

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HEGZAKLORO SİKLOHEGZAN İZOMERLERİNİN MEKANOKİMYASAL
YÖNTEMLERLE GİDERİMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

VOLKAN PELİTLİ

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. UĞUR KURT**

İSTANBUL, 2018

Günümüzde, birçok termal ve attermal bertaraf teknolojileri başta olmak üzere birçok metot kalıcı organik kirleticilerin parçalanmasına yönelik olarak önerilmektedir. Ancak, hem yakma teknolojileri hem de diğer yüksek sıcaklığa sahip bertaraf teknolojileri, uygun olmayan işletmelerin sebep olabileceği ikincil kirletici oluşumları ve sıcaklığın sabit tutulması için işletimi oldukça pahalı olan fazla miktarda enerji gereksinimleri nedeniyle uzun süre kullanılmaları durumunda dezavantajlara sahiptir. Diğer taraftan, bioremediasyon ve fitoremediasyon da dahil olmak üzere attermal bertaraf teknolojileri de, bitki ve mikrobiyal aktivitelerin kullanımıyla ilişkili, yüksek asidite veya tuzluluk gibi çevresel koşulların sebep olabileceği kısıtlamalara sahiptir. Bu bağlamda, kalıcı organik kirleticilerin zararlı etkilerini azaltmak veya ortadan kaldırmak amacıyla alternatif teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla mevcut çalışmada kalıcı organik kirletici olarak tanımlanan Hegzakloro Siklohegzan izomerlerinin (α -, β -, γ - ve δ -HCH) basit ve aynı zamanda ucuz bir yöntem olan mekanokimyasal yöntemle giderimleri araştırılmıştır.

Çalışmam sırasında, bilgi ve tecrübesiyle bana destek veren ve yön gösteren değerli Hocam Doç. Dr. Uğur KURT'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Aynı zamanda benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, değerli eleştiri ve yapıcı yorumları ile katkı sağlayan, beni her zaman kabul eden Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyeleri Prof. Dr. Yaşar AVŞAR ve Prof. Dr. İsmail TORÖZ Hocalarıma da ayrıca çok teşekkür ederim.

Ve ayrıca benim bu günlere gelmemde büyük katkıları olan ve her zaman bana destek olup güvenen canım annem Nevin PELİTLİ, canım babam Vedat PELİTLİ, canım ablam Tuğba PELİTLİ ve sevgili yeğenim Bengüsu ERTÜRK'e de sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım. Son olarak her zaman benim yanımda olan ve anlayışını hiçbir zaman eksik etmeyen canım eşim Ebru PELVAN PELİTLİ'ye de sonsuz sevgi, şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2018

Volkan PELİTLİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Çevre Politikası.....	5
2.2 Stockholm Sözleşmesi ve Ulusal Uygulama Planı	7
2.3 t-HCH'ın Tarihsel Gelişimi.....	13
2.3.1 Dünya Geneline t-HCH Tüketimi	17
2.3.2 Dünya Çapında t-HCH Stok Miktarları.....	19
2.3.3 t-HCH'ın Çevresel Hareketi.....	21
2.3.4 t-HCH İzomelerine Maruziyet Yolları.....	26
2.3.5 t-HCH'la Kirlenmiş Sahalar	32
2.3.6 Ülkemizde Kirlenmiş Sahaların Belirlenmesi.....	36
2.3.7 Kirlenmiş Sahaların Rehabilitasyonu	45
2.3.8 t-HCH Stoklarının Geri Kazanım Çalışmaları.....	48

BÖLÜM 3

MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLER.....	50
3.1 KOK Giderim Yöntemleri	50
3.2 Mekanokimyasal Giderim Prosesi	51
3.2.1 Temel Avantajlar	55
3.2.2 Reaktif Seçimi	56
3.2.3 Organik Kirleticilerin Giderimi	58
3.2.4 Mekanokimyanın Tribokimya İle İlişkisi	61

BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR	63
4.1 Kalsiyum Oksit Varlığında Teknik Hegzakloro Siklohegzan'ın Mekanokimyasal Giderimi.....	63
4.1.1 CaO Varlığında Mekanokimyasal Giderim İçin Materyal ve Metot .	64
4.1.1.1 Yüksek Hızlı Gezegen Hareketli Bilyalı Değirmen	64
4.1.1.2 Kimyasallar	65
4.1.1.3 Enstrümantasyon	66
4.1.1.4 Deneysel Parametreler	68
4.1.2 Giderim Mekanizması	69
4.1.3 CaO Varlığında Giderim Verimi	71
4.1.4 t-HCH Giderim Kinetiği	73
4.1.5 Klor Dönüşüm Oranı	74
4.1.6 Parçalanma Mekanizması	75
4.1.7 İnorganik Kompozisyon	79
4.1.8 Partikül Boyut Dağılımı, SEM Görüntüleri ve Enerji Dağılım Spektroskopisi	79
4.1.9 Renk Değişimi	81
4.1.10 CaO İle Detoksifikasyon.....	82
4.2 Hegzakloro Siklohegzan: CaO kullanılarak Mekanokimyasal Giderim Prosesinin Optimizasyonu	82
4.2.1 BBD Tasarımı ve Tepki Yüzey Modeli	83
4.2.2 Optimizasyon için Kullanılan Materyal ve Metot	85
4.2.2.1 Kimyasallar	85
4.2.2.2 Mekanokimyasal Sistem	85
4.2.2.3 Ekstraksiyon ve Analiz	87
4.2.3 Varyans Analizi	87
4.2.4 Tepki Yüzey Modeli	88
4.2.5 Doğrulama Analizi	90
4.3 Hegzaklorosiklohegzan İzomerlerinin Oksit İçerikli İnorganik Atıklar ve Çimento Varlığında Yüksek Hızlı Gezegen Hareketli Bilyalı Değirmen Kullanılarak Mekanokimyasal Deklorinasyonu	90
4.3.1 Metal Oksit Varlığında Mekanokimyasal Giderim İçin Materyal ve Metot.....	91
4.3.1.1 Kimyasallar ve Akut Toksisite Analizi	91

4.3.1.2	Mekanokimyasal Deklorinasyon	92
4.3.1.3	Klorür, Organik/İnorganik Bileşiklerin Analizi ve Sıcaklık Takibi ..	92
4.3.2	Kinetik Çalışmalar	93
4.3.3	Uçucu Kömür Külü (UK) ile Deklorinasyon	95
4.3.4	Refrakter Tuğla (RT) ile Deklorinasyon.....	108
4.3.5	Döküm Kumu (DK) ile Deklorinasyon	121
4.3.6	Çimento (ÇM) ile Deklorinasyon	132
4.4	Mekanokimyasal Reaksiyon Kalıntılarının Harç Üretiminde Çimento İkamesi Olarak Kullanımının Araştırılması.....	141
4.4.1	İkame Materyal Olarak Kullanım için Materyal ve Metot.....	141
4.4.1.1	Çimento	141
4.4.1.2	Rilem Cembureau Standart Kumu	141
4.4.1.3	Standart Solüsyonlar	142
4.4.1.4	Solventler	142
4.4.1.5	Filtreler	142
4.4.1.6	Microtox® Akut Toksisite Testi.....	143
4.4.1.7	Zehirlilik Seyreltme Faktörünün Belirlenmesi.....	143
4.4.1.8	Mekanokimyasal Proses.....	143
4.4.1.9	Formülasyon Gruplarının Hazırlanması.....	143
4.4.1.10	Basınç Dayanım Testleri	144
4.4.1.11	Eluat ve Ekstraksiyon İşlemleri.....	145
4.4.1.12	SEM ve XRD Analizi.....	146
4.4.2	Basınç Dayanımı Sonuçları	146
4.4.3	Sızma Davranışları	148
4.4.4	Akut Toksisite ve Zehirlilik Seyreltme Faktörü Sonuçları	152
4.4.5	Prizmaların SEM ve XRD Analiz Sonuçları	153
BÖLÜM 5		
SONUÇ VE ÖNERİLER		156
KAYNAKLAR.....		164
ÖZGEÇMİŞ.....		178

SİMGE LİSTESİ

Cl	Başlangıçtaki klor konsantrasyonu
Cl_t	t anındaki klorür konsantrasyonu
C_R	Karışım/bilye kütle oranı
D_R	t-HCH giderim verimi
H_K	Pota yüksekliği
M_r	t-HCH/CaO molar oranı
q_o	Reaksiyon öncesi t-HCH miktarı
q_t	Reaksiyon sonrası t-HCH miktarı
R_K	Potanın iç çapı
V_R	Karışım/pota hacim oranı
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Delta

KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
Anh	Anortit
AYY	Atık Yönetimi Yönetmeliği
BBD	Box-Behnken Dizaynı
ÇM	Çimento
DDD	Dikloro Difenil Dikloretan
DDE	Dikloro Difenil Dikloroetilen
DDT	Dikloro Difenil Trikloroetan
DK	Döküm Kumu
DKBz	Diklorobenzen
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
Etr	Ettringit
GC-µECD	Elektron Dedektörlü Gaz Kromatografi Cihazı
GC-MS	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi
HCB	Hakzaklorobenzen
Cal	Kalsit
KBKO	Karışım Bilye Kütle Oranı
KOK	Kalıcı Organik Kirleticiler
Mc	Mikroklin
MKBz	Monoklorobenzen
Or	Ortoklaz
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCB	Poliklorlu Bifenil
PCDD	Poliklorlu dibenzo-dioksin
PCDF	Poliklorlu dibenzo-furan
PeKBz	Pentaklorobenzen
PKSH	Pentaklorosiklohegzan
P	Portlandit
Qz	Kuvars
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TCDD	Tetraklorodibenzo-p-dioksin
TCDF	Tetraklordibenzo-furan

TeKBz	Tetraklorobenzen
TG	Termogravimetri
t-HCH	Teknik Hegzakloro Siklohegzan
TKBz	Triklorobenzen
TKDN	Tetraklorohegzadien
UK	Uçucu Kömür Külü
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 t-HCH izomerleri (α - iki form halinde bulunmaktadır).....	15
Şekil 2.2 1948-1997 yılları arasında ülke bazında t-HCH kullanım miktarları.....	17
Şekil 2.3 Pestisitlerin taşınımı.....	22
Şekil 2.4 KOK'ların tarihsel gelişimi	23
Şekil 2.5 t-HCH için tipik hava ve topraktaki değişim trendi	24
Şekil 2.6 t-HCH dağılımının zamana bağlı olarak değişimi	25
Şekil 2.7 t-HCH izomerlerinin termal parçalanması	49
Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmen: (a) Çelik pota; (b) çelik bilyeler; (c) potanın disk üzerindeki relatif konumu ve (d) şematik görüntü.....	64
Şekil 4.2 GC- μ ECD sistemi.....	66
Şekil 4.3 Headspace GC-MS sistemi.....	67
Şekil 4.4 İyon kromatografi cihazı.....	67
Şekil 4.5 Tahmini t-HCH giderim mekanizması	70
Şekil 4.6 Tahmini t-HCH'in parçalanması	70
Şekil 4.7 Zamana bağlı olarak gerçekleşen t-HCH giderim verimi.....	71
Şekil 4.8 Reaksiyon kalıntılarının toplam GC- μ ECD kromatogramları.....	73
Şekil 4.9 Reaksiyon kinetiği.....	74
Şekil 4.10 Suda çözünür klor oranı (%).....	75
Şekil 4.11 Tahmini temel parçalanma mekanizması.....	75
Şekil 4.12 Headspace GC-MS kromatogramları.....	76
Şekil 4.13 Parçalanma ürünleri oluşum oranları.....	77
Şekil 4.14 CaO varlığında t-HCH'in muhtemel parçalanma mekanizması.....	78
Şekil 4.15 Altı saat sonunda elde edilen kalıntıya ait XRD sonucu.....	79
Şekil 4.16 Reaksiyon sonrası oluşan kalıntı görüntüleri.....	79
Şekil 4.17 Partikül boyut dağılımları ve SEM görüntüleri: (a) 0,25 saat; (b) 6 saat.....	80
Şekil 4.18 Kalıntılar ait EDS görüntü ve analiz sonuçları: (a) 0,25 saat; (b) 6 saat.....	81
Şekil 4.19 Numunelere ait görüntüler.....	81
Şekil 4.20 Çalışmada kullanılan mekanokimyasal sistem.....	86
Şekil 4.21 Gezegen hareketli bilyalı öğütücü.....	86
Şekil 4.22 t-HCH miktarının karışım:bilye kütle oranı ve dönüş hızı ile değişimini gösteren: (a) izdüşüm ve (b) tepki yüzey grafiği.....	88
Şekil 4.23 t-HCH miktarının karışım:bilye kütle oranı ve proses süresi ile değişimini gösteren: (a) izdüşüm ve (b) tepki yüzey grafiği.....	89

Şekil 4.24	t-HCH miktarının karışım:bilye kütle oranı ve t-HCH:reaktif kütle oranı ile değişimini gösteren: (a) izdüşüm ve (b) tepki yüzey grafiği.....	89
Şekil 4.25	Optimum koşullara ait deneme görüntüsü.....	90
Şekil 4.26	Microtox® toksisite analizi.....	92
Şekil 4.27	TG analiz cihazı ve termal kamera.....	93
Şekil 4.28	Farklı reaktifler kullanılarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri.....	93
Şekil 4.29	t-HCH deklorinasyonu için yalancı birinci derece kinetik grafiği.....	94
Şekil 4.30	t-HCH'dan klor radikalinin ayrılması.....	95
Şekil 4.31	Muhtemel parçalanma mekanizması.....	95
Şekil 4.32	UK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%).....	96
Şekil 4.33	UK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim.....	96
Şekil 4.34	UK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α -HCH, (b) γ -HCH, (c) β -HCH ve (d) δ -HCH.....	97
Şekil 4.35	UK kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler.....	99
Şekil 4.36	UK kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri.....	101
Şekil 4.37	UK kullanımı durumunda HCH'in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması.....	102
Şekil 4.38	UK kullanımı durumunda elde edilen son proses kalıntısına ait Headspace GC-MS kromatogramı.....	103
Şekil 4.39	UK kullanımı durumunda son kalıntının Rietveld analiz sonucu.....	104
Şekil 4.40	UK kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait TG analiz sonuçları: (a) 10 dk., (b) 1.200 dk. ve (c) 5.100 dk.....	105
Şekil 4.41	UK kullanımı durumunda klorür oranı değişimi.....	106
Şekil 4.42	UK kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimi ve örnek termal kamera görüntüleri.....	107
Şekil 4.43	RT kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%).....	109
Şekil 4.44	RT kullanımı durumunda uzayan proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%).....	110
Şekil 4.45	RT kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim.....	110
Şekil 4.46	RT kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α -HCH, (b) γ -HCH, (c) β -HCH ve (d) δ -HCH.....	111
Şekil 4.47	RT kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler.....	113
Şekil 4.48	RT kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri.....	114
Şekil 4.49	RT kullanımı durumunda t-HCH'in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması.....	115
Şekil 4.50	RT kullanımı durumunda elde edilen son kalıntıya ait Headspace GC-MS kromatogramı.....	116
Şekil 4.51	RT kullanımı durumunda son kalıntının Rietveld analiz sonucu.....	117

Şekil 4.52	RT kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait TG analiz sonuçları: (a) 10 dk., (b) 1.200 dk. ve (c) 5.100 dk.....	118
Şekil 4.53	RT kullanımı durumunda klorür oranı değişimi.....	119
Şekil 4.54	RT kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimleri ve örnek termal kamera görüntüleri.....	120
Şekil 4.55	DK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%)......	122
Şekil 4.56	DK kullanımı durumunda uzayan proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%)......	122
Şekil 4.57	DK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim.....	123
Şekil 4.58	DK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α -HCH, (b) γ -HCH, (c) β -HCH ve (d) δ -HCH.....	124
Şekil 4.59	DK kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler.....	125
Şekil 4.60	DK kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri.....	127
Şekil 4.61	DK kullanımı durumunda t-HCH'in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması.....	128
Şekil 4.62	DK kullanımı durumunda elde edilen son kalıntıya ait Headspace GC-MS kromatogramı.....	129
Şekil 4.63	DK kullanımı durumunda klorür oranı değişimi.....	130
Şekil 4.64	DK kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimi.....	131
Şekil 4.65	ÇM kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen HCH deklorinasyon verimleri (%)......	133
Şekil 4.66	ÇM kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim.....	133
Şekil 4.67	ÇM kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α -HCH, (b) γ -HCH, (c) β -HCH ve (d) δ -HCH.....	134
Şekil 4.68	ÇM kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler.....	136
Şekil 4.69	ÇM kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri.....	137
Şekil 4.70	ÇM kullanımı durumunda t-HCH'in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması.....	138
Şekil 4.71	ÇM kullanımı durumunda klorür oranı değişimi.....	139
Şekil 4.72	ÇM kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimi.....	140
Şekil 4.73	Saf su ile eluat hazırlanması.....	146
Şekil 4.74	Ekstraksiyon işlemi.....	146
Şekil 4.75	Deney grupları bazında 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları.....	147
Şekil 4.76	ZSF analizi.....	152
Şekil 4.77	Prizmaların SEM fotomikrografları.....	154
Şekil 4.78	Prizmalara ait XRD analiz sonuçları (kuvars-Qz, portlandit -P, ortoklaz-Or, mikroklin-Mc, anortit-Anh, kalsit-Cal ve ettringit-Etr).....	155

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Uluslararası sözleşmeler ve çok taraflı antlaşmalar.....	6
Çizelge 2.2 Stockholm Sözleşmesi kapsamındaki KOK'lar.....	7
Çizelge 2.3 Stockholm Sözleşmesi Ulusal Uygulama Planı sorumluluk listesi.....	9
Çizelge 2.4 KOK'lara ilişkin ulusal mevzuat listesi.....	11
Çizelge 2.5 Baskın t-HCH izomerlerinin kimyasal özellikleri	15
Çizelge 2.6 Biokonsantrasyon faktörleri	17
Çizelge 2.7 Geçmiş dönemli en fazla t-HCH kullanılan 10 ülke sıralaması	18
Çizelge 2.8 Geçmiş dönemli farklı kıtalarda tarımsal amaçlı tüketilen tahmini lindan miktarları	19
Çizelge 2.9 Dünya genelinde tahmini t-HCH stok miktarları	20
Çizelge 2.10 İnsektisitlerin piyasaya giriş tarihleri ve pay dağılımları	26
Çizelge 2.11 t-HCH ve izomerleri için tolere edilebilir günlük alım miktarları.....	26
Çizelge 2.12 Ülkemizde kullanımı sonlandırılan KOK sınıfı pestisitler.....	27
Çizelge 2.13 KOK pestisitlerine ait yasaklanma tarih ve kimyasal sınıf bilgileri.....	28
Çizelge 2.14 Ülkeler bazında t-HCH izomerlerinin yasaklanması.....	29
Çizelge 2.15 Ulusal Kalıntı İzleme Planı, t-HCH izomerleri analiz bilgileri	30
Çizelge 2.16 Ülkemizde ve bazı ülkelerde toprakta izin verilen HCH sınır değerleri.....	33
Çizelge 2.17 Kirlletici faaliyetler ve faaliyete özel kirlilik gösterge parametreleri.....	39
Çizelge 2.18 Kirlilik gösterge parametreleri listesi.....	43
Çizelge 2.19 Referans değer bazında sahanın kirlilik değerlendirmesi	45
Çizelge 2.20 Kirlenmiş sahaların rehabilitasyonunda kullanılabilecek teknolojiler.....	46
Çizelge 3.1 Teorik teknoloji karşılaştırma kriterleri	53
Çizelge 3.2 Teorik teknoloji karşılaştırma kriterleri	54
Çizelge 3.3 Uygulanabilir atık tipleri	54
Çizelge 3.4 CaO bazlı organik kirleticilerin giderimi.....	59
Çizelge 3.5 Katı ve sıvı fazda gerçekleşen reaksiyon ürün verimleri	61
Çizelge 4.1 Analitik GC-µECD koşulları.....	66
Çizelge 4.2 Deneysel parametreler.....	68
Çizelge 4.3 t-HCH giderimine ait kinetik veriler.....	74
Çizelge 4.4 t-HCH ve klorlu benzenlerin EC ₅₀ değerleri	82
Çizelge 4.5 BBD için değişken listesi.....	83
Çizelge 4.6 BBD'ye göre düzeyler ve elde edilen deneysel sonuçlar.....	84
Çizelge 4.7 Varyans analizi (ANOVA).....	88
Çizelge 4.8 t-HCH giderimi için optimum koşullar.....	90
Çizelge 4.9 Kullanılan atık reaktif bazında yalancı birinci derece kinetik verileri.....	94

Çizelge 4.10	UK'ya ait XRD ve XRF analiz sonuçları.....	95
Çizelge 4.11	Klorlu benzenlerin kaynama noktaları	107
Çizelge 4.12	UK ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi.....	108
Çizelge 4.13	RT'ye ait XRD ve XRF analiz sonuçları.....	108
Çizelge 4.14	RT ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi.....	121
Çizelge 4.15	DK'ye ait kalitatif XRD ve XRF analiz sonuçları.....	121
Çizelge 4.16	DK'ya ait proses kalıntısının % element sonuçları.....	130
Çizelge 4.17	DK ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi.....	131
Çizelge 4.18	ÇM'ye ait XRD ve XRF analiz sonuçları.....	132
Çizelge 4.19	ÇM'ye ait proses kalıntısının % element sonuçları.....	138
Çizelge 4.20	ÇM ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi.....	140
Çizelge 4.21	Rilem Cembureau standart kumu granülometrisi.....	142
Çizelge 4.22	Microtox® kompozisyonu.....	143
Çizelge 4.23	Formülasyon grupları.....	144
Çizelge 4.24	Deney grubu bazında harç prizmalarının hazırlanmasında kullanılan malzeme miktarları.....	145
Çizelge 4.25	TS EN 197-1'e göre karşılanması gereken basınç dayanımı değerleri ve deney grubu sonuçları.....	148
Çizelge 4.26	Deney grubu bazında sızma analiz sonuçları (mg/L).....	151
Çizelge 4.27	Eluatların Microtox® toksisite test sonuçları.....	152

HEGZAKLORO SİKLOHEGZAN İZOMERLERİNİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLERLE GİDERİMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Volkan PELİTLİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Uğur KURT

Ülkemizde, geçmiş yıllarda yaygın bir şekilde insektisit olarak kullanılan hegzakloro siklohegzan yani t-HCH (α -, β -, γ - ve δ -izomer karışımı) üretimi 1963 yılında başlamış ve 1982’i yılına kadar devam etmiştir. Bu yıllar arasında yıllık t-HCH üretimi yaklaşık 2.000 ton mertebesinde gerçekleşirken, daha etkili olması sebebiyle, lindan (%99 > γ -HCH) üretimi de 100 ton mertebesinde gerçekleşmiştir. Ancak diğer Avrupa Birliği (AB) ülkelerine benzer olarak ülkemizdeki t-HCH kullanımı da, insan ve çevre sağlığına olan zararlı etkilerinden dolayı, 1957 yılında yayınlanan “Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Kanunu” ile 1979 yılında sınırlandırılmış, tarımsal kullanımı ise 1985 yılında yasaklanmıştır. Ülkemizin 2001 yılında taraf olduğu Uluslararası Stockholm Sözleşmesi uyarınca, t-HCH izomerleri (α -, β -, γ -) 2009 yılında Kalıcı Organik Kirletici (KOK) olarak tanımlanmış ve bunun sonucunda da bu sentetik kimyasallar dünya çapında yasaklanmıştır. Bu sebeple, mevcut t-HCH stoklarının, organik kirletici içeriğinin imha edilmesi ya da geri dönülemez şekilde parçalanması zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Ülkemizde ise ulusal ve uluslararası bazda gerçekleşen yasaklamalar sonucunda geçmiş dönemli üretimlerden arta kalan t-HCH stokları bertaraf edilmek üzere depolarda muhafaza edilmiştir. Baskın olarak α -, β -, γ - ve δ - izomerlerinden oluşan t-HCH stoklarının sebep olduğu problemlerin çözümü amacıyla çeşitli deneme ve kapasite geliştirme projeleri yürütülmektedir.

Bu noktada ülkemiz, mevcut stokların bertarafında yakma teknolojileri dışında yurt dışı proseslere, hizmet alımları ve danışmanlıklara bağımlı olup, ilk yatırım maliyeti daha

düşük, işletimi daha kolay, daha az girdiye ihtiyaç duyan, gerekli olması durumunda mobil olarak çalışabilecek, proses sırasında ikincil kirletici oluşumu ve çevre koruma ihtiyacını minimize edebilecek, proses sonucunda daha az kalıntı oluşturacak ve yurt dışına bağımlılığı azaltacak, kendi içerisinde yeni bir sektör oluşturma potansiyeline sahip ve aynı zamanda halk tarafından da daha kolay kabul edilebilecek yeni teknolojilere ihtiyaç duymaktadır. Bu sebeple mevcut çalışmada termal olmayan, solvent kullanımı/geri kazanımı gerektirmeyen ve ikincil kirletici oluşumunu önleyecek mekanokimyasal parçalanma ile geçmiş dönemli üretimlerden arta kalan t-HCH izomer stoklarının inorganik reaktif (atık/endüstriyel) materyaller kullanılarak elektron transferi yoluyla giderim verimleri araştırılmış ve oluşan proses kalıntılarının da tekrar kullanımı incelenmiştir.

Bu amaçla; ilk aşamada t-HCH'nin yüksek kütleli oranda saf reaktif olarak CaO varlığında, yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmende katı-katı reaksiyonla giderimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise CaO varlığında yüksek giderim verimlerinin optimum açıdan elde edilmesi amacıyla yönelik olarak optimizasyon çalışması yürütülmüştür. Ardından farklı inorganik atıklar (kömür uçucu külü, atık refrakter tuğla ve döküm kumu) ve farklı endüstriyel materyalin (portland çimentosu) CaO yerine reaktif olarak kullanılabilirliği araştırılmış ve bu çalışmada en hızlı giderim verimini sağlayan inorganik materyal seçilerek reaksiyon sonrasında oluşan proses kalıntısının tekrar kullanılabilirliğinin sağlanması amacıyla beton üretiminde ikame materyal olarak kullanımı hem mekanik hem de çevresel açılarından araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, t-HCH saf reaktif CaO varlığında oda sıcaklığında klorobenzenler gibi küçük moleküllere 6 saat içerisinde %97,4 oranında dönüştürülmüş ve t-HCH için potansiyel giderim mekanizması önerilmiştir. t-HCH'nin başarılı şekilde parçalanmasının ardından, Box-Behnken deney tasarımı kullanılarak proses koşulları optimize edilmiş ve optimum proses koşulları: t-HCH/reaktif kütle oranı = 1/12,6, karışım:bilya kütle oranı=1/8, proses süresi=400 dk. ve dönüş hızı=700 rpm olarak belirlenmiştir. CaO dışında farklı inorganik reaktiflerin araştırılması kapsamında t-HCH'nin giderimi açısından en iyi sonuçları sırasıyla portland çimentosu (300 dk), uçucu kömür külü (600 dk.), atık refrakter tuğla (5100 dk.) ve döküm kumu (> 5.100 dk.) vermiştir. Portland çimentosunun inorganik reaktif olarak kullanımıyla gerçekleştirilen mekanokimyasal reaksiyon sonrasında açığa çıkan proses kalıntısı TS 197-1'e göre beton üretiminde çimento yerine %10 ve %30 ikame oranlarında kullanılmış ve hem basınç dayanımı (56,75 ve 51,72 MPa) hem de sızma analizleri açısından yeterli performans gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre; mekanokimyasal giderim yöntemi etkili reaktif ve proses parametrelerinin seçimiyle birlikte reaksiyon sonrasında açığa çıkan proses kalıntısının da tekrar kullanılabilirliği sebebiyle t-HCH stoklarının hem ekonomik hem de çevresel açıdan sürdürülebilir bertaraf yöntemi olma potansiyeline sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Hegzakloro siklohegzan, kalıcı organik kirleticiler (KOK), mekanokimyasal proses, yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmen, attermal parçalanma

**INVESTIGATION OF THE REMOVAL OF HEXACHLOROCYCLOHEXANE
ISOMERS USING MECHANOCHEMICAL PROCESS**

Volkan PELİTLİ

Department of Environmental Engineering

Ph.D. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Uğur KURT

The production of hexachlorocyclohexane namely t-HCH (mixture of α -, β -, γ - ve δ - isomer), which was widely used as an insecticide in the past, was started in 1963 and continued until 1982 in Turkey. In this period, the annual production of t-HCH was 2.000 tons, while the production of lindan (99% > γ -HCH) was 100 tons, due to its effectiveness. However, similar to other European Union (EU) countries, the use of t-HCH has been restricted in 1979 by the "Agricultural Struggling and Agricultural Quarantine Law" published in 1957 due to harmful effects on human and environmental health, and its agricultural use was banned in 1985. In addition, according to the International Stockholm Convention, in which Turkey became a party in 2001, t-HCH isomers were identified as Persistent Organic Pollutants (POPs) in 2009. By this, use of these chemicals was restricted in international level, which obliged parties to dispose the existing stocks and rehabilitate the contaminated areas. As a result of the prohibitions on national and international level, in our country t-HCH stocks from past productions had to be stored till today in order to be disposed properly. To solve the t-HCH problem, which was composed of α -, β -, γ - and δ - isomers, various trials and capacity building projects on storage and disposal of HCH have been carried out over the years.

At this point, our country is dependent on international technologies, service purchases and consultancy services in disposing in the existing stocks, except

incineration technologies. Therefore, Turkey needs new technologies which are cheaper and easier to operate, require less input, can work on mobile if necessary, can minimize secondary pollutant formation and the need for environmental protection during the process, creates less residues as a result of the process, reduces dependency on foreign countries, has potential to form a new sector, and can easily be accepted by public. For this reason, the present study investigated the mechanochemical degradation, which is a non-thermal process and does not require solvent usage/recovery, and reduces/prevents the formation of secondary pollutants by using electron transfer, of t-HCH isomer stocks from past productions with inorganic reactive materials (waste/industrial) and re-use of process residues.

Within the purpose of the study, degradation of t-HCH was performed by solid-solid reaction in a high speed planetary ball mill with the existence of high mass ratio of CaO. In the second step, optimization of process conditions according to high degradation ratios was carried out. Afterwards, substitution of CaO with inorganic wastes (coal fly ash, waste refractory brick, foundry sand) and different industrial material (ordinary Portland cement) was studied. The process residue of the most efficient substitute was further investigated for its re-use as a raw material in mortar production from mechanical and environmental perspective.

According to the results, t-HCH was degraded into small molecules, such as chlorobenzenes, at a ratio of 97.4% within 6 hours with pure reagent grade CaO at room temperature and the potential dechlorination path way for t-HCH was proposed. After the successful destruction of t-HCH, milling process was optimized by using Box-Behnken experimental design and optimum process conditions were determined as: t-HCH/reactive mass ratio: 1/12.6, mixture:ball mass ratio:1/8, process time:400 min, and rotation speed: 700 rpm via surface response model. Within investigation of inorganic reactivities different than CaO, the results of degradation of t-HCH was portland cement (300 min), coal fly ash (600 min), waste refractory brick (5,100 min), and foundry sand (>5,100 min), respectively. Mechanochemical degradation process residue of portland cement was tested for its compressive strength (56.75 and 51.72 MPa) and penetration analysis according to TS 197-1, after substituting them with 10% and 30% ratios for cement in mortar production. According to results, by choosing the right reactive and process parameters it is shown that mechanochemical degradation of t-HCH has a potential to be an economically and environmentally sustainable destruction process due to re-use of its residues.

Keywords: Technical Hexachlorocyclohexane, persistent organic pollutants (POPs), mechanochemical process, high-speed planetary ball mill, athermal technology

1.1 Literatür Özeti

Tarım endüstrisi 1930'lu yıllardan itibaren insektisitlerin keşfinden sonra hızlı bir gelişme sergilemiştir. Diklorodifeniltri-kloroetan (DDT) 1939 yılında geliştirilen ve global ölçekte kullanılan ilk insektisit olup, ani ve kalıcı etkisi sebebiyle tarım endüstrisinde hızlı bir büyüme sağlamıştır. Bu büyümeyi 1940 yılında kimyasal olarak sentezlenen, oldukça ucuz ve yüksek etkinliğe sahip t-HCH ($C_6H_6Cl_6$) üretimi izlemiştir. t-HCH kullanımı ilk olarak 1940-50'li yıllarda Avrupa'da başlamış ve ardından da tüm dünyaya yayılarak toprak konakçı ve bitki yiyen böceklerin gideriminde uygulanmıştır. Bu sebeple t-HCH dünya çapında en çok kullanılan pestisittir [1]. Yapılan tahminler, 1948-1997 yılları arasında dünya genelinde 10 milyon ton t-HCH'ın kullanıldığını göstermektedir [2]. Ülkemizde ki kullanım miktarı ise 1963-1982 yılları arasında yıllık yaklaşık olarak 2.000 ton civarındadır [3].

t-HCH sentetik olarak benzen molekülünün sıcaklık ve basınç altında klor gazıyla reaksiyona girmesi sonucunda üretilmiş olup, reaksiyon sonucunda baskın olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden oldukça farklı olan alfa (α)-HCH, beta (β)-HCH, gama (γ)-HCH ve delta (δ)-HCH izomerleri oluşmaktadır.

t-HCH kullanımı ve üretimi yıllarca önce yasaklanmış olsa da; su, toprak ve hava gibi birçok çevresel ortamda kalıntıları hala tespit edilmekte ve en zararlı etkileri de "besin zincirine" karışmaları olmaktadır [4]. Geçmiş yıllarda üretimlerden kaynaklanan t-HCH stoklarının bertarafı amacıyla ilk aşamada bu kimyasalın farklı proseslerden geçirilerek yeniden kullanımının sağlanması amaçlanmış ve bu hedefle bazı üretim tesislerinde

termal yolla geri kazanım çalışmaları yürütülmüştür. Ancak proses sonucunda elde edilen ürünlerden farklı olarak tehlikeli kimyasal bileşenlerin de oluşabildiği tespit edilmiştir. 1953 yılında Hamburg'da (Almanya) t-HCH üretimi ve lindan izolasyonu gerçekleştiren üretim tesisinde biriktirilen atık izomerlerin parçalanması ile 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit üretilmiş ancak üretim sonucunda açığa çıkan kalıntılarda 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD) ve tetraklordibenzo-furan (TCDF) olduğu tespit edilmiştir [5]. Benzer olarak yine Dagu (Çin) bölgesinde yer alan ve t-HCH'dan triklorobenzen üreten tesiste gerçekleştirilen çalışmada da fabrika içi, dışı ve çalışanların kan örneklerinde yapılan analizlerde 2,3,7,8- poliklorlu dibenzodioksin ve furana (PCDD/F) rastlanmıştır [6]. Tekrar kullanım seçeneği dışında t-HCH'in bertarafı amacıyla yakma, döner fırın piroliz/gazifikasyon ve eritme-katılaştırma prosesleri gibi termal bertaraf teknolojileri ilk akla gelen yöntemlerdir [7], [9]. Ancak yüksek enerji ihtiyaçları, zaman zaman yaşanan kontrol zorlukları ve verimsiz yanmaların sebep olabileceği potansiyel ikincil kirleticilerin (PCDD ve PCDF) oluşumu gibi çeşitli dezavantajlar söz konusudur [10]. Diğer taraftan alkalikatalitik deklorinasyon [11], ultraviole degradasyonu [12], [13] ve bioremediasyon teknikleri [14], [15] gibi attermal bertaraf yöntemleri ise aşırı miktarda katkı maddesi ilavesi, gereken reaksiyon şartları ve uzun reaksiyon süreleri nedeniyle günümüz ihtiyaçlarını karşılamakta yetersiz kalabilmektedir. Bu noktada t-HCH'in moleküler yapısını tamamen parçalayacak ve bu sırada tehlikeli yan ürünler oluşturmayacak, aynı zamanda değerli elementlerin geri kazanımına da izin verecek yeni proseslere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada mekanokimyasal prosesler t-HCH gibi organik kirleticilerin bertarafında hızla gelişen bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmıştır.

Geçtiğimiz 20 yıldan beri gezegen hareketli yüksek enerjili bilyalı sistemler KOK'da dahil olmak üzere birçok kirleticinin parçalanması için kullanılmaktadır [16]. Aynı zamanda yüksek mil enerjisinin kullanımı neticesinde geleneksel metotlarla üretilmeyecek birçok materyalde üretilebilmektedir. Bu reaksiyonlar katı fazda yürütülmekte, solvent rejenarasyonu/bertarafı gerektirmemekte, ayrıca öğütme prosesi konvansiyonel proseslere göre de daha basit olmaktadır [17], [18]. Ancak mevcut teknolojinin sahip olduğu araştırma ve teknik geliştirme eksiklikleri başta yakma teknolojileri olmak üzere diğer teknolojilerle rekabeti engellemektedir. Bu amaçla termal olmayan, solvent

kullanımı/geri kazanımı gerektirmeyen ve ikincil kirletici oluşumunu azaltacak/önleyecek mekanokimyasal giderim prosesi ile farklı reaktiflerin giderim verimlerinin ortaya konması ve çevresel açıdan daha fazla araştırma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde, birçoğu termal ve attermal bertaraf teknolojileri başta olmak üzere birçok metot KOK giderimi amacıyla önerilmektedir. Ancak, hem yakma teknolojileri hem de diğer yüksek sıcaklığa sahip bertaraf teknolojileri, yetersiz işletmelerin sebep olabileceği ikincil kirletici oluşumları ve sıcaklığın sabit tutulması için işletimi oldukça pahalı olan fazla miktarda enerji gereksinimleri nedeniyle uzun süre kullanımlarda çeşitli problemler yaratabilmektedir. Öte yandan, bioremediasyon ve fitoremediasyon da dahil olmak üzere attermal bertaraf teknolojileri ise, bitki ve mikrobiyal aktivitelerin kullanımıyla ilişkili, yüksek asidite veya tuzluluk gibi çevresel koşullar nedeni ile bazı ortamlarda kullanımı engelleyecek dezavantaj ve kısıtlamalara sahiptir. Bu bağlamda, kirleticilerin zararlı etkilerini azaltmak veya ortadan kaldırmak amacıyla her ortamda çalışabilecek ve ikincil kirletici oluşumunu engelleyecek alternatif teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla mevcut çalışmada KOK olarak tanımlanan t-HCH'nin basit ve aynı zamanda ucuz bir yöntem olan mekanokimyasal yöntemle giderimi araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

Günümüzde katılar arasındaki reaksiyonların solüsyon kullanılmadan doğrudan gerçekleştirilmesi birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Genel olarak Aristo'nun "katılar çözününceye kadar reaksiyona giremez" felsefesi nedeniyle, katılar arasındaki reaksiyonlar günümüze kadar önemsizmemiş ve bu reaksiyonların büyük bir kısmı solvent içerisinde ya da tercihen suyla gerçekleştirilmiştir [19]. Ancak son yıllarda ekolojik çekinceler ve fazla miktarda atığın saflaştırma ihtiyacının ortaya çıkması, katı fazlı reaksiyonlara olan ilginin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur. Bundan dolayı katı fazlı reaksiyonlar için daha fazla yeni metot geliştirilmeye başlanmıştır. Bu metotlardan bazıları kendi kendini destekleyen yüksek sıcaklık sentezleri, şok dalgaları

ve yüksek hızlı bilyalı değirmenlerle gerçekleştirilen madde karışımlarının mekanik aktivasyonunu kapsamaktadır.

Materyal karışımlarının mekanik aktivasyonu katı maddelerin dispersiyonu ve bu maddelerin plastik deformasyonunu sağlamaktadır. Böylece katı yüzeylerde çatlaklar oluşmakta ve tüm karışımda çatlak oluşumları arttırılarak partiküller arasındaki temas sayısının artması sağlanmaktadır. Tüm bu faktörler mekanik yüklemeye harekete geçirilen katılar arasındaki kimyasal etkileşime de daha fazla olanak sağlamaktadır.

Mevcut çalışmada yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmen kullanılarak, çelik ve zirkonyum oksit (ZrO_2) bilyelerin sağladığı mekanik aktivasyon ile inorganik reaktif olarak kalsiyum oksit (CaO) ve 23.03.2017 tarih ve 30016 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan "Atık Yönetimi Yönetmeliği" (AYY) çerçevesinde tehlikesiz atık olarak tanımlanan 10 01 02 kodlu "uçucu kömür külü (UK)", 16 11 06 kodlu (16 11 05 dışındaki metalürjik olmayan proseslerden kaynaklanan astar ve reflektörler) "refrakter tuğla atığı (RT)", 10 09 08 kodlu (10 09 07 dışında döküm yapılmış maça ve kum döküm kalıpları) "döküm kumu (DK)" ve endüstriyel materyal olan CEM1 42,5 N sınıfı çimentonun (ÇM) yapısında bulunan oksit anyonlarının, kristal yüzeyde serbest elektronlar oluşturarak t-HCH'da bulunan karbon iskelet yapısını bozması yoluyla t-HCH izomerlerini giderilmesi planlanmaktadır. Ardından en kısa sürede en yüksek ve hızlı giderim verimini sağlayan reaktif kullanımı ile oluşacak reaksiyon kalıntısının harç üretiminde (çimento ikamesi) kullanılarak 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanım standartları ile çevresel özellikleri karşılayacağı düşünülmektedir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1 Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Çevre Politikası

Ülkemizde çevresel konular ilk olarak 1982 Anayasası ile ele alınmış ve Anayasanın 56. Maddesine göre “Herkes sağlıklı ve dengeli bir çevrede yaşama hakkına sahiptir. Çevreyi geliştirmek, çevre sağlığını korumak ve çevre kirlenmesini önlemek Devletin ve vatandaşların ödevidir...” ifadesine yer verilmiştir. Bu çerçevede ülkemizde ilk Çevre Kanunu (No: 2872) 11 Ağustos 1983 tarihinde yürürlüğe girmiş ve çevre koruma amaçlı yasal çerçevenin oluşturulması, kirlenmiş sahaların rehabilite edilmesi, çevre şartlarının iyileştirilmesi, doğal kaynak ve enerjinin verimli kullanılması, atık miktarının azaltılması, çevreyle uyumlu teknolojiler kullanılarak atıkların geri kazanımı ve gelecek kuşaklar için çevre koşullarının sürdürülebilir olması için gerekli düzenlemelerin yapılması ve önlemlerin alınmasına ilişkin hükümler ilk kez esas alınmıştır. Ardından gelişen çevre mevzuatına paralel olarak 2006 yılında Kanun güncellenmiş ve çevre yönetimi, çevre konusunda bilinçlendirme ve eğitime daha fazla vurgu yapılarak, mevcut sürdürülebilir kalkınma konsepti ve uluslararası anlaşmalara uyum sağlanmasının önemi vurgulanmıştır.

Bu kapsamda ülkemiz KOK'lara ilişkin 6 adet çok taraflı çevre sözleşmesine katılım sağlamıştır. Ülkemiz tarafından imzalanan, kabul edilen ve onaylanan uluslararası sözleşmeler ve çok taraflı antlaşmalar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Uluslararası sözleşmeler ve çok taraflı antlaşmalar

Çok Taraflı Mevzuat	İmzalanma Tarihleri	Onaylanma/Katılım Tarihleri
Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi	23 Mayıs 2001	12 Ocak 2010
Tehlikeli Atıkların Sınırötesi Taşınımına ve Bertarafına İlişkin Basel Sözleşmesi	22 Mayıs 1989	22 Haziran 1996
Bazı Tehlikeli Kimyasallar ve Pestisitlerin Uluslararası Ticaretinde Ön Bildirimli Kabul Usulüne Dair Rotterdam Sözleşmesi	10 Eylül 1998	24 Şubat 2004
Uzun Menzilli Sınır Aşan Hava Kirliliği (CLRTAP) Sözleşmesi	-	23 Mart 1983
İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi	-	24 Mayıs 2004
Ozon Tabakasını İncelten Maddelere Dair Montreal Protokolü	-	20 Eylül 1991

Uluslararası sözleşmelerden en önemlisi olan Stockholm Sözleşmesi 23 Mayıs 2001 tarihinde imzalanmış ve 12 Ocak 2010 tarihinde ülkemiz için resmen yürürlüğe girmiştir. Sözleşmenin amacı: Önleyici yaklaşım prensibi çerçevesinde, insan sağlığı ve çevreyi kalıcı organik kirleticilerin olumsuz etkilerinden korumaktır.

Sözleşme gereği KOK olarak sınıflandırılan kimyasallar aşağıda sıralanan özellikleri nedeniyle sözleşmede yer almaktadır:

- Canlı organizmalar için toksik özellik göstermeleri,
- Canlıların özellikle yağ dokularında birikebilmeleri,
- Kalıcı özelliğe sahip olmaları ve
- Yarı uçucu özelliklerinden dolayı atmosferde uzun mesafe taşınım özelliği göstererek küresel çevre sorunlarına sebep olmaları.

2.2 Stockholm Sözleşmesi ve Ulusal Uygulama Planı

Günümüzde 180 ülke Stockholm Sözleşmesine taraf olup, kapsam dahilinde 28 adet kimyasal bulunmaktadır [20], [21]. Bunlardan 12 adeti mevcut ve 16 adeti de yeni KOK'dur. KOK'lara ait bilgiler Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Stockholm Sözleşmesi kapsamındaki KOK'lar

2001	12 adet kimyasal (İlk Yayınlanan Liste) Aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, mireks, toksafen, poliklorlu bifenil (PCB), hezاکlorobenzen (HCB), PCDD, PCDF
2009	9 adet kimyasal Klordekon, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, pentaklorobenzen, tetrabromodifenil eter ve pentabromodifenil eter, hezاکbromobifenil, perflorosulfonik asit ve tuzları, Hekzabromodifenil eter ve heptabromodifenil eter
2011	1 adet kimyasal Endosulfan
2013	1 adet kimyasal Hekzabromosiklododekan
2015	3 adet kimyasal Hezاکlorobütadien, pentaklorofenol ve tuzları, poliklorlu naftalenler
2017	2 adet kimyasal Dekabromodifenil eter, kısa zincirli parafinler

KOK olarak tanımlanan kimyasallar özelliklerine ve kullanım amaçları dikkate alınarak 3 ayrı grup altında toplanabilmektedir. Bunlar; pestisitler, sanayi kimyasalları ve kasıtsız üretimden kaynaklanan kirleticilerdir. Aynı zamanda, Sözleşmenin A, B ve C ekleri dikkate alınarak da 3 farklı sınıflandırma yapılabilmektedir.

Sözleşmenin ana hükümleri 5 madde ile özetlenmektedir. Bunlar:

1. Kontrol önlemleri (isteyerek üretilen, istenmeden üretilen, stok ve atık KOK'lar),

2. Yeni KOK'ların eklenmesi,
3. Genel yükümlölükler,
4. Uygulama planları ve
5. Finansal ve teknik yardımdır.

Bu kapsamda ölkemiz adına sözlşmenin ana hükümleri uyarınca Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından KOK özelliğı gösteren kimyasalların kullanımı, ihracatı, ithalatı, üretimi, dağılımı ve kaynağı ile ilgili envanter bilgileri, kirlenmiş alanların, mevcut stokların ve bertaraf olanaklarının değerdendirilmesi, KOK'larla ilgili altyapı, yasal düzenlemeler, izleme, araştırma ve geliştirme kapasitesi, izleme sistemi oluşturulması ve kullanımı gibi pek çok konuda uygulanacak olan eylem planları hazırlanmış ve Sözleşme Sekreteryasına iletilmiştir. İlk Ulusal Uygulama Planı 2004-2007 yılları arasında hazırlanmış ve 2008 yılında uygulanmaya konmuştur. Ardından ilave veriler eklenerek 2010 yılında güncellemeler yapılmış ve 5 Nisan 2011 tarihinde Stockholm Sözleşmesi Sekreterliğine tekrar gönderilmiştir. Ancak aradan geçen zamana bağılı olarak Ulusal Eylem Planı'nın tekrar gözden geçirilmesi ihtiyacı doğmuş ve eylem planının en güncel hali 2016 yılı Ağustos ayında Stockholm Sözleşmesi sekreterliğine iletilmiştir. Mevcut Planda KOK'larla ilgili öncelikli konular da tanımlanmıştır. Bunlar:

- KOK pestisit stoklarının, özellikle de lindan stoklarının elimine edilmesi,
- PCB stoklarının tamamen giderilmesi ve PCB'lerin kademeli olarak azaltılması,
- BAT/BEP'lerin uygulanmasıyla KOK'ların azaltılması,
- KOK'larla kontamine olmuş alanların tanımlanması ve temizlenmesi,
- KOK'larla ilgili kapasitenin geliştirilmesidir.

Yukarıda belirtilen bileşenler ile büyük sanayileşme tabanına sahip ölkemizde Stockholm Sözleşmesi hedeflerinin hızlı bir şekilde ilerlemesi amaçlanmıştır [21]. Bu amaçla ölkemizde KOK kalıntılarının belirlenerek KOK stoklarının giderilmesi, KOK ve kimyasallarla kirlenmiş sahaların temizlenmesi, Stockholm Sözleşmesi ile uyumlu kirlletici konsantrasyonlarının azaltılması, büyük endüstriyel sektörlerden kaynaklanan KOK salınımlarının azaltılması, sağlıklı bir kimyasal yönetimi çerçevesinde kurumsal,

teknik ve düzenleyici kapasitenin güçlendirilerek insan sağlığı ve çevrenin korunması amacıyla yasal çerçeve ve çalışmalara hız verilmesi kararlaştırılmıştır.

Ulusal Uygulama Planı doğrultusunda sorumlulukları bulunan kurumlar Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Stockholm Sözleşmesi Ulusal Uygulama Planı sorumluluk listesi

Kurum	Sorumluluk	Konum
Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Kimyasallar Yönetimi Dairesi Başkanlığı)	Ulusal Yetkili Otorite, KOK’larla ilgili mevzuatın hazırlanması	Ana Kurum, Sanayi Kimyasalları
Tarım ve Orman Bakanlığı	Ulusal su kaynakları yönetimini koordine ve kontrol etmek, bu kapsamda KOK’ların sudaki kalite standartlarının üretilmesi ve izlenmesi	İlgili Kurum
Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı	Endüstriyel komiteleri oluşturarak sanayi stratejilerini ve amaçlarını belirlemek ve bu konularda çalışmalarını izlemek ve kimyasalların üretimini kontrol etmek	İlgili Kurum
Ticaret Bakanlığı	Kimyasalların ithalatı, ihracatı ve ürün güvenliği konusunda yönetmeliklerin hazırlanması	İlgili Kurum
Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı	Elektrik dağıtım ve üretiminde kullanılan kimyasal atıkların ve teçhizatların denetimi ve konuyla ilgili önlemlerin alınması	İlgili Kurum
Tarım ve Orman Bakanlığı	Tarımsal kimyasalların lisanslanması, üretimi, ithalatı, ihracatı, satışı, kullanımı, depolanması ve eski stoklarının kontrol edilmesi, düzenlenmesi ve yönetimi	Pestisitler

Çizelge 2.3 Stockholm Sözleşmesi Ulusal Uygulama Planı sorumluluk listesi (devamı)

Kurum	Sorumluluk	Konum
Ticaret Bakanlığı	Çevreye zararı teşkil eden veya yaratan tüketici mallarına ilişkin tüketici önlemlerini almak, gıda kalitesini yükseltmek amacıyla kalite kontrol ve kalite kontrol sistemleri hazırlamak ve ilgili kuruluşların standartlarına uygun önerilerde bulunmak	İlgili Kurum
Sanayi ve Kalkınma Bakanlığı	Kimyasallar ve çevre konusunda kamu yatırım programlarının belirlenmesi ve uygulanması sırasında koordinasyon sağlanması	İlgili Kurum
Sağlık Bakanlığı	Sektörel sağlık politikalarının geliştirilmesi, ulusal sağlık stratejilerinin uygulanması, kimyasalların insan üzerindeki etkilerinin araştırılması	İlgili Kurum
Çalışma, Sosyal Hizmetler ve Aile Bakanlığı	Kimyasallarla çalışma kural ve prensiplerinin belirlenmesi ve endüstriyel kazaların önlenmesi amacıyla gerekli önlemlerin alınması	İlgili Kurum
Ulaştırma ve Altyapı Bakanlığı	Kimyasalların taşınmasında kontrollerin sağlanması	İlgili Kurum
Milli Eğitim Bakanlığı	Halkın bilgilendirilmesi ve eğitim faaliyetlerinin yürütülmesi	İlgili Kurum

Stockholm Sözleşmesi doğrultusunda hazırlanan Uygulama Planında belirtilen yükümlülüklerin yerine getirebilmesi amacıyla ülkemizde 2005-2018 yılları arasında 26 adet ulusal mevzuat yayımlanmıştır. Mevzuatlar, dinamik gelişmeler neticesinde zamanla değiştirilerek revizyonlara uğramış olup, mevzuat listesi ve ilgili açıklamaları Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 KOK'lara ilişkin ulusal mevzuat listesi [23]

Mevzuat	KOK Yönetimi İle Uyumluluk
Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik	KOK Bertarafı ve Geri Kazanım
Atık Yönetimi Yönetmeliği	Tüm atıklarla birlikte KOK'larla kirlenmiş atıkların yönetim biçiminin belirlenmesi
Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik	İşyerlerinde kullanılan kimyasalların sağlık ve güvenlik önlemlerine ilişkin standartların belirlenmesi
Çevrenin Korunması Yönünde Kontrol Altında Tutulan Kimyasalların İthalat Denetimi Tebliği	PCB'ler dahil olmak üzere, listelenen kimyasalların ithalatının yasaklanması
Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği	KOK'lar için sudaki limit değerlerin (çevre kalite standartları) belirlenmesi, KOK'ların su ve sedimentte takip edilmesi
Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği	PCB, PBB ve PBDE içeren elektrikli ve elektronik eşyaların bertarafı hakkındaki ilkelerin belirlenmesi ve PBB ve PBDE'lerin elektrikli ve elektronik eşyalarda kullanımının yasaklanması
Bitki Koruma Ürünleri Kontrol Yönetmeliği	Stockholm Sözleşmesi'nde KOK olarak listelenmiş veya listelenecek olan pestisitlerin yasaklanması ve aşamalı olarak durdurulması
Bitki Koruma Ürünlerinin Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmelik	Uluslararası organizasyonlarca yasaklanmış pestisitlere ait sertifikaların iptal edilmesi
Bitki Koruma Ürünlerinin Toptan ve Perakende Satılması ile Depolanması Hakkında Yönetmelik	KOK pestisitlerinin yasaklanması
Atıkların Yakılmasına İlişkin Yönetmelik	PCB gibi bazı atıkların ve tehlikeli maddelerin yakılması ile ilgili genel ilkelerin belirlenmesi
Büyük Endüstriyel Kazaların Kontrolü Hakkında Yönetmelik	Bazı KOK'ları barındıran tesislerde büyük endüstriyel kazaların düzenli ve verimli olarak önlenmesi için alınması gereken önlemler hakkında metod ve ilkelerin belirlenmesi

Çizelge 2.4 KOK'lara ilişkin ulusal mevzuat listesi (devamı) [23]

Mevzuat	KOK Yönetimi İle Uyumluluk
Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği	Endüstriyel tesislerden kaynaklanan KOK emisyonlarının kontrolü ve emisyonlardaki PCDD/PCDF ve PCB konsantrasyonları için limit değerlerin belirlenmesi
Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesinin Onaylanmasının Uygun Bulunduğuna Dair Kanun	Stockholm Sözleşmesinin Türkiye tarafından onaylandığını gösteren Kanun
Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelik	PCB ve PBB'lerin üretim, kullanım, ithalat ve ihracatını sınırlandırılması ve yasaklanması
Tehlikeli Maddelerin ve Müstahzarların Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmelik	Çevrenin korunması amacıyla tehlikeli maddelerin sınıflandırılmasının, ambalajlanmasının ve etiketlendirilmesinin yönetimi ve kontrolü
Kimyasalların Envanteri ve Kontrolü Hakkında Yönetmelik	Kimyasalların üretimi ve ithalatı hakkında veri toplanması ve sunulması ile bu kimyasallardan kaynaklanan risklerin kontrol edilmesi
Tehlikeli Maddelere ve Müstahzarlara İlişkin Güvenlik Bilgi Formlarının Hazırlanması ve Dağıtılması Hakkında Yönetmelik	Çevreyi ve insan sağlığını korumak amacıyla, potansiyel KOK'lar ile ilgili kimyasal bilgi formlarının hazırlanması ve dağıtılması
Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği	Atık yağların PCB içeriğinin sınırlanması, PCB içeren yağların yakılmasının önlenmesi ve bu yağların çevreye zarar vermeyecek şekilde bertaraf edilmesinin sağlanması
Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği 2008/26 Sayılı Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkında Tebliğ	Gıda maddelerinde PCDD ve PCDF'lere ait toplam ve dioksin benzeri PCB'lere ilişkin limit değerlerin düzenlenmesi
Poliklorlu Bifenil ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkındaki Yönetmelik	PCB içeren eşyaların bertarafı ile ilgili metot ve ilkelerin belirlenmesi

Çizelge 2.4 KOK'lara ilişkin ulusal mevzuat listesi (devamı) [23]

Mevzuat	KOK Yönetimi İle Uyumluluk
Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği	Doğrudan KOK'lardan ve/veya KOK'lar ile kirlenmiş atıklardan kaynaklanan su kirliliğinin belirlenmesi ve azaltılması
Kozmetik Yönetmeliği	Kozmetik ürünlerinde α -HCH kullanımının yasaklanması
Tehlikeli Atıkların Kontrol Yönetmeliği	KOK'larla kirlenmiş atıkların yönetimi hakkında genel ilkelerin belirlenmesi

Stockholm Sözleşmesinin uyumlaştırılması noktasında Ulusal Uygulama Planı doğrultusunda ülkemizde gerekli kurumsal kapasite güçlendirilmiş, KOK'larla ilgili sorunlar belirlenmiş, sivil toplum kuruluşları, sanayiciler ve kamuda farkındalık yaratılmış ancak çevre açısından gerekli adımlar atılamamıştır. Ülkemiz'de KOK'ların salınımları, sağlık açısından riskleri, toprakta ve tarımsal ürünlerde kalıntı miktarı tespiti ve emisyonların belirlenmesi hakkında sistematik bir izleme çalışması da bulunmamaktadır [23]. Bu nedenle mevcut stokların bertarafı ve potansiyel kirlenmiş sahaların rehabilitasyonu noktasında tatmin edici sonuçlar günümüze kadar alınamamıştır.

2.3 t-HCH'in Tarihsel Gelişimi

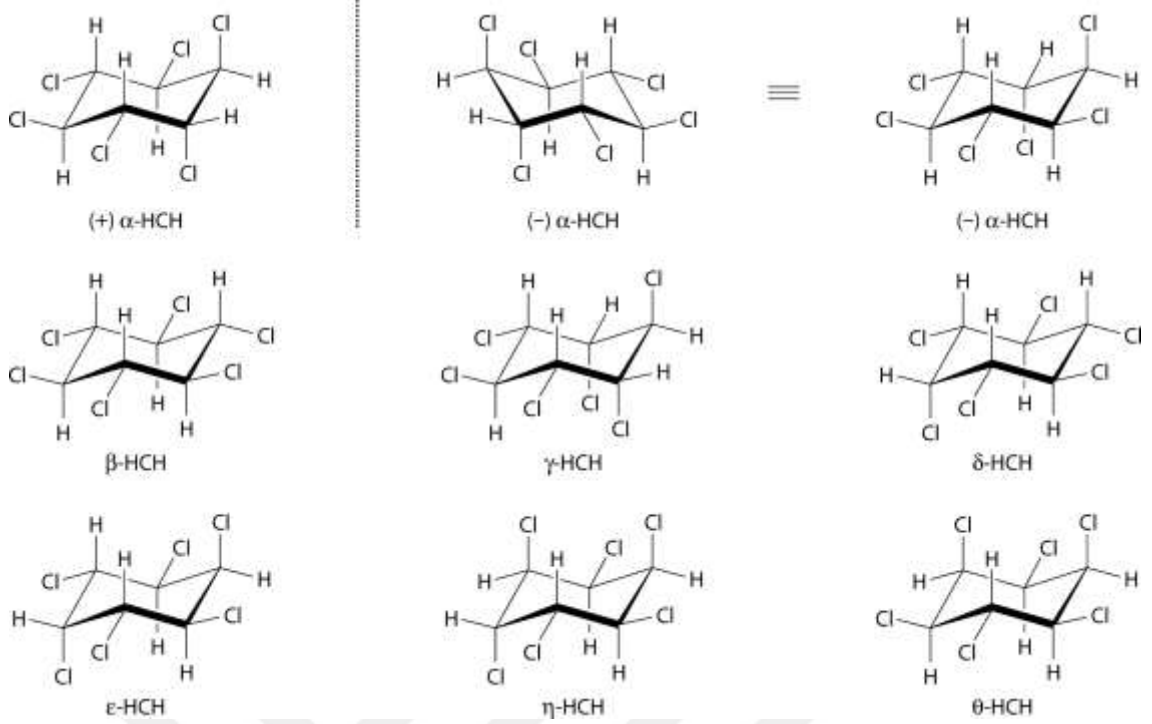
Tarım endüstrisi 1930'lu yıllardan itibaren pestisitlerin keşfinden sonra eksponansiyel bir büyüme sergilemiş ve DDT'nin insektisit özelliklerinin keşfedilmesi ile tarım endüstrisinde hızlı bir gelişme yaşanmıştır. İkinci Dünya Savaşından sonra DDT 1939 yılında geliştirilen ve global ölçekte kullanılan ilk insektisittir. Bunu düşük maliyeti ve yüksek etkinliğe sahip olması gibi avantajları nedeniyle 1940 yılında üretilen t-HCH izlemiştir. Bu sebeple t-HCH dünya genelinde en çok kullanılan insektisittir [24]. t-HCH kullanımı 1943 yılında başlamış ve 1940-50'li yıllarda Avrupa ve diğer ülkelere yayılmıştır.

t-HCH ilk olarak 1825 yılında Michael Faraday tarafından sentezlenmiş ve lindanın (γ -HCH) insektisit özellikleri de 1942'de İngilizler tarafından keşfedilmiştir [25]. Doğada

bulunmayan ve sentezlenme sonucunda üretilen HCH iki formülasyon halinde bulunmaktadır. Bunlar: t-HCH ve γ -HCH (saflaştırma sonrası)'dır.

Geçmiş yıllarda t-HCH birçok toprak konakçı ve bitki yiyen böceklerin giderimi için insektisit ve dezenfektan olarak yaygın olarak kullanılmıştır. Ayrıca farklı bitkilerde, evlerde, böcek kaynaklı hastalıkların kontrolü ve tohum arıtımında fungusitlerle birlikte kullanımları da söz konusu olmuştur.

Günümüzde t-HCH üretimi için birçok metot bilinmektedir. Bunların hepsi benzenin ultraviole ışığı altında veya kimyasal aktivatör varlığında gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivatör görevi üstlenen sodyum hipoklorit, bor triklorit ve organik peroksitler gibi stabil olmayan bileşiklerin ayrılması sonucunda serbest radikaller oluşmakta ve fotokatalitik proseste ultraviole ışığı kullanılarak, kimyasal aktivatör ile reaksiyon yönü değiştirilerek klor molekülünün hidrolizi için gerekli enerji sağlanmaktadır. Böylece klor atomu benzen halkasındaki π -elektronları rahatsız etmekte ve kendi elektronlarıyla bir orbital oluşturmakta ve serbest klorofenil radikalleri daha sonra klor atomlarıyla çarpışarak zincir reaksiyonu başlatmaktadır. Benzenden daha kolay aktive olan diklorosiklohegzadienin oluşması ile ilave klorinasyon t-HCH üretilinceye kadar devam etmektedir [26]. Reaksiyon sonucunda en az 4 belirgin izomer ham insektisit karışımında bulunurken, buna ilave olarak az miktarda monoklorobenzen (MKBz) ve diklorobenzen (DKBz) ile reaksiyon sırasında ilave klorinasyon sonucunda heptakloro-siklohegzan ve oktakloro-siklohegzan da açığa çıkmaktadır [25]. Elde edilen ham siklohegzan iki form halinde bulunmaktadır: C ve TB formlarıdır. C formu Baeyer ve Pitzer gerilimine sahip olmaması nedeniyle yüksek stabiliteye sahiptir. Bu iki modifikasyon düşünülerek klor atomlarının pozisyonuna bağlı olarak hegzaklorosiklohegzan'ın 17 stereoisomere sahip olması gerektiği varsayılmaktadır. Ancak klor atomlarının yapısal ihtiyacı ve enerji sebepleriyle C formasyonu stabil olup, muhtemel izomer sayısı 8 ile sınırlı kalmaktadır (Şekil 2.1) [26].



Şekil 2.1 t-HCH izomerleri (α- iki form halinde bulunmaktadır) [27]

Sentezlenen t-HCH, α'-dan θ'-ya kadar klor atomlarının dizilişine göre isimlendirilen toplam 8 adet stereoizomerden oluşmaktadır. Bunlar arasında sadece α-, β-, γ- ve δ- izomerler stabil olup, karışım içerisinde sırasıyla %55-80, %5-14, %8-15, %2-6 ve %3-5 oranlarında bulunmaktadır. Bu dört izomer karışımlarda tespit edilebilirken, diğer üç izomer miktarı ise oldukça düşüktür [28].

HCH'lerin sahip olduğu kimyasal yapı ve polarite bu kimyasalların taşınım, kalıcılık ve parçalanma gibi özelliklerini etkileyen çözünürlük, uçuculuk ve sorpsiyon karakterlerini belirlemektedir. Bu özellikler ayrıca klor atomu oryantasyonundan da etkilenmektedir [29]. Çevresel matrislerde en çok tespit edilen dört izomer (α-, β-, γ- ve δ-HCH) için çözünürlük, buhar basıncı ve oktanol/su katsayısı gibi kimyasal özellikler listesi Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Baskın t-HCH izomerlerinin kimyasal özellikleri [29], [30]

Özellikler	α-	β-	δ-	γ-
Erime noktası (°C)	158-160	309-315	138-142	112-113
Kaynama Noktası (°C)	288	60	60	323,4

Çizelge 2.5 Baskın t-HCH izomerlerinin kimyasal özellikleri (devamı) [29], [30]

Özellikler	α -	β -	δ -	γ -
Yoğunluk (g/cm ³)	1,87 (20 °C)	1,89 (19 °C)	-	1,89 (19 °C)
Çözünürlük (mg/l)	10	5	10	0-17
Çözünürlük, 100 g etanolde (mg)	1,8	1,1	24,4	6,4
Log K _{ow}	3,8-3,9	3,78-3,9	4,1-4,14	3,7-3,85
Log K _{oc}	3,57	3,57	3,8	3,0-3,57
Buhar basıncı (mm Hg)	4,5x10 ⁻⁵ (25 °C)	3,6x10 ⁻⁷ (20 °C)	3,5x10 ⁻⁵ (25 °C)	4,2x10 ⁻⁵ (20 °C) 9,4x10 ⁻⁶ (20 °C) 3,1x10 ⁻⁵ (25 °C) 3,3x10 ⁻⁵
Pestisit Tipi	İnsektisit	İnsektisit	İnsektisit	İnsektisit
Kimyasal Sınıf	Organoklorlu	Organoklorlu	Organoklorlu	Organoklorlu
Cas Numarası	319-84-6	319-85-7	319-86-8	58-89-9
Karakteristik İyonlar (m/z)	181, 219	-	-	-
Yapısal Kod	AAEEEE	EEEEEE	-	AAEEEE

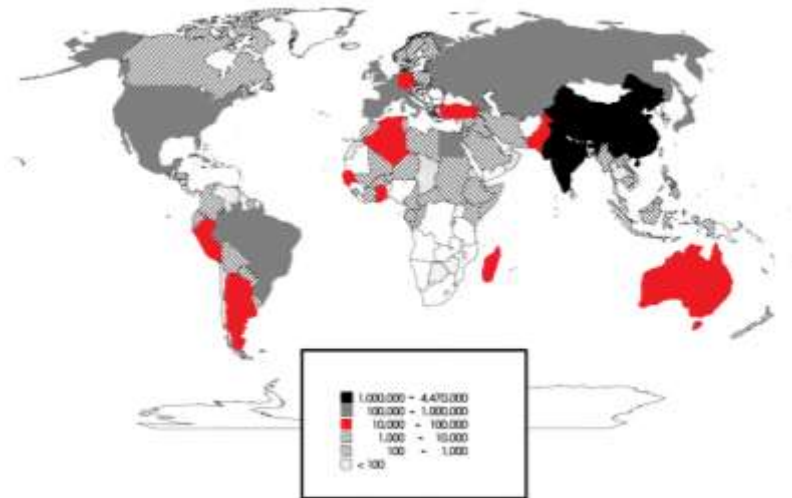
Biokonsantrasyon faktörleri kimyasalların insan sağlığına olan tehlike ve/veya risklerin değerlendirilmesinde kritik bir faktör olup, dört izomerin sahip olduğu biokonsantrasyon faktörleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. Non-iyonize organik kimyasallar metabolizmaya dayanıklı olup, yüksek n-oktanol/su ayrılma katsayısına sahiptirler.

Çizelge 2.6 Biokonsantrasyon faktörleri [31]

Kimyasal	BKF (sıvı)	BCF (Yağ)
α -HCH	20 $\pm$ 8 (11,5-32,5)	13,4 $\pm$ 5 (7,7 – 21,8)
β -HCH	527 $\pm$ 140 (310 – 744)	366 $\pm$ 102 (208 – 521)
γ -HCH	18,6 $\pm$ 9 (10,4-32,5)	12,4 $\pm$ 6 (7,0-21,1)
δ -HCH	8,5	5,5

2.3.1 Dünya Geneline t-HCH Tüketimi

Dünya genelinde ikinci dünya savaşından sonra 1990'lara kadar hem t-HCH (tüm izomer karışımı) hem de lindan (atık izomerler ayrıldıktan sonra) kullanımı yaygın olarak devam etmiştir [32]. t-HCH ve/veya lindan üretim sahaları birçok Avrupa ülkesinde bulunmaktadır. Ülkemizde dahil olmak üzere Avrupa'da; Çekya, İspanya, Fransa, Almanya, İngiltere, İtalya, Romanya, Bulgaristan ve Polonya üretim yapılan önemli ülkelerdir [33]. t-HCH izomerlerinin toplam global üretim ve kullanım miktarlarının tespit edilmesi ise oldukça zordur. Ancak yapılan tahminler 1948-1997 yılları arasında kullanım miktarlarının yaklaşık 10 milyon ton civarında olduğunu göstermektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 1948-1997 yılları arasında ülke bazında t-HCH kullanım miktarları [34]

Bazı ülkelerde herhangi bir kullanım verisi bulunmamakla birlikte, pestisit kullanım miktarları bilinmeyen ülkeler için bu ülkelerin tarımsal üretim miktarları baz alınarak, komşu ülkelerin tarımsal üretim ve pestisit kullanım miktarları korelasyonu ile pestisit kullanım miktarları tahmin edilmiş ve global bazda toplam pestisit kullanım miktarlarına ulaşılmıştır. 1970'lerin başında organoklorlu pestisitler en önemli çevresel kirleticisi sınıfı olarak tanımlanmıştır. Uygulama sonucunda bu pestisitlerin çevrede kalıcı oldukları tespit edilmiştir [34]. Tahminlere göre Çin, Hindistan ve Rusya dünya genelinde en çok t-HCH kullanılan ülkeler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. t-HCH kullanımı açısından tahmini ilk 10 ülke sıralaması Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Geçmiş dönemli en fazla t-HCH kullanılan 10 ülke sıralaması [34]

Ülke	Kullanım	Yasaklanma Tarihi
Çin	4.464.000	1983
Hindistan	1.057.000	-
Sovyetler Birliği	693.000	1990
Fransa	520.000	1988
Mısır	479.000	1981
Japonya	400.000	1972
ABD	343.000	1976
Doğu Almanya	142.000	1982
İspanya	133.000	1992
Meksika	132.000	1993

Dünya çapında lindan kullanımının ise toplam 500 bin ton mertebesinde olduğu tahmin edilmektedir. Tarımsal amaçlı geçmişte kullanılan tahmini lindan miktarları Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8 Geçmiş dönemli farklı kıtalarda tarımsal amaçlı tüketilen tahmini lindan miktarları [35]

Kıta	Miktar (1.000 t)	Oran (%)
Avrupa	287.16	63.32
Asya	73.20	16.14
Amerika	63.57	14.02
Afrika	28.54	6.29
Okyanusya	1.03	0.23
TOPLAM	435.50	100

2.3.2 Dünya Çapında t-HCH Stok Miktarları

t-HCH 1940'lı yıllarda sahip olduğu evrensel insektisit özellikleri nedeniyle yasaklanma tarihine kadar büyük miktarlarda piyasaya sürülmüştür. Bunun sebebi DDT'ye kıyasla daha ucuz bir alternatif olmasıdır. Bu nedenle kullanıldığı 60 yıl boyunca lindan ve t-HCH üretim ve kullanımı global ölçekte çevre kirliliğine neden olmuştur.

10 Mayıs 2009 tarihinde gerçekleştirilen bitki, hayvan, insan ve çevresel ortam çalışmaları sonucunda α -, β - ve lindanın KOK olarak Stockholm Sözleşmesine eklenmesi görüşülmüş ve 26 Ağustos 2009'da listeye eklenmesi kararlaştırılmıştır [36]. Bu tarihten itibaren α -, β - ve γ -HCH izomerlerinin kullanımı, stok ve üretimleri global bazda ele alınmaya başlanmıştır. İlgili karar 26 Ağustos 2010 tarihinden 1 yıl sonra yürürlüğe girmiştir.

Stockholm Sözleşmesi dışında Avrupa Birliğinde t-HCH'nin kimyasal proseslerde üretim veya kullanımının en geç 2007 yılı sonuna kadar önlenmesi 850/2004/EC direktifi ile karara bağlanmıştır. Aynı zamanda HCH'ler 2000/60/EC Su Çerçeve Direktifinin de en önemli öncelikli maddeleri arasında yer almaktadır. Bunun dışında Kuzeydoğu Atlantik Deniz Çevresinin Korunması amacıyla HCH-izomerleri OSPAR (Kuzeydoğu Atlantik Denizel Çevresinin Korunması Sözleşmesi) Komisyonu tarafından öncelikli listeye dahil edilmiştir. Böylece sürekli deşarj, emisyon ve tehlikeli maddelerin kaybı önlenerek deniz alanlarının kirlenmesinin önlenmesi amaçlanmıştır. Sözleşme Belçika, Danimarka,

AB, Finlandiya, Fransa, Almanya, İzlanda, İrlanda, Hollanda, Norveç, Portekiz, İspanya, İsveç, İngiltere, Lüksemburg ve İsviçre tarafından imzalanmış ve onaylanmıştır [37].

t-HCH izomerleri arasında insektisit özelliklerinin γ -> α -> β - izomerleri şeklinde değişmesi sebebiyle t-HCH üretimi yerini zamanla linden (%90< γ -HCH) üretimine bırakmıştır. Ancak linden sahip olduğu üretim prosesi nedeniyle bertaraf edilmesi ya da yönetilmesi gereken daha fazla t-HCH kalıntısının oluşmasına sebep olmuştur. Linden üretimi oldukça verimsiz bir proses olup, sitokiyometrik olarak ton başına 8-12 ton arasında t-HCH izomer atığı oluşmasına sebep olmaktadır [38]. Bu çerçevede doğada büyük miktarlarda α - ve β -HCH stoklarına sıkça rastlanmakta ve uzun mesafelere taşınmaları neticesinde yaban hayatı ile insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri oluşmaktadır. Tespit edilen global kontaminasyonların büyük bir çoğunluğunda bu üretim ve kullanımlardan kaynaklanmaktadır [39]. 2006 yılında IHPA'ya (Uluslararası HCH ve Pestisitler Birliği) göre global linden üretimi nedeniyle günümüzde kesin veriler olmamakla birlikte 1,9-4,8 milyon ton t-HCH stoğunun bulunduğu tahmin edilmektedir [40]. IHPA'ya göre 2010 yılı itibarıyla ülke bazında linden üretimi sonucunda kaynaklanan tahmini t-HCH stok miktarları Çizelge 2.9'da verilmiştir. Linden 1950 ve 1960'lı yıllarda birçok endüstriyel ülkede ve 1991 yılında da Çin'de t-HCH'nin yerini almıştır [39]. Ülkemizde de mevcut durumda 2.500-3.000 ton t-HCH stoğu dışında, geçmişte gerçekleştirilen 2.950 ton linden üretimi nedeniyle toplam atık t-HCH stok miktarının 23.500 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir [3]. Ancak ülkeler bazında daha ayrıntılı çalışmalar ile stoklara ait yer ve miktar bilgilerinin güncellenmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Çizelge 2.9 Dünya genelinde tahmini t-HCH stok miktarları [41]

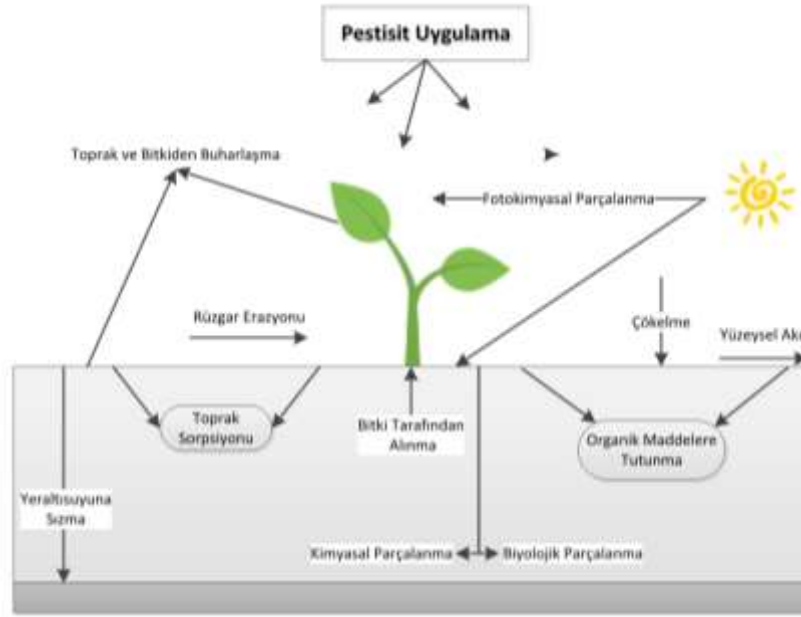
No	Ülke	Kalıntı t-HCH miktarı (ton)
1	Almanya	373.000
2	Fransa	330.000
3	Romanya	310.000
4	Eski Sovyetler Birliği	250.000
5	İspanya	200.000

Çizelge 2.9 Dünya genelinde tahmini t-HCH stok miktarları (devamı) [41]

No	Ülke	Kalıntı t-HCH miktarı (ton)
6	Çin	91.200
7	Japonya	76.000
8	Güney Kore	70.000
9	ABD	65.000
10	Hindistan	56.000
11	Brezilya	50.000
12	Makedonya	35.500
13	Polonya	35.000
14	Slovakya	26.000
15	Türkiye	23.500
16	Arjantin	Veri yok
17	İtalya	Veri yok
18	Birleşik Krallık	Veri yok
	TOPLAM	1.618.200

2.3.3 t-HCH'in Çevresel Hareketi

Buharlaştırma ve atmosfer taşınımları, pestisitlerin çevreye yayılımında temel yoldur. Pestisitlerin doğadaki davranışları ve uygulama alanlarındaki hareketleri pestisitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, toprak yapısı, mevcut jeolojik birimler, bitki örtüsü, iklim, lokal hava koşulları ve uygulayıcı davranışına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Yani her pestisit için fizikokimyasal özellikler, formülasyon ve uygulama şekline bağlı olarak farklı durumlar söz konusu olmaktadır. Bu nedenle pestisitler hemen hemen her ortamda bulunabilmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Pestisitlerin taşınımı [42]

Toprağa uygulanan t-HCH yeraltısularına sızabilmekte, toprak partiküllerinde adsorbe edilebilmekte veya buharlaşarak atmosfere karışabilmektedir. Genel olarak organik kimyasalların toprak yoluyla sızma karakteri kimyasalın sudaki çözünürlüğü ve toprakla birleşme eğilimine göre değişiklik göstermektedir. γ -HCH'nin %1,26 organik karbon içeren mineral topraktaki K_{OC} değeri 832'dir [43].

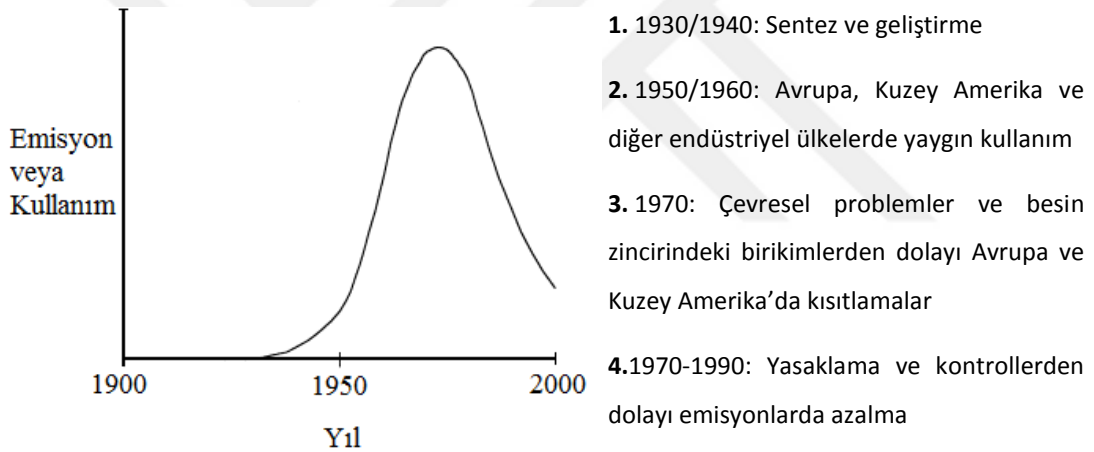
Toprak ve suda bulunan t-HCH için biodegradasyon mekanizmasının baskın parçalanma prosesi olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte az miktarda hidroliz ve fotolizinde gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Parçalanma hızı ise çevresel şartlara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Tarihsel t-HCH'nin atmosfere karışmasında en büyük kaynak ise tarımsal alanlardaki t-HCH uygulamasıdır. Atmosfere olan diğer yayılımlar ise t-HCH'in üretimi sırasında meydana gelmektedir. t-HCH'nin atmosferik ömrü uzun olmasına karşın, hidroksil radikalleriyle parçalanabilmekte ya da havadan kuru ve ıslak çökelmeyle giderimleri mümkün olmaktadır.

t-HCH sahip olduğu yüksek derecede toksisite nedeniyle çevresel örneklerdeki hedef bileşiklerin en önemli grubunu oluşturmaktadır. Ayrıca oldukça geniş kullanım alanları nedeniyle toprak, su ve hava gibi birçok çevresel matriste kalıntıları yıllar sonra dahi tespit edilebilmektedir. En zararlı etkileri ise "besin zincirine" karışmaları olmaktadır

[4]. İnsan maruziyetinin sebebi tıbbi ilaç kullanımı, kontamine bitki, hayvan veya hayvansal ürünlerin tüketiminden kaynaklanmaktadır.

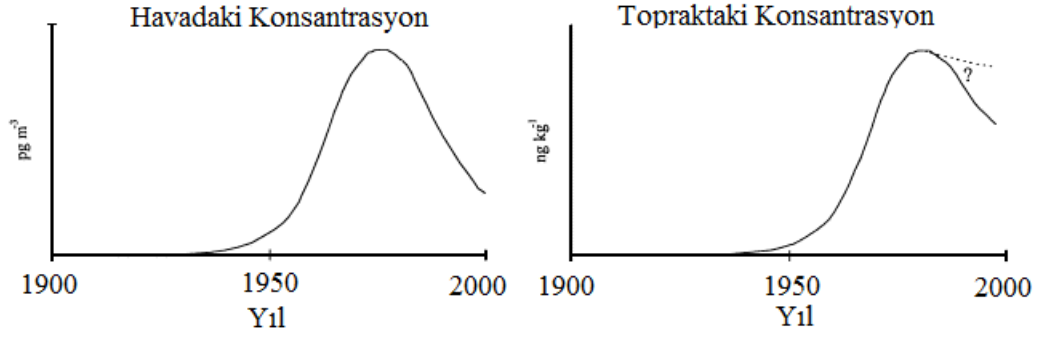
Dünya genelinde her yıl 300.000'den fazla insan pestisit zehirlenmesinden dolayı hayatını kaybetmekte ve en ciddi durumlarda gelişmekte olan ülkelerde yaşanmaktadır [44]. Bu ölümlerin büyük çoğunluğunu organoklorlu (DDT, t-HCH, pentaklorofenol) pestisitler oluşturmaktadır [45]. t-HCH izomerleri yüksek bioakümüasyon özelliği göstermektedir ve insan vücudundaki yarılanma ömürleri 7 yıldan fazladır [46].

t-HCH sahip oldukları fiziko-kimyasal özellikler nedeniyle buharlaşma ve atmosferik taşınımı yolu ile dünyanın her yerinde bulunabilmektedir. Ancak kaynakları ve çevredeki davranışlarının genellenmesi oldukça zordur. t-HCH'da diğer organoklorlu pestisitler, PCB'ler ve klorobenzenler gibi benzer kullanım ve emisyon basamaklarına sahip olup, tarihsel gelişimleri 4 adımda özetlenebilmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 KOK'ların tarihsel gelişimi [47]

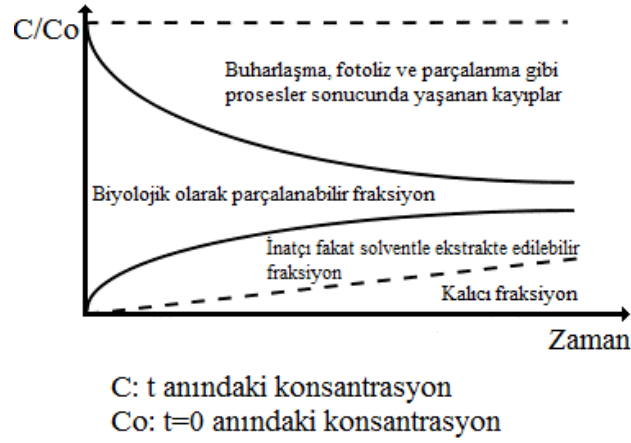
1940-60'lı yıllarda pestisit emisyonları hızlı biçimde artmış ve ardından kaynakların kontrol altına alınması ya da azaltılmasıyla emisyonlar azaltılmıştır. Ancak günümüzde karasal ve akuatik ortamlardan kaynaklanan pestisitlerin tekrar buharlaşmasıyla havadaki konsantrasyonları hala devam etmektedir. Bu durum t-HCH'ın toprak/sediment/sudaki birikim miktarları, toprak/sedimentteki kalıcılıkları ve fiziko-kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak sıcaklık değişimlerine bağlı olarak hava ve toprak arasında sürekli değişimler meydana gelmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 t-HCH için tipik hava ve topraktaki değişim trendi [47]

Çevredeki t-HCH'in büyük bir kısmı toprak ya da sedimentte bulunmaktadır. Sorpsiyon ise bu kirleticinin taşınım, parçalanma ve biyolojik aktivitesini doğrudan etkileyen en önemli parametredir [48]. HCH sorpsiyonu ilk aşamada hızlı ve geri dönüşümsüz proseslere sebep olmakta ve ardından haftalar, aylar hatta yıllar süren yavaş sorpsiyon prosesleri ile desorpsiyona dirençli kimyasal fraksiyonlar oluşmaktadır [49]. Sorpsiyon ise baskın olarak organik karbonla gerçekleşen hidrofobik etkileşimler tarafından kontrol edilmektedir [50]. Sorpsiyon sonrası hidrofobik organik kirleticiler toprakla güçlü bir bağ oluşturmakta ve sonraki yavaş salınımlar remediasyon hızı ve bitiş noktasını ciddi anlamda etkilemektedir [51]. Toprak ve sedimentte olabilecek küçük değişiklikler ise hava ve su gibi "komşu" ortamlardaki konsantrasyonlarda büyük değişikliklere sebep olur [47].

Parçalanma, transfer ve risk değerlendirilmesi modellerinin hepsi sorpsiyon mekanizmasını içermekte olup, sorpsiyon dinamiklerinin değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Yavaş gerçekleşen proseslerin göz ardı edilmesi sorpsiyonun gerçek boyutunu, kirleticilerin taşınabilirliği ve biyolojik olarak parçalanabilirliği hakkında yanlış tahminler yapılması ve bunun sonucunda da yanlış temizleme teknolojilerinin seçilmesine sebep olabilmektedir [48]. t-HCH'in zamana bağlı olarak topraktaki potansiyel formları da mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 t-HCH dağılımının zamana bağlı olarak değişimi [47]

Son çalışmalar α -HCH'in 18.000-22.000 km ve γ -HCH'in de 2.400-22.000 km taşınabildiğini göstermiştir [52]. Doğrudan pestisit uygulaması olmasa da atmosferik γ -HCH emisyonları yağmur ya da kuru çökeltme yoluyla yüzey toprağı ve suları kirletebilmektedir. Ayrıca izomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de birbirinden oldukça farklıdır [53]. Gerçekleştirilen çalışmalar α - ve γ -HCH'in 0°C sudaki yarılanma ömürlerinin sırasıyla 80 ve 135 yıl olduğunu göstermiştir [54].

Geçmiş 60 yıl boyunca yeni insektisit gelişimi ve kullanımına bağlı olarak dirençli eklem bacaklı tür sayısı da tepkisel olarak hızlı biçimde artmıştır. Bu sonuçlar lokal ölçekte direnç genlerinin *de novo* oluşturmaksızın, doğal taşınım veya insan kaynaklı taşınım ile kısa sürede büyük alanlara yayılabildiğini göstermiştir [55]. Son yıllarda ise neonikotinoid insektisitler (imidacloprid ve thiacloprid-Bayer CropScience, thiamethoxam-Syngenta, nitenpyram-Sumitomo Chemical, acetamiprid-Nippon Soda, clothianidin-Sumitomo Chemical/Bayer CropScience ve dinotefuran-Mitsui Chemicals) t-HCH yerine yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde neonikotinoidler insektisitlerin en önemli kimyasal sınıfı olup, 120'den fazla ülkede kullanılmaktadır [56]. Neonikotinoid pestisitlere ait bilgiler Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10 İnsektisitlerin piyasaya giriş tarihleri ve pay dağılımları [55], [56]

İnsektisit Sınıfı	Piyasaya Giriş Tarihi	Piyasa Payları (%)	
		1990	2008
Organoklorlular	1940	-	-
Organofosfatlar/Karbamatlar	1950/1962	59 (43/16)	24,4 (13,6/10,8)
Piretroitler	1973	18	15,5
Neonikotinoidler	1991	16	23,7

2.3.4 t-HCH İzomelerine Maruziyet Yolları

t-HCH izomerlerine maruziyetinin temel sebebi pestisit uygulaması sonucunda besinlerde bulunan t-HCH kalıntılarının vücuda alınmasıdır. Bunun dışında içme sularının tüketimi ve solunumu sırasında, ayrıca bit ve uyuz tedavisi amacıyla t-HCH içerikli ilaçların kullanımı neticesinde de maruziyetler söz konusu olmaktadır [43].

t-HCH'a gıda yoluyla maruziyet durumunda günlük tolere edilebilir alım miktarları çeşitli ülkeler ve uluslararası kurumlar tarafından belirlenmiştir. Dünya genelinde FAO ve WHO tarafından belirlenen limitler değerler yaygın olarak benimsenmiş olup, çoğu ülkeler tarafından kullanılmaktadır. Günlük tolere edilebilir limit değerler Çizelge 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.11 t-HCH ve izomerleri için tolere edilebilir günlük alım miktarları

	FAO	WHO	Kanada	Norveç	İsveç	ABD
Gıda- Tolere edilebilir günlük alım miktarı (µg/kg-va/g)	0-8,0 (γ-HCH) 0-1,0 (γ-HCH) [57]	8,0 (γ-HCH)	0,3 (t-HCH) [58]	8,0	8,0	0,3 (γ-HCH) [60]
İçme Suyu- Tolere edilebilir günlük alım miktarı (µg/l)		2,0 [59]				0,2 [61]

Ülkemizde gıda yoluyla maruziyet miktarlarının düzenlenmesi amacıyla pestisitlerin hangi ürünlerde, hangi miktarlarda kullanılacağı Tarım ve Ormanlık Bakanlığı'nın 29099 sayılı ve 25 Ağustos 2014 tarihli "Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği" ile düzenlenmektedir. Bu Yönetmeliğe göre 170 adet pestisit yasaklı olarak listelenmiştir. Bunlar içerisinde yer alan KOK sınıfı pestisitlerin listesi Çizelge 2.12'de verilmiştir.

Çizelge 2.12 Ülkemizde kullanımı sonlandırılan KOK sınıfı pestisitler [62]

Aktif Madde
Hekzakloro Siklohegzan (HCH), α -izomer (F)
Hekzakloro Siklohegzan (HCH), β -izomer (F)
Hekzakloro Siklohegzan (HCH) (γ -izomeri hariç izomerleri toplamı)
Aldrin ve Dieldrin (aldrin ve dieldrinkombinasyonu; dieldrin cinsinden) (F)
Klordan (cis- ve trans-klordan toplamı) (F)
DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT, p-p'-DDE ve p,p'-TDE (DDD) toplamı; DDT cinsinden) (F)
Heptaklor (heptaklor ve heptaklorepoksit toplamı; heptaklor cinsinden) (F)
Endrin (F)
Toksafenene
Endosulfan (α - ve β - izomerleri ile endosulfan-sülfat; endosulfan cinsinden) (F)
Klordan (cis- ve trans-klordan toplamı) (F)
Hekzaklorobenzen (HCB) (F)
(F) Yağda çözünür

Listeye dahil edilen pestisitler 1971-2009 yılları arasında aşamalı olarak yasaklanmış olup, güncel kaynakların sebep olacağı maruziyetler söz konusu değildir. Ancak geçmiş dönemlerden arta kalan üretim stokları ve uygulama kalıntıları sebebiyle gıda

ürünlerinde hala tespit edilmektedirler. Pestisitlere ait yasaklanma tarihleri ve kimyasal sınıfları Çizelge 2.13’de verilmiştir.

Çizelge 2.13 KOK pestisitlerine ait yasaklanma tarih ve kimyasal sınıf bilgileri

Pestisit	Durum	Kimyasal Sınıf
α -HCH	1979 yılında sınırlandırılmış ve 1985 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
β -HCH	1979 yılında sınırlandırılmış ve 1985 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
γ -HCH	1985 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Dieldrin	1971 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Aldrin	1979 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Klordan	1979 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
DDT	1979 yılında sınırlandırılmış ve 1985 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Heptaklor	1979 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Endrin	1979 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Toksafen	1989 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Mireks	Kullanımına izin verilmemiştir.	Organoklorlu
Endosulfan	2009 yılında yasaklanmıştır.	Organoklorlu
Klordekon	Kullanımına izin verilmemiştir.	Organoklorlu
Pentaklorobenzen	Kullanımına izin verilmemiştir.	Organoklorlu
HCB	Kullanımına izin verilmemiştir.	Organoklorlu

Ülkemize benzer olarak birçok ülkede t-HCH kullanımı da yıllar içerisinde yasaklanmıştır. Bazı ülkelere ait yasaklama tarihleri Çizelge 2.14’de verilmiştir.

Çizelge 2.14 Ülkeler bazında t-HCH izomerlerinin yasaklanması

Ülke	Madde	Yasaklama Yılı	Kullanım Muafiyeti	Kaynak
Bulgaristan	α -HCH β -HCH γ -HCH	2006	-	[63]
Yunanistan	γ -HCH	2002	-	[64]
Almanya	α -HCH β -HCH t-HCH	1977	2004	[65]
Avusturya	t-HCH γ -HCH	1992	2007	[66]
Finlandiya	γ -HCH	1988	-	[67]
Polonya	γ -HCH	1988	-	[68]
Japonya	γ -HCH	1971	-	[67]
Sovyetler Birliği	γ -HCH	1988	-	[67]
Çin	HCH	1983	-	[69]

Ülkemizde Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından 1979 yılında yasaklanan ve 1985 yılında kullanımdan kaldırılan t-HCH'ın gıda ürünlerindeki kalıntı varlığının tespiti, takibi ve kontrolü amacıyla limit değerler kanatlı ve büyükbaş hayvan türü, inek sütü, yumurta ve su ürünleri (balık) için Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü Gıda Kontrol ve Laboratuvarları Daire Başkanlığı tarafından hazırlanan Ulusal Kalıntı İzleme Planı-2016 Türkiye'de belirtilmiştir. İlgili izleme planı 17 Aralık 2011 tarihinde yayınlanan Canlı Hayvanlar ve Hayvansal Ürünlerde Belirli Maddeler ile Bunların Kalıntılarının İzlenmesi için Alınacak Önlemlere Dair Yönetmelik ve 1 Mart 2013 tarihinde yayınlanan Canlı Hayvan ve Hayvansal Ürünlerde Kalıntı İzleme Genelgesi'nde belirlenen kurallar çerçevesinde yürütülmektedir. İzleme planında t-HCH izomerleri bazında belirtilen analiz ve limit değer bilgileri Çizelge 2.15'de verilmiştir.

Çizelge 2.15 Ulusal Kalıntı İzleme Planı, t-HCH izomerleri analiz bilgileri [70]

Hayvan Türü	Kalıntı	Matriks	İzleme Metodu	Doğrulama Metodu	İzleme Metodu Teşhis Seviyesi (µg/kg)	Doğrulama Metodu Teşhis Seviyesi (µg/kg)	Karar Limiti (limit değeri) (µg/kg)
Kanatlı	γ-HCH	Kas	GC-ECD	GC-MS	10	10	> 20
	β-HCH	Kas	GC-ECD	GC-MS	10	10	> 100
	α-HCH	Kas	GC-ECD	GC-MS	10	10	> 200
Su Ürünleri (Balık)	γ-HCH	Kas	GC-ECD	GC-MS	10	10	>10
	β-HCH	Kas	GC-ECD	GC-MS	10	10	> 10
	α-HCH	Kas	GC-ECD	GC-MS	10	10	> 10
İnek Sütü	γ-HCH	İnek sütü	GC-ECD	GC-MS	> 10	> 10	> 1
	β-HCH	İnek Sütü	GC-ECD	GC-MS	> 3	> 3	> 3
	α-HCH	İnek Sütü	GC-ECD	GC-MS	4	4	> 4
Yumurta	γ-HCH	Yumurta	GC-ECD	GC-MS	10	10	> 10
	β-HCH	Yumurta	GC-ECD	GC-MS	10	10	> 10
	α-HCH	Yumurta	GC-ECD	GC-MS	20	20	> 20
Büyükbaş Kırmızı Et	γ-HCH	Kas	-	GC-MS-MS	-	10	> 20
	β-HCH	Kas	-	GC-MS-MS	-	10	> 100
	α-HCH	Kas	-	GC-MS-MS	-	10	> 200

Ancak, Ulusal Kalıntı İzleme Planı doğrultusunda elde edilen sonuçlar Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından 2006 yılından itibaren kamuoyuyla paylaşılmamaktadır. Bu

nedenle ülkemizdeki gıda ürünlerinde limit değerlerin aşıp aşılmadığı bilgisi sınırlı sayıda gerçekleştirilen çalışmayla ortaya konmaya çalışılmaktadır.

Dünya genelinde gıda, solunum ya da başka yollarla alınan pestisitlere ilişkin uzun süreli maruziyetlerin sebep olacağı birikim miktarlarının belirlenmesinde vücut dokuları ve sıvıları içindeki kirletici seviyelerinin ölçümü en önemli tespit yaklaşımıdır [71]. Birçok ülkede organoklorlu pestisitlerin tarihsel varlığının çevresel takibinde, anne sütü ve yağ dokuları biomarker olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi insanoğlunun besin zincirinin en üst noktasında bulunması ve yağda çözünür kirleticiler için iyi bir indikatör olmasıdır. Anne sütü lipofilik bileşikler konsantre etmekte ve emzirme yoluyla bebeklere geçmektedir [72]. Yapılan deneysel çalışmalar bebeklerde bu tip kirleticilerin kandaki konsantrasyonlarının anneye kıyasla iki kat daha yüksek olabileceğini göstermiştir [73]. Lindan'ın kandan süte geçme katsayısı 9,15-23,48 olarak tespit edilmiştir [74].

Günümüzde sağlık otoriteleri tarafından bebeklerin maruz kaldığı KOK miktarlarıyla alakalı çalışmalar yapılmakta ve birçok ülkede insan sütü izleme programları yürütülmektedir. Zimbabve'de 40 adet denekle gerçekleştirilen çalışmada anne sütünde α -, β - ve γ -HCH analiz edilmiş ve deneklerin %58-100'ünde t-HCH izomerlerine rastlanmıştır [75]. Ayrıca Rusya ve Norveç'i içine alan yarı-arktik ve arktik bölgede de 140 adet anne sütü numunesinde gerçekleştirilen α -, β - ve γ -HCH ölçümü neticesinde β -HCH konsantrasyonlarının Norveç'e kıyasla Rusya'da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada doğuya gidildikçe α/β -HCH ve γ/β -HCH oranlarının arttığı görülmüştür [76]. Yine 2002-2006 yılları arasında Norveç'de 423 anne deneğin sütünde gerçekleştirilen çalışmada da 0,041 (0,0054-0,492 ppm) β -HCH tespit edilmiş ve β -HCH'nin PCB ve DDT ile birlikte iyi birer indikatör olduğu belirtilmiştir [77].

Benzer bir çalışma Çok vd. [78] tarafından Mersin ilinde gerçekleştirilmiştir. Kırkyedi adet anne sütünde gerçekleştirilen çalışmada 0,000059-0,001864 ppm α -HCH, 0,00488-0,367433 ppm β -HCH, 0,000089-0,001939 ppm γ -HCH ve az miktarda ϵ -HCH'ye rastlanmıştır. Genel olarak insan sütünde tespit edilen organoklorlu bileşik konsantrasyonları DDT > HCH > PCB > Dieldrin > HCB olarak sıralanmıştır. Bu durumun

Mersin’de gerçekleştirilen tarımsal üretim amacıyla 1945-1985 yılları arasında kullanılan organoklorlu pestisitlerden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Anne sütü dışında vücut yağ dokuları ve gıda ürünlerinde yapılan izleme çalışmalarında oldukça yaygındır. İsrail’de 1950-1970 yılları arasında fazla miktarda organoklorlu pestisit mandıralarda kullanımı sonucunda süt sektöründe büyük kontaminasyona sebep olduğu tespit edilmiştir. 1984-1986 yılları arasında 40 örnekte yürütülen otopsi çalışması sonucunda, insan yağ dokularında β -HCH konsantrasyon aralığı 0,43-0,53 ppm olarak tespit edilmiş ve çalışma kontaminasyonun sadece insanlar tarafından tüketilen sütlerde değil besinlerde de bulunduğunu göstermiştir [79]. 1997-2001 yılları arasında Polonya’da 15-74 yaş aralığındaki 67 denekle gerçekleştirilen çalışmada ise göğüs yağ dokusunda α -, β -, γ - ve δ -HCH analiz edilmiş ve 0,0635 (ort.) β -HCH’ye rastlanmıştır. Diğer izomerler ise 0,0025-0,0060 ppm dedeksiyon limitinin altında kalmıştır. Ayrıca 50 yaş üzeri deneklerde tespit edilen konsantrasyonlar, 39 yaş altı deneklere kıyasla 2,1-3,6 kat daha yüksektir [80].

Ülkemizde gıda numunelerinde gerçekleştirilen analizlerde de ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Nazimlioglu vd. [81] tarafından Konya’da satılan ticari yağlarda DDT, DDD (Dikloro Difenil Dikloretan), DDE (Dikloro Difenil Dikloroetilen) ve izomerleri, HCH (α -, β -, γ -izomerler), aldrin, dieldrin ve endosülfan (I ve II) varlığı araştırılmış ve numunelerinin %94’ünün pestisitlerle kontamine olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar en fazla kontaminasyonun %87 ile t-HCH izomerlerinden kaynaklandığını göstermiştir.

Benzer bir çalışma ise Bulut vd. [82] tarafından Afyonkarahisar bölgesinde yağ ve kaymak örnekleri toplanarak gerçekleştirilmiş ve çalışmada 16 adet organoklorlu pestisit kalıntısı incelenmiştir. Toplam pestisit seviyesi kaymak için 672,46 ng/g ve yağ için 308,95 ng/g olup, kaymak ve yağda bulunan 90,01 ng/g ve 214,18 ng/g β -HCH konsantrasyonunun EU Codex tarafından belirlenen kabul edilebilir seviyeyi aştığı tespit edilmiştir.

2.3.5 t-HCH’la Kirlenmiş Sahalar

Dünya çapında 1948-1997 yılları arasında yaklaşık 10 milyon ton t-HCH’in pestisit olarak kullanıldığı tahmin edilmekte ve bu sebeplede fazla miktarda sahanın rehabilite

edilmesi gerektiği düşünülmektedir [28]. Ancak toprak kirliliği Avrupa Birliği'nde kapsamlı ve tutarlı bir kurallar dizisine bağlı değildir. Günümüzde toprağın korunmasıyla ilgili olarak sadece bazı AB üyesi devletlerarasında toprağın korunmasıyla ilgili özel yönetmelikler bulunmaktadır. Ayrıca Avrupa Komisyonu 2014 yılı Mayıs ayında Yedinci Çevre Eylem Programında yer alan ve birlik içindeki toprakların sürdürülebilir yönetimi amacıyla 2020 yılına kadar toprak erozyonunun azaltılması, toprağın organik içeriğinin artırılması ve kontamine sahaların remediasyonunu karara bağlayan Toprak Çerçeve Direktifini geri çekmiştir [83]. Bu durum AB'de toprak yönetimi konusunda ciddi problemler olduğunu göstermektedir.

Sınır değerlerin karşılaştırılması amacıyla farklı ülkelere ait toprak kalite yönetmeliklerinde yer alan HCH sınır değerleri Çizelge 2.16'da özetlenmiştir. Ülkemizde ise HCH'larla ilgili genel anlamda geçerli olacak bir toprak sınır değeri bulunmamakla birlikte oldukça koruyucu olan jenerik sınır değerler belirtilmektedir. Bu amaçla kontamine sahanın değerlendirilmesinde sahaya özgü HCH değerleri kullanılmaktadır.

Çizelge 2.16 Ülkemizde ve bazı ülkelerde toprakta izin verilen HCH sınır değerleri

Ülke	HCH	Mg/kg Kuru ağırlık	Mg/kg Kuru ağırlık	Mg/kg Kuru ağırlık	Mg/kg Kuru ağırlık	Kaynak
Kanada	α-HCH	0,9	0,9	3,6	3,6	[84]
	β-HCH	3,2	3,2	13	13	
	γ-HCH	0,01	4,4	17	17	
	Alan	Tarımsal	Yerleşim	Ticari	Endüstriyel	
Almanya	HCH karışımı ya da β-HCH	5,0	10,0	25,0	400,0	[85]
	Alan	Çocuk-Oyun Alanı	Yerleşim	Park ve Dinlence	Endüstriyel ve Ticari	
İsviçre	Σ HCH	1,0				[86]
Hollanda	α-HCH	17,0				[87]
	β-HCH	1,6				

Çizelge 2.16 Ülkemizde ve bazı ülkelerde toprakta izin verilen HCH sınır değerleri (devamı)

Çekya	HCH (İzomer Başına)	0,05 Uygun	2 İlave Analiz	2,5 Yerleşim Alanı	5 Rekrasy on	10 Endüstriyel Alan	2,5 Genel	[88]		
Finlandiya	Lindan	0,2			2,0				[89]	
	Risk Türü	İnsan Sağlığı			Ekolojik					
İtalya	HCH	10			500				[90]	
	Alan	Yerleşim			Endüstriyel ve Ticari					
Polonya		Grup B			Grup C				[91]	
	Derinlik (m)	0-0,3	0,3-15		> 15		0-2	2-15		
	α-HCH	0,025	0,025	2	0,025	2	0,25	0,025		2
	β-HCH	0,01	0,01	2	0,01	2	0,1	0,01		2
	γ-HCH	0,0005	0,0005	0,5	0,0005	0,5	0,005	0,0005		0,5
	Alan	Tarım			Sanayi					
Türkiye	α-HCH	0,08 (Jenerik sınır değeri)							[92]	
	β-HCH	0,03 (Jenerik sınır değeri)								
	γ-HCH	0,05 (Jenerik sınır değeri)								

Farklı ülkelerde araştırmacılar ve devlet kurumları tarafından HCH'larla kirlenmiş sahalarda gerçekleştirilen çalışmalar özetlenmiştir:

Almanya'da Sievers ve Friesel [93] tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda, Hamburga'da bulunan 2 adet atık bertaraf ve 2 adet kontamine/atık sahalarından elde edilen t-HCH miktarları incelenmiştir. Topraktaki t-HCH konsantrasyonları sırasıyla Müggenburger StraBe atık bertaraf sahası için δ- ve α-HCH baskın olmak üzere toplam 182.000 mg/kg, Kirchsteinbek atık bertaraf sahası için daha az olmak üzere 3,8 mg/kg, pestisit üretim atıklarıyla kontamine olmuş toprak ve hafriyat atıklarının oluşturduğu Ochsenwerder Landscheideweg kontamine sahası için α- ve β-HCH baskın olmak üzere

9.140 mg/kg ve atık bertarafı için 1960'lı yıllara kadar kullanılan Moorfleeter Brack kontamine sahası için de 211.200 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

Arnavutluk'da ise 2006 yılında Durres şehrinin 7 km kuzeyinde bulunan Porto Romano yerleşim biriminde 1990 yılına kadar tarımsal üretimin yaygın olarak yürütüldüğü Shkodra, Shengjini, Durres, Lushnja ve Vlora şehirleri için sodyum dikromat, lindan ve thiram üretimi yapan kimyasal üretim tesislerinden alınan toprak numunelerinde de 1,29-3,14 mg/kg gibi yüksek konsantrasyonlarda t-HCH izomerleri tespit edilmiştir [94]. 2005 yılında Dünya Bankası desteği ile bölgede temizleme çalışmaları yürütülmüş ve üretim tesisinden arta kalan yaklaşık 750 ton civarında pestisit tekrar paketlenerek 2006 yılında bertaraf edilmek üzere Almanya'ya gönderilmiştir [95].

Yine Çin'de de Pan vd. [96] tarafından eski bir lindan üretim tesisi olan Xinxiang'dan alınan toprak numunelerinde t-HCH izomer konsantrasyonları incelenmiştir. HCH konsantrasyonları yüzey toprağında (0-20 cm) 0,0343-19,5608 mg/kg aralığında değişirken, 0-80 cm aralığında ise t-HCH izomer konsantrasyonlarının önce arttığı ardından derinliğe bağlı olarak azalarak 0,0313-0,2947 aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Sırbistan'ın Novi Sad şehrinde, Skrbic vd. [97] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise endüstriyel üretim alanlarından alınan yüzey topraklarında (0-5 cm) α -, β -, δ - ve γ -HCH ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda toprakta α -HCH izomeri tespit edilemezken, β -HCH konsantrasyonu 0,37 $\mu\text{g/kg}$, δ -HCH konsantrasyonu 2,52 $\mu\text{g/kg}$ ve γ -HCH konsantrasyonu 7,60 $\mu\text{g/kg}$ olarak tespit edilmiştir.

Macaristan'da ise Tarım Bakanlığı tarafından 1997 ve 2000 yılları arasında pestisit izleme projesi gerçekleştirilmiştir. Toprak numunelerinde tespit edilen maksimum γ -HCH konsantrasyonları 1997 yılında 4,4 $\mu\text{g/kg}$ ve 2000 yılında ise 13 $\mu\text{g/kg}$ 'dır. Ayrıca Macar Akedemisi Toprak Bilimi ve Tarımsal Kimya Araştırma Enstitüsü (RISSAC) tarafından 2003 yılında toprak için toplam ortalama t-HCH konsantrasyonu 0,1-1 ng/m^3 ve yıllık sedimentasyon miktarıda 30-40 g/km^2 olarak tespit edilmiştir [98].

Hindistan'ın Luckow şehrine 20 km uzaklıkta bulunan ve 1997 yılına kadar lindan üretimi gerçekleştiren Hindistan Pestisit Ltd.'nin (IPL) bulunduğu alanda gerçekleştirilen çalışmada ise yüzey topraklarında (10-35 cm) bulunan α -, β -, γ - ve δ -

HCH konsantrasyonları ölçülmüştür. Toplam 10 adet sahada tüm izomerlere rastlanmış ve toplam HCH konsantrasyonu 53-99 mg/kg arasında değişmiştir. HCH izomerleri içerisinde %36-68 oranında β -HCH bulunması bu izomerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olduğunu göstermiştir [99]. Abhilash ve Singh [100] tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada da yine aynı bölgede bitki kökleri civarında bulunan ve 0-45 cm derinliğindeki topraklardan alınan numunelerde t-HCH konsantrasyonu 8,38-26,05 mg/kg aralığında değişmiştir.

Yine Hindistan'daki en son lindan üretimi yapılan tesis olması sebebiyle birçok araştırmacının ilgisini çeken bölgede Jit vd. [39] yılında yapılan çalışmada ise üretim tesisine uzaklıkları 100 m ile 4 km arasında değişen noktalardan 11 adet, tesise ait HCH atıklarının depolandığı ve 13 km uzaklıktaki döküm sahasından 3 adet, tarımsal amaçlı kullanılan araziden 12 adet, hayvan otlatılan meralardan 2 adet ve tesis ile döküm sahası arasındaki ulaşımı sağlayan güzergah üzerindeki noktalardan 8 adet toprak numunesi alınarak t-HCH izomer konsantrasyonları incelenmiştir. Sonuçlar tesise uzaklığı 100 m olan toprak numunelerinde toplam HCH konsantrasyonunun 11,9-4.251,9 mg/kg olduğu ve tesise en uzak noktada konsantrasyonun 4,23 mg/kg'a düştüğünü göstermiştir. Döküm sahasında bulunan toprak numunelerinde ise HCH konsantrasyonu 219.000-450.000 mg/kg mertebesine ulaşmıştır. Tarım arazisi ile merada konsantrasyonlar 3,55-1.854 ve 1,6-56,95 mg/kg arasında ölçülürken, ulaşım güzergahı üzerinde ise 8,65-699 mg/kg HCH konsantrasyonuna rastlanmıştır. Sonuçlar atık döküm sahasının örtülmediğini ve herhangi bir güvenlik önlemi alınmadığından rüzgar erozyonu ve yağmur sularının kirliliği farklı noktalara taşıdığını göstermiştir.

Ülkemizde ise diğer ülkelerden farklı olarak günümüze kadar HCH'lerin topraktaki konsantrasyonlarıyla ve potansiyel kirlenmiş sahalarla ilgili gerçekleştirilen herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

2.3.6 Ülkemizde Kirlenmiş Sahaların Belirlenmesi

Ülkemizde gıda ürünlerindeki t-HCH kalıntı miktarlarıyla ilgili karar sınır değerleri Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından yayınlanmıştır. t-HCH izomerlerinin topraktaki konsantrasyonlarıyla ilgili sınır değerler ise Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Su ve Toprak Yönetimi Dairesi Başkanlığı Toprak Kirliliği Kontrolü

Şube Müdürlüğü tarafından 8 Haziran 2010 yılında yayınlanan “Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik” ile değerlendirilmektedir [101]. Yönetmeliğe göre risk değerlendirmesi birinci aşamada “Jenerik Risk Değerlendirmesi” ve gerekli olması durumunda ikinci aşamada “Sahaya Özgü Risk Değerlendirmesi” ile gerçekleştirilmekte ve sahanın rahabilitasyon gerektirip gerektirmediğine dair karar verilmektedir. Bu yöntemde amaç kirletici için yönetmelikte verilen standart bir limit değer ile karşılaştırma yapılarak temizleme kararının verilmesi yerine saha bazlı kararın oluşturulmasıdır.

Ülkemizde Haziran 2013 ve Mayıs 2015 (24 ay) tarihleri arasında gerçekleştirilen Türkiye’de Kalıcı Organik Kirleticiler Tüzüğü’nün Uygulanmasının Düzenleyici Etki Analizi çalışmasına göre mevcut durumda ülke çapında 4.500 adet potansiyel kirlenmiş saha bulunduğu ve gelecek üç yıl içerisinde bu sahaların değerlendirileceği belirtilmiştir [102]. Ancak çalışma aşamasında KOK pestisitleri ile kirlenmiş saha sayısı tahmin edilememiştir. Çalışmaya göre potansiyel sahaların “Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik” doğrultusunda temizlenmesinin gerekli olması durumunda, temizleme ve değerlendirme maliyetlerinin arazi sahipleri tarafından karşılanması gerekeceği belirtilmiştir. Ayrıca raporda 4.500 adet potansiyel kirlenmiş sahanın pestisit analiz maliyetinin 3,1 milyon TL olduğu öngörülmüş olup, bu rakam günümüz itibarıyla yaklaşık 12 milyon TL civarındadır.

Ülkemizde potansiyel kirlenmiş sahaların belirlenmesi amacıyla ilk resmi çalışma 2013 yılında başlatılmıştır. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü tarafından 8 Ocak 2013 tarihi itibarıyla ilk aşamada kirlenmiş veya kirlenmesi muhtemel sahalar ile sektörlerin tespit edilmesi ve ardından bu saha ve sektörlerin kayıt altına alınması amacıyla “Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalar Bilgi Sistemi” için çalışmalara başlanmıştır. Bu yolla ülkemizin toprak kirliliği haritasının çıkarılması planlanmaktadır. Bu amaçla belirli faaliyet sahipleri ile faaliyete yeni başlayacak faaliyet sahipleri tarafından Kirlenmiş Sahalar Bilgi Sisteminde bulunan Faaliyet Ön Bilgi Formu doldurulması gerekmektedir. 8 Haziran 2013 tarihinden itibaren Faaliyet sahipleri tarafından yapılacak girişler zorunlu hale getirilmiştir. Günümüze kadar girişleri sağlanan 33.000 adet Faaliyet Ön Bilgi Formunda yer alan potansiyel kirlenmiş

sahaların %60-70'nin şüpheli saha olduğu tespit edilmiştir. Sahalarla ilgili nihai kararın verilmesi amacıyla denetim çalışmaları devam etmektedir.

Şüpheli sahalarda il müdürlüğü tarafından yerinde denetim yapılmakta ve denetim sırasında sahada herhangi bir kirlilik gözlenmez ve sahaya yönelik kirlilik şüphesinin geçerli olmadığı tespit edilirse saha, şüpheli saha listesinden çıkartılmaktadır. Denetim sonucunda, şüpheli sahada söz konusu kirlilik kaynağı ve kirletici maddelerin ne olduğunun bilinmesi durumunda;

- Şüpheli sahalarda il müdürlüğü tarafından yerinde denetim yapılmakta ve denetim sırasında sahada herhangi bir kirlilik gözlenmez ve sahaya yönelik kirlilik şüphesinin geçerli olmadığı tespit edilirse saha, şüpheli saha listesinden çıkartılmaktadır. Denetim sonucunda, şüpheli sahada söz konusu kirlilik kaynağı ve kirletici maddelerin ne olduğunun bilinmesi durumunda;

1. Şüpheli saha da söz konusu kirlilik kaynağı ve kirletici maddeler tehlikesiz ise saha takip gerektirmeyen saha olarak nitelendirilir.

2. Kirletici maddeler veya atık tehlikeli ise Yönetmelik Ek-8'e göre puanlamalı değerlendirme gerçekleştirilir;

a) Denetim Formu Puanı < 36: Kirlilik kaynağı ve kirlenmiş toprağın bertaraf edilmesini sağlayacak bir önlem ve bu önlem sonucunda kirliliğin ilgili mevzuat hükümlerine uygun şekilde giderildiğinin teyidinde dair izleme ölçümleri yaptırılarak saha, takip gerektirmeyen saha,

b) Denetim Formu Puanı ve Ön Bilgi Formu Puanı Toplamı < 130: İkinci aşama değerlendirme sürecine tabi tutulması gereken saha, takip gerektiren saha,

c) Denetim Formu Puanı ve Ön Bilgi Formu Puanı Toplamı $\geq$ 130: Doğrudan temizlenme gerektiren kirlenmiş saha, kirlenmiş saha olarak tanımlanır.

- Denetim sonucunda şüpheli sahada söz konusu kirletici maddelerin ne olduğunun bilinmemesi veya Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmeliğin EK-4 Atık Listesinde (M) ile işaretlenmiş atık bulunduğunun tespit edilmesi durumunda; kirletici maddelerden ya da atıktan direkt olarak örnek alınabiliyorsa, kirletici maddenin veya atığın "Maddelerin ve Karışımların Sınıflandırılması, Etiketlenmesi ve

Ambalajlanması Hakkında Yönetmelik (RG: 11.12.2013-28848)” ve “Atık Yönetimi Yönetmeliği (RG: 02.04.2015-29314)” göre karakterizasyonu yapılarak tehlikeli madde veya atık olup olmadığı tespit edilir. Tehlikeli Maddelerin ve Müstahzarların Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmelik ile Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği yürürlükten kaldırılmıştır.

1. Kirletici maddeler ya da atık tehlikesiz ise, ilgili mevzuat hükümleri doğrultusunda gerekli tedbirler alınarak saha takip gerektirmeyen saha olarak nitelendirilir.

2. Kirletici maddeler ya da atık tehlikeli ise,

a) Denetim Formu Puanı < 36: Kirlilik kaynağı ve kirlenmiş toprağın bertaraf edilmesini sağlayacak bir önlem ve bu önlem sonucunda kirliliğin ilgili mevzuat hükümlerine uygun şekilde giderildiğinin teyidinde dair izleme ölçümleri yaptırılarak saha, Takip Gerektirmeyen Saha,

b) Denetim Formu Puanı ve Ön Bilgi Formu Puanı Toplamı < 130: İkinci aşama değerlendirme sürecine tabi tutulması gereken saha, Takip Gerektiren Saha,

c) Denetim Formu Puanı ve Ön Bilgi Formu Puanı Toplamı $\geq$ 130: Doğrudan temizlenme gerektiren kirlenmiş saha, Kirlenmiş Saha olarak tanımlanır.

3. Kirletici maddelerden ya da atıktan doğrudan örnek alınamıyorsa, toprak, atık, kirletici maddeler karışımından numune alınır;

a) Sahibi belli alan sahalarda: Endüstriyel faaliyetin gerçekleştirildiği sahalarda Çizelge 2.17’de verilen faaliyete özel kirlilik gösterge parametreleri analiz edilir.

Çizelge 2.17 Kirletici faaliyetler ve faaliyete özel kirlilik gösterge parametreleri [101]

NACE Kodu	Endüstriyel Faaliyet	Faaliyete Özel Kirlilik Gösterge Parametreleri
14.22	Kil ve kaolin madenciliği	TOX, TPH
15	Gıda ürünleri ve içecek üretimi	TOX, TPH, Hg, Cd
15.1	Et ve et ürünleri üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr
15.4	Bitkisel ve hayvansal sıvı ve katı yağların üretimi	TOX, TPH, Cu, Yağ-Gres

Çizelge 2.17 Kirletici faaliyetler ve faaliyete özel kirlilik gösterge parametreleri (devamı)
[101]

NACE Kodu	Endüstriyel Faaliyet	Faaliyete Özel Kirlilik Gösterge Parametreleri
15.7	Hazır hayvan yemleri üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr
15.98	Maden suyu ve alkolsüz içeceklerin üretimi	TOX, TPH, Cr, Cu, Pb, Zn
16	Tütün ürünleri üretimi	TPH, As, Ba, Cd, Hg, Pb, Sb, Zn
17.3	Dokumanın aprenlenmesi	TOX, TPH, Cd, Cr, Cu, Hg, Sn, Ti, Zn
18.1	Deri giyim eşyası üretimi	TPH, Cd, Cr
18.2	Diğer giyim eşyası ve aksesuarların üretimi	TOX, TPH, As, B, Cr, Cu, Sb, Zn
19.1	Derinin tabakalanması ve işlenmesi	TOX, TPH, Cd, Cr, Pb, Yağ-Gres
19.3	Ayakkabı, terlik vb. ürünlerin üretimi	TPH, Cd, Cr
20.1	Ağacın hızarlanması, planyalanması ve emprenye edilmesi	TOX, TPH, As, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn
21.1	Kağıt hamuru, kağıt ve mukavva üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn
21.24	Duvar kağıdı üretimi	TOX
22.2	Basım ve basımla ilgili hizmet faaliyetleri	TOX, TPH, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn
23	Kok kömürü, rafine edilmiş petrol ürünleri ve nükleer yakıt üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn
24.1	Ana kimyasal maddelerin üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn
24.2	Pestisit (haşarat ilacı) ve diğer zirai-kimyasal ürünlerin üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn
24.3	Boya, vernik benzeri kaplayıcı maddeler ile matbaa mürekkebi ve macun üretimi	TOX, TPH, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn
24.4	Eczacılık ürünlerinin, tıbbi kimyasalların ve botanik ürünlerinin üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn

Çizelge 2.17 Kirletici faaliyetler ve faaliyete özel kirlilik gösterge parametreleri (devamı)
[101]

NACE Kodu	Endüstriyel Faaliyet	Faaliyete Özel Kirlilik Gösterge Parametreleri
24.5	Sabun ve deterjan, temizlik ve cilalama maddeleri; parfüm; kozmetik ve tuvalet malzemeleri üretimi	TOX, TPH, As, Ba, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
24.6	Diğer kimyasal ürünlerin üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V, Zn
25.1	Kauçuk ürünlerin üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
25.2	Plastik ürünlerin üretimi	TOX, TPH, Cd, Hg, Pb, Zn
26	Metalik olmayan diğer mineral ürünlerin üretimi	TOX, TPH, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
26.1	Cam ve cam ürünlerin üretimi	TOX, TPH, Ag, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, Zn, pH
26.21	Seramik ev ve süs eşyası üretimi	TOX, TPH, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Ti, Tl, Zn
26.3	Seramik kiremit ve kaldırım taşı üretimi	Cr
26.4	Fırınlanmış kilden kiremit, briket, tuğla ve inşaat malzemeleri üretimi	TOX, TPH, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
26.51	Çimento üretimi	TOX, TPH, As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn
26.62	İnşaat amaçlı alçı ürünleri üretimi	TOX, TPH, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
26.65	Lifli çimento üretimi	Asbest
26.7	Süsleme ve yapı taşının kesilmesi, şekil verilmesi ve kullanılabilir hale getirilmesi	TOX, TPH, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn, V
26.8	Metalik olmayan diğer mineral ürünlerin üretimi	TPH
27	Ana metal sanayi üretimi	TOX, TPH, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, U, V, Zn

Çizelge 2.17 Kirletici faaliyetler ve faaliyete özel kirlilik gösterge parametreleri (devamı)
[101]

Endüstriyel Faaliyet	Faaliyete Özel Kirlilik Gösterge Parametreleri
Başka yerde sınıflandırılmamış makine ve teçhizat üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Büro makineleri ve bilgisayar üretimi	TPH
Başka yerde sınıflandırılmamış elektrikli makine ve cihazların üretimi	TOX, TPH, Ag, Be, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn
Radyo, televizyon, haberleşme teçhizatı ve cihazları üretimi	TPH
Tıbbi aletler; hassas ve optik aletler ile saat üretimi	TPH
Motorlu kara taşıtı, römork ve yarı römork üretimi	TPH, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Diğer ulaşım araçlarının üretimi	TOX, TPH, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn
Mobilya üretimi	TOX, TPH, As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Atık/artık geri dönüşümü	Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Elektrik, gaz, buhar ve sıcak su üretimi ve dağıtımı	TPH, BTEX, TVOCs*
Elektrik üretimi, iletimi ve dağıtımı	TOX, TPH, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Zn
Motorlu taşıtların bakım ve onarımı	TOX, TPH, BTEX, TVOCs*, Ba, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn,
Motorlu taşıt yakıtının perakende satışı	TOX, TPH, BTEX, TVOCs*, Ba, Cu, Cd, Pb, Ni, Zn
Katı, sıvı ve gaz yakıtlar ile ilgili ürünlerin toptan ticareti	TOX, TPH, BTEX, TVOCs*, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn
Maden ve maden cevheri toptan ticareti	Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn
Kimyasal maddelerin toptan ticareti	TOX, TPH
Atık ve hurda toptan ticareti	TPH
Oteller ve moteller	TOX

Çizelge 2.17 Kirlenici faaliyetler ve faaliyete özel kirlilik gösterge parametreleri (devamı)
[101]

Endüstriyel Faaliyet	Faaliyete Özel Kirlilik Gösterge Parametreleri
Havayolu taşımacılığı (Havaalanları)	TOX, TPH, As, Cd, Hg, Pb
Fotoğrafçılıkla ilgili faaliyetler	TOX, TPH, Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn
Savunma faaliyetleri	TOX, TPH, As, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
İnsan sağlığı ile ilgili hizmetler	TOX, TPH, Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, Zn
Veterinerlik hizmetleri	TOX, TPH, Ag, As, Ba, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, Zn
Kanalizasyon ve atıkların toplanması, hıfzısıhha ve benzeri faaliyetler	TOX, TPH, Ag, As, B, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Zn
Tekstil ve kürk ürünlerinin yıkanması ve kuru temizleme	TOX, TPH, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Zn

b) Sahipsiz sahalarda Çizelge 2.18’de verilen bütün gösterge parametrelerinin analiz edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 2.18 Kirlilik gösterge parametreleri listesi [101]

Parametre	Sembol
Benzen, Toluen, Etilbenzen, Ksilen	BTEX
Asbest	Asbest
pH	pH
Toplam Organik Halojen	TOX*
Toplam Petrol Hidrokarbonları	TPH
Yağ-Gres	Yağ-Gres
Toplam Uçucu Organik Bileşikler	TVOCs**

Çizelge 2.18 Kirlilik gösterge parametreleri listesi (devamı) [101]

Parametre	Sembol
Civa	Hg
Çinko	Zn
Bakır	Cu
Nikel	Ni
Krom	Cr
Kurşun	Pb
Selenyum	Se
Arsenik	As
Antimon	Sb
Molibden	Mo
Titanyum	Ti
Kalay	Sn
Baryum	Ba
Berilyum	Be
Bor	B
Uranyum	U
Vanadyum	V
Kobalt	Co
Talyum	Tl
Gümüş	Ag

c) Temiz alanlardan alınacak numunelerde referans ölçümleri gerçekleştirilir.

d) Ardından sahada ölçülen değer(ler)in, referans değer(ler) ile karşılaştırılması yapılır ve referans değerden sapma düzeyine bakılır.

$$\text{Sapma} = \frac{\text{Maksimum Ölçüm Değeri (ÖDmaks)}}{\text{Referans Değeri (RD)}} \quad (2.1)$$

Değerlendirme Çizelge 2.19’da belirtilen temel çerçeveye göre yapılır.

Çizelge 2.19 Referans değer bazında sahanın kirlilik değerlendirmesi [101]

Kriter (Sapma = Ölçülen Değer/Referans Değer)	Değerlendirme
≤ 1	Takip Gerektirmeyen Saha
> 1	İkinci Aşama Değerlendirme sürecine tabi Takip Gerektiren Saha
> 25	Bakanlıkça belirlenen süreç uyarınca temizlenmesi gereken Kirlenmiş Saha

Birinci aşama değerlendirme sonucunda takip gerektiren saha olarak tanımlanan sahalar için ikinci aşama değerlendirme kapsamında Saha Durum ve Risk Değerlendirme raporları (Ön-Nihai) hazırlanır. Ön rapor genel olarak mevcut durumun ortaya konması ve eksik bilgilerin tamamlanmasını içerirken, nihai rapor ise sahayla ilgili son kararın verilebilmesi için Jenerik ve Sahaya Özgü Risk değerlendirmesini kapsamaktadır.

2.3.7 Kirlenmiş Sahaların Rehabilitasyonu

İdeal bir giderim teknolojisinde amaç herhangi bir ikincil kirletici üretilmeden hedef bileşiğin parçalanmasıdır. Ancak bazı teknolojiler kirleticiyi sadece taşıma ya da stabilizasyon özelliklerine sahip olup, parçalama işlemi gerçekleşmemektedir. Bu nedenle her teknoloji spesifik kirleticilerin parçalanmasında avantaj ve sınırlamalara sahiptir [103].

Pestisitlerle kontamine olmuş sahaların rehabilitasyonunda kullanılabilecek bazı teknolojilere ait özet bilgiler Çizelge 2.20’de verilmiştir.

Çizelge 2.20 Kirlenmiş sahaların rehabilitasyonunda kullanılabilecek teknolojiler [103]

Teknoloji	Maliyet (yd ³)	Gerekli Süre (Ay)	Ortam	Giderim Verimi
Düşük Sıcaklıklı Termal Desorpsiyon	100-400 \$	0,75	Toprak, çamur ve sediment	% 82 – 98
Yakma	300-1.000 \$	1	Toprak, çamur ve sediment	> % 99,99
Bioremediasyon	8,4-197 \$	3,1	Toprak, çamur, sediment ve yeraltısuyu	< % 99,8
Fitoremediasyon	80 \$	-	Toprak, çamur, sediment ve yeraltısuyu	< % 80

Kirlenmiş sahaların rehabilitasyonu düşünüldüğünde maliyetler genel olarak önemli bir faktördür ve sahadan sahaya farklılıklar göstermektedir. Ayrıca daha az kontamine olmuş sahalarda remediasyon birim maliyetleri daha yüksek olmaktadır. Buna ilave olarak tüm faktörler düşünüldüğünde bioremediasyon veya fitoremediasyon seçeneği de tüm sahalar için en uygun seçenek değildir [103].

Tehlikeli atıklarla kirlenmiş ortamların rehabilitasyonu ve deaktivasyon prosesi için biyolojik ve kimyasal yöntemleri merkeze alan birçok teknoloji günümüzde mevcuttur. Ayrıca ABD EPA tarafından kontamine sahaların temizlenmesi noktasında ekonomik ve güvenli olması amacıyla yerinde (in situ) arıtma yöntemlerini önermektedir. Yerinde arıtma teknolojilerinden kimyasal oksidasyon yöntemi temel olarak kimyasal ajanların kirlenmiş ortama yayılması ve kirleticilerin parçalanarak doğada bulunan zararsız bileşiklere dönüştürülmesini kapsamaktadır. Bu amaçla hidrojen peroksit (H₂O₂), potasyum permanganat (KMnO₄), persülfat, ozon ve çözünmüş oksijen tercih edilmektedir. En yaygın uygulama ise hidrojen peroksit ve demir katalizörü kullanılarak

elde edilen serbest hidroksil radikalleri ile kompleks organik bileşiklerin parçalanması ve reaksiyon sonucunda demirin çökelerek ortamdaki ayrılmasıdır. Kimyasal oksidasyon yöntemi su, sediment ve kontamine sahalarda VOC (dikloroeten, trikloroeten, tetrakloroeten, BTEX, yarı-uçucu organik kimyasallar), PAH (poliaromatik hidrokarbon) ve PCB'lerin giderimi için kullanılabilir [104]. Ancak kimyasal oksidasyon metodunun etkili olabilmesi için arazi değerlendirmesi iyi yapılmalı, toprak ve yeraltı suyu koşulları belirlenmeli, toprak yapısı homojen, organik madde miktarı düşük, orta veya yüksek seviye permeabiliteye sahip olmalıdır. Bununla birlikte hızlı arıtma ihtiyacının sebep olduğu yüksek giderim maliyetleri, kısmi arıtmanın sebep olduğu atık mobilizasyonu, güçlü oksidantların depolanma sorunları ve derinliğin sebep olacağı kompleks proses gereksinimleri gibi dezavantajlara sahiptir.

Usman vd. [105] tarafından gerçekleştirilen çalışmada t-HCH'nin kimyasal oksidasyonu birinci aşamada HCH izomerleri (α -, β -, γ - ve δ -HCH) damlatılarak oluşturulan kirli toprakta (100 mg.kg^{-1}), ikinci aşamada lindan atıkları ile kontamine olmuş toprakta ve üçüncü aşamada da lindan atıkları ile kirlenmiş toprağa t-HCH izomerlerinin damlatılmasıyla elde edilen örneklerde incelenmiştir. Oksidasyon ajanları olarak H_2O_2 , persülfat ve permanganat ile Fe^{+2} kullanılmıştır. Standart prosedür olarak örnekler su eklenerek çamur haline getirilmiş ve pH 2'ye ayarlanmıştır. Yirmi-dört saat süren reaksiyonun ardından ortamda bulunan su soğuk kurutma yöntemi ile ayrılmıştır. Çalışma sonucunda giderim verimi $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{çözünür } \text{Fe}^{+2} > \text{sodyum persülfat} > \text{sodyum persülfat} + \text{çözünür } \text{Fe}^{+2} > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{potasyum permanganat}$ olarak gerçekleştiği görülmüş ve toprağın organik ve mineral içeriğinin giderim verimini etkilediği belirtilmiştir.

Normal şartlarda doğal ortamlarda toprağın üst kısmında bulunan KOK'lar güneş radyasyonuna maruz kalmakta ve bu durum heterojen fotokatalizörlerin toprakta bulunan organik kirletici gideriminde kullanımının araştırılmasını ilgi çekici hale getirmektedir. Xu vd. [106] tarafından gerçekleştirilen çalışmada TiO_2 ve kil kompozit fotokatalizörler hazırlanarak yüzey toprağında (0-2 cm) γ -HCH, Quan vd. [107] tarafından yüzey toprağında (0-2 cm) TiO_2 kullanılarak p,p'-DDT, Higarashi vd. [108] tarafından TiO_2 kullanılarak toprakta Diuron (Nortox, 3-(3,4-diklorofenil)-1,1), topraktaki arıtımı incelenmiştir. Toprak γ -HCH damlatıldıktan sonra fotokatalizörle doldurulmuş ve UV-radyasyonuna maruz bırakılmıştır. Sonuçlar fotokatalizörün sahip

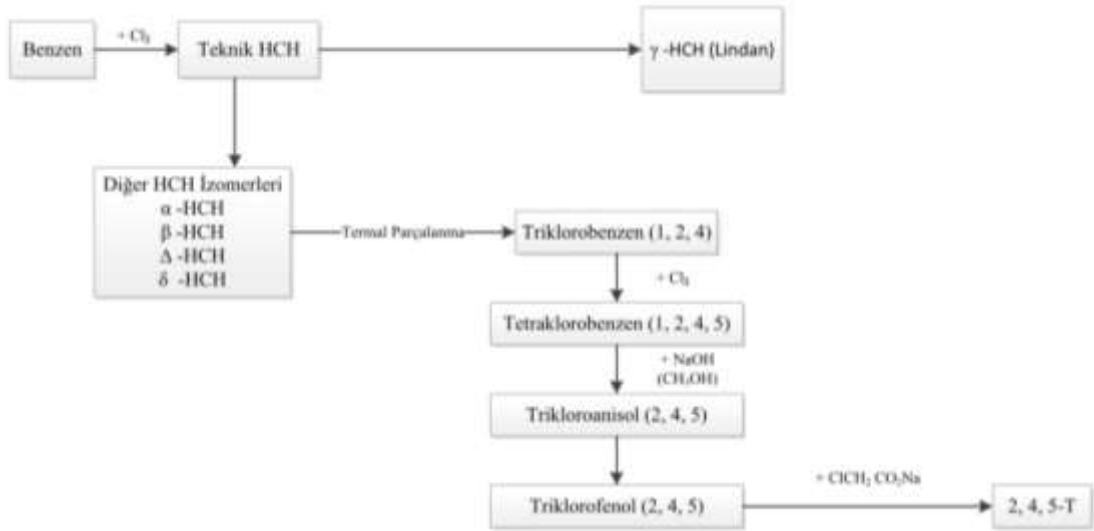
olduğu TiO_2 içeriğine bağlı olarak fotokatalitik aktivitenin değiştiğini göstermiştir. Ayrıca fotokataliz kompozit dozajı ve toprak pH'ının parçalama verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Pentaklorosikloheksan, triklorheksan ve dikloroheksan gibi fotodegradasyon ara ürünlerinin oluştuğu ancak ilerleyen fotodegradasyon ile arıtıldığı tespit edilmiştir.

Toprak dışında geçmiş 10 yıl boyunca KOK'ların su ve hava ortamında da fotokatalizör ile parçalanması büyük ilgi çekmiştir. Birçok KOK solüsyon içerisine TiO_2 , ZnO veya Fe_2O_3 partiküllerinin ilavesi ve güneş ışığı yardımıyla parçalanabilmektedir [109]. Ancak KOK'ların fotokatalizör varlığında parçalanması ise son 10 yıldır çalışılmakta ve parçalanma mekanizması ve oluşan yan ürünler irdelenmektedir.

2.3.8 t-HCH Stoklarının Geri Kazanım Çalışmaları

Geçmiş dönemde üretim yapan tesislerde t-HCH ve lindan üretimi sonucunda oluşan t-HCH stoklarının termal yolla geri kazanımları araştırılmıştır. Ancak bunun sonucunda termal parçalanma kalıntılarında PCDD oluştuğu tespit edilmiştir. 1953 yılında Hamburg (Almanya)'da t-HCH üretimi ve lindan izolasyonu gerçekleştiren üretim tesisinde biriktirilen stok izomerlerin parçalanması ile 2,4,5-triklorofenoksiasetik asit üretilmiş ancak üretim sonucunda açığa çıkan kalıntılarda 2,3,7,8-TCDD ve TCDF bulunduğu tespit edilmiştir [5].

Lindan dışında diğer t-HCH izomerlerinin termal parçalanması ile 1,2,4-TKBz ve ardından herbisit 2,4,5-T üretimi için kullanılan 1,2,4,5-TeKBz üretim prosesi akım şeması Şekil 2.7'de verilmiştir [93]. Akım şemasında oluşan KOK sınıfı yan ürünlere yer verilmemiştir.



Şekil 2.7 t-HCH izomerlerinin termal parçalanması [93]

Almanya'daki çalışmalara benzer şekilde Olie vd. [110] tarafından Dagü (Tianjin/Çin) bölgesinde yer alan ve non-gamma HCH izomerlerinden TKBz üreten tesiste gerçekleştirilen çalışmalarda da oluşan 2,3,7,8-PCDD/F fabrika içi, dışı ve çalışanların kan örneklerinde tespit edilmiştir. Bu sebeple t-HCH izomerlerinin geri kazanımı çevre sağlığı açısından uygulanamayacak bir yöntem olup, bu kirleticilerin bertarafını zorunlu hale getirmektedir.

MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLER

3.1 KOK Giderim Yöntemleri

KOK'ların güvenli bertarafında amaç; organik halojenin tamamıyla karbon yapısından giderimi yani mineralizasyonu olup, günümüzde tercih edilen teknolojiler (1) termal ve (2) attermal teknolojiler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır.

Termal teknolojiler; tehlikeli atık yakma fırınları, klinkerler, kazanlar vb. teknolojilerden oluşmakta ve KOK'ların güvenli bertaraf yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte modern yakma teknolojileri istenilen emisyon seviyelerini sağlamak üzere dizayn edilselerde, sistemlerin uygun işletilememesi ya da eski yakma teknolojilerinin tercih edilmesi durumunda ikincil kirleticilerin oluşumu her zaman söz konusu olmaktadır. Bu nedenle yakma teknolojileri kamuoyu baskısıyla sık sık karşı karşıya kalmakta ve yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca yaygın olarak tercih edilen yüksek sıcaklıklarda yakma işlemi düşünüldüğünde, korozyonların sebep olacağı bakım masrafları da oluşmaktadır [111]. Buna ilave olarak yakma işlemi sonucunda değerli elementlerin geri kazanımı da mümkün değildir [112].

Son 25 yılda ise özellikle Kanada, ABD, Avustralya ve Japonya gibi ülkelerde alternatif teknolojilerin etkili olduğu görülmüştür. Özellikle PCB'ler için bazı metotlar Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından da önerilmiştir. Ancak alternatif teknolojilerin sahip olduğu araştırma ve teknik geliştirme eksiklikleri yakma

teknolojileriyle rekabeti engellemektedir. Alternatif teknolojiler temel olarak indirgeyici prosesleri kapsamakta olup, düşük sıcaklıklarda gerçekleşen proseslerde hidrojen, hidrojen transfer ajanları ve diğer indirgeyicilerin varlığında organohalojenli bileşikler redüksiyona uğramakta, redüktif atmosfer PCDD ve PCDF oluşmasını engellemektedir. Günümüzde tipik klorlu organik kirleticilerin bertarafı amacıyla döner fırın piroliz/gazifikasyon [7] ve eritme-katılaştırma [8], [9] prosesleri gibi termal bertaraf teknolojileri kullanılmaktadır. Ancak yüksek enerji ihtiyaçları, kontrol zorlukları ve verimsiz yanmaların sebep olacağı ikincil kirleticilerin oluşumu gibi dezavantajlar nedeniyle uzun süre kullanıma uygun değildir [10]. Bu noktada KOK'ların moleküler yapısını tamamen parçalayacak ve bu sırada toksik yan ürünler oluşturmayacak, aynı zamanda değerli elementlerin geri kazanımına da izin verecek yeni proseslere ihtiyaç duyulmaktadır.

Diğer taraftan alkalikatalitik deklorinasyon [11], ultraviole degradasyonu [12], [13] ve bioremediasyon teknikleri [14], [15] gibi attermal giderim yöntemleri ise aşırı miktarda katkı ilavesi ve uzun proses süreleri nedeniyle günümüz ihtiyaçlarını karşılayamamaktadır. Mekanokimyasal yöntemlerde ise kirleticiler yapıları ne kadar kompleks olursa olsun yüksek hızlı bilyalı değirmenler kullanılarak doğrudan giderilebilmektedir. Mekanokimyasal yöntemde organik kirleticilerin parçalanmasıyla klor atomları inorganik klorite dönüştürülmekte ve amorf karbon oluşmaktadır. Bu noktada mekanokimyasal yöntemler KOK'ların bertarafında hızla gelişen yeni bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmaktadır.

3.2 Mekanokimyasal Giderim Prosesi

Mekanokimya; kimyanın bir dalı olup, kimyasal reaksiyonların meydana gelmesi amacıyla mekanik enerji kullanılmaktadır [113]. Bu reaksiyonlar ile iki katı maddenin ezilmesi sonucunda kompleks bir dönüşüm serisi yaratılmakta ve ezme, karıştırma ve öğütme etkisi ile reaksiyonlar desteklenmektedir. Reaksiyonların katı fazda yürütülmesi sebebiyle solvent rejenarasyonu/bertarafı gerekmemekte, ayrıca konvansiyonel proseslere göre de daha basit olmaktadır [17], [18].

Mekanokimyasal reaksiyonlar sonucunda kristal yapılar mekanik enerji ile bozulurken, bu yolla yeni çatlaklar ve yeni yüzeyler de oluşturulmaktadır. Katı maddelerin mekanik

reaksiyonu sırasında oluşan prosesler dört temel aşamadan oluşmaktadır. Bunlar: (1) Partiküllerin ufalanması, (2) yeni yüzeylerin oluşması, (3) polimorfik materyallerin faz dönüşümü ve (4) kimyasal reaksiyonlardır: Parçalanma, iyon değişimi, oksidasyon-redüksiyon ve kompleks oluşumları [113].

Reaksiyon başlangıcında katı maddelerin çarpışma noktasında katılar deforme olmakta hatta erimekte, böylece moleküllerin yüksek titreşime ulaşarak bağların kırılabildiği sıcak noktalar oluşması mümkün olmaktadır. Termal dengenin bulunmadığı bu stokastik proses plazma fazı olarak tanımlanırken (10^{-7} sn.), bu periyodu plazma sonrası periyot (10^{-6} sn.) takip etmektedir. Bu plazmatik reaksiyonlar birçok ürünün oluşmasından sorumludur [114]. Sonuç olarak kristal yapıdaki çatlaklarda depolanan kimyasal enerji açığa çıkarak farklı kimyasal reaksiyonlara sebep olmaktadır [113].

Mekanik aktivasyon ve reaktiflerin katılar üzerindeki etkisi yüzey alanlarının artırılması, yüzeyde hasarların meydana gelmesi, serbest radikallerin oluşumu, elektron transferleri, faz transformasyonları ve diğer değişimlerdir. Özellikle, farklı aktivasyon proseslerinin yardımıyla yarı iletken katalizörler üzerinde çatlak oluşumu elektron özelliklerinin değişimiyle ilişkilidir. Reaksiyon sırasında maddeler üzerinde elektron seviyeleri oluşmakta, elektron bantları birbirine yaklaşmakta, elektron iletkenliği açığa çıkmakta ve yarı iletkenler elektron kaynağı haline gelerek organik molekülünün elektron transferi yoluyla parçalanmasını sağlamaktadır [115], [116].

Mekanokimyasal prosesler yeni geliştirilen teknolojiler olup, klorlu, florlu veya bromlu bir organik madde ile reaktif arasındaki indirgeyici reaksiyonun başlaması amacıyla mekanokimyasal enerjiyi kullanılmaktadır. Reaktif (CaO, Mg, sodyum, diğer metaller ya da bunların oksitleri) reaksiyon sırasında indirgeyici bir rol oynamakta ve bunun sonucunda deklorinasyon, hidroklorinasyon, hidrojen kaynağı (alkol, polietilen, amin vb.) bulunması durumunda dehidroklorinasyon ve hidroliz meydana gelebilmektedir. Sonuç olarak kullanılan reaktif metal her zaman organik halojenle birleşmekte ve koşullara bağlı olarak doymuş ya da doymamış hidrokarbonları oluşturmaktadır.

Mekanokimyasal prosesler için kalitatif teknoloji değerlendirme kriterleri yani karşılaştırma kriterleri, performans faktörlerini yansıtmaları açısından Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Teorik teknoloji karşılaştırma kriterleri [111]

KRİTER	DEĞERLENDİRME
İşletme Kolaylığı	Proses basit olup, organikler ve indirgeyici ajanlar kapalı bilyeli değirmene kolayca doldurulmaktadır. Kapalı ortam mekanik olarak karıştırılmakta ve reaksiyon sonrası kalıntılar da sistemden çıkarılmaktadır.
Hapsetme	Kapalı sistem kesikli reaktörde gaz emisyonu oluşması beklenmemektedir.
Elektrik İhtiyacı	Bilyeli değirmen hareket mekanizması için orta derecede elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır.
Su İhtiyacı	Prosesin su ihtiyacı bulunmamaktadır.
İkincil Atık Bertarafı	Toksik katı atıklar oluşmamaktadır. Sıvı atık miktarı da sifıra yakındır.
Katı Kalıntılar	Proses ürünlerinin hepsi katıdır.
Sıvı Kalıntılar	Proses katı fazlı olup, sıvı faz oluşmamaktadır.
Gaz Emsiyonları	Gaz emisyonu oluşmamaktadır.
Oluşan Ürünlerin Kullanılabilirliği	Teoride organik ürünler ısı geri kazanımı amacıyla yakılabilmektedir. Ancak klor tuzlarının ayrılmaması durumunda KOK oluşumu söz konusudur.
Risk Kriteri	Kapalı indirgeyici proses nedeniyle risk söz konusu değildir.
Reaktif Tehlikesi	CaO vb. metaller veya bunların oksitleri korozyif olup, su veya havayla reaksiyona girerek yangın tehlikesi oluşturabilmektedir. CaO ise oldukça tahriş edicidir.
Proses Hassasiyeti	Proses kapalı ve güvenlidir (düşük sıcaklık, basınç, orta dereceli kimyasal tehlikesi)

Katı reaktif ile katı veya sıvı organik kirletici arasındaki reaksiyon şiddetli sarsıntı ve öğütmenin meydana geldiği mekanik ortamda gerçekleşmektedir. Normal koşullarda mekanokimyasal reaksiyon dışındaki reaksiyonlarda reaktifin katı olması durumunda reaksiyon oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Bununla birlikte mekanokimyasal reaksiyonda katı reaktifin öğütülmesi ile yüzey alanı artmakta ve bu da reaksiyona

yardımcı olmaktadır. Tam ölçekli uygulamalarda hava emisyonları oluşabilmekte ve bu durum kontamine toprakların arıtımında daha fazla olmakta ve ardından kurutma işlemi gerektirmektedir. Kontamine toprakların remediasyonu için mekanokimyasal arıtma sonrası toprak metaller/oksitler, hidroksitler ve tuzların giderimi amacıyla suyla muamele edilebilmekte ya da ısıtılarak organik reaksiyon ürünleri uçurulabilmektedir. Ardından kalıntı organikler bertaraf edilirken, toprak alındığı alana serilir ya da düzenli depolama tesisine gönderilir [111].

Mekanokimyasal parçalama yaklaşımının endüstriyel ölçeğe taşınmasının önünde muhtemel iki engel bulunmaktadır. Bunlar; parçalama cihazlarının dönüş hızlarının kısmen yüksek olması ve reaksiyon sürelerinin birkaç saatten günler mertebesine kadar uzayabilmesidir. Ancak mekanokimyasal arıtma (I) büyük ölçeklerde dahi KOK'ların yüksek oranlarda (yaklaşık 100%) tehlikeli olmayan mineral formlara (genel olarak halit ya da amorf karbon) dönüştürülmesi; (II) arıtma süresi; (III) halojen giderme/parçalama reaktiflerinin (kalsiyum oksit, kuvars vb.) ucuzluğu; (IV) ortam sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi ve (V) istenmeyen yan ürünlerin oluşmaması gibi avantajlara sahiptir [16]. Prosesin kimyasal doğasını yansıtan, farklı proseslerle olan benzerlik ve farkları ortaya koyan proses tipolojisi Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Teorik teknoloji karşılaştırma kriterleri [111]

Kimyasal Reaksiyon Tipi	Isı İhtiyacı	Kataliz İhtiyacı	Aktivasyon
Redüksiyon	Yok	Yok	Mekanokimyasal

İlk tam ölçekli mekanokimyasal arıtma uygulaması 2004 yılında Yeni Zelanda'da pestisitlerle kontamine olmuş sahalarda kullanılmış olup, organoklor endüstrisinden kaynaklanan sıvı atıklar da arıtılabilmektedir. Mekanokimyasal giderimin uygulanabileceği atık tipleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Uygulanabilir atık tipleri [111]

Teknoloji	Katı	Sıvı	İnert Katı	Çamur	Nemli	Sulu	Gaz
Mekanokimyasal	✓	✓	✓	✓	-	-	-

3.2.1 Temel Avantajlar

Mekanokimyasal proseslerin en açık avantajı solvent ihtiyaçlarının bulunmaması ve solüsyondan reaksiyon ürünleri geri kazanımının gerekli olmamasıdır. Bununla birlikte reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda gerçekleşmekte ve herhangi bir ilave ısıya da ihtiyaç duyulmamaktadır [116].

Bu teknik yaygın olarak metalürji, materyal sentezi, kömür endüstrisi, toz yüzey modifikasyonu ve ilaç endüstrisi için de kullanılmaktadır [117]. Temel avantajları: basit işletme, solvent kullanımı gerektirmemesi ve ara füzyon oluşturmayarak ekolojik açıdan güvenli olmasıdır [17].

Aynı zamanda doğru kimyasal ve proses koşullarının seçimiyle, yüksek değere sahip materyallerin üretimi sayesinde reaktif maliyetlerinin üstesinden de gelinebilmektedir. Sonuç olarak mekanokimyasal reaksiyonlar sadece toksik atıkların ekonomik bertaraf yöntemi değil aynı zamanda KOK'ların yararlı kullanımının da yeni bir yoludur. Bu sebeple, mekanokimyasal yöntem KOK'ların bertarafı için daha yeşil ve daha sürdürülebilir bir yöntem olması sebebiyle gelecek vaat eden bir teknolojidir.

Mekanokimyasal giderim prosesi enerji verimli teknoloji sınıfında yer almakta olup, genel olarak endüstriyel değirmenler uzun öğütme sürelerine ihtiyaç duymakta, bununla birlikte tesisler çevre sıcaklığı ve basıncında işletilmekte, ikincil proseslere ise ihtiyaç duyulmamaktadır. Bundan dolayı maliyet analizleri yüksek hızlı değirmen proseslerinin düşük maliyetli bir alternatif olduğunu göstermiştir.

Mekanokimyasal giderim teknolojisinin temel avantaj ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır [111]:

- AVANTAJLAR
 - Yeni kirleticilerin oluşma ihtimali oldukça düşüktür.
 - Proses kısa süre içerisinde kapatılabilmekte ve bu nedenle de kirleticilerin yayılma ihtimali bulunmamaktadır.
 - Az miktarda gaz emisyonu oluşmaktadır.

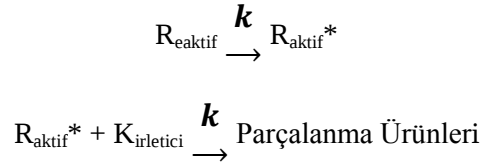
- Reaksiyonlar ortam şartlarında gerçekleşmekte, kontrol dışına çıkabilecek reaksiyonlar bulunmamaktadır.
- DEZAVANTAJLAR
 - Gürültü ve vibrasyon oluşmaktadır.
 - Kısmen reaksiyon süresi uzundur.

3.2.2 Reaktif Seçimi

Mekanokimyasal reaksiyonlarda indirgeyici olarak birçok reaktif kullanılmakta, özellikle de elektron veya hidrojen vericiler tercih edilmektedir. Tipik olarak hidritler hem elektron hem de H verici olarak kullanılırken, sıfır değerlikli metaller ise (Ca, Mg, Fe, Zn, Al vb.) tek başlarına kullanılmaktadır. Bu tip reaktifler hızlı ve etkili olarak halojen giderimiyle birlikte kontamine materyallerin bertarafını da sağlamaktadır.

Çeşitli araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda oksidasyon veya redüksiyon potansiyeline sahip birçok reaktif parçalanma koşullarında test edilmiş ve hemen hemen hepsinin KOK sınıfı yan ürün oluşumunu engellediği görülmüştür. Ancak bunlar içerisinde CaO ucuz olması, birçok KOK'u parçalaması ve halojen giderimini sağlaması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan halojen giderimini hızlandıran, katalizör üretimi ve atıkların yararlı kullanımını sağlayan daha verimli reaktifler de araştırmalarda incelenmiştir. Bunun yanında mekanokimyasal aktivatörler de kirleticilerin gideriminde oldukça önemlidir. Bu maddeler oda sıcaklığında; basınç farkı olmaksızın, herhangi bir solvent kullanılmadan KOK ve inert materyaller arasındaki reaksiyonları desteklemekte ve mekanik enerji formunda gerekli aktivasyon enerjisini sağlamaktadır. Ayrıca parçalanma koşullarının seçimi enerji tüketimini doğrudan etkilemekte ve seçimleri büyük önem taşımaktadır. Kullanılan cihazlar özel reaksiyonları gerçekleştirmekte, halojen giderimi/parçalanma reaksiyon mekanizmaları da bunu desteklemektedir. Klorlu ve bromlu kirleticiler için Lewis bazları ve indirgeyici reaktifler mekanik aktivasyon ile harekete geçirilmektedir. Elektronlar kirletici moleküllere transfer edilerek karbon halojen bağları kopartılmakta ve bu yolla karbon yapısı parçalanmakta ve halitler açığa çıkmaktadır. Mekanokimyasal parçalanma mekanizması iki adımda özetlenebilmektedir: Birinci adım reaktifin (R_{reaktif}) bilyalı

değirmen tarafından aktivite edilmesi (R_{aktif}^*) ve ardından ikinci adım organik kirletici (K_{irletici}) ile reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki özetlenmiştir:



Reaksiyonda ortamda bulunan reaktif, mekanokimyasal enerji ile aktivite edilmekte ve elektronlar organik kirleticideki karbon atomlarına transfer edilmektedir. Bu atomlar halojenlerle bağ yapmaları durumunda oldukça elektrofilik özellikler kazanmaktadır. Daha sonra elektronlar kirleticilerden kopan halojenlere transfer edilmekte ve C-O bağları oluşmaktadır. Kullanılan tüm reaktifler için aktivasyon mekanizması ve elektron transferi benzerdir [16].

Lewis bazlarından CaO dışında kullanılabilecek diğer etkili oksitler ise MgO, Al_2O_3 , La_2O_3 ve Bi_2O_3 'dür. KOH solüsyonu dışında ise hidroksitler faydalı olamamaktadır. Ayrıca gerçekleştirilen çalışmalar da metalik kalsiyum ilavesinin CaO reaktivitesini arttırdığı ve ihtiyaç duyulan CaO miktarını azalttığını göstermiştir. Genel olarak klorlu ve bromlu KOK bertarafı amacıyla kullanılan reaktifler 4 gruba ayrılmaktadır [16]:

- İndirgeyici Ajanlar: Sıfır değerlikli metaller ya da metal hidritler
- Lewis Bazları: Metal oksitler (Elektorn verici, Örneğin: CaO)
- Nötral Türler: SiO_2 , Al_2O_3
- Oksitleyici Ajanlar: Mangandioksit

CaO, organik moleküllerin parçalanması için kullanılan yaygın bir reaktif olup, SiO_2 ilavesi ile agglomeraların kolayca kırılarak reaksiyon giderim veriminin daha da artırılması mümkündür [118]. Günümüzde demir tozunun da mekanokimyasal giderimde etkili bir reaktif olduğu tespit edilmiştir [119]. Son zamanlarda ise Fe/ SiO_2 ve Mg/ Al_2O_3 gibi sıfır değerlikli metal tozları da organik kirleticilerin giderimi amacıyla kullanılmaya başlanmıştır [120], [121].

3.2.3 Organik Kirleticilerin Giderimi

Mekanokimyasal prosesler katıların işlenmesi amacıyla yüzyıllardır rutin olarak kullanılsa da, kimyasal etkileriyle alakalı sistematik çalışmalar günümüzde yeni keşfedilmiştir [114]. Son yıllarda mekanokimyasal metotlar yanma içermemesi, ısı ve gaz arıtma ihtiyacı bulunmaması nedeniyle çevresel alanlarda da tercih edilmeye başlanmıştır [115]. İlk olarak Rowlands vd. [116] çevresel alanlarda mekanokimyayı KOK'ların parçalanması amacıyla kullanmıştır. DDT mekanokimyasal metot kullanılarak CaO ile tamamen parçalanmış ve DDT 12 saat süren işlemde sonra CaCl_2 ve grafitte dönüştürülmüştür [116].

Mekanokimyasal giderim yöntemi ile pentakloronitrobenzen [122], perflorooktansülfonat ve perflorooktanik asit [123], PCDD ve PCDF [124], mireks [125], polihalojenli fenol [117], [118], [126], dekloran [127], PCB [128], HCB [129], [130], klorofenol [117] ve polivinil klorit'in [131] başarılı uygulamaları literatürde raporlanmıştır.

Mekanokimyasal giderim tek aşamalı işlemde oluşmaktadır. Yüksek hızlı değirmende organik bağlı halojen ortama ilave edilen reaktif ile elektron transferi yoluyla koparılmaktadır. Bu nedenle bilyalı değirmen sadece karıştırma ekipmanı olarak değil aynı zamanda uygun parçalama reaktifinin ilave edilmesiyle etkili bir polihalojenli kirletici giderim reaktörü görevi de görmektedir. Proses tek aşamada koşullandırma, karıştırma, kontamine materyallerin dispersiyonu ve kirleticilerin giderimi gibi birçok önemli operasyon adımını içermektedir. Ayrıca proses eş zamanlı olarak kirletici ve reaktifin birbiriyle temas etmesi için optimum koşulları da sağlamaktadır.

Reaktif olarak CaO'nun kullanıldığı çeşitli organik kirletici giderimlerine ilişkin molar oranlar, kullanılan değirmenler, dönüş hızları, bilye çapları, öğütme süreleri, giderim verimleri ve analizlere ilişkin özet bilgiler Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4 CaO bazlı organik kirleticilerin giderimi

Poliklorlu Naftalen	Dekloran Plus 25	HCB			DDT	Lindan	Pentakloroni trobenzen	Lindan	Heptaklor	Kirletici
CaO	CaO	CaO	Fe Tozu	SiO ₂	CaO	CaO	CaO	CaO	CaO	Reaktif
1: 130	1: 15	1: 36	1: 36	1: 36	1: 7	1: 10 1: 60	1: 10	1: 10	1: 10	Molar Oran
Pulverisett e-7 Fritsch	QM-3SP2	QM-3SP2			SPEX 8000	Pulverisette-7 Fritsch	Pulverisette-7 Fritsch			Reaktör (Değirmen)
700 rpm	550 rpm	550 rpm			-	700 rpm	700 rpm			Hız
15 mm	5,60 – 9,60 mm	5,60 – 9,60 mm			10-12 mm	15 mm	15 mm			Bilye Çapı
0-3 saat	0-8 saat	0-8 saat			0-12 saat	0-8 saat 0-2 saat	0-2 saat			Öğütme Süresi
% 100	% 100	% 99,9			% 100	% 50 % 100	% 100	% 99,4	% 99,4	Verim
iyon Kromatogr afi	iyon Kromatogr afi	iyon Kromatografi			Titrasyon	iyon Kromatografi	iyon Kromatografi			Klorür Analizi
LR-GC/MS	GC/MS	GC/MS			GC/MS	GC/MS	LR-GC/MS			Organik Analiz
[136]	[135]	[120]			[134]	[133]	[132]			Kaynak

Çizelge 3.4 CaO bazlı organik kirleticilerin giderimi (devamı)

3-Klorobifenil	1,2,3 ve 1,3,5 TKBz	Oktakloro dibenzofuran	Oktakloro dibenzop-dioksin	4-Klorobifenil	HCB Klorobenzen			2,4,6-Triklorofenol		Pentaklorofenol		Kirletici
CaO	CaO	CaO			MgO	CaO	CaH ₂	SiO ₂	CaO	SiO ₂	CaO	Reaktif
3:7	1:12	1: 200	1: 200	1:20	1:15-1:2			1:16		1:4		Molar Oran
Pulveriset te-7 Fritsch	Pulveriset te-7 Fritsch	Pulverisette-7 Fritsch			SPEX 8000			-		XQM-0,4L		Reaktör (Değirmen)
700 rpm	700 rpm	700 rpm			-			400 rpm		400 rpm		Hız
15 mm	15 mm	15 mm			-			5,60-9,60 mm		5-9 mm		Bilye Çapı
0-6 saat	0-6 saat	0-8 saat			0-12 saat			0-6 saat		0-16 saat		Öğütme Süresi
%99	% 100	% 100			-			% 100		% 99,9		Verim
-	İyon Kromatografi	İyon Kromatografi			Titrasyon			İyon Kromatografi		İyon Kromatografi		Klorür Analizi
-	GC/MS	LR-GC/MS			GC/MS	GC/FID		GC/ECD		GC/MS		Organik Analiz
[142]	[141]	[140]			[139]			[138]		[137]		Kaynak

3.2.4 Mekanokimyanın Tribokimya İle İlişkisi

Mekanokimya ve tribokimya uygulamaları temel araştırma ve triboloji mühendisliği açısından özel öneme sahip olup, tribokimya (organik mekanokimya) mekanokimyanın (inorganik mekanokimya) alt kümesi olarak sınıflandırılabilir [143]. Bu uygulamalar fiziksel ve kimyasal olayların özel eşleşmesi olup, mekanik hareket sayesinde heterojen kimyasal reaksiyonların başlaması da mümkün olmaktadır.

Günümüzde mekanik hareketin kimyasal etkileri üzerindeki ilk sistematik çalışmalar araştırmacı Matthew Carey Lea tarafından yürütülmüştür. Lea, 19. yüzyılın sonunda bazı bileşiklerin mekanik hareket ve ısı varlığında farklı reaksiyon özellikleri gösterdiğini tespit etmiştir [144]. Bu sebeple katı fazlı organik reaksiyonlar, sıvı fazlı solüsyon reaksiyonlarına kıyasla kristal içerisindeki moleküllerin daha sıkı ve muntazam düzenlenmesi sebebiyle daha verimli ve seçici sonuçlar verebilmektedir. Örneğin Toda vd. [145] tarafından $\frac{1}{2}$ mol eşdeğeriyle ortam sıcaklığında gerçekleştirilen çalışmada, ketonun m-kloroperbenzoik asitle Baeyer-Villiger oksidasyonunun katı fazda daha hızlı gerçekleştiğini tespit etmiştir. Katı faz ve sıvı faz (kloroform, CHCl_3) solüsyonu içerisinde oluşan ürünlere ait reaksiyon verimleri zamana bağlı olarak Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Katı ve sıvı fazda gerçekleşen reaksiyon ürün verimleri [145]

Reaksiyon Süresi	Verim (%)	
	Katı Faz	Sıvı Faz
30 dakika	64	30
24 saat	85	13
5 gün	97	46

Son yıllarda ekolojik çekinceler ve fazla miktarda atığın saflaştırma ihtiyacının ortaya çıkması da, katı-fazlı reaksiyonlara olan ilginin gün geçtikçe artmasına sebep olmuştur. Bu metotlardan bazıları kendi kendini destekleyen yüksek sıcaklık sentezleri, şok dalgaları ve yüksek hızlı değirmenlerle gerçekleştirilen madde karışımlarının mekanik aktivasyonunu içermektedir. Bunlar içerisinde yüksek hızlı bilyalı değirmenlerle

gerçekleştirilen mekanik aktivasyon metodu ise basit ve uygulanabilir olması sebebiyle günümüzde en çok tercih edilen yöntemdir.

Mekanokimyasal reaksiyonlar genel olarak kovalent bağların kırılması ve tekrar düzenlenmesi ile ilişkilidir [146]. Bu proses genellikle yarı kararlı polimorfik formlara veya amorfize dönüşümlere sebep olmaktadır [147]. Genel olarak amorf katılar eritilmiş bir kristalin hızlı şekilde aşırı soğutulmasıyla elde edilse de, mekanokimyasal reaksiyonlar ile kristal yapı eritilmeden amorf yapı elde edilebilmektedir [148]. Daha yakın zamanda ise mekanik yöntemler, moleküler katılardaki kristal yapı ve stabiliteden sorumlu, non-kovalent etkileşimleri kırarak ya da tekrardan düzenleyecek kimyasal dönüşümleri başlatmak amacıyla kullanılmaya başlanmıştır.

Mekanokimyasal reaksiyonlar termokimyasal türevlerine kıyasla farklı olup, termokimyasal reaksiyonların başlayabilmesi için aktivasyon enerjisinin aşılmasını sağlayacak yeterli miktarda ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. Mekanokimyasal reaksiyonlar da ise reaksiyon sırasında oluşan lokal ısı oluşumu reaksiyonların gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır. Ayrıca, sürtünmeler nedeniyle meydana gelen yüzey reaktifliğindeki artışlar da yüksek sıcaklıklarda gerçekleşemeyecek kimyasal reaksiyonları başlatmakta veya hızlandırmaktadır. Bu artış aşağıda belirtilen birçok farklı faktörün bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [149].

Ekzoelektronlar + Katalitik Faktörler + Yüksek Sıcaklık → Yüzey Aktivitesinde Artış

Bazı durumlarda reaktif ve reaktant karışımı camsı materyale dönüşmekte ve bu durum tam bir katı hal reaksiyonu olmamakla birlikte, bir ölçüde solvent yokluğunda organik reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Araştırmalar reaktif ve reaktant partikül boyutunun azaldıkça reaksiyon hızının da arttığını göstermiştir. Benzofenon türevleri ile m-kloroperbenzoik asitin katı hal reaksiyonunda her iki kimyasalın partikül boyutunun yarı yarıya azaltılmasıyla reaksiyon hızının 10 kat arttığı tespit edilmiştir [19].

DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde, kalsiyum oksit (CaO), uçucu kömür külü, refrakter tuğla atığı, döküm kumu ve Portland çimentosu kullanılarak mekanokimyasal giderim prosesi incelenmiş ve oluşan parçalanma ürünleri, organik klorun inorganik klorüre dönüşüm oranları, proses sıcaklığındaki artışlar, fiziksel değişimler ve toksiste derecelerine ait sonuçlar verilmiştir. Çalışma sırasında hem t-HCH'in hem de parçalanma ürünlerinin %100 oranında giderimi ile toksiste decelerinde azalmalar elde edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen giderim çalışmalarının yanı sıra en iyi sonucu veren reaktif kullanılarak oluşan kalıntıların değerlendirilmesi amacıyla harç karışımlarında çimento ikamesi olarak kullanımları araştırılmış ve bu sırada mekanokimyasal reaksiyona maruz bırakılmayan kontrol ikame karışımlarında hazırlanarak hem mekanik hem de çevresel özellikleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar mekanokimyasal proses kalıntılarının hem mekanik hem de çevresel açıdan çimento ikamesi olarak istenen şartları sağladığını ancak hazırlanan normal karışımların mekanik özellikleri sağlarken, t-HCH açısından istenilen stabilizasyon/solidfikasyon özelliklerini sergileyemediğini göstermiştir.

4.1 Kalsiyum Oksit Varlığında Teknik Hegzakloro Siklohegzan'ın Mekanokimyasal Giderimi

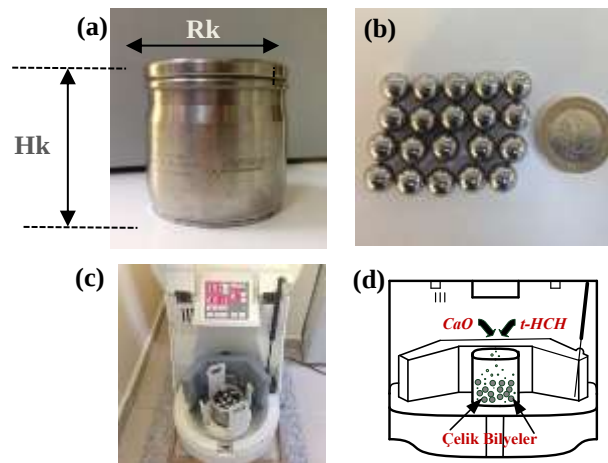
Mevcut çalışmada CaO varlığında gezegen hareketli yüksek hızlı bilyalı değirmen kullanılarak t-HCH'in mekanokimyasal giderimi araştırılmıştır. Mekanokimyasal reaksiyon sonucunda oluşan kalıntı içeriğindeki t-HCH miktarı elektron dedektörlü gaz kromatografi cihazı (GC- μ ECD) ile analiz edilmiş ve 6 saat sonunda giderim verimi

%97,9 olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon sonucunda pantaklorosiklohegzen (PKSH), TeKBz, TKBz, DKBz ve MKBz gibi parçalanma ürünleri Headspace Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile tespit edilmiş ve t-HCH için temel parçalanma mekanizması önerilmiştir. Sonuçlar reaksiyon sonucunda t-HCH'nin mineralizasyona uğrayarak amorf karbon ve suda çözünür klorüre (Cl⁻) dönüştüğünü göstermiştir. Bu sonuçlara göre; mekanokimyasal proses CaO varlığında t-HCH'nin parçalanmasında kullanılabilecek, gelecek vaat eden ve yakmaya alternatif potansiyel bir teknoloji olduğunu göstermiştir.

4.1.1 CaO Varlığında Mekanokimyasal Giderim İçin Materyal ve Metot

4.1.1.1 Yüksek Hızlı Gezegen Hareketli Bilyalı Değirmen

Çalışmada yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmen (Mono Mill Pulverisette-6 Classic line, Fritsch, Almanya) kullanılmıştır. Bilyalı değirmen çelik malzemeden (efektif hacim 250 ml) imal tek bir pota kullanımına uygun olup, 1.1 kW elektirik motoru sayesinde 29 g ($g=9,81 \text{ m/s}^2$) santrifüj hızlanma faktörü oluşturabilmektedir. Kullanılan silindirik pota 74,5 mm iç çap (R_k) ve 86,7 mm yüksekliğe (H_k) sahiptir. Pota ile disk eksenindeki mesafe 62,5 mm ve maksimum güçte pota/disk relatif hız oranı 1,82'dir. Çalışmada kullanılan pota, bilyeler ve gezegen hareketli bilyalı değirmen ekipmanına ait gerçek ve şematik görüntüler Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmen: (a) Çelik pota; (b) çelik bilyeler; (c) potanın disk üzerindeki relatif konumu ve (d) şematik görüntü

4.1.1.2 Kimyasallar

t-HCH beyaz toz formundaki t-HCH stoklarından temin edilmiş ve ayrıca herhangi bir ilave saflaştırma işlemine de maruz bırakılmamıştır. t-HCH içerisinde toplam 8 adet izomer bulunmakla birlikte bunlardan sadece α -, β -, γ - ve δ -HCH izomerleri stabil ve miktarsal açıdan tespit edilebilirdir. Mekanokimyasal parçalanmayı desteklemesi amacıyla reaktif olarak çalışmada teknik kalitede CaO ($\text{CaCO}_3 < \%10$, Carlo Erba, İtalya) kullanılmıştır.

t-HCH izomerlerinin miktar tayini için Dr. Ehrenstorfer GmbH'den (Almanya) temin edilen "Organochlorine Pesticide Mix 2" standart materyali kalibrasyon için kullanılmış olup, solüsyon her biri 99 mg/l konsantrasyona sahip α -, β -, γ - ve δ -HCH izomerleri, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, aldrin, dieldrin, heptaklor, heptaklor epoksit, α - ve β -endosülfan, endosülfan sülfat, endrin, endrin aldahit ve endrin keton karışımından oluşmaktadır. Reaksiyon sırasında t-HCH'den kopan halojen miktarlarının tespiti içinse iyon kromatografi cihazında kalibrasyon amacıyla 1.000 $\mu\text{g/L}$ 'lik Cl^- standardı (Ultra Scientific, İngiltere) kullanılmıştır.

t-HCH izomerlerinin ekstraksiyonunda ve organik klorun inorganik klorür dönüşüm oranlarının tespitinde sırasıyla *n*-hegzan (Merck, Darmstadt, Almanya) ve saf su (Mili-Q Integral 15, ABD) çözücü görevi görmüştür. Denklem 4.1 toplam giderim (deklorinasyon) verimlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$D_R (\%) = \left(1 - \frac{q_t}{q_0}\right) \times \%100 \quad (4.1)$$

Burada; D_R giderim verimi; q_0 (ppm) reaksiyon öncesi t-HCH miktarı ve q_t (ppm) reaksiyon sonrası elde edilen t-HCH miktarıdır. Klor dönüşüm oranlarının hesaplanması amacıyla ise Denklem 4.2 kullanılmıştır:

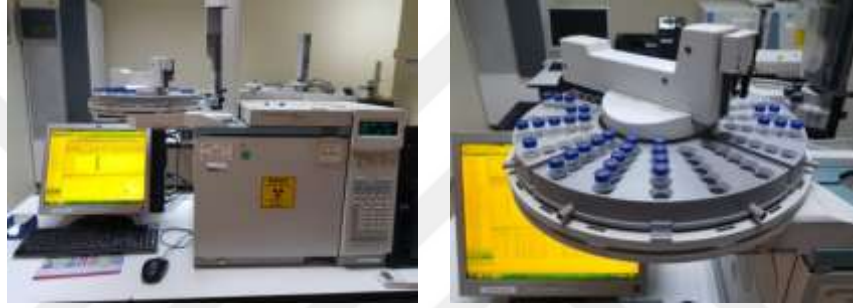
$$\text{Klor Dönüşüm Oranı} = \left(\frac{\text{Cl}_t^-}{\text{Cl}}\right) \times 100 \quad (4.2)$$

Burada; Cl_t^- : t anındaki klorür konsantrasyonu (ppm) ve Cl: Başlangıçtaki klor konsantrasyonudur (ppm).

4.1.1.3 Enstrümantasyon

Teknik kalitede CaO kullanılmadan önce içerebileceği nemin giderilmesi amacıyla en üst çalışma sıcaklığı 1.400 °C olan kül fırınında (PLF 140/5, 5,3 l, Protherm, Türkiye) 2 saat boyunca yaklaşık 800°C'de kurutulmuştur. Ardından desikatörde soğutulduktan sonra çalışmada kullanılmıştır.

t-HCH izomerlerinin ve oluşan klorür miktarının tayini için numune hazırlama işlemi yatay çalkalayıcıda (HS 501 digital, IKA, Wilgmingtan, Almanya) gerçekleştirilmiş ve *n*-hegzanla ekstraksiyon aşamasından sonra t-HCH izomer miktarları doğrudan GC- μ ECD'de (6890N, Agilent Technologies, Kaliforniya, ABD) analiz edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 GC- μ ECD sistemi

Bileşiklerin ayrılması için GC fırınında %8 polikarboran-siloksan içeren 25mx0.22mmx0.25 μ m özelliklere sahip HT-8 (SGE Analytical Science, Ringwood, Avustralya) kapiler kolon kullanılmıştır. GC- μ ECD analiz koşulları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Analitik GC- μ ECD koşulları

Gaz Kromatografi	Koşullar
Kolon	HT-8 (SGE Analytical Science, Ringwood, Avustralya, 25mx 0.22mmx0.25 μ m)
Taşıyıcı Gaz	He (%99,9999)
Enjeksiyon Modu	Split
Enjeksiyon Hacmi	1,0 μ l
Fırın Sıcaklığı	75°C (1 dk.) - 15°C/dk. - 150°C - 4°C/dk. - 300 °C - 300°C (2 dk.)

Parçalanma ürünlerinin tespiti Headspace GC-MS (6890N GC, 7697A MSD, Agilent Technologies, ABD) cihazında Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) kütle spektral kütüphanesi (ver. 2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3). GC-MS’de bileşiklerin ayrılması için 60mx0.25mmx0.25µm DB-5MS (Agilent Technologies, Almanya) kolon tercih edilmiştir.



Şekil 4.3 Headspace GC-MS sistemi

Parçalanma sırasında organik klorun t-HCH’den koparak klorür iyonuna (Cl^-) dönüşüm oranını gösteren “Klor Dönüşüm Oranı”nın hesaplanması için iyon kromatografi cihazı (Dionex ICS 1000, Thermo Scientific, ABD) kullanılmıştır (Şekil 4.4). Numunelerin kristal yapısı X-ışını difraksiyonu (XRD-6000, SHIMADZU, Japonya) kullanılarak Cu X-ışını tüpü ($\lambda=1,5405$ Angstrom) vasıtasıyla aydınlatılmıştır.



Şekil 4.4 İyon kromatografi cihazı

Reaksiyon sürelerine bağlı olarak elde edilen kalıntıların partikül boyut dağılımları partikül boyut analizörü (3000 Hydro EV, Malvern Mastersizer, İngiltere), mikroyapısal özellikler taramalı elektron mikroskobu (SEM, JSM 6335F, JEOL, ABD) ve element içerikleride enerji dağılım spektroskopisinde (EDS, X-Max 80 Aztec, Oxford Instruments, İngiltere) incelenmiştir.

4.1.1.4 Deneysel Parametreler

Çalışmadan önce deneysel parametreler için uygun değerlerin bulunması amacıyla hem literatür araştırması gerçekleştirilmiş hem de tek değişkenli denemeler yapılarak, en yüksek giderim verimini sağlayan değerlerle çalışmaya devam edilmiştir.

Tüm denemeler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve t-HCH'nin (α -, β -, γ - ve δ -HCH) elektron transferi yoluyla parçalaması amacıyla CaO reaktif olarak kullanılmıştır. t-HCH:CaO molar oranı (M_R) 1:60 olacak şekilde pota içerisine eklenmiş ve kütleli t-HCH+CaO:bilye oranı (C_R) 1:5'de sabit tutulmuştur. Bilye olarak yüksek enerji oluşturması amacıyla 7,7 g/cm³ yoğunluğa sahip çelik bilyeler tercih edilmiş ve 27 adet (Φ 10 mm, 111,19 gr) çelik bilye kullanılmıştır (toplam kütle=133,37 gr). Reaksiyon sırasında dönüş hızı 550 rpm'de sabit tutulmuş ve aşırı ısınmanın engellenmesi amacıyla da cihaz her 15 dk.'lık dönüş süresinden sonra 5 dk. boyunca soğutulmuştur. Pota içerisinde tam karışımın sağlanması amacıyla pota hareket yönü her 15 dk.'lık reaksiyon süresinden sonra zıt yönde değiştirilmiştir.

Çalışma kapsamında uygulanan M_R , C_R , V_R ve öğütme süresi gibi mekanokimyasal giderim parametrelerine ilişkin bilgiler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Deneysel parametreler

CaO Miktarı (g)	t-HCH Miktarı (g)	Çelik Bilye Miktarı (g)	Çelik Bilye Çapı (mm)	Reaksiyon Süresi (saat)	Dönüş Hızı (rpm)	M_R (Denkl em 4.3)	C_R (Denkl em 4.4)	V_R (Denkl em 4.5)
20,41	1,767	111,19	10	0,25-6	550	1/60	1/5	1/5

Burada;

$$M_R = m_h/m_k \text{ (} m_h: \text{t-HCH molar miktarı, } m_k: \text{CaO molar miktarı)} \quad (4.3)$$

$$C_R = m_m/m_b \text{ (} m_m: \text{t-HCH+CaO miktarı, } m_b: \text{kullanılan bilye miktarı)} \quad (4.4)$$

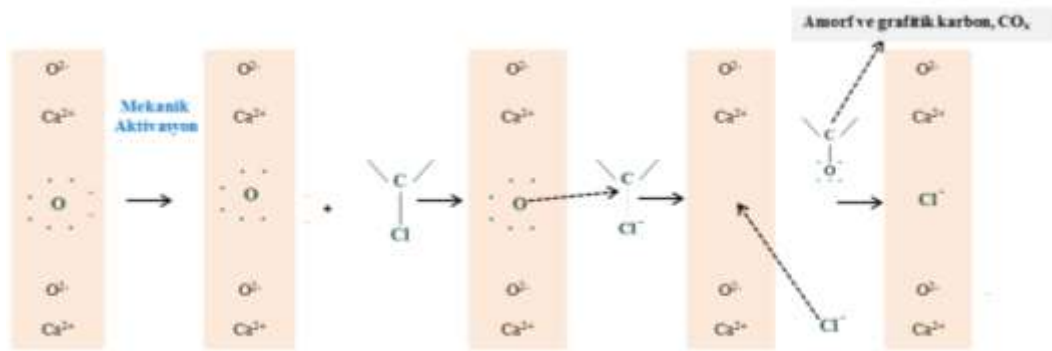
$$V_R = V_m/V_b \text{ (} V_m: \text{karışım hacmi, } V_b: \text{pota hacmi)} \quad (4.5)$$

4.1.2 Giderim Mekanizması

Mekanokimyasal reaksiyonlar sonrasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal dönüşümlerden sorumlu mekanizmaların anlaşılması sahip oldukları kompleks yapı nedeniyle oldukça zordur. Ayrıca, kirletici maddelerin giderimine yol açan mekanizmaların anlaşılması, mekanokimyasal giderimi etkileyen çok sayıda proses değişkeni tarafından daha da zorlaştırılmaktadır.

Mekanokimyasal prosesin ilk aşaması olan ve hiçbir ürünün oluşmadığı “inkübasyon periyodu”nda ezme, karıştırma ve deformasyon oluşumu ile kirletici+reaktif karışımı mekanik olarak aktive edilmektedir. Mekanik aktivasyon sırasında oluşan boşluklar, çatlamış atomlar ve yer değiştirmeler kimyasal dönüşümlere, kopmuş bağlar da zincir reaksiyonlar ile kimyasal olarak aktif yeni yüzeylerin oluşmasına sebep olmaktadır [150]. İnkübasyon periyodundan sonra karışım yeterince aktive edildiğinde ve reaktif hale ulaşıldığında gelen bilye darbeleri mekanokimyasal reaksiyonları başlatmakta ve dönüşüm oranlarında hızlı bir artış görülmektedir. Yeni oluşan reaktif yüzeylerinin azalmasıyla da reaksiyon hızı dönüşüm tamamlanıncaya kadar yavaş yavaş azalmakta ve reaksiyon tamamlanmaktadır [151].

Proses sırasında bilyelerin sağladığı mekanik aktivasyon sonucunda CaO’nun yapısında bulunan oksit anyonu, kristal yüzeylerde serbest elektronlar oluşturmuş ve organik yapıda bulunan karbon atomu O^{2-} ’deki bir elektronu yakalayarak C-O bağlarını oluştururken aynı zamanda karbon atomlarının da yük transferi başlamaktadır. Ardından negatif yükler karbon atomundan klor atomlarına transfer edilerek organik molokülden klorür olarak kopması sağlanmaktadır. Klorür iyonları CaO molükülüne bağlanırken, organik yapıda radikal olarak oksijene bağlıdır ve daha ileri reaksiyonlar için CaO yüzeyinde serbest bir elektron kalır. Serbest kalan elektron organik yapıdaki karbon iskeletinin bozulmasına sebep olur. Özellikle oksijen anyonu karbondan elektron alarak sekizli oktetini tamamlar ve CO_2 ve amorf/grafitik karbon oluşmasına sebep olur [16]. Tahmini t-HCH giderim mekanizması Şekil 4.8’de verilmiştir.

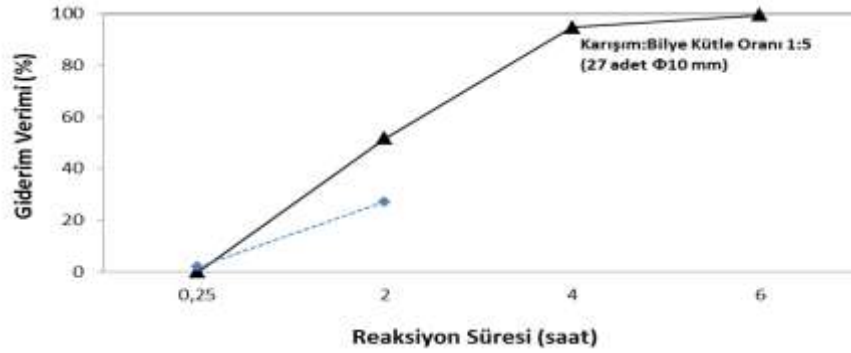


t-HCH'ın giderim mekanizması C-Cl bağlarının ayrışmasına bağlı olup, elektron transferlerinin ardından t-HCH molokülleri parçalanmaktadır. Proseste, t-HCH gibi alkil hidritlerin indirgeyici parçalanması elektron transferi ve bağ kopmasının tek bir aşamada olduğu uyumlu bir mekanizmayı izlemektedir [152].

4.1.3 CaO Varlığında Giderim Verimi

Reaksiyon sürelerine bağlı olarak elde edilen ürünlerde bulunan α -, β -, γ - ve δ -HCH miktarları GC- μ ECD analizleri ile belirlenmiştir. Giderim verimleri reaksiyon sonucunda elde edilen kalıntılarda bulunan t-HCH miktarları üzerinden hesaplanmıştır.

1:60 t-HCH:CaO molar oranında 2 saat sonunda %51,7 ve 6 saat sonunda da %97,9 oranında giderim verimine ulaşılmıştır. Mekanik çarpışmalar ve sürtünme kuvvetleri kovalent bağlarda çatlaklara sebep olmuş ve oksit yüzeylerde mekanokimyasal reaksiyonlar meydana gelmiştir. Zamana bağlı olarak elde edilen t-HCH giderim verimi Şekil 4.7’de verilmiştir.



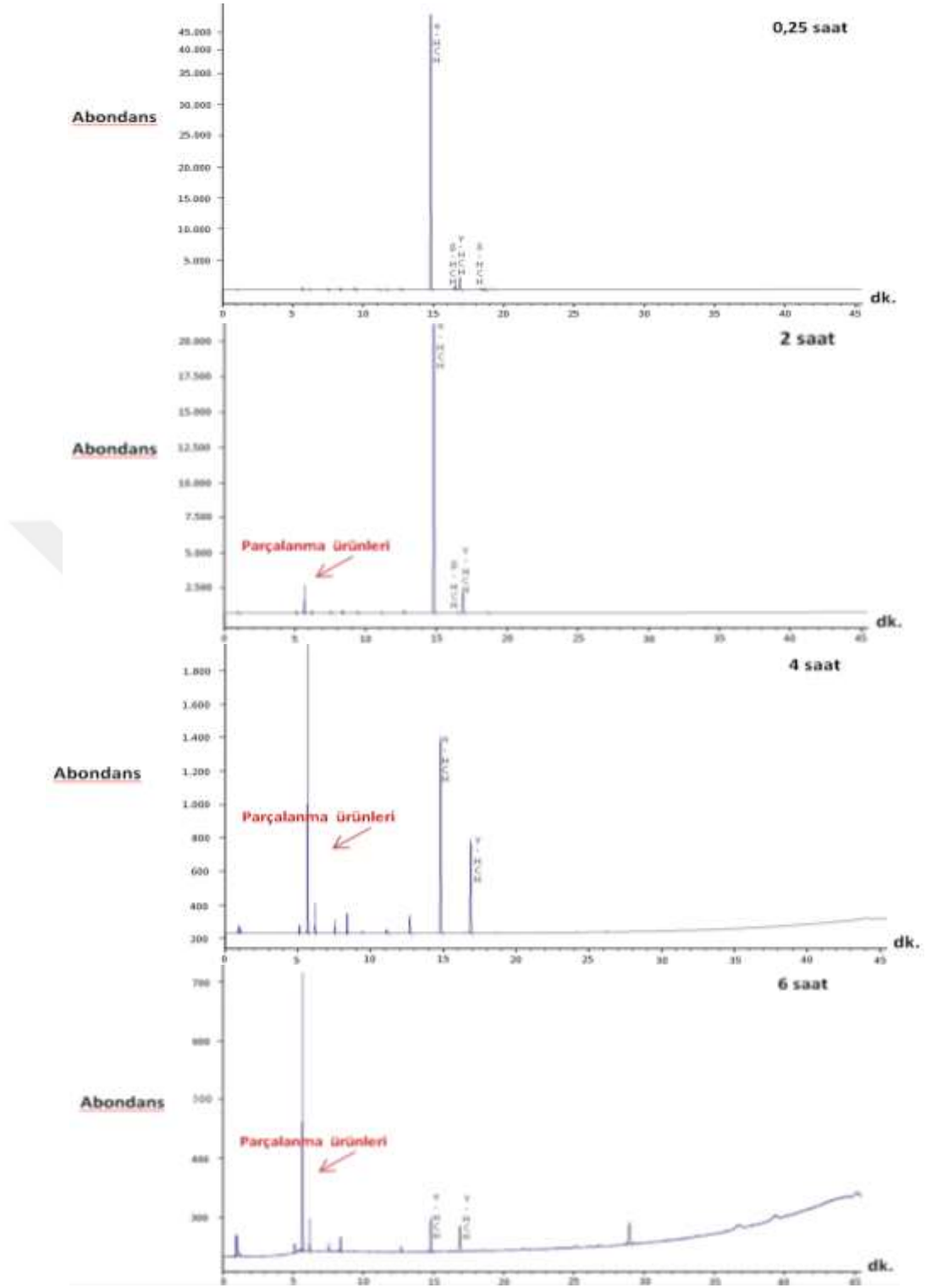
Şekil 4.7 Zamana bağlı olarak gerçekleşen t-HCH giderim verimi

Ortamda aşırı miktarda CaO bulunması reaksiyon sırasında alkali ortam oluşturarak üretilen serbest radikal ve elektronların klor atomlarını koparmasını sağlarken, aynı zamanda indirgeyici klor giderimini de desteklenmiştir. Bununla birlikte reaksiyon sırasında hidroklorik kompozisyonun nötralizasyonu da söz konusudur. Sonuçlar fazla miktarda CaO’nun etkili giderim verimine ulaşılması için oldukça önemli olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte dönüş hızı, reaktif miktarı ve bilye sayısı ile toplam kütle-karışım kütle oranları da giderim verimin de etkili olabilecek diğer faktörlerdir.

1:60 t-HCH:CaO molar oranı kullanılarak 1:5 karışım:bilye kütle oranında 2 saat sonunda δ -HCH izomeri ve 4 saat sonunda β -HCH izomerinin tamamen giderildiği tespit edilmiştir. α - ve γ -HCH izomerleri ise 6 saat boyunca kademeli olarak azalmıştır. Giderim verimi α - ve γ -HCH izomerleri için sırasıyla 2 saatte %53,8 ve %28,7, 4 saatte %97,2 ve %73,1 ve 6 saatte %99,6 ve %97,7’dir. Ancak aynı şartlarda sadece bilye çapı değiştirilerek, Φ 20 mm çapa sahip toplam 4 adet bilye kullanılması durumunda (C_R =

1:10) t-HCH parçalanma veriminin nasıl değişeceğini anlaşılmaması amacıyla 2 saatlik bir deneme yapılmış ve verimin yarı yarıya azaldığı tespit edilmiştir. Büyük bilyeler büyük çarpışma enerjisi oluşturarak reaksiyonu desteklemekte ancak yeterli alan bulunmaması nedeniyle hareketleri kısıtlanmakta ve giderim verimi azalmaktadır. Bu sebeple t-HCH'in efektif parçalanması amacıyla fiziksel faktörler gibi proses parametrelerinin optimize edilmesi gerekliliği ortaya çıkmış ve farklı bir çalışmada CaO ile mekanokimyasal prosesin Box-Behnken tasarım metodu ile tepki yüzey modeline göre optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda elde edilen kalıntılara (0,25-6 saat) ait toplam GC-μECD kromatogramları Şekil 4.8'de verilmiştir.





Şekil 4.8 Reaksiyon kalıntılarının toplam GC-μECD kromatogramları

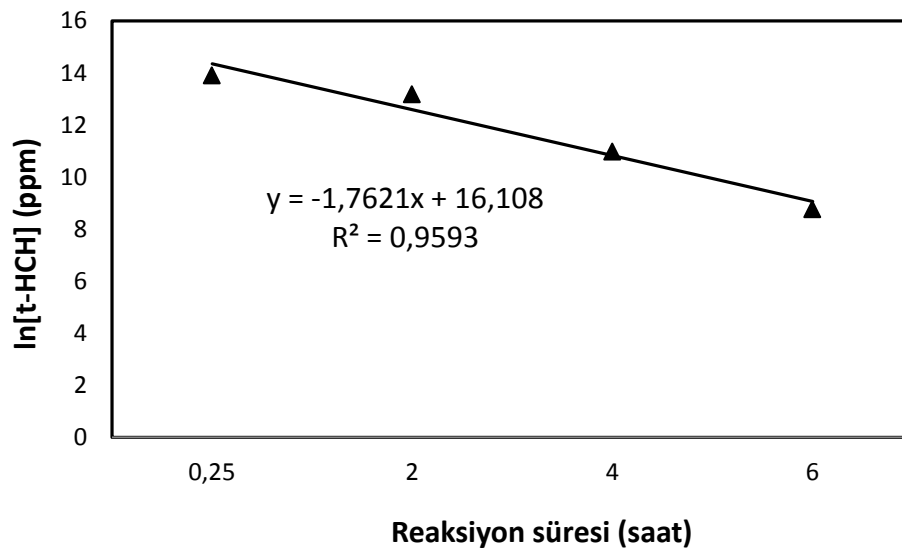
4.1.4 t-HCH Giderim Kinetiği

Geçmiş kinetik çalışmalarından elde edilen bilgiler çeşitli kirleticilerin fazla miktarda metal oksit varlığında parçalanmasının yalancı birinci derece kinetiğe uygun olduğunu

göstermiştir [154]. Çalışmada hız sabiti ve reaksiyon derecesinin bulunması amacıyla log t-HCH konsantrasyonunun zamana karşı grafiği çizilmiştir. Sonuçlar 6 saat süren denemenin 0,9593 lineer korelasyon katsayısı (R^2) ile yalancı birinci derece (pseudo-first order) kinetik modelle uyumlu olduğunu göstermiştir. Elde edilen veriler Çizelge 4.4’de ve bu verilere karşılık gelen birinci derece giderim reaksiyon kinetiği ise Şekil 4.12’da verilmiştir. Dört adet t-HCH konsantrasyonunun ölçümü sonucunda hız sabiti $k = 1,7621 \text{ saat}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Buna göre t-HCH’in tamamen parçalanması yaklaşık 9 saat sürmektedir.

Çizelge 4.3 t-HCH giderimine ait kinetik veriler

Zaman _{saat}	ln (t-HCH) _{ppm}
0,25	13,90102
2	13,17266
4	10,97608
6	8,759527
Hız sabiti = 1,7621	
$R^2 = 0,9593$	

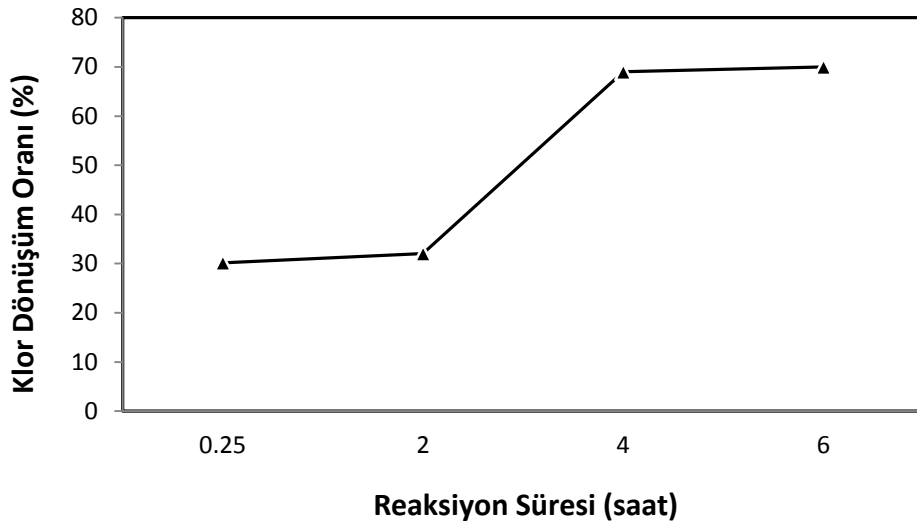


Şekil 4.9 Reaksiyon kinetiği

4.1.5 Klor Dönüşüm Oranı

DeneySEL sonuçlar klorlu organik bileşik olan t-HCH’nin zamana bağlı olarak parçalandığını ve klor içeriğinin de suda çözünür Cl^- (inorganik) forma dönüştüğünü göstermiştir. Cl^- üretim hızı ilk 0,25 saatte hızlı biçimde artmıştır. Bunun sebebi farklı bir

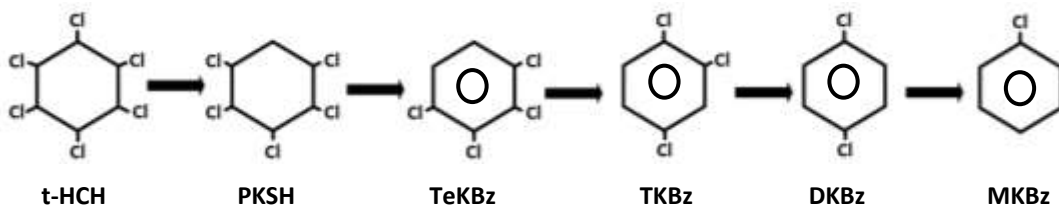
ifadeyle 0-0,25 saat arasında t-HCH'nin parçalanması sebebiyle suda çözünür Cl^- miktarının artmasıdır. 0,25–2 saat aralığında parçalanma verimi artmaya devam ederken Cl^- artış miktarı ise aynı oranda gerçekleşmemiştir. Reaksiyon sonucunda t-HCH parçalanma verimi %97,9 olarak tespit edilirken, Cl dönüşüm oranı ise %70'de kalmıştır. Bu sonuç katı fazdaki suda çözünür klor miktarının teorik olarak t-HCH'de hesaplanan organik klor miktarından düşük olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi bazı inorganik mineralizasyon ürünlerinin sudaki çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Cl dönüşüm oranının reaksiyon süresine göre değişimi Şekil 4.13'de verilmiştir.



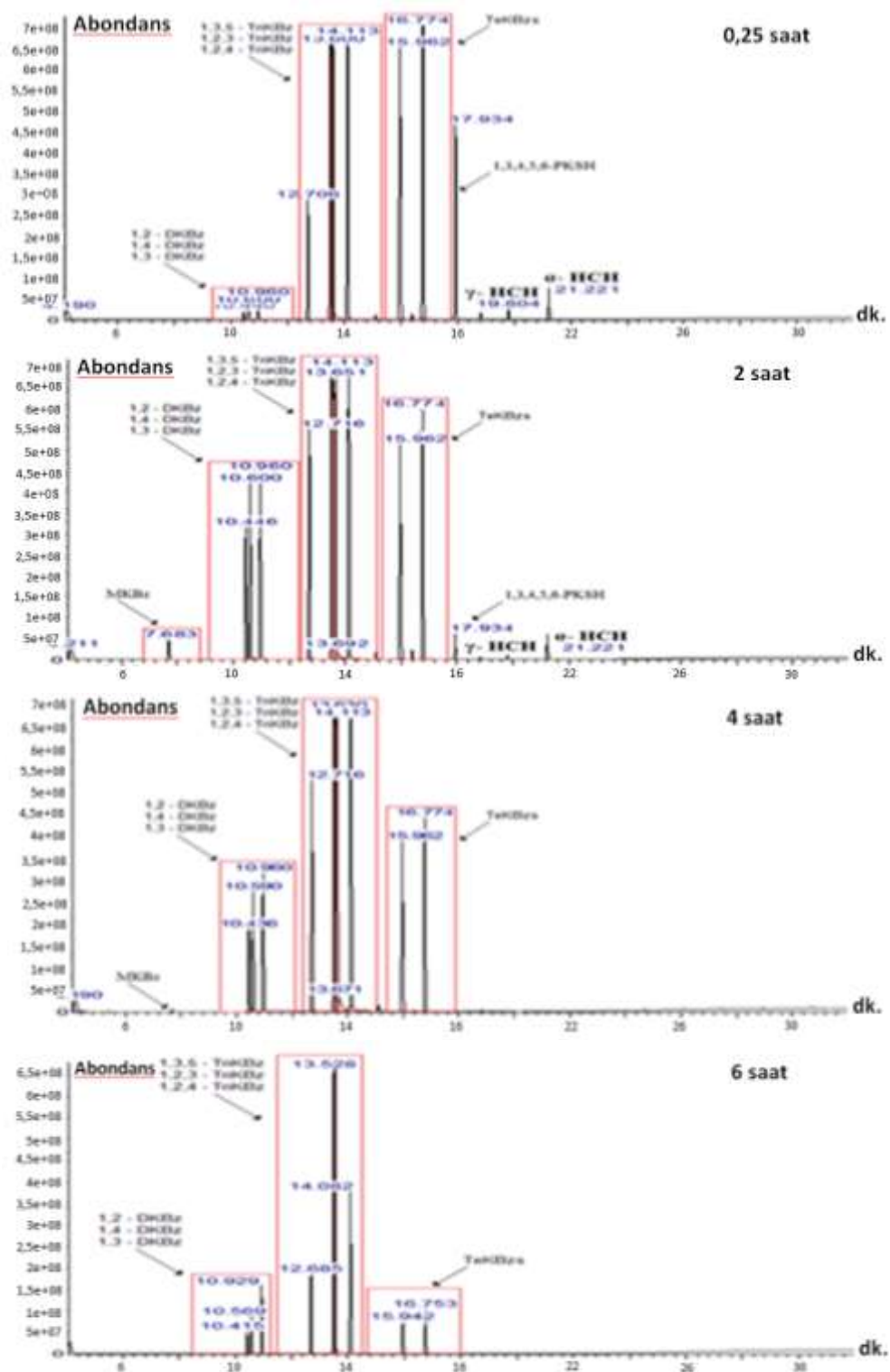
Şekil 4.10 Suda çözünür klor oranı (%)

4.1.6 Parçalanma Mekanizması

Mekanokimyasal parçalanma sonucunda birçok parçalanma ürünü tespit edilmiştir. Headspace GC-MS'de NIST kütle spektrum kütüphanesi (ver. 2) ile gerçekleştirilen karşılaştırma sonuçlarında tespit edilen düşük klorlu izomerler; MKBz ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), DKBz ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$), TKBz ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$), TeKBz ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_4$) ve pentaklorosiklohegzen (PKSH, C_6HCl_5)'dir. Tahmini temel parçalanma mekanizması şematik olarak Şekil 4.11'de verilmiştir.

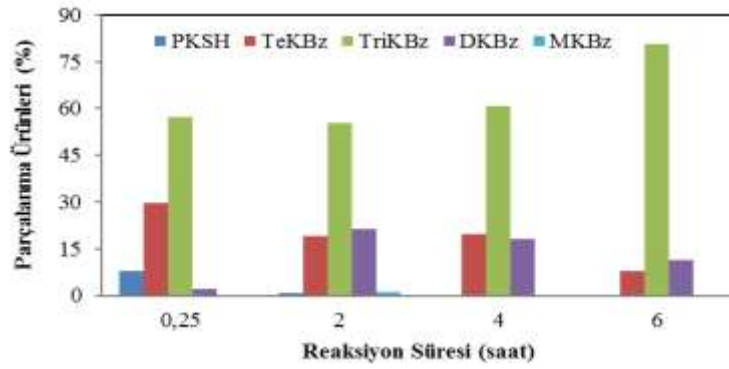


Şekil 4.11 Tahmini temel parçalanma mekanizması



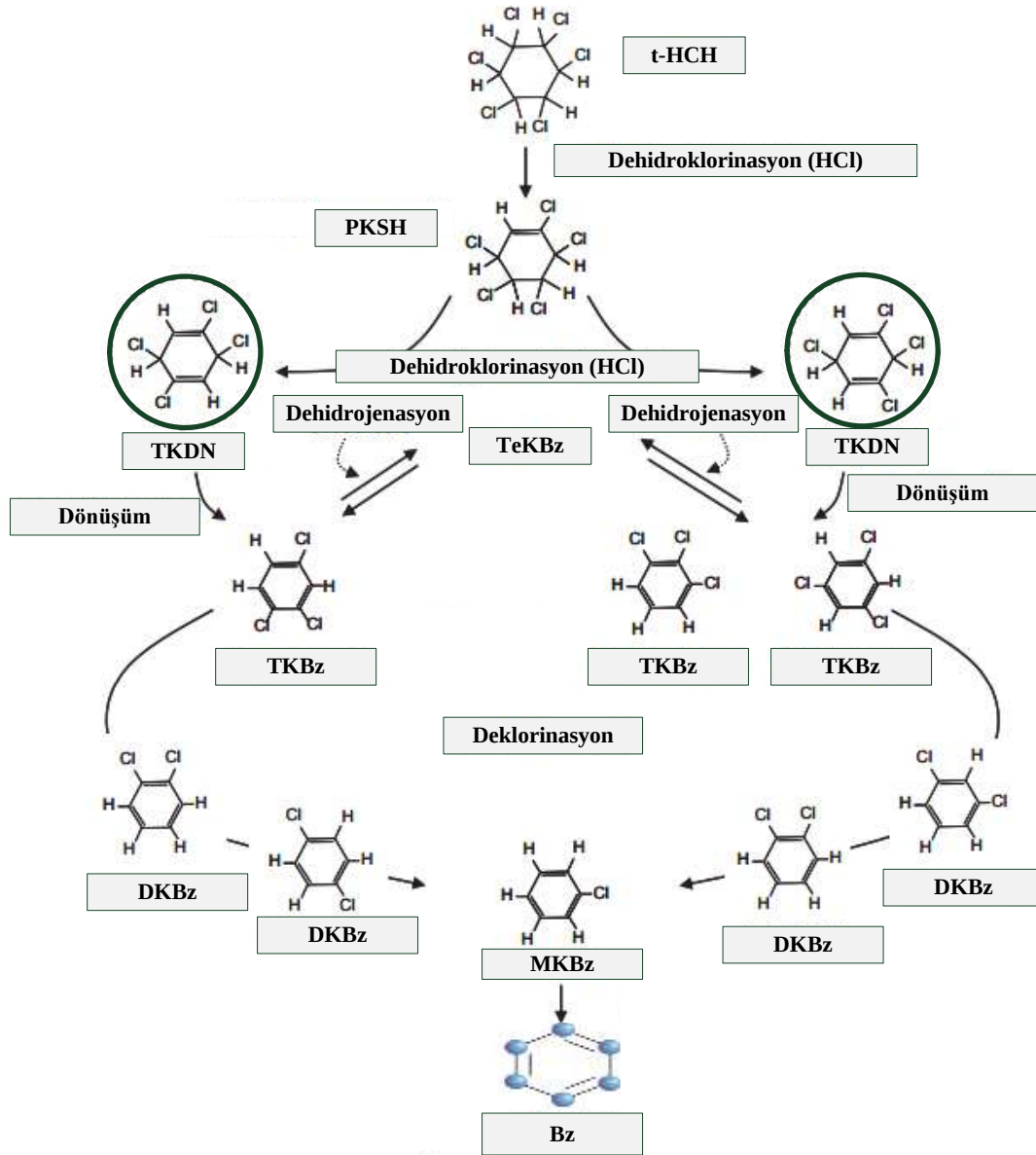
Şekil 4.12 Headspace GC-MS kromatogramları

Düşük klorlu izomerlerin kısmi konsantrasyonlarındaki değişimler deklorinasyon mekanizmasını göstermektedir. Mekanokimyasal parçalanma neticesinde reaksiyon ürünleri olarak düşük klorlu siklohegzanlar yerine baskın olarak klorobenzenler tespit edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde t-HCH'ın mekanokimyasal parçalanması sırasında ilk aşamada dehidroklorinasyon ile PKSH olduğu ve ardından da tespit edilemese de dehidroklorinasyonun devam ederek tetraklorohegzadien (TKDN, $C_6H_4Cl_4$) enantiyomerlerinin olduğu tahmin edilmektedir. Tespit edilen TeKBz'ler ise TKDN'nin stabil formları olarak oluşmuştur. Daha sonra TeKBz'ler deklorinasyona uğrayarak DKBz ve MKBz'ye kadar parçalanmıştır. Parçalanma ürünlerine ait oluşum oranları Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13 Parçalanma ürünleri oluşum oranları

Reaksiyon sırasında deklorinasyona devam edilmesi ve hidrojen atomlarının bağlanmasıyla reaksiyonun benzen ve metana kadar devam edebilmesi mümkün görülmektedir. Tahmini önerilen parçalanma mekanizması Şekil 4.14'de verilmiştir.

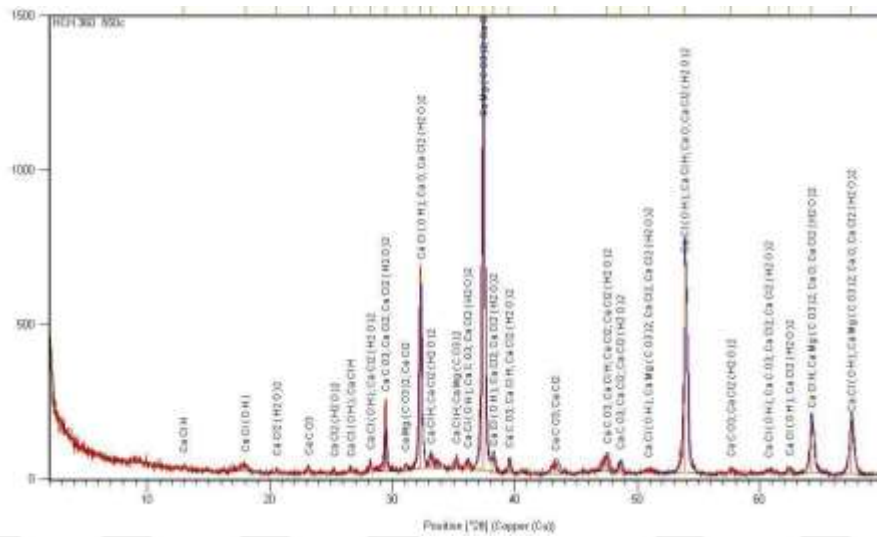


Şekil 4.14 CaO varlığında t-HCH'in muhtemel parçalanma mekanizması [133]

Klorobenzenler moleküldeki klor sayısı ve konfigürasyonuna göre 12 türe ayrılmaktadır: MKBz, DKBz (1,2-, 1,3-, 1,4-), TKBz (1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-), TeKBz (1,2,3,4-, 1,2,3,5-, 1,2,4,5-), pentaklorobenzen (PeKBz) ve HCB. Endüstriyel ölçekte klorobenzenler sıvı benzenin gaz klorla asit katalizör varlığında reaksiyona girmesiyle üretilmekte ve yaygın olarak pestisit yapımında ve kimyasal sentez proseslerinde ara madde olarak kullanılmaktadır.

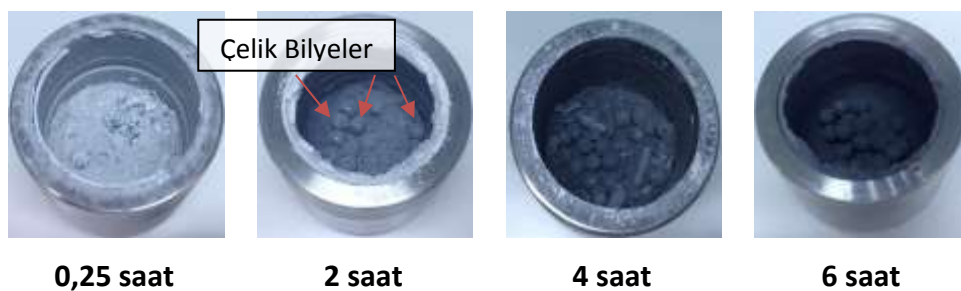
4.1.7 İnorganik Kompozisyon

Altı saat reaksiyon sonucunda elde edilen kalıntının inorganik içeriğinin belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen ürünler: kalsiyum klorit hidrit (CaClH), kalsiyum klorit hidrat ($\text{CaCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$), kalsiyum klorit hidroksit ($\text{CaCl}(\text{OH})$), kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum magnezyum karbonat ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ve kalsiyum oksit (CaO)'dir. Elde edilen XRD grafiği Şekil 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.15 Altı saat sonunda elde edilen kalıntıya ait XRD sonucu

Altı saat reaksiyon sonucunda elde edilen kalıntı rengi giderek daha koyu gireye dönüşmüş olup, kalıntılara ait görüntüler Şekil 4.16'da verilmiştir.



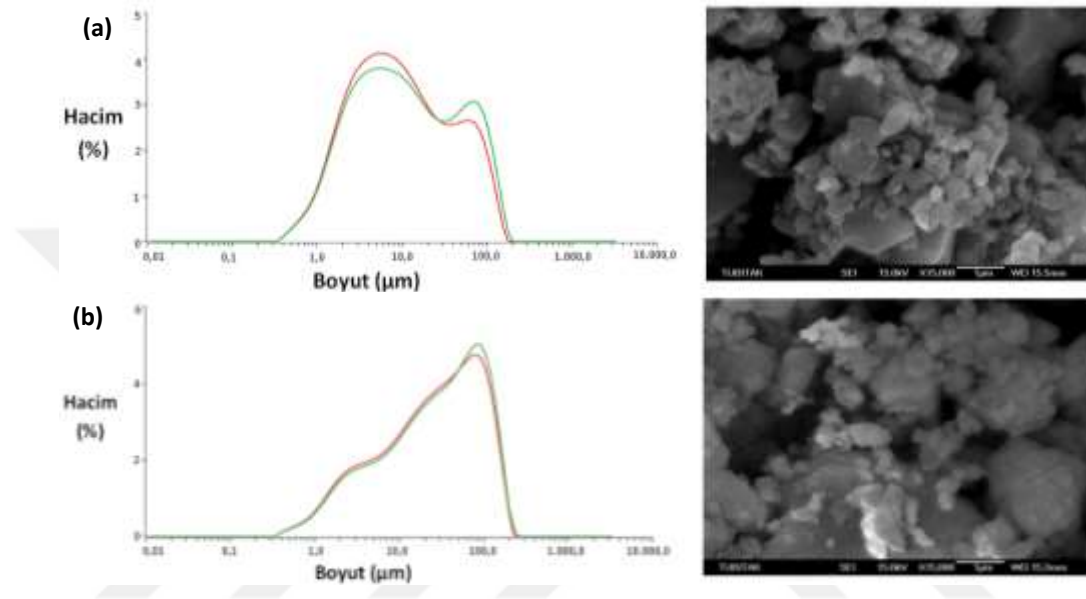
Şekil 4.16 Reaksiyon sonrası oluşan kalıntı görüntüleri

4.1.8 Partikül Boyut Dağılımı, SEM Görüntüleri ve Enerji Dağılım Spektroskopisi

Reaksiyon sonucunda elde edilen kalıntılardaki partikül boyutları ölçülmüş ve 0,25 saat t-HCH+CaO karışımının ortalama partikül boyutunun yaklaşık 24 μm olduğu tespit

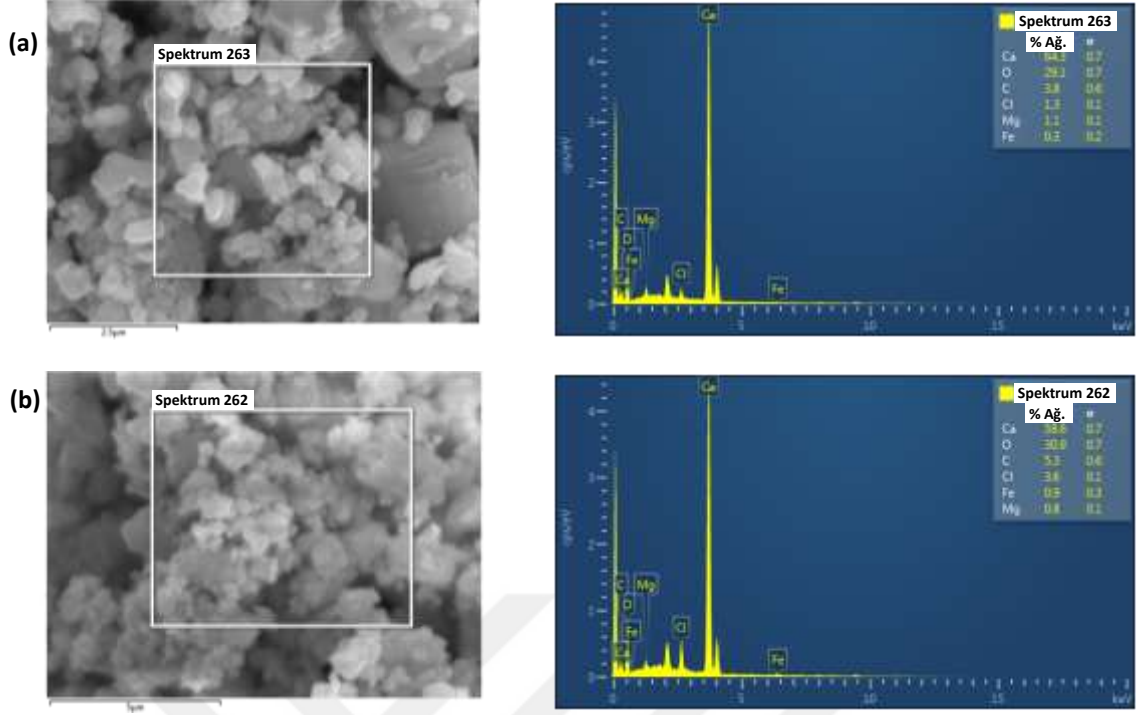
edilmiştir. Bununla birlikte 6 saat reaksiyon sonucunda ise ortalama partikül boyutu artarak 45 μm 'e yükselmiştir. SEM görüntüleri aşırı miktarda CaO ilavesinin çekirdek oluşumunu arttırdığını göstermekte olup, çekirdeklerin aglomerasyonu sonucunda partikül boyutu artmıştır. Bu durumun muhtemel açıklaması küçük partiküller arasındaki çarpışmaların partikül büyümesine sebep olmasıdır [155].

Partikül boyut dağılımı ve SEM görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Partikül boyut dağılımları ve SEM görüntüleri: (a) 0,25 saat; (b) 6 saat

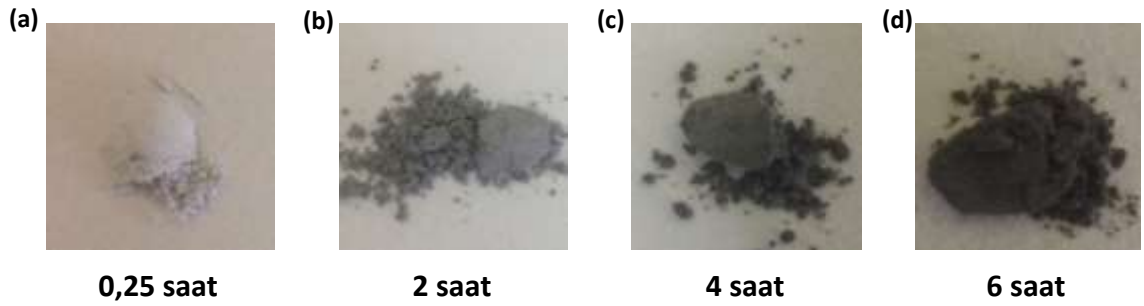
Kalıntılara ait element analizleri tarama elektron mikroskopuna bağlı EDS ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerle elde edilen sonuçlara ait grafik ve veriler Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde mekanokimyasal parçalama süresince çelik bilye ve çelik pota kullanılması sebebiyle elde edilen ürünlerde aşınmadan kaynaklanan demir (Fe) miktarlarının arttığı görülmüştür. Aynı zamanda deklorinasyonun gerçekleşmesi sebebiyle karbon (C) miktarında da artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.18 Kalıntılar ait EDS görüntü ve analiz sonuçları: (a) 0,25 saat; (b) 6 saat

4.1.9 Renk Değişimi

Reaksiyona girmemiş t-HCH ve CaO bileşiklerinin rengi beyaz olup, reaksiyon ilerledikçe karışımın rengi açık griden koyu griye dönüşmüştür. Bu durumun muhtemel açıklaması giderim aşamasında karbonun açığa çıkması yani karbonizasyonun gerçekleşmesidir. Oluşması muhtemel karbon yapısı amorf yapıdadır. Zamana bağlı olarak elde edilen kalıntı numunelerine ait görüntüler Şekil 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.19 Numunelere ait görüntüler

4.1.10 CaO ile Detoksifikasyon

Toksik kirleticilerin mekanokimyasal reaksiyonlarında, detoksifikasyon genellikle, doğru kimyasal reaksiyonlar yoluyla, kirletici bileşenler ile etkileşime girebilen ve kimyasal doğasını değiştirebilen yardımcı reaktifler aracılığıyla sağlanmaktadır [156].

Mekanokimyasal giderim sonucunda t-HCH molekülünden klor atomlarının koparılmasıyla birlikte büyük oranda detoksifikasyon sağlanmıştır. Klor giderimi sonucunda t-HCH molekülünden diklorobenzene doğru gidildikçe toksisite büyük oranda azalmaktadır. Altı saat sonunda kalıntıda tespit edilen klorlu parçalanma ürünleri olan klorlu benzenlere ait etkili konsantrasyon (EC_{50}) değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. EC_{50} değeri 24 saatlik bir maruz kalma süresinden sonra organizmaların % 50’sinde hareketsizliğe sebep olan konsantrasyon olarak tanımlanmış olup, detoksifikasyon sağlanmıştır.

Çizelge 4.4 t-HCH ve klorlu benzenlerin EC_{50} değerleri [157]

Bileşik	EC_{50} (mg/l)	t-HCH’a Göre Seyrelme Miktarı
t-HCH	0,002	-
1,3-DKBz	51,88	25.940
1,4-DKBz	34,30	17.150
1,2-DKBz	23,33	11.665
1,2,3-TKBz	6,42	3.210
1,2,4-TKBz	2,83	1.415
1,3,5-TKBz	0,59	295
1,2,3,4-TeKBz	1,39	695
1,2,3,5-TeKBz	1,37	685
1,2,4,5-TeKBz	0,27	135

4.2 Hegzakloro Siklohegzan: CaO kullanılarak Mekanokimyasal Giderim Prosesinin Optimizasyonu

Mekanokimyasal parçalanma (MP) t-HCH’in parçalanmasında potansiyel bir teknoloji olup, solvent kullanımı gerektirmeyen ve çevre sorunlarını azaltabilecek yeşil bir proses olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, parçalanma mekanizmasının tüm t-HCH

izomerlerinin tatmin edici şekilde parçalanmasını sağlamak, enerji tasarrufu gerçekleştirmek ve deklorinasyon verimliliğini arttırmak amacıyla optimize edilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Karışım kütlesi, dönüş hızı, bilye kütlesi ve proses süresi gibi bağımsız değişkenler reaksiyon sonucunu doğrudan etkileyen parametreler olmakla birlikte değişkenler arasındaki ilişki de hala tam olarak bilinmediğinden optimum koşulların belirlenmesi oldukça zordur. Ayrıca klasik yöntemlerle optimum proses koşullarının bulunması amacıyla çok sayıda deney yapılması da gerekmektedir. Literatürde karışım:bilye kütle oranı (KBKO, m:m) reaksiyonlarda önemli bir faktör olarak sıklıkla kullanılmaktadır [157-160]. Ancak KBKO tek bir faktör olarak mekanokimyasal prosesleri tanımlamakta yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla mevcut çalışmada; CaO varlığında 2009 yılından itibaren KOK olarak tanımlanan t-HCH'nin giderimi Box-Behnken Dizayn (BBD) tasarımı ve tepki yüzey modeli kullanılarak kirletici:reaktif kütle oranı (m:m), karışım:bilye kütle oranı (m:m), proses süresi (dk.) ve dönüş hızına (rpm) bağlı olarak optimize edilmiş ve %100 oranında parçalanma sağlanmıştır.

4.2.1 BBD Tasarımı ve Tepki Yüzey Modeli

Tüm değişkenler için optimum koşulların bulunması amacıyla Minitab 18 Statistical Software kullanılarak tepki yüzey modeli uygulanmış olup, BBD 4 değişkenden oluşmaktadır. Dört değişken içinde uygun aralıklar tek değişkenli denemelerle tespit edilmiş ve 27 adet deneme yapılmıştır. Değişken listeleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5 BBD için değişken listesi

Değişken	Seviye		
	-1	0	+1
t-HCH:Reaktif kütle oranı (m:m)	1/20	1/11	1/2
Karışım:Bilye kütle oranı (m:m)	1/8	1/5	1/2
Proses süresi (dk.)	20	250	480
Dönüş hızı (rpm)	300	500	700

Bağımsız değişkenlere ait kodlanmış ve kodlanmamış düzeylerle birlikte elde edilen deneysel sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 BBD'ye göre düzeyler ve elde edilen deneysel sonuçlar

Deneme No	Kodlanmış				Kodlanmamış Düzey				Deneysel
	X1	X2	X3	X4	t-HCH:Reaktif kütle oranı (m:m)	Karışım:Bilye kütle oranı (m:m)	Proses Süresi (dk.)	Dönüş Hızı (rpm)	HCH Miktarı (ppb)
1	+1	+1	0	0	1/2	1/2	250	500	101.205
2	+1	-1	0	0	1/2	1/8	250	500	66.839
3	-1	+1	0	0	1/20	1/2	250	500	7.026
4	-1	-1	0	0	1/20	1/8	250	500	0
5	0	0	+1	-1	1/11	1/5	480	300	14.122
6	0	0	+1	+1	1/11	1/5	480	700	6.359
7	0	0	-1	-1	1/11	1/5	20	300	18.183
8	0	0	-1	+1	1/11	1/5	20	700	13.989,1
9	0	0	0	0	1/11	1/5	250	500	19.447,9
10	+1	0	0	-1	1/2	1/5	250	300	124.856
11	+1	0	0	+1	1/2	1/5	250	700	60.780
12	-1	0	0	-1	1/20	1/5	250	300	8.972,5
13	-1	0	0	+1	1/20	1/5	250	700	4.156
14	0	+1	+1	0	1/11	1/2	480	500	16.216
15	0	+1	-1	0	1/11	1/2	20	500	14.326
16	0	-1	+1	0	1/11	1/8	480	500	5.169
17	0	-1	-1	0	1/11	1/8	20	500	12.012
18	0	0	0	0	1/11	1/5	250	500	22.534
19	+1	0	+1	0	1/2	1/5	480	500	86.548
20	+1	0	-1	0	1/2	1/5	20	500	58.802
21	-1	0	+1	0	1/20	1/5	480	500	7.202
22	-1	0	-1	0	1/20	1/5	20	500	40.508
23	0	+1	0	-1	1/11	1/2	250	300	25.115
24	0	+1	0	+1	1/11	1/2	250	700	18.464
25	0	-1	0	-1	1/11	1/8	250	300	17.074
26	0	-1	0	+1	1/11	1/8	250	700	3.000
27	0	0	0	0	1/11	1/5	250	500	20.991

4.2.2 Optimizasyon için Kullanılan Materyal ve Metot

4.2.2.1 Kimyasallar

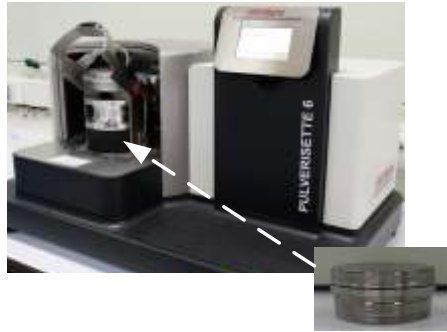
Mekanokimyasal giderimde reaktif olarak daha önce özellikleri belirtilen CaO ve hedef kirletici olarak da t-HCH kullanılmıştır. Çalışmada t-HCH miktar tayini için stabil izomerler kullanılmış ve α -HCH (%99), β -HCH (%99,2), γ -HCH (%99) ve δ -HCH (%99) standartları Dr. Ehrenstorfer GmbH Almanya'dan temin edilmiştir. Denemelerden önce reaktif olarak kullanılan CaO 800°C'de 2 saat kurutularak aktive edilmiş ve adsorbe edilmiş suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Numunelerin ekstraksiyonu amacıyla kullanılan çözügen (*n*-hegzan) HPLC saflığındadır (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya). Tüm çalışma boyunca deneysel malzemelerin yıkanması için Millipore Milli-Q sisteminden temin edilen deiyonize su kullanılmış ve cam malzemeler analizlerden önce organik kalıntıların giderilmesi için 8 saat 400 °C'de yakılmıştır.

4.2.2.2 Mekanokimyasal Sistem

Denemeler yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmende (Pulverisette 6 Premium Line, Fritsch, Almanya) oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve farklı reaksiyon koşulları için 1/20-1/2 HCH:reaktif kütle oranı, 1/8-1/2 karışım:bilye kütle oranı, 480–20 dk. proses süresi ve 700-300 rpm dönüş hızları kullanılmıştır. 2.2 kW elektrik motoru sayesinde cihazda 64 g'ye kadar yüksek santrifüj hızına ulaşabilmektedir.

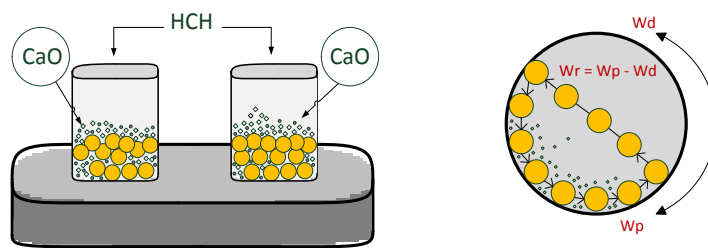
Mekanokimyasal sistemde kullanılan pota ve bilyelerin hangi malzemeden imal edildiği oldukça önemlidir. Yoğunluk, sertlik, aşınmaya karşı direnç ve kimyasal stabilite gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerde mekanokimyasal reaksiyonlarda anahtar rol oynamaktadır. Bu sebeple çalışmada optimizasyon şartlarını etkilemeyecek kimyasallara karşı dirençli, kullanılan reaktif ve organik kirletici ile reaksiyona girmeyecek özelliklere sahip zirkonyum oksit ($\rho=5,7 \text{ g/cm}^3$, sertlik 1200 HV10) malzemeler tercih edilmiştir. Mekanokimyasal sistem temel olarak; zirkonyum oksit bilye ($\varnothing 15 \text{ mm}$, $5,7 \text{ g/cm}^3$ ve $3,6 \text{ g/bilye}$) ve potalardan (150 ml) oluşmakta olup, katı fazlı kimyasal reaksiyonların başlaması amacıyla kinetik enerji (ΔE) bilyeler vasıtasıyla hedef bileşiğe aktarılmaktadır [126]. Potalar zirkonyum oksit astara sahiptir ve pota

içerisindeki etkileşimler zirkonyum oksit materyaller arasında gerçekleşmektedir. Mekanokimyasal sisteme ait görüntü Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.20 Çalışmada kullanılan mekanokimyasal sistem

Sistem içerisinde aynı hacimli, $H_k=50$ mm derinlik ve $R_k=120$ mm çapa sahip 2 adet zirkonyum oksit kaplı pota bulunmaktadır. Değirmene ait disk hareket ettiğinde potalar sadece diskle değil aynı zamanda kendi eksenleri etrafında da hareket etmektedir. Disk ve pota dönüş yönleri birbirine zıttır. Dönüş hızı ve dönme süresi cihaz içerisindeki programlayıcıyla kontrol edilmekte ve her 10 dk.’lık çalışma periyodu sonunda 5 dk.’lık soğuma periyodu uygulanmaktadır. Denemeler sırasında santrifüj kuvveti nedeniyle cihazın zarar görmemesi amacıyla potalar arasındaki toplam ağırlık farkı 0,05 g’ın altında tutulmuştur. Gezegen hareketli bilyalı değirmene ait disk ve bilye hareketlerinin şematik gösterimi Şekil 4.21’de (W_p : Açısal pota dönüş hızı, R_p : Pota yarıçapı; W_d : Açısal disk dönüş hızı; W_r : Potanın bağıl açısal hızı) verilmiştir.



Şekil 4.21 Gezegen hareketli bilyalı değirmen

Denemeler sonucunda elde edilen numuneler 20, 250 ve 480 dk. sonunda cihazdan alınmış ve analizlere kadar PTFE kapaklı viallerde -20°C ’de saklanmıştır.

4.2.2.3 Ekstraksiyon ve Analiz

t-HCH izomerlerinin miktar tayini için mekanokimyasal reaksiyona uğramış her bir denemeden 25 mg numune alınarak, 200 ml *n*-hegzan ile 4 saat boyunca yatay çalkalayıcıda ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında t-HCH izomerlerine ait konsantrasyonların belirlenmesi amacıyla analizler GC- μ ECD'de gerçekleştirilmiştir. t-HCH konsantrasyonları α -, β -, γ - ve δ -HCH izomerlerinin toplamı olarak hesaplanmıştır.

4.2.3 Varyans Analizi

Mekanokimyasal parçalanmada potalarda sıcaklık 100 °C'ye ve lokal sıcaklıklar da 1.000 °C'ye kadar yükselmekte ve büyük organik moleküllerin kimyasal reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi mekanik enerjinin ısı enerjisine dönüştürülmesiyle sağlanmaktadır [161]. Bu sayede mekanokimyasal enerji ile ortamda oluşan reaktif elektronlar, organik kirleticideki karbon atomlarına transfer edilerek halojenlerin koparılması sağlanmakta ve organik kirletici ne kadar kompleks olursa olsun parçalanmaktadır.

CaO varlığında t-HCH parçalanmasının deklorinasyon (Cl) ve dehidrohalojenizasyon (HCl) vasıtasıyla gerçekleştiği tahmin edilmektedir [162]. İlk aşamada CaO alkali ortam şartları sağlayarak serbest radikaller oluşturmakta ve radikaller hegzan halkasındaki klor atomlarını koparmaktadır. Ardından ikincil olarak CaO tarafından indirgeyici deklorinasyon prosesi desteklenmektedir [163].

Model sonucunda hesaplanan R^2 %93,01 olup, tüm varyasyonların sadece %6,99'u model tarafından tam olarak açıklanamamıştır. Elde edilen R^2 değeri, elde edilen sonuçların faktörler tarafından açıklanma oranının iyi olduğunu göstermektedir. Düzeltilmiş R^2_{adj} değeri ise %84,86'dır. Modelde faktör sayısının 4 olması ve örnek sayısının az olması sebebiyle R^2_{adj} değeri R^2 'den düşüktür. Sonuç olarak bu değerlerin 1'e yaklaşması modelin başarısını göstermektedir.

Regrasyonda içerilmeyen noktalarda deneysel kümedeki verileri göstermek için modelin başarısını ölçen uyum eksikliği anlamlı değildir ($P=0,172$). Anlamlı olmayan uyum eksikliği faktörlerin herhangi bir kombinasyonunda kalıntı t-HCH miktarını önermek için yeterli olduğunu göstermektedir.

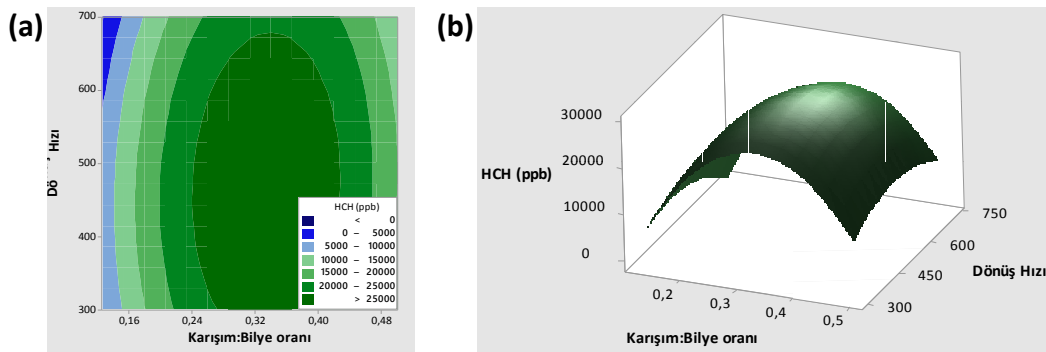
Sonuçlar, t-HCH'in mekanokimyasal parçalanma prosesini en fazla karışım:bilye kütle oranından etkilediğini göstermektedir. Karışım:bilye kütle oranının pozitif etkisi daha fazla t-HCH'in parçalanmasına sebep olmaktadır. ANOVA varyans analiz sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Varyans analizi (ANOVA)

Faktör	df	F değeri	P	Durum
t-HCH:Reaktif Kütle Oranı	1	1,43	0,255	Anlamsız
Karışım:Bilye Kütle Oranı	1	4,08	0,066	Anlamlı
Proses Süresi	1	0,79	0,392	Anlamsız
Dönüş Hızı	1	0,04	0,854	Anlamsız

4.2.4 Tepki Yüzey Modeli

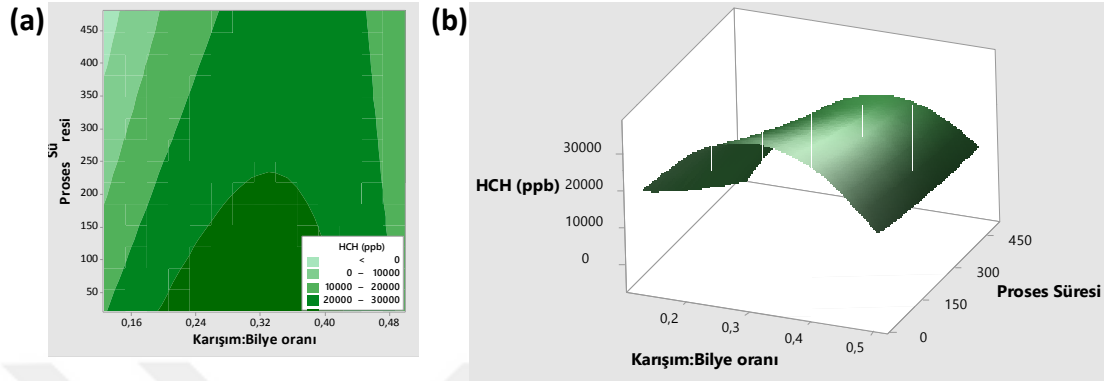
t-HCH miktarının, karışım:bilye kütle oranı ve dönüş hızına göre değişimini gösteren izdüşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde t-HCH miktarı karışım:bilye kütle oranı=1/8-1/6,7 ve dönüş hızı da 567 rpm'in üstünde en az değere ulaşmaktadır. Çalışmalar artan dönüş hızıyla birlikte mekanik enerji nedeniyle parçalanmanın arttığını ancak daha yüksek hızlarda yetersiz bilye ve materyal temasından dolayı bir miktar azalma yaşandığını göstermiştir [161], [164], [165].



Şekil 4.22 t-HCH miktarının karışım:bilye kütle oranı ve dönüş hızı ile değişimini gösteren: (a) izdüşüm ve (b) tepki yüzey grafiği

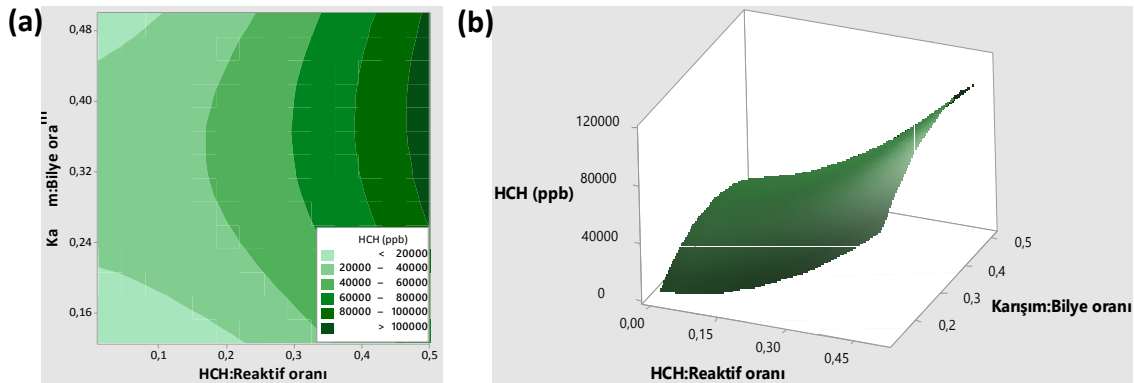
t-HCH miktarının, karışım:bilye kütle oranı ve proses süresine göre değişimini gösteren izdüşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 4.23'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde t-HCH miktarı karışım:bilye kütle oranı=1/8-1/7 ve 375-480 dk. proses süresi aralığında minimum olmaktadır. Ren vd. [121] tarafından gerçekleştirilen çalışmada

hegzaklorobenzen Mg/Al_2O_3 varlığında 90 dk. sonunda %99,9 oranında ve Lu vd. [117] tarafından gerçekleştirilen çalışmada da 2,4,6-triklorofenol CaO varlığında 360 dk. sonunda %99 oranında parçalanmıştır. Her iki çalışmada proses süresinin organik moleküllerin parçalanması üzerinde pozitif etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.23 t-HCH miktarının karışım:bilye kütle oranı ve proses süresi ile değişimini gösteren: (a) izdüşüm ve (b) tepki yüzey grafiği

t-HCH miktarının, karışım:bilye kütle oranı ve t-HCH:reaktif kütle oranına göre değişimini gösteren izdüşüm ve 3D tepki yüzey grafiği Şekil 4.24'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde t-HCH miktarı karışım:bilye kütle oranı=1/8-1/4,7 ve 1/10-1/4,5 t-HCH:reaktif kütle oranı aralığında minimum olmaktadır. Nomura vd. [133] tarafından CaO varlığında γ -HCH ile gerçekleştirilen çalışmada 1/10 t-HCH:CaO oranında 120 dk. proses süresi sonunda %100 ve 1/60 oranında 480 dk. proses süresi sonunda %60 parçalanma verimi elde edilmiştir. Yan vd. [166] tarafından gerçekleştirilen çalışmada da PCDD ve PCDF parçalanmasının CaO miktarı ile arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar hedef bileşiklerin parçalanmasında stokiometrik olarak daha fazla miktarda reaktifin ortamda bulunmasının önemli olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.24 t-HCH miktarının karışım:bilye kütle oranı ve t-HCH:reaktif kütle oranı ile değişimini gösteren: (a) izdüşüm ve (b) tepki yüzey grafiği

Çalışma sonucunda elde edilen optimum giderim koşullar Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 t-HCH giderimi için optimum koşullar

Kodlanmamış Düzey	Değer
t-HCH:Reaktif Kütle Oranı (m:m)	1/12,6
Karışım:Bilye Kütle Oranı (m:m)	1/8
Proses Süresi (dk.)	400
Dönüş Hızı (rpm)	700

4.2.5 Doğrulama Analizi

Model sonucunda elde edilen optimum giderim koşullarını doğrulamak için gerçekleştirilen deneme sonucunda t-HCH’in %100 oranında parçalandığı tespit edilmiştir. Bu durum sonuçların tutarlı olduğunu göstermektedir.

Optimum koşullarda mekanokimyasal reaksiyon öncesi ve sonrasına ait deneme görüntüsü Şekil 4.25’de verilmiştir. Reaksiyon sonucunda klor atomlarının koparılmasıyla birlikte karışım rengi de açığa çıkan karbon nedeniyle daha koyu bir hal almıştır.



Şekil 4.25 Optimum koşullara ait deneme görüntüsü

4.3 Hegzaklorosiklohegzan İzomerlerinin Oksit İçerikli İnorganik Atıklar ve Çimento Varlığında Yüksek Hızlı Gezegen Hareketli Bilyalı Değirmen Kullanılarak Mekanokimyasal Deklorinasyonu

Günümüze kadar t-HCH izomerlerinin mekanokimyasal sistemle parçalanmasında reaktif olarak saf oksit materyaller kullanılmış olup, bu çalışmada literatürde ilk defa atık materyaller kullanılarak t-HCH izomerlerinin parçalanması, oluşan klorlu ürünler, faz ve toksiste değişimleri incelenmiştir. Bu amaçla 23.03.2017 tarih ve 30016 sayılı

Resmi Gazetede yayımlanan "Atık Yönetimi Yönetmeliği" (AYY) çerçevesinde tehlikesiz atık olarak tanımlanan 10 01 02 kodlu "uçucu kömür külü (UK)", 16 11 06 kodlu (16 11 05 dışındaki metalürjik olmayan proseslerden kaynaklanan astar ve reflektörler) "refrakter tuğla atığı (RT)", 10 09 08 kodlu (10 09 07 dışında döküm yapılmış maça ve kum döküm kalıpları) "döküm kumu (DK)" ve endüstriyel atıklardan farklı olarak CEM1 42.5 N sınıfı "çimento (ÇM)" kullanılmış ve reaktifler içerisinde ÇM ve UK'nın en iyi sonuçları verdiği tespit edilmiştir.

4.3.1 Metal Oksit Varlığında Mekanokimyasal Giderim İçin Materyal ve Metot

4.3.1.1 Kimyasallar ve Akut Toksisite Analizi

Mekanokimyasal giderimi desteklemesi amacıyla önceki bölümlerde kullanılan saf reaktif olarak kullanılan CaO yerine atık malzemelerin tekrar kullanımı amacıyla; termik santralde linyit kömürünün yakılması sonucunda oluşan UK, cam endüstrisinden kaynaklanan RT, döküm ve metal işleme sanayinden kaynaklanan DK ile ticari olarak satışı gerçekleştirilen portland çimentosu kullanılmıştır. t-HCH izomerlerinin analizi Bölüm 4.2.2.1'de belirtilen kimyasallar ve Bölüm 4.1.1.3'de belirtilen cihazlarla gerçekleştirilmiştir.

Parçalanma ürünlerinin tespitinde ise cihaz kalibrasyonu amacıyla Dr. Ehrenstorfer GmbH'den (Augsburg, Almanya) temin edilen klorobenzen (%99), 1,2-DKBz (%99), 1,3-DKBz (%99,8), 1,2,3-TKBz (%99,5), 1,2,4-TKBz (%99,5), 1,3,5-TKBz (%99), 1,2,4,5-TeKBz (%99,5), 1,2,3,4-TeKBz (%99) ve 1,2,3,5-TeKBz (%99) standartları kullanılmıştır.

In vitro akut toksisite analizleri Modernwater'dan (Guildford, İngiltere) temin edilen Model 500 Analyzer ile biyoluminesans özellik gösteren denizel kökenli *Vibrio fischeri* (NRRL B-11177) bakterisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.26). Bakteri solüsyonları analize kadar -20°C sıcaklıkta saklanmış ve analizler EN ISO 11348-3'e uygun olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.26 Microtox® toksisite analizi

4.3.1.2 Mekanokimyasal Deklorinasyon

Bölüm 4.2.2.2’de özellikleri belirtilen mekanokimyasal sistem kullanılmıştır. Potalar; zirkonyum oksit bilye ve 1:20 (m:m) oranında t-HCH:reaktif karışımı ile doldurulmuştur. Proses süresince karışım:bilye kütle oranı ise 1:4’de (m:m) sabit tutulmuştur.

4.3.1.3 Klorür, Organik/İnorganik Bileşiklerin Analizi ve Sıcaklık Takibi

Proses sonucunda t-HCH izomerleri ve parçalanma ürünlerinin analizi için mekanokimyasal deklorinasyon işlemine maruz bırakılan örnekler *n*-hegzan ile 4 saat 200 rpm’de yatay çalkalayıcıda karıştırılarak ekstrakte edilmiştir. Ekstraktan alınan 1 µL hacimli numuneler GC-ECD’de analiz edilmiştir. Yüksek saflıkta helyum (He, %99,999) 2,0 ml/dk sabit akışta taşıyıcı gaz görevi görmüştür. t-HCH izomerleri ve parçalanma ürünlerinin miktar tespiti için alıkonma süreleri referans materyaller ile karşılaştırılmış ve konsantrasyonları her bir pik alanının interpolasyonu ile hesaplanmıştır. t-HCH’in deklorinasyon veriminin hesaplanması amacıyla Bölüm 4.1.1.2’de verilen Denklem 4.1 kullanılmıştır. Muhtemel parçalanma ürünleri ayrıca Headspace GC-MS’de kalitatif olarak tespit edilmiştir.

Organik klorun mineralize edilerek suda çözünür klorür iyonuna dönüşümünün belirlenmesi amacıyla, Bölüm 4.1.1.3’de belirtilen cihazlar ve Denklem 4.2 kullanılmıştır. Kontrol deneyi olarak mekanokimyasal proses başlangıcındaki örneklerden de numuneler alınarak klorür iyonu analizleri gerçekleştirilmiştir.

Lokal elemental veriler SEM-EDS ile incelenmiş ve sonuçlar 3 okumanın ortalaması olarak verilmiştir. Numunelerdeki kütle kayıpları termogravimetrik (TG) ve enerji

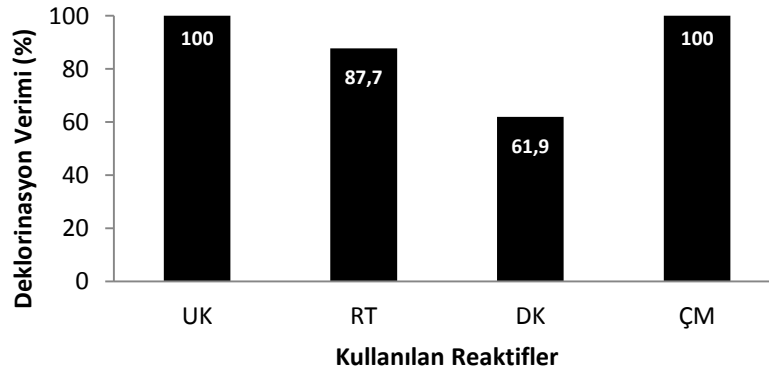
değişimi diferansiyel termal analizler (DTA) TGA 4000 (Perkin Elmer, Massachusetts, ABD) ile belirlenmiş ve mekanokimyasal proses sırasındaki sıcaklık artışları da termal kamera (Ti450, Fluke, Ho Chi Minh City, Vietnam) ile takip edilmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27 TG analiz cihazı ve termal kamera

4.3.2 Kinetik Çalışmalar

Reaktif bazında 600 dk. sonunda elde edilen deklorinasyon verimleri birbirinden farklı olup, Şekil 4.28’de kullanılan reaktiflere ait t-HCH deklorinasyon verimleri sunulmuştur.

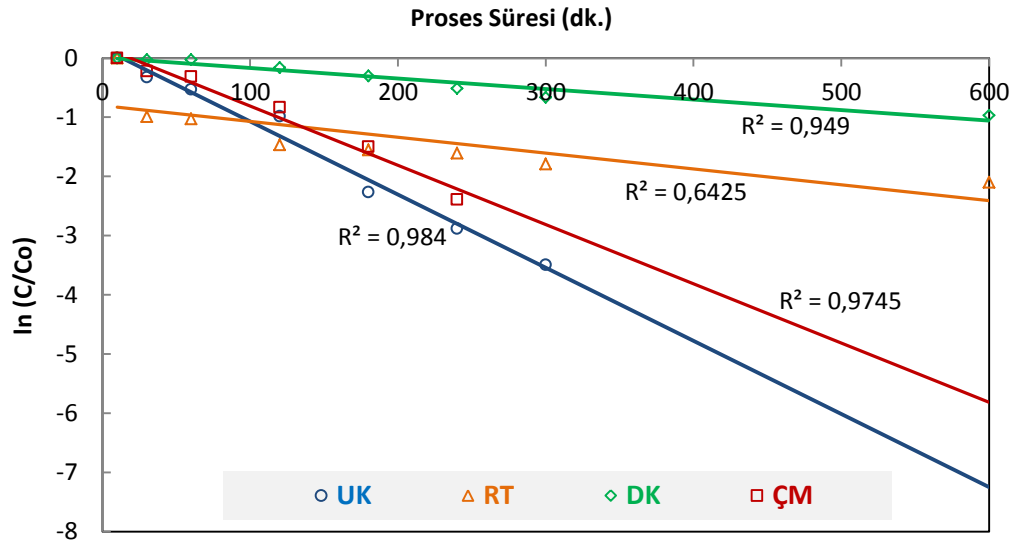


Şekil 4.28 Farklı reaktifler kullanılarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri

UK ve ÇM (300 dk.) kullanımı durumunda t-HCH deklorinasyonu 600 dk. sonunda %100’e ulaşırken, RT kullanımı durumunda ise ortamda hala %12,3 ve DK kullanımı durumunda da ortamda %38,3 t-HCH bulunmaktadır.

t-HCH deklorinasyon hızlarına bağlı olarak yürütülen kinetik çalışmalar, parçalanmanın yalancı birinci derece (pseudo-first order) kinetik modeli takip ettiğini göstermektedir. Yalancı birinci derece kinetik model sonuçları Şekil 4.29’da verilmiş ve zamana karşı elde edilen veriler de Çizelge 4.9’da sunulmuştur. Doğrusal korelasyon katsayıları UK için 0,984, RT için 0,6425, DK için 0,949 ve ÇM için 0,9745’dir. Elde edilen veriler RT dışında ki atıkların t-HCH deklorinasyonunda yalancı birinci derece kinetik modele

uyduklarını göstermektedir. Kullanılan atık reaktifler içerisinde UK en hızlı HCH deklorinasyon kinetiğine sahip olan reaktiftir. t-HCH deklorinasyonu için hesaplanan hız sabitleri UK için $0,0124 \text{ dk}^{-1}$, RT için $0,0027 \text{ dk}^{-1}$, DK için $0,0018 \text{ dk}^{-1}$ ve ÇM için $0,01 \text{ dk}^{-1}$ dir.



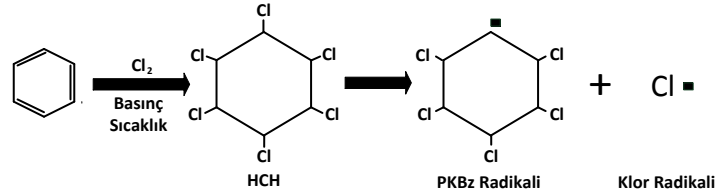
Şekil 4.29 t-HCH deklorinasyonu için yalancı birinci derece kinetik grafiği

Çizelge 4.9 Kullanılan atık reaktif bazında yalancı birinci derece kinetik verileri

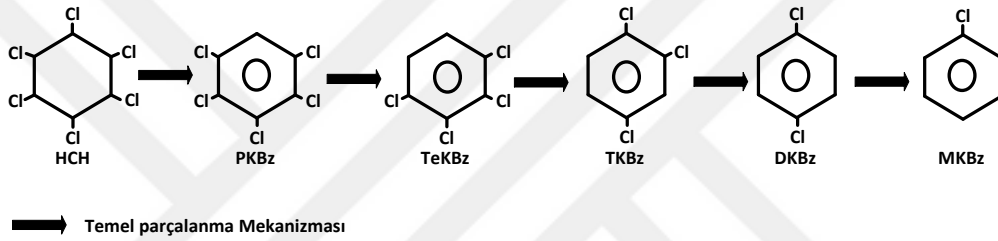
Süre	UK	RT	DK	ÇM
dk	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$	$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$
10	0	0	0	0
30	-0,326	-0,988	-0,026	-0,223
60	-0,529	-1,025	-0,029	-0,312
120	-0,984	-1,464	-0,160	-0,833
180	-2,265	-1,554	-0,303	-1,497
240	-2,879	-1,603	-0,513	-2,389
300	-3,490	-1,792	-0,664	-
600	-	-2,100	-0,965	-
Hız Sabiti	0,0124	0,0027	0,0018	0,01
R²	0,984	0,6425	0,949	0,9745

Mekanokimyasal deklorinasyon prosesinde yer alan spesifik mekanizma, reaktif olarak kullanılan materyaller içerisinde bulunan oksit yapılarının kırılması ve mekanik aktivasyonu sonucunda serbest radikallerin veya iyonların (reaktif türler) oluşmasıdır [167]. t-HCH'in deklorinasyonu radikalik bir proses olup, deklorinasyon işlemi

sonucunda t-HCH'in parçalanarak düşük klorlu izomerlere dönüştüğü tahmin edilmektedir. Radikalik reaksiyon hipotezine ilişkin örnek gösterim Şekil 4.30'da ve muhtemel parçalanma mekanizması da Şekil 4.31'de sunulmuştur. Parçalanma mekanizması kullanılan reaktifler için ortak olup, reaktif bazında etkilenmesi beklenmemektedir.



Şekil 4.30 t-HCH'dan klor radikalinin ayrılması



Şekil 4.31 Muhtemel parçalanma mekanizması

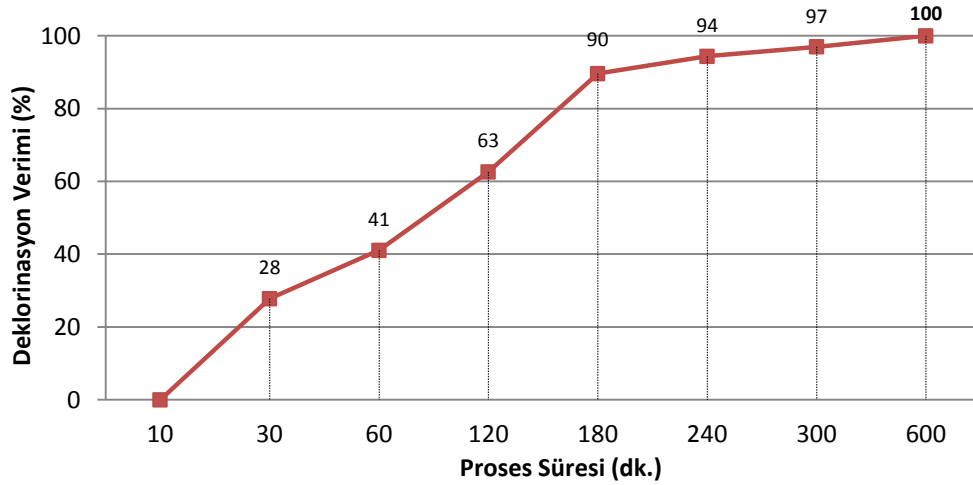
4.3.3 Uçucu Kömür Külü (UK) ile Deklorinasyon

Çalışmada kullanılan UK temel olarak; feldispat, kuvars (SiO_2), kireç (CaO), anhidrit (CaSO_4), akermanit ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$) ve hematit (Fe_2O_3)'den oluşmakta olup, UK'ya ait Rietveld metoduyla gerçekleştirilen kantitatif faz (minerolojik) ve yarı kantitatif element analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Aşağıda verilen elementler dışında iz miktarda Mg, Na, P, Ti, Cr, Mn, Ni, Zn, Zr ve Ba elementleri de bulunmaktadır.

Çizelge 4.10 UK'ya ait XRD ve XRF analiz sonuçları

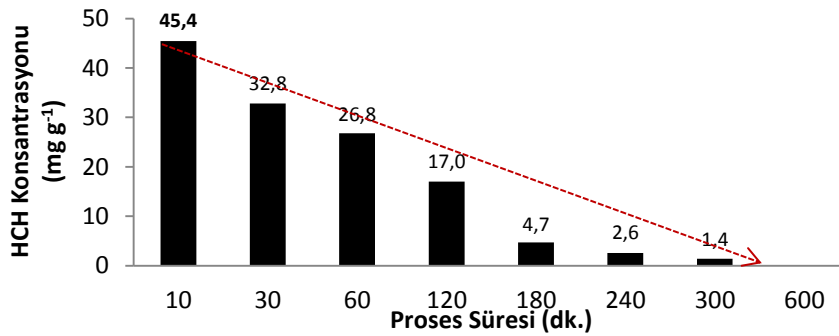
XRD	Bileşik	PDF No	İçerik (%)	XRF	Element	İçerik (%)
	Feldispat	-	42,5		O	44,731
	SiO_2	4-5-4494	22,2		Si	18,523
	CaO	4-11-8430	12,7		Ca	16,997
	CaSO_4	37-1496	10,8		Al	10,897
	$\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$	1-82-3033	8,1		S	3,058
	Fe_2O_3	33-664	3,7		Fe	2,455

t-HCH deklorasyonu amacıyla yüksek hızlı gezegen hareketli bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilen deneyler ilk aşamada 600 dk. boyunca sürdürülmüş ve verimin kademeli olarak arttığı görülmüştür. Proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorasyon verimleri Şekil 4.32’de sunulmuştur. Proste 180 dk. sonunda deklorasyon hızı azalırken, 180 dk. sonunda %90 ve 600 dk. sonunda da %100 t-HCH deklorasyon verimine ulaşılmıştır.



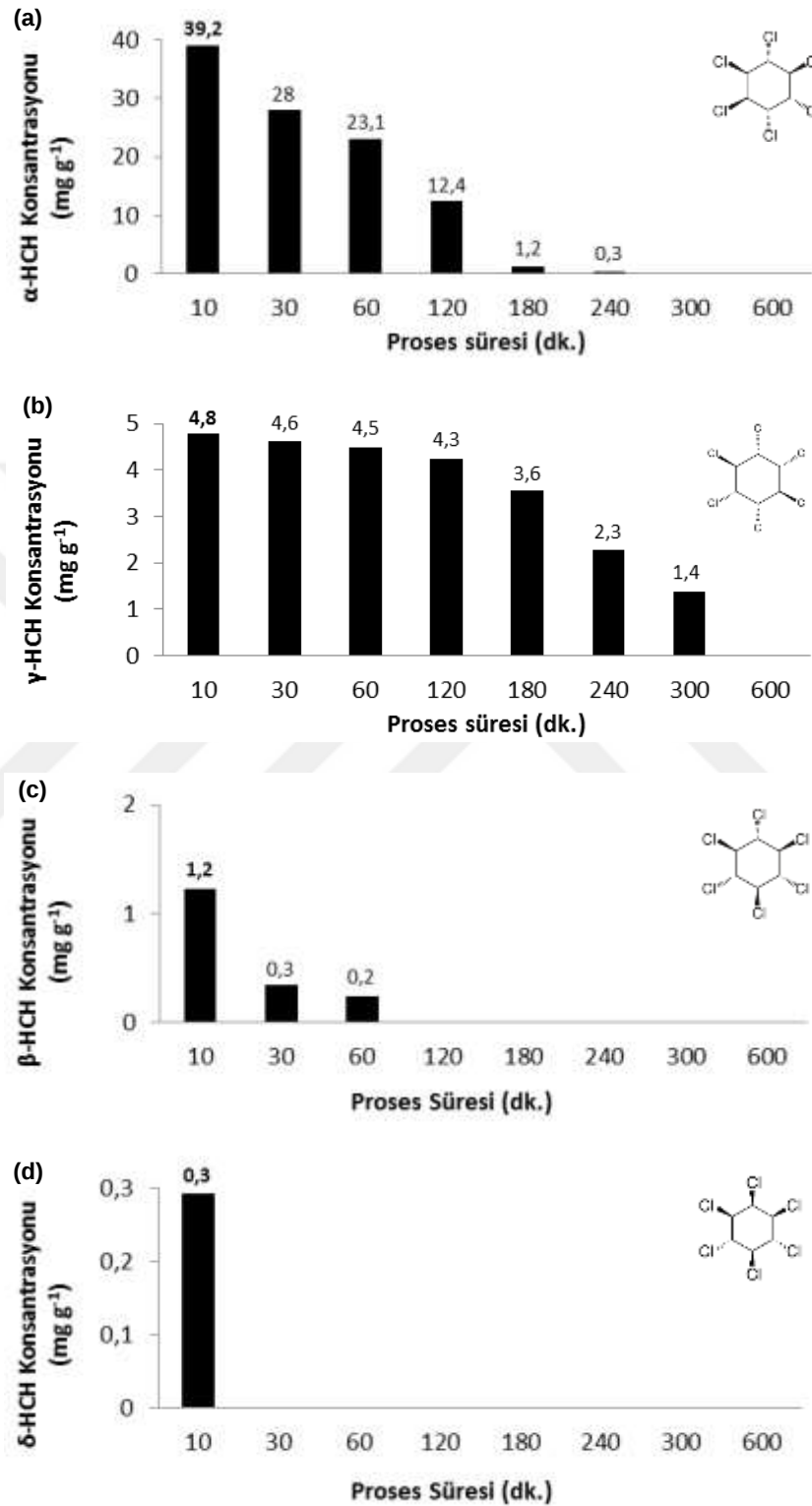
Şekil 4.32 UK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklорasyon verimleri (%)

Proses başlangıcında $45,4 \text{ mg g}^{-1}$ olan t-HCH konsantrasyonu 600 dk. sonunda tamamen giderilmiştir. Bu durum herhangi bir şekilde proses süresince t-HCH izomerlerinin tekrar oluşmadığını ispatlamaktadır. Proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.33’de verilmiştir. t-HCH izomerlerinin deklорasyonu açısından; δ -HCH 30 dk., β -HCH 120 dk., α -HCH 300 dk. ve γ -HCH 600 dk. içerisinde tamamen parçalanmıştır.



Şekil 4.33 UK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim

Proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.34’de verilmiştir.

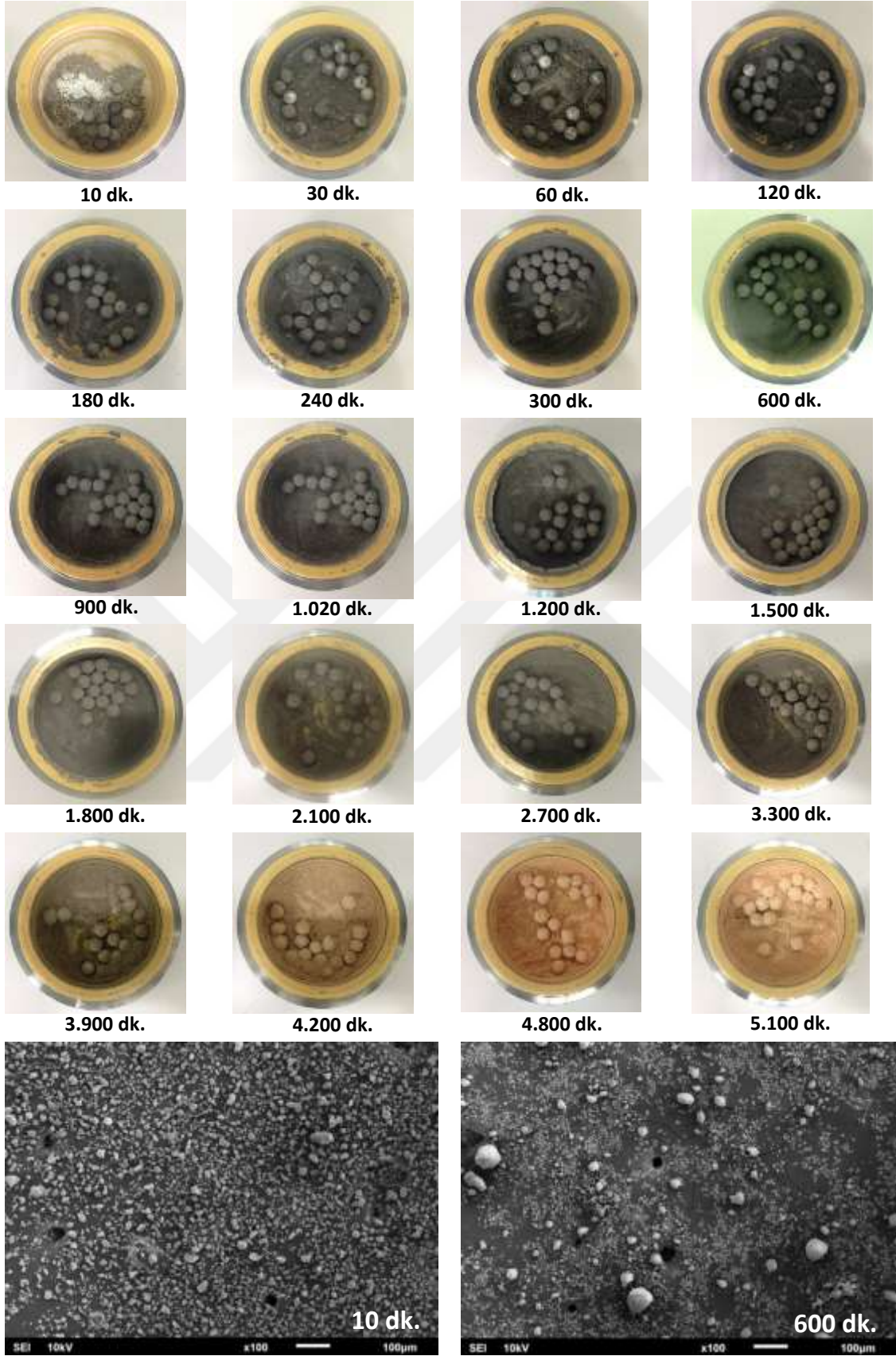


Şekil 4.34 UK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α-HCH, (b) γ-HCH, (c) β-HCH ve (d) δ-HCH

Reaksiyon sonuçlarına göre, UK kullanımı durumunda deklorinasyon hızının t-HCH izomerleri arasında δ -HCH > β -HCH > α -HCH > γ -HCH şeklinde değiştiği tespit edilmiştir. Bu durumda γ -HCH deklorinasyona en dirençli izomer olup, δ -HCH ise en dirençsiz izomer durumundadır.

t-HCH izomerlerinin tamamen parçalandığı 10-600 dk. aralığında gerçekleştirilen SEM-EDS analizleri, Cl içeriğinin proses başlangıcında %0,93 ve tam parçalanmanın gerçekleştiği 600 dk. sonunda da %3,75'e yükseldiğini göstermiştir. Bunun sebebi deklorinasyon sonucunda organik molekülden ayrılan Cl elementinin ortamda daha fazla bulunmasıdır.

t-HCH izomerlerinin parçalanması sonucunda farklı parçalanma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Proses sonucunda zararsız parçalanma ürünlerinin elde edilmesi ve/veya organik maddelerin tamamen giderilmesi amacıyla proses süresi 5.100 dk.'ya kadar uzatılmıştır. Düşük klorlu parçalanma ürünlerinin miktar tayinleri GC- μ ECD'de ve diğer parçalanma ürünlerinin kalitatif tespiti de Headspace GC-MS'de gerçekleştirilmiştir. t-HCH deklorinasyonu ile birlikte kalıntı renkleri açık griden koyuya griye ve ardından da somon rengine dönüşmüştür. Proses sürülerine bağlı olarak elde edilen kalıntılara ait görüntüler Şekil 4.35'de verilmiştir.

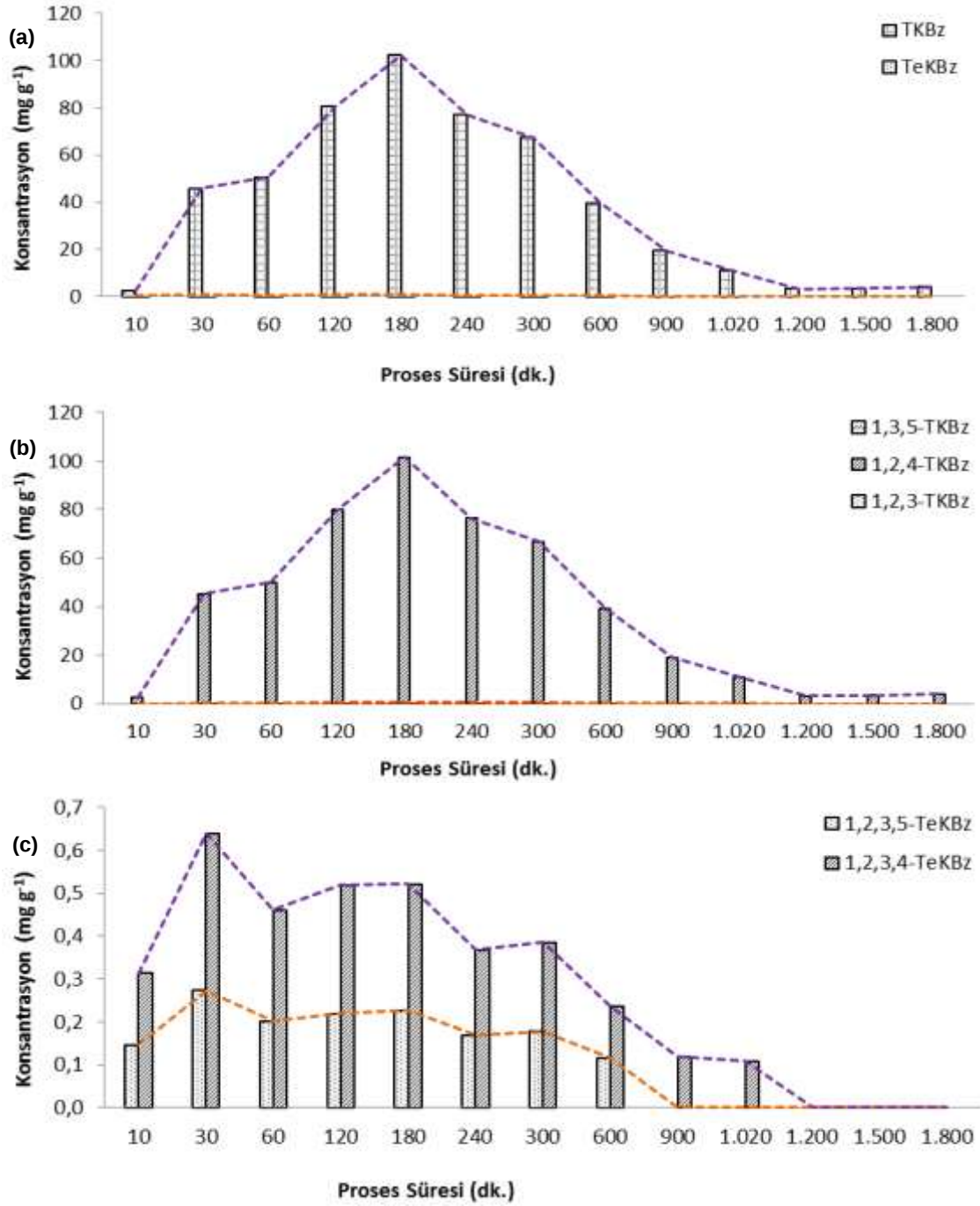


Şekil 4.35 UK kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler

GC- μ ECD analizleri, UK kullanımı sonucunda t-HCH'ın deklorasyonu ile düşük-klorlu DKBz, TKBz ve TeKBz izomerlerinin oluştuğunu göstermiştir. 10-1.800 dk. proses aralığında 1,3,5-TKBz, 1,2,4-TKBz, 1,2,3-TKBz, 1,2,3,5-TeKBz ve 1,2,3,4-TeKBz miktarları tespit edilen parçalanma ürünleridir. 1,2,4-TKBz proses boyunca en baskın izomer olup, 1,2 - 1,3-DKBz ve 1,2,4,5-TeKBz oluşumu ise tespit edilememiştir.

UK kullanımı durumunda proses süresi boyunca oluşan düşük klorlu benzen miktarları Şekil 4.36'da verilmiştir. TKBz ve TeKBz miktarları ilk 180 dk. boyunca artmış, ardından proses süresi ile birlikte azalmıştır. Tüm proses boyunca TKBz en baskın klorlu izomer olup, düşük klorlu izomer miktarları arasındaki kısmi değişimler deklorasyon reaksiyon adımlarını işaret etmektedir.

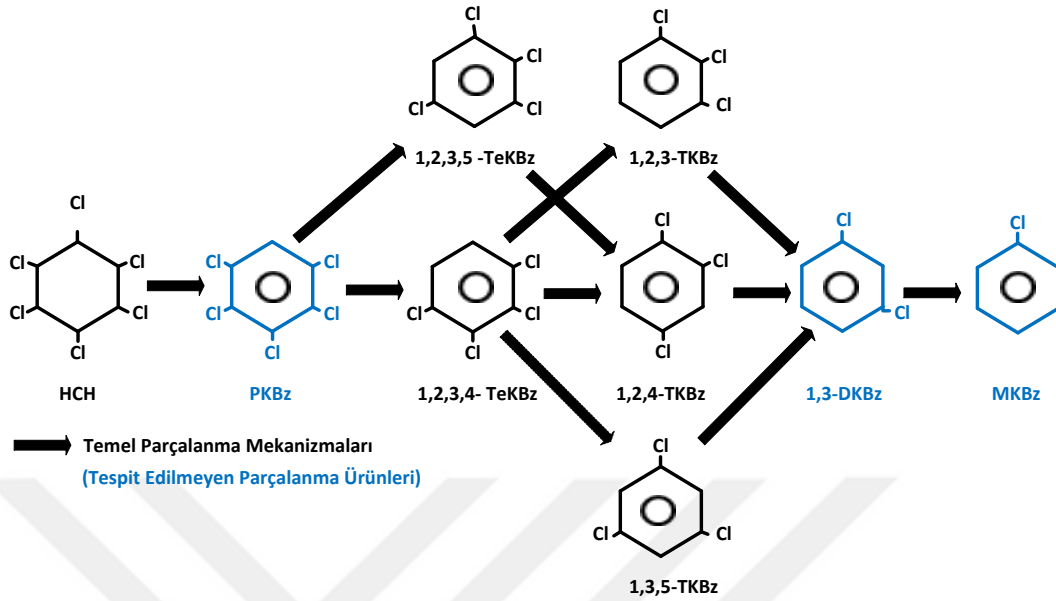




Şekil 4.36 UK kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri

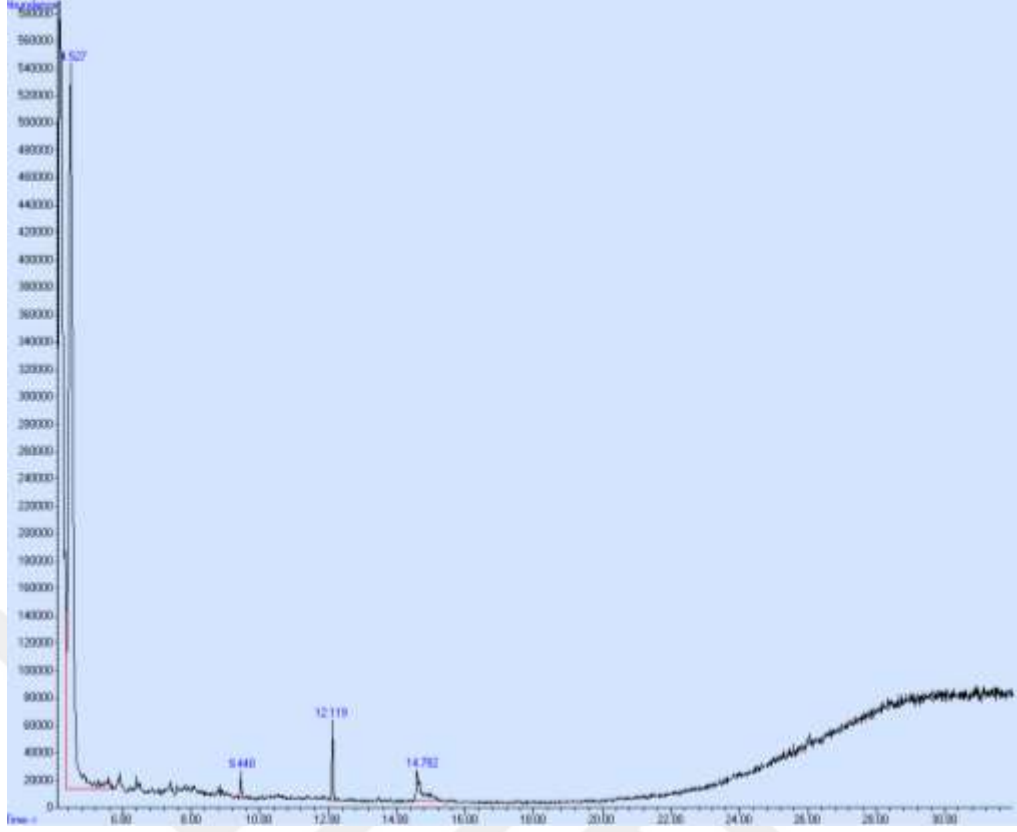
Düşük klorlu izomerler, numunelerin referans standartlarla karşılaştırılması ile belirlenmiştir. t-HCH deklorasyonunda GC- μ ECD'de ilk aşamada tespit edilemese de PeKBz, daha sonra sırasıyla TeKBz, TKBz ve yine tespit edilemese de MKBz olduğu tahmin edilmektedir. Klorlu benzen miktarları: 1,2,4-TKBz > 1,2,3-TKBz > 1,2,3,4-TeKBz

> 1,2,3,5-TeKBz > 1,3,5-TKBz şeklinde değişmektedir. Deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması Şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.37 UK kullanımı durumunda HCH’in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması

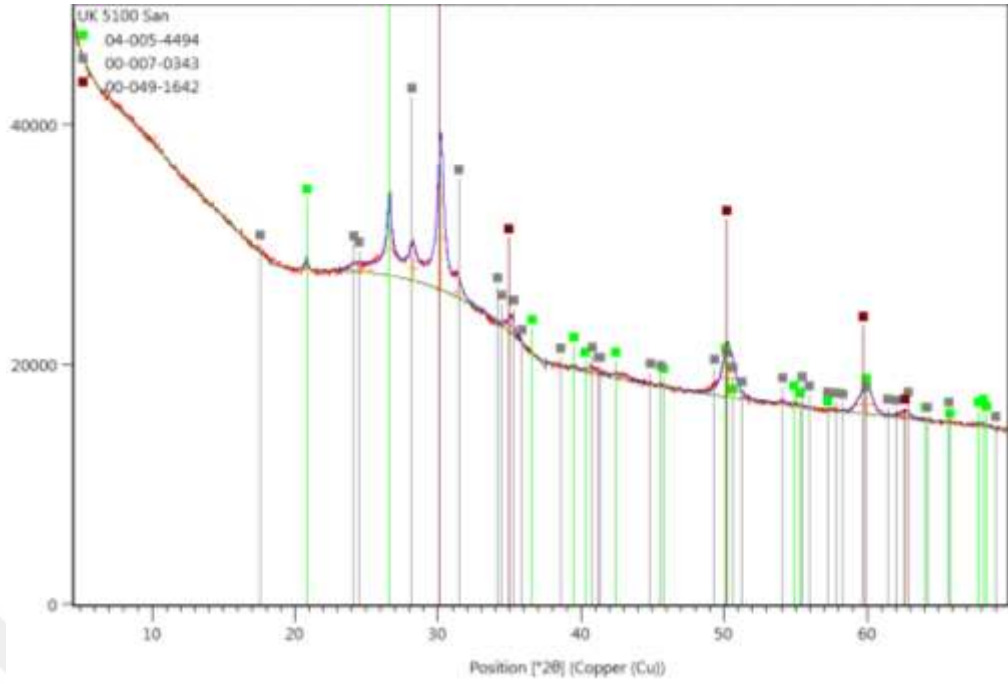
Tüm parçalanma ürünlerinin GC- μ ECD’de tespit edilememesi ihtimali göz önünde bulundurularak son kalıntının Headspace GC-MS analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu noktada proses hiçbir parçalanma ürününün bulunmadığı 5.100 dk.’ya kadar uzatılmıştır. Tüm parçalanma ürünlerinin elimine edilmesi ile birlikte proses sonlandırılmış ve elde edilen son kalıntıda XRF, XRD, Rietveld ve TG analizleri de diğer analizlere ilave olarak gerçekleştirilmiştir. Proses süresinin uzatılması sonucunda elde edilen kalıntıya ait Headspace GC-MS analizine ait kromatogram Şekil 4.38’de verilmiştir.



Şekil 4.38 UK kullanımı durumunda elde edilen son proses kalıntısına ait Headspace GC-MS kromatogramı

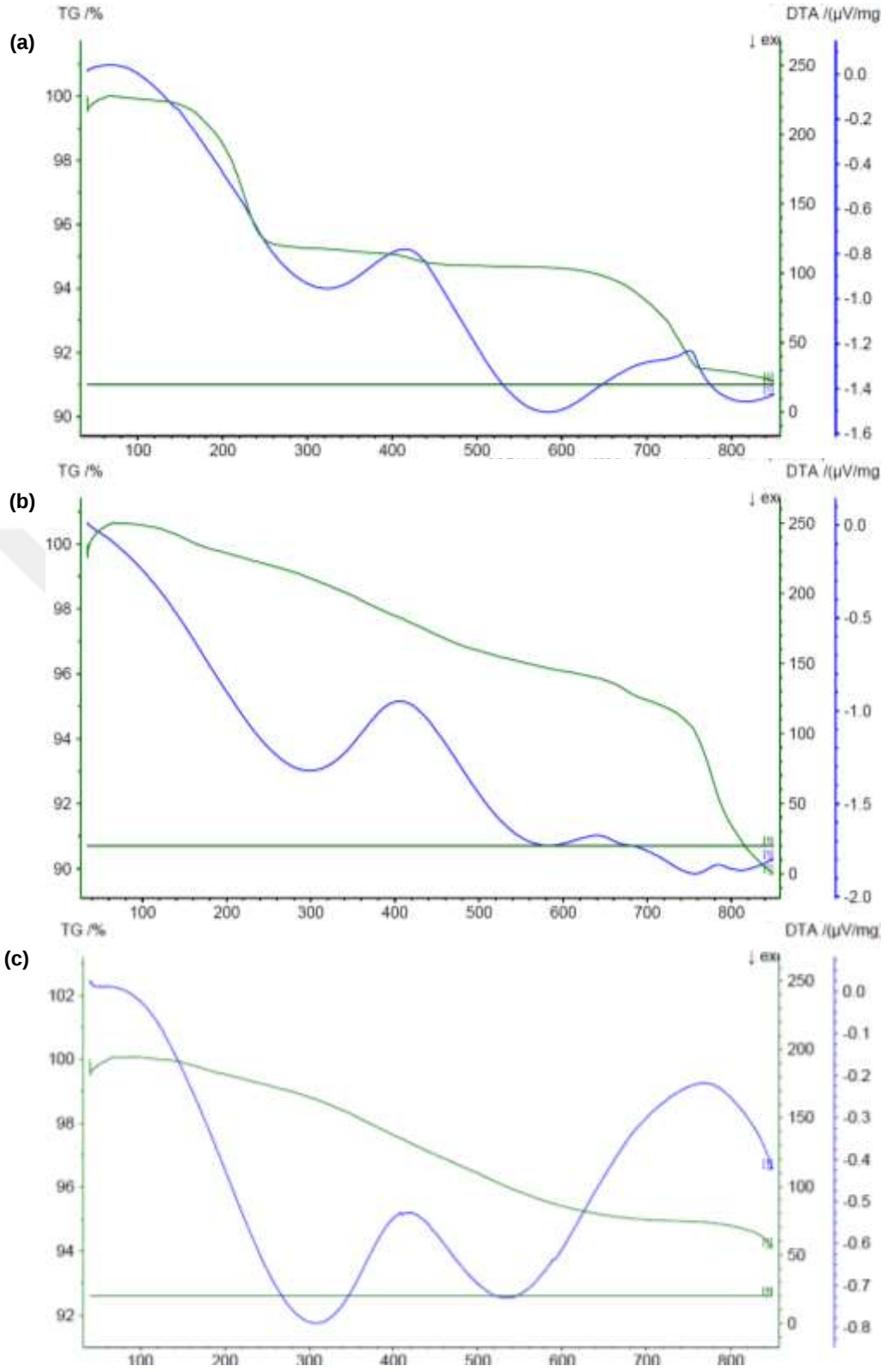
Kromatogram incelendiğinde 9,44 dk., 12,119 dk. ve 14,782 dk.'da sadece kolon dolgu malzemeleri tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri 5.100 dk sonunda oluşan kalıntının %94,55 amorf yapıda olduğunu ve kristal fazda %3,19 oranında tazheranit (ZrO_2 , Kart No: 00-049-1642), %0,21 oranında baddeleyit (ZrO_2 , Kart No: 00-007-0343) ve %2,05 oranında kuvars (SiO_2 , Kart No: 04-005-4494) bulunduğunu göstermiştir. Proses başlangıcında ortamda ZrO_2 bulunmamasıyla birlikte uzayan proses süresi sonucunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO_2 'nin ortama karıştığı tespit edilmiştir. Rietveld analizine ait görüntü Şekil 4.39'da verilmiştir.



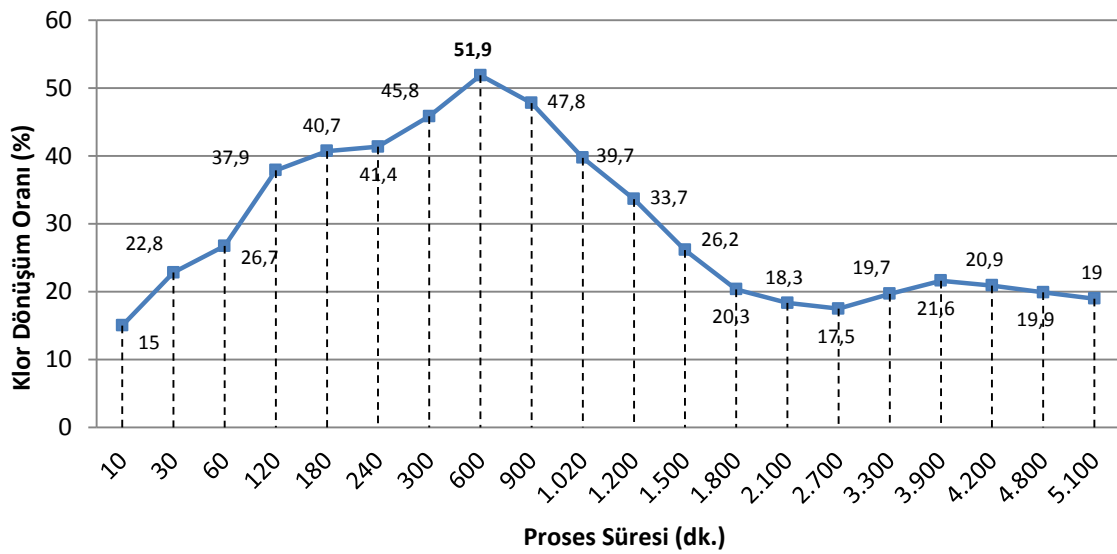
Şekil 4.39 UK kullanımı durumunda son kalıntının Rietveld analiz sonucu

Son proses kalıntısı içerisinde çalışmanın hedefinde olan herhangi bir organik bileşik madde bulunmadığı TG sonuçlarıyla da desteklenmiştir. Şekil 4.40’da görüldüğü üzere 850°C’ye kadar gerçekleştirilen TG analizinde belirgin bir kütle kaybı oluşmamıştır. 10. dk.’ya ait kalıntıda 260°C’ye kadar yaklaşık %4,6’lık kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu miktar başlangıçta oranı %5 olan t-HCH’in termal parçalanmasına karşılık gelmektedir. Sonuçlar son kalıntıda t-HCH’in tamamen deklorinasyona uğrayarak inorganik forma dönüştüğünü tekrar göstermiştir. Grafikte 620-760°C aralığındaki kaybın ise piroliz ya da kalıntıda bulunan inorganik ürünlerin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



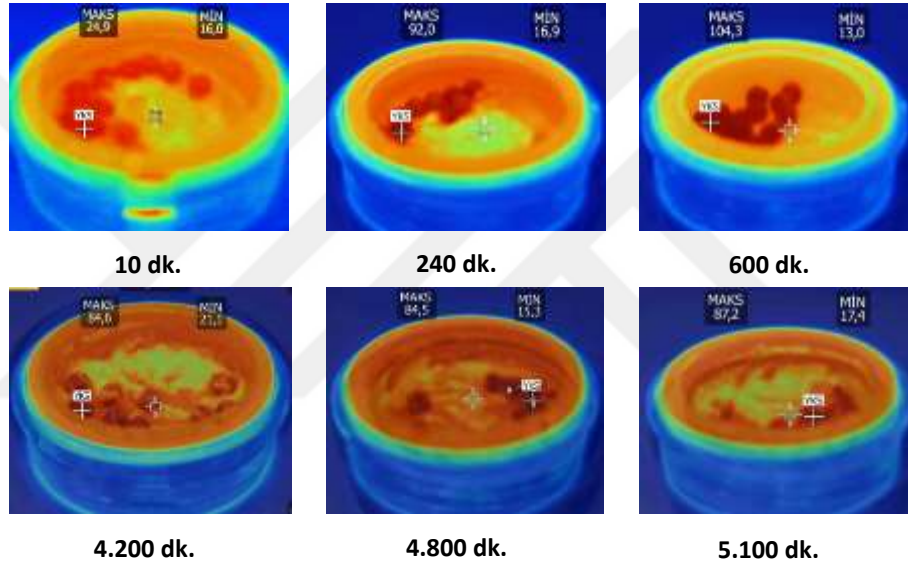
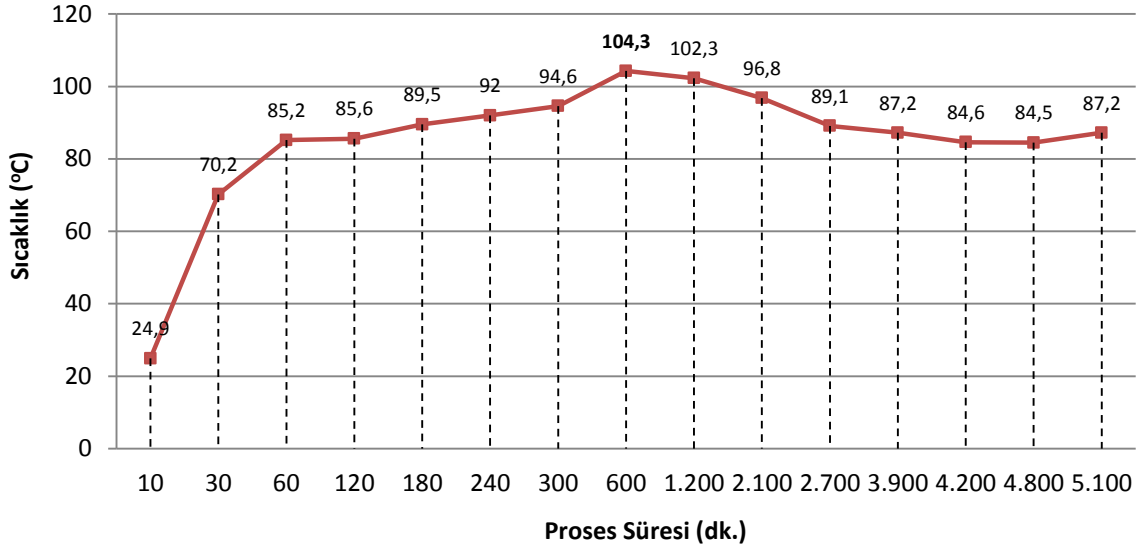
Şekil 4.40 UK kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait TG analiz sonuçları: (a) 10 dk., (b) 1.200 dk. ve (c) 5.100 dk.

Deklorinasyon verimi dışında t-HCH’da bulunan organik klorun koparak, klorür iyonu oluşturması da t-HCH’in parçalanmasının değerlendirilmesinde kullanılan diğer önemli bir parametredir. Şekil 4.41’de proses süresine bağlı olarak toplam klor muhteviyatı içerisindeki klorür iyonu (klor dönüşüm) oranları verilmiştir. Proses süresi ile birlikte 600 dk.’ya kadar klorür iyonu oranları artmış ancak bu süreden sonra azalma eğilimi göstererek 1.800 dk.’dan sonra proses sonuna kadar yaklaşık olarak %20’de stabil kalmıştır. Klor muhteviyatının %100 oranında klorür iyonuna dönüşmemesi literatürle benzer olmakla birlikte azalma eğiliminin klorun amorf yapıya geçmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.41 UK kullanımı durumunda klorür oranı değişimi

Mekanokimyasal reaksiyonlar kendi kendini destekleyen reaksiyonlar olup, farklı atomlar arasında bağ kurulması sonucunda oluşan termal enerji girdileri tarafından desteklenmektedir [168]. Bu sebeple, t-HCH’in deklorasyonu sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri proses boyunca takip edilmiş ve elde edilen verilerle birlikte örneklere ait termal kamera görüntüleri Şekil 4.42’de verilmiştir. Sonuçlar sıcaklığın t-HCH izomerlerinin tamamen parçalandığı 600 dk. sonunda maksimum değere (104,3 °C) ulaşıldığını ve ardından azalma eğilimine girerek 4.200 dk.’dan sonra stabil kalmaya başladığını göstermiştir. Bu durum proses sırasında reaksiyona giren organik bileşik tipi ve miktarına bağlı olarak sıcaklığın değiştiğini ve deklorasyon sırasında sıcaklığın önemli olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.42 UK kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimi ve örnek termal kamera görüntüleri

Mevcut sıcaklık trendi t-HCH'nin deklorinasyon ürünleri olan klorlu benzenlerin uçucu hale gelmesi için yeterli değildir. Bu durum klor elementinin amorf yapıda bulunduğunu desteklemektedir. Klorlu benzenlere ait kaynama noktaları Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 Klorlu benzenlerin kaynama noktaları [169]

Klorlu Benzenler	Kaynama Noktası (°C)	Klorlu Benzenler	Kaynama Noktası (°C)
C_6H_5Cl	132	1, 2, 4 $C_6H_3Cl_3$	214
1, 2 $C_6H_4Cl_2$	179	1, 2, 3 $C_6H_3Cl_3$	218-219
1, 3 $C_6H_4Cl_2$	172-173	1, 2, 3, 5 $C_6H_2Cl_4$	246
1, 3, 5 $C_6H_3Cl_3$	208	1, 2, 3, 4 $C_6H_2Cl_4$	254

Fiziksel ve kimyasal analizlere ilave olarak, ayrıca mekanokimyasal deklorinasyon sonucunda proses sürelerine bağlı olarak oluşan kalıntıların biyolojik analizleride gerçekleştirilmiştir. Microtox® akut toksisite sonuçlarına göre 5.100 dk. sonunda oluşan proses kalıntısının toksisite derecesi “Az Toksik” olarak sınıflandırılmıştır. Proses sürelerine bağlı olarak elde edilen toksisite değerlendirmesi Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 UK ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi

Proses Süresi (dk.)	10	900	2.100	3.900	4.200	5.100
EC ₅₀ (%)	-	10,08	22,04	45,07	48,82	124
TU=(1/EC ₅₀)*100	-	9,92	4,53	2,218	2,04	0,8
Sınıf	4	2	2	2	2	1
Toksosite Derecesi	<i>Oldukça Toksik</i>	<i>Toksik</i>	<i>Toksik</i>	<i>Toksik</i>	<i>Toksik</i>	<i>Az Toksik</i>

Sonuç olarak; UK kullanımı durumunda 600 dk. içerisinde t-HCH izomerleri tamamen deklorinasyona uğrayarak parçalanmış, parçalanma sonucunda oluşan düşük klorlu ürünler 1.800 dk. içerisinde ve tüm organik bileşikler de 5.100 dk. sonunda %100 oranında giderilmiştir. Ayrıca, akut toksisite derecesi de “Oldukça Toksikten” → “Az Toksik” düşürülmüştür.

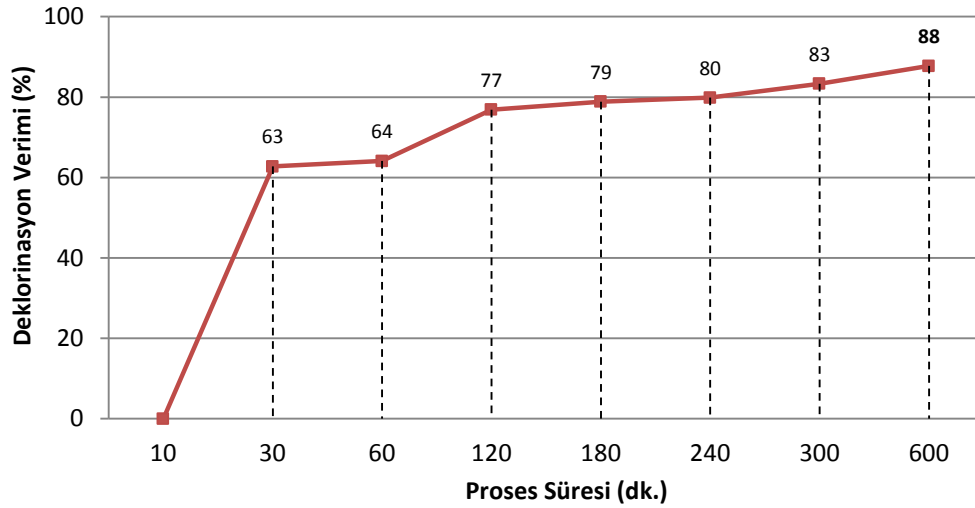
4.3.4 Refrakter Tuğla (RT) ile Deklorinasyon

Çalışmada kullanılan RT; kristobalit (SiO₂) ve diopsit (CaMg(SiO₃)₂)’den oluşmakta olup, RT’ye ait Rietveld metoduyla gerçekleştirilen kantitatif faz (mineralojik) ve yarı kantitatif element analiz sonuçları Çizelge 4.13’de verilmiştir. Aşağıda verilen elementler dışında RT’de iz miktarda P, S, K, Ti, Cr, Zn ve Zr elementleri de bulunmaktadır.

Çizelge 4.13 RT’ye ait XRD ve XRF analiz sonuçları

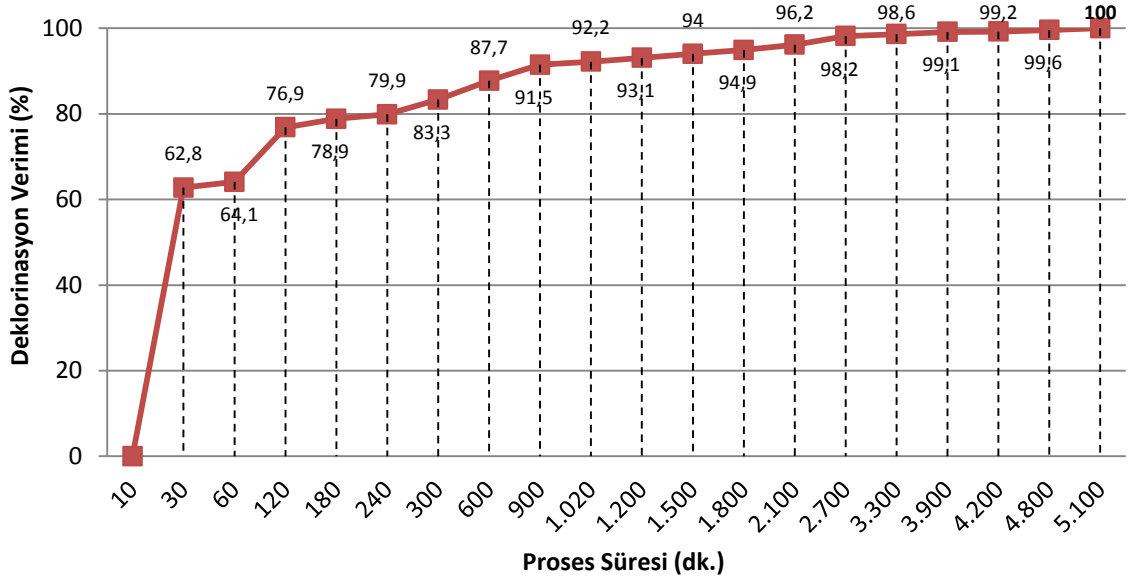
XRD	Bileşik	PDF No	İçerik (%)	XRF	Element	İçerik (%)
	SiO ₂	4-7-2134	98,2		O	52,837
					Si	45,703
					Ca	0,812
	CaMg(SiO ₃) ₂	17-318	1,8		Mg	0,325
					Al	0,097
					Fe	0,051

Deneyler ilk aşamada 600 dk. boyunca sürdürülmüş ve verimin kademeli olarak arttığı görülmüştür. Proses süresine bağlı olarak elde edilen deklorinasyon verimleri Şekil 4.43’de sunulmuştur. 10-30 dk. aralığında hızlı bir deklorinasyon verimi gözlemlenmiş ve 120 dk. sonunda deklorinasyon hızı azalırken, 180 dk. sonunda %79 ve 600 dk. sonunda da %88 HCH deklorinasyon verimine ulaşılmıştır.



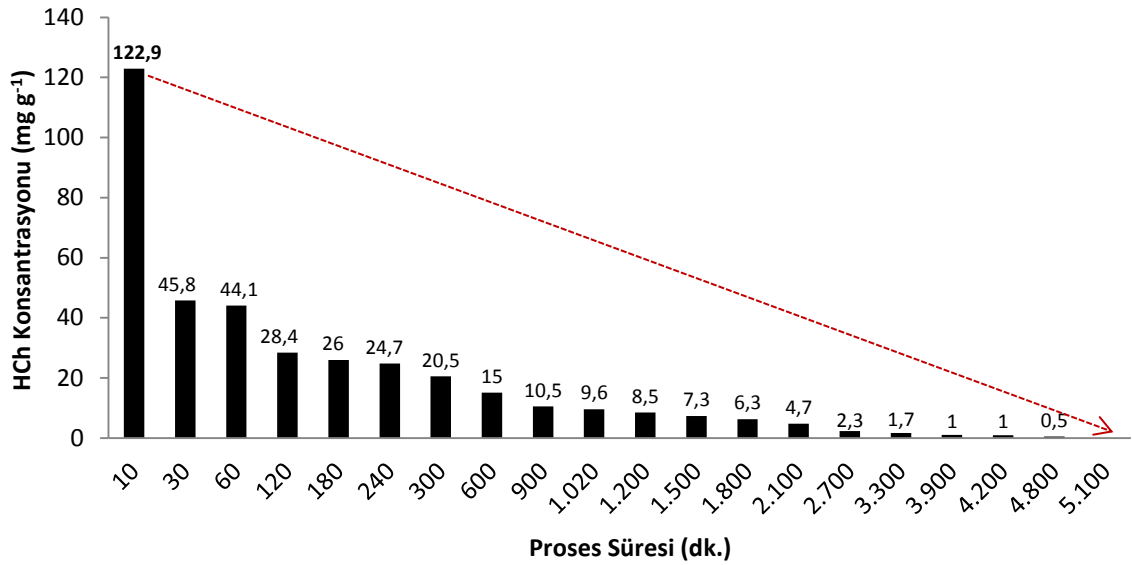
Şekil 4.43 RT kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%)

600 dk.’lık süre zarfında %100 t-HCH deklorinasyon verimi alınamaması sebebiyle proses süresi uzatılmış ve 5.100 dk. sonunda t-HCH izomerlerinin tamamen parçalandığı belirlenmiştir. Proseste 5.100 dk.’ya kadar elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri Şekil 4.44’de sunulmuştur. t-HCH’in deklorinasyonu amacıyla RT kullanımı durumunda özel bir mekanizmanın meydana geldiği düşünülmektedir. Bu mekanizma nedeniyle proses sırasında kristal yapıda meydana gelen çatlaklar neticesinde Si· ve Si-O· radikalleri üretilmektedir [167]. Başlangıçta şiddetli çatlak oluşumu sebebiyle radikal oluşumu artarken daha sonra radikal oluşumu yavaşlamaktadır [170]. Bu sebeple başlangıçta yüksek olan t-HCH deklorinasyon hızı 120 dk.’dan sonra azalmaktadır. Ayrıca SiO₂ proseste tek başına daha çok deklorinasyonu destekleyici reaktif olarak değil, öğütmeyi kolaylaştırıcı materyal gibi davranmaktadır. Bu sebeple HCH izomerlerinin deklorinasyonu UK’ya kıyasla çok daha uzun sürmüştür.



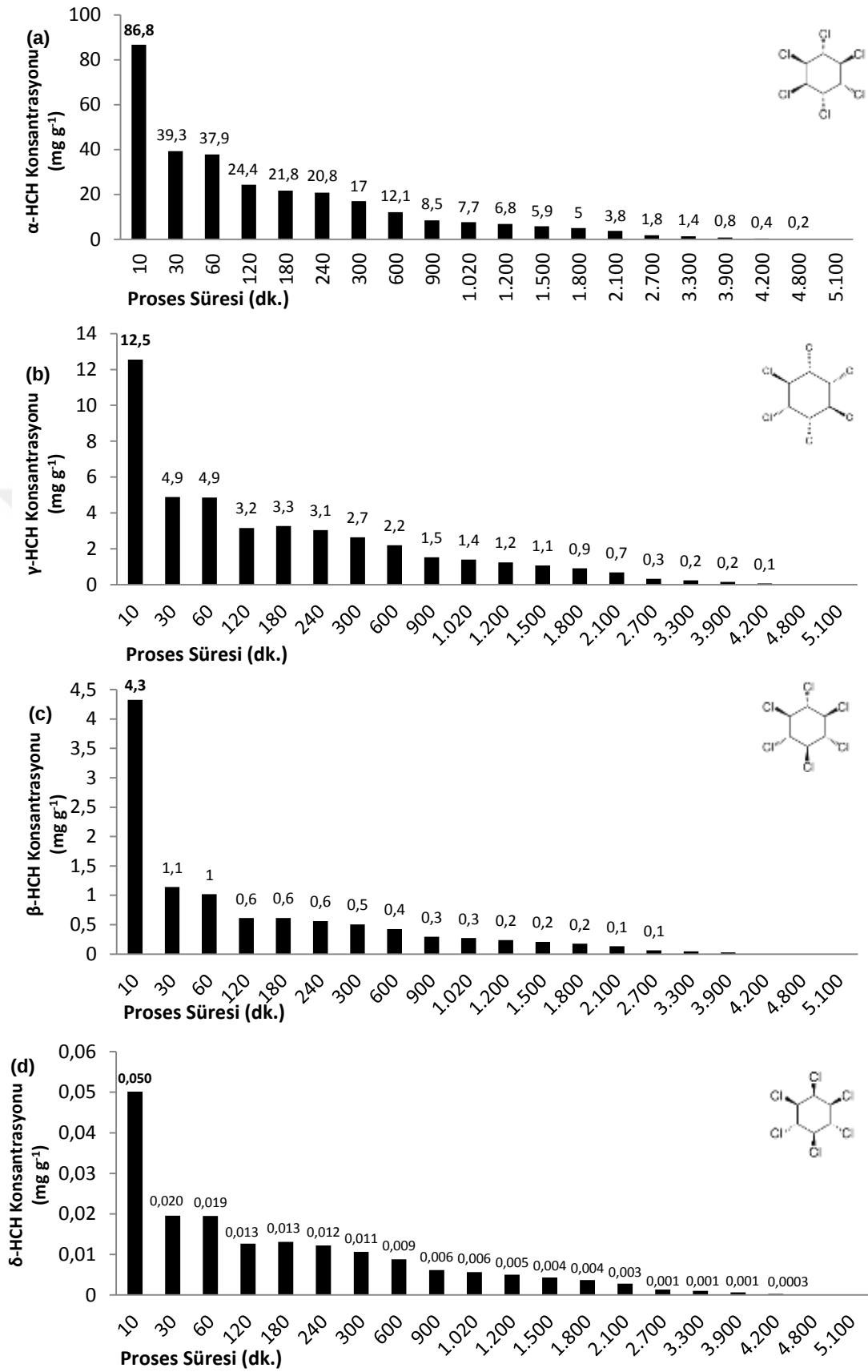
Şekil 4.44 RT kullanımı durumunda uzayan proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorasyon verimleri (%)

10 dk. sonunda $122,9 \text{ mg g}^{-1}$ olan t-HCH konsantrasyonu 5.100 dk. sonunda tamamen giderilmiştir. Proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.45’de verilmiştir. δ -HCH 3.900 dk., β -HCH 4.200 dk., γ -HCH 4.800 dk. ve α -HCH’da 5.100 dk. içerisinde tamamen parçalanmıştır.



Şekil 4.45 RT kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim

Proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.46’da verilmiştir.

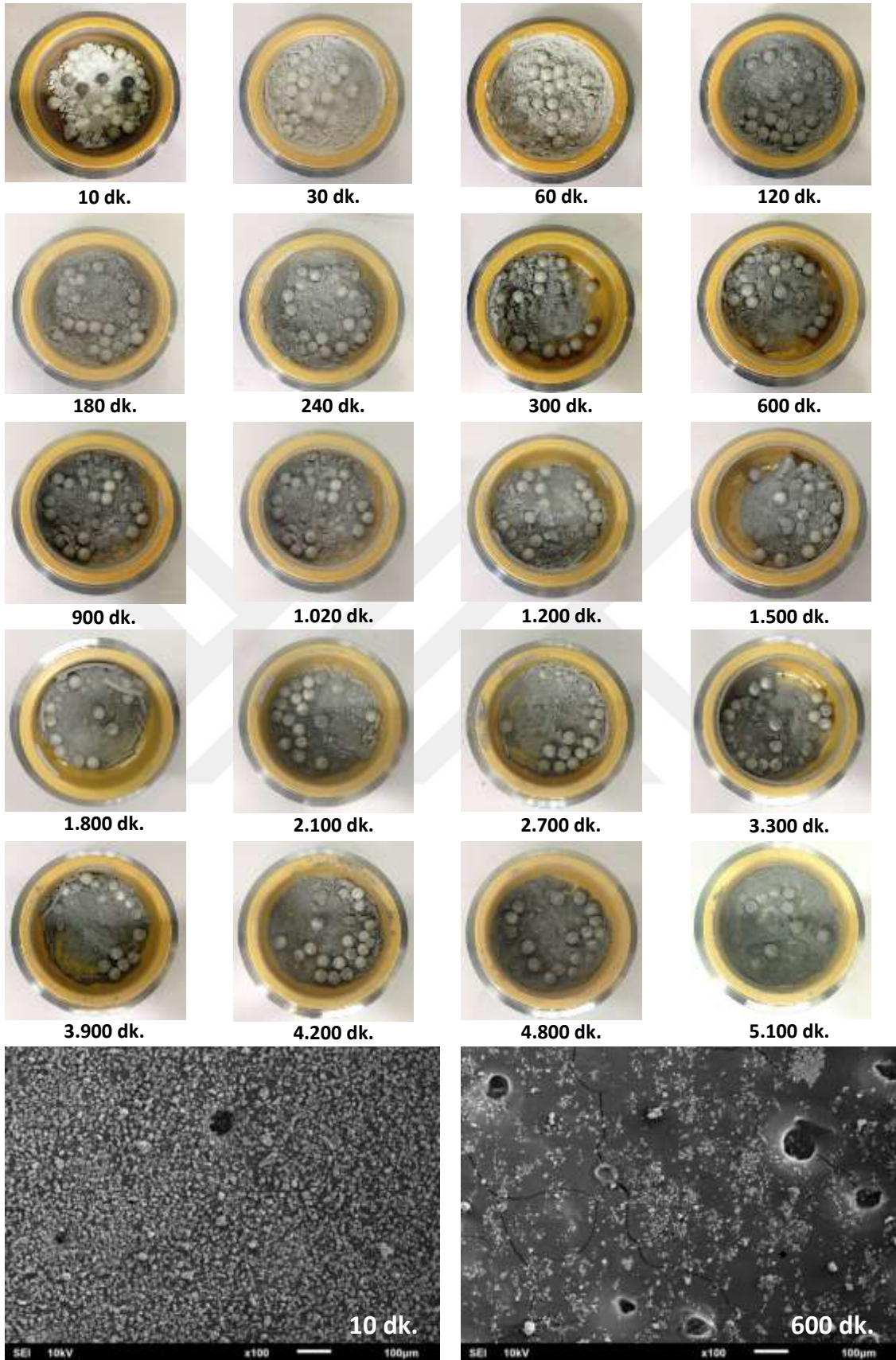


Şekil 4.46 RT kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α -HCH, (b) γ -HCH, (c) β -HCH ve (d) δ -HCH

Reaksiyon sonuçlarına göre; RT kullanımı durumunda t-HCH izomerleri arasındaki reaksiyon hızları sırasıyla; α -HCH > β -HCH > δ -HCH > γ -HCH şeklinde değişmektedir. t-HCH izomerlerinin parçalanması amacıyla ilk aşama olan 10-600 dk. aralığında gerçekleştirilen SEM-EDS analizleri, Cl içeriğinin proses başlangıcında %1,70 ve %88 oranında parçalanmanın gerçekleştiği 600 dk. sonunda da %2,08'e yükseldiğini göstermiştir. Bu değer UK kıyasla daha düşük olup, çok belirgin bir artış tespit edilmemiştir.

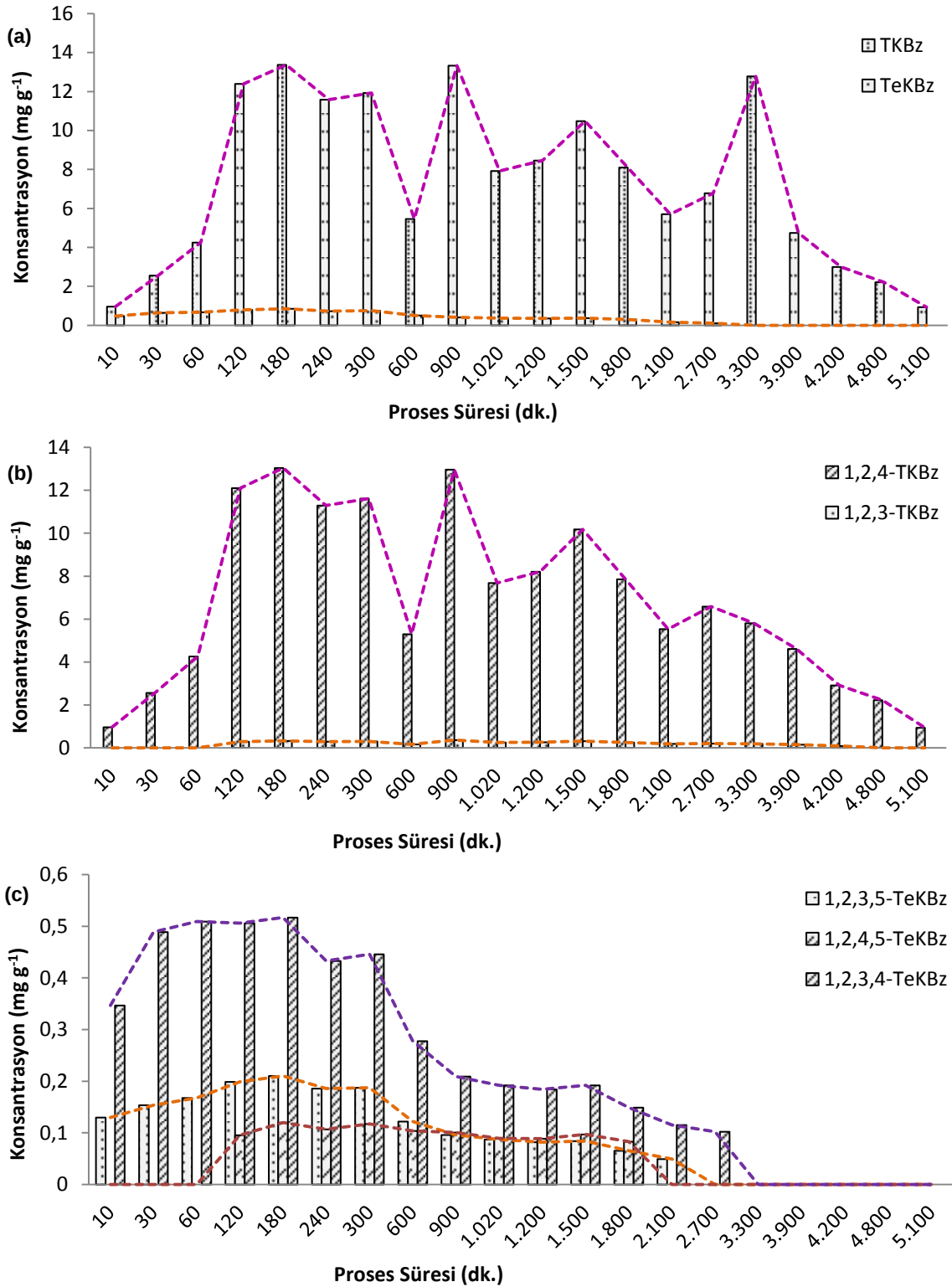
t-HCH izomerlerinin parçalanması sonucunda farklı parçalanma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Düşük klorlu parçalanma ürünlerinin miktar tayinleri GC- μ ECD'de ve diğer parçalanma ürünlerinin kalitatif tespiti de Headspace GC-MS'de gerçekleştirilmiştir. t-HCH deklorasyonu ile birlikte kalıntı renkleri koyuya griye ve ardından da açık griye dönüşmüştür. Proses sürülerine bağlı olarak elde edilen kalıntılara ait görüntüler Şekil 4.47'de verilmiştir.

GC- μ ECD analizleri RT kullanımı sonucunda t-HCH'in deklorasyonu ile düşük-klorlu (TKBz ve TeKBz) izomerlerin oluştuğunu göstermiştir. 10-5.100 dk. proses aralığında 1,2,4-TKBz, 1,2,3-TKBz, 1,2,3,5-TeKBz, 1,2,3,4-TeKBz ve 1,2,4,5-TeKBz miktarları tespit edilen parçalanma ürünleridir. 1,2,4-TKBz proses boyunca en baskın izomer olup, 1,2-1,3-DKBz ve 1,3,5-TKBz oluşumu ise GC- μ ECD'de tespit edilememiştir. RT kullanımı durumunda proses süresi boyunca oluşan düşük klorlu benzen miktarları Şekil 4.48'de verilmiştir.



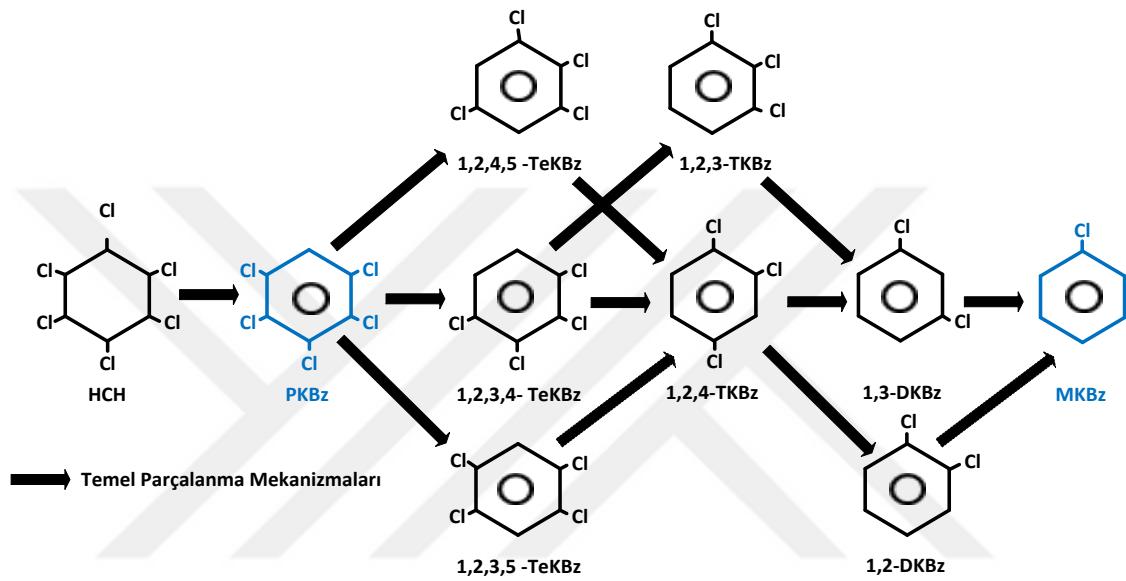
Şekil 4.47 RT kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler

TeKBz miktarları ilk 180 dk.'da ve TKBz miktarları da 180, 900 ve 3.300 dk.'da maksimum değerlere ulaşmıştır. Tüm proses boyunca TKBz en baskın klorlu izomer olup, proses boyunca 1,2,4-TKBz varlığı devam etmiştir.



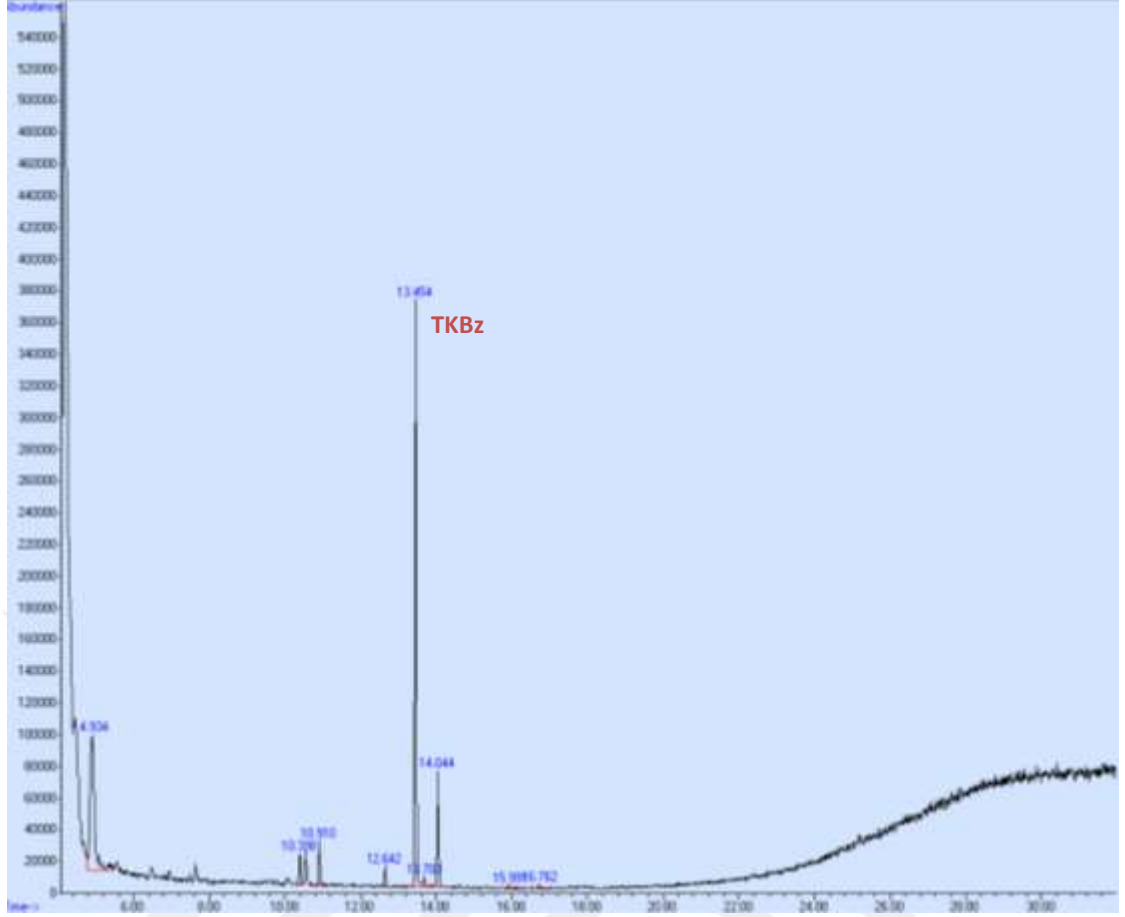
Şekil 4.48 RT kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri

Düşük klorlu izomerler, numunelerin referans standartlarla karşılaştırılması ile belirlenmiştir. t-HCH deklorinasyonunda ilk aşamada GC-μECD’de tespit edilemese de PeKBz, daha sonra sırasıyla TeKBz, TKBz ve yine tespit edilemese de MKBz olduğu tahmin edilmektedir. Klorlu benzen miktarları: 1, 2, 4- TKBz > 1, 2, 3, 4- TeKBz > 1, 2, 3- TKBz > 1, 2, 3, 5- TeKBz > 1, 2, 4, 5- TKBz şeklinde değişmektedir. Deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması Şekil 4.49’da verilmiştir.



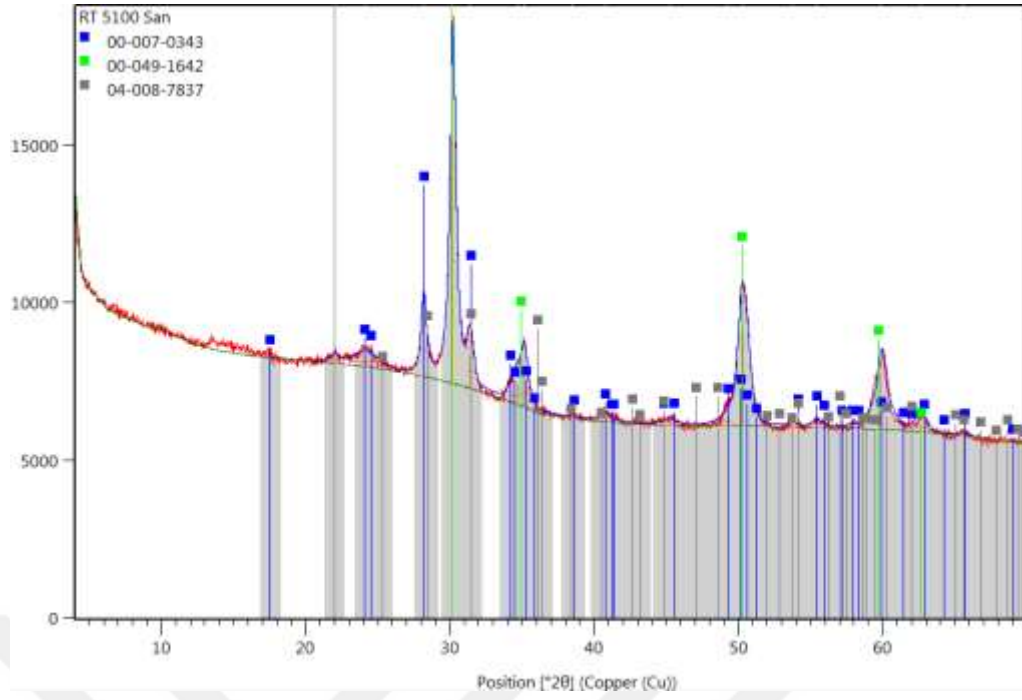
Şekil 4.49 RT kullanımı durumunda t-HCH’in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması

Tüm parçalanma ürünlerinin GC-μECD’de tespit edilememesi ihtimali göz önünde bulundurularak son kalıntının Headspace GC-MS analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu noktada proses 5.100 dk.’ya kadar uzatılmıştır. Proses süresinin uzatılması sonucunda elde edilen kalıntıya ait Headspace GC-MS analizine ait kromatogram Şekil 4.50’de verilmiştir.



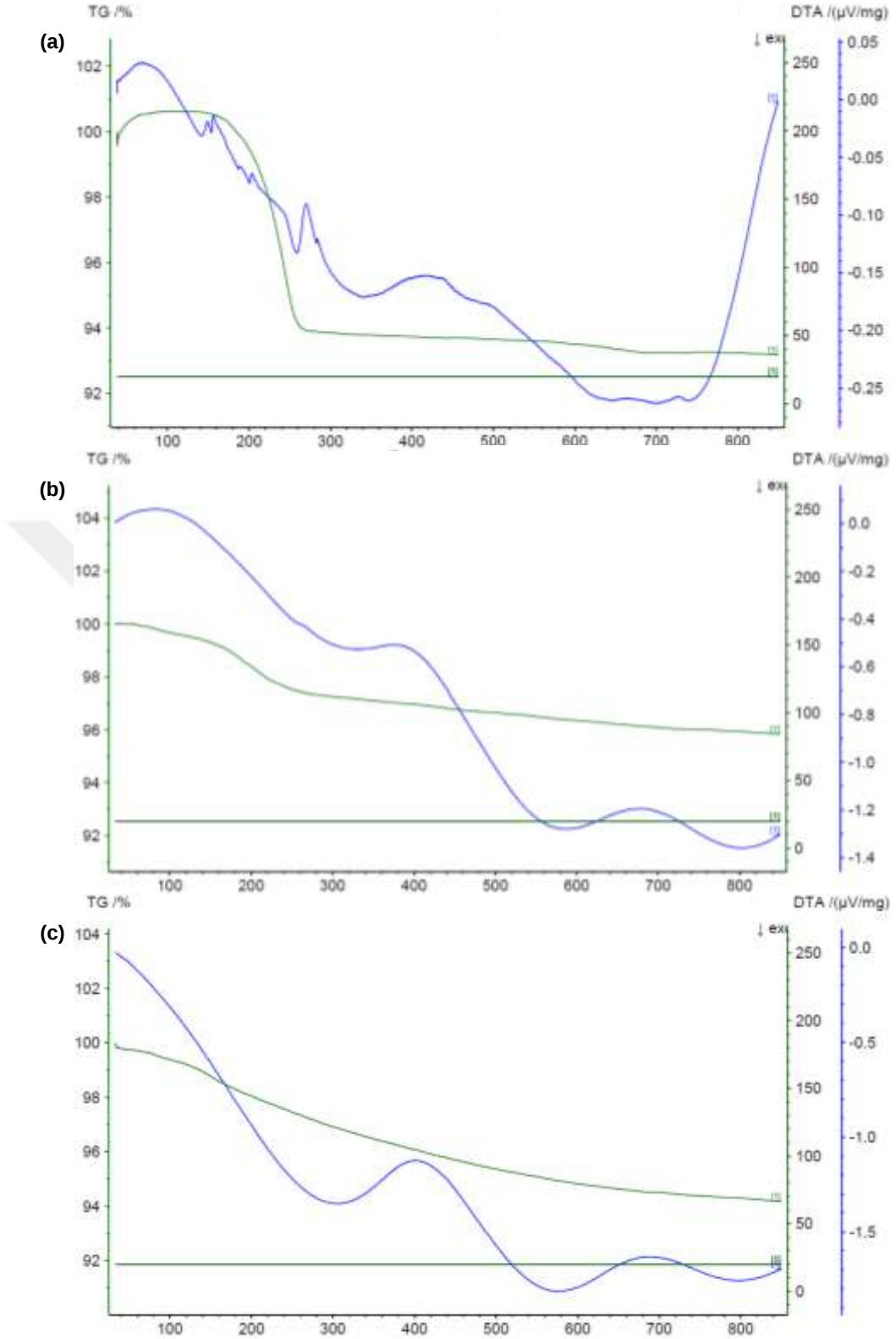
Şekil 4.50 RT kullanımı durumunda elde edilen son kalıntıya ait Headspace GC-MS kromatogramı

Kromatogramdan görüldüğü üzere 10,398-14,044 dk. aralığında ortamda hala klorlu parçalanma ürünleri bulunmaktadır. Elde edilen son kalıntıda XRF, XRD, Rietveld ve TG analizleri de diğer analizlere ilave olarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri 5.100 dk. sonunda oluşan kalıntının %79,65 amorf yapıda olduğunu ve kristal fazda %6,08 oranında baddeleyit (ZrO_2 , Kart No: 00-007-0343), %14,06 oranında tazheranit (ZrO_2 , Kart No: 00-049-1642) ve %0,21 oranında silikon oksit (SiO_2 , Kart No: 04-008-7837) bulunduğunu göstermiştir. Proses başlangıcında ortamda ZrO_2 bulunmamasıyla birlikte uzayan proses süresi sonucunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO_2 'nin ortama karıştığı tespit edilmiştir. Rietveld analiz sonucuna ait görüntü Şekil 4.51'de verilmiştir.



Şekil 4.51 RT kullanımı durumunda son kalıntının Rietveld analiz sonucu

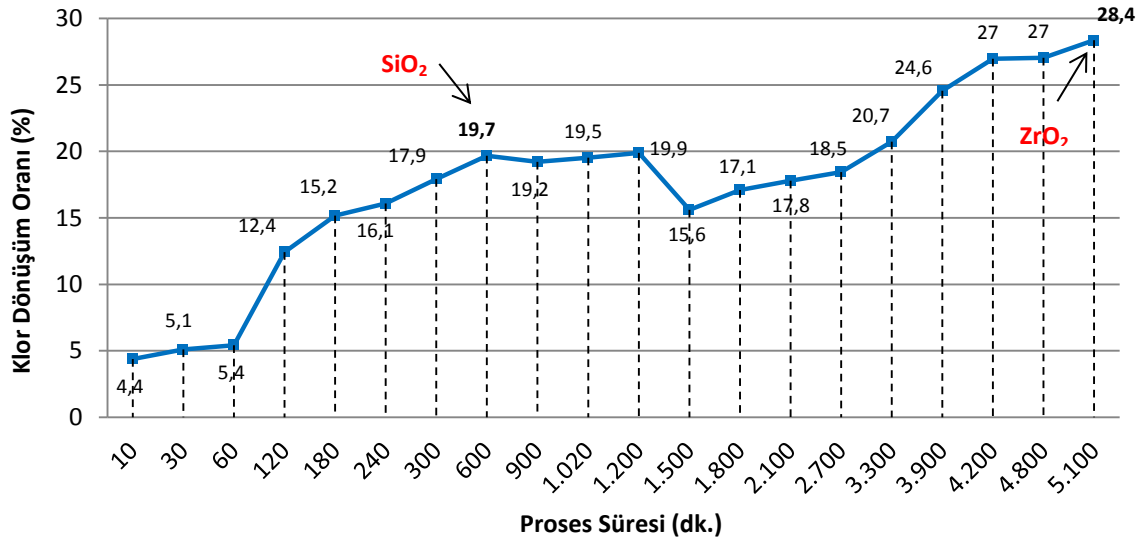
Proses sonucunda oluşan son kalıntı içerisinde çalışmanın hedefinde olan herhangi bir organik bileşik madde bulunmadığı TG sonuçlarıyla da desteklenmiştir. Şekil 4.52’de görüldüğü üzere 10. dk.’ya ait kalıntıda 260°C’ye kadar yaklaşık %5,9’luk kütle kaybı meydana gelmiş olup, bu miktar başlangıçta %5 oranında eklenen t-HCH’in termal parçalanmasına yaklaşık olarak karşılık gelmektedir. Aynı süre zarfında 1.200 dk.’daki kayıp ise %2,55’dir.



Şekil 4.52 RT kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait TG analiz sonuçları: (a) 10 dk., (b) 1.200 dk. ve (c) 5.100 dk.

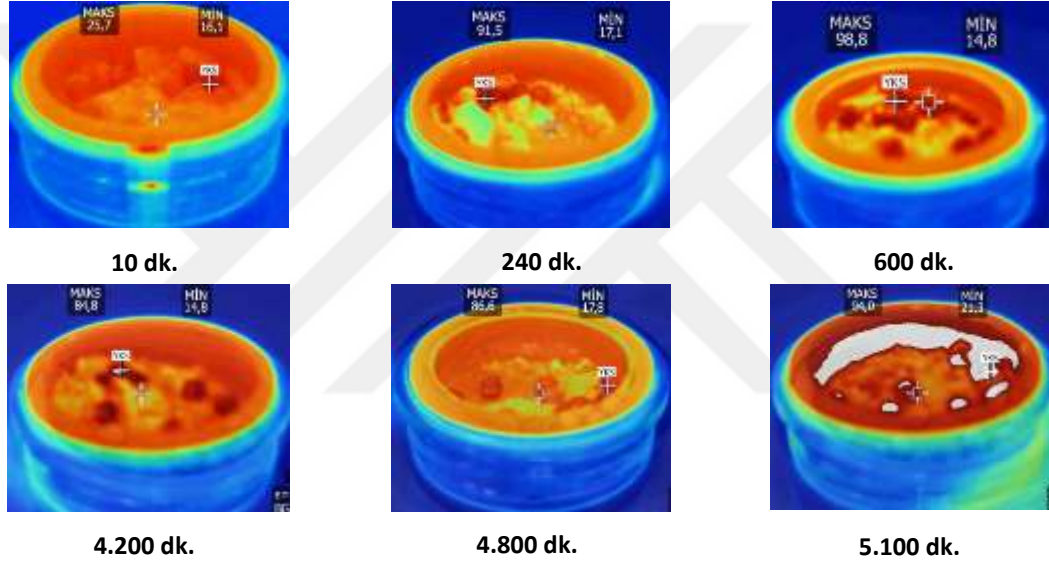
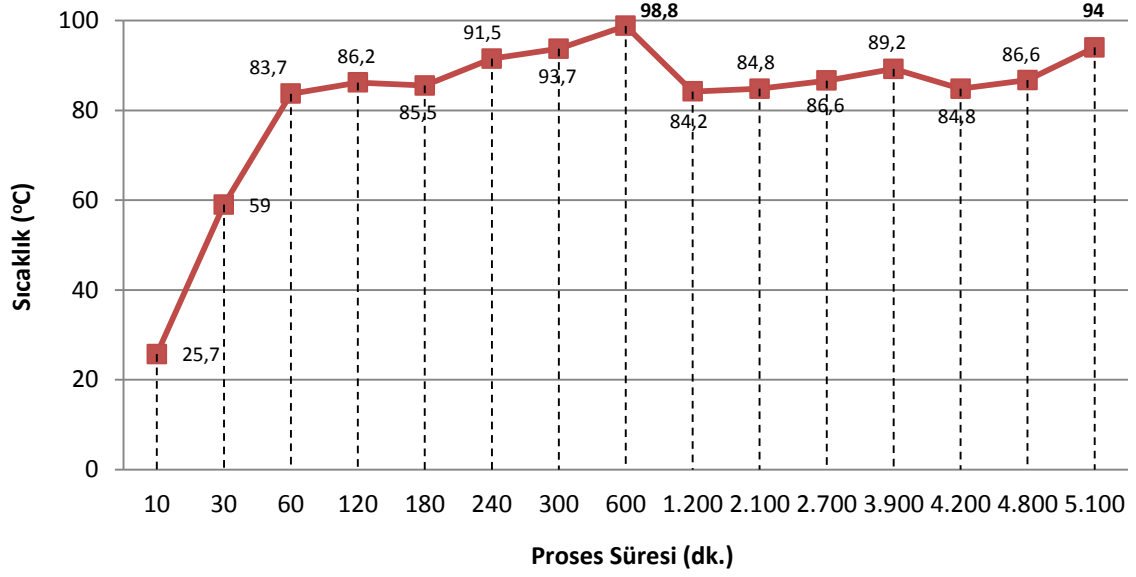
t-HCH'da bulunan organik klorun koparak, klorür iyonu oluşturmasını gösteren klorür oranları (klor dönüşüm) Şekil 4.53'de verilmiştir. Klorür oranı 1.200 dk.'ya kadar artmış

ardından 3.300 dk.'ya kada azalma eğilimi gösterse de tekrar artarak 5.100 dk sonunda %28,4'e yükselmiştir. Genel olarak başlangıçtaki klorür oranlarının düşük kalmasının sebebi ortamda serbest hale geçen klorun bağlanabileceği Ca, Fe vb. elementlerin reaktif olarak ortamda bulunmamasıdır.



Şekil 4.53 RT kullanımı durumunda klorür oranı değişimi

Proses boyunca deklorinasyon sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri takip edilerek elde edilen verilerle birlikte örneklere ait termal kamera görüntüleri Şekil 4.54'de verilmiştir. Sonuçlar sıcaklığın 600 dk. sonunda 98,8 °C'ye ve 5.100 dk. sonunda da 94 °C'ye ulaştığını göstermiştir. Bu durum proses sırasında deklorinasyon aşamasında reaksiyona girecek organik bileşik ve reaktif bulunması durumunda reaksiyon sıcaklığının tekrar artacağını göstermiştir. Mevcut sıcaklık trendi t-HCH'ın deklorinasyon ürünleri olan klorlu benzenlerin uçucu hale gelmesi için yeterli değildir. Bu durum klor elementinin amorf yapıda bulunduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.54 RT kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimleri ve örnek termal kamera görüntüleri

Microtox® akut toksisite testi sonuçlarına göre 5.100 dk. sonunda oluşan proses kalıntısının toksisite derecesi “Oldukça Toksik” olarak sınıflandırılmıştır. Proses sürelerine bağlı olarak elde edilen toksisite değerlendirmesi Çizelge 4.14’de verilmiştir. Proses kalıntısının toksisite derecesinin yükselmesindeki temel etkinin oluşan parçalanma ürünlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.14 RT ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi

Proses Süresi (dk.)	10	900	2.100	3.900	4.200	5.100
EC₅₀ (%)	64,85	4,79	7,148	5,26	0,2529	0,9509
TU=(1/EC₅₀)*100	1,542	20,87	13,98	19,011	395,413	105,103
Sınıf	2	3	3	3	4	4
Toksisite Derecesi	<i>Toksik</i>	<i>Çok Toksik</i>	<i>Çok Toksik</i>	<i>Çok Toksik</i>	<i>Oldukça Toksik</i>	<i>Oldukça Toksik</i>

Sonuç olarak; t-HCH izomerleri RT kullanımı durumunda 600 dk. sonunda %88 ve 5.100 dk. sonunda da %100 oranında deklorinasyona uğramış, ancak oluşan parçalanma ürünleri bu süre içerisinde tamamen giderilememiştir. Bu sebeple t-HCH mineralizasyonu %100 oranında gerçekleşmemiştir. Ayrıca parçalanma ürünlerinin giderilememesi nedeniyle toksisite derecesi “Toksik’den” → “Oldukça Toksik” yükselmiştir.

4.3.5 Döküm Kumu (DK) ile Deklorinasyon

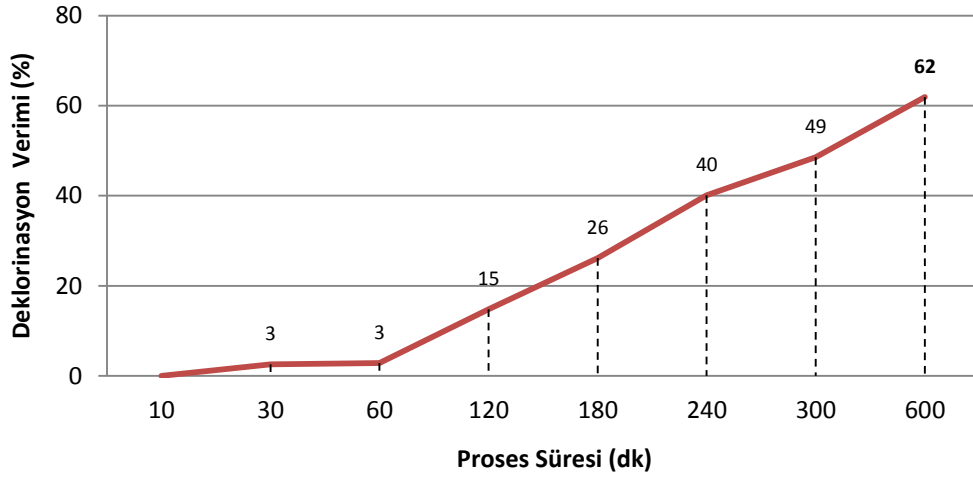
Çalışmada kullanılan DK temel olarak; grafit (C), kuvars (SiO₂), alüminyum hidroksit (AlO(OH)₃) ve silikon oksitten (SiO₂) oluşmakta olup, DK’ye ait XRD ile gerçekleştirilen kalitatif faz (minerolojik) ve yarı kantitatif element analiz sonuçları Çizelge 4.15’de verilmiştir. Aşağıda verilen elementler dışında iz miktarda Mg, Ca, Ti, Na ve K elementleri de bulunmaktadır.

Çizelge 4.15 DK’ye ait kalitatif XRD ve XRF analiz sonuçları

XRD	Bileşik	PDF No	XRF	Element	İçerik (%)
	C	41-1487		O	53,60
	SiO ₂	46-1045		Si	44,15
	AlO(OH) ₃	1-80-3847		Al	1,07
	SiO ₂	1-77-8623		Fe	0,38

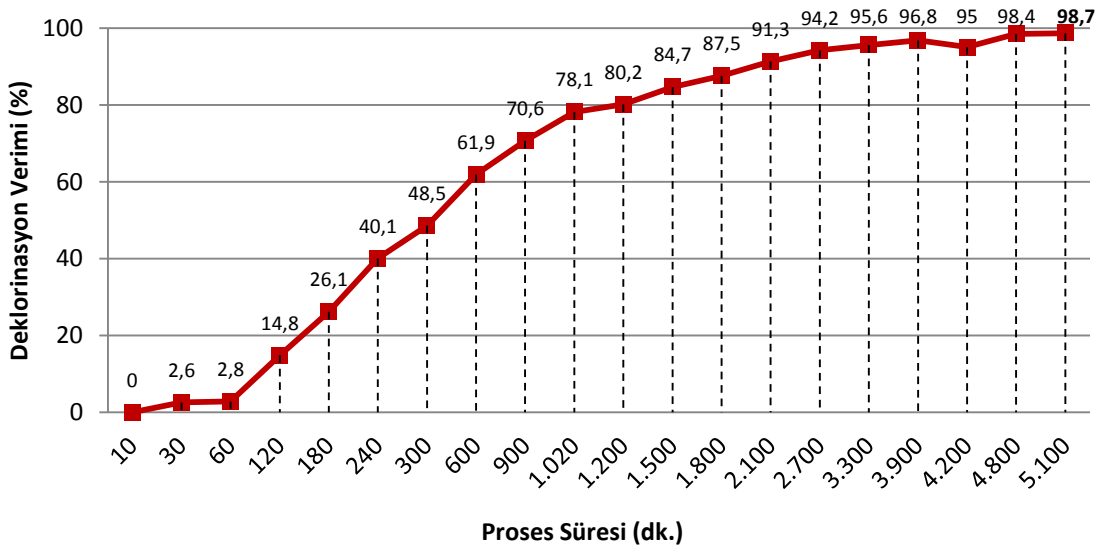
t-HCH deklorinasyonu amacıyla gezegen hareketli bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilen deneyler 600 dk. boyunca sürdürülmüş ve verimin kademeli olarak arttığı görülmüştür. Proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri Şekil 4.55’de sunulmuştur. 60-600 dk. aralığında hızlı bir deklorinasyon verimi

gözlemlenmiş ve proses süresi ile birlikte deklorinasyon verimi de artmıştır. 60 dk. sonunda deklorinasyon hızı artmaya başlamış ve 60 dk. sonunda %3 olan deklorinasyon verimi 600 dk. sonunda %62'ye ulaşmıştır.



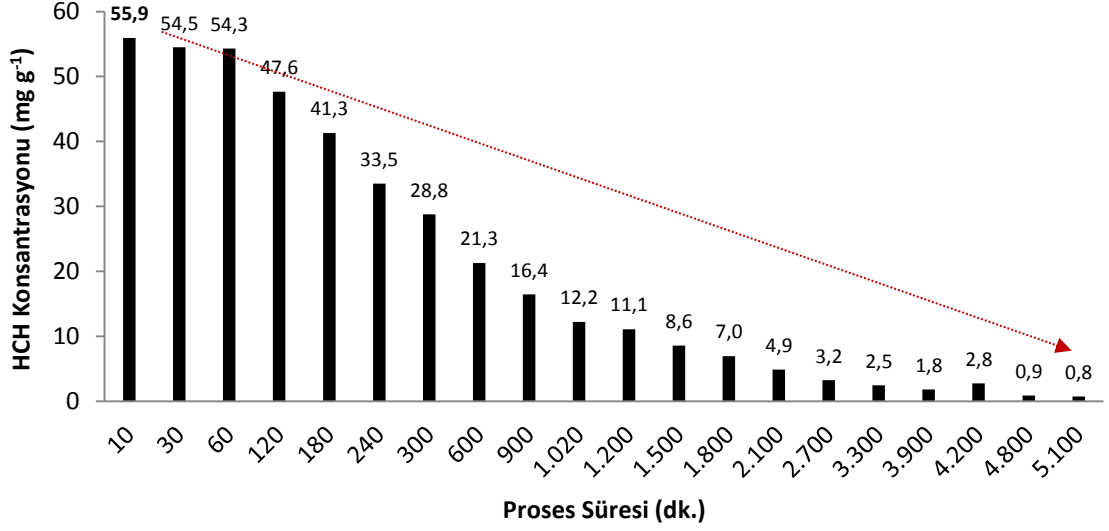
Şekil 4.55 DK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%)

600 dk.'lık süre zarfında %100 t-HCH deklorinasyon verimi alınamaması sebebiyle proses süresi uzatılmış ve 5.100 dk. sonunda t-HCH izomerlerinin %98,7 oranında parçalandığı tespit edilmiştir. 5.100 dk.'ya kadar elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri Şekil 4.56'da verilmiştir.



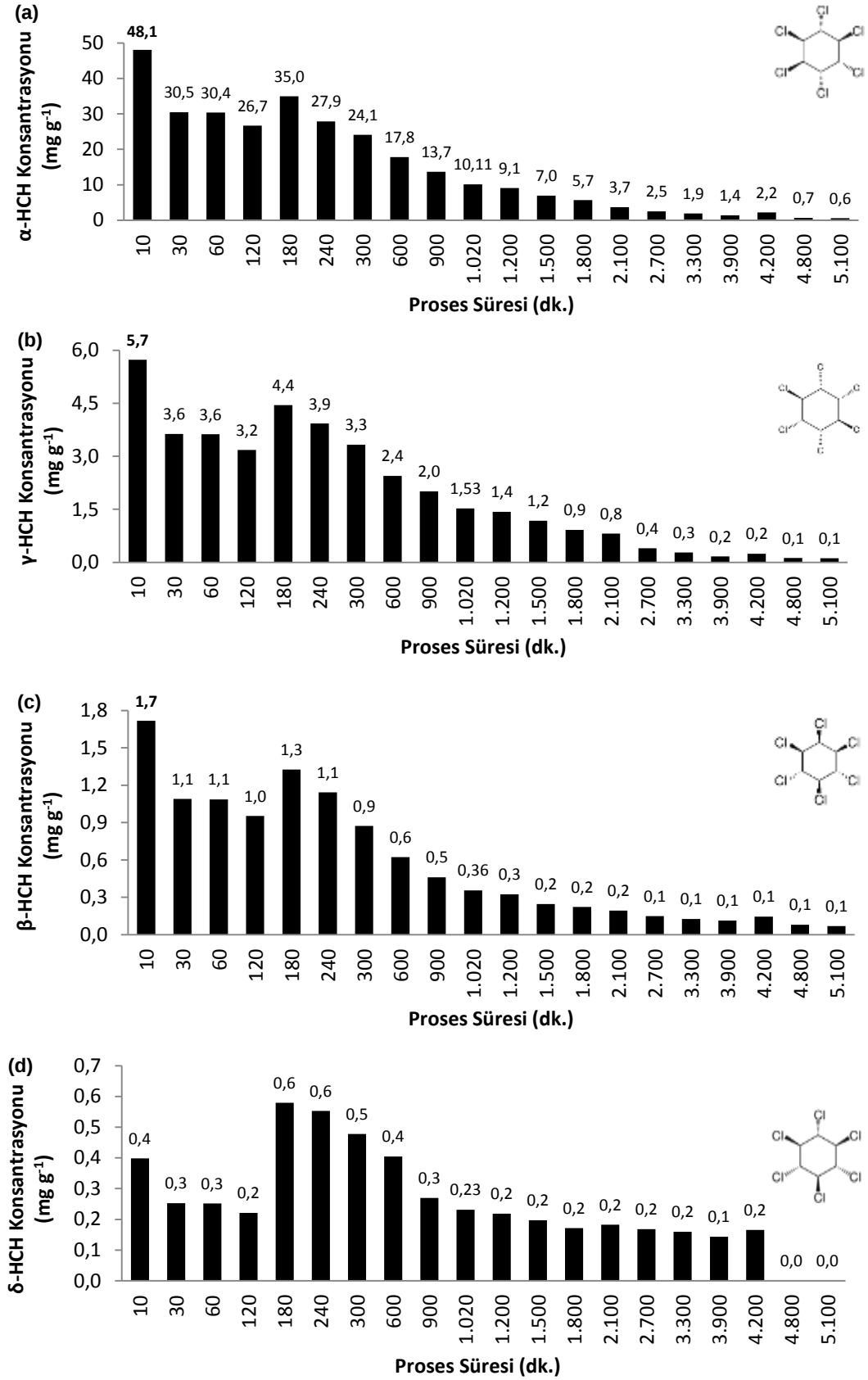
Şekil 4.56 DK kullanımı durumunda uzayan proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri (%)

10 dk. sonunda 55,92 mg g⁻¹ olan t-HCH konsantrasyonu 600 dk. sonunda 21,31 mg g⁻¹'e düşmüştür. Proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.57'de verilmiştir.

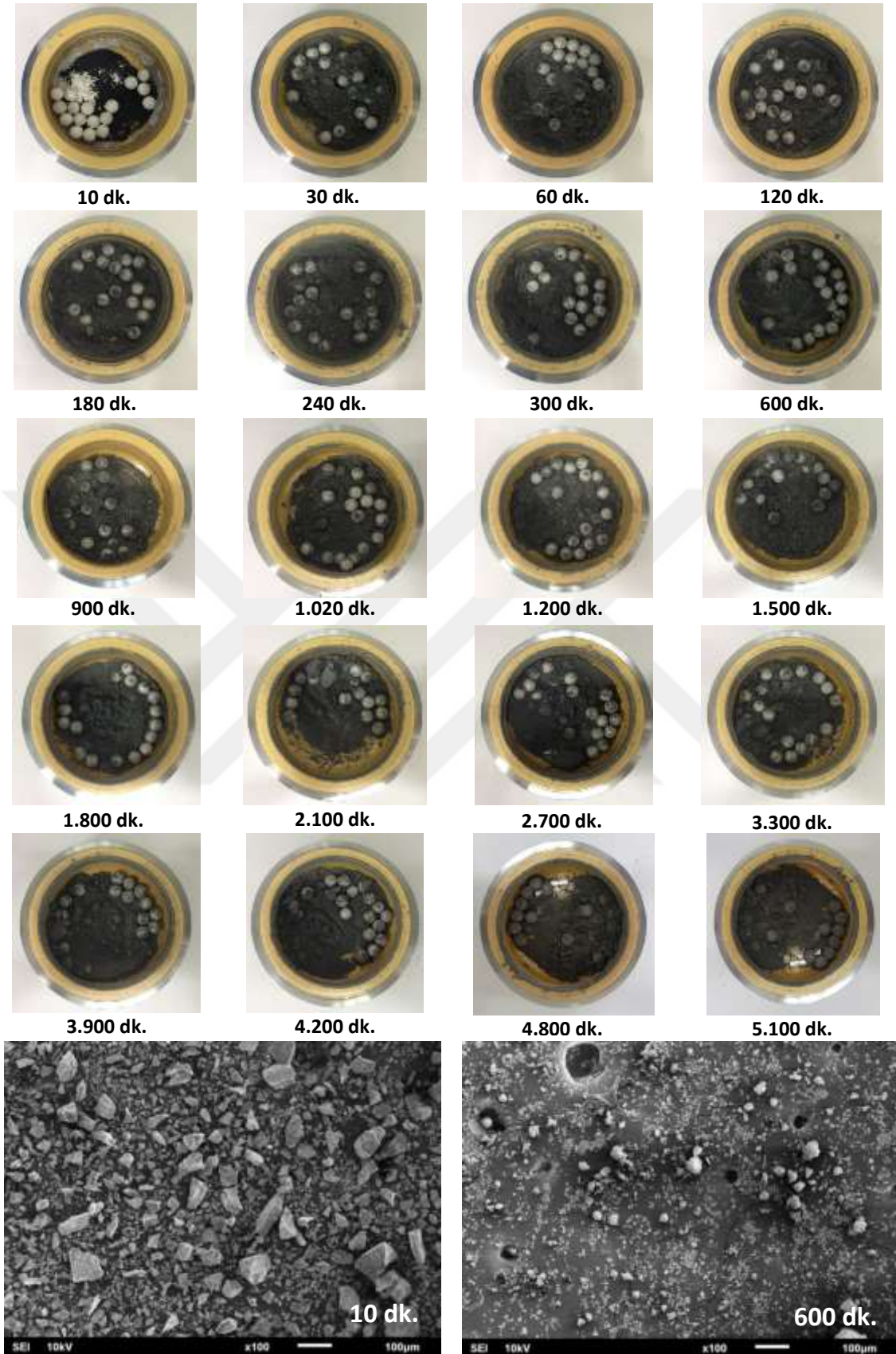


Şekil 4.57 DK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim

Proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.58'de verilmiştir. t-HCH deklorasyonu ile birlikte kalıntı renkleri koyuya griye ve ardından da açık gri rene dönüşmüştür. Proses sürülerine bağlı olarak elde edilen kalıntılara ait görüntüler Şekil 4.59'da verilmiştir.

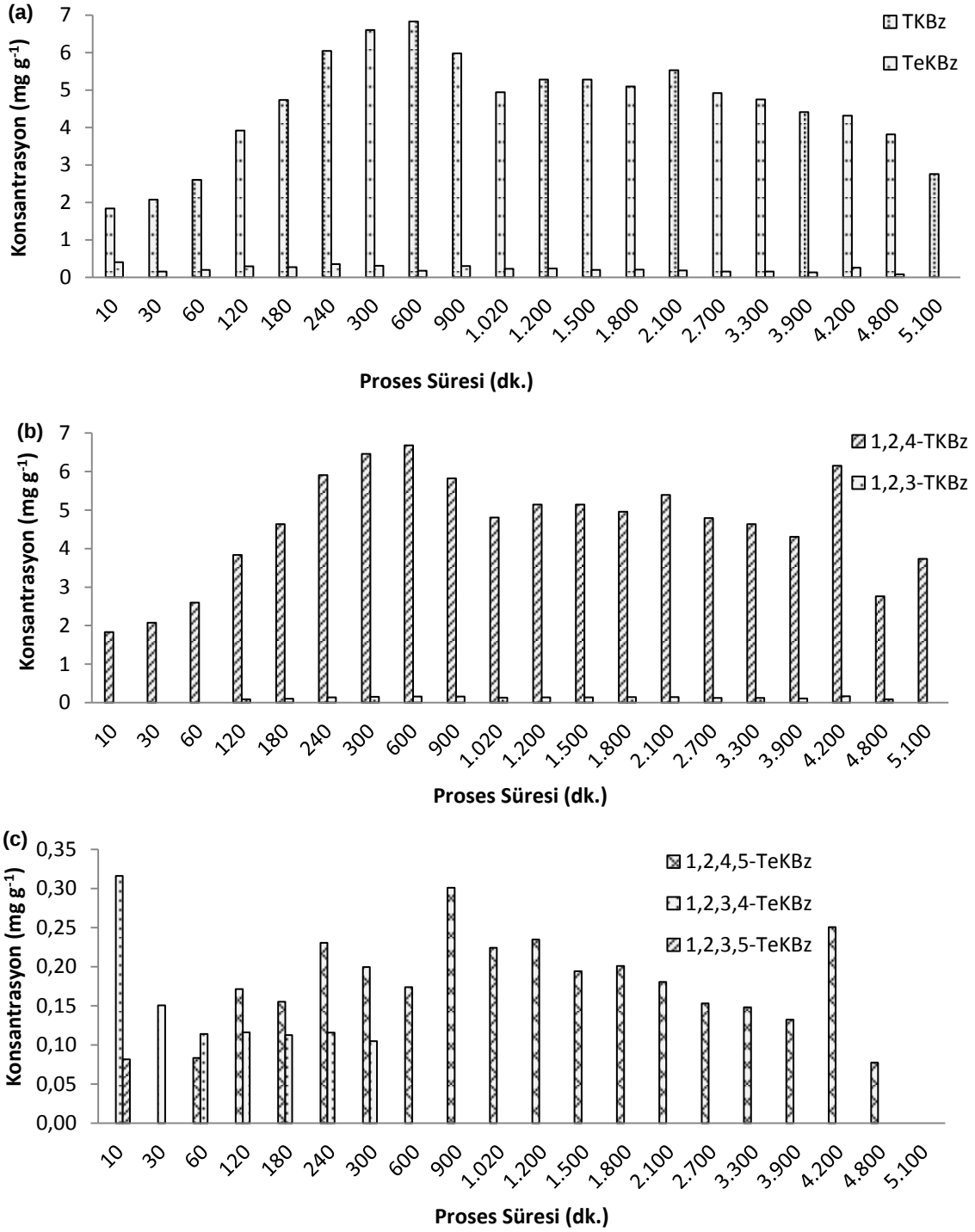


Şekil 4.58 DK kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α -HCH, (b) γ -HCH, (c) β -HCH ve (d) δ -HCH



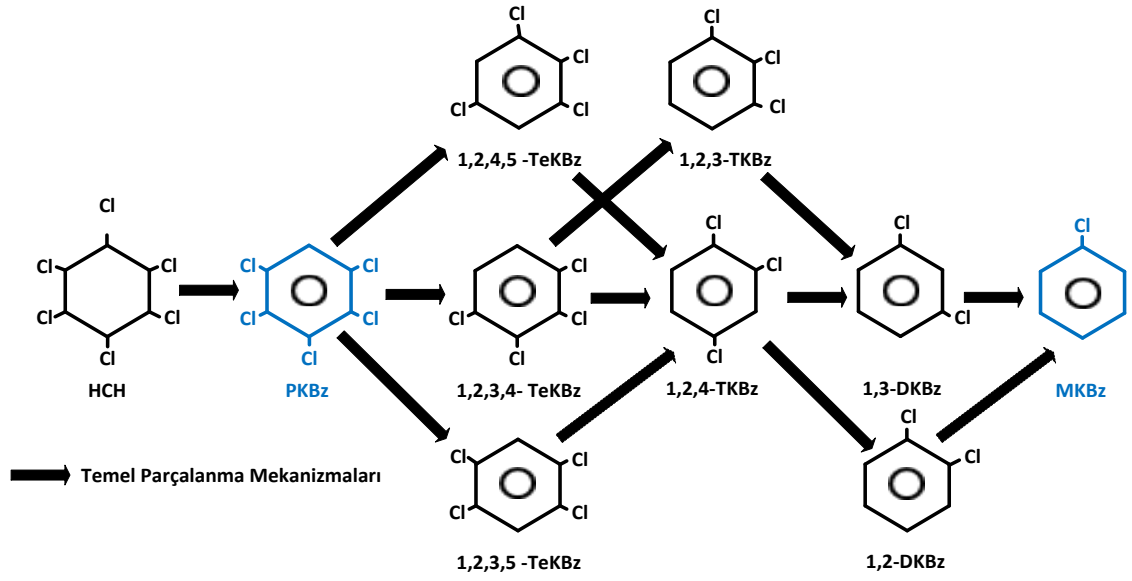
Şekil 4.59 DK kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler

GC- μ ECD analizleri, DK kullanımı sonucunda t-HCH'in deklorasyonu ile düşük-klorlu (TKBz ve TeKBz) izomerlerin oluştuğunu göstermiştir. Diğer inorganik atıkların kullanımı gibi DK kullanımı durumunda da parçalanma ürünleri başlangıçtan itibaren tespit edilmeye başlanmış ancak 5.100 dk. sonunda dahi tam mineralizasyon sağlanamamıştır. Diğer inorganik atıklarla gerçekleştirilen deklorasyon işlemine benzer olarak 1,2,4-TKBz proses boyunca en baskın izomer olup, 1,2 - 1,3-DKBz ve 1,3,5-TKBZ oluşumu ise GC- μ ECD'de tespit edilememiştir. 1,2,3,5-TeKBz ise sadece proses başlangıcında tespit edilmiştir. DK kullanımı durumunda proses süresi boyunca oluşan düşük klorlu benzen miktarları Şekil 4.60'da verilmiştir. TKBz ve TeKBz miktarları ilk 10 dk.'dan itibaren artmaya başlamış, TeKBz varlığı ise 5.100 dk.'ya kadar devam etmiştir.



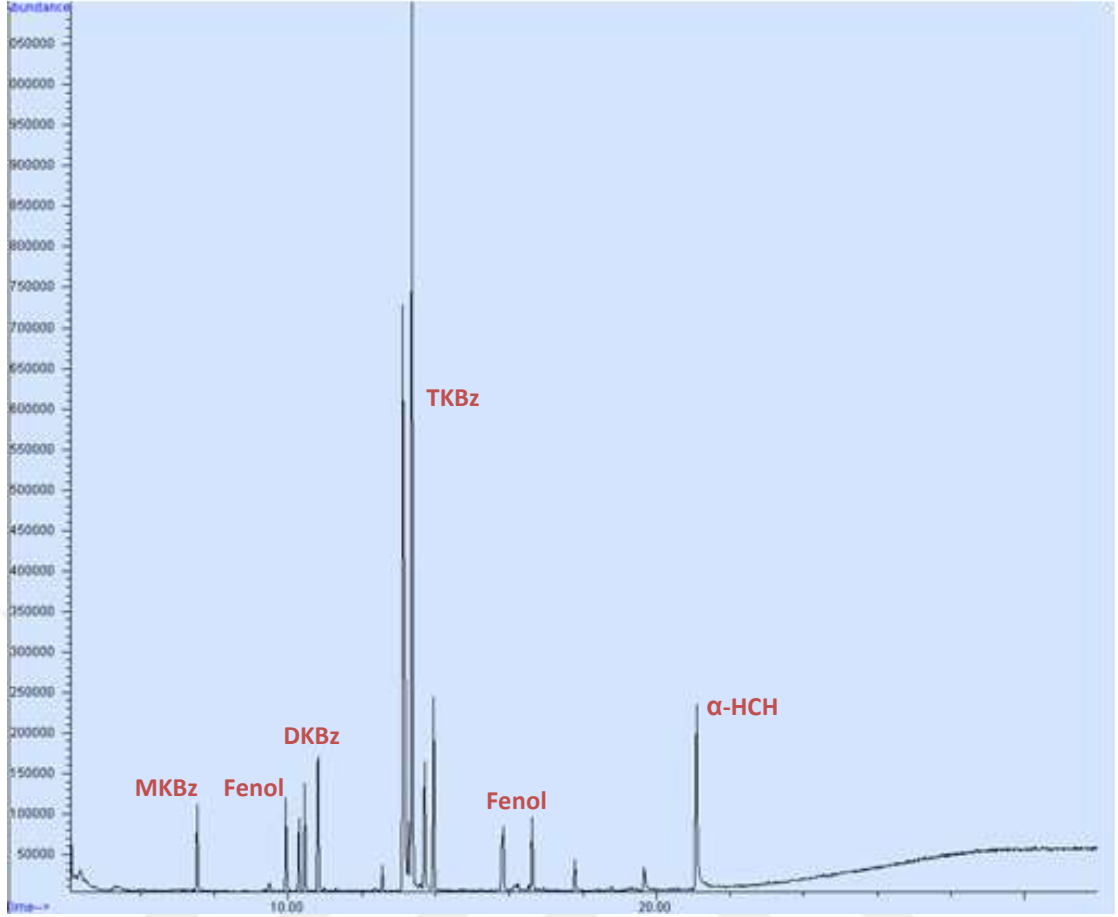
Şekil 4.60 DK kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri

Klorlu benzen miktarları: 1,2,4-TKBz > 1,2,4,5-TeKBz > 1,2,3-TKBz > 1,2,3,4-TeKBz > 1,2,3,5-TeKBz şeklinde değişiklik göstermektedir. Deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması Şekil 4.61’de verilmiştir.



Şekil 4.61 DK kullanımı durumunda t-HCH'in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması

Tüm parçalanma ürünlerinin GC- μ ECD'de tespit edilememesi ihtimali göz önünde bulundurularak diğer reaktiflerle gerçekleştirilen denemelere benzer olarak numunelerin Headspace GC-MS analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu noktada proses 5.100 dk.'ya kadar uzatılmıştır. Proses süresinin uzatılması sonucunda elde edilen kalıntıya ait Headspace GC-MS analizine ait kromotogram Şekil 4.62'de verilmiştir.



Şekil 4.62 DK kullanımı durumunda elde edilen son kalıntıya ait Headspace GC-MS kromatogramı

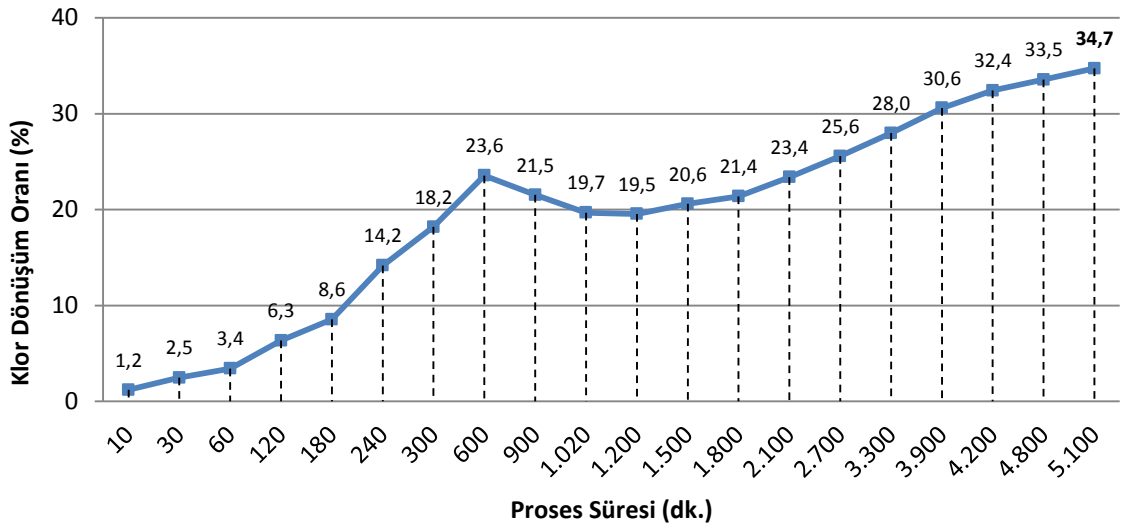
Kromatogramdan görüldüğü üzere 7,52-13,96 dk. aralığında ortamda hala klorlu parçalanma ürünleri ile α -HCH bulunmaktadır. Ortamda bulunan parçalanma ürünleri sırasıyla MKBz, diklorofenol, 1,2 ve 1,4-DKBz, 2,5 ve 2,6-diklorofenol ve baskın olarak 1,2,4-TKBz'den oluşmaktadır.

Gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri 5.100 dk sonunda oluşan kalıntının %60,3 amorf yapıda olduğunu ve kristal fazda %33,1 oranında tazheranit (ZrO_2 , Kart No: 00-049-1642), %6,6 oranında baddeleyit (ZrO_2 , Kart No: 00-007-0343) bulunduğunu göstermiştir. Proses başlangıcında ortamda ZrO_2 bulunmamakla birlikte uzayan proses süresi sonucunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO_2 'nin ortama karıştığı tespit edilmiştir. XRF analizine ait yarı kantitatif element analiz sonucu Çizelge 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.16 DK'ya ait proses kalıntısının % element sonuçları

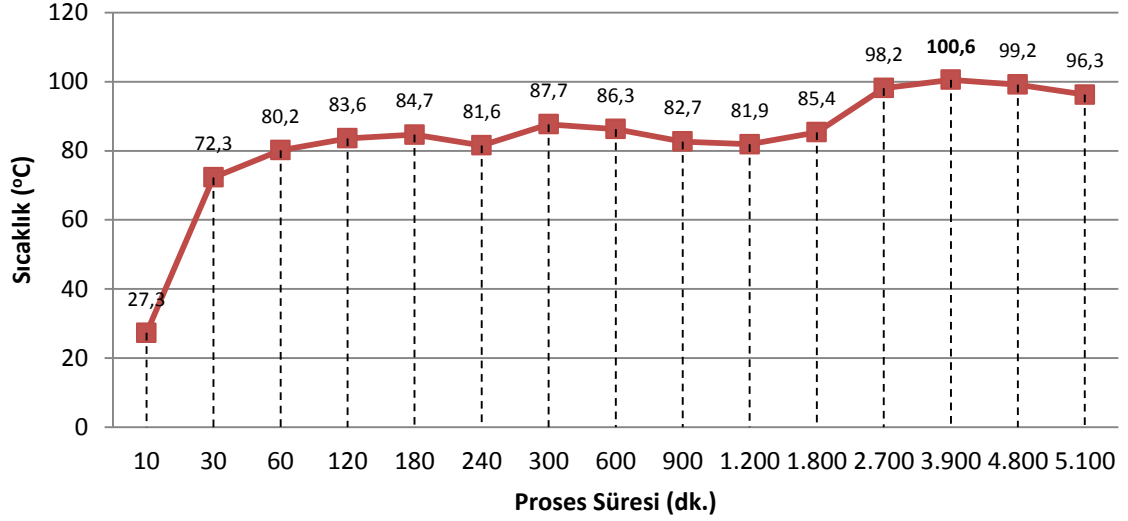
Proses Kalıntısı 5.100 dk.	O = 40.492	Cr = 0.029	Cl = 2.530
	Na = 0.091	Ti = 0.135	Zr = 28.464
	Mg = 0.304	Fe = 0.251	K = 0.058
	Al = 0.364	Hf = 0.465	Nd = 0.050
	Si = 25.722	Y = 0.649	Ca = 0.381

Prose sonucunda organik klorun, inorganik klorla dönüşüm oranı %34,7'e kadar yükselmiştir. Şekil 4.63'de proses süresine bağlı olarak toplam klor muhteviyatı içerisindeki klorür iyonuna (klor dönüşüm) ait oranlar verilmiştir.



Şekil 4.63 DK kullanımı durumunda klorür oranı değişimi

DK kullanılarak t-HCH'in deklorasyonu sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri proses boyunca takip edilmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.64'de verilmiştir. Sonuçlar sıcaklığın t-HCH izomerlerinin %98,7 oranında parçalandığı 5.100 dk. sonunda 96,3 °C'ye ulaştığını göstermiştir. Proses sırasında belirlenen en yüksek sıcaklık ise 100,6 °C olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.64 DK kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimi

Fiziksel ve kimyasal analizlere ilave olarak, ayrıca mekanokimyasal deklorinasyon sonucunda proses sürelerine bağlı olarak oluşan kalıntıların biyolojik analizleride gerçekleştirilmiştir. Microtox® akut toksisite testi sonuçlarına göre DK kullanımı durumunda 5.100 dk. sonunda oluşan proses kalıntısının toksisite derecesi “Toksik” olarak sınıflandırılmıştır. Proses sürelerine bağlı olarak elde edilen toksisite değerlendirmesi Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17 DK ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi

Proses Süresi (dk.)	10	30	900	2.100	3.900	4.200	5.100
EC ₅₀ (%)	30,52	10,22	-	-	57,09	55,84	56,94
TU=(1/EC ₅₀)*100	3,27	9,78	-	-	1,751	1,79	1,756
Sınıf	2	2	0	0	2	2	2
Toksisite Derecesi	Toksik	Toksik	Toksik Değil	Toksik Değil	Toksik	Toksik	Toksik

Sonuç olarak; DK kullanımı durumunda 5.100 dk. içerisinde HCH izomerleri %98,7 oranında deklorinasyona uğramış, ancak proses sonucunda açığa çıkan parçalanma ürünlerinin mineralizasyonu tam olarak gerçekleştirilememiştir. Ayrıca proses sonunda ortamda az miktarda da olsa α-, β- ve γ-HCH izomerleri bulunmaya devam etmektedir. Bu sebeple toksisite derecesinde herhangi bir iyileşme sağlanamamıştır.

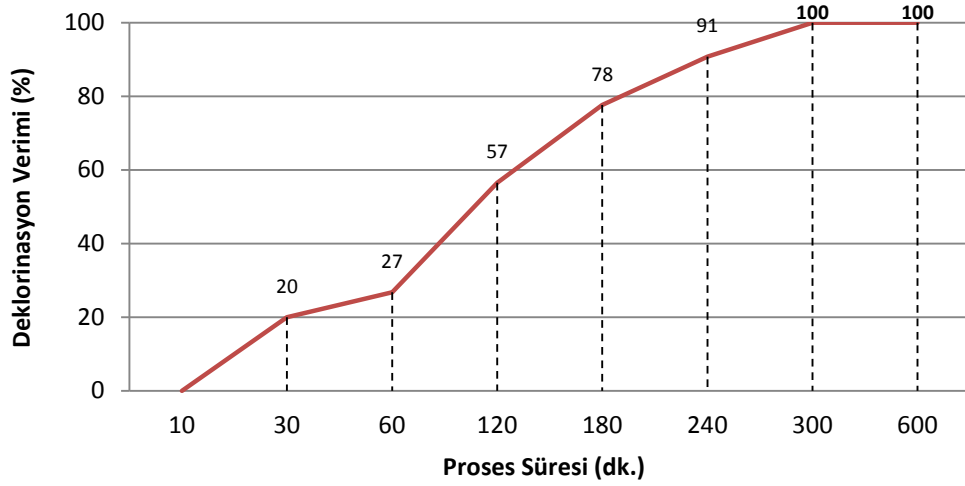
4.3.6 Çimento (ÇM) ile Deklorinasyon

Çalışmada kullanılan ÇM temel olarak hatrurit ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$), heulandit ($\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kuvars (SiO_2), anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), kalsit (CaCO_3), cips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), hematit (Fe_2O_3), gismondin ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve kristobalitten (SiO_2) oluşmakta olup, ÇM'ye ait Rietveld metoduyla gerçekleştirilen kantitatif faz (minerolojik) ve yarı kantitatif element analiz sonuçları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Aşağıda verilen elementler dışında iz miktarda Ti, Sr, Ba, P, Zr, Cr, Zn ve Cu elementleri de bulunmaktadır.

Çizelge 4.18 ÇM'ye ait XRD ve XRF analiz sonuçları

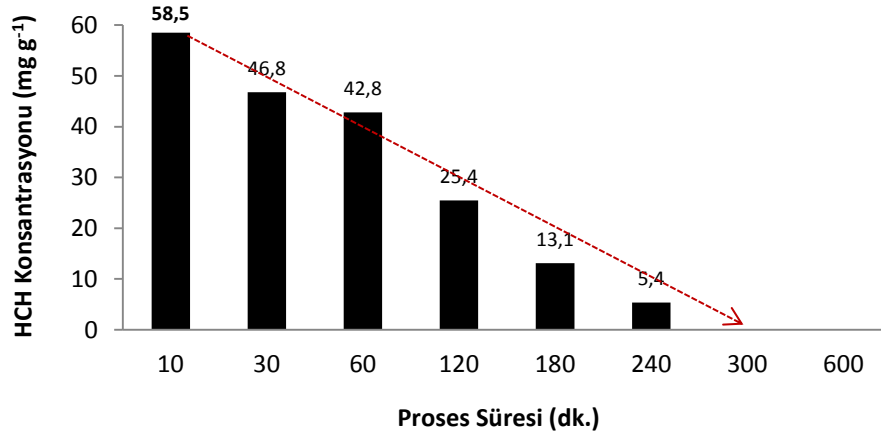
XRD	Bileşik	PDF No	İçerik (%)	XRF	Element	İçerik (%)
	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	01-011-1393	52,2		O	40,596
	$\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	00-041-1357	10,8		Ca	29,166
	SiO_2	04-005-4494	7,2		Si	16,872
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	00-041-1486	7,1		Al	4,842
	CaCO_3	00-005-0586	6,7		Fe	2,150
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-036-0432	6,7		Mg	1,796
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	04-015-9842	3,8		S	1,569
	Fe_2O_3	00-033-0664	2,5		K	0,999
	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	00-020-0452	2		Na	0,697
	SiO_2	00-039-1425	1,1		Mn	0,518

t-HCH deklorinasyonu amacıyla gezegen hareketli bilyalı değirmen kullanılarak gerçekleştirilen ilk deneme 600 dk. boyunca sürdürülmüş ve verimin diğer inorganik reaktiflerde olduğu gibi kademeli olarak arttığı görülmüştür. Proses süresine bağlı olarak elde edilen t-HCH deklorinasyon verimleri Şekil 4.65'de sunulmuştur. Deklorinasyon hızı 60 dk.'dan sonra giderek artmış ve diğer reaktiflere kıyasla 300 dk. sonunda %100 verime ulaşılmıştır.



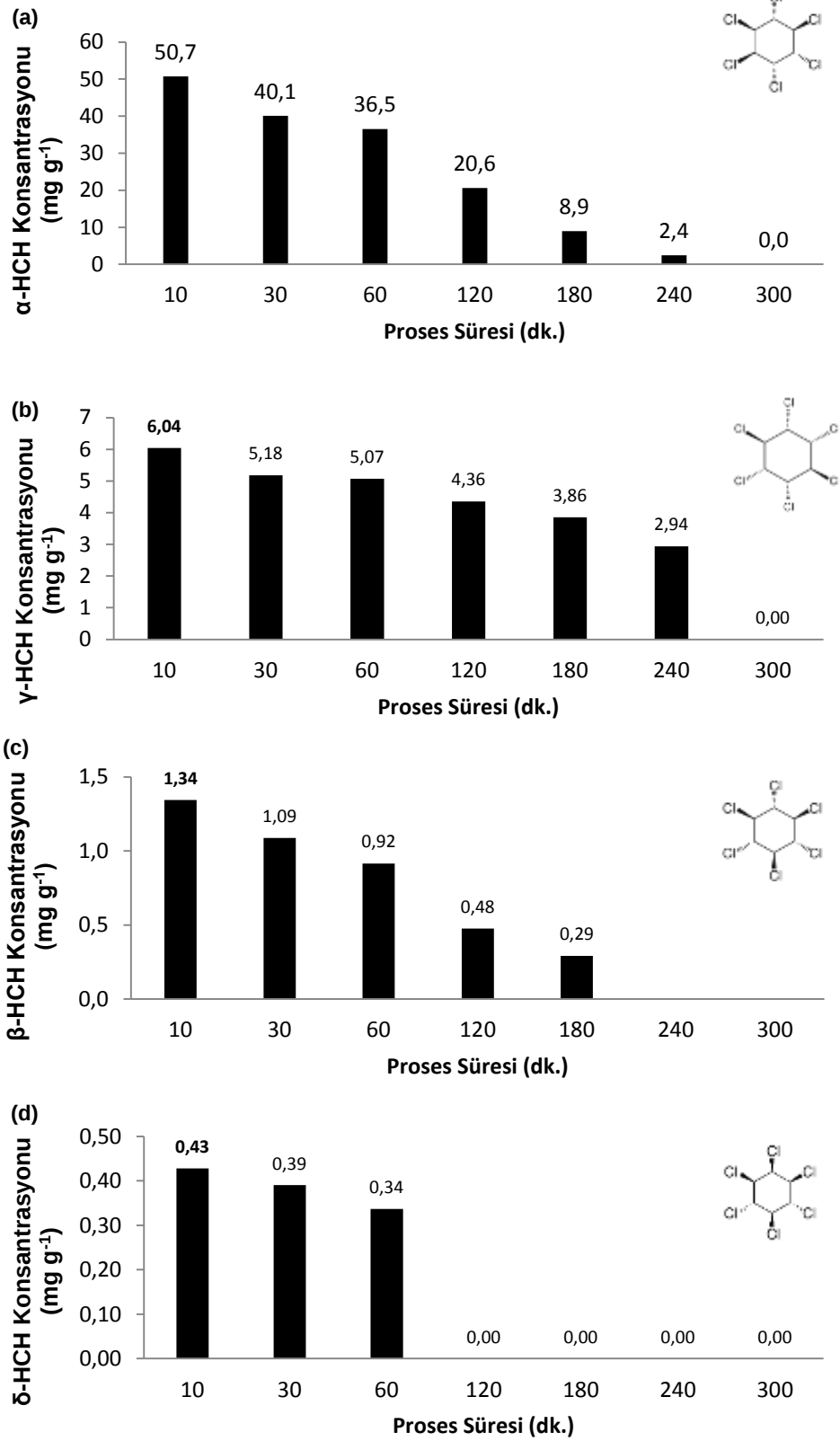
Şekil 4.65 ÇM kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak elde edilen HCH deklorinasyon verimleri (%)

300 dk.'lık proses süresi sonunda %100 t-HCH deklorinasyon verimi alınmış, ancak parçalanma ürünlerinin tamamen parçalanması amacıyla proses süresi 5.100 dk.'ya kadar uzatılmıştır. Proses başlangıcında $58,5 \text{ mg g}^{-1}$ olan t-HCH konsantrasyonu 300 dk. sonunda tamamen giderilmiştir. Bu durum herhangi bir şekilde proses süresince t-HCH izomerlerinin tekrar oluşmadığını ispatlamaktadır. Proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.66'da verilmiştir.



Şekil 4.66 ÇM kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak t-HCH konsantrasyonlarındaki değişim

t-HCH izomerlerinin deklorasyonu açısından; δ -HCH 120 dk., β -HCH 240 dk., γ -HCH 300 dk. ve α -HCH'da 300 dk. içerisinde tamamen parçalanmıştır. Proses sürelerine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 4.67'de verilmiştir.

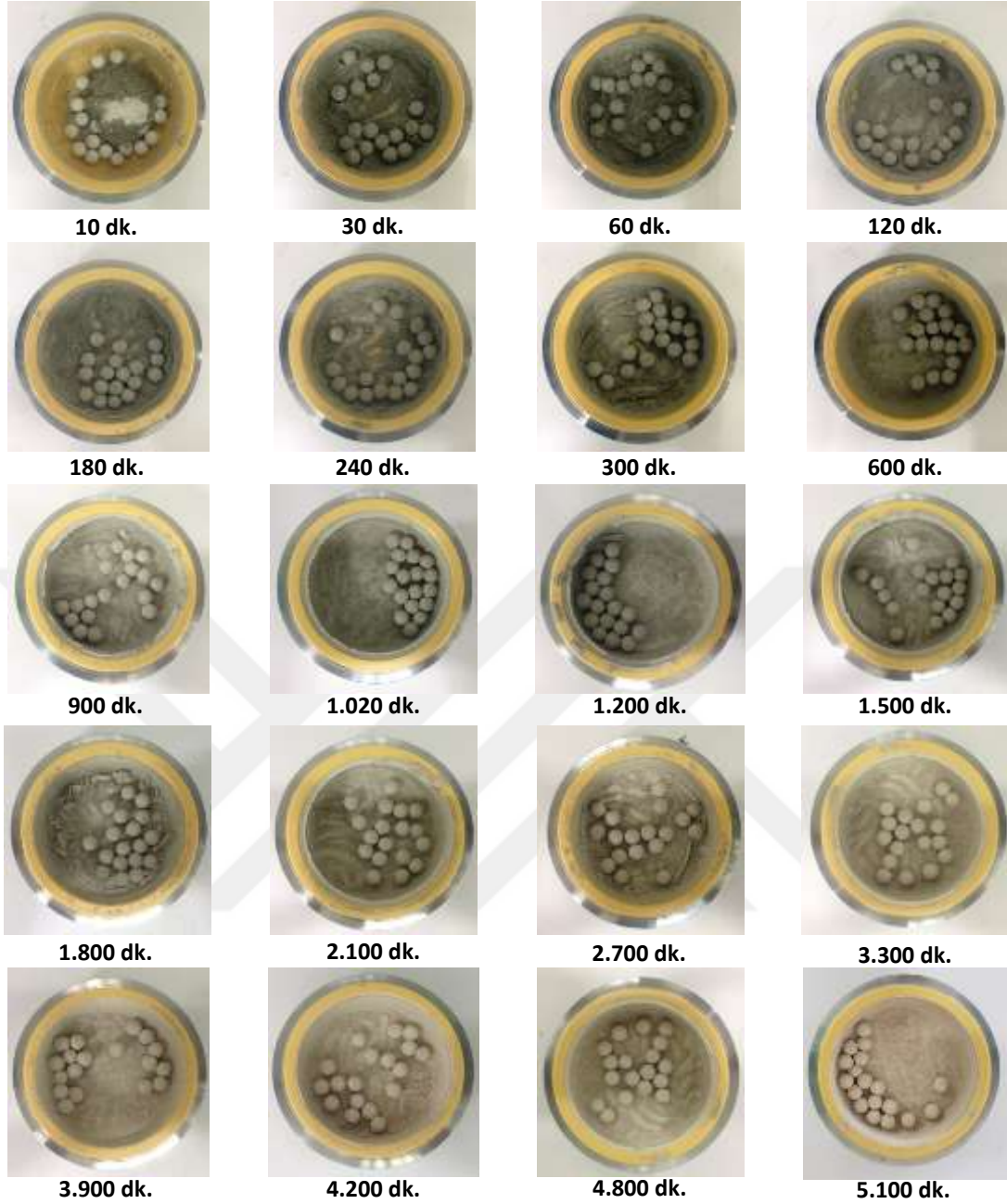


Şekil 4.67 ÇM kullanımı durumunda proses süresine bağlı olarak izomer konsantrasyonlarındaki değişim: (a) α -HCH, (b) γ -HCH, (c) β -HCH ve (d) δ -HCH

Reaksiyon sonuçlarına göre, ÇM kullanımı durumunda t-HCH izomerleri arasındaki reaksiyon hızları sırasıyla; δ -HCH > β -HCH > α -HCH > γ -HCH şeklinde değişiklik göstermektedir.

Proses sürülerine bağlı olarak elde edilen kalıntılara ait görüntüler Şekil 4.68’de verilmiştir. t-HCH izomerlerinin parçalanması sonucunda diğer reaktif kullanımlarına benzer olarak farklı parçalanma ürünlerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Düşük klorlu parçalanma ürünlerinin miktar tayinleri GC- μ ECD’de gerçekleştirilmiştir.

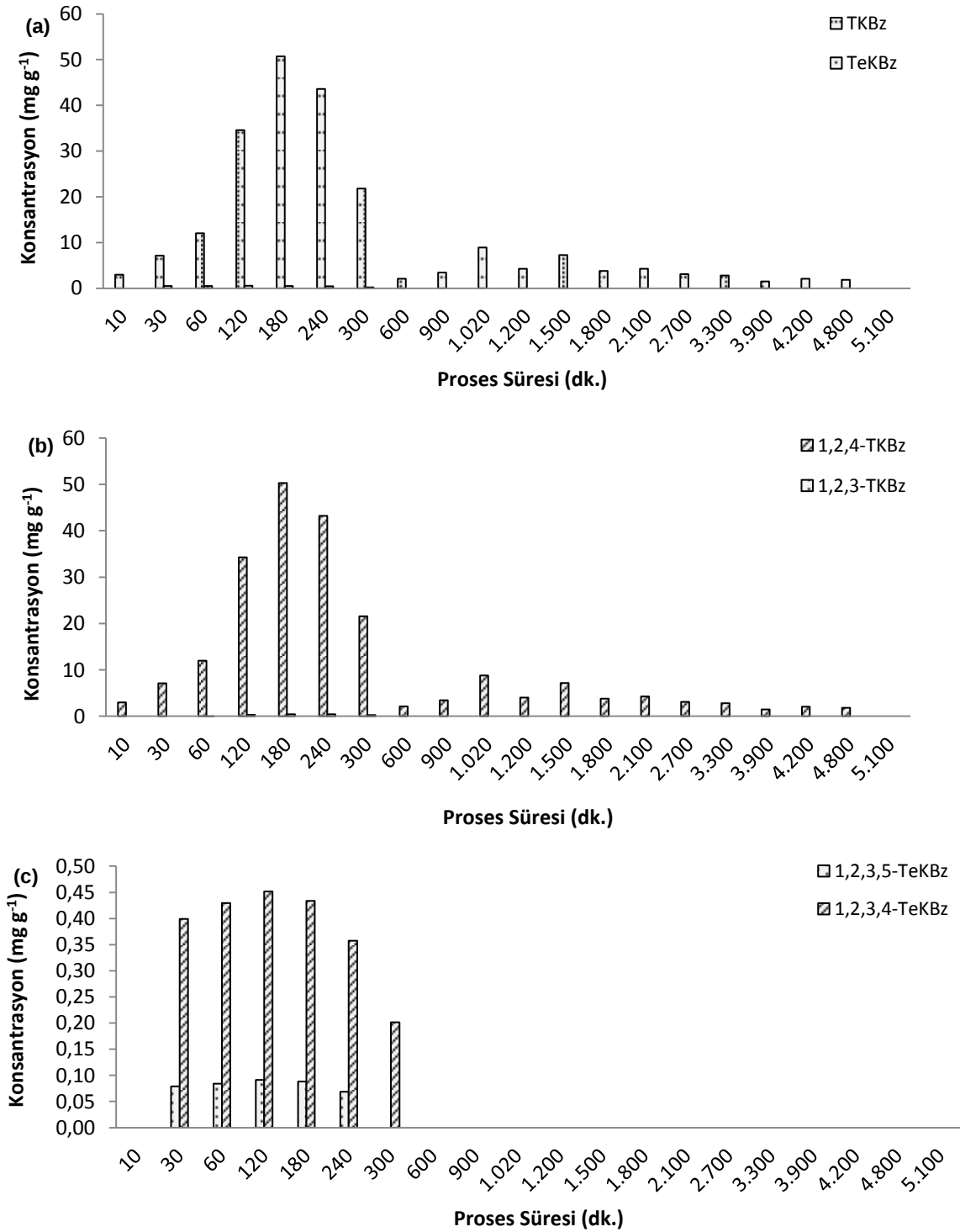




Şekil 4.68 ÇM kullanımı durumunda elde edilen kalıntılara ait görüntüler

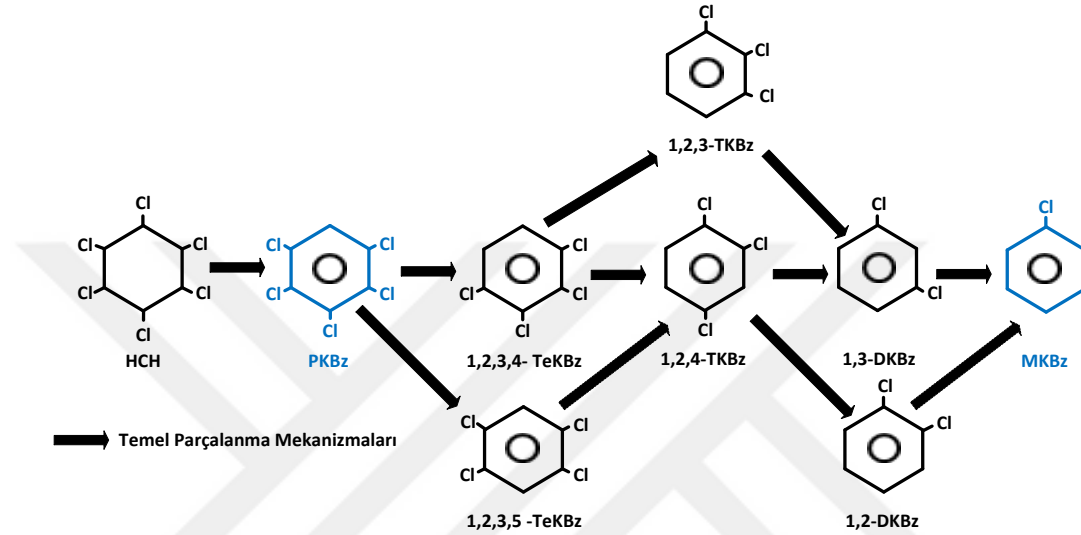
GC- μ ECD analizleri ÇM kullanımı sonucunda t-HCH'nin deklorasyonu ile düşük-klorlu (TKBz ve TeKBz) izomerlerinin oluştuğunu göstermiştir. 10-5.100 dk. proses aralığında 1,2,4-TKBz, 1,2,3-TKBz, 1,2,3,5-TeKBz ve 1,2,3,4-TeKBz miktarları tespit edilen parçalanma ürünleridir. 1,2,4-TKBz proses boyunca en baskın izomer olup, 1,2-1,3-DKBz, 1,3,5-TKBz ve 1,2,4,5-TeKBZ oluşumu ise tespit edilememiştir. ÇM kullanımı durumunda proses süresi boyunca oluşan düşük klorlu benzen miktarları Şekil 4.69'da

verilmiştir. TeKBz miktarları ilk 120 dk.'da ve TKBz miktarları da 180 dk.'da maksimum değerlere ulaşmıştır. Proses boyunca 1,2,4-TKBz varlığı devam etmiştir.



Şekil 4.69 ÇM kullanımı durumunda oluşan düşük-klorlu izomer miktarları: (a) klorlu izomerler, (b) TKBz izomerleri ve (c) TeKBz izomerleri

İnorganik atıklarla gerçekleştirilen denemelere benzer olarak ÇM ile t-HCH deklorinasyonunda ilk aşamada, GC-μECD’de tespit edilemese de PeKBz, daha sonra sırasıyla TeKBz, TKBz ve yine MKBz olduğu tahmin edilmektedir. Klorlu benzen miktarları: 1,2,4-TKBz > 1,2,3,4-TeKBz > 1,2,3-TKBz > 1,2,3,5-TeKBz şeklinde değişmektedir. Deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması Şekil 4.70’de verilmiştir.



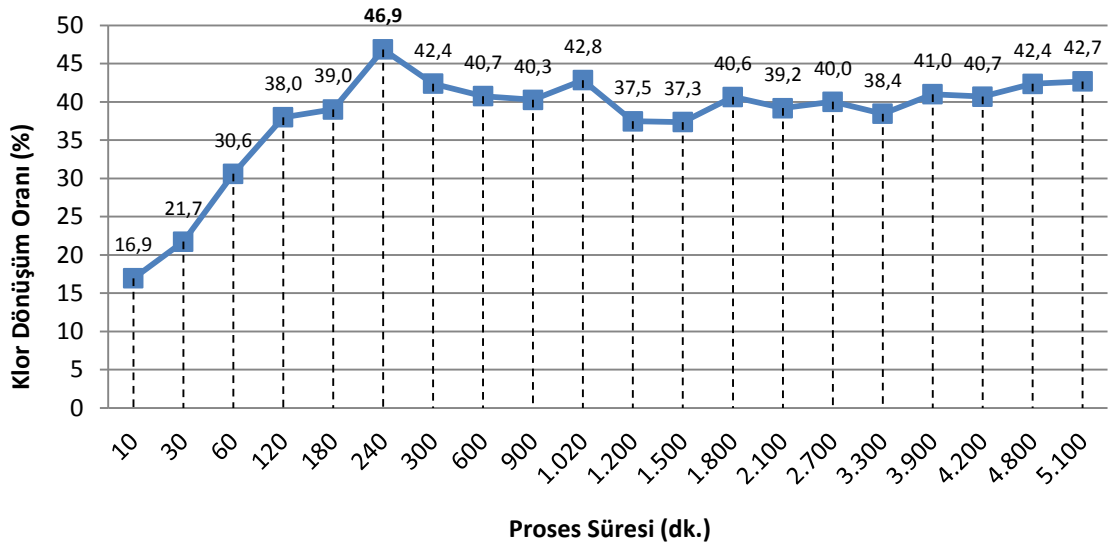
Şekil 4.70 ÇM kullanımı durumunda t-HCH’in deneysel olarak tespit edilen parçalanma mekanizması

Elde edilen son kalıntıda XRF, XRD ve Rietveld analizleri diğer analizlere ilave olarak gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri 5.100 dk sonunda oluşan kalıntının %91,5 amorf yapıda olduğunu ve kristal fazda %5,7 oranında kuvars (SiO₂, Kart No: 4-5-4494), %1,4 oranında tazheranit (ZrO₂, Kart No: 00-049-1642) ve %1,4 oranında baddeleyit (ZrO₂, Kart No: 7-343) bulunduğunu göstermiştir. Proses başlangıcında ortamda ZrO₂ bulunmamakla birlikte uzayan proses süresi sonucunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO₂’nin ortama karıştığı tespit edilmiştir. XRF analizine ait yarı kantitatif element analiz sonuçları Çizelge 4.19’da verilmiştir.

Çizelge 4.19 ÇM’ye ait proses kalıntısının % element sonuçları

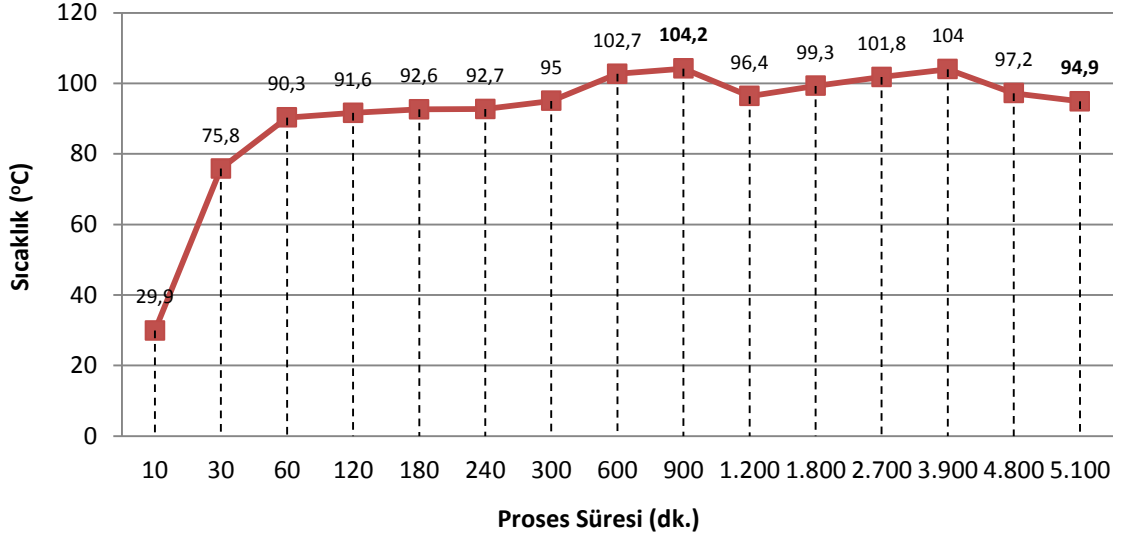
Proses Kalıntısı 5.100 dk.	O = 38.643	P = 0.063	Cl = 3.375
	Na = 0.515	S = 1.124	Zr = 1.555
	Mg = 1.646	Fe = 1.989	K = 0.930
	Al = 4.421	Sr = 0.155	Ba = 1.555
	Si = 16.070	Y = 0.065	Ca = 28.537

Elde edilen sonuçlar, t-HCH'in mekanokimyasal reaksiyonla parçalandığını ve klorun organik yapıdan koparak suda çözünür inorganik klorürlere dönüştürüldüğünü açıkça göstermektedir. Organik klorun koparak, klorür iyonu oluşturmaya ait klor dönüşüm oranları Şekil 4.71'de verilmiştir. Klorür oranı 240 dk.'ya kadar artmış ardından bilyelerin aşınmasından kaynaklanan ZrO_2 nedeniyle bir miktar azalmıştır. Proses sonucunda klorür oranı %42,7 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.71 ÇM kullanımı durumunda klorür oranı değişimi

Proses boyunca deklorinasyon sırasında meydana gelen sıcaklık değişimleri takip edilerek elde edilen veriler Şekil 4.72'de verilmiştir. Sonuçlar sıcaklığın 900 dk. sonunda $104,2^{\circ}C$ 'ye ve 5.100 dk. sonunda da $94,9^{\circ}C$ 'ye ulaştığını göstermiştir. Meydana gelen sürtünmelerle birlikte kimyasal reaksiyonlar sırasındaki bağ kopmaları ve yeni oluşumlar sıcaklık artış değişimlerindeki temel faktörlerdir.



Şekil 4.72 ÇM kullanımı durumunda proses sıcaklık değişimi

Fiziksel ve kimyasal analizlere ilave olarak, ayrıca mekanokimyasal deklorinasyon sonucunda proses sürelerine bağlı olarak oluşan kalıntıların biyolojik analizleride gerçekleştirilmiştir. Microtox® akut toksisite testi sonuçlarına göre 5.100 dk. sonunda oluşan proses kalıntısının toksisite derecesi “Toksik” olarak sınıflandırılmıştır. Proses sürelerine bağlı olarak elde edilen toksisite değerlendirmesi Çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20 ÇM ile deklorinasyon sonucunda oluşan kalıntıların toksisite değerlendirmesi

Proses Süresi (dk.)	10	30	900	2.100	3.900	4.200	5.100
EC ₅₀ (%)	8,54	1	90	-	57,09	55,84	56,94
TU=(1/EC ₅₀)*100	11,7	100	1,11	-	1,751	1,79	1,756
Sınıf	3	3	0	0	2	2	2
Toksisite Derecesi	Çok Toksik	Çok Toksik	Toksik	Toksik Değil	Toksik	Toksik	Toksik

Sonuç olarak; ÇM kullanımı durumunda 300 dk. içerisinde t-HCH izomerleri %100 oranında deklorinasyona uğramış ve 5.100 dk. sonunda da açığa çıkan parçalanma ürünlerinin mineralizasyonu tam olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca toksisite derecesinde de iyileşme sağlanmıştır.

4.4 Mekanokimyasal Reaksiyon Kalıntılarının Harç Üretiminde Çimento İkamesi Olarak Kullanımının Araştırılması

Mekanokimyasal reaksiyonlarda genellikle büyük miktarlarda reaksiyon reaktifine ihtiyaç duyulmakta (1:20 t-HCH:reaktif) olup, bu sebeple reaksiyon sonrasında yan ürün olarak sahada bırakılan ya da genellikle düzenli depolama işlemine maruz bırakılan büyük miktarlarda reaksiyon kalıntısı açığa çıkmaktadır. Bu amaçla incelenen reaktifer arasında en başarılı sonucu veren ÇM'nin mekanokimyasal proseste kullanılması ile 300 dk. sonunda t-HCH izomerlerinin %100 oranında parçalandığı proses kalıntısının harç karışımlarında çimento ikamesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Mevcut çalışmada, harç karışımlarında kullanılan çimento malzemesi %0, %10 ve %30 gibi ağırlıkça farklı oranlarda proses kalıntısı ve proseste girmemiş (sadece fiziksel olarak karıştırılan t-HCH+çimento) karışımlarla ikame edilerek 40x40x1600 mm boyutlarında prizmalar dökülmüş ve prizmaların performans değerlendirmesi olarak basınç dayanımları ve sızma karakterleri incelenmiştir. Sonuçlar, her iki durumda da basınç dayanımlarında azalma meydana geldiğini ancak sadece reaksiyon kalıntılarının ikame materyal olarak kullanımları durumunda çevre sağlığı açısından gerekli şartların sağlanabildiğini göstermiştir.

4.4.1 İkame Materyal Olarak Kullanım için Materyal ve Metot

4.4.1.1 Çimento

Deneyisel çalışmalarda hem elektron transferi yoluyla mekanokimyasal prosesin gerçekleşmesi amacıyla ihtiyaç duyulan reaktif olarak hem de harç karışımlarında bağlayıcı olarak ülkemizde üretilen TS EN 197-1 (2012) standartlı CEM I 42.5 N katkılı Portland çimentosu kullanılmıştır. Çimentonun fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ASTM C 188 ve TS EN 196-6 test metotlarına göre gerçekleştirilmiştir. Çimentonun özgül ağırlığı 3,12 g/cm³ ve özgül yüzey alanı da 3.260 cm²/g olarak belirlenmiştir.

4.4.1.2 Rilem Cembureau Standart Kumu

Harç numunelerinin hazırlanmasında Limak Trakya Çimento'dan temin edilen ve özellikleri TS 819'a uygun olan Rilem-Cembureau standart kumu kullanılmıştır. Rilem-

Cembureau standard kumuna ait granülometre bilgisi Çizelge 4.21’de verilmiştir. Rilem kumunun özgül ağırlığı $2,6 \text{ g/cm}^3$ ve su absorpsiyonu da %1,29’dur.

Çizelge 4.21 Rilem Cembureau standart kumu granülometrisi

Elek Boyu (mm)	2,00	1,60	1,00	0,50	0,16	0,08
Elekte Kalan (%)	0	6±2	33±2	67±2	87±2	99±1

4.4.1.3 Standart Solüsyonlar

t-HCH izomerlerinin analizi GC- μ ECD’de gerçekleştirilmiştir. Organik bileşikler dışında eluatta bulunan ağır metal analizleri içinse Ultra Scientific’den (North Kingstown, ABD) temin edilen 100 $\mu\text{g/mL}$ ’lik arsenik (As), baryum (Ba), kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), civa (Hg), molibden (Mo), nikel (Ni), kurşun (Pb), antimon (Sb), selenyum (Se) ve çinko (Zn) stok solüsyonları kullanılmıştır. Ağır metal parametrelerinin seçilmesinde, AB Düzenli Depolama Direktifiyle (1999/31/AT) uyumlu Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik değerleri dikkate alınmıştır. Analizler EPA 6020’ya (ICP-MS, NexION 300X, Perkin Elmer, Massachusetts, ABD) uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Eluatta bulunan anyon ve toplam organik karbon (TOK) analizleri için Ultra Scientific’den (North Kingstown, ABD) temin edilen 1.000 $\mu\text{g/mL}$ ’lik sülfat (SO_4^-), florür (F^-), klorür (Cl^-) ve TOK stok solüsyonları kullanılmıştır. Analizler SO_4^- ve Cl^- için SM 4110 B (iyon kromatograf, ICS-1000, Dionex, Kaliforniya, ABD), F^- için SM 4530 (iyon kromatograf, ICS-1000, Dionex, Kaliforniya, ABD) ve TOK için de SM 5310’a (TOK Analizörü, SSM-5000A, Kanagawa, Japonya) uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.4 Solventler

Eluat ve katı numunelerde bulunan t-HCH izomerleri ve potansiyel parçalanma ürünlerinin analizi için ekstraksiyon aşamasında Bölüm 4.1.1.2’de belirtilen solventler kullanılmıştır.

4.4.1.5 Filtreler

Eluat numunelerinin süzülmesi için 47 mm çapa sahip, 0,7 μm gözenek boyutlu cam elyaf filtreler (Merck, Merck Millipore, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır. Süzme

işlemleri standart cam Sartorius filtrasyon ekipmanında (Goettingen, Almanya) gerçekleştirilmiştir.

4.4.1.6 Microtox® Akut Toksisite Testi

In vitro akut toksisite testi için Bölüm 4.3.1.1’de belirtilen toksisite testi kullanılmıştır. Kullanılan Microtox Akut Reaktifine ait kompozisyon Çizelge 4.22’de verilmiştir [171]. Numune pH değerleri 6,5-8,2 çalışma aralığına göre ayarlanmış ve bakteriler için %20 oranında tuzlandırılmıştır.

Çizelge 4.22 Microtox® kompozisyonu

Vibrio fisheri: < %5	KCl: < %5	Hepes: < %5
NaCl: < %5	MgSO ₄ : < %1	CaCl ₂ : < %5
Laktoz: %15	Glükoz: < %5	KOH: < %0,2

4.4.1.7 Zehirlilik Seyreltme Faktörünün Belirlenmesi

Zehirlilik seyreltme faktörünün (ZSF) hesaplanması amacıyla biyosensör olarak aynı yaş ve ağırlıkta (> 10 g) 6 adet tatlı su balığı *Lepistes Reticulates* kullanılmıştır. Balıklar 1 hafta önceden deney sıcaklığına alıştırmış ve deneyler “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliği”ne uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyle balıkların etkilenmeden yaşayabileceği alt sınır değeri tespit edilmiştir.

4.4.1.8 Mekanokimyasal Proses

Mekanokimyasal proses için Bölüm 4.2.2.2’de özellikleri belirtilen mekanokimyasal sistem kullanılmıştır. t-HCH’in deklorasyonu 1:20 t-HCH:çimento kütle oranında gerçekleştirilmiş ve karışım:bilye kütle oranı da çalışma boyunca 1:4’de sabit tutulmuştur.

4.4.1.9 Formülasyon Gruplarının Hazırlanması

Harç üretimi sırasında çimentonun ikame edilmesi amacıyla 2 farklı senaryo üzerinde durulmuştur. Bunlardan birincisi; doğrudan t-HCH+çimento karışımının fiziksel olarak

karıştırılarak elde edilen malzemenin çimento ikamesi olarak kullanılabilirliği. İkincisi ise; güvenlik ve nakliye kolaylığı sağlaması açısından t-HCH+çimento karışımının mekanokimyasal reaksiyona sokularak t-HCH'in tamamen giderilmesiyle oluşan reaksiyon kalıntısının ikame malzeme olarak kullanımıdır. Her iki senaryonun da etkisinin belirlenmesi amacıyla toplam 4 adet formülasyon grubu hazırlanmıştır. Formülasyon gruplarına ait bilgiler Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23 Formülasyon grupları

Formülasyon Grupları	t-HCH (g)	Çimento (g)	Prosedür	Toplam Miktar (g)
SFK1	2,15	42,85	Sadece Fiziksel Karıştırma	45
SFK2	6,85	128,55	Sadece Fiziksel Karıştırma	135
MP1	2,15	42,85	Mekanokimyasal Proses	45
MP2	6,85	128,55	Mekanokimyasal Proses	135

4.4.1.10 Basınç Dayanım Testleri

Çalışmada CEM I 42.5 N çimentosu formülasyon grupları ile belirli oranda yer değiştirilerek (ikame edilerek) TS EN 196-1'e göre deney grupları hazırlanmıştır. Harç prizmaları 40×40×160 mm boyutlarında harç kalıpları kullanılarak üretilmiş ve her seri için 3 adet numune dökülmüştür. Çimento harç karışımları, standart kum, çimento ve su oranları sırasıyla 6:2:1 olacak şekilde hazırlanmış ve bu amaçla referans numune için 225 g su, 450 g çimento ve 1.350 g standart kum miktarı kullanılmıştır [172]. Harç karma suyu olarak çimentoya zararlı olabilecek organik madde ve madensel tuzları ihtiva etmeyen şebeke suyu kullanılmış ve harç karışımlarının homojen dağılım için Hobart mikserinde oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Numuneler 20°C oda sıcaklığında %98 bağıl nemde 1 gün bekletildikten sonra kalıplardan çıkarılmış ve su içinde 20±2°C sıcaklıkta 2, 7 ve 28 gün süreyle analizlere kadar olgunlaştırılmıştır. Basınç dayanım

testleri TS EN 196-1'e göre gerçekleştirilmiş ve sonuçlar üç numunenin ortalaması alınarak elde edilmiştir. Malzeme oranlarına göre hazırlanan harç prizmalarına ait deney grubu bilgileri Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.24 Deney grubu bazında harç prizmalarının hazırlanmasında kullanılan malzeme miktarları

Deney Grupları	İkame Cinsi	İkame Miktarı (g)	İkame Oranı (%)	Çimento Miktarı (g)	Su Miktarı (g)	Kum Miktarı (g)
Referans (R)	-	0	0	450	225	1.350
Deneme 1 (D1)	SFK1	45	10	405	225	1.350
Deneme 2 (D2)	SFK2	135	30	315	225	1.350
Deneme 3 (D3)	MP1	45	10	405	225	1.350
Deneme 4 (D4)	MP2	135	30	315	225	1.350

4.4.1.11 Eluat ve Ekstraksiyon İşlemleri

Basınç dayanım testleri sonrasında 28 gün boyunca olgunlaştırılan prizmalar çevresel performansların ortaya konması amacıyla, su ortamına herhangi bir geçiş olup olmadığını ortaya koyan TS EN12457-4 (2004)'e göre sızma (liç) testi, ekotoksisite ve ZSF analizlerine tabii tutulmuştur. Bu amaçla TS-EN 12457-4 Atıkların Nitelendirilmesi – Katıdan özütleme analizi standardına göre partikül boyutu 4 mm'den küçük olacak şekilde, sıvı/katı oranı 10 lt/kg olan eluatlar hazırlanmış ve su ortamına geçen kirletici konsantrasyonları, ekotoksisite ve ZSF özellikleri belirlenmiştir [173]. Saf su ile eluat hazırlama işlemi Şekil 4.73'de verilmiştir. Bununla birlikte t-HCH ve parçalanma ürünlerinin asidik pH'daki sızma miktarları da incelenmiştir. Ayrıca üretilen prizmalarda saf su ve asidik pH'da gerçekleştirilen eluat hazırlama işlemlerine ilave olarak, organik klorürlü ve poliklorlanmış pestisit metodu ISO 10382 (2002)'e göre soklet ekstraksiyonu ile mobilizasyonları da incelenmiştir (Şekil 4.74).



Şekil 4.73 Saf su ile eluat hazırlanması



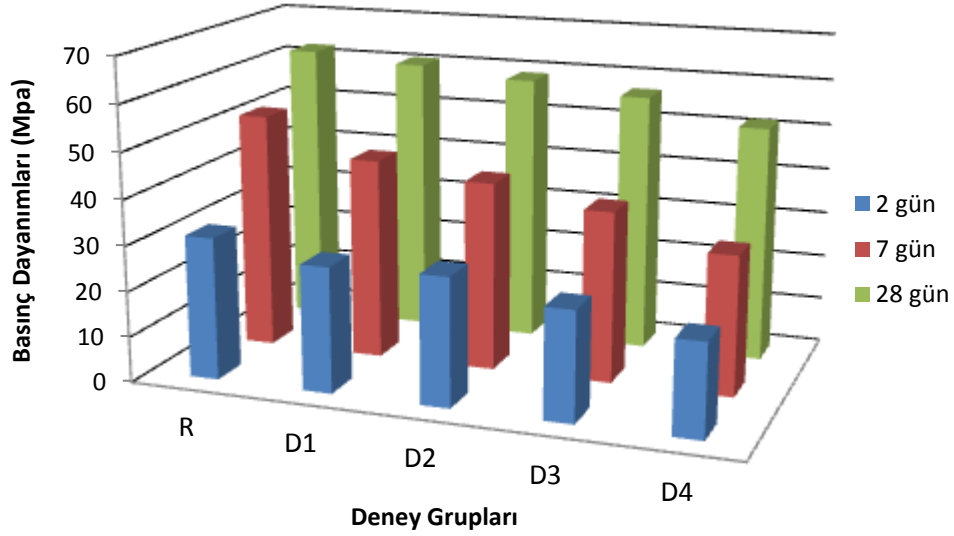
Şekil 4.74 Ekstraksiyon işlemi

4.4.1.12 SEM ve XRD Analizi

Beton numunelerinin sahip olduğu yapısal çatlak, gözenek ve hava boluncuklarıyla birlikte minerolojik yapılar arasındaki farklılıkların tespiti amacıyla Bölüm 4.1.1.3’de özellikleri belirtilen SEM ve XRD cihazları kullanılmıştır.

4.4.2 Basınç Dayanımı Sonuçları

Olgunlaştırma işlemi sırasında kalıplanmış numunelerde herhangi bir farklılık gözlemlenmemiştir. Tüm deney grupları için 1-28 gün aralığında herhangi bir renk ve şekil değişikliği oluşmamış ve bunun sonucunda da basınç dayanım analizlerine geçilmiştir. Oda sıcaklığında 2, 7 ve 28 gün boyunca olgunlaştırılan numunelerin basınç dayanımları Şekil 4.75’de verilmiştir. Deney gruplarına bağlı olarak harç karışımlarına ait mukavemetlerin normal şekilde geliştiği görülmüştür. Bunun sebebi hidrasyon reaksiyonlarının devam ederek yük taşıma kapasitelerinin giderek artmasıdır.



Şekil 4.75 Deney grupları bazında 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları

Deney grupları bazında farklı basınç dayanımları tespit edilmiştir. Denemelere ait basınç dayanımları referans numune ile karşılaştırıldığında azalma eğilimleri görülmektedir. Sadece fiziksel karışımların uygulandığı denemelerle, reaksiyon kalıntılarına ait denemeler karşılaştırıldığında ise reaksiyon kalıntılarının kullanıldığı denemelerdeki basınç dayanımlarının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi reaksiyon kalıntısının amorf yapıda olması sebebiyle daha düşük mekanik dayanıma sebep olmasıdır [174]. 28 gün sonunda referans numune ile sadece fiziksel olarak karıştırılan deney gruplarının basınç dayanımları karşılaştırıldığında ortalama olarak 1,6 ve 3,55 MPa ve proses kalıntılarına ait deney grubu basınç dayanımlarında ise 5,62 ve 10,65 MPa azalma olduğu tespit edilmiştir.

İki farklı senaryo bazında farklı ikame oranlarıyla gerçekleştirilen tüm denemelerde basınç dayanımları azalsa da, 42.5 N çimento için gerekli olan basınç dayanımı değerleri karşılanmıştır. Aynı zamanda deney grupları, İspanyol EHE-8 Yönetmeliği'ne göre yapısal olmayan beton (15MPa) için gereken minimumdan daha yüksek basınç dayanımlarına da sahiptir [175]. Bundan dolayı uygulanan ikame oranlarında çimento yerine gerçekleştirilen değişimler her iki senaryo içinde uygundur. TS EN 197-1'e göre gerekli olan basınç dayanımları ve deney grubu bazında elde edilen sonuçların karşılaştırması Çizelge 4.25'de verilmiştir. Standartta 2 ve 28 günlük basınç dayanımları karşılanması gereken basınç dayanımları olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.25 TS EN 197-1'e göre karşılanması gereken basınç dayanımı değerleri ve deney grubu sonuçları

	Erken Basınç Dayanımı (MPa)		Standart Basınç Dayanımı (MPa)
	2 gün	7 gün	28 gün
42.5 Çimento	≥ 10	-	≥ 42.5 ve ≤ 62.5
Deney Grupları			
R	31,3	52,05	62,37
D1	28,16	44,17	60,77
D2	27,59	41,39	58,82
D3	24,03	37,5	56,75
D4	20,42	30,69	51,72

Deneysel sonuçlara dayanılarak, her deney grubu bazında basınç dayanımlarına ait denklem ve korelasyonlar elde edilmiştir. Elde edilen denklemler ve R^2 değerleri, Denklemler 4.6-4.9'da verilmiştir. Elde edilen denklemlere göre 28 gün sonunda elde edilmesi gereken basınç dayanımlarına; R için 5, D1 için 6, D2 için 8, D3 için 9 ve D4 içinde 15 gün içerisinde ulaşılmıştır.

$$f_{D1} = -0,0971x^2 + 4,1902x + 19,598 \quad (R^2=1) \quad (4.6)$$

$$f_{D2} = -0,0698x^2 + 3,2746x + 21,89 \quad (R^2=1) \quad (4.7)$$

$$f_{D3} = -0,0684x^2 + 3,3092x + 17,685 \quad (R^2=1) \quad (4.8)$$

$$f_{D4} = -0,0405x^2 + 2,418x + 15,745 \quad (R^2=1) \quad (4.9)$$

4.4.3 Sızma Davranışları

Atık maddelerin yeniden kullanımı ya da bertarafı sırasında, atığın su ile temas etmesi durumunda çözünabilir bileşenlerin salınması çevre için en önemli potansiyel risk mekanizmasını oluşturmaktadır. Bu amaçla bir materyalin içerdiği tehlikeli bileşenlerden ziyade meydana gelebilecek sızmalar, materyalin çevresel performansı olarak kabul edilmektedir [175]. Sızma testlerinin amacı da bu atık materyallerde bulunan tehlikeli bileşenlerin sızma özelliklerinin belirlenmesidir. Bu amaçla su, asit ya da bazların kullanıldığı yüzlerce sızma testi bulunmaktadır. Ancak bunlardan saf suyun kullanıldığı EN 12457-4 en çok kullanılan test metodudur [176]. Test metodu belirli bir süre için belirli miktarda çözücü içerisine numunenin ilave edilmesiyle gerçekleştirilmekte ve ekstraksiyon aşamasından sonra sıvı faz alınarak analiz

edilmektedir. Böylece seçilen parametrelerin immobilizasyonu ekstraksiyondan sonraki konsantrasyonlarıyla değerlendirilmektedir. Eluat hazırlama işlemi oda sıcaklığında saf su ile katı/sıvı oranı=1/10 olacak şekilde 24 saat sürmüştür.

Sızma metal ya da minerallerin sıvı fazda çözünmesi olup, sızma reaksiyonları hidroliz, alkali, asidik veya oksidatif indirgenme reaksiyonları ile karakterize edilmektedir [177]. Bu reaksiyonlar kompleks oluşumu, çökelme ya da adsorpsiyon gibi ikincil reaksiyonlar sonucunda ise daha karmaşık bir hale gelmektedir. Ayrıca biyokimyasal reaksiyonlar doğal prosesler ve hidrometalurjide önemli olmasına rağmen, genel olarak yönetmeliklerde dikkate alınmamaktadır. Tüm matrislerde ise pH, organik madde miktarı, redoks potansiyeli ve tuz miktarı sızma özelliklerini kontrol eden parametrelerdir [178].

Deney grupları bazında kirleticilerin sızma miktarlarının değerlendirilmesi amacıyla “Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik (ADDDY)” ve “2008/105/EC sayılı Çevresel Kalite Standartları Direktifi (ÇKSD)” sınır değerleri kullanılmıştır. Böylece suya geçen t-HCH izomer miktarlarının değerlendirilmesi de mümkün olmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde deney gruplarından hiçbirisi tehlikesiz atık sınır değerlerini aşmamıştır. As, Cd, Hg, Mo, Sb ve F⁻ gibi parametreler tüm deney gruplarında dedeksiyon limitlerinin altında kalmıştır. Ba, Ni ve Cl⁻ gibi parametreler ise ikame oranlarıyla birlikte artmaktadır. Deney grupları Cr ve TÇKM parametreleri açısından ise inert atık limit değerlerinin birkaç kat üzerinde yer almaktadır. Ancak Cr ve TÇKM parametreleri R deney grubunda da bulunduğundan harç karışımlarında kullanılan çimentodan kaynaklandığı düşünülmektedir. Deney gruplarının sahip olduğu sızma davranışları incelendiğinde, mekanokimyasal proses kalıntılarının basınç dayanımlarını azaltmasına rağmen kirleticileri bağlamakta daha iyi sonuç verdikleri görülmektedir.

Deney grupları t-HCH izomerleri açısından incelendiğinde ise D1 ve D2 deney gruplarının içsular (göl ve nehirler) ve diğer yerüstü suları (geçiş, kıyı ve karasuları) açısından ÇKSD Maksimum limit değerlerini aştığı görülmektedir. Bunun anlamı harç karışımlarının ticari olarak kullanıldıklarında yağmur sularına maruziyet sonucunda iyi kimyasal durumun sağlanması için gerekli eşik değerin aşılabileceğidir. Yani hem kısa

sürelili hem de uzun sürelili maruziyette řu yaşamı olumsuz etkilenecektir. Ayrıca sızma deneylerine benzer olarak organik solvent karışımlarıyla (hegzan-aseton) gerçekleştirilen ekstraksiyon analizleri de sızma değlerlerinin daha yüksek olduğunu göstermiştir. Analizler; D1’den %5,81 oranında ve D2’den de %6,35 oranında sızmanın meydana geldiğini göstermiştir. Bu değler yağmur suyunun simule edildiği sızma deneylerine kıyasla çok daha yüksek olup, mekanokimyasal proses uygulanmaması durumunda harçlarda bulunan t-HCH’in çevresel ortamlara tehlikeli şekilde yayılabileceğini göstermiştir.

ÇM ile gerçekleştirilen mekanokimyasal parçalanma sonucunda t-HCH’in tamamen giderildiği 300. dk.’da ise elde edilen proses kalıntılarında toplam 22 mg g⁻¹ (1,2,4-TKBz, 1,2,3-TKBz ve 1,2,3,4-TeKBZ) klorlu parçalanma ürünü bulunmaktadır. Sızma deneyleri D3 için %0,018 ve D4 içinde %0,012 oranında parçalanma ürünlerinin suya karıştığını göstermiştir. ÇKSD’de sadece TKBz için yıllık ortalama sınır değeri verilmiş olup (0,0004 mg/L) maksimum izin verilebilir konsantrasyon değleri ise bulunmamaktadır. D3 ve D4 deney gruplarının ÇKSD’de verilen yıllık ortalama değleri aştığı tespit edilmiştir. Maksimum izin verilebilir konsantrasyon açısından ise herhangi bir problem söz konusu değildir. Saf su ve asetik asit çözeltisi (pH=4) kullanılarak gerçekleştirilen sızma testlerinde de D3 ve D4 deney grupları için parçalanma ürünlerinin sızma miktarları yaklaşık olarak aynı seviyelerde kalmıştır (D3 = Σ 0,0095 mg/L ve D4 = Σ 0,016 mg/L). Ancak t-HCH izomerlerinin D1 ve D2 deney gruplarındaki sızma miktarları, pH’ın azalmasıyla birlikte artmıştır. pH’ın düşürölmesi sonucunda D1 için 0,04599 mg/L ve D2 için de 0,07304 mg/L mertebesinde t-HCH sızması meydana gelmiştir.

Çizelge 4.26 Deney grubu bazında sızma analiz sonuçları (mg/L)

	R	D1	D2	D3	D4	ADDY Limit Değerler		
						İnert	Tehlikesiz	Tehlikeli
As	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,05	0,2	2,5
Ba	1,2005	1,6509	1,9023	1,4710	1,5078	2	10	30
Cd	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,004	0,1	0,5
Cr	0,1642	0,1463	0,363	0,1943	0,2316	0,05	1	7
Cu	0,0152	0,0171	0,0140	0,0141	0,0168	0,2	5	10
Hg	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,001	0,02	0,2
Mo	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,05	1	3
Ni	0,0020	0,0020	0,0021	0,0016	0,0019	0,04	1	4
Pb	0,0017	0,0012	0,0013	0,0011	0,0010	0,05	1	5
Sb	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,006	0,07	0,5
Se	0,0011	0,0010	0,0011	0,0010	0,0010	0,01	0,05	0,7
Zn	0,0156	0,0092	0,0128	0,0151	0,0086	0,4	5	20
Cl ⁻	1,32	14,79	35,58	10,89	28,57	80	1.500	2.500
F ⁻	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1	15	50
SO ₄ ⁼	3,74	3,09	2,37	3	2,67	100	2.000	5.000
TOK	11,08	11,14	10,75	9,23	8,91	50	80	100
TÇKM	4.800	4.800	4.390	4.760	4.630	400	6.000	10.000
İzomer	R	D1	D2	D3	D4	ÇKSD Limit Değerler (Maksimum)		
						İçsular	Diğer Yerüstü Suları	
α-HCH	-	0,00063	0,00058	-	-	-	-	
β-HCH	-	0,00075	0,00075	-	-	-	-	
γ-HCH	-	1,12x10 ⁻⁹	1,10*10 ⁻⁹	-	-	-	-	
δ-HCH	-	0,00207	0,00423	-	-	-	-	
t-HCH	-	0,00345	0,00555	-	-	0,00004	0,00002	
TKBz	-	-	-	0,009	0,018	-	-	

4.4.4 Akut Toksisite ve Zehirlilik Seyreltme Faktörü Sonuçları

Microtox® akut toksisite testi, “Basic Test” metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlar çalışılarak, deney gruplarında konsantrasyon tespiti için numuneler seyreltilmiş, 5. ve 15. dakikalarda ise okumalar yapılmıştır. 15 dakikalık inhibisyon süresi; tüm organik ve inorganik fraksiyonlardaki toksik maddelerin toksisitesini yansıtacağından son okuma amacıyla 15. dakika seçilmiştir [179]. Okunan değerler Microtox® Omni yazılımı sayesinde EC_{50} değeri olarak hesaplanmış ve toksiste derecesi, sınıfı ve EC_{50} değerleri % cinsinden Çizelge 4.27’de sunulmuştur. Mekanokimyasal proses kalıntılarının kullanıldığı deney grupları ve referans numunede toksisite tespit edilmemiştir. Sadece fiziksel işlemle hazırlanan t-HCH+çimento karışımının kullanıldığı deney gruplarında ise EC_{50} değerleri %37,85-126,6 aralığında değişmekte olup, toksik oldukları tespit edilmiştir. Bu nedenle bağlayıcı olarak kullanılan çimento t-HCH+çimento karışımlarında yeterli miktarda stabilizasyon/solidifikasyon sağlayamamıştır.

Çizelge 4.27 Eluatların Microtox® toksisite test sonuçları

Parametre	Deney Gruplarına Ait Eluatlar				
	R	D1	D2	D3	D4
Toksisite Derecesi	Toksik Değil	Az Toksik	Toksik	Toksik Değil	Toksik Değil
Sınıf	0	1	2	0	0
EC_{50} (%)	-	126,6	37,85	-	-

Gerçekleştirilen ZSF sonuçları da bu durumu desteklemekte olup, D1 ve D2 deney grupları için ZSF değerleri 2 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.76).



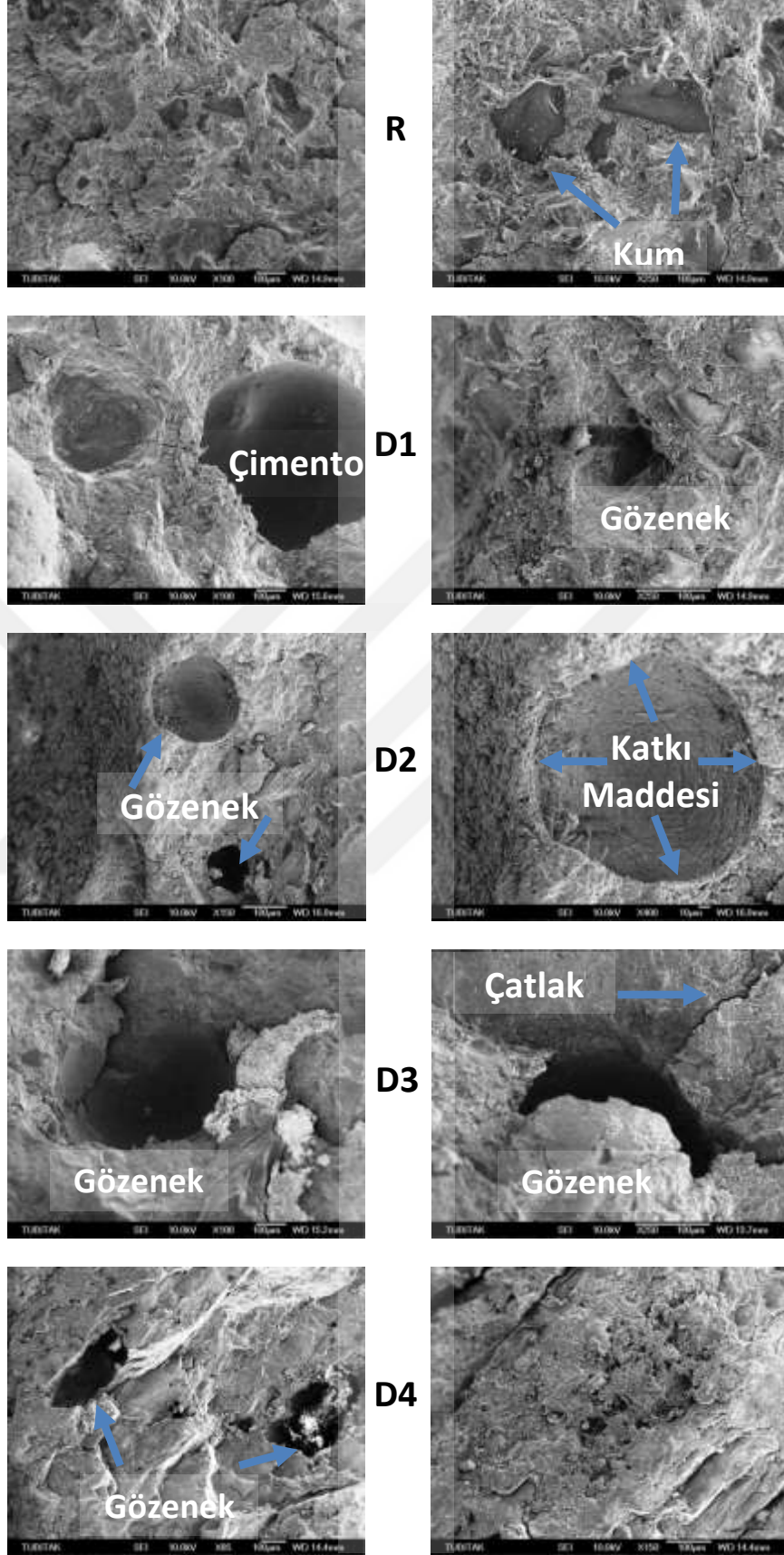
Şekil 4.76 ZSF analizi

4.4.5 Prizmaların SEM ve XRD Analiz Sonuçları

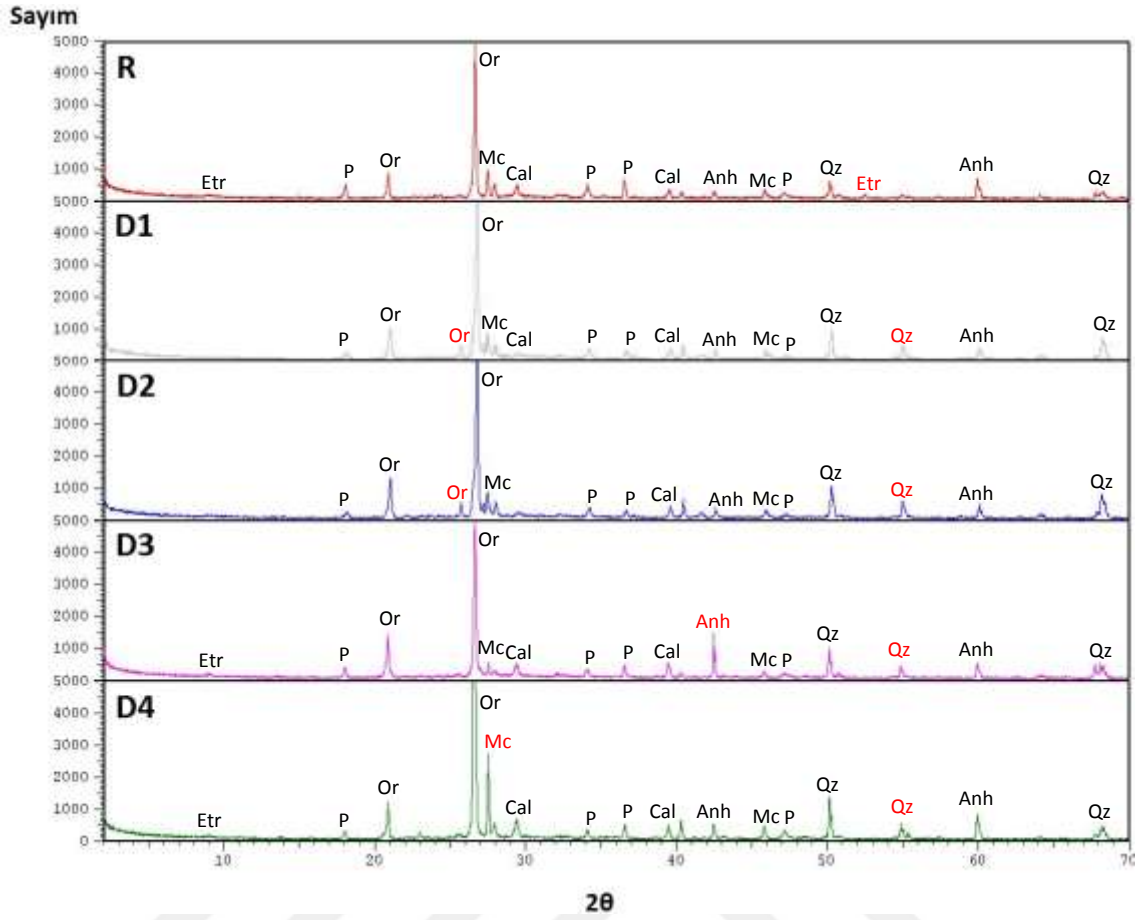
Farklı prizmalara ait SEM fotomikrografları Şekil 4.77’de verilmiştir. Referans prizmanın mikroyapısı homojen ve yoğundur. Buna ilave olarak, kum ve çimento arasındaki yüksek bağlanma ve gözenek bulunmaması sebebiyle yüksek basınç dayanımı da elde edilmiştir. D1 ve D2 numunelerinde ise neredeyse heterojen yapı ile birlikte, bir miktar hava baloncuklarının sebep olduğu gözenekler de bulunmaktadır. Ayrıca kum ve çimento tipi malzemeler kolayca ayırt edilebildiğinden düşük bağlılık bulunmaktadır. D3 ve D4 numuneleri ise neredeyse homojen ve poroz yapıya sahiptir. Ancak kum ve çimento birleşmesi iyi olmakla birlikte gözenekler bulunmaktadır. Bu durum mekanokimyasal proses kalıntısının hava baloncuklarının düzensiz dağılarak gözenekler oluşturmaya sebep olduğunu göstermiştir. Bunun sonucunda gözeneklerin hacmi ve dağılımı harcın sahip olduğu basınç dayanımlarını etkilemiştir.

%0, %10 ve %30 ikame oranlarıyla gerçekleştirilen denemelere ait, 28 günlük kürlenmiş numunelerin kristal yapıları Şekil 4.78’de verilmiştir. Numunelerin tamamı temel faz olarak kuvars, portlandit, ortoklaz, mikroklin, anortit, kalsit ve ettringit’den oluşmaktadır. Ancak ettringit miktarı referans numunede daha yüksektir. XRD pikleri arasında ettringit’e ait pik şiddetindeki artış, malzemenin sahip olduğu basınç dayanımını oldukça arttırmaktadır [180]. Bu sebeple referans numune diğer numunelere kıyasla daha yüksek basınç dayanımına sahiptir. Ayrıca ettringit kirleticilerin taşınımında engellemektedir [181]. D1 ve D2 numunelerinde ise ettringit miktarının düşük olması sebebiyle t-HCH’nin immobilizasyonu tam olarak sağlanamamıştır.

Sonuç olarak; t-HCH’nin mekanokimyasal parçalanmasında reaktif olarak ÇM’nin kullanılmasıyla oluşan proses kalıntısı, harç karışımlarında %10 ve %30 oranında çimento ikamesi olarak kullanılmış ve proses kalıntısının tekrar kullanımı hem mekanik hem de çevresel açıdan başarılı sonuçlar vermiştir. ÇM ile t-HCH’nin sadece doğrudan fiziksel olarak karıştırılarak çimento ikame malzemesi olarak kullanımı ise mekanik açıdan başarılı olsa da kirleticilerin stabilizasyonu/solidifikasyonu açısından yeterli değildir.



Şekil 4.77 Prizmaların SEM fotomikrografları



Şekil 4.78 Prizmalara ait XRD analiz sonuçları (kuvars-Qz, portlandit -P, ortoklaz-Or, mikroklin-Mc, anortit-Anh, kalsit-Cal ve ettringit-Etr)

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada, 2009 yılından itibaren Kalıcı Organik Kirletici olarak tanımlanan ve ülkemizde 1963-1982 yılları arasında yaklaşık 40.000 ton mertebesinde kullanıldığı tahmin edilen tarımsal amaçlı insektisit sınıfındaki hegzakloro siklohegzan (t-HCH) izomerlerinin mekanokimyasal yöntemlerle giderimleri araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmaların 1. aşamasında t-HCH izomerlerinin elektron transferi yoluyla parçalanabilirliğini göstermek amacıyla saf kimyasal derecede CaO varlığında mekanokimyasal giderimi araştırılmıştır. Ardından 2. aşamada CaO ile mekanokimyasal giderimin başarılı olması sebebiyle mekanokimyasal giderim prosesi optimize edilmiştir. Ancak reaksiyon sırasında reaktif olarak saf kimyasal kullanmak yerine prosesin daha sürdürülebilir olması amacıyla, 3. aşamada metal oksit içeren çeşitli inorganik atıklar ve her yerde bulunabilirliği nedeniyle Portland çimentosu ile t-HCH'in deklorasyonu araştırılmıştır. Bununla birlikte reaksiyon sırasında aşırı miktarda reaktif kullanımı sebebiyle reaksiyon sonrası oluşan proses kalıntısının tekrar kullanımı amacıyla 4. aşamada harç karışımlarında çimento ikamesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen veriler maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

- Gerçekleştirilen ön çalışmalarda tespit edilen etkili dönüş hızı olan 550 rpm'de, çelik bilyeler ve çelik pota ortamında, 1/60 molar oranında t-HCH/CaO kullanılarak, 2 saat sonunda %51,7 ve 6 saat sonunda da %97,9 t-HCH giderim verimi elde edilmiştir. İki saat sonunda δ -HCH %100 oranında, 4 saat sonunda β -HCH %100 oranında ve 6 saat sonunda da α -HCH %99,6 ve γ -HCH %97,7

oranında parçalanmıştır. Tam parçalanmanın yalancı birinci derece kinetiğe uyduğu ve 9 saat süreceği tespit edilmiştir.

- Altı saat sonunda organik klorun t-HCH'dan koparak inorganik klorüre dönüşüm oranı ise %70'dir.
- t-HCH'ın daha küçük organik moleküllere parçalanması sonucunda: pentaklorosikloheksen, tetraklorobenzen, triklorobenzen, diklorobenzen ve monoklorobenzen gibi parçalanma ürünlerinin olduğu Headspace GC-MS ile tespit edilmiştir. Altı saat sonunda ortamda baskın olarak bulunan parçalanma ürünleri ise: Triklorobenzenler, diklorobenzenler ve tetraklorobenzenlerdir.
- Tespit edilen parçalanma ürünleri doğrultusunda parçalanma mekanizmasının önerilmesinde CaO'nun oldukça önemli görevler üstlendiği düşünülmektedir. Proses sırasında bilyelerin sağladığı mekanik aktivasyon ile CaO'nun yapısında bulunan oksit anyonunun kristal yüzeylerde serbest elektronlar oluşturduğu ve organik yapıda bulunan karbon atomundaki O_2 'deki bir elektronu yakalayarak C-O bağlarını oluşturduğu ve aynı zamanda karbon atomlarında yük transferini başlattığı tahmin edilmektedir. Ardından negatif yükler karbon atomundan klor atomlarına transfer edilerek organik molokülden klorür olarak kopması sağlanmış ve klorür iyonları CaO molükülüne bağlanırken, organik yapıda radikal olarak oksijene bağlı kalmış ve daha ileri reaksiyonlar da serbest kalan elektronlar organik yapıdaki karbon iskeletinin bozulmasına sebep olmuştur. Özellikle oksijen anyonu karbondan elektron alarak sekizli oktetini tamamlamış ve daha düşük moleküler ağırlıklı parçalanma ürünlerinin oluşmasına sebep olmuştur. Böylece t-HCH oluşan parçalanma ürünlerine bağlı olarak 295-25.940 kat detoksifiye edilerek zararsız hale getirilmiştir.
- Altı saat CaO varlığında reaksiyon sonucunda elde edilen kalıntının inorganik içeriğinin belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiş ve kalsiyum klorit hidrit ($CaClH$), kalsiyum klorit hidrat ($CaCl_2(H_2O)_2$), kalsiyum klorit hidroksit ($CaCl(OH)$), kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ve kalsiyum magnezyum karbonat ($CaMg(CO_3)_2$) olduğu tespit edilmiştir. Bu sırada kalıntı rengi giderek daha

koyu gireye dönüşmüş ve reaksiyon tam olarak tamamlanmadığı için ortalama partikül boyutu 24 μm 'den 45 μm 'ye yükselmiştir.

- CaO varlığında t-HCH %100 oranında giderimi için, mekanokimyasal prosesin optimizasyonu amacıyla Box-Behnken Dizaynı kullanılarak 4 değişken ve 3 seviyeden oluşan toplam 27 adet deneme yapılmıştır. Dört değişken içinde uygun aralıklar tek değişkenli denemelerle tespit edilmiştir. Denemeler sonucunda optimum koşullar: t-HCH/Reaktif kütle oranı: 1/12,6, karışım/reaktif kütle oranı: 1/8, proses süresi: 400 dk. ve dönüş hızı da: 700 rpm olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar büyük ölçekli uygulamalarda potansiyel olarak daha uygun maliyetli ve yüksek verimli mekanokimyasal parçalanma prosesinin geliştirilmesi noktasında büyük önem taşımaktadır. Ayrıca çalışma t-HCH'in parçalanmasında en fazla etkinin karışım:bilye kütle oranından kaynaklandığını göstermiştir. Karışım:bilye kütle oranının sahip olduğu pozitif etki daha fazla t-HCH'in parçalanmasını sağlamaktadır.
- İnorganik reaktif olarak CaO'den başka materyallerin de mekanokimyasal proste kullanılabilirliğinin ortaya konması amacıyla, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü tarafından 2015 yılında yayınlanan "Atık Yönetimi Yönetmeliği" çerçevesinde tehlikesiz atık olarak tanımlanan uçucu kömür külü (10 01 02 kodlu), refrakter tuğla atığı (16 11 06 kodlu) ve döküm kumu (10 09 08 kodlu) ile birlikte ticari olarak satışı gerçekleştirilen portland çimentosu da mekanokimyasal deklorinasyon için araştırılmıştır. Atık materyallerin seçiminde yüksek inorganik içerik (%99,30-100), tane boyutu ve nem içeriğinin (%0,70-0) önemli olduğu görülmüştür.
- Uçucu kömür külü temel içerik olarak feldispat, kuvars, kireç ve anhidritten oluşmakta olup, 600 dk. içerisinde t-HCH izomerlerinin hepsini parçalamıştır. t-HCH izomerleri açısından bakıldığında ise 30 dk. sonunda δ -HCH, 120 dk. sonunda β -HCH, 300 dk. sonunda α -HCH ve 600 dk. sonunda da γ -HCH %100 oranında parçalanmış ve ortam sıcaklığı 104,3°C'ye kadar yükselmiştir. Sıcaklıktaki artış ortamdaki organik molüküllerin ve oluşan parçalanma ürünlerinin tekrar parçalanmasında önemli bir gösterge olduğunu teyit etmiştir.

- Uçucu kömür külü varlığında parçalanma sonucunda ortamda triklorobenzenler ve tetra klorobenzenler oluşmuş ve reaksiyon devam ettirilerek 1.800 dk.'dan sonra herhangi bir parçalanma ürününün bulunmadığı tespit edilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan kalıntıda gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri kalıntının %94,55 amorf yapıda olduğunu ve kristal fazda %3,19 oranında tazheranit (ZrO_2 , Kart No: 00-049-1642), %0,21 oranında baddeleyit (ZrO_2 , Kart No: 00-007-0343) ve %2,05 oranında kuvars (SiO_2 , Kart No: 04-005-4494) bulunduğunu göstermiştir. Proses başlangıcında ortamda ZrO_2 bulunmamakla birlikte uzayan proses süresi sonucunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO_2 'nin ortama karıştığı tespit edilmiştir. Organik klorun, klorür iyonuna dönüşüm oranı 600 dk. sonunda %51,9'a kadar yükselmiş ancak ardından reaksiyona devam edilmesi sonucunda aşınma kaynaklı ZrO_2 'nin ortama karışmasıyla birlikte %19'a kadar gerilemiştir. Ayrıca suda çözünür klor oranı trendi, sıcaklık değişim trendine paralellik göstermektedir. Reaksiyon kalıntılarının eluat hale getirilmesiyle gerçekleştirilen toksisite analizleri başlangıçta "Oldukça Toksik" olan numunenin reaksiyon sonucunda "Az Toksik" hale getirildiğini göstermiştir. Bu durum reaksiyon kalıntılarının sahip olduğu amorf yapı miktarı ile paralellik göstermektedir.
- Refrakter tuğla atığı temel içerik olarak kristobalit ve diopsitten oluşmakta olup, 5.100 dk. içerisinde t-HCH izomerlerinin hepsi parçalanmıştır. t-HCH izomerleri açısından bakıldığında ise 5.100 dk. sonunda δ -HCH, 4.200 dk. sonunda β -HCH, 5.100 dk. sonunda α -HCH ve 4.800 dk. sonunda da γ -HCH %100 oranında parçalanmış ve ortam sıcaklığı 98,8°C'ye kadar yükselmiştir. Sıcaklık artışının uçucu kömür külü kullanımında tespit edilen sıcaklıklara kadar çıkamaması ortamdaki organik bileşiklerin küçük moleküllere dönüşmesinde oksit yapısının yeterli olmadığını göstermiştir. Ortamda bulunan SiO_2 , Si radikalleri oluşturmuş ancak bu oluşum parçalanma ürünlerinin giderilmesinde beklenen verim için yeterli olmamıştır.
- Refrakter tuğla atığı varlığında parçalanma sonucunda ortamda triklorobenzenler ve tetra klorobenzenler bulunmaktadır. Ancak reaksiyon

süresinin uzatılmasına rağmen 5.100 dk.'dan sonra dahi ortamda parçalanma ürünlerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri 5.100 dk. sonunda oluşan kalıntının %79,65 amorf yapıda olduğunu ve kristal fazda %6,08 oranında baddeleyit (ZrO_2 , Kart No: 00-007-0343), %14,06 oranında tazheranit (ZrO_2 , Kart No: 00-049-1642) ve %0,21 oranında silikon oksit (SiO_2 , Kart No: 04-008-7837) bulunduğunu göstermiştir. Proses başlangıcında ortamda ZrO_2 bulunmama ile birlikte uzayan proses süresi sonucunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO_2 'nin ortama karıştığı tespit edilmiştir. Ancak bu miktar uçucu kömür külü kullanımındaki kadar yüksek değildir. Organik klorun, klorür iyonuna dönüşüm oranı ise 5.100 dk. sonunda %28,4'e kadar yükselmiştir. Ve suda çözünür klor dönüşüm oranı trendi, sıcaklık değişim trendine paralellik göstermiştir. Reaksiyon kalıntılarının eluat hale getirilmesiyle gerçekleştirilen toksisite analizleri ise diğer reaktiflerden farklı olarak başlangıçta "Toksik" olan numunenin reaksiyon sonucunda "Oldukça Toksik" hale getirildiğini göstermiştir. Bu durum reaksiyon sırasında oluşan Si radikallerinin hala ortamda bulunduğunu ve toksik etkiye sebep olduğunu göstermiştir.

- Döküm kumu temel içerik olarak kuvars, alüminyum hidroksit ve silikon oksitten oluşmakta olup, 5.100 dk. sonunda t-HCH'in ancak %98,7'si parçalanabilmiştir. Reaksiyon süresince t-HCH izomerlerinden sadece δ -HCH 4.800 dk. sonunda %100 oranında parçalanırken, β -HCH, α -HCH ve γ -HCH ise 5.100 dk. sonunda hala ortamda bulunmaktadır. Reaksiyon sırasında ortam sıcaklığı $100,6^\circ C$ 'ye kadar yükselmiş ancak sıcaklık artışı, refrakter tuğla atığının kullanıldığı denemelerin üzerine çıkmış olmasına rağmen döküm kumunun bünyesinde bulunan organik (reçine) bağlayıcılar t-HCH izomerleriyle birlikte parçalanma ürünlerinde tamamen giderilmesini engellemiş bununla birlikte diğer reaktiflerden farklı olarak fenollerin de oluşmasına sebep olmuştur.
- Döküm kumu varlığında parçalanma sonucunda ortamda triklorobenzenler ve tetraklorobenzenler oluşmuş ve 5.100 dk. sonunda dahi triklorobenzenler ortamda bulunmaya devam etmiştir. Gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri 5.100 dk. sonunda oluşan kalıntının %60,3 amorf yapıda olduğunu ve

kristal fazda %33,1 oranında tazheranit (ZrO_2 , Kart No: 00-049-1642), %6,6 oranında baddeleyit (ZrO_2 , Kart No: 00-007-0343) bulunduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar denemeler içerisinde en düşük amorf yapı miktarının döküm kumu kullanımı sonucunda elde edildiğini göstermiştir. Bu sonuç parçalanma reaksiyonları için alüminyum ve silisyum oksit yapılarının yeterli giderimi sağlayacak özelliklerde olmadığını ispatlamıştır. Proses başlangıcında ortamda ZrO_2 bulunmama ile birlikte, diğer reaktiflerle gerçekleştirilen denemelere benzer olarak uzayan proses süresi sonunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO_2 'nin yine ortama karıştığı tespit edilmiştir. Organik klorun, klorür iyonuna dönüşüm oranı ise 5.100 dk. sonunda %34,7'e kadar yükselmiş ve elde edilen klor dönüşüm oranı trendi yine sıcaklık değişim trendine paralellik göstermiştir. Reaksiyon kalıntılarının eluat hale getirilmesiyle gerçekleştirilen toksisite analizleri ise başlangıçta "Toksik" olan numunenin reaksiyon sonucunda da yine "Toksik" halde bulunduğunu göstermiştir. Bu durum ortama dışarıdan organik madde girişi olması halinde farklı kirleticilerin oluşabildiğini ve toksisite oluşturduğunu desteklemiştir.

- Ticari olarak satışı gerçekleştirilen çimento temel içerik olarak hatrurit, heulandit, kuvars, anorthit, kalsit, cips, dolomit, hematit, gismondin ve kristobalitten oluşmakta olup, 300 dk. içerisinde t-HCH izomerlerinin hepsini parçalamıştır. t-HCH izomerleri açısından bakıldığında ise 120 dk. sonunda δ -HCH, 240 dk. sonunda β -HCH ve 300 dk. sonunda da α -HCH ve γ -HCH izomerlerinin her ikisi de %100 oranında parçalanmış ve ortam sıcaklığı uçucu kömür külü kullanımına benzer olarak $104,2^{\circ}C$ 'ye kadar yükselmiştir. Ancak sıcaklıktaki artış ortamdaki organik molüküllerin ve oluşan parçalanma ürünlerinin tekrar parçalanmasında önemli bir gösterge olmakla birlikte, tek başına yeterli bir faktör olmadığını göstermiştir. Bunun sebebi parçalanma sonucunda 5.100 dk.'ya kadar ortamdaki triklorobenzenlerin bulunmaya devam etmesidir. Tetra klorobenzenler ise 600. dk.'da tamamen parçalanmıştır. Reaksiyon sonucunda gerçekleştirilen XRF, XRD ve Rietveld analizleri 5.100 dk sonunda oluşan kalıntının %91,5 amorf yapıda olduğunu ve kristal fazda %5,7 oranında kuvars (SiO_2 , Kart No: 4-5-4494), %1,4 oranında tazheranit (ZrO_2 , Kart

No: 00-049-1642) ve %1,4 oranında baddeleyit (ZrO_2 , Kart No: 7-343) bulunduğunu göstermiştir. Diğer reaktiflerle gerçekleştirilen çalışmalara benzer olarak proses başlangıcında ortamda ZrO_2 bulunmamakla birlikte uzayan proses süresi sonucunda çalışmada kullanılan bilyelerden kaynaklanan ZrO_2 'nin ortama karıştığı tespit edilmiştir. Organik klorun, klorür iyonuna dönüşüm oranı 240 dk. sonunda %46,9'a kadar yükselmiş ancak ardından reaksiyona devam edilmesi sonucunda aşınma kaynaklı ZrO_2 'nin ortama karışmasıyla birlikte %42,7'ye kadar gerilemiştir. Ayrıca suda çözünür klor dönüşüm oranı trendi diğer reaktiflerde olduğu gibi sıcaklık değişim trendine paralellik göstermektedir. Reaksiyon kalıntılarının eluat hale getirilmesiyle gerçekleştirilen toksisite analizleri başlangıçta "Çok Toksik" olan numunenin reaksiyon sonucunda "Toksik" hale getirildiğini göstermiştir. Bu durum reaksiyon kalıntılarının sahip olduğu amorf yapı miktarı ile paralellik göstermektedir.

- Giderim çalışmalarında çimentonun t-HCH izomerlerinin giderimi açısından en iyi sonucu vermesi nedeniyle, proses kalıntılarının tekrar kullanımlarının araştırılması amacıyla, mekanokimyasal giderim çalışmasında inorganik reaktif olarak çimento kullanılmış ve reaksiyon sonrasında açığa çıkan kalıntılar harç karışımlarında çimento ikame materyali olarak %10 ve %30 oranlarında kullanılmıştır. TS 197-1 göre gerçekleştirilen testler 2, 7 ve 28 günlük basınç dayanımları açısından proses kalıntılarının her iki ikame oranında da gerekli minimum basınç dayanımlarını sağladığını göstermiştir. Referans numuneye göre gerçekleşen basınç dayanımlarındaki azalmanın ise mekanokimyasal proses kalıntısının harç karışımlarında hava baloncuklarının düzensiz dağılarak gözenekler oluşturmaya sebep olmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bunun sonucunda gözeneklerin hacmi ve dağılımı harcın sahip olduğu basınç dayanımlarını etkilemiştir.
- Harç karışımlarının çevresel etkilerinin ortaya konması amacıyla saf suyun çözgen olarak kullanıldığı EN 12457-4 sızma testi sonuçları ise As, Cd, Hg, Mo, Sb ve F⁻ gibi parametrelerin ölçüm limitlerinin altında kaldığını ve sınır değerleri geçen Cr ve TÇKM gibi parametrelerin ise ülkemizde ticari olarak üretilen ve harç karışımlarında kullanılan çimentodan kaynaklandığını göstermiştir. Ayrıca

biyolojik açıdan hem *Vibrio fisheri* hem de balık toksisite deneylerinin her ikisinde harç karışımlarından hazırlanan eluatların toksik olmadığını ortaya koymuştur.

Yukarıda özetlenen bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde; mekanokimyasal giderim yöntemi t-HCH ve ayrıca potansiyel olarak diğer kalıcı organik kirleticilerin parçalanmasında ilk yatırım maliyeti daha düşük, işletimi daha kolay, daha az girdiye ihtiyaç duyan, gerekli olması durumunda mobil olarak çalışabilecek, proses sırasında ikincil kirletici oluşumu ve çevre koruma ihtiyacını minimize edebilecek, termal olmayan, solvent kullanımı/geri kazanımı gerektirmeyen ve halk tarafında daha da kolay kabullenilebilecek yakma dışı alternatif bir teknoloji olma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu yöntemle hem t-HCH hem de potansiyel olarak diğer kalıcı organik kirleticilerin zararsız hale getirilerek çevre sağlığının hızlı şekilde korunması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Li, Y.F., Bidleman, T.F., Barrie, L.A., (1998). "Global hexachlorocyclohexane use trends and their impact on the arctic atmospheric environment", *Geophysical Research Letters*, 25(1):39-41.
- [2] Willet, K.L., Utrich, E.M., Hites, R.A., (1998). "Differential toxicity and environmental facts of hexachlorocyclohexane isomers", *Environmental Science & Technology*, 32(5):2197–2207.
- [3] Vijgen, J., The legacy of lindane HCH isomer production: A global overview of residue management, formulation and disposal, <http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Lindane%20Main%20Report%20DEF20JAN06.pdf>, 17 Nisan 2018.
- [4] Geyikçi, F., Büyükgüngör, H., (2011). "Monitoring of organochlorine pesticides in the surface waters from Mid-Black Sea Region, Turkey", *Environmental Monitoring Assessment*, 173(1-4):127–137.
- [5] Jürgens, H.J., Roth, R., (1989). "Case Study and Proposed Decontamination Steps of the Soil and Groundwater Beneath a Closed Herbicide Plant in Germany", *Chemosphere*, 18(1-6):1163-1169.
- [6] Erdoğan, Ö., Covaci, A., Schepens, P., (2005). "Levels of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in fish species from Kahramanmaraş, Turkey", *Environmental International*, 31(5):703-711.
- [7] Tange, L., Drohmann, D., (2005). "Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants—from legislation to separate treatment-thermal process", *Polymer Degradation Stability*, 88(1):35-40.
- [8] Tomio, S., Masamitsu, T., (2002). "Development of Fluidized Bed Gasification and Swirl-flow Melting Process for Municipal Solid Wastes", 2nd International Conference on Combustion, Incineration/Pyrolysis and Emission Control, 8-10 June 2002, Seoul, 1-10.
- [9] Ecke, H., Sakanakura, H., Matsuto, T., (2000). "State-of-the-art treatment processes for municipal solid incineration residues in Japan", *Waste Management & Research*, 18(1):41-51.

- [10] Hagenmaier, H., Kraft, M., Brunner, H., (1987). "Catalytic effects of fly ash from incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-pdioxins and polychlorinated dibenzofurans", *Environmental Science & Technology*, 21(11):1080-1084.
- [11] Tiernan, T.O., Wagel, D.J., VanNess, G.F., (1992). "Treatment of complex chemical wastes with the base catalyzed decomposition (BCD) process", *Organohalogen Compounds*, 8:289-292.
- [12] Shi, W., Zhang, J., (2006). "Photodegradation mechanism and its influential factors of PVC", *China Synthetic Resin and Plastics*, 23(4):80-84.
- [13] Huang, L., Li, X.D., (2005). "PCDD/Fs control technologies in the municipal solid waste incineration processes", *Power System Engineering*, 21:5-7.
- [14] Gao, J., (2005). "Distribution, microbial effects and bioremediation of PCBs in typical polluted agricultural soils in the Yangtze River Delta", Ph.D. Thesis, University of Zhejiang, Agricultural Biological Environmental and Energy Engineering, Zhejiang.
- [15] Zhang, T., Cheng, X.X., (2007). "Progress of the research on persistent organic pollutants", *Scitech Information Development & Economy*, 17:206-208.
- [16] Cagnetta, G., Liu, H., Zhang, K., Huang, J., Wang, B., Deng, S., Wang, Y., Yu, G., (2016). "Mechanochemical conversion of brominated POPs into useful oxybromides: a greener approach", *Nature, Scientific Reports*, 6(28394):1-13.
- [17] Boldyrev, V.V., Tkáčová, K., (2000). "Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects", *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(3/4):121-132.
- [18] Wieczorek, Ciurawa, K., Gamrat, K., (2007). "Mechanochemical syntheses as an example of green processes", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(1):213-217.
- [19] Toda, F., (1995). "Solid State Organic Chemistry: Efficient Reactions, Remarkable Yields, and Stereoselectivity", *Accounts of Chemical Research*, 28(12): 480-486.
- [20] POPs, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, National Implementation Plans, <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=253>, 15 Mart 2017.
- [21] POPs, All POPs listed in the Stockholm Convention, <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>, 17 Nisan 2018.
- [22] UN, United Nations, www.tr.undp.org/content/turkey/tr/home/operations/projects/environment_and_energy/pops-legacy-elimination-and-pops-release-reduction-project.html, 16 Aralık 2016.
- [23] ÇŞB KYDB, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Kimyasallar Yönetimi Dairesi Başkanlığı,

<http://www.csb.gov.tr/projeler/kimyasallar/index.php?Sayfa=sayfa&Tur=webmenu&Id=14732>, 15 Mayıs 2016.

- [24] Jayaraj, R., Megha, P., Sreedev, P., (2016). "Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment", *Interdiscip Toxicology*, 9(3-4):90-100.
- [25] Metcalf, R.L., (1948). *The Mode of Action of Organic Insecticides*, National Research Council, Washington.
- [26] Matolcsy, Gy., Nadasy, M., Andriska, V., (1988). *Pesticide Chemistry*, First Edition, Elsevier Science, New York, USA.
- [27] Lal, R., Pandey, G., Sharma, P., Kumari, K., Malhotra, S., et al. (2010). "Biochemistry of microbial degradation of hexachlorocyclohexane and prospects for bioremediation", *Microbial and Molecular Biology Reviews*, 74(1):58-80.
- [28] Willet, K.L., Utrich, E.M., Hites, R.A., (1998). "Differential toxicity and environmental facts of hexachlorocyclohexane isomers", *Environmental Science & Technology*, 32(15):2197–2207.
- [29] Phillips, T.M., Seech, A.G., Lee, H., Trevors, J.T., (2005). "Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms", *Biodegradation*, 16(4): 363-392.
- [30] Huang, Z., Lee, K.H., (2015). "Micro-solid-phase extraction of organochlorine pesticides using porous metal-organic framework MIL-101 as sorbent", *Journal of Chromatography A*, 1401:9-16.
- [31] Geyer, H.J., Scheunert, I., Korte, F., (1987). "Correlation Between The Bioconcentration Potential of Organic Environmental Chemicals in Humans and Their n-Octanol/Water Partition Coefficients", *Chemosphere*, 16(1):239-252.
- [32] Breivik, K., Pacyna, J.M., Munch, J., (1999). "Use of α -, β -, γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970–1996", *Science of Total Environment*, 239(1-3):151–163.
- [33] Hauzenberger, I., (2004). *Reports on Substances Scheduled for Re-Assessments under the UNECE POPs Protocol*, Technical Review Report on Lindane, Federal Environment Agency, Austria.
- [34] Li, Y.F., (1999). "Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment: from 1948-1997", *Science of The Total Environment*, 232(3): 121-158.
- [35] Vijgen, J., Abhilash, P.C., Li, Y.F., Lal, R., Forter, M., et al. (2011). "Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm convention POPs-A global perspective on the management of lindane and its waste isomers", *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2):152-162.
- [36] UNEP, (2009). *Report of the Conference of the parties of the Stockholm convention on persistent organic pollutants on the work of its fourth meeting*.

In: Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Fourth Meeting, Geneva.

- [37] OSPAR, Commission Protecting and conserving the North-East Atlantic and its resources, www.ospar.org/convention, 15 Haziran 2017.
- [38] Torres, J.P.M., Froes-Asmus, C.I.R, Weber, R., Vijgen, J.M.H., (2013). "HCH contamination from former pesticide production in Brazil-a challenge for the Stockholm Convention implementation", *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4):1951-1957.
- [39] Jit, S., Dadhwal, M., Kumari, H., Jindal, S., Kaur, J., et al., (2011). "Evaluation of hexachlorocyclohexane contamination from the last lindane production plant operating in India", *Environmental Science and Pollution Research*, 18(4): 586-597.
- [40] POPs, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Persistent Organic Pollutants Review Committee, Draft Risk Profile for Beta-Hexachlorocyclohexane, www.pops.int/documents/meetings/poprc/drprofile/drp/DraftRiskProfile_b-HCH.pdf, 24 Mayıs 2017.
- [41] IHPA, International HCH and Pesticides Association, www.ihpa.info/actions/hch/map/, 24 Şubat 2017.
- [42] Führ, F., Burauel, P., Dust, M., Mittelstaedt, W., Pütz, T., et al., (1998). "Comprehensive Tracer Studies on the Environmental Behavior of Pesticides: The Lysimeter Concept. The lysimeter concept", *American Chemical Society Symposium Series*, 699 (1):1-20.
- [43] ATSDR, Potential for human exposure, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp43-c6.pdf>, 12 Haziran 2017.
- [44] Eddleston, M., (2016). "Pesticides", *Medicine*, 44(3):193-196.
- [45] Goel, A., Aggarwal, P., (2007). "Pesticide poisoning", *The National Medical Journal of India*, 20(4): 182-191.
- [46] Jung, D., Becher, H., Edler, L., Flesch-Janys, D., Gurn, P., et al., (1997). "Elimination of beta-hexachlorocyclohexane in occupationally exposed persons", *Journal of Toxicology Environmental Health*, 51(1):23-34.
- [47] Jones, K.C., de Voogt, P., (1999). "Persistent organic pollutants (POPs): state of the Science", *Environmental Pollution*, 100(1-3):209-221.
- [48] Pignatello, J.J., Xing, B., (1996). "Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles", *Environmental Science and Technology*, 30(1):1-11.
- [49] Hatzinger, P.B., Alexander, M., (1995). "Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability", *Environmental Science and Technology*, 29(2):537-545.
- [50] Connaughton, D.F., Stedinger, J.R., Lion, L.W., Shuler, M.L., (1993). "Description of time-varying desorption kinetics: release of naphthalene from

- contaminated soils”, Environmental Science and Technology 27(12):2397-2403.
- [51] Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., et al., (1997). “Sequestration of Hydrophobic Organic Contaminants by Geosorbents”, Environmental Science and Technology, 31(12):3341-3347.
 - [52] Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., et al., (2005). “Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America”, Environmental Science & Technology, 39(2):409-420.
 - [53] EPA, RED for Lindane, http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/lindane_red.pdf, 14 Mayıs 2017.
 - [54] Ngabe, B., Bidleman, T.F., Falconer, R.L., (1993). “Base hydrolysis of alpha- and gamma-HCHs”, Environmental Science & Technology, 27:1930-1933.
 - [55] Denholm, I., Devine, G.J., Williamson, M.S., (2002). “Insecticide Resistance on the Move”, Science, 297(5590):2222-2223.
 - [56] 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):2829-2908.
 - [57] FAO, (1998). Food and Agriculture Organization of the United Nations, Pesticide Residues in Food – 1997, Lyon.
 - [58] Berti, P.R., Receveur, O., Chan, H.M., Kuhnlein, H.V., (1998). “Dietary Exposure to Chemical Contaminants from Traditional Food among Adult Dene/Metis in the Western Northwest Territories, Canada”, Environmental Research, 76(2): 131-142.
 - [59] WHO, World Health Organization, Lindane in Drinking-water, http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/chemicals/lindane.pdf, 28 Mayıs 2017.
 - [60] CIDA, Canadian International Development Agency, Persistent Organic Pollutants Toolkit, http://www.popstoolkit.com/tools/HHRA/TDI_USEPA.aspx, 28 Mayıs 2017.
 - [61] EPA, United States Environmental Protection Agency, Table of Regulated Drinking Water Contaminants, <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants>, 29 Mayıs 2017.
 - [62] T.C. Resmi Gazete, Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği. (29099), 25.08.2014.
 - [63] Bulgaria, Republic of Bulgaria, Annual report on control on production, placing on the market, [www.circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/pop/Library/national_regulation/Bulgaria_2008_annual%20\(English\).pdf](http://www.circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/pop/Library/national_regulation/Bulgaria_2008_annual%20(English).pdf), 26 Haziran 2017.
 - [64] Tsatsakis, A.M., Tzatzarakis, M.N., Tutudaki, M., Babatsikou, F., Alegakis, A.K., Koutis, C., (2008). “Assessment of levels of organochlorine pesticides and their

- metabolites in the hair of a Greek rural human population", *Human & Experimental Toxicology*, 27:933-940.
- [65] Manuwald, U., Wilken, D., Zhang, H., Baur, X., Wissenschaftliche Auswertung der Hamburger-Dioxin-Kohorte-Abschlussbericht (In German), www.bmas.de/SharedDocs/Downloads/DE/PDF-Publikationen/fb422-dioxin.pdf?__blob=publicationFile, 22 Haziran 2017.
- [66] Bmlfuw, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Nationaler Durchführungsplan (In German), www.bmlfuw.gv.at/greentec/chemikalin/uebereinkommen-int/pop-uebereinkommen.html, 23 Haziran 2017.
- [67] Johnson, P., Review of the Insecticide Lindane for Submission to the World Bank Pesticide Advisory Panel, <http://www.lindane.org/lindane/papers.htm>, 28 Haziran 2017.
- [68] Niewiadowska, A., Kiljanek, T., Semeniuk, S., Zmudzki, J., (2013). "Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Game Animals from Poland", *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 57:197-201.
- [69] Nakata, H., Kawazoe, M., Arizono, K., Abe, S., Kitano, T., et al, (2002). "Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyl Residues in Foodstuffs and Human Tissues from China: Status of Contamination, Historical Trend, and Human Dietary Exposure", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43:473-480.
- [70] GTHB, (2016). Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ulusal Kalıntı İzleme Planı-2016 Türkiye, Ankara.
- [71] Lopez, F.J., Pitarch, E., Egea, S., Beltran, J., Hernandez, F., (2001). "Gas chromatographic determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in human fluids using solid phase microextraction", *Analytica Chimica Acta*, 433(2):217-226.
- [72] Tadevosyan, A., Reynolds, S.J., Kelly, K.M., Fuortes, L., Mairapetyan, A., et al., (2007). "Organochlorine pesticide residues in breast milk in Armenia", *Journal of Pre-Clinical and Clinical Research*, 1(1):084-088.
- [73] Scheele, J., Teufel, M., Niessen, K.H., (1995). "A comparison of the concentration of certain chlorinated hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bone marrow and fat tissue of children and their concentration in breast milk", *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 14(1):11-14.
- [74] Goncharuk, E.I., Sidorenko, G.I., Golubchikov, M.V., Prokopovich, A.S., (1990). "Use of mother-fetus-newborn system for study of complex effects of pesticides and other chemical compounds", *Gig Sanit (Hygiene & Sanitation)*, 6:4-7.
- [75] Chikuni, O., Skare, J.U., Nyazema, N., Polder, A., (1991). "Residues of organochlorine pesticides in human milk from mothers living in the greater Harare area of Zimbabwe", *Central African Journal of Medicine*, 37(5):136-41.

- [76] Polder, A., Odland, J.O., Tkachev, A., Savinova, T.N., Skaare, J.U., (2003). "Geographic variation of chlorinated pesticides, toxaphenes and PCBs in human milk from sub-arctic and arctic Locations in Russia", *Science of The Total Environment*, 306(1-3):179-95.
- [77] Polder, A., Skaare, J.U., Skjerve, E., Loken, K.B., Eggesbo, M., (2009). "Levels of chlorinated oesticides and polychlorinated biphenyls in Norwegian breast milk (2002-2006), and factors that may predict the level of contamination", *Science of The Total Environment*, 407(16):4584-4590.
- [78] Çok, I., Mazmanci, B., Mazmanci, M.A., Turgut, C., Henkelmann, B., et al., (2012). "Analysis of human milk to assess exposure to PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the vicinity Mediterranean city Mersin, Turkey", *Environmental International*, 40:63-69.
- [79] Ben-Michael, E., Grauer, F., Raphael, C., Sahm, Z., Richter, E.D., (1999). "Organochlorine insecticides and PCB residues in fat tissues of autopsied trauma victims in Israel: 1984 to 1986", *Journal Environmental Pathology Toxicology and Oncology*, 18(4):297-303.
- [80] Strucinski, P., Ludwicki, J.K., Goralczyk, K., Czaja, K., Olszewski, W., et al., (2002). "Levels of organochlorine insecticides in Polish women's breast adipose tissue, in years 1997-2001", *Roczniki Panstwowego Zakladu Higieny*, 53(3):221-30.
- [81] Nazimlioglu, F., Aktumsek, A., Kara, H., Dinc, I., (2005). "Monitoring of some organochlorine pesticide residues of butter in Konya, Turkey", *Journal of Environmental Biology*, 26(2):375-378.
- [82] Bulut, S., Akkaya, L., Gok, V., Konuk, M., (2010). "Organochlorine Pesticide Residues in Butter and Kaymak in Afyonkarahisar, Turkey", *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 9(22):2797-2801.
- [83] European Commission, Soil, European Commision Environment, www.ec.europa.eu/environment/soil/index_en.htm, 21 Şubat 2017.
- [84] British Columbia Canada, Environmental Management Act, Contaminated Sites Regulation, <http://www.canlii.org/en/bc/laws/regu/bc-reg-375-96/latest/part-13/bc-reg-375-96-part-13.html>, 21 Şubat 2017.
- [85] BGBl, Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten, 17.03.1998, 3465 (In German).
- [86] Bundesamt für Umwelt BAFU, Wegleitung Verwertung von ausgehobenem Boden (Wegleitung Bodenaushub), Bern (In German).
- [87] STCRT, Circulaire bodemsanering per 1 juli 2013, (In Dutch), <http://wetten.overheid.nl/BWBR0033592/2013-07-01>, 21 Nisan 2018.
- [88] Baranek, M., Petrlik, J., POPs Pesticides in the Czech Republic, http://ipen.org/sites/default/files/documents/2ceh_pops_pesticides_in_czech_republic-en.pdf, 19 Nisan 2018.

- [89] Ympäristöministeriö, Ympäristöhallinnon Ohjeita, https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/136564/OH_6_2014.pdf, 20 Nisan 2018.
- [90] Qu, C., Albanese, S., Chen, W., Lima, A., Doherty, et al., (2016). "The status of organochlorine pesticide contamination in the soils of the Campanian Plain, southern Italy, and correlations with soil properties and cancer risk", *Environmental Pollution*, 216:500-511.
- [91] Maliszewska-Kordybach, B., Smreczak, B., Klimkowicz-Pawlas, A., (2014). "Evaluation of the Status of Contamination of Arable Soils in Poland with DDT and HCH Residues; National and Regional Scales", *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(1):139-148.
- [92] T.C. Resmi Gazete, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik (27605), 08.06.2010.
- [93] Sievers, S., Friesel, P, (1989). "Soil Contamination Patterns of Chlorinated Organic Compounds: Looking for the Source", *Chemosphere*, 19:691-698.
- [94] UN, (2012). *Albania Environmental Performance Reviews-Second Review*, Environmental Performance Reviews Series, No. 36, New York.
- [95] Borshi, X., Nuro, A., Macchiarelli, G., Palmerini, M.G., (2016). "Analysis of Some Chlorinated Pesticides in Adriatic Sea: Case Study: Port-Romano, Durres, Albania", *Journal of International Environmental Application & Science*, 11(3):270-276.
- [96] Pan, F., Wang, L.L., Zhao, H., Liu, L, Residual characteristics of HCHs in soils of a former lindane production enterprise, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23668144>, 01 Temmuz 2017.
- [97] Skrbic, B., Cvejanov, J., Djuriscic-Mladenovic, N., Some toxic substances in surface soil in Novi Sad Area, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.482.7670&rep=rep1&type=pdf>, 02 Temmuz 2017.
- [98] IPEN, International POPs Elimination Network, www.ipen.org/sites/default/files/documents/2hun_lindane_in_hungary-en.pdf, 05 Temmuz 2017.
- [99] Abhilash, P.C., Singh, N, (2008). "Distribution of hexachlorocyclohexane isomers in soil samples from a small scale industrial area of Lucknow, North India, associated with lindane production", *Chemosphere*, 73(6):1011-1015.
- [100] Abhilash, P.C., Singh, N., (2009). "Seasonal variation of HCH isomers in open soil and plant-rhizospheric soil system of a contaminated environment", *Environmental Science and Pollution Research*, 16(6):727-740.
- [101] T.C. Resmi Gazete, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmelik. (27605), 08.08.2010.
- [102] ÇŞB, (2016). Türkiye’de Kalıcı Organik Kirleticiler Tüzüğü’nün Uygulanmasının Düzenleyici Etki Analizi, 5/2015, Ankara.

- [103] Frazar, C., The Bioremediation and Phytoremediation of Pesticide-contaminated Sites, <https://clu-in.org/download/techdrct/tdfrazar.pdf>, 28 Temmuz 2017.
- [104] EPA, Field Application of in situ Remediation Technologies, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-04/documents/chemox.pdf>, 30 Temmuz 2017.
- [105] Usman, M., Tascone, O., Faure, P., Hanna, K., (2014). "Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils", *Science of The total Environment*, 476-477:434-439.
- [106] Xu, Z., Xie, Q., Shuo, C., Hui-min, Z., Yu, L., (2006). "Photocatalytic remediation of γ -hexachlorocyclohexane contaminated soils using TiO_2 and montmorillonite composite photocatalyst", *Journal of Environmental Sciences*, 19:358-361.
- [107] Quan, X., Zhao, Xu., Chen, S., Zhao, H., Chen, J., Zhao, Y., (2005). "Enhancement of p,p'-DDT photodegradation on soil surfaces using TiO_2 induced by UV-light", *Chemosphere*, 60(2):266-273.
- [108] Higarashi, M.M., Jardim, W.F., (2002). "Remediation of pesticide contaminated soil using TiO_2 mediated by solar light", *Catalysis Today*, 76(2-4):201-207.
- [109] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Reviews*, 95(1):69-96.
- [110] Olie, K., Coenraads, P.J., Tang, N.J., Luksemburg, W.J., Wong, A.S., (2002). "Occupational Contamination with PCDD/F's During Recycling of Non-Gamma HCH in a Chinese Chemical Factory. Part IV Comparison of Samples in and Outside the Factory with Isomer and Congener Patterns", *Dioxin 2002*, 11-16 August 2002, Barcelona.
- [111] Zinoviev, S., Fornasiero, P., Lodolo, A., Miertus, S., (2007). Non-combustion technologies for POPs destruction. Review and evaluation, International Centre for Science and Hich Technology, Trieste.
- [112] Rattley, M., (2012). "Ambiguous bromine", *Nature Chemistry*, 4:512.
- [113] Fernández-Bertran, J. F., (1999). "Mechanochemistry: An Overview", *Pure and Applied Chemistry*, 71(4):581-586.
- [114] Heinicke, G., (1984). *Tribochemistry*, Akademie-Verlag, Berlin.
- [115] Molchanov, V.V., Buyanov, R.A., (2000). "Mechanochemistry of catalysts". *Russian Chemical Reviews*, 69:476-493.
- [116] Mitchenko, S.A. (2007). "Mechanochemistry in heterogeneous catalysis", *Theoretical Experimental Chemistry*, 43(4), 211-218.
- [117] Lu, S., Huang, J., Peng, Z., Lia, X., Yan, J., (2012). "Ball milling 2,4,6-trichlorophenol with calcium oxide: Dechlorination experiment and mechanism considerations". *Chemical Engineering Journal*, 195-196:62-68.

- [118] Zhang, K., Huang, J., Zhang, W., Yu, Y., Deng, S., Yu, G., (2012). "Mechanochemical Degradation of Tetrabromobisphenol A: Performance, Products and Pathway", *Journal of Hazardous Materials*, 243:278-285.
- [119] Zhang, W., Huang, J., Xu, F., Deng, S., Zhu, W., Yu, G., (2011). "Mechanochemical Destruction of Pentachloronitrobenzene with Reactive Iron Powder", *Journal Hazardous Materials*, 198:275-281.
- [120] Zhang, W., Wang, H., Jun, H., Yu, M., Wang, F., Zhou, L., Yu, G., (2014). "Acceleration and mechanistic studies of the mechanochemical dechlorination of HCB with iron powder and quartz sand", *Chemical Engineering Journal*, 239(1):185-191.
- [121] Ren, Y., Kang, S., Zhu, J., 2015. "Mechanochemical degradation of hexachlorobenzene using Mg/Al₂O₃ as additive", *Journal of Material Cycles Waste Management*, 17(4):607-615.
- [122] Zhang, T., Huang, J., Zhang, W., Yu, Y., Deng, S., Wang, B., Yu, G., (2013). "Coupling the dechlorination of aqueous 4-CP with the mechanochemical destruction of solid PCNB using Fe-Ni-SiO₂". *Journal of Hazardous Materials*, 250-251:175-180.
- [123] Zhang, K., Huang, J., Yu, G., Zhang, Q., Deng, S., Wang, B., (2013). "Destruction of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) by Ball Milling", *Environmental Science & Technology*, 47(12): 6471–6477.
- [124] Mitoma, Y., Miyata, H., Egashira, N., Simion, A.M., Kakeda, M., Simion, C., (2011). "Mechanochemical degradation of chlorinated contaminants in fly ash with a calcium-based degradation reagent", *Chemosphere*, 83(10):1326-1330.
- [125] Yu, Y., Huang, J., Zhang, W., Zhang, K., Deng, S., Yu, G., (2013). "Mechanochemical destruction of mirex co-ground with iron and quartz in a planetary ball mill", *Chemosphere*, 90(5):1729-1735.
- [126] Di Leo, P., Pizzigallo, M.D.R., Ancona, V., Di Benedetto, F., Mesto, E., Schingaro, E., Ventruti, G., (2013). "Mechanochemical degradation of pentachlorophenol onto birnessite", *Journal of Hazardous Materials*, 244-245: 303-310.
- [127] Wang, H., Huang, J., Zhang, S., Xu, Y., Zhang, K., Liu, K., Cao, Z., Yu, G., Deng, S., Wang, Y., (2016). "Study of degradation mechanism of dechlorane plus by mechanochemical reaction with aluminum and quartz sand", *Chemical Engineering Journal*, 292:98-104.
- [128] Nah, I.W., Hwang, K., Shul, Y., (2008). "Effect of metal and glycol on mechanochemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs)", *Chemosphere*, 73(1):138–141.
- [129] Mulas, G., Loisel, S., Schiffini, L., Cocco, G., 1997. "The mechanochemical self propagating reaction between hexachlorobenzene and calcium hydride", *Journal of Solid State Chemistry*, 129(2):263-270.

- [130] Li, Y., Liu, Q., Li, W., Lu, Y., Meng, H., Li, C., (2017). "Efficient destruction of hexachlorobenzene by calcium carbide through mechanochemical reaction in a planetary ball mill", *Chemosphere*, 166:275-280.
- [131] Shu, S., Junya, K., Fumio, S., Shimme, K., Masuda, S., Inoue, T., (2001). "Effect of additives on dechlorination of PVC by mechanochemical treatment", *Journal of Material Cycles Waste Management*, 3(1):20–23.
- [132] Hosomi, M., Nomura, Y., Zhou, S., (2008). "Degradation of POPs Pesticides by Mechanochemical Treatment", *China POPs Forum 2008 (The 3rd National Symposium on Persistent Organic Pollutants)*, 17-18 May 2008, Beijing.
- [133] Nomura, Y., Fujiwara, K., Terada, A., Nakai, S., Hosomi, M., (2012). "Mechanochemical degradation of γ -hexachlorocyclohexane by a planetary ball mill in the presence of CaO", *Chemosphere*, 86 (3):228-234.
- [134] Hall, A.K., Harrowfield, J., Hart, R.J., McCormick, P., (1996). "Mechanochemical Reaction of DDT with Calcium Oxide", *Environmental Science & Technology*, 30(12):3401-3407.
- [135] Zhang, W., Huang, J., Yu, G., Deng, S., Zhu, W., (2010). "Mechanochemical destruction of Dechlorane Plus with calcium oxide", *Chemosphere*, 81(3):345-350.
- [136] Nomura, Y., Aono, S., Arino, T., Yamamoto, T., Terada, A., Noma, Y., Hosomi, M., (2013). "Degradation of polychlorinated naphthalene by mechanochemical Treatment", *Chemosphere*, 93(11):2657-2661.
- [137] Yinglei, W., Jianhua, Y., Shengyong, L., Xiaodong, L., (2009). "Mechanochemical decomposition of pentachlorophenol by ball milling", *Journal of Environmental Sciences*, 21(12):1761–1768.
- [138] Lu, S., Huang, J., Peng, Z., Li, X., Yan, J., (2012). "Ball milling 2,4,6-trichlorophenol with calcium oxide: Dechlorination experiment and mechanism considerations", *Chemical Engineering Journal*, 195-196:62-68.
- [139] Loisel, S., Branca, M., Mulas, G., Cocco, G., (1997). "Selective Mechanochemical Dehalogenation of Chlorobenzenes over Calcium Hydride", *Environmental Science & Technology*, 31(1):261-265.
- [140] Nomura, Y., Nakai, S., Hosomi, M., (2005). "Elucidation of Degradation Mechanism of Dioxins during Mechanochemical Treatment", *Environmental Science & Technology*, 39(10):3799-3804.
- [141] Tanaka, Y., Zhang, Q., Saito, F., (2003). "Mechanochemical Dechlorination of Trichlorobenzene on Oxide Surfaces", *Journal of Physical Chemistry B*, 107(40):11091-11097.
- [142] Ikoma, T., Zhang, Q., Saito, F., Akiyama, K., Tero-Kubota, S., Kato, T., (2001). "Radicals in the Mechanochemical Dechlorination of Hazardous Organochlorine Compounds Using CaO Nanoparticles", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74(12):2303–2309.

- [143] Kajdas, C., (2015). "Mechanical Activation of Chemical Process", *Materials Sciences and Applications*, 6:60-67.
- [144] Takacs, L., (2004). "M. Carey Lea, the first mechanochemist", *Journal of Materials Science*, 39 (16-17):4987-4993.
- [145] Toda, F., Yagi, M., Kiyoshige, K., (1988). "Baeyer-Villiger Reaction in the Solid State", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14:958-959.
- [146] Braga, D., Maini, L., grepioni, F., (2013). "Mechanochemical preparation of co-crystals", *Chemical Society Reviews*, 42:7638-7648.
- [147] Willart, J.F., Caron, V., Lefort, R., Danede, F., Prevost, D., Descamps, M., (2004). "Athermal character of the solid state amorphization of lactose induced by ball milling. *Solid State Communications*", 132:693-696.
- [148] Willart, J.F., De Gusseme, A., Hemon, S., Odou, G., Danede, F., Descamps, M., (2001). "Direct crystal to glass transformation of trehalose induced by ball milling", *Solid State Communications*, 119(8-9):501-505.
- [149] Vick, B., Furey, M.J., Kajdas, C., (2002). "An examination of thermionic emission due to frictionally generated temperatures", *Tribology Letters*, 13(2): 147-153.
- [150] Butyagin, P.Y., (1984). "Structural Disorder and Mechanochemical Reactions in Solids", *Russian Chemical Reviews*, 53:1769-1789.
- [151] Balaz, P., Achimovicova, M., Balaz, M., Billik, P., Cherkezova-Zheleva, Z., Criado, J.M., Delogu, F., Dutkova, E., Gaffet, E., Gotor, F.J., Kumar, R., Mitov, I., Rojac, T., Senna, M., Streletskii, A., Wieczorek-Ciurowa, K., (2013). "Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology", *Chemical Society Reviews*, 42:7571-7637.
- [152] Huang, B., Isse, A.A., Durante, C., Wei, C., Gennaro, A., (2012). "Electrocatalytic properties of transition metals toward reductive dechlorination of polychloroethanes", *Electrochimica Acta*, 70:50-61.
- [153] Spataru, T., Fernandez, F., Sista, W.J., Spataru, P., Povar, I., (2016). "Disposal of Poisonous Organic Halides by Using the Electrochemical Method: DFT Simulation", *Chemistry Journal of Moldova*, 11(2):93-98.
- [154] DeVor, R., Knighton, K.C., Aitken, B., Maloney, P., Holland, E., Talalaj, L., Elsheimer, S., Clausen, C.A., Geiger, C.L., (2009). "Mechanism of the degradation of individual PCB congeners using mechanically alloyed Mg/Pd in methanol", *Chemosphere*, 76 (6):761-766.
- [155] Jain, S., Jain, An, Devra, V., (2014). "Experimental Investigation on The Synthesis of Copper Nanoparticles By Chemical Reduction Method", *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(11):973-978.
- [156] Andini, S., Bolognese, A., Formisano, D., Manfra, M., Montagnaro, F., Santoro, L., (2012). "Mechanochemistry of ibuprofen pharmaceutical", *Chemosphere*, 88(5):548-553.

- [157] Kuziora, P., Wyszynska, M., Polanski, M. and Bystrzycki, J., 2014. "Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(18):9883-9887.
- [158] Rezaee, M., Khoie, S.M.M., Fatmehsari, D.H. and Liu, H.K., 2011. "Application of statistical methodology for the evaluation of mechanically activated phase transformation in nanocrystalline TiO₂", *Journal of Alloys and Compounds*, 509(36):8912-8916.
- [159] Gotor, F.J., Achimovicova, M., Real, C. and Balaz, P., 2013. "Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills", *Powder Technology*, 233:1-7.
- [160] Bakhshai, A., Soika, V., Susol, M.A. and Takacs, L., 2000. "Mechanochemical Reactions in the Sn–Zn–S System: Further Studies", *Journal of Solid State Chemistry*, 153(2):371-380.
- [161] Cangialosi, F., Intini, G., Liberti, L., Notarnicola, M., Pastore, T. and Sasso, S., 2007. "Mechanochemical treatment of contaminated marine sediments for PAH degradation", *Chemistry for Sustainable Development*, 15:139-145.
- [162] Liu, X., Peng, P., Fu, J. and Huang, W., 2003. "Effects of FeS on the Transformation Kinetics of γ -Hexachlorocyclohexane", *Environmental Science & Technology*, 37(9):1822-1828.
- [163] Xu, Z., Zhang, X., Fei, Q., 2015. "Dechlorination of pentachlorophenol by grinding at low rotation speed in short time", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23:578-582.
- [164] Bingöl, D., Aydoğan, S. and Bozbaş, S.K., 2017. "Wet mechanochemical processing of celestine using (NH₄)₂CO₃", *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3):278-284.
- [165] Balaz, M., Balaz, P., Bujnakova, Z., Pap, Z., Kupka, D. And Zorkovska, A., 2014. "Mechanochemical Dechlorination of PVC by Utilizing Eggshell Waste", *Acta Physica Polonica A*, 126:884-887.
- [166] Yan, J.H., Peng, Z., Lu, S.Y., Li, X.D., Ni, M.J., Cen, K.F. and Dai, H.F., 2007. "Degradation of PCDD/Fs by mechanochemical treatment of fly ash from medical waste incineration", *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2):652-657.
- [167] Damm, C., Peukert, W., 2009. "Kinetics of Radical Formation during the Mechanical Activation of Quartz", *Langmuir*, 25:2264-2270.
- [168] Humphry-Baker, S. A., Garroni, S., Delogu, F., Schuh, C.A., 2016. "Melt-driven mechanochemical phase transformations in moderately exothermic powder mixtures", *Nature Materials*, 15, 1280-1286.
- [169] ChemicalBook, Chemical Product Property, http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8853781.htm, 05 Temmuz 2017.

- [170] Kuziora, P., Wyszynska, M., Polanski, M., Delogu, F., 2011. "Hydrogen generation by mechanochemical reaction of quartz powders in water", International Journal of Hydrogen Energy, 23, 15145-15152.
- [171] Modernwater, Microtox Acute Reagent Safety Data Sheet, <https://www.modernwater.com/pdf/AZF686018A%20%20REACH%20SDS%20Microtox%20Acute%20Reagent%2010%20Vials%20Per%20Pack.pdf>, 08 Haziran 2018.
- [172] TS 196-1, (2016). Çimento deney metotları - Bölüm 1: Dayanım tayini, TSE, I. Baskı, Ankara.
- [173] TS EN 12457-2, (2004). Atıkların nitelendirilmesi - Katıdan özütleme analizi- Granül katı atıkların ve çamurların katı özütlemesi için uygunluk deneyi - Bölüm 2: Sıvı katı oranı 10 l/kg olan ve parçacık boyutu 4 mm'den küçük malzemeler için tek aşamalı parti deneyi, TSE, I. Baskı, Ankara.
- [174] Segers, S., (2016). Application of alternative materials in autoclaved aerated concrete, Master, Eindhoven University of Technology, Eindhoven.
- [175] Gines, O., Chimenos, J.M., Vizcarro, A., Formosa, J., Rosell, J.R., (2009). "Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations", Journal of Hazardous Materials, 169:643-650.
- [176] Radovanovic, D.D., Kamberovic, Z.J., Korac, M.S., Rogan, J.R., (2016). "Solidified structure and leaching properties of metallurgical wastewater treatment sludge after solidification/stabilization process", Journal of Environmental Science and Health, Part A, 51(1):34-43.
- [177] Demoupoulos, G., (1999). "Leaching Fundamentals and Industrial Practice", TMS Annual Meeting, 27-28 February 1999, San Diego, 93.
- [178] van der Sloot, H.A., Horizontal Standardization and Harmonization of Leaching Test Methods for Waste, Secondary Raw Materials, Construction Materials and (Contaminated) Soil, https://www.ecn.nl/docs/society/leaching/wascon_005.pdf, 3 Mart 2018.
- [179] Sönmez, V.Z. ve Sivri, N., (2016). "Akut Toksikite Testi Hassasiyetinin Belirlenmesinde Referans Toksik Madde Olarak Formaldehit Kullanımı", Anadolu Çevre ve Hayvancılık Bilimleri Dergisi, 1(3):96-99.
- [180] Zemlicka, M., Kuzielova, E., Kuliffayova, M., Tkacz, J., Palou, M.T., (2015). "Study of hydration products in the model systems metakaolin-lime and metakaolin-lime-gypsum" Journal Ceramics-Silikaty, 59(4):283-291.
- [181] Hodul, J., Drochytka, R., (2016). "Examination of microstructure of solidification product containing hazardous sludge", Procedia Engineering, 151:402-409.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Volkan PELİTLİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 29/08/1983 - Amasya
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : pelitliv@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Ortalama	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	3,76	2009
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	3,74	2006
Lise	Matematik-Fen	Hacı Mehmet Ali ve Kadri Yılmaz Anadolu Lisesi	4,47	2001

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008-Devam	TÜBİTAK MAM Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü	Başuzman Araştırmacı

YAYINLARI

Makale

1. **Pelitli, V.**, Kurt, U., Canlı, O., (2018). "Hegzaklorosiklohegzan izomerlerinin metal oksit varlığında gezegen hareketli bilyalı değirmen kullanılarak mekanokimyasal deklorasyonu", Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, X:XX-XX.
2. **Pelitli, V.**, Kurt, U., Canlı, O., (2018). "Kalsiyum oksit varlığında teknik hegzaklorosiklohegzan'ın mekanokimyasal parçalanması", Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, X:XX-XX.
3. **Pelitli, V.**, Doğan, Ö., Köroğlu, J., (2017). "Waste oil management: Analyses of waste oils from vehicle crankcases and gearboxes", Global Journal of Environmental Science and Management, 3(1):11-20.
4. **Pelitli, V.**, Başar, H.M., (2016). "Deniz Dip Tarama Malzemelerinin Susuzlaştırma Tekniklerinin İncelenmesi", Çevre Bilim ve Teknoloji, 1(2):63-88.
5. **Pelitli, V.**, Doğan, Ö., Köroğlu, J., (2015). "Transformer Oils Potential for PCBs Contamination", International Journal of Metallurgical & Materials Engineering, 1(114):1-4
6. Ertekin, Ö., Kösesakal, T., Ünlü, S., Dağlı, S., **Pelitli, V.** and et al, (2015). "Phytoremediation Potential of Landoltia punctata on Petroleum Hydrocarbons", Turkish Journal of Botany, 39:23-29.
7. **Pelitli, V.**, Doğan, Ö., Köroğlu, J., (2014). "Characterization of Waste Oils in Air-breathing Jet Turbine Engines", Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, 32:82-95.
8. **Pelitli, V.**, Doğan, Ö., Başar, H.M., Uyuşur, B., (2011). "Base Oil Production Technologies in The Recycling of Waste Mineral Oil", Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, 29:422-434.
9. Ertekin, Ö., Erol, Ç., Ünlü, S., Yıldızhan, Y., **Pelitli, V.**, Yüksel, B. and Memon, A., (2011). "Aliphatic Hydrocarbon Fingerprints in Trifolium spp.", Fresenius Environmental Bulletin, 20 (2): 367-371.

Bildiri

1. **Pelitli, V.**, Kurt, U., Canlı, O., (2017). "Mechanochemical Dechlorination of Hexachlorocyclohexane Using Inorganic Wastes", 3rd ASM International Congress of Agriculture and Environment, 16-18 November 2017, Antalya, 109-110.
2. **Pelitli, V.**, Kurt, U., Canlı, O., (2017). "Rapid Degradation of Hexachlorocyclohexane Isomers in the Presence of Micron Calcium Oxide by Planetary Ball Mill", XIII. Congress of Ecology and Environment with International Participation, 12-15 September 2017, Edirne, 302.
3. **Pelitli, V.**, Doğan, Ö., Köroğlu, J., (2016). "Türkiye'de Oluşan Atık Yağların Atık Faktörleri Kullanılarak Tahmini", 3. Ulusal Çevre Kongresi, 24-28 Eylül 2016, Muğla.
4. **Pelitli, V.**, Başar, H.M., Tolun, L., (2015). "Deniz Dibi Tarama Malzemelerinin Susuzlaştırılması Tekniklerinin İncelenmesi", 11. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 15-17 Ekim 2015, Bursa.
5. **Pelitli, V.**, Ataçoğlu, I., Başar, H.M., (2013). "Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu'na Bağlı İşletmelerde Çevresel Durumun Değerlendirilmesi", 10. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 12-14 Eylül 2013, Ankara.
6. **Pelitli, V.**, Başar, H.M., Doğan, Ö., (2013). "Termik Santrallerden Kaynaklanan Uçucu Kül ve Cürufkların Yönetimi", 10. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 12-14 Eylül 2013, Ankara.
7. Ataçoğlu, I., Başar, H.M., **Pelitli, V.**, Ceylan, Ö., (2013). "Kömür Madenciliği Faaliyetlerinin Çevresel Boyutları ve Yönetimi Örnek Çalışma: Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu'na Bağlı İşletmeler", 10. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 12-14 Eylül 2013, Ankara.
8. **Pelitli, V.**, Başar, H.M., Doğan, Ö., Ataçoğlu, I., (2013). "Concept of Reclamation Management for the Heavy-Duty Waste Engine Oils", 17th International

Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region (MESAEP), 28 September-1 October 2013, İstanbul.

10. **Pelitli, V.**, Başar, H.M., Ataçoğlu, I., Doğan, Ö., Uyuşur, B., (2012). "Kömür Zenginleştirme Tesislerinden Kaynaklanan Şlamin Karakterizasyonu ve Geri Kazanım Potansiyelinin Değerlendirilmesi", Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VII (ÇEVKOS 2012), 22-23 Kasım 2012, İstanbul.
11. Başar, H.M., **Pelitli, V.**, Ataçoğlu, I., Doğan, Ö., Uyuşur, B., Yetiş, Ü., (2012). "Kömür Madenciliğinde Katı ve Tehlikeli Atık Yönetimi", İTÜ XIII. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu 2012, 17-19 Ekim 2012, İstanbul.
12. **Pelitli, V.**, Doğan, Ö., Köroğlu, J., (2011). "Characterization for Proper Management of Used Automotive Oils", Eurasia Waste Management Symposium, 14-16 November 2011, İstanbul.
13. Başar, H.M., Doğan, Ö., Yılmaz, H.R., Orbay, Ö., **Pelitli, V.**, Uyuşur, B., Erdoğan, S., (2011). "Karton Üretiminden Kaynaklanan Atıklarla Kirlenmiş Sahaların Çevresel Etkilerinin Araştırılması", 9. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 5-8 Ekim 2011, Samsun.
14. Erdoğan, S., Doğan, Ö., Başar, H.M., **Pelitli, V.**, Yetiş, Ü., (2011). "Türkiye'de İlaç Sanayinden Kaynaklanan Tehlikeli Atıkların Atık Üretim Faktörlerinin Belirlenmesi", Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, UKAY 2011, 7-10 Eylül 2011, Lefkoşa.
15. **Pelitli, V.**, Doğan, Ö., Köroğlu, J., (2010). "Determination of disposal routes for waste crankcase oils", VI. Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, 7-12 March, Antalya.