ÇEVRESEL PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜNDE YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLAR I

Editörler:
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ

İKSAD
Publishing House

ÇEVRESEL PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜNDE YENİLİKÇİ YAKLAŞIMLAR I

Editörler: **Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL**
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ

Yazarlar: **Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ**
Doç. Dr. Baybars Ali FİL
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Cihan PALOLUOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Alptekin ENGİN
Arş. Gör. Dr. Zeynep KARCIOĞLU KARAKAŞ
Sermin GÜNASLAN

İKSAD
Publishing House

Copyright © 2022 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, distributed or transmitted in any form or by
any means, including photocopying, recording or other electronic or mechanical methods, without the prior written permission of the publisher, except in the case of brief quotations embodied in critical reviews and certain other noncommercial uses permitted by copyright law. Institution of Economic Development and Social Researches Publications®
(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)
TURKEY TR: +90 342 606 06 75
USA: +1 631 685 0 853
E mail: iksadyayinevi@gmail.com
www.iksadyayinevi.com
It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.
Iksad Publications – 2022©
ISBN: 978-625-8377-13-2
Cover Design: İbrahim KAYA
March / 2022
Ankara / Turkey
Size: 16x24cm

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ 3

BÖLÜM 1 5

ATIK SU ARITIMINDA ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ ve UYGULAMALARI 5

Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ[1] 5

BÖLÜM 2 31

ÇEVRESEL UYGULAMALAR İÇİN NANOTEKNOLOJİ..... 31

Arş. Gör. Dr. Zeynep Karcıoğlu KARAKAŞ[1] 31

BÖLÜM 3 59

ATMOSFERİK KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER ve KAYNAKTA GİDERİM UYGULAMALARI 59

Dr. Öğr. Üyesi Cihan PALOLUOĞLU[1] 59

BÖLÜM 4 93

İÇ MEKÂN HAVADASINDAKİ UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ 93

Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ[1] 93

BÖLÜM 5 119

SİNYAL İŞLEME YÖNTEMLERİNİN KULLANILMASI İLE ÇEVRESEL TAKİP 119

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Alptekin ENGİN[1] 119

BÖLÜM 6 145

KLOR KİMYASI ve DEZENFEKSİYON 145

Doç. Dr. Baybars Ali FİL[1], Sermin GÜNASLAN[1] 145

ÖNSÖZ

Dünya nüfusunun hızla artmaya devam ettiği günümüzde insan ihtiyaçlarının artması ve çeşitlenmesi ile paralel olarak teknolojinin de gelişimiyle sanayileşmenin artması ve ihtiyaçlar doğrultusunda çeşitlenmesiyle tüm dünyada çevre sorunları artmış ve doğal kaynaklara ulaşmada sıkıntılar yaşanmaya başlamıştır. Bu amaçla, günümüzde atık azaltımı, atıklar ve yan ürünlerin tekrar kullanımı, daha az atık oluşumuna sebebiyet veren daha temiz üretim proseslerinin kullanılması vb. uygulamalar ön plana çıkmaya başlamıştır. Bu çerçevede hazırladığımız, çevresel problemlerin çözümünde uygulanan güncel teknolojilerden bahsetmekte olan kitabımızın, sizler için faydalı bir kaynak teşkil etmesini umuyoruz.

Bayburt, 2022

Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUL
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ

BÖLÜM 1

ATIK SU ARITIMINDA ELEKTROOKSİDASYON YÖNTEMİ ve UYGULAMALARI

Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ[1]

[1]Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum, Türkiye (aerdemy@atauni.edu.tr)

GİRİŞ

Endüstriyel prosesler, çeşitli amaçlar için büyük miktarda temiz içme ve kullanma suyu kullanır, bu da sonuç olarak büyük miktarlarda atık su oluşumuna sebep olur. Atık sular, farklı organik ve inorganik bileşiklerin çok karmaşık bir karışımını içerir. Atık su kaynağına bağlı olarak toksik olabilir ve parçalanması zor olabilir. Çeşitli kaynaklardan ortaya çıkan atık sular arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj edildiğinde canlı sağlığı için büyük riskler oluşturan çevre kirliliğine sebep olmaktadırlar. Sürdürülebilir bir çevre için atık sular deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. Atık sular temel olarak aerobik ve anaerobik prosesler gibi biyolojik arıtma ve koagülasyon-flokülasyon prosesleri gibi kimyasal arıtma içeren geleneksel teknolojilerle arıtılır (Sarkka et al. 2015). Bununla birlikte, bu teknolojiler atık sudan tüm zararlı bileşikleri uzaklaştırmak için yeterli kapasiteye sahip değillerdir ve büyük miktarda toksik çamur oluşumuna sebep olabilirler. Bu nedenle, arıtım verimlerini yükseltmek için bu teknolojilerle birlikte başka yöntemler de uygulanmıştır. Bunlara membran teknolojiler, adsorpsiyon, fotokataliz ve ozonlama gibi oksidasyon süreçleri gibi ileri arıtım yöntemleri örnek verilebilir. Ancak bu arıtım teknolojilerinin de kendine has dezavantajları vardır. Arıtım teknolojileri bu dezavantajları ortadan kaldıracak arayışlar içerisindedir. Elektrokimyasal arıtım teknolojileri bu arayış sonucu ortaya çıkmış ve atık su arıtımında hem yüksek kirlilik giderimi hem de arıtılan birim atık su hacmi başına maliyetlerinin düşük olması bu arıtım teknolojilerine olan ilgiyi artırmıştır.

Son zamanlarda gerek su gerekse atıksu arıtımında elektrokimyasal arıtım metotları, kolay elde edilebilmeleri, basit işletme şartları ve yüksek etkinlikleri sebebiyle kullanımları yaygınlaşmaktadır. Gün geçtikçe merkezi arıtma tesislerinin kullanımı azalmaktadır. Bu yüzden her bir konutun atıksularını arıtabilecek boyutlarda arıtım ünitelerinin kullanılması ilgi çekici bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Şayet elektrokimyasal arıtım metotlarıyla atıkların arıtılması yolu seçilirse bu tür sistemlerin ihtiyacı olan enerjinin binaların çatılarına kurulacak güneş kollektörleri aracılığı ile sağlanması düşünülmektedir.

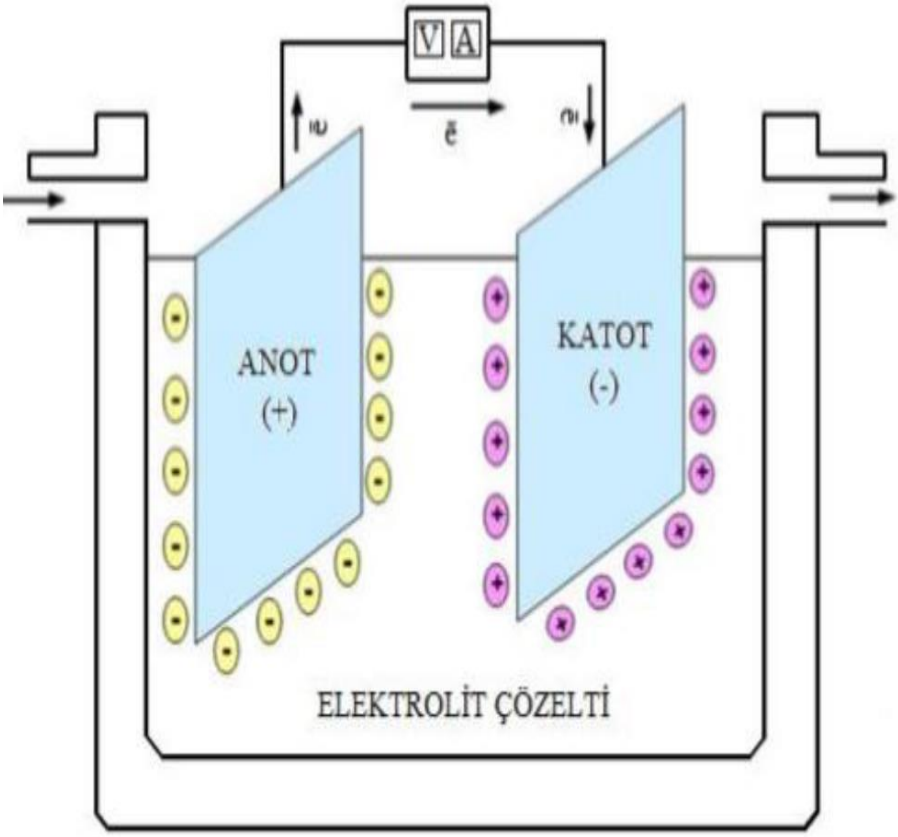
Kimyasal arıtım metotları, nispeten daha az verimle çalışırlar ve bu yüzden aynı dönüşüm verimini elde etmek için daha uzun bir reaksiyon süresine ve dolayısıyla daha büyük hacimlere ihtiyaç duyarlar.

Elektrokimyasal metotların kullanıldığı birçok arıtım prosesi mevcuttur ve dünyanın çeşitli bölgelerinde hali hazırda endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında elektrokooksidasyon, elektrokoagülasyon, elektrofenton, kapasitif deiyonizasyon, elektrodiyaliz ve elektroflotasyon gösterilebilir.

ELEKTROKİMYASAL ARITIM YÖNTEMLERİ

Elektrokimya, fizikokimyanın önemli bir dalıdır. Elektrik enerjisi üreten veya elektrik enerjisiyle meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını kapsayan elektrokimya bir anlamda elektrik akımının kimyasal reaksiyonlarla ilişkisini açıklamaktadır (Fil 2014; Sakarya 2018). Elektrokimyasal tepkimeler, kimyasal reaksiyonların

elektrik enerjisi yardımıyla gerçekleştiği reaksiyonların genel adıdır. Anotta ve katotta iletken veya yarı iletken metaller kullanılmaktadır. Bir elektroliz hücresinin şematik olarak görünüşü Şekil 1'de, anot ve katotda gerçekleşen reaksiyonlar ise Tablo 1'de verilmiştir. Bu tip bir sistemde elektron transferini gerçekleştirmek için suyun belirli bir iletkenliğe sahip olması gerekmektedir (Arargüç 2018).



Şekil 1. Elektrokimyasal hücrenin şematik görünüşü

Tablo 1. Elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları

Anot reaksiyonları	**Katot reaksiyonları**
Anot yükseltgenir	Katot indirgenir
Anotta yükseltgenme	Katotta indirgenme
Anodik çözünme	Katodik birikme
($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$)	($Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$)
Anyonlar anotta toplanır	Katyonlar katotta toplanır
Anolit bölge oluşur	Katolit bölge oluşur
Anotta oksijen	Katotta hidrojen
$2H_2O + 4e^- \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$
Klor var ise anotta klor	Gazın indirgenmesi
$2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2 \uparrow$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Elektrooksidasyon, elektrokimyasal koagülasyon ve elektrokimyasal flotasyon gibi elektrokimyasal teknolojiler de son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Elektrokimyasal arıtım teknolojilerinin çalıştırılması oldukça basittir ve birçok zararlı kirleticinin alıcı su ortamına ulaşmadan önce tamamen arıtılmasını sağlayabilirler. Elektrokimyasal arıtım teknolojileri, su ve atık su arıtımını gerçekleştirmek için çok az kimyasal maddeye ihtiyaç duyulduğu veya hiç kimyasal madde gerekmediği için "yeşil teknoloji" yöntemleri olarak da adlandırılabilirler. Yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi, arıtım verimliliğini artırmak için büyük bir potansiyele sahiptir. Elektrokimyasal arıtım teknolojilerindeki yeni gelişmeler, atık suların ve endüstriyel proses sularının arıtılması ile içme suyunun dezenfekte edilmesi için daha verimli bir yol sunabilirler.

Elektrokimyasal arıtım teknolojileri, çeşitli atık suları arıtmak, içme suyunu dezenfekte etmek veya kirlenmiş toprakların iyileştirilmesini geliştirmek için kapsamlı bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle elektrooksidasyon yöntemi, son yıllarda su ve atık su arıtımı ile organik kirleticilerin oksidasyonunda büyük ilgi görmüştür. Bu yöntem, oldukça basittir. Elektrooksidasyon yönteminde, arıtma sırasında ya doğrudan elektrot yüzeyinde ya da arıtılmış sudaki kimyasal bileşiklerden dolaylı olarak oksidantlar üretilir. Çeşitli organik kirleticilerin giderilmesinde elektrooksidasyon yöntemi arıtımı hem doğrudan oksidasyon hem de dolaylı oksidasyon proseslerin bir arada gerçekleşmesi ile kirletici giderimini başarmaktadır.

Elektrokimyasal Arıtımda Önemli İşletme Şartları

Elektrokimyasal arıtım verimi, büyük ölçekte sulu ortamın kimyasına, ama temelde iletkenliğine bağlıdır. Bir diğer önemli parametreler ise pH ve partikül büyüklüğüdür (Arargüç 2018). Bununla beraber elektrot tipi, reaksiyon süresi, etkin elektrot yüzey alanı gibi parametreler de elbette önemlidir.

Ön arıtım: Elektrokimyasal arıtımdan önce uygulanabilecek ön arıtım yöntemi bu prosesin verimini artıracaktır. Katı madde ayrımı iyi yapılmış olan bir atık suya elektrooksidasyon uygulandığında anotların pasivizasyonu engellendiğinden aynı akım yoğunluklarında daha yüksek artıma verimleri elde etmek mümkündür. Atıksuyun içinde bulunabilecek katı maddeler ortam direncini artırarak akım yoğunluğunun verimini düşürmekte ve buna bağlı olarak verilen akım ısıya dönüşerek hem elektrik maliyetlerini artırmakta hem de arıtma

verimlerini düşürmektedir.

Elektrot tipi: Elektrot tipi elektrokimyasal arıtımda sonucu etkileyen en önemli parametrelerin başında gelmektedir. Elektrokimyasal arıtım türünü belirlemenin yanı sıra kirletici giderim verimini de doğrudan etkilemektedir. Her proseste ayrı oluşum gerçekleşmesi nedeniyle elektrot tipi çok önemlidir. Mesela, elektrokoagülasyon yöntemi için seçilen elektrot türleri akım ile beraber bulundukları ortamda çözünürken, elektrooksidasyon prosesinde $^{*}OH$ radikali meydana getirip herhangi bir çözünme olmamaktadır. Elektrokoagülasyon yöntemi için demir ve alüminyum elektrotları sık şekilde kullanılırken elektrooksidasyonda metal oksit kaplı titanyum, platin, grafit, bor kaplı elmas vb. elektrotlar bu elektrotların yerini almaktadır. Farklı elektrot tipleri atık sular için daha olumlu neticeler verebilir.

Elektrotların yerleşimi: Elektrot tipi seçiminin ötesinde reaktör içerisindeki elektrotların yerleşimi de çok önem taşımaktadır. Seri ya da paralel şekilde bağlanmak suretiyle monopolar ve bipolar elektrotlar kullanılarak farklı giderim verimleri sağlanabilmektedir. Genel olarak bir anot ve bir katottan oluşmasına karşı elektrotlar birçok farklı şekilde yerleştirilebilir.

Akım yoğunluğu: Elektrokimyasal arıtımda önemli yapı taşlarından biridir. Akım yoğunluğunun optimize edilmesi elektrokimyasal arıtım prensibi için oldukça önemlidir. Sistemin karşılayacağından fazla akım yoğunluğu uygulanırsa maliyet artacağı gibi çözünür elektrot kullanılması durumunda, bu akım yoğunluğuna bağlı olarak çamur oluşumu da artmış olacaktır. Ayrıca arıtım

projelerinde akım yoğunluğu ile arıtım süresi birbirine bağlı iki etkendir. Akım yoğunluğu yüksek olarak uygulandığında arıtım daha kısa zamanda tamamlanmaktadır.

pH: Ortamda oluşan elektrolitik reaksiyonları direkt olarak etkilediği için büyük öneme sahiptir. Elektrooksidasyon için hidroksil radikallerinin oluşumu için pH birinci dereceden etkilidir. Belli pH değerleri dışında hidroksil radikallerinin oluşum yüzdesi büyük oranda azalacaktır. Ayrıca proses sonucunda pH'nın değişimi de söz konusudur. Elektrooksidasyonda pH giderek düşme eğilimi göstermektedir. Giderim verimleri başlangıç pH'ına bağlı olduğu kadar son durumdaki pH değerlerine de bağlıdır. Bazı çalışmalarda anot malzemesi türüne göre asidik şartlarda en iyi giderim verimleri elde edilirken, bazı çalışmalarda bazik veya nötral pH değerlerinde en yüksek arıtma verimlerine ulaşılmıştır. Bu farklılıklar, muhtemelen atıksuların kompozisyonlarının kompleks olmasından ve kullanılan farklı pH aralıklarından kaynaklanmaktadır (Fil 2014).

Arıtım süresi: Arıtım süresi tüm arıtım proseslerinde olduğu gibi elektrokimyasal arıtım uygulamalarında da oldukça önemlidir. Yapılan son çalışmalarda, arıtım süresinin optimize edilmesi gerektiği görülmektedir. Aksi düşünüldüğünde ihtiyaçtan az bir arıtım süresi uygulandığında ihtiyaç duyulan verim sağlanamayabileceği gibi uzun arıtım sürelinin ise hem maliyet açısından hem de çamur ve köpük oluşumu bakımından pek de uygun olduğu söylenemez. Ayrıca farklı atık suların artım süreleri farklılık gösterebilir.

Kontrol parametreleri: Tüm bu parametrelerinin yanında suyun iletkenliği, sıcaklık ve oksidasyon redüksiyon potansiyeli kontrol

parametreleri olarak da çok önemlidir. Bu parametrelerin incelenip gerekli araştırmaların yapılmasıyla proses hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilmektedir.

ELEKTROOKSİDASYON

Elektrokimyasal Hücrede Gerçekleşen Mekanizmalar

Elektro-oksidasyon, anot yüzeyinde üretilen hidroksil radikalleri tarafından doğrudan oksidasyonla veya klor, hipokloröz asit ve hipoklorit veya hidrojen peroksit/ozon gibi oksidantların oluştuğu dolaylı bir işlemle meydana gelebilir. Gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 1-7'de verilmiştir.

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \quad (1)$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (2)$$

$$HOCl \rightarrow H^+ + OCl^- \quad (3)$$

$$H_2O \rightarrow {}^*OH + H^+ + e^- \quad (4)$$

$$2\ {}^*OH \rightarrow H_2O_2 \quad (5)$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (6)$$

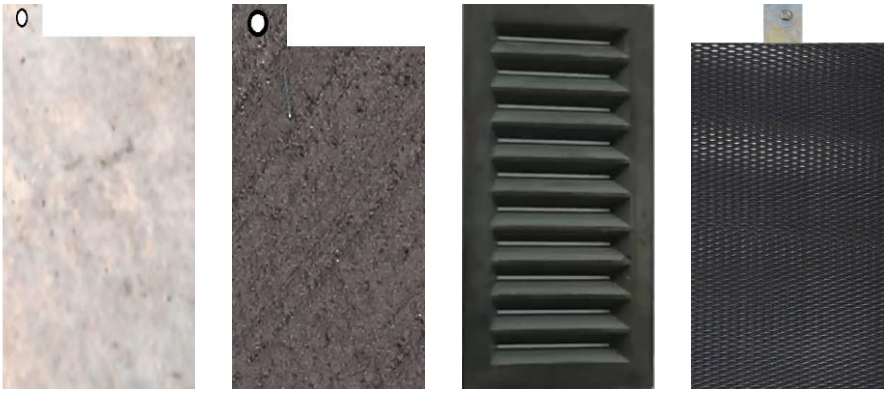
$$O_2 + {}^*O \rightarrow O_3. \quad (7)$$

Dolaylı oksidasyon, kirleticileri okside etmek için klorür iyonlarından anodik olarak aktif klor türleri üretildiğinde meydana gelir. Anodik oksidasyon olarak ifade edilen doğrudan elektrooksidasyonda, elektrolitik hücredeki kirleticilerin oksidasyonu elektrot yüzeyinde veya anoda doğrudan elektron transferi yoluyla gerçekleşir. Ayrıca, anotta su deşarjından reaktif oksijen türleri adı verilen güçlü oksidantlar oluşturulabilir. Bunlar hidroksil radikalleri ve

oksit kafesindeki oksijendir. Anodik oksidasyonun dolaylı oksidasyona göre arıtılmış çözeltiye kimyasal eklemeye gerek olmaması ve daha az ikincil kirlilik üretmesi gibi bazı avantajları vardır.

Elektrot Malzemeleri

Elektrokimyasal oksidasyon yoluyla su arıtımı için çeşitli elektrotlar kullanılmış olup Şekil 2'de elektrot örnekleri gösterilmiştir.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Şekil 2. Oksidasyon amaçlı kullanılan inert elektrot türleri; **(a)** kurşun, **(b)** grafit, **(c)** bor kaplı elmas, **(d)** metal oksit kaplı titanyum

Su ve atık su arıtımı için geleneksel olarak kullanılan anot malzemeleri arasında kurşun ve kurşun dioksit, boyutsal olarak kararlı anot (DSA) elektrotları, grafit, metal oksit kaplı titanyum ve bor katkılı elmas (BDD) elektrotları bulunur. Kurşun ve kurşun dioksit, kararlılıkları, düşük maliyetleri ve yüksek oksijen oluşum potansiyelleri nedeniyle anot olarak kullanılır. Bunun yanı sıra, yüksek toksititeye sahip kurşun iyonlarının çözünmesi de anot olarak kurşun ve kurşun dioksit kullanımını engeller. Boyutsal olarak kararlı anot (DSA)

elektrotları, düşük Cl_2 aşırı potansiyelleri nedeniyle etkin bir şekilde aktif klor türleri üretebilen katalitik oksit elektrotlardır. Üç boyutlu elektrotlar çeşitli endüstriyel atık suların verimli bir şekilde arıtılmasında kullanılır. Bunun başlıca nedeni, geleneksel iki boyutlu elektrotlara kıyasla geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle bir elektrokimyasal reaktör içindeki dönüşüm hızının önemli ölçüde artırılabilmesidir. RuO_2 ve IrO_2 gibi "metal oksit aktif elektrotlar" ile çözeltideki organik türlerin yalnızca seçici oksidasyonu meydana gelir. Son zamanlarda, su arıtımı için iletken elmas filmlerin potansiyeli fark edilmiştir. Düşük adsorpsiyon özelliklerine sahip inert bir yüzeye, güçlü asidik ortamlarda bile olağanüstü korozyon stabilitesine ve sulu ve susuz ortamlarda son derece geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Ayrıca en yüksek oksijen evrimi aşırı potansiyel değerine sahiptirler, bu potansiyel değeri de elektrokimyasal reaksiyonların yürütülmesi sırasında anot yüzeyinde daha fazla hidroksil radikalinin oluştuğu anlamına gelir. BDD elektrotları ayrıca dirençli organik kirleticileri tamamen okside edebilir ve kirleticinin doğası arıtım verimliliğini önemli ölçüde etkilemez. Elmas elektrotların elektrot yüzeyinde hidroksil radikali oluşumunun yanı sıra kullanılan elektrolite bağlı olarak elektrokimyasal olarak oluşturulmuş bileşiklerin aracılık ettiği dolaylı oksidasyonu da arttırdığı bilinmektedir.

Elektrooksidasyon yönteminde kullanılan elektrotların bribirlerine göre avantaj ve dezavantajları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Elektrooksidasyon yönteminde kullanılan elektrot türlerinin performans karşılaştırması

Elektrot	Avantajlar	Dezavantajlar
Ti	✓ Yüksek elektrokimyasal stabilite ✓ İnert,	✓ Pasivizasyon gerçekleşebilir, ✓ Maliyeti yüksek
Pt	✓ Yüksek oksijen gelişimi aşırı potansiyeli ✓ İyi akım etkinliği,	✓ Maliyeti yüksek
PbO_2	✓ Ucuz, ✓ Kirletici oksitlemede etkinlik, ✓ Üretimi kolay ✓ Dolaylı oksidasyon için uygun,	✓ Korozif, ✓ Toksik iyon salınımı
DSA elektrot	✓ İyi akım etkinliği, ✓ Yüksek oksijen gelişimi aşırı potansiyeli, ✓ Maliyet ucuz, ✓ Uygulama alanı yüksek	✓ Kısa kullanım ömrü, ✓ Düşük elektrokimyasal stabilite
BDD	✓ Zorlu şartlara dayanıklı, ✓ Yüksek oksijen gelişimi aşırı potansiyeli, ✓ Elektrokimyasal stabilite, ✓ İyi akım etkinliği, ✓ Yüksek korozyon dayanımı, ✓ İyi iletken	✓ Maliyeti çok yüksek
Grafit	✓ İyi akım etkinliği, ✓ İyi iletken	✓ Kısa kullanım ömrü, ✓ Düşük elektrokimyasal stabilite

Elektrooksidasyon prosesinin avantajları

- ✓ Elektrokimyasal reaksiyon ilave kimyasal madde gereksinimi duymaz. Gerçekleşen reaksiyonlar elektronlar üzerinden yürür. Böylece kimyasal maddeleri taşıma ve depolama problemi ortadan kalkmaktadır,
- ✓ Elektrooksidasyon prosesinin kurulumu ve işletilmesi kolaydır,
- ✓ Kompleks olmayan basit ekipmanlar gerektirirler,

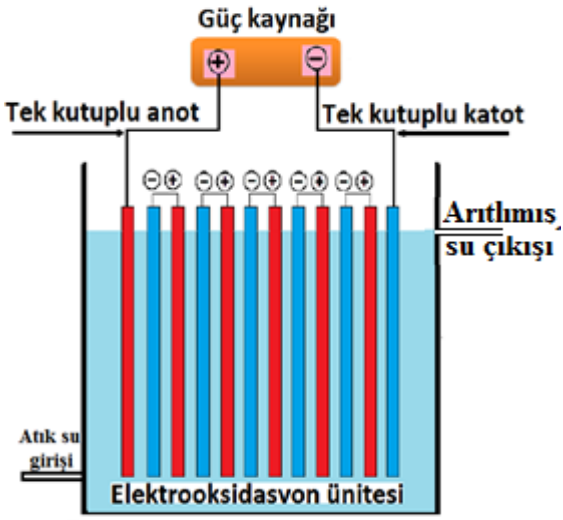
- ✓ Genellikle düşük sıcaklık ve basınçta çalıştırılırlar,
- ✓ Özellikle elektriğin ucuz olduğu yerlerde oldukça düşük maliyetlidir,
- ✓ Kolay uygulanabilmektedir ve reaksiyon istenildiği gibi kontrol edilebilmektedir ve oldukça etkin sonuçlar vermektedir,
- ✓ Şok yüklemelere karşı dirençlidir,
- ✓ Geleneksel metotlarla arıtılamayan toksik kirletici içeren atıksuların arıtılması sağlanabilmektedir.

Elektrooksidasyon prosesinin dezavantajları

- ✓ Elektrot yüzeyinde geçirimsiz tabaka oluşmaması için elektrot kirliliğinin önlenmesi gerekmektedir,
- ✓ Ucuz ve uzun ömürlü elektrota ihtiyaç duyulmaktır,
- ✓ Arıtılacak suyun belli bir iletkenliğe sahip olması gerekmektedir.

Elektrot Düzenlemeleri

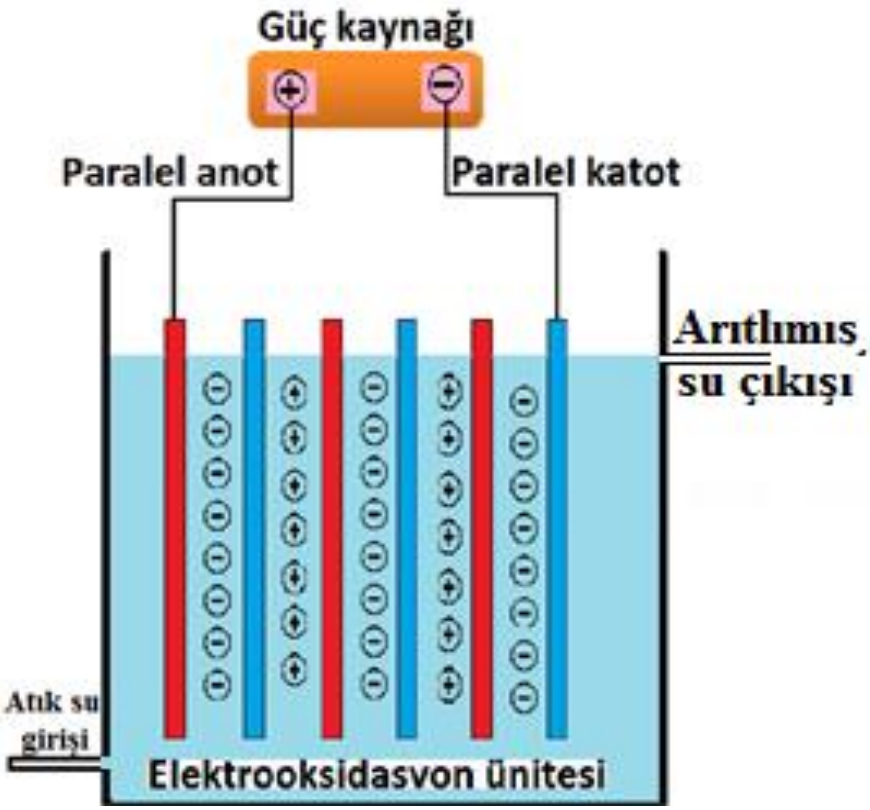
En basit şekli ile elektrooksidasyon reaktörü bir anot ve katottan oluşur. Elektrotlar harici bir güç kaynağına bağlandığında, katot pasifleşmeye maruz kalırken anot eletrotta yükseltgenme reaksiyonları gerçekleşir. Elektrotların tek kutuplu modda seri ya da paralel bağlanması ile elektrot düzenlemeleri farklılaştırılabilir. Şekil 3'de bir çift anot ve katodun tek kutuplu modda paralel bağlı olduğu durum görülmektedir.



Şekil 3. Tek kutuplu seri bağlı elektrooksidasyon reaktörü

Hücrelerin seri olarak düzenlenmesi durumunda tüm elektrotlardan aynı akım geçmesine rağmen seri bağlanan hücreler sistemin toplam direncini artırdığı için belirli bir akım şiddetini sağlamak için daha yüksek potansiyel fark uygulanması zorunluluğu vardır. Öte yandan, paralel bağlamada ise elektrik akımı tüm elektrotlara, oluşturulan hücrelerin direnci ile ilişkili bir şekilde dağılır.

Elektrotlar, çift kutuplu modda seri ya da paralel bağlı şekilde de kullanılabilmektedir. Bu tip bir reaktör Şekil 4'te şematize edilmiştir. Bu düzenlemede dış kısımlardaki elektrotlar güç kaynağına bağlanırken iç kısımdaki elektrotlarda herhangi bir elektriksel bağlantı bulunmamaktadır.



Şekil 4. Çift kutuplu seri bağlı elektrooksidasyon reaktörü

Doğru akım elektrooksidasyon tekniğinde, yükseltgenme sebebi ile anodun etkinliğinin azalması kadar, katot yüzeyinde oluşan geçirimsiz oksit tabakası oluşumu da bu teknikte sıklıkla rastlanan bir problemdir. Bu olaylar elektrooksidasyon hücresinin etkinliğini kaybetmesine sebep olur.

Bu problemlerin azaltılmasında alternatif akım elektrooksidasyon tekniğinin kullanımı da bir seçenek olarak sunulmaktadır. Alternatif akım kullanımının, elektrotların anot ve katot sıralamasını belirli periyotlarda değiştirmesi sebebiyle yukarıda bahsedilen pasifleşme

sorununu önleyeceği ve bunun bir sonucu olarak da kabul edilebilir bir elektrot ömrü sağlayacağına inanılmaktadır.

Elektrooksidasyon Yöntemi ile Atık su Arıtımı

Elektrokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan elektrooksidasyon yöntemi birçok endüstriyel atıksu ve evsel atık su arıtımını çok yüksek verimde arıtabildiğinden dolayı literatürde çok sayıda araştırmacı tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Elektrooksidasyon yönteminin atık su arıtımında sıklıkla kullanılmasını sağlayan özellikleri arasında özellikle dirençli organik madde gideriminde oldukça başarılı olmasıdır. Elektrooksidasyon yöntemi tek başına bir arıtım yöntemi olarak kullanıldığı gibi, bir arıtım prosesinde özellikle biyolojik arıtım yöntemlerinin öncesinde ön arıtım prosesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca atık suyun kirlilik yükünün çok yüksek olması durumunda fizikokimyasal arıtım proseslerinin sonrasında asıl arıtım prosesi olarak ta kullanılmaktadır. Aşağıdaki Tablo 3'de çeşitli atık sular için gerçekleştirilmiş elektrooksidasyon uygulamaları görülmektedir.

Tablo 3. Elektrooksidasyon yöntemi ile atık su arıtımına örnek çalışmalar

Atık su	Kirletici	Elektrot	Giderim (%)	Kaynak
Fıstık işleme sanayi	KOİ	Grafit	99,79	Fil et al. 2014
Fıstık işleme sanayi	T. Fenol	Grafit	76,2	Fil et al. 2012
Zeytin karasuyu	KOİ, TOK, T. Fenol	Pt/Ti	100 78 100	Kul et al. 2015
Boya atık suyu	Renk KOİ	Pt/Ti	79,68 80,54	Öztürk et al. 2021
Mezbaha atık suyu	KOİ TOK TN Renk	Pt/Ti	88 92,2 93,5 99,9	Öztürk and Yılmaz 2019
Boya atık suyu	KOİ	Pt/Ti	99,98	Öztürk and Yılmaz 2020
Tekstil atık suyu	Renk KOİ	Ti/IrO_2–RuO_2–TiO_2	95 80	Aravinda et al. 2016
İçki fabrikası atık suyu	KOİ Renk	Grafit toz-Titanyum yumak	89,62 92,24	Piyaareetham et al. 2006
Araba yıkama atık suyu	KOİ Renk	BDD	82 81	Humberto Rubí-Juárez et al. 2015
Sızıntı suyu	KOİ Renk	Paslanmaz çelik	42 97	Veli et al. 2021
Sızıntı suyu	KOİ	BDD	100	Anglada et al. 2009
Arıtma çamuru	KOİ	BDD	27	Borrios et al. 2015
Evsel atık su	KOİ	Ti/SbO_2	95,4	Ozyonar and Korkmaz 2022
Sızıntı suyu	BOİ KOİ Renk	Grafit	70 68 84	Bashir et al. 2009
Evsel atık su	KOİ	Pt/Ti	97,5	Ghimire et al. 2019
Pestisit atık suyu	TOC	BDD	99	Dominguez et al. 2018

Tablo 3’den de görüldüğü gibi elektrooksidasyon yöntemi ile yüksek verimlilikte atık su artımı gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin endüstriyel ölçekte kullanılmasının yaygınlaşması için elektrot üretim

maliyetlerinin azaltılması gerekmektedir. Düşük maliyetli elektrot üretimi ile atık su arıtımı hem daha başarılı bir şekilde hem de daha az maliyetli olarak gerçekleştirilebilecektir.

Elektrooksidasyon prosesi su ve atık su arıtımında başarılı bir şekilde kullanıldığı gibi aynı zamanda su dezenfeksiyon işleminin gerçekleştirilmesinde de kullanılmaktadır. Su ve atık su ortamında bulunan mikroorganizmalar anot elektrot yüzeyinde oksidasyona maruz kalarak yok olmaktadır. Elektrooksidasyon prosesinin bu yönü ile kullanımı da literatürde yer bulmuş ve birçok araştırmacı tarafından farklı mikroorganizma türleri için giderim mekanizmaları incelenmiştir. Literatürde farklı mikroorganizma türleri için yapılmış elektrooksidasyon prosesi çalışmaları Tablo 4'te gösterilmiştir.

Tablo 4. Elektrooksidasyon yöntemi ile mikroorganizma giderimine örnek çalışmalar

Atık su	Mikroorganizma	Elektrot	Giderim (%)	Kaynak
Sentetik atık su	*Microcystis ichthyoblabe*	Pt/Ti	99,99	Jeon et al. 2015
İçme suyu	*Escherichia coli*	Ti/IrO_2	4.8-log	Ríos et al. 2019
İçme suyu	*Escherichia coli*	Grafit	Yaklaşık 100	Ma et al. 2011
Kentsel atık su	*Escherichia coli*	BDD	100	Cano et al. 2012
Soğutma kulesi suyu	*Legionella*	RuO_2/Ti	100	Feng et al. 2004

Elektrooksidasyon Yöntemi ile Yerinde Dezenfektan Üretimi

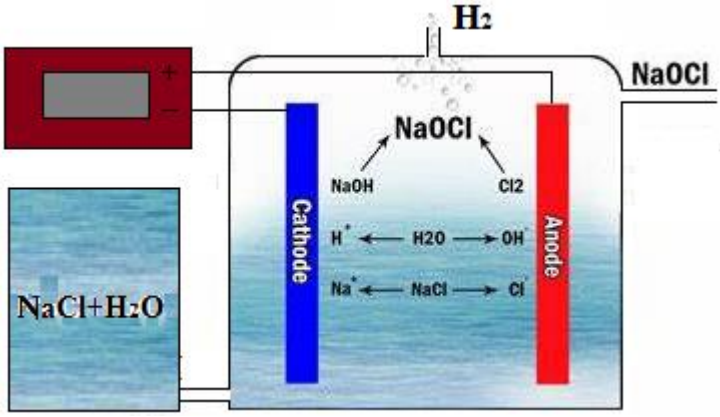
En yaygın olarak kullanılan su/atık su dezenfeksiyon yöntemlerinde klor veya bileşikleri gelmektedir. Bunun başlıca nedeni, etkinlik (her türlü patojeni ortadan kaldırma) ve dağıtım sistemi içinde bile suyu dezenfekte etmeye yetecek kadar uzun süre devam edecek klor artıkları sağlama yeteneğidir. Klorlamanın diğer avantajları arasında kimyasalların kolay bulunması ve nispeten basit tekniklerle ve düşük maliyetlerle kullanılabilmesi yer almaktadır (Isa et al. 2009).

Klor gazı (Cl_2) genellikle bir tesiste üretilir ve kullanım için depolandığı su arıtma tesislerine büyük basınçlı kaplarda (demiryolu veya karayolu tankerleri) sıvı olarak taşınır. Uygulama, kimyasalların taşınması ve depolanmasıyla ilgili tehlikeler içerir. Ayrıca, bir klor taşıma aracının veya bir klor depolama odasının dahil olduğu bir kaza veya saldırıdan kaynaklanan zehirli bir buhar bulutunun potansiyel deşarjına insanların maruz kalma olasılığı da vardır. Atmosfere salınırsa sıvı klor hızla buharlaşarak basınçlı hacminin yaklaşık 500 katı zehirli gaz bulutu oluşturabilir (Isa et al. 2009).

Sodyum hipoklorit (NaOCl), klordan sonra en ucuz ikinci dezenfektan olarak kabul edilir. Taşınması ve depolanması gerekir ve tehlikelere neden olur. Ayrıca depolama sıcaklığına, yaşına, konsantrasyonuna ve içerebileceği kirleticilere bağlı olarak depolamada bozunma eğilimi gösterir. Kloraminler, ozon peroksit karışımları, brom klorür, ultraviyole (UV) radyasyonu ve potasyum permanganat gibi diğer dezenfektanlar, maliyet ve/veya operasyonel karmaşıklık nedeniyle nispeten küçük ölçekte uygulanır.

Dezenfeksiyon için yerinde klor üretimi yukarıda belirtilen

tehlikeleri en aza indirecek, insan ve çevre güvenliğini artıracaktır. Yerinde dezenfektan üretimi, elektrooksidasyonda kullanılan inert elektrotlar yardımıyla serbest kullanılabilir klorun elektrokimyasal üretiminin etkinliğini içermektedir. Metal oksit kaplı titanyum elektrotların avantajları arasında korozyon direnci, güç tasarrufu, düşük bakım maliyeti ve ürün kirliliğinin önlenmesi yer alır. Bu özelliklerinden dolayı elektroliz çalışmalarında yaygın olarak kullanılır. Tipik bir yerinde dezenfektan üretim prosesi çizimi Şekil 5'te gösterilmiştir.



Şekil 5. Yerinde dezenfektan üretim prosesi akım şeması

Yerinde dezenfektan üretim verimini etkileyen çalışma parametreleri olarak elektrolit konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve akım yoğunluğu sayılabilir. Bu parametrelerin optimize edildiği bir elektrokimyasal reaktörde içme suyu arıtma tesislerinin ihtiyaç duyduğu dezenfektan miktarı düşük enerji tüketimi ile gerçekleştirilebilir. Yerinde dezenfektan üretimi sistemlerinin ihtiyaç duyduğu temel gereksinim yüksek saflıkta sodyum klorürdür. Doygun

tuz çözeltisinin elektrokimyasal reaktörde belirli bir süre belirli akım yoğunluğuna maruz kalması sonucunda ortam pH değerine bağlı olarak hipokloröz asit ve hipoklorit içeren dezenfektan elde edilmiş olur.

KAYNAKLAR

Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I. (2009) Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes, Environ. Sci. Technol. 43, 2035–2040

Arargüç, E.C., (2018) Atık Aktif Çamurun Elektrooksidasyon Yöntemi İle Ön Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Aravinda, P., Subramanyan, V., Ferroc, S., (2016) Gopalakrishnan, R., Eco-friendly and facile integrated biological-cum-photo assisted electrooxidation process for degradation of textile wastewater, Water Research 93, 230-241

Barrios, J. A., Becerril, E., De León, C., Barrera-Diaz, C. and Jiménez, B. (2015) Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. Fuel, 149, 26–33.

Bashir, MJK., Isa, MH., Kutty, SRM., Awang, ZB., AbdulAziz, H., Mohajeri, S., Farooqi, IH., (2009) Landfill leachate treatment by electrochemical oxidation, Waste Management 29, 9, 2534-2541

Cano, A., Canizares, P., Barrera-Diaz, C., Saez, C., Rodrigo, M.A., (2012) Use of conductive diamond electrochemical-oxidation for the disinfection of several actual treated wastewaters, Chem. Eng. J. 211–212 463–469.

Dominguez, CM., Oturan, N., Romero, A., Santos, A., Oturan, MA., (2018) Lindane degradation by electrooxidation process: Effect of electrode materials on oxidation and mineralization kinetics, Water Research, 135, 220-230.

Feng, C., Suzuki, K., Zhao, S., Sugiura, N., Shimada, S., Maekawa, T., (2004) Water disinfection by electrochemical treatment, Bioresour. Technol. 94 21–25.

Fil, B.A., (2014) Antep Fıstığı İşleme Atıksularının Elektrooksidasyon Yöntemiyle Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Fil, B.A., Recep Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, AE., Bayar, S., (2012) Pre-Treatment Studies of Pistachio Processing Wastewaters by Electro-Oxidation Methods, Iğdır Univ. J. Inst. Sci. & Tech. 2(2): 29-36

Fil, B.A., Recep Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, AE., Bayar, S., (2014) Electro-Oxidation of Pistachio Processing Industry Wastewater Using Graphite Anode, Clean – Soil, Air, Water 2014, 42 (9), 1232–1238

Ghimire, U., Jang, M., Jung, SP., Park, D., Park, SJ., Yu, H., Oh, SE., (2019) Electrochemical Removal of Ammonium Nitrogen and COD of Domestic Wastewater using Platinum Coated Titanium as an Anode Electrode, Energies, 12(5), 883

Humberto Rubí-Juárez, H., Díaz, CB., Hernández, IL., Fall, C., Bilyeu, B., (2015) A Combined Electrocoagulation-Electrooxidation Process for Carwash Wastewater Reclamation, Int. J. Electrochem. Sci., 10 6754 – 6767

Isa, MH., Kutty, SRM., Yusoff, HAM., Bashir, MJK., Farooqi, IH., (2009) Electrochemıcal production of free available chlorıne, International Conference on Emerging Technologies in Environmental Science and Engineering, Aligarh Muslim

University, Aligarh, India.

Jeon, BS., Han, J., Kim, SK., Oh, HC., Park, HD., (2015) The removal of Microcystis ichthyoblabe cells and its hepatotoxin microcystin–LR during electrooxidation process using Pt/Ti electrodes, Journal of Environmental Science and Health, Part A 50, 563–570.

Kul, S., Boncukcuoglu, R., Yılmaz, AE., Fil, BA., (2015) Treatment of Olive Mill Wastewater with Electro-Oxidation Method, Journal of The Electrochemical Society, 162 (8) G41-G47 G41

Ma, Q. Liu, T. Tang, T. Yin, H. Ai, S. (2011) Drinking water disinfection by hemin-modified graphite felt and electrogenerated reactive oxygen species, Electrochim. Acta 56 8278–8284.

Ozturk, D., Dagdas, E., Fil, B.A., Bashir, MJK, (2021) Central composite modeling for electrochemical degradation of paint manufacturing plant wastewater: One-step/two-response optimization, Environmental Technology & Innovation 21 101264

Ozturk, D., Yılmaz, AE., (2019) Treatment of slaughterhouse wastewater with the electrochemical oxidation process: Role of operating parameters on treatment efficiency and energy consumption, ournal of Water Process Engineering 31, 100834

Ozturk, D., Yılmaz, AE., (2020), Investigation of electrochemical degradation of Basic Red 13 dye in aqueous solutions based on COD removal: numerical optimization approach, International Journal of Environmental Science and Technology 17, 3099–

3110

Ozyonar, F., Korkmaz, M.U. (2022) Sequential use of the electrocoagulation-electrooxidation processes for domestic wastewater treatment, Chemosphere, 290, 133172

Piyaareetham, P., Shenchunthichai, K., Hunsom, M., (2006) Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode, Water Research, 40, 15, 2857-2864

Ríos, KC., Ocampo, GT., Palma, RAT., (2019) Experimental Design Applied to the Inactivation of Escherichia coli in Water through Electrooxidation with Ti/IrO2 Anodes, Contemporary Engineering Sciences, 12, 2, 83 – 93.

Sakarya, M., (2018) Ham ve Membran Biyoreaktör Çıkışı Sızıntı Suyunun Elektrooksidasyon Yöntemi ile Arıtımının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Sarkka, H., Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., (2015) Recent developments of electro-oxidation in water treatment—A review. Journal of Electroanalytical Chemistry 754 46–56.

Veli, S., Arslan, A., Isgoren, M., Bingol, D., Demiral, D., (2021) Experimental design approach to COD and color removal of landfill leachate by the electrooxidation process, Environmental Challenges, 5, 100369

BÖLÜM 2

ÇEVRESEL UYGULAMALAR İÇİN NANOTEKNOLOJİ

Arş. Gör. Dr. Zeynep Karcıoğlu KARAKAŞ[1]

[1]Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum, Türkiye (kzeynep@atauni.edu.tr)

GİRİŞ

Enerji ve çevre yaşadığımız gezegenin gelecekteki sürdürülebilirliği üzerinde en etkili iki parametredir. Enerji, çevre ve teknoloji arasındaki etkileşimler toplumu daha ileri medeniyetlere doğru iterken, diğer taraftan bu tür etkileşimler yeni çevre sorunları oluşturmakta veya var olan çevre sorunlarını daha ciddi ve karmaşık hale getirmektedir. Geliştirilmekte olan yeni modern teknolojilerde, bu durumlar dikkate alınmakta ve gerek yenilenebilir enerjiler sağlamada ve gerekse de çevre kirliliğini azaltmada ve/veya iyileştirmeyi sağlamada oldukça başarılı sonuçlar elde edilmektedir. Çevresel sürdürülebilirlik, küresel iklim değişikliği, doğal kaynakların hızla tüketilmesi ve hava, toprak ve su kirliliklerinin tümüyle yakından ilişkilidir.

İklim değişikliğinin kontrolü teknolojinin görev alanının ötesinde, ancak araştırmalardan elde edilen veriler ve kanıtlar ışığında, küresel ölçekte hükümetler tarafından alınacak tedbirler ve bu konuda kamu farkındalığının arttırılması ile sağlanabilir. Çevresel kirliliğinin kontrolünde ise halihazırda var olan teknolojiler, çeşitli kaynaklardan salınan ağır metaller, organik bileşikler, biyolojik veya radyasyon tehlikeleri, petrol sızıntıları ve mikroplastikler vb. gibi çeşitli kirleticilerden kaynaklanan çevre kirliliğinde büyük ölçüde kontrol sağlayabilir olsa da, son dönemlerde yapılan çalışmalar bu yöntemlerinde modifiye edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Diğer taraftan, son zamanlarda, çevresel uygulamalara yönelik teknolojiler geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda, nanomalzemelerin kullanımıyla özellikle çevresel kirliliklerin

algılanması, kirliliklerin giderilmesi ve hava, su ve toprak kalitesinin iyileştirilmesinde, önemli ilerlemeler kaydedilmiştir (Khin, Nair, Babu, Murugan, & Ramakrishna, 2012). Bu iyileşme, son dönemlerde çok fazla ilgi çeken ve hızla gelişen "çevresel nanoteknoloji" diye bir kavramın ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Çevresel nanoteknoloji, çevresel tehditlerin ve kirliliklerin tanımlanmasından bu kirliliklerin bertarafına ve hatta hava, su ve toprak kalitesinin iyileştirilmesine de kadar bu alanın tümünü temelden etkilemiştir.

NANOTEKNOLOJİ ve ÇEVRE

Nanoteknoloji, maddenin nanometre ölçeğinde atomlar, moleküller ve moleküller üstü yapılar düzeyinde kontrolü yoluyla malzemelerin, cihazların ve sistemlerin üretilmesi ve kullanılmasına ilişkin yapılan çalışmaların bütünüdür. Nanoteknolojinin özü, temelde yeni özelliklere ve moleküler organizasyona sahip daha büyük yapılar oluşturmak için bu seviyelerde çalışabilme yeteneğidir. Temel yapı taşlarıyla hazırlanan bu "nano yapılar", insan yapımı en küçük nesneler arasındadır. Nanoboyutta üretilen malzemeler yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler sergilemektedirler. Nanoteknolojinin amacı, bu özelliklerden en üst düzeyde yararlanmak ve nano yapıları verimli bir şekilde üretmek ve kullanmaktır.

Nanoteknoloji, diğer birçok alanda olduğu gibi arıtma teknolojilerinde de yenilikçi çözümler sunmaktadır. Nanomalzemeler, adsorpsiyon, kataliz, algılama ve optoelektronikte yararlı olan yüksek yüzey-hacim oranı, yüksek reaktivite ve ayarlanabilir gözenek hacmi,

elektrostatik, hidrofilik ve hidrofobik etkileşimler gibi özelliklerle üretilebilmektedir (R. Das, Ali, Hamid, Ramakrishna, & Chowdhury, 2014). Nanoteknoloji ile gerçekleştirilen prosesler, genellikle yüksek verimli, modüler ve doğası gereği çok fonksiyonlu ve yüksek performanslı, uygun fiyatlı su ve atık su arıtma çözümleri sunabilmektedir. Nanoboyutlu bileşenlerden oluşan nanomalzemeler, genellikle yüksek dayanım ve yüksek özgül yüzey alanıda (S_{BET}) sunmaktadırlar. Başka bir deyişle, büyük bir yüzey/hacim oranı kirleticiler ve/veya bakterilerle etkileşimi kontrol eder (Xiaolei Qu, Brame, Li, & Alvarez, 2013).

Nanoteknoloji, çok çeşitli kaynaklardan gelen kirleticilerin algılanması ve kontrolü, istenmeyen yan ürünlerin üretimini en aza indiren yeni "yeşil" teknolojilerin geliştirilmesi ve mevcut atık sahalarının ve kirli su kaynaklarının iyileştirilmesi süreçlerine yaptığı katkılarla çevrenin korumasını ve çevresel problemlerin çözümünü önemli ölçüde etkileme potansiyeline sahiptir. Nanoteknoloji, su kaynaklarından ve havadan en ince kirleticileri gidermenin yanı sıra çevredeki kirleticileri sürekli olarak ölçme ve bu kirleticilerin salınımını azaltma potansiyeline de sahiptir.

Nanoteknoloji temelli su arıtım yöntemleri, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında çok önemli üstünlükler sergilemektedir. Geleneksel yötemler, günümüzde çok çeşitli kaynaklardan gelen ve çok çeşitli türden birçok farklı kirleticiyi aynı anda içerebilen çok miktardaki atıksuların arıtımında yetersiz kalabilmektedir. Çok iyi bilinen bazı geleneksel yöntemlerin bazı önemli sınırlayıcı faktörleri vardır. Bu yöntemlerden bazılarında, birçok

kirletici arıtılamaz ve ortamda kalırken, aynı zamanda yüksek miktarda enerji ve su gerektirir. Bazı kimyasal arıtım süreçleri, fazla miktarda reaktif kullanımı gerektirir. Buna karşın, ikincil atıklar oluşur ve bu atıklar çevreye salınamaz. Dahası çoklu kirletici ortamlarında veya zorlu koşullarda etkin değildirler. Aynı zamanda prosesler genellikle çok seçici değildir. Geleneksel arıtım yöntemleri genel bir bakışla incelendiğinde önemli bazı eksiklikleri göze çarpmaktadır. Örneğin, koagülasyon ve flokülasyon gibi arıtım yöntemleri, karmaşık ve daha az verimli bir yöntemler olup ve ortamın pH değeri verim üzerinde çok etkilidir. Dolayısıyla pH değeri optimize edilmelidir ve optimum pH değerine ulaşabilmek için alkali katkı maddelerinin kullanılmasını gerektirmektedir. Biyolojik arıtım yöntemlerinde ise arıtım için kullanılan mikroorganizmalar çevresel faktörlere karşı oldukça duyarlıdır ve bu faktörlerin kontrol edilmesi bazı zorluklar içermektedir. İşlem süresince oluşan bazı ara ürünler mikrobiyal hücrelere zarar verebilmektedir. Ayrıca bu yöntemler genel olarak düşük maliyetli olmayıp uzun işlem süreleri gerektirmektedirler. Ultraviyole temelli arıtım yöntemleri ise pahalı yöntemler olup, suda bulanıklık olması halinde etkisiz kalabilmektedir. Ayrıca sadece canlı mikroorganizmaların arıtımını mümkün kılarken ağır metaller ve diğer cansız kirleticilerin gideriminde etkisiz kalabilmektedirler.

Diğer bir geleneksel arıtım yöntemi ise membran filtrasyonu teknikleridir. Atıksuların arıtımı için halihazırda ters ozmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon gibi membran filtrasyonu teknikleri uygulanmaktadır. Bu uygulamalardan, ters ozmoz süreçlerinde sudaki faydalı ve faydasız tüm mineraller tamamen

uzaklaştırılır ve arıtılmış su asidik olmaktadır. Bu yöntem uçucu organik maddeleri, kimyasalları, kloru, kloraminleri ve ilaç kalıntılarının gideriminde etkisiz kalmaktadır. Ayrıca yüksek enerji gerektirir ve kurulum maliyetleri yüksektir. Bir diğer filtrasyon tekniği olan nanofiltrasyon proseslerinde ise yüksek miktarda enerji gereksinimi olur ve bir ön arıtma işlemi yapılmasını gerektirir. Tuzlar ve tek değerli iyonların gideriminde sınırlı bir etkinlik gösterirken membranın kirlenmesi, sınırlı kullanım ömrüne sahip olması ve yüksek maliyeti gibi dezavantajlara da sahiptir.

Nanoteknoloji, gelecek yüzyıl için bilime ve mühendisliğe önemli katkılar sağlayacak ve mevcut birçok teknolojiyi en temelden başlayarak yeniden yapılandıracaktır. Nano ölçekte maddenin kontrolü, fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji, tıp, mühendislik ve bilgisayar teknolojileri gibi çeşitli bilimsel disiplinlerde devrimsel olarak nitelenebilecek düzeyde değişimlere sebep olabilecektir. Çevre ve enerji teknolojisi alanında, atıkların azaltılması ve enerji verimliliğinin arttırılması, çevreye zarar vermeyen kompozit yapılar, atık iyileştirme ve enerji dönüşümü gibi alanlarda nanoteknoloji hâlihazırda önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Nanoboyutta üretilen çeşitli metaller, metal oksitler/sülfürler, polimerler ve karbon türevleri gibi birçok farklı malzemeler çevresel nanoteknoloji çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu malzemeler nanoboyuttan dolayı sahip oldukları yüksek yüzey alanı-hacim oranı nedeniyle standart halleriyle karşılaştırıldıklarında oldukça farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olabilmektedirler. Bu nedenle, bu malzemeler çok yönlü işlevler ve gelişmiş reaktivite/seçicilik sunmaktadırlar. Çevresel nanoteknoloji amacı ile kullanılan

nanomalzemelerin parçacık boyutu ve şekli gibi morfolojik özellikleri, gözeneklilik ve yüzey alanı gibi mikro yapısal özellikleri adsorptif ve/veya katalitik performanslara yönelik elektriksel, termal, optik, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri gibi yapısal özellikleri kimyasal bileşimlerinin (hetero-bağlantı ve doping) manipülasyonu ile daha da geliştirilebilmektedir. Bu geliştirme süreçleriyle ortaya çıkan yeni malzemeler bu konuda yeni fırsatlar ve üstesinden gelinmesi gereken yeni problemler ortaya çıkarmaktadır (Hochella et al., 2019).

NANOMALZEMELER

Nanomalzemeler, boyut olarak 100 nm'den daha küçük parçacık boyutuna sahip malzemelerdir. Nanomalzemeler sıradışı ve farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile yeni bir ve önemli bir malzeme sınıfını teşkil etmektedir (Theron, Walker, & Cloete, 2008). Nanoboyutlu malzemeler, daha büyük emsalleri ile karşılaştırıldığında oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Son dönemlerde, nanomalzemelerin çevre teknolojileri için kullanımı üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda nanomalzemeler yaygın olarak adsorpsiyon, fotokataliz, dezenfeksiyon, membran teknolojileri ve ölçme ve algılama gibi proseslerde kullanım alanı bulmaktadır. Adsorpsiyon için kullanılan nanomalzemelerin yüksek yüzey alanına sahip olmaları beklenirken, fotokataliz proselerinde kullanılacak olan nanomalzemelerin yüksek reaktiviteye sahip olmaları istenmektedir.

Dezenfeksiyon için kullanılacak nanomalzemeler biyolojik kirlenmeyi kontrol etmek için iyi antimikrobiyal özelliklere sahip olmalı ve aynı zamanda işlem sonunda kullanılan partiküllerin

ortamdan ayrımı için süperparamanyetizmaya sahip olmaları gerekmektedir. Ölçme ve algılama için kullanılacak malzemelerin ise oldukça iyi optik ve elektronik özelliklere sahip olmaları ve su kalitesini ölçmek için iyi ve hassas bir algılama özelliğine sahip olmaları beklenmektedir (X. Qu, Alvarez, & Li, 2013). Dolayısıyla, çevre teknolojileri için kullanılacak malzemelerin farklı özelliklere sahip olması gerektiği görülmektedir. Buna göre, bu bölümde çeşitli çevre teknolojileri için kullanılacak malzemelere genel bir bakış ve değerlendirme sunulacaktır.

Bir bilimsel araştırma alanı olarak nanoteknoloji, bugüne kadar sağladığı en büyük katkıyı şüphesiz malzeme bilimi ve mühendisliği alanında sağlamıştır. Nanoteknoloji, yeni malzemeleri geliştirmede ve kullanmada muazzam bir değişim yaratmaktadır. Nanoteknoloji ile üretilen malzemeler, özellikle enerji kullanımı, insanların ve malların taşınması, temiz suyun korunması ve kirlenmiş suların temizlenmesi ve gıda tedariki gibi alanlarda da önemli iyileştirmeler sağlamaktadır.

Nanoteknoloji alanında, önümüzdeki süreçte fotovoltaikler ve foto-biyoyakıt hücreleri tarafından sağlanan sürdürülebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi, yeşil araçlar ve akıllı altyapı kullanılarak insan ve mal taşımacılığının optimizasyonu, küresel ölçekte sürdürülebilir su kalitesi sağlamaya yönelik yeni kompozitler ve/veya yeni fonksiyonel ve çok işlevli yeni malzemelerin geliştirilmesi ve daha etkili ve çevreye daha az zararlı pestisit ve gübrelerin geliştirilmesiyle sağlanan küresel sürdürülebilir tarım ve dolayısıyla gıda üretimi ve dağıtımı gibi alanlarda çok önemli ilerlemeler sağlanacağı tahmin edilmektedir.

Nanoboyutlu malzemeler için, yapı ve fonksiyonu ilişkilendiren bir bilgi veri tabanının geliştirilmesi ve bu sayede çok amaçlı yeni malzeme ve mimarilerin tasarlanması yoluyla nanoteknolojinin bu alanlar üzerinde önemli bir değişime sebep olma potansiyeli vardır.

Endüstriyel atık suların arıtılmasında nanomalzemelerin kullanılabilirliği üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Halihazırda, uygulanmakta olan geleneksel arıtma yöntemleri su kalitesinin iyileştirilmesi üzerinde etkili olsalarda, bu teknolojiler genellikle yüksek maliyetlidir ve uzun işlem süreleri gerektirirler. Nanoteknoloji temelli arıtım teknolojileri ise atıksulardaki farklı türlerden kirleticilerin giderimi için basit, hızlı ve etkili çözümler sunabilmektedir. Ayrıca, kullanılan nanomalzemeler, arıtma sürecinden sonra, sudan ayrıştırılarak kolaylıkla bir geri dönüşüm sürecine tutulabilir ve tekrar atık suların arıtılması için kullanılabilir. Bu sayede çeşitli çevresel sorunları çözmek üzerine odaklanan endüstri için gereken emek, zaman ve harcamalarda azalmaya yol açar (Kanchi, 2014).

İçme suyunun arıtılması için kullanılacak nanomalzemelerin çevre dostu yöntemlerle üretilmiş olması ve toksik olmaması gerekmektedir. Güvenli olmayan nanomalzemeler, herhangi bir yola insan vücuduyla temas ettiğinde hayati organlarda ciddi hasarlara sebep olabilmektedir. Boyutsal özellikleri nedeniyle nanomalzemeler insan vücudundaki çeşitli organların en ücra yerlerine kadar nüfuz edebilme potansiyeline sahiptirler ve bu nedenle bu organlarda biyolojik olarak hasar oluşturabilme potansiyelleri vardır. Bu nedenle, endüstriyel amaçlar için kullanımlarından önce, toksik özelliklerinin dikkatli bir

şekilde incelenerek muhtemel risklerin açık bir şekilde ortaya konulması gerekmektedir.

Gelişen herhangi bir teknoloji gibi, nanoteknoloji de çevre ve insan sağlığı için risk oluşturabilir. Bu tür riskleri anlamayı ve öngörmeyi amaçlayan araştırmalar, belirsizliği azaltabilir ve nanoteknolojinin sorumlu gelişimini desteklemek için risk değerlendirmesi ve risk yönetimini mümkün kılabilir.

Gelecekteki nanopartikül salınımının muhtemel etkilerini tahmin edebilmek bu riski kontrol edebilmek açısından önemli bir husustur. Buna göre çevredeki nanopartiküllerin kaynaklarının, döngülerinin ve etkilerinin anlaşılması ve nicelleştirilmesine yönelik çalışmaların artması beklenmektedir. Ayrıca, nanoteknolojinin çevresel sürdürülebilirlik üzerindeki etkilerinin ve nanoteknolojinin çevresel süreçlere entegrasyonu ve optimizasyonuna ilişkin çalışmalarında yapılması gerekmektedir.

Diğer taraftan, nanoteknolojinin halihazırda biyolojik süreçler üzerinden de etkili olduğu ve birçok biyolojik süreci destekleyici yada zararlı yönde etkilerinin olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, biyolojik süreçler üzerinde, nanoteknolojinin kısa ve uzun vadede olumsuz ve/veya faydalı etkilerini açık bir şekilde ortaya koymak, onun gelecekte birey, nüfus, toplum ve ekosistem fenomenleri üzerindeki ekolojik etkilerini belirlemeye, ölçmeye ve tahmin etmeye de katkı sağlayacaktır.

Bu konu, özellikle biyologlar ve ekolojistler ve diğer bilim dallarından desteklenen büyük bir disiplinlerarası bilim adamları topluluğu oluşturmak suretiyle, nanobilim ve nanoteknolojinin

ekolojik yönlerini geliştirerek daha kapsamlı bir şekilde de ele alınabilir. Nanoparçacık özelliklerinin bir veritabanının geliştirilerek, model ve standart nanoparçacıkların erişilebilir bir örnek deposunun oluşturulması, sürdürülmesi ve yapı özellik ilişkilerinin bu sisteme aktarılması halinde, doğal sulardaki nano boyutlu parçacıkların gerçek zamanlı karakterizasyonu için yeni teorik ve deneysel metodolojiler geliştirilebilir.

Geçtiğimiz yaklaşık 30 yıllık sürede, nanoteknoloji çok fazla yaygınlaşarak, günlük yaşamın tüm yönlerine dahil olmuştur. Dolayısıyla nanoteknolojinin sağlık ve çevresel süreçler üzerinde de etkilerinin olması kaçınılmazdır. Fakat nanoteknolojinin sağlık ve çevresel etkilerinin tam olarak ortaya koyarak sorumlu bir şekilde ele alınması ve geliştirilmesi beklenmektedir.

Risk değerlendirme üzerine araştırma yürüten araştırmacılar, nanomalzemelerin tıbbi, mesleki, çevresel ve kazara salıverilmesinden kaynaklanan nanomalzemelere maruz kalma hakkında kapsamlı araştırmalar yapmaları gerekmektedir.

Muhtemel bir maruz kalma durumunda maruz kalınan nanomateryallerin konsantrasyonu ve hangi formlarda salındıkları büyük ölçüde kesinleştirilmesi ile nanomalzemelerin biyolojik özelliklerinin ortaya konması gerekmektedir.

ÇEVRESEL NANOTEKNOLOJİ UYGULAMALARI

İzleme ve Algılama Teknolojileri

Çevresel kirliliklerin tespit edilmesinde halihazırda yaygın bir şekilde kullanılan bir çok analitik yöntem bulunmaktadır. Örneğin, ağır

metallerin analizi için endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), atomik absorpsiyon/emisyon spektrometrisi (AAS/AES) ve atomik floresan spektroskopisi (AFS) kullanılabilirken organik kirleticilerin izlenmesi UV spektroskopisi, gaz kromatografisi (GC), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), GC-MS ve LC-MS ile gerçekleştirilebilir. Dahası, bu analitik tekniklerin kombinasyonu ile toprak, hava ve suda bulunan daha kompleks yapılı ve/veya çok düşük konsantrasyonlu kirleticilerin tanımlanması da mümkündür. Bununla birlikte, bu analiz yöntemleri, yüksek maliyetli enstrümantasyon, pahalı sarflar, karmaşık ve zor bir analiz süreci ve iyi eğitimli uzmanlar gerektirir. Nanomalzemelerin geliştirilmesiyle, bu alanda uygulanabilecek kimyasal ve biyolojik izleme için ışık tepkisini ve kimyasal algılamayı birleştiren birçok yeni fotoelektrokimyasal analiz metodu geliştirilmiştir (Shi et al., 2019). Yakın zamanda, çevresel algılama için yeni bir yaklaşım olarak kendinden tahrikli nano/mikro motorların da kullanılabileceği rapor edilmiştir (Parmar, Vilela, Villa, Wang, & Sánchez, 2018). Ayrıca nanomalzemelerin bir çok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaya başlamasıyla ortaya çıkması beklenen nanokirliliklerin tespiti ve izlenmesi içinde yeni tekniklerin geliştirilmesi ve test edilmesi de ayrıca bir araştırma platformu teşkil edecektir.

Membranlar ve membran prosesleri son derece güvenilirdir ve büyük ölçüde otomasyon sistemleriyle kullanmaya uygundur. Su ve atık arıtmanın tüm alanlarında uygulanabilir. Fakat membran prosesleri için yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Fotokataliz prosesi, çevresel nanoteknolojide nanomalzemelerin en yoğun

kullanıldığı arıtma yöntemidir. Fotokataliz prosesleri su ve atıksuların arıtımı için gelecek vaadeden bir prosestir. Proses görünür ışık aralığında UV ışıması altında gerçekleşir. Fotokataliz prosesleri genel olarak yüksek fotokatalitik aktivite ve yüksek proses verimi, insan sağlığı açısından düşük toksisite, yüksek stabilite ve düşük maliyet gibi önemli üstünlükler sunmaktadırlar. Prosesin en önemli dezavantajı reaksiyon seçiciliğidir. Nanomalzemelerin yoğun kullandığı çevre teknolojilerinden birisi de dezenfeksiyon ve mikrobiyal kontrol amaçlı kullanımdır. Proses, güçlü ve geniş spektrumlu bir antimikrobiyal aktivite sergilerken aynı zamanda insanlar için düşük toksisite ve kullanım kolaylığı gibi avantajlar sunmaktadır. Prosesin en önemli dezavantajı işlem sonunda ortamda dezenfeksiyon kalıntılarının kalabilme ihtimalidir.

Nanoadsorpsiyon

Adsorpsiyon, çevresel iyileştirmede yaygın olarak kullanılan çok olgun bir ayırma teknolojisidir. Bununla birlikte bu güne kadar organik ve inorganik kökenli sayısız malzemeler çok çeşitli kirleticilerin arıtımında adsorbent olarak kullanılmıştır.

Adsorpsiyon, kirleticilerin katı bir yüzey üzerinde tutundurulmasına dayanan bir ayırma işlemidir. Adsorpsiyon proseslerinde tutunma genellikle fiziksel kuvvetlerle gerçekleşir, ancak bazen bu tutunma zayıf kimyasal bağlarla da olabilmektedir (Faust & Aly, 1998). Doğal veya sentetik olarak üretilmiş birçok farklı türden malzemenin adsorbsiyon işlemlerinde adsorban olarak kullanılabildiği bilinmektedir. Fakat bu geleneksel adsorbanların verimliliği, genellikle

yüzey alanlarının düşük olması ve seçicilik eksikliği gibi faktörlerle önemli derecede sınırlanabilmektedir (X. Qu et al., 2013). Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için araştırmacılar, adsorpsiyon proseslerinde bazı nanomalzemeleri adsorbent olarak kullanmışlardır. Adsorban olarak kullanılan malzemeler için genellikle nanoadsorban ya da nanosorbent gibi terimler kullanılmaktadır.

Nanoadsorbentler yüksek özgül yüzeye ve çok iyi adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Nanoadsorbentler sayesinde suda bulunan organik ve inorganik kirleticiler ve bakteriler etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Fakat nanosorbentlerin yüksek üretim maliyetleri bu malzemelerin kullanımını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Nanometaller ve nanometal oksitler de çevresel nanoteknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir nanomalzeme sınıfıdır. Bu malzemeler, yüksek özgül yüzey alanı ve kısa parçacık içi difüzyon mesafesi, yüzey alanında değişiklik olmaksızın sıkıştırılabilme, aşınmaya karşı yüksek direnç, manyetik özellikler ve foto katalitik aktivite gibi oldukça önemli özelliklere sahiptirler. Bu eşsiz özellikleri ile bu malzemeler, sularda bulunan ağır metallerin ve radyonüklidlerin uzaklaştırılması için kullanılabilmektedirler.

Nanomalzemeler kavramı, her geçen gün malzemelerin geliştirilmesi ile hızla genişlerken, nanomalzemelerin adsorbent olarak kullanılmasıyla kullanılabilir adsorban ailesi hergeçen gün katlanarak zenginleşmektedir. Yalnızca karbon türevli nanomalzemeler olarak fullerenler, nanoelmaslar, kuantum noktaları, nanotüpler (SWCNT, DWCNT, MWCNT) , grafen ve grafen türevleri (GO ve rGO), nanoküreler ve mezogözenekli karbonlar farklı boyutlarda (0D, 1D, 2D

ve 3D) çevresel amaçlarla kullanılabilmektedir. Dahası çeşitli işlevselleştirme teknikleri ile çok daha fazla türden malzeme üretilebilirken, bu işlevselleştirmelerle sadece grafen bazında bile çeşitli adsorptif uygulamalar için oldukça etkili nanosorbentler hazırlanabilmektedir (Wang, Sun, Ang, & Tadé, 2013).

Son 20 yıllık dönemde nanoadsorbanlar, inorganik ve organik temelli birçok farklı türden kirleticilerin su ve atık sudan giderilmesinde yaygın olarak kullanılmıştır. Nanoadsorbanların küçük boyut, katalitik potansiyel, yüksek reaktivite, geniş yüzey alanı, ayrılma kolaylığı ve farklı kirleticilerle etkileşim için çok sayıda aktif alana sahip olma gibi benzersiz özellikleri, onları atık su arıtımı için ideal adsorban malzemeler haline getirmektedir (Ali, 2012). Karbon bazlı (Chowdhury & Balasubramanian, 2014; Gao et al., 2011; Jurado-Sánchez et al., 2015; Lubick, 2009; Sui, Meng, Zhang, Ma, & Cao, 2012) nanoadsorbanlar, metal bazlı (>%99,5 saflık) (S. K. Das, Khan, Guha, Das, & Mandal, 2012; Zhang, 2003) nanoadsorbanlar, polimerik nanoadsorbanlar, manyetik veya manyetik olmayan metal oksit kompozitler (Arshadi, Faraji, & Amiri, 2015; Chen et al., 2014; Rafiq, Nazir, Durr e, Shah, & Ali, 2014) ve zeolitler şu anda su arıtım proseslerinde nanoadsorban olarak en yaygın kullanılan malzemelerdir (Gehrke, Geiser, & Somborn-Schulz, 2015).

Membranlar ve Membran Prosesleri

Membran, su moleküllerinin içerisinden geçmesine izin veren, ancak aynı zamanda bakteri, virüs, tuz ve metallerin geçişini kısıtlayan gözenekli, ince ve seçici geçirgen yapıda katmanlı bir malzemedir.

Membran proseslerine itici güç olarak basınca dayalı kuvvetler ya da elektrik teknolojileri kullanır. Basınçla çalışan membran teknolojisi, istenen kalitede su arıtmak için mükemmel bir yöntemdir. Membran temelli ayırma işlemleri, su ve atık suların arıtılması için her geçen gün daha fazla ilgi görmektedir. Membranlar, gözenek ve molekül boyutuna bağlı olarak da maddeleri ayırabilmektedir. Atık su arıtımı için oldukça kullanışlı ve güvenilir olan bu yöntem otomasyon sistemleriyle kolaylıkla entegre edilebilmektedir (Gehrke et al., 2015).

Membran teknolojisi, gaz ayırma ve su/atık su arıtma için yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel ayırma için simetrik veya asimetrik membranların imalatında polimerler ve seramikler kullanılabilir. Çok yakın zamanda, nanomalzemeler üzerine yapılan çalışmalar, nano ölçekli kalınlıkta membranların yani nanomembranların üretilmesine yol açmıştır (Rogers, Lagally, & Nuzzo, 2011). Bu tür benzersiz membranlar, çevresel uygulamalar için membran uygulamalarını büyük ölçüde genişletebilme potansiyeline sahiptir. Membran ve nanomembran teknoljisindeki ilerlemeler nanofiltrasyon teknolojisinin gelişimine büyük katkı sağlamaktadır.

Ultrafiltrasyon proselerinde ise çözünmüş inorganik maddeler ortadan uzaklaştırılamaz ve yüksek miktarda enerji kullanımı gerektirir. Partikül tıkanmasına karşı hassastır ve kirlenmiş membranın temizlenmesi zordur. Mikrofiltrasyon proseslerinde de, nitratları, florür, metaller, uçucu organikler, renk vb. giderilemez. Düzenli temizlik gerektirir. Membran tıkanmasının meydana gelebilme potansiyeli yüksektir. Mikroplara, özellikle de virüslere karşı daha az duyarlıdırlar. Geleneksel yöntemlerden bazıları için burada verilen tüm

bu dezavantajlar dikkate alındığında, atıksu arıtımı için yeni yöntemlerin geliştirilmesi veya varolan proseslerin modifiye edilerek etkinliklerinin arttırılmasına olan ihtiyaç açık bir şekilde görülmektedir.

Membran teknolojisinin en önemli dezavantajı, membranın seçiciliği ve geçirgenliği arasındaki doğal ödünleşimdir. Membranlarda seçicilik arttırmak için yapılan iyileştirmeler genellikle membranın geçirgenliğinin azalması ile sonuçlanır. Ayrıca, bu teknik, itici güç olarak basınç gerektiriyor olması nedeniyle yüksek enerji tüketimine ihtiyaç duyar. Ayrıca, membranların kirlenmesi süreci çok daha karmaşık hale getirir ve ayrıca membranların ve membran modüllerinin kullanım ömrünü kısaltır (X. Qu et al., 2013) (Qu ve diğerleri, 2013a). Membran sisteminin performansı, büyük ölçüde membran malzemesinin tipine yapısına ve özelliklerine bağlıdır. Membranların yapısına fonksiyonel nanomalzemelerin dahil edilmesi halinde, membran geçirgenliğinin, kirlenme direncinin, mekanik ve termal stabilitenin iyileştirilmesinde belirgin iyileştirmeler sağladığı bilinmektedir.

Çevresel Nanokataliz

Nanokataliz, nano yapılı katalizörler üzerinde kimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nanomalzemeler sergiledikleri yüksek kimyasal reaktivite özellikleri ile kataliz teknolojisinde muazzam bir gelişime neden olmuşlardır. Bu gelişimin bir sonucu olarak çok çeşitli çevresel uygulamada başarılı bir şekilde uygulanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu sayede çevresel nanokataliz, çevresel nanoteknolojinin en önemli

bileşenlerinden birisi haline gelmiştir. Bu güne kadar yapılan sayısız bilimsel çalışma, nano yapılı malzemeler üzerinde gerçekleştirilen kataliz süreçlerinin, ileri oksidasyon işlemlerinde (AOP'ler) önemli ölçüde bir verim artışı sağladığını ortaya koymaktadır.

Demir iyonları ve hidrojen peroksit arasında gerçekleşen ve hidroksil radikalleri oluşan reaksiyon fenton reaksiyonu olarak bilinir. Fenton reaksiyonu atıksulardaki organik kirleticilerin parçalanması için etkili bir yöntemdir. Dar pH aralığı ve çamur oluşumu gibi ana sınırlamaları, nanokataliz yoluyla Fenton benzeri reaksiyonlarla aşılabilir (Yao et al., 2016).

Hidroksil radikali için umut verici olan sülfat radikali, organik kirleticilerin bozunması için de olağanüstü performans göstermiştir. Peroksimonosulafe (PMS) ve persülfatın (PS) aktivasyon yöntemleri, ultraviyole, ısı ve homojen katalizden nanoyapılı katalizörler üzerinde heterojen katalize kadar geliştirilmiştir (Sun et al., 2012). Nanokatalizin gelişiminin yalnızca gelişmiş katalize değil, aynı zamanda yeni mekanizmalarla bilgi tabanının genişletilmesine de katkıda bulunduğunu görmek ilginçtir (Duan, Sun, & Wang, 2018). Ayrıca fotokataliz, katalitik ozonlama, SCR (seçici katalitik indirgeme) ve KOK'lar (kalıcı organik bileşikler) ve VOC'lerin (uçucu organik bileşikler) giderilebilmesi de nanokatalizi verimli bir şekilde kullanabilen önemli alanlardır.

Fotokataliz, su ve atıksu arıtımında yaygın kullanılan gelişmiş bir oksidasyon işlemidir. Bu teknik, mikro kirleticilerin ve mikrobiyal patojenlerin oksidatif degradasyonuna dayanmaktadır (Friedmann, Mendive, & Bahnemann, 2010; Gehrke et al., 2015)

GELECEK PERSPEKTİFİ

Nano ölçekli malzemelerin benzersiz özelliklerinin, yeni nesil çevresel ölçme ve algılama sistemlerinin geliştirilmesi sürecine de önemli katkılar yapması beklenmektedir. Nanoteknolojiye ek olarak, ölçüm bilimi ve teknolojisinde de hali hazırda bir değişim ve gelişim süreci yaşanmaktadır. Dolayısıyla gerek nanoteknoloji gerekse de ölçüm bilimi ve teknolojisindeki gelişmelerin, çevredeki doğal ve antropojenik kaynaklı nano boyutlu ve/veya nano yapılı malzemelerin muhtemel etkileşimleri ve bu malzemelerin geleceği hakkında daha fazla bilgi edinebilmemizi sağlaması muhtemeldir.

Önümüzdeki süreçte, yüksek yoğunluklu kullanım için sürekli olarak yerinde algılamaya izin verecek kadar kararlı biyolojik sensör teknolojilerinin, çok çeşitli potansiyel analitlerin hızlı doğru tekrarlanabilir ve güvenli bir şekilde saptanmasını mümkün kılabilecek yeni analiz metodlarının geliştirilmesi, nanomalzemelerin kimyasal bileşimini ve yapısal özelliklerini, yapılarında nanoboyut düzeyinde meydana gelen değişim ve dönüşümleri, parçacık yüzey katmanlarının kimyasal bileşimini ve yapısını parçacığın iç yapısını derinlik profili ile ayırt edebilmeye imkan sağlayan ölçüm teknikleri, nano ölçekli aygıt geliştirme yöntemleri, bir nano boyutlu parçacık içeren numunenin daha küçük hacimlerini incelerken düşük sinyal gücünün hızlı tespitine izin veren spektroskopik alet teknolojilerinin geliştirilmesi ve mevcut olan parçacıkların etkilerinin anlaşılması ve gelecekteki muhtemel nanoyapı salınımlarının etkilerini inceleyebilmek için hem aerosol hem de sulu fazlarda çevresel nanoparçacıkların karakterizasyonu için

sensörlerin geliştirilmesi gibi alanlarda çok sayıda araştırma yapılması beklenmektedir.

Nanoteknoloji, bu araştırma alanları üzerinde önemli iyileştirmeler yapabilmek için büyük bir potansiyel sunar. Örneğin, nanoteknoloji, çok sayıda ve farklı türden analitin (spesifik kimyasal, biyokimyasal veya biyolojik analitler gibi) eşzamanlı analizi için çok küçük miktarlara dahi yüksek doğruluk, hassasiyet ve çözünürlükle yanıt verebilen nanoboyutlu sensör teknolojilerini geliştirmeyi mümkün kılar. Diğer taraftan, her geçen gün daha fazla gelişmekte olan enformatik ve nanoentormatik teknolojileri sayesinde, nano ölçekli sistemlerde sinyal iletimini arttırmak ve gerçek zamanlı olarak nano ölçekli sistemlerden gelen büyük miktarlardaki veriyi analiz etmek için yeni hesaplama yöntemleri ortaya çıkmaktadır.

Nanopartiküllerin çevrede geçirdiği hızlı dönüşümler, hava veya su kalitesini karakterize etmeye yönelik geleneksel yaklaşımları yetersiz kılmaktadır. Nanoparçacık ölçümlerinin birçok alana dağıtılmasını sağlamak için daha basit, minyatür parçacık sayma, boyutlandırma ve bileşim analizörlerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bu ölçümler daha sonra, uygun doğrulama teknikleri ile ham verileri anlamlı bilgilere dönüştürebilen akıllı elektronik işleme ve karar verme sistemleriyle birleştirilmelidir. Tersine, partikül sayaçlarının minyatürleştirilmesi ve basitleştirilmesi, ortamdaki nanopartiküllerin ve nanoyapıların etkin bir şekilde karakterize edilmesini sağlayacaktır.

Nanomalzemeler üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve rapor edilmiş olmasına rağmen, istenen nanomalzemelerin bol miktarda ve standart kalitede üretimine imkan verecek düzeyde olgunlaştırılmış

metodlar henüz yok denecek kadar azdır. Ayrıca bu malzemelerin güvenli uygulamaları her zaman mümkün değildir.

Nanomalzemelerin çevresel uygulamalarda, adsorpsiyon veya kataliz süreçlerindeki verimlilikleri ve yüksek performansları, bu malzemelerin sahip oldukları hassas ve geniş yüzeyler ve mikro yapısal özelliklerinden kaynaklanan yüksek reaktiviteden kaynaklanmaktadır. Seçici adsorpsiyon ve/veya bozundurma bazı çevresel sorunların çözümü için kritik öneme sahiptir. Ayrıca, çevresel uygulamalarda çok yaygın olan agresif ve tehlikeli koşullar, nano boyutlu katalizörlerin bileşimini ve/veya yapısını kolaylıkla tahrip edebilme potansiyeline sahiptir. Bu durumda, pratik fizibilitenin temel göstergesi olan istikrar, sorgulanabilir olacaktır. Kimyasal üretim ve enerji sektörleriyle karşılaştırıldığında, nano boyutlu metal bazlı katalizörlerden ve/veya yeni oluşan ara maddelerden kaynaklanan metal sızması ikincil kontaminasyonlar haline gelebileceğinden, çevresel uygulamalarda stabilite çok daha önemlidir (Saputra et al., 2013).

Nanomalzemeler tarafından yönlendirilen yeni çevresel uygulamalar, sadece gelişmiş performanslar sergilemekle kalmayacak, aynı zamanda benzersiz mekanizmalara sahip farklı süreçlerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır (Duan et al., 2018). Yeni mekanizmalar, malzemelerin boyutundan, şeklinden, bileşiminden, yüzey özelliğinden veya hibritleşmelerinden kaynaklanabilir. Nanomalzemeler üzerindeki rekabetçi adsorpsiyon veya kataliz, malzemelerin doğası tarafından da yönetilebilir. Çevresel nanoteknoloji prosesini optimize etmek için hem çevresel süreçler hem de malzemenin özellikleri birlikte değerlendirilmelidir. Geleneksel deney yöntemlerine, yerinde

spektroskopi, hesaplamalı çalışmalar ve bunların kombinasyonunun eklenmesi gereklidir. Teorik bulguları pratik çevresel uygulamalara uygulamak için kimya mühendisliği desteği de gerekli olabilir. Buna göre, çevresel bir nanoteknoloji süreci tasarlanırken malzeme, çevre ve kimya mühendisliği gibi farklı disiplinlerin koordinasyonu gereklidir.

Çevre kirliliğinin izlenmesi, kirlilik oluşumunun engellenmesi ve var olan kirleticilerin giderilmesi için büyük çaba sarf edilmelidir. Nanomalzemelerin gelişimi ve buna karşılık gelen nanoteknoloji, geleneksel çevre teknolojilerine muazzam fırsatlar getirmiştir. Dolayısıyla, çevresel nanoteknolojinin yükselişini sürdürmesi beklenmektedir. Günümüzde, algılama ve izleme, nanosorbentler üzerinde seçici adsorpsiyon, nanomembran teknolojileri ile etkili ayırma ve çevresel nanokataliz gibi alanlarda oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiş olsa da, bu proseslerin her birisi için hala çözülmesi gereken çok sayıda sorun bulunmaktadır. Bu nedenle, hem nanoteknoloji hem de çevresel süreçler üzerinde daha ileri çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

Ali, I. (2012). New Generation Adsorbents for Water Treatment. *Chemical Reviews, 112*(10), 5073-5091.

Arshadi, M., Faraji, A. R., & Amiri, M. J. (2015). Modification of aluminum–silicate nanoparticles by melamine-based dendrimer l-cysteine methyl esters for adsorptive characteristic of Hg(II) ions from the synthetic and Persian Gulf water. *Chemical Engineering Journal, 266*, 345-355.

Chen, L., Xin, H., Fang, Y., Zhang, C., Zhang, F., Cao, X., . . . Li, X. (2014). Application of Metal Oxide Heterostructures in Arsenic Removal from Contaminated Water. *Journal of Nanomaterials, 2014*, 793610.

Chowdhury, S., & Balasubramanian, R. (2014). Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Adv Colloid Interface Sci, 204*, 35-56.

Das, R., Ali, M. E., Hamid, S. B. A., Ramakrishna, S., & Chowdhury, Z. Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. In.

Das, S. K., Khan, M. M., Guha, A. K., Das, A. R., & Mandal, A. B. (2012). Silver-nano biohybride material: synthesis, characterization and application in water purification. *Bioresour Technol, 124*, 495-499.

Duan, X., Sun, H., & Wang, S. (2018). Metal-Free Carbocatalysis in Advanced Oxidation Reactions. *Accounts of Chemical Research, 51*(3), 678-687.

Faust, S. D., & Aly, O. M. (1998). *Chemistry of Water Treatment* (2nd Edition ed.). Boca Raton: CRC Press.

Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental, 99*(3), 398-406.

Gao, W., Majumder, M., Alemany, L. B., Narayanan, T. N., Ibarra, M. A., Pradhan, B. K., & Ajayan, P. M. (2011). Engineered graphite oxide materials for application in water purification. *ACS Appl Mater Interfaces, 3*(6), 1821-1826.

Gehrke, I., Geiser, A., & Somborn-Schulz, A. (2015). Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnology, science and applications, 8*, 1-17.

Hochella, M. F., Mogk, D. W., Ranville, J., Allen, I. C., Luther, G. W., Marr, L. C., . . . Yang, Y. (2019). Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science, 363*(6434), eaau8299.

Jurado-Sánchez, B., Sattayasamitsathit, S., Gao, W., Santos, L., Fedorak, Y., Singh, V. V., . . . Wang, J. (2015). Self-propelled activated carbon Janus micromotors for efficient water purification. *Small, 11*(4), 499-506.

Kanchi, S. (2014). Nanotechnology for Water Treatment. *Journal of Environmental Analytical Chemistry, 01*.

Khin, M. M., Nair, A. S., Babu, V. J., Murugan, R., & Ramakrishna, S. (2012). A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy & Environmental Science, 5*(8), 8075-8109.

Lubick, N. (2009). Cap and degrade: a reactive nanomaterial barrier also serves as a cleanup tool. *Environ Sci Technol, 43*(2), 235-235.

Parmar, J., Vilela, D., Villa, K., Wang, J., & Sánchez, S. (2018). Micro- and Nanomotors as Active Environmental Microcleaners and Sensors. *Journal of the American Chemical Society, 140*(30), 9317-9331.

Qu, X., Alvarez, P. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Res, 47*(12), 3931-3946.

Qu, X., Brame, J., Li, Q., & Alvarez, P. J. J. (2013). Nanotechnology for a Safe and Sustainable Water Supply: Enabling Integrated Water Treatment and Reuse. *Accounts of Chemical Research, 46*(3), 834-843.

Rafiq, Z., Nazir, R., Durr e, S., Shah, M. R., & Ali, S. (2014). Utilization of magnesium and zinc oxide nano-adsorbents as potential materials for treatment of copper electroplating industry wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 2*(1), 642-651.

Rogers, J. A., Lagally, M. G., & Nuzzo, R. G. (2011). Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes. *Nature, 477*(7362), 45-53.

Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2013). Different Crystallographic One-dimensional MnO2 Nanomaterials and Their Superior Performance in Catalytic Phenol Degradation. *Environ Sci Technol, 47*(11), 5882-5887.

Shi, L., Yin, Y., Zhang, L.-C., Wang, S., Sillanpää, M., & Sun, H. (2019). Design and engineering heterojunctions for the photoelectrochemical monitoring of environmental pollutants: A review. *Applied Catalysis B: Environmental, 248*, 405-422.

Sui, Z., Meng, Q., Zhang, X., Ma, R., & Cao, B. (2012). Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. *Journal of Materials Chemistry, 22*(18), 8767-8771.

Sun, H., Liu, S., Zhou, G., Ang, H. M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2012). Reduced Graphene Oxide for Catalytic Oxidation of Aqueous Organic Pollutants. *ACS Applied Materials & Interfaces, 4*(10), 5466-5471.

Theron, J., Walker, J. A., & Cloete, T. (2008). Nanotechnology and Water Treatment: Applications and Emerging Opportunities. *Critical reviews in microbiology, 34*, 43-69.

Wang, S., Sun, H., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2013). Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chemical Engineering Journal, 226*, 336-347.

Yao, Y., Chen, H., Lian, C., Wei, F., Zhang, D., Wu, G., . . . Wang, S. (2016). Fe, Co, Ni nanocrystals encapsulated in nitrogen-doped

carbon nanotubes as Fenton-like catalysts for organic pollutant removal. *Journal of Hazardous Materials, 314*, 129-139.

Zhang, W.-x. (2003). Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research, 5*, 323-332.

BÖLÜM 3

ATMOSFERİK KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER ve KAYNAKTA GİDERİM UYGULAMALARI

Dr. Öğr. Üyesi Cihan PALOLUOĞLU[1]

[1]Bayburt Üniversitesi, Sanat ve Tasarım Fakültesi, İç Mimarlık ve Çevre Tasarımı Bölümü, 69000 Bayburt, Türkiye (cpaloluoglu@bayburt.edu.tr)

GİRİŞ

Yaşadığımız yüzyılda insan nüfusu ve ihtiyaçları hızla artmakta, ihtiyaçların karşılanabilmesi için endüstiriyel faaliyetler, enerji üretim tesisleri ve tarımsal üretim aktivitelerinde önemli ölçüde artışlar meydana gelmektedir. Bu artışların sonucunda yoğun tüketim, üretimde artan çeşitlilik, her geçen gün gelişen teknoloji vb. parametrelerde önemli çevresel problemleri beraberlerinde getirmektedir.

Üretim ve tüketim yoğunluğunun yüksek olduğu günümüzde hava kirliliği riski oldukça ön plana çıkmaktadır. Hava kirliliğine neden olan kirleticiler, doğal ve antropojenik (insan eli ile yapılmış sentetik malzemeler) kaynaklıdırlar. Doğal kirleticiler orman yangınları, volkan patlamaları, rüzgarlar ile taşınım vb. kaynaklardan, antropojenik kirleticiler ise sabit (ısınma ve üretim amaçlı fosil yakıtların yakıldığı binaların, fabrikaların vb. emisyonları), hareketli (taşıma ve seyahat amaçlı kullanılan tüm motorlu araç emisyonları) ve çizgisel (karayolları boyunca araçların oluşturduğu emisyonlar) kaynaklardan oluşmaktadırlar (Cabrerizo vd., 2011; Hidayati vd., 2021).

Doğal ve antropojenik kaynaklardan alıcı ortamlara kükürt oksit, azot oksit, karbon monoksit, karbon dioksit vb. klasik kirleticilerin salınabilmesinin yanısıra günümüzde önemi gün geçtikçe artan organik kirleticiler, hidrokarbonlar vb. oldukça tehlikeli uçucu kirleticiler de atmosfere salınabilmektedirler (Basheer vd., 2003). Klasik ve tehlikeli uçucu kirleticilerin sebep olduğu kirlenme nedeniyle hava kalitesinin lokal ya da bölgesel olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla farklı örnekleme alanlarında çeşitli örnekleyi sistemler kullanılarak kirlilik miktarları tesbit edilebilmektedir (Li vd., 2020).

İç ortam ve dış ortam hava kirleticilerinin tesbitinde farklı örnekleyiciler bulunmakla birlikte, genellikle aktif ve pasif örnekleyiciler kullanılmaktadır (Bohlin vd., 2008; Li vd., 2010). Bu örnekleyiciler dışında şehirlerin farklı noktalarına kurulmuş otomatik online analizörler ve uzaktan algılayıcı sistemler, biyoindikatörler, su, toprak ve bitki yüzeyleri gibi çeşitli örnekleyiciler, ekstraksiyon uygulamaları ve analiz teknikleri de kirleticilerin tespitinde halihazırda kullanılmaktadır.

Hava kirliliği ölçümlerinde aktif örnekleyiciler oldukça maliyetli olsalar da, en çok tercih edilen örnekleyicilerdir ve bilimsel olarak kabul görmüş yöntemler ile tam olarak uygulanabilirliği bulunmaktadır (Lakovides vd. 2021). Dahası aktif örnekleme cihazları agredite olmuş cihazlar olup öncelikli tercih sebebidirler. Diğer taraftan pasif örnekleme cihazları ise maliyetleri düşük olmasına ve bilimsel çalışmalarda kullanılmasına rağmen günümüzde doğru ölçüm etkinliği sorgulanmaya devam etmektedir (Grabic vd., 2010). Pasif örnekleyiciler tüm Dünya'da klasik kirleticilerilerin varlığı ve etkilerinin azlığından dolayı literatür çalışmalarında daha az ilgi odağındadırlar. Klasik kirleticilerin ölçüm yöntemleri yerine atmosfer, toprak ve suda bulunabilecek hidrokarbonlar (poliaromatik hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller, pestisitler vb.), iz elementler ve partikül maddelerin ölçüm yöntemleri oldukça yaygın kullanım alanı bulmaktadır (Li vd., 2020).

Günümüzde endüstriyel faaliyetler arttıkça, ekosistem dengesi bozulmakta ve her geçen gün yapay kimyasal miktarları artmaktadır. Bu kimyasallar atmosfere, istemli (pestisit, herbisit vb.) ya da istemsiz

olarak (PAH, PCB, PCDD, PBDE, dioksin, furan vb. organik kirleticiler) girebilmektedirler (Wu vd., 2005; Domingo ve Bocio, 2007; Degrendele vd. 2016). Ayrıca bu organik kirleticiler meteorolojik faktörler ile kaynağından kısa ya da uzun mesafelere taşınarak, canlılar ve çevre üzerinde zararlı etkilere neden olmaktadırlar (Odabaşı vd., 1999; Breivik vd., 2016).

Organik kirleticilerin içerisinde en çok araştırma ve inceleme yapılan grup kalıcı organik kirleticilerdir (KOK) (Bidleman vd., 1987; Degrendele vd., 2016; Lakovides vd., 2021). Özellikle fosil yakıtların yanması, endüstriyel aktiviteler ve tarımsal faaliyetlerde kullanılan tehlikeli kimyasallar nedeniyle oluşan KOK'lar, yüksek ölçüde dirençli olmaları, bulunduğu ortamda uzun süre kalmaları, suda çözünmemeleri, farklı geçiş yolları ile biyolojik birikime neden olmaları vb. etkenlerden dolayı çevre ve insan sağlığı üzerinde oldukça zararlı etkileri bulunmaktadır. (Cindoruk, 2007; Gregoris vd., 2014; Huang vd., 2017).

Soluduğumuz hava içerisinde eser miktarda da olsa bulunabilen KOK'lar, kanserojenik, mutajenik ve toksik etkilere sahip uçucu/yarı uçucu bileşiklerdir (Gaga, 2004; Wong vd., 2009; Breivik vd., 2016; Na vd., 2011; Yu vd., 2019; Lakovides vd., 2021). Diğer yandan KOK'lar bulundukları ortamda kolayca parçalanmadıklarından dolayı, atmosfere salındıktan sonra uzun süreler boyunca ayrışmadan kalabilen, suda çok az, yağ içerisinde ise oldukça fazla çözünebilen kirleticilerdir (Guzzella vd., 2005; Bidleman vd., 1987). Ayrıca kendilerine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri olan, doğal ve sentetik kaynaklı, biyolojik birikimle miktarları hızlıca artan bileşiklerdir (Buccini, 2001; Gregoris vd., 2014; Qu vd., 2019). KOK'lar temelde

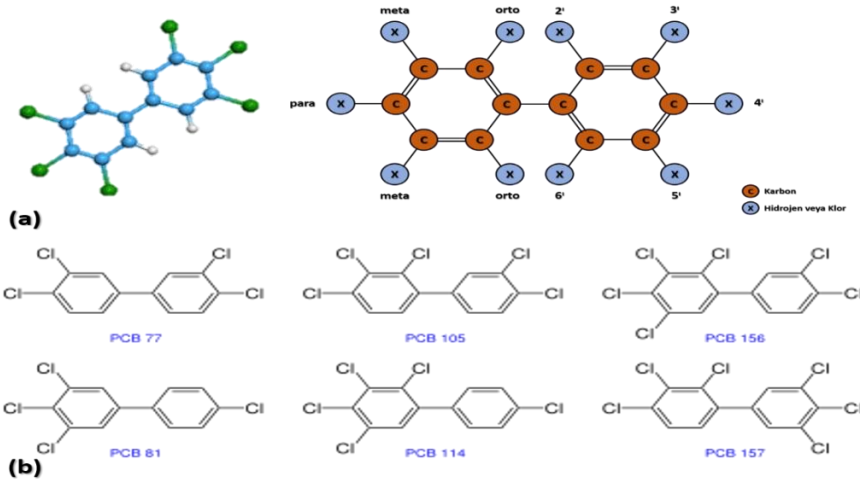
PCB, PAH ve pestisitlerden, yan ürün olarakda dioksin ve furanlardan oluşmaktadırlar. Solunum, deri ya da besin zinciri yoluyla insan vücuduna kolaylıkla girip üreme sistemleri, sinir sistemleri vb. sistemlerde önemli zararlar oluşturabilmektedirler. Nihayetinde canlı vücudunda kanser hücreleri ve gen yapısının bozulup mutajenik etkilerin artmasına sebep olmaktadırlar (Guzzella et al., 2005; Lammel vd., 2015). Diğer taraftan Birleşmiş Milletler Çevre Programı'nda (UNEP) alınan karara göre, çevremizde toplamda 12 KOK türü olduğu kabul edilmiştir. Bunlar; PCB, PAH, HCB, dioksin, furan, aldrin, klordan, mireks, dieldrin, DDT, endrin ve heptaklorlardır. 12 belalı zehir olarak bilinen bu kimyasalların herbiri vücutta biyolojik birikim yapabilmektedirler (UNEP, 2001; Huang vd., 2017). Ayrıca KOK'lara uzun süre maruz kalan insanlarda, kısırlık, düşük bağışıklık sistemi, zeka geriliği ve çeşitli kanser türleri görülmektedir (Helm ve Bidleman, 2003; Gregoris vd., 2014).

Literatürde KOK'ların atmosferdeki farklı fazları (gaz ve partikül faz) ve farklı oluşum şekilleri (çökelen ve askıda) yoğun bir şekilde araştırılmakta ve KOK'ların çeşitli etkileri tartışılmaktadır (Gregoris vd., 2014; Pratt vd., 2018). Meteorolojik faktörlerin etkisiyle yaş ya da kuru çökelme yoluyla farklı alıcı ortamlara (toprak, bitki, su, kar vb.) çökelirler ve çökeldikleri ortamlarda hızlıca zararlı etkilerini gösterebilmektedirler (Mahmood vd., 2014; Singh vd., 2017). Dahası rüzgar vasıtası ile kısa ya da uzak mesafeler boyunca taşınmakta ve dirençleri fazla olduğundan uzun süre taşındıkları bölgelerde kalabilmektedirler (Basheer vd., 2003; Polkowska vd., 2011).

ATMOSFERİK KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER

Polikorlu Bifeniller

Polikorlu bifeniller (PCB), yapılarında sadece C, H ve Cl elementlerini bulunduran, çok halkalı uçucu ya da yarı uçucu organik bileşiklerdir. Kimyasal formülleri $C_{12}H_{10-a}Cl_a$ olan PCB'lerin moleküler görünümleri ve kimyasal yapılarına örnekler Şekil 1'de gösterilmiştir (Paloluoğlu, 2016).



Şekil 1. (a) PCB'lerin moleküler görünümü ve **(b)** Bazı PCB'lerin kimyasal yapıları

Doğal kaynakları bulunmayan PCB'ler, sadece antropojenik aktiviteler ile alıcı ortamlara verilmektedirler. Genellikle renksiz ve kokusuzdurlar. Ticari üretimleri açık sarıdan koyu sarıya doğru değişebilen, sıvı yağ görünümlü bileşiklerdir. Organik çözücülerde çözünebilmelerine rağmen suda çözünmezler (Breivik vd., 2016; Lakovides vd., 2021). PCB'ler tamamen kapalı sistemler olan transformatörlerde, kapasitörlerde, elektrik kablolarında, anahtar

prizlerinde, çeşitli elektriksel motorlarda, açık sistemler olan plastik yumuşatma maddelerinde, binaların yalıtım maddelerinde, boya ve diğer astar malzemelerinde, yüzey kaplamalarında, mürekkep ve karbonsuz kopya kağıtlarında ve yapıştırıcılarda yoğun bir şekilde bulunmaktadırlar (Vecchiato vd., 2015; Barbas vd., 2018).

Farklı kaynaklardan atmosfere gaz ya da partikül fazda salınan PCB'ler, diğer KOK türleri gibi, meteorolojik faktörlerle uzun ya da kısa menzilli olarak taşınmakta, ardından çökelme yolu ile tekrar alıcı ortamlara dönebilmektedirler ve böylece hava-su ve hava-toprak geçişleri gerçekleşmektedir (Breivik vd., 2016; Xu vd., 2019). Ulaştıkları ortamlardan canlı bünyesine besin zinciri, solunum veya deri yolu ile geçiş yaparak biyolojik birikimlere neden olmaktadırlar. Özellikle yağ dokularında birikerek yarılanma ömürlerini farklı reaksiyonlar ile devam ettirmektedirler (Cindoruk ve Tasdemir, 2010). Canlı bünyesine giren PCB'ler, yine KOK'ların diğer türlerinde olduğu gibi vücutta toksik etki gösterip kansere sebep olmaktadırlar. Hatta canlı gen yapısını bozacak düzeyde zararlı etkilerini artırabilmektedirler. Bu sebeple 12 toksik kirletici arasında yer alan PCB'lerin varlığı ulusal ya da uluslararası bir çok bilim insanının dikkatini çekmiş ve PCB'lerle bağlantılı çalışmalar halihazırda yoğun olarak devam etmektedir (Cindoruk ve Tasdemir, 2010; Gioia vd., 2011; Gevao vd., 2017).

Eser miktarlarda her ortamda bulunabilen PCB'ler farklı yollarla canlı bünyelerine girmekte ve önemli ölçüde çevre ve insan sağlığını tehtit etmektedirler. Aynı zamanda canlılarda biyolojik birikimler ile oldukça riskli hastalıklara sebep olmaktadırlar. Bu sebeplerle PCB'lerin

varlığının tespit edilip kaynakta giderilmeleri amacıyla atmosferik etkilerini, gaz/partikül faz konsantrasyonlarını, çökelme akısı/hızlarını tesbit etmek oldukça önemlidir.

PCB'ler yapılarında bulunan klor sayısı ve çeşitliğine göre de gruplandırılmaktadırlar. Toplam 10 adet olan bu gruplara PCB homologları denilmekte olup Tablo 1'de bu gruplar gösterilmektedir (Wiegel and Wu 2000; Lacovidou vd., 2009; Paloluoğlu, 2016).

Tablo 1. Klor sayısına göre PCB homologları

Klor sayısı	Formül	Homolog grupları	Molekül ağırlığı	Çeşit sayısı
1	$C_{12}H_9Cl$	Mono-CB	188,7	3
2	$C_{12}H_8Cl_2$	Dino-CB	223,1	12
3	$C_{12}H_7Cl_3$	Trino-CB	257,6	24
4	$C_{12}H_6Cl_4$	Tetra-CB	292,0	42
5	$C_{12}H_5Cl_5$	Penta-CB	326,4	46
6	$C_{12}H_4Cl_6$	Hekza-CB	360,9	42
7	$C_{12}H_3Cl_7$	Hepta-CB	395,3	24
8	$C_{12}H_2Cl_8$	Okta-CB	329,7	12
9	$C_{12}H_1Cl_9$	Nona-CB	369,1	3
10	$C_{12}Cl_{10}$	Deka-CB	398,5	1

Dış ve iç ortam havasında en çok bulunan PCB'ler indikatör PCB'ler (i-PCB) olarak adlandırılırlar. i-PCB'ler toplamda 7 adet olup, her ortamda bulunabilmektedirler. Tablo 2'de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından bifenillerdeki klor atomlarının sayısı ve yerine göre adlandırılan i-PCB'ler ve özellikleri sunulmuştur (Güvenç ve Aksoy 2007).

Tablo 2. i-PCB'lerin IUPAC'a göre klor atomları ve numaraları

Kongener No	IUPAC No	IUPAC İsimleri	CASRN No
PCB#28	2,4,4'	Trichlorobiphenyl	7012-37-5
PCB#52	2,2',5,5'	Tetrachlorobiphenyl	35693-99-3
PCB#101	2,2',4,5,5'	Pentachlorobiphenyl	37680-73-2
PCB#118	2,3',4,4',5	Pentachlorobiphenyl	31508-00-6
PCB#138	2,2',3,4,4',5'	Hexachlorobiphenyl	35065-28-2
PCB#153	2,2',4,4',5,5'	Hexachlorobiphenyl	35065-27-1
PCB#180	2,2',3,4,4',5	Heptachlorobiphenyl	35065-29-3

Son yıllarda canlı ve cansızlar üzerinde oldukça yıkıcı etkileri olan PCB'lerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde yeni ve güncel olarak geliştirilen, örnekleme (farklı fazların belirlenmesi), ekstraksiyon (farklı faz geçişlerinin laboratuar ortamında belirlenmesi) ve analiz (kromotografi cihazları ile konsantrasyon tayini) yöntemlerinin yenilikçi araştırmalarda kullanılması büyük önem arz etmektedir. PCB'lerin alıcı ortamdaki varlıkları belirlenirken seçilen örnekleme bölgesi/noktası, laboratuar çalışma ortamı/malzeme ve ekipmanları ve analiz işlemlerinin Dünya Sağlık Örgütü (WHO), ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) vb. uluslararası kuruluşların standart yöntemlerine uygun olması gerekmektedir.

PCB'ler düşük çözünürlük, düşük buhar basıncı, düşük elektrik iletkenliği, yüksek ısı ve ateşe dayanıklı olduklarından endüstrilerde yoğun bir şekilde kullanılmaktadırlar (Sawyer vd., 1994, 1994; Yeo vd., 2004). PCB'lerin kullanımı yaklaşık 50 yıldır bir çok ülkede yasaklanmıştır (Köhler ve Triebbskorn, 2013; Usman vd., 2015).

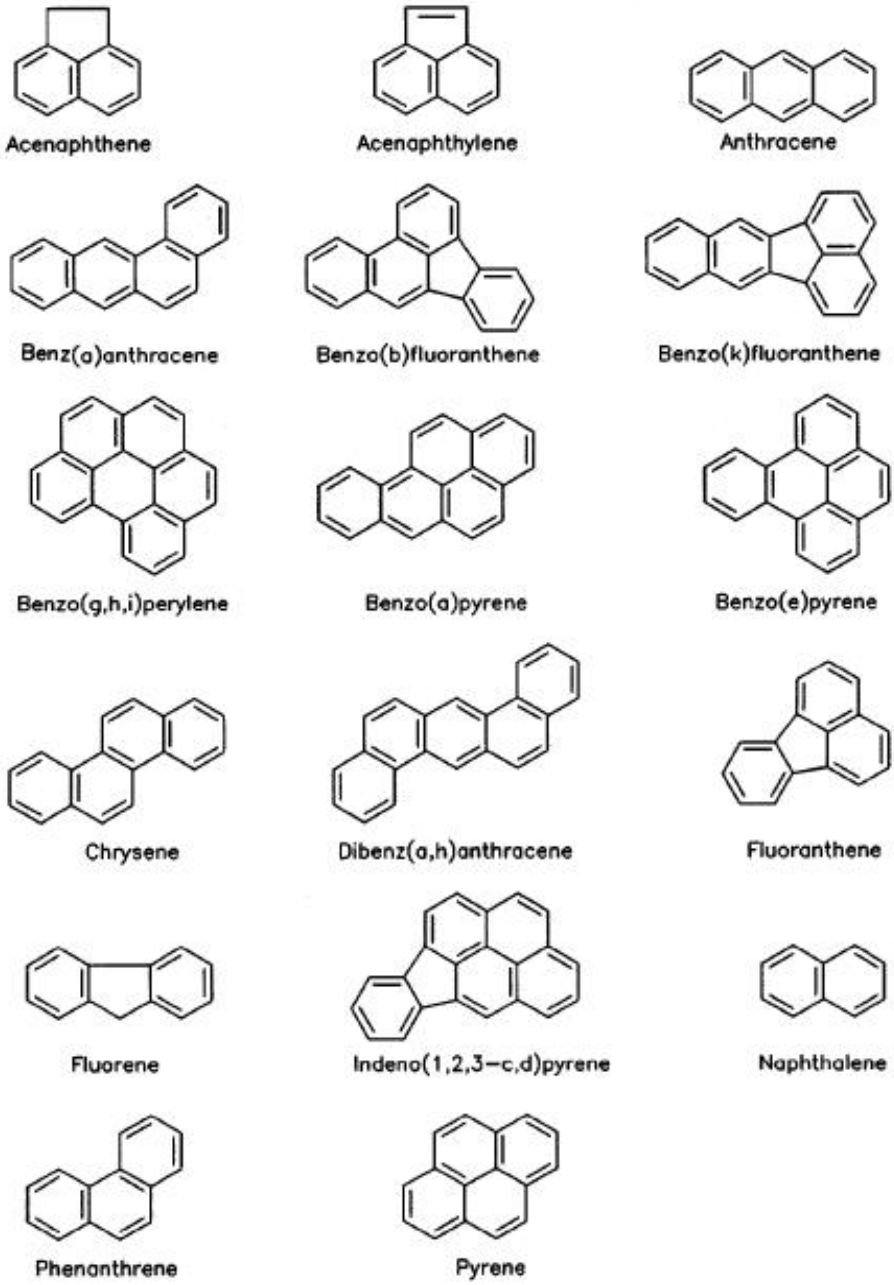
Günümüzde birçok ülkede üretimleri yasak olmalarına rağman, geçmiş yıllarda özellikle endüstiriyel faaliyetlerde yoğun olarak kullanılmış olmaları ve alıcı ortamlarda uzun süre parçalanmadan kalabildikleri için farklı çevresel alanlarda halen varlıklarını sürdürebilmektedirler (Klöpher ve Wagner 2007; Gregoris *et al.* 2014).

PCB'ler ile ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde, PCB'lerin hava, su ve toprakta, gaz ve partikül faz konsantrasyonlarına ait çalışmaların daha fazla tercih edildiği görülmektedir. Farklı tip ve amaçlar için aktif ve pasif örneklemelerin yapıldığı, hava, su ve toprak geçişlerinin olup olmadığı, fazlar arası dağılımların araştırıldığı, kirlilik dağılımları, kaynak belirleme vb. alt başlıklarda araştırmalar devam etmektedir (Chen vd., 2014; Wang vd., 2015; Praipipat vd., 2013). PCB örneklemeleri için sürdürülen literatür çalışmalarında, yüksek hacimli hava örnekleyicilerinin, düşük hacimli hava örnekleyicilerinin ve Tisch hava örnekleyicilerinin kullanıldığı görülmektedir (Cindoruk vd., 2007; Jariyasopit vd., 2019). Bu örnekleyicilerde PCB'lerin gaz ve partikül fazlarını tutabilmek için poliüretan köpük (PUF) ve cam fiber filtreler (GFF) kullanılmaktadır. PCB'leri tutan aparatlar laboratuar ortamına getirilerek ekstraksiyon çalışmaları yapılmakta ve farklı fazlardan sıvı faz geçişleri için bir takım ekstrakte deneyleri yapılmaktadır (Gregoris vd., 2014). Literatürde PCB'lerin gaz ve partikül fazlarının belirlenmesinin yanı sıra çözünmüş faz, akı ve çökelme hızlarıda belirlenmektedir (Biterna ve Voutsa 2005; Cindoruk ve Taşdemir 2007). Araştırmalardan elde edilen veriler incelendiğinde, aynı bölgelerde benzer çalışmalar bile olsa, PCB'lerin varlıkları ve miktarlarının birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir. (Armitage vd.,

2006). Elde edilen verilerin farklılığı, örnekleme yapılan bölgelerin endüstri kapasitelerindeki farklılıklardan, nüfus değişkenliklerinden, meteorolojik faktörlerden ve bölgenin coğrafik ve topografik farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir**.**

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Eksik yanma ürünleri olarak da bilinen PAH'lar, yapılarında birden fazla benzen halkası bulunduran, kanserojenik ve mutajenik etkileri olan toksik kimyasallardır (Dickhut vd., 2000; Crimmins ve Baker, 2006). Atmosferde bir çok PAH bileşiği olmasına rağmen, USEPA'nın tanımladığı 17 adet toksik ve öncelikli PAH bileşiği bulunmaktadır (EPA 2003). Şekil 2'de USEPA'nın belirlediği PAH bileşiklerinin kimyasal yapıları gösterilmiştir (Gaga, 2004). USEPA'nın belirlediği PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Tablo 3'de verilmiştir (Esen, 2006; Paloluoğlu, 2008).



Şekil 2. USEPA'nın belirlediği öncelikli 17 PAH bileşiğinin kimyasal yapıları

Tablo 3. USEPA'nın belirlediği öncelikli 17 PAH bileşiğinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

PAH Bileşikleri	CAS Kodu	Formül	Molekül Ağırlığı	Renk
Acenaphthylene (Acy)	208-968	$C_{12}H_8$	152,2	Reksiz
Acenapthene (Ace)	83-32-9	$C_{12}H_{10}$	154,2	Beyaz
Flourene (Flu)	86-73-7	$C_{13}H_{10}$	166,2	Beyaz
Anthracene (Ant)	120-12-7	$C_{14}H_{10}$	178,2	Renksiz
Phenanthrene (Phe)	85-01-8	$C_{14}H_{10}$	178,2	Renksiz
Fluoranthene (Flt)	206-44-0	$C_{16}H_{10}$	202,3	Mat Sarı
Pyrene (Pyr)	129-00-0	$C_{16}H_{10}$	202,3	Renksiz
Cyclopenta (c, d) pyrene	208-37-3	$C_{18}H_{10}$	226	Renksiz
Chrysene (Chr)	218-01-9	$C_{18}H_{12}$	228,3	Renksiz
Benzo (a) anthracene (BaA)	56-55-3	$C_{18}H_{12}$	228,3	Renksiz
Benzo (b) fluoranthene (BbF)	205-99-2	$C_{20}H_{12}$	252,3	Renksiz
Benzo (e) pyrene (BeP)	192-97-2	$C_{20}H_{12}$	252	Sarımtırak
Benzo (a) pyrene (BaP)	50-32-8	$C_{20}H_{12}$	252,3	Sarımtırak
Benzo (g, h, i) perylene (BgP)	191-24-2	$C_{22}H_{12}$	276,3	Sarı-Yeşil
Dibenzo (a, h) anthracene (DahA)	53-70-3	$C_{22}H_{14}$	278,4	Renksiz
İndeno (1, 2, 3-c, d) pyrene (Ind)	193-39-5	$C_{22}H_{12}$	276,3	Sarı
Anthantrane	641-13-4	$C_{22}H_{10}$	306	Renksiz

PAH'ların doğal kaynakları; volkanik patlamalar, rüzgarlar ile taşınım, orman yangınları vb. olaylar, antropojenik kaynakları ise fosil içerikli yakıtların yanması, endüstriyel prosesler, trafik ve baca gazı emisyonlarıdır (Müezzinoğlu ve Bayram, 2000; Bezza ve Chirwa,

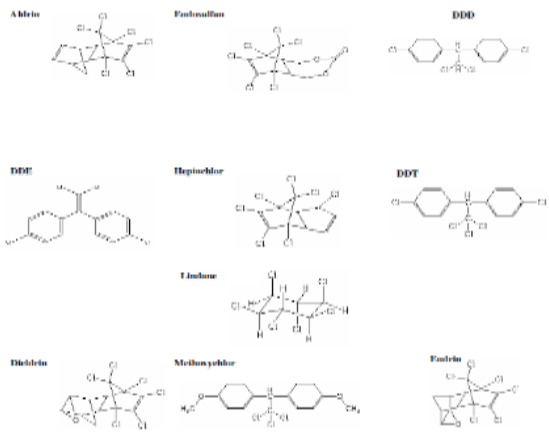
2016). Atmosfere gaz ya da partikül fazda salınan PAH'lar, rüzgarlar ile uzun menzilli olarak taşınmakta, diğer KOK'larda olduğu gibi yaş ya da kuru çökelme yolu ile tekrar yeryüzüne dönebilmektedirler (Manoli vd., 2000; Paloluoğlu, 2008). Canlı bünyesine farklı yollarla geçiş yaparak biyolojik birikime sebep olmaktadırlar (Obrist vd., 2015). Canlıların bağışıklık sistemine göre de kanserojenik ve mutajenik etkiler de gösterebilmektedirler. Doğal ve anropojenik kaynakların dışında PAH'ların kaynakları sabit kaynaklar (fosil yakıtların ısınma ve endüstriyel amaçlarla kullanıldığı ev, işyeri, fabrika vb.) ve hareketli kaynaklar (her türlü motorlu araçlar emisyonları) olarak da iki kısımda incelenmektedir (Dickhut vd., 2000; Castellano vd., 2003).

Günümüzde PAH'ların varlığını inceleyen bir çok araştırma bulunmaktadır (Castellano vd. 2003; Liang vd., 2007; Na vd., 2011). PAH'lar yaş ya da kuru çökelme ile çökeldikleri ortamdaki zararlarının boyutunun daha iyi hesaplanabilmesi için genellikle akı, çökelme hızı ve konsantrasyonlarını hesaplanması gerekmektedir. PAH'lar atmosferik ortamlarda gaz ya da partikül fazlarda bulunmaktadırlar. Özellikle partikül faz PAH'ların çökelme hesaplarında kuru çökelme çalışmaları oldukça fazla tercih edilmektedir (Poor vd., 2004). Literatürde kuru çökelme çalışmalarında farklı boyut ve özellikte çeşitli toplayıcı aparatlar kullanılmaktadır. Özellikle yaş ve kuru çökelmeyi aynı anda toplayan ekipmanlar yaygın olarak kullanılırken, bazı çalışmalar çökelme örneklemesi, tepsiler ya da boş kaplarda yapılmaktadır (Terzi ve Samara, 2005). Hatta su ve kar yüzeyinde örnekleme çalışmalarınada sıklıkla rastlanmaktadır (Bayraktar vd., 2016). Ayrıca çökelme tayininde farklı malzemeler ile özel olarak

tasarlanmış cihazlarda kullanılmaktadır (Taşdemir ve Esen, 2007; Lee ve Lee, 2004).

Pestisitler

Tarım ürünlerine, insan sağlığına ve hatta hayvan dokularına zarar veren canlılara pest, bu zararlı canlılardan korunmak, öldürmek ya da zararlı etkilerini minimuma indirmek için kullanılan kimyasal bileşiklere pestisit adı verilmektedir (Tiryaki, 2006). Pestisitler virüs, bakteri gibi canlı organizmalar olabileceği gibi, kimyasal bir maddede olabilirler. Hatta dezenfektan ürünleri bile pestisit olarak kullanılabilir. Pestisitler zarar verdikleri canlı ya da cansız çevreye göre farklı isimlerle ifade edilirken temel kimyasal yapılarında C, H, O ve Cl elementleri bulunmaktadır. Pestisitlerin almış oldukları isme göre diğer elementlerin bazılarıda (S, N) bulunabilmekte olup, Şekil 3'de tehlikeli pestisitler ve kimyasal yapıları gösterilmiştir (Öztaş, 2008).



Şekil 3. Tehlikeli pestisitler ve kimyasal yapıları

Pestisitler kullanım alanlarına ve etki ettikleri canlılara göre sınıflandırılırsa, böcekleri öldüren pestisitlere insektisit, akarları öldüren pestisitlere akarisit, nematodları öldüren pestisitlere nematisit, yumuşakçaları öldüren pestisitlere mollussit, kemirgenleri öldüren pestisitlere rodentisit, kuşları öldüren pestisitlere avisit, yaprak bitkilerini öldüren pestisitlere afisit, fungusları öldüren pestisitlere fungusit, bakterileri öldüren pestisitlere bakterisit, otları öldüren pestisitlere herbisit ve algleri öldüren pestisitlerede algisit adları verilmektedir (Kaygısız, 2003; Özcan vd., 2020; Hussain vd., 2020). Ayrıca Tablo 4'de çevre ortamında en çok bulunabilecek pestisitlerin isimleri ve kimyasal özellikleri sunulmuştur (Öztaş, 2008).

Tablo 4. Tehlikeli pestisitlerin kimyasal özellikleri

Pestisit Bileşikleri	CAS-Kod	Formül	Molekül Ağırlığı
Aldrin	309-00-2	$C_{12}H_8Cl_6$	365
DDD	72-54-8	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320
DDE	72-55-9	$C_{14}H_8Cl_5$	318
DDT	50-29-3	$C_{14}H_9Cl_5$	354
Dieldrin	60-57-1	$C_{12}H_8Cl_6O$	381
A-Endosulfan	959-98-8	$C_9H_6Cl_6O_3S$	407
Endrin	72-20-8	$C_{11}H_8Cl_6O$	423
γ-HCH	58-89-9	$C_6H_6Cl_6$	381
Heptachlor	76-44-8	$C_{10}H_5Cl_7$	291
Methoxychlor	72-43-3	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	373

Dünyada nüfusun giderek artmasına paralel olarak tarım arazilerinin imara açılmasıda son zamanlarda oldukça artmıştır. Buna karşılık Dünya yüz ölçümünün sabit kalıp değişmemesi gerçeği, tarım ürünlerinin elde edilmesinde oldukça ciddi sorunlar meydana getirmektedir. Ayrıca erozyon gibi doğal afetler ve yeni yerleşim

yerlerinin açılması, yeni fabrikalar kurulması ile tarıma elverisli alanların giderek azalması günümüz Dünyası'nın en önemli sorunlarından biri olarak görülmektedir. Ayrıca Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) araştırma sonuçlarına göre, günümüzde insanların yeterli ölçüde beslenemediği (Dünya nüfusunun % 40'ı), besin yetersizliğinden yıllık 20 milyon kadar insanın öldüğü raporlanmıştır. Bu rapora göre insanlar için yıllık yaklaşık 20 milyon ton gıda maddesi gerekmektedir. Kentleşmenin arttığı bir dünyada yeni tarım arazilerinin açılması neredeyse imkansız olup, bu sebeple mevcut tarım arazilerinden elde edilecek ürünlerin miktarlarının artırılması yolunda önemli çalışmalar yapılması gerekmektedir (Dag vd., 2000). Bu çalışmalar yapılırken tarım ürünlerinin korunması için yasaklı pestisit türlerinin kullanılmaması ve ilgili kurumların onayladığı çevreye zararsız doğal maddelerin kullanılması gerekmektedir.

Pestisitler topraktaki zararlıları yok etmek için uygulandıklarında ya uygulama alanları içerisinde kalırlar ya da farklı faktörler ile bu alanlardan uzaklaşırlar. İster toprakta uygulandıkları alanda kalsın, isterse uzaklaşsın pestisitlerin bulunduğu her ortamda başta insanlar olmak üzere bütün canlılar ciddi boyutta pestisitlerin zararlı etkilerine maruz kalabilmektedirler (Gouin vd., 2008). Tarım ürünlerinde zararlılar ile mücadelede kullanılan pestisitlerin insanlarda başta kanserojenik etkileri olmak üzere ciddi zararlarının olduğu bilinmektedir. Ayrıca kalıntı olarak tüketim ürünlerinin üzerinde kalan pestisitler, hem insan sağlığına ciddi boyutta zarar vermektedirler hem de ihraç ürünlerinin kalitesini ciddi manada azaltmaktadırlar. Bu kalıntıların zarar boyutu ilk kez 1951 yılına gelindiğinde bulunmuştur.

Pestisitlerin çok az türünün insan sağlığına zarar vermediği tesbit edilmiştir. Ancak çoğu pestisit türü, diğer KOK'larda olduğu gibi canlı vücudunda kanser hücrelerin çoğalmasına, gen yapısını değiştirip hızlı mutasyonlara, sinir ve solunum sistemlerinin bozulmasına sebep olmaktadırlar (Ali vd., 2022). Diğer taraftan kaynaktan atılan pestisitler yüzey sularına, yer altı sularına ve toprağa karışmaları hatta ürünlerde istenmeyen kalıntı özellikleri göstermeleri ile varlıklarını uzun süre devam ettirmektedirler. Yapılan araştırmalar, pestisitlerin uygulama alanına verildiğinde sadece %0,1'e yakın kısmının hedeflenen ortama ulaştığını, kalan kısmının ise ekolojik yapılara karışıp doğal dengenin bozulmasına sebep olduğunu göstermektedir (Riberio vd., 2005; Yıldız vd., 2005). Ayrıca literatürde, pestisitlerden en çok etkilenen canlıların bal arıları olduğu tesbit edilmiş olup, tarım arazilerine yakın bölgelerde sıklıkla arı ölümlerine rastlanmaktadır (Yıldız vd., 2005; Barron, 2015; Sanchez-Bayo vd. 2016). Pestisitlerin sadece kullanıldığı alanlarda değil çevredeki diğer organizmalara da zararlı vermesi, Dünya genelinde giderek artan ciddi sorunlar arasına girmesine sebep olmaktadır. Şekil 4'de bir tarım arazisinde pestisitlerin uygulaması ile ilgili örnek bir çalışma gösterilmiştir (Çevre Sağlığı, 2012).

Şekil 4. Pestisitlerin tarım arazilerinde uygulama yöntemi

KOK'ların Kaynakta Giderim Uygulamaları

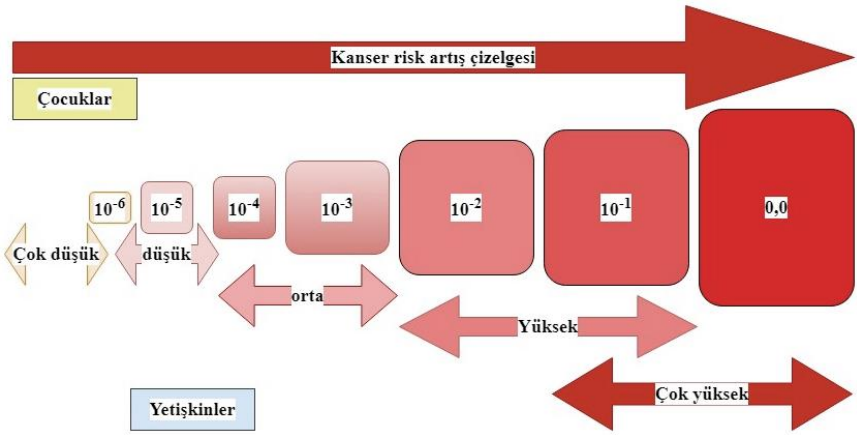
KOK'lar arasında yer alan PCB, PAH ve pestisitlerin, Dünya üzerinde varlıkları devam etmekte olup, zararlı etkileri arttıkça, varlıklarını azaltmak için her geçen gün farklı araştırma yöntemleri, örnekleme türleri, deneysel çalışmalar ve analiz işlemleri uygulamaları ortaya çıkmaktadır (Tiryaki ve Baysoyu, 2008).

Canlı bünyelerinde biyolojik olarak birikim yapan KOK'lar, kimyasal yapıları ve insanların bu kirleticilere maruziyet süresi ile bağlantılı olarak insanların çeşitli kanser türlerine yakalanma ihtimalini ortaya çıkarabilmektedirler (Qu vd., 2019; Hidayati vd., 2021). KOK'ların bu ve benzeri yıkıcı etkilerinden dolayı son zamanlarda kaynakta nasıl giderileceklerine dair yapılan çalışmalardan Eşitlik 1'de verilen denklemle kanser risk tahmini yapılmaya çalışılmaktadır. Eşitlik 1, mevcut KOK miktarları ile diğer bazı parametreleri içeren bir denklem olup, bu eşitliğe göre çıkan sonuçlar çok yüksek ve çok düşük kanser riski aralığında değerler vermektedir (Caliskan vd., 2020). Elde edilen sonuca göre acil ya da acil olmayan durumlar belirlenmekte ve KOK'ların kaynakta giderimleri için uygulama çalışmaları başlatılabilmektedir.

$$CR=\frac{Ed.EF.ED.CSF.CF}{BW.AT} \qquad (1)$$

Burada; CR, KOK'ların kanser risk oranını ifade etmekte olup, bu değer 10^{-6}'dan düşükse çok düşük risk, 10^{-1}'den büyükse çok yüksek risk mevcuttur. Ed, maruz kalınan günlük KOK seviyesini (ng/gün), EF,

çocuk ve yetişkin insanların KOK'lara yıl içindeki günlük maruz kalma yoğunluğunu (gün/yıl), ED, çocuk ve yetişkin insanların KOK'lara yıllık maruz kalma yoğunluğunu, CSF, kanser eğim faktörünü, CF, dönüşüm faktörünü (mg/ng), BW, çocuk ve yetişkinler için vücut ağırlığını (kg) ve AT, kanserin ortalama sürme aralığını (yıllık) ifade etmektedir (Pongpiachan, 2016). Şekil 5'de, bir toplumda bulunan çocuk ve yetişkinlerin CR kanser risk formülüne göre kansere yakalanma risk oranları detaylandırılarak sunulmuştur.



Şekil 5. Toplumların CR oranına göre kansere yakalanma riskleri

KOK'ların giderimleri için farklı uygulamalar geliştirilmiş olup, en etkili giderim yöntemlerinin başında kaynakta giderim uygulamaları gelmektedir (Katsoyiannis ve Samara, 2004; Trojanowicz, 2020). Kaynakta giderim uygulamaları ile antropojenik kaynaklı KOK'lar giderilebilselerde, doğal kaynaklı KOK'ların giderimleri neredeyse imkansızdır. Ek olarak farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle, aynı giderim uygulamalarıyla KOK'ların tamamen giderimi mümkün

olmamaktadır.

17 Mayıs 2004 tarihinde 180 ülke KOK'lara ilişkin Stockholm Sözleşmesi'ni kabul etmiş olup, Stockholm Sözleşmesi, KOK'ların Dünya'nın doğal çevresine ve yaşayan canlılara verebileceği zararların önlenmesini ve hem katılan ülkeler arasında birlikte çalışmayı sağlamayı hem de KOK'ların üretimlerinin, kullanımlarının, ticari olarak satışlarının, depolanarak saklanmalarının ve atmosfere salınımlarının tümüyle sonlandırılmasını amaçlamaktadır (Lakovides vd., 2021; Hardman Reis, 2017). Stockholm Sözleşmesi sayesinde KOK türlerinden PCB'lerin üretimlerinin yasaklanması sağlanmıştır. Bu uygulama, antropojenik kaynaklı PCB'lerin giderimleri için başarılı bir uygulama olsa da, bu maddeler çevrede eser miktarlarda bulunmaktadırlar. Ancak sözleşme tam anlamıyla uygulanabilirse, eser miktarlarda gözlenen bu maddelerin varlığının yakın bir gelecekte tümüyle tükenmiş olabileceği düşünülmektedir.

Bir diğer KOK bileşeni olan PAH'lar ise hem doğal hem de antropojenik kaynaklıdırlar. Antropojenik kaynaklar üzerine bir takım giderim çalışma uygulamalarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği bildirilmekte olup, doğal kaynaklardan olan volkanik patlamalar ile oluşan PAH'ların giderim uygulamalarının yapılması neredeyse imkansızdır. Bu sebeple PAH'larla ilgili çalışmalar antropojenik kaynaklı PAH'ların giderimi üzerine yoğunlaşmış, başta motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonlar olmak üzere halihazırda gerek ülkemizde gerek Dünya'da ciddi giderim çalışmaları yürütülmektedir. Özellikle motorlu taşıtlar için yapılması zorunlu yıllık muayane işlemlerinin zorunluluğu, ciddi bir giderim uygulamasının başlangıcı

olarak kabul edilebilmektedir. Bu sayede son yıllarda trafik kaynaklı PAH miktarlarında azalmaların olduğu düşünülmektedir. Dahası teklolojinin gelişimiyle birlikte yeni nesil motorlu taşıtlarda eksozlara monte edilen katalitik konvektör ve eksik yanma ürünlerinin minimuma düşürülmesini amaçlayan AdBlue isimli kimyasal madde kullanılarak trafik kaynaklı PAH'ların kaynakta giderim yöntemleri başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir (Violi vd., 2021; Dinler vd., 2021).

Günümüzde antropojenik kaynaklı PAH'ları giderebilmek için konutlarda ve endüstriyel tesislerde yer alan bacalarda farklı çalışmalar sürdürülse de, maliyetlerin yüksek olması sonucu ciddi bir başarı sağlanamamıştır. Daha düşük maliyetli filtreler veya KOK tutucu adsorbentler üretilebilirse, baca gazı emisyonları için kaynakta giderimin tümüyle gerçekleşebileceği düşünülmektedir.

KOK'lardan bir diğeri olan pestisitlerin kaynakta giderim şansı, pestisitlerin antropojenik kaynaklı olmaları nedeniyle daha mümkün görülmektedir. Dünya'da ve Türkiye'de pestisitlerin üretimi ve kullanımı konusunda ciddi yasaklar getirilmiş olup, bu sayede üretimi olmayan pestisitlerin doğal çevreye etkileride giderek azaltılabilmiştir. Fakat, her ne kadar Dünya ülkeleri pestisitlerin üretim ve kullanımını yasaklasa da, özellikle tarım çiftçileri zararlılarla mücadele için halen pestisitleri kullanmaktadırlar. Bu maddelerin yasal olmayan kullanımları pestisitlerin zararlı etkilerinin artmasına sebep olacaktır. Bu açıdan en büyük görev insanlara düşmekte olup, pestisit kullanımının sınırlandırılıp kaynakta giderim çalışmalarına destek olunabileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak antropojenik kaynaklı KOK'ların kaynakta giderim

uygulamaların da başarı oranı oldukça yüksektir. Ayrıca tüm Dünya ülkelerinin, Stocholm Sözleşmesi'nde belirtilen yasaklara uymaları halinde ciddi manada KOK'ların zaralı etkilerinin azalacağı düşünülmektedir. Diğer taraftan doğal kaynaklı KOK'ların zararlı etkilerinin azaltılması için, çarpık kentleşmeyi engelleyip, kentlerde rüzgar geçiş koridorları oluşturulmalıdır. Böylece kent atmosferinde askıda ya da çökelen KOK'ların rüzgarlar ile süpürülerek boş alanlara uzaklaştırılması sağlanmış olacaktır. Ayrıca daha temiz ve yaşanabilir bir Dünya için, KOK'ların kullanımı ve üretiminin yasaklanmasını sağlayan sözleşmelere, tüm ülkelerin katılımı sağlanmalıdır. Aksi halde KOK'lar her ortamda kalıcı ve oldukça yüksek dirençli yapıları sayesinde, uzak mesafelere rüzgarlar vasıtasıyla kolayca taşınabileceği ve tüm Dünya ülkelerini etkileyebileceği unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

Ali, S. N., Rafique, N., Akhtar, S., Taj, T., & Mehboob, F. (2022). Analysis of multiple pesticide residues in market samples of okra and associated dietary risk assessment for consumers. *Environmental Science and Pollution Research International*.

Armitage, J. M., Hanson, M., Axelman, J., & Cousins, I. T. (2006). Levels and vertical distribution of PCBs in agricultural and natural soils from Sweden. *The Science of the Total Environment*, *371*(1–3), 344–352.

Barbas, B., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B., & Martínez, M. (2018). Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air". *Science of the Total Environment*, *624*, 170–179.

Barron, A. B. (2015). Death of the bee hive: understanding the failure of an insect society. *Current Opinion in Insect Science*, *10*, 45-50.

Basheer, C., Obbard, J. P., & Lee, K. E. (2003). Persistent organic pollutants in Singapore's coastal marine environment: Part 1, Seawater. *Water, Air, and Soil Pollution*, *149*, 295–313.

Bayraktar, H., Paloluoğlu, C., Turalioğlu, F. S., & Gaga, E. O. (2016). A multipoint (49 points) study of dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Erzurum, Turkey by using surrogated snow surface samplers. *Environmental Science and Pollution Research International*, *23*(12), 12400-12413.

Bezza, F. A., & Chirwa, E. M. (2016). Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil. *Chemosphere*, *144*, 635-644.

Bidleman, T. F., Wideqvist, U., Jansson, B., & Söderlund, R. (1987). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Southern Sweden. *Atmospheric Environment*, *21*(3), 641-654.

Biterna, M., & Voutsa, D. (2005). Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions. *Environment International*, *31*(5), 671-677.

Bohlin, P., Jones, K. C., Tovalin, H., & Strandberg, B. (2008). Observations on persistent organic pollutants in indoor and

outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, *42*(31), 7234-7241.

Breivik, K., Armitage, J. M., Wania, F., Sweetman, A. J., & Jones, K. C. (2016). Tracking the global distribution of Persistent Organic Pollutants accounting for E-waste exports to developing regions. *Environmental Science & Technology*, *50*(2), 798-805.

Buccini, J. (2001). Implementing Global Action on KOK Under the Stockholm Convention: Issues and Opportunities. In *Environmental Risks and Global Community, Strategies and,Meeting the Challenges*.

Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M. J., Caballero, G., Barcel, D., & Jone, K. C. (2011). Factors Influencing the Soil_Air Partitioning and the Strength of Soils as a Secondary Source of Polychlorinated Biphenyls to the Atmosphere. *Environtal Science Technology*, *45*, 4785-4792.

Caliskan, B., Kücük, A., Tasdemir, Y., & Cindoruk, S. S. (2020). PAH levels in a furniture-manufacturing city atmosphere. *Chemosphere*, *240*(124757).

Castellano, A. V., Cancio, J. L., Aleman, P. S., & Rodriguez, J. S. (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Ambient Air Particles In The City Of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*, *29*, 475-480.

Chen, S. J., Tian, M., Zheng, J., Zhu, Z. C., Luo, Y., Luo, X. J., & Mai, B. X. (2014). Elevated levels of polychlorinated biphenyls in plants, air, and soils at an E-waste site in Southern China and enantioselective biotransformation of chiral PCBs in plants. *Environmental Science & Technology*, *48*(7), 3847-3855.

Cindoruk, S. S., & Tasdemir, Y. (2010). Dynamics of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs): concentrations, patterns, partitioning, and dry deposition level estimations in a residential site of Turkey". *Environ Monit Assess*, *162*, 67-80.

Cindoruk, S. S., Esen, F., & Tasdemir, Y. (2007). Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey". *Atmospheric Research*, *85*, 338-350.

Cindoruk, S. Sıddık, & Tasdemir, Y. (2007). Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, *85*(3-4), 300-309.

Crimmins, B., & Baker, S. (2006). Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter". *Atmospheric Environment*, *40*, 6764-6779.

Dag, S. S., Aykaç, V. T., Gündüz, A., & Kantarcı, M. (2000). *Türkiye'de Tarım İlaçları Endüstrisi ve Geleceği, Türkiye Ziraat Mühendisliği V*.

Degrendele, C., Audy, O., Hofman, J., Kučerik, J., Kukučka, P., Mulder, M. D., … Lammel, G. (2016). Diurnal variations of air-soil exchange of semivolatile organic compounds (PAHs, PCBs, OCPs, and PBDEs) in a central European receptor area. *Environmental Science & Technology*, *50*(8), 4278-4288.

Dickhut, R., Canuel, M., Gustafson, A., Liu, E., Arzayus, K., Walker, M., … Macdonald, O. (2000). Automotive Sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region". *Environmental Science and Technology*, *34*, 4635–4640.

Dinler, N., Taskin, S., Aktas, F., Karaaslan, S., & Yucel, N. (2021). Effects of preheater load and location on the catalytic converter efficiency during cold start and idling conditions. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 239-247.

Domingo, J. L., & Bocio, A. (2007). Levels of PCDD/PCDFs and PCBs in edible marine species and human intake: a literature review. *Environment International*, *33*(3), 397-405.

Esen F. (2006). Gas/Particle Concentration Distribution and Dry Deposition Amounts of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Bursa Atmosphere. PhD Thesis, Uludağ University, Institute of Science, Bursa, Turkey.

Gaga, E.O. (2004). Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara. Doktora Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.

Gevao, B., Porcelli, M., Rajagopalan, S., Krishnan, D., Martinez-Guijarro, K., Alshemmari, H., … Zafar, J. (2017). Seasonal variations in the atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls in Kuwait. *Chemosphere*, *189*, 652-660.

Gioia, R., Eckhardt, S., Breivik, K., Jaward, F. M., Prieto, A., Nizzetto, L., & Jones, K. C. (2011). Evidence for major emissions of PCBs in the west African region. *Environmental Science & Technology*, *45*(4), 1349-1355.

Gouin, T., Wania, F., Ruepert, C., & Castillo, L. E. (2008). Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment. *Environmental Science & Technology*, *42*(17), 6625-6630.

Grabic, R., Jurcikova, J., Tomsejova, S., Ocelka, T., Halirova, J., Hypr, D., & Kodes, V. (2010). Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svratka and Svitava rivers in the Czech Republic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *29*(3), 550-555.

Gregoris, E., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., De Pieri, S., Donateo, A., … Gambaro, A. (2014). Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols. *The Science of the Total Environment*, *476–477*, 393-405.

Guzzella, L., Roscioli, C., Vigano, L., Saha, M., Sarkar, S. K., & Bhattacharya, A. (2005). *Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower strech of Hugli Estuary*. West Bengal.

Güvenç, D., & Aksoy, A. (2007). *Poliklorlu Bifenillerin Toksikolojisi. Veteriner Hekimler Derneği Dergisi*. *78*, 17-25.

Hardman Reis, T. (2017). Stockholm convention on persistent organic pollutants 2001 (UNEP) (POPs). In *Multilateral Environmental Treaties* (pp. 354-363). Edward Elgar Publishing.

Helm, P. A., & Bidleman, T. F. (2003). Current combustion-related sources contribute to polychlorinated naphthalene and dioxin-like polychlorinated biphenyl levels and profiles in air in Toronto, Canada. *Environmental Science & Technology*, *37*(6), 1075-1082.

Hidayati, N. V., Asia, L., Khabouchi, I., Torre, F., Widowati, I., Sabdono, A., … Syakti, A. D. (2021). Ecological risk assessment of persistent organic pollutants (POPs) in surface sediments from aquaculture system. *Chemosphere*, *263*(128372).

Huang, Y., Zhang, R., Li, K., Cheng, Z., Zhong, G., Zhang, G., & Li, J. (2017). Experimental study on the role of sedimentation and degradation processes on atmospheric deposition of persistent organic pollutants in a subtropical water column. *Environmental Science & Technology*, *51*(8), 4424-4433.

Introduction to Hazardous Waste Identification, Code of Federal

Regulations, Title 40 Parts 261. (2003). In *Government Printing Office*. U.S; Washington, D.C.

Jariyasopit, N., Tung, P., Su, K., Halappanavar, S., Evans, G. J., Su, Y., … Harner, T. (2019). Polycyclic aromatic compounds in urban air and associated inhalation cancer risks: A case study targeting distinct source sectors. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, *252*(Pt B), 1882-1891.

Katsoyiannis, A., & Samara, C. (2004). Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: occurrence and removal. *Water Research*, *38*(11), 2685-2698.

Kaygısız, H. (2003). *Tarımda İlaçlı Mücadelenin Temel Prensipleri (Genişletilmiş 2.Baskı)*.

Klöpffer, W., & Wagner, B. O. (2007). Persistence revisited. *Environmental Science and Pollution Research International*, *14*(3), 141-142.

Köhler, H. R., & Triebskorn, R. (2013). Wildlife ecotoxicology of pesticides: can we track effects to the population level and beyond? *Science (New York, N.Y.)*, *341*(6147), 759-765.

Lacovidou, E., Mandalakis, M., & Stephanou, E. G. (2009). Occurrence and diurnal variation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the background atmosphere of Eastern Mediterranean. *Chemosphere*, *77*(9), 1161-1167.

Lakovides, M., Apostolaki, M., & Stephanou, E. G. (2021). PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the atmosphere of Eastern Mediterranean: Investigation of their occurrence, sources and gas-particle partitioning in relation to air mass transport pathways. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, *244*(117931).

Lammel, G., Audy, O., Besis, A., Efstathiou, C., Eleftheriadis, K., Kohoutek, J., … Vrana, B. (2015). Air and seawater pollution and air-sea gas exchange of persistent toxic substances in the Aegean Sea: spatial trends of PAHs, PCBs, OCPs and PBDEs. *Environmental Science and Pollution Research International*, *22*(15), 11301-11313.

Lee, B. K., & Lee, C. B. (2004). Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea". *Atmospheric Environment*, *38*, 863-871.

Li, Yali, Lohmann, R., Zou, X., Wang, C., & Zhang, L. (2020). Air-

water exchange and distribution pattern of organochlorine pesticides in the atmosphere and surface water of the open Pacific ocean. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, *265*(Pt A), 114956.

Li, Yingming, Wang, P., Ding, L., Li, X., Wang, T., Zhang, Q., … Wei, F. (2010). Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls around a steel plant area, northeast China. *Chemosphere*, *79*(3), 253-258.

Liang, Y., Tse, M. F., Young, L., & Wong, M. H. (2007). Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong. *Water Res*, *41*, 1301-1311.

Mahmood, A., Malik, R. N., Li, J., & Zhang, G. (2014). Human health risk assessment and dietary intake of organochlorine pesticides through air, soil and food crops (wheat and rice) along two tributaries of river Chenab, Pakistan. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, *71*, 17-25.

Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., & Albanis, T. (2000). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece". *Chemosphere*, *41*, 1845-1855.

Müezzinoğlu, A., & Bayram, A. (2000). Evaluation of some air pollution indicators in Turkey". *Environment International*, *153*, 1093-1102.

Na, G., Liu, C., Wang, Z., Ge, L., Ma, X., & Yao, Z. (2011). Distribution and characteristic of PAHs in snow of Fildes Peninsula". *Journal of Environmental Sciences*, *3*(9), 1445-1451.

Obrist, D., Zielinska, B., & Perlinger, J. A. (2015). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U.S. remote forests. *Chemosphere*, *134*, 98-105.

Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., & Holsen, T. M. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment*, *227*(1), 57-67.

Özcan, R., Büyükpınar, Ç., & Bakırdere, S. (2020). Determination of fipronil and bixafen pesticides residues using gas chromatography mass spectroscopy with matrix matching

calibration strategy after binary dispersive liquid-liquid microextraction. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, *55*(12), 1041-1047.

Öztaş N. B. (2008). Pestıcide Pollution in Surface and Ground Water of an Agricultural Area, Kumluca, Turkey. PhD Thesis, Middle East Technical University, Ankara, Turkey.

Paloluoğlu C. (2008). Erzurum şehir merkezinde polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) konsantrasyonlarının alansal dağılımı, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, Türkiye, 2008.

Paloluoğlu C. (2016). Erzurum'da Çeşitli Örnekleme Yöntemleri Kullanılarak Farklı Ortamlarda Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.

Polkowska, Z., Cichała-Kamrowska, K., Ruman, M., Kozioł, K., Krawczyk, W. E., & Namieśnik, J. (2011). Organic pollution in surface waters from the Fuglebekken basin in Svalbard, Norwegian Arctic. *Sensors (Basel, Switzerland)*, *11*(9), 8910-8929.

Pongpiachan, S. (2016). Incremental lifetime cancer risk of $PM_{2.5}$ bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) before and after the wildland fire episode. *Aerosol and Air Quality Research*, *16*(11), 2907-2919.

Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., & Campell, S. (2004). Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tempa Bay. *Atmospheric Environment*, *38*, 6005-6015.

Praipipat, P., Rodenburg, L. A., & Cavallo, G. J. (2013). Source apportionment of polychlorinated biphenyls in the sediments of the Delaware River. *Environmental Science & Technology*, *47*(9), 4277-4283.

Pratt, G. C., Herbrandson, C., Krause, M. J., Schmitt, C., Lippert, C. J., McMahon, C. R., & Ellickson, K. M. (2018). Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites. *Atmospheric Environment (Oxford, England: 1994)*, *179*, 268-278.

Qu, C., Albanese, S., Lima, A., Hope, D., Pond, P., Fortelli, A., … De Vivo, B. (2019). The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in

the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes. *Environment International*, *124*, 89-97.

Riberio, C. A. O., Vollaire, Y., Sanchez-Chardi, A., & Roche, H. (2005). Bioaccumulation and the effects of organo chlorine pesticides, PAH and heavy metaşs in the Eel (Anguilla anguilla) at the Camargue Nature Reserve, France. *France. Aquatic Toxicology*, 1-17.

Sánchez-Bayo, F., Goulson, D., Pennacchio, F., Nazzi, F., Goka, K., & Desneux, N. (2016). Are bee diseases linked to pesticides? - A brief review. *Environment International*, *89–90*, 7-11.

Sawyer, C. N., Mccarty, P. L., & Parkın, G. F. (1994). Chemistry for environmental engineering. *Chemistry for Environmental Engineering*.

Singh, D. K., Kawamura, K., Yanase, A., & Barrie, L. A. (2017). Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons, aromatic ketones, carboxylic acids, and trace metals in arctic aerosols: Long-range atmospheric transport, photochemical degradation/production at polar sunrise. *Environmental Science & Technology*, *51*(16), 8992-9004.

Taşdemir, Y., & Esen, F. (2004). Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*, *41*, 1288-1301.

Terzi, E., & Samara, C. (2005). Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece. 2005". *Atmospheric Environment*, *39*, 6261-6270.

Tiryaki, O. (2006). Method validation for the analysis of pesticide residues in grain by thin-layer chromatography. *Accreditation and Quality Assurance*, *11*(10), 506-513.

Tiryaki, O., & Baysoyu, D. (2008). Estimation of the efficiencies and uncertainties of the extraction and cleanup steps of pesticide residue determination in cucumber using 14C-carbaryl. *Accreditation and Quality Assurance*, *13*(2), 91-99.

Trojanowicz, M. (2020). Removal of persistent organic pollutants (POPs) from waters and wastewaters by the use of ionizing radiation. *The Science of the Total Environment*, *718*(134425).

Usman, A., Jabir, H. S., Adeel, M., Jun, L., Gan, Z., Kevin, C. J., & Riffat, N. M. (2015). Influential role of black carbon in the soil-air partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Indus

River Basin. *Pakistan. Chemosphere*, *134*, 172-180.

Vecchiato, M., Zambon, S., Argiriadis, E., Barbante, C., Gambaro, A., & Piazza, R. (2015). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Antarctic ice-free areas: Influence of local sources on lakes and soils. *Microchemical Journal*, *120*, 26-33.

Violi, A., Cormier, S., Gullett, B., Jansson, S., Lomnicki, S., Luyet, C., … Zimmermann, R. (2021). Combustion by-products and their health effects: Summary of the 16th international congress. *Fuel (London, England)*, *283*(118562).

Wang, Z., Xie, Z., Möller, A., Mi, W., Wolschke, H., & Ebinghaus, R. (2015). Estimating dry deposition and gas/particle partition coefficients of neutral poly-/perfluoroalkyl substances in northern German coast. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, *202*, 120-125.

Wiegel, J., & Wu, Q. (2000). Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. *FEMS Microbiology Ecology*, *32*(1), 1-15.

Wong, F., Robson, M., Diamond, M. L., Harrad, S., & Truong, J. (2009). Concentrations and chiral signatures of POPs in soils and sediments: a comparative urban versus rural study in Canada and UK. *Chemosphere*, *74*(3), 404-411.

Wu, J., Ee, H. K., & Lee, H. K. (2005). Automated dynamic liquid-liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromotography-ultraviolet detection fort he determination of phenoxy acid herbicides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, *1082*, 121-127.

Xu, C., Niu, L., Zou, D., Zhu, S., & Liu, W. (2019). Congener-specific composition of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-air partitioning and the associated health risks". *Science of the Total Environment*, *684*, 486-495.

Yeo, H. G., Choi, M., Chun, M. Y., Kim, T. W., Cho, K. C., & Sunwoo, Y. (2004). Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea. *Science of the Total Environment*, *324*, 261-270.

Yıldız, M., Gürkan, M. O., Turgut, C., Kaya, Ü., & Ünal, G. (2005). *Tarımsal Savaşımda Kullanılan Pestisitlerin Yol Açtıgı Çevre Sorunları* (V. I. T. Z. M. Kongresi, Ed.). Ankara.

Yu, S. Y., Liu, W. J., Xu, Y. S., Zhao, Y. Z., Cai, C. Y., Liu, Y., … Liu,

W. X. (2019). Organochlorine pesticides in ambient air from the littoral cities of northern China: Spatial distribution, seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment. *The Science of the Total Environment*, *652*, 163-176.

BÖLÜM 4

İÇ MEKÂN HAVADASINDAKİ UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN FOTOKATALİTİK GİDERİMİ

Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Hakkı KARAKAŞ[1]

[1]Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 69100 Bayburt, Türkiye (ihkarakas@bayburt.edu.tr)

GİRİŞ

VOC kısaltması, uçucu organik bileşikler grubu anlamına gelir. Uçucu organik bileşikler havada gaz ve buhar halinde bulunan organik kökenli maddeleri kapsamaktadır. Havada gaz halde bulunan çeşitli hidrokarbonlar, alkoller, aldehitler ve organik çözücüler bu gruba dâhil edilmektedir. Herhangi bir zamanda soluduğumuz havada, yüzlerce ayrı bileşik bulunabilir. Bu durum insan sağlığı açısından bir tehdit oluşturabilir.

VOC'ler çok çeşitli farklı kaynaklardan salınmaktadır. Atmosferik havadaki varlıkları, genellikle bitkilerdeki metabolik süreçler, çürüme veya ayrışma gibi biyolojik süreçlerden, fosil yakıtların eksik yanmasından dolayı özellikle araç emisyonlarından veya endüstriyel veya ticari faaliyetlerin sonucu ortaya çıkan yan ürünlerden, tarım ilaçlarından vb. kaynaklanmaktadır. İç mekân havasındaki olası VOC kaynakları ise zemin, duvar ve tavan kaplamaları, boyalar, vernikler, yapıştırıcılar veya mobilya ve dekorasyonda kullanılan malzemeler gibi inşaat ve iç dekorasyonda kullanılan ürünler ve malzemelerdir. Ayrıca, vücut bakım ürünleri, temizlik malzemeleri ve hobi ürünlerinin yanı sıra tütün dumanı ve hatta yiyecek hazırlama ve insan metabolik süreçleri de önemli bir VOC kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Atmosferik havadaki VOC kaynaklarına kıyasla, iç mekân havasında bulunan VOC'ler, insanlar zamanlarının büyük bir bölümünü iç mekânlarda geçirdiği için sağlık üzerindeki etkileri açısından genellikle daha büyük önem taşır.

Atmosferdeki ya da iç mekânlardaki hava kirliliği noktasal ya da noktasal olmayan çok çeşitli kaynaklara sahiptir. Havadaki kirleticiler

sudaki kirleticilerle karşılaştırıldıklarında, çok daha hızlı yayınım gösterdikleri bilinmektedir. Bu nedenle, su kirliliğine göre kontrol edilmeleri çok daha zordur. Bu nedenle, hava kirliliğinin kontrolü ve önlenmesi, gelişmiş ya da gelişmekte olan ülkeler için birçok zorlu meseleyi beraberinde getirmektedir. Hava kirliliği, Dünya'nın birçok bölgesinde hızlı bir şekilde artarken, temiz havaya olan ihtiyaç da her geçen gün artmaktadır. Dolayısıyla, daha verimli ve çevre dostu hava temizleme teknolojilerine her geçen gün daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır.

HAVA KİRLİLİĞİNİN SAĞLIK ve ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ

Hava kalitesinin insan sağlığı üzerindeki muhtemel etkileri konusunda artan bir endişe vardır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) raporlarına göre, hava kirliliği, dış veya iç havasının uçucu organik bileşikler (VOC'ler), karbon monoksit (CO), azot içeren bileşikler (NO_x) ve kükürt içeren bileşikler (SO_x) gibi organik ve inorganik kimyasal kirleticiler ve bakteriler, virüsler ve mantarlar gibi zararlı patojenler tarafından kirlenmesi olarak tanımlanmaktadır.

Bu türlerin büyük bir bölümü, çok çeşitli amaçlarla fosil yakıtların yakılması sonucu açığa çıkarlar ve bu kirleticilere yoğun maruz kalan insanlarda potansiyel olarak kronik solunum ve akciğer hastalıklarının yanı sıra kardiyopulmoner ve akciğer kanserlerine neden olabilme potansiyeline sahiptirler. WHO tarafından 2014 yılında yayınlanan bir sağlık raporunda, sadece 2012 yılında tüm Dünya üzerinde yaklaşık 7 milyon kişinin hava kirliliğine maruz kalma

neticesinde öldüğü bildirilmektedir (WHO, 2014).

İnsan sağlığıyla ilgili kaygılara ek olarak, hava kirliliği bulunduğu bölgedeki flora ve faunanın hayatta kalmasını ve/veya devamlılığının sağlanması üzerine de muhtemel zararlı etkileri olabileceği için doğal çevre açısından da önemli bir endişe kaynağıdır. Ayrıca, yine hava kirliliği neticesinde ortaya çıkan asit yağmuru ve mantar oluşumu gibi etkenler de doğal çevre açısından bir tehdit oluşturmaktadır.

Organik kimyasalların insan sağlığına zarar verebilme potansiyelleri değişkenlik gösterebilmektedir. Bazı organik maddeler yüksek derecede toksik etkiler gösterebilirken bazılarının ise insan sağlığı üzerinde bilinen hiçbir etkisi yoktur.

Diğer taraftan birçok toksik özellikli madde gibi, organik maddelerinde insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerinin şiddeti, organik kirleticinin doğası ve özellikleri, maruz kalma düzeyi ve maruz kalma süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Yoğun miktarlarda, organik maddelere maruz kalan insanlarda, göz problemleri, baş ağrısı, alerjik cilt reaksiyonları, nefes darlığı, mide bulantısı, kusma, baş dönmesi, halsizlik ve yorgunluk gibi çeşitli semptomlar görülebilir (Salthammer, Mentese, & Marutzky, 2010).

İÇ MEKANLARDA HAVA KİRLİLİĞİNE SEBEP OLAN ETKENLER

İç mekanlarda hava kirliliğine sebep olan etkenler genellikle partikül kirleticiler ve gaz kirleticiler olmak üzere iki başlık altında incelenir. Partikül kirleticiler, PM 10, PM 2.5 gibi isimlerle anılırlar

ve yüksek performanslı gaz filtreleri ile etkili bir şekilde giderilebilmektedirler. Fakat gaz haldeki kirleticiler, kolayca giderilemezler. Uçucu organik bileşikler (VOC'ler), en yaygın karşılaşılan gaz kirletici türlerinden birisidir. Havada bulunan, çeşitli alkoller, aromatikler (benzen, etilbenzen, toluen, ksilen, vb.), aldehitler (asetaldehit, formaldehit vb.) ve halokarbonları en yaygın karşılaşılan uçucu organik kirleticilerdir (Brown, Sim, Abramson, & Gray, 1994). Bunların haricinde bazı tüketim ürünlerinin, kokulandırıcılar ve bazı mobilyaların da ortam havasına organik kirletici salınımı yaptıkları bilinmektedir (Tang, Misztal, Nazaroff, & Goldstein, 2016). Hatta insan vücudundan salınan gıda atıklarından kaynaklanan amonyak, tiyoller, amin vb. kokulu gazlar ve organik maddelerinde havada organik kirletici oluşturdukları rapor edilmektedir (Schiffman & Williams, 2005). Birçok ev ürünlerinin üretiminde, organik kimyasallar yaygın olarak kullanılmaktadır. Vernikler ve cilalar, kozmetik ürünleri, yağlar, yapıştırıcılar, boyalar, çeşitli organik çözücüler, ahşap koruyucular, aerosol spreyler, temizleyiciler ve dezenfektanlar, oda spreyleri, depolanan yakıtlar ve otomotiv ürünleri, hobi malzemeleri, kuru temizlenmiş giysiler, çeşitli böcek ilaçları gibi ürünler yüksek miktarlarda organik kirletici içerirler.

Bilim insanları genellikle, VOC'leri, çok uçucu organik bileşikler (VVOC) ve yarı uçucu organik bileşikler (SVOC) olmak üzere iki ayrı başlık altında değerlendirmektedir. Havadaki toplam VOC konsantrasyon toplamı, bu iki tür VOC bileşenlerinin toplamına eşittir. Uçucu organik bileşikler (VOC'ler), belirli katılardan veya sıvılardan salınmaktadır. VOC salınımına neden olan oldukça fazla sayıda ticari

ürün bulunmaktadır. Bu ürünlerden salınan bazı VOC türleri insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler gösterebilme potansiyeline sahip olan çeşitli zararlı kimyasal maddeler içerir. Dahası genellikle iç mekânlarda ölçülen VOC konsantrasyonları, dış mekanlarda ölçülen konsantrasyonlara göre çok daha yüksektir.

İnsanoğlu, ortam havasının temiz olmasının en az içme suyu kadar önemli olduğunu sonradan fark etmiştir. Oysaki günümüz modern insanları zamanlarının %90'ından daha fazlasını kapalı iç mekânlarda geçirirler (Nazaroff & Goldstein, 2015). Kapalı ve havalandırılmayan mekânlarda bulunan insanlar, bol miktarda organik kirletici içeren kirli havaya maruz kalırlar.

ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN UYGULANMAKTA OLAN YÖNTEMLER

Hava kirliliğinin zararlı etkilerini ortadan kaldırmaya yönelik çalışmalar, yeni kirliklerin oluşmasının önlenmesi ve hâlihazırda var olan kirliliklerin giderilmesine yönelik çalışmalar olmak üzere olmak üzere iki başlık altında incelenebilir. Buna göre, kirlilik oluşumunu engellemeye yönelik çalışmalar kapsamında, fosil yakıtların tüketiminin azaltılması ve bunun yerine alternatif yakıtların kullanımının arttırılması, iyileştirilmiş endüstriyel süreçler ve verimlilikler ve iyileştirilmiş arıtma gibi çeşitli stratejiler araştırılmaktadır. Hâlihazırda, var olan kirliliklerin giderilmesine yönelik çalışmalar kapsamında ise birçok yeni arıtım teknolojisi geliştirilmekte ya da mevcut arıtma teknikleri güncel teknolojilerle sürekli geliştirilerek kirliliklerin gideriminde kullanılmaktadır.

Havadaki organik kirleticilerin konsantrasyonunun çok düşük olabildiği bilinmektedir. Dolayısıyla adsorbsiyon ve diğer geleneksel arıtım teknolojilerinin bu kirleticilerin giderimi için genellikle uygun olmayabilir. Fotokataliz prosesi, havada bulunan az miktardaki kirleticinin etkili bir şekilde giderimi için geleneksel yöntemlere göre çok daha etkili olabilmektedir. Günümüzde, ortam havasındaki gaz kirleticilerin giderimi için çok kabul gören yaklaşımlar, karbon esaslı filtrelerle gerçekleştirilen adsorpsiyon teknolojileridir (Haghighat et al., 2008). Fakat bu konuda daha önce yapılan bazı bilimsel değerlendirmelerde, adsorpsiyon teknolojisinin çok düşük konsantrasyonlarda VOC içeren ortamlarda hava temizlemede yetersiz kalabildiği ifade edilmektedir (Carter, Katz, Speitel, & Ramirez, 2011). Dahası, nemli hava koşullarında karbon bazlı filtrelerin etkinliklerinin önemli derecede azaldığı da bilinmektedir (J. Li, Li, Liu, Xia, & Xi, 2008). Havadaki organik kirleticilerin arıtımı için iyonizasyon, ultraviyole temelli dezenfeksiyon ve plazma gibi yöntemler de uygulanabilmektedir. Fakat bu teknolojilerde, istenmeyen bir yan ürün olarak ozon salınımı gerçekleşir ve ozonun insan sağlığını üzerinde ciddi olumsuz etkilere sahip olduğu bilinmektedir (Siegel, 2016). Katalitik bozunmaya dayanan kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilen arıtım yöntemlerinde ise, genellikle katalizör olarak nadir bulunan ve yüksek maliyetli soy metallerin kullanılması ve yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Ayrıca katalizörlerin çoklu kullanımlarının ardından aktivitelerinin azaldığı da bilenmektedir (H. Huang, Xu, Feng, & Leung, 2015).

Günümüzde, havadaki kirleticilerinin giderilebilmesi için

elektrostatik hava temizleme, filtrasyon ve adsorpsiyon gibi yöntemler en yaygın kullanılan yöntemlerdir (Bolashikov & Melikov, 2009; Zhang et al., 2011). Bununla birlikte, bu yöntemler hemen hemen tümü fiziksel giderim yöntemleri olup sürekli filtre değiştirme, malzeme değiştirme, temizleme gereksinimi gibi önemli dezavantajlara sahiptirler. Dahası bu proseslerin bazılarında ikincil atıklar oluşur ve bu atıkların imha edilmesi gerekmektedir.

Diğer taraftan, ultraviyole radyasyon ve ozon dezenfeksiyonu gibi yöntemler, patojenleri yok etmek için yaygın kullanılan teknikler olarak ortaya çıkmıştır. Ancak bu metotların insan sağlığına zarar verebilme potansiyelleri vardır (Bolashikov & Melikov, 2009; Chen, Yang, Mak, & Chan, 2010; Kowalski, 2010). Bu nedenle, mümkün olduğu kadar geniş bir yelpazedeki hava kirleticilerini tam ve etkili bir şekilde giderebilmek için etkili, güvenli ve ucuz bir teknik geliştirmeye kritik bir ihtiyaç vardır.

Geleneksel yöntemler için yukarıda verilen sınırlamalar göz önüne alındığında, fotokataliz prosesi, iç mekânların havasındaki uçucu organik maddelerin giderimi için umut verici bir teknoloji olarak görülebilir. Fotokataliz prosesi ile iç mekanlarda hava kirliliğine neden olan çok çeşitli gaz kirleticiler yeterli foton sağlandığı sürece yüksek nem koşulları altında bile neredeyse tamamen mineralize edilerek zararsız CO_2 ve H_2O'ya indirgenebilmektedir (Y. Huang et al., 2016; Mo, Zhang, Xu, Lamson, & Zhao, 2009; Weon et al., 2018).

Fotokataliz, hava temizleme için kullanılabilecek en umut verici yöntemlerden biridir. Fujishima ve Honda tarafından yapılan öncü çalışma (Fujishima & Honda, 1972), fotokataliz yöntemini ortaya

çıkarmış ve bu proses sudaki ve havadaki çeşitli organik kirleticilerin etkili bir şekilde giderimleri için umut veren bir prosese dönüşmüştür.

Fotokataliz, çevre açısından ikincil atıklar oluşturmaması, doğal çevreye zarar vermemesi, düşük maliyetli olması, düşük enerji tüketimi, kirleticilerin tam mineralizasyonunu sağlama gibi önemli üstünlükleri ile yeni nesil hava ve su temizleme teknolojileri arasında en uygulanabilir bir alternatif olarak birçok araştırmacı tarafından aktif olarak araştırılmaktadır. Fotokataliz, özel şartlar gerektirmeden ortam koşullarında hava kirleticilerini zararsız maddeler olan CO_2 ve H_2O'ya kadar ayrıştırabilmektedir. Bu etkili giderim yeteneği, fotokataliz proseslerini özellikle iç mekânlardaki hava kirleticilerin etkili bir şekilde giderimi için oldukça iyi bir alternatif haline getirmektedir.

FOTOKATALİZ

Fotokatalizör olarak yarı iletken nanoparçacıkları kullanarak gerçekleştirilen fotokataliz prosesleri günümüzde en popular çevresel nanoteknoloji uygulamaları arasındadır. Fotokataliz proseslerinin atık sularda bulunan organik kirleticilerin degradasyonunda etkili olduğu gibi havada bulunan uçucu organik bileşiklerinde (VOC'ler) gideriminde oldukça etkili oldukları bilinmektedir. Üstelik bu giderim, ortam koşullarında ve organik kirleticileri tamamen mineralize ederek CO_2 ve H_2O'ya kadar ayrıştırabilmektedir. Dolayısıyla organik kirleticilerin fotokatalitik oksidasyona dayalı degradasyonu, hava temizleme içinde gelecek vadeden önemli bir teknolojidir.

Fotokataliz süreci, katalizörün bant genişliğinden (E_g) daha yüksek enerjiye sahip fotonların katalizör tarafından absorblanmasıyla

başlar. Bir foton bir yarı iletken tarafından absorblandığında malzeme üzerinde bir uyarma gerçekleşir (Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995). Bu uyarımın sonucu olarak, elektronlar değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) doğru uyarılır ve eş zamanlı olarak değerlik bandında delikler oluşur. Fotojenere edilmiş elektronların ve deliklerin çoğu, fotokatalizörün yüzeyine ulaşmadan önce yeniden birleşse de, sonunda fotokatalizörün yüzeyine ulaşan küçük bir yük taşıyıcı fraksiyonu VOC bozunmasını başlatabilir. Yüzeydeki elektronlar esas olarak dioksijen ile reaksiyona girerek süperoksit radikalleri üretirken delikler suyu hidroksil radikallerine oksitlemek için kullanılabilir. Üretilen reaktif oksijen türleri, absorbe edilmiş gaz kirleticilerle reaksiyona girer ve bunları CO_2 ve H_2O'ya kadar mineralize eder (Ilan, Czapski, & Meisel, 1976; Wu, Changzhong, & Roy, 2015).

Fotokatalitik hava temizleme prosesinin başarılı bir performansı sergileyebilmesi, büyük ölçüde güçlü ve stabil bir kaynaktan foton yayınımının sağlanması ve yarı iletken fotokatalizörün üzerine gelen fotonu absorplayabilme kapasitesine bağlıdır. Dahası fotokatalitik reaksiyonlar genellikle kirleticinin katalizör yüzeyinde adsorbsiyonu ile gerçekleşir. Bu nedenle, fotokatalizörlerin adsorpsiyon özellikleri ve dolayısıyla yüzey özellikleri de proses verimi üzerinde etkilidir. Özellikle sürekli çalışan bir fotokataliz sisteminde, proses süresince fotokatalizörün aktif yüzeylerinin, ara ürünler ve diğer maddelerin katalizör yüzeyinde birikmesinin engellenmesi bu prosesin gerçek çevre arıtma sistemlerinde uzun vadeli, yüksek verimli, stabil ve pratik bir şekilde çalışabilmesi için hayati önem taşımaktadır (Weon, He, &

Choi, 2019).

Hava temizleme için geliştirilen fotokatalitik malzemeler ve teknolojiler, büyük ölçüde, uygun dalga boylarındaki radyasyonun birçok yarı iletken tarafından absorplanması ilkesine dayanır. Bu işlem neticesinde, havada bulunan organik kirleticileri parçalayabilen reaktif oksijen türleri açığa çıkar. Fotokatalitik süreçlerin basitliği, esnekliği ve etkinliği, havadaki kirleticilerin temizlenmesi için benzersiz avantajlar sunmaktadır (Mo et al., 2009; Zhao & Yang, 2003). Buna göre, bu avantajlar şöyle özetlenebilir. Fotokataliz prosesi ortam koşullarında hava kirleticilerinin tamamen mineralizasyonunu mümkün kılmaktadır. Bu proses her tür hava kirleticisini ortadan kaldırma potansiyeline sahiptir.

Fotokataliz prosesi, havadaki kirleticileri CO_2 ve H_2O gibi, toksik olmayan nihai ürünlere kadar ayrıştırabilir. Ancak havada bulunan patojenlerin dezenfeksiyonu ve katı kimyasal kirleticilerin bozunması sonucu bazı zayıf ve/veya seyreltik asitlerin yanı sıra ara organik bileşikler de oluşabilir.

Titanyum dioksit (TiO_2) bileşiğinin fotokatalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda, günümüze kadar havada yaygın olarak bulunan organik kirleticilerden, poliklorobifeniller (Carey, Lawrence, & Tosine, 1976), klorometanlar (Hsiao, Lee, & Ollis, 1983; Pruden & Ollis, 1983a), trikloretilen ve dikloroasetaldehit (Pruden & Ollis, 1983b) birçok toksik maddenin başarılı bir şekilde giderilebildiği rapor edilmiştir. Ayrıca, Matsunaga ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada (Matsunaga, Tomoda, Nakajima, & Wake, 1985), yine fotokataliz tekniği ile Lactobacillus acidophilus, Saccharomyces cerevisiae ve

Escherichia coli gibi bazı önemli patojenleri yok ederek, bu yöntemi ilk kez dezenfeksiyon amaçlı kullandıklarını rapor etmişlerdir.

Fotokatalitik hava temizlemenin gerçek arıtma sistemlerinde kullanımı sınırlandıran ve aşılması gereken iki önemli mücadele alanı bulunmaktadır. Bu problemler fotokatalizörlerin görünür ışıkla aktivasyonu ve kullanılan fotokatalizörlerin bir kaç döngü kullanımdan sonra ortaya çıkan deaktivasyonudur.

Bununla birlikte, bant genişliği E_g = 3,2 eV olan TiO_2, yalnızca 400 nm'den daha kısa dalga boylarını absorplayabilmektedir. Diğer taraftan güneş ışığının yalnızca yüzde birkaçı elektromanyetik dalga spektrumunun bu bölgesinde (<400nm) yayınım yapmaktadır. Bu nedenle, TiO_2 ile gerçekleştirilen fotokataliz prosesleri kapalı ortamlarda verimli çalışamaz. Benzer şekilde iç mekan aydınlatmaları olarak yaygın şekilde kullanılan floresan ve halojen lambalar da düşük miktarda UV yayınımı yapmaktadırlar ve bu nedenle TiO_2 bazlı fotokatalizörlerin etkinleştirilmesinde verimsiz kalmaktadırlar. Bu nedenle, özellikle fotokatalitiz yöntemiyle iç mekân havasının etkili bir şekilde temizlenebilmesi için gün ışığı ile aktifleşen ve görünür ışığı aktif bir şekilde kullanan yüksek verimli fotokatalizörlerin geliştirilmesi bu prosesin geleceği açısından oldukça önemlidir (Asahi, Morikawa, Ohwaki, Aoki, & Taga, 2001; Kim et al., 2016; Y. Li et al., 2016). Aksi takdirde, iç mekanlarda kullanılan fotokatalitik hava temizleyicilerin, kapalı sistemler olarak tasarlanmaları yada bu sistemlerde UV ışık kaynağı olarak genellikle zararsız olarak nitelenen UV-A tipi lambaların kullanılması gerekmektedir.

Ek olarak, kullanılabilir ve stabil çalışan bir fotokatalitik hava

temizleme ünitesi kurabilmek için kullanılan fotokatalizörlerin deaktivasyona karşı dirençli olması gerekmektedir. Uzun süreli kullanımlar süresince, gaz kirleticilerin bozunması ile oluşan ara ya da yan ürünler, fotokatalizörlerin yüzeyinde birikmek suretiyle aktif bölgeleri bloke edebilirler ve bu durum katalizörün deaktivasyonuna neden olmaktadır (Mo et al., 2009; Weon & Choi, 2016).

Fotokatalizörlerin havadaki kirleticilerin gideriminde kullanılabilmeleri için işlem sonunda temiz havaya karışmamaları ve ikincil bir kirlilik oluşturmamaları da önemli bir husustur. Bu durumu önlemek için havanın arıtımında kullanılmadan önce, kullanılacak fotokatalizörlerin katı destekler üzerinde hareketsiz hale getirilmesi önerilmektedir.

Fotokatalitik hava arıtma teknolojilerinin günlük hayatımızda daha fazla kullanılabilir olması için hem görünür ışıkta aktifleşen ve hem de deaktivasyona dirençli fotokatalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

ORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN FOTOKATALİTİK TEKNOLOJİLER

Fotokatalitik hava temizlemenin, genel arıtma kapasitesi büyük ölçüde ortama sağlanan foton akısıyla sınırlıdır. Buna göre dış ortamlarda, büyük ölçekli bir foton akışının sağlamanın oldukça güç bir durum olduğu dikkate alındığında, fotokatalitik hava temizleme proseslerinin, kapalı ortamlardaki havanın temizlenmesinde çok daha verimli ve etkili olabileceği tahmin edilmektedir.

Bununla birlikte, fotokatalitik hava temizleme süreçlerinin, pratik

uygulamalarda kullanımını sınırlayan iki temel faktör vardır. Bu faktörlerden ilki, ortam ışığının çoğunlukla görünür ışık ve kızılötesi dalgalarından oluşmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Diğer faktör ise fotokatalizörlerin kirlenmesi veya zamanla aktivitelerinin azalmasından dolayı kullanılamaz ya da işlev göremez hale gelmeleridir.

Günümüze kadar, fotokatalitik hava arıtma teknolojileri üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Fakat bu prosesin gerçek arıtma sistemlerinde uygulanabilmesi için hala üzerinde çalışılması gereken problemler bulunmaktadır. Kirlenmiş havanın fotokataliz proseslerinde kullanılabilirliliğini kısıtlayan temel faktörler, proseslerde kullanılan fotokatalizörlerin aktivitelerinin nispeten düşük olması ve fotokatalizörlerin tekrarlı kullanımını engelleyen katalizör deaktivasyonu gibi faktörlerdir (Weon et al., 2019).

Atık su arıtımında olduğu gibi hava temizleme süreçleri için de en yaygın kullanılan fotokatalizör TiO_2'dir. Ancak titanyum dioksitin görünür ışığı absorblama yeteneği son derece düşüktür. Dolayısıyla TiO_2, görünür ışık radyasyonu altında son derece sınırlı bir fotokatalitik aktivite sergileyebilmektedir. Titanyum dioksitin görünür ışık radyasyonu ile fotokatalitik aktivitelerini arttırabilmek amacıyla, çok sayıda farklı türlerden malzeme ile kompozitleri hazırlanmış ve elde edilen kompozit malzemelerin fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Fakat bu çalışmaların büyük bir bölümünde fotokatalitik aktivitede hissedilir ve önemli bir artış sağlanamazken, az sayıdaki bazı çalışmalarda fotokatalitik aktivitede artış sağlanabildiği bildirilmektedir. Fotokatalizörlerin kirlenmesi ve/veya deaktivasyonu, fotokatalitik arıtım süreçlerinin pratik uygulamalar için

uygulanabilirliklerini kısıtlayan önemli bir diğer problemdir. Fakat bu problem hakkında henüz çok az şey bilinmekle beraber, çok daha fazla bilimsel çalışmanın yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Günümüzde, gerek sudaki gerekse de havadaki kirleticilerin fotokatalitik süreçlerle giderimi üzerine yapılan bilimsel çalışmaların büyük bir bölümü, fotokatalizör olarak kullanılmak üzere yeni malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve bu yeni fotokatalizörlerin fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesine odaklanmaktadır. Fakat bu çalışmaların büyük bir bölümünde, kullanılan katalizörlerin uzun süreli kullanımlardan sonra kimyasal kararlılıkları ve fotokatalitik aktivitelerinde değişim olup olmadığı incelenmemiştir.

Fotokatalitik reaksiyonlar, katalizörlerin yüzeylerinde gerçekleşen kimyasal süreçlerdir. Oysaki, havadaki uçucu organik bileşiklerin (VOC), bozunması sırasında, çoğunlukla kimyasal açıdan oldukça karalı yapıda olan karbon esaslı kalıntıların ve/veya heteroatom içeren bazı inorganik ürünlerin ortaya çıkabildiği bilinmektedir. Bu maddelerin katalizör partiküllerin yüzeyinde birikmesi halinde, yüzey kirlenmesine bağlı olarak katalizörün aktivitesinde önemli bir azalma olması muhtemeldir. Bu nedenle söz konusu yüzey kirlenmesinin oluşumu, önlenmesi ve fotokatalizörün aktivitesi üzerine etkilerinin sistematik ve kapsamlı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

Diğer taraftan, fotokataliz prosesleri için foton kaynağı olarak, görünür ışığın (gün ışığı) kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışmalar, çevresel fotokataliz üzerine yapılan çalışmalarda en popüler inceleme alanlarından birisidir.

Görünür ışık uyarımı bir fotokatalizörlerde, UV uyarımına göre daha az enerjili elektronlar ve deliklerin ortaya çıkmasına da sebep olmaktadır. Bu nedenle görünür ışıkla gerçekleştirilen fotokatalitik degradasyon prosesleri, çok daha güçlü oksitleyicilere ihtiyaç duyan inatçı hava kirleticilerini parçalamada etkili olamaz.

Bu durum dikkate alındığında, görünür ışığa dayalı fotokataliz proseslerinin, hava temizleme uygulamaları için her zaman en iyi seçenek olmadığı değerlendirilebilir ve yalnızca ışık kaynağı olarak, güneş ışığı gibi ortamda doğal bir görünür ışık kaynağı bulunması halinde tercih edilmelidir. Fakat diğer taraftan UV ışık kaynaklarının insan sağlığı üzerinde önemli bazı olumsuz etkilere sahip olabildikleri de bilinmektedir. UV ışık lambalarının bir hava temizleyicinin içine yerleştirilmesi suretiyle, insanların zararlı UV ışınlarına maruz kalmasını engellenebilir. Bu şartlar altında, zararsız UV ışınları fotokataliz süreçleri için rahatlıkla kullanılabilir ve dolayısıyla görünür ışık fotokatalizörlerine olan ihtiyaç ortadan kalkabilir.

En yaygın kullanılan fotokatalizör olan TiO_2'nin özellikle iç mekânlarda kullanılmakta olan duvar boyası, pencere ve mobilya gibi yüzeylerin yapısında çeşitli amaçlarla yaygın olarak kullanılabildiği bilinmektedir. Bu yüzeylerin, gün ışığı ile fotokatalitik olarak havayı temizleyebilmesi için TiO_2 bazlı materyallerin görünür ışık aktivitelerinin arttırılması üzerine çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Günümüze kadar, birçok yeni malzemenin fotokatalizör olarak kullanılabilirliği üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ve rapor edilmiş olmasına rağmen, TiO_2 bazlı malzemeler hala hava temizleme için en sık çalışılan ve en pratik görünür ışık fotokatalistleri olmaya devam

etmektedir. Çeşitli katkılar ve/veya yüzey işlemleri ile modifiye TiO_2 esaslı malzemelerin, genel olarak görünür ışık temelli fotokataliz süreçlerinde çok etkili olmadıkları biliniyor olmasına rağmen, titanyum dioksit, değerlik bandındaki yüksek pozitif potansiyeli, çok çeşitli koşullar altında mükemmel stabilitesi, düşük malzeme maliyeti ve düşük toksisite ve oldukça güçlü oksidasyon potansiyeli ile çevresel amaçlı fotokataliz prosesleri için en popüler fotokatalizörler olarak görülmektedir. Bu nedenle, suda veya havadaki organik kirleticilerin fotokataliz metoduyla giderimini amaçlayan bilimsel çalışmaların çok büyük bir bölümünde saf veya çeşitli yöntemlerle modifiye edilmiş TiO_2 kullanılmaktadır.

Günümüzde fotokataliz teknolojisinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir ve bu doğrultuda birçok yeni fotokatalizör özellikli malzemeler geliştirilmiştir. Buna rağmen, ticari ölçekli uygulamalarda, ekonomik ve teknik açıdan TiO_2 esaslı fotokatalizörlerin yerini alabilecek seviyede yeni fotokatalizörlerin üretilebildiği henüz söylenemez. Şimdiye kadar, fotokatalitik hava temizleme üzerine yapılan araştırmaların büyük bir bölümü, özellikle görünür ışık ışıması altında aktifleşebilen yeni malzemeler geliştirmeye ve bu malzemelerin çeşitli yapısal manyetik morfolojik ve katalitik özelliklerinin karakterizasyonuna odaklanmıştır.

Bununla birlikte, geliştirilen birçok yeni malzemenin fotokatalitik aktivitesi, sadece tek bir model gaz kirletici üzerinde test edilmiş ve bu sonuçlara istinaden hazırlanan malzemenin fotokatalitik bozundurma aktivitesi açısından hava temizlemede başarılı olduğu ifade edilmektedir.

Görünür ışık ışıması altında aktifleşen malzemelerin geliştirilmesi, fotokatalitik hava temizleme teknolojisi gelişiminin önemli bir parçası olmasına rağmen, mevcut araştırmaların büyük bir bölümü bu alana odaklanmaktadır. Ek olarak, literatürde rapor edilen çok sayıda fotokatalitik malzemeye rağmen, her bir fotokatalitik çalışma farklı hedef VOC'ler ve farklı deneysel koşullar kullanılarak gerçekleştirildiği için bu malzemelerin fotokatalitik performanslarını nesnel bir temelde karşılaştırmak ve belirli bir hava temizleme durumu için gereken en iyi fotokatalitik malzemeyi belirlemek oldukça güçtür. UV ışıması altında gerçekleşen fotokataliz, yüksek giderim verimliliği nedeniyle, hava da bulunan organik kirleticilerin temizlenmesi üzerine araştırma yapan araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bununla birlikte, UV ışığı güneş ışığının yalnızca %5' inden daha azını oluştururken, görünür ışık yaklaşık % 43'ünü oluşturur. Özellikle, hava kalitesinin kontrol edilmesi gereken kapalı alanlarda çok daha az UV fotonu vardır. Bu nedenle, ışığın görünür kısmını verimli bir şekilde kullanan fotokatalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Görünür ışık ışıması ile gerçekleştirilen fotokataliz prosesinin en önemli üstünlüğü, fotokatalizörün özel bir ışık kaynağına ihtiyaç duyulmadan ortam ışığını absorplayarak kirleticilerin parçalanmasını sağlayan süperoksiradikallerini üretebilme yeteneğidir.

GELECEK PERSPEKTİFİ

Mevcut durumda, fotokataliz süreçleri üzerine yapılan laboratuvar araştırmalarından elde edilen sonuçlar ile pratik uygulamalar için gereklilikler arasında büyük bir boşluk

bulunmaktadır. Dahası, fotokatalitik bozundurma proseslerinin performansını arttırmak için alternatif çözümler yada iyileştirmeler sağlayabilen fotoreaktörlerin ve sistem mühendisliğinin gelişiminin de proses verimi üzerinde büyük ölçüde etkili olduğu da bilinmektedir. Fakat bu konuda yapılan çalışmalar da yine malzeme geliştirme üzerine yapılan çalışmaların gerisinde kalmaktadır. Uygun reaktör tasarımı için reaksiyon parametrelerinin optimize edilmesi, şu anda fotokatalitik hava arıtmanın ticarileştirilmesini engelleyen kütle transfer sınırlaması, düşük foton absorpsiyon verimliliği, düşük yüzey alanı, yavaş reaksiyon kinetiği ve katalizör deaktivasyonu gibi kritik engellerin üstesinden gelinmesini kolaylaştırabilir.

Gelecekte, fotokatalitik hava temizleme üzerine yapılacak olan araştırma-geliştirme çalışmalarının, bu teknolojinin ticarileştirilmesi için gereken eksik bilgilerin tamamlanması ve pratik çözümlerin geliştirilmesine odaklanması beklenmektedir. Fotokatalitik hava temizleme ile ilgili gelecekteki çalışmalarda aşağıdaki konuların daha dikkatli ve sistematik olarak ele alınması ve açıklığa kavuşturulması gerekmektedir.

Yeni fotokatalizör malzemeler geliştirmek üzerine yapılan çalışmalarda, araştırılan fotokatalitik malzemenin ne kadar kararlı olduğu ve ne kadarlık bir süre sonunda kullanılan fotokatalizörün fotokatalitik aktivitesinde bir düşüş belirtisinin görüldüğü belirlenmelidir. Ayrıca fotokatalizörlerin deaktivasyonuna neden olan problemlerin fotokatalizör malzemenin kimyasal kararlılığının bozunması sonucu ayrışmasından mı veya fotokatalizör yüzeyinin kirlenmesinden mi kaynaklandığının belirlenmesi ve deaktivasyona

sebep olan etkenlerin hangi koşullar altında en aza indirilebilir veya önlenebilir olduğunun ortaya konması gerekmektedir.

Fotokatalitik bozundurma proseslerinde verime etki eden faktörlerin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalarda ise; hava akış hızı, reaktör hacmi ve kalma süresi, ışınlama dalga boyu ve yoğunluğu, fotokatalizör dozajı, nem, sıcaklık, vb. çalışma parametrelerinin fotokataliz sürecinin verimini nasıl etkiledikleri sistematik bir şekilde incelenmelidir. Bunun için her zaman çalışılan fotokatalitik değerlerin karşılaştırılması önerilir.

Fotokataliz prosesleri için reaktör ve sistem tasarımı üzerine yapılan çalışmalarda ise bir fotokatalitik hava arıtma sisteminin, belirlenen arıtma hedefine ulaşabilmesi için en iyi reaktör tasarımının ve çalışma koşullarının belirlenmesi ve reaktörün ve sistemin bu veriler doğrultusunda tasarlanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. *Science, 293*(5528), 269-271.

Bolashikov, Z. D., & Melikov, A. K. (2009). Methods for air cleaning and protection of building occupants from airborne pathogens. *Building and Environment, 44*(7), 1378-1385.

Brown, S. K., Sim, M. R., Abramson, M. J., & Gray, C. N. (1994). Concentrations of Volatile Organic Compounds in Indoor Air – A Review. *Indoor Air, 4*(2), 123-134.

Carey, J. H., Lawrence, J., & Tosine, H. M. (1976). Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 16*(6), 697-701.

Carter, E. M., Katz, L. E., Speitel, G. E., & Ramirez, D. (2011). Gas-Phase Formaldehyde Adsorption Isotherm Studies on Activated Carbon: Correlations of Adsorption Capacity to Surface Functional Group Density. *Environmental Science & Technology, 45*(15), 6498-6503.

Chen, F., Yang, X., Mak, H. K. C., & Chan, D. W. T. (2010). Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview. *Building and Environment, 45*(8), 1747-1754.

Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature, 238*(5358), 37-38.

Haghighat, F., Lee, C.-S., Pant, B., Bolourani, G., Lakdawala, N., & Bastani, A. (2008). Evaluation of Various Activated Carbons for Air Cleaning – Towards Design of Immune and Sustainable Buildings. *Atmospheric Environment - ATMOS ENVIRON, 42*, 8176-8184.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews, 95*(1), 69-96.

Hsiao, C. Y., Lee, C. L., & Ollis, D. F. (1983). Heterogeneous photocatalysis: Degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH2Cl2), chloroform (CHCl3), and carbon tetrachloride (CCl4) with illuminated TiO2 photocatalyst. *Journal of Catalysis, 82*(2), 418-423.

Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., & Leung, D. Y. C. (2015). Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology, 5*(5), 2649-2669.

Huang, Y., Ho, S. S., Lu, Y., Niu, R., Xu, L., Cao, J., & Lee, S. (2016). Removal of Indoor Volatile Organic Compounds via Photocatalytic Oxidation: A Short Review and Prospect. *Molecules, 21*(1), 56.

Ilan, Y. A., Czapski, G., & Meisel, D. (1976). The one-electron transfer redox potentials of free radicals. I. The oxygen/superoxide system. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics, 430*(2), 209-224.

Kim, H. i., Kim, H.-n., Weon, S., Moon, G.-h., Kim, J.-H., & Choi, W. (2016). Robust Co-catalytic Performance of Nanodiamonds

Loaded on WO3 for the Decomposition of Volatile Organic Compounds under Visible Light. *ACS Catalysis, 6*(12), 8350-8360.

Kowalski, W. (2010). *Ultraviolet germicidal irradiation handbook: UVGI for air and surface disinfection*: Springer science & business media.

Li, J., Li, Z., Liu, B., Xia, Q., & Xi, H. (2008). Effect of Relative Humidity on Adsorption of Formaldehyde on Modified Activated Carbons. *Chinese Journal of Chemical Engineering, 16*(6), 871-875.

Li, Y., Ouyang, S., Xu, H., Wang, X., Bi, Y., Zhang, Y., & Ye, J. (2016). Constructing Solid–Gas-Interfacial Fenton Reaction over Alkalinized-C3N4 Photocatalyst To Achieve Apparent Quantum Yield of 49% at 420 nm. *Journal of the American Chemical Society, 138*(40), 13289-13297.

Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., & Wake, H. (1985). Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters, 29*(1-2), 211-214.

Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J. J., & Zhao, R. (2009). Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment, 43*(14), 2229-2246.

Nazaroff, W. W., & Goldstein, A. H. (2015). Indoor chemistry: research opportunities and challenges. *Indoor Air, 25*(4), 357-361.

Pruden, A. L., & Ollis, D. F. (1983a). Degradation of Chloroform by

Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Environmental Science and Technology, 17*(10), 628-631.

Pruden, A. L., & Ollis, D. F. (1983b). Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis, 82*(2), 404-417.

Salthammer, T., Mentese, S., & Marutzky, R. (2010). Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chemical Reviews, 110*(4), 2536-2572.

Schiffman, S. S., & Williams, C. M. (2005). Science of odor as a potential health issue. *J Environ Qual, 34*(1), 129-138.

Siegel, J. A. (2016). Primary and secondary consequences of indoor air cleaners. *Indoor Air, 26*(1), 88-96.

Tang, X., Misztal, P. K., Nazaroff, W. W., & Goldstein, A. H. (2016). Volatile Organic Compound Emissions from Humans Indoors. *Environ Sci Technol, 50*(23), 12686-12694.

Weon, S., Choi, E., Kim, H., Kim, J. Y., Park, H.-J., Kim, S.-m., . . . Choi, W. (2018). Active {001} Facet Exposed TiO2 Nanotubes Photocatalyst Filter for Volatile Organic Compounds Removal: From Material Development to Commercial Indoor Air Cleaner Application. *Environmental Science & Technology, 52*(16), 9330-9340.

Weon, S., & Choi, W. (2016). TiO2 Nanotubes with Open Channels as Deactivation-Resistant Photocatalyst for the Degradation of Volatile Organic Compounds. *Environmental Science & Technology, 50*(5), 2556-2563.

Weon, S., He, F., & Choi, W. (2019). Status and challenges in

photocatalytic nanotechnology for cleaning air polluted with volatile organic compounds: visible light utilization and catalyst deactivation. *Environmental Science: Nano, 6*(11), 3185-3214.

Wu, W., Changzhong, J., & Roy, V. A. L. (2015). Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. *Nanoscale, 7*(1), 38-58.

Zhang, Y., Mo, J., Li, Y., Sundell, J., Wargocki, P., Zhang, J., . . . Sun, Y. (2011). Can commonly-used fan-driven air cleaning technologies improve indoor air quality? A literature review. *Atmospheric Environment, 45*(26), 4329-4343.

Zhao, J., & Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment, 38*(5), 645-654.

BÖLÜM 5

SİNYAL İŞLEME YÖNTEMLERİNİN KULLANILMASI İLE ÇEVRESEL TAKİP

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Alptekin ENGİN[1]

[1]Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Bayburt, Türkiye (maengin@bayburt.edu.tr)

GİRİŞ

Son yüzyılda çevre kirliliği insanoğlunun karşı karşıya kaldığı en önemli sorunlardan biridir. 188 ülkenin değerlendirildiği ve sonuçlarının Lancet dergisinde yayınlandığı detaylı bir raporda 2015 yılında toplam 9 milyon kişinin ölümünün çevre kirliliği ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu kayıpların büyük oranda düşük ve orta gelirli ülkelerde gerçekleştiği görülmüş olup, örnek bir resim Şekil 1'de gösterilmiştir (TRT Haber, 2017). Çalışmada, Somali ve Bangladeş'in başı çektiği bu ölümlerin sigara, açlık ve afetlerden daha ölümcül olduğu ve hatta altı prematüre doğumun bir tanesinin çevre kirliliği ile alakalı faktörlerinden gerçekleştiği gösterilmektedir. Ayrıca bu raporda çevre kirliliği faktörlerinin maliyetinin küresel ekonominin %6.2'sine tekabül ettiği ve dünyada her yıl savaşlar ve şiddet eylemlerinden daha fazla ölüme sebep olduğu belirtilmektedir.

Şekil 1. Çevre kirliliği

Yapılan mevcut çalışmalar kirlilik seviyelerin oldukça dikkat

çeken seviyelere ulaştığını göstermektedir. Örneğin hava kirliliği (Lelieveld vd., 2015) ve su kirliliği (Wright vd., 2013) seviyelerinin insan sağlığı üzerindeki ve dahası biyoçeşitlilik (Bobbink vd., 1998) üzerindeki etkileri yadsınamaz bir gerçektir. Dahası iklim değişikliği konusunda olduğu gibi bu çevre kirliliklerin ana sebebi insan faaliyetleridir (Pachauri & Meyer, 2014). Bu faktörlerin çevreye olan etkilerinin incelenmesi ise oldukça önemlidir.

Çevresel farklılıkların incelenmesi eski tarihlerden bu yana birçok çalışmaya konu olmaktadır. Bu çalışmalar sadece hava, su ve toprak kirletici seviyeleri veya yüzey sıcaklıklarının takibi üzerine olmamakla beraber, aynı zamanda sağlık ve biyoçeşitlilik üzerinde etkili olan kalabalık yaşam alanlarındaki gürültü, görüntü ve ışık kirliliğinin de takibini konu edinmektedir (Francis vd., 2009; Longcore & Rich, 2004; Stansfeld & Matheson, 2003). Bu incelemeler, bazı izleme sensörleri ve özel sinyal işleme teknikleri kullanılarak mümkün olmaktadır.

Teknolojik gelişmeler sonucunda son yıllarda çevremizdeki değişimlerin izlenmesinin, modern sinyal işleme ve yapay zekâ tekniklerinin kullanılmasıyla önemli bir uygulama alanı olduğu gösterilmiştir. Günümüzde hızlı işlem kapasitesine sahip bilgisayarlar, yenilikçi ve özel sinyal işleme yöntemleri sayesinde çevresel sorunların izlenmesi, sorunların tespiti ve üstesinden gelme konusunda yenilikçi yöntemler geliştirilmektedir. Bu bölümde, yapay zekâ, makine öğrenmesi, derin öğrenme ve sinyal işleme gibi başlıkların çevre sorunları ile birlikte ele alınması üzerine çeşitli araştırmalar ve yeni eğilimlere yer verilecektir.

SENSÖR VE SENSÖR DİZİLERİ İÇİN KEMOMETRİKLER

Çevresel sensörlere veya sensör dizilerine ait sinyallerin işlenmesi, kemometri başlığı altında toplanarak çevresel faktörlerin izlenmesinde de önemli bir konu olarak ortaya çıkmaktadır. Kimyasal sistemlere ait verilerden bilgi çıkarma bilimi olan kemometri, kimya, biyokimya, çevre ve yaşam bilimleri, tıp ve mühendislik gibi alanlarda hem tanımlayıcı hem de tahmin edici problemlerde uygulama alanına sahiptir. Dolayısıyla sensörler vasıtası ile elde edilen verilerin, sinyal işleme uzmanları tarafından analiz edilerek ve daha sonra yorumlanabilmesini arttırmak için sayısal olarak işlenmesi gerekmektedir. Aynı zamanda, lineer olmayan tepkilere sahip olabilecek kimyasal biyosensörlerden gelen verileri işlemek için sinyal işleme teknikleri giderek artan bir ihtiyaç olmuştur.

Kaynak Paylaştırma

Kaynak paylaştırma, gözlem sahalarında kayıtlı ortam verilerine dayalı olarak farklı kirleticilerden kaynaklanan emisyonların etkilerini kestirmeyi amaçlar. İç mekân (Ouaret vd., 2017) veya dış mekân havasını (Limem vd., 2014), denizi (Luo vd., 2008) ve toprak kirliliğini (Zuo vd., 2007) izlemek gibi birçok uygulamada kullanılmıştır. Artan kirliliğin tespiti ve bu kirliliklerin üstesinden gelinmesinin önemi üzerine son zamanlarda ilgilerin artması bu konu üzerine çok sayıda bilimsel çalışmaya yol açmıştır (Hopke, 2016). Kaynak paylaştırma üzerine var olan klasik tekniklerde, algılayıcı model kimyasal kütle ölçümünü zaman içinde ilgili katkılarıyla ağırlıklandırır ve kaynak

profillerin kütlelerinin pozitif doğrusal bir kombinasyonu olduğunu varsayar. Kütlenin korunumu yasasına dayanan bu model, havada asılı kalan parçacıkların veya tortulların sensöre doğru olan yolları boyunca reaksiyona girmediğini varsayar. Alıcı model pozitif bir matris çarpanlara ayırma ürünü olarak Eşitlik 1'deki gibi yazılabilir.

$$X \approx G.F \qquad (1)$$

Burada; X, (n x m) boyutundaki konsantrasyon matrisini (ng/m^3), G, (n x p) boyutundaki tüm kaynakların belirli zaman içindeki toplanan yüklerini belirten katkı matrisini, F ise (p x m) boyutundaki tüm kimyasal tür oranlarını içeren profil matrisini göstermektedir.

Bu şekilde elde edilen verilerin incelenmesi için temel bileşenler analizi yöntemi çok sayıda algılayıcı modelinde eskiden beri kullanılan en temel tekniklerden biridir (Hopke, 2015). Ayrıca çevre kirliliğinin tespitinde kullanılan kemometrik teknikler tipik olarak Raman, FT-IR, UV-VIS ve floresan spektroskopisini içeren tayfsal yöntemlerle oluşturulan veri kümelerinde uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen verilerin analizinde sınıflandırma ve kestirimin yanı sıra önemli bilgilerin elde edilmesinde denetimsiz hiyerarşik kümeleme analizi ve yapay sinir ağları gibi tekniklerde kullanılmaktadır.

Temel Bileşenler Analizi

Temel bileşen analizi (TBA) büyük çaptaki bir veri kümesini, büyük kümedeki verilerin büyük kısmını içerecek şekilde küçük bir değişkene dönüştürerek, büyük veri kümesinin boyutlarını azaltmak

için sıklıkla kullanılan bir boyut azaltma yöntemidir. Bir veri kümesinin boyutlarının azalması, doğal olarak veri kaybına sebep olmaktadır. Ancak büyük boyuttaki veriler ile çalışmak kolaylıkla gerçekleşebilecek bir eylem değildir. Bu yüzden TBA yöntemindeki temel yaklaşım daha az veri ile çalışabilmek için bir miktar veri kaybını kabul edebilmektir. Çünkü küçük boyuttaki veri kümeleri ile çalışılması durumunda, veri kümelerinin analizi ve görselleştirilmeleri daha kolaydır. Ayrıca veri üzerinde makine öğrenmesi algoritmalarını kullanarak analiz etmek bu yolla daha kolay ve hızlı hale gelebilmektedir. Kısacası TBA yönteminde amaç mümkün olduğunca bilgiyi koruyarak veri sayısını azaltmaktır.

TBA toplamda beş ana adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar;

1. Sürekli başlangıç değişkenleri aralığının standartlaştırılması,
2. Korelasyonların tespiti için kovaryans matrisinin hesaplanması,
3. Temel bileşenleri tespit etmek için kovaryans matrisinin özvektörlerini ve özdeğerlerinin hesaplanması,
4. Hangi temel bileşenlerin tutulacağına karar vermek için özellik vektörlerinin oluşturulması,
5. Verilerin temel bileşenler eksenleri boyunca yeniden düzenlenmesidir.

Birinci adımın amacı, sürekli başlangıç değişkenlerinin aralığını standart hale getirerek her bir değişkenin analize eşit katkıda bulunmasını sağlamaktır. Standart hale getirme işleminin analizden önce yapılmasının nedeni, TBA'nin ilk değişkenlerin varyansları

konusundaki hassasiyeti yani başlangıç değişkenlerinin aralıkları arasındaki büyük farkların mevcudiyeti durumunda, büyük aralıklara sahip olan değişkenler küçük aralıklara sahip olan değişkenlerden daha baskın olmasıdır. Misal 0 ile 100 arasında değişen bir değerin 0 ile 1 arasında değişen değer üzerine baskın olması beklenir. Bu da sonuçların belirli bir tarafın lehine sonuçlanmasına yol açacaktır. Dolayısıyla verileri karşılaştırılabilir aralıklara çevirmek bu sorunun üstesinden gelmeye yarar. Matematiksel olarak bu işlemin anlamı Eşitlik 2'de gösterildiği üzere, değişkene ait tüm değerlerin ortalamasının farkının alınması ve standart sapmaya oranlanması ile gerçekleştirilir. Bu sayede tüm değişkenler aynı ölçekte incelenebilecektir.

$$z = \frac{\text{Değer - Ortalama}}{\text{Standart Sapma}} \qquad (2)$$

İkinci adımda ise amaç girdi veri setindeki değişkenler arasında herhangi bir ilgileşimin var olup olmadığını yani birbirlerine göre ortalamalarından ne kadar değiştiklerini tespit etmektir. Bunun sebebi bazı durumlarda değişkenlerin fazlalık bilgisi içerecek şekilde ilişkili olmasıdır. Bundan dolayı bu ilgileşimi belirlemek için kovaryans matrisi hesaplanır. Kovaryans matrisi, ilk değişkenlerin diğer olası değişken çiftleri ile ilişkilerini girdi olarak muhtevasına alan p boyut belirtmek üzere $p \times p$ boyutunda simetrik bir matrisdir. Misal x,y ve z değişkenlerini içeren 3 boyutlu bir veri seti için kovaryans matrisi Şekil 2'de gösterilmektedir.

$$\begin{pmatrix} \mathrm{Cov}(x,x) & \mathrm{Cov}(x,y) & \mathrm{Cov}(x,z) \\ \mathrm{Cov}(y,x) & \mathrm{Cov}(y,y) & \mathrm{Cov}(z,y) \\ \mathrm{Cov}(z,x) & \mathrm{Cov}(z,y) & \mathrm{Cov}(z,z) \end{pmatrix}$$

Şekil 2. Üç boyutlu veri için kovaryans matrisi

Bir değişkenin kovaryansı, varyansı olduğundan Şekil 2'de gösterilen matrisin ana köşegeninde her bir ilk değişkenin varyansları elde edilmektedir. Ayrıca kovaryans matrisinin girişleri ana köşegene göre simetrik olduğundan üst ve alt üçgen kısımlarının eşit olduğu anlaşılmaktadır. Kovaryans matrisi bize önemli çıkarımlar yapmamıza imkân sağlamaktadır. Örneğin kovaryansın işareti pozitif ise iki değişken birlikte artmakta, negatif ise biri artarken diğeri azalmakta olduğu anlaşılmaktadır.

Üçüncü adımda amaç, lineer cebir kullanarak özdeğerleri ve özvektörleri kovaryans matrisi vasıtasıyla hesaplamak ve temel bileşenleri tespit etmektir. Temel bileşenler, başlangıç değişkenlerinin doğrusal kombinasyonları ve karışımları olarak oluşturulan yeni değişkenler olarak ifade edilebilirler. Bu yeni değişkenler kendi arasında ilişkisiz ve oluştuğu ilk bileşenlerin verisini muhtevasında sıkıştıracak şekilde olmalıdır. Bu nedenle söz konusu olan ilk temel bileşen maksimum bilgiyi barındırır kalan bilgiyi ikinci bileşen barındırır ve bu böyle son bileşene kadar gider. Bu şekilde bilgiyi temel bileşenler üzerinden sağlayarak daha az bilgiye sahip bileşenlerin elenmesi ile boyut azaltmaya imkân sağlanır. Burada incelenmesi gereken en önemli nokta temel bileşenlerin yorumlanmasının zor olduğu ve ilk değişkenlerin doğrusal kombinasyonları ile elde edikleri için anlamlı olmamalarıdır. Geometrik olarak incelenirse temel

bileşenler, en fazla miktarda varyansı açıklayan verilerin yönlerini temsil eder. Buradaki varyans ve bilgi arasındaki ilişki geometrik olarak çizilen çizgi tarafından taşınan varyans ne kadar büyük olursa veri noktalarının o çizgideki dağılımı o kadar büyük olur. Bu dağılım ne kadar büyük olursa muhtevasında o kadar bilgi barındıracağı anlaşılır. Daha basit bir anlatımla temel bileşenler verileri izlemek ve yorumlayabilmek için en iyi açıyı sağlayan yeni eksenler olarak düşünülebilir. Bu şekilde gözlemler arasındaki farklar daha uygun şekilde incelenebilir. Verideki değişken sayısı kadar temel bileşen bulunacağından ilk temel bileşen, veri kümesindeki en büyük varyansı göz önünde bulunduracak şekilde elde edilir. İkinci temel bileşen, ilk temel bileşenle ilişkisiz yani birbirlerine göre dik olması nedeni ile bir sonraki varyansın hesaba katılması ile aynı şekilde bulunur. Bu işlem orijinal verideki değişken sayısına eşit toplamda p adet temel bileşen bulunana kadar devam eder. Özdeğer ve özvektörler hakkında en önemli husus her özvektörün bir özdeğeri olması için çiftler halinde elde edilmeleridir. Ayrıca sayıları veri boyutlarının sayısına eşittir. Yani üç boyutlu bir veri seti için üç değişken bulunur ve üç adet özdeğere sahip üç adet özvektör vardır. Kovaryans matrisinin özvektörleri varyansın en fazla olduğu temel bileşenlerin eksenlerinin yönleridir. Ayrıca özdeğerler her bir temel bileşende bulunan varyans miktarını veren özvektörlere bağımlı katsayılardır. Yani özvektörleri, özdeğerlerine göre büyükten küçüğe sıralayarak temel bileşenler önemlilik sırasına göre elde edilir.

Dördüncü adımda ise üçünü adımda sıralanan temel bileşenleri önem sırasına göre incelememiz amaçlanır. Buradaki temel işlem

önemli bileşenleri tutmak ve anlamı daha düşük olan yani düşük özdeğerleri kaldırmak ve kalan veriler ile özellik vektörleri oluşturmaktır. Özellik vektörleri, kalmasına karar verilen bileşenlerin sütun halinde sıralanmış özvektörlerini içeren bir matris yapısındadır. Burada tüm bileşenlerin tutulması veya önemsiz bileşenlerin atılması kullanıcıya özgü bir seçim olmaktadır.

Beşinci ve son adımda ise amaç özellik vektörlerini kullanarak verileri, orijinal eksenlerden temel bileşenlerle temsil edilenlere yeniden yönlendirmektir. Matematiksel olarak bu işlem özellik vektörünün devriği ile orijinal veri kümesinin devriğinin çarpılması ile gerçekleşir.

Denetimsiz Hiyerarşik Kümeleme Analizi

Hiyerarşik kümeleme analizi karşılaşılan problemlerin çözümünde modern keşifsel veri analizinin yani kemometrinin önemli bir parçası olan çok değişkenli istatistiksel bir yaklaşımdır (Nedyalkova & Simeonov, 2020). Denetimsiz Hiyerarşik Kümeleme Analizi (Unsupervised Hierarchical Cluster Analysis; UHCA) bir görüntüdeki benzer tayfların belirli bir grup içerisinde birleştirilmesine dayanan bir kemometri tekniğidir. Tayfların bir görüntü oluşturması için belirli renk kodları içeren gruplar halinde kümelenmesine ve kümeyi en iyi şekilde temsil eden ortalama tayfın çıkarılmasına dayanır. Kümeleme analizi, kendi aralarında benzer olan aynı kümedeki verilerin, farklı kümedeki verilerden ayırmak için gruplara bölünmesini içeren yöntemleri ifade eder. Hiyerarşik kümeleme analizi, tayfların benzer tayflar ile gruplandırıldığı küme analizini ifade eden genel bir yaklaşımdır. Bu

yöntemde benzerlik çoğu zaman bir mesafe metriği ile değerlendirilir. Mesafe metriklerinin hesaplanması, tayfların kümelenmeye başladığında önemli bir adımı teşkil etmektedir.

Yapay Sinir Ağları

Esnek yapıları ve kolay uyarlanabilirlikleri sebebi ile çok sayıda pratik uygulamaya uyarlanabilen ve doğrusal olmayan hesaplama araçları olan Yapay Sinir Ağları'nın (YSA) kemometrik problemlerin çözümüne yönelik uygulamaları 1990'lı yılların başına dayanmaktadır (Marini vd., 2008). Yapay sinir ağları biyolojik olarak insan beyninin sinir ağının modellenmesi üzerine çalışmaktadır. YSA, çok değişkenli sınıflandırmada, parametrik olmayan yöntemlerin belirli bir model veri kümesinin ön varsayımına dayanmadan genel olarak parametrik ve doğrusal olmayan regresyon kestirimleri olarak ele alınır. YSA, Doğrusal Ayırma Analizi (Lineer Diskriminant Analysis; LDA) ve sınıf analojisine göre Yumuşak Bağımsız Modelleme (Soft Independent Modeling by Class Analogy; SIMCA) yöntemlerine göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlardan ilki YSA, sezgiseldir ve yeni verilerden öğrenebilir. Diğer bir avantajı ise YSA'nın veri kümesi girdi değişkenleri arasında doğrusal olmayan ilişkileri sınıflandırabilmeleridir. Bir diğer avantajı ise YSA'nın yalnız orijinal eğitim veri kümesine genel hatları ile benzeyen verileri isabetli bir şekilde sınıflandırabilmeleridir. YSA'nın en önemli avantajı ise yüksek seviyedeki paralel ağ yapıları nedeniyle birden fazla bağımsız eğitim işlemini aynı anda gerçekleştirebilme yeteneğinden dolayı oldukça hızlı çalışmasıdır. YSA'nın dezavantajı ise modelin genelleme eksikliği ile

sonuçlandırılabilecek ölçümleme verilerine aşırı uyma eğiliminde olmasıdır. Genelleme, YSA kullanılarak oluşturulan bir modele yeni bir veri girildiğinde isabetli çıktının geçerli bir kestirimini elde etme kabiliyetini ifade eder. Aşırı eğitime karşı koruma amacıyla eğitim aşamasında veri doğrulama yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en çok tercih edileni k katmanlı çapraz doğrulamadır. Bu yöntemde eğitim veri seti k adet alt kümeye bölünerek her bir doğrulama kümesinin eğitim kümesine karşı performansı sıra ile alınır ve eğitim için sınıflandırma doğrulukları tüm değerlerin ortalaması hesaplanarak elde edilir. YSA'nın diğer bir dezavantajı ise sınıflandırma için hangi özniteliğin istatistiksel olarak en anlamlı olduğunun belirlenmesinde modelin içyapısını incelemenin zorluğudur.

Kimyasal Sensörler

Doğrusal kemometrik yöntemler son yıllarda yapılan çalışmaların çoğunda önerilmiş olmalarına rağmen yüksek doğruluk değerlerinde doğrusal olmayan okuma sağlayan kimyasal ve biyolojik sensör verilerini işleyebilmek için özel teknikler gerekmektedir. Bu sensörler genellikle sensör dizileri halinde kullanılarak havada, suda veya belirli bir analitte bulunan kimyasal türlerin konsantrasyonunu tespit etmeyi amaçlamaktadır. Bazı durumlarda ise amaç biyosensörler vasıtası ile bazı kimyasal profillerin konsantrasyonlarını tahmin etmek seviyesinde kalmaktadır. Genel olarak bu işlem YSA ile denetimli bir öğrenme algoritmasının uygulanması ile gerçekleşmektedir (Gonzalez-Calabuig vd., 2017). Buna alternatif olarak bazı araştırmacılar, zor bir metot olan doğrusal olmayan kaynak ayırma sorununu doğuran denetimsiz

teknikler önermektedir (Comon & Jutten, 2010). Doğrusal olmayan kaynak ayrımı problemi, bazı parametrelerin kestirimine gerek duyan ve doğrusal olmayan bir karışım modeli kullanılarak çözülür. Kimyasal sensör dizilerinde Nerst denklemi Eşitlik 3'de gösterildiği üzere, i. sensörün çıkış voltajı ile iyonik aktivite arasında ölçekli bir logaritmik bağımlılık gösterir.

$$\nu_i(n) = e_i + \frac{R.T}{z_i.F}\log(s_i(n) + \sum_{j\neq i} a_{ij}.s_j.(n)^{\frac{z_i}{z_j}}) \qquad (3)$$

Burada $s_j(n)$ ve z_j, j. türün iyonik aktivitesi ve değerliliğini göstermektedir. R ve F değerleri ise sırası ile gaz ve Faraday sabitleridir. T değeri ise sıcaklığı belirtir. Logaritma içindeki güç terimi nedeniyle bu modelle başa çıkmak zordur. Bu yüzden diğer bir çalışmada (Duarte vd., 2014) bu denklem genel bir post lineer model olarak tanımlanmakta olup Eşitlik 4'te verilmiştir.

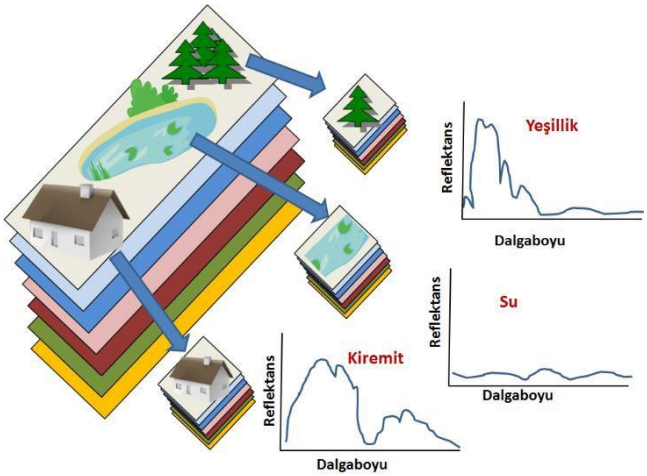
$$y_k(n) = \sum_{i=1}^{P} \omega_{ki} \exp(f_i + h_i \nu_i(n)) \qquad (4)$$

Eşitlik 4'de ω_{ki}, f_i ve h_i parametreleri bir bağımsızlık kıstasına göre ayarlanmalıdır.

Kimyasal algılamada doğrusal olmayan karıştırma ile ilgili gerçek dünyada uygulanması oldukça zor olan birçok mevcut çalışmaya rağmen yeni yaklaşımlara hala ihtiyaç duyulmaktadır (Puigt vd., 2017).

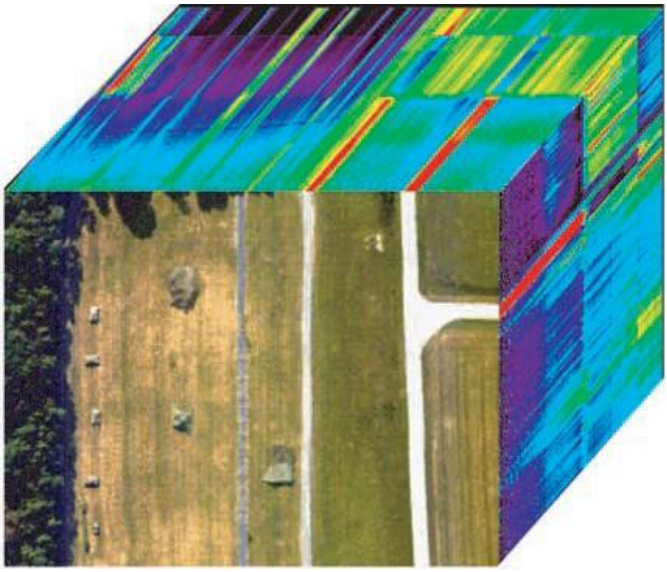
Hiperspektral Görüntüler ile Çevresel Takip

Hiperspektral görüntüleme ile uzaktan algılama teknolojilerinin gelişmesi, son yıllarda birçok farklı alanda yenilikçi yöntemlerin kullanıldığı uygulamalara ön ayak olmuştur. Şekil 3'de gösterildiği özere bu yöntem vasıtasıyla temel olarak hava veya uzay ortamlarına yerleştirilen sensörler aracılığı ile malzemelerin tespiti ve fiziksel parametrelerin kestirimi mümkün olmaktadır (Yüksel & Boyacı, 2018). Örneğin toprak, su arayüzleri ve astrofiziksel gözlemler gibi konularda hiperspektral görüntülemenin kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır (Kaufmann vd., 2006). Dahası bu yöntem endüstriyel atıkların, atmosferik atıkların, katı ve sıvı atıkların çevre ve sağlık üzerindeki etkilerinin takibi açısından da kullanılmaktadır (Manolakis vd., 2014). Tüm bu uygulama alanlarında kullanılan yüksek boyut ve büyüklükteki hiperspektral verilerin analizi için karmaşık yapıdaki sinyal işleme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntemlerin temeli ise görüntü işleme ve makine öğrenmesi algoritmalarına dayanmaktadır.



Şekil 3. Görüntüleme spektroskopisinin temel prensibi

Hiperspektral görüntüler, Şekil 4'de gösterildiği gibi iki boyutlu uzamsal imgelerin her pikseline karşılık tayfsal bilgileri de muhtevasında bulunduran üç boyutlu veri küpü yapısındadır (Shaw & Manolakis, 2002). Yani başka bir söyleyiş ile hiperspektral analiz, aynı konum için farklı radyometrik bilgileri temsil eden görüntülerin üst üste bindirilmesi ile oluşturulan hiperspektral küpü inceler. Bu verilerin oluşturulmasında yüzey yansımaları, aydınlatma koşulları ve görüş açısı gibi bazı fiziksel ve optik unsurlar hesaba katılmaktadır. Hiperspektral analiz ile bir bitki örtüsünün fiziksel, kimyasal ve biyolojik aktivite bilgisine erişilmesi mümkündür (Sims & Gamon, 2002). Göl ve nehir gibi yüzey suyu kütlelerinin hiperspektral analizi ile su kalite parametreleri ve trofik durumları hakkında bilgi sahibi olunabilir (Borengasser vd., 2007).



Şekil 4. Hiperspektral veri küpü

Hiperspektral imgelerin analizinde dikkat edilmesi gereken en

önemli hususlardan biri görüntülerin elde edilmesinde kullanılan sensörler ile yeryüzü arasındaki atmosferik girişimlerin etkisinin düzeltilmesi gerekliliğidir.

Hiperspektral İmgelerde Görüntü Geliştirme

Hiperspektral imgelerde Sinyal Gürültü Oranını (Signal Noise Ratio; SNR) ve görüntü kalitesini iyileştirmek için sinyal işleme temelinde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalardan tayfsal-uzamsal uyarlamalı toplam varyasyona dayalı bilgiyi kullanarak modelleme yapan yönteme (Yuan vd., 2012) ve paralel faktör analizi isimli çoklu doğrusal cebir modelinden yararlanan yönteme (Liu vd., 2012) ait sonuçlar oldukça başarılıdır. Diğer bir çalışmada ise anizotropik difüzyon filtrelemeye dayalı hiperspektral görüntülerin geliştirilmesi gerçekleştirilmektedir (Mendez-Rial vd., 2010). Fakat tüm bu yöntemlerde uzamsal ve tayfsal örneklemenin korunmakta olduğu ve bundan dolayı uzamsal çözünürlüğün artırılmadığı göz önüne alınmalıdır. Ayrıca görüntü keskinleştirme kullanarak, multispektral imge ile hiperspektral imgenin kaynaştırılması üzerine hem uzamsal hem de tayfsal çözünürlüğün artırılmasını sağlayan çalışmalarda mevcuttur (Loncan vd., 2015).

Hiperspektral İmgelerde Görüntü Sınıflandırma

Hiperspektral imgelerin sınıflandırılması da çevre takibi üzerine önemli konulardan biridir. Sınıflandırma belirli bir yapıya karşılık gelen bir hiperspektral küpün her bir uzamsal içeriğine belirli bir etiketin atanması işlemi olarak tanımlanabilir. Denetimli, denetimsiz ve yarı denetimli sınıflandırma tekniklerinin kullanıldığı hiperspektral

imgelerin sınıflandırılmasında, yüksek uzamsal çözünürlük oldukça elzem bir özelliktir (Bioucas-Dias vd., 2013). Hiperspektral imgelerin sınıflandırılmasında, olasılık tabanlı multinominal lojistik regresyon sınıflandırıcısı (Böhning, 1992), çekirdek tabanlı destek vektör makineleri sınıflandırıcısı (Ghamisi vd., 2017), rastgele ormanlar yöntemi (Breiman, 2001), yapay sinir ağları (Li vd., 2015) ve derin öğrenmeye dayalı, evrişimsel sinir ağları (Yu vd., 2017) gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Hiperspektral imgelerde görüntü bölütleme

Görüntü bölütleme bir imgenin içerisindeki ortak nitelikteki yani homojen yapıları tespit ederek görüntüyü çok sayıda parçaya ayırmaktır. Semantik bölütleme ise bir imge içerisindeki her pikseli uygun bir sınıfa etiketleme işlemidir. Hiperspektral imgeler ve görünü bölütlemesi üzerine çalışmalarda incelenen önemli bir husus, zaman içerisinde gerçekleşen orman örtüsündeki değişimlerin takibidir. Çevre kurumları, bir bölgenin ekolojik durumunu takip etmek için ormansızlaştırmayı inceler. Bu konu üzerine derin öğrenme yöntemleri kullanılarak hiperspektral ve multispektral imgeler kullanılarak belirli bir alandaki bitki örtüsü ve yapılaşmanın yüksek doğrulukta bir ölçümü gerçekleştirilebilmektedir (Kemker vd., 2017). Çevresel takip konusunda görüntü bölütlemede karşılaşılan en büyük sıkıntılardan biri yeşil bir pikselin ağaç, çimen veya çalılık olarak tespit edilmesinde karşılaşılacak zorluktur. Bu hususta multispektral ve hiperspektral imgelerin yüksek boyutta olma dezavantajları yanı sıra bu ayrımı gerçekleştirecek yeterli veriyi muhtevasında bulundurması avantajları

da bulunmaktadır.

SONUÇ

Sonuç olarak çevresel takip konusu, sinyal işleme, derin öğrenme, makine öğrenmesi gibi güncel yapay zekâ uygulamaları açısından oldukça önemli bir alandır. Yapılaşma ve nüfusun, iklim değişikliği ve çevre kirliliği düzeylerinin etkisi nedeniyle yüksek başarımda çalışacak çevresel takip ve çevresel veri analizi yöntemlerine dikkatle eğilinmelidir. Günümüz dünyasındaki teknolojik gelişmelere rağmen, insanoğlunun varlığı büyük ölçüde doğal çevreye bağlıdır. Neyse ki bu teknolojiler çevresel takip vasıtasıyla kirlilik gibi olumsuz durumların tespitinde ve önlenmesinde kullanılabilmektedir. Bu bakımdan yaşadığımız çevreye olan etkilerimizin, çevresel takip yöntemleri kullanılarak uzun vadeli gözlemler ile kontrol altında tutulmasının desteklenmesi oldukça önemlidir.

KAYNAKLAR

Bioucas-Dias, J. M., Plaza, A., Camps-Valls, G., Scheunders, P., Nasrabadi, N., & Chanussot, J. (2013). Hyperspectral remote sensing data analysis and future challenges. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Magazine*, *1*(2), 6–36.

Bobbink, R., Hornung, M., & Roelofs, J. G. M. (1998). The e_ects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural european vegetation. *Journal of Ecology*, *86*(5), 717–738.

Böhning, D. (1992). Multinomial logistic regression algorithm. *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, *44*(1), 197–200.

Borengasser, M., Hungate, W. S., & Russel, W. H. (2007). *Hyperspectral Remote Sensing, Principles and Applications*. CRC Press.

Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine Learning*, *45*(1), 5–32.

Comon, P., & Jutten, C. (2010). *Handbook of blind source separation : independent component analysis and applications*. Academic Press.

Duarte, L. T., Moussaoui, S., & Jutten, C. (2014). Source Separation in Chemical Analysis : Recent achievements and perspectives. *IEEE Signal Processing Magazine*, *31*(3), 135–146.

Francis, C. D., Ortega, C. P., & Cruz, A. (2009). Noise pollution changes avian communities and species interactions. *Current Biology: CB*, *19*(16), 1415–1419.

Ghamisi, P., Plaza, J., Chen, Y., Li, J., & Plaza, A. J. (2017). Advanced

Spectral Classifiers for Hyperspectral Images: A review. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Magazine*, *5*(1), 8–32.

Gonzalez-Calabuig, A., Faura, G., & Valle, M. (2017). High dimensionality voltammetric biosensor data processed with articial neural networks. In *Proc. of ESANN*.

Hopke, P. (2015). It's time to drop principal components analysis as a "receptor model." *Journal of Atmospheric Chemistry*, *72*(2), 127–128.

Hopke, P. K. (2016). Review of receptor modeling methods for source apportionment. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, *66*(3), 237–259.

Kaufmann, H., Bach, H., Segl, K., Chabrillat, S., Hofer, S., Stuffler, T., Mueller, A., Richter, R., Schreier, G., & Haydn, R. (2006). EnMAP A hyperspectral sensor for environmental mapping and analysis. *2006 IEEE International Symposium on Geoscience and Remote Sensing*.

Kemker, R., Salvaggio, C., & Kanan, C. (2017). High-resolution multispectral dataset for semantic segmentation. In *arXiv [cs.CV]*. http://arxiv.org/abs/1703.01918

Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., & Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, *525*(7569), 367–371.

Li, J., Du, Q., Li, W., & Li, Y. (2015). Optimizing extreme learning machine for hyperspectral image classification. *Journal of Applied Remote Sensing*, *9*(1), 097296.

Limem, A., Delmaire, G., Puigt, M., Roussel, G., & Courcot, D. (2014). Non-negative matrix factorization under equality constraints|a study of industrial source identication. *Applied Numerical Mathematics*, *85*, 1–15.

Liu, X., Bourennane, S., & Fossati, C. (2012). Denoising of hyperspectral images using the PARAFAC model and statistical performance analysis. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing: A Publication of the IEEE Geoscience and Remote Sensing Society*, *50*(10), 3717–3724.

Loncan, L., de Almeida, L. B., Bioucas-Dias, J. M., Briottet, X., Chanussot, J., Dobigeon, N., Fabre, S., Liao, W., Licciardi, G. A., Simoes, M., Tourneret, J. Y., Veganzones, M. A., Vivone, G., Wei, Q., & Yokoya, N. (2015). Hyperspectral Pansharpening: A Review. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Magazine*, *3*(3), 27–46.

Longcore, T., & Rich, C. (2004). Ecological Light Pollution. *Frontiers in Ecology and the Environment*, *2*(4), 191.

Luo, X.-J., Chen, S.-J., Mai, B.-X., Sheng, G.-Y., Fu, J.-M., & Zeng, E. Y. (2008). Distribution, source apportionment, and transport of PAHs in sediments from the Pearl River Delta and the Northern South China Sea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *55*(1), 11–20.

Manolakis, D. g., Golowich, S., & DiPietro, R. S. (2014). Long-Wave Infrared Hyperspectral Remote Sensing of Chemical Clouds: A focus on signal processing approaches. *IEEE Signal Processing Magazine*, *31*(4), 120–141.

Marini, F., Bucci, R., Magrì, A. L., & Magrì, A. D. (2008). Artificial neural networks in chemometrics: History, examples and perspectives. *Microchemical Journal, Devoted to the Application of Microtechniques in All Branches of Science*, *88*(2), 178–185.

Mendez-Rial, R., Calvino-Cancela, M., & Martin-Herrero, J. (2010). Accurate implementation of anisotropic diffusion in the hypercube. *IEEE Geoscience and Remote Sensing Letters : A Publication of the IEEE Geoscience and Remote Sensing Society*, *7*(4), 870–874.

Nedyalkova, M., & Simeonov, V. (2020). Multivariate chemometrics as a strategy to predict the allergenic nature of food proteins. *Symmetry*, *12*(10), 1616.

Ouaret, R., Ionescu, A., Ramalho, O., & Candau, Y. (2017). Indoor air pollutant sources using blind source separation methods. In *Proc. of ESANN*.

Pachauri, R. K., & Meyer, L. A. (Eds.). (2014). *Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the _fth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.

Puigt, M., Delmaire, G., & Roussel, G. (2017). Environmental signal processing: new trends and applications. In *25th European Symposium on Artificial Neural Networks, Computational Intelligence and Machine Learning*.

Shaw, G., & Manolakis, D. (2002). Signal processing for hyperspectral image exploitation. *IEEE Signal Processing Magazine*, *19*(1), 12–16.

Sims, D. A., & Gamon, J. A. (2002). Relationships between leaf pigment content and spectral reflectance across a wide range of species, leaf structures and developmental stages. *Remote Sensing of Environment*, *81*(2–3), 337–354.

Stansfeld, S. A., & Matheson, M. P. (2003). Noise pollution: non-auditory effects on health. *British Medical Bulletin*, *68*(1), 243–257. https://doi.org/10.1093/bmb/ldg033

TRT Haber. (2017, October 20). *9 milyon kişinin ölümü çevre kirliliği ile bağlantılı çıktı*. TRT Haber. https://www.trthaber.com/haber/dunya/9-milyon-kisinin-olumu-cevre-kirliligi-ile-baglantili-cikti-338690.html

Wright, S. L., Thompson, R. C., & Galloway, T. S. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, *178*, 483–492.

Yu, S., Jia, S., & Xu, C. (2017). Convolutional neural networks for hyperspectral image classification. *Neurocomputing*, *219*, 88–98.

Yuan, Q., Zhang, L., & Shen, H. (2012). Hyperspectral image denoising employing a spectral–spatial adaptive total variation model. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing: A Publication of the IEEE Geoscience and Remote Sensing Society*, *50*(10), 3660–3677.

Yüksel, S. E., & Boyacı, M. (2018). LiDAR sensörünün hiperspektral verilerden gölgelik alan çıkarımı başarımına etkisi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *24*(2), 198–204.

Zuo, Q., Duan, Y. H., Yang, Y., Wang, X. J., & Tao, S. (2007). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface

soil in Tianjin, China. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, *147*(2), 303–310.

BÖLÜM 6

KLOR KİMYASI ve DEZENFEKSİYON

Doç. Dr. Baybars Ali FİL[1], Sermin GÜNASLAN[1]

[1]Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye (baybarsalifil2@gmail.com)

GİRİŞ

Hızla artan dünya nüfusu ve sanayileşme günümüzde pek çok sorunu da beraberinde getirmektedir. Su kirliliği bu sorunların en önemlilerinden biridir. Artan nüfusla birlikte tüketimin de artması ve doğal kaynakların bilinçli kullanımını ve arıtımını gerekli hale getirmiştir. Yeryüzündeki tüm canlılar için hayati önem taşıyan su kaynaklarının sınırlı olması kullanılmış atıksuların arıtımını ve mevcut suların bilinçli tüketimini zorunlu hale getirmektedir. Ülkemizde de son yıllarda iklim değişiklikleri ve yüksek sıcaklık şartları nedeniyle zaman zaman su sıkıntısı gündeme gelmektedir. Özellikle su tüketiminin ve atıksu üretiminin fazla olduğu işletmelerde bu konuda gerekli tüm önlemler alınmalıdır. Oluşan atıksuların belirli limit değerlerine kadar arıtılarak çevreye zararsız hale getirildikten sonra kanalizasyon sistemlerine ya da alıcı ortamlara verilmesi gerekmektedir. Atıksular bünyelerinde çeşitli organikler, ağır metaller, azot, fosfor, askıda katı madde, renk ve bulanıklık gibi kirlilikler barındırmaktadır. Bu yüzden atıksuların verildikleri ortamda çevre ve canlılar üzerinde olumsuz etki yaratmayacak şekilde bulunması gereklidir. Evsel ve endüstriyel bu tür atıksuların arıtımı için çeşitli arıtıma yöntemleri uygulanmaktadır. Özellikle endüstriyel kaynaklı atıksuların özelliklerine ve içeriklerine göre uygun arıtıma yöntemleri ile arıtım sağlanmaktadır. Geleneksel arıtım yöntemlerinin yanı sıra elektrokimyasal ve ileri arıtım teknikleri son yıllarda kullanımı giderek artan verimli yöntemlerdendir. Sular için en önemli konulardan biri de dezenfeksiyon işlemidir. Dezenfeksiyon, zararlı patojenleri öldürmek ve halk sağlığını bulaşıcı su kaynaklı hastalıklardan korumak için gerekli bir su arıtma ünitesidir (Sun, Chen,

Wei, & Du, 2019). İşletmeler üretimleri sonucu oluşan atıksular için bu yöntemlerle kullanılmış suların geri kazanımını ve yeniden kullanımını sağlayabilmektedir.

Dezenfeksiyon

Su ortamındaki tüm mikroorganizmaların giderilmesi işlemine sterilizasyon adı verilirken patojen mikroorganizmaların giderilmesine ise dezenfeksiyon adı verilir. İçme sularında dezenfeksiyon işlemi su ile bulaşan hastalıkları önlemek amacıyla yapılır. Dezenfeksiyon, içme suyu, yüzme havuzu suyu ve arıtılmış su için standart bir arıtma olarak benimsenmiştir. Yaygın olarak kullanılan kimyasal dezenfektanlar arasında klor, ozon, klor dioksit, kloramin ve benzerleri bulunur (Richardson & Postigo, 2011). Bunlar arasında klor, verimli bakteri öldürme yeteneği, rahat çalışması ve düşük maliyeti nedeniyle ağırlıklı olarak kullanılan dezenfektandır (Li, Wei, Wei, & Du, 2013). Klor içeren dezenfektanlar temel olarak klor gazı (Cl_2), sodyum hipoklorit (NaClO) ve kalsiyum hipoklorit ($Ca(ClO)_2$) içerir (Organization, 2003).

İdeal Bir Dezenfektan Maddenin Özellikleri

- Patojenik mikroorganizmaları kısa sürede yok etmelidir.
- Suya herhangi bir renk, koku, tat ve toksik maddeler vermemelidir.
- Dezenfektan için kullanılacak maddenin dozunun ayarlanması kolay olmalıdır.
- Kullanılan dezenfektan madde fazla bilgiye gerek olmadan kullanılabilmelidir.
- Temin edilmesi kolay ve uygun fiyatlı olmalıdır.

- Dezenfektan maddenin derişiminin arıtım sonrası suda ölçülmesi kolay olmalıdır.

Chick Kanunu

$$\frac{dN}{dt} = -k_d * N \quad (1)$$

$$\int_{N_0}^{N} \frac{dN}{N} = -\, k_d * \int_0^t dt \quad (2)$$

$$N_t = N_0 * e^{-k_d * t} \quad (3)$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\, k_d * t \quad (4)$$

$$\ln N_t = \ln N_0 - k_d * t \quad (5)$$

$$k_d = k * C^n \quad (6)$$

$$\ln N_t = \ln N_0 - k * C^n * t \quad (7)$$

N_0: Başlangıçtaki mikroorganizma sayısı (mg/L, adet/mL)

N_t: t zaman sonraki mikroorganizma sayısı (mg/L, adet/mL)

k_d: Ölüm sabiti (Dezenfeksiyon konsantrasyonuna bağlıdır)

n: Kullanılan dezenfektanın derişim katsayısı

Doz-zaman ilişkisini gösteren n katsayısı farklı dezenfektan türleri için ayrı ayrı bulunmalıdır. Deneysel olarak aynı sistemde farklı zamanlarda farklı dozlar kullanılarak aynı giderme verimi elde edilmeli ve buradan n katsayısı aşağıdaki gibi hesaplanmalıdır.

$$\%\, Mikroorganizma\ Giderme\ Verimi = {C_1}^n * t_1 = {C_2}^n * t_2 \quad (8)$$

$${C_1}^n * t_1 = {C_2}^n * t_2 \quad (9)$$

$$\ln({C_1}^n * t_1) = \ln({C_2}^n * t_2) \quad (10)$$

$$\ln({C_1}^n) + \ln(t_1) = \ln({C_2}^n) + \ln(t_2) \quad (11)$$

$$n * \ln(C_1) + \ln(t_1) = n * \ln(C_2) + \ln(t_2) \quad (12)$$

$$n * (\ln(C_1) - \ln(C_2)) = \ln(t_2) - \ln(t_1) \quad (13)$$

$$n = \frac{\ln(t_2) - \ln(t_1)}{\ln(C_1) - \ln(C_2)} \quad (14)$$

$$n = \frac{\ln(t_2/t_1)}{\ln(C_1/C_2)} \quad (15)$$

DEZENFEKSİYON YÖNTEMLERİ

Kimyasal Dezenfeksiyon

Dezenfektan ve antiseptik gibi kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirilen yöntemdir. Kimyasal dezenfeksiyon teknolojisi uzun bir geçmişe ve geniş bir uygulama alanına sahiptir (Wang et al., 2020). Kimyasal dezenfektanlar düşük etkili konsantrasyon, hızlı etki, kararlı performans ve geniş sterilizasyon spektrumu ile öne çıkarlar, sadece mikroorganizmaları değil aynı zamanda bakteri sporlarını da öldürürler. (Wu, Huang, Gong Re, Lu, & Wang, 2005). Kullanılan bileşikler, klor ve klor bileşikleri, brom, iyot, O_3, fenol ve fenolik bileşikler, alkoller, ağır metaller ve bileşikleri, sabun ve deterjanlar, amonyum bileşikleri, (H_2O_2), değişik baz ve asitler kullanılır (Esen, 2013). Bunlar içinde en yaygın olanı klor ve klor bileşikleri, brom ve iyot atık su arıtımında daha çok tercih edilen dezenfektandır ve son zamanlarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Kuvvetli asitler ve alkaliler patojenik bakterilerin parçalanmasında tercih edilirler çünkü çoğu bakteri için 11'den büyük ve 3'ten küçük pH değerleri toksik etki yapar.

Fiziksel Dezenfeksiyon

Kimyasal dezenfeksiyon yöntemleri dışında fiziksel veya

fizikokimyasal yöntemler son zamanlarda daha fazla ilgi görmektedir (Huo et al., 2016). Su dezenfeksiyonu tarihinin iki yüzyıldır devam etmesine rağmen, şu anda yeni yöntemler geliştirilmektedir ve özellikle iyi bilinen yöntemler de dahil olmak üzere aktif olarak fiziksel yöntemler, örneğin ultraviyole (UV) radyasyonunun kullanımı iyileştirilmektedir (Vasilyak, 2021). En önemlileri ısı ve ışıktır. Su 15-20 dk kaynatıldığında içindeki patojen mikroorganizmaların çoğu ölür. Isı, patojenlerin proteinlerini denatüre ederek onları zararsız hale getirmektedir (Mori & Smith, 2019). Isı yöntemiyle dezenfeksiyon nispeten pahalıdır. Bu nedenle sadece bazı önemli endüstrilerde kullanılır. UV yöntemi ile dezenfeksiyon suyun fiziksel ve kimyasal yapısına etki etmez. Suda koku ve tat oluşturmaz. Temas süreleri kısadır. Ancak en büyük dezavantajı çok fazla elektrik tüketimi ve pahalı ekipmanlardır. UV ışımasıyla bakteri sporları mantar ve mantar sporları, virüsler ve diğer mikroorganizmaların ortadan kaldırılması mümkündür. UV ışıması 200-295 nm dalga boyunda ışıma yapmakla birlikte öldürücü UV radyasyonu özellikle 254 nm'de yoğunlaşmıştır. Bu dalga boyunda mikroorganizmaların hücre duvarına etki eder ve DNA, RNA hücre materyalleri tarafından absorblanır. UV ışınları bulanıklık tarafından da absorbe edildiğinden atık su arıtımında verimleri düşer. UV dezenfeksiyon kapasitesinin ana ölçüsü, belirli bir süre boyunca birim alan başına alınan enerji olan dozdur. Doz, ışığın yansıması, kırılması, yoğunluğu ve maruz kalma süresinin uzunluğu gibi faktörlerden etkilenir (Hijnen, Beerendonk, & Medema, 2006).

Dezenfeksiyon Mekanizması

Dezenfeksiyon işlemlerinde 4 mekanizma söz konusudur.

- Hücre duvarının bozulması
- Hücre geçirgenliğinin değişmesi
- Protoplazmanın kolloidal yapısının bozulması
- Enzim aktivitesinin inhibisyonu

Isı, radyasyon, kuvvetli asitler ve bazlar protoplazmanın kolloidal yapısına etki eder. Oksitleyici maddeler enzimlerin aktivitelerini inhibe eder. Fenol bileşikleri ve deterjanlar, sitoplazmatik membranın geçirgenliğini değiştirir.

Dezenfeksiyona Etki Eden Faktörler

Temas süresi

Dezenfeksiyonda en önemli değişkenlerden biri temas süresidir. Verilen bir dezenfektanın konsantrasyonu için, temas süresi arttıkça ölen bakteri sayısının arttığı gözlenmiştir.

Dezenfektan maddenin cinsi ve konsantrasyonu

Uygulanacak dezenfektan maddenin hedeflenen bakteri cinsine göre cinsi ve bu dezenfektanın konsantrasyonu uygulamanın verimini doğrudan etkiler.

Giderilecek mikroorganizmanın cinsi ve konsantrasyonu

Çeşitli dezenfektanların etkinliği mikroorganizmaların yapısı ve şartları ile ilgilidir. Bakteri hücreleri kolaylıkla öldürülebilir. Fakat bakteri sporları dezenfektanlara karşı oldukça dirençlidir. Normal

olarak kullanılan kimyasalların çoğu bu sporlara ya çok az etki eder ya da hiç etki etmez. Bu durumda yüksek dozlar ve ısı gibi diğer yöntemler kullanılmalıdır.

Dezenfekte edilecek suyun kimyasal yapısı

Bazı dezenfektanların aktivitesi pH'dan da etkilenir. Örneğin, glutaraldehit etkinliği pH'a bağlıdır ve 7'den büyük bir pH'ta en iyi şekilde çalışır (Dvorak, 2005). Suyun kimyasal yapısı dezenfeksiyonun etkinliği açısından çok önemlidir. Suyun pH değeri dezenfektan maddenin kimyasal yapısında değişmeler yapabilir. Ayrıca aşırı derecede asit ve baz ilavesi suda bulunan bakterilerin ölüm hızı arttırılabilir. Ancak belirli bir sistemde belirli bir dezenfektanın optimum pH kullanılması gerekir. Bu durumda tamponlanmalıdır. Ancak bazı tamponlar dezenfektan maddelere girişim yapabilirler. Örneğin; organik tamponları, perklorat tamponları, klor, klordioksit veya ozanla girişim yaparlar. Fosfat tamponları ise gümüş iyonları ile girişim yaparlar.

$$\begin{pmatrix} Cl_{2(g)} = Klor\ Gazı \\ OCl^{-} = Hiporklorik\ Asit \\ HOCl = Hipoklor\text{üz}\ Asit \end{pmatrix}$$

Suyun sıcaklığı

Ölüm hızı üzerine sıcaklığın etkisi Van’t Hoff Arrhenius ilişkisi ile açıklanabilir. Sıcaklıktaki artma daha hızlı bir ölüme neden olur. Verilen bir ölüm yüzdesini gerçekleştirilecek zaman için bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$ln\left(\frac{t_1}{t_2}\right) = \frac{E*(T_2-T_1)}{R*T_1*T_2} \quad (16)$$

E: $Aktivasyon\ enerjisi(kj/mol, kcal/mol)$

R: $8.314\frac{j}{mol*K}, 1.987\frac{cal}{mol*K}, 0.082\frac{L*atm}{mol*K}$

T_1, T_2: $Birinci\ ve\ ikinci\ durum\ için\ sıcaklık\ (°K)$

t_1, t_2: $1.\ ve\ 2.\ zaman\ aralıkları(saat, gün)$

Klor ile Dezenfeksiyon

Klor kimyası

Atık su arıtımında en sık kullanılan klor bileşikleri CI_2, NaClO ve ClO_2'dir. Klor gazı su içinde çözüldüğünde iki reaksiyon meydana gelir. Bunlardan biri hidroliz diğeri ise iyonlaşmadır. Atık su dezenfeksiyonu için sıvı klor kullanılırken mutlaka vakumlu klorlayıcı kullanılmalı ve klor enjeksiyon borusunun çıkışı atıksuya daldırılmalıdır (Braden, 2003). Klor, kimyasal yapısı nedeniyle depolanması veya taşınması için elverişsizdir, ancak yine de düşük işletme maliyetleri ve hazırlama avantajlarına sahiptir (Fan et al., 2017).

$$Cl_{2(g)} + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^- \quad (17)$$

Bu reaksiyonun denge sabiti 25°Cde yaklaşık $4{,}5.10^{-4}$'tür.

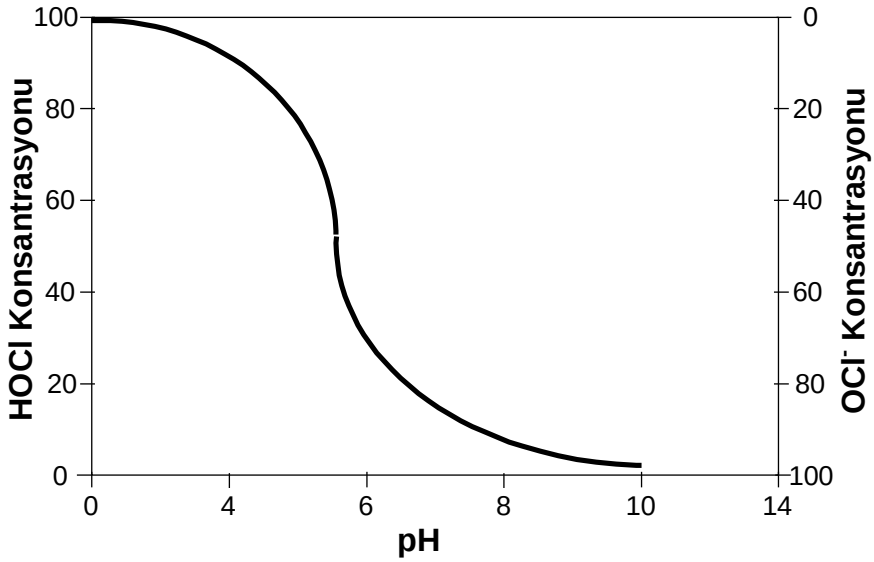
$$K = \frac{[HOCl]*[H^+]*[Cl^-]}{[Cl_2]} = 4.5*10^{-4} \quad (18)$$

K değerinin büyüklüğünden dolayı klor gazının büyük bir kısmı

suda çözülür. Meydana gelen hipoklorüzün iyonlaşma denklemi aşağıdaki gibidir.

$$HOCl \leftrightarrow H^{+} + OCl^{-} \tag{19}$$

Bu reaksiyonun iyonizasyon sabiti 25°Cde $2{,}9.10^{-8}$'dir. HOCl (hipokloröz asit) ve OCl^{-}(hipoklorit) her ikisine birden serbest kullanılabilir klor adı verilir. Bu iki türün sudaki dağılım grafiği aşağıdaki gibidir (Şekil 1).



Şekil 1. pH değerine bağlı olarak HOCl ve OCl – oranları (Nanny, 1999)

HOCl'nin mikroorganizmaları öldürme etkinliği OCl^{-}'nin yaklaşık 40-80 katıdır. Değişik sıcaklık ve pH'larda HOCl'nin dağılımı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\frac{[HOCl]}{[HOCl]+[OCl^-]} = \frac{1}{1+\frac{[OCl^-]}{[HOCl]}} = \frac{1}{1+\frac{k_i}{[H^+]}} \quad (20)$$

Şekil incelendiğinde, pH arttıkça dezenfektan maddenin gücünün azaldığı gözlenmektedir. pH>9 olduğunda bu gücün ortadan kalktığı söylenebilir. Düşük pH değerlerinde [HOCl]>[OCl^-] olduğundan dezenfektan gücü fazladır. pH 7,5 değerinin altında HOCl daha aktif, pH 7,5 değerinin üstünde ise OCl^- daha etkindir. Serbest klor OCl^- tuzlarının suya ilave edilmesiyle sağlanır. Bu durumda aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Erciyes Üniversitesi, 2016).

$$Ca(OCl)_2 + 2H_2O \rightarrow 2HOCl + Ca(OH)_2 \quad (21)$$

$$NaOCl + H_2O \rightarrow HOCl + NaOH \quad (22)$$

Klorun amonyak ile vermiş olduğu reaksiyonlar

Sularda amonyak azotu veya organik azot varsa klorlama tat ve koku problemi ortaya çıkar. Atık su arıtma tesislerinin çıkış suları önemli miktarda azot içerir. Genellikle bu azot amonyak azotu şeklindedir. Eğer arıtma tesisi nitrifikasyona izin verecek şekilde tasarlanmış ise ortamda nitrat bulunur. Hiporklorüz asit (HOCl) çok aktif oksitleyici bir maddedir. Bu nedenle asit sudaki amonyak ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek kloraminleri oluşturur.

$$HOCl + NH_3 \rightarrow NH_2Cl + H_2O \ \ (Monokloramin) \quad (23)$$

$$HOCl + NH_2Cl \rightarrow NHCl_2 + H_2O \ \ (Dikloramin) \quad (24)$$

$$HOCl + NHCl_2 \rightarrow NCl_3 + H_2O \ \ (Trikloramin) \quad (25)$$

Bu reaksiyonlar pH, sıcaklık, temas süresi Cl_2/NH_3 gibi faktörlere bağlıdır. Çoğu durumda monokloraminler ve dikloraminler baskındır. İçme sularında en çok görülen monokloraminlerdir. Ortam pH'sı 8,5 veya daha büyükse bir tek monokloraminler vardır. pH 4,5-8,5 arasında monokloraminler ve dikloraminler birlikte oluşurlar. pH≤3 ise suda sadece trikloraminler bulunur. Monokloraminler ve dikloraminler pH≤3'e düştüğünde hepsi trikloraminlere dönüşür.

$$3NH_2Cl + 2H^+ \rightarrow NCl_3 + 2NH_4 \quad (26)$$

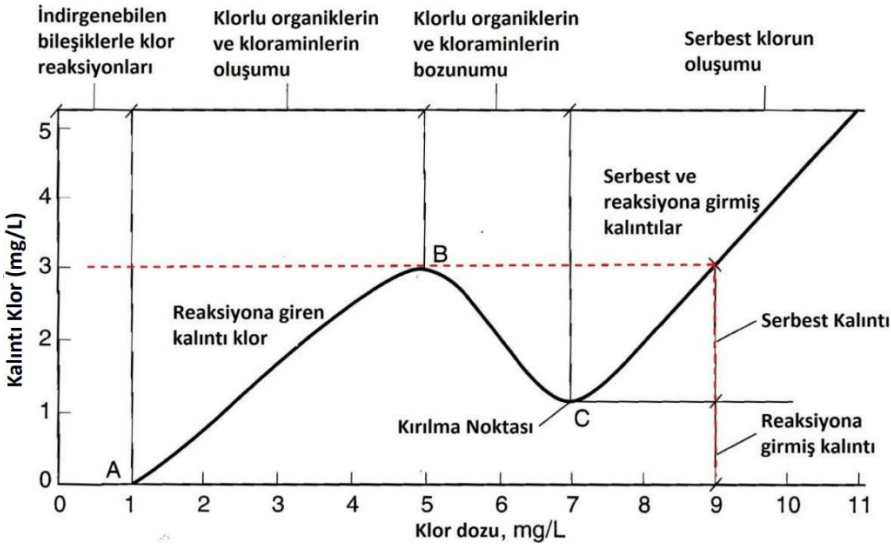
$$3NHCl_2 + H^+ \rightarrow 2NCl_3 + NH_4 \quad (27)$$

Bu bileşik suda istenmeyen tat ve koku oluşumuna neden olur. Çoğu durumda ortamda monokloramin ve dikloramin baskındır. Bu bileşiklerdeki klora bağlı kullanılabilir klor adı verilir. Bu kloraminler ayrıca dezenfektan görevi görürler. Ancak bunların dezenfektan olarak reaksiyonu yavaştır. Dezenfektan güçleri de klora göre çok azdır. Eğer dezenfekte edilecek su doğal olarak amonyak içeriyorsa klor eklendiğinde ortamdaki klorun amanyok bileşiklerine oranı 5:1 olana kadar kloramin bileşikleri oluşmaktadır. Bu noktadan sonra klor eklenmesi yükseltgenme sonucu ortamdaki kloramin bileşiklerinin azalmasına sebep olmaktadır (Tüzel, 2002).

Kırılma noktası klorlanması

Bir su ortamında amonyağın ortaya çıkışı ancak su kirlenmesi sonucu meydana gelir. Ayrıca proteinlerin bozulmasıyla da suda amonyak oluşabilir. Bir su ortamına ilave klor eklendiğinde sadece

amonyak ile reaksiyona girmez. Klor, kuvvetli bir yükseltgenleyici olması yönüyle özellikle sudaki demir, mangan H_2S ile organik maddeleri oksitler. Amonyak bulunan bir su ortamına klor ilavesi yapıldığında oluşan olaylar aşağıdaki gibidir (Şekil 2).



Şekil 2. Tipik klor kırılma noktası eğrisi (Metcalf & Eddy, 2003)

Suya ilave edilen klor; demir, mangan, H_2S ve diğer organik maddeleri yükseltger ve kendisi klor iyonuna indirgenir. Bu nedenle bu maddelerin yükseltgenmesi sırasında ortamda hiç kalıntı klor kalmaz. (A noktasına kadar)

Bu noktadan sonra suya klor ilave edilmeye devam edilirse klor amonyak ile reaksiyona girer ve kloraminler oluşur. (A ve B noktası arası)

A ve B noktaları arasında ilave edilen klor dozu arttıkça kalıntı klor miktarı da artmaktadır. Çünkü kalıntı klor kloraminlerdeki kloruda

kapsamaktadır.

B noktası ile C noktası arasında eklenen klor dozu arttıkça kalıntı klor miktarının azaldığı görülmektedir. Bu bölgede bazı kloraminler, trikloraminlere dönüşür. Kalan diğer kloraminler bu bölgede N_2O ve N_2'a dönüşür. Ve de klor, klorür iyonuna (Cl^-) indirgenir. Kalıntı klor olarak göz önüne alınmadığından bu bölgede kalıntı klor giderek azalır. Sonuç olarak kırılma noktasında kloraminlerin büyük bir kısmı oksitlenir. Burada meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$4H_2Cl + NHCl_2 + HOCl \rightarrow 4HCl + N_2O \quad (28)$$

$$4NH_2Cl + 3Cl_2 + H_2O \rightarrow N_2 + N_2O + 10HCl \quad (29)$$

$$2NH_2Cl + HOCl \rightarrow N_2 + H_2O + 3HCl \quad (30)$$

$$NH_2Cl + NHCl_2 \rightarrow N_2 + 3HCl \quad (31)$$

C noktası'na kadar yapılan klor tüketimine 'kırılma noktası klorlaması' adı verilir.

İçerisinde klorla reaksiyona giren madde bulunmayan sularda kalıntı klor ile ilave edilen klor miktarı eşittir. Buna sıfır klor ihtiyacı denir.

Kırılma noktasından sonra klor ilave edilmeye devam edilirse kalıntı klor eğrisi, sıfır klor eğrisine paralel yükselir. Kırılma noktasında oranı ağırlıkça 7.6/1'dir. Ancak bu oran göz önüne alınan reaksiyona göre 8/1 ile 10/1 arasında değişmektedir. Toplam kalıntı kloru bu minimum miktarına kırılma noktası dozu adı verilir.

Diğer Dezenfeksiyon Yöntemleri

Metal iyonları ile dezenfeksiyon

Gümüş, civa, altın, kurşun ve bakır gibi canlı organizmalara dezenfektan madde olarak kullanılır. Bunlardan gümüş az miktarda kullanıldığında insanlar için zararı en az olanlardır. Dezenfeksiyon için 1 mg/L gümüş iyonu uygulanabilir. Suda bulanık ve organik madde az ise 0,1 mg/L gümüş yeterli olabilir. Bakır bakterileri ve alg öldürücüdür. Civa ve gümüş gibi metaller öldürücü (oligadinamik) etkilerinden dolayı sterilizatör olarak kullanılır.

Halojenler ile dezenfeksiyon

Dezenfeksiyon işleminde brom, iyot ve flor gibi halojenler de kullanılmaktadır. Brom, koyu kırmızı-kahverengi bir halojendir ve sıvıdır. Sudan 3,2 kat ağırdır. Deri ile teması halinde yanıklara sebep olur. Bromun öldürücü etkisi yüksektir ve amonyum bileşikleri ile kırılma noktası olayını oluşturur ve bromaminler meydana getirir. Yüzme havuzlarında dezenfektan olarak tercih edilir.

Tam bir su arıtmanın mümkün olmadığı durumlarda iyodizasyon kullanılabilir. Örneğin; askeri birlikler için “alobaline” tabletler kullanılır. İyotun hızlı ve etkin dezenfektan özelliğin yanısıra 1000 ppm’e varan dozda bile renk ve koku oluşturmama özelliği vardır. İyot, klora kıyasla 10-15 kat pahalı olduğundan çok fazla tercih edilmez.

Ozon ile dezenfeksiyon

Ozon, su temini mühendisliği ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan, yüksek bakterisit etkiye sahip bir dezenfektandır (Chiang, Tsai, Lin, Huo, & Victor Lo, 2003; Kist, Rosa, Machado, Camargo, &

Moro, 2013). Ozon oksijenin allotropik (kimyasal özellikleri aynı, fiziksel özellikleri farklı) bir şeklidir ve özel bir oksidasyon maddesidir. Açık mavimsi, renkli, keskin kokulu stabil olmayan bir gazdır. Bu sebeple ozon kullanılacağı zaman ihmal edilir. Ozon sadece dezenfektan maddesi değil aynı zamanda suyun rengini ve kokusunu gidermek için oksidasyon maddesi olarak da kullanılır. Bulanıklığı giderilmiş veya filtrelenmiş suların dezenfeksiyonu için 0,5-1 mg/L ozon yeterlidir. Ozon dezenfeksiyonu renk ve koku giderme kapasitesine sahip olduğundan, arıtma sonrası atık su kokusuz, parlak ve şeffaf hale gelir (Wang et al., 2020).

Ozonun avantajları

- Renk, koku ve tat problemlerini tamamıyla giderir.
- Organik kirlilikleri hızlıca oksitlemesi yönüyle güçlü bir oksidasyon maddesidir.
- Geniş sıcaklık ve pH'da dezenfeksiyon işlemi yapabilir.
- Bakteri ve sporları hızlı bir şekilde yok eder.
- Koku oluşturmaz ve sağlık açısından tehlikeli değildir.

Ozonun dezavantajları

- Kalıcı dezenfeksiyon işlemi sağlamaz.
- İşletme maliyeti elektrik enerjisi ihtiyacı fazla olduğundan dolayı yüksektir. Klora göre 10-15 kat fazla maliyetlidir.
- Prosesin kontrolü ve verimi açısından analitik teknikler diğer proseslere göre yeterli değildir.
- Kolloidal (bulanık) maddeler içeren sularda dezenfeksiyon

için daha yüksek dozlar gerekir.

Potasyum permanganat ile dezenfeksiyon

İçme sularının arıtımında tat ve koku kontrolü, inorganik madde giderimi (demir, mangan, H_2S) ve organik madde giderimi için kullanmaktadır. Kuvvetli bir oksidasyon maddesidir. Permangatın E.Coli giderme hızı ozon ve klora göre daha düşüktür. Bu nedenle içme suyu arıtma tesislerinde dezenfektan olarak kullanımı azdır. Klora göre daha pahalıdır. Düşük derişimlerde kullanımı uygundur. Potasyum permanganat ozon gibi suda tat, koku ve toksik etki yapmadığından klora göre kıyasla avantajı vardır.

KAYNAKÇA

Braden, M. R. (2003). Chlorinator for wastewater treatment systems: Google Patents.

Chiang, C.-F., Tsai, C.-T., Lin, S.-T., Huo, C.-P., & Victor Lo, K. (2003). Disinfection of hospital wastewater by continuous ozonization. *Journal of Environmental Science and Health, Part A, 38*(12), 2895-2908.

Dvorak, G. (2005). Disinfection 101. *Center for food security and public health, Iowa State University, Ames, IA*.

Erciyes Üniversitesi, Ç. M. B. (2016). Kırılma Noktası Klorlaması. In E. Ünİversİtesİ (Ed.). Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuarı Ders Föyü.

Esen, C. (2013). Su Aritma SİstemlerİndeOzonlama Uygulamalari.

Fan, D., Tian, Y., Han, L., Liu, Z., Teng, Y., & Li, B. (2017). Catalytic electrolysis of sodium chlorite to prepare highly pure chlorine dioxide. *J. Funct. Mater, 48*, 9150-9156.

Hijnen, W., Beerendonk, E., & Medema, G. J. (2006). Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo) cysts in water: a review. *Water research, 40*(1), 3-22.

Huo, Z.-Y., Xie, X., Yu, T., Lu, Y., Feng, C., & Hu, H.-Y. (2016). Nanowire-modified three-dimensional electrode enabling low-voltage electroporation for water disinfection. *Environmental science & technology, 50*(14), 7641-7649.

Kist, L. T., Rosa, E. C., Machado, Ê. L., Camargo, M. E., & Moro, C. C. (2013). Glutaraldehyde degradation in hospital wastewater by

photoozonation. *Environmental technology, 34*(18), 2579-2586.

Li, L., Wei, D., Wei, G., & Du, Y. (2013). Transformation of cefazolin during chlorination process: products, mechanism and genotoxicity assessment. *Journal of hazardous materials, 262*, 48-54.

Metcalf, & Eddy. (2003). *Wastewater engineering : treatment and reuse*: Fourth edition / revised by George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. Boston : McGraw-Hill, [2003] ©2003.

Mori, J., & Smith, R. (2019). Transmission of waterborne fish and plant pathogens in aquaponics and their control with physical disinfection and filtration: A systematized review. *Aquaculture, 504*, 380-395. doi: https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2019.02.009

Nanny, M. A. (1999). Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Fourth Edition By George Clifford White. John Wiley & Sons, Inc.: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, and Toronto. ISBN 0-471-29297-9. *Journal of the American Chemical Society, 121*(37), 8678-8679. doi: 10.1021/ja9956932

Organization, W. H. (2003). *Guidelines for safe recreational water environments: Coastal and fresh waters* (Vol. 1): World Health Organization.

Richardson, S. D., & Postigo, C. (2011). Drinking water disinfection by-products *Emerging organic contaminants and human health* (pp. 93-137): Springer.

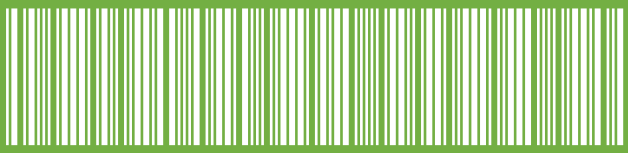
Sun, X., Chen, M., Wei, D., & Du, Y. (2019). Research progress of disinfection and disinfection by-products in China. *Journal of Environmental Sciences, 81*, 52-67. doi: https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.02.003

Tüzel, O. (2002). *Elektrokimyasal Su Dezenfeksiyonu.* (28640652 M.S.), Anadolu University (Turkey), Ann Arbor. Retrieved from https://www.proquest.com/dissertations-theses/elektrokimyasal-su-dezenfeksiyonu/docview/2637398376/se-2?accountid=15410 ProQuest Dissertations & Theses Global database.

Vasilyak, L. M. (2021). Physical Methods of Disinfection (A Review). *Plasma Physics Reports, 47*(3), 318-327. doi: 10.1134/S1063780X21030107

Wang, J., Shen, J., Ye, D., Yan, X., Zhang, Y., Yang, W., . . . Pan, L. (2020). Disinfection technology of hospital wastes and wastewater: Suggestions for disinfection strategy during coronavirus Disease 2019 (COVID-19) pandemic in China. *Environmental Pollution, 262*, 114665. doi: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114665

Wu, A.-h., Huang, X., Gong Re, L. J., Lu, Y., & Wang, M. (2005). Effectiveness of immersion disinfectant on medical waste. *Chin. J. Nosoconmiol, 15*, 51-52.



ISBN: 978-625-8377-13-2