

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ATRAZİNİN BİYOJENİK MANGAN
OKSİTLER VE PERSÜLFAT İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Nazlıcan DOĞU

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Çevre Bilimleri Bilim Dalı

OCAK, 2023

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ATRAZİNİN BİYOJENİK MANGAN
OKSİTLER VE PERSÜLFAT İLE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Tez Yazarı
Nazlıcan DOĞU

Danışman
Doç. Dr. Özlem TEPE

OCAK, 2023
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Sulu Çözeltilerdeki Atrazinin Biyojenik Mangan Oksitler Ve Persülfat İle Gideriminin İncelenmesi

Yazarı: Nazlıcan DOĞU

İlk Teslim Tarihi: 26.12.2022

Savunma Tarihi: 30.01.2023

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Doç. Dr. Özlem TEPE Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Doç. Dr. Mehtap TANYOL Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Müslün Sara TUNÇ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Burhan ERGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım ‘‘Sulu Çözeltilerdeki Atrazinin Biyogenik Mangan Oksitler ve Persülfat İle Gideriminin İncelenmesi’’ yüksek lisans tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

30.01.2023

Nazlıcan DOĞU



ÖNSÖZ

Pestisitlerin farklı sucul ortamlardaki çeşitliliği, önemli toksikliği ve kalıcılığı, birçok ekosistemin sağlığı üzerinde doğrudan bir etkiye neden olmakta yüzey ve yeraltı suları gibi içme suyu kaynaklarının kirlenmesi yoluyla insanlar için önemli bir endişe kaynağı oluşturmaktadır. Atrazin sucul çevrelerde son yıllarda belirlenen en önemli pestisitlerdendir. Bu kirleticileri içeren atıksuların arıtımı için, literatürde çeşitli arıtım yöntemleri önerilmektedir. Son yıllarda ileri oksidasyon prosesleri organik ve inorganik kirleticilerin sulu ortamlardan uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Sülfat radikalleri atıksu arıtımında ve organik bileşiklerin degradasyonunda uygulanmaktadır ve yüksek redox potansiyelinden (2.5-3.1 V) dolayı HO· radikallerine bir alternatif olarak önerilmektedir. Oksitleyiciler çoğunlukla alkali, aktif karbon, ısı, UV, geçiş metalleri ve doğal mineraller tarafından aktive edilir. Kirleticilerin gideriminde biyolojik olarak üretilmiş metal katalizörler ve reaktiflere dayanan yeni arıtım metotları geliştirilmektedir. Biyojenik mangan oksitler özellikle son yıllarda ilgi çeken biyojenik metal oksit türlerinden biridir. İşte bu bilgilerden hareketle bu tez kapsamında *Pseudomonas putida* ile biyojenik mangan oksit üretilmiş, üretilen biyojenik mangan oksitler ve persülfat ile sulu çözeltilerden atrazin giderimi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiş, optimum şartlar belirlenerek ve giderim mekanizmaları açıklanmaya çalışılmıştır.

Tez çalışmasının hazırlanmasında büyük emeği geçen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren, benden her türlü desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Özlem TEPE'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her aşamasında yanımda olan, desteklerini benden esirgemeyen bugünlere gelmemi sağlayan ve varlıklarıyla bana güç veren annem Aynur Güler, babam Hıdır Güler kız kardeşim Hazal Demirci'ye ve sevgili eşim Özgür Doğu'ya sonsuz teşekkür ederim.

Nazlıcan DOĞU

ELAZIĞ, 2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. Giriş	1
2. KONTAMİNE ORTAMDA HERBİSİT ATRAZİN İÇİN ARITMA TEKNOLOJİLERİ	3
2.1. Fizikokimyasal Yöntem	4
2.1.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu	4
2.1.2. Biyokömür Adsorpsiyon	5
2.1.3. Diğer Fonksiyonel Malzemeler	5
2.2. Kimyasal Yöntem	6
2.2.1. Fenton/Fenton Benzeri Yöntem.....	6
2.2.2. Ozon Oksidasyon Yöntemi.....	7
2.2.3. Sülfat Radikal (SO ₄ ⁻) Oksidasyon Metodu.....	8
2.2.4. Fotokatalitik Yöntem.....	9
2.3. Biyolojik Yöntem.....	11
2.3.1. Mikrobiyal İyileştirme.....	11
2.3.2. Fitoremediasyon	13
2.3.3. Bitki-Mikrobiyal İyileştirme	14
2.4. Malzeme-Mikrobiyal Kombine Teknoloji	15
3. Mangan Oksitleyici Mikroorganizmalar Ve Biyojenik Mangan Oksitler	17
3.1. Saf kültürler ve mikrobiyal topluluk tarafından mangan oksidasyonu.....	18
3.1.1. Saf kültürlerle Mn(II) oksidasyonu	18
3.1.2. Sentetik ve doğal mikrobiyal topluluklar tarafından mangan oksidasyonu	19
3.2. MnOM ile Mn(II) Oksidasyon Mekanizması.....	20
3.2.1. Enzim Aracılı Yönlendirilmiş Mangan Oksidasyonu.....	20
3.2.2. Enzim Aracılı Olmayan Mangan Oksidasyonu	21
3.3. Mn Oksidasyonunun Fizyolojik Rolü	22
3.4. Biyojenik Mangan Oksitlerin Karakterizasyonu	23
3.5. BMO'un Çevresel İyileştirmede Uygulanması	24
3.5.1. Metal Adsorpsiyonu ve Oksidasyonu	24

3.5.2. Organik bileşik absorpsiyonu ve oksidasyonu	25
4. MATERYAL VE METOD.....	27
4.1. Mikroorganizma ve Büyüme Şartları.....	27
4.2. Biyojenik Mangan Oksit Üretimi.....	27
4.3. BMO/PS sistemi ile atrazin giderim çalışmaları	28
4.4. BMO'un Yeniden Kullanılabilirliği ve Kararlılığı.....	29
4.5. Radikal Temizleme Deneyleri.....	29
4.6. Atrazin Analizi.....	29
4.7. Enstrümantasyon.....	29
4.8. Ara Ürünlerin Belirlenmesi.....	30
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	31
5.1. Farklı Sistemler Kullanılarak Atrazin Giderimi.....	31
5.2. BMO/PS Sistemi ile Atrazin Giderimine pH'nın Etkisi.....	32
5.3. BMO/PS Sistemi ile Atrazin giderimine BMO Dozajının Etkisi	33
5.4. BMO/PS Sistemi ile Atrazin Giderimine PS Miktarının Etkisi	34
5.5. Başlangıç atrazin konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri ve kinetik modelleme	34
5.6. Hümik asit ve inorganik anyonların etkisi	37
5.7. Radikal temizleme deneyleri.....	38
5.8. BMO'nun yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı	41
5.9. Ara ürünlerin belirlenmesi	42
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Sulu Çözeltilerdeki Atrazinin Biyojenik Mangan Oksitler ve Persülfat İle Gideriminin İncelenmesi

Nazlıcan GÜLER

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak 2023, Sayfa xi+54

Biyojenik mangan oksit (BMO), dikkat çekici reaktivitesi ve yapısal çeşitliliği nedeniyle kirleticilerin giderilmesi için ideal bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada, *Pseudomonas putida* tarafından üretilen biyojenik mangan oksit, sulu çözeltideki atrazini uzaklaştırmak için persülfat (PS) aktivasyonu için heterojen bir katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, atrazinin % 99.9'nun pH 3 ve 50 °C'de 300 dakikada uzaklaştırıldığını göstermiştir. BMO/PS sisteminde katalitik etkinlik ve kararlılık azalmıştır. Serbest radikallerin, her ikisi de atrazin gideriminde rol oynamıştır. Çalışılan BMO/PS sistemi çevre dostudur ve daha önce bildirilen yöntemlerle karşılaştırıldığında atrazinin biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atrazin, biyojenik mangan oksit, persülfat, *Pseudomonas putida*.

ABSTRACT

Investigation of Removal of Atrazine in Aqueous Solutions by Biogenic Manganese Oxides and Persulfate

Nazlıcan GÜLER

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering
January 2023, Page xi+54

Biogenic manganese oxide (BMO) has been revealed as an ideal material for pollutant removal, due to its remarkable reactivity and structural diversity. In this study, biogenic manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* was used as a heterogeneous catalyst for persulfate (PS) activation to remove atrazine in the aqueous solution. The results showed that 99.9% of atrazine was removed in 300 min at pH 3 and 50 °C. The catalytic effectiveness and stability were reduced in the BMO/ PS system. Free radicals, $SO_4^{\cdot-}$ and $\cdot OH$, were both involved in atrazine removal. The studied BMO/PS system is environment- friendly and it shortens the treatment time compared with the previously reported methods and improves the biodegradability of atrazine.

Keywords: Atrazine, biyogenik manganese oxide, persulfate, *Pseudomonas putida*.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Fotokatalitik degradasyonunun şematik diyagramı.....	10
Şekil 3.1.	MnOM ve BMO tarafından yürütülen kirletici giderme ve elementel biyogeokimyasal döngüler 18	
Şekil 5.1.	Farklı sistemler kullanılarak atrazin giderimi	31
Şekil 5.2.	BMO/PS sistemi ile atrazine gideriminde pH'ın etkisi	33
Şekil 5.3.	BMO/PS sistemi ile atrazine gideriminde BMO dozajının etkisi	33
Şekil 5.4.	PS miktarının BMO/PS sistemi ile atrazin giderimi üzerindeki etkisi	34
Şekil 5.5.	BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde farklı atrazin konsantrasyonlarında atrazin giderim verimine sıcaklığın etkisi	36
Şekil 5.6.	BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde farklı sıcaklıklarda zamana karşı atrazin giderim verimi ve Ln k'ya karşı 1/T grafiği	37
Şekil 5.7.	BMO/PS sistemi ile atrazin giderimine humik asit, bikarbonat ve klorür iyonlarının etkisi.....	38
Şekil 5.8.	BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde TBA ve EtOH' in etkisi.....	40
Şekil 5.9.	BMO' nun yeniden kullanılabilirliği.....	42
Şekil 5.10.	BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde 0. ve 300. dakikada oluşan ara ürünlerin LC-MS kromatogramları.....	43

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Fenton/Fenton benzeri yöntemin atrazin giderimine etkisi.	7
Tablo 2.2. Katalitik ozonlama ile atrazin degradasyonu	8
Tablo 2.3. Atrazin giderimi için farklı SO_4^- aktivasyon yöntemleri.	9
Tablo 2.4. Atrazin katalizörler tarafından fotokatalitik degradasyonu.....	11
Tablo 2.5. Atrazin biyolojik olarak parçalanabilirliği olan mikroorganizmalar.....	12
Tablo 2.6. Atrazin degradasyonu için yeni biyomalzemelerin özellikleri.....	15
Tablo 4.1. <i>P. putida</i> 'nın üretimi için seçilen zengin besi ortamı bileşimi.....	27
Tablo 4.2. Biyojenik mangan oksit üretimi çalışmalarında kullanılan besin ortamı	28

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Mn	: Mangan
SO ₄ ⁻	: Sülfat radikali
·OH	: Hidroksil Radikali
H ₂ O ₂	: Hidrojen Peroksit
Fe	: Demir
HO ₂	: Su
TiO ₂	: Titanyumdioksit

Kısaltmalar

ATZ	: Atrazin
U.S. EPA	: ABD Çevre Koruma Ajansı
PMS	: Peroksimonosülfat
PM	: Persülfat
MnOx	: Mangan Oksit
BMO	: Biyojenik Mangan Oksit
MnOB	: Mangn Oksitleyici Bakteriler
MnP	: Mangan Peroksidaz
EDC	: Endokrin Bozucu Kimyasallar
MS	: Kütle spektrometresi
SIM	: iyon izleme
TBA	: tert-Butanol
EtOH	: etanol

1. GİRİŞ

Kişisel bakım ürünleri, pestisitler, ilaçlar gibi birçok organik tür, insanların ortak yaşamında popüler hale gelerek günlük hayatımızın farklı yönlerinde büyük kolaylıklar sağlamaktadır. Bununla birlikte, bu organiklerin çoğu kalıcıdır ve doğal su kaynaklarına boşaltıldığında suda birikir. Atrazin (ATZ) de kalıcı bir kirletici türüdür [1]. Çim ve yabancı ot kontrolü için kullanılan triazin tipi tipik bir herbisittir. Avrupa ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri'nde sağlık endişeleri nedeniyle uygulaması yasaklanmış olsa da [2], yıllık yaklaşık 70 000-90 000 ton tüketimi ile dünyada en çok tüketilen ikinci pestisittir [3, 4]. Ayrıca kalıcılığı, yüksek çözünürlüğü, uzun süreli ve yaygın uygulaması nedeniyle çeşitli çevre ortamlarında halen yüksek miktarlarda kalıntı tespit edilmektedir [2]. Topraktaki ciddi kalıntıları, akış ve sızıntı yoluyla su ortamlarına girer. Doğal ortamlarda sıklıkla saptanması ve endokrin bozucu bir kimyasal olması nedeniyle insan sağlığını etkilediği kaydedilmiştir [5]. Örneğin, Türkiye Ergene Nehri'nde, Kasım 2017'de yüzey suyu numunelerinde maksimum atrazin konsantrasyonu 1.02 µg/L olarak belirlenmiştir [6] ve bu değer içme suyunda ATZ için AB (Avrupa Birliği) sınırını aşmaktadır (0,1 µg/L). U.S. EPA, içme suyu için yasal sınırı 3 µg/L olarak belirlemiştir. Bununla birlikte, bazı gelişmekte olan ülkelerde kullanımı sıkı bir şekilde kontrol edilmemektedir [5].

Tehlikeli etki göz önüne alındığında, atrazini atıksudan uzaklaştırmak için çok çeşitli geleneksel ve ileri arıtım yöntemleri kullanılmaktadır [7]. Ayrıca, ATZ'nin düşük konsantrasyonu ve biyolojik olarak parçalanamayan doğası [1] bozunmasını zorlaştırmaktadır [2], geleneksel atık su arıtma yöntemleri ATZ'yi kısa sürede verimli bir şekilde ve tamamen ortadan kaldıramamaktadır [2]. Örneğin, Türkiye'nin İstanbul kentindeki tam ölçekli bir ileri arıtma tesisinde ham atıksuda 346 ng/L konsantrasyonunda tespit edilmiş ve biyoreaktörden sonra konsantrasyon 94 ng/L'ye düşmüştür [8]. Bu nedenle, daha yüksek atrazin giderim verimleri elde edilmesi gereklidir [9].

Atrazini doğal ortamlardan uzaklaştırmak için sülfat radikallerine dayalı ileri oksidasyon yöntemleri umut verici alternatifler olarak bilinmektedir [5]. İleri oksidasyon, organik kirleticileri arıtmak için kullanılan yeni bir kimyasal oksidasyon türüdür [2]. Sülfat radikali ($SO_4^{\cdot-}$), hidroksil radikalinden ($\bullet OH$) daha yüksek redoks potansiyeline [10] ve seçiciliğe ve daha uzun ömre sahiptir [2]. Sülfat radikali, ısı, UV ışığı, mikrodalga, baz, geçiş metali iyonları veya metal oksitler yoluyla aktive edilen persülfatlar (PMS ve PS) tarafından üretilebilir ve [11,12, 2, 13 ,14]. PS, PMS'den daha geniş bir çözelti pH aralığında kararlıdır. PS'nin Fe, Mn ve Co gibi geçiş metalleri ile aktivasyonunu içeren homojen katalitik oksidasyon prosesleri, yüksek enerji maliyetlerinin önüne geçer ve organiklerin verimli bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlar. Ancak homojen katalizörün geri kazanımı teknolojik olarak mümkün değildir çünkü geçiş metalleri yüksek çözünürlüğe sahiptir ve artık metal iyonları ikincil bir kirliliğe yol açar. Bu nedenle, çözünmeyen metal oksitler gibi heterojen katalizörlerle PS'nin aktivasyonuna odaklanan araştırmalar kritiktir [2].

Mangan oksit (MnOx), yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve redoks potansiyeli nedeniyle heterojen katalizörlere iyi bir örnektir. Atrazin, klorlu fenoller, fenoller, klorlu anilinler ve çeşitli inorganikler gibi organik veya inorganik kirleticileri ortadan kaldırabilir [15]. Şimdiye kadar, farklı mekanizmalar aracılığıyla organik kirleticilerin uzaklaştırılması için PMS ve PS'yi etkinleştirmek üzere mükemmel performansla heterojen MnOx uygulanmıştır [16, 17, 12, 13]. Bununla birlikte, kimyasal olarak katalizör sentezi genellikle karmaşık süreçleri ve dolayısıyla yüksek maliyetleri içerir. Metal iyonlarının oksidasyonunda bazı mikroorganizmaların rol aldığı ortaya çıkarılmıştır. Mikrobiyal süreçler, toksik olmayan ve ucuz kimyasallar ile ılımlı koşullarda gerçekleşir ve bu nedenle daha çevre dostudur. Mikrobiyal yollarla üretilen biyojenik metal oksitlerin ileri oksidasyon proseslerinde katalizör olarak kullanımına ilişkin çok az çalışma bulunmaktadır [18]. Biyojenik MnOx'un (BMO) kimyasal olarak sentezlenen MnOx'e göre daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir [16]. Mn oksidasyon işlemi hücre yüzeyinde gerçekleşir [15]. BMO temel olarak, farklı iyonik yüklere sahip Mn (Mn(II), Mn(III) ve/veya Mn(IV)) ve diğer eser elementler dahil olmak üzere bir mineraller ve biyokütle karışımıdır. Ayrıca BMO, daha fazla yeniden kullanım olanağı sağlayan, maliyeti ve metal liçinden kaynaklanan ikincil kirleticiyi azaltan heterojen katalitik sistemdeki sulu çözeltiden kolayca geri kazanılabilir [16].

BMO'nun son yıllarda PMS aktivasyonu için ideal katalizörler olduğu bulunmuştur [16]. Ancak BMO, PS aktivasyonu için hiç kullanılmamıştır. Bu tez çalışmasında, persülfatın katalizör olarak aktivasyonu için *Pseudomonas putida* NRRL B-14878 ile BMO üretilmiş ve BMO/PS sistemi kullanılarak atrazin giderimi çalışılmıştır. BMO/PS sistemlerindeki atrazin gideriminin daha iyi anlaşılması için pH, BMO konsantrasyonu, PS miktarı, başlangıç atrazin konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının yanı sıra doğal organik maddenin (humik asit) ve inorganik maddenin etkisi belirlenmiştir. Atrazin giderim kinetiği aynı zamanda modellenmiştir. BMO'nun yeniden kullanılabilirliği ve serbest radikal söndürme çalışmaları da yapılmıştır. Son olarak, ara ürünler LC-MS ile tanımlanmıştır.

2. KONTAMİNE ORTAMDA HERBİSİT ATRAZİN İÇİN ARITMA TEKNOLOJİLERİ

Atrazin (2-kloro-4-etilamino-6-izopropilamino-1,3,5-triazin) bir triazin herbisittir ve moleküler formülü $C_8H_{14}ClN_5$ 'tir. Beyaz tozlu bir katıdır ve yüksek sıcaklıkta kararsızdır. Erime noktası $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasındadır, suda çözünürlük $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 33 mg/L 'dir ve organik çözücülerde kolayca çözünür. Atrazin, uzun yarılanma ömrü (30-100 gün) nedeniyle yüzey sularında ve yeraltı sularında sık sık tespit edilir [19]. Atrazin, ürün büyümesini etkileyen geniş yapraklı yabancı otları ve bazı yabancı otları kısıtlayabilir ve uzaklaştırabilir, ayrıca bazı çok yıllık yabancı otları engeller. Ayrıca nadas ve tarım arazisi olmayan arazilerde seçici olmayan herbisit olarak kullanılır. Atrazin, kullanım kolaylığı, düşük maliyeti ve mükemmel yabancı ot kontrol etkinliği nedeniyle mısır, şeker kamışı ve sorgum gibi mahsuller için yaygın olarak kullanılan bir herbisittir [20]. Atrazin'in yıllık kullanımı dünya çapında 70000-90000 tondur [21]. Amerika Birleşik Devletleri'nde, atrazin 50 yıldan fazla bir süredir kayıtlıdır ve aynı zamanda mısır yetiştiriciliğinde en yaygın kullanılan herbisittir [22, 23]. Çin, son birkaç on yıldır ana üretici ve kullanıcı olmuştur, şu anda yılda 1000–1500 ton kullanmaktadır [24] ve atrazinle kirlenmiş arazi alanı $1.0 \times 10^{10}\text{ hm}^2$ 'yi aşmaktadır [25]. Son yıllarda kullanım miktarı giderek azalmasına rağmen kuzey Çin'deki mısır tarlalarında halen kullanılmaktadır [26].

Atrazin'in çevreye yayılma yolları esas olarak yağış, akış ve sızıntıdır. Bu davranışlar toprak, yüzeysel su ve yeraltı suyunun kirlenmesine neden olacak ve ekolojik çevre için daha fazla tehdit oluşturacaktır. Atrazin, çevresel bir östrojen ve potansiyel bir kanserojen olduğundan ve çevrede uzun süre var olabileceğinden, Avrupa Topluluğu, Japonya ve Amerika Birleşik Devletleri gibi bazı kuruluşlar ve ülkeler tarafından endokrin bozucu kimyasallar (EDC'ler) listesine dahil edilmiştir. ABD Çevre Koruma Ajansı'nın (EPA) risk değerlendirme raporuna göre, atrazin balıklar, karasal ve su bitkileri üzerinde bazı zararlı etkilere sahip olabilir ve ayrıca sürüngenleri ve amfibileri de olumsuz etkileyebilir [27]. Atrazin'in hayvanlar üzerinde belirgin toksik etkisi vardır, sıçan ve bıldırcın için öldürücü doz (LD50) sırasıyla 672 ve 5000 mg/kg'dır [28,29]. Xing ve diğerleri [30] atrazin'in sazan beyininde DNA metilasyonunu indüklediğini ve karaciğerde otofajiye neden olduğunu bulmuştur. Hayes ve diğerleri [31], atrazin ile kontamine olmuş sekiz bölgede kurbağaların büyümesini araştırmışlar ve kurbağaların gonadlarının %92'sinde anormallikler olduğunu, yumurtanın morfolojisinin ve testislerinin anormal olduğunu bulmuşlar ve laboratuvar çalışmalarında da benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Ayrıca atrazin solunum, cilt teması vb. yollarla insan sağlığına zarar vererek yumurtalık kanserine ve meme kanserine neden olabilir ve insan damar sisteminin sağlığını etkiler. Örneğin, insan endokrin sistemi atrazine uzun süreli maruz kalma ile hasar görebilir[32].

Birçok ülke, atrazinin ekolojik çevreye verdiği zararı göz önünde bulundurarak, çevredeki atrazin konsantrasyonu için sınırlama seviyesini belirlemiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde birincil içme suyundaki maksimum atrazin konsantrasyonu 3.0 µg/L'dir [33]. Avrupa Topluluğu ayrıca atrazini içme suyu testi göstergelerinden biri olarak listeler ve kütle konsantrasyonunun 0,1 µg/L'yi geçmemesi gerektiğini şart koşar [34]. Çin'de, Yüzey Suyu Çevre Kalite Standardına (GB3838-2002) göre, yüzey suyunda izin verilen maksimum atrazin konsantrasyonu 3.0 µg/L'dir ve Kentsel Su Temini için Su Kalitesi Standardında (CJ/T 206-2005) , sınır atrazin konsantrasyonu 2.0 µg/L'dir. Bununla birlikte, yaygın kullanım ve kimyasal özelliklerin nispi stabilitesi nedeniyle ortamdaki kalıntı atrazin miktarı hala çok yüksektir. Buser [35] İsveç'te 18 gölü araştırmış ve bu göllerin hepsinin atrazin içerdiğini ve en yüksek konsantrasyonunun 4.0 µg/L'ye ulaştığını bulmuştur. Amerika Birleşik Devletleri'nin Kansas eyaletinde, bazı kuyu sularında atrazin konsantrasyonu 7.4 µg/L tespit edilmişken Minnesota'nın bazı bölgelerinde ise konsantrasyon 25 µg/L'dir [36]. Amerika Birleşik Devletleri'nin Ortabatı bölgesinde, yapılan çalışmalarda yağıştan sonra tarım arazilerindeki ölçümlerde atrazin konsantrasyonunun 300 µg/L'nin üzerinde olduğu bulunmuştur [37]. ABD Doğal Kaynaklar Savunma Konseyi, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki 153 su sisteminde yaptıkları araştırmalarda su numunelerinin %80'inin atrazin içerdiğini ve atrazin içeriğinin numunelerin %65'inde izin verilen maksimum konsantrasyonu aştığını bulmuştur [38]. Avrupa'da, araştırmacılar 23 Avrupa ülkesinden 164 yeraltı suyu örneği toplamış ve çalışmalarda atrazinin en yaygın kirleticilerden biri olduğu ortaya çıkarılmıştır [39]. Geng ve diğerleri [40] Çin'in Jilin Eyaletindeki Qian'an ve Gongzhuling'deki toprak ve yeraltı sularındaki organik kirleticileri incelemiş ve toprakta ve yeraltı sularındaki atrazin tespit oranlarının sırasıyla %97 ve %89 olduğunu bulmuşlardır.

2.1. Fizikokimyasal Yöntem

Atrazin giderimi için fizikokimyasal yöntem genellikle adsorpsiyon yöntemine dayanır. Aktif karbon ve biyokömür en yaygın kullanılan adsorbentlerdir. Bunun yanında bentonit ve zeolit de sıklıkla kullanılmaktadır.

2.1.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon gözenekli bir yapıya ve büyük bir spesifik yüzey alanına sahiptir ve bu özellikler aktif karbonun çeşitli kirleticiler üzerinde iyi bir adsorpsiyon özelliği göstermesini sağlar [40]. Granül aktif karbonlar, toz aktif karbonlar ve aktif karbon lifleri, atrazinin giderimi için en yaygın olarak kullanılan üç adsorbenttir. Yapılan çalışmalar atrazinin aktif karbon lifleri tarafından adsorpsiyon etkinliğinin aktif karbon partiküllerinden yaklaşık yedi kat daha iyi olduğunu

göstermiştir [41]. Adsorpsiyon etkinliğini artırmak için farklı malzemelerin birleşik adsorpsiyon özellikleri araştırılmıştır [42].

Shao ve diğerleri yerçekimi sürücülü membran (GDM) ve toz aktif karbondan oluşan kombine bir sistem ile atrazin giderimi gerçekleştirmiş ve kompozit malzeme ile atrazin giderme verimi, tek başına toz aktif karbondan %28.5 daha yüksek olmuştur. Son yıllarda, süper ince toz aktif karbon (S-PAC) geliştirilmiş ve parçacık boyutu toz aktif karbondan daha küçük olan bu materyal daha hızlı adsorpsiyon kinetiği sergilemiştir. Amaral ve arkadaşlarının araştırmasında gösterildiği gibi [43], kömür bazlı S-PAC ile atrazin giderme verimi %90'ın üzerine çıkabilir.

Bununla birlikte, pratik uygulamalarda, aktif karbon, nispeten yüksek maliyet, ikincil kirlilik ve rejenerasyon zorluğu nedeniyle genellikle ani kazaların ele alınmasında kullanılan yaygın uygulama ile sınırlıdır.

2.1.2. Biyokömür Adsorpsiyon

Biyokömür, anaerobik veya oksijen eksikliği olan koşullar altında biyokütle malzemelerinin pirolizi ve karbonizasyonu ile üretilir [44]. Biyokömür belirli bir adsorpsiyon performansına sahiptir, bu nedenle çevresel işlemlerde uygulanabilir. Poliklorlu bifeniller (PCB'ler), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'ler) gibi bazı organik kirleticileri ve diuron, karbaril, asetoklor ve atrazin gibi pestisitleri etkili bir şekilde adsorbe edebilir. Zheng ve diğerleri [45] karışık ağaç kabuğu ve talaşların pirolitik ayrışmasıyla bir biyokömür hazırlamış ve biyokömürün deneysel koşullar altında atrazini etkili bir şekilde adsorbe edebileceği bulunmuştur. Zhang ve diğerleri [46], sırasıyla 350 °C ve 700 °C piroliz sıcaklığında hayvan gübresinden elde ettikleri BC350 ve BC700 biyokömürlerinin atrazin için iyi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Aktif karbon ile karşılaştırıldığında, biyokömürün hazırlanması için kullanılan hammaddeler çevrede yaygın olarak bulunmaktadır ve hazırlama işlemi sırasında ikincil kirlilik neredeyse hiç yoktur. Bu nedenle biyokömür, geniş uygulama olanaklarına sahip, verimli ve çevre dostu bir malzemedir.

2.1.3. Diğer Fonksiyonel Malzemeler

Bentonit, zeolit ve nanoparçacık gibi diğer fonksiyonel malzemeler de aktif karbon ve biyokömürün gibi atrazin üzerinde iyi bir adsorpsiyon etkisine sahiptir. Dutta ve Singh [47] bentonit kili ve modifiye bentonit kili ile atrazin adsorpsiyonu çalışmış ve bentonit kili ile % 9.4 atrazin giderim verimi, stearilkonyum (SK) ve trioktilmetilamonyum (TOMA) ile modifiye edilmiş bentonitlerle ise sırasıyla % 49 ve % 72.4 giderim verimleri elde etmişlerdir. Zeolit de yaygın bir şekilde kullanılan adsorbenttir, ancak işlenmemiş zeolitin adsorpsiyon performansı zayıftır ve adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için modifiye edilmesi gerekir. Jamil ve diğerleri [48] Mısır kaolinden iki tip zeolit (X ve A) hazırlamış ve zeolit X ve zeolit A'nın iyi bir atrazin adsorpsiyon

kapasitesine sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Son yıllarda nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte atrazin giderimi için nanopartiküller de kullanılmaya başlanmıştır. Bazı araştırmacılar, çökeltme ve mini emülsiyon polimerizasyonu yoluyla yüksek düzeyde spesifik moleküler baskılanmış polimer-nanopartikülleri (MIP-NP'ler) sentezlemiş ve MIP-NP paket yatak filtrasyon ünitesi ile çok düşük konsantrasyonlardaki atrazini etkin bir şekilde gidermişlerdir.

2.2. Kimyasal Yöntem

Kimyasal yöntemlerle ilgili olarak, organik kirleticiler esas olarak oksidasyon-indirgeme reaksiyonu ile giderilir. Bu reaksiyonda genel olarak güçlü oksitleyici özelliklere sahip bazı kimyasal maddeler (örneğin hidroksil radikali, sülfat radikali vb.) oluşur ve bu da ortamdaki atrazini bozundurabilir ve mineralize edebilir.

2.2.1. Fenton/Fenton Benzeri Yöntem

Fenton/Fenton benzeri yöntemler, yüksek redoks potansiyeline sahip olan ve birçok refrakter organik kirleticiyi oksitleyebilen büyük hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) oluşturmak için H_2O_2 ve katalizörlerin (Fe^{+2} gibi) reaksiyonunu kullanmaktadır. Ortamdaki atrazini gidermek için de kullanılan yöntemdeki tipik reaksiyonun prensibi aşağıdaki gibidir [49]:



Huang ve diğerleri [49] çeşitli ileri oksidasyon proseslerini karşılaştırmış ve Fenton yönteminin en umut verici yöntemlerden biri olduğunu ifade etmişlerdir. Chu ve diğerleri [50], Fenton reaktifi ile atrazin gideriminde dozlama yönteminin etkisini incelemişler ve kademeli bir şekilde H_2O_2 ilavesinin, tipik bir kerelik ilaveden daha etkili olduğunu ve dozajdan tasarruf edildiğini bulmuşlardır. Fenton yönteminin degradasyon performansını artırmak ve reaktiflerin dozajını azaltmak için Fenton reaksiyonuna dayalı çeşitli Fenton benzeri sistemler geliştirilmiştir. Örneğin, Zhang ve diğerleri [51] Fenton benzeri bir sistem oluşturmak üzere geliştirdikleri yeni bir tip katalizör Ta(O)N ile H_2O_2 ve Fe^{+3} birleştirmiş ve bu sistemde 500 W ksenon lamba ile 60 dakika ışınlama sonucu 18 mg/L atrazini tamamen giderebilmişlerdir. Yang ve diğerleri [52] Fenton sistemine işlevselleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri eklemiş ve yeni Fenton benzeri sistem ile 30 dakika içinde % 90'a varan atrazin giderim verimi elde etmişlerdir.

Şu anda, atrazini ortamda saflaştırmak için Fenton ve Fenton benzeri yöntemlerin benimsenmesi yaygın bir tekniktir ve sonuçların çoğu, Fenton/Fenton benzeri yöntemlerin atrazinin giderilmesinde etkili olduğunu göstermektedir (Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Fenton/Fenton benzeri yöntemin atrazin giderimine etkisi.

Reaksiyon sistemi	Giderim Etkisi
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Atrazin degradasyonu kinetik sabiti elde edilmiş ve Fenton sistemi atrazini etkili bir şekilde uzaklaştırabilmiştir. [53]
Çelik dönüştürücü cürufu (SCS)/H ₂ O ₂	Atrazin giderim verimi, optimal koşullar altında % 93.7'dir. [54]
Fe ³⁺ / tanninler/H ₂ O ₂	Optimal koşullar altında, 30 dakikalık reaksiyon süresinden sonra atrazinin degradasyon verimi % 98'e ulaşmıştır. [55]
UV/ S ₂ O ₈ ⁻² /Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Sistemin bariz sinerjistik etkileri vardır ve 30 dakikalık reaksiyondan sonra atrazin tamamen degrade olmuştur. [56]

Fenton/Fenton-benzeri yöntemler basit işlem, hızlı reaksiyon, kapsamlı uygulama ve yüksek giderim verimi gibi avantajlara sahiptir, ancak uygulamada pH değer aralığı düşüktür ve reaksiyon sırasında yoğun çamur üretilir, bu nedenle pratikte sınırlıdır.

2.2.2. Ozon Oksidasyon Yöntemi

Etkili bir ileri atıksu arıtma teknolojisi olarak ozon oksidasyonu, son yıllarda atıksu arıtma alanında bir araştırma noktasıdır ve organik atıksuyun degradasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon sırasında büyük miktarda hidroksil radikali ([·]OH) üretilebilir ve refrakter organik maddelerin çoğu küçük moleküler maddelere oksitlenir. Bu yöntemin prensibi şu şekildedir [57]:



Oksidasyon aktivitesi, normalde sadece ozon mevcut olduğunda çok yüksek değildir. Bu nedenle ozonun oksidasyon performansının iyileştirilmesi araştırmacılar için en büyük endişedir ve katalizör ekleyerek oksidasyon performansını iyileştirilebilir (Tablo 2.2'de gösterildiği gibi). Zhu ve diğerleri [58] hazırlamış oldukları bir sıralı bir mezogözenekli Fe₃O₄ katalizörünü atrazinin ozonlaması için kullanmış ve mezogözenekli Fe₃O₄ katalizörünün varlığının ozonun oksidasyon performansını büyük ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. Yuan ve diğerleri [59] grafit karbon ve nitrürden oluşan mükemmel bir kompozit katalizör sentezlemiş ve katalizör-ozon sistemi ile tek başına ozonlama ile elde edilenden % 29.8 daha fazla atrazin giderim verimi elde etmişlerdir. Bazı araştırmacılar ayrıca, 5 °C'de ozonlama ile % 27 oranında atrazin giderim verimi ve 10 dakikalık reaksiyon süresinden sonra ise turmalin katalitik ozonlama sistemi ile % 98 oranında atrazin giderim verimi elde etmişlerdir. Saylor ve diğerleri [60] ozon oksidasyonu, elektroliz ve iki

teknolojinin kombinasyonunun atrazin giderimi üzerindeki etkisini incelemiş ve birleşik sistemin giderim veriminin iki ayrı işlemin toplamının 4.78 katı olduğunu bulmuştur.

Tablo 2.2. Katalitik ozonlama ile atrazin degradasyonu

Teknik Yöntem	Giderim Etkisi
Zn ^o immobilize g-C ₃ N ₄ katalizli ozonlama	Kompozit, 1.5 dakikalık reaksiyonda atrazin gideriminde % 61.2'lik bir iyileşme ile üstün degradasyon aktivitesi sergiledi [61].
Hidroksilamin katalizli ozonlama	Atrazin yaklaşık % 80'i hidroksilamin varlığında ozonlama ile parçalanırken, atrazin sadece % 20'si sadece ozonlama ile parçalanmıştır [62].
Demir elektrot katalizli ozonlama	Uygulanan akım 20 mA'ya yükseldiğinde, atrazin giderim verimi % 89.8'e yükselmiştir ve bu giderim verimi tek başına ozonlamaya kıyasla önemli ölçüde iyileşmiştir [63].
TiO ₂ katalizli ozonlama	Ayrı ozonlama sistemi ile karşılaştırıldığında, TiO ₂ -ozon sistemi daha fazla OH radikali üretebilir ve 30 dakikalık reaksiyondan sonra elde edilen atrazin giderim verimi % 93'dir [64].
Nano-ZnO katalizli ozonlama	Sistem bariz sinerjistik etki göstermiş, sistemin atrazin giderim verimi % 41.8' e artmış ve degradasyon reaksiyonu yalancı birinci derece kinetik ile uyumludur [65].

Ozon oksidasyon yöntemi, ortamdaki refrakter organikleri verimli bir şekilde oksitleyebilir ve mineralize edebilir ve ikincil kirliliğe neden olmaz. Ek olarak, renk giderme, dezenfeksiyon ve koku giderme işlevlerine sahiptir. Ancak, ozon üretiminin yüksek maliyeti ve ozonun düşük fiili kullanımı nedeniyle pratik uygulamaları sınırlıdır.

2.2.3. Sülfat Radikal (SO₄⁻) Oksidasyon Metodu

Sülfat radikal oksidasyon yöntemi, son yıllarda ortaya çıkan gelişmiş bir oksidasyon teknolojisidir; oksidasyon mekanizması, persülfat (PS) veya peroksimonosülfatın (PMS) ışık, ısı veya metal iyonları (M⁺ⁿ) ile süper oksidatif özelliklere sahip sülfat radikalleri (SO₄⁻) oluşturmak için aktive edilmesi, böylece ortamdaki refrakter organik kirliticileri oksitlemesi ve ayrıştırmasıdır. Aktivasyon prensibi aşağıdaki gibidir [66]:



Tablo 2.3.'te şu ana kadar atrazin giderimi için birçok SO₄⁻ aktivasyon yöntemleri verilmiştir. Chen ve diğerleri [67] Fe⁺² ile aktive edilmiş PS ile atrazin giderimi yapmış ve PS ve Fe⁺² konsantrasyonlarının artırılmasının atrazin giderim verimini arttırdığını bulmuşlardır. Ayrıca alkali koşullara göre nötr ve asidik koşullarda atrazin giderim veriminin daha yüksek olduğunu

göstermişlerdir. Wu ve diğerleri [68] PS'yi kendi hazırladıkları grafen ve nano ölçekli sıfır değerlikli demir (nZVI/GR) kompoziti ile aktive etmiş ve farklı koşullar altında atrazin degradasyon performansı ve mekanizmasını incelemişlerdir. Bu oksidasyon sistemi ile atrazin giderim verimi, nZVI/GR'nin kütle oranı 5:1 olduğunda en yüksektir.

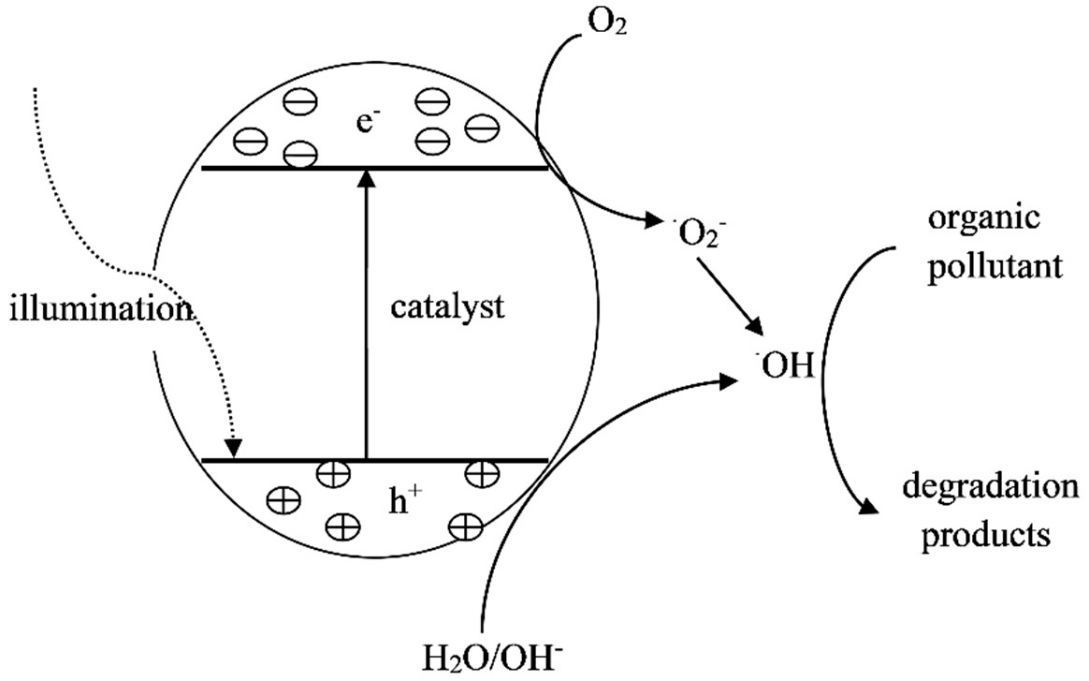
Tablo 2.3. Atrazin giderimi için farklı SO_4^- aktivasyon yöntemleri.

Aktivasyon Yöntemi	Giderim Etkisi
Ditionit ile aktifleştirilmiş PS	Sistem, 90 dakika içinde atrazini tamamen degrade edebilir ve parçalanma reaksiyonu, yalancı birinci derece kinetiğe uymuştur [69].
Bakır sülfür (CuS) ile aktifleştirilmiş PS	PS ve CuS konsantrasyonları sırasıyla 4.0 ve 25 mmol/L iken 40 dakikalık reaksiyondan sonra atrazin giderim verimi % 91.5' dir [70]..
Fe_3O_4 sepiyolit kompozit ile aktifleştirilmiş PS	92 mmol/L'lik PS konsantrasyonu ile sistemde 60 dakikalık reaksiyondan sonra atrazin giderim verimi % 71.6' dir [71].
Askorbik asit (AA) ile aktive edilmiş PS	Reaksiyon sistemine AA eklendiğinde, atrazin parçalanma hızı 29 kat artmıştır [72].
Fe_3O_4 hidroksilamin ile aktifleştirilmiş PMS	Sistemin atrazin degradasyon hızı, Fe_3O_4 /PMS sistemine kıyasla 38 kat artmıştır [73].
Grafitik-karbon nitrür kompozitleri ile aktive edilmiş PMS	Sistem, ksenon lambanın ışınlanması altında 120 dakikalık reaksiyonda % 78.76 atrazin giderim verimi sağlayabilmiştir [74].

Sülfat radikal oksidasyon yöntemi, refrakter organik kirleticileri gidermek için güçlü bir yeteneğe sahiptir. Üstünlüğü nedeniyle, sülfat radikal oksidasyon yöntemi çevresel arıtma için potansiyel sunar, ancak oksidasyon performansını iyileştirmek için sülfat radikallerini aktive etmek için daha fazla araştırma yapılması gerekir.

2.2.4. Fotokatalitik Yöntem

Fotokatalitik yöntem, ultraviyole veya görünür ışığın ışınması altında reaksiyon sistemine eklenen katalizörlerin, organik kirleticileri oksitleyen ve ayrıştıran, güçlü oksitleyici hidroksil radikallerini üretmesini kapsar (Şekil 2.1.). Bu nedenle yaygın olarak kullanılan katalizörler titanyum bazlı, Fe bazlı ve C bazlı malzemeleri ve bunların oksitlerini içerir (Tablo 2.4.).



Şekil 2.1. Fotokatalitik degradasyonunun şematik diyagramı

TiO₂ yaygın olarak kullanılan fotokatalizörlerden biridir [75]. Bazı araştırmacılar, UV ışınlaması altında atrazini parçalamak için saf TiO₂ kullanmış ve 40 saatlik reaksiyondan sonra atrazinin %55'ini uzaklaştırmıştır [76]. Saf TiO₂'nin fotokatalitik verimliliği genellikle düşük olduğundan, katalitik performansı bazı yollarla iyileştirmek gereklidir [77,78]. Yola ve diğerleri [79] endüstriyel bir proseste üretilen indirgeyici madde atığını kullanarak yeni bir nano-TiO₂ fotokatalizörü sentezlemiş ve atrazinin fotokatalitik degradasyonunda başarıyla kullanmışlardır. Belver ve diğerleri [80] kolay sol-jel yöntemiyle bir W-TiO₂/kil fotokatalizörü hazırlamış, üretilen kompozit, güneş ışığı altında atrazini etkili bir şekilde uzaklaştırabilmiş ve atrazin giderim verimi 4.0 saatlik reaksiyondan sonra %90'a ulaşmıştır. Araştırmacılar TiO₂'nin yanı sıra fotokatalitik özelliklere sahip başka malzemeler de geliştirmişler. Sudrajat ve Sujaridworakun [81], ultraviyole ışık altında Bi₂O₃ nanoparçacıkları tarafından atrazin giderimini incelemiş; 60 dakikalık ışınlamadan sonra atrazin giderim verimi %92.1'e kadar çıkmıştır.

Tablo 2.4. Atrazinin katalizörler tarafından fotokatalitik degradasyonu

Fotokatalist	Hazırlık metodu	Giderim Etkisi
Sıralı mezo gözenekli grafen-TiO ₂ /SiO ₂ kompozit malzeme	Doğrudan sol-jel birlikte-yoğunlaştırma yöntemi kullanıldı	Atrazinin kompozit tarafından giderim verimi, 180 dakikalık ksenon lamba ışınlamasının ardından % 93.1'e'tir [82].
N, F kodlanmış TiO ₂ nanotelleri	Koruyucu kapaklama maddesi olarak izopropanol kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.	Materyal atrazini etkili bir şekilde degrade edebilmiş ve 6.0 saatlik görünür ışık ışınımından sonra giderim verimi %60'ı aşmıştır [83].
Fe ⁺³ -TiO ₂	Hücre jeli yöntemiyle hazırlanmıştır	UV'ye 2.0 saat maruz kaldıktan sonra, katalizörün atrazin giderim verimi %99.5' tir [84].
N-TiO ₂	Malzemeyi hazırlamak için modifiye edilmiş bir sol-jel yöntemi kullanılmıştır	2.0 saatlik görünür ışık ışınımından sonra atrazin giderim verimi %79' dur [85].
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ag-TiO ₂	Nanokompozit tek aşamalı sol-jel-hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır	Ksenon lambası altında, nanokompozit ile atrazin giderim hızı, tek başına TiO ₂ 'den 2.4 kat daha hızlıdır ve degradasyon reaksiyonu, yalancı birinci derece reaksiyon kinetiğini takip etmiştir [86].

Organik kirleticileri parçalamak için malzemelerin ışığa duyarlı özelliklerinden yararlanmak çok etkili bir tekniktir. Adsorpsiyon, Fenton/Fenton benzeri yöntem ve diğer teknolojilerle karşılaştırıldığında, yüksek parçalanma performansı ve malzemenin yeniden kullanılabilirliği gibi yeri doldurulamaz avantajlara sahiptir.

2.3. Biyolojik Yöntem

Biyolojik arıtma teknolojisi, çevredeki organik kirleticileri arıtmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda mikrobiyal iyileştirme, fitoremediasyon ve bitki mikrobiyal iyileştirme dahil olmak üzere atrazin giderimi için sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Özellikle bitki-mikrobiyal iyileştirme, organik kirleticileri parçalamak için fitoremediasyon ve mikrobiyal mineralizasyonu birleştiren oldukça etkili bir yöntemdir.

2.3.1. Mikrobiyal İyileştirme

1980'lerden önce, atrazin mikroorganizmalar için biyolojik olarak parçalanamayan organik bileşiklerden biri olarak kabul edilmiştir [87]. Bununla birlikte, atrazinin biyolojik olarak parçalanabilirliği ile mikroorganizmalar (bakteri, mantar gibi) yavaş yavaş tanımlanmış ve kirlenmiş ortamdaki güçlü adaptasyon ve değişkenlik nedeniyle atrazin giderimi için uygulanmıştır (Tablo 2.5).

Tablo 2.5. Atrazinin biyolojik olarak parçalanabilirliği olan mikroorganizmalar.

Tür Adı	Tür Kaynağı	Tür Kategorisi	Giderme Etkisi
ZXY-2	Bir pestisit fabrikasının yakınındaki toprak örnekleri	<i>Arthrobacter</i>	15 saat içinde 100 mg/L atrazinin tam giderimi [88].
TES6	Mısır tarlası	<i>Arthrobacter</i>	30 mg/L atrazin 3.0 saat sonra tamamen giderilmiştir [89].
HB-6	Endüstriyel atıksu	<i>Bacillus subtilis</i>	200 mg/L atrazinin giderim verimi 24 saat sonra %90'a ulaşmıştır [90].
A02	Toprak örnekleri	<i>Pseudomonas</i>	24 saat sonra, 100 mg/L atrazinin degradasyon verimi %99 olmuştur [91].
ZXY-1	Toprak örnekleri	<i>Pseudomonas</i>	100 mg/L atrazin 11 saat içinde tamamen degrade edilebilir ve degradasyon hızı 9.09 mg/(L.sa)'dir [92].
CX-T	Endüstriyel toprak	<i>Ensifer</i>	30 saat içinde 100 mg/L atrazinin tam degradasyonu [93].
EGD-AKN5	Şeker kamışı tarlası	<i>Pseudomonas</i>	100 mg/L atrazinin degradasyon verimi 30 saat içinde % 80'i aşmıştır [94].
HB-5	Endüstriyel atıksu	<i>Arthrobacter</i>	18 saat sonra, 100 mg/L atrazin giderim verimi %100 olmuştur [95].
<i>Trametes versicolor</i>	Islak talaş	<i>Coriolus versicolor</i>	Atrazinin topraktaki giderim verimi 24 hafta sonra %96'ya ulaşmıştır [96].

Pseudomonas sp. ADP türü, atrazin degradasyon kapasitesine sahip olarak tanımlanan ilk türdür [97]. Kısa bir süre sonra, atrazinin biyolojik olarak bozunabilirliğine sahip diğer mikroorganizmalar ard arda izole edilmiş ve tanımlanmıştır. Yang ve diğerleri [98] bir insektisit fabrikasının atıksu boşaltma noktasının yakınındaki topraktan atrazini degrade eden bir TT3 türü izole etmiş ve ardından 16 S rRNA gen dizilimi ile onu *Citricoccus* olarak tanımlamışlardır. Tür, büyüme için tek azot kaynağı olarak atrazini kullanmış ve 66 saatlik kültivasyondan sonra 50 mg/L atrazin tamamen uzaklaştırılmıştır. Şeker kamışı tarlasından GZK-1 türü izole edilmiş ve sonra Getenga ve diğerleri tarafından *Arthrobacter* olarak tanımlanmıştır [99]; bu tür, tek azot kaynağı olarak atrazin ile yaşamını sürdürmüştür. 14 günlük kültivasyondan sonra, 22 mg/L'lik bir konsantrasyonda atrazinin %88'ini mineralize etmiştir. Araştırmacılar, mikroorganizmaların degradasyon yeteneğini geliştirmek için karışık türlerin sinerjik degradasyon özelliklerini incelemişlerdir. Jiang ve diğerleri [100], DNS10 ve P1 karışık türlerinin degradasyon özelliklerini incelemiş, DNS10 suşunu *Arthrobacter* olarak ve P1 türünü ise, çeşitli organik asitleri salabilen, ancak atrazini parçalama yeteneğinden yoksun, fosfor çözücü bir bakteri olarak tanımlamışlardır. 48 saatlik reaksiyondan sonra 100 mg/L atrazin konsantrasyonunda, karışık türler atrazinin %99.2'ini parçalamış, tek tür DNS10 ise atrazinin yalnızca %38.6'sını parçalamıştır. Yu ve diğerleri *Arthrobacter* ZXY-2 türünü hareketsiz kılmak için *Aspergillus niger* Y3'ün misel peletlerini kullanmış ve ardından bunları atrazin gideriminde kullanmıştır. 10 saatlik kültivasyondan sonra, karışık organizma 57.3 mg/L atrazinin tamamını degrade etmiş ve

organizmanın yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. Ek olarak, bazı araştırmacılar atrazini gidermek için demir oksitleyici bakteri, *Coriolus versicolor* ve beyaz çürüklük mantarlarının karışık kültürünü kullanmış ve karışık kültürle %98 oranında atrazin giderim verimi elde etmişlerdir [101].

Mikrobiyal iyileştirme, geniş uygulanabilir aralık, nispeten basit işletim, düşük işletme maliyetleri ve ikincil kirlilik olmaması gibi avantajlara sahiptir. Ancak aynı zamanda ortam sıcaklığı, tuzluluk, pH, besin içeriği, toksik maddeler ve mikroorganizmaların degradasyon etkinliğini etkileyecek diğer faktörler gibi sınırlamalara da sahiptir. Bu nedenle performans ve çevresel toleransı daha iyi olan mikroorganizmaların araştırılması gerekmektedir. Ayrıca, mikroorganizmaların bozunma özelliklerini iyileştirmek için genetik teknolojinin kullanılması da artan bir ilgi görmektedir.

2.3.2. Fitoremediasyon

Günümüzde birçok araştırmacı, atrazinle kirlenen çevre ile başa çıkmak için fitoremediasyon teknolojisi kullanmaktadır. Giderme, esas olarak, bitki kökleri tarafından salgılanan bazı enzimlerin (peroksidaz, polifenol oksidaz ve invertaz gibi) degradasyonuna ve ardından bitkilerin kendilerinin emilmesine ve dönüştürülmesine bağlanır.

Merini ve diğerleri [102] atrazin ile kirlenmiş toprağı ve suyu *Lolium multiflorum* ile arıtmış ve *Lolium multiflorum*'un giderme kabiliyetinin doğal gidermeden %20 oranında daha fazla olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Sanchez ve diğerleri [103], dört bitki çavdar otu (*Lolium perenne*), uzun çayır otu (*Festuca arundinacea*), arpa (*Hordeum vulgare*) ve mısır (*Zea mays*) ile atrazinin fitoremediasyonunu araştırmışlar ve sonuçlar, tüm bitkilerin atrazini parçalama kapasitesine sahip olduğunu ve dört bitki arasında en fazla atrazin biriktiren bitkinin mısır olduğunu göstermiştir. Moore ve diğerleri [104] atrazini üç bitkiyle (*Leersia oryzoides*, *Typha latifolia* ve *Sparganium americanum*) parçalamış, hem *Leersia oryzoides* hem de *Typha latifolia*'nın atrazin içeriğini önemli ölçüde azalttığını (sırasıyla %45 ve %35), *Sparganium americanum*'un ise azaltmadığını göstermiştir. Zhang ve diğerleri [105], atrazini dönüştürme kapasitesine sahip yeni bir metabolik enzim glikoziltransfeersel (ARGT1) içeren yeni bir pirinci hazırlamak için gen düzenleme teknolojisini kullanmıştır. Sıradan pirinçle karşılaştırıldığında, yeni pirincin atrazinle kirlenmiş ortamda daha yüksek dayanıklılığa sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. Son yıllarda, fitoremediasyonun etkisini arttırmak için atrazin arıtımında elektrokinetik destekli fitoremediasyon (EKPR) teknolojisi de kullanılmaktadır. Araştırmacılar, elektrokinetik destekli mısır fitoremediasyonu ile atrazin giderme deneylerini gerçekleştirmiş ve tek başına fitoremediasyon süreci ile karşılaştırıldığında, birleşik teknolojinin bitki dokularında atrazin birikimini önemli ölçüde arttırdığını ve toplam birikimin %20-30 oranında arttığını göstermiştir [106].

Fitoremediasyon teknolojisi, kolay kullanım, çevre dostu olma avantajlarına sahiptir ve aynı zamanda çevreyi güzelleştirebilir. Kirlenmiş ortamın arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, fitoremediasyon yoluyla organik kirleticilerin işleme süresi nispeten uzundur ve bazı bitkiler kirleticileri biriktirme özelliğine sahiptir. Ayrıca, bitkilerin ardışık arıtma süreçleri hala bazı güçlükler taşımaktadır. Ayrıca, fitoremediasyondan sonra bitkilerin son işlenmesi genellikle hasattan sonra yakmadır, ancak bu işlem ikincil kirliliğe neden olabilir [107]. Bu nedenle, uygun degradasyon bitkilerinin taranması, organik kirleticilerin degradasyon döngüsünün kısaltılması ve ardından bitkilerin arıtılması çalışmaları acilen araştırılmalıdır.

2.3.3. Bitki-Mikrobiyal İyileştirme

Bitki-mikrobiyal iyileştirme, kirleticileri parçalamak için mikroorganizmalar ve bitkiler ile kombine bir teknolojidir. Sistemde, bitkilerin kökleri mikrobiyal büyüme için uygun bir yer sağlar ve organik bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından mineralizasyonu, bitkilerin büyümesini teşvik etmek için besinler sağlayabilir. Bu teknolojinin mekanizması temel olarak üç yönü içerir: bitkiler, organik kirleticileri vücutta biriktirmek veya metabolize etmek için doğrudan emer, bitkiler tarafından salınan enzimler organik kirleticilerin uzaklaştırılmasını destekler ve mikroorganizmaların mineralizasyonu.

Dong ve diğerleri [108] sudaki atrazini parçalamak için *Funnelliformis mosseae* (F. mosseae) ile *Canna indica*'yı kullanmıştır. F. mosseae aşısının, *Canna indica*'nın büyümesi ve fotosentezinde atrazinin inhibisyonunu hafifletebileceğini ve F. mosseae ile aşılınmış *Canna indica* tarafından atrazinin en yüksek uzaklaştırma oranının fitoremediasyon ile tek başına karşılaştırıldığında %68.1'den %95.7'ye yükseldiğini bulmuşlardır. Bazhanov ve diğerleri [109], buğday veya yonca ile birlikte atrazini parçalamak için A. ureafaciens DnL1-1'i kullanmış; sonuçlar, türün, bitkileri atrazinin zehirlenme etkisinden koruyabildiğini göstermiştir. Atrazinin 30 gün içinde tür-buğday ve tür-yonca sistemleri tarafından bozunma oranları sırasıyla %99.8 ve %75.6'ya ulaşmıştır. James ve diğerleri [110] Acorus Hint kamışı, *Typha latifolia* ve *Phragmites karka*'nın köklerinden bazı *Pseudomonas* türlerini izole etmiş ve bunları atrazinin birleşik remediasyonu için kullanmıştır. Acorus Hint kamışı ve *Pseudomonas* türlerinin birleşik sisteminin, yüksek atrazin uzaklaştırma oranına sahip olduğunu ve mikrop-bitki kombinasyonunun, tekli bitkilerin veya mikroorganizmaların iyileştirilmesi ile karşılaştırıldığında atrazinin giderimi önemli ölçüde iyileştirebileceğini gösterdi.

Bitki mikrobiyal iyileştirme teknolojisi, düşük enerji tüketimi, düşük işletme maliyeti ve organik kirlilik kontrolü için geniş ölçekli uygulama nedeniyle büyük araştırma değerine ve geniş uygulama beklentilerine sahiptir. Bu nedenle, bu teknoloji biyoremediasyon alanında yoğun ilgi görmüştür. Mikroorganizmaların ve bitkilerin sinerjistik etkilerini bulmak ve iyileştirme sırasında

mikroorganizmalar ve bitkiler arasındaki etkileşim mekanizmalarını keşfetmek, mevcut araştırmaların odak noktasıdır.

2.4. Malzeme-Mikrobiyal Kombine Teknoloji

Organik kirleticileri tercihen ayrıştırmak için çeşitli birleşik teknolojiler geliştirilmiştir. Kirlenmiş çevreyi arıtmak için yeni kompozit biyomalzemeler hazırlamak için malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinden ve mikroorganizmaların mineralizasyonundan yararlanılması gereken ilgiyi görmeye başlamıştır. Tipik sentetik yöntem, immobilizasyon teknolojisidir [111]. Bu teknoloji için, mikroorganizmalar ve malzemeler, hem fizikokimyasal hem de biyolojik etkileri olan biyolojik bir malzeme oluşturmak için fiziksel veya kimyasal yöntemlerle sınırlı bir alanda birlikte sabitlenir. Yeni biyomateryal, iyi arıtma etkisi, yüksek mikrobiyal konsantrasyon ve yüksek esneklik avantajlarına sahiptir [112]. Şu anda, bazı araştırmacılar kirleticilerin arıtılmasında bu materyali geliştirmeye başlamıştır (Tablo 2.6).

Tablo 2.6. Atrazin degradasyonu için yeni biyomalzemelerin özellikleri.

Malzeme-Mikrobiyal Kompozit	Hazırlık metodu	Giderim Etkisi
Fe ₃ O ₄ - <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (<i>S. cerevisiae</i>)	Nano-Fe ₃ O ₄ ve <i>S. cerevisiae</i> , bir sodyum aljinat-polivinil alkol matrisi içinde kapsüllenmiştir.	Mikroküreler tarafından 50 mg/L atrazinin uzaklaştırma oranı 28°C, pH 7.0 ve 150 rpm [113] koşulları altında %95.53 idi.
Fe ₃ O ₄ - <i>Penicillium</i> sp. yz11-22N2	<i>Penicillium</i> sp. yz11-22N2 ve nano Fe ₃ O ₄ , polivinil alkol-sodyum aljinat jel boncuklarında tutuklanmıştır.	Optimal koşullar altında, yeni biyomateryalin 8.0 mg/L atrazin giderim verimi %91.2'dir [114].
Fe ₃ O ₄ -chitosan (CS)- <i>S. cerevisia</i>	Epiklorohidrin yoluyla CS ile bağlanan <i>S. cerevisiae</i> ve nano Fe ₃ O ₄ , kalsiyum aljinat içinde kapsüllenmiştir.	2.0 mg/L atrazinin giderim verimi 25°C'de ve pH 7.0'de %88' dir ve geri dönüştürülmüş biyomateryal hala iyi bir giderim verimine sahiptir [115].
Polivinil alkol-sodyum aljinat (PVA-SA)- <i>Leucobacter</i> sp. JW-1 hücreleri	<i>Leucobacter</i> sp. JW-1 hücreleri, immobilize mikroorganizma tekniği ile PVA-SA boncuklarında immobilize edildi.	Yeni materyal, 2 gün içinde 50 mg/L atrazini tamamen degrade edebilmiştir[116].
Sodyum aljinat (SA)- <i>Arthrobacter</i> sp. DNS10	<i>Arthrobacter</i> sp. DNS10, bir SA jel matrisi ile immobilize edildi.	Optimal koşullar altında, malzeme tarafından 100 mg/L atrazinin giderim verimi 36 saat içinde %99.67 idi [117].

Desitti ve diğerleri [118] çekirdek-kabuk elektrospun mikrotüplerde *Pseudomonas* sp. ADP (P. ADP) bakterilerini kapsüllemiş ve atrazin giderimi için hazırlanmış bir reaktör kullanmıştır. 50 günlük reaksiyondan sonra, harici bir karbon kaynağı eklemeyen atrazin kararlı bir şekilde reaktörde giderilmiştir (degradasyon oranı %83.1±3.9'dur). Abigail ve Das [119], *Pichia kudriavzevii* Atz-EN-01 hücrelerini kil tuğla parçacıkları üzerinde hareketsiz hale getirmiş ve

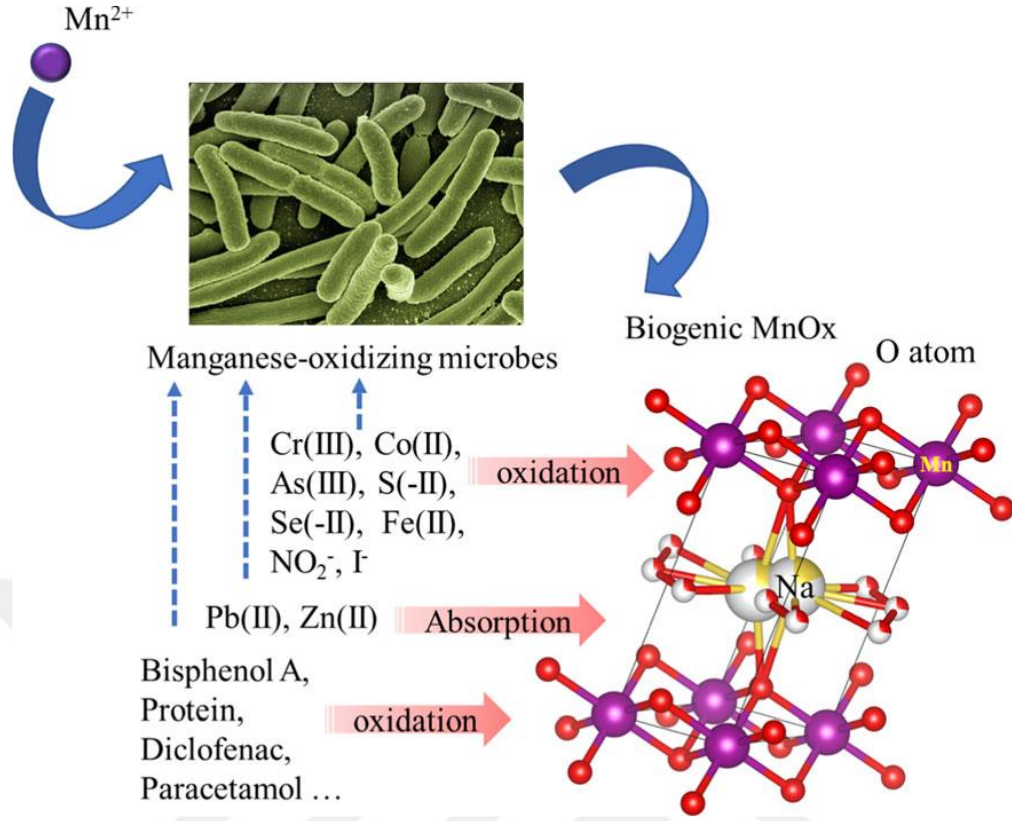
ardından onları bir PVA-SA matrisinde kapsüllemiş; yeni biyomateryal tarafından atrazinin giderme oranının %100'e yakın olduğunu bulmuştur. Pannier ve diğerleri [86], atrazini degrade eden bakteri türü *Pseudomonas* sp.'i ince silika tabakalarında immobilize etmek için sol-jel işlemini kullanmıştır. Yeni malzemenin 20 mg/L atrazin için %94'lük bir giderim oranına sahip olduğu ve bir yıllık ardışık kesikli testlerden sonra yüksek bir atrazin degradasyon aktivitesini koruyabildiği tespit edilmiştir.

Yeni biyomalzemeler, atıksu arıtma alanında yeni bir araştırma yönü olan organik kirleticilerin arıtılmasında mükemmel performansa ve iyi toleransa sahiptir. Ancak, kusurları vardır. Örneğin, biyomateryalin hazırlanma sürecinin mikrobiyal aktivite üzerinde olumsuz etkileri olabilir; immobilize edilmiş ortam kolayca zarar görebilir, bu da mikroorganizmaların ve malzemelerin kaybına vb. yol açabilir.



3. MANGAN OKSİTLEYİCİ MİKROORGANİZMALAR VE BİYOJENİK MANGAN OKSİTLER

Mangan (Mn), yer kabuğunda bol miktarda bulunan bir geçiş metal elementidir (~% 0.1). Mn, 0 ile +7 arasında değişen yedi farklı oksidasyon durumunda bulunur ve Mn (II), Mn (III) ve Mn (IV) doğal ortamlarda baskın Mn türleridir. Bu üç değerlik arasındaki Mn döngüleri, ya biyotik ya da abiyotik süreçlerle oksidasyon, indirgeme, orantılama ve orantısızlaştırma reaksiyonlarını içerir. Kimyasal Mn (II) oksidasyonu termodinamik olarak mümkün olsa da, pH 8.0'ın altında olduğunda reaksiyon hızı çok yavaştır. Bununla birlikte, çevresel pH'da, birçok mikroorganizma, kimyasal işlemde 4-5 kat daha hızlı Mn (II) oksidasyonunu gerçekleştirebilir. Bu nedenle, doğal mangan oksitler öncelikle biyojeniktir (BMO). Mn(II) oksidasyon yeteneği çok çeşitli bakteri, mantar ve alg grubunda bulunmaktadır, ancak Mn(II) oksidasyonunun spesifik Mn oksidasyon mikroorganizmalarına (MnOM) ye olan fizyolojik rolü belirsizliğini korumaktadır. Asidik dirençli MnOM ve anaerobik Mn(II) oksidasyon mikrobiyal konsorsiyumunun tanımlanması, MnOM için daha fazla olasılık önerir. Mn(II) oksidasyon mekanizmasının bir görünümünde, hem biyotik (enzimatik sürücülü) hem de abiyotik (pH, radikaller ve alkalın metabolitler gibi kimyasal sürücülü) farklı mikroorganizmalar tarafından Mn(II) oksidasyonunu kolaylaştırdığı doğrulanır, bu da kompleks Mn(II) oksidasyon mekanizması sunar. Öte yandan, biyolojik Mn(II) oksidasyonunun ürünleri olan BMO, yalnızca biyolojik olarak kullanılabilir Mn'nin kaynağı olarak hizmet edebildikleri için değil, aynı zamanda diğer elementlerin (Cr, S, Fe, Co, C, N, Se) jeokimyasal döngüleri ile sıkı bağları nedeniyle de çok dikkat çekmektedir. BMO doğal ortamdaki oksijen dışındaki güçlü oksidandır ve bir çok organik bileşik ve metali oksitleyebilir (Şekil 3.1.). Örneğin, BMO doğal ortamdaki oksijen dışında en güçlü oksidantlardır ve birçok organik bileşiği ve metali oksitleyebilir. Ayrıca, BMO, nispeten yüksek yüzey alanı ve bol yapısal bozukluklar nedeniyle metal iyonlarını ve organik bileşikleri de absorplayabilir. Son zamanlarda, BMO'un (PMS) aktivasyonu üzerindeki katalitik rolü keşfedilmiş ve bu da çevresel iyileştirmede uygulama potansiyelini genişletmiştir. Burada, BMO'un oluşumu ve çevresel rolleri ile birlikte mikrobiyal sürücülü Mn(II) oksidasyon sürecini anlamak büyük önem taşımaktadır. Bu derlemede, hem saf kültürlerde hem de mikrobiyal toplulukta mikroorganizma aracılı Mn(II) oksidasyon sürecine odaklanıyoruz. Ardından Mn(II) oksidasyon mekanizmasının anlaşılmasındaki ilerlemeler ve Mn(II) oksidasyonunun mikroorganizmalardaki fizyolojik rolü kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmektedir. BMO (hem MnO_x hem de onu kaplayan biyomolekülleri) için karakterizasyon teknolojileri, BMO'un kirleticilerin uzaklaştırılmasında uygulanması ile birlikte de tartışılmaktadır.



Şekil 3.1. MnOM ve BMO tarafından yürütülen kirletici giderme ve elementel biyojeokimyasal döngüler

3.1. Saf Kültürler ve Mikrobiyal Topluluk Tarafından Mangan Oksidasyonu

3.1.1 Saf Kültürlerle Mn(II) Oksidasyonu

Mn(II) oksidasyon mikroorganizmaları (MnOM), Mn(II)'yi mangan oksitlere oksitleyebilen mikroorganizmalar olarak tanımlanır. Çevrede Mn(III) için güçlü ligandlar (siderofor, pirofosfat, hümik asit) mevcutsa, Mn(II) oksidasyon ürünü ayrıca ligand-stabilize olmuş Mn(III) de oluşabilir. MnOM, bakteri, mantar ve algler dahil olmak üzere filogenetik olarak çeşitlidir, ancak arkeal alanda hiç bulunmamıştır. MnOM arasında Mn(II)-oksitleyici bakteriler (MnOB) baskındır. Bugüne kadar, çeşitli ortamlardan birkaç yüz MnOM izole edilmiştir.

MnOB, bakterilerin toplam 30 filumunun (kültürlü temsili türlerle) 4 filumunda (*Actinobacteria*, *Bacteroidetes*, *Firmicutes* ve *Proteobacteria*) bulunmuştur. Bu MnOM arasında *Bacillus* sp. SG-1 türü, *Pseudomonas putida* MnB1 ve *Leptothrix discophora* SS-1 en iyi çalışılan model organizmalardır. Bu model organizmalara ek olarak, birkaç organizma da araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Deniz ortamlarından izole edilen *Roseobacter* sp. AzwK-3b, bakteriyel süperoksit üretimi yoluyla Mn(II)'yi okside edebildiği bilinen ilk bakteridir. *Shewanella* cinsine ait diğer bazı türlerle birlikte, *Shewanella loihica* PV-4' in, genellikle anaerobik solunumda bir elektron alıcısı olarak MnO_2 'yi kullanabilen tipik Mn(IV) indirgeyen bakteriler olduğu

düşünülmektedir. Ancak, Mn(II) oksidasyon kapasiteleri aerobik koşullar altında bulunur ve Mn redoks reaksiyonunun, farklı koşullar altında aynı türler tarafından tersine çevrilebilir şekilde yürütülebileceğini düşündürmektedir. *Duganella* sp. AB_14 ve *Albidiferax ferrireducens* TB-2, pH 5.5'te Mn(II) oksidasyonunu kolaylaştırabilen ilk izole edilmiş düşük pH'lı mangan oksitleyici bakterilerdi. Bakterilere ek olarak mantarlar da Mn(II) oksidasyon kapasitelerine sahiptir. Bugüne kadar tanımlanan Mn(II)-oksitleyici mantarlar *Basidiomycota* ve *Ascomycota* filumlarına aittir. *Basidiomycota* filumunun mantarları, örneğin, beyaz çürüklük mantarları, H₂O₂ varlığında mangan peroksidaz (MnP) ile Mn(II)'yi Mn(III)'e oksitleyebilir. Organik şelatlı Mn(III) ayrıca. Mn oksit fazları oluşturmak için ayrıştır. *Ascomycota* için, *Pyrenochaeta*, *Alternaria*, *Phoma*, *Stilbella* ve *Acremonium* gibi birkaç cinsin Mn(II)'yi lakkazlar veya biyolojik olarak üretilen süperoksit yoluyla oksitlediği rapor edilmiştir. Bakteri ve mantarlara ek olarak, alglerin Mn(II)'yi oksitlediği rapor edilmiştir. Daha önceki bir rapor, genel olarak, alg aracılı Mn(II) oksidasyonunun, mikro-ortamdaki fotosentez kaynaklı pH artışından kaynaklandığını belirtirken, çok yakın tarihli bir çalışma, bazı alglerin hücre dışı proteinler veya süperoksit yoluyla Mn(II)'yi de oksitleyebildiğini göstermiştir.

3.1.2. Sentetik ve Doğal Mikrobiyal Topluluklar Tarafından Mangan Oksidasyonu

MnOM, doğal ortamlarda veya çevresel iyileştirme için yapay araçlarda diğer mikroplarla bir arada bulunduğundan, MnOM'nin mikrobiyal topluluktaki rekabet avantajlarını nasıl koruduğu ve BMO'un mikrobiyal topluluğu şekillendirmede varsayılan bir rolü olup olmadığı bilinmemektedir. Doğal ortamda Mn(II) oksidasyon mikrobiyal topluluğu tatlı su, toprak ve deniz sedimentlerinde bulunabilir. Gerçekten de, biyoreaktörlerde olduğu gibi, BMO'un büyük bir kısmı, oligotrofik koşullar altında üretilir. MnOB, nitrifiyir ediciler veya metan oksitleyici bakterilerin (BMO) varlığında aşağı akışlı asılı sünger (DHS) reaktöründe zenginleştirilmiştir. Nitrifiye edici ya da ve MO'nin büyümesini desteklemek için aynı zamanda oligotrofik koşullar altında simüle edilmiş atıksu ile beslenmiştir. Bu bakteriler tarafından üretilen çözünür mikrobiyal ürün (SMP), MnOM' un hızlı büyüyen heterotrofik bakterilerle rekabet dezavantajlarından kaçınmak için MnOM tarafından kullanılmıştır. Zhao ve diğerleri manyetit kumu ve mangan kumu-hızlı kum biyofiltrasyonunda (RSBF) Mn(II) oksidasyon performansını ve biyofilm mikroorganizmalarını karşılaştırmıştır. Mn(II) giderimi, iki biyofiltrenin kararlı periyodunda önemli ölçüde farklı değildi, ancak mikroorganizmalar farklıydı. Manyetit RSBF, varsayılan MnOM'a ait baskın cins *Pedomicrobium*, *Pseudomonas* ve *Hyphomicrobium* ile Mn(II) oksidasyon biyofilmini zenginleştirebilir. Yazarlar ayrıca tür-tür birlikte oluşum ağ analizi yaptılar ve nitriti oksitleyen bakteri *Nitrospira moscoviensis*'in *Hyphomicrobium* ile pozitif bir ilişkiye sahip olduğunu buldular, bu da N ve Mn döngülerinin potansiyel bir eşleşmesini düşündürdü. Daha sonra metanol, aktif karbon ve K ortamının DHS biyoreaktöründe MnOM'u zenginleştirebileceğini kanıtlandı ve

abiyotik MnO₂ eklenmesi zenginleştirme sürecini hızlandırdı [121]. Son zamanlarda, Mn(II) oksidasyon süreci katı anaerobik koşullara genişletilmiş ve mikrobiyal topluluk tarafından kolaylaştırılmış, bu da BMO oksijeninin O₂ dışındaki kaynaklardan kaynaklanabileceğini göstermiştir. Bu nedenle, yeni bir Mn(II) oksidasyon mekanizması mevcut olabilir. Liang ve diğerleri, *Arthrobacter* sp. ve *Sphingopyxis* sp. kültürlerinin bir karışımının Mn(II) oksidasyon aktivitesi sergilediğini, ancak ikisinin de saf kültürler olarak Mn(II)'yi oksitleyemediğini bildirmiştir. *Arthrobacter* sp'den bir Mn(II) oksitleyici protein BoxA tanımlanmış ve ekspresyonu *Arthrobacter* sp. ile *Sphingopyxis* sp. birlikte kültürlerken sadece aktive edilmiştir. Bu sonuç, Mn(II) oksidasyonunda diğer mikroporganizmalar tarafından indüklenen strese karşı mikrobiyal fizyolojik tepkilerin potansiyel rollerini ortaya koymaktadır. Bu çalışma, mikrobiyal bir toplulukta saf bir "MnOM olmayan" kültürünün MnOM haline gelme olasılığını göstermiştir. Mikrobiyal topluluklardaki karmaşık türler arası ve türler arası iletişim göz önüne alındığında, Mn(II)-oksitleyici proteinlerin ekspresyonunu etkileyen sinyal moleküllerinin hala araştırılması gerekmektedir.

3.2. MnOM ile Mn(II) Oksidasyon Mekanizması

3.2.1. Enzim Aracılı Yönlendirilmiş Mangan Oksidasyonu

Çoklu Bakır Oksidaz (MCO)

Multicopper oksidazlar (MCO'lar), kofaktör olarak farklı Cu türlerini barındıran bir oksidaz türüdür. Bu enzimler, elektronların araya giren Cu iyonları aracılığıyla substrattan O₂'ye aktarıldığı tek elektronlu oksidantlardır [122]. Monomerik, homomultimerik ve heteromultimerik MCO'lar saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir. Bunlar arasında *Escherichia coli*'den CueO, *Bacillus* sp. SG-1'den MnxG ve *Pedomicrobium* sp. ACM 3067'den MoxA en iyi çalışılan durumdur. CueO, bakır akış sistemi ile ilişkili olan monomerik bir periplazmik MCO'dur ve içsel bakır direnci ile ilgilidir. Ancak, 2014 yılına kadar Mn(II) oksidasyon kapasitesi sergileyen ilk rekombinant CueO rapor edilmiştir ve hausmannit γ -Mn₃O₄ oksidasyon ürünüdür. Daha önceki çalışmalar, *Bacillus* sp. SG-1'in ekzosporiumunun önce Mn(II)'yi Mn(III)'e ve sonra Mn(IV)'e oksitlediğini göstermiştir. Bu nedenle, MCO-aracılı Mn(II) oksidasyonu tek elektronlu bir adımdır. Bugüne kadar, nispeten küçük boyutlarından dolayı birkaç CueO proteininin sadece kristal yapıları elde edilmiştir ve bu yapılar dayanarak monomerik MCO'ların hiçbir Mn(II) oksidasyon mekanizması açıklanmamıştır. Ayrıca, tüm MCO'lar Mn(II) oksidasyon sürecini kolaylaştırılmaz. MCO'larda Mn(II) oksidasyonunun yapısal belirleyicileri net değildir. Yeterli kristal yapıların olmaması nedeniyle, homoloji modellemesi ve diğer biyoinformatik teknolojiler (kuantum

mekanik/moleküler mekanik ve moleküler dinamik simülasyonu), mangan oksitleyici proteinlerin yapı-fonksiyon ilişkisine ilişkin anlayışımızı ilerletmek için tanıtılabilir.

Hayvansal Hem Peroksidaz (AHP)

MCO'ya ek olarak, başka bir Mn(II) oksidasyon proteini türü de hayvan heme peroksidazlarıdır (AHP'ler). AHP'lerin ilk olarak iki alfaproteobakteride, yani *Aurantimonas manganoxydans* SI85-9A1 ve *Erythrobacter* sp. türü SD-21'de Mn(II) oksidasyonunu katalize ettiği bulunmuştur [123]. AHP'ler, hayvan heme peroksidaz ve hemolizin tipi kalsiyum bağlama alanları içeren büyük proteinlerdir (225 kDa'dan fazla). Her iki AHP'nin de Mn(II) oksidasyon aktivitesi için Ca(II) gereklidir.

3.2.2. Enzim Aracılı Olmayan Mangan Oksidasyonu

Süperoksit Aracılı Mn(II) Oksidasyonu

Süperoksit aracılı Mn(II) oksidasyonu ilk olarak *Roseobacter* sp. Azwk-3b'de rapor edilmiştir [124]. Süperoksit, hücre dışı bir heme peroksidaz tarafından üretilir (ayrıca yukarıda bahsedilen AHP'lere aittir). Bu enzim süperoksit üretebilir ve Mn(II) ile reaksiyona girerek Mn(III) ve H₂O₂ üretebilir. Üretilen H₂O₂ kısmen Mn(III) tüketektir ve kalan Mn(III) oksidasyon veya orantısızlaştırma yoluyla Mn(IV)'e dönüşebilir [125]. Bu nedenle süperoksit üretimi tek başına BMO üretimini sağlamak için yeterli değildir. Ekstra bir gereklilik, bakteriler tarafından üretilen H₂O₂'nin uzaklaştırılmasıdır. Mn(II)-oksiteleyici AHP'ler üzerine yapılan diğer çalışmalara benzer şekilde, Azwk-3b türünden AHP'nin süperoksit üretim mekanizması da bilinmemektedir.

Mikrobiyal Metabolizmanın Neden Olduğu pH Artışı

pH>8.5 olduğunda kimyasal oksidasyon daha hızlı gerçekleşebileceğinden, bir mikroorganizma Mn⁺²'nin varlığında alkalın metabolitler üretebiliyorsa, MnO₂ üretilen olması şaşırtıcı değildir. Bir yeşil alg *Desmodesmus* sp. WR1'in mangan oksitler ürettiği bildirilmiştir. pH artışı, Mn(II) varlığında yokluğundan daha belirgindir. Yazarlar, sebebin fotosentez sürecinde CO₂ tüketimi olabileceğini öne sürmüşlerdir [126]. Bununla birlikte, yakın tarihli bir çalışma, bu mekanizmanın pH tamponlu çözeltilerdeki fototroflar tarafından Mn(II) oksidasyonunu açıklayamayacağını ve süperoksit ile fototrofların hücre dışı enzimlerinin sinerjisinin de önemli olduğunu ortaya çıkarmıştır [127]. Öte yandan, birkaç bakteri (*Lysinibacillus* sp., *Serratia marcescens*, *Stenotrophomonas* sp. ve *Klebsiella oxytoca*) ile amonifikasyon işlemi de pH'da bir artışa neden olabilir ve böylece dolaylı bir Mn(II) oksidasyon sürecine yol açabilir [128].

Foto-Sürücülü Anaerobik Mangan Oksidasyonu

Yukarıda bahsedilen bilinen Mn(II) oksidasyon mekanizmasına ek olarak, son zamanlarda yapılan çeşitli çalışmalar, mikrobiyal Mn(II) oksidasyon sürecinin, ışığın varlığında anoksijenik fototroflar tarafından katı anaerobik koşullar altında gerçekleşebileceğini göstermiştir [129]. İlginç bir şekilde, toplam mikrobiyal topluluğun %30-60'ını oluşturan *Chlorobium* sp. genomunda hiçbir homolog Mn(II) oksidasyon proteini tanımlanmamıştır. Bu nedenle, ışığın kesin rolü ve altında yatan anaerobik Mn(II) oksidasyon mekanizmasının araştırılması gerekmektedir. Ayrıca yazarlar, Mn(II) oksidasyon kapasitesinin birkaç anoksijenik fotosentetik mikroorganizmanın ortak kültürlerine ihtiyaç duyduğunu belirtmişler ve bu aktivitenin hücre dışı elektron transferine bağlı olabileceğini öne sürmüşlerdir. Çok yakın tarihli bir ön baskı çalışması, Mn₄Ca kümesi içermeyen ıspanak fotosistemi II'nin ışık varlığında Mn(II)'yi MnOx'a oksitleyebileceğini göstermiştir [130].

3.3. Mn Oksidasyonunun Fizyolojik Rolü

Mikroporganizmaların Mn oksidasyon kapasitesi onlarca yıldır bildirilmiş olmasına rağmen, MnOM'daki Mn oksidasyonunun fizyolojik rolü hala bir çelişkidir. Daha önceki bir rapor, Mn(II) oksidasyonunun ototrofik bakterilerin büyümesini desteklemek için enerji sağlayabileceğini iddia etmiş, ancak hiçbir somut deneysel kanıtla bu varsayımı destekleyememiştir [131]. Bu hipoteze ek olarak, MnOX üretiminin ya organik besinlerin MnOM tarafından kullanılmasına fayda sağladığına ya da MnOM'u inorganik ve organik türlerin toksisitesine karşı koruduğuna inanılmaktadır. Estes ve diğerleri BMO'un bir organik karbon (OC) rezervuarı olabileceğini bildirdi [132]. *Roseobacter* AzwK-3b ve *Erythrobacter* SD-21'in bakteriyojenik MnOX'u, mikojenik MnOx'tan (*Pyrenochaeta* sp. DS3Say3a ve *Stagonospora* sp. SRC1lsM3a'dan) önemli ölçüde daha yüksek oranda organik karbon yüklüdür. Ayrıca BMO esas olarak proteinli karbon içerirken, mikojenik MnOx hem protein hem de lipopolisakarit benzeri karbon içerir. Bu organik karbonların MnOM tarafından besin açısından sınırlı koşullarda kullanılıp kullanılmayacağı ilginç bir konudur. Bu olasılık, proteinin, asit birnessitin (d-MnO₂) kimyasal sentezi ile toprak biyotası için mevcut olabilecek peptitlere indirgenebilmesi gerçeğiyle kısmen desteklenmiştir. Bununla birlikte, bir karbon kaynağı olarak hizmet eden yüzey kaplaması OC için doğrudan kanıtlara hala ihtiyaç vardır. Öte yandan, BMO'un süperoksit direncini desteklediği ve MnOB'nin nitril toksisitesini azalttığı kanıtlanmıştır. Mn oksidasyonu ayrıca, Mn oksitleyici olmayan mutantlara kıyasla *Pseudomonas putida* GB-1'deki hücre içi Mn seviyesini artırmış ve hidrojen peroksit kaynaklı stresle karşı karşıya kaldığında daha yüksek hayatta kalma seviyesine sahip olmasını sağlamıştır. Öte yandan, BMO'in metal absorpsiyonuna sahip olduğu iyi bilinmesine rağmen, MnOM'e metal toksisitesini önlemedeki rolleri hala tam olarak aydınlatılamamıştır.

3.4. Biyojenik Mangan Oksitlerin Karakterizasyonu

BMO'un, kontrollü jeokimya sürecini ve çevresel arıtmada olası uygulamalarını anlamak için karakterizasyonunun derinlemesine anlaşılması gereklidir. BMO'in üretim süreci, MnOM'un büyümesi ve metabolizması ile birlikte gerçekleştiği için, metabolitler kaçınılmaz olarak MnOx'un "yumuşak kısmı" olarak adlandırdığımız MnOx'un yüzeyine dahil olmuş veya kaplanmış. BMO'un bu kısmı, MnOx'un (sert kısım) katalitik ve oksidasyon performansını açıkça etkiler. MnOx'in yüzey kaplamasının araştırılması, (i) MnOx'in absorpsiyon tercihi ve (ii) MnOx oluşumuna hangi biyomoleküllerin katıldığı konusunda en azından ipuçları sağlayabilir. Bu nedenle, BMO'un her iki kısmında da kapsamlı bir karakterizasyon gereklidir.

BMO oluşumunu doğrulamak için leucoberbelin blue (LBB) kolorimetrik yöntemi kolay ve hızlı bir yöntemdir. Mn(III), Mn(IV), Mn(VI) ve Mn(VII), UV-vis spektroskopisi kullanılarak 620 nm'de izlenebilen parlak mavi bir ürün oluşturmak için LBB'yi oksitleyebilir. Bununla birlikte, CoOOH ayrıca LBB ile reaksiyona girebilir [133], böylece bu kolorimetrik reaksiyona müdahale eder. Toplam biyokütle miktarları, uçucu askıda katı madde (VSS) tayini ile standart metodlara göre veya basitçe bir termogravimetrik (TG) eğrisi ile elde edilebilir. EPS'nin bileşimi, başka bir yerde bildirilen ıslak kimyasal yöntemlerle belirlenebilir [134]. Yapısal bilgi açısından, X-ışını kırınımı (XRD), numuneyi standart referanslarla karşılaştırarak BMO'un kristal fazlarını belirlemek için yaygın bir yaklaşımdır. BMO'un çoğu birnessite aitken, bazı durumlarda bixbyite benzeri Mn₂O₃ ve todorokit benzeri MnO₂ de bulunmuştur [135]. *Acremonium* benzeri bir hipomycete mantar türü KR21-2, vernadit (d-MnO₂) üretebilir [136]. Belirli durumlarda, oksitlenmiş Mn(III) ve Mn(IV), daha karmaşık kristalize CaMnO₃ olarak da bulunabilir [137]. X-ışını fotoelektronik spektroskopisi (XPS) genellikle BMO'in bileşimini ve değerliğini tahmin etmek için kullanılır, ancak pik uydurma gereklidir. Örneğin, BMO'un Mn 2p spektrumları genellikle Mn türlerinin değerliğini belirlemek için kullanılır. Gerçekten de, Mn 3p spektrumları, Mn'nin ortalama oksidasyon durumunu (AOS) hesaplamak için malzemelerde ve kataliz alanında en yaygın şekilde kullanılmıştır:

Yapısal bilgilere ek olarak, BMO'un karakterizasyonu morfoloji, boyut, yüklü durum ve yüzey alanı kullanılarak ta yapılabilir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektronu mikroskopi (TEM) genellikle BMO morfolojisini tanımlamak için kullanılır. Genel olarak, BMO, çekirdeklenme bölgeleri olarak hizmet eden organikler (hücresel yapılar ve EPS) ile birkaç ila birkaç yüz nanometre arasında katman kalınlıkları sergileyen tabaka benzeri mimarilere sahiptir. BMO'un yük durumu genellikle sıfır yük noktası (PZC) belirlenerek tahmin edilir. Örneğin, *Pleosporales* sp. Y-5'ten termal olarak (400 °C) işlenmiş mantar mangan oksitlerinin PZC'si 3.79 olarak tespit edilmiştir. BMO'un yüzey alanı genellikle N₂ absorpsiyon yöntemi ile belirlenir ve BMO genellikle mikroorganizmalara bağlı olarak 98 ila 224 m²/g aralığında olan kemojenik MnOx'tan daha geniş yüzey alanına sahiptir.

BMO'un yumuşak kısmının derinlemesine anlaşılmasını sağlamak için esas olarak kullanılan bazı karakterizasyon teknolojileri de vardır. Fourier transform kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, BMO üzerindeki yüzey kaplamasını araştırmak için kolay ve etkili bir yaklaşımdır. *Parikh*, *Pseudomonas putida* GB-1'in hücre yapışması, biyofilm büyümesi ve biyolojik Mn oksidasyonu sürecini birkaç tamamlayıcı FTIR modu (zayıflatılmış toplam yansıma, dağınık yansıma ve iletim) kullanarak araştırmış ve BMO'in üretildikten sonra GB-1 hücrelerinin ZnSe kristal yüzeyine yapışmadığını ve Mn(II) ilavesi olmayan GB-1 hücrelerinden farklı olduğunu ortaya çıkarmıştır. IR yoğunluğu ile ayrıca, Mn(II) oksidasyon işlemi sırasında farklı biyomoleküllerin (karbonhidrat, fosfat ve protein) içeriklerinin ve nispi oranlarının değiştiğini ortaya çıkarılmıştır.

3.5. BMO'un Çevresel İyileştirmede Uygulanması

3.5.1. Metal Adsorpsiyonu ve Oksidasyonu

Doğal ortamlardaki mangan oksitler büyük ölçüde biyojenik olduğundan, BMO'un güçlü oksidasyon gücü ve geniş yüzey alanı birçok metal elementin kaderini etkiler. Bugüne kadar, BMO'de belirli metal iyonlarının adsorpsiyonu ve oksidasyonu geniş çapta rapor edilmiştir. BMO genellikle hızlı Pb(II) adsorpsiyonu ve son derece yüksek sorpsiyon kapasitesi sergiler, bu da adsorpsiyonun sadece dış bölgelerde oluşmayabileceğini ortaya çıkarır. U(VI) adsorpsiyonu, BMO için iyi çalışılmış bir başka procestir. Küre içi tek dişli ve iki dişli yüzey kompleksini ve üçlü bir uranilkarbonat yüzey kompleksini dikkate alan yüzey kompleksleşmesi modellemesi, geniş bir pH değerleri ve çözülmüş inorganik karbon konsantrasyonları aralığında adsorpsiyon sonuçlarını iyi bir şekilde simüle edebilir. Tek adsorpsiyon işlemine ek olarak, Ce(III), Cr(III), As(III) ve Sb(III) dahil olmak üzere daha düşük değerli birkaç elementin BMO tarafından oksitlendiği rapor edilmiştir. Bu oksidasyon süreçleri, bu elementlerin biyojeokimyasal döngülerini önemli ölçüde etkiler. Çok yakın tarihli bir rapor, BMO'un katılımıyla mantar aracılı bir kriptik selenyum döngüsünü gösterdi. Se(IV)/Se(VI) ve Mn(II) varlığında, iki mantar, *Paraconiothyrium sporulosum* ve *Stagonospora* sp., Se indirgeme ve Mn oksidasyon işlemlerini aynı anda kolaylaştırabilir. Bununla birlikte, Se(IV) ve Se(VI)'dan gelen uçucu indirgeme ürünü, BMO ile abiyotik olarak Se(IV) ve Se(VI)'ya geri oksitlenebilir [138]. Ayrıca bazı durumlarda sadece serbest metal iyonları değil, aynı zamanda organik kompleksler de BMO tarafından adsorbe edilebilir. Örneğin, BMO'un siderofor ferrioksamin B'yi absorbe ettiği ve Fe(III)'ü siderofor kompleksinden uzaklaştırdığı kanıtlanmıştır [139]. Sideroforlar, demir sınırlı koşullarda bazı patojenlerin hayatta kalması için önemli olduğundan, BMO, Fe içeren komplekslerle etkileşimler ve reaksiyonlar yoluyla mikrobiyal topluluğu etkileyebilir.

3.5.2. Organik Bileşik Absorpsiyonu ve Oksidasyonu

Metal iyonları ve bunların komplekslerine ek olarak, birçok organik bileşik BioMnOx tarafından absorbe edilebilir veya oksitlenebilir. Kemojenik MnOx asidik koşullarda genellikle daha yüksek oksidasyon gücü sergilediği rapor edilmiştir. Bununla birlikte, BMO, kirletici degradasyonu için farklı pH tercihleri sergileyebilir. Örneğin, *Pseudomonas putida* MnB₆ tarafından üretilen BMO, pH 4.7’de kemojenik MnOx’unkine benzer bir diklofenak uzaklaştırma verimi sunarken, pH 6.8’de kemojenik MnOx’tan on kat daha hızlı bir verim sergilemiştir. Öte yandan yazarlar, BMO’un oksidasyon aktivitesinin çoğunun hücre lizisi ve enzim ön-işleminden sonra kaybolduğunu bulmuşlardır, bu nedenle Mn(II)’nin mikroplar tarafından yeniden oksidasyonunun pH 6.8’deki yüksek oksidasyon aktivitesinin ana nedeni olduğunu öne sürmüşlerdir [140]. Diklofenak, 17 α -etinilestradiol, bisfenol A, karbofuran, parasetamol ve siprofloksasinin BMO tarafından uzaklaştırılması da rapor edilmiştir. Son zamanlarda, bazı durumlarda MnOM ve bunların ürettiği BMO tarafından kirletici bozunmasının birleştirilmesinden bahsedilmiştir. *Pseudomonas putida* MnB₁, BMO ile birlikte var olduğunda, 17 α -etinilestradiol (EE2) giderimi, tek başına BMO ile olduğundan 15 kat daha yüksekti. Yazarlar, MnB₁ türü tarafından dolayı EE2 oksidasyonunun ve EE2 ve BMO reaksiyonundan salınan bakteri güdümlü Mn(II) yeniden oksidasyonunun hızlandırma mekanizmaları olduğunu öne sürmektedir [141]. *Siyanotoksin cylindrospermopsin*’in bozunması üzerine bir çalışma da MnOM ve BMO arasında sinerji olduğunu düşündürmektedir. MnCO₃ mevcudiyetinde, MnOM, BMO oluşturmak için bu bileşiği oksitleyebilir ve MnOM’a bağlı olarak, cylindrospermopsin giderimi 3 ila 28 gün içinde %65-100’e ulaşabilir. Mn⁺²’nin yokluğunda, cylindrospermopsin giderimi %0 ila %16’ya düşürülürken steril BMO, cylindrospermopsin’in yalnızca %0 ila %24’ünü giderebilir [142]. Bu raporlarda, MnOM esas olarak BMO’in rejenerasyonu için bir "makine" olarak hizmet etmiş, ancak MnOM’un içsel organik bileşik degradasyon kapasitesi büyük ölçüde keşfedilmemiştir. Bir hedef organik kirletici degradasyon sürecinin MnOM ve BMO tarafından kolaylaştırılıp kolaylaştırılmayacağı ayrıca araştırılmalıdır. Öte yandan, yakın zamanda geliştirilen bir ileri oksidasyon prosesi (AOP) olarak, PMS bazlı prosesin etkili kirletici degradasyonu için umut verici bir alternatif olduğu bulunmuştur [143]. PMS, sülfat radikalleri (SO₄), hidroksil radikalleri (OH) ve/veya singlet oksijen (IO₂) üretmek için UV, ısı, baz, geçiş metal iyonları ve metal oksitler tarafından aktive edilebilir [144]. Çoğu BMO, güçlü oksidasyon gücüne dayalı olarak doğrudan organik bileşik giderme için kullanılmış olsa da, PMS aktivasyon kapasitesi ile ilgili birkaç rapor da vardır. BMO’un hem bakteriyel hem de fungal kaynaklarının PMS aktivasyon kapasitesine sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bakteri kaynaklı BMO, kemojenik 3D α -Mn₂O₃’ten daha yüksek PMS aktivasyon verimliliği sergilemiş ve kirletici degradasyonu için baskın reaktif oksijen türü (ROS) olarak tanımlanmıştır. Öte yandan, mantar *Pleosporeles* sp. Y-5 kaynaklı BMO, 400 °C’de kalsinasyon ile kaplama biyokütlesi uzaklaştırıldıktan sonra yüksek PMS aktivasyon kapasitesi ve

bisfenol degradasyon performansı sergilemiştir. Söndürme deneylerine göre ana aktif tür SO_4^{2-} radikalleridir [145].



4. MATERYAL VE METOD

4.1. Mikroorganizma ve Büyüme Şartları

Bu çalışma boyunca, biyojenik mangan oksitlerin üretimi için National Center for Agricultural Utilization Research (Microbial Genomics & Bioprocessing Research Unit, Illinois, USA)' den temin edilen NRRL B-14878 kodlu *Pseudomonas putida* bakterisi kullanılmıştır. Liyofilize halde getirilen bakteri kültürü ilk olarak, patates dekstroza agarında 30 °C'deki etüvde aktive edilmiş ve daha sonra mikroorganizma büyüme ortamına (zenginleştirme ortamı) aktarılmıştır. Büyüme ortamının içeriği Tablo 4.1.' de verilmiştir. 20 dakika boyunca 121 °C'de otoklavlama ile sterilendirilip üretime hazırlanan zengin besi ortamına 1/10 oranında bakteri aşılanmış, üretim, 100 mL çalışma hacmine sahip 250 mL' lik erlenlerde, pH=7, 30 °C sıcaklıkta ve 100 rpm hızındaki çalkalayıcılarda gerçekleştirilmiştir. Bu besi ortamında üretilen bakteri kültürü daha sonra biyojenik mangan oksit üretim ortamına (1:10 oranında) aktarılmıştır.

Tablo 4.1. *P. putida*'nın üretimi için seçilen zengin besi ortamı bileşimi

Bileşen	Miktar (g/L)
Glukoz	3.0
Pepton	2.0
Maya özütü	2.0
KH ₂ PO ₄	1.0
K ₂ HPO ₄	1.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0
MgSO ₄ . 7H ₂ O	0.05

4.2. Biyojenik Mangan Oksit Üretimi

Biyojenik mangan oksit üretimi çalışmalarında Boogerd ve de Vrind (1987) tarafından tarif edilen besi ortamı kullanılmış ve bileşimi Tablo 4.2.' de verilmiştir. Biyojenik mangan oksit üretimi 100 mL çalışma hacminde 250 mL' lik erlenlerde yürütülmüştür. Zengin besi ortamında 24 saat boyunca üretilen bakteri kültürü biyojenik mangan oksit üretim ortamına 1: 10 oranında aktarılmış ve erlenler 28 °C ve 150 rpm' de 24 saat inkübe edilmiştir. Daha sonra MnCl₂ ile hazırlanan Mn (II) stok çözeltisinden istenen miktarda eklenmiştir. Bakterilerin Mn' e adaptasyonu, mikrobiyal aktiviteyi arttırmak için önemli bir işlemdir. Bu doğrultuda, *P. putida*'nın Mn (II)' a alıştırılması aşamalı olarak bir dizi deney ile gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, biyojenik mangan oksit üretim ortamı hazırlanmış ve bakteri kültürü bu ortama aktarılarak 28 °C' de inkübe edilmiştir. 24 saat sonra Mn (II) (nihai konsantrasyon 20 mg/L) eklenmiş ve inkübasyona devam edilmiştir. Mn (II),

ortamda kahverengi parçacıklar olarak görülen biyojenik mangan okside oksitlenmiştir. Manganın oksidasyonu ile oluşan kahverengi çökeltiler (Mn oksit partikülleri ve bakteri kütlesi, BMO) 5000 rpm’de 5 dakika santrifüj edilerek toplanmış ve taze çökeltiler ultra saf su ile yıkanarak buzdolabında +4 °C’ de dondurulmuştur. Elde edilen çökelti BMO olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.2. Biyojenik mangan oksit üretimi çalışmalarında kullanılan besin ortamı

Bileşen	Miktar	Sterilizasyon
Maya ekstraktı	500 mg/L	Otoklavlama
Glukoz	900 mg/L	Otoklavlama
CaCl ₂ .2H ₂ O	141 mg/L	Otoklavlama
MgSO ₄ .7H ₂ O	409 mg/L	Otoklavlama
FeCl ₂ .4H ₂ O	2 mg/L	Otoklavlama
HEPES tampon	2383 mg/L	Filtre ile sterilizasyon
Casamino asit	500 mg/L	Filtre ile sterilizasyon
İz element çözeltisi	1 mL/L	Filtre ile sterilizasyon
İz element çözeltisi bileşenleri:		
CuSO ₄ .5H ₂ O	10 mg/L	
ZnSO ₄ .7H ₂ O	44 mg/L	
CoCl ₂ .6H ₂ O	20 mg/L	
NaMoO ₄ .2H ₂ O	13 mg/L	

4.3. BMO/PS sistemi ile atrazin giderim çalışmaları

Deneyler, 100 mL atrazin solüsyonları içeren 250 mL’lik şişelerde gerçekleştirilmiştir. 100 mL atrazin sulu çözeltisi içeren erlene istenen miktarlarda persülfat ve BMO ilavesiyle deney başlatılmıştır. Deneysel çalışmalar 30 °C’de 150 rpm’de bir orbital çalkalayıcıya yürütülmüştür. Çözelti pH’ını ayarlamakta derişik ve seyreltik H₂SO₄ ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Atrazin giderimini izlemek için, belirli zaman aralıklarında numuneler alınmış, numuneler 5 dakika boyunca 5.000 rpm’de santrifüj edilmiş (Nuve NF 200) ve GC-MS cihazında analizlenmiştir. Atrazin giderim verimi (%) aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmiştir. BMO/PS sisteminin farklı reaksiyon parametrelerinin atrazin giderimi üzerindeki etkilerini araştırmak için aşağıdaki parametre aralıkları kullanılarak deneyler yapılmıştır: pH: 3-10; BMO: 0.05–0.5 g/100 mL; PS 0.035–0.42 g/100 mL; T: 25-40-60 °C; atrazin 0.5-7 mg/L.

4.4. BMO'un Yeniden Kullanılabilirliği ve Kararlılığı

BMO'un yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı çalışmaları, optimum koşul altında gerçekleştirilmiştir. Her döngüden sonra BMO toplanmış, 5 kez ultra saf su ile yıkanmış ve bir sonraki döngüden önce kullanılmıştır. Atrazin konsantrasyonlarını belirlemek için planlanmış zaman aralıklarında numuneler alınmıştır.

4.5. Radikal Temizleme Deneyleri

İki radikal söndürücü, TBA ve EtOH, BMO/PS reaksiyon sistemlerine, kullanılan yöntemlere dayalı olarak atrazin bozunması üzerindeki engelleyici etkilerini değerlendirmek için eklenmiştir.

4.6. Atrazin Analizi

Zamana karşı alınan örneklerde atrazin analizi için dispersif sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) tekniği kullanılmıştır. Pestisit içeren 1 mL' lik numune 10 mL' lik konik tabanlı cam santrifüj tüpüne alınır. Dağıtıcı çözücü olarak aseton (1 mL) ve ekstraksiyon çözücüsü olarak klorobenzen (0.5 mL), otomatik bir pipet kullanılarak numune çözeltisine hızla eklenir. Bulanık bir çözelti (su/aseton/klorobenzen) elde etmek için karışım hafifçe çalkalanır. Bu adımda, su numunesindeki atrazin, ince klorobenzen damlacıklarına ekstrakte edilir. Daha sonra tüp santrifüjlenir ve dağılan ince klorobenzen damlacıkları test tüpünün dibinde biriktirilir. Tüpün dibinde toplanan tortu, hacmi bilinen bir şırınga ile alt fazdan alınır ve analiz için viallere eklenir.

4.7. Enstrümantasyon

Atrazinin ayrılması ve belirlenmesi için bir seyreltilip /seyreltilmeden otomatik enjektör sistemine sahip bir gaz kromatografisi (Shimadzu GC 2010 plus) ve bir kütle (GCMS-QP2010 ultra) detektörü kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 28 cm/s sabit lineer hızda ultra saf helyum (% 99.9999, Habaş) kullanılmıştır. Sütun akışı 1.20 mL/dakikada tutulmuştur. Enjeksiyon portu 250 °C'de tutulmuş ve 1 dakika süreyle seyreltilmemiş modda kullanılmıştır. Ayrışma, RXI-5ms, 0.25 µm sabit film kalınlığına sahip 30m×0.25 mm kılcal kolon, % 5 difenil-%95 difenilpolisiloksan kolonu (Restek, ABD) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı şu şekilde programlanmıştır: ilk 90°C, 90 °C'den (1 dk) 270 °C'ye 20 °C/dk hızında, 270 °C'den 330 °C'ye 30 °C/dk hızında. Enjeksiyon hacmi 1 uL' dir. Kütle spektrometresi (MS), SIM (iyon izleme) modunda çalıştırılmıştır. MS (Kütle Spektrometresi) ölçümleri MS iyon kaynağı sıcaklığı 200 °C, arayüz sıcaklığı 280 °C'de yapılmıştır. SIM kayıt başlatma-durdurma süresi 8-9 dakikadır.

4.8. Ara Ürünlerin Belirlenmesi

Ara ürünler, LC-MS/MS (Shimadzu LC-20AD) ile tanımlanmıştır. Ayırma bir Venusil XBP C18 kolonu (3 μm , 2.1 x 50 mm) ile yapılmış ve asetonitril ve ultra saf su karışımıyla (%0.1 formik asit, 80/20, v/v) 0.4 mL dk⁻¹ bir akış hızında yapılmıştır. Enjeksiyon hacmi 5 μL 'dir. Kütle spektral verileri, 120 ila 250 m/z aralığını analiz ederek pozitif iyon modu kullanılarak elde edilmiştir.

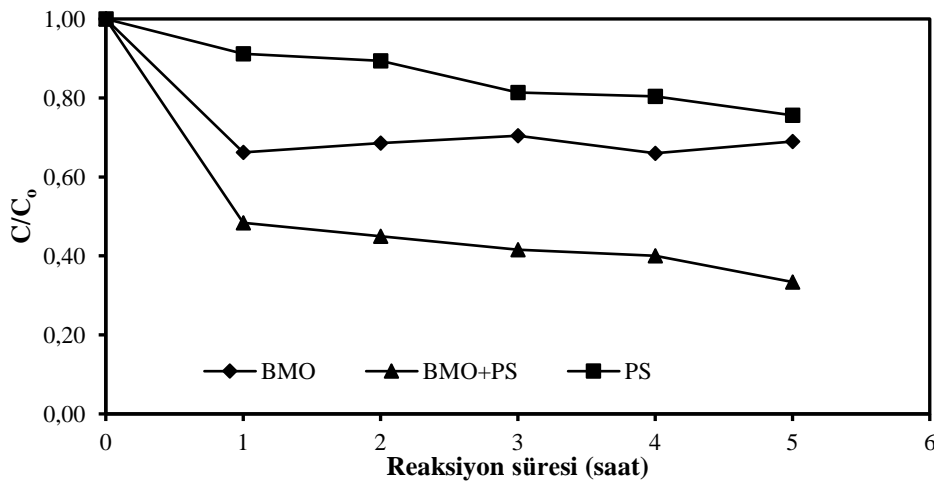


5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

BMO'nun, son yıllarda PMS aktivasyonu için ideal katalizörler olduğu bulunmuştur [156]. Ancak, BMO hiçbir zaman PS aktivasyonu için kullanılmamıştır. Bu tezde, BMO/PS sistemlerinde atrazin gideriminin daha iyi anlaşılması için başlangıç pH, BMO dozajı, PS dozajı, reaksiyon sıcaklığı ve başlangıç atrazin konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda atrazin giderim kinetiği de modellenmiştir.

5.1. Farklı Sistemler Kullanılarak Atrazin Giderimi

Atrazinin sadece BMO, sadece PS ve BMO/persülfat (PS) kombinasyonu ile giderimi, 5 mg/L atrazin konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi, sadece BMO (0.2 g/100 mL), sadece PS (0.14 g/100 mL) ve BMO/persülfat kombinasyonu (0.2 g/100 mL BMO ve 0.14 g/100 mL PS) ile 300 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra elde edilen atrazin giderim verimleri sırasıyla %31.0, 24.4 ve %66.7'dir. Atrazinin sadece BMO ile giderimi muhtemelen BMO'nun adsorpsiyon yeteneklerinden ve oksidatif bozunmadan kaynaklanmaktadır. Literatürde BMO'nun birçok organik kirleticiyi oksitleyebildiği gösterilmiştir. 0.14 g/100 mL persülfat varlığında 0.2 g/100 mL BMO kullanıldığında, atrazin giderme verimi %66.7'ye yükselmiştir. BMO'nun persülfat ile kullanılması, yalnızca BMO ve PS'ye kıyasla atrazinin daha hızlı ve daha etkili uzaklaştırılmasıyla sonuçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, BMO'nun serbest radikaller oluşturmak için persülfatı aktive edebileceğini göstermiştir. Yalnızca BMO ve BMO/PS sistemi için deneylerin sonunda çözelti pH değerleri sırasıyla 5.46 ve 3.0'dır.



Şekil 5.1. Farklı sistemler kullanılarak atrazin giderimi (T: 30 °C; pH: 3, C₀: 5 mg/L; PS: 0.14 g/100 mL, BMO: 0.2 g/100 mL)

5.2. BMO/PS Sistemi ile Atrazin Giderimine pH'nın Etkisi

Başlangıç çözeltisinin pH'ı, radikal oksidasyon potansiyeli, organiklerin iyonizasyon derecesi ve katalizörün yüzey özellikleri dahil olmak üzere birçok yönden heterojen oksidasyon sürecini etkileyebilecek kritik bir faktördür [146]. Bu nedenle, başlangıç çözelti pH'ının (3, 4, 6, 8 ve 10) atrazin giderimi üzerindeki etkisi araştırılmış ve Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Atrazin giderim verimleri, başlangıç pH değerleri olan 3, 4, 6, 8 ve 10'da sırasıyla % 66.7, 38.4, 29.0, 23.6 ve 29.0'dır. Atrazinin BMO/PS sistemi ile giderim verimi artan pH ile azalmıştır. Bu, asidik durumun atrazin giderimi için nötr ve alkali koşullardan daha faydalı olduğu anlamına gelir. •OH ve SO₄^{•-}'nin ömürleri alkali çözeltilerde azalabilir ve bu nedenle radikallerin daha fazla bozunma için yığın faza yayılması yetersiz olabilir [147].

Atrazinin pKa'sı 1.7'dir [146,147]. Bu nedenle, atrazinin yükü 3-10 pH aralığında negatiftir [146,148]. BMO'nun pHzpc'si 3.79 civarındadır [145,149]. Genel olarak, pHzpc'sinin üzerindeki çözelti pH'ı, malzeme yüzeyinde katyonik türler için uygun olan negatif yükleri yükseltir [145]. BMO'nun yüzey yükü 4-10 pH aralığında negatiftir ve BMO yüzeyi pH 3'de pozitif olarak yüklenir. Katalizör yüzeyi ne kadar negatifse, o kadar yüksek elektronik kuvveti vardır ve bu da çözelti alkali olduğu için atrazinin negatif yükünü itebilir. Bu nedenle, BMO yüzeyi, atrazin ve persülfat arasındaki elektrostatik etkileşim, çözelti pH değeri 3'de arttırılabilir ve BMO yüzeyindeki aktif bölgeler ile PS arasındaki etkin çarpışmanın verimliliği buna bağlı olarak arttırılabilir, bu da daha yüksek reaktif oksijen türleri üretimine ve atrazin giderimine neden olur [146].

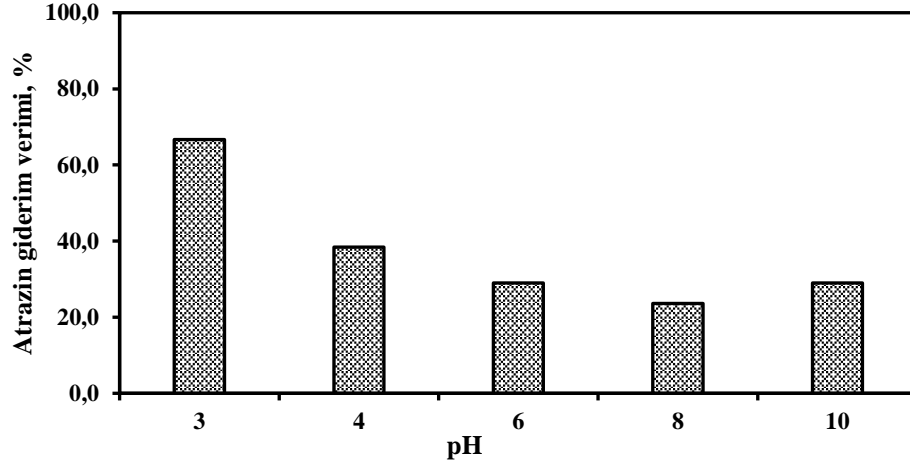
Bu arada, SO₄^{•-}, OH⁻ ile reaksiyona girerek, bazik koşullarda atrazine karşı nispeten daha düşük reaktiviteye sahip sahip olan •OH (5.1.) üretebilir.



pH'ın 10.0'a daha da artmasıyla, PS katı katalizör yerine alkalinite ile aktive edilebilir ve buna uygun olarak SO₄^{•-} ve süperoksit radikalleri (O₂^{•-}) üretilebilir. O₂^{•-}'nin ek katkısı nedeniyle atrazin giderimi daha sonra tekrar artabilir.



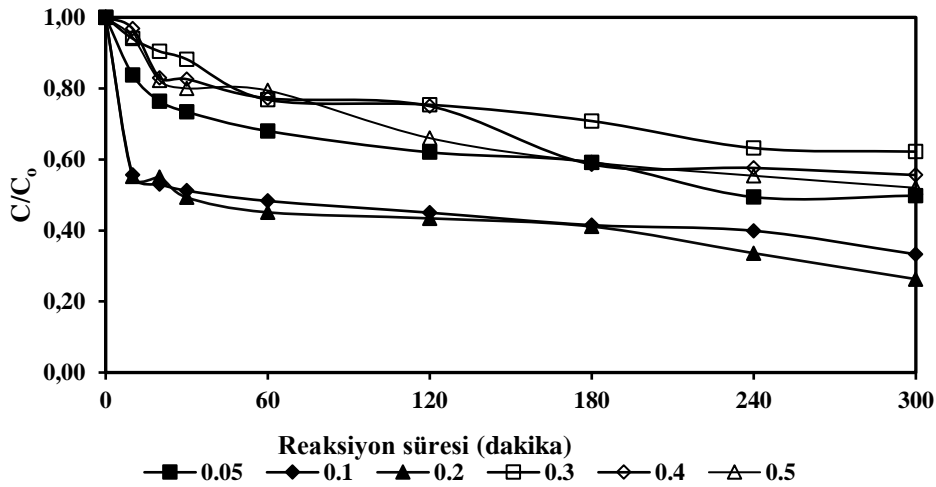
Atrazin, pH 8'de % 23 oranında giderilmiştir Bu, PS'nin, atrazini verimli bir şekilde parçalayamayan •OH üretildiği ve pH 8'in altında katalizör tarafından hala aktive edildiği anlamına gelir. Çözeltide OH⁻ bulunmasına rağmen, konsantrasyon baz aktivasyonunu başlatmak için yeterince yüksek değildir, PS'nin baz aktivasyonunun, çözelti pH'ı 10'a yakın veya 10'un üzerinde olduğunda gerçekleşmesi daha olasıdır [146] ve atrazin giderimi % 29.0'a yükselmiştir.



Şekil 5.2. BMO/PS sistemi ile atrazine gideriminde pH'ın etkisi (T: 30 °C, pH: 3, Co: 5 mg/L, BMO: 0.2 g/100 mL, PS: 0.14 g/100 mL)

5.3. BMO/PS Sistemi ile Atrazin giderimine BMO Dozajının Etkisi

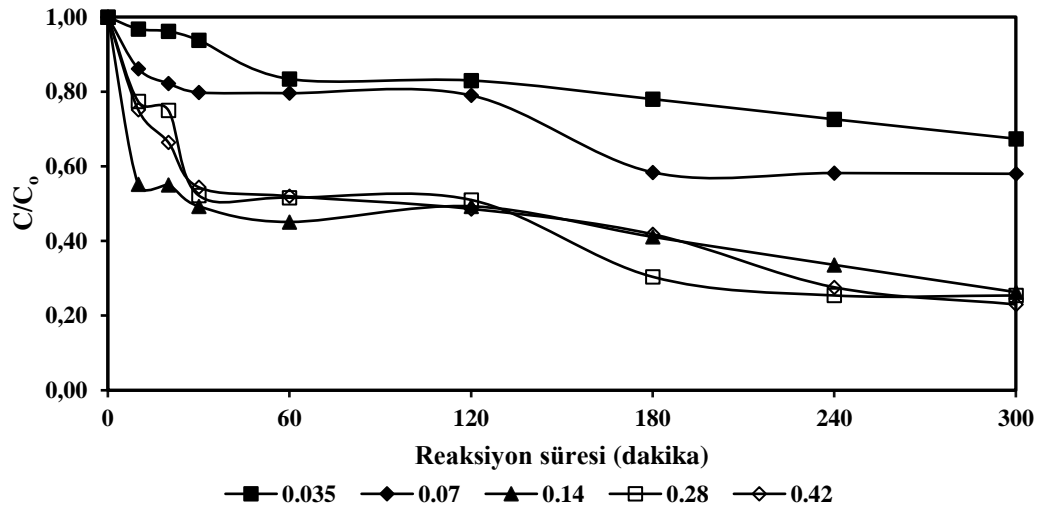
BMO dozajının atrazin giderim verimi üzerindeki etkisini değerlendirmek için 0.05 g/100 mL ile 0.5 g/100 mL arasında değişen farklı BMO miktarları kullanılmıştır. BMO/PS sistemi ile atrazin giderimine BMO dozajının etkisi Şekil 5.3'de gösterilmiştir. BMO, artan dozajla atrazin giderim verimini artırmıştır. Özellikle, BMO dozajı 0.05'den 0.1 g/100 mL'ye yükseltildiğinde, atrazin giderim verimi 300 dakikalık reaksiyon süresinden sonra % 50.2'den % 66.7'ye yükselmiştir. 0.2 g/100 mL'lik BMO dozajında 300 dakika içinde % 73.7 atrazin giderim verimi elde edilmiştir. Yüksek bir BMO dozajı, daha fazla reaksiyon alanı sağlayabilir ve bu da yüksek atrazin giderme verimi ile sonuçlanır.



Şekil 5.3. BMO/PS sistemi ile atrazine gideriminde BMO dozajının etkisi (T: 30 °C; pH: 3, Co: 5 mg/L, PS: 0.14 g/100 mL)

5.4. BMO/PS Sistemi ile Atrazin Giderimine PS Miktarının Etkisi

Katalitik olarak aktive edilmiş PS ile atrazin gideriminde ana rol, üstün bir oksitleyici ajan olan $SO_4^{\cdot-}$ 'e aittir. PS konsantrasyonu arttıkça, daha fazla PS molekülü katalizör yüzeyine ulaşabilir ve daha fazla $SO_4^{\cdot-}$ oluşturabilir. Beklendiği gibi, daha fazla PS, daha fazla $SO_4^{\cdot-}$ oluşacak ve daha yüksek giderim verimleri elde edilecektir. Ancak, birçok çalışma, aşırı $SO_4^{\cdot-}$ 'nin kendiliğinden sönme reaksiyonlarına gireceğini veya daha düşük oksidasyon potansiyeline sahip $SO_5^{\cdot-}$ üretmek için fazla PS tarafından temizlendiğini göstermiştir. Bu durum reaktivitenin zayıflamasına ve dolayısıyla molekülün bozunma veriminin düşmesine neden olacaktır. Bu nedenle, çalışılacak molekül için PS konsantrasyonu uygun şekilde optimize edilmelidir. Çalışmada, 5 mg/L atrazin konsantrasyonu için PS konsantrasyonunu optimize etmek amacıyla, 0.035, 0.070, 0.14, 0.28 ve 0.42 g/100 mL PS varlığında heterojen katalitik giderim deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.4' de verilmiştir. Atrazin giderme verimleri, sırasıyla 0.035, 0.070, 0.14, 0.28 ve 0.42 g/100 mL'lik PS konsantrasyonlarında 300 dakika içinde yaklaşık % 32.6, 42.0, 73.7, 74.6 ve 77.0'a ulaşmıştır. Artan PS miktarı ile giderim verimi artmıştır. 0.14 g/100 mL PS'den sonra atrazin giderim verimi fazla artmamıştır. Bu nedenle diğer adımlarda 0.14 g/100 mL PS miktarı kullanılmıştır.



Şekil 5.4. PS miktarının BMO/PS sistemi ile atrazin giderimi üzerindeki etkisi (T: 30 °C; pH: 3, Co: 5 mg/L, BMO: 0.2 g/100 mL)

5.5. Başlangıç atrazin konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri ve kinetik modelleme

BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde başlangıç atrazin konsantrasyonunun etkisi, farklı başlangıç atrazin konsantrasyonları (0.5, 1, 2, 5 ve 7 mg/L) kullanılarak pH 3.0, 0.2 g/100 mL BMO

dozajı, 0.14 g/100 mL PS konsantrasyonu ve 30 °C sıcaklık şartlarında incelenmiştir. Şekil 5.5’de, başlangıç atrazin konsantrasyonunun 0.5’den 7 mg/L’e yükseltilmesi ile atrazin giderim veriminin ve hız sabitinin (yani, k) azaldığı görülebilir. 0.5 mg/L başlangıç atrazin konsantrasyonunda, atrazin giderim verimi 300 dakika içinde % 65.5’tir. Atrazin konsantrasyonu 7 mg/L’e yükseldiğinde, 300 dakikalık reaksiyondan sonra atrazinin % 58.9’u giderilmiştir. 0.5, 1, 2, 5 ve 7 mg/L’lik atrazin konsantrasyonları için birinci derece kinetik hız sabitleri 0.0034, 0.0027, 0.0024, 0.0022 ve 0.0010 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Birinci dereceden kinetik hız sabitleri de başlangıç atrazin konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Aynı katalizör dozajı ve PS konsantrasyonu kullanıldığından, sülfat radikallerinin miktarı hemen hemen sabit kalmıştır. Atrazin konsantrasyonunun artması, atrazin molekülleri ve sülfat radikalleri arasındaki konsantrasyon farkının artmasına ve sonuç olarak reaksiyon hızının düşmesine neden olmuştur. Ek olarak, üretilen ara ürünler sülfat radikallerinin tüketimi için rekabet edebilir [150]. Atrazinin başlangıç konsantrasyonlarındaki artış, reaksiyon sistemlerinde daha fazla ara ürünün birikmesine neden olur, bu da reaktif radikalleri temizlemiş ve ayrıca radikallerin oluşumunu engellemiştir.

Termodinamik bir oksitleyici olarak, PS’nin katalitik hızı, reaksiyon sıcaklığı artırılarak artırılabilir. Çeşitli sıcaklıklarda atrazin giderimi için BMO/PS sisteminin performansları Şekil 5.5’de gösterilmektedir. 30 °C’de 0.5, 1, 2, 5 ve 7 mg/L’lik atrazin konsantrasyonlarında atrazin giderim verimleri sırasıyla % 65.5, 62.6, 55.4, 73.7 ve % 58.9 iken 40 °C’de ise atrazin giderim verimleri 300 dakika içinde sırasıyla % 96.0, 95.0, 94.5, 84.4 ve 83.9’a ulaşmıştır. 40 °C sıcaklıkta daha yüksek giderme verimleri elde edilmiştir ve buda daha yüksek k değerlerine yansımıştır. 0.5, 1, 2, 5 ve 7 mg/L’lik atrazin konsantrasyonları için birinci derece kinetik hız sabitleri ise 40 °C’de 0.0089, 0.0087, 0.0087, 0.0048 ve 0.0045 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. 50 °C’de 5 mg/L’lik atrazin konsantrasyonunda atrazin giderim verimi 300 dakika içinde %99.9’a yükselmiştir. Bu sıcaklıkta birinci derece kinetik hız sabiti ise 0.0243 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. PS’nin ısı ve BMO ile sinerjik aktivasyonunun, atrazin giderim verimini etkili bir şekilde arttırdığı bulunmuştur. Üç farklı sıcaklıkta zamana karşı atrazin giderim verimleri Şekil 5.6’da verilmiştir.

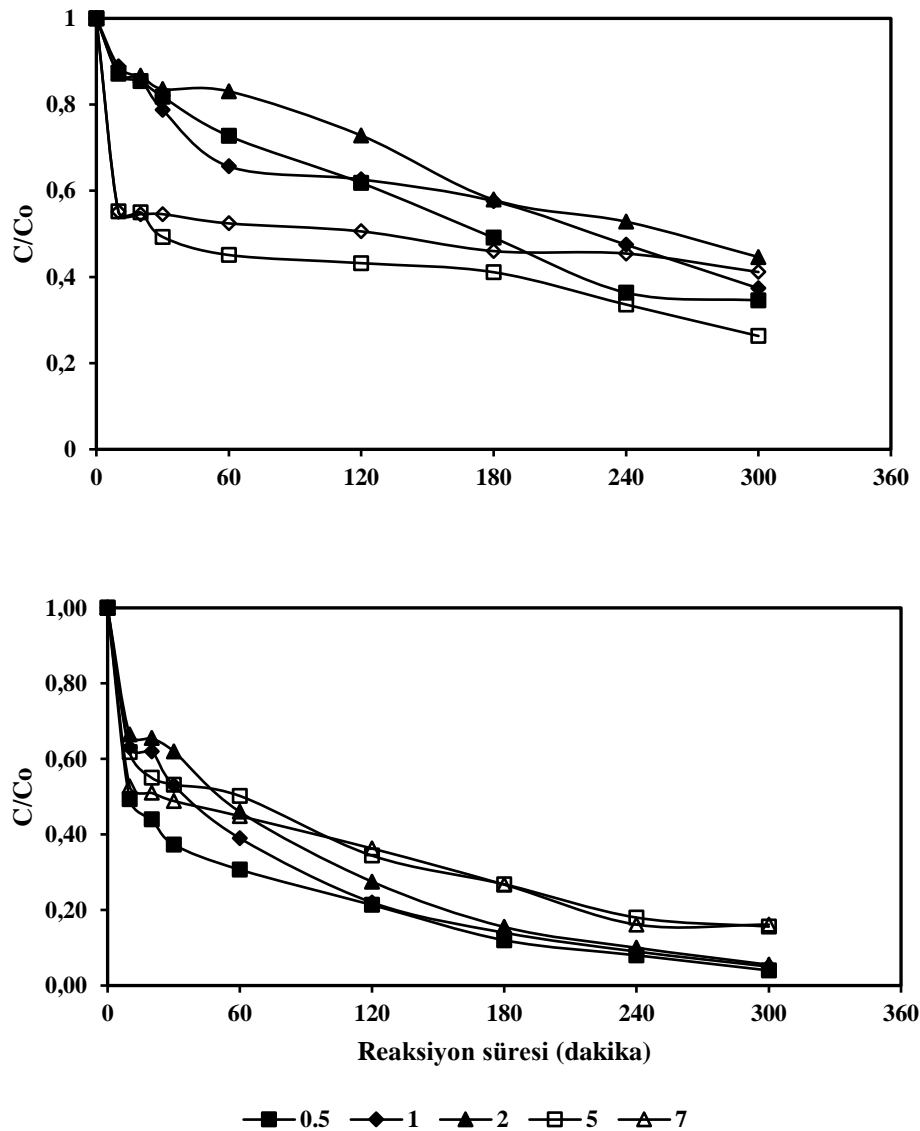
Arrhenius denklemine göre BMO’nun Ea değeri 97.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminin endotermik bir reaksiyon olduğunu ve reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla reaksiyon hızının kolaylıkla artırılabilirliğini göstermektedir.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (5.4)$$

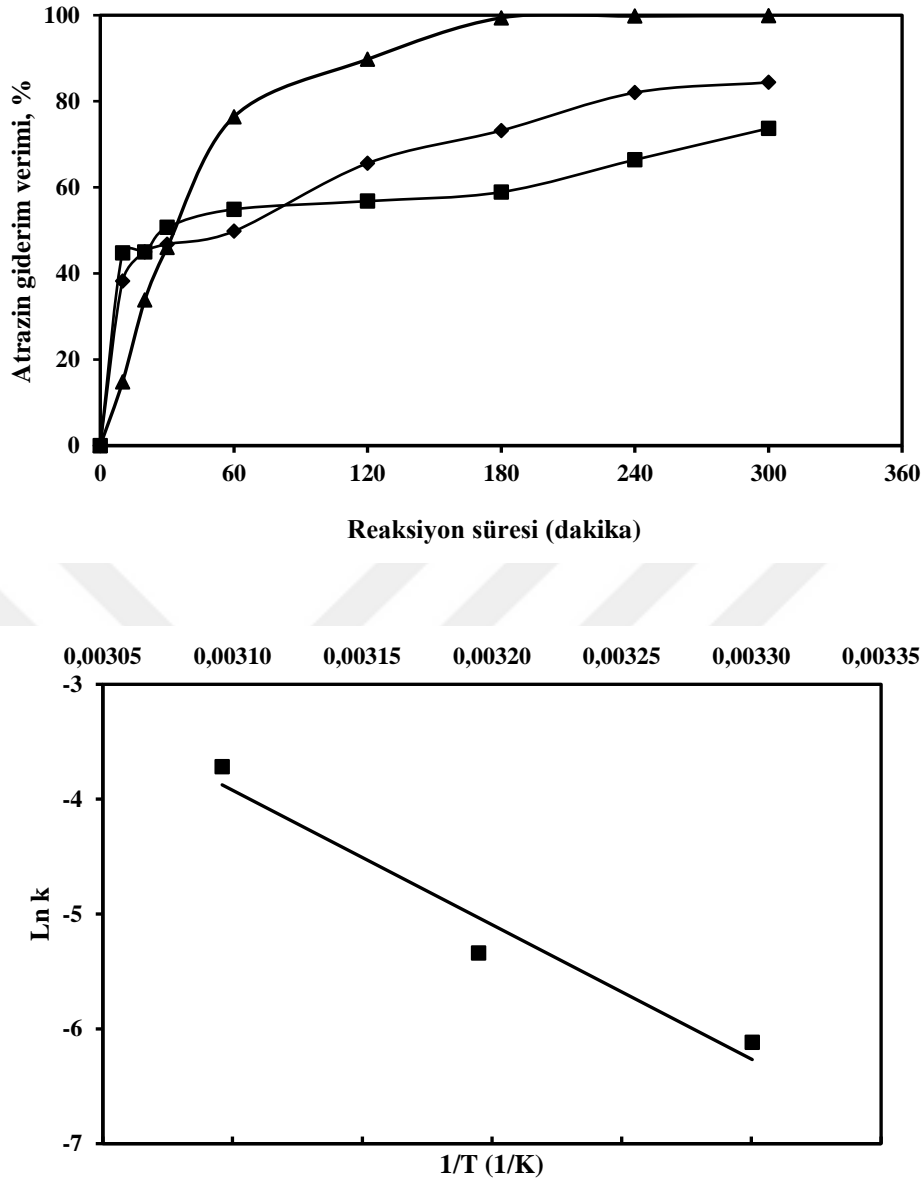
Burada, T sıcaklık (K), Ea aktivasyon enerjisi (J/mol), R evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K⁻¹) ve A üstel bir faktördür (dk⁻¹). Bu değer, atrazin giderimi için tek başına PS sisteminin aktivasyon enerjisinden (141 kJ·mol⁻¹) daha düşüktür [151]. Literatürde BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminin orta düzeyde aktivasyon enerjisi gerektirdiği örneğin trikloroeten (TCE) için 108±3 kJ/mol, cis-1,2-dikloroeten (cis-DCE) için 144±5 kJ/mol ve trans-1,2-dikloroeten (trans-DCE) için

141±2 kJ/mol ifade edilmiştir. Normal termal reaksiyon enerjisi aralığı, 60 ila 250 kJ/mol olarak tanımlanmıştır [151]. Ayrıca Song ve diğerleri (2019), DTN/PS sisteminde atrazin giderimi aktivasyon enerjisinin 97.98 kJ/mol olduğunu hesaplamıştır.

Daha yüksek sıcaklık, termal olarak aktive edilmiş persülfat ile organik bileşiklerin bozunmasını desteklese de, artmış süpürme reaksiyonları (örneğin, radikal-radikal ve radikal-hedef olmayan tür reaksiyonları) ve persülfatın daha hızlı tükenmesi aynı anda meydana gelebilir, bu da verimi düşürebilir [152]. Bu nedenle, başarılı bir giderim çalışması için optimal bir sıcaklığın belirlenmesi çok önemlidir.



Şekil 5.5. BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde farklı atrazin konsantrasyonlarında atrazin giderim verimine sıcaklığın etkisi (T: 30 °C ve 40 °C; pH: 3, Co: 5 mg/L, BMO: 0.2 g/100 mL, PS:0.14 g/100 mL)



Şekil 5.6. BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde farklı sıcaklıklarda zamana karşı atrazin giderim verimi ve Ln k'ya karşı 1/T grafiği (pH: 3, Co: 5 mg/L, BMO: 0.2 g/100 mL, PS:0.14 g/100 mL, ■: 30 °C, ◆: 40 °C, ▲: 50 °C)

5.6. Hümik asit ve inorganik anyonların etkisi

Doğal organik madde (NOM) yüzey sularında her yerde bulunur. Doğal su sistemlerinde ve atıksularda yaygın olarak bulunması nedeniyle bu çalışmada matris türü olarak humik asit (HA) seçilmiştir [153]. Şekil 5.7, 10 mg/L humik asit varlığında atrazin giderim veriminin %30.0 olduğunu göstermektedir, bu da HA'nın BMO/PS sisteminde atrazin gideriminde güçlü bir inhibitör etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Humik asit, reaksiyonlar yoluyla $SO_4^{\cdot-}$ ve $\bullet OH$ 'yi uzaklaştırabilir [153] bu da atrazin giderim verimini azaltmıştır. Diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar bildirilmiştir. Örneğin, Liu ve diğerleri (2022), HA varlığında bir UV/PS işlemi ile atrazin

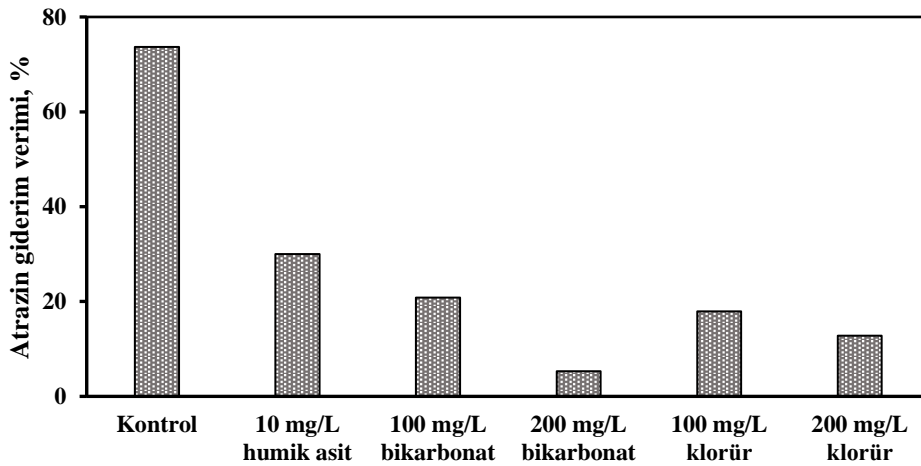
giderimini incelemiş ve deneysel sonuçlar, UV/PS'nin atrazin giderim veriminin 15 mg/L hümik asit varlığında %11.2 olduğunu göstermiştir.

Pratik uygulamalarda, büyük miktarlardaki yaygın anyonlar, elektron değişimi yoluyla reaktif radikallerle hızlı bir şekilde reaksiyona girebildikleri ve daha sonra asidik/bazik koşulları değiştirebildikleri ve böylece katalitik oksidasyon proseslerini ve verimini engelledikleri için ileri oksidasyon prosesleri üzerinde olumsuz etkilere neden olurlar [147].

Atrazinin çevresel sularda giderilmesini simüle etmek için iki tipik inorganik anyonun (bikarbonat ve klorür) etkileri değerlendirilmiş ve iki farklı konsantrasyonda anyonlar kullanılmıştır. Şekil 5.7'de gösterildiği gibi, anyonların mevcudiyeti, atrazin giderimine inhibitör etki göstermiştir. Bu anyonlar, inorganik radikaller oluşturmak için hidroksil ve sülfat radikallerini temizleyebilir. 100 ve 200 mg/L bikarbonat varlığında, atrazin giderme verimleri sırasıyla % 73.7'den % 20.8 ve % 5.3'e düşmüştür. Klorür varlığı da ayrıca atrazin giderim verimini azaltmıştır. 100 ve 200 mg/L klorür varlığında, atrazin giderme verimleri sırasıyla % 73.7'den % 17.9'a ve % 12.8'e düşmüştür.

5.7. Radikal temizleme deneyleri

PS'nin BMO katalizörü tarafından aktivasyon işlemi sırasında hem $SO_4^{\cdot-}$ hem de $\bullet OH$ üretilir. Atrazin giderimi için baskın radikali ortaya çıkarmak için, reaksiyon sistemlerine farklı dozajlarda (6 mM ve 12 mM) TBA ($\bullet OH$ temizleyicisi) ve EtOH (hem $SO_4^{\cdot-}$ hemde $\bullet OH$ temizleyicisi) uygulanarak radikal temizleme testleri yapılmıştır (Şekil 5.7.). EtOH,



Şekil 5.7. BMO/PS sistemi ile atrazin giderimine humik asit, bikarbonat ve klorür iyonlarının etkisi (T: 30 °C; pH: 3, Co: 5 mg/L, PS: 0.14 g/100 mL, BMO: 0.2 g/100 mL)

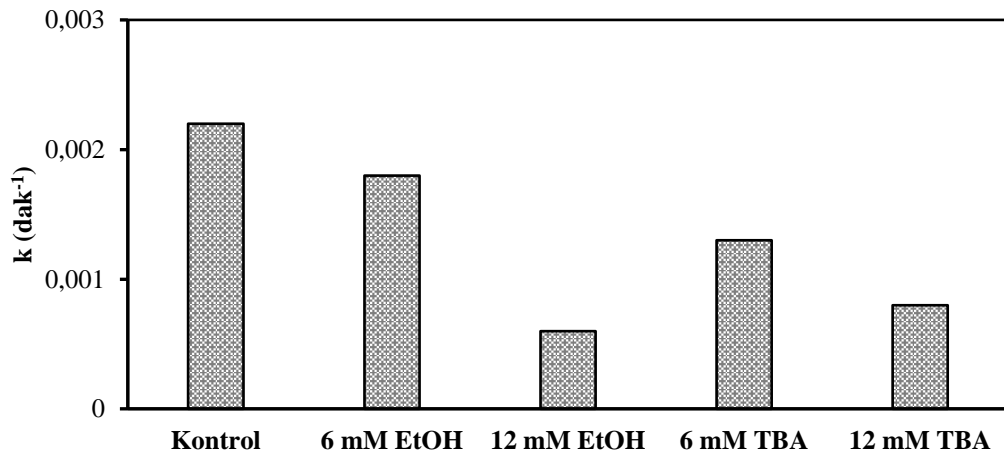
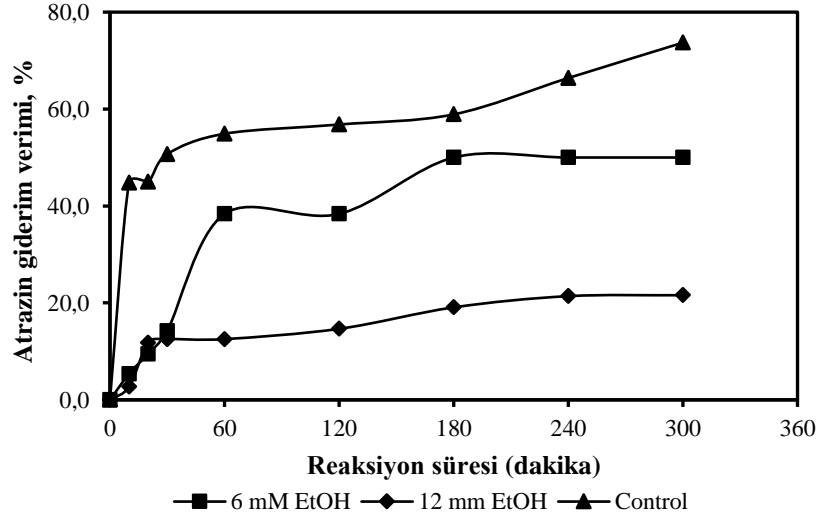
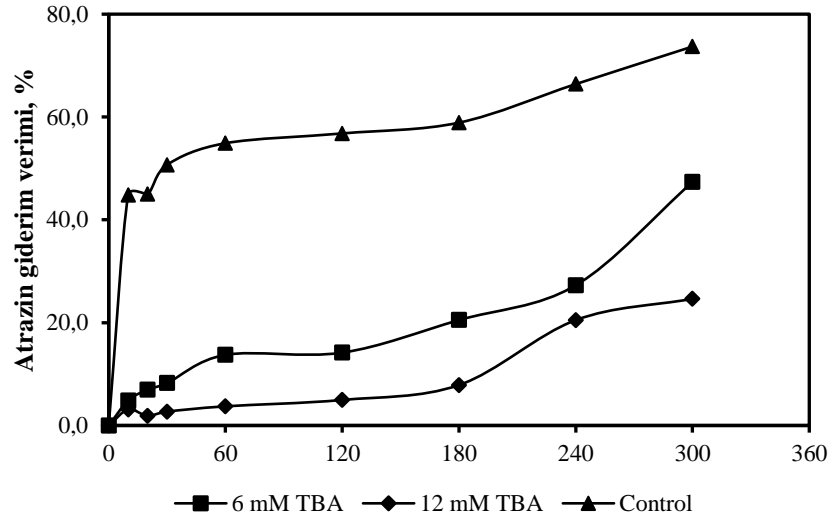
$SO_4^{\cdot-}$ ve $\bullet OH$ 'yi söndürebilirken, TBA daha yüksek hız sabitleriyle $\bullet OH$ 'yi söndürmeye eğilimlidir [158,159,147,148,160]. Bu nedenle, $SO_4^{\cdot-}$ ve $\bullet OH$ 'nin katkısı, farklı radikal temizleyiciler kullanıldığında reaksiyon hızları ve atrazin giderme verimlerinin farklılıkları karşılaştırılarak ortaya çıkarılabilir. Temizleyici içermeyen kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, 6 mM ve 12 mM EtOH kullanıldığında atrazinin sadece % 50.0 ve % 21.6'sı giderilmiştir. 6 mM ve 12 mM TBA kullanıldığında ise atrazinin % 47.4 ve % 24.6'sı giderilmiştir. EtOH ve TBA, atrazin giderimi üzerinde önemli inhibitör etki göstermiştir. Ayrıca, dozajları artırıldığında inhibisyon artmıştır. Yüksek konsantrasyonda (12 mM), TBA ve EtOH ilavesinden sonra, atrazin giderme verimleri adsorpsiyon prosesinden bile daha düşüktür (%31.0). Bu, fazla TBA ve EtOH'nin yalnızca çözeltideki radikalleri temizlemeyle kalmayıp, aynı zamanda adsorbe edilen atrazini desorbe ettiği anlamına gelebilir [146]. Hem düşük (6 mM) hem de yüksek (12 mM) TBA ve EtOH konsantrasyonları kullanıldığında atrazin giderme verimleri benzerdir (6 mM EtOH ve TBA için % 50.0 ve % 47.4 ve 12 mM EtOH ve TBA için % 21.6 ve % 24.6). Gözlenen tüm bu olgular, her iki radikalın bir arada bulunduğunu göstermektedir. Atrazin giderimi sırasında BMO/PS sisteminde sülfat radikallerinin ve hidroksil radikallerinin baskın radikaller olduğu sonucuna varmak mantıklıdır.

Hidroksil radikali, sülfat radikaline dayalı ileri oksidasyon süreçlerinde Denklem 5.5'de gösterildiği gibi sülfat radikali ile birlikte her zaman ilişkili tür olmuştur [150].



Bu ve diğerleri (2017) tarafından $Fe^{+2}/EGCG/PS$ sistemi ile yapılan atrazin giderme çalışmasında, radikal temizleme testinin sonuçları, hem sülfat radikallerinin hem de hidroksil radikallerinin varlığını doğrulamış ve bu iki radikalın önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur. Jiang ve diğerleri (2020), atrazin için sıfır değerlikli demir ve biyokömür kompoziti (ZVI/BC) ile aktive edilmiş PS bozunma performanslarını ve mekanizmalarını incelemiş ve atrazin bozunması için sülfat radikallerinin ve hidroksil radikallerinin baskın aktif türler olduğunu ortaya çıkarmıştır.

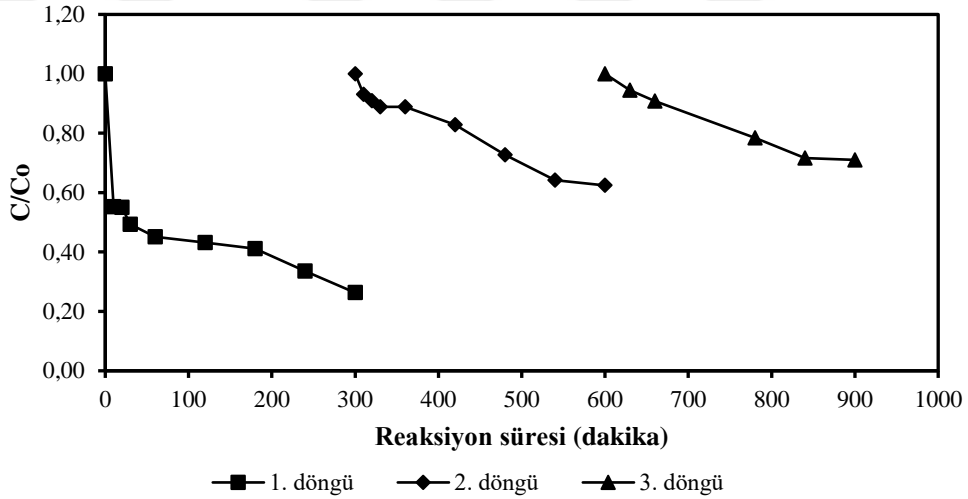
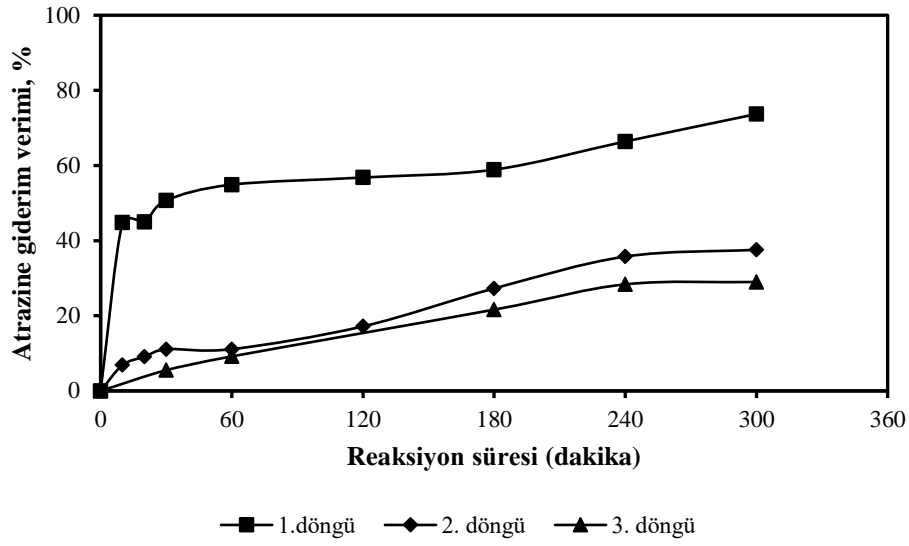
Şekil 5.8'de her iki radikal söndürme testinin hız sabitlerini (k) göstermektedir. 6 mM ve 12 mM EtOH eklendiğinde, birinci dereceden reaksiyon hızı sabitleri 0.0022'den 0.0018'e ve 0.0006'ya azalmıştır. Ek olarak, 6 mM ve 12 mM'lik TBA eklendiğinde, birinci mertebeden reaksiyon hızı sabitleri 0.0022'den 0.0013 ve 0.0008 dk^{-1} 'e düşmüştür. Benzer bir sonuç, organik kirleticilerin uzaklaştırılması için $(Co, Mn)_3O_4/PMS$ sisteminin radikal söndürme testi ile de elde edilmiştir [161]. Khandarkhaeva (2017) tarafından yapılan çalışmada Solar/ $S_2O_8^{2-}/Fe^{+2}$ oksidatif sistemde hem hidroksil hem de sülfat radikallerinin yer aldığı ve sülfat radikallerinin daha baskın olduğu ortaya konmuştur.



Şekil 5.8. BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde TBA ve EtOH' in etkisi (T: 30 °C; pH: 3, Co: 5 mg/L, PS: 0.14 g/100 mL, BMO: 0.2 g/100 mL)

5.8. BMO'nun yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı

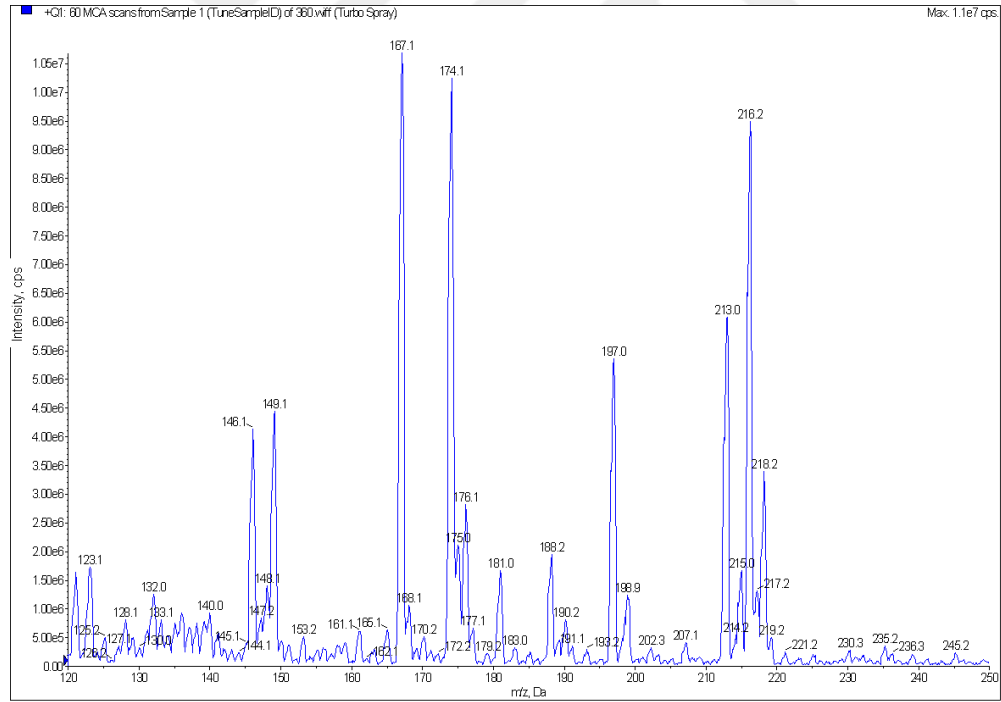
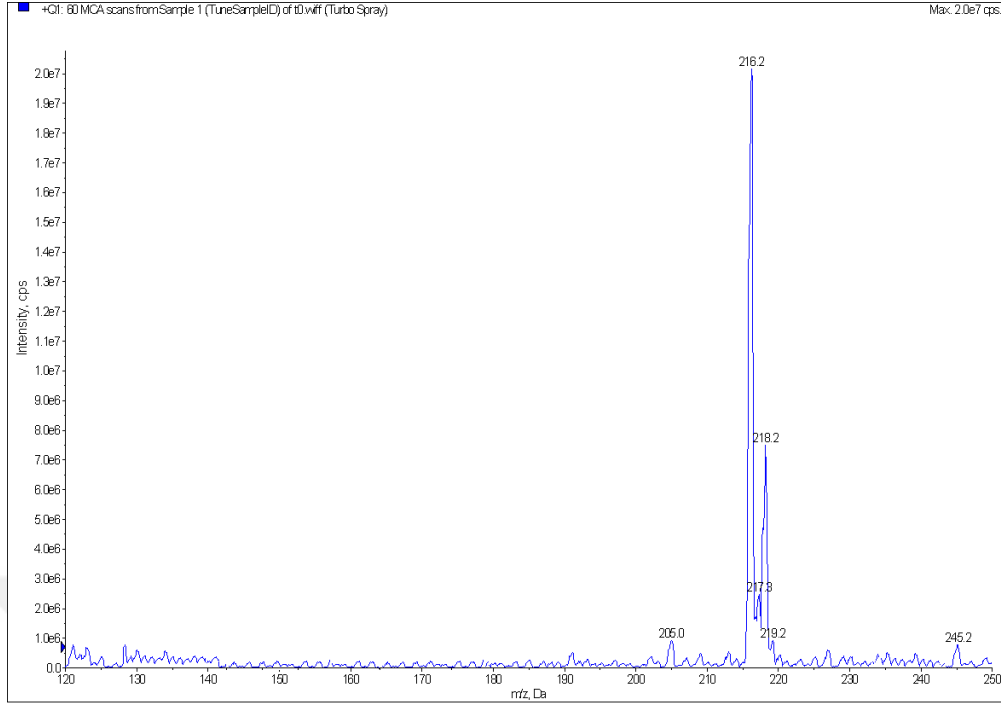
Heterojen katalizörlerin kullanımında önemli yönlerden biri katalizörün yeniden kullanılabilirliğidir [161]. BMO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı, optimal koşullar altında art arda üç döngü ile atrazin giderimi açısından değerlendirilmiştir. Her döngüden sonra, katalizör reaktif ortamdan santrifüjleme ile ayrılmış ve daha sonra aynı deney koşulları altında sonraki çalışmada yeniden kullanılmak üzere deiyonize su ile iyice yıkanmıştır. Şekil 5.9'da elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Atrazin giderme verimi, her döngüden sonra önemli ölçüde azalmıştır. İkinci döngüden sonra atrazin giderim verimi % 73.7'den % 37.6'ya düşmüş ve üçüncü döngüden sonra atrazin giderme verimi % 29.0'a düşmüştür (BMO'nun deaktivasyonu, muhtemelen organik ara maddelerin BMO yüzeyinde birikmesinden kaynaklanmaktadır [150]. Literatür araştırmalarına göre, genellikle katalizörün aktif bölgelerinin reaksiyon ara ürünleri tarafından işgal edilmesi ve katalizör yapısının bozulması, katalizörün aktivitesindeki azalmanın olası nedenleridir [147]. Jiang ve diğerleri (2021), PS aktivasyonu ile atrazin oksidatif bozunumu için nZVI@CS kompozitleri sentezlemiş ve giderim oranı, 4. döngüde önemli ölçüde azalarak % 14.2'ye düşmüştür. Bunun kompozit tüketiminden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Xie ve diğerleri (2018), mantara dayalı mangan oksit -400 ile ilk döngüde %100 BPA giderme verimi elde etmiştir. 30 dakikalık ikinci döngü sonunda katalitik aktivitede önemli ölçüde azalma meydana gelmiş sadece % 40'luk giderim verimi sağlamışlardır. Tian ve diğerleri (2018), tetrasiklin ve fenol giderimi için BMO ve PMS kullanmıştır. BMO iyi bir stabilite sergilemiş ve ikinci ve üçüncü döngülerde giderim verimliliğinde sadece hafif bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüşün, katalizör ayırma, yıkama, kurutma işlemi ve BMO'daki aktif bölgelerin reaksiyon ara ürünleri tarafından işgali sırasında katalizör kaybına bağlanabileceği belirtilmiştir. Zhang ve diğerleri (2022), BMO/PMS sisteminde katalitik etkinliğin ve kararlılığın üç döngü boyunca korunduğunu belirtmiştir.



Şekil 5.9. BMO' nun yeniden kullanılabilirliği (T: 30 °C; pH: 3, Co: 5 mg/L, PS: 0.14 g/100 mL, BMO: 2 g/L)

5.9. Ara ürünlerin belirlenmesi

Atrazinin bozunma yolunu anlamak için atrazinin ana bozunma ara ürünleri LC-MS ile tespit edilmiştir. Atrazin, dealkilasyon, alkilik oksidasyon, deaminasyon-hidroksilasyon, alkilik hidroksilasyon ve kloruzlaştırma hidroksilasyon yoluyla oksitlenebilir. Bunlar arasında, dealkilasyon ve alkilik oksidasyon baskın bozunma yollarıdır. Atrazinin sülfat veya hidroksil bazlı oksidatif bozunması sonucu toksisitenin büyük ölçüde azaldığına dair literatürde çok sayıda yayın vardır. Şekil 5.10'da 0. ve 300. dakikalarda alınan numunelerin kütle spektrumunu göstermektedir. 216.2 m/z pik değeri, çözeltide kalan atrazine karşılık gelir. Bu pik noktasına ek olarak, 123.1, 146.1, 167.1, 174.1, 188.2, 197.0, 198.9 ve 213.0 m/z değerlerine sahip pik noktaları bulunmuştur.



Şekil 5.10. BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde 0. ve 300. dakikada oluşan ara ürünlerin LC-MS kromatogramları

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sunulan tez çalışmasında *P. putida* tarafından üretilen mangan oksitler ve persülfat ile sulu ortamdan atrazin giderimi incelenmiştir.

Yaptığımız çalışmanın ilk aşamasında atrazinin sadece BMO, sadece PS ve BMO/persülfat (PS) kombinasyonu ile giderimi, 5 mg/L atrazin konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sadece BMO (0.2 g/100 mL), sadece PS (0.14 g/100 mL) ve BMO/persülfat kombinasyonu (0.2 g/100 mL BMO ve 0.14 g/100 mL PS) ile 300 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra elde edilen atrazin giderim verimleri sırasıyla %31.0, 24.4 ve %66.7'dir. Elde edilen sonuçlar, BMO'nun serbest radikaller oluşturmak için persülfatı aktive edebileceğini göstermiştir. Bir sonraki aşamada ise atrazin giderim verimine başlangıç pH'ının etkisi incelenmiş ve giderim verimi artan pH ile azalmıştır. BMO dozajının atrazin giderim verimi üzerindeki etkisini değerlendirmek için farklı BMO miktarları kullanılarak çalışmalar yapılmış ve BMO dozajı 0.05'den 0.1 g/100 mL'ye yükseltildiğinde, atrazin giderim verimi 300 dakikalık reaksiyon süresinden sonra % 50.2'den % 66.7'ye yükselmiştir. 0.2 g/100 mL'lik BMO dozajında 300 dakika içinde % 73.7 atrazin giderim verimi elde edilmiştir. PS konsantrasyonunu optimize etmek amacıyla, farklı dozajlarda PS varlığında heterojen katalitik giderim deneyleri yapılmış ve artan PS miktarı ile giderim veriminin arttığı bulunmuştur. BMO/PS sistemi ile atrazin gideriminde başlangıç atrazin konsantrasyonunun etkisi, farklı başlangıç atrazin konsantrasyonları kullanılarak incelenmiştir. 0.5 mg/L başlangıç atrazin konsantrasyonunda, atrazin giderim verimi 300 dakika içinde % 65.5'tir. Atrazin konsantrasyonu 7 mg/L'e yükseldiğinde, 300 dakikalık reaksiyondan sonra atrazinin % 58.9'u giderilmiştir. 0.5, 1, 2, 5 ve 7 mg/L'lik atrazin konsantrasyonları için birinci derece kinetik hız sabitleri 0.0034, 0.0027, 0.0024, 0.0022 ve 0.0010 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Birinci dereceden kinetik hız sabitleri de başlangıç atrazin konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır. Termodinamik bir oksitleyici olarak, PS'nin katalitik hızı, reaksiyon sıcaklığı artırılarak artırılabilir. Çeşitli sıcaklıklarda atrazin giderimi için BMO/PS sisteminin performansları incelenmiş ve üç farklı sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla atrazin giderim verimleri de artmıştır. 30, 40 ve 50 °C'de 5 mg/L'lik atrazin konsantrasyonunda atrazin giderim verimleri sırasıyla %73.7, %84.4 ve %99.9'dur. PS'nin ısı ve BMO ile sinerjik aktivasyonunun, atrazin giderim verimini etkili bir şekilde artırdığı bulunmuştur. Hümik asit ve bikarbonat ve klorür iyonlarının giderim verimi üzerine etkileri incelenmiş ve ileri oksidasyon prosesi üzerinde olumsuz etkilere sebep olduğu ortaya çıkarılmıştır. PS'nin BMO katalizörü tarafından aktivasyon işlemi sırasında hem SO₄⁻ hem de •OH üretilir. Atrazin giderimi için baskın radikali ortaya çıkarmak için, reaksiyon sistemlerine farklı dozajlarda (6 mM ve 12 mM) TBA (•OH temizleyicisi) ve EtOH (hem SO₄⁻ hemde •OH temizleyicisi) uygulanarak radikal temizleme testleri yapılmıştır. Atrazin giderimi sırasında BMO/PS sisteminde sülfat radikallerinin ve hidroksil

radikallerinin baskın radikaller olduğu ortaya çıkarılmıştır. BMO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı, optimal koşullar altında art arda üç döngü ile atrazin giderimi açısından değerlendirilmiştir. Atrazin giderme verimi, her döngüden sonra önemli ölçüde azalmıştır. Atrazin bozunma yolunu anlamak için atrazin ana bozunma ara ürünleri LC-MS ile tespit edilmiştir.

BMO, güçlü oksidasyon gücüne dayalı olarak doğrudan organik bileşiklerin giderimi için kullanılmış olsa da, PMS aktivasyon kapasitesine sahip olduğu ispatlanmıştır. Ancak BMO'nun PS aktivasyonunda kullanımına dair bir çalışma yaptığımız araştırmalara göre bulunamamıştır. Yapılan alışma ile bakteri kaynaklı BMO'nun PS aktivasyonuna sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] Bu, L., Zhu, S., Zhou, S., 2018. Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors. *Chemosphere* 195, 236-244
- [2] Xu, X., Chen, W., Zong, S., Ren, X., Liu, D., 2019. Atrazine degradation using Fe₃O₄-sepiolite catalyzed persulfate: Reactivity, mechanism and stability. *J. Hazard. Mater.* 377, 62–69.
- [3] Hu, N., Xu, Y., Sun, C., Zhu, L., Sun, S., Zhao, Y., Hu, C., 2021. Removal of atrazine in catalytic degradation solutions by microalgae *Chlorella* sp. and evaluation of toxicity of degradation products via algal growth and photosynthetic activity. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 207, 111546.
- [4] Gülçek, B., Tepe, O., 2022. Removal of Atrazine by Biogenic Manganese Oxide in Batch and Fixed-Bed Column Reactors. *Geomicrobiol. J.* 39(1), 17–27.
- [5] radical/non-radical combined processes by manganese nano-catalysts/PMS and implications to the structureperformance relationship. *Chem. Eng. J.* 397, 125425.
- [6] Emadian, S.M., Sefiloglu, F.O., Akmehmet Balcioglu, I., Tezel, U., 2021. Identification of core micropollutants of Ergene River and their categorization based on spatiotemporal distribution. *Sci. Total Environ.* 758, 143656.
- [7] Poonia, K., Hasija, V., Singh, P., Aslam, A., Khan, P., Thakur, S., Thakur, V.K., Mukherjee, S., Ahamad, T., Alshehri, S.M., Raizada, P., 2022. Photocatalytic degradation aspects of atrazine in water: Enhancement strategies and mechanistic insights. *J. Clean. Prod.* 367, 133087.
- [8] Argun, M.E., Akkuş, M., Ateş, H., 2020. Investigation of micropollutants removal from landfill leachate in a full-scale advanced treatment plant in Istanbul city, Turkey. *Sci. Total Environ.* 748, 141423.
- [9] Wu, S., Li, H., Li, X., He, H., Yang, C., 2018a. Performances and mechanisms of efficient degradation of atrazine using peroxymonosulfate and ferrate as oxidants. *Chem. Eng. J.* 353, 533–541.
- [10] Wen, Y., Lichtfouse, E., Sharma, V.K., Ma, X., 2022. Overlooked involvement of phosphate radicals in the degradation of the atrazine herbicide by sulfate radical-based advanced oxidation. *Environ. Chem. Let.* <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01523-9>.
- [11] Tunç, M.S., Tepe, O., 2017. Removal of phenol from aqueous solution using persulfate activated with nanoscale zero-valent iron. *Desalin. Water Treat.* 74, 269–277.
- [12] Tepe, O., 2018. Catalytic removal of remazol brilliant blue r by manganese oxide octahedral molecular sieves and persulfate. *J. Environ. Eng.* 144(9), 04018087.
- [13] Tepe, O., Tunç, Z., Yıldız, B., Şahin, M., 2020. Efficient removal of paracetamol by manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) and persulfate. *Water Air Soil Poll.* 231, 238.
- [14] Tunç, Z., Tepe, O., 2022. Application of response surface methodology for heterogeneous catalytic removal of paracetamol by OMS-2/persulfate. *Desalin. Water Treat.* 250, 197–210.
- [15] Zhang, Z., Ruan, Z., Liu, J., Liu, C., Zhang, F., Linhardt, R.J., Li, L., 2019. Complete degradation of bisphenol A and nonylphenol by a composite of biogenic manganese oxides and *Escherichia coli* cells with surface-displayed multicopper oxidase CotA. *Chem. Eng. J.* 362, 897–908.
- [16] Zhang, Y., Li, H., Tang, Y., Luo, P., Yang, W., Wu, Y., Yang, F., Xiong, J., 2022. *Aeromonas hydrophila*-derived BioMnOx activates peroxymonosulfate for 2,4-dimethylaniline degradation in water: mechanisms and catalyst reusability. *Process Saf. Environ. Prot.* 158, 308–319.
- [17] Xie, L., Hao, J., Wu, Y., Xing, S., 2022. Non-radical activation of peroxymonosulfate with oxygen vacancy-rich amorphous MnOX for removing sulfamethoxazole in water. *Chem. Eng. J.* 436, 135260.
- [18] Du, Z., Li, K., Zhou, S., Liu, X., Yu, Y., Zhang, Y., He, Y., Zhang, Y., 2020. Degradation of ofloxacin with heterogeneous photo-Fenton catalyzed by biogenic Fe-Mn oxides. *Chem. Eng. J.* 380, 122427.

- [19] Taverna, M.E.; Busatto, C.A.; Lescano, M.R.; Nicolau, V.V.; Zalazar, C.S.; Meira, G.R.; Estenoz, D.A. Microparticles based on ionic and organosolv lignins for the controlled release of atrazine. *J. Hazard. Mater.* 2018, 359, 139–147.
- [20] Tao, Q.H.; Tang, H.X. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. *Chemosphere* 2004, 56, 31–38.
- [21] Zhang, C.; Qin, L.; Dou, D.C.; Li, X.N.; Ge, J.; Li, J.L. Atrazine induced oxidative stress and mitochondrial dysfunction in quail (*Coturnix C. coturnix*) kidney via modulating Nrf2 signaling pathway. *Chemosphere* 2018, 212, 974–982.
- [22] Williams, M.M.; Boydston, R.A.; Peachey, R.E.; Robinson, D. Performance consistency of reduced atrazine use in sweet corn. *Field Crop. Res.* 2011, 121, 96–104.
- [23] Cleary, J.A.; Tillitt, D.E.; vom Saal, F.S.; Nicks, D.K.; Claunch, R.A.; Bhandari, R.K. Atrazine induced transgenerational reproductive effects in medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Pollut.* 2019, 251, 639–650.
- [24] Yue, L.; Ge, C.J.; Feng, D.; Yu, H.M.; Deng, H.; Fu, B.M. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. *J. Environ. Sci.* 2017, 57, 180–189.
- [25] Lin, Z.; Zhen, Z.; Liang, Y.Q.; Li, J.; Yang, J.W.; Zhong, L.Y.; Zhao, L.R.; Li, Y.T.; Luo, C.L.; Ren, L.; et al. Changes in atrazine speciation and the degradation pathway in red soil during the vermiremediation process. *J. Hazard. Mater.* 2019, 364, 710–719.
- [26] Wang, Q.F.; Xie, S.G. Isolation and characterization of a high-efficiency soil atrazine-degrading *Arthrobacter* sp. strain. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2012, 71, 61–66.
- [27] Bohn, T.; Cocco, E.; Gourdol, L.; Guignard, C.; Hoffmann, L. Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: Origin and fate of potential endocrine-disrupting pesticides. *Food Addit. Contam. Part A* 2011, 28, 1041–1054.
- [28] Wujcik, E.K.; Londoño, N.J.; Duirk, S.E.; Monty, C.N.; Masel, R.I. An acetylcholinesterase-inspired biomimetic toxicity sensor. *Chemosphere* 2013, 91, 1176–1182.
- [29] Casa-Resino, I.d.l.; Valdehita, A.; Soler, F.; Navas, J.M.; Pérez-López, M. Endocrine disruption caused by oral administration of atrazine in European quail (*Coturnix coturnix coturnix*). *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 2012, 156, 159–165. [CrossRef] [PubMed]
- [30] Xing, H.J.; Wang, Z.L.; Gao, X.J.; Chen, D.C.; Wang, L.L.; Li, S.; Xu, S.W. Atrazine and chlorpyrifos exposure induces liver autophagic response in common carp. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2015, 113, 52–58.
- [31] Hayes, T.B.; Collins, A.; Lee, M.; Mendoza, M.; Noriega, N.; Stuart, A.A.; Vonk, A. Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2002, 99, 5476–5480.
- [32] Mukherjee, D.; Kar, S.; Mandal, A.; Ghosh, S.; Majumdar, S. Immobilization of tannery industrial sludge in ceramic membrane preparation and hydrophobic surface modification for application in atrazine remediation from water. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019, 39, 3235–3246.
- [33] Aggelopoulos, C.A.; Tataraki, D.; Rassias, G. Degradation of atrazine in soil by dielectric barrier discharge plasma—Potential singlet oxygen mediation. *Chem. Eng. J.* 2018, 347, 682–694.
- [34] Hou, X.J.; Huang, X.P.; Ai, Z.H.; Zhao, J.C.; Zhang, L.Z. Ascorbic acid induced atrazine degradation. *J. Hazard. Mater.* 2017, 327, 71–78.
- [35] Buser, H.R. Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1049–1058. [CrossRef]
- [36] Mandelbaum, R.T.; Wackett, L.P.; Allan, D.L. Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. *Appl. Environ. Microb.* 1993, 59, 1695–1701.
- [37] Wirbisky-Hershberger, S.E.; Sanchez, O.F.; Horzmann, K.A.; Thanki, D.; Yuan, C.; Freeman, J.L. Atrazine exposure decreases the activity of DNMTs, global DNA methylation levels, and dnmt expression. *Food Chem. Toxicol.* 2017, 109, 727–734. [CrossRef] [PubMed]

- [38] Yılmaz, E.; Özgür, E.; Bereli, N.; Türkmen, D.; Denizli, A. Plastic antibody based surface plasmon resonance nanosensors for selective atrazine detection. *Mater. Sci. Eng. Part C Mater. Biol. Appl.* 2017, 73, 603–610. [CrossRef] [PubMed]
- [39] Loos, R.; Locoro, G.; Comero, S.; Contini, S.; Schwesig, D.; Werres, F.; Balsaa, P.; Gans, O.; Weiss, S.; Blaha, L.; et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 2010, 44, 4115–4126
- [40] Geng, Y.; Ma, J.; Jia, R.; Xue, L.Q.; Tao, C.J.; Li, C.J.; Ma, X.D.; Lin, Y. Impact of Long-Term Atrazine Use on Groundwater Safety in Jilin Province, China. *J. Integr. Agric.* 2013, 12, 305–313.
- [41] Farooq, M.; Bell, A.H.; Almustapha, M.N.; Andresen, J.M. Bio-methane from an-aerobic digestion using activated carbon adsorption. *Anaerobe* 2017, 46, 33–40.
- [42] Martín-Gullón, I.; Font, R. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Water Res.* 2001, 35, 516–520.
- [43] Shao, S.L.; Feng, Y.J.; Yu, H.R.; Li, J.Y.; Li, G.B.; Liang, H. Presence of an adsorbent cake layer improves the performance of gravity-driven membrane (GDM)filtration system. *Water Res.* 2017,108,240–249.
- [44] Amaral, P.; Partlan, E.; Li, M.; Lapolli, F.; Mefford, O.T.; Karanfil, T.; Ladner, D.A. Superfine powdered activated carbon (S-PAC) coatings on microfiltration membranes: Effects of milling time on contaminant removal and flux. *Water Res.* 2016, 100, 429–438.
- [45] Wu, S.H.; He, H.J.; Inthapanya, X.; Yang, C.P.; Lu, L.; Zeng, G.M.; Han, Z.F. Role of biochar on composting of organic wastes and remediation of contaminated soils-a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, 24, 16560–16577.
- [46] Zheng, W.; Guo, M.X.; Chow, T.; Bennett, D.N.; Rajagopalan, N. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *J. Hazard. Mater.* 2010, 181, 121–126.
- [47] Zhang, P.; Sun, H.W.; Yu, L.; Sun, T.H. Adsorption and catalytic hydrolysis of carbaryl and atrazine on pig manure-derived biochars: Impact of structural properties of biochars. *J. Hazard. Mater.* 2013, 244, 217–224.
- [48] Dutta, A.; Singh, N. Surfactant-modified bentonite clays: Preparation, characterization, and atrazine removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 3876–3885.
- [49] Jamil, T.S.; Gad-Allah, T.A.; Ibrahim, H.S.; Saleh, T.S. Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. *Solid State Sci.* 2011, 13, 198–203.
- [50] Youssef, N.A.; Shaban, S.A.; Ibrahim, F.A.; Mahmoud, A.S. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egypt. J. Pet.* 2016, 25, 317–321.
- [51] Chu, W.; Chan, K.H.; Kwan, C.Y.; Choi, K.Y. Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes. *Chemosphere* 2007, 67, 755–761.
- [52] Zhang, Y.Y.; Du, Y.X.; Liu, D.Q.; Bian, W.J. The role of dissolved oxygen in the Ta(O)N-driven visible Fenton-like degradation of atrazine. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2, 1691–1698.
- [53] Zhao, K.; Quan, X.; Chen, S.; Yu, H.T.; Zhang, Y.B.; Zhao, H.M. Enhanced electro-Fenton performance by fluorine-doped porous carbon for removal of organic pollutants in wastewater. *Chem. Eng. J.* 2018, 354, 606–615.
- [54] Cheng, M.; Zeng, G.M.; Huang, D.L.; Lai, C.; Xu, P.; Zhang, C.; Liu, Y.; Wan, J.; Gong, X.M.; Zhu, Y. Degradation of atrazine by a novel Fenton-like process and assessment the influence on the treated soil. *J. Hazard. Mater.* 2016, 312, 184–191.
- [55] Romero, R.; Contreras, D.; Sepúlveda, M.; Moreno, N.; Segura, C.; Melin, V. Assessment of a Fenton reaction driven by insoluble tannins from pine bark in treating an emergent contaminant. *J. Hazard. Mater.* 2020, 382, 120982.
- [56] Khandarkhaeva, M.; Batoeva, A.; Aseev, D.; Sizykh, M.; Tsydenova, O. Oxidation of atrazine in aqueous media by solar-enhanced Fenton-like process involving persulfate and ferrous ion. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2017, 137, 35–41.

- [57] Yang, Z.C.; Yu, A.Q.; Shan, C.; Gao, G.D.; Pan, B.C. Enhanced Fe (III)-mediated Fenton oxidation of atrazine in the presence of functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Water Res.* 2018, 137, 37–46.
- [58] Gong, Y.Y.; Zhao, D.Y. Effects of oil dispersant on ozone oxidation of phenanthrene and pyrene in marine water. *Chemosphere* 2017, 172, 468–475.
- [59] Zhu, S.M.; Dong, B.Z.; Yu, Y.H.; Bu, L.J.; Deng, J.; Zhou, S.Q. Heterogeneous catalysis of ozone using ordered mesoporous Fe₃O₄ for degradation of atrazine. *Chem. Eng. J.* 2017, 328, 527–535.
- [60] Yuan, X.J.; Xie, R.L.; Zhang, Q.; Sun, L.; Long, X.J.; Xia, D.S. Oxygen functionalized graphitic carbon nitride as an efficient metal-free ozonation catalyst for atrazine removal: Performance and mechanism. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 211, 823–831.
- [61] Yuan, X.J.; Qin, W.L.; Lei, X.M.; Sun, L.; Li, Q.; Li, D.Y.; Xu, H.M.; Xia, D.S. Efficient enhancement of ozonation performance via ZVZ immobilize dg-C₃N₄ towards superior oxidation of micropollutants. *Chemosphere* 2018, 205, 369–379.
- [62] Yang, J.X.; Li, J.; Dong, W.Y.; Ma, J.; Cao, J.; Li, T.T.; Li, J.Y.; Gu, J.; Liu, P.X. Study on enhanced degradation of atrazine by ozonation in the presence of hydroxylamine. *J. Hazard. Mater.* 2016, 316, 110–121.
- [63] Zhou, S.Q.; Bu, L.J.; Shi, Z.; Bi, C.; Yi, Q.H. A novel advanced oxidation process using iron electrodes and ozone in atrazine degradation: Performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2016, 306, 719–725.
- [64] Yuan, X.J.; Yan, X.; Xu, H.M.; Li, D.Y.; Sun, L.; Cao, G.; Xia, D.S. Enhanced ozonation degradation of atrazine in the presence of nano-ZnO: Performance, kinetics and effects. *J. Environ. Sci.* 2017, 61, 3–13.
- [65] Rodríguez-Chueca, J.; Garcia-Cañibano, C.; Sarro, M.; Encinas, Á.; Medana, C.; Fabbri, D.; Calza, P.; Marugán, J. Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals. *Chemosphere* 2019, 226, 509–519.
- [66] Saylor, G.L.; Zhao, C.; Kupferle, M.J. Synergistic enhancement of oxidative degradation of atrazine using combined electrolysis and ozonation. *J. Water Process Eng.* 2018, 21, 154–162.
- [67] Rodríguez-Chueca, J.; Garcia-Cañibano, C.; Sarro, M.; Encinas, Á.; Medana, C.; Fabbri, D.; Calza, P.; Marugán, J. Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals. *Chemosphere* 2019, 226, 509–519.
- [68] Chen, L.W.; Hu, X.X.; Yang, Y.; Jiang, C.L.; Bian, C.; Liu, C.; Zhang, M.Y.; Cai, T.M. Degradation of atrazine and structurally related s-triazine herbicides in soils by ferrous-activated persulfate: Kinetics, mechanisms and soil-types effects. *Chem. Eng. J.* 2018, 351, 523–531.
- [69] Song, W.; Li, J.; Fu, C.X.; Wang, Z.Y.; Zhang, X.L.; Yang, J.X.; Hogland, W.; Gao, L. Kinetics and pathway of atrazine degradation by a novel method: Persulfate coupled with dithionite. *Chem. Eng. J.* 2019, 373, 803–813.
- [70] Peng, J.L.; Lu, X.H.; Jiang, X.; Zhang, Y.H.; Chen, Q.X.; Lai, B.; Yao, G. Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2018, 354, 740–752.
- [71] Xu, X.M.; Chen, W.M.; Zong, S.Y.; Ren, X.; Liu, D. Atrazine degradation using Fe₃O₄-sepiolite catalyzed persulfate: Reactivity, mechanism and stability. *J. Hazard. Mater.* 2019, 377, 62–69.
- [72] Hou, X.J.; Zhan, G.M.; Huang, X.P.; Wang, N.; Ai, Z.H.; Zhang, L.Z. Persulfate Activation Induced by Ascorbic Acid for Efficient Organic Pollutants Oxidation. *Chem. Eng. J.* 2019, 382, 122355.
- [73] Li, J.; Wan, Y.J.; Li, Y.J.; Yao, G.; Lai, B. Surface Fe (III)/Fe (II) cycle promoted the degradation of atrazine by peroxymonosulfate activation in the presence of hydroxylamine. *Appl. Catal. Part B Environ.* 2019, 256, 117782.
- [74] Dangwang, D.J.M.; Gong, Y.; Noumi, G.B.; Sieliechi, J.M.; Zhao, X.; Ma, N.; Yang, M.; Tchatchueng, J.B. Peroxymonosulfate improved photocatalytic degradation of atrazine by activated carbon/graphitic carbon nitride composite under visible light irradiation. *Chemosphere* 2019, 217, 833–842.

- [75] Wu, S.H.; He, H.J.; Li, X.; Yang, C.P.; Zeng, G.M.; Wu, B.; He, S.Y.; Lu, L. Insights into atrazine degradation by persulfate activation using composite of nanoscale zero-valent iron and graphene: Performances and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 2018, 341, 126–136.
- [76] He, H.J.; Cheng, Y.; Yang, C.P.; Zeng, G.M.; Zhu, C.Y.; Yan, Z. Influences of anion concentration and valence on dispersion and aggregation of titanium dioxide nanoparticles in aqueous solutions. *J. Environ. Sci.* 2017, 54, 135–141.
- [77] Miranda-García, N.; Suárez, S.; Sánchez, B.; Coronado, J.M.; Malato, S.; Maldonado, M.I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Appl. Catal. Part B Environ.* 2011, 103, 294–301.
- [78] He, H.J.; Wu, B.; Yang, C.P. Effects of fulvic acids and electrolytes on colloidal stability and photocatalysis of nano-TiO₂ for atrazine removal. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018, 16, 7275–7284.
- [79] Sun, S.W.; He, H.J.; Yang, C.P.; Cheng, Y.; Liu, Y.P. Effects of Ca²⁺ and fulvic acids on atrazine degradation by nano-TiO₂: Performances and mechanisms. *Sci. Rep.* 2019, 9, 11.
- [80] Yola, M.L.; Eren, T.; Atar, N. A novel efficient photocatalyst based on TiO₂ nanoparticles involved boron enrichment waste for photocatalytic degradation of atrazine. *Chem. Eng. J.* 2014, 250, 288–294.
- [81] Belver, C.; Han, C.; Rodriguez, J.J.; Dionysiou, D.D. Innovative W-doped titanium dioxide anchored on clay for photocatalytic removal of atrazine. *Catal. Today* 2017, 280, 21–28.
- [82] Li, K.X.; Huang, Y.; Yan, L.S.; Dai, Y.H.; Xue, K.P.; Guo, H.Q.; Huang, Z.M.; Xiong, J.J. Simulated sunlight photodegradation of aqueous atrazine and rhodamine B catalyzed by the ordered mesoporous graphene–titania/silica composite material. *Catal. Commun.* 2012, 18, 16–20.
- [83] Zhang, Y.L.; Han, C.; Nadagouda, M.N.; Dionysiou, D.D. The fabrication of innovative single crystal N, F-codoped titanium dioxide nanowires with enhanced photocatalytic activity for degradation of atrazine. *Appl. Catal. Part B Environ.* 2015, 168–169, 550–558.
- [84] Shamsedini, N.; Dehghani, M.; Nasser, S.; Baghapour, M.A. Photocatalytic degradation of atrazine herbicide with illuminated Fe³⁺-TiO₂ Nanoparticles. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2017, 15, 10.
- [85] Samsudin, E.M.; Abd Hamid, S.B.; Juan, J.C.; Basirun, W.J.; Kandjani, A.E.; Bhargava, S.K. Controlled nitrogen insertion in titanium dioxide for optimal photocatalytic degradation of atrazine. *RSC Adv.* 2015, 5, 44041–44052.
- [86] Xu, L.; Zang, H.M.; Zhang, Q.; Chen, Y.; Wei, Y.G.; Yan, J.H.; Zhao, Y.H. Photocatalytic degradation of atrazine by H₃PW₁₂O₄₀/Ag–TiO₂: Kinetics, mechanism and degradation pathways. *Chem. Eng. J.* 2013, 232, 174–182.
- [87] Sudrajat, H.; Sujaridworakun, P. Correlation between particle size of Bi₂O₃ nanoparticles and their photocatalytic activity for degradation and mineralization of atrazine. *J. Mol. Liq.* 2017, 242, 433–440.
- [88] Zhao, X.Y.; Ma, F.; Feng, C.J.; Bai, S.W.; Yang, J.X.; Wang, L. Complete genome sequence of *Arthrobacter* sp. ZXY-2 associated with effective atrazine degradation and salt adaptation. *J. Biotechnol.* 2017, 248, 43–47.
- [89] El Sebaï, T.; Devers-Lamrani, M.; Changey, F.; Rouard, N.; Martin-Laurent, F. Evidence of atrazine mineralization in soil from the Nile Delta: Isolation of *Arthrobacter* sp. TES6, an atrazine-degrading strain. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2011, 65, 1249–1255.
- [90] Wang, J.H.; Zhu, L.S.; Wang, Q.; Wang, J.; Xie, H. Isolation and Characterization of Atrazine mineralizing *Bacillus subtilis* Strain HB-6. *PLoS ONE* 2014, 9, e107270.
- [91] Tonelli Fernandes, A.F.; Braz, V.S.; Bauermeister, A.; Rizzato Paschoal, J.A.; Lopes, N.P.; Stehling, E.G. Degradation of atrazine by *Pseudomonas* sp. and *Achromobacter* sp. isolated from Brazilian agricultural soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2018, 130, 17–22.

- [92] Zhao, X.Y.; Wang, L.; Ma, F.; Bai, S.W.; Yang, J.X.; Qi, S.S. *Pseudomonas* sp. ZXY-1, a newly isolated and highly efficient atrazine-degrading bacterium, and optimization of biodegradation using response surface methodology. *J. Environ. Sci.* 2017, 54, 152–159.
- [93] Ma, L.M.; Chen, S.S.; Yuan, J.; Yang, P.P.; Liu, Y.P.; Stewart, K. Rapid biodegradation of atrazine by *Ensifer* sp. strain and its degradation genes. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2017, 116, 133–140
- [94] Bhardwaj, P.; Sharma, A.; Sagarkar, S.; Kapley, A. Mapping atrazine and phenol degradation genes in *Pseudomonas* sp. EGD-AKN5. *Biochem. Eng. J.* 2015, 102, 125–134
- [95] Wang, J.H.; Zhu, L.S.; Liu, A.J.; Ma, T.T.; Wang, Q.; Xie, H.; Wang, J.; Jiang, T.; Zhao, R.S. Isolation and characterization of an *Arthrobacter* sp. strain HB-5 that transforms atrazine. *Environ. Geochem. Health* 2011, 33, 259–266.
- [96] Bastos, A.C.; Magan, N. *Trametes versicolor*: Potential for atrazine bioremediation in calcareous clay soil, under low water availability conditions. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2009, 63, 389–394.
- [97] Fan, X.X.; Song, F.Q. Bioremediation of atrazine: Recent advances and promises. *J. Soil. Sediments* 2014, 14, 1727–1737.
- [98] Mandelbaum, R.T.; Allan, D.L.; Wackett, L.P. Isolation and characterization of a *Pseudomonas* sp. that mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. *Appl. Environ. Microb.* 1995, 61, 1451–1457.
- [99] Yang, X.Y.; Wei, H.Y.; Zhu, C.X.; Geng, B. Biodegradation of atrazine by the novel *Citricoccus* sp. strain TT3. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2018, 147, 144–150.
- [100] Getenga, Z.; Dörfler, U.; Iwobi, A.; Schmid, M.; Schroll, R. Atrazine and terbuthylazine mineralization by an *Arthrobacter* sp. Isolated from a sugarcane-cultivated soil in Kenya. *Chemosphere* 2009, 77, 534–539.
- [101] Jiang, Z.; Zhang, X.Y.; Wang, Z.Y.; Cao, B.; Deng, S.J.; Bi, M.C.; Zhang, Y. Enhanced biodegradation of atrazine by *Arthrobacter* sp. DNS10 during co-culture with a phosphorus solubilizing bacteria: *Enterobacter* sp. P1. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019, 172, 159–166.
- [102] Hai, F.I.; Modin, O.; Yamamoto, K.; Fukushi, K.; Nakajima, F.; Nghiem, L.D. Pesticide removal by a mixed culture of bacteria and white-rot fungi. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2012, 43, 459–462.
- [103] Merini, L.J.; Bobillo, C.; Cuadrado, V.; Corach, D.; Giuliotti, A.M. Phytoremediation potential of the novel atrazine tolerant *Lolium multiflorum* and studies on the mechanisms involved. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 3059–3063.
- [104] Sánchez, V.; López-Bellido, F.J.; Cañizares, P.; Rodríguez, L. Assessing the phytoremediation potential of crop and grass plants for atrazine-spiked soils. *Chemosphere* 2017, 185, 119–126.
- [105] Moore, M.T.; Tyler, H.L.; Locke, M.A. Aqueous pesticide mitigation efficiency of *Typha latifolia* (L.), *Leersia oryzoides* (L.) Sw., and *Sparganium americanum* Nutt. *Chemosphere* 2013, 92, 1307–1313.
- [106] Zhang, J.J.; Gao, S.; Xu, J.Y.; Lu, Y.C.; Lu, F.F.; Ma, L.Y.; Su, X.N.; Yang, H. Degrading and Phytoextracting Atrazine Residues in Rice (*Oryza sativa*) and Growth Media Intensified by a Phase II Mechanism Modulator. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 11258–11268.
- [107] Sánchez, V.; López-Bellido, F.J.; Rodrigo, M.A.; Rodríguez, L. Electrokinetic-assisted phytoremediation of atrazine: Differences between electrode and interelectrode soil sections. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 211, 19–27.
- [108] Wu, L.H.; Zhong, D.X.; Du, Y.Z.; Lu, S.Y.; Fu, D.Q.; Li, Z.; Li, X.D.; Chi, Y.; Luo, Y.M.; Yan, J.H. Emission and Control Characteristics for Incineration of *Sedum Plumbizincicola* Biomass in a Laboratory-Scale Entrained Flow Tube Furnace. *Int. J. Phytoremediat.* 2013, 15, 219–231.
- [109] Dong, J.; Wang, L.; Ma, F.; Yang, J.X.; Qi, S.S.; Zhao, T. The effect of *Funnelliformis mosseae* inoculation on the phytoremediation of atrazine by the aquatic plant *Canna indica* L. var. *flava* Roxb. *RSC Adv.* 2016, 6, 22538–22549.
- [110] Bazhanov, D.P.; Yang, K.; Li, H.M.; Li, C.Y.; Li, J.S.; Chen, X.F.; Yang, H.T. Colonization of plant roots and enhanced atrazine degradation by a strain of *Arthrobacter ureafaciens*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017, 101, 6809–6820.

- [111] Gao, Q.T.; Wong, Y.S.; Tam, N.F.Y. Removal and biodegradation of nonylphenol by immobilized *Chlorella vulgaris*. *Bioresour. Technol.* 2011, 102, 10230–10238.
- [112] James, A.; Singh, D.K.; Khankhane, P.J. Enhanced atrazine removal by hydrophyte-bacterium associations and in vitro screening of the isolates for their plant growth-promoting potential. *Int. J. Phytoremediat.* 2018, 20, 89–97.
- [113] Wu, X.; He, H.J.; Yang, W.L.; Yu, J.P.; Yang, C.P. Efficient removal of atrazine from aqueous solutions using magnetic *Saccharomyces cerevisiae* bionanomaterial. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2018, 102, 7597–7610.
- [114] Yu, J.P.; He, H.J.; Yang, W.L.; Yang, C.P.; Zeng, G.M.; Wu, X. Magnetic bionanoparticles of *Penicillium* sp. yz11-22N2 doped with Fe₃O₄ and encapsulated within PVA-SA gel beads for atrazine removal. *Bioresour. Technol.* 2018, 260, 196–203.
- [115] Zhu, C.Y.; Yang, W.L.; He, H.J.; Yang, C.P.; Yu, J.P.; Wu, X.; Zeng, G.M.; Tarre, S.; Green, M. Preparation, performances and mechanisms of magnetic *Saccharomyces cerevisiae* bionanocomposites for atrazine removal. *Chemosphere* 2018, 200, 380–387.
- [116] Liu, J.W.; Pan, D.D.; Wu, X.W.; Chen, H.Y.; Cao, H.Q.; Li, Q.X.; Hua, R.M. Enhanced degradation of prometryn and other s-triazine herbicides in pure cultures and wastewater by polyvinyl alcohol-sodium alginate immobilized *Leucobacter* sp. JW-1. *Sci. Total Environ.* 2018, 615, 78–86.
- [117] Ying, Z.; Zhang, Q.Y.; Chao, N.; Ge, S.J.; Zhao, J.; Miao, H.; Bo, C. Biodegradation of atrazine by free and immobilized cells of *Arthrobacter* sp. strain DNS10. *Environ. Eng. Manag. J.* 2015, 14, 819–826.
- [118] Shin, D.C.; Kim, J.S.; Park, C.H. Study on physical and chemical characteristics of microorganism immobilized media for advanced wastewater treatment. *J. Water Process Eng.* 2019, 29, 100784.
- [119] Desitti, C.; Beliaevski, M.; Tarre, S.; Avrahami, R.; Zussman, E.; Green, M. Durable electrospun microtubes for encapsulation of bacteria in atrazine bioremediation. *J. Water Process Eng.* 2017, 19, 205–211.
- [120] Pannier, A.; Lehrer, T.; Vogel, M.; Soltmann, U.; Bottcher, H.; Tarre, S.; Green, M.; Raff, J.; Pollmann, K. Long-term activity of biohybrid coatings of atrazine-degrading bacteria *Pseudomonas* sp. ADP. *RSC Adv.* 2014, 4, 19970–19979.
- [121] Shoiful A, Ohta T, Kambara H, Matsushita S, Kindaichi T, Ozaki N, Aoi Y, Imachi H, Ohashi A (2020) Multiple organic substrates support Mn(II) removal with enrichment of Mn(II)-oxidizing bacteria. *J Environ Manag* 259:109771.
- [122] Spiro TG, Bargar JR, Sposito G, Tebo BM (2010) Bacteriogenic manganese oxides. *Acc Chem Res* 43:2–9.
- [123] Anderson CR, Johnson HA, Caputo N, Davis RE, Torpey JW, Tebo BM (2009) Mn(II) oxidation is catalyzed by heme peroxidases in “*Aurantimonas manganoxydans*” strain SI85-9A1 and *Erythrobacter* sp strain SD-21. *Appl Environ Microbiol* 75:4130–4138.
- [124] Learman DR, Voelker BM, Vazquez-Rodriguez AI, Hansel CM (2011) Formation of manganese oxides by bacterially generated superoxide. *Nat Geosci* 4:95–98.
- [125] Andeer PF, Learman DR, McIlvin M, Dunn JA, Hansel CM (2015) Extracellular haem peroxidases mediate Mn(II) oxidation in a marine *Roseobacter* bacterium via superoxide production. *Environ Microbiol.*
- [126] Wang R, Wang S, Tai Y, Tao R, Dai Y, Guo J, Yang Y, Duan S (2017) Biogenic manganese oxides generated by green algae *Desmodesmus* sp. WR1 to improve bisphenol A removal. *J Hazard Mater* 339:310–319.
- [127] Chaput DL, Fowler AJ, Seo O, Duhn K, Hansel CM, Santelli CM (2019) Mn oxide formation by phototrophs: spatial and temporal patterns, with evidence of an enzymatic superoxide-mediated pathway. *Sci Rep*
- [128] Barboza NR, Guerra-Sa R, Leao VA (2016) Mechanisms of manganese bioremediation by microbes: an overview. *J Chem Technol Biotechnol* 91:2733–2739.

- [129] Daye M, Klepac-Ceraj V, Pajusalu M, Rowland S, Farrell Sherman A, Beukes N, Tamura N, Fournier G, Bosak T (2019) Light-driven anaerobic microbial oxidation of manganese. *Nature* 576:311.
- [130] Chernev P, Fischer S, Hoffmann J, Oliver N, Burnap RL, Zaharieva I, Nurnberg DJ, Haumann M, Dau H (2020) Light-driven formation of high-valent manganese oxide by photosystem II supports evolutionary role in early bioenergetics. *bioRxiv*.
- [131] Kepkay PE, Nealson KH (1987) Growth of a manganese oxidizing *Pseudomonas* sp. in continuous culture. *Arch Microbiol* 148:63–67.
- [132] Estes ER, Andeer PF, Nordlund D, Wankel SD, Hansel CM (2017) Biogenic manganese oxides as reservoirs of organic carbon and proteins in terrestrial and marine environments. *Geobiology* 15:158–172.
- [133] Lee Y, Tebo BM (1994) Cobalt(II) Oxidation by the marine manganese(II)-oxidizing *Bacillus* sp. strain SG-1. *Appl Environ Microbiol* 60:2949–2957.
- [134] Sheng GP, Zhang ML, Yu HQ (2008) Characterization of adsorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from sludge. *Colloids Surf B* 62:83–90.
- [135] Hosseinkhani B, Emtiazi G (2011) Synthesis and characterization of a novel extracellular biogenic manganese oxide (bixbyite-like Mn_2O_3) nanoparticle by isolated *Acinetobacter* sp. *Curr Microbiol* 63:300–305.
- [136] Tani Y, Miyata N, Ohashi M, Ohnuki T, Seyama H, Iwahori K, Soma M (2004) Interaction of inorganic arsenic with biogenic manganese oxide produced by a Mn-oxidizing fungus, strain KR21-2. *Environ Sci Technol* 38:6618–6624.
- [137] Liang J, Bai Y, Men Y, Qu J (2017) Microbe-microbe interactions trigger Mn(II)-oxidizing gene expression. *ISME J* 11:67–77.
- [138] Rosenfeld CE, Sabuda MC, Hinkle MAG, James BR, Santelli CM (2020) A fungal-mediated cryptic selenium cycle linked to manganese biogeochemistry. *Environ Sci Technol*
- [139] Duckworth OW, Bargar JR, Sposito G (2008) Sorption of ferric iron from ferrioxamine B to synthetic and biogenic layer type manganese oxides. *Geochim Cosmochim Acta* 72:3371–3380.
- [140] Forrez I, Carballa M, Verbeken K, Vanhaecke L, Schluesener M, Ternes T, Boon N, Verstraete W (2010) Diclofenac oxidation by biogenic manganese oxides. *Environ Sci Technol* 44:3449–3454.
- [141] Tran TN, Kim DG, Ko SO (2018) Synergistic effects of biogenic manganese oxide and Mn(II)-oxidizing bacterium *Pseudomonas putida* strain MnB1 on the degradation of 17 alpha-ethinylestradiol. *J Hazard Mater* 344:350–359.
- [142] Martinez-Ruiz EB, Cooper M, Fastner J, Szewzyk U (2020) Manganese-oxidizing bacteria isolated from natural and technical systems remove cylindrospermopsin. *Chemosphere*.
- [143] Ghanbari F, Moradi M (2017) Application of peroxy monosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review. *Chem Eng J* 310:41–62.
- [144] Wang J, Wang S (2018) Activation of persulfate (PS) and peroxy monosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem Eng J* 334:1502–1517.
- [145] Xie Y, Li P, Zeng Y, Li X, Xiao Y, Wang Y, Zhang Y (2018) Thermally treated fungal manganese oxides for bisphenol A degradation using sulfate radicals. *Chem Eng J* 335:728–736.
- [146] Xu, X., Chen, W., Zong, S., Ren, X., Liu, D., 2019. Atrazine degradation using Fe_3O_4 -sepiolite catalyzed persulfate: Reactivity, mechanism and stability. *J. Hazard. Mater.* 377, 62–69.
- [147] Zeng, Z., Khan, A., Wang, Z., Zhao, M., Mo, W., Chen, Z., 2020. Elimination of atrazine through radical/non-radical combined processes by manganese nano-catalysts/PMS and implications to the structure-performance relationship. *Chem. Eng. J.* 397, 125425.
- [148] Wu, S., He, H., Li, X., Yang, C., Zeng, G., Wu, B., He, S., Lu, L., 2018b. Insights into atrazine degradation by persulfate activation using composite of nanoscale zero-valent iron and graphene: Performances and mechanisms. *Chem. Eng. J.* 341, 126–136.

- [149] Wang, H., Lv, Z., Song, Y., Wang, Y., Zhang, D., Tsang, Y.S.Y.F., Pan, X., 2019. Adsorptive removal of Sb(III) from wastewater by environmentally-friendly biogenic manganese oxide (BMO) materials: Efficiency and mechanisms, *Process Saf. Environ. Prot.* 124, 223–230.
- [150] Luo, H., Xie, Y., Niu, J., Xiao, Y., Li, Y., Wang, Y., Zhang, Y., Xie, T., 2019. Cobalt-doped biogenic manganese oxides for enhanced tetracycline degradation by activation of peroxymonosulfate. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 94, 752–760.
- [151] Song, W., Li, J., Fu, C., Wang, Z., Zhang X., Yang, J., Hogland, W., Gao, L., 2019. Kinetics and pathway of atrazine degradation by a novel method: Persulfate coupled with dithionite. *Chem. Eng. J.* 373, 803–813.
- [152] Ji, Y., Dong, C., Kong, D., Lu, J., Zhou, Q., 2015. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. *Chem. Eng. J.* 263, 45–54.
- [153] Liu, X., Yang, Y.J., Tang, W., Zhu, Y., Wang, Y., Zhang, Y., Zhang, Y., Duan, J., Li, W., 2022. Degradation of the typical herbicide atrazine by UV/persulfate: kinetics and mechanisms, *Environ. Sci. Poll. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18717-x>.
- [154] Bu, L., Zhu, S., Zhou, S., 2018. Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors. *Chemosphere* 195, 236-244.
- [155] Tian, N., Tian, X., Nie, Y., Yang, C., Zhou, Z., Li, Y., 2018. Biogenic manganese oxide: An efficient peroxymonosulfate activation catalyst for tetracycline and phenol degradation in water. *Chem. Eng. J.* 352, 469–476.
- [156] Zhang, Y., Li, H., Tang, Y., Luo, P., Yang, W., Wu, Y., Yang, F., Xiong, J., 2022. *Aeromonas hydrophila*-derived BioMnOx activates peroxymonosulfate for 2,4-dimethylaniline degradation in water: mechanisms and catalyst reusability. *Process Saf. Environ. Prot.* 158, 308–319.
- [157] Klu, P.K., Khan, M.A.N., Wang, C., Qi, J., Sun, X., Li, J., 2022. Mechanism of peroxymonosulfate activation and the utilization efficiency using hollow (Co, Mn)₃O₄ nanoreactor as an efficient catalyst for degradation of organic pollutants. *Environ. Res.* 207, 112148.

