodyum Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
NH ₄ OH	Amonyum Hidroksit
OH•	Hidroksil Radikali
SFT	Substitie Fenol Türevleri
t	zaman
TB	Toksik Birim
TOK	Toplam Organik Karbon
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Örgütü)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Fenolün kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2. Klorofenol ve Nitrofenolün yapısı.....	6
Şekil 2.3. Fenol'ün klorlanması sonucu klorofenollerin oluşumu.....	7
Şekil 2.4. Klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu klorofenollerin oluşumu.....	7
Şekil 2.5. Kloro ve Nitrofenollerin kullanım alanları	10
Şekil 2.6. İleri oksidasyon prosesleri	19
Şekil 2.7. Fenton ve Fenton-Benzeri tepkimelerinde klorofenol türevlerinin bozunma mekanizması	26
Şekil 2.8. Karasal ve sucul ekosistemin trofik seviyesi	29
Şekil 2.9. Dayanıklılık ve uzun mesafelere taşınımına etki eden faktörler	35
Şekil 2.10. <i>Vibrio fischeri</i> bakterisi	37
Şekil 3.1. KOİ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	45
Şekil 3.2. 2-KF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	45
Şekil 3.3. 2,4-DKF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	46
Şekil 3.4. 2-NF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	46
Şekil 3.5. 2,4-DNF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	47
Şekil 3.6. H ₂ O ₂ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi	48
Şekil 3.7. Shimadzu TOC-L cihazı	48
Şekil 4.1. 2-KF'nin H ₂ O ₂ oksidasyonu (C ₀ =200 mg/L, [H ₂ O ₂]=500 mg/L, pH=4,51, T=20±1°C)	50
Şekil 4.2. 2,4-DKF'nin H ₂ O ₂ oksidasyonu (C ₀ =200 mg/L, [H ₂ O ₂]=350 mg/L, pH=4,41, T=20±1°C)	51
Şekil 4.3. 2 KF'nin PHIPPS&BIRD marka karıştırıcıda Fenton Oksidasyonu.....	53
Şekil 4.4. a. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun 2-KF ve KOİ giderimine etkisi (C ₀ =200 mg/L, [Fe ⁺²]=30 mg/L, pH=2,5, t=60 dk, 20±1°C), b. H ₂ O ₂ Konsantrasyonunun 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi (C ₀ =200 mg/L, [Fe ⁺²]=30 mg/L, pH=2,7, t=60 dk, 20±1°C)	53
Şekil 4.5. a. Fe ⁺² Konsantrasyonunun 2-KF ve KOİ giderimine etkisi (C ₀ =200 mg/L, [H ₂ O ₂]=500 mg/L, pH=2,5, t=60 dk, 20±1°C), b. Fe ⁺²	

Konsantrasyonunun 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $pH=2,7$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$).....	55
Şekil 4.6. a. pH'ın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$), b. pH'ın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$).....	56
Şekil 4.7. a. Sıcaklığın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk), b. Sıcaklığın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, $pH=2,7$, $t=30$ dk)	57
Şekil 4.8. a. Optimum koşullarda Fenton Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$), b. Optimum koşullarda Fenton prosesi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, $pH=2,7$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$)	58
Şekil 4.9. a. H_2O_2 Konsantrasyonunun 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=20$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$), b. H_2O_2 Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=10$ mg/L, $pH=2,8$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$)	59
Şekil 4.10. a. Fe^{+2} Konsantrasyonunun 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$), b. Fe^{+2} Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $pH=2,8$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$).....	60
Şekil 4.11. a. pH'ın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$), b. pH'ın Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$)	61
Şekil 4.12. a. Sıcaklığın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk), b. Sıcaklığın 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, $pH=2,8$, $t=60$ dk)	62
Şekil 4.13. a. Optimum koşullarda Fenton prosesi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ C$), b. Optimum	

koşullarda Fenton prosesi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, pH=2,8, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$)	63
Şekil 4.14. a. Fe^{+3} Konsantrasyonunun 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=4, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$), b. H_2O_2 Konsantrasyonunun 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, pH=3, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$).....	64
Şekil 4.15. a. pH'ın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$), b. pH'ın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$).....	65
Şekil 4.16. a. Sıcaklığın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, t=60 dk), b. Sıcaklığın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=3, t=60 dk)	66
Şekil 4.17. a. Optimum koşullarda Fenton Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$), b. Optimum koşullarda Fenton-benzeri Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+3}]=50$ mg/L, pH=3, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$)	67
Şekil 4.18. a. Fe^{+3} Konsantrasyonunun 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=2,7, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$), b. Fe^{+3} Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=3,5, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$).....	68
Şekil 4.19. pH'ın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$), b. pH'ın 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$).....	69
Şekil 4.20. a. Sıcaklığın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, pH=2,7, t=60 dk), b. Sıcaklığın 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, pH=3,5, t=60 dk)	70
Şekil 4.21. a. Optimum koşullarda Fenton-benzeri Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, pH=2,7, t=60 dk,	

20±1°C), b. Optimum koşullarda Fenton-benzeri Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, pH=3,5, t=60 dk, 20±1°C).....	71
Şekil 4.22. Dr. Lange LUMIStox 300 Luminometre.....	72
Şekil 4.23. 2-KF ve 2,4-DKF'nin her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	75
Şekil 4.24. 2-NF ve 2,4-DNF'nin her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	75
Şekil 4.25. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen <i>Vibrio fischeri</i> toksisite test sonuçları	76
Şekil 4.26. 2 (orto) pozisyonda bağlı olan Cl substituentinin OH ile cis-pozisyon durumundaki intramoleküler hidrojen köprü bağı.	78
Şekil 4.27. KF'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % İnhibisyon değerleri.....	79
Şekil 4.28. NF'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % İnhibisyon değerleri.....	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fenol ve türevlerinin kullanım alanları.....	5
Çizelge 2.2. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin izomeri	8
Çizelge 2.3. Klorofenol ve Nitrofenol türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	9
Çizelge 2.4. Fenton prosesinin avantaj ve dezavantajları	23
Çizelge 2.5. Toksikite testlerinde yaygın olarak kullanılan organizmalar	28
Çizelge 2.6. EPA öncelikli kirleticiler listesi.....	31
Çizelge 2.7. <i>Vibrio fischeri</i> toksisite testinin özellikleri.....	37
Çizelge 4.1. <i>Vibrio fischeri</i> bakterisi ile yapılan her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen toksisite test sonuçları.....	74
Çizelge 4.2. Substituent türünün toksisite giderimine etkisi	77
Çizelge 4.3. Substituent pozisyonunun ve sayısının toksisite giderimine etkisi.....	77
Çizelge 4.4. 30 dk.'lık süre içerisinde KF'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % inhibisyon değerleri	79
Çizelge 4.5. 30 dk.'lık süre içerisinde NP'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % inhibisyon değerleri	79
Çizelge 4.6. Her bir Kirletici Türü için Konsantrasyon-EC ₅₀ korelasyon katsayıları	81
Çizelge 4.7. Her bir Kirletici Türü için Zaman- EC ₅₀ korelasyon katsayıları	81
Çizelge 4.8. Zaman-EC ₅₀ One Way anova testi sonuçları	82
Çizelge 4.9. Kirletici konsantrasyonu-EC ₅₀ One Way anova testi sonuçları.....	83
Çizelge 4.10. Kirleticilerin EC ₅₀ değerlerinin zamana göre etkisinin Tukey testi sonuçları	84
Çizelge 4.11. Kirleticilerin EC ₅₀ değerlerinin konsantrasyona etkisinin Tukey testi sonuçları	84
Çizelge 4.12. Her bir kirleticimizin EC ₅₀ değerlerine karşılık gelen Konsantrasyon ve Zaman modelleri.....	85
Çizelge 4.13. Model Kirleticilerin prosesler arası giderim verimlerinin T testi sonuçları	86
Çizelge 4.14. Model kirleticilerin T testi sonuçları	87

1. GİRİŞ

Endüstri ve teknolojinin gelişmesi insanlar için birçok avantaj ve kolaylık sağlarken insan sağlığında ve ekolojik çevrede sayısız problemlere neden olmaktadır. Bu problemlerin başında endüstriyel, tarımsal ve evsel aktivitelerin bir sonucu olarak ortaya çıkan organik ve inorganik toksik kimyasallar yer alır. Bu kimyasallar çevre ve insan sağlığının yanında gelecek nesilleri de tehdit eder (Demirel 2010).

Toksik kimyasalların büyük bir kısmını teşkil eden fenol ve substitüe fenol türevleri (SFT) yaşamın hemen her alanında yer edinmiştir. Fenol türevlerinden doğada en çok bulunan ve tehdit oluşturan kloro ve nitrofenol türevleridir. Kloro ve nitrofenoller (KF ve NF'ler), çeşitli endüstriyel atık sularında ve tehlikeli atık alanlarında sıklıkla bulunan bir grup kirletici maddeyi temsil eder (Sharma *et al.* 2013). Öncelikli organik kirleticiler listesinde yer alan KF ve NF'ler, atık sularında kağıt hamuru, kağıt, boya ve zirai ilaç endüstrilerinin yan ürünleri olarak bulunmaktadır (Ahlborg and Thunberg 1980). KF'ler sulu ortamda serbest veya kompleks formda mevcut olabilirken, asal inert katı veya bentik çökeltiler üzerine adsorbe edilebilir veya biyolojik dokularda taşınabilirler. Yüzey ve yer altı sularında da tespit edilebilen (Howard 1989) KF'ler kimyasal sentezde çok yönlü ara maddelerdir. Çünkü hem hidroksil grubu hem de aromatik halka içermeleri sebebiyle gerek elektrofilik gerekse nükleofilik reaksiyonlara girebilirler (Ahlborg and Thunberg 1980). KF'ler antiseptik, ahşap koruyucu, herbisit, böcek öldürücü ve mantar öldürücü olarak kullanılırlar (Xin-hua *et al.* 2005). NF'ler ise boyalarda renklendirici, mantar öldürücü, ilaç sanayi ve kauçuk sanayisinde kullanılırlar (Özdilek 2009). Yüksek derecede toksik, kötü ayrışabilen, karsinojenik ve inatçı özellik gösteren KF'lerin eksik yanma ve içme suyunun klorlanması sırasında yan ürün olarak oluştuğunda ortaya çıkmıştır (Mathialagan and Viraraghavan 2005). Aynı zamanda KF'lerin endokrin bozucu (EDC) olduğu bilinmektedir. NF'lerin ise toksik ve kararlı etkilerinden dolayı karsinojen ve mutajenik etkisi görülür. Yüzey sularında 2-klorofenol (2-KF), 2,4-diklorofenol (2,4-DKF) ve pentaklorofenol (PKF) için sırasıyla 43.8, 36.5 ve 13.0 mg/L'lik toksik referans değerleri belirlenmiş ve ortalama değerlerin 2, 4.4 ve

0.055 mg/L'yi geçmemesi önerilmektedir (Sharma *et al.* 2013). Mono ve dinitrofenolün içme suyunda 0,1 µgr/L'den fazla olması istenmez.

KF ve NF'lerin toksisitesi ve sürekliliği, çevreye yönelik daha fazla riskten kaçınma ve kirlenmiş alanların geri kazanılması için büyük ölçüde kamuoyunda endişe uyandırmıştır (Kieth and Telliard 1979). Çevre kimyasının önemli bir görevi de kompleks toksikolojik etkileri ve her yerde bulunabilirliğini araştırıp iyileştirme yapmasıdır (Cui *et al.* 2005).

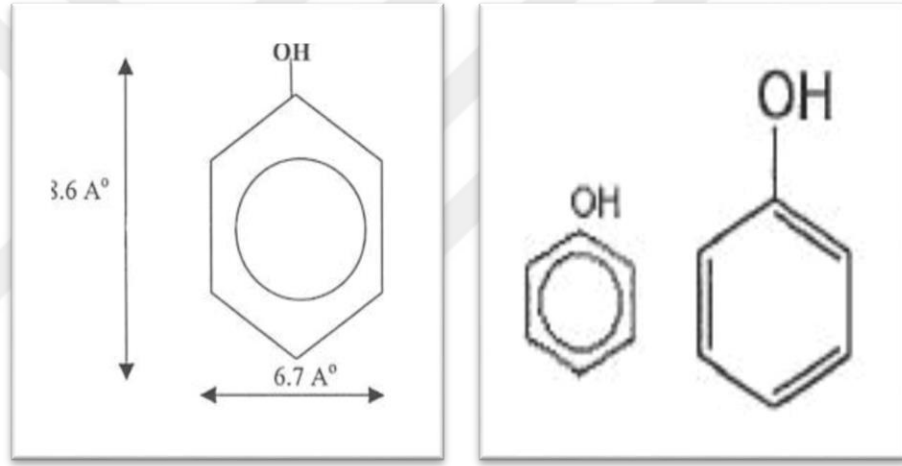
Literatürde fenol içeren atıksuların işlenmesine yönelik oksidasyon, çöktürme, iyon değişimi, ekstraksiyon ve adsorpsiyon gibi çok çeşitli yöntemler önerilmektedir. Fakat ileri oksidasyon yöntemlerinin KF ve NF'lerin bozunmasında / mineralizasyonunda en etkili yöntemler olduğu belirlenmiştir (Sharma *et al.* 2013).

Bu çalışmada; gerek USEPA (Aralık-2014), gerekse Avrupa Birliği tarafından (2455/2001/CE) temiz su yasası kapsamında öncelikli toksik kirleticiler listesine girmiş, halk sağlığı ve sucul ekosistem açısından ciddi tehditler oluşturan kloro ve nitro substitüe fenol türevlerinden endüstride en yoğun kullanılan 4 farklı fenol türevi seçilerek toksisitesi , giderimi ve parçalanabilirliği araştırılmıştır. Özellikle substituent türü , substituent pozisyonu ve substituent sayısının toksisite üzerine etkilerini ortaya koyabilme adına substitüe fenol türevinin (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF, 2,4-DNF) sentetik numuneleri hazırlanarak proses öncesi ve sonrası (fenton/fenton benzeri) toksisite ölçümleri yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fenoller Hakkında Genel Bilgi

Fenol, benzenin ya da başka bir aromatik bileşiğin halkasındaki karbon atomlarına bir ya da daha çok hidroksil (OH^-) grubunun bağlanmasıyla oluşan organik bileşiklerdir (Turan 2009). Fenolün kimyasal formülü $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 'dır ve monohidroksibenzen olarak da adlandırılır (Aytaş 2008). Fenol'ün molekül yapısı Şekil 2.1'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.1. Fenolün kimyasal yapısı (Molva 2004)

Fenoller aromatik halkaya direk bağlanan OH^- grubuna sahip alkollerden farklıdır. (Morrison and Boyd 1987) Fenik asit de denilen fenol, asidik özellik gösterir. Deri ile temas ettiğinde deriyi yakar bu yüzden deriyle temas etmemelidir. Kolayca tutuşur, suda çabuk çözünür. 25°C 'de fenolün buhar basıncı 0,41 mm Hg'dir. Fenol havada 40 ppb'den fazla bulunduğunda çoğu insanın algılayabileceği keskin bir koku bırakmaktadır. Bu oran suda yaklaşık 1–8 ppm'dir (ATSDR 1998).

Fenoller yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip bileşiklerdir. o-nitrofenol gibi bazı orto- pozisyonda substituent içeren fenoller meta- ve para- izomerleriyle karşılaştırıldığında daha düşük kaynama noktasına sahiptirler. Bu durum sıvı fazdan

buhar fazına geçiş için gerekli olan enerjinin kısmen karşılanmasını sağlayan hidroksil grubu ve substituent arasındaki moleköl içi hidrojen bağından kaynaklanmaktadır (Carey 2001).

2.2. Fenol ve Türevlerinin Kullanım Alanları

Fenollerin ticari olarak en fazla kullanıldığı alan, formaldehitler ile girdikleri kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşturdukları Bisfenol A (difenil propan) üretimidir. Bisfenol A, epoksi, polikarbonat fenoksi ve polisülfonat reçinelerle beraber korozyona dayanıklı poliestere üretiminde kullanılmaktadır. 1930'lu yıllarda bakalit gibi formaldehit reçinelerinin üretiminde kullanılan fenol, Birinci Dünya Savaşı yıllarında patlayıcı yapımında kullanılan pikrik asitin üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde ise pikrik asit, ilaç, boya ve patlayıcı sanayisinde kullanılmaktadır. Kağıt ve kauçuk işleme endüstrisi, izolasyon sistemleri ile yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılan fenolik reçineler de fenollerden yapılmaktadır. Fenolik reçinelerin dışında, fenollerin en çok kullanıldığı alanlardan biri de plastik sanayidir (Banat 2000).

Fenolün anestezik etkisinin olması ilaç sektöründe, özellikle merhemlerde, göz ve kulak damlalarında, boğaz pastillerinde ve antiseptik losyonlarda kullanılmasına neden olmuştur (Viraraghavan and Alfaro 1998; Barron *et al.* 2002).

Fenoller, yağ rafinerileri, kok fırınları (karbonizasyon prosesleri), tekstil endüstrisi ve fiberglas üretimi gibi birçok endüstri alanında da kullanılmaktadır. Böcek ve zararlı otların öldürölmesinde çoğunlukla fenollerin klorlu türevleri olan klorofenoller kullanılmaktadır. Klorofenoller soğutucu, yangın geciktirici, boya, çözgen, herbisit ve pestisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Aksu ve Yener 2001). Çizelge 2.1'de fenol ve türevlerinin kullanım alanları belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. Fenol ve türevlerinin kullanım alanları (Balcı 2010)

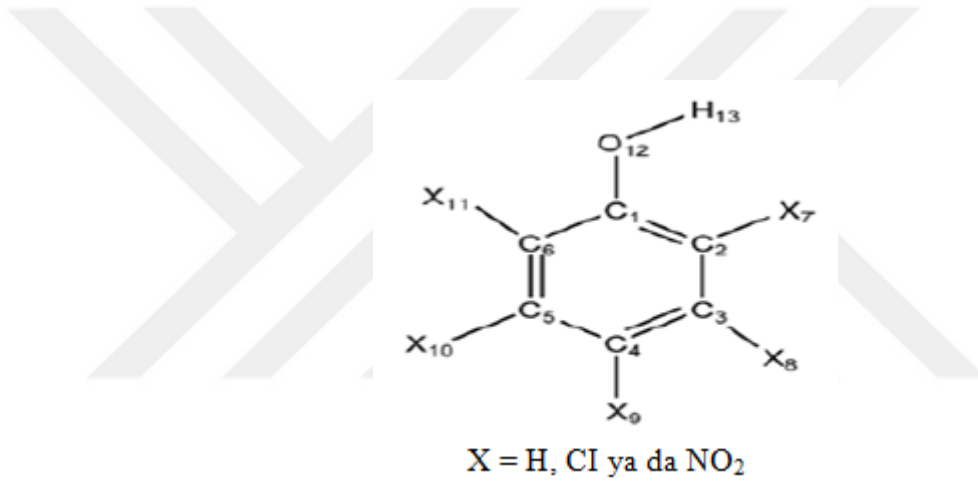
Fenol Türü	Kullanım Alanı
Fenolik Reçineler	Kağıt sanayi Kauçuk işleme sanayi Kalıplama Tabaka haline getirilmiş reçine Bağlayıcı olarak İzolasyon malzemesi
Bifenol A	Epoksi reçineler Polikarbonat reçineler Fenoksi reçineler Polisülfan reçineler Korozyona dirençli poliestерler
Klorofenoller ve Nitrofenoller	Boya sanayi İlaç sanayi Petrokimya Kağıt sanayi Alev geciktiriciler Ahşap işleme maddesi Organik çözücü Tekstil ve kimya sanayi Tarım ilaçlarında biyosit, böcek öldürücü, fungusid ve herbisit olarak
Alkilfenoller	Fenolik reçineler Antioksidanlar Plastikleştiriciler
Dallanmış Nonil Fenol	Yüzey aktif maddeler Yağlama yağı katkıları Fenolik reçineler
Sodyum Fenat	Salisilik asit; aspirin, boya, ilaç Anisol; insektisit, parfüm, çözücü
Pikrik Asit	Boya İlaç Patlayıcılar
2,4-Diklorofenoksiasetik Asit	Esterler Amin tuzları
Dallanmış Dodesil Fenol	Yağlama yağı katkıları Yüzey aktif maddeler

2.3. Klorofenoller ve Nitrofenoller

Klorofenoller benzen halkasına bağlı bir veya daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir (Şekil 2.2). Klorofenollerin çok

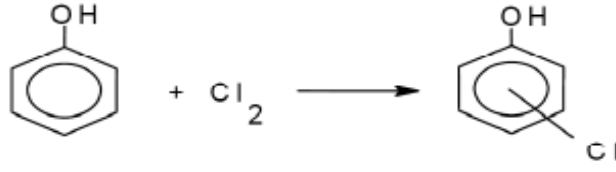
fazla kullanılması, yeraltı ve yüzeysel sularda değişik konsantrasyonlarda klorofenol kirliliğine neden olmaktadır. Yıl içinde üretiminin çok fazla olması, doğada kalma süreleri ve doğal yollarla ekosistemde kolayca yayılması klorofenollerini göz ardı edilemeyecek kirleticiler haline getirmiştir (Demirel 2010).

Nitrofenoller (NF'ler), benzen halkaları, hidroksil (OH^-) ve nitro (NO_2^-) gruplarından oluşan nitratlı aromatik halka yapılarıdır. Fenollere göre daha asidik bileşiklerdir (Şekil 2.2). Tarım ve endüstriyel atıksularda en yaygın kullanılan kalıcı toksik kirleticiler arasındadır (Nie *et al.* 2016).

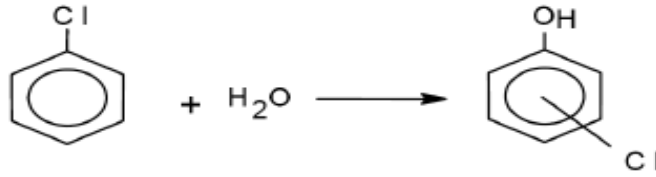


Şekil 2.2. Klorofenol ve Nitrofenolün yapısı (Han *et al.* 2004)

Endüstriyel ürünlerin ham maddesi olan, endüstriyel atık sularda (petrokimya, boya, kağıt, tekstil, kimya endüstrileri) ve tarım ilaçlarında (pestisit, insektisit, fungusit vb.) en çok bulunan klorofenoller genellikle fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazen de poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilebilirler (Kartal 2008). Fenolün klorlanması ve klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu klorofenol oluşumu Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te belirtilmiştir.



Şekil 2.3. Fenol'ün klorlanması sonucu klorofenollerin oluşumu (Tilkan 2007)



Şekil 2.4. Klorobenzenin hidrolizlenmesi sonucu klorofenollerin oluşumu (Tilkan 2007)

Kloro ve Nitrofenoller USA EPA'nın ve Avrupa Birliği Çevre Yönetmeliği'nin (2455/2001/EC) birinci dereceden toksik kirleticiler grubunda yer alır. Çünkü kloro/nitrofenollerin çoğu toksiktir; biyolojik olarak parçalanması zordur, kanserojen ve mutajenik özelliklerinden dolayı ekolojik önem taşıyan kirleticiler arasında yer almaktadırlar (Kartal 2008). Hem klorofenol hem de nitrofenollerin mevcut 19 izomeri bulunmaktadır ve bu izomerler Çizelge 2.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin izomeri

KLORO/NİTROFENOLLER				
Monokloro/nitro fenoller	Dikloro/nitro fenoller	Trikloro/nitro fenoller	Tetrakloro/nitro fenoller	Pentakloro/nitro fenoller
2-kloro/nitrofenol (2-KF/NF)	2,3- dikloro/nitrofenol (2,3-DKF/DNF)	2,3,4- triokloro/nitrofenol (2,3,4-TKF/TNF)	2,3,4,5- tetrakloro/nitrofenol (2,3,4,5-TeKF/TeNF)	2,3,4,5,6- pentakloro/nitrofenol (2,3,4,5,6-PKF/PNF)
3-kloro/nitrofenol (3-KF/NF)	2,4- dikloro/nitrofenol (2,4-DKF/DNF)	2,3,5- triokloro/nitrofenol (2,3,5-TKF/TNF)	2,3,4,6- tetrakloro/nitrofenol (2,3,4,6-TeKF/ TeNF)	
4-kloro/nitrofenol (4-KF/NF)	2,5- dikloro/nitrofenol (2,5-DKF/DNF)	2,3,6- triokloro/nitrofenol (2,3,6-TKF/TNF)	2,3,5,6- tetrakloro/nitrofenol (2,3,5,6-TeKF/ TeNF)	
	2,6- dikloro/nitrofenol (2,6-DKF/DNF)	2,4,5- triokloro/nitrofenol (2,4,5-TKF/TNF)		
	3,4- dikloro/nitrofenol (3,4- DKF/DNF)	2,4,6- triokloro/nitrofenol (2,4,6-TKF/TNF)		
	3,5- dikloro/nitrofenol (3,5-DKF/DNF)	3,4,5- triokloro/nitrofenol (3,4,5-TKF/TNF)		

2.3.1. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Klorofenoller fenolden türemiş organik bileşiklerdir. Hem klorofenollerin hem de nitrofenollerin monokloro/nitrofenol, dikloro/nitrofenol, trikloro/nitrofenol, tetrakloro/nitrofenol ve pentakloro/nitrofenol olmak üzere beş ana türü vardır (ATSDR 1999). Çizelge 2.2’de belirtilen 19 ana bileşeni başta olmak üzere; metil- ve etil- fenol türevleri de dahil, bütün bu bileşikler değişik molekül yapılarından dolayı farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Czaplicka 2003). Klorofenollerin ve nitrofenollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Klorofenol ve Nitrofenol türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Olaniran and Igbinosa 2011)

Bileşik	Formül	CAS No	Erime Noktası	Yoğunluk (g /cm ³)	Log K _{ow}	Sudaki Çözünürlüğü (g/L)	K _h (L.liq/L.gaz)	Kaynama Noktası (°C)	K _b (L/mg.hr)	pKa
2-Klorofenol*	C ₆ H ₅ ClO	95-57-8	9,3	1,2634	2,17	28,5	2,29E-05	174,9	0,00023	8,49
2,4-Diklorofenol*	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	120-83-2	45	1,383	3,2	4,5	1,96E-04	210	0,0033	7,68
4-Klorofenol	C ₆ H ₅ ClO	106-48-9	43.2–43.7	1,2238	2,4	27,1	4,50E+00	220	0,001182	8,85
2-Nitrofenol*	C ₆ H ₅ NO ₃	88-75-5	45	1,49	1,79	2,5	4,09E+00	216	0,000649	7,23
2,4-Dinitrofenol*	C ₆ H ₄ N ₂ O ₅	51-28-5	114,8	1,68	1,67	1,971	2,09E-04	312	0,00062	4,09
4-Nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	100-02-7	113,8	1,5	1,91	7,507	1,35E-06	279	0,00036	7,15
Biyoakümülyasyon katsayısı (K _{ow}), asitlik sabiti (pKa), aerobik biyodegradasyon oranı (K _b), Henry Katsayısı (K _h)										

*Bu çalışmada kullanılan fenolik bileşikler

Klorofenoller ve nitrofenollerin kendilerine has tat ve kokuları vardır. Düşük miktarlarda (1 ppb’ den 1 ppm’ye kadar olan konsantrasyonlarda) bile varlıkları fark edilebilir (ATSDR 1999). Kloro ve Nitrofenoller, zayıf asit olan fenollere göre daha asidik bileşiklerdir. Klorofenollerin klor sayısı arttıkça asitlikleri de artar. Genellikle bu bileşiklerin sudaki çözünürlükleri azdır. Sadece tri- ve tetraklorofenol tuzlarının (sodyumpotasyum tuzları) sudaki çözünürlükleri yüksektir. Sudaki çözünürlükleri moleküldeki klor sayısının artmasıyla azalmaktadır (Czaplicka 2003; Tilkan 2007). Doğal ortamdaki zararlı etkileri ve dağılımları, Ka ve Kow sabitlerine bağlı olarak değişmektedir. Moleküldeki klor atomu sayısı arttıkça, (pKa düşerken) Ka değeri artmaktadır. pKa değeri, KF’lerin tamamen veya kısmen çözünmelerine bağlı olarak değişir. Kow katsayısı, klor atomu sayısı ile doğru orantılıdır. Moleküle bağlı klor atomu sayısı arttıkça Kow değeri de artmaktadır (Czaplicka 2003). Henry katsayısı Henry yasasındaki Henry sabitini gösterir ve gazın su içerisindeki çözünürlüğünü veren formülün katsayısıdır.

2.3.2. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin kullanım alanları

Klorofenoller (KF) ve nitrofenoller (NF) , öncelikle tarımsal ve endüstriyel atıksulardan atılan kirletici maddelerdir. KF’lerin sadece 8 tanesi endüstride kullanılmaktadır.

Bunlar; 2-klorofenol, 3-klorofenol, 2,4-diklorofenol, 2,4,5-triklorofenol, 2,4,6-triklorofenol, 2,3,4,5-tetraklorofenol, 2,3,4,6-tetraklorofenol ve pentaklorofenol'dür (Tilkan 2007). Yüksek klor içerikli klorofenol eldesi için monoklorofenoller ara madde olarak kullanılmaktadır. 2,4-diklorofenol ve 2,4,5-triklorofenol'ün yoğun olarak kullanıldığı yerler ise 2,4-diklorofenoksiasetik asit ve 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit üretimidir. Daha yüksek klor içerikli klorofenol elde etmek için 2,4,6-triklorofenol, 2,3,4,6-tetraklorofenol ve pentaklorofenol ara madde olarak kullanılmaktadır (Aytaş 2008). Kloro ve nitrofenollerin kullanım alanları Şekil 2.5'te belirtilmiştir.

KF'ler sanayide alev geciktiriciler, ahşap işleme maddeleri ve organik çözücüler olarak yaygın olarak kullanılırken tarımda biyosit, insektisit, herbisit, pestisit, fungusid gibi tarımsal mücadele ilaçlarının yapısında kullanılırlar (Olaniran and Igbinsosa 2011). NF'ler boya, ilaç ve fotoğraf kimyasallarında ara ürün olan aminofenollerin elde edilmesi için indirgenir ve boyalarda renklendirici, fungusid, ilaç sanayi ve kauçuk sanayisinde kullanılmaktadır. NF'ler yanlış atık imha uygulaması, tarımsal kullanım, tıbbi uygulamalar ve evsel faaliyetler yoluyla çevreye büyük miktarlarda deşarj edilmektedir. Bu bileşikler tarım toprağı, yeraltı suyu, yüzey suyu, yağmur suyu, aktif çamur, hava ve endüstriyel atık sularda tespit edilmiştir.



Şekil 2.5. Kloro ve Nitrofenollerin kullanım alanları

2.3.3. Kloro ve Nitrofenollerin Çevredeki Akıbeti

Çevre kirliliği ile ilgili dünya çapında yapılan araştırmalar, yüzey ve yeraltı sularında, sedimentte , atmosferik hava ve toprak gibi ekosistemin birçok bölümünde kloro ve nitrofenollerin varlığını doğrulamaktadır. (Xie *et al.* 1986; Paasivirta *et al.* 1985; Sinkkonen and Paasivirta 2000).

Ayrıca doğal süreçlerde oluşan, oldukça kompleks bir yapıya sahip olan hümkik madde ; klorofenollerin en önemli doğal kaynaklarından biridir. Klorofenollerin doğal ortamda humik asitin reaksiyonları sonucunda oluştuğu bilinmektedir. Yüzey sularında bulunan klorofenoller ile ilgili yapılan birçok araştırmada klorofenollerin 10 ng/L'yi aşan konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür (Aytaş 2008). Yapılan laboratuvar çalışmalarında; klorofenollerin, doğal yollarla kloroperoksit enziminin etkisi ile bazı organizmaların (*Culderiomyces fumugo*) bünyesinde de bulunduğu görülmüştür. Kloroperoksidaz; fenol ve hümkik madde gibi aromatik bileşiklerin klorlanmasını katalizler ve bunun sonucunda; klorofenoller doğal yollarla meydana gelir. (Czaplicka, 2003; Tilkan, 2007)

2.3.3.a. Kloro ve Nitrofenollerin Sudaki Akıbeti

Su ortamında, kloro ve nitrofenoller çözünmüş, ayrışmamış veya asılı maddeye adsorbe edilmiş olarak bulunurlar. Kloro ve nitrofenollerin oluşum biçimleri, ortamın pH değerine ve ayrıca belirli bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Czaplicka 2003).

Çevreye yayılımlarının daha fazla olduğu bilinen üç klorofenol türevi (2-KF, 2,4-DKF, 2,4,6-TKF) yüzey sularında bulunmaktadır. Bu sulardaki mono ve diklorofenol kirliliğinin asıl kaynağı endüstriyel atıklardır. Özel kimyasalların üretiminde oluşan atık sulara monoklorofenol konsantrasyonunun 10-20 µg/L olduğu ve ağartma işlemi sonucunda yüzey sularına atılan atık sulara ise 5,3 µg/L 4-KF bulunduğu belirlenmiştir. Demir-çelik, elektriksel parça, plastik, organik kimyasal, farmasötik,

kâğıt hamuru ve karton üretimi yapan endüstrilerin atık sularında 2,4-DKF ve 2,4,6-TKF, ilaç ve pestisit üretimi yapan endüstrilerin atıksularında ise NF'lerin bulunduğu tespit edilmiştir (Aytaş 2008). Su ortamında çözünürlüklerinden dolayı 2-NF ve 4-NF uzun süre suda kalabilir (Qu *et al.* 2019).

Sulardaki diğer bir klorofenol kaynağı ise içme suyu elde edilirken fenolün klorlanmasıdır. Kanada'da içme suyu tesisinde klorlanmış sulardan alınan örneklerin %20'sinde PKF bulunurken, en sık 4-KF, 2,4-DKF ve 2,4,6-TKF'ye rastlanmıştır (Czaplicka 2003). Hollanda'nın içme sularında 2-KF 1 µg/L konsantrasyonunda görülürken nehir sularında monoklorofenol konsantrasyonu 2-6 µg/L' dir. Endüstriyel atık depolama alanlarından sızan sularda 2,4-DKF görülürken belediye atık depolama alanından sızan sulardaysa 2-KF'ye rastlanmıştır. 479 atık yok etme alanından alınan yer altı sularının 19'unda 2,4-DKF, 14'ünde 2-KF ve ikisinde 2,4,5-TKF görülmüştür (Aytaş 2008). Klorofenollerin konsantrasyonları, okyanus sularında 5-10 ng/L, nehir sularında ise 2 ile 2000 µg/L arasında değiştiği bildirilmektedir. Nitrofenollerin sularda maksimum izin verilen konsantrasyonu ise 1-20 ppb'dir (Di Paola 2002).

2.3.3.b. Kloro ve Nitrofenollerin Havadaki Akıbeti

Ortam havasındaki kloro ve nitrofenollerin, üretimle ilgili faaliyetlerden kaynaklanan buharlar ve son kullanım ürünlerinden başka ürünlerin imalatı, atıkların, kömürlerin veya odunun yakılmasıyla atmosfere yayıldığı belirlenmiştir (Cautreels *et al.* 1977; Viau *et al.* 1984; Paasivirta *et al.* 1985; Oikari *et al.* 1985; Wark *et al.* 1998; Oberg *et al.* 1989; Annual Report 1997). Genel olarak, ortam havasındaki kloro ve nitrofenol konsantrasyon seviyesi lokal emisyon kaynaklarının bir etkisidir. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından Kaliforniya bölgesi için yayınlanan "Hot Spots" programının yayınladığı Hava Toksinler programı çerçevesinde bu bileşiklerin toplam salımı 118 kg / yıl olarak tahmin edilmiştir (Annual Report 1997).

2,4-Diklorofenol ve tüm monoklorofenoller uçucu özellik gösterirken triklorofenol ve tetraklorofenoller daha az uçucudurlar. Ayrıca triklorofenollerin baca gazlarında ve

belediye atık yakma fırınlarındaki uçucu küllerde bulunduğu tespit edilmiştir (ATSDR, 1999).

2.3.3.c. Kloro ve Nitrofenollerin Topraktaki Akıbeti

Topraktaki kloro ve nitrofenollerin varlığı, teknolojik süreçlerden, herbisitlerin ve böcek öldürücülerin biyolojik olarak parçalanmasından ve atmosferik birikimden kaynaklanabilir. Topraklarla ilgili olarak, özellikle önemli bir olgu kirleticilerin taşınmasıdır. Kloro ve nitrofenollerin topraktaki taşınması sudaki çözünürlükleri, topraktaki pH, toplam yağış, organik madde içeriği, toprağın tanecik ve geçirgenliği, topraktaki biyolojik süreçler, buharlaşma hızı gibi birçok faktörden etkilenir (Czaplicka 2003).

Yapılan çalışmalarda herbisit (2,4-diklorofenoksiasetik asit) toprakta 2,4-diklorofenol'e indirgenebildiği görülmüştür. Tri ve tetraklorofenollerin belediye katı atık sahalarında bulunduğu belirlenmiştir. Ahşap koruyucu olarak klorofenollerin (çoğunlukla 2,3,4,6-TeKF) kullanımı kereste fabrikalarının çevresinde oluşan toprak kirliliği ile sonuçlanmaktadır (ATSDR, 1999). Nitrofenoller özellikle pestisitlerin degradasyonu sonucu oluşurlar ve ilaç sanayisinde, pestisit ve organik esaslı boya üretiminde kullanılmaktadır.

Yukarıda sunulan bilgiler, kloro ve nitrofenollerin her türlü doğal ortamda bulunduğunu göstermektedir. Ortam havasında, suda ve topraktaki konsantrasyon seviyeleri, bölgenin sanayileşme oranına ve yerel emisyon kaynaklarına göre büyük ölçüde değişir.

2.3.4. Kloro ve Nitrofenollerin Canlılar Üzerindeki Etkileri

İnsanların herhangi bir tehlikeli maddeyle olan maruziyetinin etkileri, maruz kalma dozuna, süresine, kişisel özelliklerine, alışkanlıklarına ve diğer kimyasallarla etkileşimlerine bağlıdır (Czaplicka 2003).

Canlılar klorofenollere, klorlanmış içme sularıyla ve bu bileşiklerle kirlenmiş yiyeceklerin tüketilmesi ve havanın solunması ile maruz kalmaktadır. Klorofenollerin kullanıldığı ya da üretiminin yapıldığı ortamlarda çalışanlar ve klorofenol içeren atıkların bulunduğu alanların yakınlarında yaşayanlar daha yüksek miktarlarda bu bileşiklere maruz kalmaktadırlar (ATSDR 1999).

KF ve NF'ler solunum, beslenme, göz ve deriye temas yolu ile insan vücuduna alındıklarında hızla emilerek çoğunlukla karaciğer, böbrek, kas ve beyinde biriktikleri bilinmektedir (Daraei and Kamali 2014; Matafonova *et al.* 2011; Rubin *et al.* 2006; Koumanova *et al.* 2005; Ling *et al.* 2012; Chen *et al.* 2011). KF'lerin moleküldeki klor atomu sayısı, NF'lerin ise moleküldeki nitro atomu sayısı zehirlenme semptomlarını etkilemektedir. Klor atom sayısı az olanlara (bir ya da iki klor atomlu moleküller) maruz kalınmasıyla irade dışı kasılmalar yaşanırken yüksek klor içerikliler kromozomlarda değişiklikler yapabilmektedir (WHO 1996; Czaplicka 2003). Bu bileşiklere maruz kalma, kromozomal anormalliklerin oluşma riskini artırır (DeMarini *et al.* 1990; Zeljezic and Garaj-Vrhovac 2001). Sonuç olarak östrojenik (teratojenik), mutajenik ve karsinojenik etkileri (kronik toksisite) nedeniyle halk sağlığı açısından önemli bir sorun oluşturmaktadır. (Michalowicz and Duda 2007; Xing *et al.* 2012; Igbiosa *et al.* 2013; Kadmi *et al.* 2015; Ge *et al.* 2017). KF ve NF'ler doğal olarak kolay parçalanamazlar ve sudaki organizmalar üzerinde akut ve kronik toksik etkilere neden olurlar (Ge *et al.* 2017).

Endüstri ve tarım alanında sıklıkla kullanılan fenoksi herbisit ve kloro/nitrofenollerin kanserojen etkileri üzerine yapılan çalışmalarda istatistiksel olarak incelenmiş ve konsantrasyona bağlı olarak, toplam ölüm, kanserden ölüm, iskemi kalp hastalığı, solunum yolu kanseri, non-Hodgkin's Lenfoma hastalığı oranının arttığı gözlemlenmiştir (Czaplicka 2003). Deri fabrikasında çalışanlara uygulanan kohort testi sonucunda ise; yumuşak doku sarkoması görülerek, klorofenolün türevleri olan poliklorlu dibenzo-p-dioxinler ve furanlara maruz kalma ile kanserden ve iskemi kalp rahatsızlıkları sonucu ölüm oranları arasında bir bağlantı kurulmuştur. Bitki koruma maddelerini üreten fabrikalarda oluşan, içerisinde 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin

(TKDD) ve yüksek klorlanmış dioksinlerin (HKD) bulunduğu insektisit, fenoksi herbisit, KF ve NF'lere maruz kalan kişilerin bu maddelere maruz kalma süresi ile kanserden ölme oranı arasında bağlantı vardır (Czaplicka 2003). NF'ler doğal su ortamında bulunup besin zincirine geçebilmektedir. NF'lerin karsinogen ve mutajenik etkisi mevcuttur. Bütün bu sebeplerden dolayı fenol ve nitrofenol türevleri sudaki yaşamı, memelileri ve mikroorganizmaları zehirleyerek canlıların yaşamlarına son vermektedir (Özdilek 2009).

WHO (1986); 2,4,6-TKF; 2,4,5-TKF ve PKF gibi bazı klorofenol türlerini kansere sebebiyet veren maddeler olarak nitelendirmiştir. Uluslararası kanser araştırma merkezi (IARC) klorofenol türevlerinden PKF; 2,3,4,6-TeKF; 2,4,6-TKF; 2,4,5-TKF; 2,4-DKF bileşiklerini kansere neden olan maddeler sınıfına almıştır (Kalliokoski and Kauppinen 1990; EPA 1999; WHO 1986).

2.4. Fenol ve Kloro/Nitrofenollerin Atık Sulardan Uzaklaştırma Yöntemleri

Fenol pek çok endüstriyel ürünün, kimyasalın ham maddesi olup, 1-7000 mg/L konsantrasyonlara sahip olan birçok endüstrinin (petrokimya, kağıt, tekstil, plastik, kimya, dezenfektan, antioksidan endüstrileri, yağ rafinerileri, kimyasal tesisler, kok fırınları, patlayıcı ve fotoğrafçılıkta kullanılan bazı kimyasalların üretimi, kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisit, insektisit, çözücü endüstrileri, uçak bakım ve dökümhane işletmeleri, azot çalışmaları, cam elyafı fabrikaları, demir-çelik, polimerik reçine ve eczacılık endüstrileri) atıksuyunda bulunmaktadır (Jianlong *et al.* 2000). Önemli kirlilik derecesinde fenol içeren atık suların arıtılması için çeşitli fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtım yöntemleri uygulanmaktadır. Adsorpsiyon, solvent ekstraksiyon, evaporasyon, buhar enjeksiyonuyla distilasyon, hava sıyırma ve biodegradasyon atıksudan fenol ve kloro/nitrofenollü bileşiklerin giderimi için kullanılan yöntemlerdir (Güler 2008).

Fenol bileşenlerinin halkaya bağlı gruplarının pozisyonu, sayısı, türü, grupların boyutu, karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, fenol ve kloro/nitrofenollerin uzaklaştırılmasını etkileyen faktörler arasındadır (Ablak 2010).

Endüstriyel atıklar değişik konsantrasyonlarda fenolik madde içerdiğinden fenollü atıksuları arıtmak için seçilecek arıtım metodu, arıtılacak atıksudaki fenol konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir (Güler 2008). Bu nedenle arıtım yöntemleri atık konsantrasyonuna göre üç sınıfa ayrılmaktadır:

1- Yüksek konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması: 500 mg/L konsantrasyonun üzerindeki fenolik atıklar bu gruba girer ve bu arıtmada kullanılan yöntemlerden biri ıslak hava oksidasyonudur. Bu yöntem atık sulardaki fenolik bileşiklerin hızlı bir şekilde bozunmasını sağlar ve küçük moleküllü bileşikler ıslak hava oksidasyonu yöntemiyle kolaylıkla atık sulardan uzaklaştırılabilir (Aytaş 2008). Yüksek konsantrasyonda fenol içeren atıkların arıtımı kompleks bir sorun değildir ve ekonomik bir yaklaşım olarak geri kazanım yöntemleri uygulanabilmektedir (Canizares *et al.*2004). Aktif karbon adsorpsiyonu ve çözücü ekstraksiyon yöntemleri fenolün geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır (Körbahti and Tanyolaç 2003).

2-Orta konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması: 5-500 mg/L fenol konsantrasyonu bu gruba girer (Aytaş 2008). Orta derecede fenolik kirlilik içeren atık suların arıtımında adsorpsiyon yöntemi ve bununla beraber biyolojik arıtım, (havalandırılmalı stabilizasyon havuzları) kullanılan yöntemler arasındadır (Ablak 2010). Orta dereceli fenol konsantrasyonunun giderimi diğer arıtma yöntemleriyle de yapılmaktadır. Bunlardan birisi de aktif karbon yöntemidir ve biyolojik arıtmaya rakip olarak görülmektedir (Wu and Yu 2006).

3- Düşük konsantrasyonlu fenolik atıkların arıtılması: Düşük konsantrasyonlarda (1 mg/L'den az) fenol bulunduran atık suların arıtımında genellikle kimyasal oksidasyon olarak tanımlanan havalandırma işlemi kullanılmaktadır. Oksidasyon işlemi düşük sıcaklıklarda da olabilir fakat yüksek sıcaklıklarda daha iyi sonuç alınmaktadır. Bu

işlemede ozon ve ClO_2 gibi farklı oksidasyon maddeleri kullanılabilir. Ozon ve kloroksit fenol giderimi için en uygun oksidantlar olarak tespit edilmiştir. Fenol gideriminde ozonlama işlemi daha verimlidir ancak operasyon ve maliyet fiyatı yüksek bir arıtmadır (Çiçek 2005).

Biyolojik fenol giderme yöntemleri kimyasal oksidasyon yöntemlerine göre daha ekonomik olmasına rağmen diğer yöntemlere göre daha pahalıdır. Bu yüzden endüstriyel atık suların arıtımında çok az tercih edilen yöntem olarak bilinirler (Yıldız 2001).

Fenol içeren atık suların arıtımında bilinen ve uygulanan fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal arıtma yöntemleri arasında adsorpsiyon yaygın olarak kullanılmaya devam edilen işlemdir. Adsorpsiyon, iyon değişimi ve ileri oksidasyon yöntemleri arıtım açısından oldukça uygun yöntemlerdir (Aytaş 2008).

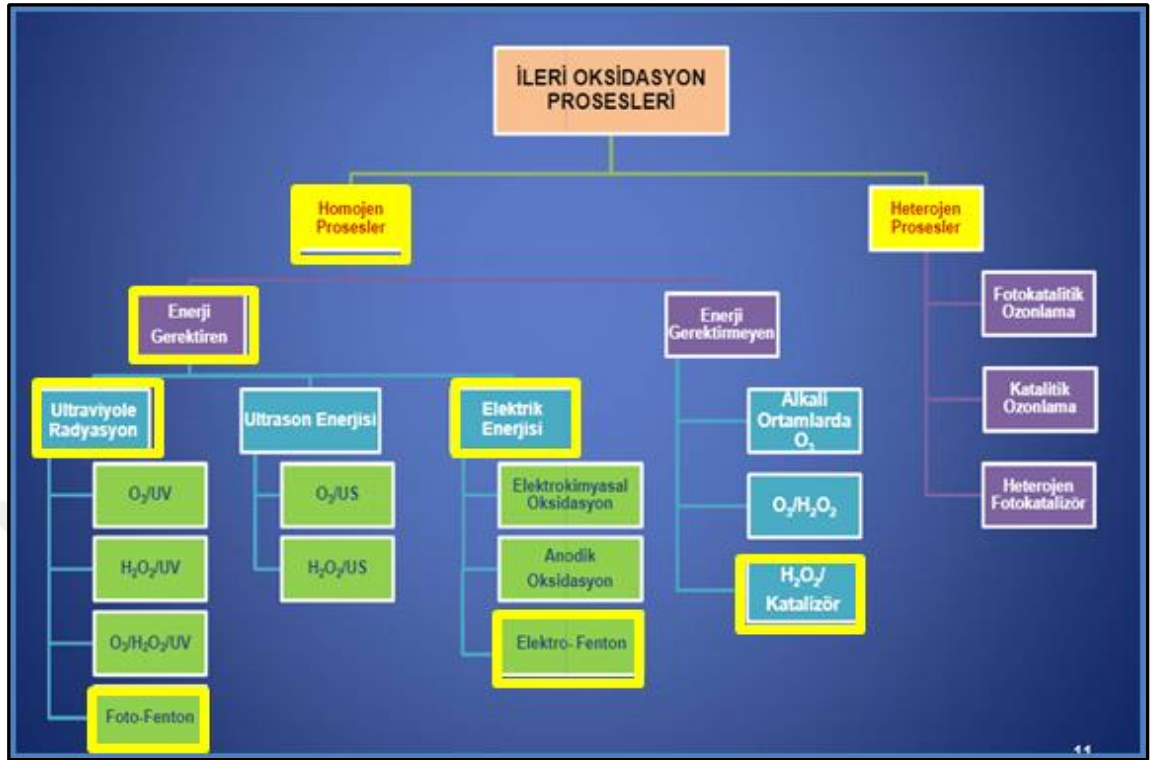
Toksik etkileri yüksek ve ayrıca parçalanmaya karşı dirençli (refraktör) olan SFT'ler; mikroorganizmaların enzimlerini inhibe ederek aktivitesini bozduğundan çoğu biyolojik arıtma tesisinin de verimli çalışmasını engellemek suretiyle büyük oranda arıtılmadan direk çıkarlar. Bu sebeple konvansiyonel arıtım yöntemleriyle arıtılmaları mümkün değildir ve ileri arıtım yöntemlerinden faydalanmak gerekir. Kullanılabilecek alternatif ileri arıtım yöntemleri şunlardır:

- Fizikokimyasal arıtma
 - Koagülasyon-flokülasyon ve flotasyon (ön arıtım)
 - Adsorpsiyon
 - İyon değişimi
- Fitoremidasyon
- Biyolojik arıtma (ekilmiş sulak alanlar ile doğal arıtım)
- Membran prosesleri
- İleri oksidasyon prosesleri ve Hibrit Prosesler

İleri arıtım yöntemleri bu maddelerin toksik etkilerini gidererek biyolojik arıtılabilirliklerine katkı sağlamaktadır. Bu çalışmada ileri arıtım yöntemlerinden birisi olan ileri oksidasyon prosesleri kullanılmıştır.

2.5. İleri Oksidasyon Prosesleri

Uygulanabilir ve son derece etkili olan ileri oksidasyon prosesleri (İOP) suda mevcut kirleticileri gidermek amacıyla kullanılan çeşitli yükseltgeme yöntemlerinin genel adıdır. Bu yöntemlere ıslak hava oksidasyonu, süperkritik su oksidasyonu, elektrokimyasal oksidasyon, H_2O_2 ile oksidasyon, O_3 ile oksidasyon, Fenton reaksiyonu, UV ışını ile oksidasyon ve UV ışınının kullanıldığı bazı kombine oksidasyon yöntemleri örnek olarak verilebilir (Demirel 2010). İleri oksidasyon teknolojileri genel olarak homojen ve heterojen prosesler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır ve Şekil 2.6'da belirtilmiştir (Legrini *et al.* 1993; Bolton *et al.* 2001; Bolton 2001). İleri oksidasyon prosesleri'nin ortak özelliği, ortamda hidroksil radikallerinin ($OH^\bullet$, redoks potansiyeli = 2.8 V) reaktivitesini artırarak kirleticilerin mineralizasyonunu sağlayıp, kirletici maddeyi tamamen gidermek ve oksidasyon yan ürünlerinin de zararsız ve kendiliğinden parçalanabilir forma dönüştürmektir. İleri oksidasyon proseslerinde farklı reaktif sistemler kullanılsa da hepsinde temel amaç $OH^\bullet$ radikallerinin üretimidir (Ceylan 2017).



Şekil 2.6. İleri oksidasyon prosesleri (Poyatos *et al.* 2010)

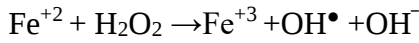
$\text{OH}^\bullet$ radikalleri olağanüstü reaktif türler olup en çok organik moleküllere tesir ederler. $\text{OH}^\bullet$, suyun içeriğindeki organik ve inorganik bileşiklerle seçici olmadan hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu sebeple, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidant özelliğindedirler. Doğal sularda $\text{OH}^\bullet$ konsantrasyonları, güneş ışınlarındaki ısıl değişimlere ve suyun kompozisyonuna bağlıdır. Atıksu arıtımında birçok organik bileşik (aromatik halkalı bileşikler, sentetik polimerler, kompleks oluşturucular, klorlanmış organik çözücüler, fenol ve difenil türevleri gibi) için ileri oksidasyon prosesleri uygulanabilir. Bu yöntem özellikle de biyolojik arıtmaya dirençli bileşikler ya tamamen mineralizasyon sonucu CO_2 ve H_2O gibi toksik olmayan ürünlere dönüştürerek, ya da biyolojik arıtmaya uygun ara ürün oluşumunu sağlayarak bu organik maddelerin arıtılmasını mümkün kılmaktadır (Altıkat 2012).

İleri oksidasyon proseslerinin verimi; başlangıç oksidant konsantrasyonu, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresine, ışınlama şartlarına (örneğin ışınlama

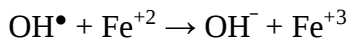
dozuna) bağlıdır. Başlıca avantajlarından kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalitesindeki salınımlara karşı esnek oluşu gelir. Dezavantajı ise, reaktif kimyasal maddelerin (H_2O_2 , O_3) kullanılmasından dolayı özel güvenlik gereksinimi ve yüksek enerji ihtiyacıdır. Günümüzde kullanılan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; H_2O_2 ve O_3 gibi oksitleyici maddelerin, TiO_2 ve ZnO gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile H_2O_2 'nin beraber kullanıldığı Fenton ve Fenton benzeri prosesler yer almaktadır (Ceylan 2017).

2.5.1. Fenton prosesi

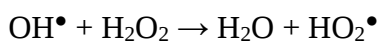
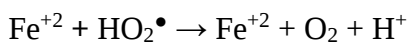
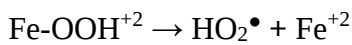
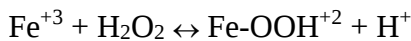
İleri oksidasyon proseslerinden biri olan Fenton yaklaşık 100 yıl önce keşfedilmiştir. Fakat bir oksidasyon prosesi olarak kullanımı 1960'lerden sonrasına rastlamaktadır. Fenton prosesi, asidik şartlar altında Fe^{+2} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu reaksiyonun sonucunda $\text{OH}^\bullet$ oluşmaktadır (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

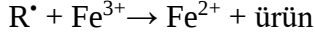
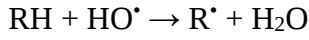
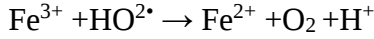


Demir iyonu, H_2O_2 'in ayrışmasını başlatır; kataliz eder ve $\text{OH}^\bullet$ oluşturur. Radikallerin oluşumu sulu çözeltilerde bir kompleks reaksiyon zinciri halindedir.



Oluşan ferrik iyonlar hidrojen peroksiti kataliz ederek su ve oksijene ayrıştırır. Demir iyonları ve radikaller de reaksiyonlarda oluşur (Gürtekin ve Şekerdağ 2008; Lucas and Peres 2009; Wang 2008; Neyens and Baeyens 2003; Aplin and Waite 2000).





Fenton prosesinin temel mekanizması organik maddenin kimyasal oksidasyon ve kimyasal koagülasyonundan meydana gelir ve genel olarak dört ana bölümde gerçekleşir.

1. pH ayarlama: İlk olarak asidik koşullar sağlanır. Bunun için en uygun pH aralığı 2-5 aralığıdır.
2. Oksidasyon reaksiyonu: Önce Fe(II) tuzları, sonra hidrojen peroksit ilave edilerek, $\text{OH}^\bullet$ oluşturulur. Oksidasyonla yüksek moleküllü organik maddeler daha düşük ağırlıktaki moleküllere dönüşür. Fe(II) bu esnada Fe(III)'e yükseltgenir.
3. Nötralizasyon/Koagülasyon: Reaksiyondan sonra, kireç veya sodyum hidroksit ile nötralizasyon yapılarak ortam pH'sı, Fe(III) floklarının en uygun çökebilme aralığı olan pH=7-8'e getirilir.
4. Çöktürme: Nötralizasyon sonrasında ortamdaki Fe(III) floklarının yeterince çökebilmesinin temin edildiği bir bekleme süresinin sonunda oluşan duru faz, çamurdan ayrılır.

2.5.1.a. Fenton prosesini etkileyen faktörler

Fenton prosesini etkileyen faktörler; Fe^{+2} , Fe^{+3} , H_2O_2 konsantrasyonları, pH, sıcaklık, organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır. Bu parametreler reaksiyon verimini tayin etmektedir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008).

1. pH

Fenton prosesinde kirleticilerin parçalanmasında pH etkin bir parametredir (Lin and Lo 1997; Kang and Hwang 2000). Fenton prosesiyle yapılan çalışmalarda, genellikle optimum pH 3 olarak bulunmuştur (Neyens and Baeyens 2003). Daha düşük pH'larda

$[\text{Fe}^{+2}(\text{H}_2\text{O})]^{+2}$ oluşumu meydana geldiğinden daha az $\text{OH}^\bullet$ üretilmektedir. $\text{pH}>4$ olması halinde Fe^{+2} kompleksleri oluştuğu için parçalanma hızı azalır.

2. Demir İyonu Konsantrasyonu

Demir iyonu konsantrasyonu artarsa parçalanma hızı da artar. Ancak, belirli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır ve fazla demirin kullanılmasından dolayı çıkışta çözünmüş veya askıdaki demir miktarı artmaktadır.

3. Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang and Hwang 2000). Ancak, fazla miktarda H_2O_2 konsantrasyonunun bulunması $\text{OH}^\bullet$ ile reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir ve fazla hidrojen peroksit konsantrasyonu KOI 'nin artmasına da neden olmaktadır.

4. Sıcaklık

Fenton prosesinde diğer etkin bir parametre sıcaklıktır. Yapılan bir çalışmada optimum sıcaklık 30°C olarak bulunmuştur (Lin and Lo 1997). Sıcaklığın 10°C 'dan 40°C 'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40°C 'nin üzerinde H_2O_2 'nin su ve oksijene parçalanması arttığı için soğutma işleminin yapılması tavsiye edilmiştir (Rivas *et al.* 2001).

5. Kirletici Konsantrasyonu

Kirletici konsantrasyonunun genellikle düşük olması tercih edilir. Endüstriyel atıksular için çoğunlukla Fenton prosesiyle yapılacak oksidasyondan önce seyreltme gerekmektedir. Fenton prosesiyle *p*-klorofenolün oksidasyon karakteristiğinin araştırıldığı bir çalışmada, *p*-klorofenolün parçalanma ürünü olan klor iyonunun 50 mM

olması halinde Fenton prosesiyle *p*-klorofenolün parçalanma veriminin oldukça azaldığı bulunmuştur (Kwon *et al.* 2004).

6. Tamponlayıcı Tipi

pH ayarlamak için kullanılan tamponlayıcının tipi de önemlidir. En yüksek oksidasyon verimini asetat tamponu verirken, en az verimi fosfat ve sülfat tamponu vermektedir (Benitez *et al.* 2001).

2.5.1.b. Fenton prosenin avantaj ve dezavantajları

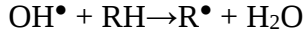
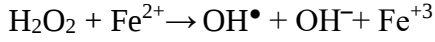
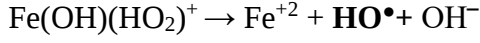
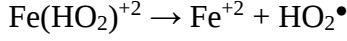
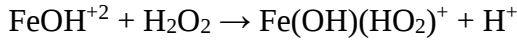
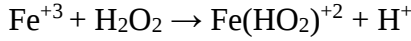
Fenton prosenin avantajları olduğu kadar dezavantajları da vardır ve Çizelge 2.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.4. Fenton prosenin avantaj ve dezavantajları (Ceylan 2017)

Avantajları	Dezavantajları
İlk yatırım maliyeti düşük	İlave kimyasal maliyeti gerekebilir
Biyolojik arıtma için zehirlilik azalması	Oluşan kimyasal içerikli çamurun bertaraf maliyeti
Farklı proseslere uygunluğu	Polimerizasyon reaksiyonları potansiyeli
Toksik ve dayanıklı bileşiklerin kısmen parçalanarak biyolojik arıtım için uygun hale gelmesi	Normal kimyasal reaksiyonların devam etmesi (mesela oksidasyonu durdurmak için numunelere ilave kimyasal)
Reaksiyon süresinin ilk başlatma anından itibaren kolay kontrol edilebilir olması	Potansiyel korozyon problemleri (tüm oksidasyon reaksiyonlarının Ana problemlerinden)
Düşük hidrolik bekleme süresi (1-2 saat)	Köpük kontrolü (flok oluşumu)

2.5.2. Fenton benzeri prosesi

Fenton benzeri proses Fe^{+3} iyonunun H_2O_2 ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu proseste meydana gelen reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir (Gürtekin ve Şekerdağ 2008; Lucas and Peres 2009; Wang 2008; Neyens and Baeyens 2003; Aplin and Waite 2000).



2.6. Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerinin Karşılaştırması

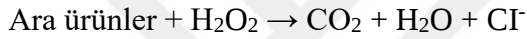
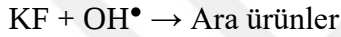
Fenton ve fenton benzeri proseslerini ayırmak imkânsızdır. Çünkü Fenton zincir reaksiyonlarında Fe^{+2} ve Fe^{+3} vardır. Fenton oksidasyonu Fe^{+2} 'nin eklenmesi ve hızlıca Fe^{+3} 'e oksitlenmesi ile başlar. Fenton reaksiyonlarında hidroksil radikalleri çok çabuk oluşur. Demirin ilk oksidasyon durumu ne olursa olsun böyle davranır. Ancak pratikte büyük fark, Fenton oksidasyonunun başlangıcında hidroksil radikallerinin hızlı bir şekilde üretilmesidir. Oysa Fenton-benzeri oksidasyon prosesinde hidroksil radikallerinin oluşma hızı yavaştır. Fenton-benzeri reaksiyon sadece oksidasyon rolü oynamakla kalmayıp demir-hidroksokompleksleri oluşturarak koagülasyon rolü de oynamaktadır. Fenton-benzeri reaksiyonda klasik koagülasyon prosesine göre daha az çamur oluşmaktadır. Fenton reaksiyonu, Fenton benzeri reaksiyona göre daha yüksek KOİ uzaklaştırma verimine sahiptir ve daha yüksek BOİ₅/KOİ oranı sağlar.

2.7. Kloro ve Nitrofenollerin İleri Oksidasyon Prosesleriyle Giderimi

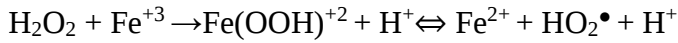
Kloro ve nitrofenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi üzerine birçok makale yayınlanmış olup Fenton ve benzeri sistemlerle gideriminin yapıldığı çalışmalarda önerilen sistemlerin bozunma etkinliği, iyileştirilmesi, kinetik olarak yarılanma ömürleri ve bozunma hız sabitleri, katalizör modifikasyonu, yükseltgeme ürünleri gibi pek çok parametre aydınlatılmıştır. Kloro ve nitrofenollerin Fenton ve benzeri sistemlerle parçalanmasında değişik şartlar (başlangıç klorofenol miktarı, H_2O_2 ve demir konsantrasyonu, pH ve sıcaklık gibi) denenmiştir. Literatürlerde $\text{OH}^\bullet$, Fenton tepkimesi ile kloro ve nitrofenollerin gideriminde en popüler proses olmasına rağmen, bazı

araştırmacılar son zamanlarda kloro/nitrofenollerin bozunmasından sorumlu diğer mekanizmaların da olabileceğini belirtmektedirler. Mesela klorofenollerin Fenton tepkimesinde ara ürün olarak demirin kararsız (IV) formu önerilmektedir. Bununla birlikte bozunma mekanizması genellikle ilk adımda halka üzerindeki klorürlerin kopması, sonrasında ara ürünlerin oluşumu ve son aşama olarak mineralizasyonun gerçekleşmesi şeklindedir (Kartal 2008).

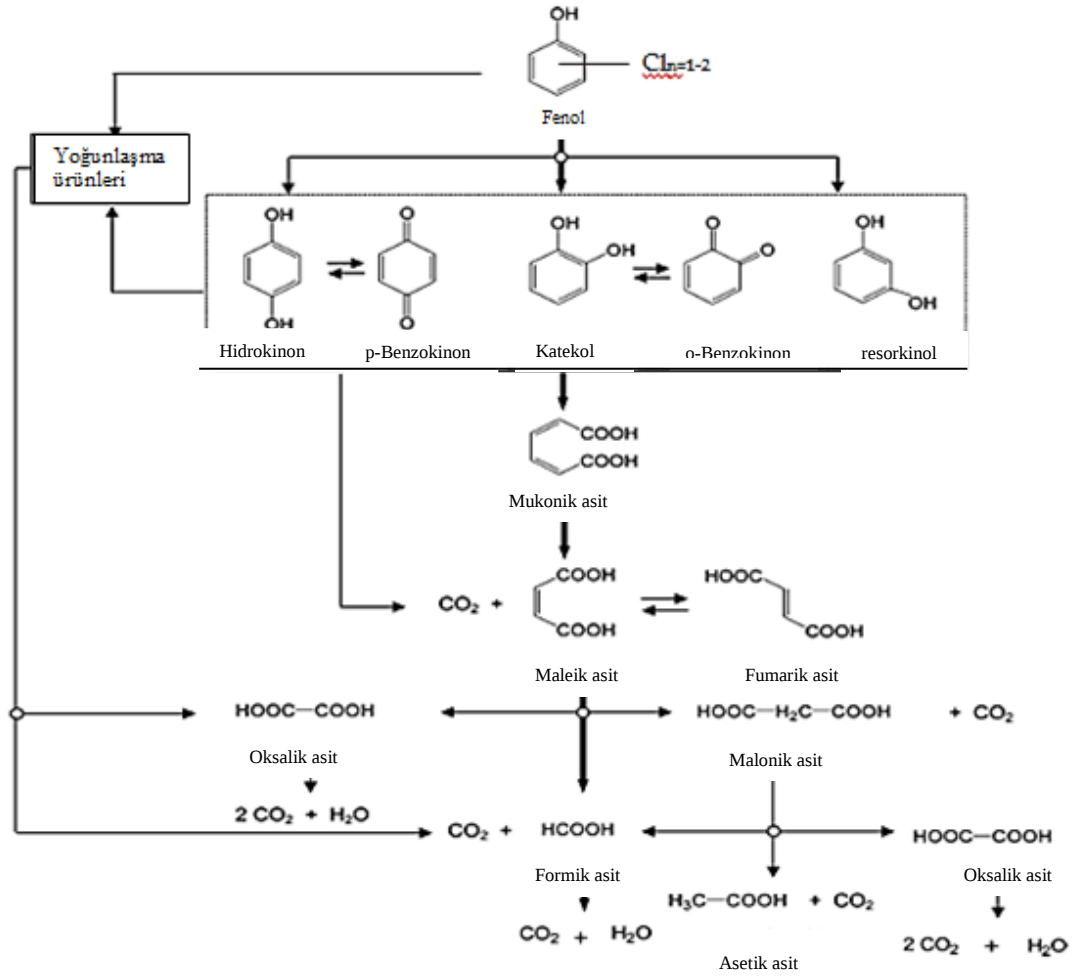
Klorofenol Bozunması:



Mekanizma yolu, demir iyonları (Fe^{+3}) tepkime aşağıda gösterildiği gibi yeniden oluşabilir; ara ürünler sırayla $\text{Fe}(\text{OOH})^{+2}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ 'dir.



Klorofenollerin bozunma reaksiyonlarından hareketle klorofenol türevlerinin Fenton ve Fenton-Benzeri proseslerindeki bozunma mekanizması Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Fenton ve Fenton-Benzeri tepkimelerinde klorofenol türevlerinin bozunma mekanizması (Zazo *et al.* 2005)

Şekil 2.7’te görüldüğü gibi para, orto pozisyonda Benzokinon ve meta pozisyonda Resorkinol ara ürünleri oluşmuştur. Ortamda hala oksitleyici olduğu için alkol asite oksitlenerek düz zincirli Mukonik asiti oluşturur. Daha sonra Mukonik asit daha alt birimlerine parçalanarak Maleik ve Fumarik asiti oluşturmıştır. Tamamen mineralizasyon gerçekleşmeyerek ara ürünler oluşmuştur. Bu ara ürünlerin ise yapılan toksisite analizi sonucunda herhangi bir toksik etkisi gözlemlenmemiştir.

2.8. Toksisite

Toksikoloji, kimyasal maddelerin canlı organizmalarda sistemler üzerinde istenmeyen, zararlı, olumsuz sonuçlar oluşturan etkileşmelerini inceleyen bir bilimdir. Bir başka ifadeyle toksikoloji kimyasal maddelerin, biyolojik ve fiziksel ajanların (yabancı maddelerin) biyolojik sistemle etkileşmelerini ve bunların zıt etkilerini inceleyen bilim dalı olarak tanımlanır (Şahin 2018).

Toksisite kimyasal maddelerin organizmada olumsuz etkiler oluşturmaktır. Toksisite akut veya kronik olabilir. Günlük yaşantımıza girmiş bir kimyasalın bile uygunsuz, rastgele, amaç dışında, akıldışı ve tedbirsizce kullanımı veya kazai alınımları toksisiteye neden olur. Toksisite oluşumunda; doz, temas yolu, temas süresi ve temas sıklığı son derece önemlidir (Şahin 2018).

Toksisite testlerinin kullanım amaçları;

- Yüzeysel ya da yeraltı sularında sıcak noktaların belirlenmesi (hot spots),
- Atıksularda toksisite belirlenmesi,
- Toksisitenin zamana bağlı olarak değişimlerinin saptanması,
- Kimyasalların tek başına ya da kompleks halde bulunmasının toksisite belirlenmesi, açısından önemlidir (Toussaint *et al.* 1995; Sponza 2002; Van der Grinten 2010).

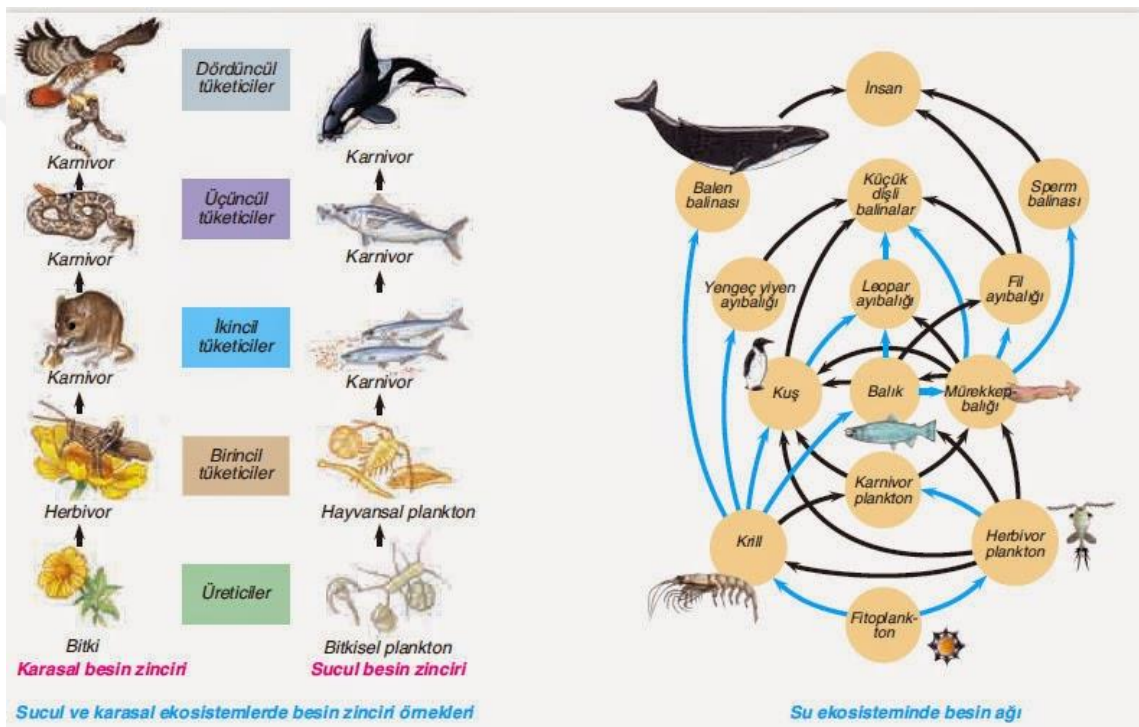
Toksikolojik testlerde, ekolojik olarak güncel ve anlamlı sonuçlar elde etmek için sadece uygun test tipinin değil aynı zamanda uygun test organizmasının da seçilmesi gerekmektedir. Toksisite testlerinde yaygın olarak kullanılan organizmalar Çizelge 2.5 'de belirtilmiştir. Biyoindikatör türler çevresel kirlilik ve değişikliklere daha hızlı ve hassas tepki vererek anlamlı ölçümler vermektedir (Rand 1995). Toksik kimyasalların tek başına ya da kompleks halde toksisitesinin belirlenmesinde hızlı ve standart testler tercih edilmektedir.

Çizelge 2.5. Toksisite testlerinde yaygın olarak kullanılan organizmalar (Benli 2017)

Omurgasızlar	Omurgalılar
<i>Lumbricus variegatus</i> (toprak solucanı)	<i>Danio rerio</i> (zebra balığı)
<i>Daphnia magna</i> (su piresi)	<i>Oreochromis niloticus</i> (tilapia)
<i>Daphnia pulex</i> (su piresi)	<i>Pimephales promelas</i> (golyan balığı)
<i>Ceriodaphnia dubia</i> (su piresi)	<i>Oncorhynchus mykiss</i> (gökkuşaağı alabalığı)
<i>Vibrio fischeri</i> (deniz bakterisi)	<i>Lepomis macrochirus</i> (mavi solungaç)
<i>Chironomus tentans</i> (kan solucanı)	<i>Fundulus heteroclitus</i> (mummichog)
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i> (pupa)	<i>Xenopus laevis</i> (kurbağa)
<i>Hexagenia</i> (mayıs böcekleri)	<i>Rana sp</i> (kurbağa)
<i>Cambarus sp.</i> (kerevit)	<i>Colinus</i> (<i>Colinus virginianus</i> - kuzey bıldırcını)
<i>Brachionus calyciflorus</i> (rotifer)	<i>Cyprinus carpio</i> (sazan)
<i>Callinectes sapidus</i> (yengeç)	<i>Poecilia reticulata</i> (lepistes)
<i>Dugesia tigrina</i> (planarya)	<i>Oryzias latipes</i> (medeka)
<i>Drosophila melanogaster</i> (sirke sineği)	

Hem karasal hem de sucul ortamlar için önemli olan trofik seviye kavramı; beslenme kademeleri arasındaki alt seviyeden üst seviyelere doğru tırmanışla beraber enerjinin bir organizmadan diğerine aktarıldığı basamakların her birisidir. Sucul ortamdaki trofik seviye gidişatı karasal ortamdaki trofik seviye gidişatıyla benzerdir ve trofik seviyeler en temelde yer alan **üreticiler [bitkiler (*Lemna minör vb.*)]**, devamında **tüketiciler [otçullar, etçiller (*Daphnia, Danio rerio vb.*)]** ve de üreticilerden itibaren devreye giren **ayrıştırıcılar [bakteri grubu ile mantar grubundan (*Vibrio fischer vb.*)]** olmak

üzere üç ana bileşenden oluşur. Sucul ortamdaki trofik seviyenin en temelinde, **üreticiler** grubundan olan fito planktonlar bulunmaktadır. Fito planktonları yine mikroskobik canlılar olan zoo planktonlar takip etmektedir. Yani tüketicilerin en alt basamağı zoo planktonlardır. Zooplanktonların takibinde ikincil, üçüncül ve dördüncül tüketiciler yer almaktadır. (Şekil 2.8) Tüketicilerin en üst basamağını ise insanlar oluşturmaktadır.



Şekil 2.8. Karasal ve sucul ekosistemin trofik seviyesi (Anonymous 2015)

2.8.1. Klorofenollerin ve Nitrofenollerin toksisiteleri

Toksisite kimyasal maddeye maruz kalma süresi ve derecesine, kimyasal maddenin miktarına, karakterine ve biyolojik sistemin özelliğine bağlıdır. KF ve NF'lerin yüksek toksik özelliklerinden dolayı canlı sağlığı ve ekosistem üzerinde tehlike yarattığı bilinmektedir (Czaplicka 2003). Nitrofenollerin kanserojen ve mutajenik etkisi mevcuttur. Aynı zamanda sudaki yaşamı, memelileri ve mikroorganizmaları zehirleyerek canlıların yaşamlarına son vermektedir (Özdilek 2009).

Klorofenollerin toksisitesi, klorlanma derecesine ve klor atomlarının hidroksil grubuna göre pozisyonuna bağlıdır. Klorofenollerin toksisitesi, klor substitüentlerinin sayısı ile azalır. Artan klor atomu sayısı ile toksik özellik artmaktadır. Nitrofenollerin toksisitesi ise fenol molekülüne bağlanan nitro grubu sayısına bağlıdır (Podeh *et al.* 2000).

Substituentlerin takılı olduğu pozisyonun toksisite üzerine ne derece etkili olduğu ile alakalı bugüne kadar yapılan çalışmalarda, 2-(orto) pozisyonunda bulunan klor atomunun toksisite üzerine etkisinin düşük olduğu ortaya konmuştur. Klor atomu 3-,4-,5- pozisyonuna yerleştikçe toksisitesi artmaktadır. Klor atomunun, fenol bileşiğinin 3- veya 3,5- pozisyonunda olması, 2- veya 2,6- pozisyonunda bulunmasından daha fazla mikrobiyal dayanıklılığa (refraktör) sahip olduğu bulunmuştur ve bu durumda 3,4,5-TKF için, toksisitesi diğer KF'lerden daha fazladır diye söylenebilir (Saito *et al.* 1991). Ancak tam aksine, 2,6- ya da 2- pozisyonunda substitie fenoller azalan toksisiteye sahiptir. Bu durum; 2,6-DKF'nin 3,5-DKF'den daha düşük toksisiteye sahip olduğunu doğrulamaktadır. Bütün bu sonuçlardan PKF'nin en fazla toksisiteye sahip olması beklenilse de yapılan çalışmalar sonucunda PKF'nin 3,5-DKF'den daha düşük toksik özellik gösterdiği bulunmuştur. Bu durum PKF molekülünde klor atomunun 2- ve 6- pozisyonunda da substitie olmuş olmasıdır (Czaplicka 2003).

KF ve NF'lerin karsinojenik özelliği üzerine ortam pH'ı ve diğer bulunabilecek organik moleküller skavenger etki yapabilmektedir. Mesela 2-KF ve 2,4-DKF'nin kanserojen özelliğini ortamda bulunan 9,10-dimetil-1,2-benzantrazen tarafından artırıldığı belirtilmiştir (Boutwell and Bosch 1959; Exon 1984).

EPA (Amerikan Çevre Koruma Ajansı) özel limit gerektiren toksik organik ve inorganik kimyasalların belirli kriterlere göre tüm dünyada kabul görmüş öncelikli kirleticiler listesini (Çizelge 2.6) oluşturmuştur. Çizelge 2.6'dan da görüleceği üzere; yüksek toksisitelerinden dolayı fenol ve fenol türevleri de öncelikli kirleticiler listesinde (EPA 2014) yer almaktadır. Dünya Sağlık Örgütü tarafından içme sularında bulunan zararlı bileşiklerin kabul edilebilir değerleri belirlenmiştir ve bu değerler 2,4,6-TKF için 300 µg/L, 2,4-DKF için 10 µg/L, 2-KF için 40 µg/L, PKF için 9 µg/L' dir (WHO 1998).

Çizelge 2.6. EPA öncelikli kirleticiler listesi (EPA 2014)

1. Asenaften	41. 4-Bromofenil fenil eter	81. Fenantiren	121. Siyanür
2. Akrolein	42. Bis(2-kloroizopropil) eter	82. Dibenzo(a,h) antrasen	122. Kurşun
3. Akrilonitril	43. Bis(2-kloroetoksi) metan	83. Indeno(1,2,3-cd) piren	123. Cıva
4. Benzen	44. Metilen klorür	84. Piren	124. Nikel
5. Benzidin	45. Metil klorür	85. Tetrakloretilen	125. Selenyum
6. Karbon tetraklorür	46. Metil bromür	86. Toluen	126. Gümüş
7. Klorobenzen	47. Bromoform	87. Trikloroetilen	127. Talyum
8. 1,2,4-Triklorobenzen	48. Diklorobromometan	88. Vinil klorür	128. Çinko
9. Heksakloroetan	17. (Kimyasal listeden çıkarılmıştır)	89. Aldrin	129 2,3,7,8-TCDD
10. 1,2-Dikloroetan	17. (Kimyasal listeden çıkarılmıştır)	90. Dieldrin	
11. 1,1,1-Trikloroetan	51. Klorodibromometan	91. Klordan	
12. Heksakloroetan	52. Heksaklorobütadien	92. 4,4'-DDT	
13. 1,1-Dikloroetan	53. Heksaklorosiklopentadien	93. 4,4'-DDE	
14. 1,1,2-Trikloroetan	54. İzopron	94. 4,4'-DDD	
15. 1,1,2,2-Tetrakloroetan	55. Naftalin	95. α -Endosulfan	
16. Kloroetan	56. Nitrobenzen	96. β -Endosulfan	
17. (Kimyasal listeden çıkarılmıştır)	57. 2-Nitrofenol	97. Endosulfan sülfat	
18. Bis(2-kloroetil) ether	58. 4-Nitrofenol	98. Endrin	
19. 2-Kloroetil vinil eter	59. 2,4-Dinitrofenol	99. Endrin aldehit	
20. 2-Kloronaftalen	60. 4,6-Dinitro-o-kresol	100. Heptaklor	
21. 2,4,6-Triklorofenol	61. N-Nitrozodimetilamin	101. Heptaklor epoksit	
22. Paraklorometa kresol	62. N-Nitrozodifenilamin	102. α -BHC	
23. Kloroform (triklorometan)	63. N-Nitrozodi-n-propilamin	103. β -BHC	
24. 2-klorofenol	64. Pentaklorofenol	104. γ -BHC	
25. 1,2-Diklorobenzen	65. Fenol	105. δ -BHC	
26. 1,3-Diklorobenzen	66. Bis(2-etilheksil) ftalat	106. PCB-1242 (Aroklor 1242)	
27. 1,4-Diklorobenzen	67. Bütil benzil ftalat	107. PCB-1254 (Aroklor 1254)	
28. 3,3-Diklorobenzidin	68. Di-N-Bütil ftalat	108. PCB-1221 (Aroklor 1221)	
29. 1,1-Dikloroetilen	69. Di-n-oktil ftalat	109. PCB-1232 (Aroklor 1232)	
30. 1,2-Trans-dikloroetilen	70. Dietil ftalat	110. PCB-1248 (Aroklor 1248)	
31. 2,4-Diklorofenol	71. Dimetil ftalat	111. PCB-1260 (Aroklor 1260)	
32. 1,2-Dikloropropan	72. Benzo(a)antrasen	112. PCB-1016 (Aroklor 1016)	
33. 1,2-Dikloropropilen	73. Benzo(a)piren	113. Toksafen	
34. 2,4-Dimetilfenol	74. 3,4-Benzo(b) floranten	114. Antimon	
35. 2,4-Dinitrotoluen	75. Benzo(b) floranten	115. Arsenik	
36. 2,6-Dinitrotoluen	76. Krizen	116. Asbest	
37. 1,2-Difenilhidrazin	77. Asenaftalin	117. Berilyum	
38. Etilbenzen	78. Antrasen	118. Kadmiyum	
39. Floranten	79. Benzo(ghi) perilen	119. Krom	
40. 4-Klorofenil fenil eter	80. Floren	120. Bakır	

Çizelge 2.6’da işaretlemiş olduğumuz kirleticiler EPA (2014) ve Avrupa Birliği tarafından (2455/2001/CE) temiz su yasası kapsamında yayımlanan öncelikli toksik kirletici maddeler listesine girdiği gözlemlenmektedir. Gerek araştırma ekibimizce yapılan çalışmada gerekse literatür araştırmalarında para pozisyon yani 4-klorofenol, orto ve meta pozisyonlarına göre çok daha toksik bulunmuştur(yaklaşık 10 kat). Ancak EPA tarafından yayımlanan bu listede 4-klorofenol gibi çok toksik olan kimyasalın yer almaması şaşırtıcı bir eksikliktir. Aynı zamanda ; 2005 yılında 76/464/AB tarafından onaylanan ‘Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü’ yönetmeliğinde de orto, meta ve para klorofenollerin deniz, kıyı ve haliç sularında izin verilen limit değerleri sırasıyla 0,015, 0,06 ve 0,06 mg/L’dir. Ancak bu yönetmelikte de para pozisyonundaki klorofenolün orto klorofenole göre daha toksik olmasına rağmen sınır değerinin ortoya göre dört kat daha yüksek gösterilmesi de yine tartışılması gereken bir durumdur.

2.8.2. Ekotoksosite ölçüm yöntemleri

Ekotoksikoloji, insanlara ve ekolojik çevredeki tüm yararlı organizmalara zararlı etkileri olan toksik maddelerin çevresel kirlenme etkilerini inceler. Geleneksel toksikoloji başta insanlar olmak üzere kimyasala maruz kalma ve yetişkin türlerdeki etkileri üzerinde yoğunlaşırken, ekotoksikoloji ise fiziksel çevre ile karşılıklı etkileşimde bulunan popülasyonlar üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Laboratuvarda toksisite çalışmalarının temeli II. Dünya Şavası’nda görülen toplu balık ölümlerine dayanmaktadır ve kullanılan ilk test metodu “kavanoz içindeki balık” ile yapılmıştır. Bazı ekotoksikoloji testleri, hücresel veya organizma seviyesindeki değişiklikleri gözlemlemek için dizayn edilmiş ve insanlardaki toksisiteyi tahmin etmek için kabul görmüştür (Altıkat 2012).

Ekotoksosite çalışmaları bir ekosistemin fonksiyon yapısındaki değişiklikler ve ölçülebilir hücre içi etkiler arasında bağlantı kurucu bilgiler için yapılmaktadır. Bunun

için çoğunlukla “Akut” ve “Kronik” toksisite testleri kullanılmaktadır (Rand and Petrocelli 1984; Kurt 2000; Taylan ve Özkoç 2007).

2.8.2.a. Akut toksisite testleri

Akut toksisite, etkisi kısa sürede görülen zehirliliktir. Akut toksisite testlerinin amacı, kontrollü şartlar altında, kısa süreli maruziyetlerde bir grup test organizması üzerinde oluşan pH, sıcaklık vb. gibi yıkıcı etkilerin seviyesini ya da test materyalinin (kirletici madde) konsantrasyonunu belirlemektir. Akutik organizmalarla yapılan toksisite testleri, canlının tükettiği besinlerde bulunan toksik maddenin hedef organizmada denenmesi veya enjeksiyon yoluyla doğrudan yaşadığı ortama eklenmesiyle yürütülebilir. Birçok test, bir grup organizma üzerinde yapılan su ortamına karıştırılmış farklı konsantrasyonlardaki bazı uygulamalara maruz bırakılarak yürütülür. Ölüm, kolaylıkla belirlenebilen bir cevap olduğu için en yaygın olanı “akut toksisite testleri”dir. Ölüm koşulu genellikle hareket, kontrolsüzlük, dengesiz olma durumu (balıklarda özellikle solungaçların hareketi, yüzme vb.) ve verilen reaksiyonların giderek yavaşlamasıdır.

Deneyisel çalışmalarda test materyallerinin toksisitelerinin ölçümünde en fazla %50 oranında yanıt sağlanmıştır. Genelde akut lethal hareket periyodunu içine aldığından 96 saat (veya daha az) standart maruziyet süresi boyunca yapılır. Bu nedenle, akut toksisite testleri genellikle balıklar üzerinde yapılmaktadır. Makro omurgasızlarda ortalama lethal konsantrasyon 96 saattir (96 saat / LC_{50}) ve ölüm bazı omurgasızlarda kolaylıkla belirlenemediğinden, EC_{50} (ortalama etkili konsantrasyon) LC_{50} (Lethal Konsantrasyon) değerine göre daha çok tercih edilir. Bazı omurgasızlarda (örneğin daphnids ve küçük larvalarda) EC_{50} değerinin tahmin edilmesi için kullanılan etki, canlının hareketinin azaldığı durum yani hareketsizliktir. Örneğin tatlı su istakozu, yengeç ve karides ile EC_{50} değerinin tahmininde genellikle kullanılan etkiler hareketsizlik, normal gidişatı korumada yetersizlik olarak tanımlanan denge kaybıdır (Rand and Petrocelli 1984; Landis and Ho Yu 1999; Taylan ve Özkoç 2007). Kısa süreli akut toksisite test sonuçları genelde;

1. Ölen organizmaların yüzdesi veya uygulanan her bir test konsantrasyonunda hareketsiz kalan organizmaların yüzdesi,
2. Gözlemlerden elde edilen LC_{50} veya EC_{50} değeri şeklinde ifade edilir (Rand and Petrocelli 1984; Lynngby 1987; Taylan ve Özkoç 2007).

Akut Toksisite Testlerinde en çok kullanılan konsantrasyon değerleri şunlardır:

LD_{50} (% 50'sini öldüren doz): Üzerinde deney yapılan canlıların yarısının ölmesi için yeterli olan madde miktarını belirtir (ağırlık). Solunum yolu dışında diğer tüm yollarla organizmaya girerek etki gösteren katı veya sıvı haldeki kimyasal maddelerin belirli koşullarda bir kez verildiğinde hayvan popülasyonunun %50'sini öldüren dozdur. LD_{50} maddelerin toksisite mukayesesini sağlar. Bu ifade ile bir maddenin hangi şartlarda zararlı olduğunu da anlamak mümkündür. LD_{50} veya LC_{50} değerleri azaldıkça toksisite potansiyeli artar. Grafikselleştirme ya da hesaplama yöntemi ile bulunabilir (Güner 2014).

EC_{50} (% 50'sini etkileyen konsantrasyon): Test edilen organizmaların %50'sinin etkilendiği konsantrasyondur. Grafikselleştirme ya da hesaplama yoluyla bulunabilir ve bu parametre ölüme yol açmayan etkiler için kullanılır.

IC_{50} (% 50'sini İnhibe Edici Konsantrasyon): Bir organizmanın normal tepkisini %50 oranında azaltan inhibitör konsantrasyonudur. Algler, bakteriler ve diğer organizmaların büyüme hızları için genellikle IC_{50} değeri ölçülmektedir (Landis and Ho Yu 1999; Taylan ve Özkoç 2007).

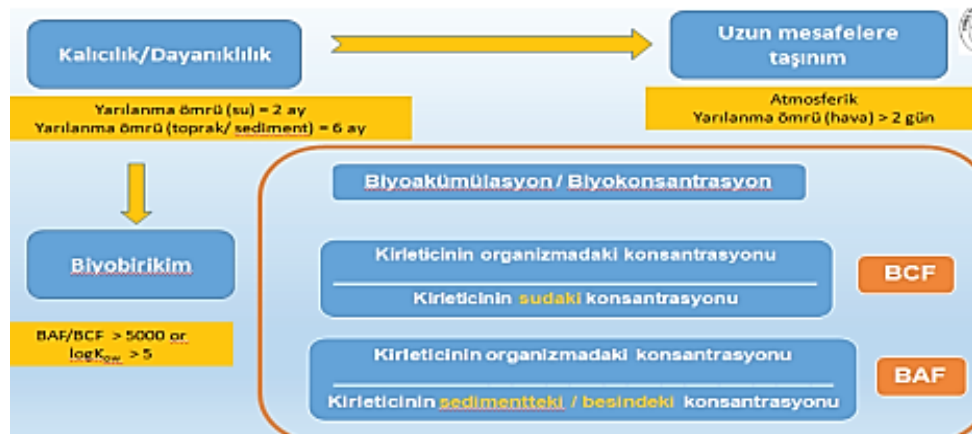
2.8.2.b. Kronik toksisite testleri

Kronik toksisite, etkisi uzun sürede ortaya çıkan zehirliliktir. Akut test organizmalarına potansiyel tehlikeleri olan kimyasalların verebilecekleri muhtemel zararların değerlendirilmesi ve tüm yaşam döngüsü boyunca değişimlerini izlemek için yapılan toksisite testleridir. Bu test sonucu elde edilen verilerle, tüm yaşam evresi boyunca sürekli bir kimyasala maruz bırakılan akutik organizmalarda herhangi bir

etkinin tahmini ve bu kimyasalın canlıda hiçbir etkisinin olmadığı konsantrasyonların tahmini yapılabilir. Kronik toksisite testleri, akut toksisite testlerindeki kimyasal toksisite ölçümünden daha duyarlı bir ölçüm sağlayabilir. Kronik toksisite testi, test organizmasının tüm yaşam evresi boyunca yapılmalıdır. Canlının gamet evresi, embriyonun ilk gelişim evresi, yeni larva oluşum aşaması, yetişkin evre, olgunluk evresi vb. (Rand and Petrocelli 1984; Taylan ve Özkoç 2007).

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

SFT'lerin biyobirikime uğraması veya uzun mesafelere taşınmasına etki eden faktörlerden birisi de lipofilite/hidrofilite oranından hareketle ortaya çıkan katsayıların ($\log K_{ow}$, BCF, BAF gibi) değerleridir ki Şekil 2.9'da gösterildiği gibi bu katsayıların değerleri arttıkça ekosistemdeki kalıcılık ve dayanıklılık (persistent/permanent) ve canlılardaki biyobirikim oranı da artmaktadır (Ceylan ve Mustafaoğlu 2018).



Şekil 2.9. Dayanıklılık ve uzun mesafelere taşınımına etki eden faktörler (Okay 2017)

Kronik toksisite testlerinde en çok kullanılan konsantrasyonlar;

MATC: Organizmada maksimum kabul edilebilir toksisite konsantrasyonudur.

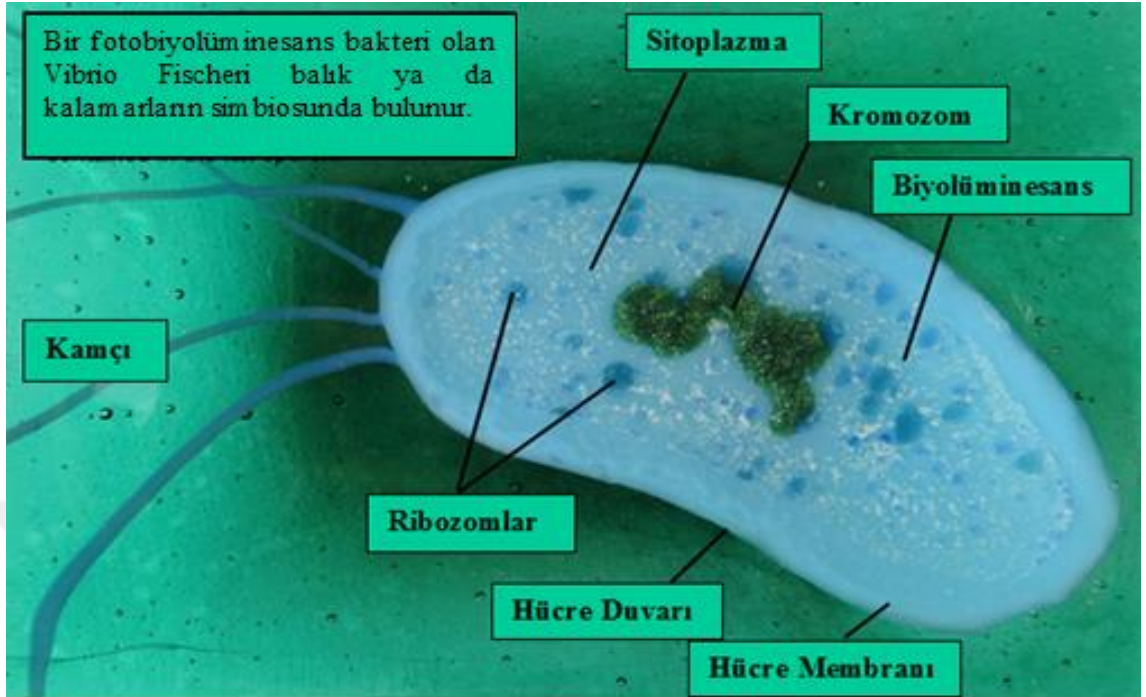
NOEC: Hiçbir etkinin gözlemlenmediği konsantrasyondur.

LOEC: Gözlemlenmiş en düşük etki konsantrasyonudur (Landis and Ho Yu 1999; Taylan ve Özkoç 2007).

2.8.3. *Vibrio fischeri* bakterileri ile akut toksisite ölçümü

Vibrio fischeri hayvan dokularını etkileyen ya da hastalık yapıcı olan birçok türün bulunduğu Vibrionaceae ailesine ait gram-negatif heterotrofik bir bakteridir. *Vibrio fischeri* dünyanın her yerinde yaygın bir şekilde, özellikle ılıman ve subtropikal sulardaki çeşitli oyuklarda bulunur (Özkovalak 2005). Aynı zamanda biyoluminesans kabiliyeti olan ilk izole edilen bakteri türüdür. Bir deniz bakterisi olan *Vibrio fischeri* ya serbest yaşayan planktonik bir halde ya da belirli bir parlaklığa sahip olan balık ya da kalamarların simbiosunda bulunmaktadır. *Vibrio* suşu olarak geliştirilen test daha sonra mikrotoksu adını almıştır. *Vibrio fischeri* bakterisi Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

Günümüzde omurgalılarla yapılan toksisite testlerinde; gerek kirleticilerin fazlaca kullanılması gerekse belirli bir sayıda omurgalı denek hayvanı kullanılması gerektiğinden etik sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu sebeple çalışmada *Vibrio fischeri* biyoluminesans bakterileri kullanıldı. Aynı zamanda *Vibrio fischeri* bakterisinin hızlı sonuç alınabilme özelliği, tekrarlanabilirliğinin yüksek, etik problemlerinin olmaması ve maliyetinin ucuz olması diğer tercih edilme nedenleridir (Ma et al. 2014).



Şekil 2.10. *Vibrio fischeri* bakterisi (Canon 2015)

2.8.3.a. *Vibrio fischeri* toksisite testinin özellikleri

2-KF ve 2,4-DKF bileşiklerinin toksisiteleri *Vibrio fischeri* toksisite testleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Test organizmasının genel özellikleri Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7. *Vibrio fischeri* toksisite testinin özellikleri (Aydın *et al.* 2014)

Test	Trofik Seviye	Organizma Grubu	Test Türü	Test Süresi	Test Kriteri	Test Prensipleri
Microtox (<i>Vibrio fischeri</i>)	Ayrıştırıcı	Bakteri	Akut	30 dak.	Işık şiddetindeki inhibasyon	Luminometre ile ışık salımındaki azalmanın ölçülmesi

Numunedeki toksik kirletici konsantrasyonu arttıkça bakteriden yayılan ışık yoğunluğunda azalma olmakta ve bu azalış lüminometrik olarak ölçülmektedir (Anonymous 2018).

2.9. Literatür Özetleri

Aktaş ve Çeçen (2007) tarafından yapılan bir çalışmada 2-klorofenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenerek sonuçlar aktif çamurla yapılan giderimle mukayese edilmiştir. Sonuçta aktif karbonla yapılan adsorpsiyon prosesinin aktif çamurla yapılan giderimden daha etkili olduğu ortaya konulmuştur.

Shaarani and Hameed (2010) ise 25-250 mg/L konsantrasyon aralığındaki 2,4-DKF'nin tarım atıklarından elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu inceleyerek sıcaklık aralığını 30-50 °C'ye, pH aralığını ise 2-12'ye ayarlayarak yaptıkları denemelerden elde ettikleri sonuca göre sonuçların Langmuir izotermine uyumlu olduğunu, maksimum monomoleküler tabaka adsorpsiyon kapasitesinin 30 °C'de 232,56 mg/g olduğunu ve adsorpsiyon kinetiklerinin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Kargi ve Eker (2004) tarafından yapılan çalışmada ise saf *Pseudomonas putida* kültürü kullanılarak 2,4-DKF giderimi gerçekleştirilmiş, toksisite ve kesikli olarak biyolojik parçalanma kinetikleri belirlenmiştir. Bu amaçla farklı 2,4-DKF başlangıç konsantrasyonları (30-300 mg/L) saf *Pseudomonas putida* (DSM 6978) kültürleri kullanılarak, çalkalayıcı şişelerinde parçalanma hızları ve giderme verimleri açısından incelenmiştir. Konsantrasyon artışları, inkübasyon periyodunda giderme verimlerinin düşmesine neden olmuştur. Deneysel verilerin hesaplanmasında ve 2,4-diklorofenol inhibisyonundan kaynaklanan biyolojik parçalanma hızlarının azalmasında, substrat-inhibisyonlu kinetik modeli kullanılmıştır. 2,4-DKF'nin *P. putida* kültürü üzerine toksik etkisi Resazurin Metodu kullanılarak belirlenmiş ve organizmalar için IC₅₀ değeri yaklaşık olarak 250 mg 2,4-DKF/L olarak bulunmuştur.

Chaliha and Bhattacharyya (2008) tarafından yapılan ve üç farklı fenol türevinin katalitik ıslak oksidasyonla gideriminin incelendiği çalışmada H_2O_2 varlığında ve H_2O_2 olmaksızın MCM41 ile birleştirilmiş Mn(II) katalizörü kullanılmıştır. Mn(II)-MCM41 katalizörü hem direkt hidrotermal sentez, hem de MCM41 molekül boşlukları doyurularak hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD ve FT-IR ölçümleri yapılmış, ayrıca MCM41 içine nüfuz eden Mn(II) miktarının belirlenmesi amacıyla atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Materyaller kullanılmadan önce $773^\circ K$ 'de 5 saat süreyle yakılmıştır. Oksidasyon işlemi yüksek basınçlı tam karışımlı reaktörde $353^\circ K$ 'de ve farklı reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Mn(II)-MCM41 direkt sentezinden elde edilen oksidasyon verimleri H_2O_2 molar oranı; 1:1 iken 5 saatlik reaksiyon sonunda 2-klorofenol için %90,3, 2,4-diklorofenol için %55,1 ve 2,4,6-triklorofenol için ise %50,8 bulunmuştur. H_2O_2 olmaksızın ise aynı reaksiyon şartlarında 2-klorofenol için %85,5, 2,4-DKF için %60,6 ve 2,4,6-TKF için ise %60,2 oksidasyon verimi elde edilmiştir. Yeniden aynı reaksiyon şartlarında doyurulmuş Mn(II)-MCM41 için H_2O_2 varlığında oksidasyon verimleri 2-KF için %90,3, 2,4-DKF için %78,0 ve 2,4,6-triklorofenol için ise %75,0 iken H_2O_2 olmaksızın verimler sırasıyla %91,1, %85,0 ve %79,7 olarak değişmiştir. Oksidasyon reaksiyonu birinci mertebe kinetiğe uymaktadır.

Agboola *et al.* (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise monomerik ve agregat kobalt tetra sülfö ftalosiyenin (CoTSPc) katalizörlüğünde 2-KF ve 2,4,5-TKF'nin hidrojen peroksit oksidasyonu incelenmiştir. Çalışmada CoTSPc katalizörlüğünde gerçekleşen oksidasyon sırasında çözücü şartlarındaki değişimlere bağlı olarak klorofenollerin farklı oksidasyon ürünleri oluşturdıkları ortaya çıkmıştır. Su/metanol 18 şartlarında (CoTSPc büyük ölçüde monomerik ve fenollerin aniyonize formları), başlıca oksidasyon ürünleri fenol ve hidrokinondur, fosfat tampon çözeltiğinde ise (triklorofenol için pH 7, 2-klorofenol için 10, CoTSPc büyük ölçüde agregat ve fenollerin iyonize formları), başlıca oksidasyon ürünü benzokinondur. CoTSPc'nin aksine diğer çalışılan MTSPc (tetra sülfömetalo ftalosiyenin) kompleksleri (AlTSPc, CuTSPc ve NiTSPc) mevcut deneysel şartlar altında klorofenollerin oksidasyonu üzerine herhangi bir katalitik etki

göstermemişlerdir. Böylece klorofenolün katalizör verimi üzerine merkezi metal iyonunun etkisi ispatlanmıştır.

Çokay ve Şengül (2006) tarafından yapılan çalışmada fenol, 2,4-DKF organik maddelerini içeren sentetik atıksuların ileri oksidasyon prosesleri (UV/H₂O₂, Fenton ve Foto-Fenton) ile arıtılabilirliği araştırılmıştır. Toplam organik karbon ve fenol analizleri sonucunda, Foto-Fenton prosesi ile fenol ve 2,4-DKF içeren atıksuların tamamen mineralize olması ve parçalanabilmesi için gerekli olan reaksiyon süresi ve oksidan madde gereksiniminin diğer ileri oksidasyon proseslere göre daha az olduğu saptanmıştır.

Demirel tarafından yapılan çalışmada (2010) 2-KF, 4-KF, 2,4-DKF ve 2,4,6- TKF'nin ileri oksidasyon proseslerinden (IOP) elektro-Fenton, foto-Fenton ve ıslak hava oksidasyon yöntemlerini kullanarak parçalanmalarını incelemiştir. Klorofenollerin farklı sıcaklık ve basınçlarda, hidrojen peroksit, oksijen ve çeşitli oksidantlar varlığındaki oksidasyon ve bozunma reaksiyonlarını incelemiştir. Islak hava oksidasyonu reaksiyonlarını paslanmaz çelik bir reaktörde gerçekleştirerek IHO reaksiyonlarında K₂S₂O₈, KBrO₃ ve H₂O₂ oksidantlarını kullanmıştır. Aynı zamanda IHO reaksiyonlarını 100, 150 ve 200 °C sıcaklıklarda test etmiştir. Foto-Fenton deneylerinde de farklı konsantrasyonlarda H₂O₂, FeSO₄ ve CuSO₄ tuzlarıyla çalışmıştır. Elektro-Fenton reaksiyonlarında ise 100 mA ve 200 mA akımlarında klorofenollerin oksidasyonu incelemiştir. Yaptığı çalışmanın neticesinde oksidasyon verimlerini birbirleri ile karşılaştırarak uygulanan yöntemler içerisinde elektro-Fenton yönteminin tüm klorofenol bileşikleri için yüksek oksidasyon verimine sahip en hızlı yöntem olduğunu ortaya koymuştur.

3. MATERİYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kloro ve Nitrofenoller

Çalışmada: 2-klorofenol (2-KF), 2,4-diklorofenol (2,4-DKF) ve 2-nitrofenol (2-NF), 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF) olmak üzere dört farklı fenol türevi kullanılmıştır. Fenollerin stok çözeltilerinin hazırlanmasında saf su kullanılmıştır. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Saf su ile 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'den 1000 mg/L stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.1.2. H₂O₂ çözeltisi

H₂O₂ Merck'ten temin edilmiştir. Yoğunluğu 1,13 kg/L, %35'lik H₂O₂'den 5000 mg/L stok çözelti saf su ile hazırlanmıştır.

3.1.3. Fe⁺² çözeltisi

FeSO₄.7H₂O Merck'ten temin edilmiştir. 500 mg/L konsantrasyonunda saf su ile hazırlanan stok çözeltiye bir miktar derişik sülfürik asit ilave edilerek saklanmıştır.

3.1.4. Fe⁺³ çözeltisi

FeCl₃ Merck'ten temin edilmiştir. 500 mg/L konsantrasyonunda saf su ile hazırlanan stok çözeltiye bir miktar derişik sülfürik asit ilave edilerek saklanmıştır.

3.1.5. NaOH çözeltisi

NaOH Merck'ten temin edilmiş, pH ayarlaması için 1 N çözelti ve seyreltikleri hazırlanarak kullanılmıştır.

3.1.6. H₂SO₄ çözeltisi

H₂SO₄ Merck'ten temin edilmiş, pH ayarlaması için 1 N çözelti ve seyreltikleri hazırlanarak kullanılmıştır.

3.1.7. 4-aminoantipirin çözeltisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılmak üzere Fluka'dan temin edilmiştir.

3.1.8. Potasyum ferrisiyanid çözeltisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılmak üzere Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

3.1.9. Parçalama çözeltisi

KOİ analizinde kullanılmak üzere hazırlanan 1 litre çözeltide 10,216 g K₂Cr₂O₇ (Merck), 167 ml H₂SO₄ (Merck) ve 33,3 g HgSO₄ (Merck) bulunmaktadır.

3.1.10. Asit çözeltisi

KOİ analizinde kullanılmak üzere 5,5 g Ag₂SO₄/1 kg H₂SO₄ oranına göre Merck'ten temin edilerek hazırlanmıştır. Ag₂SO₄'ın çözünmesi için en az bir gün karıştırılmıştır.

3.1.11. NH₄OH çözeltisi

0,5 N'lik çözelti Merck'ten temin edilmiş NH₃ kullanılarak hazırlanmış ve model kirleticilerin analizinde kullanılmıştır.

3.1.12. Fosfat tampon çözeltisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılmak üzere hazırlanan 1 L çözeltide 104,5 g K₂HPO₄ (Merck) ve 72,3 g KH₂PO₄ (Merck) bulunmaktadır ve çözeltinin pH'sı 6,8 olmalıdır.

3.1.13. Amonyum molibdat tetrahidrat

H₂O₂ analizinde kullanılmak üzere Merck'ten temin edilmiştir.

3.1.14. Potasyum hidrojen ftalat çözeltisi

KOİ analizinde kalibrasyon eğrisinin hazırlanması amacıyla Merck'ten temin edilmiştir. Kullanılmadan önce hafifçe öğütölüp kurutulmuştur ve 1 mg'ı 1,176 mg O₂ ihtiyacına karşılık gelmektedir.

3.1.15. Reaktivasyon solüsyonu

Toksisite testinde bakteriyi aktive etmek için kullanılmıştır. (pH 7.0'a tamponlanmış/ glukoz / sodyum klorür (PE şişesinde))

3.1.16. NaCl

Toksisite testinde numunelerin tuz içeriği %2 NaCl ile ayarlanmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Saf su

Deneysel çalışmalarda kullanılan saf su MP-Multipure 1000 cihazı ile üretilmiştir.

3.2.2. Numunelerin analizi

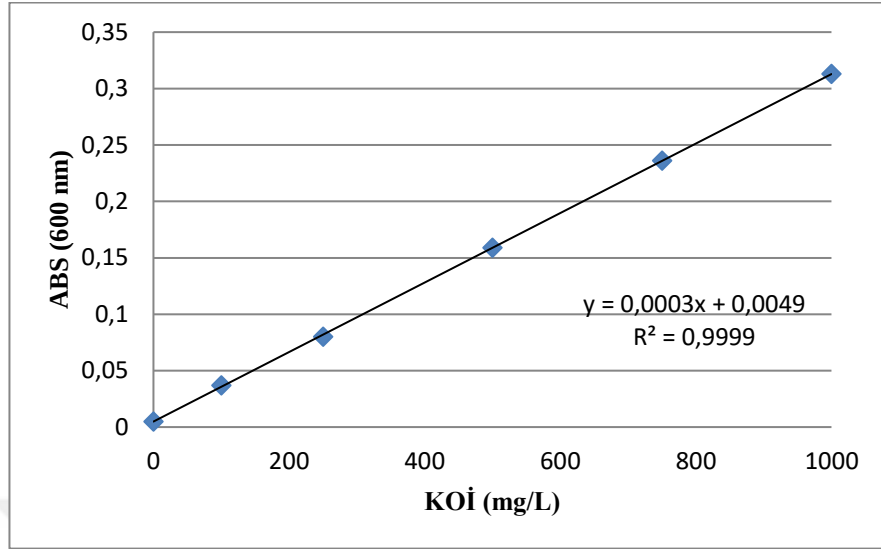
KOİ analizi yapmak için numuneler Fenton ve Fenton-benzeri oksidasyonları sırasında, Fe^{+2} ve Fe^{+3} , numunelerin pH'sı 8-9 aralığına getirilerek çöktürülmüş ve 0,2 μm membran filtre uçlu şırıngadan geçirilerek ayrılmıştır. Ayrıca KOİ ölçümleri yapmak için, numunelerde H_2O_2 analizi iyodometrik metot ile yapılmış ve KOİ'ye girişim yapan H_2O_2 miktarı belirlenmiştir. Numunelerin pH değerleri WTW Multi 340i multiparametre ile belirlenmiştir.

3.2.3. UV-VIS spektrofotometre

H_2O_2 analizi, KOİ analizi, Fe^{+2} analizi, Fe^{+3} analizi, model kirleticilerin analizi gibi spektrofotometrik analizler Merck Spectroquant-Prove 300 UV/VIS marka spektrofotometrede yapılmıştır.

3.2.4. KOİ ölçümleri

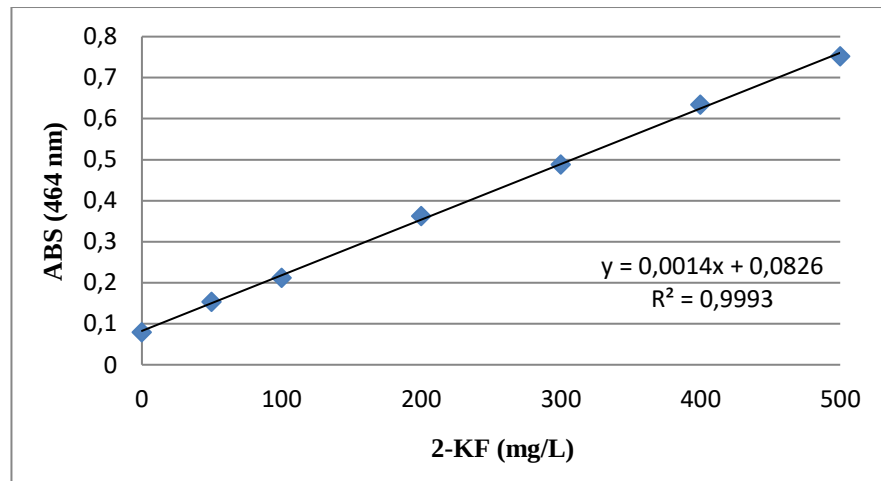
KOİ analizleri Standart Metotlarda (APHA, AWWA, WEF 1998) belirtilen yöntemle 148 °C'de Spectroquant TR420 termoreaktörde yapılmış, spektrofotometrede aşağıda verilen kalibrasyon eğrisi ile 600 nm dalga boyunda ölçülmüştür (Şekil 3.1).



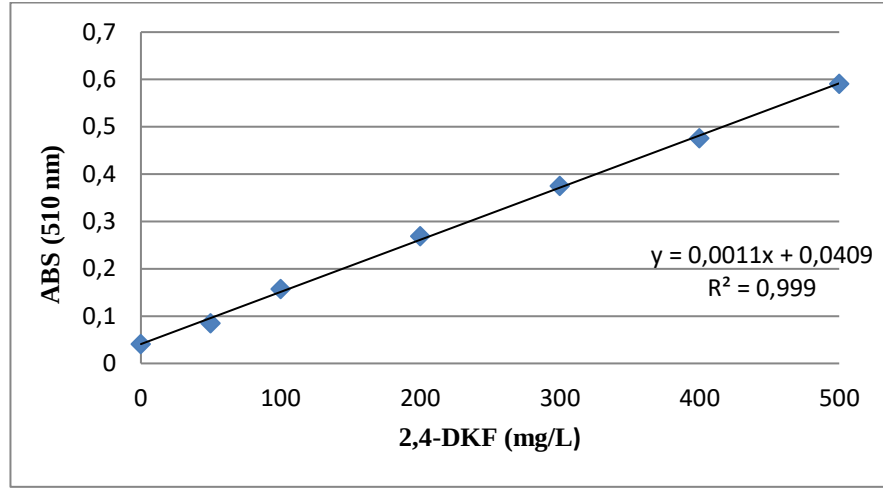
Şekil 3.1. KOİ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.2.5. Model kirleticilerin analizi

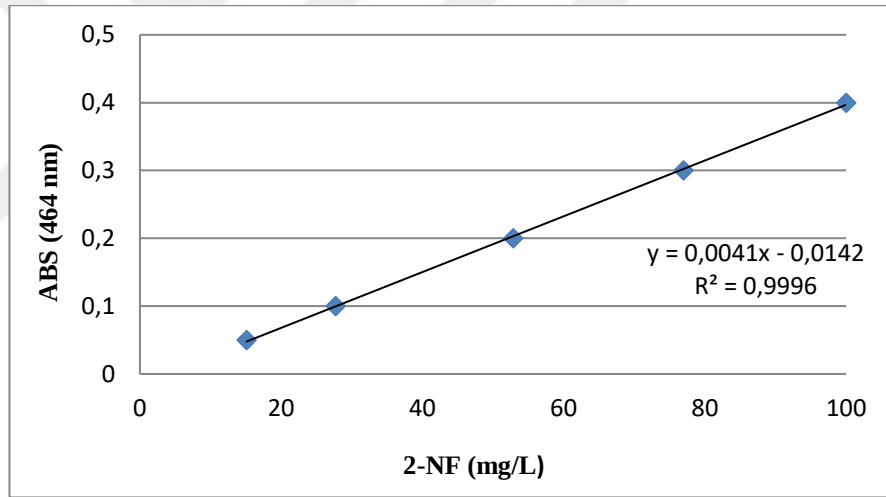
Model kirleticilerin analizi Standart Metotlarda (APHA, AWWA, WEF 1998) belirtilen yöntemle 4-aminoantipirin metoduna (Direkt Fotometrik Metod) göre yapılmış ve kullanılan kalibrasyon eğrileri Şekil 3.2-3.5'te verilmiştir.



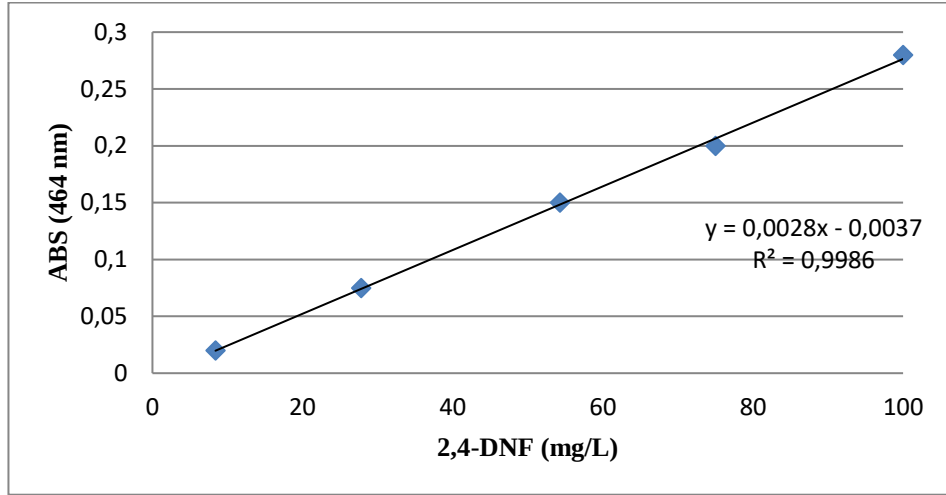
Şekil 3.2. 2-KF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.3. 2,4-DKF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.4. 2-NF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

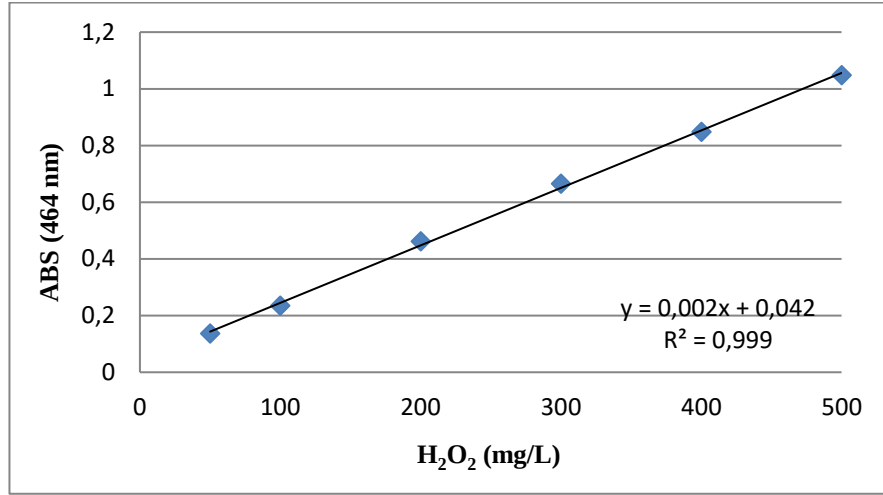


Şekil 3.5. 2,4-DNF analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Model kirleticilerin analizinde kullanılan metod aminoantipirin metodunun 2-KF, 2,4-DKF için geliştirilmiş halidir. Benzer analiz uygulaması La Rotta *et al.* (2007) tarafından 4-klorofenol, 2,4-diklorofenol ve 2,4,6-triklorofenol için, Lathasree *et al.* (2004) tarafından *o*- ve *p*-klorofenol için kullanılmıştır. Literatürde fenol ve tüm türevleri için geliştirilmiş 4-aminoantipirin metoduna sıkça rastlanmaktadır.

3.2.6. H₂O₂ analizi

H₂O₂ analizi 464 nm'de absorbans değerine sahip triiyodür (I₃⁻) iyonunu oluşturmak üzere H₂O₂'nin ve iyodür (I⁻) iyonunun reaksiyonuna dayanır. Verilen prosedüre göre A ve B çözeltileri hazırlanır (Klassen *et al.* 1994). A çözeltisi 250 ml'de 16,5 g KI, 0,5 g NaOH ve 0,1 g amonyum molibdat tetra hidrat (katalizör) içermektedir. Çözelti amonyum molibdat tetra hidratın çözünmesi için 1 saat karıştırılır ve I⁻'ün oksidasyonunu engellemek için karanlıkta saklanır. B çözeltisi (tampon çözelti) ise 250 ml'de 5 g KHP içermektedir. Analizi yapılacak numuneden alınan 1 ml çözelti üzerine 2,5 ml A ve 2,5 ml B çözeltisi eklenerek 10 ml'ye tamamlanır ve 464 nm'de hazırlanan kalibrasyon eğrisine göre absorbansı ölçülür. Hidrojen peroksit için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. H₂O₂ analizinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

3.2.7. TOK analizi

Model kirleticilerimizden belirli aralıklarda aldığımız numuneler Shimadzu TOC-L marka cihaza yerleştirilerek TOK analizi yapılmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Shimadzu TOC-L cihazı

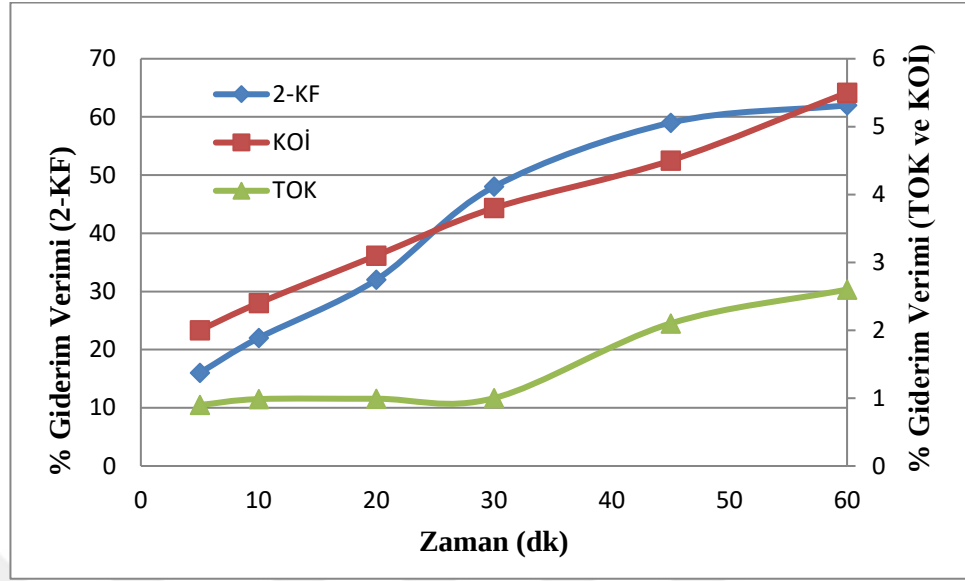
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. H₂O₂ Oksidasyonu

Kirleticilerin H₂O₂ oksidasyonu incelenirken KOİ değerleri göz önüne alınarak [$H_2O_2 \approx 2,12KOİ$] formülü yardımıyla H₂O₂ ihtiyaçları hesaplanmış (Bautista *et al.* 2007; Tengrui *et al.* 2007) ve hesaplanan dozlar 500 mL'lik çözeltilere uygulanmıştır. Çözeltiler 160 rpm'de 5 dk hızlı karıştırmaya ve ardından 60 rpm'de yavaş karıştırmaya tabi tutulmuştur. Denemelerde PHIPPS&BIRD marka 6 haneli karıştırıcı kullanılmıştır. Reaksiyonun başlatıldıktan sonra belirli sürelerde numuneler alınır alınmaz H₂O₂ reaktivitesinin durdurulması için NaOH ile nötralizasyonu yapılmıştır. Alınan numunelere KOİ, H₂O₂, TOK ve model kirletici (2-KF, 2,4-DKF) analizleri uygulanmıştır.

4.1.1. 2-KF'nin H₂O₂ oksidasyonu

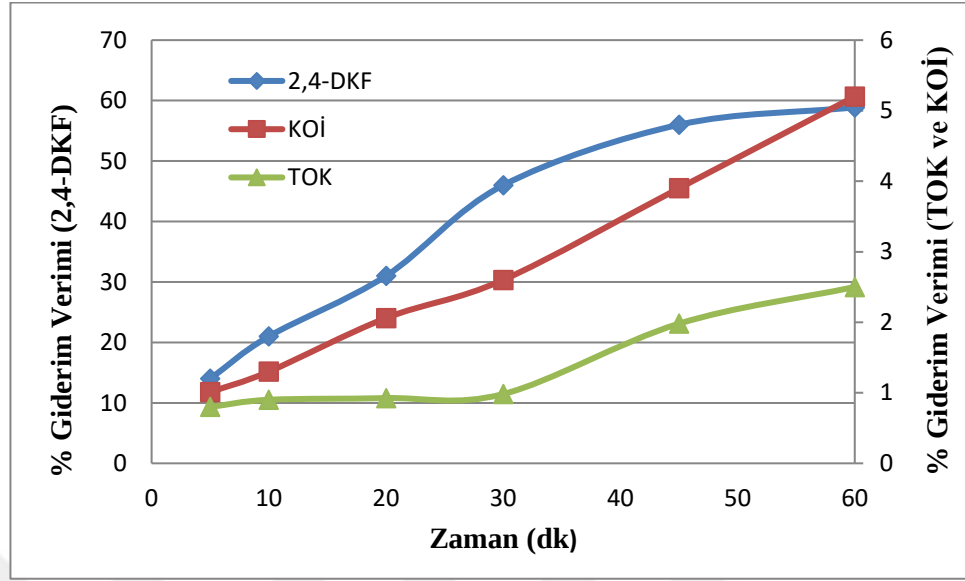
2-KF için H₂O₂ dozu 500 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu doz uygulandıktan sonra çözelti 3 saat karıştırılmıştır. Şekil 4.1'de 2-KF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiş olup H₂O₂'nin özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliğinin olmadığı görülmüştür. 60 dakikalık reaksiyon sonunda %5,5 KOİ, %62 2-KF ve %2,6 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise verimlerde kantitatif bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.1. 2-KF'nin H_2O_2 oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $pH=4,51$, $T=20\pm1^\circ C$)

4.1.2. 2,4-DKF'nin H_2O_2 oksidasyonu

2,4-DKF için belirlenen H_2O_2 dozu 350 mg/L'dir. Bu doz uygulandıktan sonra çözelti 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Şekil 4.2'de 2,4-DKF, KOİ ve TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi verilmiş olup hidrojen peroksitin özellikle KOİ ve TOK giderimi üzerine etkinliğinin olmadığı görülmüştür. 60 dakikalık reaksiyon sonunda %5,2 KOİ, %58,88 2-KF ve %2,5 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sürdürüldüğünde ise verimlerde kantitatif bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.2. 2,4-DKF'nin H_2O_2 oksidasyonu ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $pH=4,41$, $T=20\pm1^\circ C$)

Sonuçlar H_2O_2 'nin model kirleticilerin giderimini üzerine etkili olmadığını ortaya koymuştur. Literatürde H_2O_2 oksidasyonu ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Benitez *et al.* (2000) tarafından yapılan çalışmada farklı klorofenollerin H_2O_2 oksidasyonuna bakılmış ve sonuçların önemsiz olduğu vurgulanmıştır. Aynı zamanda bazı araştırmacıların çalışmalarında da (Masten and Davies 1994; Benitez *et al.* 1995) refraktör organiklerin oksidasyonunda H_2O_2 benzer sonuçlar verdiği bildirilmiştir.

4.2. Fenton Oksidasyonu

Fenton oksidasyonunda Fe^{+2} ve H_2O_2 kombinasyonu kullanılmaktadır. Ancak bilindiği üzere redoks potansiyeli 1.77 V olan H_2O_2 'de iyi bir kimyasal oksitleyicidir. Bu nedenle H_2O_2 'nin kirleticilerimiz üzerine oksidasyon etkisini tek başına ortaya koyabilmek için sadece H_2O_2 analizleride yapılmıştır. Kirletici moleküllerin Fenton oksidasyonunda H_2O_2 dozu, Fe^{+2} dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Öncelikle her bir madde için ortalama bir Fe^{+2} dozu hesaplanarak farklı hidrojen peroksit dozları denenmiş ve en uygun H_2O_2 dozu belirlenmiştir. Sonra belirlenen H_2O_2 dozunda farklı Fe^{+2} dozları denenmiş ve en uygun H_2O_2 ve Fe^{+2} dozlarında farklı pH'lar denenmiştir.

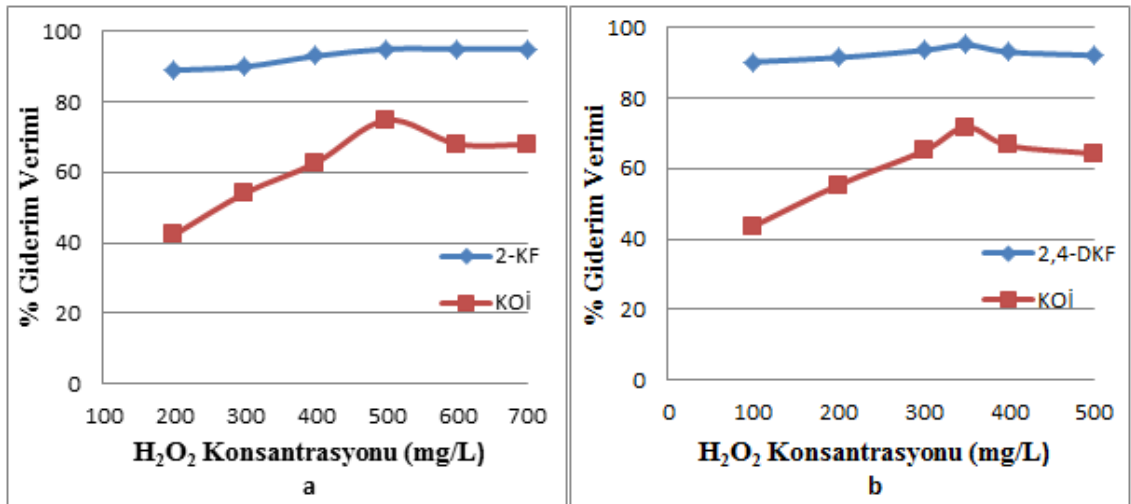
En son farklı sıcaklıklarda en uygun parametreler denenmiştir. H_2O_2 , Fe^{+2} ve pH denemeleri 6 haneli PHIPPS&BIRD marka karıştırıcıda, sıcaklık denemeleri ise Wisd/WiseStir marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda ve reaktör sıcaklığının sabit tutulabilmesi için sabit sıcaklık sirkülatörü (PolyScience) kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Çalışma hacmi 500 mL'dir. Çözeltiler 160 rpm'de 5 dk hızlı karıştırmaya ve sonrasında 60 rpm'de yavaş karıştırmaya tabi tutulmuştur. Reaksiyonun başlatıldıktan sonra belirli sürelerde numuneler alınmış ve H_2O_2 reaktivitesinin durdurulması için NaOH ile nötralizasyonu yapılmıştır. Numunelere ardından hemen KOİ, TOK ve model kirletici (2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF) analizleri uygulanmıştır.

4.2.1. 2-KF ve 2,4-DKF'nin Fenton oksidasyonu

2-KF ve 2,4-DKF'nin Fenton oksidasyonu için optimal koşulların bulunması amacıyla kirletici başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L olacak şekilde ayrı beherlere stok çözeltilerden 2-KF ve 2,4-DKF eklenmiştir sonra ortalama bir doz olan 30 mg/L'lik Fe^{+2} dozlaması her iki behere yapılarak ardından hemen 200-700 mg/L aralığında H_2O_2 dozlaması yapılmıştır (Şekil 4.3). H_2O_2 konsantrasyonunun 2-KF, 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3. 2 KF'nin PHIPPS&BIRD marka karıştırıcıda Fenton Oksidasyonu



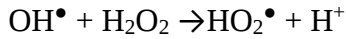
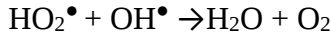
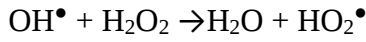
Şekil 4.4. **a.** H₂O₂ Konsantrasyonunun 2-KF ve KOİ giderimine etkisi (C₀=200 mg/L, [Fe²⁺]=30 mg/L, pH=2,5, t=60 dk, 20±1°C), **b.** H₂O₂ Konsantrasyonunun 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi (C₀=200 mg/L, [Fe²⁺]=30 mg/L, pH=2,7, t=60 dk, 20±1°C)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-KF giderim verimi 200, 300, 400 mg/L H₂O₂ dozlaması için sırasıyla %89, %90, %93 verimi elde edilirken 500, 600 ve 700 mg/L H₂O₂ dozlaması için % 95 verim elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise 200, 300, 400, 500, 600 ve 700 mg/L H₂O₂ dozlamaları için sırasıyla %42, %54, %63, %75, %68 ve

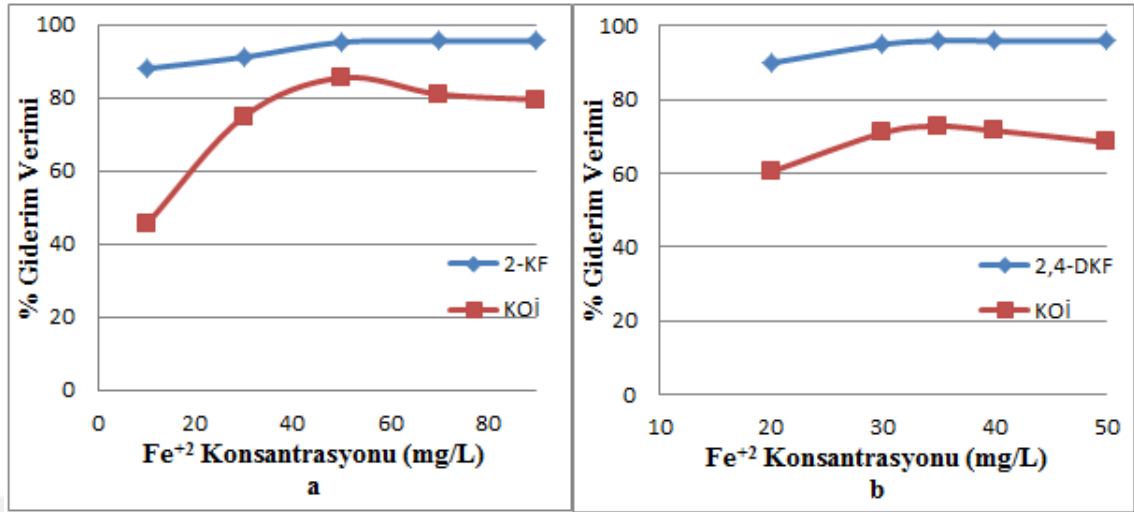
%67 giderim verimleri elde edilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonu 500 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.4.a).

Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DKF giderim verimi 100, 200, 300, 350, 400 ve 500 mg/L H₂O₂ dozlaması için sırasıyla %90, %91, %93, % 95, %93 ve %92 giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise 100, 200, 300, 350, 400 ve 500 mg/L H₂O₂ dozlamaları için sırasıyla %43, %55, %65, %71, %66 ve %64 giderim verimleri elde edilmiştir. H₂O₂ konsantrasyonu 350 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.4.b).

H₂O₂'in yüksek konsantrasyonlarının aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi radikal süpürücü olarak davrandığı, ortamdaki OH• radikalleriyle tepkimeye girip daha düşük oksidasyon kapasitesine sahip HO₂• radikallerini oluşturduğu ve oluşan OH• radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir (Martins *et al.* 2010; Pérez-Moya *et al.* 2007).



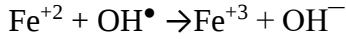
2-KF için en uygun H₂O₂ dozu 500 mg/L, 2,4-DKF için ise en uygun H₂O₂ dozu 350 mg/L belirlenmiştir. En uygun H₂O₂ dozu belirlendikten sonra 2-KF için Fe⁺² dozları 10-90 mg/L aralığında 2,4-DKF için ise Fe⁺² dozları 20-50 mg/L aralığında denemeleri yapılarak Fe⁺² konsantrasyonunun 2-KF, 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.5'te verilmiştir.



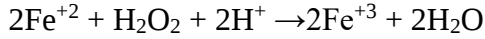
Şekil 4.5. a. Fe²⁺ Konsantrasyonunun 2-KF ve KOİ giderimine etkisi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=500 mg/L, pH=2,5, t=60 dk, 20±1°C), **b.** Fe²⁺ Konsantrasyonunun 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi (C₀=200 mg/L, [H₂O₂]=350 mg/L, pH=2,7, t=60 dk, 20±1°C)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-KF giderim verimi 10, 30, 50 mg/L Fe²⁺ dozlaması için sırasıyla %88, %91, %95 verimi elde edilirken 70 ve 90 mg/L Fe²⁺ dozlaması için % 95,5 verim elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise 10, 30, 50, 70 ve 90 mg/L Fe²⁺ dozlamaları için sırasıyla %48, %75, %85, %81 ve %79 giderim verimleri elde edilmiştir. Fe²⁺ konsantrasyonu 50 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.5.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DKF giderim verimi 20, 30 mg/L Fe²⁺ dozlaması için sırasıyla %90 ve %95 giderim verimi elde edilirken 35, 40 ve 50 mg/L Fe²⁺ dozlaması için % 96'lık giderim verimi elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise 20, 30, 35, 40 ve 50 mg/L Fe²⁺ dozlamaları için sırasıyla %60, %71, %72, %71 ve %68 giderim verimleri elde edilmiştir. Fe²⁺ konsantrasyonu 35 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.5.b).

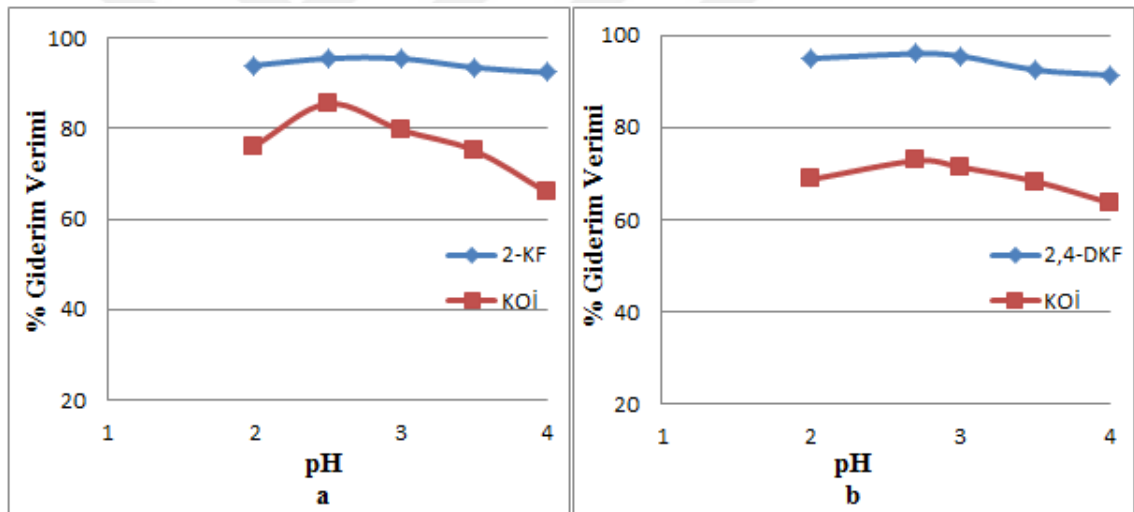
Fe²⁺'nin yüksek konsantrasyonlarının aşağıda verilen reaksiyonda görüleceği üzere tıpkı H₂O₂ gibi ortamdaki OH• radikallerinin tüketilmesine ve dolayısıyla giderim verimlerinin azalmasına neden olduğu bilinmektedir (Pérez-Moya *et al.* 2007).



Ayrıca asidik çözeltide ortamda aşırı Fe^{+2} varsa, aşağıdaki reaksiyon gereği H_2O_2 'nin suya dönüşmesiyle sonuçlanan ek bir reaksiyon meydana gelmektedir (Tarr 2003).



Çalışmamızda en uygun H_2O_2 , Fe^{+2} dozları belirledikten sonra Fenton reaksiyonu için en önemli parametrelerden biri olan pH'nın 2-4 aralığında denemeleri yapılarak 2-KF, 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.6'da verilmiştir.



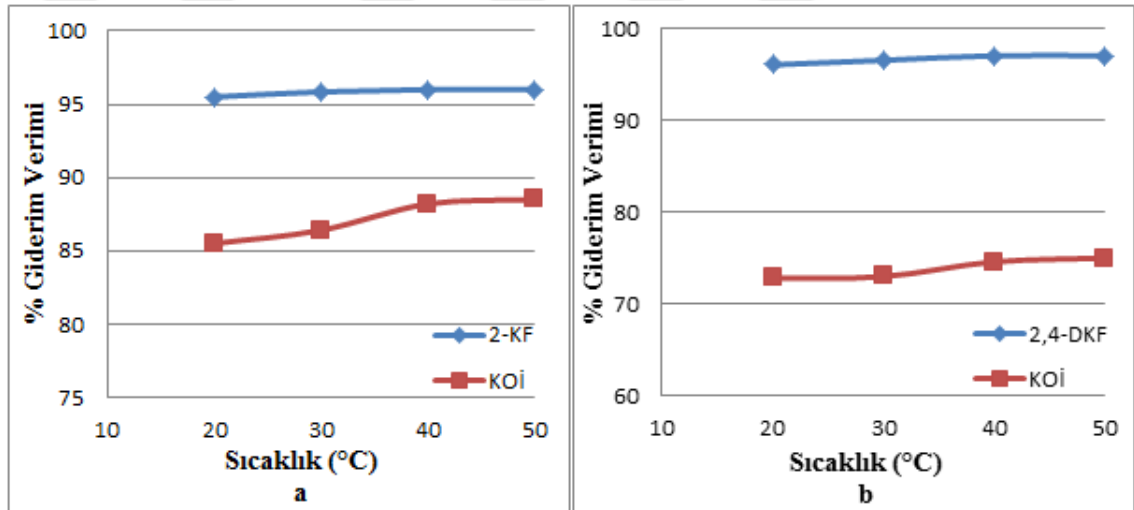
Şekil 4.6. a. pH'nın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=50$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$), **b.** pH'nın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=35$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-KF giderim verimi pH 2, 2,5, 3, 3,5 ve 4 için sırasıyla %94, %95, %95, %93ve %92 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %76, %85, %79, %75ve %65 giderim verimi elde edilmiştir. Hem KOİ hem de 2-KF için pH 2,5 ile pH 3'te birbirine çok yakın verimler elde edilmiştir (Şekil 4.6.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DKF giderim verimi pH 2, 2,7, 3, 3,5 ve 4 için sırasıyla %95, %96, %95, %92ve %91giderim verimi elde edilmiştir. KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %68, %72, %71, %68 ve %63

giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.6.b).

Fenton oksidasyonu bir redoks reaksiyonu olduğu için pH bu tür tepkimelerde önemli rol oynamaktadır. $pH > 4,5$ 'in üzerinde demir iyonları çökebilmektedir.

Fenton prosesinde sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon dört farklı sıcaklıkta ve belirlenen uygun koşullarda denenmiştir. Bu amaçla 20 ± 1 , 30, 40, 50 °C sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiş olup sıcaklığın 2-KF, 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.7'de verilmiştir.

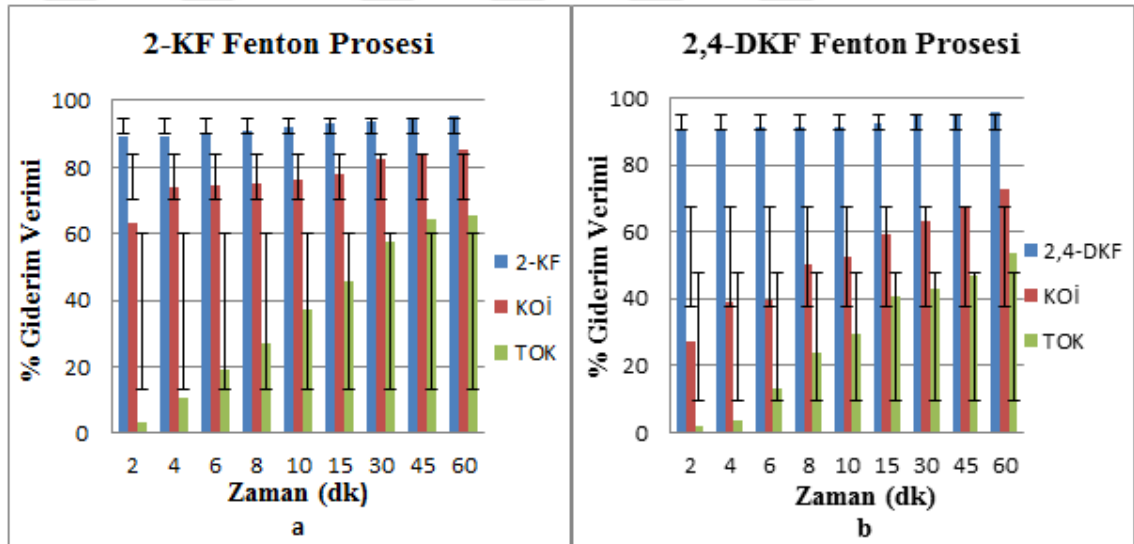


Şekil 4.7. a. Sıcaklığın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk), **b.** Sıcaklığın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, $[Fe^{+2}]=35$ mg/L, $pH=2,7$, $t=30$ dk)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda $20 \pm 1^\circ C$, 30, 40 ve $50^\circ C$ sıcaklıklarda 2-KF giderim verimi sırasıyla %95, %95, %96, %96 elde edilmiştir. KOİ giderim verimi ise sırasıyla %85, %86, %88 ve %89 giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.7.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda $20 \pm 1^\circ C$, 30, 40 ve $50^\circ C$ sıcaklıklarda 2,4-DKF için sırasıyla %96, %96, %97, %97 giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderim verimi ise sırasıyla %72, %73, %74 ve %75'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.7.b).

Sonuç olarak sıcaklık arttıkça Fenton reaksiyonunun da arttığı görünmektedir. Literatürlerde genellikle ileri oksidasyon prosesleri, maliyetlerin düşürülmesi maksadıyla ortam şartlarında denenmiştir. Bu amaçla laboratuvar sıcaklığı olan $20\pm 1^\circ\text{C}$ baz alınmıştır.

Fenton prosesine ait uygun şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2-KF ve 200 mg/L 2,4-DKF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanarak belirli zamanlarda numuneler alınmıştır. Optimum koşullarda 2-KF, 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderim verimi sonuçları Şekil 4.8’de sunulmuştur.

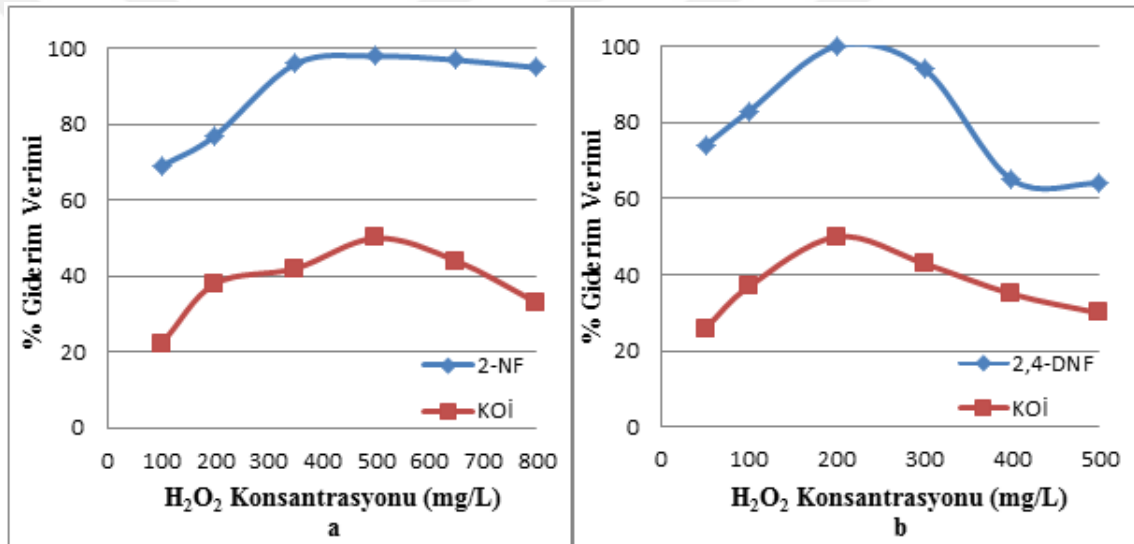


Şekil 4.8. a. Optimum koşullarda Fenton Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=50$ mg/L, $\text{pH}=2,5$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$), **b.** Optimum koşullarda Fenton prosesi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=35$ mg/L, $\text{pH}=2,7$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %95 2-KF, %85 KOİ ve %66 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.8.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %96 2,4-DKF, %72 KOİ ve %54 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.8.b).

2.4.2. 2-NF ve 2,4-DNF'nin Fenton oksidasyonu

2-NF ve 2,4-DNF'nin Fenton oksidasyonu için optimal koşulların bulunması amacıyla kirletici başlangıç konsantrasyonu 200 mg/L olacak şekilde ayrı beherlere stok çözeltiden 2-NF ve 2,4-DNF eklenmiştir sonra 2-NF için ortalama bir doz olan 20 mg/L'lik Fe^{+2} dozlaması 2,4-DNF için ise 10 mg/L'lik Fe^{+2} dozlaması yapılarak ardından hemen 50-800 mg/L aralığında H_2O_2 dozlaması yapılmıştır. 2-NF, 2,4-DNF ve KOİ giderimine H_2O_2 konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir.

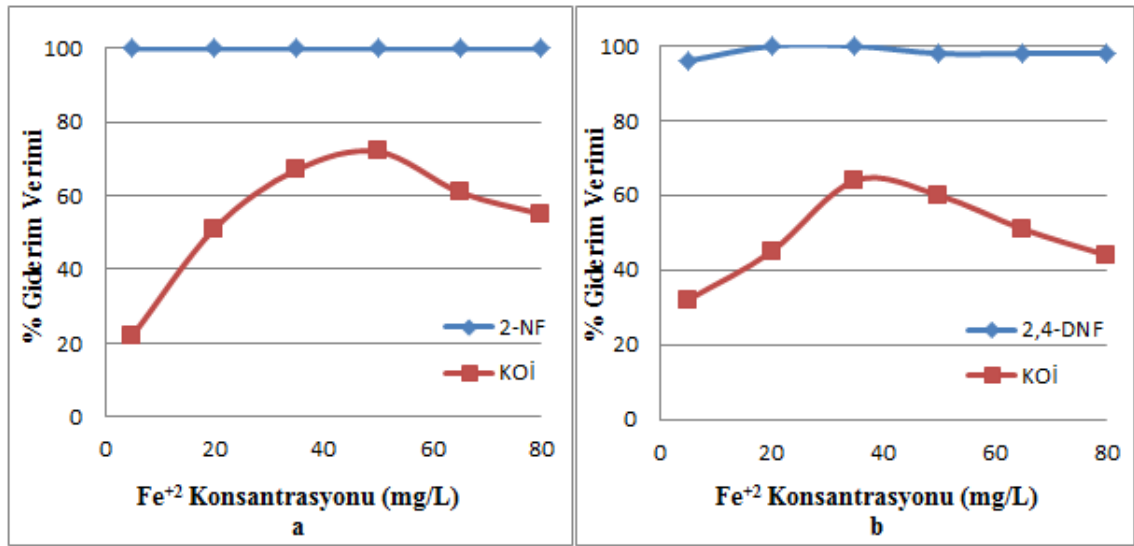


Şekil 4.9. a. H_2O_2 Konsantrasyonunun 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=20$ mg/L, pH=2,5, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ\text{C}$), **b.** H_2O_2 Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=10$ mg/L, pH=2,8, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ\text{C}$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-NF giderim verimi 50, 200, 350, 500, 650 ve 800 mg/L H_2O_2 dozlaması için sırasıyla %69, %77, %96, %98, %97 ve %95'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise sıralanan H_2O_2 dozlarında yine sırasıyla %22, %38, %42, %50, %44 ve %33'lük giderim verimleri elde edilmiştir. H_2O_2 konsantrasyonu 500 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.9.a).

Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DNF giderim verimi 50, 100, 200, 300, 400 ve 500 mg/L H_2O_2 dozlaması için sırasıyla %74, %83, %100, %94, %65 ve %64'lük giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise sıralanan H_2O_2 dozlarında yine sırasıyla %26, %37, %50, %43, %35 ve %30'luk giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.9.b).

2-NF için en uygun H_2O_2 dozu 500 mg/L, 2,4-DNF için ise en uygun H_2O_2 dozu 200 mg/L belirlenmiştir. En uygun H_2O_2 dozu belirlendikten sonra 2-NF ve 2,4-DNF için Fe^{+2} dozları 5-80 mg/L aralığında denemeleri yapılarak Fe^{+2} konsantrasyonunun 2-NF, 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.10'da verilmiştir.

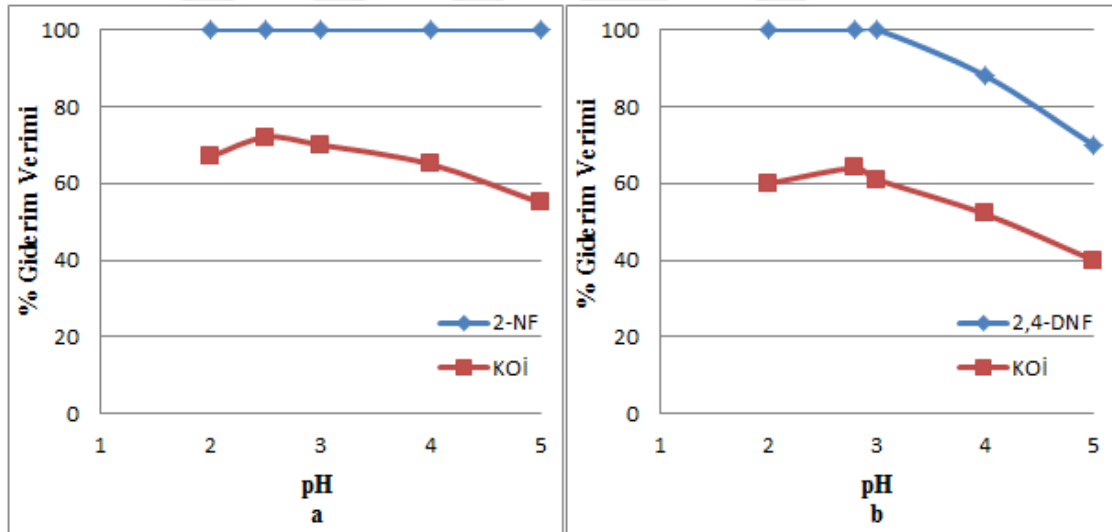


Şekil 4.10. a. Fe^{+2} Konsantrasyonunun 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=2,5, t=60 dk, 20±1°C), **b.** Fe^{+2} Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=2,8, t=60 dk, 20±1°C)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-NF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde ise 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe^{+2} dozlamaları için sırasıyla %22, %51, %67, %72, %61 ve %55'lik giderim verimleri elde edilmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu 50 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.10.a). Bu durum Fe^{+2} iyonlarının hem radikal süpürücü özelliğinden hem de H_2O_2 'yi suya dönüştüren ek reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DNF'nin 5 mg/L Fe^{+2} dozlamasında %96 ve 50-80 mg/L Fe^{+2} dozlamasında %98'lik giderim verimi elde edilmiş, diğer tüm dozlarda 2,4-DNF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe^{+2} dozlamaları için sırasıyla %32, %45, %64, %60, %51 ve %44'lük giderim verimleri elde edilmiştir. Fe^{+2} konsantrasyonu 30 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.10.b). Bu durum Fe^{+2} iyonlarının hem radikal süpürücü özelliğinden hem de H_2O_2 'i suya dönüştüren ek reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır.

Çalışmamızda en uygun H_2O_2 , Fe^{+2} dozları belirledikten sonra Fenton reaksiyonu için en önemli parametrelerden biri olan pH'ın 2-5 aralığında denemeleri yapılmış 2-NF, 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.11'de verilmiştir.

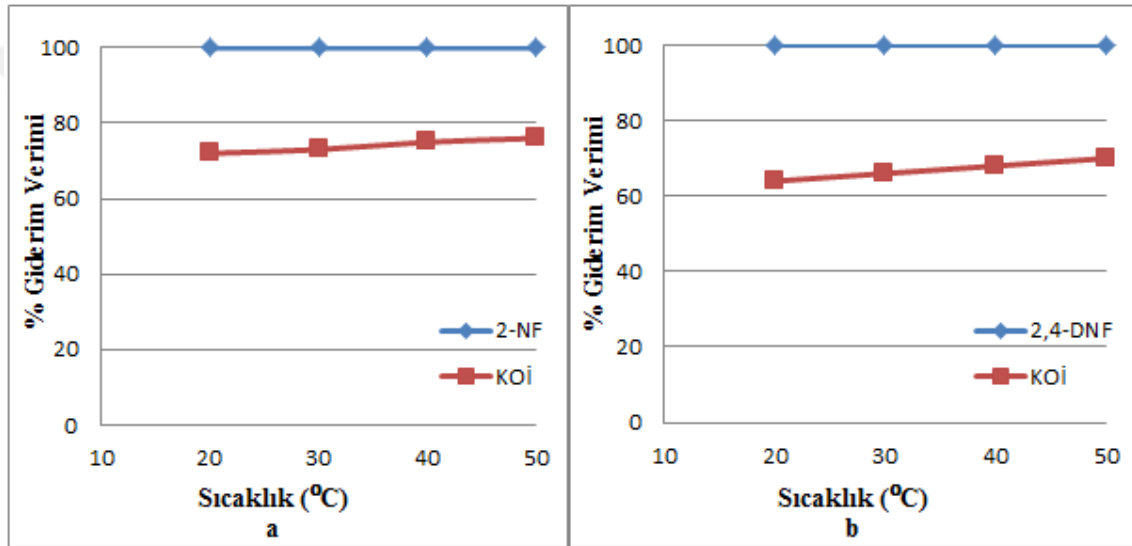


Şekil 4.11. a. pH'ın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($\text{C}_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=50$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$), **b.** pH'ın Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($\text{C}_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=200$ mg/L, $[\text{Fe}^{+2}]=30$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-NF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ giderim veriminde ise pH 2, 2,5, 3, 4 ve 5 için sırasıyla %67, %72, %70, %65 ve %55 giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.11.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DNF giderim verimi için pH 2, 2,8, 3, 4 ve 5 için sırasıyla %100, %100, %100, %88 ve %70 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise bahsedilen

pH'larda sırasıyla %60, %64, %61, %52 ve %40'lık giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.11.b).

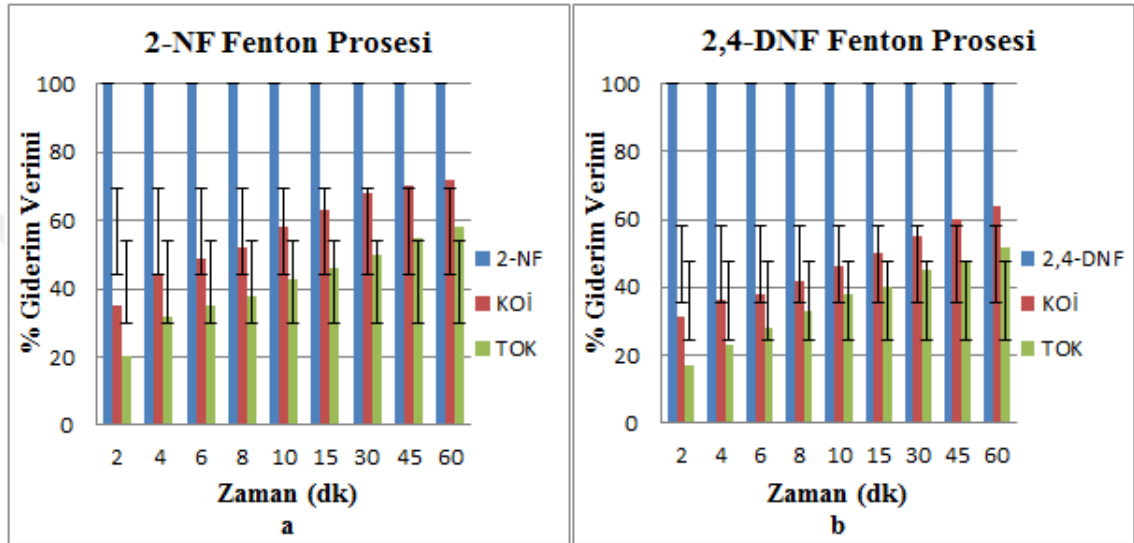
Fenton prosesinde sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon dört farklı sıcaklıkta ve belirlenen uygun koşullarda denenmiştir. Bu amaçla 20 ± 1 , 30, 40, 50 °C sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiş olup sıcaklığın 2-NF, 2,4-DNF ve KOİ giderimine Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. a. Sıcaklığın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, pH=2,5, t=60 dk), **b.** Sıcaklığın 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, pH=2,8, t=60 dk)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda 20 ± 1 °C, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda 2-NF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde ise sırasıyla %72, %73, %75 ve %76'lık giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.12.a). Sonuç olarak sıcaklık arttıkça Fenton reaksiyonunun da arttığı görülmektedir. Literatürlerde genellikle ileri oksidasyon prosesleri, maliyetlerin düşürülmesi maksadıyla ortam şartlarında denenmiştir. Bu amaçla laboratuvar sıcaklığı olan 20 ± 1 °C baz alınmıştır. Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda 20 ± 1 °C, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda 2,4-DNF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde ise sırasıyla %64, %66, %68 ve %70'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.12.b).

Fenton prosesine ait uygun şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2-NF ve 200 mg/L 2,4-DNF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanarak belirli zamanlarda numuneler alınmıştır. Optimum koşullarda 2-NF, 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderim verimi sonuçları Şekil 4.13'te sunulmuştur.



Şekil 4.13. a. Optimum koşullarda Fenton prosesi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+2}]=50$ mg/L, $pH=2,5$, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ C$), **b.** Optimum koşullarda Fenton prosesi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+2}]=30$ mg/L, $pH=2,8$, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ C$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %100 2-NF, %72 KOİ ve %58 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.13.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %100 2,4-DNF, %64 KOİ ve %52 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.13.b).

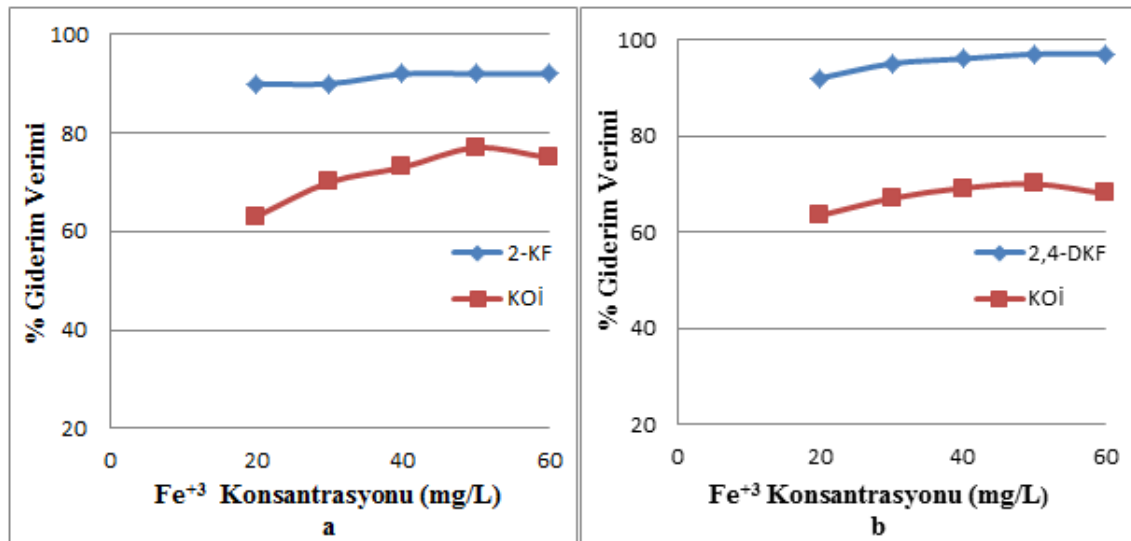
4.3. Fenton-benzeri Oksidasyonu

Kirlетici moleküllerin Fenton-benzeri oksidasyonunda H_2O_2 dozu, Fe^{+3} dozu, pH ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Öncelikle her bir madde için ortalama bir Fe^{+3} dozu hesaplanarak farklı H_2O_2 dozları denenmiş ve en uygun H_2O_2 dozu belirlenmiştir. Sonra belirlenen H_2O_2 dozunda farklı Fe^{+3} dozları denenmiş ve en uygun H_2O_2 ve Fe^{+3} dozlarında farklı pH'lar denenmiştir. En son farklı sıcaklıklarda en uygun

parametreler denenmiştir. H_2O_2 , Fe^{+3} ve pH denemeleri 6 haneli PHIPPS&BIRD marka karıştırıcıda, sıcaklık denemeleri ise Wisd/WiseStir marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda ve reaktör sıcaklığının sabit tutulabilmesi için sabit sıcaklık sirkülatörü (PolyScience) kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Çalışma hacmi 500 mL'dir ve çözeltiler 160 rpm'de 5 dk hızlı karıştırmaya ve sonrasında 60 rpm'de yavaş karıştırmaya tabi tutulmuştur. Reaksiyonun başlatıldıktan sonra belirli sürelerde numuneler alınmış ve H_2O_2 reaktivitesinin durdurulması için NaOH ile nötralizasyonu yapılmıştır. Numunelere ardından hemen KOİ, TOK ve model kirletici (2-KF,2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF) analizleri uygulanmıştır.

4.3.1. 2-KF ve 2,4-DKF'nin Fenton-benzeri oksidasyonu

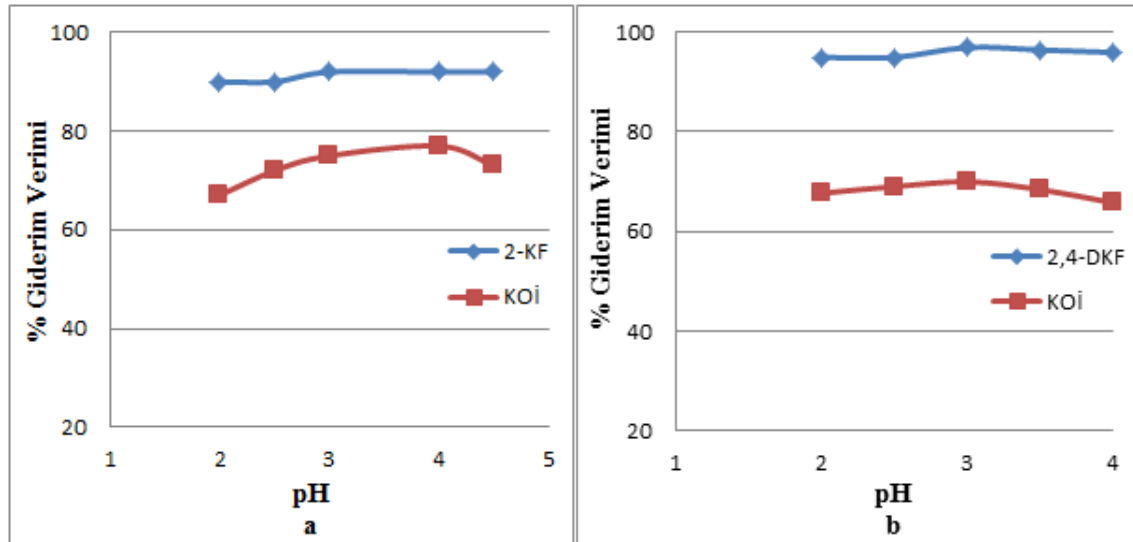
2-KF ve 2,4-DKF'nin Fenton-benzeri oksidasyonu için en uygun H_2O_2 dozları Fenton prosesinde belirlenen miktarıyla (500 (2-KF) ve 350 (2,4-DKF) mg/L) kullanılmıştır. Bu uygun dozlarda Fe^{+3} dozlarının 20-60 mg/L aralığındaki denemeleri yapılarak 2-KF, 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. a. Fe^{+3} Konsantrasyonunun 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=4, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$), **b.** H_2O_2 Konsantrasyonunun 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=350$ mg/L, pH=3, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-KF giderim verimi 20 ve 30 mg/L Fe^{+3} dozlaması için sırasıyla %90 giderim verimi elde edilirken 40, 50 ve 60 mg/L Fe^{+3} dozlaması için %92 giderim verim elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise 20, 30, 40, 50 ve 60 mg/L Fe^{+3} dozlamaları için sırasıyla %63, %70, %73, %77 ve %75 giderim verimleri elde edilmiştir. Fe^{+3} konsantrasyonu 50 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.14.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DKF giderim verimi 20, 30, 40 mg/L Fe^{+3} dozlaması için sırasıyla %92, %95 ve %96 giderim verimi elde edilirken 50 ve 60 mg/L Fe^{+3} dozlaması için % 97'lik giderim verimi elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise 20, 30, 40, 50 ve 60 mg/L Fe^{+3} dozlamaları için sırasıyla %63, %67, %69, %70 ve %68 giderim verimleri elde edilmiştir. Fe^{+3} konsantrasyonu 50 mg/L'nin üzerine çıkarıldığında giderim verimi artmamış, hatta bir miktar azalmıştır (Şekil 4.14.b).

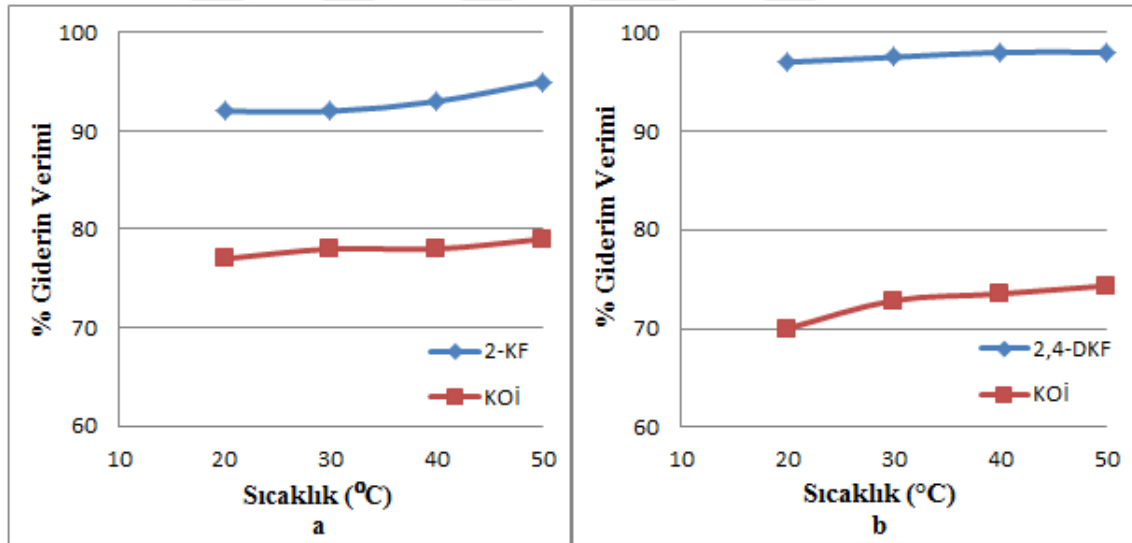
Çalışmamızda en uygun H_2O_2 , Fe^{+3} dozları belirledikten sonra Fenton-benzeri reaksiyonu için en önemli parametrelerden biri olan pH'nın 2-4,5 aralığında denemeleri yapılmış 2-KF, 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15. a. pH'ın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$), **b.** pH'ın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-KF giderim verimi pH 2 ve 2,5 için %90, 3, 4 ve 4,5 için %92 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %67, %72, %75, %77 ve %73 giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.15.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2,4-DKF giderim verimi pH 2, 2,5, 3, 3,5 ve 4 için sırasıyla %95, %95, %97, %96 ve %96 giderim verimi elde edilmiştir. KOİ giderim verimleri ise sırasıyla %67, %69, %70, %68 ve %65 giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.15.b).

Fenton-benzeri prosesinde sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon dört farklı sıcaklıkta ve belirlenen uygun koşullarda denenmiştir. Bu amaçla 20 ± 1 , 30, 40, 50°C sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiş 2-KF, 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.16'da verilmiştir.

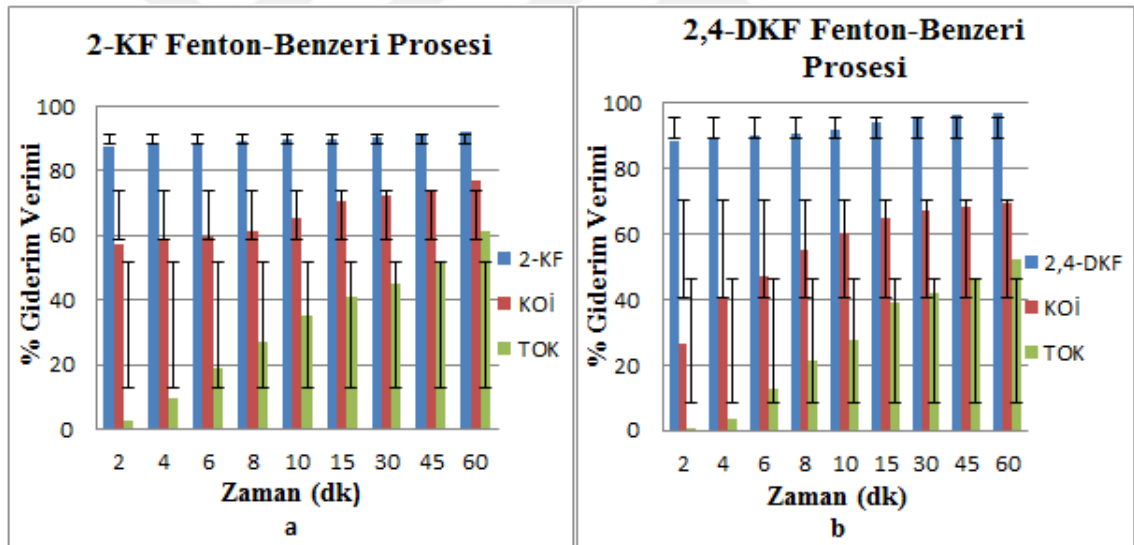


Şekil 4.16. a. Sıcaklığın 2-KF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, pH=4, t=60 dk), **b.** Sıcaklığın 2,4-DKF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, pH=3, t=60 dk)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda 2-KF giderim verimi sırasıyla %92, %92, %93, %95 elde edilmiştir. KOİ giderim verimi ise sırasıyla %77, %78, %78 ve %79 giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.16.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda

2,4-DKF için sırasıyla %97, %97, %98, %98 giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderim verimi ise sırasıyla %70, %72, %73 ve %74'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.16.b). Sonuç olarak sıcaklık arttıkça Fenton-benzeri reaksiyonunun da arttığı görülmektedir. Literatürlerde genellikle ileri oksidasyon prosesleri, maliyetlerin düşürülmesi maksadıyla ortam şartlarında denenmiştir. Bu amaçla laboratuvar sıcaklığı olan $20\pm 1^\circ\text{C}$ baz alınmıştır.

Fenton-benzeri prosesine ait uygun şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2-KF ve 200 mg/L 2,4-DKF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanarak belirli zamanlarda numuneler alınmıştır. Optimum koşullarda 2-KF, 2,4-DKF, KOİ ve TOK giderim verimi sonuçları Şekil 4.17'de sunulmuştur.

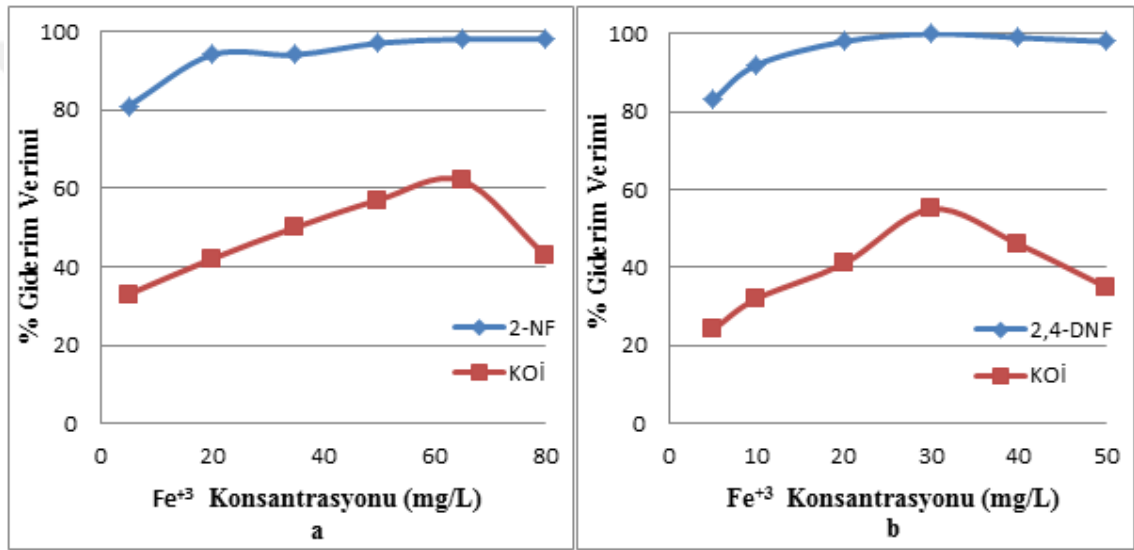


Şekil 4.17. a. Optimum koşullarda Fenton Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=500$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, $\text{pH}=4$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$), **b.** Optimum koşullarda Fenton-benzeri Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]=350$ mg/L, $[\text{Fe}^{+3}]=50$ mg/L, $\text{pH}=3$, $t=60$ dk, $20\pm 1^\circ\text{C}$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %92 2-KF, %77,1 KOİ ve %61 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.17.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %97 2,4-DKF, %70 KOİ ve %52 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.17.b).

4.3.2. 2-NF ve 2,4-DNF'nin Fenton-benzeri oksidasyonu

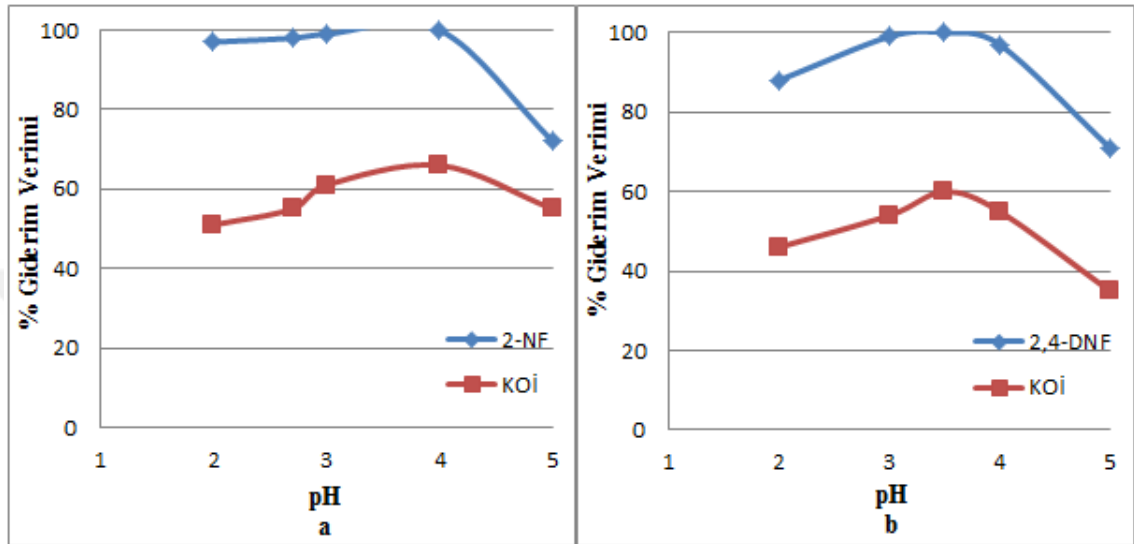
2-NF ve 2,4-DNF'nin Fenton-benzeri oksidasyonu için en uygun H_2O_2 dozları Fenton prosesinde belirlenen miktarıyla (500 (2-NF) ve 200 (2,4-DNF) mg/L) kullanılmıştır. Bu uygun dozlarda 2-NF için 5-80 mg/L aralığında 2,4-DNF için ise 5-50 mg/L aralığında Fe^{+3} dozları denenmiştir. Fe^{+3} dozlarının 2-NF, 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.18. a. Fe^{+3} Konsantrasyonunun 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, pH=2,7, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$), **b.** Fe^{+3} Konsantrasyonunun 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, pH=3,5, t=60 dk, $20\pm1^\circ C$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-NF gideriminde 5, 20, 35, 50, 65 ve 80 mg/L Fe^{+3} dozlamları için sırasıyla %81, %94, %94, %97, %98 ve %98'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı Fe^{+3} dozlarında sırasıyla %33, %42, %50, %57, %62 ve %43'lük giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.18.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda 2,4-DNF gideriminde 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L Fe^{+3} dozlamları için sırasıyla %83, %92, %98, %100, %99 ve %98'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ giderimi için ise aynı Fe^{+3} dozlarında sırasıyla %24, %32, %41, %55, %46 ve %35'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.18.b).

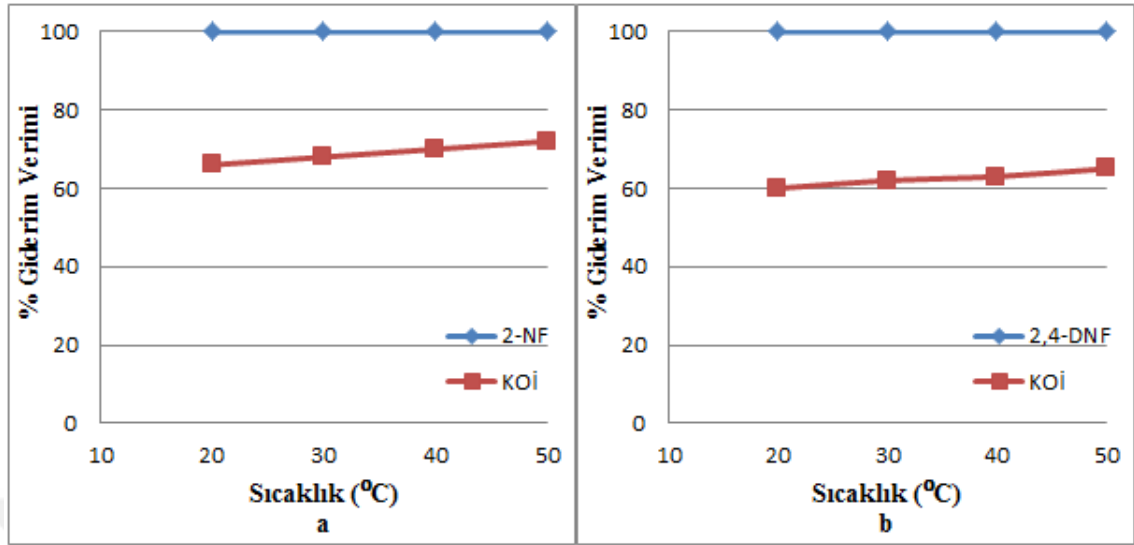
Çalışmamızda en uygun H_2O_2 , Fe^{+3} dozları belirledikten sonra Fenton-benzeri reaksiyonu için en önemli parametrelerden biri olan pH'nın 2-5 aralığında denemeleri yapılmış 2-NF, 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. pH'nın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ C$), **b.** pH'nın 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ C$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonunda 2-NF gideriminde pH 2, 2,7, 3, 4 ve 5 için sırasıyla %97, %98, %99, %100 ve %72'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise aynı pH değerlerinde sırasıyla %51, %55, %61, %66 ve %55'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.19.a). 2,4-DNF gideriminde pH 2, 3, 3,5, 4 ve 5 için sırasıyla %88, %99, %100, %97 ve %71'lik giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ gideriminde ise aynı pH değerlerinde sırasıyla %46, %54, %60, %55 ve %35'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.19.a).

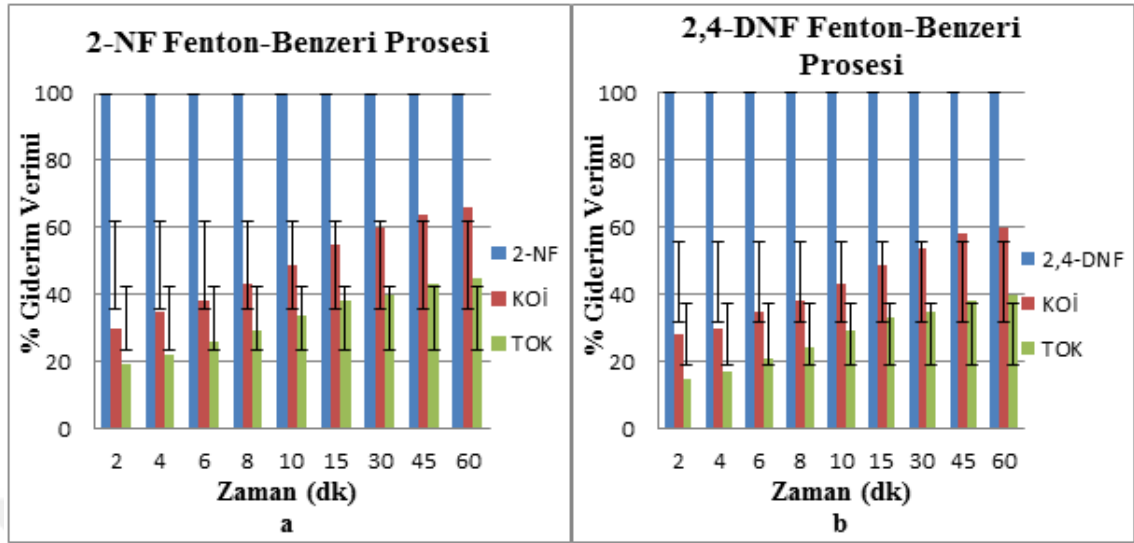
Fenton-benzeri prosesinde sıcaklığın etkisini tespit etmek amacıyla reaksiyon dört farklı sıcaklıkta ve belirlenen uygun koşullarda denenmiştir. Bu amaçla 20 ± 1 , 30, 40, $50^\circ C$ sıcaklıkta reaksiyon gerçekleştirilmiş sıcaklığın 2-NF, 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. a. Sıcaklığın 2-NF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, pH=2,7, t=60 dk), **b.** Sıcaklığın 2,4-DNF ve KOİ giderimine etkisi ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, pH=3,5, t=60 dk)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda $20\pm 1^\circ C$, 30, 40 ve $50^\circ C$ sıcaklıklarda 2-NF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde ise sırasıyla %66, %68, %70 ve %72'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.20.a). $20\pm 1^\circ C$, 30, 40 ve $50^\circ C$ sıcaklıklarda 2,4-DNF'nin tamamı giderilmiştir. KOİ gideriminde ise sırasıyla %60, %62, %63 ve %65'lik giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.20.b). Sonuç olarak sıcaklık arttıkça Fenton-benzeri reaksiyonunun da arttığı görülmektedir. Literatürlerde genellikle ileri oksidasyon prosesleri, maliyetlerin düşürülmesi maksadıyla ortam şartlarında denenmiştir. Bu amaçla laboratuvar sıcaklığı olan $20\pm 1^\circ C$ baz alınmıştır.

Fenton-benzeri prosesine ait uygun şartlar belirlendikten sonra 200 mg/L 2-NF ve 200 mg/L 2,4-DNF içeren çözeltiye belirlenen şartlar uygulanarak belirli zamanlarda numuneler alınmıştır. Optimum koşullarda 2-NF, 2,4-DNF, KOİ ve TOK giderim verimi sonuçları Şekil 4.21'de sunulmuştur.



Şekil 4.21. a. Optimum koşullarda Fenton-benzeri Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=500$ mg/L, $[Fe^{+3}]=65$ mg/L, $pH=2,7$, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ C$), **b.** Optimum koşullarda Fenton-benzeri Prosesi giderim verimleri ($C_0=200$ mg/L, $[H_2O_2]=200$ mg/L, $[Fe^{+3}]=30$ mg/L, $pH=3,5$, $t=60$ dk, $20\pm1^\circ C$)

Yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %100 2-NF, %66 KOİ ve %45 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.21.a). Aynı şekilde yapılan 60 dakikalık deneme sonucunda %100 2,4-DNF, %60 KOİ ve %40 TOK giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.21.b).

4.4. Biyoluminesans Toksisite Ölçümü

Vibrio fischeri toksisite testi DIN/EN/ISO 11348-2 (ISO 11348-2 1998)'e göre gerçekleştirilmiştir. Testte ışık ölçümü için Dr. Lange LUMISTox 300 Işıkkölçer (Şekil 4.22) kullanılmıştır. Derin dondurucuda saklanan *Vibrio fischeri* ışıklı bakterisi test öncesinde aktive edilmiştir. Bunun için öncelikle 12 ml hacmindeki reaktivasyon solüsyonu LUMISTox cihazında $15^\circ C$ 'de 30 dakika bekletilmiştir. Derin dondurucudan çıkarılan bakteriler 2 dakika süreyle su banyosunda tutularak oda sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. Reaktivasyon solüsyonu bakterilerin üzerine dökülerek 15 dk süreyle $15^\circ C$ 'de bekletilmiştir. Böylece bakteriler testte kullanılmak üzere aktive edilmiştir. Toksisite, $15^\circ C$ 'de 30 dakikalık inkübasyondan sonra lüminesans bakterisinin

inhibisyonunun ölçülmesiyle değerlendirilip EC_{50} / EC_{20} değerleri ve doğrulama verileri, DIN / EN / ISO 11348-2'ye göre hesaplanmıştır (Aydın *et al.* 2014).



Şekil 4.22. Dr. Lange LUMISTox 300 Luminometre

Kirleticilerimizin proses öncesi ve sonrası toksisite testine tabi tutulurken öncelikle standardizasyonun sağlanabilmesi için referans olarak $K_2Cr_2O_7$ kullanılmış ve test organizmasının toksisitesi 4.1 mg/L olarak ölçülerek bu değer ISO metodlarında belirtilen limitler içinde olduğu belirlenmiştir.

Toksisite test sonuçları EC_{50} olarak ifade edilmiştir. EC_{50} değeri test popülasyonunun %50'sinin inhibasyonuna/ölümüne neden olan Kloro/Nitro fenol bileşiklerinin konsantrasyonudur. EC_{50} olarak tanımlanan data Toksik Birim (TB) olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Persoone 2003).

$$TB=[1/E(L)C_{50}]*100$$

Kirleticilerimizin akut toksisite testleri sonucu sınıflandırması (Person *et al.* 2003) TB sonuçları baz alınarak yapılmıştır.

Sınıflandırma şu şekildedir;

Sınıf I (akut toksisite yok, $TB < 0,4$),

Sınıf II (hafif akut toksisite, $0,4 < TB < 1$),

Sınıf III (akut toksisite, $1 < TB < 10$),

Sınıf IV (yüksek akut toksisite, $10 < TB < 100$),

Sınıf V (çok yüksek akut toksisite, $TB \geq 100$) olarak sınıflandırılır (Persoone 2003).

4.4.1. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin fenton ve fenton benzeri prosesleri öncesi / sonrası toksisite ölçümleri

Çalışmamızdaki kirleticilerimizin (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF, 2,4-DNF) 200 ppm'lik başlangıç konsantrasyonlarına karşılık gelen anlamlı EC_{50} değerlerine ulaşamadığımız için, her bir kirleticimizin (10 kat seyreltilmek suretiyle) 20 ppm'e karşılık gelen değerleri analiz edilmiştir. 4 farklı kirleticimizin; 20 ppm'lik başlangıç konsantrasyonundan hareketle , her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle , iki tekrarlı olarak ölçülen toksisite testi sonucu elde edilen EC_{50} ve hesaplanan Toksik Birimleri (TB) Çizelge 4.1'de toplu olarak, TB grafikleri ise Şekil 4.23-4.25'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. *Vibrio fischeri* bakterisi ile yapılan her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen toksisite test sonuçları

Substutient Türü	Proses Öncesi			Proses Sonrası			
				Fenton		Fenton Benzeri	
	EC ₅₀ (mg/L)	Referanslar	TB	EC ₅₀ (mg/L)	TB	EC ₅₀ (mg/L)	TB
2-Klorofenol	8,10	8,05-34,75 ^{a,b,c,g}	12,34	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi
2,4-Diklorofenol	2,24	0,62-3,03 ^{b,c,g}	44,67	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi
2-Nitrofenol	13,43	10,18-16,68 ^{d,e}	7,44	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi
2,4-Dinitrofenol	8,92	4,80-8,93 ^f	11,21	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi	tespit edilemedi*	gözlemlenemedi

*: Co konsantrasyon için %50 inhibisyona ulaşamadı.

^a Vlastos *et al.* 2016

^b Kaiser and Palabrica 1991

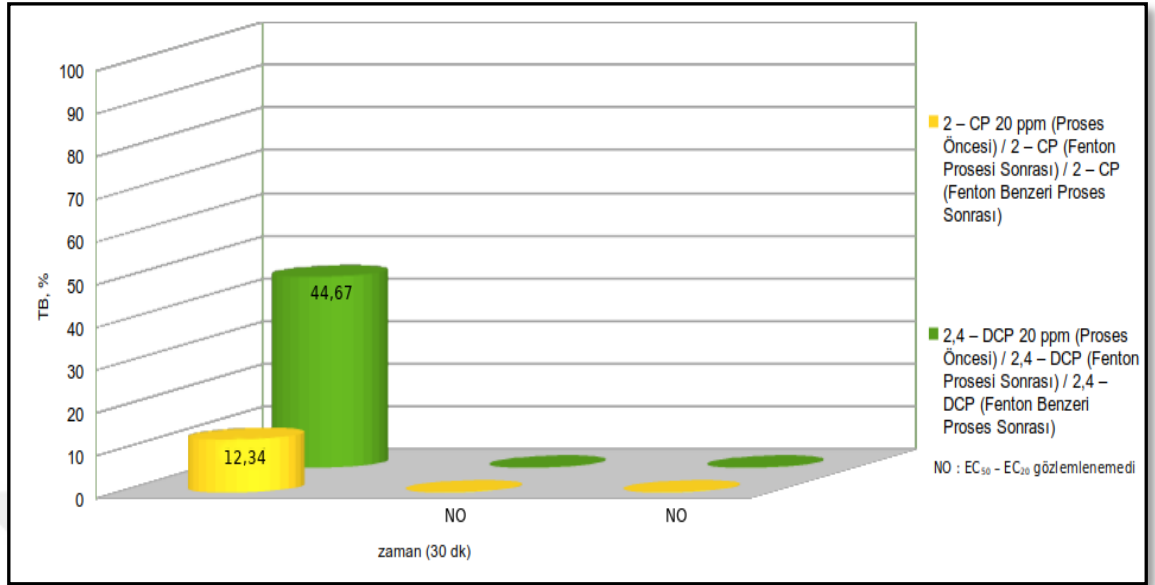
^c Zona *et al.* 1999

^d Aitken *et al.* 1994

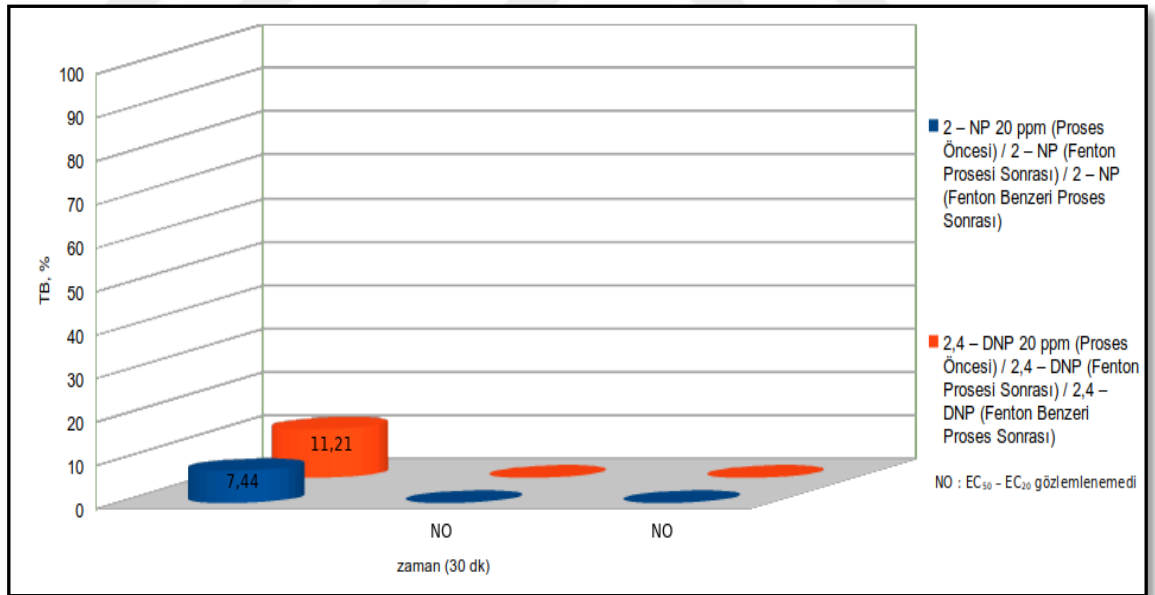
^e Yuan *et al.* 1997

^f Kaiser and Esterby 1991

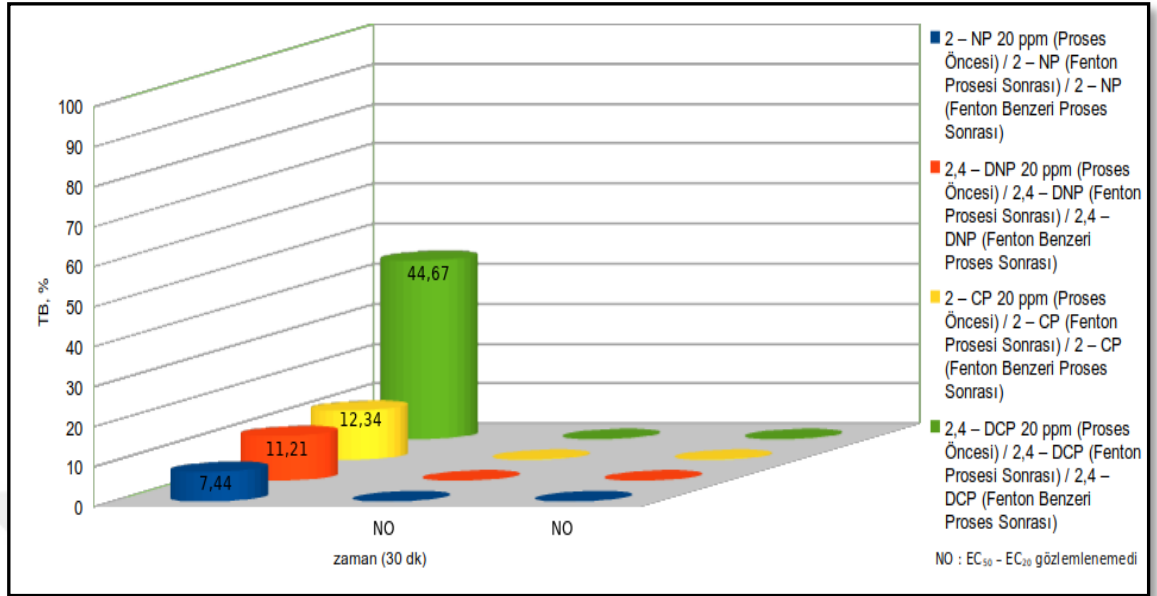
^g Foszpańczyk 2018



Şekil 4.23. 2-KF ve 2,4-DKF'nin her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları



Şekil 4.24. 2-NF ve 2,4-DNF'nin her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları



Şekil 4.25. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin her iki proses öncesi ve sonrası 30 dk'lık süreyle ölçülen *Vibrio fischeri* toksisite test sonuçları

4.4.1.a. Substituent tür, sayı ve pozisyonunun toksisite giderimine etkisi

Çalışmamızdaki kirleticilerimizin (2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF) proses öncesi ve sonrası substituent türü, pozisyonu ve sayısının etkilerinin mukayesesi Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Substituent türünün toksisite giderimine etkisi

			Substituent Türü		Substituent Türü	
			2-KF	2-NF	2,4-DKF	2,4-DNF
Proses Öncesi	TB	EC ₅₀	8,1	13,43	2,24	8,92
		TB	12,34	7,44	44,67	11,21
Proses Sonrası	Fenton	EC ₅₀	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi
		TB	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi
	Fenton-Benzeri	EC ₅₀	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi
		TB	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi substituent türünün etkisi şu şekildedir:

2,4-DKF 2,4-DNF’den yaklaşık 4 kat (3,98) , 2-KF ise 2- NF’den yaklaşık 2 kat (1,65) daha toksiktir. Fenton /Fenton Benzeri Prosesleri sonucu ise toksik etki (EC₅₀-EC₂₀) gözlemlenemeyecek derecede azalmıştır.

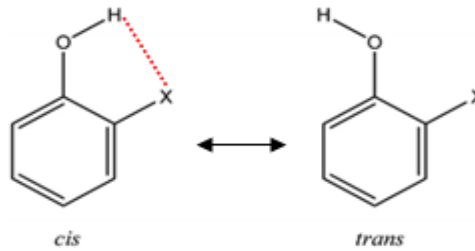
Çizelge 4.3. Substituent pozisyonunun ve sayısının toksisite giderimine etkisi

			Substituent sayısı/pozisyonu		Substituent sayısı/pozisyonu	
			2-KF	2,4-DKF	2-NF	2,4-DNF
Proses Öncesi	TB	EC ₅₀	8,1	2,24	13,43	8,92
		TB	12,34	44,67	7,44	11,21
Proses Sonrası	Fenton	EC ₅₀	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi
		TB	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi
	Fenton-Benzeri	EC ₅₀	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi	tespit edilemedi
		TB	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi	gözlemlenemedi

Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi substituent pozisyonunun ve sayısının toksisite üzerine etkisi;

2,4-DKF 2-KF'den yaklaşık 4 kat (3,61) daha toksiktir, 2,4-DNF ise 2-NF'den 1,5 kat daha toksiktir. Fenton /Fenton Benzeri Prosesleri sonucu ise toksik etki (EC_{50} - EC_{20}) gözlemlenemeyecek derecede azalmıştır. Ancak farklı substituent türlerini karşılıklı mukayese ettiğimizde 2,4-DKF 2-DNF'den yaklaşık 4 kat (3,98) daha toksikken 2-KF 2-NF'den 1,65 kat daha toksik olduğu ortaya konmuştur.

Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'ten hareketle klorlu türevlerin nitrolu türevlere göre daha toksik olduğunu söyleyebiliriz ve beklenenden çok daha yüksek bir farkın olmamasının nedenini ise gerek 2- KF'deki 2 (orto) pozisyonundaki klorun gerekse 2,4-DKF'deki 2 pozisyonundaki klorun OH grubunun hidrojeni ile (sis pozisyonunda) intramoleküler hidrojen köprü bağı yapmasına bağlayabiliriz (Abraham *et al.* 2015). 2-yani orto pozisyonunda bağlı olan Cl substituenti OH ile Şekil 4.26'da gösterilen moleküler yapıda da cis-pozisyon durumunda intramoleküler hidrojen köprü bağı kurarak belirli bir seviyede inaktive olmaktadır.



Şekil 4.26. 2 (orto) pozisyonunda bağlı olan Cl substituentinin OH ile cis-pozisyon durumundaki intramoleküler hidrojen köprü bağı (Abraham *et al.* 2015).

4.4.2. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin toksisitesinin istatistiksel analizi

Çalışmamızdaki tüm kirleticilerimizin başlangıç *Vibrio fischeri* toksisite testi sonuçlarına göre; bakterinin toksik maddeye maruz kalma süresi ve toksik madde konsantrasyonu arttıkça EC_{50} değeri düşerken % inhibisyon değerlerinin arttığı (Çizelge

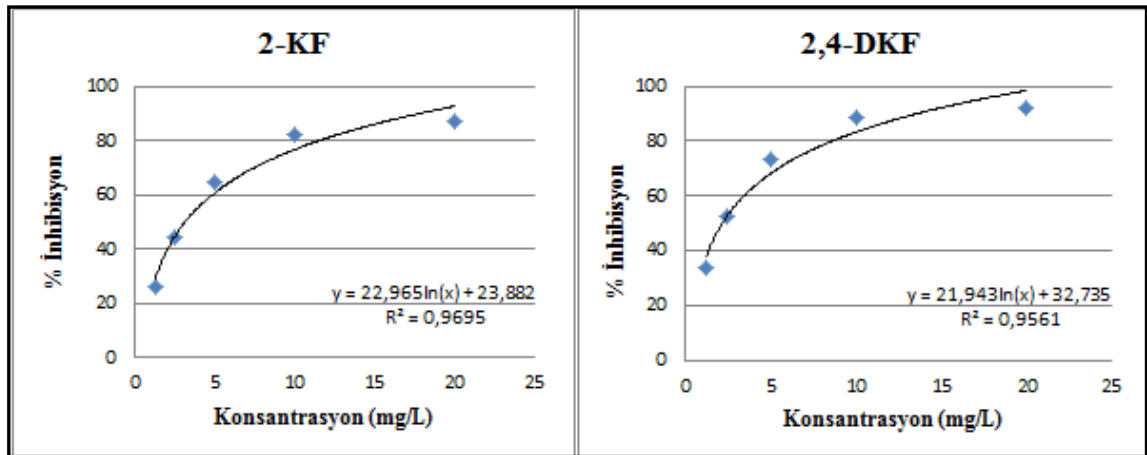
4.4 ve Çizelge 4.5, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28) belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. 30 dk.'lık süre içerisinde KF'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % inhibisyon değerleri

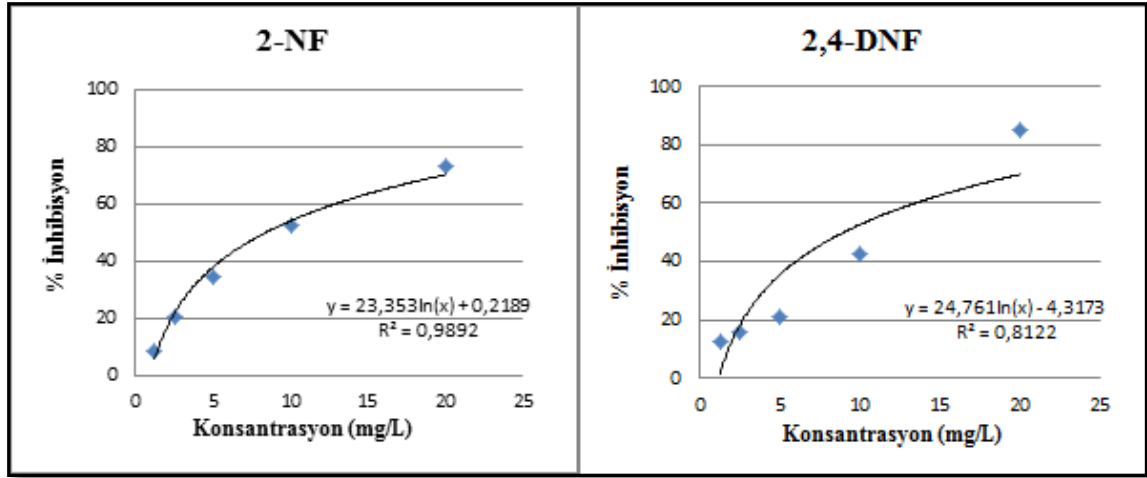
Konsantrasyon (mg/L)	2-KF	2,4-DKF
	İnhibisyon (%)	İnhibisyon (%)
1.25	26.39	33.93
2.5	44.14	52.68
5	64.68	73.13
10	81.9	88.4
20	87.1	92.12

Çizelge 4.5. 30 dk.'lık süre içerisinde NP'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % inhibisyon değerleri

Konsantrasyon (mg/L)	2-NF	2,4-DNF
	İnhibisyon (%)	İnhibisyon (%)
1.25	8.1	12.81
2.5	20.65	15.75
5	34.65	21.31
10	52.52	42.6
20	73.1	85.2



Şekil 4.27. KF'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % İnhibisyon değerleri



Şekil 4.28. NF'lerin artan konsantrasyonlarına karşı % İnhibisyon değerleri

Değerlerimizden hareketle yaptığımız istatistiksel analizler detaylarıyla aşağıda sunulmuştur.

4.4.2.a. İstatistiksel analiz (anova testi)

Toksikolojik çalışmalarımızda iki adet bağımlı iki adet bağımlı iki adette bağımsız değişken mevcut olup, İnhibasyon (%) ve EC_{50} (mg/L) bağımlı değişken, zaman (dk) ve toksik madde konsantrasyonu (mg/L) bağımsız değişken olarak ele alınmıştır.

Bağımlı değişkenlerimiz;

1. İnhibisyon (%)
2. EC_{50} (mg/L) dir.

Bağımsız değişkenlerimiz;

1. Zaman (dk.)
2. Toksik Madde Konsantrasyonu (mg/L)

Öncelikle toksik madde konsantrasyonu ile EC_{50} değeri arasındaki korelasyon

incelenmiştir. Bu inceleme neticesinde toksik madde konsantrasyonu arttıkça EC₅₀ değeri düşerken % inhibisyon değerinin arttığı belirlenmiştir. Yapılan korelasyon analizi sonucu Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’den de görüleceği üzere; her bir kirletici türü için (4 farklı tür) gerek artan kirletici konsantrasyonu ile *Vibrio fischeri* bakterisinin 5. 15. ve 30. dakikalarındaki EC₅₀ değerleri arasında gerekse zaman ile *Vibrio fischeri* bakterisinin 5. 15. ve 30. dakikalarındaki EC₅₀ değerleri arasında **doğrusal yönde negatif** bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.

Analizimiz $\alpha=0,05$ önem derecesinde gerçekleştirilmiş olup; kirleticinin konsantrasyonundaki artış miktarının 5. 15. ve 30. dakikalardaki EC₅₀ değerlerini nasıl etkilediği ortaya konmuştur.

Çizelge 4.6. Her bir Kirletici Türü için Konsantrasyon-EC₅₀ korelasyon katsayıları

Kirletici Tipi	Korelasyon Katsayısı
2-KF	R= -0,737
2,4-DKF	R= -0,657
2-NF	R= -0,747
2,4-DNF	R= -0,742

Çizelge 4.7. Her bir Kirletici Türü için Zaman- EC₅₀ korelasyon katsayıları

Kirletici Tipi	Korelasyon Katsayısı
2-KF	R= -0,823
2,4-DKF	R= -0,764
2-NF	R= -0,827
2,4-DNF	R= -0,824

İlaveten Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9’den görüleceği üzere; gerek EC₅₀ değerleri bakımından zaman periyodları arasında (5., 15. ve 30.) farklılığın olup olmadığı , gerekse **kirletici konsantrasyon** değerleri bakımından zaman periyodları arasında (5.,

15. ve 30.) farklılık olup olmadığı **One Way ANOVA testi** ile belirlenmiştir. Analiz yine $\alpha=0,05$ önem derecesinde gerçekleştirilmiş olup yapılan One Way ANOVA testi sonucunda bütün kirletici türleri için belirlenen **EC₅₀ değerleri** bakımından **zaman değerleri** (5., 15., 30. dk için) arasında önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**) . Aynı şekilde, bütün kirletici türleri için belirlenen **EC₅₀ değerleri** bakımından **artan kirletici konsantrasyonları** (ikişer kat) arasında da yine önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**).

Çizelge 4.8. Zaman-EC₅₀ One Way anova testi sonuçları

		KT	SD	KO	F	P
2-KF	Gruplar Arasında	34427,248	2	17213,624	23,734	,000
	Gruplar İçinde	8703,196	12	725,266		
	Toplam	43130,444	14			
2,4-DKF	Gruplar Arasında	5789,648	2	2894,824	14,104	,001
	Gruplar İçinde	2463,045	12	205,254		
	Toplam	8252,693	14			
2-NF	Gruplar Arasında	81177,961	2	40588,98	24,093	,000
	Gruplar İçinde	20216,262	12	1684,688		
	Toplam	101394,223	14			
2,4-DNF	Gruplar Arasında	36083,083	2	18041,542	22,893	,000
	Gruplar İçinde	9456,953	12	788,079		
	Toplam	45540,037	14			

KT: Kareler Toplamı **KO:** Kareler Ortalaması

P: Önemlilik Durumu **SD:** Serbestlik Derecesi

Çizelge 4.9. Kirletici konsantrasyonu-EC₅₀ One Way anova testi sonuçları

		KT	SD	KO	F	P
2-KF	Gruplar Arasında	41242,571	4	10310,643	54,615	,000
	Gruplar İçinde	1887,873	10	188,787		
	Toplam	43130,444	14			
2,4-DKF	Gruplar Arasında	6266,345	4	1566,586	7,887	0,004
	Gruplar İçinde	1986,348	10	198,635		
	Toplam	8252,693	14			
2-NF	Gruplar Arasında	99460,321	4	24865,08	128,575	,000
	Gruplar İçinde	1933,902	10	193,39		
	Toplam	101394,223	14			
2,4-DNF	Gruplar Arasında	44105,927	4	11026,482	76,887	,000
	Gruplar İçinde	1434,11	10	143,411		
	Toplam	45540,037	14			

KT: Kareler Toplamı **KO:** Kareler Ortalaması

P: Önemlilik Durumu **SD:** Serbestlik Derecesi

Gruplar arası farklılıkları ortaya koymak için;

Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11’de sırasıyla, her bir kirleticiye ait EC₅₀ değerlerinin; zaman ve konsantrasyonlar arasındaki farklılıkları Tukey çoklu karşılaştırma testi ile tespit edilmiştir. Test sonucunda her bir kirleticiye ait EC₅₀ değerlerinin, zamana karşılık gelen (5., 15. ve 30.dk.) gruplar arası farklılıklar Çizelge 4.10’da, konsantrasyonlar arası farklılıklar ise Çizelge 4.11’de (a,b,c,d sabitleri) özetlenmiştir.

Çizelge 4.10’daki üssel **a ve b** sabitlerinden de görüldüğü gibi; her bir kirleticinin EC₅₀ değerinin zamana göre etkisinde, 15. ve 30. dk ’lar (**b**) arasında bir farklılık gözlenmezken 5.dk’larında (**a**) farklılık gözlenmiştir.

Çizelge 4.10. Kirleticilerin EC_{50} değerlerinin zamana göre etkisinin Tukey testi sonuçları

Kirletici Tipi	5 dk	15 dk	30 dk
2-KF	111,05±34,23 ^a	40,40±16,088 ^b	12,72±4,52 ^b
2,4-DKF	40,56±11,69 ^a	14,82±5,38 ^b	4,50±1,79 ^b
2-NF	174,82±58,00 ^a	64,01±27,22 ^b	20,16±7,32 ^b
2,4-DNF	114,68±36,75 ^a	42,76±17,99 ^b	13,25±4,65 ^b

^{a, b}: Gruplar arası farklılık

Çizelge 4.11'deki üssel **a-b-c-d** sabitlerinden de görüldüğü gibi; her bir kirleticinin EC_{50} değerinin artan konsantrasyonlara göre etkisinde, 2-KF bakımından 5, 10 ve 20 mg/L arasında bir farklılık ortaya çıkmazken, 1,25 ve 2,5 mg/L bunlardan farklı bulunmuştur. Hatta 1,25 ile 2,5 mg/L arasındada farklılık görülmüştür. 2,4-DKF bakımından 5, 10 ve 20 mg/L arasında bir farklılık ortaya çıkmazken, 1,25 ve 2,5 mg/L bunlardan farklı bulunmuştur. 2-NF bakımından 20 mg/L ile 5 ve 10 mg/L arasında farklılık gözlemlenirken 5 ve 10 mg/L arasında farklılık görülmemiştir. 5 ve 10 mg/L ile 2,5 mg/L arasında ve 2,5 ile 1,25 mg/L arasında farklılık görülmüştür. 2,4-DNF bakımından 5, 10 ve 20 mg/L ile 2,5 mg/L arasında ve 2,5 ile 1,25 mg/L arasında farklılık gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.11. Kirleticilerin EC_{50} değerlerinin konsantrasyona etkisinin Tukey testi sonuçları

Kirletici Tipi	1,25 mg/L	2,5 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
2-KF	153,66±26,64 ^a	76,80±13,36 ^b	38,40±6,68 ^c	18,93±2,91 ^c	9,60±1,67 ^c
2,4-DKF	59,95±27,30 ^a	29,97±13,65 ^a	14,99±6,83 ^b	7,49±3,41 ^b	3,75±1,71 ^b
2-NF	238,82±26,94 ^a	119,41±13,47 ^b	59,70±6,73 ^c	29,85±3,36 ^c	14,92±1,68 ^d
2,4-DNF	159,04±23,20 ^a	79,52±11,60 ^b	39,76±5,80 ^c	19,88±2,90 ^c	9,94±1,45 ^c

^{a, b, c, d}: Gruplar arası farklılık

İstatistiki analizimizin bir sonraki aşamasında ise; Çizelge 4.12'de özetlendiği üzere, her bir kirleticinin EC_{50} değerlerine karşılık gelen konsantrasyon ve zaman modelleri belirlenmiştir.

Denklemdaki **Y**; **EC₅₀** bağımlı değişken olmak üzere, bağımsız değişken konsantrasyon (**X**) ve diğer bağımsız değişken zamana (**X'**) karşı matematiksel modeller ortaya konmuştur. Gerek konsantrasyon (**X**) gerekse zaman (**X'**) arttıkça bağımlı değişken **Y:EC₅₀** değerinin düştüğü ve başlangıçta da vurguladığımız gibi negatif yönde lineer bir ilişkinin olduğu modelden de yeniden ispat edilmiştir.

Çizelge 4.12. Her bir kirleticimizin **EC₅₀** değerlerine karşılık gelen Konsantrasyon ve Zaman modelleri

Kirletici Tipi	Konsantrasyon (x)	Zaman (x')
2-CP	$y=104,394-5,795x$	$y=131,048-4,294x'$
2,4-DCP	$y=40,745-2,260x$	$y=52,296-1,744x'$
2-NP	$y=162,328-9,004x$	$y=202,796-6,615x'$
2,4-DNP	$y=108,098-5,996x$	$y=135,208-4,415x'$

y: **EC₅₀**

En son yaptığımız regresyon analizi ile ortaya konan matematiksel modellerimiz, başlangıçtaki korelasyonlarımızı destekler mahiyettedir.

4.4.2.b. 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin Fenton/Fenton-Benzeri Prosesleri Sonrası İstatistiksel Analizleri

Model kirleticilerimizin (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF, 2,4-DNF) 3 tekrarlı yapılan optimum Fenton ve Fenton Benzeri proseslerinin giderim verimlerini (Kirletici, KOİ, TOK) karşılaştırmak için T testi yapılmıştır. T testi sonuçları Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Model Kirleticilerin prosesler arası giderim verimlerinin T testi sonuçları

Substituent Türü	Proses		N	% Verim
2-KF	Kirletici	Fenton	3	94
		Fenton-Benzeri	3	91,5
	KOİ	Fenton	3	84,3
		Fenton-Benzeri	3	75,6
	TOK	Fenton	3	64
		Fenton-Benzeri	3	60,1
2,4-DKF	Kirletici	Fenton	3	95,1
		Fenton-Benzeri	3	96
	KOİ	Fenton	3	71,4
		Fenton-Benzeri	3	69,1
	TOK	Fenton	3	52,6
		Fenton-Benzeri	3	51,4
2-NF	Kirletici	Fenton	3	95,5
		Fenton-Benzeri	3	94
	KOİ	Fenton	3	68
		Fenton-Benzeri	3	64,8
	TOK	Fenton	3	54,3
		Fenton-Benzeri	3	43,6
2,4-DNF	Kirletici	Fenton	3	94
		Fenton-Benzeri	3	93,1
	KOİ	Fenton	3	63,1
		Fenton-Benzeri	3	59
	TOK	Fenton	3	51,1
		Fenton-Benzeri	3	39

N: Tekrar sayısı

Çizelge 4.14. Model kirleticilerin T testi sonuçları

		t	SD	P
2-KF	Kirletici	3,873	4	0,018
	KOİ	7,839	4	0,001
	TOK	2,945	4	0,042
2,4-DKF	Kirletici	-1,147	4	0,315
	KOİ	3,481	4	0,025
	TOK	1,292	4	0,266
2-NF	Kirletici	2,324	4	0,081
	KOİ	2,562	4	0,063
	TOK	7,155	4	0,002
2,4-DNF	Kirletici	1,147	4	0,315
	KOİ	5,568	4	0,005
	TOK	16,344	4	0

t: Hesap Değeri **SD:** Serbestlik Derecesi **P:** Önemlilik Durumu

Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi Fenton prosesinde kirleticilerimizin gerek KOİ, TOK gerekse kirletici giderim verimleri Fenton-Benzeri prosesine göre daha yüksektir. Çizelge 4.14'ü özetlersek; 2-KF'nin kirletici, KOİ ve TOK giderim verimleri arasında önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**). 2,4-DKF'nin kirletici ve TOK giderim verimleri arasında önemli farklılıklar görülmezken KOİ giderim verimleri arasında önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**). 2-NF'nin kirletici ve KOİ giderim verimleri arasında önemli farklılıklar görülmezken TOK giderim verimleri arasında önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**). 2,4-DNF'nin kirletici giderim verimleri arasında önemli farklılıklar görülmezken KOİ ve TOK giderim verimleri arasında önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**).

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada; kloro ve nitro substitüe fenol türevlerinden endüstride en yoğun kullanılan 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF seçilerek toksisitesi , giderimi ve parçalanabilirliği araştırılmıştır. Özellikle substituent türü , substituent pozisyonu ve substituent sayısının toksisite üzerine etkilerini ortaya koyabilme adına substitüe fenol türevinin (2-KF, 2,4-DKF, 2-NF, 2,4-DNF) sentetik numuneleri hazırlanarak proses öncesi ve sonrası (fenton/fenton benzeri) *Vibrio fischeri* bakterisi kullanılarak toksisite ölçümleri yapılmıştır. Kirleticilerin toksisitelerinin istatistiksel analizi ise One Way ANOVA testi ile belirlenmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında substitüe fenol türevlerinden (SFT) 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin Fenton prosesi için farklı H_2O_2 , Fe^{+2} , Fe^{+3} , pH ve sıcaklık şartları denenerek optimal koşullar saptanmıştır ve 2-KF'nin optimum Fenton prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda %95 2-KF, %85 KOİ ve %66 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF'nin optimum Fenton prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda ise %96 2,4-DKF, %72 KOİ ve %54 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF'nin optimum Fenton prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda %100 2-NF, %72 KOİ ve %58 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF'nin optimum Fenton prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda ise %100 2,4-DNF, %64 KOİ ve %52 TOK giderim verimi elde edilmiştir. Fenton-benzeri prosesi için farklı H_2O_2 , Fe^{+2} , Fe^{+3} , pH ve sıcaklık şartları denenerek optimal koşullar saptanmıştır ve 2-KF'nin optimum Fenton-benzeri prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda %92 2-KF, %77 KOİ ve %61 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DKF'nin optimum Fenton-benzeri prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda ise %97 2,4-DKF, %70 KOİ ve %52 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2-NF'nin optimum Fenton-benzeri prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda %100 2-NF, %66 KOİ ve %45 TOK giderim verimi elde edilmiştir. 2,4-DNF'nin optimum Fenton-benzeri prosesi koşullarında 60 dakika sürdürülen reaksiyon sonucunda ise %100 2,4-DNF, %60 KOİ ve %40 TOK giderim verimi elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise; 2-KF, 2,4-DKF ve 2-NF, 2,4-DNF'nin proses öncesi ve sonrası toksisite test organizması kullanılarak belirlenmiştir. Toksisite sonuçları hesaplanan EC_{50} ve TB değerleriyle ifade edilmiştir. 2-KF'nin *Vibrio fischeri* proses öncesi toksisite test sonucunda EC_{50} değeri 8.1 mg/L, TB değeri ise 12.34, 2,4-DKF'nin *Vibrio fischeri* proses öncesi toksisite test sonucunda EC_{50} 2.24 mg/L, TB değeri ise 44.67 bulunmuştur. 2-NF'nin *Vibrio fischeri* proses öncesi toksisite test sonucunda EC_{50} değeri 13.43 mg/L, TB değeri ise 7.44, 2,4-DNF'nin *Vibrio fischeri* proses öncesi toksisite test sonucunda EC_{50} 8.92 mg/L, TB değeri ise 11.21 bulunmuştur. Çalışmadaki tüm kirleticilerimizin proses sonrası toksisite test sonucu ise toksik etki (EC_{50} - EC_{20}) gözlemlenemeyecek derecede azalmıştır.

Fenton ve Fenton Benzeri Proseslerinin Kirletici / KOİ / TOK giderim verimlerini mukayese ettiğimizde özellikle KOİ ve TOK açısından Fenton Prosesinin Fenton Benzeri Prosesine göre verimlerinin daha yüksek olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca her iki proses sonrasında oluşan parçalanma ürünlerinin de (kirletici giderim verimi kantitatifte yakın çıkmıştır) gerek EC_{50} gerekse EC_{20} açısından toksisitelerinin gözlemlenemeyecek derecede düşük olduğu da ölçümlerimiz sonucunda ortaya konmuştur. Böylece gerek Fenton (KOİ Giderim Verimi %72-85) gerekse Fenton Benzeri (KOİ Giderim Verimi %70-77) Proseslerin toksik ve refraktör kirleticilerimizin refraktörlüğünü yok ederken (biyolojik olarak parçalanabilir ara ürün oluşumu/Şekil 2.7) toksisitelerinin de hemen hemen sıfırlandığı belirlenmiştir.

Dört farklı kirletici içerisinde en yüksek 2,4-DKF iken en düşük olan ise 2-NF'dir. Kirleticilerimizin Fenton ve Fenton Benzeri Prosesleri öncesi genel toksisite sınıflandırma sıralaması;

2,4-DKF (Sınıf IV) > 2-KF (Sınıf IV) > 2,4-DNF (Sınıf IV) > 2-NF (Sınıf III) şeklindedir.

Üç kirleticimiz farklı seviyelerde yüksek akut toksisiteye sahipken, sadece 2-NF'nin normal akut toksisiteye sahip olduğu görülmektedir.

Kirleticilerimizin sırasıyla substituent **pozisyonu, türü ve sayısı** açısından mukayesesini yapacak olursak;

Substituent türü bakımından yukarıdaki sıralamada da gösterildiği gibi rahatlıkla söyleyebiliriz ki Klorlular Nitrolulardan (*Vibrio fischeri* toksisite testi sonucuna göre) daha toksiktir. Zaten Cl^- substituentlerinin NO_2^- substituentlerine göre toksisiteye daha fazla katkıda bulunduğu da bilinen bir gerçektir. Zira aromatik halkaya bağlı substituentlerin İndüktif ve Mezomerik özelliklerinin aromatik halkanın nükleofilik karakteri üzerine baskın bir etki yaptığı da bilinmektedir. **Substituent türünün** toksisite üzerine etkisi aromatik halkanın nükleofilik karakteri ve kararlılığı üzerine yaptığı etki ile izah edilebilir.

Cl substituenti $-I / +M$,

NO_2 substituenti $-I / -M$ etkilere sahiptir. Yani Cl indüktif olarak halkadan e^- çekerken mezomerik olarak halkaya e^- vermektedir. Bilindiği gibi mezomerik etki indüktif etkiden daima daha baskındır. Böylece aromatik halkanın nükleofilik karakteri artarak kararlılık ve buna bağlı olarakta toksisite artabilmektedir. Buna karşın NO_2 grubu gerek indüktif gerekse mezomerik olarak halkadan e^- çektiği için aromatik halkanın kararlılığı ve buna paralel olarakta toksisitesi nispeten azalabilmektedir. Aromatik halkaya bağlı olan substituentlerin indüktif ve mezomerik olarak halkanın aromatik (nükleofilik) kararlılığını etkilemesi direk toksisite üzerinde de etkili olmaktadır. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te görüldüğü gibi klorlu türevlerin nitrolu türevlere göre daha toksik olduğu gözlemlenirken beklenenden çok yüksek bir farkın olmamasının nedenini ise gerek 2-KF'deki 2 (orto) pozisyonundaki klorun gerekse 2,4-DKF'deki 2 pozisyonundaki klorun OH grubunun hidrojeni ile (sis pozisyonunda) intramoleküler hidrojen köprü bağı yapmasına bağlayabiliriz (Şekil 4.29).

İstatistiksel analizlerde öncelikle toksik madde konsantrasyonu ile EC₅₀ değeri arasındaki korelasyon incelenmiştir. Bu inceleme neticesinde toksik madde konsantrasyonu arttıkça EC₅₀ değeri düşerken % inhibisyon değerinin arttığı belirlenmiştir. Analizimiz $\alpha=0,05$ önem derecesinde gerçekleştirilmiş olup; kirleticinin konsantrasyonundaki artış miktarının 5. 15. ve 30. dakikalardaki EC₅₀ değerlerini nasıl etkilediği ortaya konmuştur.

Daha sonra gerek EC₅₀ değerleri bakımından zaman periyodları arasında (5., 15. ve 30.) farklılığın olup olmadığı, gerekse **kirletici konsantrasyon** değerleri bakımından zaman periyodları arasında (5., 15. ve 30.) farklılık olup olmadığı **One Way ANOVA testi** ile belirlenmiştir. Analizimiz yine $\alpha=0,05$ önem derecesinde gerçekleştirilmiş olup yapılan One Way ANOVA testi sonucunda bütün kirletici türleri için belirlenen **EC₅₀ değerleri** bakımından **zaman değerleri** (5., 15., 30. dk için) arasında önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**) . Aynı şekilde, bütün kirletici türleri için belirlenen **EC₅₀ değerleri** bakımından **artan kirletici konsantrasyonları** (ikişer kat) arasında da yine önemli farklar olduğu tespit edilmiştir (**P<0,05**). Sonra her bir kirleticiye ait EC₅₀ değerlerinin; zaman ve konsantrasyonlar arasındaki farklılıkları Tukey çoklu karşılaştırma testi ile tespit edilmiştir. Her bir kirleticinin EC₅₀ değerinin zamana göre etkisinde, 15. ve 30. dk 'lar arasında bir farklılık gözlenmezken 5.dk'larında farklılık gözlenmiştir ve her bir kirleticinin EC₅₀ değerinin artan konsantrasyonlara göre etkisinde ise, 2-KF bakımından 5, 10 ve 20 mg/L arasında bir farklılık ortaya çıkmazken, 1,25 ve 2,5 mg/L bunlardan farklı bulunmuştur. Hatta 1,25 ile 2,5 mg/L arasındada farklılık görülmüştür. 2,4-DKF bakımından 5, 10 ve 20 mg/L arasında bir farklılık ortaya çıkmazken, 1,25 ve 2,5 mg/L bunlardan farklı bulunmuştur. 2-NF bakımından 20 mg/L ile 5 ve 10 mg/L arasında farklılık gözlemlenirken 5 ve 10 mg/L arasında farklılık görülmemiştir. 5 ve 10 mg/L ile 2,5 mg/L arasında ve 2,5 ile 1,25 mg/L arasında farklılık görülmüştür. 2,4-DNF bakımından 5, 10 ve 20 mg/L ile 2,5 mg/L arasında ve 2,5 ile 1,25 mg/L arasında farklılık gözlemlenmiştir.

Daha sonra her bir kirleticinin EC₅₀ değerlerine karşılık gelen konsantrasyon ve zaman modelleri belirlenmiştir. En son yaptığımız regresyon analizi ile ortaya konan matematiksel modellerimiz, başlangıçtaki korelasyonlarımızı destekler mahiyettedir.

KAYNAKLAR

- Ablak, H., 2010. Modifiye edilmiş manyetik mayalara fenol ve klorofenollerin adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Abraham, M.H., Abraham, R.J., Aliev, A.E., Tormena, C.F., 2015. Is there an intramolecular hydrogen bond in 2-halophenols? A theoretical and spectroscopic investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17: 25151-25159.
- Agboola, B., Ozoemena, K.I. and Nyokong, T., 2005. Hydrogen peroxide oxidation of 2-chlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol catalyzed by monomeric and aggregated cobalt tetrasulfophthalocyanine, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 227, 209-216.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1998. "Toxicological profile for phenol", Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, U.S.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1999. Toxicological Profile for Chlorophenols, Division of Toxicology/Toxicology Information Branch, Atlanta, GA.
- Ahlborg, U.B. and Thunberg, T.M., 1980. Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism and environmental impact, *CRC Crit. Rev. Toxicol.*, 7: 1–35.
- Aitken, M.D., Massey, I.J., Chen, T., 1994. Characterization of reaction products from the enzyme catalyzed oxidation of phenolic pollutants. *Water Research* 28: 1879–1890.
- Aksu, Z., Yener, J., 2001. A comparative adsorption/biosorption study of monochlorinated phenols onto various sorbents, *Waste Management*, 695-702.
- Aktaş, Ö. and Çeçen, F., 2007. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 769-777.
- Altıkat, A., 2012. Fenollerin ileri oksidasyon prosesleriyle giderimi ve toksisite üzerine etkisinin incelenmesi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Anku, W.W., Mamo, M.A., Govender, P.P., 2017. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. In: Soto- Hernandez M, Palma-Tenango M, Garcia-Mateos MR (eds) *Phenolic compounds - natural sources, Importance and Applications*, First Ed. InTech, pp 419–443.
- Annual Reports, 1997. Hot Spots, Air Pollution Control District, Santa Barbara.
- Anonymous, 2015. Besin zinciri, besin piramidi, besin ağı ve ekosistemde enerji akışı <http://www.ilketkinlik.com/yazi/Besin-zinciri-besin-piramidi-besin-agi-ve-ekosistemde-enerji-akisi-fth170>
- Anonymous, 2018. This EnviroMail looks at the principles and analysis techniques behind Microtox Toxicity Testing in an environmental laboratory, as well as water industry applications and sampling requirements, Environmental health and safety, Environmentaltesting, <https://www.alsglobal.com/myals/news/2018/02/enviromail-120-microtox-toxicity-test>.
- APHA, AWWA, WEF, 1998. Standart methods for the examination of water and

- wastewater. American Public Health Association. Washington District of Columbia: 5-40.
- Aplin, R., Waite, T.D., 2000. Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. *Water Science and Technology* 42(5-6): 345-354.
- Aydın, M.E., Özcan, S., Bedük, F., 2014. Acute Toxicity of organophosphorus pesticides and their degradation by-products to *Daphnia magna*, *Lepidium sativum* and *Vibrio fischeri*, *World's largest Science, Technology & Medicine Open Access book Publisher*, www.intechopen.com, 260-276 .
- Aytaş, B., 2008. Farklı adsorbanlar ile sulu çözeltilerden klorofenol giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Balcı, M., 2010. Fenol tayini için elektrokimyasal yöntem geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O., 2000. Adsorption of phenol by bentonite, *Environmental Pollution*, 51:391–398.
- Barron, M., Haber, L., Maier, A., Zhao, J., Dourson, M., 2002. Toxicological Review of Phenol, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, U.S., 2–8.
- Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A. and Rodriguez, J.J., 2007. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 128-134.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Rubio, F.J. and Leal, A.I., 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of *p*-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research* 35:1338-1343.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L. and Javier, R.F., 2000. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 41, 1271-1277.
- Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Gonzalez, T. and Real, F.J., 1995. Photooxidation of carbofuran by a polychromatic UV irradiation without and with hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 4099-4105.
- Benli, A.Ç., 2017. Biyosidal Ürünlere Uygulanan Ekotoksisite Testleri, Gazi Üniversitesi.
- Bolton, J.R., 2001. *Ultraviolet Applications Handbook*. Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada. p.40.
- Bolton, J.R., Bircher, K.G., Tumas, W. and Tolman, C.A., 2001. Figures of Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation technologies for Both Electric and Solar Driven Systems, *Pure Appl. Chem.*, 73(4), 627-637.
- Boule, P., Guyon, C., Lemaire, J., 1984. Photochimie et environnement VIII. Comportement photochimique de dichlorophenols en solution aqueuse diluee, *Chemosphere* 13: 603–612.
- Boutwell, R.K., Bosch, D.K., 1959. The tumor-promoting action of phenol and related compounds for mouse skin, *Cancer Res.*, 19:413 –421.
- Canizares, P., Lobato, J., Garcia-Gomez, J., Rodrigo, M.A., 2004. Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34:111–117.
- Canon Power Shot, 2015. *Vibrio fischeri* bacteria fused glass dish, <https://www.deviantart.com/trilobiteglassworks/art/Vibrio-fischeri-Bacteria-Fused-Glass-Dish-546569291> (14.07.2015)

- Carey, F.A., 2001. Organic Chemistry, McGraw-Hill Companies, 1106, New York, USA.
- Cautreels, W., Van Cauwenberghe, K., Guzman, L.A., 1977. Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station, *Sci. Total Environ.*, 8:79–88.
- Ceylan, Z., 2017. Su ve Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Dersi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ceylan, Z., Mustafaoğlu, D., 2018. Mikrokirleticiler'in İzleme–Analiz ve Arıtım Yöntemleri, Çevre Bilim ve Teknoloji.
- Chaliha, S. and Bhattacharyya, K.G., 2008. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41, *Chemical Engineering Journal*, 139, 575–588.
- Chen, J., Xiu, Z., Lowry, G.V., Alvarez, P.J., 2011. Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron, *Water Res.*, 45: 1995–2001.
- Cui, C., Quan, X., Chen, S., and Zhao, H., 2005. Adsorption and electro catalytic de-chlorination of pentachlorophenol on palladium-loaded activated carbon fibers, *Sep. Purif. Technol.*, 47: 73–79.
- Czaplicka, M., 2003. Sources and Transformations of Chlorophenols in the Natural Environment, *Science of the Total Environment*, 322 : 21–39.
- Çiçek, H., 2005. Atık Sulardan Fenol Giderilmesinde Seker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Çokay, E. ve Şengül, F., 2006. Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile arıtımı (treatment of toxic pollutants by advanced oxidation processes), DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(2), 1-9.
- Daraei, H., Kamali, H., 2014. Experimental design and response surface modeling for optimization of 2-Chlorophenol removal from water by Nanoscale Iron and Fe Powder. *Journal of Environmental and Analytical Toxicology* 4: 228-233.
- DeMarini, D., Brooks, H.G., Parkes, D.G.Jr., 1990. Induction of prophage lambda by chlorophenols, *Environ. Mol Mutagen*, 15:1–9.
- Demirel, M., 2010. Klorlu fenol bileşiklerinin ileri oksidasyon teknikleri ile oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G. ve Savinov, E., 2002. “Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols .”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155:207–214.
- EPA, 1999. 822-Z-99-001 (US Environmental Protection Agency), Office of Water, Washington DC.
- EPA, 2000. Toxicological Review Phenol, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- Exon, J.H., 1984. A review of chlorinated phenols, *Vet Hum Toxicol.*, 26:508 –516.
- Foszpańczyk M, Drozdek E, Gmurek M, 2018. Toxicity of aqueous mixture of phenol and chlorophenols upon photosensitized oxidation initiated by sunlight or vis-lamp. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 34968–34975.

- Ge, T., Han, J., Qi, Y., Gu, X., Ma, L., Zhang, C., Naeem, S., Huang, D., 2017. The toxic effects of chlorophenols and associated mechanisms in fish, *Aquat. Toxicol.* 184:78–93.
- Güler, İ., 2008. Atıksulardan fenol ve türevlerinin biyolojik yöntemlerle gideriminin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Güner, U., 2014. Toksikoloji, Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, p. 140.
- Gürtekin, E., Şekerdağ, N., 2008. Bir ileri oksidasyon prosesi: Fenton Prosesi, *Journal of Engineering Science*, 14(3), 229-236.
- Han, J., Deming R.L., Tao, F., 2004. Theoretical study of molecular structures and properties of the complete series of chlorophenols. *J. Phys. Chem. A*, 108: 7736-7743.
- Howard, P. H., 1989. Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemical. Volume I. Large Production and Priority Pollutants; Lewis Publishers: Chelsea, Michigan.
- Igbinsola, E.O., Odjadjare, E.E., Chigor, V.N., Igbinsola, I.H., Emoghene, A.O., Ekhaize, F.O., Igiehon, N.O., Idemudia, O.G., 2013. Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: The Scientific World Journal ID:460215, DOI: 10.1155/2013/460215.
- ISO 11348-2, 1998. Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test), Part 2: Method using liquid-dried bacteria, Geneva, Switzerland: *International Organization for Standardization*.
- Jianlong, W., Yi, Q., Horan, N. and Stentiford, E., 2000. Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresource Technology*, 75:157-161.
- Kadmi, Y., Favier, L., Yehya, T., Soutrel, I., Simion, A.I., Vial, C., Wolbert, D., 2015. Controlling contamination for determination of ultra-trace levels of priority pollutants chlorophenols in environmental water matrices, *Arab. J. Chem.*, Article In Press.
- Kaiser, K.L.E., Esterby S.R., 1991. Regression and clusteranalysis of the acute toxicity of 267 chemicals to six species of biota and the octanol/water partition coefficient. *Science of the Total Environment* 109/110: 499–514.
- Kaiser, K.L.E., Palabrica, V.S., 1991. Photobacterium phosphoreum toxicity data index. *Water Pollution Research Journal of Canada* 26: 361–431.
- Kalliokoski, P., Kauppinen, T., 1990. Complex chlorinated hydrocarbons. Occupational exposure in the sawmill industry. In: Vainio, H., Sorsa, M., McMichael, A.L., editors. Complex mixtures and cancer risk. IARC Scientific Publications, 104:390–396.
- Kang, Y.W. and Hwang, K., 2000. Effect of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton Process, *Water Research*, 10: 2786-2790.
- Kargi, F. and Eker, S., 2004. Toxicity and batch biodegradation kinetics of 2,4-dichlorophenol by pure *Pseudomonas putida* culture, *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 424-428.
- Kartal, N., 2008. Klorofenollerin ileri yükseltgeme yöntemleri ile giderimi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

- Kieth, L.H. and Telliard, W.A., 1979. Priority pollutants. Part I. A perspective view, *Environ. Sci. Technol.*, 13: 416–423.
- Klassen, N.V., Marchington, D., McGowan, H.C., 1994. H_2O_2 determination by the I_3^- method and by KMnO_4 titration. *Analytical Chemistry* 66(18): 2921-2925.
- Koumanova, B., Peeva-Antova, P., Yaneva, Z., 2005. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon-kinetic study, *J. Uni. Chem. Tech. Metal.*, 40: 213-218.
- Körbahti, B.K., Tanyolaç, A., 2003. Modeling of a continuous electrochemical tubular reactor for phenol removal, *Chemical Engineering Communications*, 190:5, 749-762.
- Kurt, P.B., 2000. Karadeniz-Samsun Kıyı Şeridinde Çeşitli Organik Kirleticilerin Midye ve Deniz Suyunda İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N. and Yoon, J. 2004. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Research*, 9: 2110-2118.
- La Rotta, C.E., D'Elia, E. and Bon, E.P.S., 2007. Chloroperoxidase mediated oxidation of chlorinated phenols using electrogenerated hydrogen peroxide. *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(1), 24-36.
- Landis, W.G. and Ho Yu, M., 1999. *Environmental Toxicology, Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems*. Second Edition, Chapter-3, An Introduction to Toxicity Testing, Lewis Publishers, CRC Pres LLC.
- Lathasree, S., Nageswar Rao, A., SivaSankar, B., Sadasivam, V. and Rengaraj, K., 2004. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223, 101-105.
- Legrini, O., Oliveros, E. and Barun, A.M., 1993. Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 93(2), 671-696.
- Lin, S.H. and Lo, C.C., 1997. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, 2050-2056.
- Ling, X., Li, J., Zhu, W., Zhu, Y., Sun, X., *et al.*, 2012. Synthesis of nanoscale zerovalent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene, *Chemosphere*, 87: 655-660.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 168: 1253–1259.
- Lynngby, J.E., 1987. Monitoring of Heavy Metal Contamination in the Limfjord, Denmark, using Biological and Sediment. *The Science of the Total Environment*, 64, 239-252.
- Ma XY, Wang XC, Ngo HH, 2014. Bioassay based luminescent bacteria: Interferences, improvement and applications. *Science of the Total Environment* 468: 1-11.
- Martins, R.C., Rossi, A.F. and Quinta-Ferreira, R.M., 2010. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 716-721.
- Masten, S.J. and Davies, S.H.R., 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Env. Sci. Technol.*, 28, 180A-185A.
- Matafonova, G., Philippova, N., Batoev, V., 2011. The effect of wavelength and pH on the direct photolysis of Chlorophenols by ultraviolet excilamps. *Engineering Letters* 19 (1):20-24.

- Mathialagan, T. and Viraraghavan, T., 2005 Biosorption of pentachlorophenol by fungal biomass from aqueous solutions: A factorial design analysis, *Environ. Technol.*, 26: 571–580.
- Michałowicz, J., Duda, W., 2007. Phenols—sources and toxicity, *Polish J. Environ. Stud.*:347–362.
- Molva, M., 2004. Removal of phenol from industrial wastewaters using lignitic coals, *Yüksek Lisans Tezi, İzmir Teknoloji Enstitüsü, İzmir*, 79.
- Morrison, R.T., Boyd, R. N., 1987. “Organic Chemistry 5th ed.”, Allyn and Bacon Inc., United States, America, 997-1016.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98: 33–50.
- Nie, C., Shao, N., Wang, B., Yuan, D., Sui, X., Wu, H., 2016. Fully solar-driven thermo- and electrochemistry for advanced oxidation processes (STEP-AOPs) of 2-nitrophenol wastewater, *Chemosphere*, 154: 604-612.
- Oberg, T., Warman, K., Bergstorm, J., 1989. Production of chlorinated aromatics in the post-combustion zone and boiler, *Chemosphere*, 19:317 –322.
- Oikari, A., Holmbom, B., Aanaes, E., Miilunpalo, M., Kruzynski, G., Castren, G., 1985. Ecotoxicological aspects of pulp and paper mill effluents discharged to an inland water system: distribution in water and toxicant residues and physiological effects in caged fish (*Salmo gairdneri*), *Aquat. Toxicol.*, 6:219 –239.
- Okay, O., 2017. Mikrokirleticilerin Su Kaynaklarındaki Akıbeti ,Su kalitesi daire başkanlığı.
- Olaniran, A.O., Igbinsosa, E.O., 2011. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes, 1297-1306.
- Özdilek, K., 2009. Cibacron blue F3GA takılı magnetik phema ile atık sularda bulunan fenol ve nitrofenol türevlerinin uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon*.
- Özkovalak, N., 2005. “Interactions between Azo Dyes and Selenium in their toxicity to *Dunaliella tertiolecta* and *Vibrio fischeri*”. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 78: 142-146.
- Paasivirta, J., Heinola, K., Humppi, T., Karjalainen, A., Knuutinen, J., Mäntykoski, K., Paukku, R., Piilola, T., Surma-Aho, K., Tarhanen, J., Welling, L., Vihonen, H., 1985. Polychlorinated phenols, guaiacols and catechols in environment, *Chemosphere*, 14:469 – 491.
- Paasivirta, J., Heinola, K., Humppi, T., Karjalainen, A., Knuutinen, J., Mäntykoski, K., Paukku, R., Piilola, T., Surma-Aho, K., Tarhanen, J., Welling, L., Vihonen, H., 1985. Polychlorinated phenols, guaiacols and catechols in environment, *Chemosphere*, 14:469 –491.
- Pérez-Moya, M., Graells, M., Valle, L.J., Centelles, E. and Mansilla, H.D., 2007. Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate analysis and toxicity monitoring. *Catalysis Today*, 124, 163-171.
- Persoon G, Marsalek B, Blinova I, 2003. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environmental Toxicology* 18(6): 395–402.
- Podeh, M., Bhattacharya, S., and Qu, M., 2000. Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. *Water Research*. Vol. 29. 391-399.

- Poyatos, J.M., Muño, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F., 2010. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Water Air Soil Pollution*, 205:187–204.
- Qu, Y., Ren, G., Yu, L., Zhu, B., Chai, F., Chen, L., 2019. The carbon dots as colorimetric and fluorescent dual-readout probe for 2-nitrophenol and 4-nitrophenol detection, *Journal of Luminescence*, 207: 589-596.
- Rand, G.M. and Petrocelli, S.R., 1984. *Fundamentals of Aquatic Toxicology Method and Applications*. Hemisphere Publishing Corporation, Washington, USA.
- Rand, G.M., 1995. *Fundamentals of aquatic toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment*. London and New York, pp. 449-586.
- Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O. and Frades, J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4:1873-1880.
- Rubín, E., Rodríguez, P., Herrero, R., Manuel, E., Vicente, S.D., 2006. Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 81: 1093-1099.
- Saito, H., Sudo, M., Shigeoka, T., Yamauchi, F., 1991. In vitro cytotoxicity of chlorophenols to goldfish GF- scale (GFS) cells and quantitative structure-activity relationships: *Environ. Toxic. Chem.*, 10, 235-241.
- Shaarani, F.W. and Hameed, B.H., 2010. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste, *Desalination*, 255(1-3), 159-164.
- Sharma, S., Mukhopadhyay, M. and Murthy, Z. V. P., 2013. Treatment of Chlorophenols from Wastewaters by Advanced Oxidation Processes, *Separation and Purification Reviews*, 42:4, 263-295
- Sinkkonen, S., Paasivirta, J., 2000. Polychlorinated organic compounds in the Arctic cod liver: trends and profiles, *Chemosphere*, 40:619 – 629.
- Sponza, D.T., 2002. Incorporation of toxicity tests into the Turkish industrial discharge monitoring systems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43(2): 186-197.
- Şahin, G., 2018. Toksikolojiye Giriş, Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Toksikoloji Anabilim Dalı, Ankara.
- Tarr, M.A., 2003. *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*. CRC Press, 314, University of New Orleans, USA.
- Taylan, Z.S. ve Özkoç, H.B., 2007. Potansiyel ağır metal kirliliğinin belirlenmesinde akuatik organizmaların biokullanılabilirliği. *BAÜ FBE Dergisi*, 9(2), 17-33.
- Tengrui, L., Al-Harbawi, A., Jun, Z. and Bo, L.M., 2007. The effect and its influence factors of the Fenton process on the old landfill leachate. *Journal of Applied Sciences*, 7(5), 724-727.
- Tilkan, E., 2007. Poliklorlu Fenolik Bileşiklerin Deniz Sedimentlerindeki Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla.
- Toussaint, M.W., Shedd, T. R., Van der Schalie, W. H., 1995. A comparison of standard acute toxicity tests with rapid-screening toxicity tests. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14(5): 907-915.

- Turan, B., 2009. Bazı organik kirliliklerin yüzey aktif madde modifiye edilmiş killere uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uğurlu, A., 2018. Besin zincirleri ve besin ağları. <https://slideplayer.biz.tr/slide/15242537/>
- Van der Grinten, E., Pikkemaat, M.G., Van den Brandhof, E. J., 2010. Comparing the sensitivity of algal, cyanobacterial and bacterial bioassays to different groups of antibiotics. *Chemosphere* 80(1): 1-6.
- Viau, A.C., Studak, S.M., Karasek, F.W., 1984. Comparative analysis of hazardous compounds on fly-ash from municipal waste incineration by gas chromatography-mass spectrometry, *Can. J. Chem.*, 62:2140–2145.
- Viraraghavan, T., Alfaro, F., 1998. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 59–70.
- Vlastos D, Antonopoulou M, Konstantinou I (2016) Evaluation of toxicity and genotoxicity of 2-chlorophenol on bacteria, fish and human cells. *Science of the Total Environment* 551/552: 649–655.
- Wang, S., 2008. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes and Pigments* 76: 714-720.
- Wark, K., Cecil, F., Wayne, D.T., 1998. Air pollution: its origin and control, Appendix B-7 Addison-Wesley, p.554 –557.
- WHO (World Health Organization), 1986. Environmental health criteria for pentachlorophenol, Supplement Draft.
- WHO (World Health Organization), 1998. Guidelines for drinking water quality, Health criteria and other supporting information, 2.
- WHO, 1996. Chlorophenols in Drinking Water, Health Criteria and Other Supporting Information, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Wu, J., Yu, H., 2006. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, B 137, 498-508.
- Xie, T.M., Abrahamsson, K., Fogelqvist, E., Josefsson, B., 1986. Distribution of chlorophenols in a marine environment, *Environ Sci. Technol.*, 20:457 – 463.
- Xing, L., Sun, J., Liu, H., Yu, H., 2012. Combined toxicity of three chlorophenols 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol to *Daphnia magna*, *J. Environ. Monit.*, 14(6):1677– 1683.
- Xin-hua, X., Ping, H., Jian, J. and Zhi-wei, H., 2005. Fe salts as catalyst for the wet oxidation of o-chlorophenol. *J. Zhejiang Univ. Sci. B.*, 6: 569–570.
- Yıldız, G., 2001. Çeşitli Aktif Karbonlar Kullanılarak Atık Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Fenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yuan, X., Lu, G., Lang P., 1997. QSAR study of the toxicity of nitrobenzenes to River Bacteria and *Photobacterium phosphoreum*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 58: 123–127.
- Zazo, J.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Gilaranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2005. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 9295-9302.

- Zeljezic, D., Garaj-Vrhovac, V., 2001. Chromosomal aberration and single cell gel electrophoresis (Comet) assay in the longitudinal risk assessment of occupational exposure to pesticides, *Mutagenesis*, 16:359–363.
- Zona, R., Schmid, S., Solar, S., 1999. Detoxification of aqueous chlorophenol solutions by ionizing radiation. *Water Research* 33(5): 1314–1319.



ÖZGEÇMİŞ

10.07.1993 yılında Erzurum’da doğdu. Ortaöğretimi Mimar Sinan İlköğretim Okulunda, lise eğitimine ise Ziya Gökalp Lisesinde tamamladı. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümüne, 2012 yılında ise çift anadal programı ile Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümüne girdi. 2015 yılında Çevre Mühendisliği Bölümünden bölüm birincisi olarak, 2016 yılında ise İnşaat Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2015 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek lisansa başladı. Halen aynı bölümde öğrenimine devam etmektedir.