



Fotokatalitik yöntemlerle pestisit giderimi: Clothianidin örneği

Güray Salihoğlu^{1*}, Gizem Evrim Dilcan¹, Mojca Kralj², Polonca Trebse²

¹ Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Bursa, Türkiye (ORCID: 0000-0003-0714-048X)

² University of Ljubljana, Faculty of Health Sciences, Slovenia

(İlk Geliş Tarihi 1 Temmuz 2019 ve Kabul Tarihi 9 Ağustos 2019)

(DOI: 10.31590/ejosat.600236)

ATIF/REFERENCE: Salihoğlu, G., Dilcan, G.E., Kralj, M. & Trebse, P. (2019). Fotokatalitik yöntemlerle pestisit giderimi: Clothianidin örneği. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (16), 855-862.

Öz

Neonikotinoid grubu pestisitler, nikotine benzeyen davranışlarıyla sinir dokularını etkileyen insektisitlerdir. Bu insektisit grubunun özellikle balırsı kolonileri üzerindeki ölümcül etkileri bilinmektedir. Bunun yanındaki diğer olumsuz ekolojik etkileri nedeniyle bazı türlerinin kullanımı çeşitli ülkelerde yasaklanmıştır. Neonikotinoid grubundan bir insektisit türü olan Clothianidin, su ve toprak gibi çevresel ortamlarda bulunabilen yasaklanmış insektisit türlerinden biridir. Clothianidin kalıcı ve yüksek hareketliliğe sahip, hidrolize dirençli, yeraltısuyuna ve yüzeysel sulara sızma potansiyeline sahip bir neonikotinoid grubu pestisit türü olarak bilinmektedir. Clothianidin görünür ışık karşısındaki fotodegradasyon davranışını belirlemek ve arıtma formülasyonları geliştirmek bu kirleticilerle kirlenmiş atıksuların yönetiminde önemlidir. Bu çalışmanın amacı, Clothianidin'in ileri oksidasyon yöntemleriyle giderim etkinliğini araştırmaktır. Çalışma kapsamında Clothianidin'in UV-A, UV-C ışınları karşısındaki kararlılığının yanında TiO₂ ve oksijen desteği ile su içerisindeki fotokatalitik bozunması da araştırılmıştır. Clothianidin'in sulu çözeltisi 0-120 dakika arasında değişen süreler boyunca UV-A, UV-A+TiO₂, UV-A+TiO₂+O₂ ve UV-C uygulamalarına tabi tutulmuş, süreç esnasında değişen Clothianidin konsantrasyonu HPLC analizleriyle izlenmiştir. UV-A uygulamasına tabi tutulan çözeltideki Clothianidin düzeyinin sabit kaldığı, kirleticinin herhangi bir bozunmaya uğramadığı gözlenmiştir. Ancak TiO₂ varlığında yapılan UV-A uygulaması, herhangi bir giderim etkisi göstermeyen UV-A uygulamasına göre uygulama süresiyle artan bir Clothianidin giderim eğilimiyle sonuçlanmıştır. UV-A+TiO₂ uygulamasının %42 oranında bir giderimle sonuçlandığı görülmüştür. UV-A+TiO₂ sürecine oksijen ilave edilerek yapılan uygulamada ise oksijenin Clothianidin'in bozunmasına olumlu bir etkisinin olduğu, giderim veriminin artarak %42'den %69 düzeyine ulaştığı görülmüştür. UV-C uygulaması ile 5 dakika gibi kısa bir sürede %99'a varan bir giderim verimi elde edilmiştir. TiO₂ ve oksijen varlığında gerçekleştirilen fotokatalitik yöntemin ve özellikle UV-C uygulamasının diğer yöntemlerden çok daha etkili olduğu ve arıtma çözümlerinde tercih edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Neonikotinoid, ileri arıtma, TiO₂, UV-A, UV-C, fotoliz

Pesticide removal by photocatalytic methods: Clothianidin example

Abstract

Pesticides from neonicotinoids family are known to be insecticides that are effective on neural tissues acting chemically similar to nicotine. Their detrimental effects, especially on honey-bee colonies, are well researched. Their other adverse ecological effects leded restrictions on the usage of several members of this pesticide class in many countries. Clothianidin, an insecticide species from the group of neonicotinoids, is one of the banned insecticide species that can be found in environmental environments such as water and soil. Clothianidin is known as a persistent, mobile, and resistant to hydrolyze and has the potential to leach into groundwater or reach surface waters. It is important to determine the photodegradation ability of Clothianidin under the visible light and develop treatment formulations in the management of wastewaters polluted with this insecticide. This study aimed to investigate the efficacy of Clothianidine removal by advanced oxidation methods. For this purpose, UV-A, UV-C stability was investigated and additional effects of TiO₂ and oxygen addition on oxidation options were determined. Clothianidin solution was subjected to UV-A, UV-C, UV-A+TiO₂, and UV-A+TiO₂+O₂ for changing durations between 0-120 minutes, and degradation process was monitored by conducting HPLC analyses. UV-A stability experiments showed that Clothianidin solution stayed stabile and did not degrade under UV-A. UV-A

¹ Sorumlu Yazar: Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye, ORCID: 0000-0003-0714-048X, gurays@uludag.edu.tr

application conducted in the presence of TiO₂ showed an increasing removal efficiency by time compared to UV-A application. UV-A + TiO₂ application resulted in removal efficiency of 42%. When oxygen was introduced to the UV-A+TiO₂ application, oxygen contributed to the degradation of Clothianidin and the removal efficiency increased to 69% from 42%. Removal efficiency up to 100% was achieved when UV-C was applied for a short time, such as 5 minutes. The experimental findings showed that photocatalytic removal of Clothianidine pesticide was possible when TiO₂ and oxygen were added and especially UV-C method was found to be more effective than the other methods and can be a preferred step in treatment solutions.

Keywords: Neonicotinoids, advanced oxidation, TiO₂, UV-A, UV-C, photolysis.

1. Giriş

Bitki zararlılarını önlemek, püskürtmek veya yok etmek amacıyla kullanılan kimyasal ya da biyolojik ürünlerin tümüne pestisit adı verilmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle bazı pestisitlerin hedef olmayan organizmalar için toksik etkiler gösterdiği bilinmektedir. Bileşiğin kendine özgü özelliklerine bağlı olarak kalıcılık, biyolojik birikim potansiyeli ve toksisite gibi özellikler gösterebilen pestisitler, hedef canlıların dışında, mikroorganizmalar, omurgasızlar, bitkiler ve balıklar gibi hedef olmayan organizmaları da etkileyebilmektedir (Kohler ve Triebkorn, 2013; Le ve diğ., 2017). Kullanıldıkları zararlı canlı gruplarına ya da hedef alınan organizmaya göre, insektisit, fungusit ve herbisitler üç büyük pestisit grubu olarak karşımıza çıkmaktadır. Tarımsal uygulamalarda sürekli olarak aynı insektisit türlerinin kullanılması, böcek türlerinin zamanla bu insektisitlere karşı duyarlılığını kaybederek dirençli duruma gelmesine neden olmaktadır. Bu durum, bu kimyasal maddelerin sürekli olarak yenilenme gereksinimini ortaya çıkarmaktadır (Fırat ve Aytekin, 2018). Hemen hemen tüm pestisit türlerinin, özellikle çok kalıcı olan organoklorlu pestisit gruplarında kronik toksisite etkileri bilinmektedir. Bunun yanında geçmişte kitlesel ölümlere neden olmuş olan DDT gibi organoklorlu pestisitlerin akut akut toksik ve endokrin bozucu özellikleri bilinmektedir. Fare, kuş ve balıklardaki östrojenik ve/veya androjenik etkileri rapor edilmiştir (Kohler ve Triebkorn, 2013). Bugüne kadar farklı kimyasal sınıflarda yer alan 120'nin üzerinde pestisit türünün endokrin bozucu özellikleri ortaya konmuştur (Kohler ve Triebkorn, 2013). Organoklorlu, organofosfatlı ve karbamat türü pestisitlerin kemirgen, böcek, amfibiler ve balıklarda tiroid bozukluğuna neden oldukları bilinmektedir. Organofosforlu pestisit türlerinin immünotoksik etkileri, omurgalıların su ve gıda alımı ve davranış (aktivite, yiyecek arama süresi, öğrenme becerisi) metabolizmasında olumsuz etkilerinin olduğu rapor edilmiştir (Paskova ve diğ., 2011). Bu ve benzeri nedenlerle, uzun yıllardır kullanılan organoklorlu, organofosforlu ve karbamat türü insektisitlerin tarımsal uygulamaları zamanla azalmış, bu insektisit türlerine alternatif olarak piretroit ve daha sonraları da neonicotinoid türü insektisitler geliştirilmiştir (Kovganko ve Kashkan, 2004).

Neonicotinoidler, insektisitlerin yeni bir sınıfı olup 30 yıldır tarımsal uygulamalarda kullanılmaktadır. Yapılan araştırmalar, 1990 yılında tarımsal markette %43 oranında organofosforlu, %18 oranında piretroit, %16 oranında karbamatlı pestisitler kullanılırken, günümüzde %80 oranında yeni sistemik insektisit grubu olan neonicotinoidlerin kullanıldığını göstermektedir (Jeschke ve diğ., 2011). Karbamatlı, organofosforlu, piretroit ve fibronil pestisit gruplarının kullanımlarının sırasıyla %8, %3, %2 ve %8'e indiği bilinmektedir (Jeschke ve diğ., 2011).

Neonicotinoidler sinir dokuları üzerinde etkin olan ve nikotine benzeyen pestisitlerdir. Neonicotinoid grubu pestisitlerden imidacloprid, thiamethoxam ve clothianidin, pamuk, mısır, tahıllar, şeker pancarı ve diğerleri gibi farklı mahsullerde tohum iyileştirmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır (Jeschke ve diğ., 2011). Clothianidin, yaprak bitleri, beyaz sinekler ve tırtıllara karşı özellikle etkilidir. Çeşitli böcek türleri (örneğin *Diabrotica spp.*) bazı sinek türleri (örneğin, *Oscinella frit* ve *Pegomyia spp.*) ve kemirici kurtlar (örneğin, *Agriotes spp.*) için de aktif bir kontrol aracı olarak kullanılmaktadır (Jeschke ve diğ., 2011).

Birçok organizma türü için az toksik etkili olarak tanımlanmış olan neonicotinoidlerin bal arıları ve bazı diğer faydalı böcek türleri için düşük temas düzeylerinde bile potansiyel toksik etkili olabildikleri öne sürülmüştür (Jeschke ve Nauen, 2008). Neonicotinoidler, arıların, gıda kaynaklarına ulaşma yollarını öğrenme ve hatırlama gibi beslenme amaçlı uçuş kabiliyetlerini etkileyebilmektedirler (Whitehorn ve diğ., 2012). Öldürücü dozun altındaki miktarlara maruz kalmaları bile arı davranışlarını değiştirerek kolonilerin hayatta kalmasını güçleştirebilmektedir (Whitehorn ve diğ., 2012).

Tokumoto ve diğ. (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, bir neonicotinoid türü olan Clothianidin'in 2008 yılında Japonya'da bazı pirinç tarlaları ve çiftliklerde kullanılması nedeniyle, bu alanları habitat olarak kullanan ve nesli tükenmekte olan *Nipponia nippon* türü kuşların yumurtalarının 3 yıl sonra döllemediği gözlenmiştir.

Olumsuz ekolojik etkileri nedeniyle neonicotinoid pestisit ailesi içinde bazı türlerin kullanımı çeşitli ülkelerde yasaklanmıştır. 2013 yılında Avrupa Komisyonu, balarılarını korumak için Clothianidin, Imidacloprid ve Thiamethoxam neonicotinoidlerinin bitki koruma ürünlerinde kullanımını yasaklamıştır (EU, 2013). Türkiye'de 19.12.2018 tarihli Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü tarafından çıkarılan genelgede (TOB, 2018), Clothianidin aktif maddesinin zararlarına değinilmekte ve Clothianidin ithalatının 08.02.2019 tarihine kadar, bu maddeyi içeren ürünlerin kullanımının ise 31.07.2019 tarihine kadar sonlandırılması gerektiği belirtilmektedir.

Neonicotinoidlerin su içindeki akıbeti ışık, pH, sıcaklık, formülasyon ve mikrobiyal aktiviteye bağlıdır (Anderson ve diğ., 2015). Clothianidin kalıcı ve yüksek hareketliliğe sahip, hidrolize dirençli, yeraltı suyuna ve yüzeysel sulara sızma potansiyeline sahip bir neonicotinoid grubu pestisit türü olarak bilinmektedir (USEPA, 2003). Yamamoto ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada Japonya'nın Osaka kentindeki ve civardaki nehirlerden su örnekleri (n=45) toplanmış ve neonicotinoid düzeyleri belirlenmiştir. Örneklerin %91'inde Clothianidin belirlenmiş ve 3.2×10^{-3} µg/L düzeyinde bir ortalama konsantrasyon rapor edilmiştir (Yamamoto ve diğ., 2012). Neonicotinoidler çok küçük miktarlarda bile böcekler üzerinde toksik etki gösterebilirler. Örneğin arılar tarafından ağır yoluyla alınan Imidacloprid ve Clothianidin'in böcek başına 4-5 ng miktarı popülasyonun %50'sinin ölümüne neden olmaktadır

(LD50 : 4-5 ng/böcek) (Goulson, 2013). Bu oran DDT pestisitini için bilinen ölümcül dozun 1/10000'i seviyesindedir (Goulson, 2013). Suda kolayca çözünen neonikotinoidler bileşiğin yapısına ve toprak tipine bağlı olarak toprakta belli bir yarılanma ömrüne sahiptirler. Yapılan çalışmalarda Clothianidin'in topraktaki yarılanma ömrünün 148 ila 6931 gün arasında değiştiği görülmektedir (Goulson, 2013).

Zararlı etkileri bilinen ve canlı maruziyetinin kaçınılmaz olduğu pestisitlerin giderim mekanizmalarının ve yöntemlerinin araştırılması, riski azaltmak açısından önemlidir. Son yıllarda çeşitli pestisit türleri için UV fotolizinin verimli sonuçlar verdiği (Burrows ve diğ., 2002), ileri oksidasyon süreçlerinin pestisit gideriminde etkili olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Badawy ve diğ., 2006; Chiron ve diğ., 2000; Konstantinou ve Albanis, 2003). UV radyasyonunun istenmeyen mikroorganizmaların DNA yapısını parçaladığı, sonuç olarak fotokimyasal süreçlerin gerçekleştiği belirtilmiştir (Burrows ve diğ., 2002). Heterojen titanyum dioksit (TiO₂) fotokatalizi (Burrows ve diğ., 2002; Cernigoj ve diğ., 2007), foto-Fenton reaksiyonu (Martin ve diğ., 2009), yaygın olarak uygulanan yöntemler arasındadır. Zabar ve diğ. (2011) Tiametoksam, Imidacloprid ve Clothianidin'in sulu çözeltilerinin immobilize edilmiş TiO₂ ile fotokatalitik bozulmaya karşı duyarlılığını araştırmışlar ve TiO₂'in bu neonikotinoidlerin bozunması açısından iyi bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir.

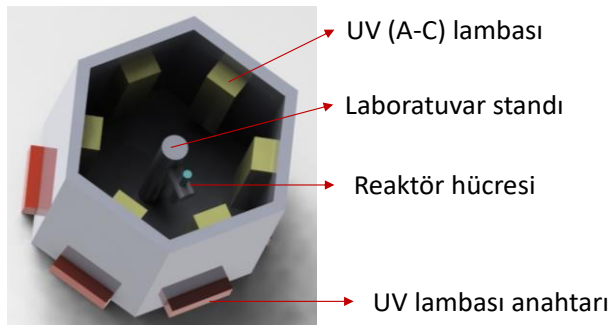
Clothianidin pestisitinin giderimi konusunda yapılan çalışmalar çok sınırlı sayıda ve düzeydedir. Kullanımı oldukça yaygın olan ve özellikle sucul çevresel ortamlara giriş yapmış olan bu pestisitinin giderimiyle ilgili farklı ileri oksidasyon yöntemlerinin detaylı olarak araştırılması ihtiyacı bulunmaktadır. Clothianidin'in görünür ışık karşısındaki fotodegradasyon davranışını belirlemek ve arıtma formülasyonları geliştirmek bu kirleticilerle kirlenmiş atıkların yönetiminde önemlidir. Bu çalışmanın amacı, Clothianidin'in ileri oksidasyon yöntemleriyle giderim etkinliğini araştırmaktır. Bu amaçla UV-A, UV-C stabilitesi araştırılmış, TiO₂ ve oksijen ilavesinin oksidasyon seçenekleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada sentetik olarak hazırlanan 10 mg/L Clothianidin sulu çözeltisi 0-120 dakika arasında değişen süreler boyunca UV-A, UV-C, UV-A+TiO₂ ve UV-A+TiO₂+O₂ uygulamalarına tabi tutulmuştur. Çalışmada Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany, EU) marka, %99,25 (g/g) saflıkta toz halde Clothianidin ve Linde Kisik marka %99,5 saflıkta Oksijen, Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA) marka asetik asit ve asetonitril (HPLC Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-High Performance Liquid Chromatography kalitesi Chromasolv) kullanılmıştır. Çift deiyonize su (<18 MΩ /cm-) nano pure su sistemi (Barnstead, USA) ile hazırlanmıştır.

Çözeltideki Clothianidin düzeyi Agilent 1100 HPLC-UV-Vis kromatografisi (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, ABD) ile analiz edilmiştir. Ayrıştırma, Supelco Ascentis® Express 5 µm C18 kolonu (5 µm, 150 mm x 4,6 mm) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 25°C'ye ayarlanmıştır. Enjeksiyon hacmi 20 µL'dir. Mobil faz 1,0 mL dk-1 akış hızında olup %40 asetonitril ve % 60 asetik asitten (%1,0'lik) oluşmaktadır. Dalga boyu 260 nm'dir. Ölçümleri doğrulamak için, 0,5 mg/L ila 50 mg/L aralığında kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Analiz için kullanılan viallere 1 ml'lik hacimlerde numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler viallerden otomatik örnekleyi sayesinde otomatik olarak kolonlara iletilmesini sağlamaktadır.

Deneylerde 280 mm çapında (iç çapı 80 mm), etkin hacmi 1500 mL olan Duran marka cam bir reaktör kullanılmıştır. UV-C uygulamaları için kuartz reaktör hücresi kullanılmıştır. Reaktörün parlak alüminyum kaplı yansıtıcı yüzeyine 6 adet ultraviyole A (UV-A) lamba (15 W, 265 mm x 16 mm, Philips Cleo, maksimum 355 nm genişliğinde) ve 6 adet ultraviyole C (UV-C) lamba (265 mm x 16 mm, Philips Cleo, maksimum 254 nm genişliğinde) yerleştirilmiştir. Reaktörün şematize edilmiş gösterimi Şekil 1'de verilmektedir. Reaktör hücresi lambalardan 10 cm uzaklıkta bulunan merkeze yerleştirilmiştir.



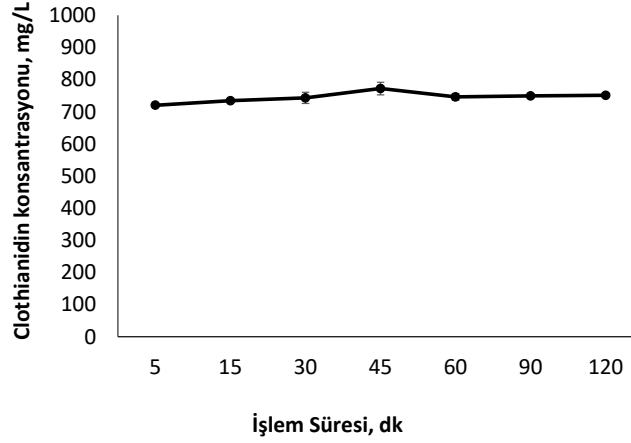
Şekil 1. Deneylerde kullanılan reaktörün şematize edilmiş gösterimi

Silikon (SiO₂) kaplamalı cam levhaların her iki yüzeyinde sol-jel işlem tekniğiyle şeffaf TiO₂ çökelekleri oluşturulmuştur (Cernigoj ve diğ., 2007). Bu şekilde TiO₂ katalizörü cam levhalar üzerinde immobilize edilmiştir. Cam levhaların boyutları 190 mm x 12,5 mm x 2 mm'dir. Cam levha üzerine düşen ve tartılarak belirlenen katalizör miktarı 225 µg/cm² düzeyindedir. TiO₂ katalizörü ile immobilize edilmiş veya edilmemiş (sürece göre) on iki cam levha, reaktör hücresinin ortasına yerleştirilmiş özel bir teflon tutucu eksenine etrafına sabitlenmiştir. Silindirik tüpe bulunan Linde Kisik marka %99,5 saflıkta oksijen ince boru vasıtasıyla reaktör hücresine iletilmiştir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. UV-A Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi

Şekil 2’de Clothianidin sulu çözeltisine 120 dakika boyunca UV-A uygulandığında Clothianidin konsantrasyonlarında görülen değişim verilmektedir. Şekle göre sadece UV-A ışınlarına maruz kalan Clothianidin’in UV-A maruziyeti altında oldukça kararlı durumda kaldığı, konsantrasyon düzeylerinde önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.

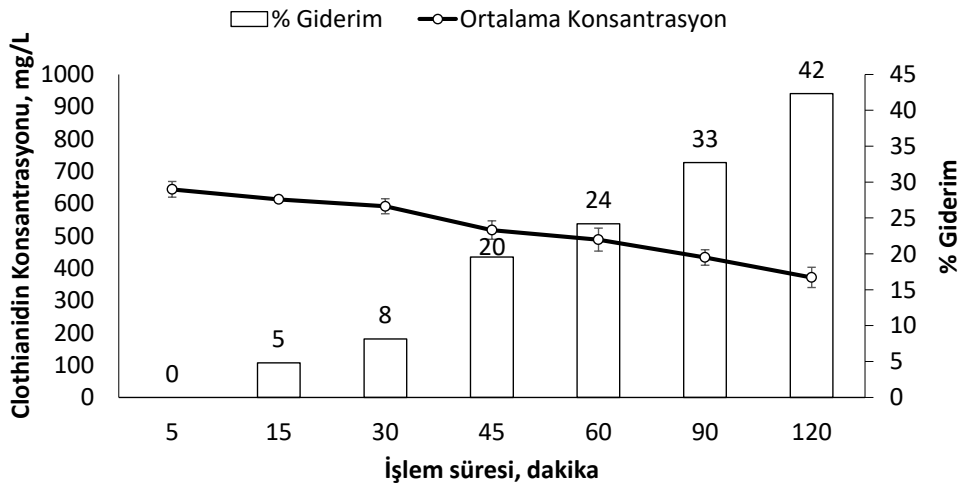


Şekil 2. UV-A uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim

Affam ve Chaudhuri (2013) UV-A ışınları altında Chlorpyrifos, Cypermethrin ve Chlorothalonil pestisitlerinin sulu çözeltilerinin TiO_2 ile H_2O_2 varlığında giderimlerini araştırmıştır. Bu pestisitlerin 320 nm’nin üzerinde UV ışınımını absorbe etmediği ve bu nedenle, UV-A (365 nm) ışınlarının tek başına kullanımından kaynaklı kayda değer bir bozunma beklenmediği öne sürülmüştür (Affam ve Chaudhuri, 2013). Bu çalışmada araştırma konusu olan Clothianidin pestisitinin Affam ve Chaudhuri (2013) tarafından araştırılan Chlorpyrifos, Cypermethrin ve Chlorothalonil pestisitlerine benzer şekilde UV-A maruziyeti altında kararlı olduğu söylenebilir. Clothianidin pestisitinin de diğerleri gibi 320 nm’nin üzerindeki UV-A ışınlarına maruz kaldığında fotodegradasyona uğramadığı sonucu çıkarılabilir.

3.2. UV-A + TiO_2 Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi

Şekil 3’te UV-A’nin TiO_2 ile birlikte uygulanmasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim verilmektedir.



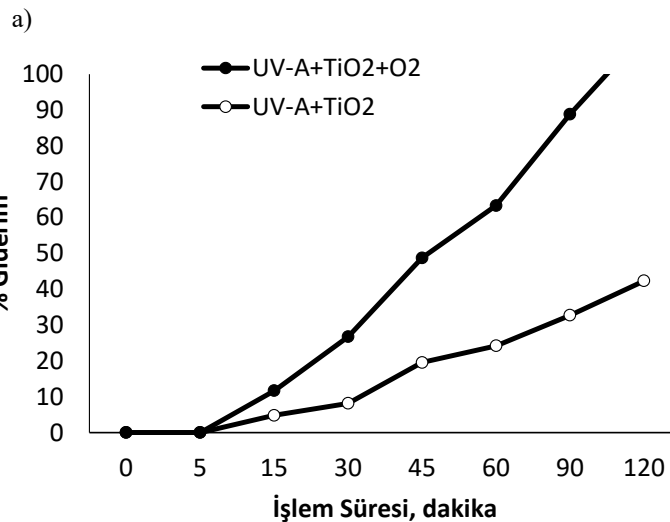
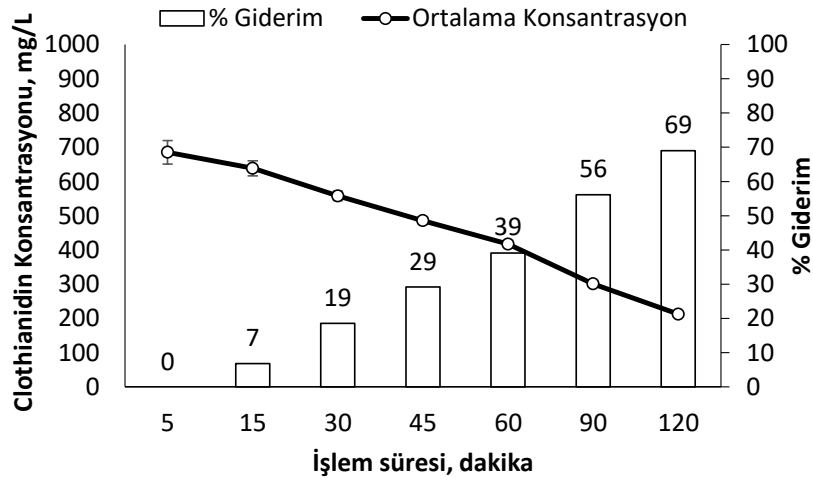
Şekil 3. UV-A + TiO_2 uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim

TiO₂ varlığında yapılan UV-A uygulaması, herhangi bir giderim etkisi göstermeyen UV-A uygulamasına göre uygulama süresiyle artan bir Clothianidin giderim eğilimiyle sonuçlanmıştır. 120 dakikalık uygulama sonucunda %42 oranında Clothianidin giderimi elde edilmiştir. TiO₂ katalizörünün üstün fotokatalitik oksidasyon kabiliyeti olduğu bilinmektedir (Lorret ve diğ., 2009). UV ışığı TiO₂ gibi yarı iletken partiküllerle birlikte olduğunda, fotonlar yarı iletken tarafından absorbe edilmekte ve fotokatalitik bir bozunma gerçekleşmektedir (Schneider ve diğ., 2014). Yarı iletken TiO₂ katalizörü yeterli enerjiye maruz kaldığında elektronlar (e⁻) ve boşluklar ortaya çıkarak bir dizi redoks reaksiyonlarına sebep olurlar (Schneider ve diğ., 2014). TiO₂'in boşluklarının oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların indirgeme güçlerinden daha fazla olduğu, yüzeyine sıkıca tutunmuş bir su moleküllü tabakasının bulunduğu bilinmektedir (Fujishima ve Zhang, 2006). Yüze tutunmuş bu su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip hidroksil radikalleri (\bullet OH) oluşmaktadır. Hidroksil radikalleri başlangıçta serbest radikaller (paylaşılmamış bir elektronu olan kararsız moleküller) oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler (Fujishima ve Zhang, 2006). Ortamda moleküler oksijen olduğu zaman, ortamda bulunan paylaşılmamış elektronlar sayesinde organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler; bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar (Fujishima ve Zhang, 2006). Kısa bir süre içerisinde organik bileşiğin tamamen parçalanarak karbon dioksit ve suya dönüşmesi mümkündür (Hashimoto ve diğ., 2005).

Zabar ve diğ. (2011), Tiametoksam, Imidacloprid ve Clothianidin'in sulu çözeltilerinin immobilize edilmiş TiO₂ ile fotokatalitik bozulmaya karşı duyarlılığını araştırmışlar ve Tiametoksam'ın %9,9, Imidacloprid'in %1.1 ve Clothianidin'in %8 oranında bozunduğu gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada sadece UV-A ışınlarına maruz bırakılan Clothianidin'de herhangi bir bozunma gözlenmezken, TiO₂ varlığında bu pestisitinin bozulmaya uğradığı görülmüştür (Zabar ve diğ., 2011). Chu ve Wong (2004) doğrudan fotolizin tek başına oldukça yavaş bir işlem olduğunu, ancak TiO₂ katalizörünün UV-A ışınları ile birlikte kullanılması durumunda reaksiyon hızlarının yaklaşık 3 ila 5 kat arttığını belirtmişlerdir.

3.3.UV-A + TiO₂+ O₂ Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi

Şekil 4a'da UV-A'nin TiO₂+O₂ ile birlikte uygulanmasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim görülmektedir. Şekil 4b'de ise elde edilen giderim verimleri O₂ ilavesinin yapılmadığı UV-A+TiO₂ uygulamasının giderim verimleriyle karşılaştırılmaktadır.



b)

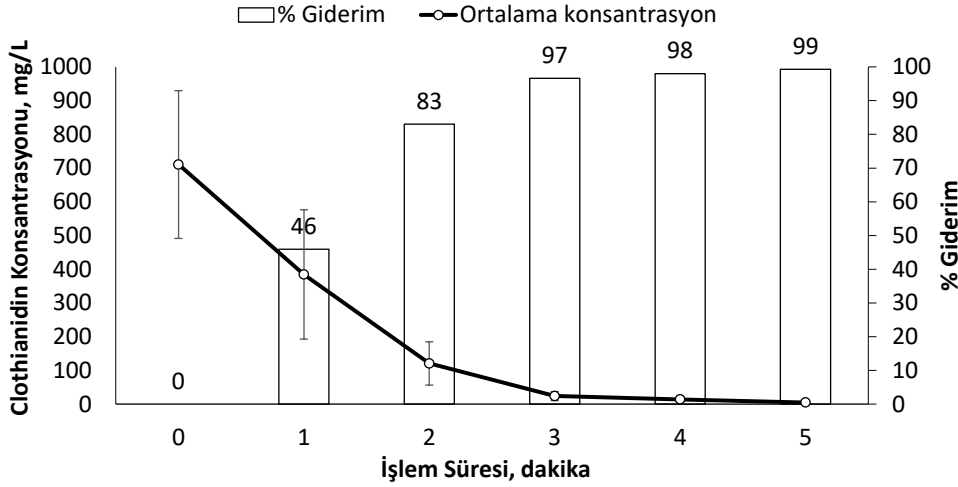
Şekil 4. UV-A+TiO₂+O₂ uygulaması, a) Clothianidin düzeylerinde görülen değişim, b) Giderim verimlerinin O₂'nin uygulanmadığı durumla karşılaştırılması

Sürece oksijen ilave edilerek yapılan uygulamada oksijenin Clothianidin'in bozunmasına olumlu bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. Şekil 4a'da Clothianidin gideriminin 120 dakika sonunda %69 düzeyine ulaşabildiği görülmektedir. Şekil 4b'de görüldüğü gibi O₂'nin olmadığı uygulamada aynı sürede verim %42 düzeyine ulaşabilmiştir.

Banic ve diğ. (2016) %70 Imidacloprid içeren Confidor 70-WG, %44,4 Tiacloprid içeren Calypso 480-SC, %20 Acetamiprid içeren Mospilon 20-SP VE %25 Thiomethoxam içeren Actora 25-WC neonikotinidlerinin fotokatalitik yöntemlerle giderimini araştırmışlardır. Çalışmada %44,4 Tiacloprid içeren Calypso 480-SC neonikotinoid UV-A ışınları altında iken, oksijen beslemesi yapılmış ve fotokatalitik giderim belirlenmiştir (Banic ve diğ., 2016). Sadece UV-A ışınlarına maruz bırakılan örnekle UV-A ışınlarına ilave oksijen beslemesi yapılan örnek karşılaştırıldığında oksijen beslemesinin bozunma verimliliğinin artırdığı gözlenmiştir (Banic ve diğ., 2016). Sonuçlar oksijen varlığının fotokatalitik süreçte etkili bir faktör olabileceğini göstermektedir. Katalizör yüzeyinde adsorbe edilen oksijen, elektron alıcısı olarak hareket etmekte ve bozunma prosesinden sorumlu diğer aktif radikalleri oluşturmaktadır (Banic ve diğ., 2016). Serbest radikaller eşlenmemiş elektron bulundurdıklarından dolayı diğer maddelerle kolaylıkla reaksiyona girebilmekte ve insektisit bozunma verimini artırmaktadırlar. Bu çalışmada Banic ve diğ. (2016) tarafından rapor edilen bulgulara benzer şekilde oksijeninin fotokatalitik bozunmayı sağlayan aktif radikalleri oluşturarak Clothianidin'in bozunmasını artırdığı söylenebilir.

3.4.UV-C Uygulamasıyla Clothianidin Giderimi

Şekil 5'te UV-C uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim verilmektedir.



Şekil 5. UV-C uygulamasıyla Clothianidin düzeylerinde görülen değişim

Sadece UV-C ışınına maruz bırakılan Clothianidin'in ilk 5 dakikada neredeyse %100'e varan bir verimle bozunduğu Şekil 5'te görülmektedir. Bustos ve diğ. (2019) tarafından Dichlorvos adlı organofosfor pestisitinin UV-C (254 nm) ışınları altında oksijen varlığında ve yokluğunda fotodegradasyonunun araştırıldığı çalışmada sadece UV-C ışınlarına maruz bırakılan örneğin %71 oranında giderildiği gözlenmiştir. Bu durumdan yola çıkılarak UV-C ışınlarının reaktif oksijen türleri oluşumuna katkıda bulunduğu gözlenmiştir (Bustos ve diğ., 2019). UV-C ışıklarının organik kirleticilerin giderilmesine neden olan OH• radikallerinin üretiminde etkin olduğu, bu radikallerin seçici olmayıp tüm organik maddeler ile reaksiyona girerek son ürün olarak CO₂ ve H₂O oluşturduğu bilinmektedir (De Laat ve diğ., 1999). Yapılan çalışmada UV-C ışınlarının reaktif oksijen türlerinin oluşumunu artırdığı ve oluşan serbest radikallerin Clothianidin'i hızlı bir şekilde parçaladığı sonucu çıkarılabilir.

4. Sonuçlar

Yaygın olarak kullanılan ve karıştığı çevresel ortamlarda kalıcılık gibi özellikler gösteren, özellikle ekosistemin devamlılığında önemli bir yeri olan balarılarının yok olmasına neden olan neonikotinoid türü bir pestisit olan Clothianidin'in fotokatalitik yöntemlerle giderimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Sadece UV-A ışınlarına maruz kalan Clothianidin'in oldukça kararlı davrandığı, konsantrasyonunda herhangi bir değışim olmadığı görülmüştür.
- TiO₂ varlığında yapılan UV-A uygulaması, herhangi bir giderim etkisi göstermeyen UV-A uygulamasına göre uygulama süresiyle artan bir Clothianidin giderim eğılimiyle sonuçlanmıştır. 120 dakikalık UV-A + TiO₂ uygulaması sonucunda %42 oranında Clothianidin giderimi elde edilmiştir.
- UV-A + TiO₂ uygulamasına oksijen ilave edildiğinde Clothianidin gideriminin 120 dakika sonunda %42'den %69 düzeyine ulaşabildiğı görülmüştür.
- Sadece UV-C ışınına maruz bırakılan Clothianidin ilk 5 dakikada neredeyse %100'e varan bir verimle bozunmaya uğramıştır.

Clothianidin giderimi için elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Uygulanan fotokatalitik yöntemlerle elde edilen Clothianidingiderim düzeyleri

Uygulama	Süre (dk)	Giderim verimi
UV-A	120	Giderim gzenmedi.
UV-A+TiO ₂	120	% 42
UV-A+TiO ₂ +O ₂	120	% 69
UV-C	5	% 99

UV-C uygulamasının Clothianidin gideriminde hem çok kısa bir sürede sonuç verdiğı ve hem de yüksek bir verim sağladığı gözlenmiştir. Suyun içerisinde znmř halde bulunan Clothianidin neonikotinoidini arıtmak üzere kullanılabilir UV-C uygulamasının avantajı hiçbir kimyasal madde ilavesine gerek kalmadan tek başına %100'e yakın bir oranda giderim sağlamasıdır. Clothianidin içeren atıksuların arıtımında UV-C uygulamalarının kısa sürede etkili bir zm sunacağı düşünülmektedir.

Kaynakça

- Affam, A. C., & Chaudhuri, M. (2013). Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 130, 160-165. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.058
- Anderson, J. C., Dubetz, C., & Palace, V. P. (2015). Neonicotinoids in the Canadian aquatic environment: A literature review on current use products with a focus on fate, exposure, and biological effects. *Science of The Total Environment*, 505, 409-422. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.09.090
- Badawy, M. I., Ghaly, M. Y., & Gad-Allah, T. (2006). Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *194(1-3)*, 166-175.
- Banic, N. D., Abramovic, B. F., Sojic, D. V., Krstic, J. B., Fincur, N. L., & Bakovic, I. P. (2016). Efficiency of neonicotinoids photocatalytic degradation by using annular slurry reactor. *Chemical Engineering Journal*, 286, 184-190. doi: 10.1016/j.cej.2015.10.076
- Burrows, H. D., Canle, M., Santaballa, J. A., & Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 67(2), 71-108. doi: Doi 10.1016/S1011-1344(02)00277-4
- Bustos, N., Cruz-Alcalde, A., Iriel, A., Cirelli, A. F., & Sans, C. (2019). Sunlight and UVC-254 irradiation induced photodegradation of organophosphorus pesticide dichlorvos in aqueous matrices. *Science of The Total Environment*, 649, 592-600. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.254
- Cernigoj, U., Stangar, U. L., & Trebse, P. (2007). Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis. *Applied Catalysis B-Environmental*, 75(3-4), 229-238. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.04.014
- Chiron, S., Fernández-Alba, A. R., Rodriguez, A., & García-Calvo, E. (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34, 366-377.
- Chu, W., & Wong, C. C. (2004). The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Water Research*, 38(4), 1037-1043. doi: 10.1016/j.watres.2003.10.037
- De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S., & Legube, B. (1999). Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 39(15), 2693-2706. doi: Doi 10.1016/S0045-6535(99)00204-0
- EU. (2013). Commission Implementing Regulation (EU) No 485/2013 of 24 May 2013. *Official Journal of the European Union*, L 139/12.
- Firat, ., & Aytakin, T. (2018). Neonikotinoid insektisit thiamethoxamın *Oreochromis niloticus*'ta oksidatif stres parametreleri üzerine etkisi. *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 20(2), 224-234.

- Fujishima, A., & Zhang, X. T. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 750-760. doi: 10.1016/j.crci.2005.02.055
- Goulson, D. (2013). REVIEW: An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. *Journal of Applied Ecology*, 50(4), 977-987. doi: 10.1111/1365-2664.12111
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics Part I-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 44(12), 8269-8285. doi: 10.1143/Jap.44.8269
- Jeschke, P., & Nauen, R. (2008). Neonicotinoids - from zero to hero in insecticide chemistry. *Pest Management Science*, 64(11), 1084-1098. doi: 10.1002/ps.1631
- Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., & Elbert, A. (2011). Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(7), 2897-2908. doi: 10.1021/jf101303g
- Kohler, H. R., & Triebkorn, R. (2013). Wildlife Ecotoxicology of Pesticides: Can We Track Effects to the Population Level and Beyond? *science*, 341(6147), 759-765. doi: 10.1126/science.1237591
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2003). Photocatalytic Transformation of Pesticides in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions Using Artificial and Solar Light: Intermediates and Degradation Pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 319-335.
- Kovganko, N. V., & Kashkan, Z. N. (2004). Advances in the synthesis of neonicotinoids. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 40(12), 1709-1726. doi: DOI 10.1007/s11178-005-0089-y
- Le, T. D. H., Scharnmüller, A., Kattwinkel, M., Kuhne, R., Schuurnann, G., & Schafer, R. B. (2017). Contribution of waste water treatment plants to pesticide toxicity in agriculture catchments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145, 135-141. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.07.027
- Lorret, O., Francova, D., Waldner, G., & Stelzer, N. (2009). W-doped titania nanoparticles for UV and visible-light photocatalytic reactions. *Applied Catalysis B-Environmental*, 91(1-2), 39-46. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.05.005
- Martin, M. M. B., Perez, J. A. S., Lopez, J. L. C., Oller, I., & Rodriguez, S. M. (2009). Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, 43(3), 653-660. doi: 10.1016/j.watres.2008.11.020
- Pašková, V., Hilscherová, K., Bláha, L. (2011). Teratogenicity and Embryotoxicity in Aquatic Organisms After Pesticide Exposure and the Role of Oxidative Stress. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 211, 25–61, doi: 10.1007/978-1-4419-8011-3_2.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J. L., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919-9986. doi: 10.1021/cr5001892
- TOB. (2018). Neonicotinoid Grubu Aktif Maddelerin Yasaklanması ve Kısıtlanması Kararı. *TC Tarım ve Orman Bakanlığı, Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü, Karar Yazısı, Sayı :81466379-320.04.02-E.3768012, Tarih: 19.12.2018.*
- Tokumoto, J., Danjo, M., Kobayashi, Y., Kinoshita, K., Omotehara, T., Tatsumi, A., . . . Hoshi, N. (2013). Effects of Exposure to Clothianidin on the Reproductive System of Male Quails. *Journal of Veterinary Medical Science*, 75(6), 755-760. doi: 10.1292/jvms.12-0544
- USEPA. (2003). Fact Sheet for Clothianidin. *United States Environmental Protection Agency (7501C), Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, Name of Chemical: Clothianidin, Reason for Issuance: Conditional Registration, Date Issued: May 30, 2003.*
- Whitehorn, P. R., O'Connor, S., Wackers, F. L., & Goulson, D. (2012). Neonicotinoid Pesticide Reduces Bumble Bee Colony Growth and Queen Production. *science*, 336(6079), 351-352. doi: 10.1126/science.1215025
- Yamamoto, A., Terao, T., Hisatomi, H., Kawasaki, H., & Arakawa, R. (2012). Evaluation of river pollution of neonicotinoids in Osaka City (Japan) by LC/MS with dopant-assisted photoionisation. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(8), 2189-2194. doi: 10.1039/c2em30296a
- Zabar, R., Dolenc, D., Jerman, T., Franko, M., & Trebse, P. (2011). Photolytic and photocatalytic degradation of 6-chloronicotinic acid. *Chemosphere*, 85(5), 861-868. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.107