

Su Kaynaklarında İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile Ötrofikasyon Kontrolü

Zeynep EREN* 

Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum

(Geliş Tarihi/Recived Date: 01.10.2018; Kabul Tarihi/Accepted Date: 10.12.2018)

Öz

Su kaynaklarındaki ötrofikasyon (alg patlaması) problemi tüm dünyada ve özellikle Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde önemli bir su kirliliği problemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Sucul ortamda Siyanobakterilerin sebep olduğu bu problem dünya genelinde hem halk sağlığı hem de ekolojik döngü üzerinde önemli etkileri olan çevresel bir problemdir. Göller, nehirler, körfezler ve su rezervuarları için önemli bir tehdit haline gelmeye başlayan ötrofikasyon, çoğunlukla tam arıtılmamış atıksuların deşarjı, şehirleşme ve tarımsal faaliyetler nedeniyle su ortamına aşırı besi maddesi girişinden kaynaklanmaktadır. Siyanobakteriler, ötrofikasyon süresince insanlar, hayvanlar ve su canlıları üzerinde zararlı olan Siyanobakteriyel toksin olarak adlandırılan birçok mikrokirletici bileşikler üretirler. Bu mikrokirleticiler hem su hayatını ve su canlılarını olumsuz etkilemekte hem de yüzey suları vasıtasıyla içme suyu kaynaklarına karışarak insan sağlığını tehdit etmektedirler. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar Siyanobakterilerin ürettiği Siyanobakteriyel toksinlerin (siyanotoksinler) İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP) ile arıtılması üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu çalışma ise ötrofikasyona sebep olan Siyanobakterilerin ve Siyanobakteriyel toksinlerin genel bir tanımlanmasını yaparak, İOP ile arıtılabilirliği konusunda yapılmış çalışmaları özetlemektedir. Siyanobakterilerin ve Siyanobakteriyel toksinlerin İOP ile arıtıldığı çalışmaların, elektrokimyasal arıtım, ozonlama, fotokatalitik oksidasyon, Fenton oksidasyonu, ultrases gibi prosesler üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Bunlar arasında ultrases, son yıllarda Siyanobakteriler ve Siyanobakteriyel toksinler için popüler bir arıtma tekniği olarak ön plana çıkmakta ve büyük ölçekli arıtma çalışmaları ile yerinde uygulama başarısı gösterdiği için ötrofikasyon kontrolünde gelecek vadeden bir arıtma metodu olarak değerlendirilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Siyanobakteri, ötrofikasyon, İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP), ultrases

The Eutrophication control in Water Resources via Advanced Oxidation Processes

Abstract

The eutrophication (algal bloom) caused by Cyanobacteria in the aquatic environment is faced a significant water pollution problem throughout the world especillay in the developing countries like Turkey. It is known as a serious environmental problem which has important effects on both human health and ecological cycle caused by Cyanobacteria in water resources. Eutrophication, which becomes a major threat to lakes, rivers, gulfs and water reservoirs, is often caused by the introduction of nutrients overloading into the aquatic environment due to the discharge of incomplete treated wastewater, urbanization and agricultural activities. During the eutrophication, Cyanobacteria produce many toxic compunds called as cyanotoxins which are harmful to humans, animals and aquatic creatures. These toxic compounds have adverse effect on aquatic life, as well as human health by interfering with drinking water sources through surface waters. Therefore, recent studies have focused on the degradation of these toxins (cyanotoxins) produced by Cyanobacteria with Advanced Oxidation Processes (AOPs).

This study summarizes the researches on the degradability of Cyanobacteria and Cyanobacterial toxins by AOPs by making a general definition of Cyanobacteria and Cyanobacterial toxins causing

eutrophication. The researches that Cyanobacteria and Cyanobacterial toxins are treated by IOP have focused on the processes such as electrochemical treatment, ozonation, photocatalytic oxidation, Fenton oxidation and ultrasound. Among them, ultrasound has become a popular treatment method and has been evaluated a promising treatment technique due to its success of in-situ application in addition to its large-scale using.

Keywords: *Cyanobacteria, eutrophication, Advanced Oxidation Processes (AOPs), ultrasound*

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: zeren@atauni.edu.edu.tr

1. Giriş

Siyanobakterilerden kaynaklanan ötrofikasyon problemi son yıllarda su kirliliği açısından en dikkat çeken çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Ötrofikasyon sanayi ve şehirleşmenin artışı ile ya arıtılmamış ya da eksik arıtılmış atıksuların deşarjından, noktasal olmayan tarımsal faaliyetlerden, yüzey akışlarından ve katı atık depolama sahasından gelen sızıntı sularının ihtiva ettiği zengin nütrientlerden dolayı nehirlerde, göllerde, kıyı alanlarında, halıçelerde ve baraj göletlerinde aşırı azot ve fosfor birikmesi ve buna bağlı olarak artan aşırı alg büyümesi olarak tanımlanabilir. Su ortamında fotosentez yapan tek hücreli su canlıları olan fitoplanktonların sınırlayıcı azot ve fosfor bileşiklerinin artışı ile koloniler halinde aşırı bir şekilde büyümesi su ortamında çıplak gözle görülebilecek seviyelere ulaşabildiği için ötrofikasyon alg patlaması olarak da adlandırılmaktadır. Fitoplanktonlar mavi yeşil algler ya da Siyanobakteriler olarak bilinmekte ve çoğunlukla ötrofikasyondan sorumlu algler olarak tanımlanmaktadır. Ötrofikasyonun en önemli etkisi su ortamındaki canlı yaşamını sona erdiren oksijen azalmasıdır. Alg patlaması ile hızlı bir şekilde artan fitoplankton popülasyonu fotosentezin olmadığı karanlık saatlerde üretilenden fazla oksijen kullanarak su ortamındaki oksijeni tüketmektedir. Oksijen, ölmeye başlayan fitoplankton kütlelerini tüketen bakteriler nedeniyle de azalabilmektedir. Ötrofikasyonun bir diğer önemli etkisi su ortamına güneş ışığının penetrasyonunun engellenmesidir. Güneş ışığı fotosentezin önemli bir parçası olduğu için derinlerde yaşayan su canlılarının aktivitelerini ve dolaylı olarak su ekosistemini tehlikeye sokacaktır. Bu nedenle güneş ışığı ve oksijen ötrofikasyonu değerlendirmek için iki önemli parametre olarak kabul edilir. Diğer önemli parametreler ise besi maddesi konsantrasyonları (toplam azot ve fosfor) ve algal klorofil miktarı olarak sıralanabilir. Ötrofikasyonun su ekosistemi açısından meydana gelen bu zararlı etkilerinin yanında, zararlı alg patlaması (Harmful Algal Blooms-HABs) olarak bilinen ve Siyanobakteriler başta olmak üzere belli alg türlerinin salgıladıkları Siyanobakteriyel toksinlerden (siyanotoksin) ileri gelen diğer önemli bir etkisi daha bulunmaktadır. Ötrofikasyon süresince Siyanobakterilerin yaydığı bu toksik bileşikler, başta kabuklu su canlıları olmak üzere diğer birçok su canlısı, insan ve hatta hayvan sağlığı için zararlı etkiye sahiptir. Siyanobakteriyel toksinler klasik arıtma tesislerinde arıtılmadıkları için içme suyu kanalıyla insan sağlığına kolaylıkla etki edebilmekte ve baş ağrısı, mide, karaciğer rahatsızlıkları, egzama, sinir sistemi hastalıkları gibi önemli sorunlar meydana getirmektedirler (Rose et al 2014; Yang et al 2008; WHO 2002; EPA 2017; Sağlamtimur ve Sağlamtimur 2018).

Siyanobakteriyel toksin bileşiklerinin genel olarak yüzey sularında en sık rastlanan türleri Mikrosistinler (MCs), Cylindrospermopsin (CYN), Nodularin (NOD) ve Anatoksin-a bileşikleridir. Bu bileşikler aynı zamanda potansiyel kanser etkilerinden dolayı literatürde üzerinde en çok çalışılan Siyanobakteriyel toksinler olarak da bilinmektedirler. Bu toksik bileşiklerin akut etkisi su ortamının yüzme, balık tutma, eğlenme vb. sportif faaliyetler için kullanılmasyla meydana gelmektedir. Az gelişmiş ülkelerde ya da kırsal bölgelerde ötrofiye

olmuş yüzey suları arıtılmaksızın içme suyu olarak kullanılması da akut zehirlenmelere sebep olmaktadır (Zegura et al 2011; Hitzfeld et al 2000).

Siyanobakteriyel toksinlerin sebep olduğu akut zehirlenmelerin en büyük örneği 1996 yılında Brezilya’da bir diyaliz merkezinde bulunan 101 böbrek hastasından 50’sinin ölümü ile sonuçlanan zehirlenme olayıdır. Daha sonra yapılan çalışmalarda diyaliz merkezinin su kaynağının herhangi bir arıtma işlemi uygulanmadan doğrudan kullanıldığı ve kullanılan su kaynağının Siyanobakterilerin salgıladığı MCs ile kirlendiği belirtilmiştir (Jochimsen et al 1998). 2014 yılında Ohio’da Erie Gölü’nde meydana gelen ötrofikasyon probleminden kaynaklanan Siyanobakteriler ve salgıladıkları toksik bileşikler Toledo şehrinin su dağıtım şebekesine yayılarak insan sağlığını tehdit eder duruma gelmiştir. Halkın olumsuz etkilenmesini önlemek için şehir şebekesi suyu 3 gün süreyle kesilmiştir (Anonim 2014). Siyanobakteriyel toksinlerin akut etkilerinin yanında kanserojen ve genotoksik önemli kronik etkileri de meydana gelmektedir. Dünya Sağlık Örgütü 1998 yılında yayınladığı raporda MCs bileşiklerinden Mikrosistin-LR (MC-LR) bileşiğinin içme sularındaki sınır değerini 1 µg/L olarak belirlemiştir çünkü Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı MC-LR bileşiğini insan sağlığı için potansiyel kanserojen madde olarak sınıflandırmıştır. MCs bileşiklerinin diğer türleri ile ilgili literatürde çok fazla çalışma bulunmasa da, MC-LR’nin in vitro ve in vivo testleri sonucu hücrelerde potansiyel birikim mekanizmasından dolayı sitotoksik ve genotoksik etkisinin bulunduğu belirtilmiştir. Anatoksin-a bileşiği ise nörotoksin olarak bilinmektedir. Siyanobakterilerin salgıladığı toksik bileşiklerin ayrıca böbrek rahatsızlıkları, deri tahrişi ve mide-bağırsak problemleri meydana getirdikleri bilinmektedir (WHO 1998; Zegura et al 2011).

2. Siyanobakterilerin Mevcut Arıtılma Yöntemleri

Ötrofikasyon kontrolü, temel olarak toplam azot (TN) ve toplam fosfor (TP) besin elementlerinin deşarj konsantrasyonlarının sınırlandırılması ile mümkündür. Literatür çalışmaları, durgun su ortamlarında TN değerinin 300 µg/L ve TP değerinin 20 µg/L’yi aşmasıyla ötrofikasyonun başlayacağını göstermektedir. Bu yüzden sınırlayıcı element olan TP değerinin 15 µg/L’yi geçmemesi istenir (Richardson et al 2007; Cheng & Li 2006). Ülkemiz Orman ve Su İşleri Bakanlığının 30.11.2012 tarih ve 28483 sayı ile Resmi Gazete’de yayınladığı “Yer Üstü Su Kalite Yönetmeliği”nde sınırlayıcı besin elementi olan TP değerinin 30 µg/L’nin altında olması gerektiği belirtilmiştir (CSB 2012).

Ötrofikasyonun önlenemediği durumlarda içme sularının Siyanobakteri türleri ve ürettikleri toksik bileşikler ile kirlenme ihtimali yüksektir. Halk sağlığının korunması için bu tip kaynaklardan temin edilen içme suları şebekeye verilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. Klasik arıtma tesislerinde içme sularına koagülasyon, flokülasyon, çöktürme, filtrasyon, dezenfeksiyon ve adsorpsiyon gibi bir dizi fiziksel ve kimyasal işlem uygulanmaktadır. Koagülasyon ve flokülasyonun su arıtmadaki başarısı Siyanobakteriler için eksik kalmaktadır. Çünkü inorganik kirleticilerle kıyaslandığında Siyanobakteriler düşük yoğunluk ve spesifik morfolojik özelliklere sahiptirler ve bu da çöktürme esnasında floklaşmada sorunlar meydana getirmektedir (Gheraout et al 2010). Klorlama ile dezenfeksiyon içme sularına başarı ile uygulanan bir yöntem olup, bu yöntemle Siyanobakterilerin hücre duvarları da etkili şekilde parçalanabilmektedir. Ancak bakteriyel hücre duvarlarının parçalanması esnasında koku ve tat oluşturan pekçok toksik yan ürün meydana geldiği bilinmektedir (He et al 2016). Ayrıca ozon ve klor kullanımı Siyanobakteriler için etkili olsa da yüksek doz gerektirmeleri nedeniyle toksik yan ürün

oluşturma riski taşımaktadırlar (Lee & Walker 2008). Siyanobakteriyel toksinlerin ozon, klor, klor dioksit ve kloraminler ile parçalanmasının incelendiği bir çalışmada ozonun diğer maddelerden daha etkili bir oksidant olduğu belirtilmiştir ancak hedef MC bileşiklerinin tümünde tam bir hücre parçalanması sağlanamamıştır (Wert et al 2013). Adsorpsiyon ile Siyanobakterilerin arıtılması işleminde Siyanobakterilerin boyutları göz önünde bulundurularak adsorbent por büyüklüğü dikkatle seçilmelidir. Ancak su ortamında bulunan doğal organik maddelerin varlığı adsorpsiyonun başarısını düşürecektir çünkü Siyanobakteriler ve salgıladıkları toksinler ile doğal organik maddeler yarışmalı bir adsorpsiyon tutumu sergilemektedir (Ho et al 2012; Donati et al 1994). Membran filtrasyonu yöntemi de bazı Siyanobakteriyel toksinlerin nanofiltrasyondan geçebilecek boyutta olması nedeniyle yetersiz kalabilmektedir (Teixeira et al 2005). Klasik yöntemlerin Siyanobakteriyel toksinleri arıtmada yetersiz kalması membran teknolojileri, biyofiltreler, ileri oksidasyon gibi ileri arıtım yöntemlerinin kullanılmasını gerekli kılmıştır.

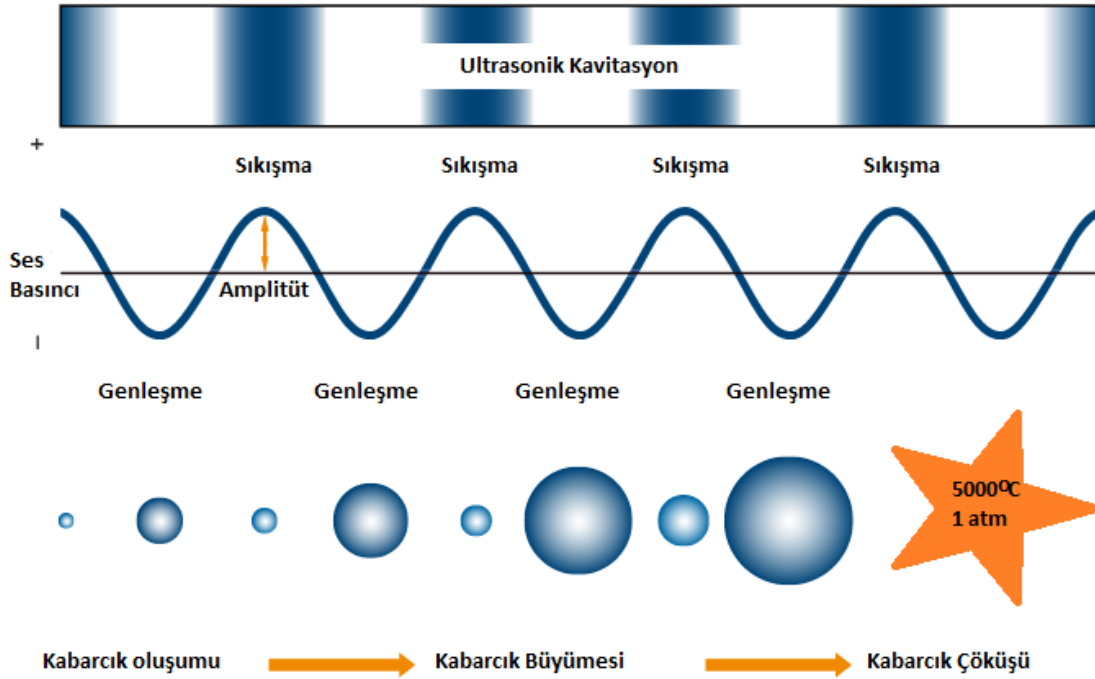
İleri Oksidasyon Proseslerinin (İOP) yüksek reaktif özellikli hidroksil radikalleri ($\bullet\text{OH}$) oluşturmadaki başarıları göz önüne alınarak su ortamında geniş bir aralıkta birçok organik bileşiğin parçalanmasında kullanıldığı bilinmektedir. Ultrasonik oksidasyon, UV radyasyonu, fotokataliz, elektrokimyasal oksidasyon, Fenton oksidasyonu gibi İOP'leri, su ortamındaki Siyanobakterilerin ve Siyanobakteriyel toksinlerin parçalanması için etkili ve gelecek vaadeden teknolojiler olarak karşımıza çıkmaktadır.

3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen $\bullet\text{OH}$ radikallerini üreten İOP, klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak son yıllarda büyük önem kazanmaya başlamıştır. $\bullet\text{OH}$ radikalleri homojen veya heterojen İOP'den biriyle üretilebilmektedir (Vinodgopal et al 1998). Homojen İOP'nde ultrases, UV oksidasyonu, Fenton oksidasyonu gibi prosesler ortamda bir katalizör olmadan kullanılırken, heterojen İOP, TiO_2 , ZnO ve sıfır değerlikli demir gibi heterojen bir katalizör varlığında UV oksidasyonu, ultrases, elektrokimyasal proseslerin kullanılmasını esas alır.

Ultrases

Ultrasesin bir İOP olarak kullanımı son yıllarda en ilgi çekici araştırma konulardan biri haline gelmiştir. Ultrasesin kimyasal etkisi "kavitasyon" olayına dayanır. Akustik kavitasyon kısaca bir sıvıda oluşturulan ses dalgalarının sebep olduğu kabarcıkların, çok küçük zaman aralıklarında, çok büyük miktarlarda enerji açığa çıkararak oluşması, büyümesi ve çökmesi olarak tanımlanır. Sonokimyada elde edilen bu olağan üstü kimyasal değişimlerin ve dönüşümlerin altında yatan sebep ise bu kabarcıkların çöküşüyle oluşan enerjidir. Kavitasyon kabarcıkları ultrasonik dalgalardan gelen enerjiyi etkili bir şekilde absorplamaktadırlar. Kabarcık aşırı büyüdüğünde artık enerjiyi absorplayamaz ve çevreleyen sıvı kabarcığın içine dolarak, kabarcığın şiddetle patlamasına sebep olur (Şekil 1). Çöken kavitasyon kabarcığının içinde çok yüksek bir ısıtma ve soğutma hızıyla ($>10^{10}$ K sn^{-1}) sıcaklık yaklaşık 5000 K'e, basınç yaklaşık 1000 atm'e kadar çıkabilmektedir. Böylelikle kavitasyon soğuk bir sıvıda olağanüstü fiziksel ve kimyasal şartlar meydana getirebilmektedir. Bu aşırı şiddetli şartlar radikal zincir reaksiyonlarını başlatan son derece yüksek reaktif türleri oluştururlar ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{HO}_2$, H_2O_2) (Mason 1990; Suslick 1990; Voncina & Le-Marechal 2003).

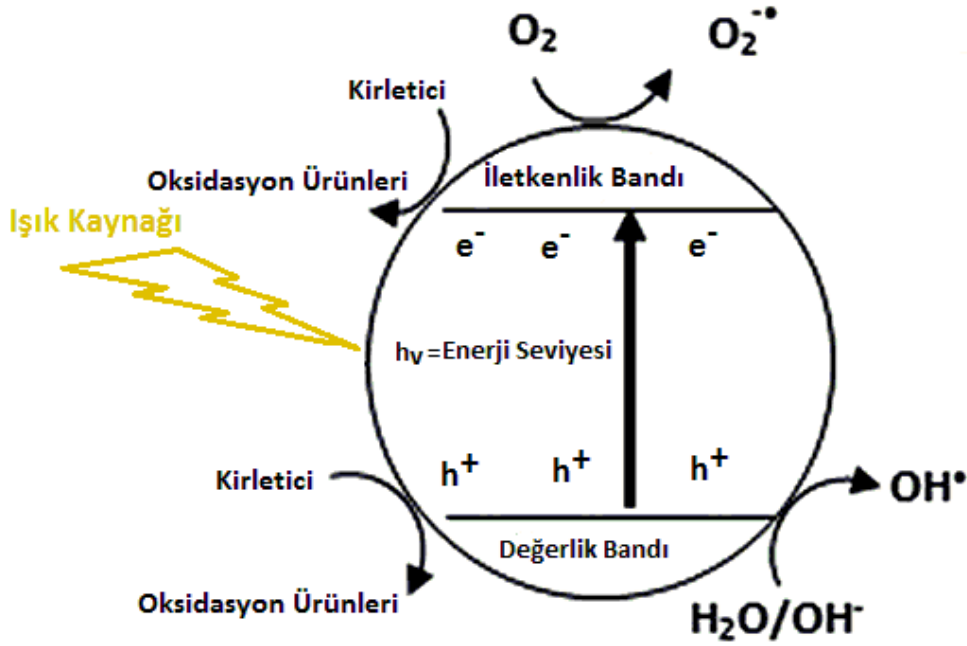


Şekil 1. Bir kaviteyon kabarcığının akustik oluşumu (Wu et al 2013)

UV oksidasyonu

UV ışını $300 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (UV-A ışınım) enerji ile $1200 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (vakum UV)'e kadar olan enerjiden oluşur. Literatürde UV ışının farklı türlerinin organik maddeleri parçalamada kullanıldığı çalışmalar yer almasına rağmen, genellikle UV-C ışını dezenfeksiyon ve oksidasyon amaçlı kullanılır. UV ışınım, ozon gibi ilk olarak dezenfeksiyon amaçlı kullanılmıştır. Fotokimyaadaki reaksiyon mekanizmalarının (Şekil 2) gelişmesi ile UV ışınımın oksidasyon teknolojilerinde kullanılabilirliği keşfedilmiştir (Tarr 2003). Literatür çalışmaları 280-315 nm aralığında kullanılan UV ışınımın DNA kırılımı ve hücre toksisitesi ile Siyanobakteri hücrelerine direk zarar verdiği belirtilmiştir (Rastogi et al 2014).

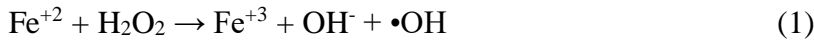
Organik bileşikler etkin bir ışınlama kaynağı ile (UV, ultrases vb.) iyi bir katalizör kullanılarak (TiO_2 , ZnO, sıfır değerlikli demir, bakır bileşikleri vb.) son ürünler CO_2 ve suya kadar parçalanabilirler. Fotokataliz olarak adlandırılan bu süreçte; TiO_2 , kararlı, uygun bir enerji aralığına (3,2 eV) ve yüksek fotoaktiviteye sahiptir. Ancak son yıllarda yapılan bazı çalışmalarda ZnO'nin de TiO_2 kadar etkili bir yarı iletken olduğu tespit edilmiştir. TiO_2 ile aynı enerji aralığı değerine sahip olan ZnO'nin (3,2 eV) parçalanma mekanizmasının da TiO_2 ile benzerlik gösterdiği belirtilmiştir (Eren 2009).



Şekil 2. UV oksidasyonu reaksiyon mekanizması (Youssef et al 2018)

Fenton oksidasyonu

Fenton oksidasyonu Fe^{+2} ve H_2O_2 'nin sulu karışımını ifade eder. Fe^{+2} ve organik madde içeren sulu bir çözeltiye H_2O_2 eklenirse asidik şartlarda ($2 < pH < 5$) hidroksil radikalleri başta olmak üzere pek çok radikal türü meydana getirir. Oluşan radikaller organik maddeye saldırır ve CO_2 ve su gibi son ürünlere kadar parçalar, Eşitlik 1 (Eren & Acar 2006):



4. Siyanobakterilerin ve Siyanobakteriyel Toksinlerin İOP ile Oksidasyonuna Ait Literatür Çalışmaları

İOP ile Siyanobakterilerin ve siyanotoksinler artırıldığı çalışmalar çoğunlukla fotokataliz proseslerinin kullanımına dayanmaktadır. Fotokataliz proseslerinde genellikle TiO_2 kullanılmakla birlikte alternatif ve etkili katalizörlerin arayışı devam etmektedir. İOP'lerinin en önemlilerinden biri olan ultrasonik oksidasyon çalışmaları ise son yıllarda geniş bir aralıktaki siyanobakteriyel toksinlerin başarılı bir şekilde son ürünlere kadar parçalandığını göstermektedir. Ancak ultrasonik oksidasyonun bu başarısı göz önüne alındığında literatürdeki çalışmaların yetersiz olduğu görülmektedir.

Ozon (O_3) ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) birlikte kullanıldığı ve Washington Gölü'nden alınmış numunelerde MC-LR'nin parçalanmasının incelendiği bir çalışmada, (H_2O_2/O_3) oranının 0'dan 0.8'e yükseltilmesi ile parçalanma verimi %80'lerden %100'e çıkmıştır. Yalnız O_3 ile yapılan oksidasyon çalışmaları için etkin pH değerinin 9 olduğu belirlenirken, sisteme H_2O_2 eklenmesi ile etkin pH değerinin 5 olduğu gözlenmiştir (Jasim & Saththasivam

2017). O₃, H₂O₂, O₃/H₂O₂, O₃/Fe(II) ve Fenton oksidasyonlarının kullanıldığı bir çalışmada MC-LR ve Mikrosistin-RR (MC-RR) toksinlerinin parçalanması incelenmiştir. Çalışma sonucunda MC-RR parçalama verimleri açısından en iyi sistemlerin Fenton ve O₃/H₂O₂ olduğu belirtilmiştir. Fenton prosesinde Fe(II)/H₂O₂ oranının 40/1 kullanılması ile 1 mg/L MC-RR konsantrasyonunda 60 saniyede tam bir parçalanma verimi elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca ortamdaki doğal organik maddelerin oksidasyon hızını etkilediği belirtilmiştir (Momani et al 2008). MC-LR ve MC-RR'nin UV/H₂O₂ oksidasyonu kullanılarak oksitlenmesinin incelendiği başka bir çalışmada, UV oksidasyonun tek başına MC-LR parçalama veriminin 90 dakikada %85 olduğu, sisteme H₂O₂ eklendiğinde ise parçalama veriminin %95'ten fazla olduğu belirtilmiştir. H₂O₂'nin tek başına herhangi bir parçalama etkisi gözlemlenmemiştir. Sistemin pH değerlerinin 3'ten 9'a çıkarılması ile MC-LR parçalanma verimi %98'lerden %86 değerlerine düşmüştür. Ortama ilave edilen nitrat, klorür, sülfat ve karbonat iyonlarının ise MC-LR'nin parçalanma verimini düşürdüğü gözlenmiştir. Saflaştırılmış MC-LR bileşiği için UV/H₂O₂ sisteminin çözünmüş organik karbon giderimi ise sıfır olarak belirlenmiştir (Li et al 2009). Siyanobakterilerin UV oksidasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar bakteri hücrelerinin fotosentez kabiliyetine hasar verildiğini ve bakterinin askıda kalmasını sağlayan gaz keseciklerinin zarar gördüğünü göstermiştir. Bu durum ise bakterinin çöktürülerek ortandan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır (Ou et al 2012). TiO₂'in perlit ile kaplandığı ve serbest bir fotokatalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada görünür ışık ile *Microcystis aeruginosa* hücrelerinin oksidasyonu incelenmiştir ve 9 saatte alg hücrelerinin %98.1 oranında parçalandığı tesbit edilmiştir. Alg hücrelerinin parçalanırken salgıladığı MC-LR bileşiğinin de fotokatalitik oksidasyon sürecinde uzaklaştırıldığı belirlenmiştir (Wang et al 2017). Elektro kimyasal oksidasyon kullanılarak Siyanobakterilerin inaktivasyonunun sağlandığı başka bir çalışmada organik madde mineralizasyonun da başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmüş ve Siyanobakterilerin hepatoksisitesinin azaltıldığı belirtilmiştir (Meglic et al 2017).

Siyanobakteriyel bir toksin olan MC-LR 640 kHz ultrasonik sistemde parçalanmasının incelendiği bir çalışmada, parçalanma mekanizmasının •OH ile gerçekleştiği, parçalanmanın özellikle düşük pH'larda daha hızlı ilerlediği bunun da MC-LR'nin hidrofobik karakterinden kaynaklandığı belirtilmiştir. MC-LR başlangıç halinin ve ultrasonik oksidasyona tabi tutulduktan sonra meydana gelen ürünlerinin fare karaciğeri üzerinde test edilmesi ile elde edilen toksisite deneyleri sonucunda oluşan ürünün hepatotoksisitesinin azaldığı belirtilmiştir (Hudder et al 2007). MC-LR bileşiğinin aynı sistemdeki parçalanma mekanizmasının incelendiği başka bir çalışmada 3 µM konsantrasyonunda MC-LR'nin ultrasonik parçalanmasının •OH ile meydana geldiği ayrıca hidroliz ve piroliz reaksiyonlarının da etkin olduğu belirtilmiştir. Parçalanma ürünlerinin ise herhangi bir biyolojik aktivite sergilemediği protein fosfataz aktivitesi ölçülerek belirlenmiştir (Song et al 2005). Mikrosistinlerin 20, 150, 410 kHz ve 1.7 MHz ultrasonik frekanslarda oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada 30 dakikalık reaksiyon süresinde 2 µg/L MC konsantrasyonunun 20, 150, 410 kHz ve 1.7 MHz ultrasonik oksidasyonundan elde edilen parçalanma verimleri sırasıyla %54.7, %70.6, %65.2 ve %53.9 olmuştur. Çalışmada ultrasonik oksidasyonun alg gideriminde ve hücre büyümelerini inhibe etmede başarılı bir yöntem olduğu belirtilmiştir (Ma et al 20005).

Siyanobakterilerin ultrasonik oksidasyonunun incelendiği pekçok çalışmada ultrasenin büyümeyi inhibe ettiği, hücreyi parçaladığı, hücre konsantrasyonunu azalttığı, fotosentetik aktiviteyi düşürdüğü ve sedimentasyon hızını artırdığı belirtilmiştir (He et al 2016). Ultrasonik oksidasyonun belirtilen kimyasal etkilerinin yanında, bakteri hücrelerini

etkileyebilecek fiziksel etkileri de bulunmaktadır. Ultrasesin yarattığı fiziksel etkiler mikroakım, mikrojet oluşumu, şok dalga ve yüksek kesme kuvvetleridir. Bu fiziksel etkiler arasında hücre duvarını inaktive etme etkisi, hücreyi parçalama etkisi, hücre içine veya dışına madde taşınımına yaptığı etki sayılabilir. Ultrasesin algal hücreleri etkili bir şekilde inaktive etmede gösterdiği başarı araştırmacıları yerinde ultrasesin uygulaması ile ötrofikasyon kontrolünün incelendiği çalışmalar yapmaya itmiştir (Suslick & Price 1999). Ultrasesin algal hücreleri etkili bir şekilde inaktive ettiği bilinmektedir ve algal toksinleri ortamdaki uzaklaştırırken yerinde ötrofikasyon kontrolü sağlayabilmektedir (Wu et al 2011). Bu sebeple Japonya’da ortalama derinliği 1 metre ve hacmi 365.000 m³ olan Senba Gölü üzerinde 200 kHz frekansa sahip 10 adet yüzen ultrasonik ekipman ile yerinde ötrofikasyon kontrolü çalışması yapılmıştır. Çalışma sonunda gölde klorofil-A seviyesinde düşüş elde edilmiştir (Lee et al 2002). Yine Çin’de 400 m²’lik ötrofik bir göl olan Taihu Gölü üzerinde her iki yanına 20 kHz frekansa ve 40 W güce sahip 10’ar adet ultrasonik prob döşenmiş bir bot ile yerinde ötrofikasyon kontrolü yapılmıştır. Sonuçların oldukça etkili olduğu görülmüş ve kısa sürede algal hücre sayısında başlangıç durumuna göre 100 kat azalma elde edilmiştir (Ding et al 2009). Ultrasesin yerinde uygulama avantajına sahip olması ve literatürde Siyanobakterilerin salgıladıkları toksinlerin çeşitliliği de göz önünde bulundurularak ötrofikasyon kontrolü için ultrasonik oksidasyon çalışmalarının yetersiz olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin Siyanobakterilerin ve Siyanobakteriyel toksinlerin analiz metodlarının standartlaştırılması için harcanan zaman ve parçalanma mekanizmasının incelenmesindeki zorluklar olarak gösterilebilir.

5. Sonuçlar

Yüzeysularında meydana gelen ötrofikasyon problemine bağlı olarak ortaya çıkan siyanobakterilerin ve ürettikleri toksik bileşiklerin son yıllarda yaygın olarak görülmesi, su kaynaklarının korunmasını her geçen gün zorlaştırmaktadır. İçme sularında ötrofikasyon kontrolü için kaynak kontrolü, arıtma yöntemlerinin optimize edilmesi ve izleme adımlarının birlikte takip edilmesi gerekmektedir. Bu çok katmanlı yaklaşımın en kritik unsuru ötrofikasyon bakterilerinin ve ürettikleri toksinlerin etkili bir şekilde arıtılması ve tam bir ötrofikasyon kontrolünün sağlanması aşamasıdır. Bu amaçla İOP’leri etkili, nihai arıtım ve mineralizasyon sağlayan ve yerinde uygulama özelliklerine sahip teknolojiler olarak kullanılması yaygınlaşmaktadır. Gelecekte yapılacak araştırmalar için aşağıdaki sonuçlar ve önerilerin verilmesi uygun görülmüştür:

- Siyanobakterilerin ve salgıladıkları bileşiklerin toksisiteleri bilinmesine rağmen ultrasonik oksidasyondan sonraki ürün toksisiteleri ile ilgili ileri çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.
- Siyanobakteriyel toksinlerin içme sularındaki varlığının ve miktarının belirlenmesi için standart bir analiz altyapısının oluşturulması ve düşük konsantrasyonlardaki miktarlarını belirlemek için basit ve ucuz analiz yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.
- Ultrasonik oksidasyon ile Siyanobakteriyel toksinlerin arıtılmasında parçalanma reaksiyon mekanizmalarının daha net tanımlanması gereklidir.
- Siyanobakteriler ve Siyanobakteriyel toksinlerin homojen (hidrojen peroksit, persülfat vb.) ve heterojen ortamda (özellikle yüzey modifikasyonu ile aktifleştirilmiş nanokatalizörler vb.) ultrasonik parçalanmasının incelendiği çalışmalar yok denecek kadar azdır. Ultrasonik oksidasyonun homojen ve heterojen ortamdaki artan oksidasyon başarıları göz önüne alınarak Siyanobakteriyel toksinler için etkin bir arıtma yöntemi olabileceği düşünülmektedir.

- Ultrasonik oksidasyonun yerinde ötrofikasyon kontrolü için gösterdiği başarısına rağmen hala büyük ölçekli arıtım çalışmalarının eksikliği göze çarpmaktadır.

Kaynaklar

1. Anonim, 2014. Toxin leaves 500,000 in northwest Ohio without drinking water, <https://www.reuters.com/article/us-usa-water-ohio/toxin-leaves-500000-in-northwest-ohio-without-drinking-water-idUSKBN0G20L120140802?feedType=RSS> (Erişim Tarihi: 08.12.2017)
2. Cheng X Y & Li S J (2006). An analysis on the evolvement processes of lake eutrophication and their characteristics of the typical lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River. *Chinese Science Bulletin* 51(13): 1603-1613
3. CSB (2012). Yer Üstü Su Kalitesi Yönetmeliği, T. C. Resmi Gazete, 28483, Değişik ibare: RG-15/4/2015-29327, 30.11.2012
4. Ding Y et al (2009). Parameters optimization of ultrasound algae removal technology and bloom removal study in Taihu Lake. *Journal of Southeast University* (Natural Science Edition)
5. Donati C, Drikas M, Hayes R, Newcombe G (1994). Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon *Water Res.* 28 (8): 1735–1742
6. EPA (2017). Nutrient Pollution, The Effects: Human Health, United States Environmental Protection Agency
7. Eren Z (2009). İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi (Basılmış)
8. Eren Z & Acar F N (2006). Effect of Fenton's reagent on the degradability of CI Reactive Yellow 15. *Color. Technol.* 122: 259-263
9. Ghernaout B, Ghernaout D, Saiba A (2010). Algae and cyanotoxins removal by coagulation/flocculation: a review. *Desalination Water Treat.* 20 (1–3): 133–143
10. He X, Liu Y L, Conklin A, Westrick J, Weavers L K, Dionysiou D D, Lenhart J J, Mouser P J, Szlag D, Walker H W (2016). Toxic Cyanobacteria and drinking water: Impacts, detection, and treatment. *Harmful Algae* 54: 174–193
11. Hitzfeld B C, Hoger S J, Dietrich D R (2000). Cyanobacterial toxins: removal during drinking water treatment, and human risk assessment. *Environ. Health Perspect* 108: 113–122
12. Ho L, Dreyfus J, Boyer J, Lowe T, Bustamante H, Duker P, Meli T, Newcombe G (2012). Fate of Cyanobacteria and their metabolites during water treatment sludge management processes. *Sci. Total Environ.* 424: 232–238
13. Hudder A, Song W, O'Shea K E, Walsh P J (2007). Toxicogenomic evaluation of microcystin-LR treated with ultrasonic oxidation. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 220 (3): 357–364
14. Jasim S Y, Saththasivam J (2017). Advanced oxidation processes to remove cyanotoxins in water. *Desalination* 406: 83–87
15. Jochimsen E M, Carmichael W W, An J S, Cardo D M, Cookson S T, Holmes C E, Antunes M B, de Melo Filho D A, Lyra T M, Bareto V S, Azevedo S M, Jarvis W R (1998). Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *N. Engl. J. Med.* 338: 873–878

16. Lee J, Walker H W (2008). Mechanisms and factors influencing the removal of microcystin-LR by ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 320: 240–247
17. Li L, Gao N Y, Deng Y, Yao J J, Zhang K J, Li H J, Yin D D, Ou H S, Guo J W (2009). Experimental and model comparisons of H₂O₂ assisted UV photodegradation of Microcystin-LR in simulated drinking water. *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 10: 1660–1669
18. Lee T J, Nakano K, Matsumura M (2002). A novel strategy for Cyanobacterial bloom control by ultrasonic irradiation. *Water Science Technology* 46 (6–7): 207–215
19. Ma B Z, Chen Y F, Hao H W, Wu M S, Wang B, Lv H G, Zhang G M (2005). Influence of ultrasonic field on microcystins produced by bloom-forming algae. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 41 (2–3): 197–201
20. Mason T J (1990). Chemistry with Ultrasound. Critical Reports on Applied Chemistry: 28, 189 p, Newyork, USA
21. Meglic A, Pecman A, Rozina T, Lestan D, Sedmak B (2017). Electrochemical inactivation of Cyanobacteria and microcystin degradation using a boron-doped diamond anode — A potential tool for Cyanobacterial bloom control. *Journal of Environmental Sciences* 53: 248–261
22. Momani F A, Smith D W, El-Din M G (2008). Degradation of Cyanobacteria toxin by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 150: 238–249
23. Ou H, Gao N, Deng Y, Qiao J, Wang H (2012). Immediate and long-term impacts of UV-C irradiation on photosynthetic capacity, survival and microcystin-LR release risk of *Microcystis aeruginosa*. *Water Res.* 46 (4): 1241–1250
24. Rastogi R P, Sinha R P, Moh S H, Lee T K, Kottuparambil S, Kim Y J, Rhee J S, Choi E M, Brown M T, Haider D P (2014). Ultraviolet radiation and cyano- bacteria. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 141: 154–169
25. Richardson C J, King R S, Qian S S, Vaithyanathan P, Qualls R G, Stow C A (2007). Estimating ecological thresholds for phosphorus in the Everglades. *Environmental Science and Technology* 41(23): 8084-8091
26. Rose K, Kelly D, Kemker C, Fitch K, Card A (2014). Algae, Phytoplankton and Chlorophyl, Fondriest Environmental, Inc. Fundamentals of Environmental Measurements
27. Sağlamtimur N D & Sağlamtimur B (2018). Sucul ortamlarda ötrofikasyon durumu ve senaryoları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7:1, 75-82
28. Song W H, Teshiba T, Rein K, O’Shea K E (2005). Ultrasonically Induced Degradation and Detoxification of Microcystin-LR (Cyanobacterial Toxin). *Environ. Sci. Technol.* 39 (16): 6300–6305
29. Suslick K S (1990). Sonochemistry *Science* 247: 1439-45
30. Suslick K S & Price G J (1999). Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29: 295–326
31. Tarr M A (2003). Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications, University of New Orleans, USA
32. Teixeira M R & Rosa M J (2005). Microcystins removal by nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 46 (3): 192–201
33. Vinodgopal K, Peller J, Makogon O, Kamat P V (1998). Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol Black B. *Water Research* 32 (12): 3646-3650
34. Voncina D B & Le-Marechal A M (2003). Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂. *Dyes and Pigments* 59: 173-179

35. Wang X, Wang X, Zhao J, Song J, Wang J, Ma R, Ma J (2017). Solar light-driven photocatalytic destruction of Cyanobacteria by F-Ce-TiO₂/expanded perlite floating composites. *Chemical Engineering Journal* 320: 253–263
36. Wert E C, Dong M M, Rosario-Ortiz F L (2013). Using digital flow cytometry to assess the degradation of three Cyanobacteria species after oxidation processes. *Water Res.* 47 (11): 3752–3761
37. WHO (1998). Guidelines for Drinking-Water Quality Second Edition – Volume 2, Health Criteria and Other Supporting Information – Addendum, World Health Organization, Geneva
38. WHO (2002). Eutrophication and health, World Health Organization Regional Office for Europe, France
39. Wu T Y Guo N, Teh C Y, Hay J X W (2013). Theory and Fundamentals of Ultrasound. Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation Chapter 2, Springer, Netherlands
40. Wu X, Joyce E M, Mason T J (2011). The effects of ultrasound on Cyanobacteria. *Harmful Algae* 10: 738–743
41. Yang X, Wu X, Hao H, He Z (2008). Mechanisms and assessment of water eutrophication. *J Zhejiang Univ Sci B*, 9(3): 197-209
42. Youssef Z, Colombeu L, Yesmurzayeva N, Baros F, Vanderesse R, Hamieh T, Toufaily J, Frochot C, Roques-Carmes T (2018). Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. *Dyes and Pigments* 159: 49-71
43. Zegura B, Straser A, Filipic M (2011). Genotoxicity and potential carcinogenicity of Cyanobacterial toxins – a review. *Mutation Research* 727: 16–41