



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SULARDAN ADSORPSİYONLA ORGANİK MADDE
GİDERİMİNİN SPEKTRAL ABSORPSİYON KATSAYISI
(SAK₂₅₄) PARAMETRESİYLE İZLENMESİ**

**Çevre Yük.Müh. İlda VERGİLİ
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman
Prof.Dr. Hulusi BARLAS**

Ekim, 2006

İSTANBUL

Bu çalışma 06/10/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı Çevre Mühendisliğı programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Hulusi BARLAS (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Semiha ARAYICI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Saadet ÖZGÜMÜŐ
Üniversite
Fakülte

Prof. Dr. Bilsen Beler BAYKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi

Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi
İnşaat Fakültesi

ÖNSÖZ

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca ve tez çalışmam sırasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof.Dr.Hulusi BARLAS'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince gösterdiği ilgi, destek ve güleryüz için Doç. Dr. Beyza ÜSTÜN'e teşekkür ederim.

Çalışma boyunca yardımlarını ve sabırlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Araş. Gör. Yasemin Kaya ve Z.Beril Gönder'e ve gösterdikleri ilgi ve destek için Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki değerli hocalarıma, çalışma arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Spektrumlarımı çizmem ve yorumlamamda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Kevser Sözen'e, erime noktası analizlerini yapan ve her türlü kimyasal isteğime her zaman güleryüze cevap veren Araş. Gör. Hasniye Hayrioğlu, Hatice Başpınar, Demet Gürbüz ve Tülay Yıldız'a, laboratuvarında karşılaştığım her türlü aksilikte hep yardımına koşan fakültemiz atölye çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, tez çalışmam boyunca tüm yorgunluklarıma ve aksiliklerime dayandıkları için, canım ailem iyi ki yanımdasınız.

Temmuz, 2006

İlDA VERGİLİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xii
SEMBOL LİSTESİ	xiv
KISALTMALAR LİSTESİ	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. ORGANİK MADDELER	4
2.2. PESTİSİTLER.....	7
2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	11
2.2.2. Pestisitlerin Giderim Yöntemleri.....	11
2.2.3. Pestisit Tayin Yöntemleri	13
2.2.4. Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddeleri ve Özellikleri	14
2.2.4.1. MCPA (4-klor-2-metilfenoksiasetik asit)	14
2.2.4.2. 2,4-D (2,4-diklorfenoksiasetik asit)	15
2.2.4.3. Metalaksil [Metil-N-(metoksiasetil)-N-(2,6-ksil)-DL-alaninat]	18
2.2.4.4. Thiram (Tetrametilthiuramdisülfür)	19
2.2.4.5. Asefat (O,S-dimetilasetilamidotiyofofosfat)	20
2.3. İLAÇ AKTİF MADDELERİ	21
2.3.1. İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Yayılması.....	22
2.3.2. İlaç Aktif Maddelerinin Atıksularda, Yüzeysel Sularda, Yeraltı Sularında ve İçme Sularında Bulunuşu	25
2.3.2.1. Ağrı Kesiciler ve Ateş Düşürücü İlaçlar	25
2.3.2.2. Antibiyotikler / Antibakteriyel İlaçlar	25
2.3.2.3. Diğer	26

2.3.3. İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Etkileri	29
2.3.4. İlaç Aktif Maddelerinin Giderim Yöntemleri	31
2.3.5. İlaç Aktif Maddelerinin Tayin Yöntemleri.....	32
2.3.6. Çalışmada Kullanılan İlaç Aktif Maddeleri ve Özellikleri	32
2.3.6.1. Karbamazepin [5H-dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid]	32
2.3.6.2. Propifenazon (4-izopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on)	34
2.3.6.3. Sülfametoksazol [N(1)-(5-metiloksazol-3-il)-sülfanilamid]	34
2.4. ORGANİK MADDELERİN TAYİN YÖNTEMLERİ -	
TOPLAM PARAMETRELER	35
2.4.1. Biyolojik Oksijen İhtiyacı - BOİ	38
2.4.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı - KOİ	39
2.4.3. Potasyum Permanganat İhtiyacı / Potasyumpermanganat Sayısı.....	40
2.4.4. Çözünmüş Organik Karbon-ÇOK, Toplam Organik Karbon-TOK	42
2.4.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar - PAH	43
2.4.6. Adsorplanabilen Organik Bağlı Halojenler - AOX	43
2.4.7. Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK ₂₅₄)	43
2.4.7.1. Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK ₂₅₄)	48
2.4.7.1. Spektral Yayılma Katsayısı (SYK ₂₅₄).....	48
2.4.7.3. Spektral Zayıflama Katsayısı (SZK ₂₅₄)	48
2.4.7.4. Metodun Esasları	48
2.4.7.5. Girişimler	49
2.4.7.6. Bir Su Numunesinde SAK ₂₅₄ Parametresinin Ölçümü	49
2.5. ADSORPSİYON	52
2.5.1. Adsorpsiyon Mekanizması	53
2.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	54
2.5.3. Adsorpsiyon Tipleri	55
2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği	56
2.5.5. Adsorpsiyon İzotermi	57
2.5.5.1. Freundlich İzotermi.....	57
2.5.5.2. Langmuir İzotermi	58
2.5.5.3. BET İzotermi	60
2.5.6. Kırılma Eğrileri	61
3. MALZEME VE YÖNTEM	64
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN ORGANİK MADDELER	64

3.1.1. Pestisit Aktif Maddeleri.....	64
3.1.2. İlaç Aktif Maddeleri.....	66
3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR	67
3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR.....	67
3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ	68
3.4.1. pH ve Sıcaklık	68
3.4.2. İletkenlik	68
3.4.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	68
3.4.4. Potasyum Permanganat İhtiyacı (KMnO ₄ İhtiyacı)	68
3.4.5. Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK ₂₅₄)	69
3.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN AKTİF MADDELERİN SAFLIK KONTROLÜ	69
3.5.1. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Elemental Analizlerinin Yapılması	69
3.5.2. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Erime Noktalarının Belirlenmesi	70
3.5.2. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin UV - Spektrumlarının ve Absorpsiyon Maksimumlarının Belirlenmesi.....	70
3.6. AKTİF MADDELERİN SAK ₂₅₄ PARAMETRESİ İLE TAYİNİ	70
3.6.1. MCPA (4-klor-2-metilfenoksiasetik asit).....	70
3.6.2. 2,4-D (2,4-diklorfenoksiasetik asit).....	71
3.6.3. Metalaksil [Metil-N-(metoksiasetil)-N-(2,6-Ksil)-DL-Alaninat]	71
3.6.4. Thiram (Tetrametilthiuramdisülfür)	71
3.6.5. Asefat (O,S-dimetilasetilamidotiyofosfat).....	71
3.6.6. Karbamazepin [5H-dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid]	71
3.6.7. Propifenazon (4-izopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on).....	72
3.6.8. Sülfametoksazol [N(1)-(5-metiloksazol-3-il)-sülfanilamid]	72
3.6.9. MCPA + 2,4-D + Metalaksil + Thiram + Asefat (PAM5).....	72
3.6.10. MCPA + 2,4-D + Metalaksil + Asefat (PAM4).....	72
3.6.11. MCPA + 2,4-D + Metalaksil (PAM3)	73
3.6.12. MCPA + 2,4-D	73
3.6.13. MCPA + Metalaksil	73
3.6.14. 2,4-D + Metalaksil	73
3.6.15. Karbamazepin + Propifenazon + Sülfametoksazol (İAM3).....	74

3.6.16. Karbamazepin + Propifenazon	74
3.6.17. Karbamazepin + Sülfametoksazol.....	74
3.6.18. Propifenazon + Sülfametoksazol.....	74
3.6.19. MCPA + 2,4-D + Metalaksil + Karbamazepin + Propifenazon+ Sülfametoksazol (PAM + İAM)	75
3.7. SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İHTİYACI PARAMETRELERİ ARASINDAKİ İLİŞKİLER.....	75
3.7.1. SAK ₂₅₄ - KOİ ilişkisi	75
3.7.2. SAK ₂₅₄ - KMnO ₄ İhtiyacı ilişkisi	76
3.7.3. KMnO ₄ İhtiyacı - KOİ ilişkisi.....	76
3.8. İSTATİSTİK ÇALIŞMA	76
3.8.1. Standart Sapma, Ortalamanın Standart Sapması ve Varyans Bulunması	76
3.8.2. Değişkenlik Katsayısının Bulunması.....	76
3.8.3. Bir Metot İçin Standart Sapmanın Hesaplanması	77
3.8.4. Güven Aralığı.....	77
3.9. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI	78
3.9.1. Çalışmada Kullanılan Adsorpsiyon Reçinesinin Özellikleri.....	78
3.9.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları	79
3.9.2.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması	79
3.9.2.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması	79
3.9.2.3. Adsorpsiyon İzotermi	80
3.9.2.4. Kesikli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK ₂₅₄ - KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi	80
3.9.3. Sürekli Adsorpsiyon Çalışmaları	80
3.9.3.1. Sürekli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK ₂₅₄ - KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi	81
4. BULGULAR.....	82
4.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN AKTİF MADDELERİN KONTROLÜ	82
4.1.1. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Erime Noktaları	82
4.1.2. Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Elemental Analizleri.....	83

4.1.3. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin UV Spektrumlarının ve Absorpsiyon Maksimumlarının Belirlenmesi.....	85
4.2. AKTİF MADDELERİN SAK₂₅₄ PARAMETRESİ İLE TAYİNİ	85
4.2.1. MCPA (4-kloro-2-metilfenoksiasetik asit)	85
4.2.2. 2,4-D (2,4-diklorfenoksiasetik asit).....	85
4.2.3. Metalaksil [Metil N-(metoksiasetil)-N-(2,6-ksil)-DL-alaninat]	86
4.2.4. Thiram (Tetrametilthiuram disülfür)	87
4.2.5. Asefat (O,S-Dimetil Asetilamidotiyofosfat)	87
4.2.6. Karbamazepin [5H-dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid]	87
4.2.7. Propifenazon (4-izopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on).....	88
4.2.8. Sülfametoksazol [N(1)-(5-metiloksazol-3-il)-sülfanilamid]	89
4.2.9. Pestisit Aktif Maddelerinin (PAM) İkili Çözeltileri.....	90
4.2.10. Pestisit Aktif Maddelerinin (PAM) Çoklu Çözeltileri	90
4.2.11. İlaç Aktif Maddelerinin (İAM) İkili ve Üçlü Çözeltileri	91
4.2.12. İlaç Aktif Maddeleri + Pestisit Aktif Maddeleri Çözeltisi.....	92
4.3. SAK₂₅₄ PARAMETRESİNİN DİĞER PARAMETRELERLE İLİŞKİSİ..	93
4.3.1. SAK ₂₅₄ -KOİ İlişkisi	94
4.3.1.1. Pestisit Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri.....	96
4.3.1.2. Pestisit Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri	96
4.3.1.3. İlaç Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri	97
4.3.1.4. İlaç Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri.....	97
4.3.1.5. Pestisit Aktif Maddesi + İlaç Aktif Maddesi Çözeltisi	97
4.3.1.6. SAK ₂₅₄ ile SAK ₂₅₄ /KOİ Oranları Arasındaki İlişki.....	99
4.3.1.7. KOİ İle SAK ₂₅₄ /KOİ Oranları Arasındaki İlişki.....	100
4.3.2. SAK ₂₅₄ -KMnO ₄ İhtiyacı İlişkisi	101
4.3.2.1. Pestisit Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri.....	101
4.3.2.2. Pestisit Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri	101
4.3.2.3. İlaç Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri	103
4.3.2.4. İlaç Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri.....	104
4.3.2.5. Pestisit Aktif Maddesi + İlaç Aktif Maddesi Çözeltisi	104
4.3.2.6. SAK ₂₅₄ ile SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İhtiyacı Oranları Arasındaki İlişki...	105
4.3.2.7. KMnO ₄ İhtiyacı İle SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İhtiyacı Oranları Arasındaki İlişki	106
4.3.3. KOİ-KMnO ₄ İhtiyacı İlişkisi.....	106

4.3.3.1. Pestisit Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri.....	106
4.3.3.2. Pestisit Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri	107
4.3.3.3. İlaç Aktif Maddelerinin Tekli ve İkili Çözeltileri	109
4.3.3.4. Pestisit Aktif Maddesi + İlaç Aktif Maddesi Çözeltisi	109
4.3.3.5 $KMnO_4$ İhtiyacı İle $KMnO_4$ İhtiyacı/KOİ Oranları Arasındaki İlişki	109
4.3.3.6. KOİ İle $KMnO_4$ İhtiyacı/KOİ Oranları Arasındaki İlişki.....	110
4.4. SAK_{254} PARAMETRESİNİN DİĞER PARAMETRELERLE İSTATİSTİKSEL KARŞILAŞTIRMASI	111
4.4.1. Standart Sapma, Ortalamanın Standart Sapması, Varyans ve Değişkenlik Katsayısının Bulunması	111
4.4.1.1. SAK_{254}	112
4.4.1.2. KOİ.....	114
4.4.1.3. $KMnO_4$ İhtiyacı	116
4.4.2. Metotlar İçin Standart Sapmanın Belirlenmesi	120
4.4.3. SAK_{254}, KOİ ve $KMnO_4$ İhtiyacı Parametreleri İçin Güven Sınırları	120
4.5. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI	121
4.5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları	121
4.5.1.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması	121
4.5.1.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması	123
4.5.1.3. Adsorpsiyon İzotermi	124
4.5.1.4. Kesikli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK_{254} - KOİ ve $KMnO_4$ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi	135
4.5.2. Sürekli Çalışmalar	137
4.5.2.1. Tekli Çözeltiler	137
4.5.2.2. Çoklu Çözeltiler	140
4.5.2.3. Sürekli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK_{254} - KOİ ve $KMnO_4$ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi	144
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	146
KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	167

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Pestisitlerin yüzeysel sulara ulaşmasında etkili olan uygulamalar ve izledikleri yollar	10
Şekil 2.2	: İnsanlar ve hayvanlar için kullanılan ilaçların çevredeki beklenen yayılma davranışları.....	24
Şekil 2.3	: Organik madde ile ilgili spesifik olmayan parametreleri de kapsayan UV alanı	46
Şekil 2.4	: Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi.....	58
Şekil 2.5	: Langmuir izoterminin Eşitlik 2.4'e göre grafiksel ifadesi	59
Şekil 2.6	: Langmuir izoterminin Eşitlik 2.5'e göre grafiksel ifadesi	60
Şekil 2.7	: B.E.T. izoterminin grafiksel ifadesi	61
Şekil 2.8	: Bir iyon değiştirici için tipik kırılma (breakthrough) eğrisi.....	62
Şekil 4.1	: Çalışmada kullanılan pestisit aktif maddelerinin 200–400 nm arasındaki spektrumları	84
Şekil 4.2	: Çalışmada kullanılan ilaç aktif maddelerinin 200–400 nm arasındaki spektrumları	84
Şekil 4.3	: MCPA için konsantrasyon–SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	85
Şekil 4.4	: 2,4-D için konsantrasyon–SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	86
Şekil 4.5	: Metalaksil için konsantrasyon–SAK ₂₅₄ ilişkisi	86
Şekil 4.6	: Thiram için konsantrasyon–SAK ₂₅₄ ilişkisi	87
Şekil 4.7	: Asefat için konsantrasyon–SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	88
Şekil 4.8	: Karbamazepin için konsantrasyon –SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	88
Şekil 4.9	: Propifenazon için konsantrasyon–SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	89
Şekil 4.10	: Sülfametoksazol için konsantrasyon–SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	89
Şekil 4.11	: Çalışmada kullanılan pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinin konsantrasyon-SAK ₂₅₄ ilişkileri.....	90
Şekil 4.12	: Çalışmada kullanılan pestisit aktif maddelerinin çoklu çözeltilerinin konsantrasyon-SAK ₂₅₄ ilişkileri.....	91
Şekil 4.13	: Çalışmada kullanılan ilaç aktif maddelerinin ikili çözeltilerinin konsantrasyon-SAK ₂₅₄ ilişkileri.....	92
Şekil 4.14	: Çalışmada kullanılan ilaç aktif maddelerinin üçlü çözeltilerinin konsantrasyon-SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	92
Şekil 4.15	: Çalışmada kullanılan İAM+PAM çözeltilerinin konsantrasyon-SAK ₂₅₄ ilişkisi.....	93
Şekil 4.16	: Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KOİ ilişkileri ..	96
Şekil 4.17	: Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KOİ ilişkileri ..	96
Şekil 4.18	: İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KOİ ilişkileri.....	97
Şekil 4.19	: İlaç aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KOİ ilişkileri.....	98
Şekil 4.20	: PAM3, İAM3 ve PAM + İAM çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KOİ ilişkileri... ..	98
Şekil 4.21	: Düşük SAK ₂₅₄ değerlerinde (0,4-25 m ⁻¹) SAK ₂₅₄ ve SAK ₂₅₄ /KOİ oranı ve SAK ₂₅₄ arasındaki ilişki	99

Şekil 4.22	: Yüksek SAK ₂₅₄ değerlerinde (25,2-104,6 m ⁻¹) SAK ₂₅₄ ve SAK ₂₅₄ /KOİ oranı ve SAK ₂₅₄ arasındaki ilişki.....	99
Şekil 4.23	: Düşük KOİ konsantrasyonlarında (8-45 mg/L) KOİ ve SAK ₂₅₄ /KOİ oranı arasındaki ilişki.....	100
Şekil 4.24	: Yüksek KOİ konsantrasyonlarında (53-596 mg/L) KOİ ve SAK ₂₅₄ /KOİ oranı arasındaki ilişki.....	100
Şekil 4.25	: Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KMnO ₄ İhtiyacı ilişkileri	100
Şekil 4.26	: Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KMnO ₄ İhtiyacı ilişkileri.....	103
Şekil 4.27	: İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KMnO ₄ İhtiyacı ilişkileri.....	103
Şekil 4.28	: İlaç aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK ₂₅₄ -KMnO ₄ İhtiyacı ilişkileri.....	104
Şekil 4.29	: PAM3, İAM3 ve PAM + İAM çözeltilerinde SAK ₂₅₄ - KMnO ₄ İhtiyacı ilişkileri.....	104
Şekil 4.30	: Düşük SAK ₂₅₄ değerlerinde (0,9-9,7 m ⁻¹) SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İhtiyacı oranı ve SAK ₂₅₄ arasındaki ilişki.....	105
Şekil 4.31	: Yüksek SAK ₂₅₄ değerlerinde (10,8-45,6 m ⁻¹) SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İhtiyacı oranı ve SAK ₂₅₄ arasındaki ilişki.....	105
Şekil 4.32	: SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İhtiyacı oranı ve KMnO ₄ İhtiyacı arasındaki ilişki.....	106
Şekil 4.33	: Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde KOİ – KMnO ₄ İhtiyacı ilişkileri.....	107
Şekil 4.34	: Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde KOİ – KMnO ₄ İhtiyacı ilişkileri.....	107
Şekil 4.35	: Pestisit aktif maddelerinin çoklu çözeltilerinde (PAM3) KOİ – KMnO ₄ İhtiyacı ilişkisi.....	109
Şekil 4.36	: KMnO ₄ İhtiyacı ve KMnO ₄ İhtiyacı/KOİ oranı arasındaki ilişki.....	110
Şekil 4.37	: KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı/KOİ oranı arasındaki ilişki.....	110
Şekil 4.38	: Pestisit ve İlaç Aktif Maddelerinin Düşük ve Yüksek Konsantrasyonlarında SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı Ölçümlerinden Elde Edilen Değişkenlik Katsayıları.....	118
Şekil 4.39	: Pestisit ve İlaç Aktif Maddelerinin İkili ve Çoklu Çözeltilerinin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı Ölçümlerinden Elde Edilen Değişkenlik Katsayıları.....	119
Şekil 4.40	: Pestisit ve İlaç Aktif Maddelerinin KOİ Ölçümlerinden Elde Edilen Değişkenlik Katsayılarının Karşılaştırılması.....	120
Şekil 4.41	: Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin tekli çözeltileri için birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi....	122
Şekil 4.42	: Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin ikili ve üçlü çözeltileri ve PAM + İAM çözeltisi için birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi.....	122
Şekil 4.43	: Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin tekli çözeltileri için değişik adsorban miktarlarında giderim yüzdeleri.....	123
Şekil 4.44	: Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin ikili ve üçlü çözeltileri ve PAM + İAM çözeltisi için değişik adsorban miktarlarında giderim yüzdeleri.....	124

Şekil 4.45	: MCPA'nın SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	125
Şekil 4.46	: MCPA'nın SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	125
Şekil 4.47	: 2,4-D'nin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	126
Şekil 4.48	: 2,4-D'nin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	126
Şekil 4.49	: Metalaksil'in SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	127
Şekil 4.50	: Metalaksil'in SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	127
Şekil 4.51	: Karbamazepin'in SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	128
Şekil 4.52	: Karbamazepin'in SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	128
Şekil 4.53	: Propifenazon ve Sülfametoksazol'un SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	129
Şekil 4.54	: Propifenazon ve Sülfametoksazol'un SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	130
Şekil 4.55	: 2,4-D+MCPA çözeltisinin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	130
Şekil 4.56	: 2,4-D+MCPA çözeltisinin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	131
Şekil 4.57	: Propifenazon+Sülfametoksazol çözeltisinin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	131
Şekil 4.58	: Propifenazon+Sülfametoksazol çözeltisinin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	132
Şekil 4.59	: PAM3 çözeltisinin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	132
Şekil 4.60	: PAM3 çözeltisinin SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	133
Şekil 4.61	: İAM3 ve PAM + İAM çözeltilerinin SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri.....	134
Şekil 4.62	: İAM3 ve PAM + İAM çözeltilerinin SAK ₂₅₄ ve KMnO ₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri.....	134
Şekil 4.63	: Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri (C ₀ =20 mg/L).....	138
Şekil 4.64	: İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri (C ₀ =20 mg/L).....	138
Şekil 4.65	: Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri (C ₀ =50 mg/L).....	139
Şekil 4.66	: İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri (C ₀ =50 mg/L).....	139
Şekil 4.67	: PAM3 kırılma eğrisi (C ₀ =60 mg/L).....	141
Şekil 4.68	: İAM3 kırılma eğrisi (C ₀ =60 mg/L).....	141
Şekil 4.69	: PAM+İAM kırılma eğrisi (C ₀ =120 mg/L).....	142
Şekil 4.70	: PAM3 kırılma eğrisi (C ₀ =150 mg/L).....	142
Şekil 4.71	: İAM3 kırılma eğrileri (C ₀ =150 mg/L).....	143

Şekil 4.72 : PAM+İAM kırılma eğrileri ($C_0=300$ mg/L).....143

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Zararlı Grubuna Göre Pestisit Sınıfları	12
Tablo 2.2	: İnsanlar İçin Risk	12
Tablo 2.3	: Ekotoksikolojik Sınıflar	13
Tablo 2.4	: MCPA'nın EPA Tehlike Sınıfı	14
Tablo 2.5	: 2,4-D'nin EPA Tehlike Sınıfı	17
Tablo 2.6	: Metalaksil'in EPA Tehlike Sınıfı	19
Tablo 2.7	: Thiram'ın EPA Tehlike Sınıfı	20
Tablo 2.8	: Asefat'ın EPA Tehlike Sınıfı	21
Tablo 2.9	: Ağrı Kesicilerin / Ateş Düşürücülerin Çevrede Bulunuşları	27
Tablo 2.10	: Antibiyotiklerin Çevrede Bulunuşları	28
Tablo 2.11	: Bazı Toplam Parametreler	37
Tablo 2.12	: Organik Madde Tayininde En Çok Kullanılan Toplam Parametreler ve Özellikleri	38
Tablo 2.13	: Çeşitli Organik Maddelerin $K_2Cr_2O_7$ ve $KMnO_4$ ile Oksitlenebilirlikleri	41
Tablo 2.14	: Atıksuda Sık Rastlanan Bazı Bileşiklerin ve Bağlarının Absorpsiyon Maksimumları	45
Tablo 3.1	: Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Özellikleri	65
Tablo 3.2	: Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Molekül Yapısı	65
Tablo 3.3	: Çalışmada Kullanılan İlaç Aktif Maddelerinin Özellikleri	66
Tablo 3.4	: Çalışmada Kullanılan İlaç Aktif Maddelerinin Molekül Yapısı	66
Tablo 3.5	: Ölçüm Sayısına Göre t İstatistik Faktörleri	77
Tablo 3.6	: Çalışmada Kullanılan Mikroporöz Adsorpsiyon Reçinesinin (Lewatit VPOC 1163) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	78
Tablo 4.1	: Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Erime Noktası Deney Sonuçları ile Sertifika Değerlerinin Karşılaştırılması	82
Tablo 4.2	: Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Elementel Analizlerinin Teorik Değerler İle Karşılaştırılması	83
Tablo 4.3	: Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Adsorpsiyon Maksimumları	84
Tablo 4.4	: Organik Madde Tayininde Kullanılan Üç Parametre ile Deneysel Olarak Saptanabilen En Düşük Aktif Madde Konsantrasyonları ...	94
Tablo 4.5	: Pestisit Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen $SAK_{254}/KOİ$ Oranları	95
Tablo 4.6	: İlaç Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen $SAK_{254}/KOİ$ Oranları	95
Tablo 4.7	: Pestisit Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı Oranları	102

Tablo 4.8	: İlaç Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İhtiyacı Oranları	102
Tablo 4.9	: Pestisit Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen KMnO ₄ İhtiyacı/KOİ Oranları	108
Tablo 4.10	: İlaç Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen KMnO ₄ İhtiyacı/KOİ Oranları	108
Tablo 4.11	: Pestisit Aktif Maddesi Tekli Çözeltilerinde SAK ₂₅₄ e ait Hassasiyet Faktörleri.....	112
Tablo 4.12	: İlaç Aktif Maddesi Tekli Çözeltilerinde SAK ₂₅₄ e ait Hassasiyet Faktörleri.....	112
Tablo 4.13	: Çoklu Çözeltilerde SAK ₂₅₄ e ait Hassasiyet Faktörleri.....	113
Tablo 4.14	: KOİ için Hassasiyet Faktörleri.....	115
Tablo 4.15	: Tekli Çözeltilerde KOİ > 50 mg/L için Hassasiyet Faktörleri.....	115
Tablo 4.16	: Tekli Çözeltilerde KMnO ₄ İhtiyacı için Hassasiyet Faktörleri.....	117
Tablo 4.17	: Çoklu Çözeltilerde KMnO ₄ -İhtiyacı için Hassasiyet Faktörleri	117
Tablo 4.18	: Metot Standart Sapmaları.....	120
Tablo 4.19	: %95 Güven Aralığına Göre SAK ₂₅₄ , KOİ ve KMnO ₄ İhtiyacı Parametrelerinin Güven Sınırları	121
Tablo 4.20	: Uygun Temas Süreleri.....	123
Tablo 4.21	: Uygun Adsorban Miktarları	124
Tablo 4.22	: Adsorpsiyon Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Freundlich Katsayıları	135
Tablo 4.23	: Adsorpsiyon Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Langmuir Katsayıları	135
Tablo 4.24	: Kesikli Çalışmalar Sırasında Elde Edilen Oranların Karşılaştırılması	136
Tablo 4.25	: Pestisit Aktif Maddeleri ve İlaç Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltilerin Kolon Giriş Konsantrasyonlarına ait SAK ₂₅₄ Değerleri.....	137
Tablo 4.26	: Pestisit Aktif Maddeleri ve İlaç Aktif Maddelerinin Çoklu Çözeltilerin Kolon Giriş Konsantrasyonlarına ait SAK ₂₅₄ Değerleri.....	140
Tablo 4.27	: Kırılma Noktası Yatak Hacimleri	144
Tablo 4.28	: Karbamazepin için Kolon Çıkışı Oranlar.....	144
Tablo 4.29	: Propifenazon için Kolon Çıkışı Oranlar.....	145

SEMBOL LİSTESİ

a	: 0,01 N KMnO ₄ sarfiyatı (numune için).
A	: Absorbans
A₂₅₄	: 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı.
b	: 0,01 N KMnO ₄ sarfiyatı (şahit için).
c	: KMnO ₄ İhtiyacı deneyinde kullanılan numune hacmi.
C	: Madde konsantrasyonu.
C_s	: B.E.T. modelinde adsorbatın doygunluk konsantrasyonu.
C₀	: Adsorpsiyonda maddenin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu.
C_A, C_B, C_D	: Farklı zamanlardaki kolon çıkış konsantrasyonları
C_e	: Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen konsantrasyonu.
C_E	: Kırılma noktası konsantrasyonu.
d	: Küvet kalınlığı.
f	: Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK ₂₅₄ ü m ⁻¹ olarak ifade etmek için kullanılan birim dönüşüm faktörü.
F	: KMnO ₄ çözeltisi faktörü.
G_s	: Güven sınırı.
k	: Madde sayısı.
K_b	: B.E.T. sabiti
K_f	: Freundlich sabiti.
K_L	: Langmuir sabiti.
n	: Freundlich üssü.
Q⁰	: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı
q_e	: Dengede birim adsorbana adsorplanan adsorbat miktarı.
s	: Sonlu sayıda ölçüm için standart sapma.
t	: İstatistik faktör.
T	: Su numunesinin geçirgenliği.
v	: Varyans.
X	: İstatistik değerlendirmede ölçüm.
ε	: Absorptivite.
λ	: Dalga boyu.
Φ₀	: Giren ışık şiddeti.
Φ_{tr}	: Çıkan ışık şiddeti.

KISALTMALAR LİSTESİ

2,4-D	: 2,4-diklorfenoksiasetikasit.
2,4-DB	: 4-(2,4-diklorfenoksi)bütirikasit.
ADI	: Acceptable Daily Intake - Tolere edilebilir günlük alım.
ASA	: Asetil Salisilik Asit.
AOX	: Adsorbable Organic Halogens - Adsorplanabilen Organik Halojenler.
B.E.T.	: Brunauer - Emmett - Teller adsorpsiyon modeli.
BOİ	: Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı.
ÇOK	: Dissolved Organic Carbon - Çözünmüş Organik Karbon.
DAS	: Demiramonyumsülfat.
DIN	: Deutsches Institut für Normung - Alman Standartlar Enstitüsü.
DDT	: 1,1,1-trikloro-2,2-bis (p-klorofenil) etan veya dikloro-difenil-trikloroethan.
DOM	: Natural Organic Matter - Doğal Organik Madde.
EAAT	: Evsel Atıksu Arıtma Tesisi.
EC₅₀	: Effective Concentration 50 - Bir organizma populasyonunun %50'sinde etkiler oluşturan konsantrasyon.
EDTA	: Etilendiamintetraasetikasit.
EEA	: Europe Environment Agency - Avrupa Çevre Ajansı.
EFTA	: European Free Trade Association - Avrupa Serbest Ticaret Birliği.
EOX	: Extractable Organic Halogens - Ekstrakte edilebilen organik halojenler.
EXTOXNET	: Extension Toxicology Network.
FEDESA	: European Federation of Animal Health -Avrupa Hayvan Sağlığı Federasyonu.
GC	: Gas Chromatography - Gaz Kromatografi.
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography - Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi.
İAM	: İlaç Aktif Maddeleri Karışımı için kullanılan kısaltma.
İAM3	: Karbamazepin, Propifenazon ve Sülfametoksazol'dan oluşan İlaç Aktif Maddeleri Karışımı
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry - Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği.
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı.
LAS	: Linear Alkil Benzen Sülfonat
LC	: Liquid Chromatography - Sıvı Kromatografi.
LC₅₀	: Lethal Concentration 50. Hedef organizmanın yaklaşık %50'sini öldüren hava, su veya yiyecekteki madde konsantrasyonu.
LD₅₀	: Lethal Dose 50. Hedef organizmanın yaklaşık %50'sini öldüren doz.
MCL	: Maximum Contaminant Level - Bir kirleticinin içme suyunda bulunmasına izin verilen en yüksek seviye.
MCPA	: 4-klor-2-metilfenoksiasetikasit.

MCPB	: 4-4-klor-2-metilfenoksibutanoikasit.
MCPB	: 2-4-klor-2-metilfenoksipropiyonikasit.
MS	: Mass Spectrometry - Kütle spektrometresi.
MSD	: Mass Selective Dedector - Kütle seçici dedektör.
NTA	: Nitrilo Triasetik Asit .
OECD	: Organisation for Economic Co-operation and Development - İktisadi İşbirliği ve Gelişme Teşkilatı
PAH	: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon - Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar.
PCB	: Polychlorinated biphenyls - Poliklorlu bifeniller.
PAM	: Pestisit Aktif Maddeleri Karışımları için kullanılan kısaltma.
PAM3	: MCPA, 2,4-D ve Metalaksil'den oluşan Pestisit Aktif Maddeleri Karışımı.
PAM4	: MCPA, 2,4-D, Metalaksil ve Asefat'tan oluşan Pestisit Aktif Maddeleri Karışımı.
PAM5	: MCPA, 2,4-D, Metalaksil, Asefat ve Thiram'dan oluşan Pestisit Aktif Maddeleri Karışımı.
PAM+İAM	: MCPA, 2,4-D, Metalaksil, Karbamazepin, Propifenazon ve Sülfametoksazol'dan oluşan Pestisit Aktif Maddesi ve İlaç Aktif Maddesi Karışımı.
PP	: Propifenazon.
ppb	: parts per billion - milyarda bir kısım.
ppm	: parts per million - milyonda bir kısım.
PVC	: Polyvinylchloride - Polivinilklorür.
SAK₂₅₄	: Spektrale Absorptionskoeffizient - Spektral Absorpsiyon Katsayısı- 254 nm.
SMX	: Sülfametoksazol.
SYK₂₅₄	: Spektral Yayılma Katsayısı , 254 nm dalga boyunda.
SZK₂₅₄	: Spektral Zayıflama Katsayısı , 254 nm dalga boyunda.
SZK_{254,düz}	: Düzeltilmiş Spektral Zayıflama Katsayısı , 254 nm dalga boyunda.
SZK_{550,ref}	: Spektral Zayıflama Katsayısı , 550 nm dalga boyunda.
SZK₂₅₄	: Spektral Zayıflama Katsayısı , 254 nm dalga boyunda.
TİK	: Total Inorganic Carbon - Toplam İnorganik Karbon.
TK	: Total Carbon - Toplam Karbon .
TOK	: Total Organic Carbon - Toplam Organik Karbon.
U.S. EPA	: United States Environmental Protection Agency - Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
UV	: Ultraviyole.
vis.	: Görünür.

ÖZET

SULARDAN ADSORPSİYONLA ORGANİK MADDE GİDERİMİNİN SPEKTRAL ABSORPSİYON KATSAYISI (SAK₂₅₄) PARAMETRESİYLE İZLENMESİ

Bu çalışmada, model olarak seçilen organik kirleticilerin (5 pestisit aktif maddesi ve 3 ilaç aktif maddesi) tekli ve çoklu çözeltilerinde SAK₂₅₄ toplam parametresinin uygulanabilirliği ve ayrıca bu parametrenin organik maddelerin giderim prosesleri esnasında kontrol parametresi olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışmanın birinci bölümünde öncelikle pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin tekli, ikili ve çoklu çözeltileri hazırlanarak konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafikleri çizilmiştir. Daha sonra, organik madde tayininde klasik toplam parametreler olan KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı, SAK₂₅₄ ile karşılaştırılarak üç toplam parametre arasındaki ilişkiler irdelenmiş ve aralarındaki oranlar belirlenmiştir. Çözeltilerin farklı konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ arasındaki güçlü korelasyon bu organik maddelerin SAK₂₅₄ parametresi ile toplu tayininin mümkün olduğunu göstermektedir. SAK₂₅₄ ve KOİ arasındaki regresyonlar, bu iki parametre arasında lineer bir bağıntı olduğunu göstermektedir. SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı arasındaki ilişki incelendiğinde, ilaç aktif maddelerinin tekli, ikili ve çoklu karışımlarında elde edilen korelasyon, pestisit aktif maddeleri için elde edilen korelasyondan daha güçlüdür. Söz konusu parametrelerin istatistiksel değerlendirilmeleri sonucunda SAK₂₅₄'ün analitik açıdan daha üstün olduğu bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci bölümünde, sulardan organik madde giderimi esnasında SAK₂₅₄ parametresinin KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı parametreleri yerine kullanımını belirlemek amacıyla adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kesikli (batch) çalışmalarda SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri yapılarak adsorpsiyon izotermeleri çizilmiştir. Elde edilen oranlar, çalışmanın ilk bölümündeki oranlar ile karşılaştırılmış ve birbirleriyle uyum göstermeleri nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesinde sadece SAK₂₅₄ parametresi kullanılmıştır. Ayrıca çalışma sırasında organik maddelerin tekli ve çoklu çözeltileri kolonlardan geçirilerek kesiksiz sistem çalışmaları yapılmıştır. SAK₂₅₄ ölçümleri ile kırılma eğrileri çizilmiştir.

SAK₂₅₄ ile KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı arasındaki güçlü korelasyonlar, istatistik değerlendirme sonunda ortaya konan yüksek analiz güvenilirliği ve SAK₂₅₄'ün kısa zamanda, masrafsız ve çevreye zarar vermeden sonuç verme özellikleri, SAK₂₅₄'ün KOİ ve KMnO₄ için çok iyi bir alternatif olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon çalışmaları, SAK₂₅₄ parametresinin organik madde giderimi proseslerinde kontrol parametresi olarak kullanılabilceğini ortaya koymaktadır.

SUMMARY

MONITORING OF ORGANIC MATTER REMOVAL FROM WATER BY ADSORPTION WITH SPECTRAL ABSORPTION COEFFICIENT (SAC₂₅₄) PARAMETER

In this study, the applicability of the sum parameter SAC₂₅₄ for determining the amounts of selected model organic pollutants (5 pesticide and 3 pharmaceutical active materials) with single and multicomponent solutions and also the use of SAC₂₅₄ as a control parameter during organic matter removal processes was investigated.

In the first part of the study single, binary and multicomponent solutions of pesticide and pharmaceutical active materials were prepared and concentration-SAC₂₅₄ graphics were drawn. Later, SAC₂₅₄ was compared with COD and KMnO₄ Demand, which are classical sum parameters used organic matter measurement. The strong correlation between the different concentrations of solutions and SAC₂₅₄ showed that determining the amounts of these organic substances by SAC₂₅₄ parameter is possible. The relationships between SAC₂₅₄, COD and KMnO₄ Demand were examined and the ratios were determined. Regressions between SAC₂₅₄ and COD show that a linear relationship exists between these parameters. In the studies of determining the relationship between SAC₂₅₄ and KMnO₄ Demand, the correlation obtained from these measurement for single, binary and multicomponent solutions of pharmaceutical active materials was stronger than for the pesticide active materials. As the result of statistical evaluation of three parameters, SAC₂₅₄ has been found analytically excellent.

In the second part of the study, adsorption studies were carried out for the use of SAC₂₅₄ in stead of COD and KMnO₄ Demand during the organic matter removal from water. In the batch studies, adsorption isotherms were drawn with SAC₂₅₄, COD and KMnO₄ Demand measurements. The obtained ratios from these measurements were in agreement with the ratios which were obtained in the first part of the study. Therefore, only SAC₂₅₄ measurements were used by the evaluation of adsorption studies. In addition, continuous column studies of single and multicomponent organic matter solutions were carried out. Breakthrough curves were drawn with SAC₂₅₄ measurements.

Strong regressions between SAC₂₅₄-COD and SAC₂₅₄-KMnO₄ Demand, high analysis reliability obtained from statistical evaluation and the property taking results in short time without cost and environmental damage showed that SAC₂₅₄ is a very good alternative instead of COD and KMnO₄ Demand. Adsorption studies revealed that SAC₂₅₄ parameter can be used as a control parameter for the organic matter removal processes.

1. GİRİŞ

Uzun yıllar sulardan kaynaklanabilecek sağlıkla ilgili tehlikelerin hastalık yapıcılardan, öncelikle patojen bakteri ve virüslerden ileri gelebileceğine inanıldı. Günümüzde ise suda organik bileşiklerin bulunmasının su kalitesini etkileyen önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Suda bulunan çeşitli organik kimyasallar istenmeyen tat ve kokulara neden olurlar. Endüstrileşmeye paralel olarak ortaya çıkan ürün paleti ve insan davranışları sonucunda sularda organik madde kirlilikleri hem artmakta hem de aşırı derecede çeşitlilik göstermektedir.

Doğada bulunuşu insan ve diğer canlılar için tehlike oluşturan madde gruplarından biri de pestisitlerdir. Pestisitlerin gereğinden fazla ve tekniğine aykırı kullanılması sonucunda oluşacak kalıntılar insan sağlığını etkilediği gibi, hava, su ve toprakta birikim yaparak tüm ekosistemin zarar görmesine neden olmaktadır. Günümüzde pestisitlerin, özellikle DDT ve bozunma türevlerinin yerel olarak kullanılmamasına karşın, Kuzey Kutbu'ndan Güney Kutbu'na kadar ve doğada yaşayan en küçük mikroskopik canlıdan okyanustaki balinalara kadar bulaştığı bilinmektedir. Ancak pestisitler büyük bir yapbozun sadece bir parçasıdır. İlaçlar (tedavi amaçlı ve yasadışı üretim dahil) ve kozmetik, yiyecek katkı maddeleri ve diğer kişisel bakım ürünleri, bunların metabolitleri ve dönüşüm ürünleri dünya çapında büyük miktarda kullanılırlar. Çoğunun miktarı pestisitler ile eşittir. Piyasaya sürekli yeni ilaçların girişi mevcut geniş kimyasal sınıfını sürekli artarak büyütmektedir.

Bir sudaki/atıksudaki organik maddelerin tek tek tayin edilmesi çok zordur. Suda mevcut diğer maddelerin girişim yapması nedeniyle çoğu zaman da imkânsızdır. Şimdiye kadar sadece içme sularında 500'den fazla organik maddenin bulunduğu kanıtlanmıştır. Bu sayı arıtmadan önceki ham sularda çok daha fazladır. Bu madde

çeşitliliğinin detaylı analizi oldukça büyük maliyetlere neden olmaktadır. Hamsu kaynaklarında, atıksularda, arıtma tesisi çıkış sularında ve alıcı ortamlarda organik madde genel bileşimini ve konsantrasyonunu belirlemek ve arıtım proseslerinin verimini saptamak için toplam parametrelere ihtiyaç duyarız. İzlemeler ve kontroller için fazla masraf gerektirmeyen, kirlenmenin türünü karakterize eden toplam parametreler öncelikli olarak kullanılmaktadırlar. Çünkü organik maddelerin analizlerinin tek tek yapılması hem maddi açıdan hem de zaman açısından büyük kayıplara yol açmaktadır.

Artan çevre bilinci ve ekonomik zorunluluklar nedeniyle analiz metotları çevreye uyumluluk, çalışma alanı, zaman ve maliyet açısından sorgulanmaktadır. KOİ analizi, çevreye zararlı kimyasalların kullanıldığı, zaman alıcı bir parametredir. BOİ, zaman alıcı ve tekrarlanabilirliği kötü bir ölçüm yöntemidir. ÇOK/TOK ise pahalı cihazlar ve eğitimli eleman gerektirir. Klasik ölçüm yöntemlerinin çoğunda numunelere ön işlem uygulanır. Gerek yüzeysel suların kontrolünde, gerekse arıtma tesislerinin işletilmesinde yani günlük analitik çalışmalarda her zaman hızlı ve güvenilir sonuçlara ihtiyaç duyulur. Klasik parametrelere alternatif olarak UV absorbansının ölçümüne dayanan bir toplam parametre olan SAK₂₅₄ bu amaçla kullanılabilir. Sularda biyokimyasal olarak parçalanmayan (zor parçalanan) pek çok organik madde - humik maddeler, lignin sulfonatlar, deterjanların parçalanma ürünleri gibi - vardır. Bu maddeler çoğu zaman karakteristik bir UV absorpsiyonu gösterirler. Bu organik maddelerin önemli bir kısmı, C=C, C=O ve C=N bağlarına sahiptirler ve 200 – 400 nm arasındaki elektromanyetik ışınımı az veya çok absorplarlar. Bu maddelerin çoğunluğu 254 nm'ye yakın absorpsiyon maksimumlarına sahiptir. SAK₂₅₄ parametresi ile incelenebilecek maddeler şöyle sıralanabilir: Humik maddeler, protein bileşikler, aminoasitler, karbonik asitler, ketonlar, fenoller ve diğer aromatik bileşikler. SAK₂₅₄, ön işlem gerektirmemesi, kimyasal madde kullanımı olmaması, ölçüm için kullanılan cihazın (UV-spektrofotometre) ucuz olması, analizin basit olması ve çok kısa sürede yapılabilmesi avantajları ile bir toplam parametre için istenilen özelliklerin büyük çoğunluğuna sahiptir.

Bu çalışmada, model olarak seçilen organik kirleticilerin (pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddeleri) tekli ve çoklu çözeltilerinde SAK₂₅₄ toplam parametresinin

uygulanabilirliği araştırılmıştır. Byolece ucuz ve zahmetsiz olan bu yöntemin evre kirliliği belirlemelerinde daha etkin, yaygın ve çok yönlü kullanımına katkıda bulunulmuştur. Bu amaçla, SAK₂₅₄ ile organik madde tayininde klasik toplam parametreler olan KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı karşılaştırılarak  toplam parametre arasındaki ilişkiler irdelenmiş, aralarındaki oranlar belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, parametreler ölçüm hassasiyetleri açısından değerlendirilmiştir. SAK₂₅₄ parametresinin organik madde giderim prosesleri esnasında KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı parametreleri yerine kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek amaçıyla adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Çalışma sırasında organik maddelerin tekli ve çoklu zelteleri, yeni geliştirilmiş, mikroporöz özelliğe sahip adsorpsiyon reçineleriyle doldurulmuş kolonlardan geçirilerek kolon (sürekli sistem) alışmaları yapılmıştır. Farklı giriş konsantrasyonlarında yapılan denemelerde SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı lmleri ile kırılma eğrileri çizilmiştir. Ayrıca kesikli (batch) alışmalarda SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı lmleri yapılarak adsorpsiyon izotermeleri çizilmiştir. Adsorpsiyon uygulamalarında elde edilen oranlar, çalışmanın ilk kısmındaki oranlar ile karşılaştırılmıştır. Byolece SAK₂₅₄ parametresinin KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı parametreleri ile ilişkileri belirlenmiştir. SAK₂₅₄'n organik madde gideriminde bu iki parametreye alternatif olarak etkin bir biçimde kullanımının uygun olup olmadığı ve adsorpsiyon modellemelerinde kullanılıp kullanılamayacağı ortaya konulmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. ORGANİK MADDELER

Organik maddeler, C yanında H, O, N, S, P, F, Cl, Br ve I elementlerinden bir veya birkaçını içeren kimyasal maddelerdir. Bunlar çevrede doğal olarak veya insan aktiviteleri sonucunda bulunurlar.

Bataklıklardaki, göl ve nehirlerdeki sarı-kahverengi renk, organik maddenin bulunuşunun açık bir kanıtıdır. İster dünyanın uzak bir köşesindeki derin bir gölden ister okyanustan alınsın “Berrak” su bile az da olsa organik madde konsantrasyonu (1–3 mg/L) içerir.

Suda bulunan doğal organik maddeler, öncelikle bitki ve/veya mikrobiyal kalıntılardan ileri gelir. Toprakta bitkiler yetişir, yaprak dökerler ve toprağın üst tabakalarında köklerini, yüzeyinde artıklarını bırakarak ölürler. Toprakta büyüyen mikroorganizmalar öldüklerinde biyokütleleri toprağın organik içeriğine katılır. Toprakta oluşan organik madde kalıntıları orijinal veya kimyasal olarak değişmiş formlarında topraktan sucul ortama geçebilirler. Çözünmüş ve partiküler organik maddeler; yağmur suları ve topraktan süzülme ile nehirlere, göllere, okyanuslara ve yeraltısularına karışır. Özellikle küçük karasal sularda; karasal kaynaklı organik madde, toplam organik maddenin önemli bir kısmını oluşturur.

Organik madde suda da üretilir. Doğal veya yapay sulak alanlar basit örneklerdir. Bataklık zemininin üst tabakası farklı oksidasyon basamaklarındaki organik maddelerin çoğunu içerir ve indirgenmiş maddeler suya çözünmüş veya partiküler formda karışır. Nehirler, göller ve okyanuslar gibi diğer su ortamları, sucul bitkilerin ve hayvanların

yaşamaları için ortam sağlar ve bunların organik kalıntıları sucul sistemin bir kısmını oluşturur. Mikroorganizmalar çevresel koşullara bağlı olarak toprakta olduğu gibi sucul ortamda da büyük miktarda bulunur. Örneğin algler, fotosentetik organizmalardır ve güneş ışığına ve oksijene ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle suyun yüzeye yakın tabakalarında büyürler. Bakteriler ve diğer mikroorganizma türleri özellikle sedimentlerde bol miktarda bulunurlar. Tüm mikroorganizmalar büyümek ve çoğalmak için bir nütrient stokuna ihtiyaç duyarlar. Yaşam süreçleri boyunca değişik bitki ve mikroorganizmalar suya bazı ürünlerini bırakırlar. Mikroskobik hayvanlar da vücutlarından çözülmüş organik maddeler salarlar. Geniş ölçekte sudaki mikrobiyal aktivitenin %10'unun çözülmüş organik madde üretimi için harcandığı tahmin edilmektedir.

Daha büyük bitki ve hayvanların ölümünden kaynaklanan organik kalıntılar – mikrobiyal biyokütle gibi - bozunma ve yeni ürün prosesleri ile kimyasal olarak değişirler. Değişmiş organik türleri oluşturan reaksiyonların çoğu topraktaki veya sudaki mikroorganizmalar aracılığıyla gerçekleşir. Bozunma ve sentez ile oluşan organik türlerin bir kısmı çözülmüş veya partiküler halde suya geçer.

Sudaki organik maddeler sadece doğal kaynaklı değildir. İnsan faaliyetleri sonucu doğaya pek çok organik madde karışır. Bu organik maddeler; evsel atıksular veya kâğıt endüstrisi atıksuyu gibi tam olarak tanımlanamamış atıksuların doğrudan veya arıtıldıktan sonra nehirlere, göllere ve denizlere deşarjı ile suya karışabilirler. Büyük hacimli atıksuların bu şekilde deşarj edilmesinin yanı sıra spesifik organik kimyasalların kullanılmasıyla zirai kimyasallar, ilaçlar ve endüstriyel proseslerin ürünleri ve/veya yan ürünleri sulara karışır.

Doğal kaynaklı organik madde ile insan faaliyetlerinden kaynaklanan organik maddelerin arasındaki ayırım her zaman kolay değildir. Örneğin; yaprakların çürümesinden kaynaklanan organik ürünler açık bir şekilde doğal organik madde sınıfına girerken, bir deterjan üretim tesisinden atıksuya karışan Nitrilotriasetik asit (NTA) kesinlikle insan kaynaklı organik madde sınıfına dâhildir. Ancak bu kadar açık bir ayırım yapılamayan durumlar da vardır. Triklormetan (kloroform) sadece endüstriyel prosesler ile üretilebildiğini kabul ettiğimiz bir klorlu hidrokarbondur. Ancak doğal reaksiyonlar sonucunda her yıl milyonlarca ton triklormetan üretildiği ispatlanmıştır.

Gerçekte 1500 den fazla klorlu organik bileşik, yaşayan organizmalarda doğal ürün olarak saptanmıştır. Mono ve triklormetan ve 2,4,6-triklorfenol gibi düşük molar ağırlıklı bileşikler kadar daha yüksek molar ağırlıklı klorlu organikler de doğal olarak ortamda bulunabilir. Hem doğal hem insan kaynaklı olan organik maddeler önemli bir grup oluşturmaktadır. (Van Loon ve diğ., 2005)

Uzun yıllar sulardan kaynaklanabilecek sağlıkla ilgili tehlikelerin hastalık yapıcılardan, öncelikle patojen bakteri ve virüslerden ileri gelebileceğine inanıldı. Günümüzde ise suda organik bileşiklerin bulunmasının su kalitesini etkileyen önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Suda bulunan çeşitli organik kimyasallar istenmeyen tat ve kokulara neden olurlar. Endüstrileşmeye paralel olarak ortaya çıkan ürün paleti ve insan davranışları sonucunda sularda organik madde kirlilikleri hem artmakta hem de aşırı derecede çeşitlilik göstermektedir. Bu durum, suların içme ve proses amaçlı kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu ürünler arasında kimyasal yapıları nedeniyle son derece dayanıklı olan klorlu organik maddeler, tensidler, kompleks yapıcı maddeler ilk sıraları almaktadırlar. İçme suyunda saptanmış olan vinilklorür, benzen gibi organik kirleticilerin kanserojen oldukları bilinmektedir.

Sucul ortamda bulunan doğal ve insan kaynaklı organik maddeleri sınıflandıracak olursak:

1) Doğal olarak bulunan organik maddeler

Humik maddeler

Mikroorganizmalar

Algler

Bakteriler

2) Su kaynaklarının ticari ve/veya tarımsal olarak kirlenmesi sonucu ortaya çıkan kirleticiler

Endüstriyel atıksular – fenoller, kompleks yapıcılar (EDTA, NTA gibi)

Kanalizasyon atıksuları – ilaç aktif maddeleri

Zirai faaliyetler – pestisit aktif maddeleri

3) Suyun arıtımı, dezenfeksiyonu ve iletimi sırasında ortaya çıkan organik kirleticiler

Dezenfeksiyon yan ürünleri - Trihalometanlar, bromoform

Kirlenmiş zeminden organik bileşiklerin sızması

Arıtma kimyasalları

Kaplama (zift, katran) ve plastik maddelerden sızma - Polisiklik aromatik bileşikler

Organik polimerler - Arıtma sonrası bir miktarı su ile taşınabilir.

Arıtma kimyasallarından gelecek kirlenme - Klor üretimi ve depolanmasında

kullanılan silindirlerin temizlenmesi için düzenli olarak kullanılan CCl_4 ,

dezenfeksiyon sırasında suya karışabilir.

Plastik boru kullanımı - Polimer plastiklerden monomerik safsızlıkların çözünmesi

- Boru bağlantı yapıştırıcılarından çözücülerin sızması

- Kirlenmiş zeminden plastik boru içine organik bileşiklerin

sızması (Meyer ve diğ., 1984).

Bu organik kirliliklerin çoğu suda çok iyi çözünürler, su ve toprakta hareketlidirler ve biyokimyasal olarak çok zor parçalanırlar veya hiç parçalanmazlar. Klasik arıtma yöntemleri bu organik kirlilikler için yetersiz kalmaktadır. Bu özellikleri sayesinde içme sularına kolayca ulaşabilirler (Frimmel ve diğ., 1999).

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından isim verilmiş yaklaşık 4 milyon organik kimyasal madde bilinmektedir. OECD'ye göre günlük yaşamda çoğu organik olmak üzere yaklaşık 70.000 sentetik kimyasal kullanılmaktadır (Ün, 2000).

Bunlar arasında pestisit ve ilaç aktif maddeleri, dayanıklı yapıları nedeniyle çevresel açıdan büyük önem taşımaktadırlar.

2.2. PESTİSİTLER

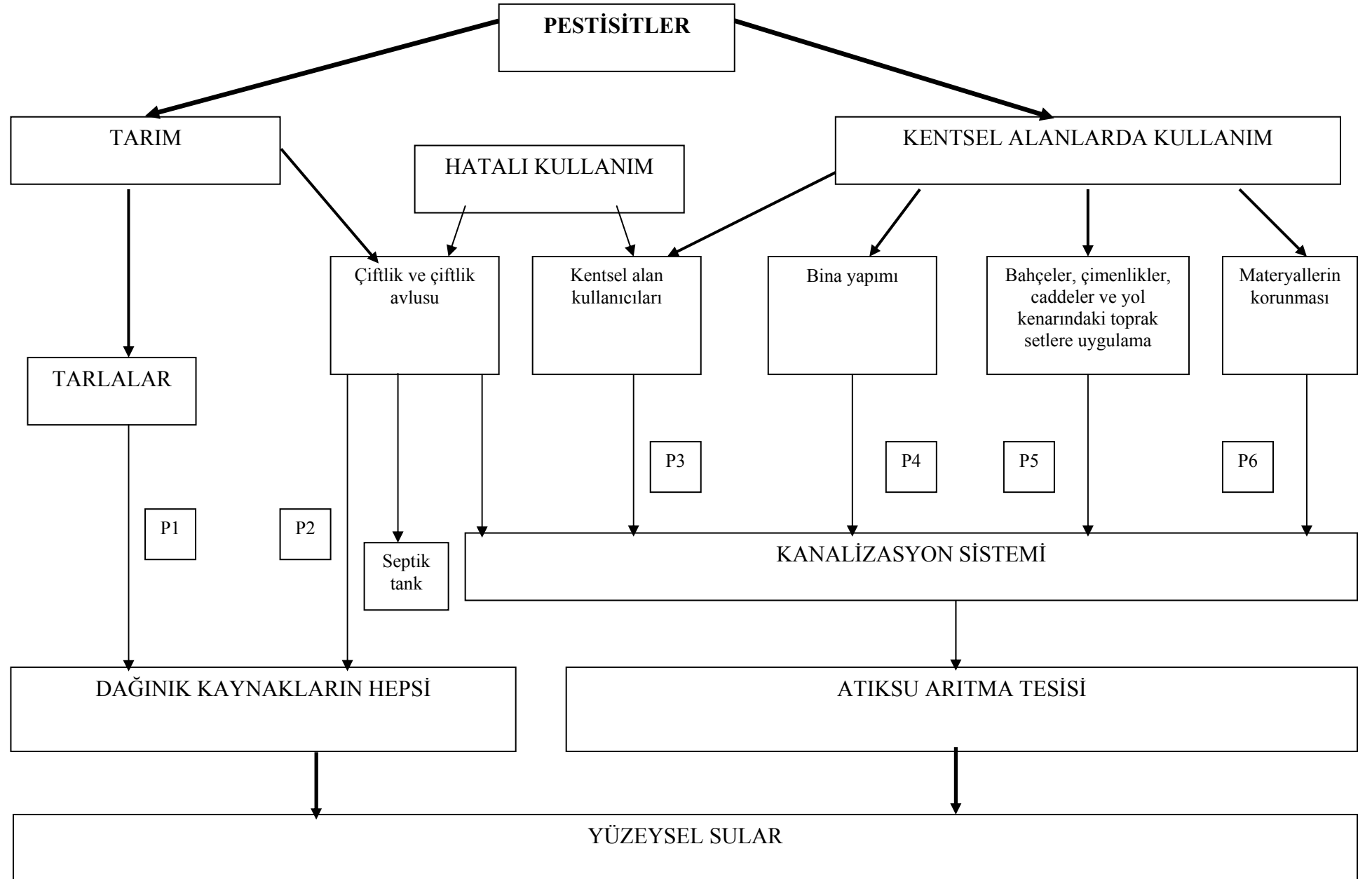
Pestisitler, zararlı böceklerin, kemirgenlerin, bitkilerin, yabancı otların ve diğer istenmeyen yaşam formlarının önlenmesi, yok edilmesi, uzak tutulması ve başka bir ifade ile kontrol edilmesi için kullanılan doğal veya sentetik maddelerin genel adıdır.

Pestisitlerin doğada bulunuşları ve insan hayatına etkileri, sulardan giderilmelerinin öneminin anlaşılması açısından önemlidir. Dünya nüfusunun giderek artması insanlığın en önemli sorunlarından biridir. Artan nüfusu besleyebilmek için ürünün hem artırılması hem de çeşitli hastalık ve zararlılardan korunması gerekmektedir. Hiç mücadele yapılmamış alanlarda %45 civarında ürün kayıpları meydana gelmektedir. Bu sorun tarımsal mücadele ilaçlarının (pestisitler) kullanımını kaçınılmaz kılmıştır. Ancak pestisitlerin gereğinden fazla ve tekniğine aykırı kullanılması sonucunda oluşacak kalıntılar insan sağlığını etkilediği gibi, hava, su ve toprakta birikim yaparak tüm ekosistemin zarar görmesine neden olmaktadır. Günümüzde pestisitlerin, özellikle DDT ve bozunma türevlerinin yerel olarak kullanılmamasına karşın, Kuzey Kutbundan Güney Kutbuna kadar ve doğada yaşayan en küçük mikroskobik canlıdan okyanustaki balinalara kadar bulaştığı bilinmektedir (Zeren, 1997).

Toprağa, bitkiye ve tohuma uygulanan pestisitler, maddenin fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak rüzgâr, yağmur gibi etkenlerle başka yerlere sürüklenirler. Bir bölümü buharlaşarak atmosferde kalıcı toksik madde birikimine neden olurken, bir bölümü de fotokimyasal parçalanma yolu ile toksik ya da toksik olmayan bileşiklere dönüşmektedir. Diğer bir bölümü toprakta tutulmakta, toprağı kirletmekte, toprak içinde kimyasal olaylar ve mikroorganizmalar tarafından mikrobiyolojik ve kimyasal parçalanma reaksiyonları vermektedir. Bir kısmı ise yağmur, sel ve kar suları ile topraktan sürüklenmekte; nehir, göl ve deniz sularını kirletmektedir (Yazgan, 1997). Pestisitlerin yüzeysel sulara ulaşmasında önemli uygulamalar ve izlediği esas yollar Şekil 2.1 de verilmiştir. Pestisitler, yüzeysel akış ve yüzeyin altından hidrolojik yollarla yüzeysel sulara ulaşırlar (P1). Zirai uygulamalar doğru yapılmazsa pestisit kirliliği göl ve nehirlere ulaşır (P2). Püskürtücülerin doldurulması, ölçme aletlerinin yıkanması, kullanılmış paketlerin atılması, sızıntı yapan püskürtücülerin kullanılması, püskürtücülerin yıkanması esnasında bu tarz kaçaklar meydana gelir. Ayrıca çiftlik avlularında depolanan pestisitlerden sızıntılar septik tanklara, kanalizasyona veya doğrudan yüzeysel sulara ulaşabilir. Kentsel alanlardaki kullanımlar da pestisitlerin yüzeysel sulara bulunmasına neden olur (P3–P6). Bahçıvanların dikkatsiz uygulamaları ve uygulama sırasında kullandıkları malzemeleri yıkamaları sonucu pestisitler kanalizasyona ulaşırlar. Cadde kenarlarındaki toprak setlerde, caddelerde ve çimenliklerde kullanılan pestisitler, yağmurlar sonucu kanalizasyona ulaşırlar. Binaların

dış cephelerinde mikroorganizma kaynaklı bozulmaları önlemek için kullanılan pestisitler de yağmurlar ile kanalizasyona karışır. İster birleşik kanalizasyon sistemi ister ayrı kanalizasyon sistemi olsun atıksu arıtma tesisinde arıtılmayan pestisitler yüzeysel sulara karışırlar (Gerecke ve diğ., 2002). Uygulama alanlarında çıkan çeşitli problemler sonucunda bitkiler tarafından bünyelerine alınarak bitkilerin yaprak ve meyvelerine geçen pestisitler buralarda birikme yapmaktadırlar. Bu toksik besinleri tüketen insan ve hayvanlarda akut ve kronik zehirlenme olaylarına rastlanmakta ve bünyede biriken pestisitler çeşitli hastalıklara neden olmaktadır (Yazgan, 1997). Toprak verimliliğini artırmada önemli bir rol oynayan solucanlar topraktan pestisit kalıntılarını doğrudan alacaklarından önemli zarar görürler. Pestisitlerle kirlenmiş nehir, göl ve deniz sularında yaşayan planktonlarda ve balıklarda pestisitler birikmekte ve bunları yiyen kuşlara, diğer hayvanlara ve insanlara geçmektedir. Pestisitlerin balıklara akut toksik etkilerinin yanı sıra büyüme oranlarına, çoğalmalarına ve dokularına da olumsuz etkileri vardır. Toksafen, Heptaklor, Endrin, Lindan gibi pestisitlerin balık, yengeç, karides popülasyonlarına öldürücü etkileri vardır. Yabani hayvanların ve kuşların dokularında biriken pestisit kalıntıları birikim seviyelerine bağlı olarak öldürücü etki yanında karaciğer, böbrek, üreme ve diğer organların işlevini tüm olarak durdurabilir ya da bozabilir. Bünyelerinde öldürücü olmayan pestisit kalıntısı bulunduran kuşlar ve böcekler; yırtıcı kuşlar ve diğer canlılar tarafından devamlı tüketilirse akut veya kronik zehirlenmeye neden olabilirler (Dikmen, 2001). Her ne kadar tek tek bileşenler için standartlar ve yönetmelikler mevcutsa da insanlar ve sucul yaşam pek çok pestisiti – ölçülebilen ve ölçülemeyen- içeren karmaşık bir kirletici karışımına maruz kalmaktadırlar. Bazı çalışmalar kimi pestisit karışımlarının, bileşenlerinin tek başına etkilerinden daha büyük biyolojik etkilerinin olduğunu göstermiştir (Porter ve diğ., 1999). Başka bir çalışma da dönüşüm ürünlerinin bileşenler kadar ve daha fazla toksik olabileceğini göstermiştir (Belfroid ve diğ., 1998).

Yerleşim bölgelerinde başka amaçlar için (madde koruma, saklama) kullanılan pestisitler atıksu arıtma tesislerindeki yetersiz arıtma sonucu %75 oranında yüzeysel sulara ulaşmaktadırlar (Gerecke ve diğ., 2002). Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan bazı çalışmalar yüzeysel su numunelerinin % 95'inden fazlasında, balık numunelerinin yaklaşık %85'inde ve tüm yeraltısuyu numunelerinin % 50'inde en az bir pestisit bulunduğunu göstermişlerdir. Yüzeysel su numunelerinin %70'inde 5 veya daha çok



Şekil 2.1 Pestisitlerin yüzeysel sulara ulaşmasında etkili olan uygulamalar ve izledikleri yollar (Gerecke ve diğ., 2002'den uyarlanmıştır).

pestisit bulunmuştur (Fuhrer ve diğ., 1999, Gilliom ve diğ., 1999, Gilliom ve diğ., 2001). Amerika Birleşik Devletleri'nde 1970'li yıllarda organoklorürlü pestisitlerin kullanımının yasaklanmasına rağmen balık ve sedimentlerdeki organoklorürlü pestisit konsantrasyonu hala potansiyel tehlike seviyesinde saptanmaktadır (Fuhrer ve diğ., 1999). Avrupa Çevre Ajansı EEA tarafından yayımlanan bir raporda 6 Avrupa Birliği üyesi, 6 aday ülke ve 8 EFTA ülkesinin yeraltısularında pestisit kirliliğinin tehlikeli seviyelerde olduğu saptanmıştır. İngiltere ve Galler'deki yüzeysel sularda bazı pestisitlerin bulunma eğilimleri incelenmiştir. Veriler kesin eğilimler göstermese de arıtılmadan içilmeleri durumunda sudaki bazı pestisitlerin tehlikeli konsantrasyonlarda olduğu görülmektedir (EEA, 2003).

2.2.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler genellikle kontrol ettikleri zararlı grubuna göre sınıflandırılırlar. Bir başka yöntem ise pestisitlerin içerdikleri kimyasal gruplara veya üretim metotlarına göre yapılan sınıflandırmadır.

Kimyasal pestisitler için organofosforlu, karbamatlı, organoklorürlü pestisitler örnek verilebilir. Defolyantlar (yaprak döktürücü), desikantlar (kurutucu), böcek gelişme düzenleyiciler ve bitki gelişme düzenleyiciler için de pestisit terimi kullanılabilir. Zararlı grubuna göre pestisitlerin bazı sınıfları aşağıdaki gibidir – Tablo 2.1 (U.S. EPA, 2005). Pestisitler toksisitelerine göre EPA tarafından sınıflandırılmışlardır. Tablo 2.2 ve Tablo 2.3 de insanlar ve ekoloji için iki sınıflandırma verilmiştir.

2.2.2. Pestisitlerin Giderim Yöntemleri

Pestisitlerin giderimi için çok çeşitli yöntemler vardır. Toz aktif karbon filtrasyonu, granüler aktif karbon filtrasyonu ve ters ozmoz yöntemleriyle bazı pestisitlerin çok yüksek verimlerde giderildiği bilinmektedir. Ancak pek çok pestisit için bu yöntemler henüz incelenmemiştir. Uçucu pestisitler için en etkili yöntem havayla sıyırmadır. İlave bir maliyet istemediği için en yaygın kullanılan giderim yöntemi ise toz aktif karbonla filtrasyondur. EPA tarafından yayınlanan bir raporda bazı pestisitlerin (Atrazin, Simazin, Metribuzin, Alaklor, Metolaklor, Linuron, Karbofuran) çeşitli metotlarla giderimi incelenmiştir. Koagülasyon metodu ile yapılan çalışmalarda giderim çok

Tablo 2.1 Zararlı Grubuna Göre Pestisit Sınıfları (U.S. EPA, 2005)

Pestisit Sınıfı	Etki Alanı
Algisitler	Göllerdeki, kanallardaki, yüzme havuzlarındaki, su tanklarındaki ve diğer yerlerdeki algleri kontrol eder.
Antimikrobiyeller	Mikroorganizmaları öldürür – bakteri ve virüsler gibi.
Kirlenmeyi Engelleyici Maddeler	Suyun altındaki yüzeylere – tekne altı gibi – tutunan organizmaları kaçırmaya veya öldürür.
Atraktanlar	Zararlıları kendine çeker (örneğin bir böceği veya kemirgeni bir kapana çekmek için) -ancak bir yiyecek atraktan olarak kullanıldığında pestisit olarak sayılmaz.
Biyopestisitler	Hayvanlar, bitkiler, bakteriler ve bazı minerallerden elde edilen pestisitlerdir.
Biyositler	Mikroorganizmaları öldürürler.
Dezenfektanlar	Cansız nesnelere hastalık oluşturan mikroorganizmaları durdurur veya öldürür.
Fungisitler	Mantarları öldürür.
Fumigantlar	Binalardaki veya topraktaki zararlıları yok etmek için gaz veya buhar halinde kullanılan pestisitler.
Herbisitler	İstenmeyen bitki veya yabancı otları öldürür.
İnsektisitler	Böcekleri ve diğer artropotları öldürür.
Akarisitler	Bitki ve hayvanların üzerinde beslenen akarları, keneleri öldürür.
Mikrobiyel Pestisitler	Böcek ve diğer mikroorganizmalar gibi zararlılarla mücadelede, önlemede ve yok etmede kullanılan mikroorganizmalar.
Mollusitler	Salyangoz ve kabuksuz sümüklü böcekleri öldürür.
Nematisitler	Nematodları (Bitki köklerinde beslenen solucanımsı mikroskopik organizmalar) öldürür.
Ovisitler	Böceklerin ve kenelerin yumurtalarını öldürür.
Feromonlar	Böceklerin çiftleşme davranışlarını bozmak için kullanılan biyokimyasallar.
Repellent	Böcekler – sivrisinekler gibi- ve kuşlar dahil zararlıları kovar.
Rodentisit	Kene ve diğer kemirgenleri kontrol eder.

Tablo 2.2 İnsanlar İçin Risk (Information Ventures, 1995).

Sınıf	Uyarı Kelimesi	İdari İzleme			Tehlike	
		Ağızdan (mg/kg)	Deri Yoluyla (mg/kg)	Solunum Yoluyla (mg/kg)	Gözde Tahriş	Deride Tahriş
I	TEHLİKE Zehir	0 – 50	0 – 200	0 – 0,2	Korozif: 7 gün içerisinde geri dönüşsüz kornea opaklığı	Korozif
II	UYARI	> 50 – 500	> 200 – 2000	>0,2 - 20	7 gün içerisinde geri dönüşlü kornea opaklığı; tahriş 7 gün sürer.	72 saat içerisinde şiddetli tahriş
III	DİKKAT	> 500 – 5000	> 2000 – 20.000	> 2 - 20	Korneal opaklık oluşmaz, tahriş 7 gün içinde geçer	72 saat içerisinde orta derece tahriş
IV	YOK	> 5000	> 20.000	> 20	Tahriş oluşmaz.	72 saat içerisinde hafif veya önemsiz tahriş

Tablo 2.3 Ekotoksikolojik Sınıflar (Information Ventures, 1995).

Toksosite Sınıfı	Memeli (Akut ağızdan alım)* mg/kg	Kuş (Akut ağızdan alım)* mg/kg	Kuş (Beslenme)** ppm	Sucul Organizmalar*** ppm
Çok yüksek toksik	< 10	< 10	< 50	< 0,1
Yüksek toksik	10 – 50	10 – 50	50 – 500	0,1 – 1
Orta toksik	51 – 500	51 – 500	501 – 1000	> 1 – 10
Hafif toksik	501 – 2000	501 – 2000	1000 – 5000	> 10 – 100
Pratikte toksik değil	> 2000	> 2000	> 5000	> 100

* Dozlar test hayvanların vücut ağırlıkları esas alınarak verilmiştir.

** Beslenmedeki konsantrasyon. Hayvanın vücut ağırlığından bağımsızdır.

Çevresel maruz kalmanın ölçüsüdür.

*** Sudaki konsantrasyon. Hayvanın vücut ağırlığından bağımsızdır.

Çevresel maruz kalmanın ölçüsüdür.

düşüktür veya görülmemiştir. İyon değiştiricilerle yumuşatma yönteminde Karbofuran maddesinin tamamı giderilirken diğer pestisitlerde giderim gözlenmemiştir. Alaklor maddesinin kimyasal oksidasyonla giderim çalışmalarında ozonla oksidasyonda % 75–97 giderim görülürken; hidrojenperoksit, potasyumpermanganat ve klordioksitle giderim elde edilememiştir. Klorlama ile oksidasyonda pestisitlerde giderim ya çok düşüktür ya da yoktur. Toz aktif karbonla adsorpsiyonda Atrazin için giderim yüzdesi % 28–87 ve Alaklor için % 33–94 arasında değişmektedir. Granül aktif karbonla yapılan çalışmalarda en yüksek giderim % 72 ile Alaklor için elde edilmiştir. Ultrafiltrasyon ile giderimde organoklorürlü pestisitlerle tam giderime ulaşılmıştır. Dört farklı membranla yapılan nanofiltrasyon çalışmalarında Diuron maddesinde % 90, Atrazin ve Simazin maddelerinin % 90'dan fazla giderim görülmüştür. En yüksek giderim % 95 ile Bentazon maddesinde elde edilmiştir (U.S.EPA, 2001). Elektrokimyasal ve fotokimyasal metotlarla pestisit giderimi çalışmaları da vardır. Aaron ve Oturan, 2001, elektrokatalizle Fenton reaktifi (H_2O_2/Fe^{3+}) oluşturulması ve indirekt fotoliz (H_2O_2 ve H_2O_2/Fe^{3+}) ile klorfenoksi herbisitler ve aromatik pestisitlerin giderilmesinin mümkün olduğunu göstermişlerdir.

2.2.3. Pestisit Tayin Yöntemleri

Genel olarak pestisitler gaz kromatografik metotlarla tayin edilirler. Örneğin; 2,4-D için EPA 555 Metodu HPLC ile, EPA 515 1 Metodu ise GC ile ölçüm esasına dayanır. MCPA, EPA 555 Metodu ile HPLC de ölçülür. Metalaksil EPA 8270, EPA 5252 ve APHA 6410 B ile sıvı / sıvı ekstraksiyonunu takiben GC-MS ile ölçülür. Pestisitlerin ölçümünde standart metotların yanı sıra çeşitli pestisit grupları için yeni metotlar

geliştirmeye yönelik çalışmalar vardır. Manjubbashini ve diğ., 2003, karbaril pestisitleri için spektrofotometrik bir yöntem önermişlerdir.

2.2.4. Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddeleri ve Özellikleri

Çalışmada iki herbisit (MCPA ve 2,4-D), iki fungusit (Metalaksil ve Thiram) ve bir insektisit (Asefat) kullanılmıştır. Bu pestisit aktif maddelerinin kullanımları, çevrede bulunuşları ve etkileri aşağıda anlatılmıştır.

2.2.4.1. MCPA (4-klor-2-metilfenoksiasetik asit)

MCPA, tahıllardaki, otlaklardaki, ağaçlardaki ve çimlerdeki senelik ve uzun ömürlü yabancı otların kontrolü için kullanılan bir fenoksi herbisittir. Çözünürlüğü yüksektir ve yüksek hareketliliği sayesinde topraktan sızabilir. MCPA sıklıkla tuz veya ester formülasyonları halinde kullanıldığı gibi diğer pestisit aktif maddeleri ile bir arada da kullanılır –örneğin 2,4-D, 2,4-DB, MCPP, MCPB (PMEP, 1993, EXTOUNET, 1996). Yılda yaklaşık 2,1 milyon kg MCPA aktif maddesi yaklaşık 50.000 km² tarım amaçlı olan ve olmayan alana uygulanmaktadır. Bir yılda yaklaşık 0,6 milyon kg aktif madde sadece çimler için kullanılmaktadır (U.S.EPA, 2004). OECD'nin raporlarına göre herbisitler dünya çapında toplam pestisit üretiminin yaklaşık %46'nı (1993 verilerine göre) oluşturur. Herbisitler içinde asitler Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri'nde en çok kullanılanlardır (Lagana ve diğ., 2002, Grabinska-Sota ve diğ., 2003).

Tablo 2.4 MCPA'nın EPA Tehlike Sınıfı (EXTOUNET, 1993).

Toksisite Sınıfı	Sınıf III
Toksisite Derecesi	Hafif toksik
İşareti	TEHLİKE
MCL	Yok
ADI	Yok

Topraktaki mikroorganizmalarca hızla parçalanan MCPA ve formülasyonlarının dayanıklılığı düşüktür ve yarılanma ömrü 14 günle 1 ay arasında değişir (PMEP, 1993, EXTOUNET, 1996, Kamrin, 2000). Fenoksi herbisitlerin ticari satış formu çoğunlukla esterleri, tuzları ve aminleri halinde de olsa serbest asit formları aktif maddeleridir ve bitkilere etkisi vardır (Grabinska-Sota, 2003). Toprağın organik içeriği MCPA'nın dayanıklılığını büyük ölçüde etkilemektedir. Toprağın organik içeriğinin yüksek, nem oranının ve mikrobiyal aktivitenin düşük olması MCPA'nın yarılanma ömrünü uzatır.

MCPA toprak türlerinin çoğundan sızar. MCPA, sucul mikroorganizmalarca 2 hafta içinde tamamen parçalanabilir. Ancak Missouri kaynak sularında saptanan MCPA, EPA tarafından yeraltısuları için potansiyel kirletici kapsamına alınmıştır. Kanada'da yetmişli yıllarda yapılan izleme çalışmalarında pek çok yüzeysel suda ve yeraltısuyunda saptanmıştır (PMEP, 1993, EXTTOXNET, 1996, Kamrin, 2000). Almanya'da 1997–1998 yılları arasında yapılan ölçümlerde MCPA konsantrasyonu 0,06 – 4,17 µg/L arasında bulunmuştur (Müller, 2002). Reddersen (2004) Berlin'deki arıtma tesislerinin çıkışında yaptığı ölçümlerde maksimum 40 ng/L MCPA konsantrasyonu saptamıştır. Cessna ve diğ. (2001) tarafından Kanada'da yapılan bir çalışmada MCPA'nın içme suyundaki konsantrasyonunun ara sıra direktiflerdeki değerden yüksek çıktığı belirtilmiştir. Tatlı sudaki konsantrasyonun; tatlı su sucul yaşam esaslarında verilen sınır değerlerini sık sık aştığı saptanmıştır.

MCPA av kuşları için orta toksik, tatlısu balıkları içinse hafif toksiktir. Omurgasızlar, haliç ve deniz organizmaları için toksik değildir. Arılarla yapılan çalışmalarda da toksik etki gözlemlenmemiştir. Hafif toksik özellikte olmasına rağmen şiddetli göz tahrişine neden olduğu için TEHLİKE işareti taşır. İnsanlarda çok yüksek miktarda akut zehirlenme ile ortaya çıkan belirtiler; seğirme, çekme, spazm, ağız akıntısı, düşük kan basıncı ve bilinç kaybıdır. Sıçanlar için LD₅₀ oranı 700–1330 mg/kg iken fareler için 550–800 mg/kg'dır. İnsanlar için tahmin edilen LD₅₀ dozu 250–450 mg/kg'dır. Farelerde uzun süreli yapılan çalışmalarda artan dozlarda kilo kaybı, böbrek ve ciğerlerde değişiklikler ve çok yüksek dozda ölüm gözlemlenmiştir. Değişikliklerin görüldüğü dozlar LD₅₀ dozunun altındadır. Bu nedenle düşük dozlu maruz kalmalar kronik toksisiteye neden olabilirler. MCPA'nın etilester formu hayvanlarda teratojenik etkilere yol açmıştır. Normal şartlar altındaki dozlar teratojen ve kanserojen etkiye neden olmazlar. Ancak düşük bir mutajen etkiden bahsedilebilir (PMEP, 1993, EXTTOXNET, 1996, Kamrin, 2000). MCPA'nın EPA tehlike sınıfı Tablo 2.4'de verilmiştir.

2.2.4.2. 2,4-D (2,4-diklorfenoksiasetikasit)

2,4-D, dünya çapında yabancı otlarla mücadelede en yaygın kullanılan herbisittir. Elli yıldan uzun bir süredir kullanılmaktadır. Klorlanmış fenoksi bileşiği olan 2,4-D; geniş yapraklı yabancı otların pek çok türünün kontrolünde kullanılır. 2,4-D ile tuz, amin ve

ester formülasyonu hazırlanabilir. “2,4-D” ifadesi toplu olarak asit, tuz, amin ve ester formlarını kapsar. Bu formlar, çözünürlük ve uçuculuk açısından birbirinden farklıdır. Amin tuzları dışındaki formlar suda çok az çözünürler. 2,4-D nin amin ve ester formlarının sağlığa etkileri ve çevredeki davranışları asit formundan farklıdır. Ancak 2,4-D ester ve aminleri, çoğu zaman asit formuna dönüşmek üzere hızla parçalanmaktadır (U.S. EPA, 2004, PMP, 1993, Information Ventures, 1999). Bu bileşen tarım, çayır ve otlak uygulamalarında, orman yönetiminde, ev ve bahçe uygulamalarında sucül bitki örtüsünün kontrolünde kullanılır. Vietnam Savaşı’nda kullanılan Turuncu Ajan (Agent Orange) maddesinin büyük bir kısmını (yaklaşık %50) 2,4-D oluşturur. (PMP, 1993, Information Ventures, 1995, EXTNET, 1996, Kamrin, 2000).

1982 yılında 2,4-D üretimi 21.10^6 kg civarında gerçekleşmiştir. 1991 verileri bu üretim miktarının sadece 2270 kg arttığını göstermektedir. EPA’nın Toksik Kimyasal Yayılma Envanteri’ne göre 1987–1993 yılları arasında toprak ve suya toplamda 53.000 kg’dan fazla 2,4-D karışmıştır. Bu yayılmalar esas olarak şeker kamışı ile ilgili endüstrilerden (rafineriler hariç) olmuştur. En geniş yayılma Hawaii’de gerçekleşmiştir. EPA yönetmeliğine göre 2,4-D konsantrasyonu 0,5 ppb’nin üzerine çıkarsa arıtım yapılmalıdır. MCL değeri olan 70 ppb’nin üzerine çıktığında ise halk uyarılmalıdır (U.S.EPA, 2005a). Almanya’da 1997–1998 yılları arasında yapılan ölçümlerde 2,4-D konsantrasyonu 0,05–0,19 µg/L arasında bulunmuştur (Müler, 2002). Reddersen (2004) Berlin’deki arıtma tesislerinin çıkışında ve yüzeysel sularda yaptığı ölçümlerde sırasıyla maksimum 70 ng/L ve 30 ng/L konsantrasyonunda 2,4-D saptamıştır. Cessna ve diğ. (2001) tarafından Kanada’da yapılan bir çalışmada 2,4-D’nin sulardaki konsantrasyonunun içme suyu direktifleri ve tatlı su sucül yaşam esaslarında verilen sınır değerlerinin üzerinde sıklıkla saptandığı belirtilmiştir. 2,4-D, Türkiye’de en çok kullanılan beş herbisitten biridir. 2002 yılında herbisit tüketimindeki payı % 33,62’dir (Delen ve diğ., 2005).

2,4-D’nin topraktaki dayanıklılığı düşüktür. Topraktaki mikroorganizmalar sayesinde yarı ömrü 7 günden azdır. Yeraltısuyuna geçişi ancak düşük organik içerikli iri taneli kum topraklarda mümkündür (U.S.EPA, 2005a). Buna rağmen EPA’nın topraktan sızabilecek maddeler listesinde yer alır (PMP, 1993). Genel olarak sızıntı 2,4-D’nin

asit veya amin tuzları formunda gerçekleşir (U.S.EPA, 2005a). Mikroorganizmalar sucul ortamda 2,4-D'yi hızla parçalar. Artan nütrient miktarı ve çözülmüş organik karbon 2,4-D'nin sucul ortamdaki yarı ömrünü kısaltır. 2,4-D, hareketli ve oksijen içeren sularda hızla parçalanırken durgun sularda 6 ay sonra dahi kalıntıları bulunabilir. Sudaki ve topraktaki kısa yarı ömrüne rağmen Amerika Birleşik Devletleri'ndeki ve Kanada'daki yeraltısuyu kaynaklarında 2,4-D saptanmıştır. Yüzeysel sularda da çok düşük konsantrasyonları bulunmuştur.

Tablo 2.5 2,4-D'nin EPA Tehlike Sınıfı (EXTOXNET, 1993).

EPA – Toksikite Sınıfı (dietilamin tuzu için)	Sınıf III – oral Sınıf I – göz
Toksikite Derecesi (dietilamin tuzu için)	Hafif toksik-oral Aşırı toksik-göz
İşareti	TEHLİKE-ZEHİR
MCL	0,07 mg/L
ADI	0,3 mg/kg/gün

2,4-D normal bitki büyüme sürecini engeller. Yapraklar, kök ve gövde tarafından alınan 2,4-D genellikle dayanıklı değildir. Memeliler tarafından alınan 2,4-D neredeyse tamamen absorbe edilir ve hemen hemen tüm doz idrar ile atılır. (PMEP, 1993, EXTOXNET, 1996, Kamrin, 2000).

2,4-D av kuşları için hafif derecede toksik, kuşlar için hafif-orta derecede toksiktir. LD₅₀ değeri yaban ördekleri için 1000 mg/kg, sülünler için 472 mg/kg, güvercin ve bıldırcınlar için 668 mg/kg'dır. 2,4-D'nin ester ve dietilamin tuzları, balıklar (LC₅₀ = 0,3–2840 ppm) ve özellikle omurgasızlar (LC₅₀ = 0,1–100 ppm) için yüksek derecede toksiktir. Bal arılarının yaşam süreleri düşük miktarlarda uzarken, orta miktarlarda kuluçka evreleri kötü etkilenmektedir. (PMEP, 1993, Information Ventures, 1995, EXTOXNET, 1996). 2,4-D'nin asit formu hafif-orta derecede toksik sınıfına girer. Ağızdan alımda LD₅₀ değeri sıçanlar için 375–666 mg/kg, fareler için 370 mg/kg ve gine domuzu için 320–1000 mg/kg'dır. Uzun süreli solunum sonucunda insanlarda öksürme, yanma, baş dönmesi ve geçici kas koordinasyonu kaybına yol açar (PMEP, 1993, EXTOXNET, 1996). Deri yoluyla absorpsiyon sonucunda sinir sistemi geri dönüşsüz şekilde zarar görür. Büyük miktarda 2,4-D'ye maruz kalındığında zehirlenme sonucu 1-2 gün içinde ölüm gerçekleşir. Düşük dozlar birkaç ay sürecektir kas problemlerine yol açarlar. Bu nedenle ürünün üzerinde TEHLİKELİ uyarısı bulunur

(PMEP, 1993, Information Ventures, 1995). 2,4-D'nin EPA tehlike sınıfı Tablo 2.5'de verilmiştir. Uzun süreli çalışmalarda sıçanların yüksek miktarlarda 2,4-D'den etkilenmedikleri görülmüştür. Daha düşük konsantrasyonlarda köpekler ölmüştür. Tedavi amaçlı olarak bir insana 32 gün boyunca verilen toplam 16,3 g, uyuşukluğa sebep olmuştur ve koordinasyon bozukluğu, zayıf refleksler ve tuvaletini tutma zorlukları gözlemlenmiştir. Yüksek dozlarda, doğumda kusurlara neden olabilir. Ancak tahmin edilen yayılma dozlarında insanda teratojenik etkiler beklenmemektedir. 2,4-D insanlar için mutajen değildir (PMEP, 1993, EXTOWNET, 1996).

2.2.4.3. Metalaksil [*Metil-N-(metoksiasetil)-N-(2,6-ksil)-DL-alaninat*]

Metalaksil, tropik ve subtropikal ürünler için toprak patojenlerinin kontrolünde ve tohumlar için küf kontrolünde sprey karışımlarda kullanılan bir benzonoid fungusittir. Metalaksil, farklı gıda ürünlerinde, tütün, süs bitkileri, kozalaklı ağaçlar ve çimlendirme uygulamaları için kullanılabilir.

Metalaksil'in topraktaki ortalama yarı ömrü 70 gündür. Güneş ışığı ile daha hızlı parçalanır. Sudaki çözünürlüğü yüksektir ve toprakta çok zayıf sorplanır. Kumlu topraktan hızla sızar. Uzun dayanıklılık süresi bu özellikleri ile birleşince yeraltısuyunun kirlenmesinde tehlike oluşturur. Geniş çaplı bir çalışmada Amerika'da pek çok eyalette Metalaksil yeraltısularında 0,27µg/L–2,3mg/L konsantrasyonlarında bulunmuştur. Sudaki yarı ömrü 4 haftadan uzundur. Bu süre güneş ışığı ile 1 haftaya düşer. Madde, bitkiler tarafından yapraklar ve gövde ile alınır.

Metalaksil, kuşlar ve tatlı su balıkları için toksik değildir. Balıkların yenebilen kısımlarında Metalaksil birikmesi eğilimi vardır. Ancak ortamdaki konsantrasyonun 7 katından fazla birikmemektedir ve Metalaksil içermeyen bir su ortamına konulduğunda biriken Metalaksil hızla giderilmektedir. Bal arıları için toksik değildir. Sıçanlar için ağızdan alımda LD₅₀ 669 mg/kg iken deri yoluyla alımda LD₅₀ 3100 mg/kg'dan büyüktür. Bu rakamlar Metalaksil'in hafif toksik olduğunu gösterir. Uzun süreli uygulamalarda yüksek konsantrasyonlarda köpeklerin etkilendikleri görülmüştür. Metalaksil maddesinin teratojen, mutajen ve kanserojen etkisi yoktur (PMEP, 1993, EXTOWNET, 1996, Kamrin, 2000). EPA tehlike sınıfı Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6 METALAKSİL'in EPA Tehlike Sınıfı (EXTOXNET, 1993).

EPA – Toksikite Sınıfı	Sınıf III
Toksikite Derecesi	Hafif toksik
İşareti	DİKKAT
MCL	Yok
ADI	0,03 mg/kg/gün

2.2.4.4. Thiram (Tetrametilthiram disülfür)

Thiram, tarlada ürünün zarar görmesini ve toplanmış ürünün depolama ve taşıma esnasında kötüleşmesini önlemek için kullanılan bir dimetil ditiyokarbamat fungusittir. Dolayısıyla tohum koruyucu olarak ve meyve, sebze, süs bitkileri ve çim tohumlarını birçok mantar hastalığından korumak için kullanılır. Ayrıca meyve ağaçlarını ve süs bitkilerini tavşanların, kemirgenlerin ve geyiklerin zararlarından korumak için hayvan kovucu olarak kullanımı vardır. Thiram; toz, akışkanlaşabilen ve ıslanabilen toz, suda dağılabilen granüller ve suda süspansiyon formlarında bulunur. Diğer fungusitlerle de bir arada kullanılabilir. İnsanlardaki yaralarda; örneğin güneş yanığı, deriye doğrudan uygulama veya sabunun içinde bir bileşik şeklinde bakterisit olarak da kullanılır (PMEP, 1993, EXTOXNET, 1996). Amerika'da yılda yaklaşık 75.000 kg Thiram, 142 milyon m² lik alandaki çilek, elma ve şeftaliye uygulanmaktadır. Bir yılda yaklaşık 286 ton Thiram 1,3 milyar kilogram tohumun korunması için kullanılmaktadır (U.S.EPA, 2004). Thiram, Türkiye'de en çok kullanılan beş fungusitten biridir. 2002 yılında fungusit tüketimindeki payı % 5,58 dir (Delen ve diğ., 2005).

Thiram düşük–orta dayanıklılığa sahiptir. Killi veya yüksek organik madde içeren topraklarda hemen hemen hareketsizdir. Suda çok az çözüdüğü ve toprak partiküllerine adsorplanma eğilimi kuvvetli olduğu için yeraltısuyu kirliliğine yol açması beklenmemektedir. Topraktaki yarılanma ömrü toprağın türüne göre değişmektedir. Kumlu toprakta bu süre 2 ay iken kompost toprağında 1 haftadır. Thiram toprakta mikrobiyal faaliyetlerle veya asidik şartlarda hidroliz ile parçalanır. Suda ise özellikle asidik koşullarda hidroliz ve fotodegradasyonla hızla parçalanır.

Kuşlar için toksik olmayan Thiram maddesi balıklar için çok toksiktir. Alabalık için LC₅₀ değeri 0,13 mg/L iken sazan için 4 mg/L'dir. Thiram'ın sucul mikroorganizmalarda birikmediği kabul edilmektedir. Arılar için toksik değildir. Thiram, soluma ve yutma durumunda hafif toksik olduğu halde deri yoluyla alımda orta

toksiktir. Akut dozlarda insanlarda baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk, mide bulantısı, ishal ve diğer mide–bağırsak problemlerine yol açar. Sıçanlarda yüksek Thiram dozları kas koordinasyonunda bozukluğa, hiperaktiviteyi takip eden hareketsizlik, kas hareketlerinde kayıp, nefes alma zorluğu ve çırpınmalara sebep olmuştur. Hayvanların çoğu 2–7 günde ölmüştür. Thiram, gözleri, deriyi ve solunum sistemini tahriş eder. Kronik solunum veya cilt hastalıkları olan kişilerin Thiram’a maruz kalmış olma riskleri yüksektir. Kronik dozlarda; insanlarda akut toksisite belirtilerinin yanı sıra uyku hali, şaşkınlık, koordinasyon bozukluğu ve zayıf düşme gibi belirtiler görülür. Thiram, uzun süreler ve tekrar tekrar maruz kalma durumunda insanlarda alerji, gözlerde sulanma ve ışığa hassasiyete neden olur. Kanserojen ve mutajen etkiye neden olmayan Thiram; yüksek dozlar söz konusu olduğunda teratojen etkiye sebep olur (PMEP, 1993, EXTOUNET, 1996, Kamrin, 2000). Thiram’ın toksik özellikleri Tablo 2.7’de verilmiştir.

Tablo 2.7 THİRAM’ın EPA Tehlike Sınıfı (EXTOUNET, 1993).

EPA - Toksikite Sınıfı	Sınıf III
Toksikite Derecesi	Hafif - orta toksik
İşareti	DİKKAT
MCL	Yok
ADI	0,01 mg/kg/gün

2.2.4.5. Asefat (*O,S-dimetilasetilamidotiyofosfat*)

Asefat; meyve, sebze (örneğin patates ve şeker pancarı), asma ve şerbetçiotu yetiştiriciliğinde ve bahçecilikte (örneğin gül ve krizantem yetiştirilen yerlerde) sokan ve emen böceklerin pek çoğundan korunmak için kullanılır. Asefat; çözünebilir toz, sprey ve granül formülasyonlarda satılır.

Asefat’ın aerobik topraktaki yarı ömrü 3 günden azdır. Toprakta kuvvetli adsorplanmaz ve bitkiler tarafından alınır (EXTOUNET, 1996). Asefat, suda ve bitkilerde dayanıklıdır. Bitkilerdeki kalıntı 60 günde kaybolurken, suda uzun süre kalır (Information Ventures, 1995).

Toprak mikroorganizmalarına çok az veya hiç etkisi yoktur. Bitkilerin çoğu için toksik olmayan Asefat hassas bitkilerde bazı zararlara yol açabilir. Tatlı su balıkları ve sucul

omurgasız hayvanlar için toksik değildir. Av kuşları ve arılar için toksiktir. Arılar Asefat'a karşı çok hassastırlar; sprey uygulama sırasında çok dikkatli olunmalıdır.

Sıçanlarda akut ağızdan alımda LD₅₀ değeri 866–945 mg/kg iken deri yoluyla alımda LD₅₀ değeri 10.000 mg/kg'dır. Solunumla maruz kalmada toksisite orta seviyededir. İki yıllık denemeler sonunda köpek ve balıklarda depresyon gözlemlenmiştir. Bunun dışında kilo kaybı veya patolojik bir etki görülmemiştir. Köpeklerde yapılan 2 yıllık çalışmalar sonucunda teratojen, mutajen ve kanserojen etkiler gözlemlenmemiştir (EXTOXNET, 1996). Asefat'ın toksik özellikleri Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8 ASEFAT'ın EPA Tehlike Sınıfı (EXTOXNET, 1993).

EPA - Toksikite Sınıfı	III ve IV
Toksikite Derecesi	Hafif
İşareti	DİKKAT
MCL	Yok
ADI	0,005 mg/kg/gün

2.3. İLAÇ AKTİF MADDELERİ

Pestisitler klasik “öncelikli” kirletici olarak tanımlanabilirler. Pestisitlerin doğada bulunuşları ve canlı hayatına etkileri uzun yıllardır bilinmekte ve araştırılmaktadır. Ancak pestisitler büyük bir yapbozun sadece bir parçasıdır. Çevrede önceden bilinmeyen, tanınmayan, öngörülmeven veya şüpheli olmayan kimyasal kirleticilerden kaynaklanabilecek tehlikeler uzun süredir çevre bilimcilerin büyük ilgisini çekmektedir. Potansiyel çevre kirleticilerin daha fazla zarar vermeden erken tanımlanması ve araştırılması konusu çevreyi ve insan sağlığını korumada kritik önem taşımaktadır. İlaçlar (tedavi amaçlı ve yasadışı üretim dahil) ve kozmetik, yiyecek katkı maddeleri ve diğer kişisel bakım ürünleri, bunların metabolitleri ve dönüşüm ürünleri dünya çapında büyük miktarda kullanılırlar. Çoğunun miktarı pestisitler ile eşittir. Piyasaya sürekli yeni ilaçların girişi mevcut geniş kimyasal sınıfını sürekli artarak büyütmektedir. Doksanlı yılların başından itibaren endokrin sistem ilaçları ve lipit düşürücü ilaçlar gündeme gelmiştir (Daughton ve Ternes, 1999). Bu tarihten sonra hormonlar ve diğer ilaç aktif maddeleri için Amerika Birleşik Devletleri ve Avrupa'da pek çok çalışma yapılmıştır.

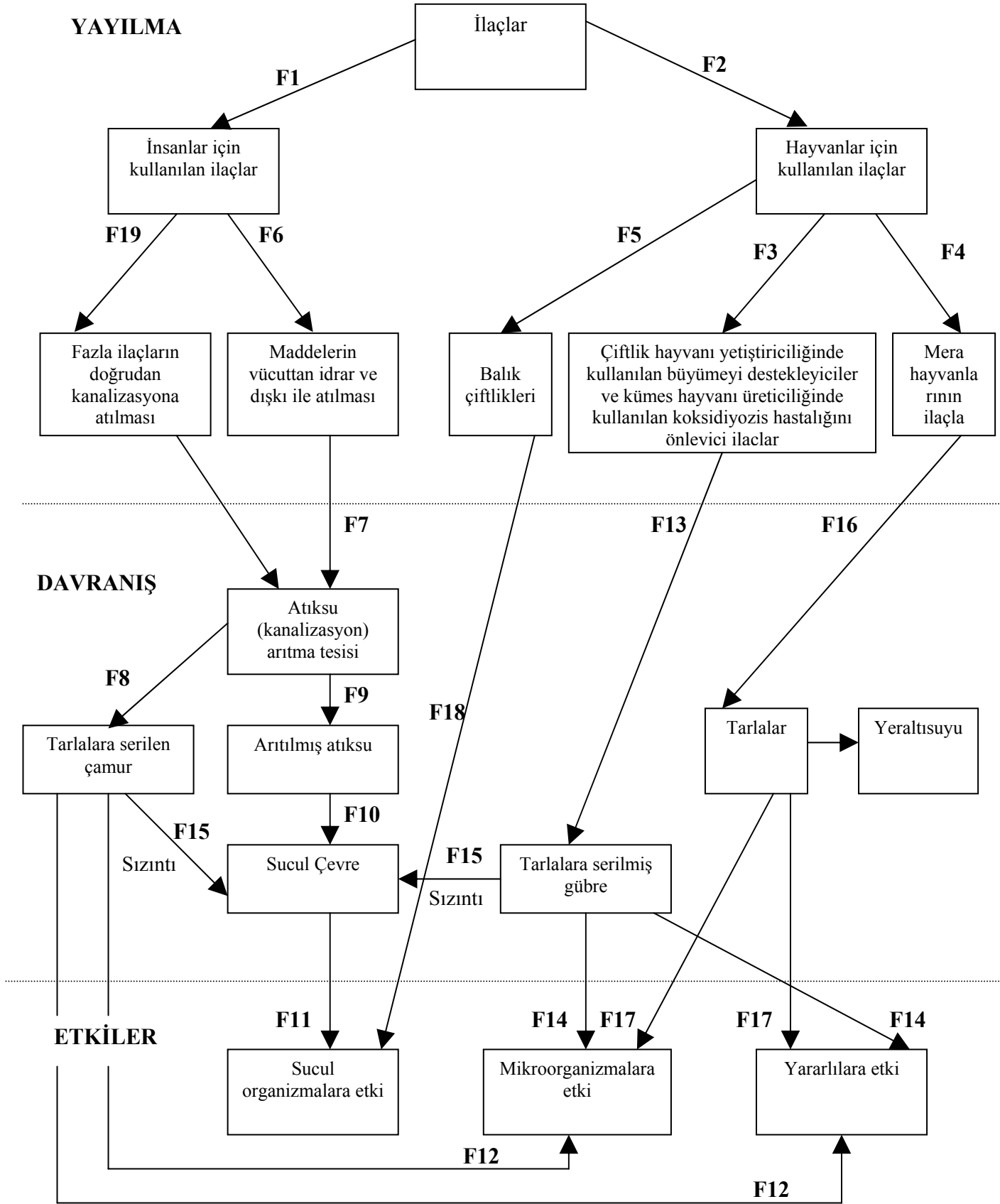
Tıbbi maddeler ile bu kadar ilgilenilmesinin önemli bir nedeni biyolojik bir etki yaratmak için üretilmiş olmalarıdır. İlaçlar, uzun süre depolanabilmeleri ve kolayca yutulabilmeleri için mümkün olduğunca stabil üretilirler. Membranları geçebilecek kadar lipofiliktirler ve etkime noktalarına ulaşabilmeleri için -özellikle ağızdan alınanların- ilaçların enzimlere karşı dayanıklı olmaları ve midenin asidik pH değerinde hidrolize olmamaları şarttır. Dayanıklı olmaları ve sıvı fazda hareketliliklerinin yüksek olması gereklidir (wasser-wissen.de, Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Ternes, 1998). Bu özellikleri nedeniyle insan ve hayvan hastalıkları için kullanılan ilaç aktif maddeleri/dönüşüm ürünleri biyoakümüle olabilirler ve sucul veya karasal ekosistemlerde etkilere sebep olabilirler (Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Ternes, 1998).

2.3.1. İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Yayılması

İlaç aktif maddelerinin çevreye ulaşması çeşitli yollarla olmaktadır. İnsanlar ve hayvanlardan başlayan bu çevrimde ilaç aktif maddeleri atıksulara, toprağa, yeraltısularına ve yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşırlar (Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Ternes, 1998, Daughton ve Ternes, 1999, Jones ve diğ., 2005). Hayvanlar ve insanlar için kullanılan ilaçların sucul çevreye giriş yolları ayrıntılı olarak Şekil 2.2’de verilmiştir. İlaçlar kabaca ikiye ayrılabilir: İnsanlar tarafından kullanılan ilaçlar (F1) ve veteriner ilaçları (F2). Veteriner ilaçları çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde ve kümes hayvanı üreticiliğinde kullanılırlar (F3). Bunlara ilave olarak, meralardaki çiftlik hayvanlarının tedavisi için kullanılan ilaçlar (F4) ve balık çiftliklerinde kullanılan yem katkıları (F5) veterinerlik amaçlı kullanım yoluyla doğaya karışırlar. İnsanlar tarafından kullanılan ilaçlar idrar ve dışkı yoluyla kanalizasyona (F6) ve oradan da atıksu arıtma tesisine (F7) ulaşırlar. Ksenobiyotiklerin, yani doğaya yabancı maddelerin, 3 türlü davranış olasılığı vardır: 1) Madde tamamen su ve CO₂’e mineralize olur (örn. Aspirin) 2) Madde lipofiliktir ve kolayca parçalanmaz. Böylece maddenin bir kısmı çamurda tutulur. 3) Madde lipofilik halinden daha hidrofobik bir forma metabolize olur, ancak dayanıklı hale gelir. Bu şekilde arıtma tesisinde giderilemez ve atıksu ile atılarak (F9) alıcı sulara karışır (F10). Metabolitlerin biyolojik olarak hala aktif olmaları durumunda da ortamdaki sucul organizmaları etkiler (F11). Çamurda tutulma olasılığı olan maddeler; çamurun tarlalara serilmesi durumunda

mikroorganizmaları ve yararlıları etkileyebilir (F12). Ahırlardaki hayvanlar için büyümeyi destekleyici olarak kullanılan ilaçlar çoğunlukla gübreye kadar ulaşır (F13). Bu maddeler toprak organizmalarını etkileyebilir (F14). Araziye yayılmış olan arıtma çamurlarındaki ve gübredeki hidrofilik maddeler yağmurlar sonucunda sızma ile sucul çevreye ulaşırlar (F15). Arazideki hayvanlar için kullanılan ilaçlar idrar ve dışkı yoluyla doğrudan araziye atılır (F16). Yüksek lokal konsantrasyon toprak organizmalarını etkiler (F17). Araziye yayılmış ilaçların toprakta mineralize olmaları veya yeraltısularına ulaşmaları da olasıdır. Balık çiftliklerinde kullanılan ilaçlar doğrudan alıcı sulara karışır, çünkü antibiyotik ve diğer ilaçlarla balıkları tedavi etmenin en iyi yolu yem katkıları kullanmaktır. Verilen yem katkılarının büyük bir kısmı balıklar tarafından yenmediği için kafeslerin içinden düşerek deniz yatağında birikir. Bu maddeler sucul organizmaları etkileyebilir (F18). İnsanların kullanımı için satılan ilaçların bilinmeyen bir kısmı insanlar tarafından atık olarak tuvaletlere atılırlar ve kanalizasyon sistemine karışarak arıtma tesisine ulaşırlar (F19) (Halling - Sorensen ve diğ., 1998).

İnsan kaynaklı ilaçların çevreye girişi kullanılan ilaçların dozu ve miktarına, vücuttan atılma sıklığına, ilacın katılara tutulma eğilimine ve atıksu arıtma tesisindeki / depo alanındaki mikroorganizmaların metabolik dönüştürme yeteneklerine bağlıdır (Daughton ve Ternes, 1999). İlaçların topraktaki hareketliliği ve yeraltısularını kirletme potansiyeli ilacın miktarına, yağış sıklığına ve toprak tipine bağlıdır (Drillia, ve diğ., 2005). İlaçların çoğu, insan vücudundan sadece çok az dönüştürülmüş veya hiç değişmeden atılır. Bu maddeler atıksu arıtımı esnasında uzaklaştırılmazlar ve böylece bazı ilaç aktif maddeleri hemen hemen hiç değişmeden atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortamlara deşarj edilirler (Heberer, 2002, Reddersen ve diğ., 2002, Dietrich ve diğ., 2002, Mersmann, 2003). Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve kaliteli su kaynaklarının gittikçe azalması gelecekte su sıkıntısının yaşanacağını göstermektedir. Gelecekte su sıkıntısının yaşandığı bölgelerde arıtılmış evsel atıksuyun içme suyu ihtiyacını karşılamak için yeniden kullanımı söz konusu olacaktır. Ayrıca atıksu arıtma tesislerinde tam olarak ilaç aktif maddeleri giderilememiş çıkış sularının alıcı ortamlara -göller, nehirler- deşarj edilmesi ve filtrasyonla yeraltısularına karışması nedeniyle gelecekte güvenilir su kaynaklarına sahip olmak için bu sistemlerdeki ilaç aktif maddelerinin bulunuşları, hareketleri ve davranışları incelenmelidir.



Şekil 2.2 İnsanlar ve hayvanlar için kullanılan ilaçların çevredeki beklenen yayılma davranışları (Halling Sorensen ve diğ., 1998 den alınmıştır).

2.3.2. İlaç Aktif Maddelerinin Atıksularda, Yüzeysel Sularda, Yeraltısularında ve İçme Sularında Bulunuşu

İlaç aktif maddelerinin atıksularda, sucul çevrede ve içme sularında bulunmaları ile ilgili pek çok çalışma Avusturya, Brezilya, Kanada, Hırvatistan, İngiltere, Almanya, Yunanistan, İtalya, İspanya, İsviçre, Hollanda ve Amerika Birleşik Devletleri gibi birçok ülkede yapılmıştır. Seksenden fazla farklı ilaç aktif maddesi atıksu, yüzeysel su ve yeraltısularında saptanmıştır (Heberer ve diğ., 1997, Halling-Sorensen ve diğ., 1998, Heberer ve diğ., 1998, Stumpf ve diğ., 1998, Ternes, 1998, Daughton ve Ternes, 1999, Hirsch ve diğ., 1999, Jorgensen ve Halling-Sorensen, 2000, Scheytt ve diğ., 2000, Zuccato ve diğ., 2000, Farre ve diğ., 2001, Kümmerer, 2001, Heberer, 2002, Jones ve diğ., 2002, Kolpin ve diğ., 2002, Kümmerer, 2002, Reddersen ve diğ., 2002, Stackelberg ve diğ., 2004). Antibiyotikler / antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, antiepileptik ilaçlar, sitostatik ilaçlar, beta - blokerler, kandaki yağ düzenleyici ilaçlar ve sentetik steroidler çeşitli araştırmacılar tarafından sularda bulunan ilaçlardır. Yaygın kullanımları nedeniyle ağrı kesiciler/ateş düşürücülerin ve antibiyotiklerin çevrede bulunuşları burada ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2.3.2.1. Ağrı Kesiciler ve Ateş Düşürücü İlaçlar

Bu ilaçlar çoğunlukla ağrı kesici olarak insan sağlığı için kullanılmaktadırlar ve reçetesiz satışı serbesttir. En yaygın kullanılan ilaçlardır. Asetaminofen (Parasetamol) ve asetil salisilik asit (ASA) en çok satılan ilaçlardır. Almanya'da bir yılda satılan toplam ASA miktarı 500 tonu geçmektedir. Bunun yanında diklofenak 75 ton ve ibuprofen 180 ton yıllık satışa ulaşmaktadır. Çeşitli araştırmacılar tarafından atıksular, yüzeysel sular ve yeraltısuyunda ağrı kesicilerin / ateş düşürücülerin bulunuşları Tablo 2.9'da verilmiştir. Heberer ve diğ. (2002) yaptıkları çalışmada Almanya'daki birkaç içme suyu numunesinde de eser miktarda diklofenak, ibuprofen ve fenazon bulmuşlardır. Ternes (1998) Almanya'daki farklı nehir ve atıksu arıtma tesislerinde yaptığı araştırmada atıksu arıtma tesisi giriş suyunda en yüksek konsantrasyonda bulunan farmasotiğin salisilik asit olduğunu saptamıştır.

2.3.2.2. Antibiyotikler / Antibakteriyel İlaçlar

Dünya çapında antibiyotik tüketiminin yıllık 100.000–200.000 ton arasında olduğu tahmin edilmektedir. 1996 yılında Avrupa Birliği'nde yaklaşık 10.200 ton antibiyotik

tüketilmiştir. Bu miktarın yaklaşık %50'si veteriner ilaçlarında ve büyümeyi destekleyici maddelerde kullanılmıştır. Kümmerer (2002) Avrupa Hayvan Sağlığı Federasyonu, FEDESA'nın verilerini esas alarak Avrupa Birliği ülkelerinde ve İsviçre'de 1999 yılında 13.288 ton antibiyotik kullanıldığını belirtmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde 2000 yılında üretilen yaklaşık 16200 ton antibiyotiğin %70'i çiftlik hayvanı yetiştiriciliğinde kullanılmıştır. Bu miktar insan tıbbında kullanılanın 8 katıdır (Kümmerer, 2003). Antibiyotiklerin %30–90'ı idrar ile insan vücudundan atılır. Antibiyotiklerin bakterileri etkileme gücü arıtma tesislerindeki biyolojik proseslerle değişir. Polar antibiyotikler büyük olasılıkla giderilemezler, çünkü giderim için kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu hidrofobik etkileşimlerle yürür (Hirsch ve diğ., 1999). Bunun sonucu olarak alıcı sular ve diğer çevre ortamları kirlenebilir. Bu şekilde doğaya ulaşan antibiyotiklerin bir kısmı yarı ömürlerinin uzun olması nedeniyle uzun yıllar doğada bulunabilir. Antibiyotiklerin kullanımındaki artış mikroflorada ilaçlara karşı direncin artışına yol açar. Bu direnç düşük antibiyotik konsantrasyonları ile artar (Jorgensen, 2000). Antibiyotiklerin çevrede bulunuşu ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Antibiyotikler yüzeysel sulara, yeraltısularında ve atıksulara genellikle $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde bulunmuştur. Tablo 2.10'da çeşitli antibiyotiklerin çevrede bulunuşları verilmiştir.

2.3.2.3. Diğer

Antiepileptik ilaçlar, kandaki yağ düzenleyici ilaçlar, endokrin sistemi ilaçları, hormon ilaçları, kemoterapide kullanılan sitostatik ilaçlar ve X-ışını karşılaştırma maddeleri çevrede rastlanabilen diğer ilaçlardır. X-ışını karşılaştırma maddeleri hastane atıksularında $\mu\text{g/L}$ seviyelerinde bulunurken, yüzeysel sulara ng/L konsantrasyonlarında bulunmuştur (Heberer, 2002). Sitostatik ilaçlar, hastane atıksularında ng/L seviyelerinde bulunmuştur (Ternes,1998, Kümmerer ve diğ.,1997). Ternes (1998) 16 atıksu arıtma tesisi çıkışından aldığı numunelerde maksimum 20 ng/L siklofosamid saptamıştır. Yüzeysel sulara ise sitostatik ilaçlara rastlanmamıştır. Antiepileptik ilaç aktif maddesi karbamazepin, Almanya'da reçete ile yılda yaklaşık 80 ton satılmaktadır. İngiltere'de 40 t/sene'den daha fazla miktarlarda karbamazepin tüketilmektedir (Jones ve diğ., 2002). Farklı evsel atıksu arıtma tesisleri giriş ve çıkış numunelerinde yapılan araştırmalar, arıtma esnasında karbamazepinin yeterince arıtılmadığını (%10'dan az) göstermiştir (Ternes, 1998, Heberer, 2002a, Clara ve diğ.,

Tablo 2.9 Ağrı Kesicilerin / Ateş Düşürücülerin Çevrede Bulunuşları

MADDE	MİKTAR	BULUNDUĞU YER	REFERANS
Aminofenazon	0,2 µg/L 0,1 µg/L	EAAT* giriş EAAT çıkış	Heberer, 2002a
Asetaminofen	-10 µg/L 6 µg/L	EAAT çıkış EAAT çıkış	Kolpin ve diğ., 2002 Daughton ve Ternes, 1999
Asetil Salisilik Asit (ASA)	0,22 µg/L max. 1,5 µg/L max. 0,34 µg/L	Kanalizasyon çıkışı Aritma tesisi çıkışı Yüzeysel su	Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999
Diklofenak	ort. 3,02 µg/L ort. 2,51 µg/L 0,81 µg/L 0,15 µg/L max. 380 ng/L max. 7,1 µg/L max. 4,7 µg/L	EAAT giriş EAAT çıkış Aritma çıkışı Nehir Yeraltısuyu EAAT giriş EAAT çıkış	Heberer ve diğ., 2001 Ternes, 1998 Scheytt ve diğ., 2000 Heberer, 2002a
Dimetilaminofenazon	max. 1 µg/L max. 0,34 µg/L	Çıkış suyu Yüzeysel su	Daughton ve Ternes, 1999
Fenazon	0,41 µg/L 0,95 µg/L < 10-1250 ng/L 0,92 µg/L 0,52 µg/L	Çıkış suyu Yüzeysel su Yeraltısuyu EAAT giriş EAAT çıkış	Daughton ve Ternes, 1999 Heberer ve diğ., 1997 Heberer, 2002a
Gentisik asit (ASA metaboliti)	4,6 µg/L 0,59 µg/L 1,2 µg/L	Kanalizasyon giriş Çıkış suyu Yüzeysel su	Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999
İbuprofen	0,87-85 µg/L 2,7 µg/L max. 3,4 µg/L max. 0,53 µg/L max. 12 µg/L < 5-41 ng/L 17-139 ng/L max. 200 ng/L 0,1 µg/L 90,6-92,4 ng/L 1-4 ng/L -220 ng/kg medyan 121,2 ng/L medyan 20 ng/L medyan 13 ng/L	Kanalizasyon çıkışı Yüzeysel su Aritma tesisi çıkışı Yüzeysel su Çöktürme tankı çıkışı Farklı nehirler Yeraltısuyu EAAT çıkış Nehir suyu Nehir suyu Nehir sedimenti EAAT çıkış Lambro Nehri Po Nehri	Farre ve diğ., 2001 Daughton ve Ternes, 1999 Halling-Sorensen ve diğ., 1998 Scheytt ve diğ., 2000 Heberer, 2002a Zuccato ve diğ., 2000 Zuccato ve diğ., 2005
Indometasin	max. 0,6 µg/L max. 0,2 µg/L < 5-26 ng/L 17-121 ng/L 0,8 µg/L 0,8 µg/L	Çıkış suyu Yüzeysel su Ren Nehri Farklı nehirler EAAT giriş EAAT çıkış	Daughton ve Ternes, 1999 Hallig-Sorensen ve diğ., 1998 Heberer, 2002a
Naproksen	max. 0,52 µg/L max. 0,39 µg/L 0,44 µg/L 0,08 µg/L	Çıkış suyu Yüzeysel su EAAT giriş EAAT çıkış	Daughton ve Ternes, 1999 Heberer, 2002a
Propifenazon	1,08 µg/L 0,39 µg/L 1990 ng/L 170 ng/L 1465 ng/L 200-9500 ng/L 3000-40000 ng/L	EAAT giriş EAAT çıkış Yüzeysel su Yüzeysel su Yeraltısuyu Yeraltısuyu Depo alanı çevresi yeraltısuyu	Heberer, 2002a Heberer ve diğ., 1998 Heberer ve diğ., 2002 Scheytt ve diğ., 2001 Holm, 1995
Salisilik asit (ASA metaboliti)	54 µg/L max. 54 µg/L 4,1 µg/L	Kanalizasyon giriş Aritma tesisi çıkışı Yüzeysel su	Ternes, 1998 Daughton ve Ternes, 1999

*EAAT = Evsel Atıksu Arıtma Tesisi

Tablo 2.10 Antibiyotiklerin Çevrede Bulunuşları

MADDE	MİKTAR	BULUNDUĞU YER	REFERANS
Ampisilin	20-80 µg/L	Hastane atıksuyu	Kümmerer, 2001
Kloramfenikol	max. 0,06 µg/L	Yüzeysel su	Hirsch ve diğ., 1999
Siprofloksasin	0,7-124,5 µg/L 249-405 ng/L 3-87 µg/L	Hastane atıksuyu Arıtma tesisi çıkışı Hastane atıksuyu	Kümmerer, 2003 Heberer, 2002
Klaritromisin	max. 0,24 µg/L max. 0,26 µg/L medyan 18,1 ng/L medyan 8,3 ng/L max. 20,3 ng/L medyan 1,6 ng/L	EAAT çıkış Yüzeysel su EAAT çıkış Lombardo Nehri Po Nehri Po Nehri	Hirsch ve diğ., 1999 Zuccato ve diğ., 2005
Eritromisin	max. 6 µg/L ~ 1 µg/L 0,7-17,4 ng/L 10-630 ng/L medyan 47,4 ng/L medyan 4,5 ng/L max. 15,9 ng/L medyan 3,2 ng/L	EAAT çıkış Nehir suyu Nehir suyu Nehir sedimenti EAAT çıkış Lombardo Nehri Po Nehri Po Nehri	Hirsch ve diğ., 1999 Halling – Sorensen ve diğ., 1998 Zuccato ve diğ., 2000 Zuccato ve diğ., 2005
Eritromisin – H ₂ O	max. 1,7 µg/L	Yüzeysel su	Hirsch ve diğ., 1999
Dehidroeritromisin (Eritromisin met.)	-49 ng/L	Yeraltısuyu	Sacher ve diğ., 2001
Norfloksasin	45-120 ng/L	Arıtma tesisi çıkışı	Heberer, 2002
Oksitetrasiklin	0,1-11 µg/g	Sediment	Halling – Sorensen ve diğ., 1998
Penisilin Grupları	> 25 ng/L > 10 ng/L	Nehir suyu Kullanma suyu	Halling – Sorensen ve diğ., 1998
Roksitromisin	max. 1 µg/L max. 0,56 µg/L	EAAT çıkış Yüzeysel su	Hirsch ve diğ., 1999
Sülfametoksazol	-410 ng/L ~ 1 µg/L max. 2 µg/L max. 0,48 µg/L max. 0,47 µg/L 127,2 ng/L	Yeraltısuyu Nehir suyu EAAT çıkış Yüzeysel su Yeraltısuyu Hastane atıksuyu arıtma tesisi çıkışı	Sacherer ve diğ., 2001 Halling – Sorensen ve diğ., 1998 Hirsch ve diğ., 1999 Zuccato ve diğ., 2005
Sülfametazin	max. 0,16 µg/L	Yeraltısuyu	Hirsch ve diğ., 1999
Tetrasiklin	0,2 µg/kg ~ 1 µg/L	Toprak Nehir suyu	Kümmerer, 2001 Halling – Sorensen ve diğ., 1998
Trimetopirim	max. 0,66 µg/L max. 0,2 µg/L	EAAT çıkış Yüzeysel su	Hirsch ve diğ., 1999

2004). Karbamazepin birçok araştırmacı tarafından µg/L seviyelerinde saptanmıştır (Ternes, 1998, Daughton ve Ternes, 1999, Heberer, 2002a, Zuccato ve diğ., 2005). Başka bir anti epileptik ilaç primidon, Almanya'daki evsel atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış sularında ve yüzeysel sularda yapılan ölçümlerde maksimum 0,635 µg/L konsantrasyonunda bulunmuştur (Heberer, 2002). Kandaki yağ düzenleyici ilaç aktif maddeleri; klofibrat, etofilin klofibrat ve etofibratın aktif metaboliti olan klofibrin asidi ilk olarak 1970'lerde Amerika Birleşik Devletleri'ndeki bir evsel atıksu arıtma tesisinde saptanmıştır (Heberer, 2002). Almanya'da atıksu ile sulama yapılan alanların yakınındaki yeraltısuyu numunelerinde 4 µg/L'e varan konsantrasyonlar bulunmuştur

(Heberer ve diğ., 1997). Sacher ve diğ. (1998) yeraltısuyunda 7,3 µg/L klofibrin asidi konsantrasyonu saptamışlardır. Berlin içme suyu numunelerinde maksimum 270 ng/L klofibrin asidi konsantrasyonları bulunmuştur (Heberer ve diğ.,1997). Buser ve diğ. (1998), İsviçre'deki göllerde ve Kuzey Denizi'nde düşük ng/L konsantrasyonları ölçmüştür. Atıksu giriş ve çıkış numuneleri ile yapılan pek çok çalışma sonucunda klofibrin asidi refrakter kirletici olarak tanımlanmıştır. Klofibrin asidi çok dayanıklıdır ve atıksu arıtımına karşı dirençlidir. Genellikle sadece % 15-51'i giderilir (Ternes, 1998, Stumpf ve diğ., 1999). Klofibrin asidi 21 yıl dayanıklıdır. Kullanımının yasaklanmış olmasına rağmen İtalya'da göl ve nehirlerde klofibrin asidi saptanmıştır (Zuccato ve diğ., 2000). Klofibrin asidi dışında ayrıca bezafibrat, gemfibrozil ve fenofibrin asidi de kanalizasyon çıkışlarında ve yüzeysel su numunelerinde µg/L seviyelerinde saptanmıştır (Ternes, 1998, Stumpf ve diğ., 1999, Farre ve diğ., 2001). Yeraltısuyu numunelerinde bezafibrat maksimum 190 ng/L, gemfibrozil ise maksimum 340 ng/L olarak bulunmuştur (Heberer, 2002).

2.3.3. İlaç Aktif Maddelerinin Çevreye Etkileri

İlaç kalıntılarının çevreye, insanlara ve diğer organizmalara yaptığı etkiler şu ana kadar net bir şekilde cevaplanamamıştır. Ancak bazı özel gruplara özellikle dikkat edilmelidir:

- sitostatik ilaçlar ve bağışıklık sistemi ilaçları –kanserojen, mutajen ve genotoksik etkileri nedeniyle
- antibiyotikler ve dezenfektanlar –güçlü bakteriyel toksisiteleri ve dayanıklılık arttırma özellikleri nedeniyle
- klor veren reaktifler ve iyotlu organik röntgen kontrast maddeleri -parçalanmamaları ve AOX oluşturma potansiyelleri nedeniyle.
- ağır metal içeren maddeler; cıva içeren dezenfektan ve koruyucu maddeler, platin içeren sitostatik ilaçlar, gadolinyum içeren röntgen kontrast maddeleri -parçalanmazlar ve yükseltgenmiş hallerinde toksiktirler (Kümmerer, 2001, Jorgensen ve Sorensen, 2000, Kolpin ve diğ., 2002).

İlaç aktif maddeleri toprakta birkaç yüz µg/kg, sucul çevrede daha düşük µg/L ve ng/L konsantrasyonlarında bulunurlar. Ancak ilaçlar, biyomembranlardan kolayca

geçebilecek özellikte ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı üretilirler. Bu şekilde lipofilik özellik kazandırılan ilaçlar besin zincirinde ve tatlısu / deniz sedimentlerinde birikir. Bu da istenmeyen bir durumdur. İlaç kalıntılarının düşük konsantrasyonlarda veya “ilaç kokteyli” olarak uzun vadede oluşturabileceği negatif etkiler göz ardı edilmemelidir (Mersmann, 2003, Jorgensen ve Sorensen, 2000, Daughton ve Ternes, 1999). Hedef organizması bakteriler olan antibiyotikler düşük konsantrasyonlarında, bakterilerdeki dayanıklılığı artırır. Bu durum endişe yaratmaktadır, çünkü tedavi dozlarının altındaki konsantrasyonlar ile dayanıklılığı artan bakteriler genetik değişikliklere uğrarlar ve bu durum enfeksiyonların bilinen antidotlarla tedavi edilememesine yol açar (Kümmerer, 2003, Mersmann, 2003, Jorgensen ve Sorensen, 2000). Hirsch ve diğ.(1999) bir evsel atıksu arıtma tesisinde yaptıkları çalışmada bakterilerin %70’den fazlasının en azından bir antibiyotikten etkilenmediğini göstermişlerdir. Bakterilerin %6’ı ise birden çok antibiyotiğe dayanıklılık göstermiştir.

Çevresel dayanıklılık çevre kirliliğinde önemli bir faktör olmasına rağmen sürekli ve sabit bir kaynaktan yayılma söz konusu olduğunda sucul ortama sürekli giriş olması dayanıklı olmayan maddeleri de önemli kılar. Özellikle evsel atıksu arıtma tesislerinden sürekli giren kirleticiler ile sucul organizmalar kendi kalıcı çevrelerinde devamlı ilaç aktif maddelerine maruz kalırlar. Her ne kadar akut veriler bilinmiyorsa da esas sorun bu süreç ile zaman içinde meydana gelebilecek etkilerdir. İlaç aktif maddelerinin hedef olmayan mikroorganizmalara etkisi çoğunlukla bilinmemektedir. Sürekli maruz kalma ile meydana gelebilecek sayı, tür veya davranış değişiklikleri normal adaptasyon veya gelişme zannedilebilir. Burada esas sorun tek tek organizmaların gördüğü zarar değil tüm popülasyonun maruz kaldığı negatif etkidir.

Çeşitli tıbbi ilaç aktif maddelerinin değişik seviyelerdeki canlılara etkisini araştıran çalışmalar vardır. Laboratuvar çalışmaları trilyonda bir konsantrasyonunda östrojen bileşiklerinin erkek balığın dolaşım sistemi, gözler ve idrar torbası gelişimini engellediğini göstermiştir (Potera, 2000). Wollenberger ve diğ. (2000) veterinerlikte kullanılan oksolinik asit ve tiamulin antibiyotiklerinin tatlı su kabuklusu *Daphnia* manga üzerinde toksik etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca metronidazol, striptomisin ve tylosin antibiyotikleri üretkenliği etkilememelerine rağmen uzun süreli maruz kalmalarda (3–4 hafta) ölümlere yol açmıştır. Çiftçilikte ve tedavide kullanılan

benzilpenisilin, klortetrasiklin, spiramisin, streptomisin, tetrasiklin, tiamulin ve tylosin antibiyotikleri çok düşük konsantrasyonlarda ($EC_{50} = 0,003-0,09$ mg/L) tatlısu siyanobakteri *microcystis aeruginosa* için toksiktir (Halling-Sorensen, 2000). Macri ve diğ. (1988) çalışmalarında balık yemlerinde ilaç katkısı olarak kullanılan furazolidon maddesinin sivrisinek larvası *Culex pipiens* için toksik olduğunu belirlemişlerdir.

İlaç aktif maddelerinin insanlar tarafından içme suyu ile alınmasındaki ters etkiler önemsiz gibi gözükmemektedir. 70 kiloluk bir insanın günde 2 litre içme suyu tüketimi olduğu kabul edilirse alacağı maksimum ilaç miktarı tedavide kullanılan dozların çok altındadır (Kümmerer, 2002). Ancak suda tek ilacın bulunması ile birkaç ilacın bir arada bulunmasından kaynaklanabilecek riskler farklıdır. Kimyasal karışımlar ile toksisiteler artabilir. Dayanıklı bileşikler uzun vadeli riskleri artırır. Ekosisteme değişik ilaçların girişi sürdükçe kirlenmenin değişik türlerinin ortaya çıkması olasılığı artacaktır. Hijyen açısından içme suyunda ilaç kalıntılarının bulunması istenmeyen bir durumdur. Bu nedenle kalıntıların uzaklaştırılması ve azaltılması için strateji ve teknolojiler geliştirilmelidir (Kümmerer, 2002, Jones ve diğ., 2005).

2.3.4. İlaç Aktif Maddelerinin Giderim Yöntemleri

Araştırmalar ilaç aktif maddelerinin klasik arıtma tesislerinden kısmen veya hiç arıtılmadan deşarj edildiklerini göstermektedir. Bu nedenle pek çok araştırmacı alternatif giderim yöntemlerini araştırmıştır. Bu yöndeki çalışmalar, ozonlama, UV, ileri oksidasyon prosesleri (O_3+UV , $O_3/UV + H_2O_2$), membran ve aktif karbon sistemlerini önermektedir (Zwiener ve Frimmel, 2000, Andreozzi ve diğ., 2002, Doll ve diğ., 2003, Vogna ve diğ., 2004, Lyko ve diğ., 2004, Salehi ve diğ., 2004, Mielecke ve diğ., 2004, Hufschmidt ve diğ., 2004). Ternes ve diğ. (2002), ozonlama ve granül aktif karbon adsorpsiyonunu karşılaştırmıştır. Her iki metot da klofibrin asidi için etkili olamamışlardır. Ancak bezafibrat, karbamazepin ve diklofenak için iyi sonuçlar alınmıştır. Granül aktif karbonla arıtım daha verimli sonuçlar vermiştir. Andreozzi ve diğ. (2004) 6 adet ilaç aktif maddesinin toksisitelerinin ileri oksidasyon metotları ile (ozonlama, H_2O_2/UV ve TiO_2 fotokatalizi) ne kadar azaldığını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ozonlama ve H_2O_2/UV metotları ilaç aktif maddelerinin giderimi için olumlu sonuçlar vermiştir. TiO_2 fotokatalizi ile yetersiz sonuçlar alınmıştır.

2.3.5. İlaç Aktif Maddelerinin Tayin Yöntemleri

İlaç aktif maddelerinin tayininde ağırlıklı olarak kromatografi ve kütle spektrometrisi kullanılmaktadır (Heberer ve diğ., 1997, Heberer ve diğ., 1998, Ternes, 1998, Hirsch ve diğ., 1999, Stumpf ve diğ., 1999, Zwiener ve Frimmel, 2000, Farre ve diğ., 2001, Preuss ve diğ., 2001, Sacher ve diğ., 2001, Heberer, 2002a, Jux ve diğ., 2002, Kolpin ve diğ., 2002, Mersmann ve diğ., 2002, Reddersen ve diğ., 2002, Clara ve diğ., 2004, Wiegel ve diğ., 2004, Bendz ve diğ., 2005, Joss ve diğ., 2005). Çevrede bulunışları yeni yeni dikkate alınmaya başlanan bu maddelerin tek tek ölçümleri için sürekli yeni metotlar geliştirilme çalışmaları yapılmaktadır. Çok sayıda ilaç aktif maddesinin Almanya'daki nehirlerde ve arıtma tesislerinde bulunuşunu inceleyen Ternes (1998) GC/MS, GC/MS/MS, LC-elektrosprey/MS/MS metotlarını kullanmıştır. Zuccato ve diğ. (2005) İtalya'daki çeşitli nehirlerde ilaç aktif maddelerini saptama çalışmalarında HPLC-MS-MS kullanmışlardır. HPLC kullanılan bir başka çalışma da Doll ve Frimmel (2003) tarafından yapılmıştır.

2.3.6. Çalışmada Kullanılan İlaç Aktif Maddeleri ve Özellikleri

Çalışmada epilepsi ilaçlarında kullanılan karbamazepin, ağrı kesici ilaçlarda kullanılan propifenazon ve antibakteriyel ilaçlarda kullanılan Sülfametoksazol aktif maddeleri ele alınmıştır. Bu maddelerin kullanımları, çevrede bulunuşları ve etkileri aşağıda anlatılmıştır.

2.3.6.1. Karbamazepin [*5H-Dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid*]

Karbamazepin, epilepsiye karşı ilaçlarda dünya çapında en sık kullanılan etkin maddelerden biridir (wasser-wissen.de). Oral yoldan kullanılan bir ilaçtır. Basit veya karmaşık kısmi nöbetlerin tedavisinde kullanılır. Manik-depresif hastalık ve şiddetli saldırganlık durumları gibi belirli psikiyatrik hastalıkların tedavisinde de etkilidir (Goodmann Gilman, 1990). İngiltere'de yılda 40 tondan fazla karbamazepin tüketilmektedir (Jones ve diğ., 2002). Almanya'da 2001 yılında reçeteyle verilen tüm antiepileptik ilaçların %40'ını karbamazepin oluşturur.

Karbamazepin, esas olarak karaciğerde uzaklaştırılır. Burada türevlerine dönüştürülür (Clara ve diğ., 2004). Karbamazepin, idrar yoluyla atılır. Atılımın %72'i konjuge

olmamış metabolitleri halinde olur. Değişmeden atılan bölümü sadece %3 kadardır. Geriye kalan bölümü ise feçesle atılır. (Clara ve diğ., 2004, Mersmann, 2003, Goodmann Gilman, 1990).

Karbamazepin, türevlerine dönüştükten sonra insan vücudundan atıldığı halde pek çok yüzeysel suda saptanmıştır. Bunun nedeni atıksu arıtımı esnasında söz konusu metabolitlerin tekrar esas bileşiğe dönüşmeleridir (Clara ve diğ., 2004, Ternes, 1998). Tixier ve diğ. (2003) yaptıkları çalışmada 6 adet ilaç aktif maddesinin göl ortamındaki dayanıklılıklarını incelemişlerdir. Bu çalışmada en dayanıklı olanlar karbamazepin ve klofibrin asidi olarak saptanmıştır. Stamatelatos ve diğ. (2003) karbamazepin maddesinin kanalizasyon sistemine girdikten sonra tüm aşamalarda -aktif çamur, anaerobik parçalanma çamuru, deniz suyu, tatlı su ve toprak- davranışını incelemişlerdir. Karbamazepin, özellikle uzun sürelerde aktif çamur prosesinde KOİ gideriminde düşüşe neden olurken anaerobik çamur prosesini etkilememektedir. Madde, anaerobik veya aerobik parçalanma proseslerinin hiç birinde parçalanamamıştır. Maddenin katı fazlara biyolojik olarak sorplandığı düşünülmektedir. Çalışmada incelenen sucul ortamların çoğunda karbamazepin bulunması bu maddenin çok dayanıklı olduğunu göstermektedir. Heberer (2002), Berlin yüzeysel su numunelerinde 1075 ng/L değerine ulaşan konsantrasyonlarda karbamazepin saptamıştır. Sacher ve diğ. (1999), Ren Nehri'nde maksimum 0,9 µg/L ve en düşük 0,1 µg/L karbamazepin bulmuşlardır. Clara ve diğ.(2004), karbamazepinin atıksu arıtma tesisinde ne parçalanma ne de adsorpsiyon prosesleri ile giderilemediğini saptamışlardır. Ternes (1998) karbamazepinin arıtma tesisinde sadece %7 oranında giderilebildiğini belirlemiştir. Möhle ve diğ. (1999) Stuttgart arıtma tesisi çıkışlarında 150–1760 ng/L karbamazepin konsantrasyonu ölçülmüştür. Metcalf ve diğ. (2000) Kanada arıtma tesisi çıkışlarında 500–1000 ng/L karbamazepin konsantrasyonu saptamışlardır. Belediye atıksularında bulunan en yüksek karbamazepin konsantrasyonu Sacher ve diğ. (1999) tarafından saptanan 46.000 ng/L dir. Almanya'daki Lahn, Kinzig, Fulda, Werra, Main, Nida ve Schwarzbach nehirlerinde yaptığı çalışmalarda Ternes (1998) maksimum 1100 ng/L konsantrasyon saptamıştır. Heberer ve diğ. (2002) tarafından Berlin Teltow Kanalında yapılan günlük ölçümlerde ortalama 330 ng/L karbamazepin bulunmuştur. Ayrıca Ternes (2000) Almanya'daki içme sularında 10-30 ng/L konsantrasyonunda karbamazepin saptamıştır.

Karbamazepin algler için toksik değildir (Andreozzi ve diğ., 2002). Ancak balıklar için toksiktir (Laville ve diğ., 2004).

2.3.6.2. Propifenazon (4-İzopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on)

Propifenazon, yapıcı fenazona benzeyen ağrı kesici ve ateş düşürücü etki gösteren bir pirazolon türevidir. 1933 yılından beri kullanılmakta olan propifenazon, hafif ve orta şiddetteki ağrı ve ateş olgularının tedavisinde kullanılır (örneğin baş ve diş ağrıları).

Möhle (2000), belediye arıtma tesisi atıksularında 110-420 ng/L miktarlarında propifenazon konsantrasyonları bulmuştur. Berlin'deki Tegeler Gölü'nün suyunda 60 ng/L e varan propifenazon konsantrasyonları ölçülmüştür. Buna karşın Heberer ve diğ. (1998), Berlin yüzeysel sularının izlenmesi sırasında 1990 ng/L'e varan propifenazon konsantrasyonları saptamıştır. Daha sonraki çalışmalarda propifenazon konsantrasyonları ortalama 170 ng/L ölçülmüştür (Heberer, 2002). 1998'de yapılan araştırmalar çerçevesinde Berlinli araştırmacılar yeraltısuyu kuyularında 1465 ng/L'ye varan konsantrasyonlar saptayabilmişlerdir. Oder-Havel kanalında bulunan kuyu galerilerinin birinde araştırılan 61 kuyunun 57'inde propifenazon konsantrasyonu yaklaşık 200–9500 ng/l bulunmuştur (Scheytt, 2001). Ahel ve Jelcic (2000) Zagreb'de bir depo alanının çıkış akışında 500–50.000 ng/L propifenazon saptamışlardır. Bu deponun sızıntı suyunda ise 3700 – 60.000 ng/L değerleri ölçülmüştür. Danimarka'da yapılan bir çalışmada, depo alanından uzaklaştıkça ve artan derinlikle birlikte yeraltısuunda propifenazon konsantrasyonunun azaldığı gözlemlenmiştir. En yüksek konsantrasyon 4000 µg/L ile depo alanının 7 m altında ölçülmüştür. 50 m uzaklık ve 10 m derinlikte ise konsantrasyon 300 µg /L ölçülmüştür (Holm ve diğ., 1995).

2.3.6.3. Sülfametoksazol [N(1)-(5-Metilizoksazol-3-il)-sülfanilamid]

Sülfametoksazol antibakteriyel etkili bir sülfonamiddir. Sülfonamid ilaçlar, insandaki bakteriyel enfeksiyonları önleme ve tedavi amacıyla sistematik olarak kullanılan ilk etkili kimyasal tedavi araçlarıdır. Sülfametoksazol, etki süresi bakımından orta etki süreli sülfonamidler grubuna girer. Hem sistemik hem de üriner bölge enfeksiyonları için kullanılır (Goodmann Gilman, A. ve diğ., 1990). Sülfametoksazol, bir zamanlar çok yararlı bir antibiyotik olmasına rağmen, etkisine karşı çoğu mikroorganizmalarda direnç gelişmesi ve daha yeni ilaçların bulunması nedeniyle artık tek başına

kullanılmamaktadır. Günümüzde daha çok “ko-trimoksazol” olarak bilinen trimetoprim ile kombine preparatı halinde kullanılmaktadır.

Sülfametoksazol, genellikle toplumsal yaşamda bulunma ile aktarılan E.coli türlerine karşı etkilidir. Etkili olduğu bazı durumlar: Bacillus anthracis, servisit, chlamydia trachomatis, clostridium perfringes, clostridium tetani, sistit, enterobacter sp, escheria coli, proteusvulgaris, salmonella sp, üretrit, üriner kanal enfeksiyonu.

Böbrek fonksiyonu normal olan hastalarda yarı ömrü 7-12 saattir. İdrarla atılan kısmının yaklaşık %20 kadarı değişmemiş halde bulunur (Goodmann Gilman, 1990).

Bendz ve diğ. (2005), İsviçre’de bir nehirde ilaç aktif maddelerinin bulunuşu ve bir arıtma tesisinde giderimlerini araştırdıkları çalışmada sülfametoksazolün sucul ortamda dayanıklılığının çok yüksek olduğunu (yarı ömür > 1 yıl) saptamışlardır. Laville ve diğ. (2004) tarafından balıklar için toksik etkisi ispatlanmıştır. Reinthaler ve diğ.’nin (2003) yaptıkları çalışmada arıtma tesisindeki E-coli bakterilerinin sülfametoksazola karşı direnç kazandıkları belirlenmiştir.

2.4. ORGANİK MADDELERİN TAYİN YÖNTEMLERİ – TOPLAM PARAMETRELER

Yüzey suları/atıksular doğal ve sentetik (özellikle şehirleşmiş bölgelerde) organik maddeler içerirler. Bu maddelerin çoğu analitik metotlarla kalitatif olarak saptanırlar ve kantitatif olarak belirlenirler. Bazı durumlarda çok istenmesine rağmen bir sudaki/atıksudaki organik maddelerin tek tek tayin edilmesi çok zordur. Suda mevcut diğer maddelerin girişim yapması nedeniyle çoğu zaman da imkânsızdır. Şimdiye kadar sadece içme sularında 500’den fazla organik maddenin bulunduğu kanıtlanmıştır. Bu sayı arıtmadan önceki ham sularda çok daha fazladır. Bu madde çeşitliliğinin detaylı analizi zaman alıcı ve son derece pahalıdır. Bu nedenle araştırmacılar toplam parametrelere başvurmuşlardır. Toplam parametrenin esas amacı tek maddeler için kullanılan ölçüm parametrelerinin sayısını azaltmaktır. Araştırmacılar yapı veya davranışları benzer olan maddeleri gruplaştırarak, saptanmaları için analiz metotları geliştirmeye çalışmışlardır. Böylece daha az masrafla ve hızla atıksu ve/veya suyun

karakterize edilmesi mümkün olmaktadır. (Ullmans, 1981, Sontheimer ve diğ., 1985, Kümmel, 1990, Frimmel, F.H., 1993, Nowack ve Ueberbach, 1995, Thomas ve diğ., 1996, Frimmel ve Kumke, 1999, Brinkmann, 2000, Kölle, 2001).

Bir atıksuyun veya suyun toplam kirliliğinin önemli kısmını genelde organik karbon bileşikleri oluşturur. Bu madde grubunun toplu olarak saptanabilmesi için fizikokimyasal, biyokimyasal ve kimyasal metotlar vardır (Tablo 2. 11).

Fiziksel – fiziksel/kimyasal metotlar: Bulanıklık ve absorpsiyon örnek verilebilir. Bu metotlar hızlı ve ucuzdurlar, üstelik yüksek hassasiyet gösterirler. Ancak organik kirliliğin miktarı hakkında sınırlı bilgi verirler.

Biyokimyasal metotlar: Bu metotların esasını suyun doğal yoldan kendi kendini temizlemesi ve biyolojik atıksu arıtımı sırasında gerçekleşen reaksiyonlar oluşturur. Bu reaksiyonlar sayesinde organik bileşiklerin parçalanabilirliği karakterize edilebilir. Bu metotların dezavantajları etki eden faktörlerin sayısının çok olması, zor standardize edilebilen faktörlerin söz konusu olması (özellikle mikroorganizma türü ve sayısı) ve reaksiyonun yavaşlığıdır.

Kimyasal metotlar: Bu metotlara KOİ, TOK ve ÇOK örnek verilebilir. Reaksiyon şartları iyi standardize edilebilir ve reaksiyon hızlı gerçekleşir. Bu metotlar parçalanabilirlikten bağımsız olarak toplam kirliliği belirler. Bu, kimyasal yöntemlerin hem avantajı hem dezavantajıdır.

Her toplam parametre ile suda mevcut maddelerin sadece bir kısmı ifade edilebilir. Bu nedenle toplam kirliliği tam olarak ifade edebilmek için 3 parametrenin bir arada kullanımı tercih edilmeye başlanmıştır: KOİ, BOİ ve TOK. Organik madde grubunu analitik olarak saptarken tüm bileşikleri toplam karbon olarak (TOK=toplam organik karbon), parçalanma için gerekli oksijen miktarı olarak (Kimyasal veya biyokimyasal oksijen ihtiyacı = KOİ ve BOİ₅) veya ortak özelliklerle (UV-Absorpsiyonu) göstermek mümkündür.

KOİ ve BOİ₅, organik bileşiklerin dolaylı yoldan ölçümüne dayanır. Organik bileşiklerin (oksidlenebilen veya oksijen tüketen bileşikler) parçalanması (mineralizasyon veya oksidasyon) sırasında harcanan oksijen miktarı belirlenir ve mg O₂/L olarak verilir. KOİ deneyinde karbon bileşiklerinin parçalanması sülfürik asitli ortamda potasyumbikromat varlığında ıslak kimyasal oksidasyon ile gerçekleşir. Bu esnada tüm oksitlenebilen bileşiklerin mineralize oldukları (CO₂ ve H₂O'ya dönüştükleri) kabul edilir. BOİ₅ deneyinde ise bu mineralizasyon seyreltme suyuna eklenmiş olan veya numunenin kendisinde bulunan mikroorganizmalarca gerçekleştirilir. Bu deneyde sadece 5 günlük süre içinde deney şartları altında biyolojik olarak parçalanabilen bileşikler ölçülebilir. KOİ ve BOİ parametreleri dolaylı yoldan ölçüm yapılan metotlar (oksijen ihtiyacının belirlenmesi) iken organik bileşiklerin TOK

Tablo 2.11 Bazı Toplam Parametreler (Kümmel, 1990, Samsunlu, 1999)

TOPLAM PARAMETRE	TANIMI
pH	Çözeltideki hidratize H ⁺ iyonunun aktivitesini göstermektedir.
Elektriksel İletkenlik µSiemens/cm	Sıvı fazdaki kuvvetli elektrolitlerin toplam konsantrasyonu.
Sertlik mg CaCO ₃ /L	Toprak alkalilerin toplamı.
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı, BOİ mg O ₂ /L	Sulardaki organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından biyokimyasal olarak oksitlenmesi için gerekli oksijen miktarıdır.
Kimyasal Oksijen İhtiyacı, KOİ mg O ₂ /L	Sulardaki organik maddelerin kuvvetli bir oksidasyon maddesi ile (K ₂ Cr ₂ O ₇) oksidasyonu için gerekli oksijen miktarıdır.
KMnO ₄ İhtiyacı (KMnO ₄ İndeksi) mg O ₂ /L	Suyun içindeki organik ve inorganik maddelerin oksidasyonu için gerekli potasyumpermanganat miktarının ölçüsüdür
Karbon İçeriği mg/L	Suda mevcut karbon konsantrasyonu. TK = Toplam Karbon TOK = Toplam Organik Karbon ÇOK = Toplam Çözünmüş Organik Karbon TİK = Toplam İnorganik Karbon vb.
Diğer Elementlerin Toplam Konsantrasyonları mg/L	Toplam Azot, Toplam Fosfor gibi.
Bulanıklık	Askıda katı madde içeren suların ışık geçirgenliğinin bir ölçüsüdür.
Katılar	Askıda ve çözünmüş maddelerin konsantrasyonu
Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu	Toplu verildiği gibi, anyonik, katyonik ve nonyonik olarak da verilebilir.
UV-Vis Spektrum veya belirli bir dalga boyundaki absorpsiyon	Belirli madde gruplarının spektral deteksiyonu veya belirli bir dalga boyunda UV-Absorpsiyonun okunması (örnek λ = 254 nm).
EOX	Bir su numunesinde ekstrakte edilebilen organik halojenli bileşiklerin konsantrasyonu
AOX	Bir su numunesinde adsorplanabilen organik halojenli bileşiklerin konsantrasyonu

ile tayini dolaysız olarak karbonun kütlesinin ölçümüne dayanır. TOK analizinde atıksuda bulunan karbon bileşiklerinin termik ve/veya ıslak kimyasal metotlar ile pratikte tam mineralizasyonu ile açığa çıkan CO₂ ölçülür. SAK₂₅₄ parametresi, 254 nm dalga boyundaki UV-ışınımını absorplayan organik bileşikleri kapsar (Moser ve Kreuzinger, 1995, Haeck ve diğ., 1999). Organik madde tayininde en çok kullanılan toplam parametreler ve özellikleri Tablo 2.12’de verilmiştir.

Tablo 2.12 Organik Madde Tayininde En Çok Kullanılan Toplam Parametreler ve Özellikleri (Moser ve Kreuzinger, 1995, M. Haeck, 2002)

Parametre	Saptanan Bileşikler	Ölçüm büyüklüğü	Ölçüm yöntemi
BOİ Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı	“parçalanabilen” C- bileşikleri	O ₂ - ihtiyacı	Mikrobiyal Oksidasyon
KOİ Kimyasal Oksijen İhtiyacı	“hemen hemen tüm” C- bileşikleri	O ₂ -ihtiyacı	Islak Kimyasal Oksidasyon
TOK Toplam Organik Karbon	“pratikte tüm” C- bileşikleri	C-konsantrasyonu	Termik / Islak Kimyasal
SAK₂₅₄ Spektral Absorpsiyon Katsayısı	$\lambda = 254$ nm dalga boyundaki ışınımı absorplayan bileşikler	$\lambda = 254$ nm’de UV-Absorpsiyonu	UV-Absorpsiyon Ölçümü

2.4.1. Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı - BOİ

Bir atıksuyun veya suyun organik yükü ile ilgili toplam ifadeler her zaman büyük ilgi görmüştür. Bunun öncelikli nedeni organik maddenin biyokimyasal olarak parçalanması için oksijen gerekmesidir. Balıklar ve sulardaki diğer tüm yüksek organizmalar oksijene ihtiyaç duyar. Kirlilik yükü fazla bir atıksu, sudaki oksijenin atmosferden sağlanma hızından daha hızlı tüketilmesine neden olabilir. Bu durum düşük oksijen konsantrasyonlarına neden olur ve suyun anaerob olma riski oluşur. Balıklar ve diğer yüksek organizmalar için tehlikeli durumlar oluşur (Brinkmann, 2000, Kölle, 2001).

Bir suyun oksijen içeriğinin atıksu deşarjından sonraki durumunun incelenmesi için BOİ geliştirilmiştir. Bu metotta belirli bir bekleme süresinde bir sudaki oksijen konsantrasyonunun azalması veya gaz formundaki oksijenin hacim azalması ölçülür. BOİ₅ değeri bir atıksuyun biyokimyasal parçalanma olasılığı hakkında bilgi verir. Oksijenin tüketilmesi esas olarak organik maddelerin oksidasyonu ile gerçekleşir. Oksijen tüketilirken aynı zamanda amonyumun nitrifikasyonu da başlar. Amonyumun

oksijen tüketimindeki kısmı BOİ hesabına katılmaz. Amonyanın tükettiği oksijenin BOİ deneyinde sorun oluşturmaması için 2 yol vardır: Numuneye nitrifikasyonu engelleyici madde katmak veya deneyi -nitrifikasyonun bu süre içinde çok etkisi olmadığı için- 5 günle sınırlamak (Kölle, 2001).

BOİ₅ değerinin biyolojik arıtma sistemleri ve diğer gerçek su ortamları için ifade gücü fazla büyütülmemelidir, çünkü standart ölçüm şartlarında önceden işlem yapılmış bir numunenin gerçek koşullar ve bu koşullara ait gün içindeki zaman salınımları ile çok az ortak yönü vardır. Atıksu normalde bir arıtma tesisinin havalandırma havuzunda 5 gün beklemez. Ağır metal iyonları ve siyanür içeren atıksular arıtma tesisindeki mikroorganizmalar için toksiktir (Arbeitskreis, 1997). BOİ deneyinin ifade gücünü ve deneyin kullanılabilirliğini kısıtlayan başka faktörler de vardır: Deneyde organik madde oksidasyonu farklı biyokimyasal madde değişimlerinden oluştuğu için deneyin standardize edilmesi zordur. Madde değişimlerinin büyüklüğü suda mevcut mikroorganizmaların sayısına, türüne ve konsantrasyondan bağımsız bileşenlerin etkisine bağlıdır. Bu nedenle BOİ deneyinin tekrarlanabilirliği iyi değildir. Deneme süresinin uzun olması -minimum 5 gün- deneyin olumsuz yönlerinden biridir. Zor parçalanabilen bileşikler kısmen ya da hiç ifade etmediği için BOİ deneyi tek başına tüm kirliliği ifade edemez (Moser ve Kreuzinger, 1995).

2.4.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı – KOİ

Çok eski yıllardan beri “mutlak dolaylı ifade büyüklükleri” elde etmek için çalışılmaktadır. Bu bağlantıda “mutlak” ifadesi, konsantrasyon verisinin atıksudaki maddelerin biyokimyasal olarak parçalanabilir olup olmadıklarından (BOİ’e neden olup olmadıkları) veya refrakter (humin maddeler gibi) veya dayanıklı (klorlu hidrokarbonlar gibi) oldukları için parçalanıp parçalanamadıklarından bağımsız olması anlamına gelir. Bu uğraşın nedenlerinden biri biyolojik olarak arıtılmış atıksuyun deşarj edileceği yüzeysel sudaki durumunun irdelenmesidir. Biyolojik arıtma başarılı olduğunda BOİ doğal olarak düşük olacaktır ama geriye kalan “kimyasal kalıntı kirliliği” hala yüksek olabilir. Bu kirlilik KOİ olarak ölçülür. KOİ ile kalıntı kirliliğinin ölçülmesinin ayrı bir anlamı vardır. Sadece biyolojik olarak kolay parçalanabilen maddeleri değil, aynı

zamanda biyolojik olarak zor parçalanan maddeleri de saptamak için atıksu deşarjları BOİ olarak değil KOİ olarak ölçülmelidir.

Kimyasal oksijen ihtiyacının belirlenmesi için kullanılacak analiz metodu şu koşulları sağlamalıdır: Organik maddeler mümkün olduğunca tam oksitlenmelidir (örneğin karbon, CO₂'e ve hidrojen H₂O'ya kadar). Bu sırada amonyak ve klorür (nitrat ve klor) oksitlenmemelidir. Gümüş iyonları ve cıvanın bulunduğu kuvvetli asidik ortamda potasyumbikromatla oksidasyon bu şartları sağlamaktadır. Burada gümüş iyonları katalizör görevi yaparken cıva ile klorürün oksitlenmesi engellenmiş olur (Kölle, 2001). KOİ deneyinin kullanımında ortaya çıkan problemler yeni parametre arayışına yol açmıştır. Toksik maddeler, KOİ deneyine zarar vermese de bikromatlı reaksiyon şartlarında sudaki tüm maddelerin tamamen okside edilmesi mümkün olmamaktadır. Oksidasyon sırasında bazı maddeler "sorunlu bileşik" davranışları gösterirler. Bu bileşikler KOİ değerlerinde azalmalara ve yükselmelere neden olurlar. "Sorunlu bileşikler" e örnek olarak piridin bileşikleri, kuarterner azot bileşikleri verilebilir. Aynı şekilde uçucu hidrofobik bileşikler, oksidasyon analizinden önce buharlaşma ile ortamdaki uzaklaşabilirler. Deney sırasında organik karbon bileşikleri oksitlenirken Fe(II), sülfür, sülfid veya nitrit gibi bazı anorganik iyonlar da birlikte oksitlenebilir. Bu durumda oksidasyon maddesi olan bikromat aşırı harcanır ve organik madde miktarı olandan daha yüksek çıkar. Bulunan KOİ değeri için beklenen BOİ₅ değerinin aşırı düşük çıkması durumunda anorganik bileşenlerin (özellikle arıtma tesisi çıkışında nitrit, girişinde sülfid) analizleri yapılmalıdır. Belki de KOİ analizinin kullanılmasındaki en önemli problem son derece zararlı kimyasalların -özellikle krom ve cıva tuzları- kullanılmasıdır (Moser ve Kreuzinger, 1995). Teorikte tek bir KOİ değerinin hesaplanması için kullanılan kimyasallar ile 1000 m³ su kirletilmiş olur - burada kriter olarak içme suyu yönetmeliğindeki cıva sınır değeri esas alınmıştır (Kölle, 2001).

2.4.3. Potasyumpermanganat İhtiyacı / Potasyumpermanganat Sayısı

Potasyumpermanganat İhtiyacı, bir su numunesinin belirli şartlar altında potasyumpermanganat ile oksidasyonunda harcanan permanganat iyonlarına eşdeğer oksijen konsantrasyonunu verir. Bir suyun veya atıksuyun organik yükünü ifade etmek için kullanılan en eski metot Potasyumpermanganat İhtiyacı (mg/L KMnO₄) veya

potasyumpermanganatla kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/L O₂) veya oksitlenebilirlik Mn (VII) → Mn(II) dir.

Potasyumpermanganatla oksidasyon ile potasyumbikromatla elde edilen oksidasyon etkisinin sadece bir kısmına ulaşılabilir. Tablo 2.13’de çeşitli maddelerin, su ve atıksuların her iki oksidasyon maddesi ile yapılmış deney sonuçları verilmiştir. Bu tablolardaki verilerden potasyumpermanganat ihtiyacının suların veya atıksuların organik kirliliğini karakterize etmede verimli olmadığı görülmektedir. Gerçekte de yaklaşık son yirmi yıldır bu analiz metodu pek kullanılmamaktadır (Kölle, 2001). Ancak bu yöntem az kirlenmiş sular için hala uygun bir parametredir. Esas olarak hızlı ve basit bir şekilde numunenin organik maddelerle az veya hiç kirlenip kirlenmediğini göstermek için kullanılmaktadır (Frimmel, F.H., 1993).

Metodun çevre için oluşturduğu tehlike, potasyumbikromat oksidasyonu ile tayine göre daha azdır. Potasyumpermanganat İhtiyacı parametresi organik kirlenmenin zaman içindeki değişimini gözlemlemede hala işe yaramaktadır.

Tablo 2.13 Çeşitli Organik Maddelerin K₂Cr₂O₇ ve KMnO₄ ile Oksitlenebilirlikleri (Kölle, 2001).

Madde	KMnO ₄ mgO ₂ /L	KOİ mgO ₂ /L	Madde	KMnO ₄ mgO ₂ /L	KOİ mgO ₂ /L
İzooktan	0	0	Benzen sulfonik asit	0	94
Glikoz	8	102	Anilin	80	96
Aseton	0	91	Fenol	84	97
Oksalik asit	100	98	p-nitrofenol	88	92
Üre	0	48	Naftalin	14	99
Etanol	0	94	Nitrobenzen	2	95
Gliserin	21	97	Benzoik asit	2	93
Sakaroz	39	97	Piridin	0	0
Benzen	0	24	Ftalik asit	4	97
Şeker fabrikası	1,99	11,36	Arıtma tesisi	35,3	312
Selüloz fabrikası	18,7	166	Mandıra	3,63	23,2
Bira fabrikası	2,3	12,25	Mandıra	337	1080
Ren Nehri (Mannh.-Ludwigsh.)	6,07	14,88	Yeraltısuyu	0,47	5,44

Orta Avrupa'daki yetkili otoriteler yer yer içme suyunun organik kirliliğini belirlemede toplam sınır değeri olarak potasyumpermanganat ihtiyacını kullanmaktadırlar. 05.12.1992 ve 03.11.1998 tarihli Alman EG-İçme Suyu Yönetmeliklerine göre bu parametrenin değeri 5 mg/L O₂'dir. 03.11.1998 tarihli yönetmelikte TOK tayini yapıldığı takdirde KMnO₄ İhtiyacı parametresine gerek olmadığı belirtilmiştir (Kölle, 2001)

2.4.4. Çözünmüş Organik Karbon - ÇOK, Toplam Organik Karbon - TOK

Bir sudaki organik bağlı karbon mutlak ve objektif ölçülebilen bir büyüklüktür ve bu bakımdan KOİ ile benzerlik gösterir. Ancak KOİ değerine tam bir dönüştürme mümkün değildir. Sonuçların boyutları farklıdır ve bu nedenle her zaman geçerli bir dönüştürme faktörü yoktur. Örneğin etanol ve oksalik asit benzer C-içeriğine sahiptirler ama oksijen ihtiyacında 6 kat farklı bir sonuç elde edilir (Frimmel, F.H., 1993). Deneyde organik karbonun ölçümü için numune pH' ı 4,3'ün altına düşürülmelidir ve CO₂ verilmelidir. Su numunesi için organik maddelerin güvenilir şekilde oksitlenebileceği şartları sağladıktan sonra bu esnada oluşan ve gaz fazında ölçülebilen CO₂, suda bulunan organik maddeler için -karbon içeriği olarak- bir ölçüdür.

Bir su, çözünmemiş bileşen içermiyorsa ÇOK ile TOK aynıdır. Birçok nedenden dolayı su temininde ÇOK ölçümü tercih edilmektedir. Bu sebeplerden biri çözünmemiş maddelerin ölçüm tekniğinde daha zor saptanabilmeleri ve ölçüm sonuçlarında büyük sapmalara neden olmalarıdır. Yeraltısularında ve uygun bir biçimde arıtılmış sularda organik karbon esasen çözünmüş bileşiklerden oluşur.

Zaman içinde ÇOK bir suyun organik madde içeriğinin karakterizasyonunda en önemli bilgi kaynağı olmuştur (Frimmel, F.H., 1993, Brinkmann, 2000, Kölle, 2001).

Sudaki organik karbon konsantrasyonunu saptamamıza yarayan bu metotlar için yüksek yatırım maliyeti gerekmektedir. Analizde kullanılacak cihaz için eğitimli elemana ihtiyaç duyulması metodun kullanılabilirliğini kısıtlayan başka bir faktördür. ÇOK veya TOK değeri, ölçülen bileşiklerin organizmalara etkisi hakkında bilgi vermez. Ölçülen

organik kirliliğin bir akarsuyun veya suyun oksijen ihtiyacına etkisi sadece yaklaşık olarak tahmin edilebilir (Moser ve Kreuzinger, 1995).

2.4.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar - PAH

Karbon ve hidrojen içeren organik maddelerin pirolizi veya tam olmayan yanmalar sonucu oluşan 3 veya daha fazla aromatik halkalı bileşiklerdir. Duman ve egzozlarla çevreye yayılmaları çok geniş çapta olur. Ham sudaki PAH içme suyu arıtımında kısmen uzaklaştırılır. Canlılar için kanserojen olan bu maddelerin analizi önemlidir. HPLC veya GC ile ayrılan PAH'lar yine HPLC-UV veya GC-MSD gibi pahalı cihazlarla ölçülürler (Kölle, 2001).

2.4.6. Adsorplanabilen Organik Bağlı Halojenler - AOX

Organik klor bileşikleri çok büyük bir organik madde grubunu ifade etmektedir. Bu bileşiklerin tek ortak özellikleri moleküllerinde bir veya daha çok klor atomu bulundurmalarıdır. Çevre kuruluşları tarafından tehlikeli sınıfına dâhil edilen maddelerin birçoğu organik klorlu bileşikler sınıfına dahildirler: Dioksinler, poliklorlubifeniller (PCB), klorlu pestisitler gibi. Bu madde grubu aktif karbona adsorplanma özellikleri sayesinde AOX (Adsorplanabilen Organik Bağlı Halojenler) olarak saptanabilir (Frimmel, F.H., 1993, Brinkmann, 2000, Kölle, 2001).

2.4.7. Spektral Absorpsiyon Katsayısı - SAK₂₅₄

Analizi zaman alıcı, tekrarlanabilirliği kötü BOİ, kimyasal madde kullanımı gerektiren, problemlili KOİ ve pahalı cihazlar ve eğitimli eleman gerektiren ÇOK yerine pratik, ekonomik, herkesin yapabileceği zaman almayan bir toplam parametre çok daha kullanışlı olacaktır. UV-Absorbansı ölçümüne dayanan SAK₂₅₄ parametresi bu noktada öne çıkmaktadır. SAK₂₅₄ parametresi dakikalar içinde yapılabilen, ucuz ve güvenilir bir toplam parametredir.

UV aralığındaki spektral absorpsiyon analizi ilk olarak 1936 yılında kirlenmemiş yüzeysel suların araştırılması ve kontrolünde kullanılmıştır. Ellilerin sonundan itibaren sudaki maddelerin konsantrasyonunu UV-absorbansı ölçümü ile belirlemek

genelleşmiştir. Yüzeysel sular ve içme suyu analitiğinde iki araştırmacının -Almanya'da Sontheimer ve Çekoslovakya'da Mrkva'nın çalışmaları sonucu DIN 38404-C3 ortaya çıkmıştır. Alman DIN Normu 38404-C3 bir suyun organik yükünün belirlenmesinde Spektral Absorpsiyon Katsayısı, **SAK** kullanımını ön görmektedir. Ölçüm için kullanılan dalga boyu ise 254 nm dir (Nowack ve Ueberbach, 1995).

SAK_{254} parametresinin esasını oluşturan UV-Spektroskopisi, sudaki organik maddelerin karakterizasyonu için en sık kullanılan metotlardan birisidir. Numuneye 200-800 nm dalga boyları arasında elektromanyetik ışınım verilir ve absorpsiyon ölçülür (Frimmel, F.H., 1993).

Ultraviyole ve görünür alandaki moleküler absorpsiyon maddeye özeldir, yani molekül yapısına ve elektron sistemine bağlıdır. Pratikte UV-spektrometri konjuge sistemlerle sınırlıdır.

Bir organik molekülün absorpsiyonuna katkıda bulunan elektronlar:

- (1) Atomlar arası bağ oluşumuna doğrudan katılan ve dolayısıyla birden fazla atomla ilişkili olanlar
- (2) Esas olarak oksijen, halojenler, kükürt ve azot gibi atomların çevresinde bulunan ve bağ yapmayan veya ortaklanmamış dış elektronlardır.

Organik moleküllerin kovalent bağları sigma (σ) ve pi (π) bağları olarak ikiye ayrılır. Sigma bağları sağlamdır, bu bağlardaki elektronları yüksek enerji seviyelerine çıkartabilecek ışığın enerjisi de çok olmalıdır, böyle ışık kısa dalgalıdır, yani uzak UV alanında bulunur. Pi bağlarındaki elektronlar ise kolayca enerji alıp üst seviyelere çıkabilirler. Moleküldeki çift bağ sayısı arttıkça daha uzun dalgalı yani daha az enerjili ışığı absorplar. Doymamış olan -kolayca ışık absorplayan- kromofor gruplara örnek olarak $C = C$, $C = O$, $C \equiv N$, $C = NH$, $C = S$, $N = N$ ve NO_2 verilebilir. Konjuge çift bağlar absorpsiyonu gittikçe uzun dalgalara ve sonunda görünen ışık alanına kaydırırlar. Moleküldeki bağlar ne kadar zayıfsa (konjugasyon ne kadar fazla ise) absorpsiyon o kadar uzun dalgalara kayar ve molekül renkli görünür (Silverstein ve diğ., 1991, Thomas ve diğ., 1996, Skoog ve diğ., 1998).

Sularda biyokimyasal olarak parçalanmayan/ zor parçalanan pek çok organik madde - humik maddeler, lignin sulfonatlar, deterjan parçalanma ürünleri gibi- vardır. Bu maddeler çoğu zaman karakteristik bir UV-Absorpsiyonu gösterirler (H. Sontheimer ve diğ., 1985, Moser ve Kreuzinger, 1995, Matsché ve Stumwöhrer, 1996, Thomas ve diğ., 1996, Frimmel ve Kumke, 1999). Bu organik maddelerin önemli bir kısmı, C=C, C=O ve C=N bağlarına sahiptirler ve 200-400 nm arasındaki elektromanyetik ışınımı az veya çok absorplarlar. Tablo 2.14 absorpsiyon maksimumlarından en azından bir tanesi 240-300 nm arasında olan bazı bileşikleri ve yapı taşlarını göstermektedir (Nowack ve Ueberbach, 1995).

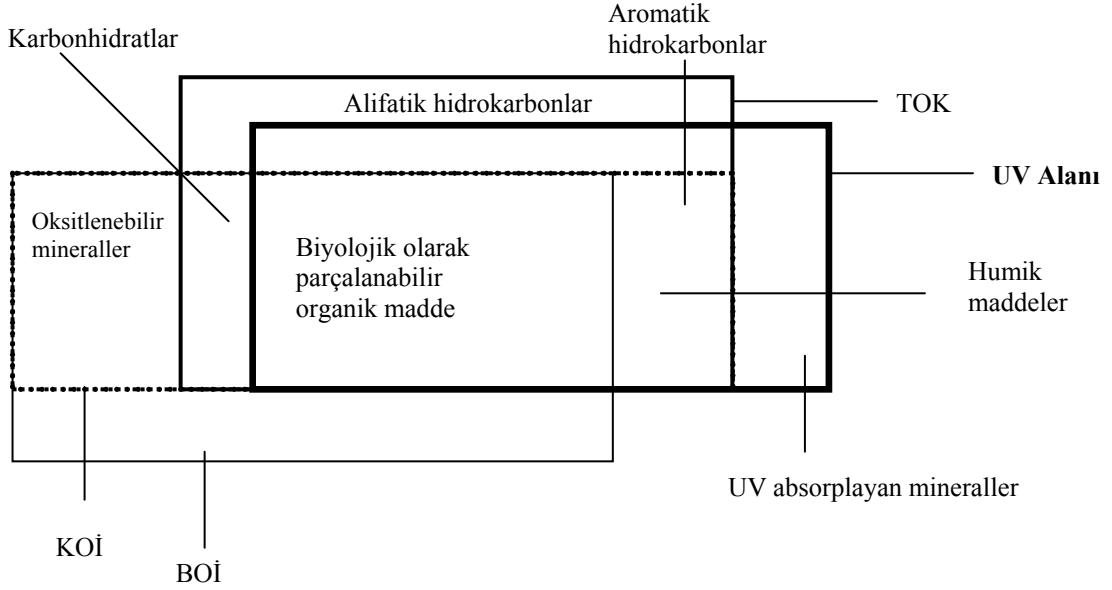
Tablo 2.14 Atıksuda Sık Rastlanan Bazı Bileşiklerin ve Bağlarının Absorpsiyon Maksimumları (Nowack ve Ueberbach, 1995).

Yapı Taşı veya Madde	Absorpsiyon Maksimumu (nm)
Benzen	268, 261, 254, 249, 243, 239, 234
Antrasen	250, 220, 218 ve daha uzun dalga boyları
Piridin	262, 256, 250
Benzensulfonat	270, 264, 260, 253, 248
Fenol	277, 270, 264
Benzaldehid	288, 279, 241, 215 ve daha uzun dalga boyları
İzole π Bağları (- C = C -)	180 – 260
Konjuge π Bağları (- C = C - C = C -)	210 - ...
Dienler	210 – 290
İzole $n \rightarrow \pi^*$ (C = O)	240 – 310
Konjuge $n \rightarrow \pi^*$ (- C = C - C = O)	250 - ...

Şekil 2.3’de UV-Absorpsiyon aralığında olan ve olmayan madde grupları gösterilmektedir. Yalnızca birkaç bileşik bu aralıkta değildir: TOK ile ölçülebilen alifatik hidrokarbonlar, KOİ ve BOİ ile okside edilebilen mineraller.

Yukarıdaki veriler esas alınarak SAK₂₅₄ parametresi ile incelenebilecek maddeler şöyle sıralanabilir:

- Protein bileşikleri, aminoasitler, karboksilli asitler ve ketonlar (yiyecek ve yiyecek endüstrisinden kaynaklanan)
- Fenoller ve diğer aromatik bileşikler (insan atıkları, deterjanlar, tensidler ve dezenfeksiyon maddeleri)
- Humik maddeler (yüzeysel sulardan gelen) (I. Herzner, 1993).



Şekil 2.3 Organik madde ile ilgili spesifik olmayan parametreleri de kapsayan UV alanı (Thomas ve diğ., 1996).

SAK₂₅₄ parametresi ile organik madde konsantrasyonunu inceleyen çeşitli çalışmalar vardır. İlk olarak Mrkva (1983) farklı organik kirlilikteki nehir sularında KOİ, KMnO₄ İhtiyacı ve 254 nm'deki absorbans arasındaki korelasyonları değerlendirerek bu parametreyi önermiştir. Seyfried ve Wiesebusch (1995) ve Christadi-Mangkuseputro ve diğ. (1995) SAK₂₅₄ parametresinin arıtma tesislerinde KOİ parametresine alternatif kullanımı için çalışmalar yapmışlardır. Fröse ve Köhler (1995) havalandırma havuzlarının kontrolünde toplam parametreleri irdeledikleri çalışmada, kullanım alanları ve istatistiksel açıdan SAK₂₅₄ parametresini redoks potansiyeli ve bulanıklık ile birlikte en iyi üç toplam parametre olarak seçmiştir. Löffler ve diğ. (1995) Elbe Nehri boyunca yapılan kirlilik kontrol ölçümlerinde klasik toplam parametrelerin yanı sıra SAK₂₅₄ parametresini de kullanmışlardır. Kann-Dehn (1995) arıtma tesislerinin işletme ve kontrolünde SAK₂₅₄ parametresinin çevresel ve ekonomik açıdan KOİ'ye oranla çok daha uygun olduğunu saptamıştır. Matsche ve Stumwöhrer (1996), yaptıkları çalışmada atıksu arıtma tesislerinde UV-Absorpsiyonu ve KOİ arasında korelasyon olduğunu ve UV-Absorpsiyonunun TOK ve KOİ yerine kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Khan ve diğ. (1996) bir atıksu arıtma tesisinde DOM (Natural Organic Matter = Doğal Organik Madde) giderimini TOK, ÇOK ve 254 nm'deki UV-Absorbansını ölçerek izlemişlerdir. Wang ve Lee (1997) aktif karbon adsorpsiyonu ile organik kirleticilerin

gideriminin optimizasyonunda ÇOK parametresinin yanı sıra 254 nm'deki UV-Absorbansını kullanmıştır. Vuorio ve diğ. (1998) bir içme suyu arıtma tesisinin çeşitli kademelerinin DOM giderim verimlerini araştırdıkları çalışmada Cl_2 İhtiyacı, TOK ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametrelerinin yanı sıra 254 nm'deki UV absorbansını da ölçmüştür. Chang ve diğ. (1998) Taiwan'daki yüzeysel su kaynaklarının organik kirliliğini incelerken KOİ, TOK ve 254 nm'deki UV-Absorpsiyonu analizlerini kullanmışlar ve bu parametreler arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Sperling (1999) gerek evsel atıksu gerekse yağmur suyu ile karışık gelen evsel atıksu için SAK_{254} parametresinin organik madde içeriğini izleme açısından çok uygun olduğunu belirtmiştir. Stumwöhrer ve Matsche (1999) arıtma tesisine gelen atıksuyun arıtma tesisinin farklı kademelerinde bulanıklık, renk, nitrat, KOİ ve SAK_{254} ölçümleri yaparak tesisin verimini incelemişlerdir. Çalışmada KOİ ve SAK_{254} arasındaki korelasyon irdelenmiştir. Frimmel ve Kumke (1999) bir gaz üretim tesisi arazisindeki toprakta propanol ekstraktının analizi için SAK_{254} ve PAH parametrelerini kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda daha hızlı ve daha ekonomik olan SAK_{254} parametresinin pahalı ve karmaşık bir cihaz gerektiren PAH ölçümü yerine kullanılabilceği belirtilmiştir. Schroer ve diğ. (1999), Almanya'daki bir arıtma tesisine gelen atıksuların iletilmesinde kullanılan kanalizasyon ağının modellenmesinde 254 nm'deki UV-absorbansını ana parametre olarak seçmişlerdir. Fleischmann (2000) atıksudaki organik madde konsantrasyonunu izlemede KOİ analizi yerine daha hızlı ve güvenilir olan SAK_{254} parametresinin kullanımını araştırmıştır. Ziegler (2001) Berlin etrafındaki su galerilerini araştırdığı doktora çalışmasında 2 yıl süresince ÇOK, TOK ve SAK_{254} ölçümleri yapmış ve parametreler arasındaki ilişkileri kullanarak organik madde içeriğini yorumlamıştır. Stumwöhrer ve diğ. (2003) evsel atıksuyun bileşimindeki değişikliklerin 254 nm'deki UV-Absorpsiyonuna etkisini araştırdıkları çalışmada UV-Absorpsiyonu ile KOİ ve TOK arasındaki korelasyonu belirlemişlerdir.

254 nm dalga boyunda ölçülen Spektral Absorpsiyon Katsayısı, özellikle suyun kalitatif bileşiminde çok önemli değişikliklerin olmadığı durumlarda suda bulunan çözünmüş organik maddelerin toplu tayininde tercih edilir. DIN 38404-C3 Normu UV-ışınımı bölgesindeki absorpsiyonu belirlemek için bir metot önermektedir. Metot, koyu renkli ve yüksek miktarda askıda katı madde içeren sular dâhil olmak üzere tüm sularda kullanılabilir. Seyreltilmemiş numuneler kullanılır. Yöntemle birçok organik bileşik

tespit edilebilir. Ancak kısa zincirli alifatik bileşikler, saf alkoller ve saf şeker gibi bazı maddeler saptanamaz (DIN 38404–C3, 2003).

2.4.7.1. Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK_{254})

Bir su numunesinden geçen ultraviyole ışığın zayıflamasını tabaka kalınlığı esas alarak ölçen bir parametredir. Su numunesinin $\lambda = 254$ nm dalga boyunda ölçülmüş absorpsiyonu, kromofor çözünmüş organik maddelerin miktarı için bir ölçüdür.

2.4.7.2. Spektral Yayılma Katsayısı (SYK_{254})

Absorpsiyon olmayan bir su numunesinde bulunan partiküler maddeler nedeniyle ultraviyole ışığın zayıflamasını tabaka kalınlığı esasında ölçen bir parametredir.

2.4.7.3. Spektral Zayıflama Katsayısı (SZK_{254})

Spektral Absorpsiyon Katsayısı ve Spektral Yayılma Katsayısının toplamına eşittir. Bu katsayı, tüm çözünmüş ve çözünmemiş maddelerin neden olduğu ışık zayıflamasını verir.

$$SZK_{254} = SAK_{254} + SYK_{254} \quad (2.1)$$

2.4.7.4. Metodun Esasları

Çözünmüş maddeler içeren su numunesinin absorpsiyonu LAMBERT, BEER ve BOUGUER kanunlarına uygun gerçekleşir:

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi_{tr}}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (2.2)$$

Burada

A	Absorbans
ε	Absorptivite (Ekstinksiyon Katsayısı)
Φ_0	Giren Işık Şiddeti
Φ_{tr}	Çıkan Işık Şiddeti
C	Madde Konsantrasyonu, mol/L
d	Küvet Kalınlığı, cm

Bu kanuna göre bir alandaki bir dalga boyunda bağıntı lineer ise; bu alan ölçüm için uygundur. Bu yöntemde su numunesindeki maddelerin absorpsiyon maksimumları 254 nm'e yakın olmalıdır.

Çok sayıda organik maddenin ultraviyole ışık aralığında absorpsiyon bandları vardır. 250 nm'nin altındaki dalga boylarında nitrat iyonlarının da absorpsiyon yapması söz konusudur. Bu etkiyi önlemek amacıyla 250 nm'nin üstünde çalışılmaktadır.

2.4.7.5. Girişimler

Su numunesindeki partiküler maddeler numuneye gelen ışınları zayıflatır ve yönünü değiştirirler. Sudaki partiküler maddenin büyük bir kısmı membran filtrasyonu ile (0,45 µm) uzaklaştırılabilir.

Küvetteki su numunesinde kabarcık oluşturabilecek gazlar (oksijen, karbondioksit) ölçümü etkiler. Küvetin iç kısmındaki kirliliklere veya dışındaki parmak izlerine dikkat edilmelidir, ölçümde hatalara yol açabilir.

2.4.7.6. Bir su numunesinde SAK₂₅₄ parametresinin ölçümü

1) Reaktifler

Optikçe saf su

2) Cihazlar

A) UV- spektrum aralığında (200-400 nm) kesikli ya da sürekli ölçüm yapabilen, 1 cm veya daha uzun ışık yollu spektrofotometre. Cihaz 254 nm'de ölçümlere uygun olmalıdır. Spektrofotometrenin işlevi absorbansı bilinen maddeler ile kontrol edilmelidir.

B) Cihaza uygun ölçüde (≥ 1 cm) kuvars küvet.

C) Membran Filtrasyon Cihazı

D) pH ölçüm cihazı, sıcaklık ve pH ölçümü için.

E) Membran filtre, filtrasyon sırasında ölçülebilecek miktarda organik kirlilik vermemelidir.

3) Numune Alımı ve Numune Hazırlanması

Numune Alımı

* Numuneler cam şişelerde alınmalıdır ve en kısa sürede -numune alımından en geç 24 saat sonrası- analiz yapılmalıdır.

*Numuneler karanlıkta (4 ± 3)°C de saklanmalıdır. Redoks reaksiyonları olası ise havayla teması kesilmelidir.

* Sıcaklık değişimleri engellenmelidir.

Numune Hazırlanması

*Filtre edilmemiş numune çalkalanmalıdır. Böylece bulanıklık yapan maddeler eşit dağılır ve numunedeki maddeler disperse olmazlar.

*Partikül içeren numune çalkalamadan hemen sonra ölçülmelidir.

*Temiz ölçüm küveti saf su ve daha sonra numune ile yıkanır.

*Küvet doldurulur, gaz kabarcıkları uzaklaştırılır.

4) Ölçümün Gerçekleştirilmesi

Spektrofotometre işletmeye alınır. Su numunesi -gerekli ise- ölçümden önce membran filtreden süzülür. Her SAK_{254} ölçümüne paralel olarak pH ve sıcaklık ölçülür. Su numunesi, spektrofotometre küvetine konur. Karşılaştırma küvetine de optikçe saf su konur. Numunenin absorbansı, 254 nm'de saf suya karşı okunur. Saf suya karşı okuma $\pm 0,005$ absorbans aralığında yer almalıdır. Yüksek hassasiyet gerektiren durumlarda saf suya karşı okuma her seferinde 10 saniye aralıkla 5 defa yapılmalıdır. 0,005 absorbans değerinden daha yüksek sapmalar küvette kirliliği veya yapışmış maddelerin tekrar çözüldüğünü gösterir. Doğru ölçüm sabit bir "0" elde edilmesinden sonra mümkündür.

5) Hesaplama

Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK_{254} şu eşitlik ile hesaplanır:

$$SAK_{254} = \frac{A_{254}}{d} f \quad (2.3)$$

Burada;

A_{254} 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbansı.

d küvetin kalınlığı, mm.

f birim dönüştürme faktörü, spektral absorpsiyon katsayısını m^{-1} olarak ifade etmek için, burada $f = 1000$.

Geçirgenlik veya geçirgenlik derecesi (T), $T = (\Phi_{tr} / \Phi_0)$ gösteren cihazlarda absorbanans aşağıdaki eşitlikle elde edilebilir:

$$A = -\log T \quad (2.4)$$

6) Bulanıklık Düzeltme Faktörü

Su numunesinin bulanıklığı söz konusu olduğunda düzeltilmiş Spektral Zayıflama Katsayısı (2.5) ve (2.6) eşitlikleri ile hesaplanır:

$$SZK_{254,düz} = SZK_{254} - SZK_{550,ref} \quad (2.5)$$

$$SZK_{254,düz} = \frac{(A_{254} - A_{550})}{d} f \quad (2.6)$$

Burada;

$SZK_{254,düz}$ = düzeltilmiş Spektral Zayıflama Katsayısı.

$SZK_{550,ref}$ = Spektral Zayıflama Katsayısı, 550 nm dalga boyunda.

SZK_{254} = Spektral Zayıflama Katsayısı, 254 nm dalga boyunda.

A_{254} = 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorbanansı.

7) Analiz Sonucunun Verilmesi

Sonuçlar $0,1 \text{ m}^{-1}$ 'e yuvarlanarak verilir. Örneğin: $SAK_{254} = 1,8 \text{ m}^{-1}$.

8) Analizin Raporlanması

Analiz raporu DIN 38403-C3 Normu'nu esas almalıdır ve aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

- Metodun tanımı verilmelidir.
- Sonuçların Spektral Absorpsiyon Katsayısı ve/veya Spektral Zayıflama Katsayısı olarak verildiği belirtilmelidir.
- Numune tanımlanmalıdır.
- Sonuçlar 5. maddeye uygun verilmelidir.
- Numunenin pH değeri gerekli ise yazılmalıdır.
- Numunenin sıcaklığı ölçüm sonucu için anlam ifade ediyorsa yazılmalıdır.
- Filtrasyon işlemi yapıldığı takdirde belirtilmelidir.

- h) Sonuçları etkileyen her türlü metottan sapma ve tüm şartlara ait veriler belirtilmelidir (DIN 38403-C3, 2003).

2.5. ADSORPSİYON

Artan nüfus, yerleşim alanlarının hızla genişlemesi ve endüstrileşmenin artması suların organik maddelerle kirlenmesine yol açmaktadır. Bu gelişmelere bağlı olarak su ihtiyacı da hızla artmaktadır. Bu durum suların ileri arıtımını ve geri kazanımını daha önemli hale getirmektedir. Özellikle düşük konsantrasyonlarda organik maddelerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon metotları geniş çapta kullanılmaktadırlar. Bunun yanı sıra iyon değişimi, oksidasyon ve membran filtrasyonu teknikleri ve bu tekniklerin kombinasyonları da kullanılmaktadır (Heijman, 1999).

Atıksuların/proses çözeltilerinin arıtımında veya içme suyu hazırlanmasında aktif karbon adsorpsiyonu sıklıkla kullanılan geleneksel bir metottur. Aktif karbon adsorpsiyonunun en belirgin dezavantajı, pratikte aktif karbonun ısıl/termik rejenerasyonunun kolon dışında yapılması ve son derece zor olmasıdır. Humik maddeler gibi polar, doğal organik maddeler, aktif karbondaki geri dönüşsüz bağlanırlar. Bu geri dönüşsüz tutma, "Carbon fouling" etkisi olarak bilinir. Bu durum aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirgin şekilde azaltır. Aktif karbon kullanımında karşılaşılan bu problemler, su arıtımında daha seçici ve uygun maliyetli çözümler aranmasına neden olmuştur (Loos, 1999).

Adsorpsiyon reçineleri özellikle kolay rejenere edilebilmeleri nedeniyle organik maddelerin sulardan, atıksulardan ve atık gazlardan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmalarında aktif karbona karşı ciddi bir alternatif olmaya başlamış bulunmaktadır. Özellikle düşük konsantrasyon alanlarında ($\mu\text{g/L}$) adsorpsiyon reçineleri daha iyi bir adsorpsiyon gerçekleştirmektedirler. Adsorban reçinenin aktif karbona karşı önemli bir üstünlüğü de doğal organik çözünmüş maddelere karşı adsorpsiyon eğilimidir (Frimmel ve diğ.,1999, Frimmel ve diğ., 2001, Loos, 1999, Garcia ve diğ., 1999).

Son yıllarda geliştirilmiş olan mikroporöz adsorpsiyon reçineleri çok küçük por çaplarına sahip bulunmakta ve toplam iç yüzeyleri 1400 m²/g değerine kadar ulaşmaktadır. Ayrıca mezo ve mikro porlarının çok sayıda olması düşük moleküler ağırlıklı maddelere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlar. Bunların kapasiteleri, eski tip makroporöz adsorpsiyon reçinelerine göre 2 ila 5 misli daha büyüktür ve çoğunlukla aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini de geçebilmektedir.

2.5.1. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve konsantrasyonun artması işlemi olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak olan maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşır. Bu özellikleri etkileyen tüm faktörler, bu arada çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözücülerden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonları arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki konsantrasyonları arasındaki oran adsorpsiyon verimi açısından önem taşır.

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üçe ayrılır. Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül, katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle geri dönüşlüdür. Bu proses düşük sıcaklıklarda gerçekleşebildiği gibi, rejenerasyonu kolay ve aktivasyon enerjisi düşüktür.

Kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon ise daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur (kimyasal bileşiklerin oluşumu). Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark belirgin değildir. Fiziksel adsorpsiyon daha zayıf kuvvetlere ve enerji bağlarına sahiptir, daha kolaylıkla geri dönebilir. Genellikle adsorbat, kimyasal adsorpsiyonla yüzeyde tek tabakalı veya bir molekül tabakadan daha fazla olacak bir şekilde birikemez. Bunun sebebi adsorbat ile yüzey arasındaki bağların durumudur.

Bağların özelliği, adsorbanın yüzeyindeki fonksiyonel gruplara veya partikül yüzeyine göre de değişebilir. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşlüdür.

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatın tutulması işlemidir. Maddelerin iyonik güçleri ve moleküllerin büyüklüklerine göre seçimli olarak meydana gelir. Ortamın iyonik şiddeti ve pH'ı bu tür adsorpsiyonu etkiler.

2.5.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden faktörlerin başlıcaları; yüzey alanı, adsorbatın yapısı, pH, sıcaklık, diğer adsorbatların bulunması ve adsorbanın yapısıdır.

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey akımı ile doğru orantılıdır. Adsorbanın daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda olması adsorpsiyonu arttırır. Mikroporların ($d \leq 2$ nm) hacimce adsorbat içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlar. Bu durum küçük moleküllerin kolay adsorbe edilmesi için elverişli bir durumdur. Mezoporlar ($2 < d < 50$ nm) ve makroporlar ($d > 50$ nm) büyük moleküller için gerekli yüzey alanını oluşturur.

Çözeltiden adsorpsiyonun olduğu her durumda adsorbatın çözünürlüğü adsorpsiyon dengesini önemli ölçüde kontrol eden bir faktördür. Adsorbatın çözünürlüğü ile adsorpsiyon miktarı arasında ters bir orantı vardır (Lundelius Kuralı). Çözünürlük arttıkça safsızlıkla çözücü arasındaki bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon azalır. Genel olarak herhangi bir organik bileşiğin sudaki çözünürlüğü, bileşiğin zincir uzunluğu ile ters orantılıdır (Traube Kuralı).

Adsorbatın molekül boyutu, adsorpsiyon hız sınırlayıcı adımı partikül içi difüzyon olduğunda adsorpsiyonu etkileyen faktörlerden biri olabilmektedir. Adsorbatın molekül büyüklüğünün artması, porların içine difüzyonu azaltmakta ve büyük moleküllü

maddeler (humik maddeler) küçük moleküllü maddelere (fenoller) göre daha uzun sürede adsorbe olmaktadır. Ancak bu genelleme her kimyasal sınıf ya da molekül serisi için geçerli değildir.

Polar yapılı adsorbatın daha polar yapılı adsorbanları tercih etmesi, adsorbatın polaritesinin adsorpsiyon üzerindeki etkisini gösteren genel bir kuraldır (Şeremet, 2002, Ersoy, 1995, Tien, 1994).

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH değeri adsorpsiyon kapasitesine etki eder. Genellikle organik kirleticilerin adsorpsiyonu azalan pH değeri ile artmaktadır. İyonlaşma arttıkça adsorpsiyon azalır. Adsorpsiyon, nötral maddeler için maksimum; yüklü türler için minimumdur.

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermik reaksiyonlar olduğundan sıcaklık arttıkça adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Sıcaklıktaki küçük değişimler adsorpsiyonu önemli derecede etkilemez (Aksu ve Kabasakal, 2004, Şeremet, 2002, Demircan, 2001, Ersoy, 1995, Tien, 1994).

2.5.3. Adsorpsiyon Tipleri

Giles ve diğ., 1960, çeşitli adsorpsiyon izotermelerini incelemiş ve dört grupta toplamıştır: L-, S-, H- ve C- tipleridir. Bu gruplama, orjinde izoterm eğrisinin başlangıç eğimine dayanır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda alt sınıflar vardır.

L-Tipi: Langmuir izotermi olarak adlandırılır. Bu tipte, başlangıç eğimi çözeltildeki madde konsantrasyonu ile artmaz. Bu özellik, adsorbatın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük konsantrasyondaki maddenin, adsorbana yüksek ilgisinin bir sonucudur. Ancak adsorbanın aktif noktaları doyduğu anda yeni moleküllerin adsorpsiyonu çok zor olur. İzoterm derişim eksenine konkavdır.

S-Tipi: Katı çözeltilisi içindeki maddenin konsantrasyonuyla artan bir başlangıç eğimiyle karakterize edilir. S tipi izoterm; çözücünün kuvvetle adsorbe edildiği, adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekimin kuvvetli olduğu ve adsorbatın monofonksiyonel olduğu durumlarda görülür. Monofonksiyonel adsorbat, bir aromatik veya beşten fazla karbon atomu olan alifatik bir sistemde molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olması anlamına gelmektedir. S tipi adsorpsiyon, tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir. Düşük katı yüklemeleri durumunda görülür. Çözücü (su) ve adsorban molekülleri arasında adsorpsiyon aktif noktaları için kuvvetli rekabet olduğunu gösterir. Adsorbanla adsorbat arasında ise orta şiddette bir etkileşim vardır.

H-Tipi: L-Tipi izotermin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltide bile adsorban ile adsorbat arasında çok yüksek ilgi vardır. Bu izotermde, başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorbe edilen madde ile katı faz arasındaki yüksek ilgi, aralarındaki spesifik etkileşim veya adsorpsiyona katkıda bulunan Van der Waals etkileşimleri ile oluşur.

C-Tipi: Bu tip, mümkün olan maksimum adsorpsiyona kadar katı çözeltilisinde madde konsantrasyonundan bağımsız ve sabit kalan eğim ile karakterize edilir. İzoterm, maddenin ara yüzey ile dışındaki çözelti arasında sabit dağılımı ile veya adsorbatın yüzey fazlarının artışı ile adsorpsiyon yüzeyinin orantılı olarak artmasından elde edilir (Singh, 2000, Keçeli, 2004).

2.5.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Organik bileşiklerin adsorban yüzeyine adsorpsiyonu dört adımda meydana gelmektedir ve bu adımların her biri adsorpsiyon hızını etkilemektedir.

1. adım: Çözeltideki moleküllerin adsorban parçacığını çevreleyen su tabakasının sınırına taşınması.
2. adım: Molekülün sınır tabakasından geçmesi (film difüzyonu)
3. adım: Molekülün yüzeyden içerideki aktif merkezlere taşınması (por difüzyonu ve yüzey difüzyonundan oluşan partikül içi difüzyon)
4. adım: Molekülün aktif yüzeylere bağlanması şeklinde sıralanabilir.

2.5.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, birim adsorban kütlesi başına adsorplanan madde miktarı ile madde konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi verir ve başlangıç madde konsantrasyonu ile denge konsantrasyonu ölçülerek çizilir. Adsorpsiyon izotermi geniş ölçüde, sularındaki organik maddelerin giderim proseslerinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak ve adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek için kullanılmaktadır. İzotermi;

- (1) Alternatifler arasından en uygun adsorbanı seçmek,
- (2) Bir filtre içindeki adsorbanın ömrünü tespit etmek,
- (3) Adsorbanın geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini

test etmek için kullanılabilir.

2.5.5.1. Freundlich İzotermi

Freundlich Modeli, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Freundlich izotermi, seyreltik çözeltiler ve dar konsantrasyon aralıkları için uygundur. İzoterm denkleminin aşağıdaki gibidir:

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (2.1)$$

q_e = Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e = Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

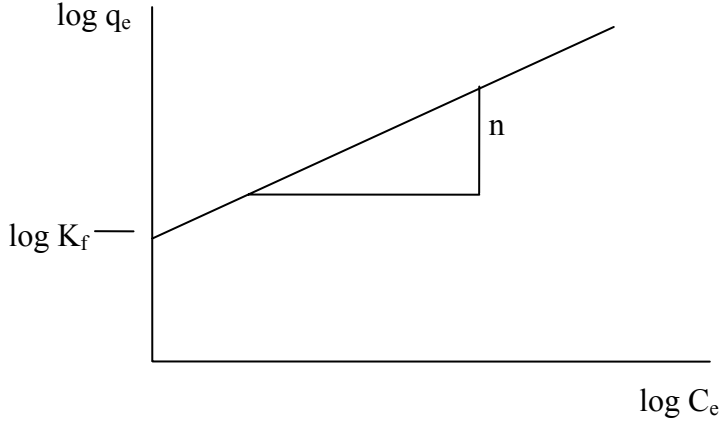
K_f = Freundlich sabiti; sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti

n = Freundlich sabiti; adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla elde edilen eşitlik aracılığıyla $\log q_e$ 'e karşı $\log C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilir:

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (2.2)$$

Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.4 Freundlich izoterminin grafiksel ifadesi

Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\log K_f$ 'i ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir.

2.5.5.2. Langmuir İzotermi

Bu izotermde,

- 1) Adsorpsiyonun yüzeydeki tek bir madde tabakası ile sınırlı olduğu,
- 2) Adsorplanan maddelerin katı yüzeyinde hareket etmediği,
- 3) Adsorpsiyon entalpisinin bütün moleküller için aynı olduğu varsayılmaktadır.

Langmuir Modeli'ne göre, adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon merkezi vardır. Bu merkezlerin hepsi aynı enerji düzeyindedir ve adsorplanan bileşenler adsorban yüzeyinde doymuş tek bir tabaka oluşturur. Langmuir izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.3)$$

K_L = Adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan bir sabit (L/mg).

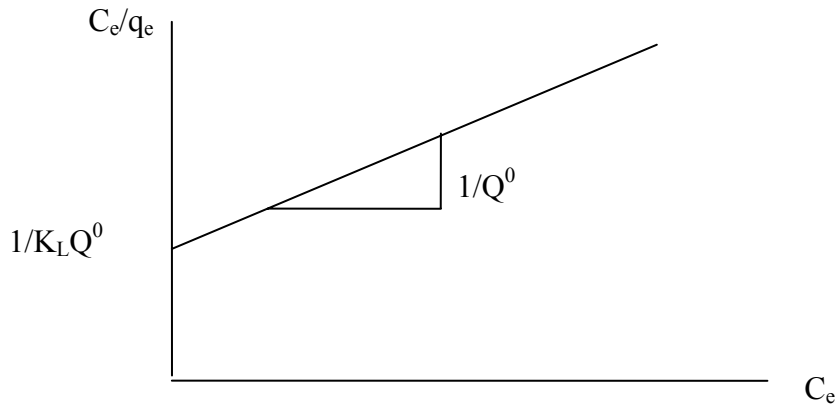
Q^0 = Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için, adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg/g)

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmasıyla 2 denklem elde edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \quad (2.4)$$

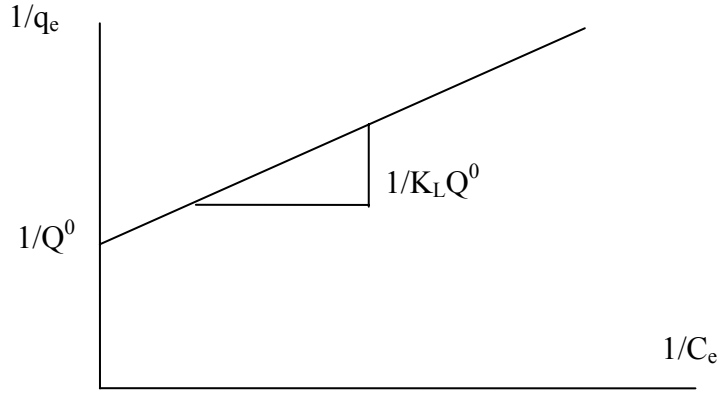
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{K_L Q^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2.5)$$

Elde edilen (2.4) eşitliği aracılığıyla C_e/q_e e karşı C_e grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/K_L Q^0$ 'ı, eğimi $1/Q^0$ 'ı verir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Langmuir izotermine Eşitlik 2.4'e göre grafiksel ifadesi

Elde edilen (2.5) eşitliği aracılığıyla $1/q_e$ 'e karşı $1/C_e$ grafiği çizilerek izoterm elde edilmiş olur. Grafiğin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$ 'ı, eğimi $1/K_L Q^0$ 'ı verir. Langmuir izotermine grafiksel ifadesi Şekil 2.6'dadır (Sontheimer ve diğ., 1985, Tien, 1994, McKay, 1996, Akgün, 1999, Demircan, 2001, Çakmak, 2006).



Şekil 2.6 Langmuir izoterminin Eşitlik 2.5'e göre grafiksel ifadesi

2.5.5.3. B.E.T. İzotermi

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen B.E.T. izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinin gelişmişidir. Langmuir izotermi tek tabakalı adsorpsiyon için, B.E.T. izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyon için kullanılır. Model, yüzeyde çok sayıda adsorbat molekülü tabakasının oluştuğunu ve Langmuir eşitliğinin tabakalardan her birine uygun olduğunu kabul eder. Bu izotermde,

- 1) Adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri,
- 2) Belli bir tabakada tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisinin aynı olduğu,
- 3) Birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu
- 4) Başka bir tabakanın başlaması için önceki tabakanın tamamlanmış olması gerekmeyeceği varsayılmaktadır.

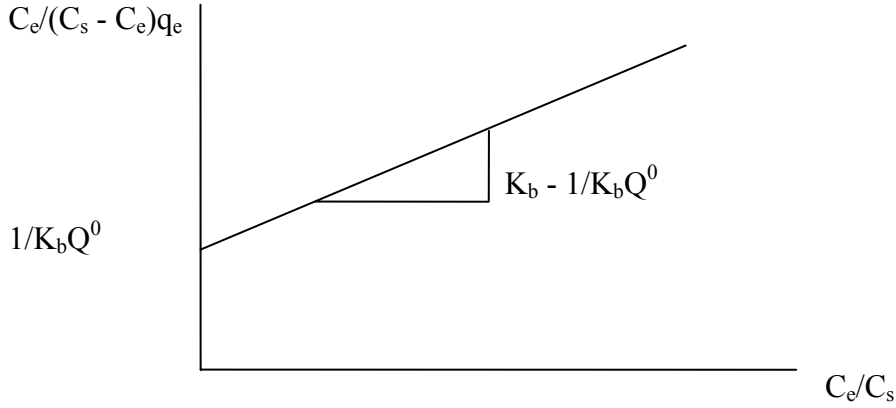
B.E.T. izoterm eşitliği aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{Q^0 \cdot K_b \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot \left[1 + (K_b - 1) \cdot \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (2.6)$$

Bu izotermi doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 2.7 elde edilir. Langmuir izoterminin grafiksel ifadesi Şekil 2.7'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{K_b Q^0} + \frac{K_b - 1}{K_b Q^0} \frac{C_e}{C_s} \quad (2.7)$$

Burada K_b , B.E.T. sabiti ve C_s adsorbatın doyum konsantrasyonudur.

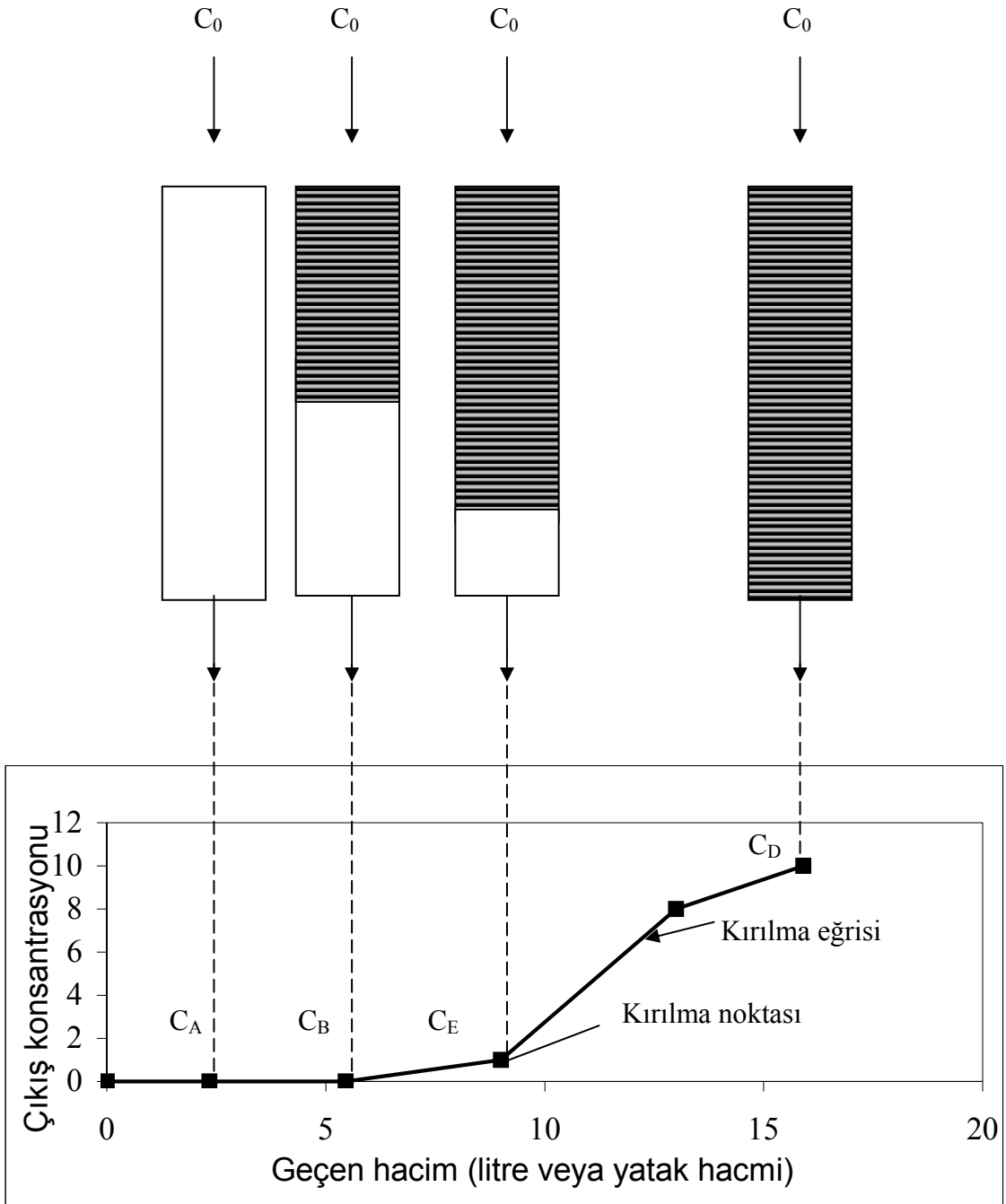


Şekil 2.7 B.E.T. izoterminin grafiksel ifadesi

Yukarıda anlatılmış olan izoterm genel kullanım gören izoterm örneklerdir. Özel durumlarda kullanılan Temkin, Dubinin- Radushkevich, Toth ve Sips gibi izoterm de vardır (Sontheimer ve diğ., 1985, Tien, 1994, McKay, 1996, Akgün, 1999, Demircan, 2001, Ho ve diğ., 2002, Çakmak, 2006).

2.5.6. Kırılma Eğrileri

Sabit yataklarda, adsorpsiyon, sıvı girişine yakın tabakalarda başlar. Eğer kolondaki yatak yüksekliği yeteri kadar yüksekse ilk anda kolon çıkışında hemen hemen hiç adsorbat kaçağı olmaz (C_A). Çözelti kolonda akmaya devam ettiğinde, doyum bölge zamanla kolondaki adsorban yatağı boyunca ilerler. Doyum bölgenin kolon içerisindeki ilerleme hızı, sıvının akış hızından çok daha yavaştır. Yatağın çözeltiyle ilk karşılaştığı tabaka pratik olarak doymuştur ve çözeltideki adsorbatın adsorpsiyonu konsantrasyon değişimlerinin hızlı olduğu doyum bölgenin sonunda gerçekleşir. Belli bir süre sonra



Şekil 2.8 Bir iyon değiştirici için tipik kırılma (breakthrough) eğrisi

yatağın yarısı doğgunluğa ulaşır. Fakat çıkış konsantrasyonu, C_B hala sıfırdır. Zamanla doğgun bölge yatak sonuna doğru ilerler ve çıkışta adsorbat konsantrasyonu aniden yükselir. Şekil 3.8 de görüldüğü gibi bu durum kırılma eğrisinde ilk yükseliş değerinin okunmasına sebep olur. Bu konsantrasyon değeri (C_E) “kırılma noktası” olarak adlandırılır. Daha sonra çıkıştaki adsorbat konsantrasyonu hızla artar. Bu, adsorpsiyon bölgesi boyunca yatağın sonuna kadar devam eder. Çıkış konsantrasyonu C_D olduğunda

ise iyon değiştirici yatağı hemen hemen tükenmiştir ve çıkış suyu konsantrasyonu giriş suyu konsantrasyonuna çok yakındır. Pratikte adsorpsiyon kolonları giriş suyu konsantrasyonu çıkış suyu konsantrasyonuna eşit olana kadar işletilmezler. Çoğunlukla kırılma noktasında veya istenen bir konsantrasyonda işletme durdurulur. Ayrıca kolonların son doyunluk değerine kadar çalıştırılması kapasitenin verimli kullanılmasını da engeller. Pratikte sürekli numune alımı ile kırılma noktası takip edilir. Kırılma noktasına ulaşıldığında kolon durdurulur ve rejenerasyon işlemine geçilir (Akgün, 1999, Vergili, 2000, Demircan, 2001, Kaya, 2002).

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada sularda bulunabilecek bazı organik maddelerin SAK₂₅₄ parametresi ile belirlenmesi araştırılmıştır. Ayrıca SAK₂₅₄ parametresi ile KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı parametreleri arasındaki ilişkiler ortaya konulmaya çalışılmıştır. SAK₂₅₄ parametresinin ifade gücü, tekrarlanabilirliği ve güvenilirliği incelenmiş ve diğer parametrelerinkilerle karşılaştırılmıştır. SAK₂₅₄ parametresinin, organik madde giderimi esnasında kontrol parametresi olarak kullanımı adsorpsiyon çalışmaları ile araştırılmış ve bu esnada diğer parametrelerle ilişkileri incelenmiştir.

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN ORGANİK MADDELER

Çalışmada iki organik madde grubu ile çalışılmıştır: Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddeleri. Her iki gruptan model olarak seçilen maddelerin isim ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

3.1.1. Pestisit Aktif Maddeleri

Çalışmada 2 herbisit (MCPA; 2,4-D), 2 fungusit (Metalaksil, Thiram) ve 1 insektisit (Asefat) kullanılmıştır. Bu maddeler HEKTAŞ A.Ş. den analiz sertifikaları ile birlikte temin edilmiştir. Pestisit aktif maddelerinin isimleri ve özellikleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Özellikleri (EXTOXNET, 1996)

Pestisit Aktif Maddesi	Kimyasal Sınıfı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	Çözünürlük
MCPA (%99) 4-klor-2-metilfenoksiasetikasit	Fenoksi herbisit	$C_9H_9ClO_3$	200,62	640 mg/L
2,4-D (%98,5) 2,4-diklorfenoksiasetikasit	Fenoksi herbisit	$C_8H_6Cl_2O_3$	221	890 mg/L
METALAKSİL (%98) Metil-N-(metoksiasetil)-N-(2,6-ksil)-DL-alaninat	Benzenoid fungusit	$C_{15}H_{21}NO_4$	279,34	7,9 g/L
THİRAM (%80) Tetrametilthiuramdisülfür	Ditiyokarbamat fungusit	$C_6H_{12}N_2S_4$	240,44	30 mg/L
ASEFAT (%97) O,S-dimetilasetilamidotiyofosfat	Amidotiyofosfat insektisit (organofosfat)	$C_4H_{10}NO_3PS$	183,17	7,1 g/L

Tablo 3.2 Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Molekül Yapısı

Pestisit Aktif Maddesi	Molekül Yapısı
MCPA 4-klor-2-metilfenoksiasetikasit	
2,4-D 2,4-diklorfenoksiasetikasit	
METALAKSİL Metil-N-(metoksiasetil)-N-(2,6-ksil)-DL-alaninat	
THİRAM Tetrametilthiuramdisülfür	
ASEFAT O,S-dimetilasetilamidotiyofosfat	


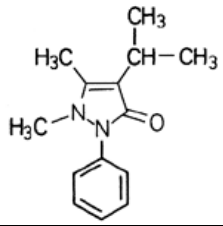
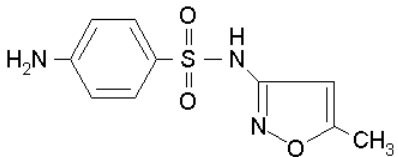
3.1.2. İlaç Aktif Maddeleri

Çalışmada kullanılan antiepileptik ilaç aktif maddesi karbamazepin ve antibakteriyel ilaç aktif maddesi sülfametoksazol; Münir Şahin İlaç San. ve Tic. A.Ş.'den, analjezik ilaç aktif maddesi propifenazon ise Yeni İlaç ve Hammaddeleri A.Ş.'den analiz sertifikaları ile birlikte temin edilmiştir. Bu maddelerin özellikleri Tablo 3.3 ve 3.4'de verilmiştir.

Tablo 3.3 Çalışmada Kullanılan İlaç Aktif Maddelerinin Özellikleri
(Goodmann Gilman, A. ve diğ., 1990)

İlaç Aktif Maddesi	Kullanım Amacı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı	Çözünürlük
KARBAMAZEPİN 5H-Dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid	Antiepileptik	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236,3	Suda zor çözünür (130 mg/L dihidrokarbamazepin çözünürlüğü)
PROPIFENAZON 4-İzopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on	Analjezik	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O	230,3	Suda hafifçe çözünür. (2400 mg/L 16,5 °C)
SÜLFAMETOKSAZOL N(1)-(5-Metiloksazol-3-il)-sülfanilamid	Antibakteriyel	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253,3	Suda 1: 3400

Tablo 3.4 Çalışmada Kullanılan İlaç Aktif Maddelerinin Molekül Yapısı

İlaç Aktif Maddesi	Molekül Yapısı
KARBAMAZEPİN 5H- Dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid	
PROPIFENAZON 4-İzopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on	
SÜLFAMETOKSAZOL N(1)-(5-Metiloksazol-3-il)-sülfanilamid	

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

H₂SO₄ (Merck)

Ag₂SO₄ (Carlo Erba)

(NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O (Carlo Erba)

K₂Cr₂O₇ (Merck)

HgSO₄ (Lachema)

FeSO₄.7H₂O (Lachema)

1.10 Fenantrolin monohidrat (Lachema)

Na₂C₂O₄ (Merck)

KMnO₄ (Merck)

HNO₃ (Merck)

C₈H₅KO₄ (Merck)

3.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN CİHAZLAR VE ARAÇLAR

Elementel Analiz Cihazı (Thermo Finnigan Flash EA 112 Series)

Erime Noktası Cihazı (Barnstead Electrothermal 9200)

UV/Vis Spektrofotometre (Varian Cary 1 E)

UV/Vis Spektrofotometre (Jenway 6105)

İyon Analizör (Jenway 3040)

İletkenlik Ölçer (WTW inolab Level 3)

Orbital İnkübatör (Gallenkamp)

Peristaltik pompa (Prominent)

Ultrasonik banyo (Bandelin Sonorex RK100H)

Terazi (GEC AVERY)

Manyetik Karıştırıcı (VELP Scientifica)

Geri soğutma düzeneği (Electromag elektrikli ısıtıcı ve şilifli soğutucular)

Süzme Seti (Millipore)

Filtre kâğıdı (0,45 µm, Sartorius)

Kolon: 1 cm çapında, 45 cm uzunluğunda, cam malzeme.

Küvet: 10 mm kalınlığında, kuvars.

3.4. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bu kısımda çalışmada kullanılan analiz yöntemleri verilmiştir.

3.4.1. pH ve Sıcaklık

Çözeltilerin pH ve sıcaklık ölçümleri, SAK₂₅₄ ölçümlerine paralel olarak yapılmıştır.

3.4.2. İletkenlik

Çözeltilerin ve destile suyun iletkenlik ölçümleri için WTW inoLab Level 3 İletkenlik Ölçer cihazı kullanılmıştır.

3.4.3. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

KOİ deneyleri, 5220 B (APHA-AWWA-WEF, 1995) de belirtilen standart yöntem (open reflux) göre yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{mg O}_2 / \text{L} = \frac{(a - b) \cdot N \cdot 8000}{\text{mL sarfiyat}} \quad (3.1)$$

a = Şahidin DAS (demiramonyumsülfat) sarfiyatı, mL

b = Numunenin DAS sarfiyatı, mL

N = DAS çözeltisinin normalitesi

3.4.4. Potasyum Permanganat İhtiyacı

Potasyum Permanganat İhtiyacı, DIN EN ISO 8467' e göre yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\text{mg O}_2 / \text{L} = \frac{(a - b) \cdot F \cdot N \cdot 8000}{c} \quad (3.2)$$

- a = 0,01 N KMnO₄ sarfiyatı, mL (numune için)
 b = 0,01 N KMnO₄ sarfiyatı, mL (şahit için)
 N = KMnO₄ çözeltisi normalitesi (0,01 N)
 F = KMnO₄ çözeltisi faktörü
 c = Kullanılan numune hacmi, mL

3.4.5. Spektral Absorpsiyon Katsayısı (SAK₂₅₄)

SAK₂₅₄ analizleri, giriş bölümünde ayrıntıları verilen DIN 38404–C3 Normu'na göre yapılmıştır. Spektral Absorpsiyon Katsayısı SAK₂₅₄ şu eşitlik ile hesaplanmıştır:

$$SAK_{254} = \frac{A_{254}}{d} f \quad (3.3)$$

Burada;

- A₂₅₄ 254 nm dalga boyunda su numunesinin absorpsiyonu.
 d küvetin kalınlığı, mm.
 f birim dönüştürme faktörü, spektral absorpsiyon katsayısını m⁻¹ olarak ifade etmek için, burada f = 1000.

3.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN AKTİF MADDELERİN SAFLIK KONTROLÜ

Çalışmada kullanılan aktif maddelerin saflığının kontrolü amacıyla elementel analiz ve erime noktası denemeleri yapılmıştır.

3.5.1. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Elementel Analizlerinin Yapılması

DeneySEL çalışmalarda kullanılan pestisit aktif maddelerinin elementel analizleri İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı'nda yapılmış ve bu değerler maddelerin analiz sertifikalarındaki değerler ile karşılaştırılmıştır.

3.5.2. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Erime Noktalarının Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan aktif maddelerin erime noktaları belirlenmiş ve bu değerler maddelerin analiz sertifikalarındaki değerler ile karşılaştırılmıştır.

3.5.3. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin UV Spektrumlarının ve Absorpsiyon Maksimumlarının Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan aktif maddelerin spektrumları Varian Cary 1 E UV-Visible spektrofotometrede alınmış ve absorpsiyon maksimumları belirlenmiştir.

3.6. AKTİF MADDELERİN SAK₂₅₄ PARAMETRESİ İLE TAYİNİ

Aktif maddelerin stok çözeltileri hazırlanarak UV absorbansları okunmuş ve SAK₂₅₄ değerleri hesaplanmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltiler, istenilen konsantrasyonlara uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltme yapılarak elde edilmiştir. Ölçümler çift tekrarlı yapılmıştır. Konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafikleri çizilerek aktif madde konsantrasyonu ile SAK₂₅₄ parametresi arasındaki korelasyon incelenmiştir. Aktif madde stok çözeltilerinin hazırlanmasında çözünürlükler ve UV-absorpsiyonları esas alınmıştır. İkili ve çoklu aktif madde çözeltilerinin hazırlanmasında her maddeden eşit miktar alınmıştır ve ifade toplam konsantrasyon olarak verilmiştir. Düşük çözünürlüğü olan aktif maddelerin çözeltileri hazırlanırken ultrasonik banyodan yararlanılmıştır.

3.6.1. MCPA (4-klor-2-metilfenoksiasetik asit)

0,404 g MCPA (%99 saflık) bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 400 mg/L). 10-400 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.2. 2,4-D (2,4-diklorfenoksiasetikasit)

0,406 g 2,4-D (%98,5 saflık) bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 400 mg/L). 10-400 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.3. Metalaksil [Metil N-(metoksiasetil)-N-(2,6-ksil)-DL-alaninat]

0,510 g Metalaksil (%98 saflık) bir miktar saf suda çözülerek, son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 500 mg/L). 10-500 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.4. Thiram (Tetrametilthiuramdisülfür)

0,0125 g Thiram (%80 saflık) bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 10 mg/L). 0,1-10 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.5. Asefat (O,S-dimetilasetilamidotiyofosfat)

7,216 g Asefat (%97 saflık) bir miktar saf suda çözülerek, son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 7000 mg/L). 100-7000 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.6. Karbamazepin [5H-Dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid]

0,02 g Karbamazepin bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 20 mg/L). 0,1-20 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.7. Propifenazon (4-İzopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on)

0,1 g Propifenazon bir miktar saf suda çözülerek, son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 100 mg/L). 0,1-25 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.8. Sülfametoksazol [N(1)-(5-Metilizoksazol-3-il)-sülfanilamid]

0,1 g Sülfametoksazol bir miktar saf suda çözülerek, son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 100 mg/L). 0,1-20 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçülerek, konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.9. MCPA + 2,4-D + Metalaksil + Thiram + Asefat (PAM5)

Thiram'ın tekli çözeltilerinde düşük konsantrasyonlarda yüksek SAK₂₅₄ değerleri elde edilmesi nedeniyle beş pestisit aktif maddesini de içeren bir karışım hazırlayabilmek için toplam konsantrasyon 50 mg/L seçilmiştir. Bunun için 0,0101 g MCPA, 0,0102 g 2,4-D, 0,0102 g Metalaksil, 0,0125 g Thiram ve 0,0103 g Asefat alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 50 mg/L). Toplam konsantrasyon esas alınarak, 0,5-50 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.10. MCPA + 2,4-D + Metalaksil + Asefat (PAM4)

Thiram'ın düşük konsantrasyonlarda yüksek SAK₂₅₄ değerleri vermesi nedeniyle daha yüksek konsantrasyonlarda çalışmak amacıyla, toplam konsantrasyon 200 mg/L olacak şekilde dört pestisit aktif maddesinden oluşan stok çözelti hazırlanmıştır. Bunun için 0,0505 g MCPA, 0,0508 g 2,4-D, 0,0510 g Metalaksil ve 0,0516 g Asefat alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 200 mg/L). 10-200 mg/L toplam konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.11. MCPA + 2,4-D + Metalaksil (PAM3)

Toplam konsantrasyon 150 mg/L seçilmiştir. Bunun için 0,0505 g MCPA, 0,0508 g 2,4-D ve 0,0510 g Metalaksil alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 150 mg/L). 7,5-150 mg/L toplam konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.12. MCPA + 2,4-D

0,101 g MCPA ve 0,102 g 2,4-D alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 200 mg/L). Toplam konsantrasyon esas alınarak, 10-200 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.13. MCPA + Metalaksil

0,101 g MCPA ve 0,102 g Metalaksil alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 200 mg/L). 10-200 mg/L toplam konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.14. 2,4-D + Metalaksil

Toplam konsantrasyon 200 mg/L seçilmiştir. Bunun için 0,102 g 2,4-D ve 0,102 g Metalaksil alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 200 mg/L). 10-200 mg/L toplam konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.15. Karbamazepin + Propifenazon + Sülfametoksazol (İAM3)

SAK₂₅₄ değerleri dikkate alınarak toplam konsantrasyon 30 mg/L seçilmiştir. 0,01 g Karbamazepin, 0,01 g Propifenazon ve 0,01 g Sülfametoksazol alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 30 mg/L). Toplam konsantrasyon esas alınarak, 0,3-30 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.16. Karbamazepin + Propifenazon

Toplam konsantrasyon 200 mg/L olacak şekilde 0,1 g Karbamazepin ve 0,1 g Propifenazon alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 200 mg/L). 0,4-30 mg/L toplam konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.17. Karbamazepin + Sülfametoksazol

Toplam konsantrasyon 200 mg/L olacak şekilde 0,1 g Karbamazepin ve 0,1 g Sülfametoksazol alınarak bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 200 mg/L). 0,2-28 mg/L toplam konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.18. Propifenazon + Sülfametoksazol

Toplam konsantrasyon 200 mg/L olacak şekilde 0,1 g Propifenazon ve 0,1 Sülfametoksazol bir miktar saf suda çözülerek, son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 200 mg/L). 0,1-20 mg/L toplam konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.6.19. MCPA + 2,4-D + Metalaksil + Karbamazepin + Propifenazon + Sülfametoksazol (PAM + İAM)

Çalışmada incelenen 3 pestisit aktif maddesi ve 3 ilaç aktif maddesinden oluşan PAM+İAM karışımı için toplam konsantrasyon SAK₂₅₄ değerleri esas alınarak 60 mg/L olarak seçilmiştir. Bunun için 0,0101 g MCPA, 0,0102 g 2,4-D, 0,0102 g Metalaksil, 0,1 g Karbamazepin, 0,1 g Propifenazon ve 0,1 g Sülfametoksazol bir miktar saf su ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözünürleşmeyi kolaylaştırmak ve hızlandırmak amacıyla ultrasonik banyoda 2 saat bekletildi. Daha sonra son hacim destile su ile 1000 mL'ye tamamlandı (Stok çözelti: 60 mg/L). Toplam konsantrasyon esas alınarak, 0,3-48 mg/L konsantrasyon aralığında SAK₂₅₄ parametresi ölçüldü ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafiği çizildi.

3.7. SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İHTİYACI PARAMETRELERİ ARASINDAKİ İLİŞKİLER

SAK₂₅₄ parametresi, organik madde tayininde kullanılan iki analiz yöntemi: KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ile karşılaştırarak üç parametre arasındaki korelasyonlar incelenmiştir. Çalışmanın bu kısmında 5 pestisit aktif maddesinden 3'ü (MCPA, 2,4-D, Metalaksil) ve 3 ilaç aktif maddesi (Karbamazepin, Propifenazon, Sülfametoksazol) kullanılmıştır. Bunun yanı sıra ikili pestisit ve ilaç aktif maddesi karışımları (MCPA+2,4-D ve Propifenazon+Sülfametoksazol), üçlü pestisit ve ilaç aktif maddesi karışımları (MCPA + 2,4-D + Metalaksil ve Propifenazon + Karbamazepin + Sülfametoksazol) ile 6 aktif maddenin karışımı (İAM+PAM) kullanılmıştır.

3.7.1. SAK₂₅₄ - KOİ İlişkisi

En düşük ölçüm konsantrasyonu elde edilmeye çalışılarak farklı konsantrasyonlardaki tekli, ikili ve çoklu çözeltilerin KOİ analizleri yapılmıştır. SAK₂₅₄-KOİ grafiği çizilerek iki parametre arasındaki korelasyon incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda SAK₂₅₄/KOİ oranları belirlenmiştir.

3.7.2. SAK₂₅₄ - KMnO₄ İhtiyacı İlişkisi

Farklı konsantrasyonlardaki tekli, ikili ve çoklu çözeltilerin KMnO₄ İhtiyacı analizleri yapılmıştır. SAK₂₅₄-KMnO₄ İhtiyacı grafiği çizilerek iki parametre arasındaki korelasyon incelenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda SAK₂₅₄/ KMnO₄ İhtiyacı oranları belirlenmiştir.

3.7.3. KMnO₄ İhtiyacı - KOİ İlişkisi

KMnO₄ İhtiyacı-KOİ grafiği çizilerek iki parametre arasındaki korelasyon incelenmiştir. KMnO₄ İhtiyacı/KOİ oranları belirlenmiştir.

3.8. İSTATİSTİK ÇALIŞMA

Bir metotta değişiklik yapılması veya kapsamının değiştirilmesi durumunda metodun eşdeğer standart metotlarla test edilmesi gereklidir. Bu kapsamda aşağıdaki değerlendirme yöntemlerinden yararlanılmıştır.

3.8.1. Standart Sapma, Ortalamanın Standart Sapması ve Varyans Bulunması

3 pestisit aktif maddesi, 3 ilaç aktif maddesi ve aktif madde karışımlarının SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümlerinin standart sapma, ortalamanın standart sapması ve varyans değerleri SPSS 13.0 Programı ile hesaplanmıştır.

3.8.2 Değişkenlik Katsayısının (Relatif Standart Sapma-RSD) Bulunması

Metotlar arasında karşılaştırma yapabilmek amacıyla değişkenlik katsayısı Eşitlik 3.4'deki gibi hesaplanmıştır. RSD değerinin 100 ile çarpımı relatif % standart sapmayı verir (Kenkel, 2000).

$$RSD = \frac{s}{\bar{X}} \quad (3.4)$$

3.8.3. Bir Metot İçin Standart Sapmanın Hesaplanması

SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı metotları için 3 pestisit aktif maddesi ve 3 ilaç aktif maddesi (10 mg/L konsantrasyonu için) esas alınarak metot standart sapmaları bulunmuştur. Bunun için çeşitli maddeler üzerinde yapılan seri deneyler sonunda her bir madde için sapmaların kareleri toplanmış ve onların da toplamı alınarak k analizi yapılan madde sayısı, n de toplam analiz sayısı olmak üzere (n – k)'a bölünüp karekökü alınmıştır (Kenkel, 2000, Gündüz, 1993).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_1 - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum (x_1 - \bar{x}_k)^2}{n - k}} \quad (3.4)$$

3.8.4. Güven Aralığı

SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı metotları için %95 güven aralığında güven sınırları hesaplanmıştır. Güven aralığı 3 pestisit aktif maddesi, 3 ilaç aktif maddesi (10 mg/L konsantrasyonu için) ve ikili ve çoklu aktif madde karışımları için bulunmuştur.

Güven sınırı (G_s), küçük sayıda (n<10) analiz sonuçları için Eşitlik 3.5 yardımıyla bulunur. t,istatistik faktörünün %95 güven aralığında aldığı değerler Tablo 3.5'de verilmiştir.

$$\%G_s = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (3.5)$$

Tablo 3.5 Ölçüm Sayısına Göre t İstatistik Faktörleri (Kenkel, 2000)

n, ölçüm sayısı	t, istatistik faktör
2	12,71
3	4,3
4	3,18
5	2,78
10	2,26
∞	1,96

3.9. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

Adsorpsiyon çalışmaları ile SAK₂₅₄ parametresinin bir organik madde giderim yönteminde organik madde tayini ve kontrolü için etkin kullanımı araştırılmıştır.

3.9.1. Çalışmada Kullanılan Adsorpsiyon Reçinesinin Özellikleri

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak adsorpsiyon reçinesi BAYER AG'den temin edilmiştir. Monodispers tanecik dağılımı olan mikroporöz adsorpsiyon reçinesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6 Çalışmada Kullanılan Mikroporöz Adsorpsiyon Reçinesinin (Lewatit VPOC 1163) Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (Bayer AG, 2002)

Tanecik Büyüklüğü Aralığı	mm	0,45–0,55
Kütle Yoğunluğu (+/- %5)	g/L	750
Yoğunluk	yak., g/L	1,3
Nem Oranı	%	38 – 45
İç Yüzey Alanı	yak., m ² /g	> 1500
Por Hacmi	yak., mm ³ /g	600 – 800
Por Çapı	nm	0,5 – 10
İşletme Sıcaklığı	maks., °C	180
pH Çalışma Aralığı		0 – 14
İşletmede Lineer Akım Hızı		
Yükleme	yak., m/h	5 -10
Geri Yıkama 20 °C	yak., m/h	5
Yatak Genişlemesi 20 °C, m/h başına	yak., %	10
Rejenerasyon	yak., m/h	2 – 3
Yıkama	yak. m/h	5
Yıkama Suyu İhtiyacı	yak., BV	5

3.9.2. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında çalkalama işlemi Gallenkamp Orbital Incubator cihazı kullanılarak $T = 25^{\circ} C$ ve 150 rpm devir hızı ile yapılmıştır. Tepkime kabı olarak 100 ve 250 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Kullanılan erlenlerin ağızları, adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Kesikli çalışmalarda, 5 pestisit aktif maddesinden 3'ü (MCPA, 2,4-D, Metalaksil) ve 3 ilaç aktif maddesi (Karbamazepin, Propifenazon, Sülfametoksazol), ikili pestisit ve ilaç aktif maddesi karışımları (MCPA+2,4-D ve Propifenazon+Sülfametoksazol), üçlü pestisit ve ilaç aktif maddesi karışımları (MCPA + 2,4-D + Metalaksil ve Propifenazon + Karbamazepin + Sülfametoksazol) ile 6 aktif maddenin karışımı (İAM+PAM) kullanılmıştır.

3.9.2.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

20 mL hacmindeki numuneler değişik temas sürelerinde, $25^{\circ} C$ sıcaklık ve 150 rpm devir hızı ile çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numunelerin SAK₂₅₄ değerleri ölçülmüştür.

Pestisit aktif maddelerinin adsorpsiyon reçinesi ile uygun temas süresinin belirlenmesinde tekli çözeltilerde 400 mg/L konsantrasyon kullanılmıştır. İkili çözeltilerde 200 mg/L ve çoklu çözeltilerde (PAM3) 300 mg/L toplam konsantrasyon ile çalışılmıştır. İlaç aktif maddelerinin adsorpsiyon reçinesi ile uygun temas süresinin belirlenmesinde tekli çözeltilerde 10 mg/L konsantrasyon kullanılmıştır. İkili çözeltilerde 20 mg/L ve çoklu çözeltilerde (İAM3) 30 mg/L toplam konsantrasyon ile çalışılmıştır. Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddeleri karışımı (PAM+İAM) çalışma konsantrasyonu ise 600 mg/L'dir.

3.9.2.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması

20 mL hacmindeki numuneler 0,05-2 g adsorban miktarları ile (L/M=10-400), $25^{\circ} C$ sıcaklık ve 150 rpm devir hızında çalkalanmışlardır. Süzme işleminden sonra numunelerin SAK₂₅₄ değerleri ölçülmüştür.

Pestisit aktif maddelerinin adsorpsiyonu için uygun adsorban miktarının belirlenmesinde, uygun temas süresi denemelerinde kullanılan konsantrasyonlar ile çalışılmıştır.

3.9.2.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Sabit adsorban miktarları ile çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltiler için kesikli adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. KOİ, $KMnO_4$ İhtiyacı ve SAK_{254} ölçümleri ile izotermler çizilerek adsorpsiyonun Freundlich ve Langmuir modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

İlaç aktif maddeleri tekli çözeltilerinde 20–100 mg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda çalışılmıştır. İkili pestisit ve ilaç aktif maddesi denemeleri için 40-200 mg/L toplam konsantrasyon aralığı ile çalışılmıştır. Çoklu pestisit aktif maddesi (PAM3) çalışmalarında 60-200 mg/L toplam konsantrasyon aralığında, çoklu ilaç aktif maddesi (İAM3) çalışmalarında 40 – 200 mg/L toplam konsantrasyon aralığında denemeler yapılmıştır.

3.9.2.4. Kesikli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK_{254} - KOİ ve $KMnO_4$ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi

Bu çalışmalarda paralel olarak ölçülen KOİ, $KMnO_4$ İhtiyacı ve SAK_{254} ölçümleri karşılaştırılarak SAK_{254} parametresinin kesikli adsorpsiyon denemelerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. $SAK_{254}/KOİ$, $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı ve $KMnO_4$ İhtiyacı/KOİ oranları hesaplanmıştır.

3.9.3. Sürekli Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak sistem 1 cm çapında 45 cm uzunluğunda cam malzemeden yapılmış bir kolondan oluşmaktadır. Kolon çıkışı ağzına hortum takılarak sifon yapacak şekilde yukarı alınmış ve bir T-parçası oluşturacak biçimde yerleştirilmiştir. Çalışmada Prominent marka peristaltik pompa kullanılmıştır $V=10$ mL adsorpsiyon reçinesi destile su içerisinde bir gece boyunca bekletilmiş ve sonra kolona doldurulmuştur. Destile su ile yıkama yapılarak adsorpsiyon reçinesinin düzgün bir yatak oluşturması sağlanmıştır. Filtre yatağının üzerinde yaklaşık 2 cm'lik bir su yüksekliği bırakılmıştır. Hız, tekli çözeltilerde $v= 5$ m/h (6,6 mL/dk), çoklu çözeltilerde

$v = 3$ m/h (3,9 mL/dk) olarak ayarlanmıştır. Kolon çıkışından periyodik aralıklarla numune alınarak SAK_{254} parametresi ölçümleri yapılmıştır. Kırılma noktası, SAK_{254} parametresi ile belirlendikten sonra $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı analizleri paralel olarak yapılmaya çalışılmıştır.

Sürekli çalışmalarda, 5 pestisit aktif maddesinden 3'ü (MCPA, 2,4-D, Metalaksil) ve 3 ilaç aktif maddesi (Karbamazepin, Propifenazon, Sülfametoksazol), üçlü pestisit ve ilaç aktif maddesi karışımları (MCPA + 2,4-D + Metalaksil -PAM3 ve Propifenazon + Karbamazepin + Sülfametoksazol -İAM3) ile 6 aktif maddenin karışımı (İAM+PAM) kullanılmıştır. Tekli aktif madde çözeltilerinin 20 mg/L ve 50 mg/L başlangıç konsantrasyonları, üçlü aktif madde karışımlarının 60 mg/L ve 150 mg/L toplam konsantrasyonları ve altılı aktif madde karışımının 120 mg/L ve 300 mg/L toplam konsantrasyonları ile kolona besleme yapılmıştır.

Kolon çalışmalarında adsorpsiyon verimi kırılma eğrileri ile ifade edilmiştir. Kırılma noktası olarak giriş konsantrasyonunun % 10'u seçilmiştir.

3.9.3.1. Sürekli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK_{254} - $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi

Bu çalışmalarda paralel olarak ölçülen $KOİ$, $KMnO_4$ İhtiyacı ve SAK_{254} ölçümleri karşılaştırılarak SAK_{254} parametresinin sürekli adsorpsiyon denemelerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Denemelerde ölçülen sonuçlardan $SAK_{254}/KOİ$, $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı ve $KMnO_4$ İhtiyacı/ $KOİ$ oranları hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN AKTİF MADDELERİN SAFLIK KONTROLÜ

Çalışmada kullanılan aktif maddelerin saflığının kontrolü amacıyla elementel analiz ve erime noktası denemeleri yapılmıştır. Ayrıca UV spektrumları alınmış ve absorpsiyon maksimumları belirlenmiştir.

4.1.1. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Erime Noktaları

Çalışmada kullanılan aktif maddelerin erime noktası analiz sonuçları ve sertifika değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, söz konusu maddelerin çalışmada kullanılabilir saflıkta olduklarını göstermektedir.

Tablo 4.1 Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Erime Noktası Deney Sonuçları ile Sertifika Değerlerinin Karşılaştırılması

MADDE	ERİME NOKTASI DENEY*	ERİME NOKTASI SERTİFİKA
2,4-D (%98,5)	137 – 141° C	141 – 142° C
MCPA (%99)	117 – 120° C	119 – 121° C
METALAKSİL (%98)	72 – 73° C	71,8 – 72,3° C
ASEFAT (%97)	82 – 85° C	82 – 89° C
THİRAM (%80)	148 – 157,5° C	140 – 156° C
PROPİFENAZON	102 – 106° C	102 – 103,4° C
KARBAMAZEPİN	192,8° C	192 – 195,8° C
SÜLFAMETOKSAZOL	169,3 – 171,1° C	170 – 172,5° C

* Analizler, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Organik Kimya Bölümü’nde yapılmıştır.

4.1.2.Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Elementel Analizleri

Çalışmada kullanılan 5 pestisit aktif maddesine ait elementel analiz sonuçları ve teorik değerler Tablo 4.2’de verilmiştir. Teorik sonuçlar ile analiz sonuçlarının birbirine yakınlığı, söz konusu maddelerin çalışmada kullanılabilir saflıkta olduklarını göstermektedir.

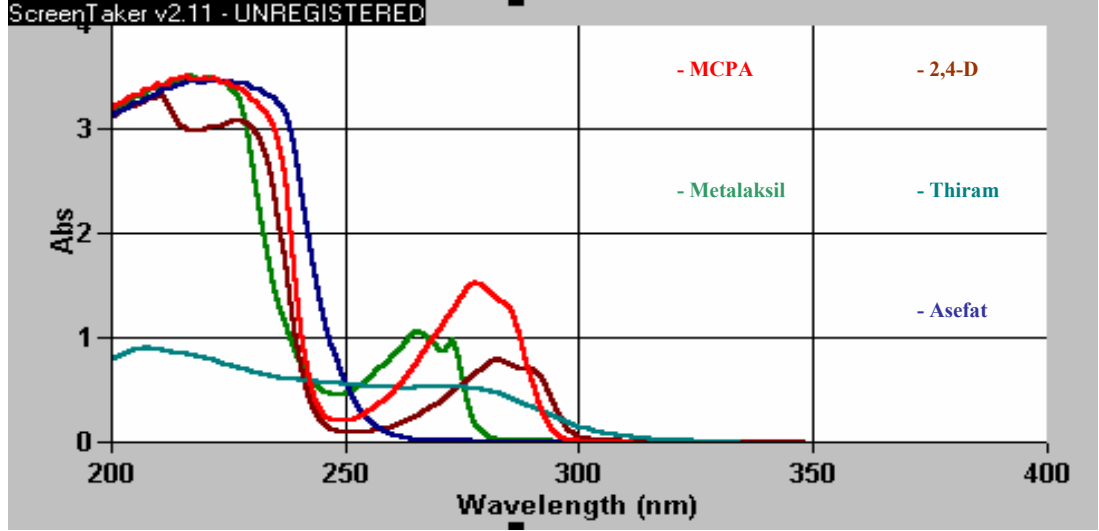
Tablo 4.2 Çalışmada Kullanılan Pestisit Aktif Maddelerinin Elementel Analizlerinin Teorik Değerler İle Karşılaştırılması*

	MCPA C ₉ H ₉ ClO ₃		2,4-D C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃		METALAKSİL C ₁₅ H ₂₁ NO ₄		ASEFAT C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS		THİRAM C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄	
	TEORİK	ANALİZ	TEORİK	ANALİZ	TEORİK	ANALİZ	TEORİK	ANALİZ	TEORİK	ANALİZ
(%C)	53,29	53,82	42,79	43,1	63,15	63,43	25,42	25,5	23,96	26,97
(%H)	4,53	4,13	2,67	2,35	7,37	7,35	5,3	5,1	3,99	3,92
(%N)					4,91	5,26	7,41	7,93	9,32	9,58

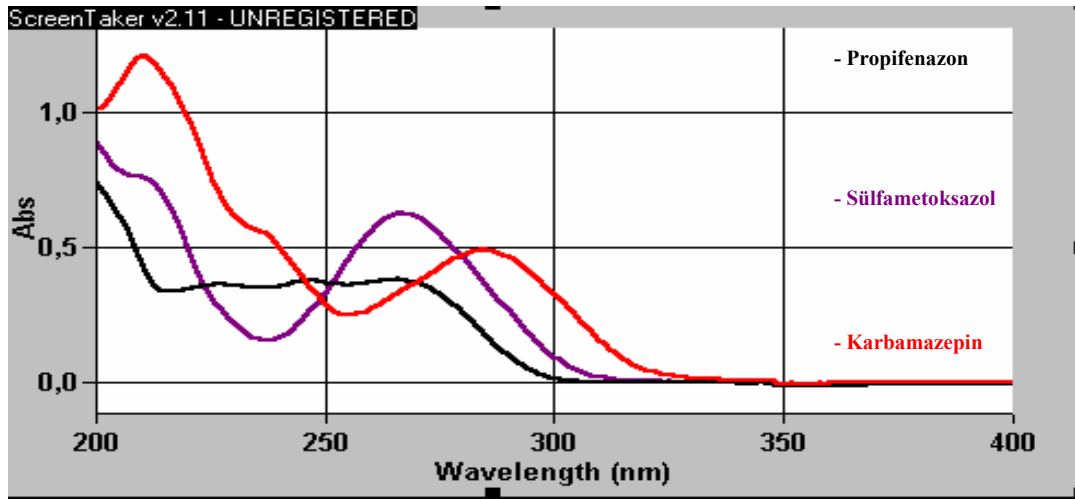
* Analizler, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı’nda yaptırılmıştır.

4.1.3. Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin UV Spektrumlarının Ve Absorpsiyon Maksimumlarının Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan aktif maddelerin SAK₂₅₄ parametresi ile tayin edilebilmesi için absorpsiyon maksimumlarından birinin UV aralığında olması gerekmektedir (DIN38404-C3,2003). Şekil 4.1’de pestisit aktif maddelerine ve Şekil 4.2’de ilaç aktif maddelerine ait 200-400 nm dalga boyu aralığında alınmış spektrumlar görülmektedir. Tablo 4.3’de bu maddelerin absorpsiyon maksimumları verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere bu maddeler SAK₂₅₄ parametresi ile tayin edilebilecekleri adsorpsiyon maksimumlarına sahiptirler.



Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan pestisit aktif maddelerinin 200 – 400 nm arasındaki spektrumları



Şekil 4.2 Çalışmada kullanılan ilaç aktif maddelerinin 200 – 400 nm arasındaki spektrumları

Tablo 4.3 Çalışmada Kullanılan Aktif Maddelerin Absorpsiyon Maksimumları

Madde	Absorpsiyon Maksimumu (nm)
MCPA	216, 278
2,4-D	210, 227, 283
METALAKSİL	217, 221, 265, 273
ASEFAT	218, 222
THIRAM	208, 271
KARBAMAZEPİN	211, 284
PROPIFENAZON	266
SÜLFAMETOKSAZOL	267

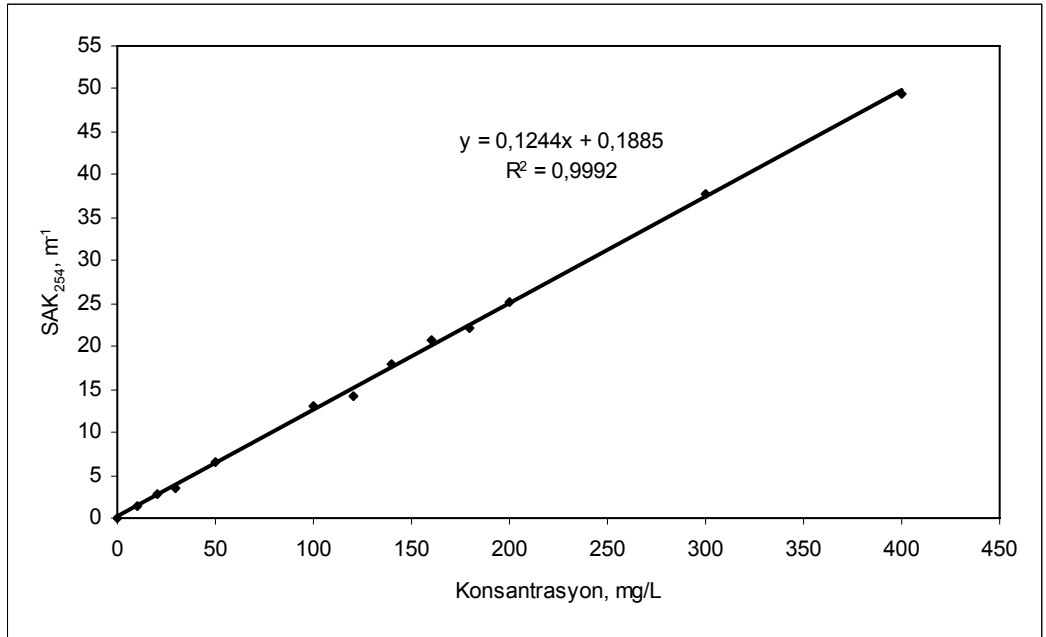
* Analizler, Yrd. Doç. Dr. Kevser Sözgen tarafından I.Ü. Mühendislik Fakültesi Analitik Kimya Bölümü'nde yapılmıştır.

4.2. AKTİF MADDELERİN SAK₂₅₄ PARAMETRESİ İLE TAYİNİ

Aktif maddelerin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerinin UV-absorbansları okunarak SAK₂₅₄ değerleri hesaplanmıştır. Konsantrasyon-SAK₂₅₄ grafikleri çizilmiştir.

4.2.1. MCPA (4-klor-2-metilfenoksiasetik asit)

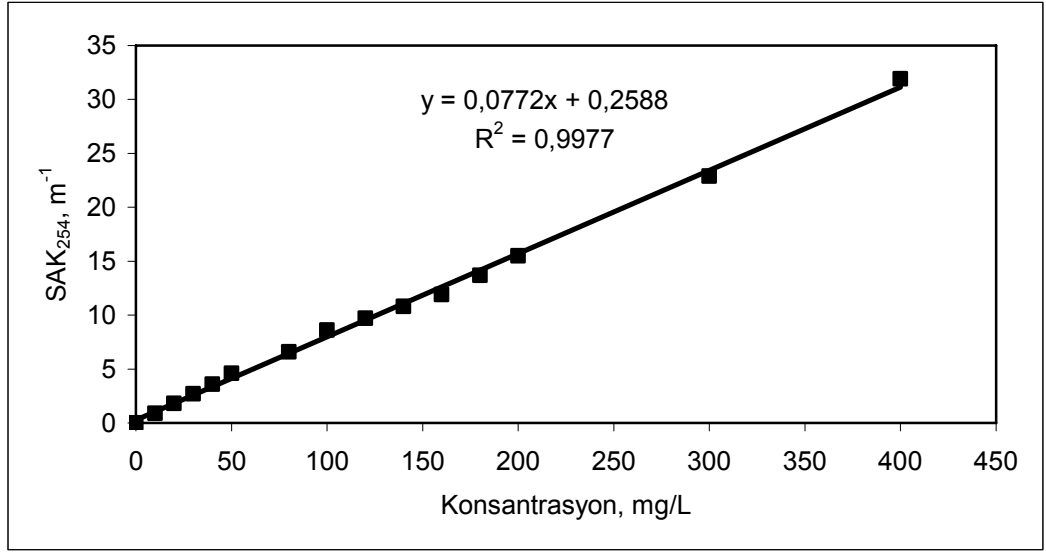
10-400 mg/L konsantrasyon aralığında konsantrasyon-SAK₂₅₄ değerlerinden elde edilen doğru, MCPA'nın SAK₂₅₄ parametresi ile izlenebileceğini göstermektedir. Maddenin değişik konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ değerleri arasında oldukça iyi bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9992$).



Şekil 4.3 MCPA için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.2.2. 2,4-D (2,4-diklorfenoksiasetik asit)

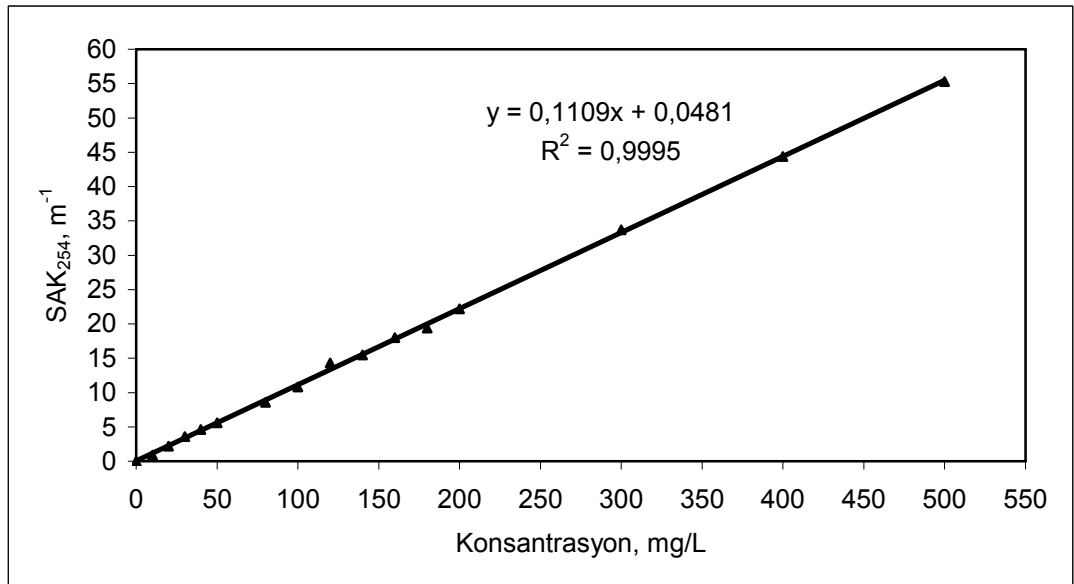
2,4-D'nin değişik konsantrasyonları (10-400 mg/L) ile SAK₂₅₄ değerleri arasında iyi bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9977$). Konsantrasyon ve SAK₂₅₄ arasındaki doğrusallık, 2,4-D'nin SAK₂₅₄ parametresi ile izlenebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.4 2,4-D için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.2.3. Metalaksil [Metil-N-(metoksiasetil)-N-(2,6-ksil)-DL-alaninat]

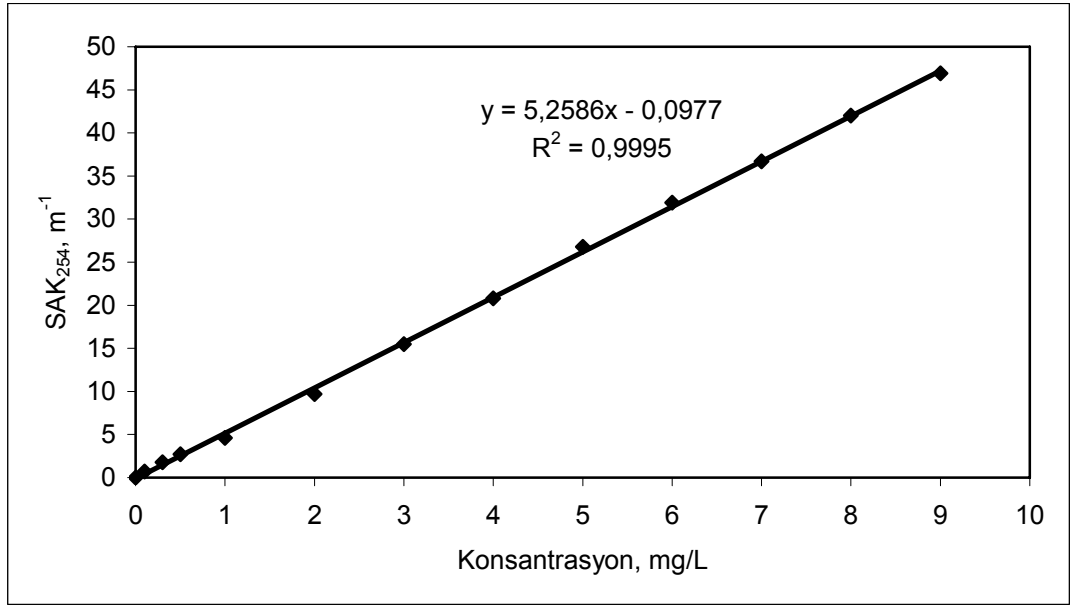
Konsantrasyon-SAK₂₅₄ değerlerinden elde edilen doğru, Metalaksil'in SAK₂₅₄ parametresi ile izlenebileceğini göstermektedir. Ölçüm yapılabilen 10-500 mg/L Metalaksil konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ değerleri arasında oldukça iyi bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9995$).



Şekil 4.5 Metalaksil için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.2.4. Thiram (Tetrametilthiuramdisülfür)

Beş pestisit aktif maddesinin içinden en düşük konsantrasyonlarda ölçüm yapılabileni Thiram aktif maddesidir (0,1-10 mg/L). Konsantrasyon-SAK₂₅₄ değerlerinden elde edilen doğru, Thiram'ın SAK₂₅₄ parametresi ile izlenebileceğini göstermektedir. Maddenin değişik konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ değerleri arasında oldukça iyi bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9995$).



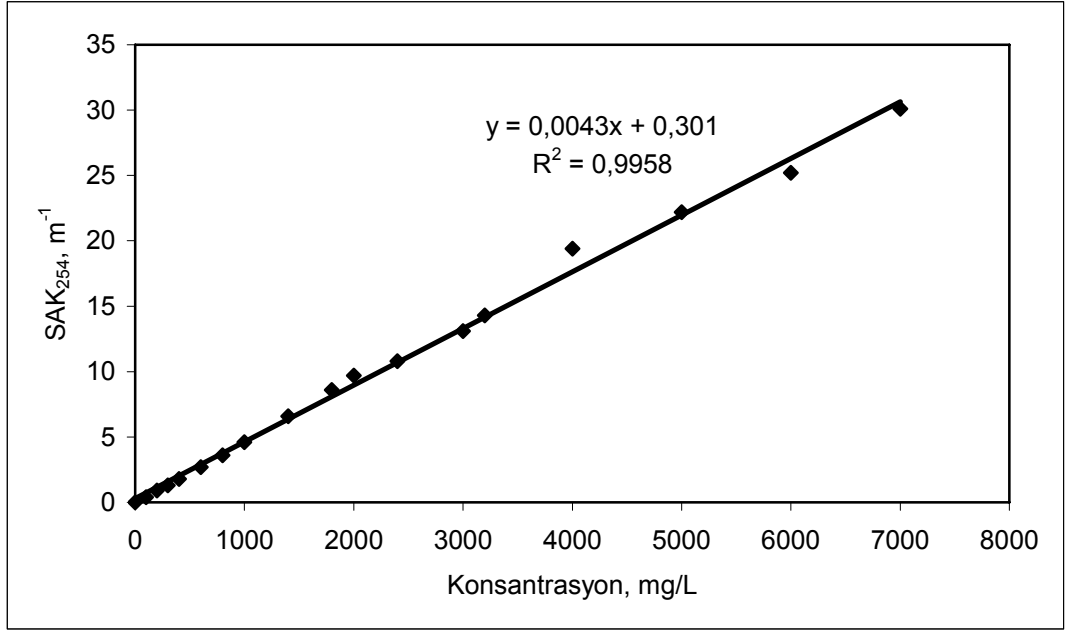
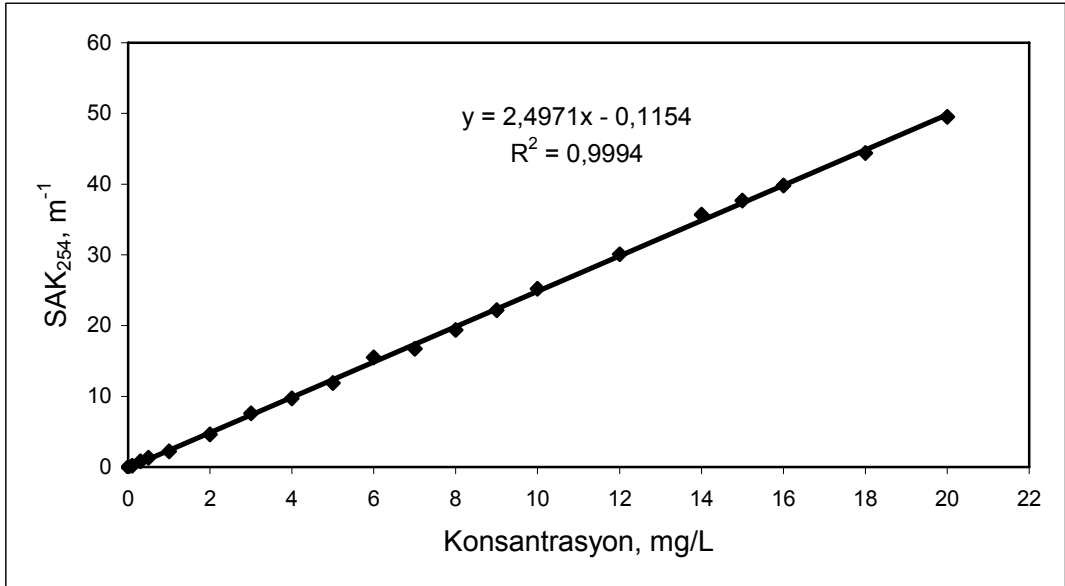
Şekil 4.6 Thiram için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.2.5. Asefat (O,S-dimetilasetilamidotiyofosfat)

Asefat'ın değişik konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ değerleri arasında iyi bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9958$). Ancak ölçüm yapılabilen konsantrasyon aralığı (100-7000 mg/L) diğer aktif maddelere göre oldukça yüksektir. Asefat'ın absorpsiyon maksimumları 250 nm'nin altında olması SAK₂₅₄ parametresi ile ifade edilmesini güçleştirmektedir.

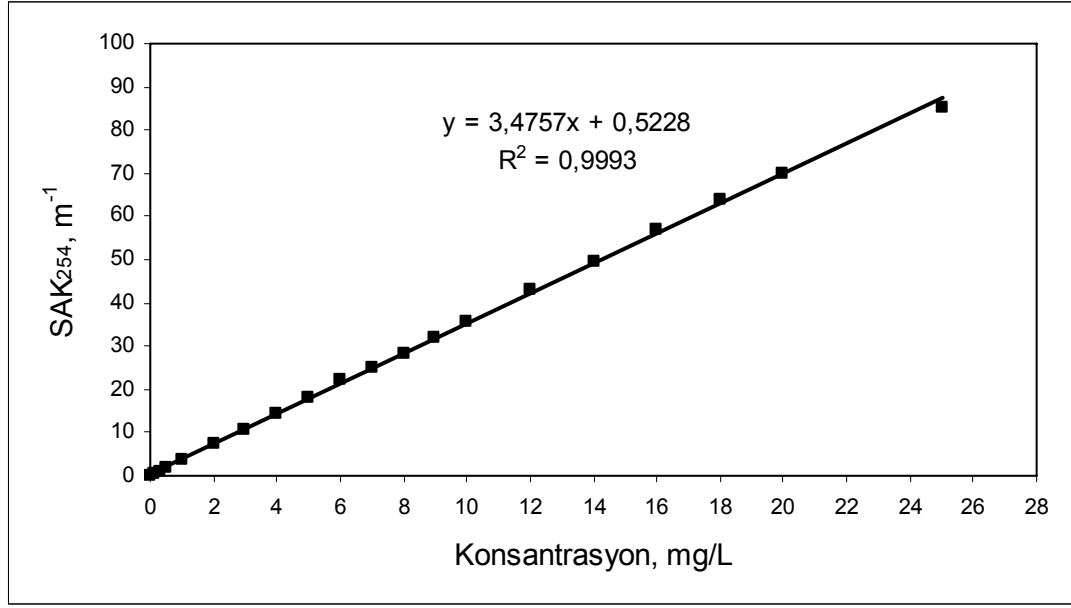
4.2.6. Karbamazepin [5H-Dibenz(b,f)azepin-5-karboksamid]

0,1-20 mg/L konsantrasyon aralığında konsantrasyon-SAK₂₅₄ değerlerinden elde edilen doğru, Karbamazepin'in SAK₂₅₄ parametresi ile izlenebileceğini göstermektedir. Maddenin değişik konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ değerleri arasında iyi bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9994$).

Şekil 4.7 Asefat için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisiŞekil 4.8 Karbamazepin için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.2.7. Propifenazon (4-İzopropil-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-5-on)

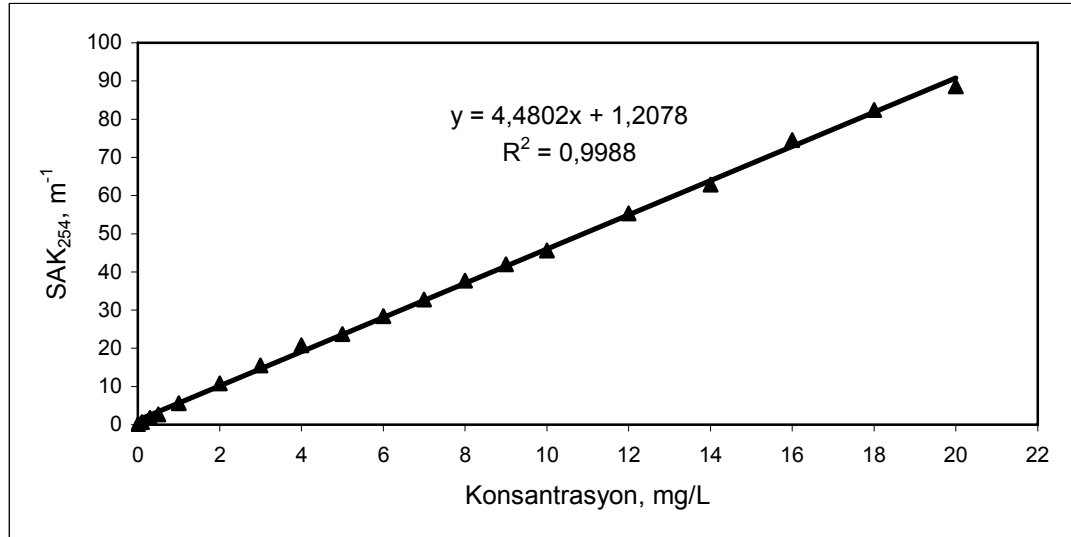
Ölçüm yapılan 0,1-25 mg/L konsantrasyon aralığında, konsantrasyon-SAK₂₅₄ değerlerinden elde edilen doğru, Propifenazon'un SAK₂₅₄ parametresi ile izlenebileceğini göstermektedir. Maddenin değişik konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ değerleri arasında oldukça iyi bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9993$).



Şekil 4.9 Propifenazon için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.2.8. Sülfametoksazol [N(1)-(5-Metilizoksazol-3-il)-sülfanilamid]

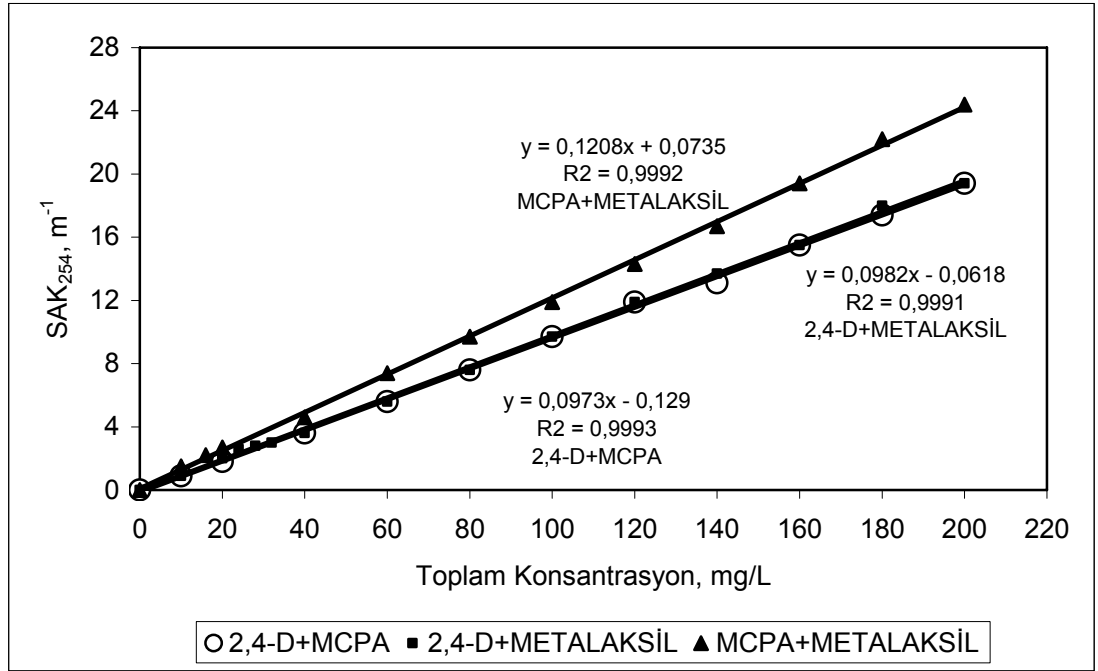
0,1-20 mg/L konsantrasyon aralığında, konsantrasyon-SAK₂₅₄ değerlerinden elde edilen doğru, Sülfametoksazol'un SAK₂₅₄ parametresi ile izlenebileceğini göstermektedir. Maddenin değişik konsantrasyonları ile SAK₂₅₄ değerleri arasındaki korelasyon iyidir ($R^2 = 0,9988$).



Şekil 4.10 Sülfametoksazol için konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi

4.2.9. Pestisit Aktif Maddelerinin (PAM) İkili Çözeltileri

Asefat aktif maddesinin UV-absorpsiyonu maddenin yüksek konsantrasyonlarında düşük SAK_{254} değerleri vermiştir. Bunun yanı sıra, Thiram aktif maddesi tekli çözeltilerinde düşük konsantrasyonlarda yüksek SAK_{254} ölçümleri elde edilmiştir. Bu nedenle eşit aktif madde miktarları ile oluşturulacak pestisit aktif maddeleri ikili çözeltilerinde MCPA, 2,4-D ve Metalaksil pestisit aktif maddeleri kullanılmıştır. Seçilen 3 pestisit aktif maddesinin aynı oranda ikili karışım çözeltileri hazırlanarak değişik oranlarda seyreltilmiş (toplam konsantrasyon = 10-200 mg/L) ve konsantrasyon- SAK_{254} arasındaki ilişki incelenmiştir (Şekil 4.11). İkili pestisitlerden oluşan üç karışım için de toplam konsantrasyon ile SAK_{254} arasında güçlü bir korelasyon söz konusudur ($R^2 = 0,9991 - 0,9993$).

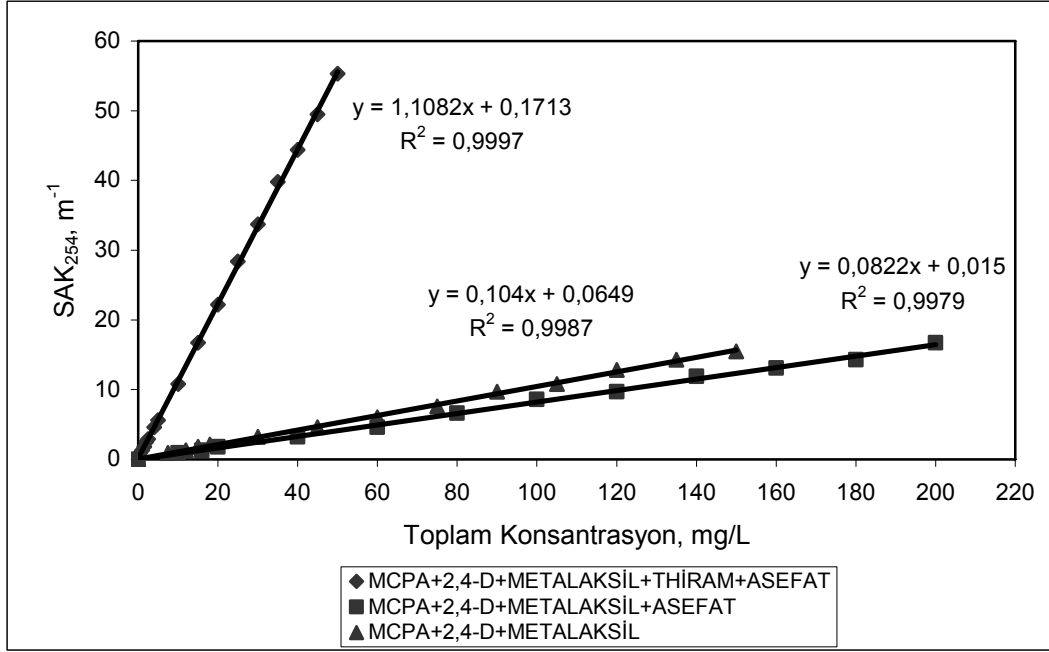


Şekil 4.11 Çalışmada kullanılan pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinin konsantrasyon- SAK_{254} ilişkileri

4.2.10. Pestisit Aktif Maddelerinin (PAM) Çoklu Çözeltileri

İncelenen 5 pestisit aktif maddesinin beşli, dörtlü ve üçlü karışımları hazırlanarak seyreltilmiş ve konsantrasyon- SAK_{254} arasında doğrusal bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir (Şekil 4.12). PAM5 karışımında 0,5-50 mg/L, PAM4 karışımında 10-200 mg/L ve PAM3 karışımında 7,5-150 mg/L toplam konsantrasyonları ile ölçüm

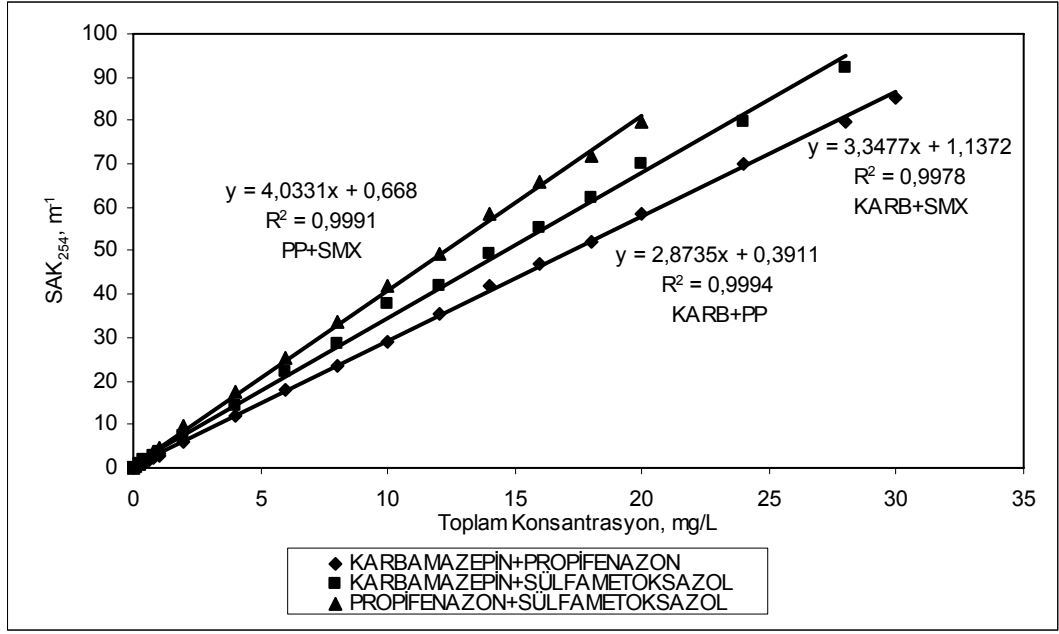
yapılabilmiştir. Aktif maddelerin tekli çözeltilerinde olduğu gibi karışımlarında da toplam konsantrasyon ile SAK_{254} arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır ($R^2 = 0,9979 - 0,9997$).



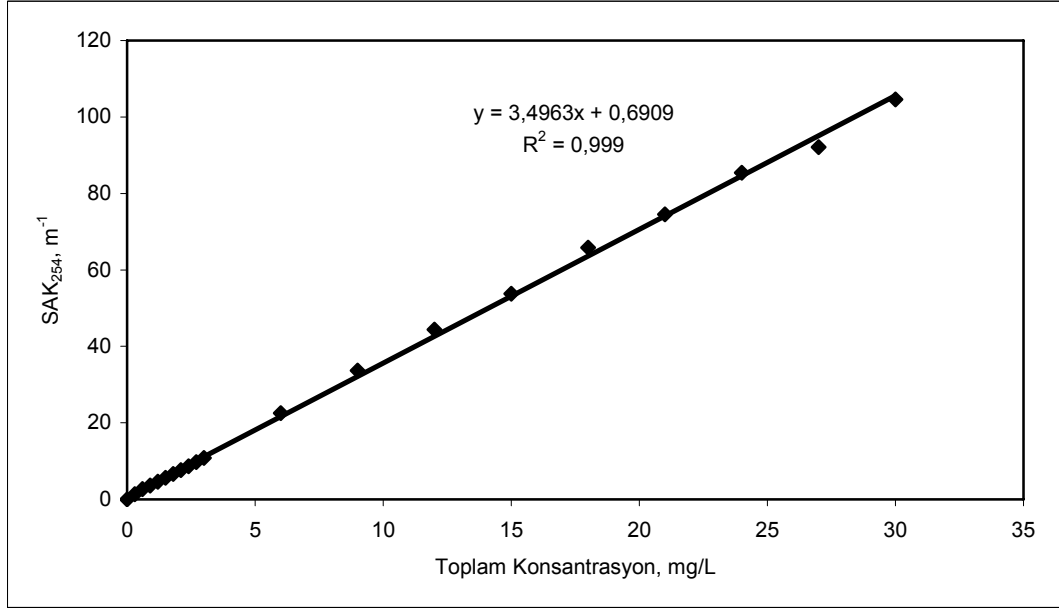
Şekil 4.12 Çalışmada kullanılan pestisit aktif maddelerinin çoklu çözeltilerinin Konsantrasyon- SAK_{254} ilişkileri

4.2.11. İlaç Aktif Maddelerinin (İAM) İkili ve Üçlü Çözeltileri

İncelenen 3 ilaç aktif maddesinin ikili ve üçlü karışımları hazırlanarak seyreltilmiş ve konsantrasyon- SAK_{254} arasında doğrusal bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir (Şekil 4.13-4.14). KARB+PP ikili karışımında 0,4-30 mg/L, KARB+SMX ikili karışımında 0,2-28 mg/L ve PP+SMX ikili karışımında 0,1-20 mg/L toplam konsantrasyon aralıklarında SAK_{254} ölçümleri yapılabilmektedir. Üç ilaç aktif maddesinden oluşan çoklu karışımında ise bu aralık 0,3-30 mg/L'dir. Dört karışım için de toplam konsantrasyon ile SAK_{254} arasında güçlü bir korelasyon vardır ($R^2 = 0,9978 - 0,9994$). Tekli çözeltilerde elde edilen doğrusallık burada da görülmektedir.



Şekil 4.13 Çalışmada kullanılan ilaç aktif maddelerinin ikili çözeltilerinin Konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkileri.

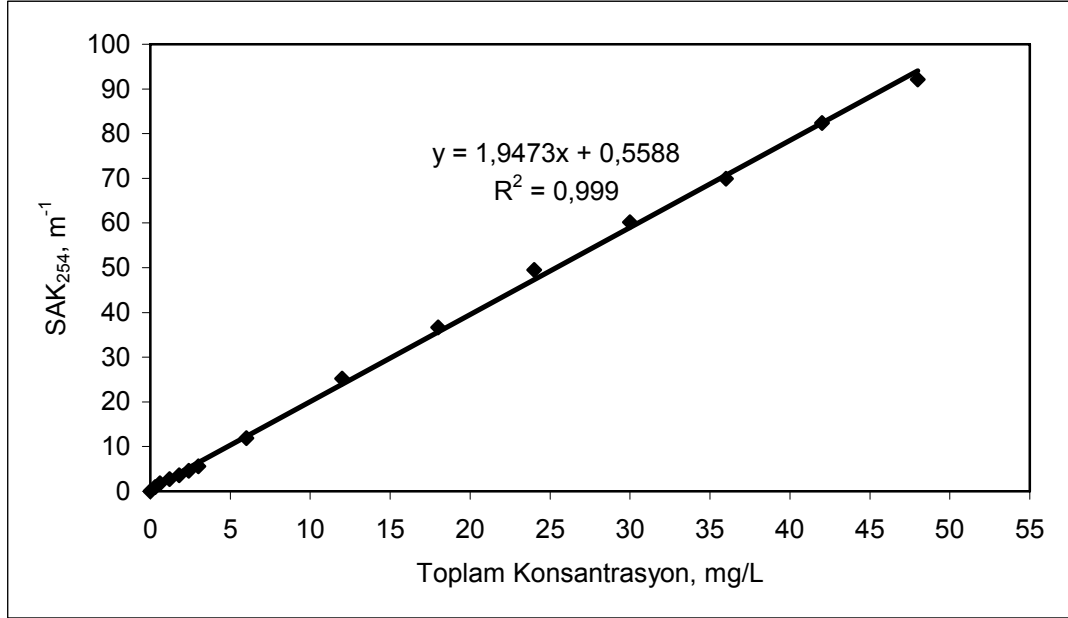


Şekil 4.14 Çalışmada kullanılan ilaç aktif maddelerinin üçlü çözeltilerinin Konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi.

4.2.12. İlaç Aktif Maddeleri + Pestisit Aktif Maddeleri Çözeltisi

Üç pestisit aktif maddesi (PAM) ve üç ilaç aktif maddesi (İAM) eşit miktarlarda tartılarak bu iki madde grubunun bir karışımı hazırlanmış ve konsantrasyon-SAK₂₅₄ arasında doğrusal bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir (Şekil 4.15). Bu altılı karışımda toplam konsantrasyon (0,3-48 mg/L) ile SAK₂₅₄ arasında çok iyi bir korelasyon olduğu

görülmektedir ($R^2 = 0,999$). İlaç ve pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde görülen doğrusallık iki aktif madde grubunun karışımında da aynı hassasiyette görülmektedir.



Şekil 4.15 Çalışmada kullanılan İAM + PAM çözeltilisinin konsantrasyon-SAK₂₅₄ ilişkisi.

4.3. SAK₂₅₄ PARAMETRESİNİN DİĞER PARAMETRELERLE İLİŞKİSİ

Parametrelerin diğer parametrelerle ilişkilerinin ortaya konulması, parametrelerin ifade gücünü kuvvetlendirir ve analiz sonuçlarının daha iyi değerlendirilmesini sağlar. Parametreler arasında bağıntı olması durumunda analiz sonuçlarını değerlendirmek çok daha kolaylaşmaktadır. Böylece su ve/veya atıksu hakkında daha fazla bilgi edinme olanağı ortaya çıkar. Bilindiği gibi KOİ parametresi organik madde tayininde özellikle Çevre Mühendisliği'nde oldukça aktif kullanılan bir parametredir. Bunun yanı sıra organik madde ölçümünde KOİ parametresi geliştirilmeden önce KMnO₄ İhtiyacı az kirlenmiş sularda kullanılan bir parametredir. Günümüzde de çeşitli ülkelerde birçok yönetmelikte yer almaktadır. Geçmişte ölçülen değerler ile günümüzdekileri karşılaştırmak açısından bu parametre hala kullanılmaktadır. Bu kapsamda, çalışmada SAK₂₅₄ parametresi organik madde tayininde kullanılan iki analiz yöntemi: KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ile karşılaştırılarak aralarında bir bağlantı olup olmadığı incelenmiştir.

Çalışmada incelenen aktif maddeler için bu üç parametre ile deneysel olarak saptanabilen en düşük aktif madde konsantrasyonları belirlenmiş ve Tablo 4.4'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi toplam sekiz aktif maddenin altısı için SAK₂₅₄ parametresi ile ölçülebilen en düşük konsantrasyonlar KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı parametrelerinden çok daha düşüktür. Bu sonuçlar, SAK₂₅₄ ile bir atıksu veya suda KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı parametrelerine göre daha ayrıntılı sonuçlar elde edileceğini göstermektedir.

Tablo 4.4 Organik Madde Tayininde Kullanılan Üç Parametre ile Deneysel Olarak Saptanabilen En Düşük Aktif Madde Konsantrasyonları

MADDE	SAK ₂₅₄ için en düşük konsantrasyon	KOİ için en düşük konsantrasyon	KMnO ₄ İhtiyacı için en düşük konsantrasyon
MCPA	10 mg/L	5 mg/L	5 mg/L
2,4-D	10 mg/L	20 mg/L	20 mg/L
METALAKSİL	10 mg/L	10 mg/L	100 mg/L
THİRAM	0,1 mg/L	10 mg/L	10 mg/L
ASEFAT	100 mg/L	20 mg/L	4 mg/L
KARBAMAZEPİN	0,1 mg/L	5 mg/L	1 mg/L
PROPİFENAZON	0,1 mg/L	8 mg/L	1 mg/L
SÜLFAMETOKSAZOL	0,1 mg/L	8 mg/L	2 mg/L

4.3.1. SAK₂₅₄–KOİ İlişkisi

Seçilen 3 pestisit aktif maddesinin ve 3 ilaç aktif maddesinin tekli, ikili ve üçlü karışımları ve ayrıca 6 aktif maddenin tamamının karışımı hazırlanarak, farklı konsantrasyonlardaki SAK₂₅₄ ve KOİ analizleri yapılmıştır. SAK₂₅₄ ile diğer parametreler arasındaki oranları belirleyebilmek amacıyla konsantrasyon aralığı bazı çözeltiler için yukarı çekilmiştir. SAK₂₅₄ ve KOİ arasındaki ilişkileri ve oranları belirleyebilmek su/atıksuyun karakterizasyonu ve SAK₂₅₄'ün KOİ parametresi yerine kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek açısından önemlidir. Elde edilen korelasyonlar ($R^2=0,9798-0,9999$) bu iki parametre arasında doğrusal ilişki olduğunu göstermektedir. Pestisit aktif maddesinin tekli, ikili ve çoklu çözeltileri için nispeten sabit bir SAK₂₅₄/KOİ oran aralığı: 0,05-0,1 bulunmuştur (Tablo 4.5). İlaç aktif maddeleri için elde edilen SAK₂₅₄/KOİ oranları geniş bir aralıkta (0,9-2,5) yer almaktadır (Tablo4.6).

Tablo 4.5 Pestisit Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen SAK₂₅₄/KOİ Oranları

MCPA	2,4-D	METALAKSİL	MCPA + 2,4 -D	2,4-D + METALAKSİL	METALAKSİL + MCPA	PAM3
0,08 (2)* 0,09 (4) 0,1 (1)	0,08 (4) 0,09 (2)	0,05 (6) 0,06 (1)	0,07 (8) 0,08 (1) 0,09 (1) 0,1 (1)	0,06 (2) 0,07 (5) 0,08 (1)	0,06 (6) 0,07 (1) 0,08 (1)	0,06 (1) 0,07 (4) 0,09 (1) 0,1 (2)

* Parantez içindeki rakamlar ölçüm tekrarını vermektedir.

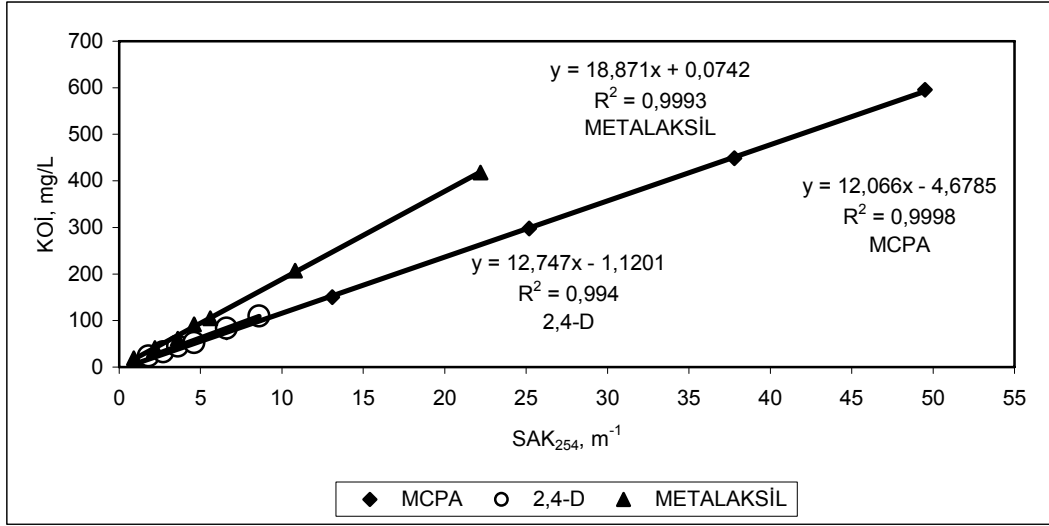
Tablo 4.6 İlaç Aktif Maddelerinin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen SAK₂₅₄/KOİ Oranları

KARB	PP	SMX	KARB + PP	PP + SMX	SMX + KARB	İAM3	İAM+PAM
0,9 (2) 1 (2)	1 (1) 1,1 (1) 1,2 (1)	2 (1) 2,2 (1) 2,3 (1) 2,5 (1)	1 (2) 1,1 (1)	1,5 (1) 1,7 (1) 1,8 (1)	1,5 (1) 1,6 (2) 1,7 (1)	1,6 (2) 1,7 (2)	0,7 (1) 0,9 (1) 1 (2)

* Parantez içindeki rakamlar ölçüm tekrarını vermektedir.

4.3.1.1. Pestisit Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri

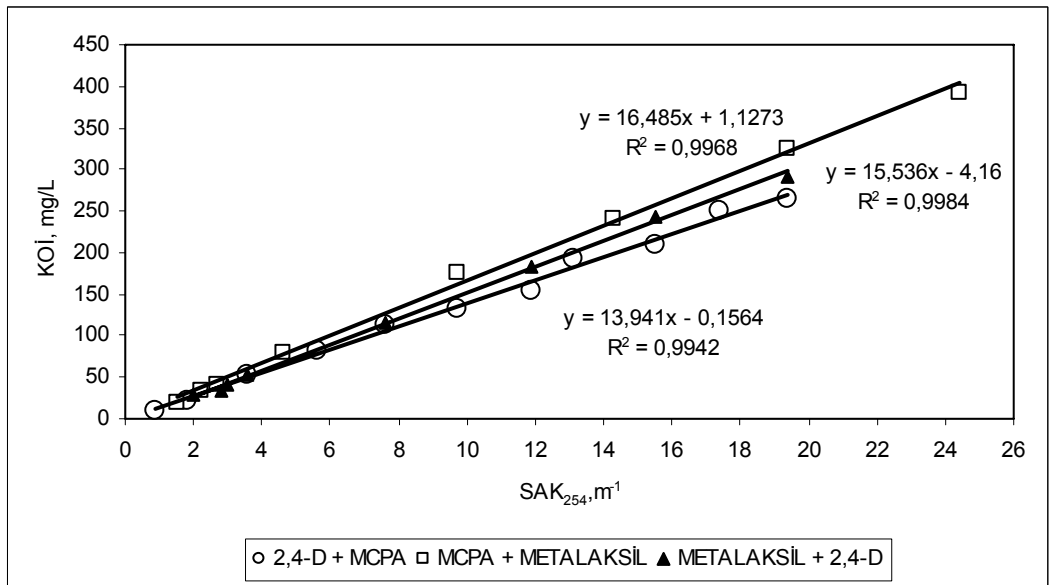
Üç pestisit aktif maddesi için de KOİ ve SAK₂₅₄ arasında iyi bir korelasyon olduğu Şekil 4.16 da görülmektedir ($R^2 > 0,994$). SAK₂₅₄/KOİ oranı 0,05 – 0,1 arasındadır (Tablo 4.5).



Şekil 4.16 Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK₂₅₄-KOİ ilişkileri

4.3.1.2. Pestisit Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri

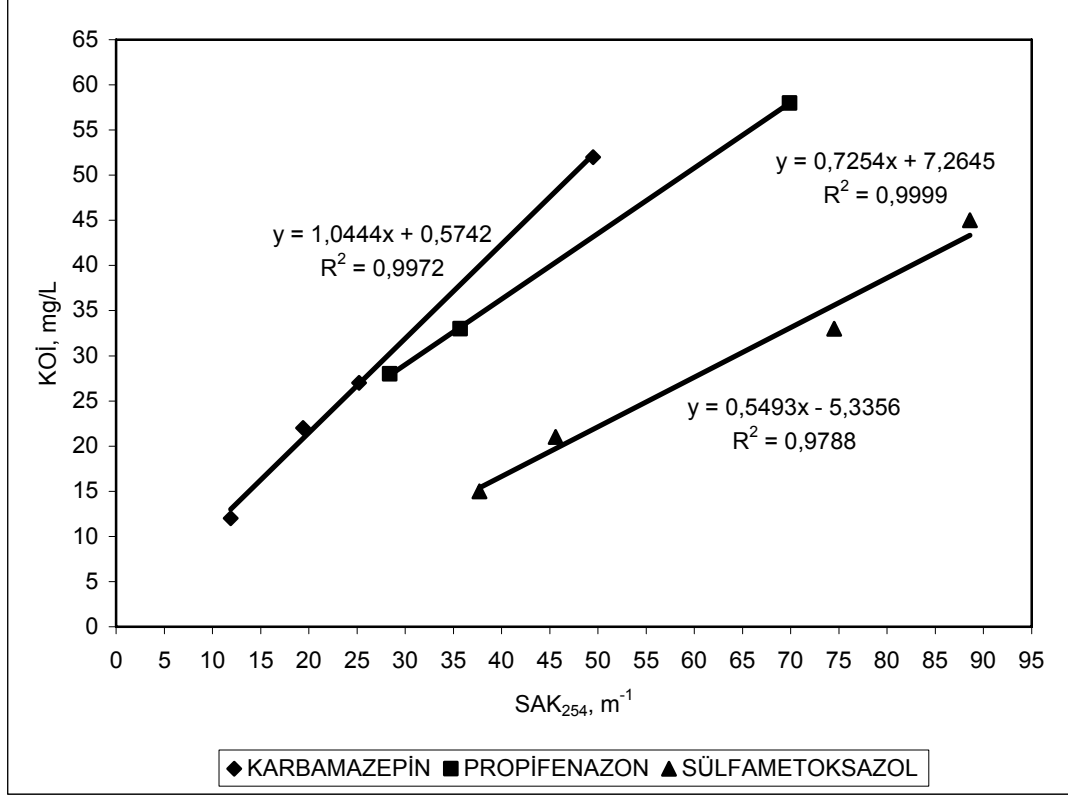
Üç pestisit aktif maddesinin ikili karışımları aynı miktarlarla hazırlanmış ve iki parametre arasındaki ilişki incelenmiştir. Pestisit aktif maddelerinin ikili karışımlarında korelasyon oldukça iyidir. SAK₂₅₄ / KOİ oranı 0,06 – 0,1 arasındadır (Tablo 4.5).



Şekil 4.17 Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK₂₅₄-KOİ ilişkileri

4.3.1.3. İlaç Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri

Karbamazepin ve Propifenazon söz konusu olduğunda SAK₂₅₄-KOİ arasındaki korelasyon oldukça yüksektir (sırasıyla $R^2 = 0,9972$ ve $R^2 = 0,9999$). Sülfametoksazol da ise korelasyon $R^2 = 0,9788$ e düşmektedir (Şekil 4.18).



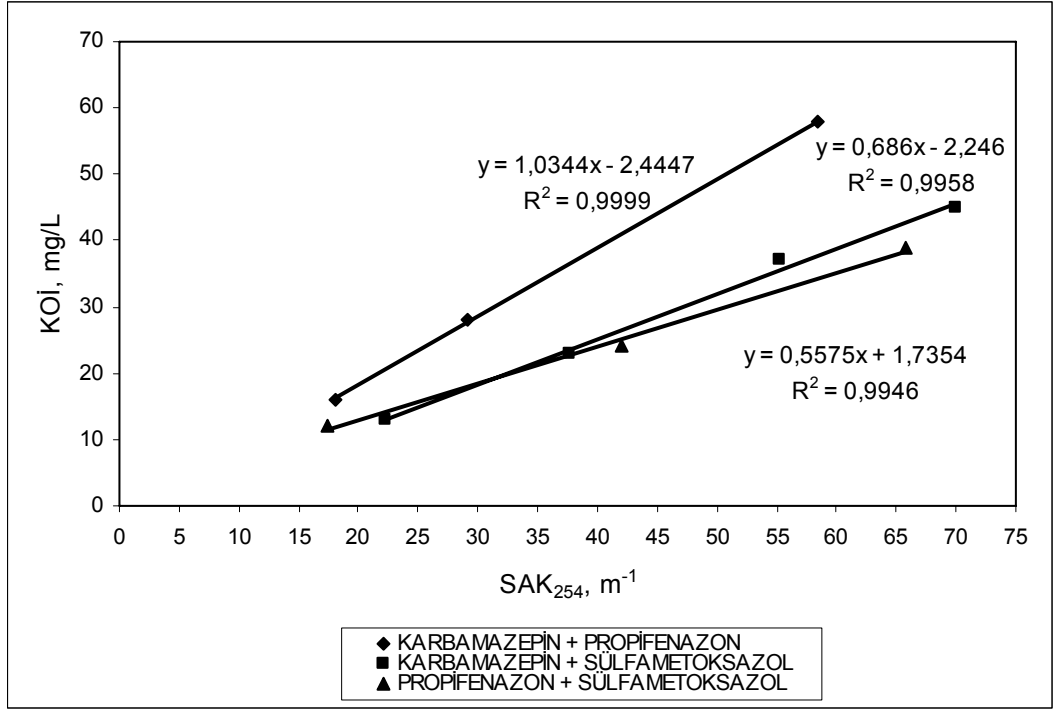
Şekil 4.18 İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK₂₅₄-KOİ ilişkileri

4.3.1.4. İlaç Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri

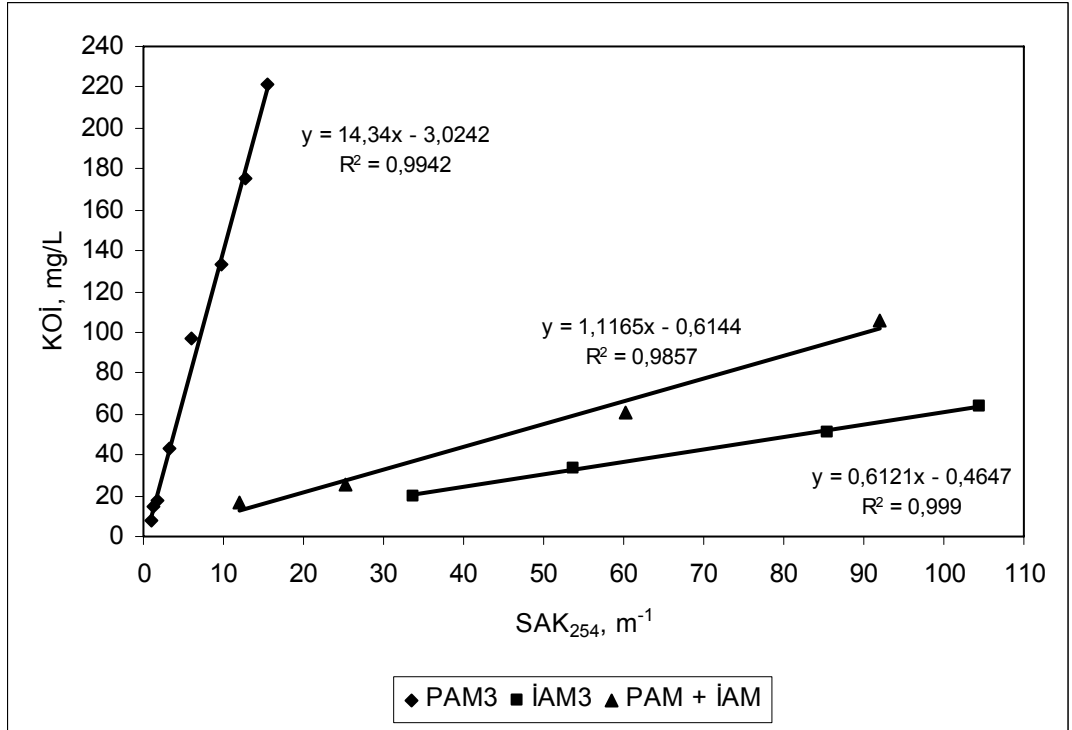
Tekli ilaç aktif maddeleri çözeltilerinde olduğu gibi ikili karışımların üçünde de korelasyon sabitleri oldukça yüksektir. ($R^2=0,9946-0,9999$).

4.3.1.5. Pestisit Aktif Maddesi + İlaç Aktif Maddesi Çözeltileri

Üçlü pestisit aktif maddesi ve üçlü ilaç aktif maddesi karışımlarında elde edilen korelasyon sabitleri altılı karışıma göre daha yüksektir (Şekil 4.20). Tekli çözeltiler için elde edilen korelasyonlar altılı karışımdan daha iyidir.



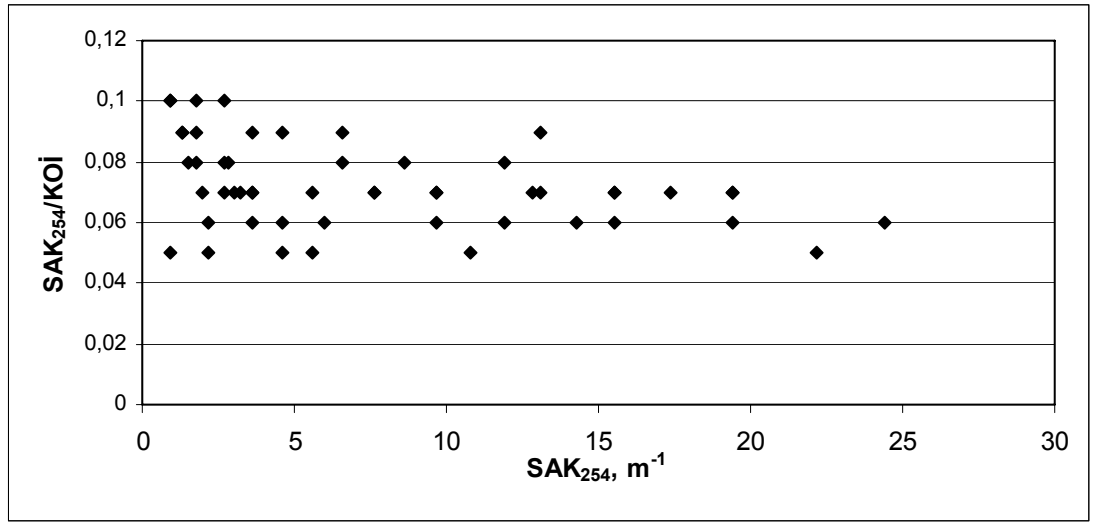
Şekil 4.19 İlaç aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK₂₅₄-KOİ ilişkileri



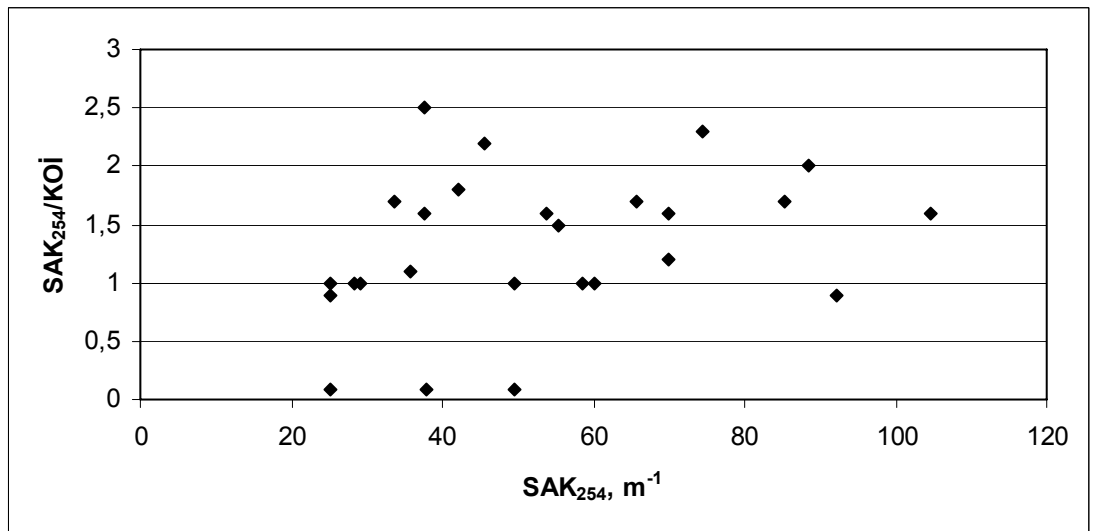
Şekil 4.20 PAM3, İAM3 ve PAM + İAM çözeltilerinde SAK₂₅₄-KOİ ilişkileri

4.3.1.6. SAK_{254} ile $SAK_{254}/KOİ$ Oranları Arasındaki İlişki

SAK_{254} ölçüm sonuçlarının düşük değerler alması ile nispeten yüksek değerler alması durumunda $SAK_{254}/KOİ$ oranları incelendiğinde düşük ($0,4-25 \text{ m}^{-1}$) SAK_{254} ölçümlerinin %91'inin (53/58) pestisit aktif maddelerine ait olduğu görülmektedir. Pestisit aktif maddeleri için $SAK_{254}/KOİ$ oranı $0,05-0,1$ bulunmuştur (Şekil 4.21). İlaç aktif maddeleri içinse oran $0,9-1,7$ arasında yer almaktadır. Yüksek SAK_{254} değerlerinde ($25-92 \text{ m}^{-1}$) ise ölçümlerin %76 sı ilaç aktif maddelerine aittir ve $SAK_{254}/KOİ$ oranı $0,9-2,5$ aralığındadır. Pestisit aktif maddeleri için $SAK_{254}/KOİ$ oranı yine $0,05-0,1$ yer almaktadır (Şekil 4.22).



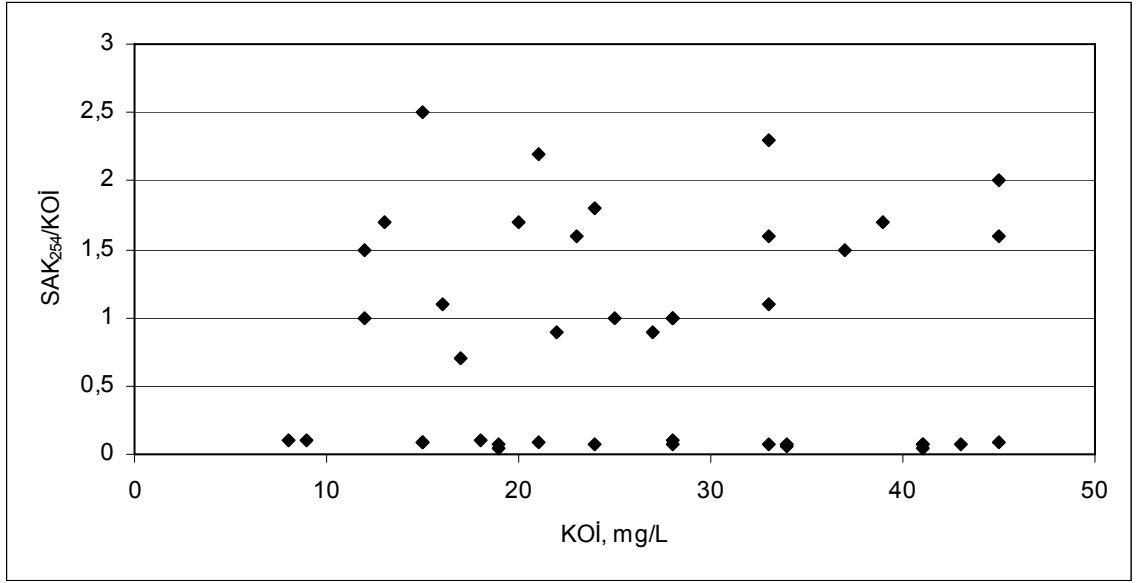
Şekil 4.21 Düşük SAK_{254} değerlerinde ($0,4-25 \text{ m}^{-1}$) SAK_{254} ve $SAK_{254}/KOİ$ oranı arasındaki ilişki



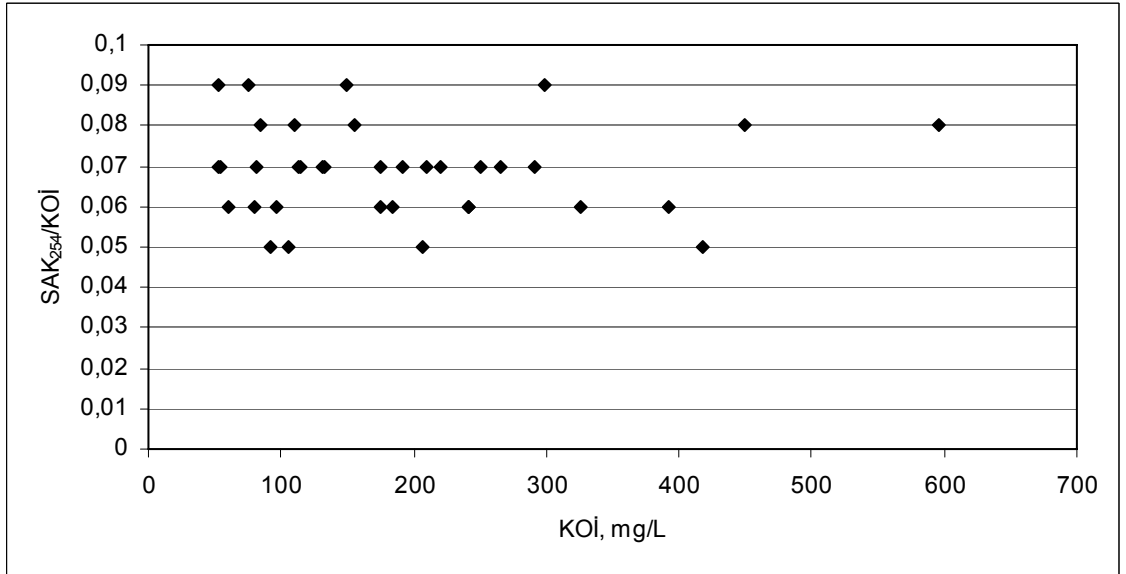
Şekil 4.22 Yüksek SAK_{254} değerlerinde ($25,2-104,6 \text{ m}^{-1}$) SAK_{254} ve $SAK_{254}/KOİ$ oranı arasındaki ilişki

4.3.1.7. KOİ İle $SAK_{254}/KOİ$ Oranları Arasındaki İlişki

50 mg/L'nin altındaki KOİ değerlerinde pestisit ve ilaç aktif maddeleri için $SAK_{254}/KOİ$ oranları 0,1-2,5 arasında yer almaktadır (Şekil 4.23). 50 mg/L'nin üzerindeki KOİ değerlerinin %74'ü pestisit aktif maddelerine aittir ve $SAK_{254}/KOİ$ oranı 0,05-0,1 bulunmuştur (Şekil 4.24). İlaç aktif maddeleri için $SAK_{254}/KOİ$ oranı 0,9-2,5 arasındadır.



Şekil 4.23 Düşük KOİ konsantrasyonlarında (8-45 mg/L) KOİ ve $SAK_{254}/KOİ$ oranı arasındaki ilişki



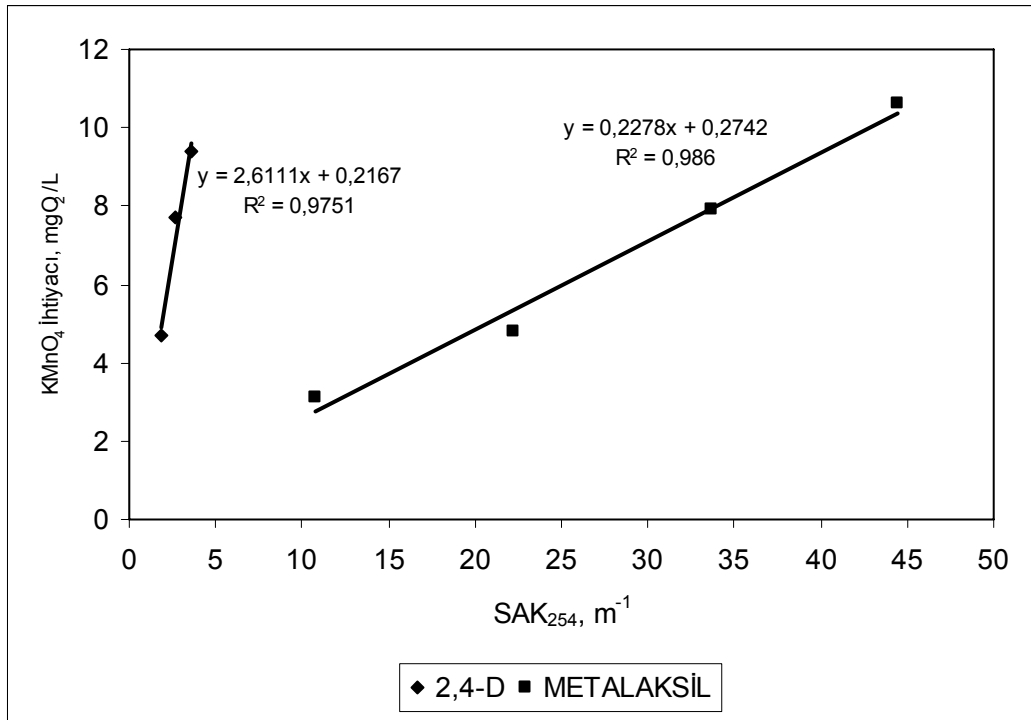
Şekil 4.24 Yüksek KOİ konsantrasyonlarında (53-596 mg/L) KOİ ve $SAK_{254}/KOİ$ oranı arasındaki ilişki

4.3.2. SAK₂₅₄-KMnO₄ İhtiyacı İlişkisi

Üç pestisit aktif maddesinin ve üç ilaç aktif maddesinin tekli, ikili ve üçlü karışımları ve altılı aktif madde karışımı hazırlanarak farklı konsantrasyonlardaki SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı analizleri yapıldı. SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı arasındaki ilişkileri ve oranları belirleyebilmek su/atıksuyun karakterizasyonu ve SAK₂₅₄'ün KMnO₄ İhtiyacı parametresi yerine kullanılıp kullanılmayacağını belirlemek açısından önemlidir. Elde edilen korelasyonlar ($R^2=0,9751-0,9998$) bu iki parametre arasında doğrusal ilişki olduğunu göstermektedir. SAK₂₅₄/KMnO₄ İhtiyacı oranları Tablo 4.7 ve 4.8'de verilmektedir.

4.3.2.1. Pestisit Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri

MCPA'nın KMnO₄ İhtiyacı ile belirlenebilen konsantrasyon aralıklarında SAK₂₅₄ ile sadece 10 mg/L değeri ölçülebildiği için karşılaştırma yapılamamıştır. Diğer iki madde içinse korelasyon çok iyi değildir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK₂₅₄-KMnO₄ İhtiyacı ilişkileri

4.3.2.2. Pestisit Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri

Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde korelasyon çok iyidir (Şekil 4.26). 2,4-D + MCPA karışımı için karşılaştırma sadece 10 mg/L değeri için yapılabilmektedir.

Tablo 4.7 Pestisit Aktif Maddelerin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen SAK₂₅₄/KMnO₄ İhtiyacı Oranları

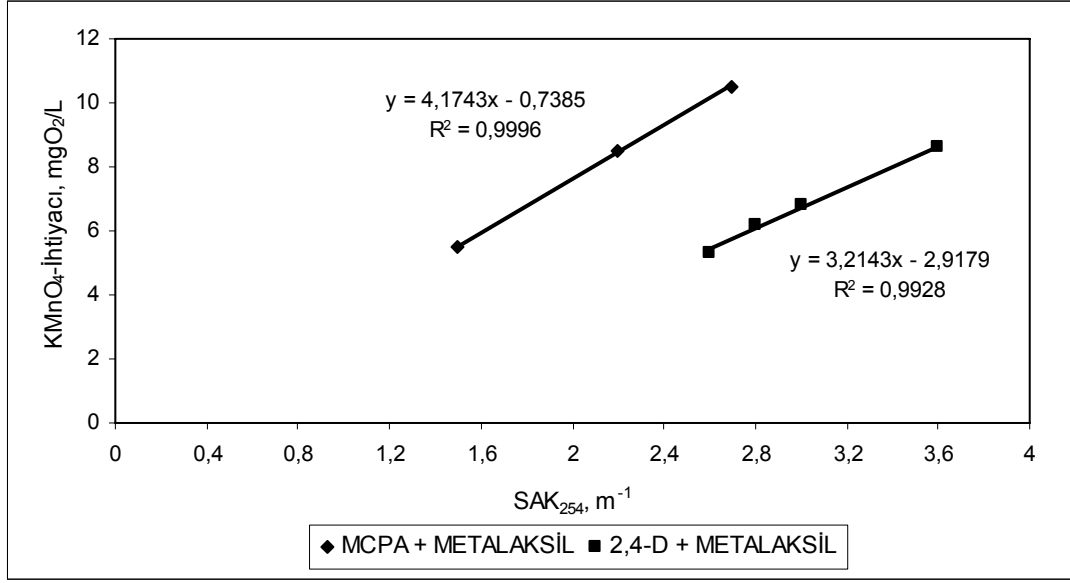
MCPA	2,4-D	METALAKSİL	MCPA + 2,4-D	2,4-D + METALAKSİL	METALAKSİL + MCPA	PAM3
0,1 (1)	0,4 (3)	3,5 (1) 4,2 (1) 4,3 (1) 4,6 (1)	0,1 (1)	0,4 (2) 0,5 (2)	0,3 (3)	0,2 (4)

* Parantez içindeki rakamlar ölçüm tekrarını vermektedir.

Tablo 4.8 İlaç Aktif Maddelerinin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen SAK₂₅₄/ KMnO₄ İhtiyacı Oranları

KARB	PP	SMX	KARB + PP	PP + SMX	SMX + KARB	İAM3	İAM+PAM
1,5 (2)	3,8 (1)	5 (1)	2,1 (1)	4,4 (1)	2,6 (2)	2,8 (2)	1,9 (1)
1,7 (1)	4 (1)	5,1 (1)	2,4 (1)	4,6 (3)	2,7 (1)	3,2 (1)	2,1 (1)
1,8 (2)	4,2 (1)	5,2 (3)	2,5 (2)	5 (1)	2,8 (1)		2,2 (1)
1,9 (2)	4,3 (1)						2,5 (1)
	4,5 (1)						
	4,6 (1)						

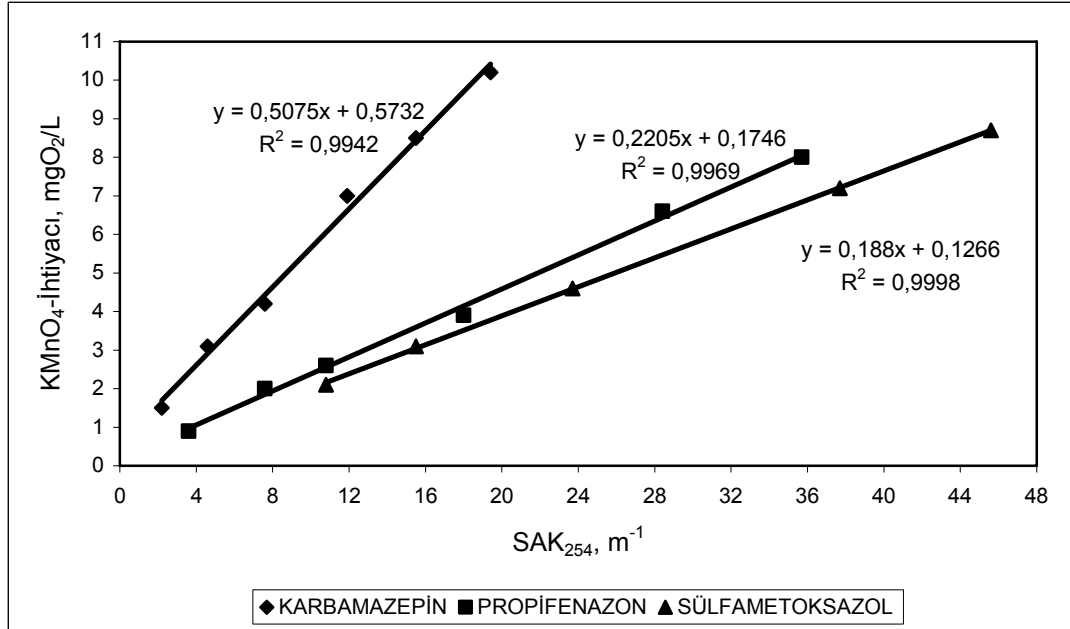
* Parantez içindeki rakamlar ölçüm tekrarını vermektedir.



Şekil 4.26 Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK₂₅₄-KMnO₄ İhtiyacı ilişkileri

4.3.2.3. İlaç Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri

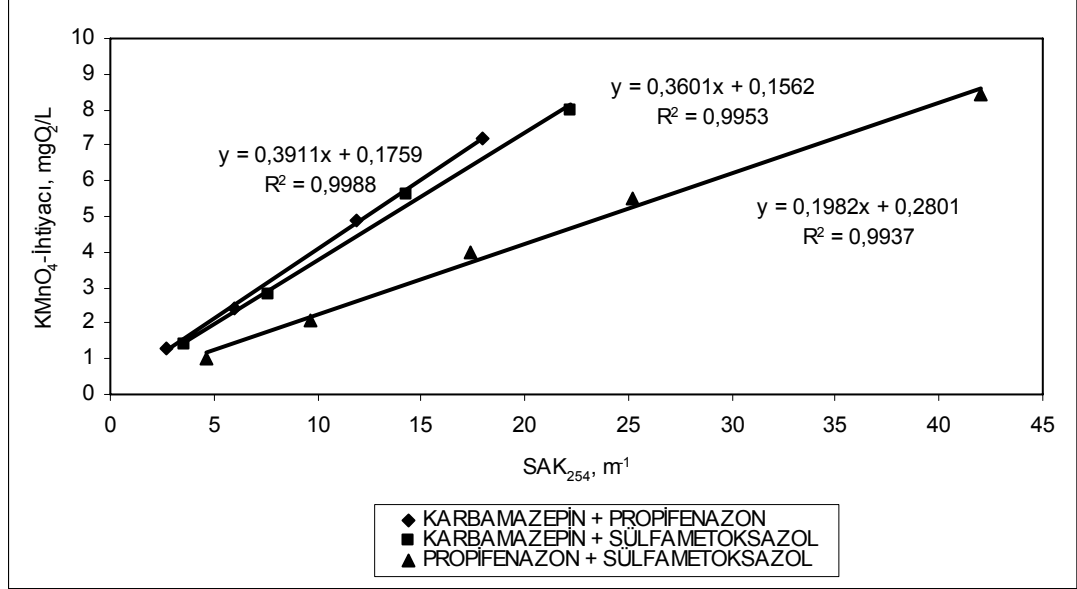
Üç ilaç aktif maddesi için de KMnO₄ İhtiyacı ile SAK₂₅₄ arasında çok iyi bir bağıntı vardır. SAK₂₅₄ ile 0,5-25 mg/L arasında ölçüm yapılabilirken KMnO₄ İhtiyacı ile 1-10 mg/L arasında ölçüm yapılabilmektedir.



Şekil 4.27 İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde SAK₂₅₄-KMnO₄ İhtiyacı ilişkileri

4.3.2.4. İlaç Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri

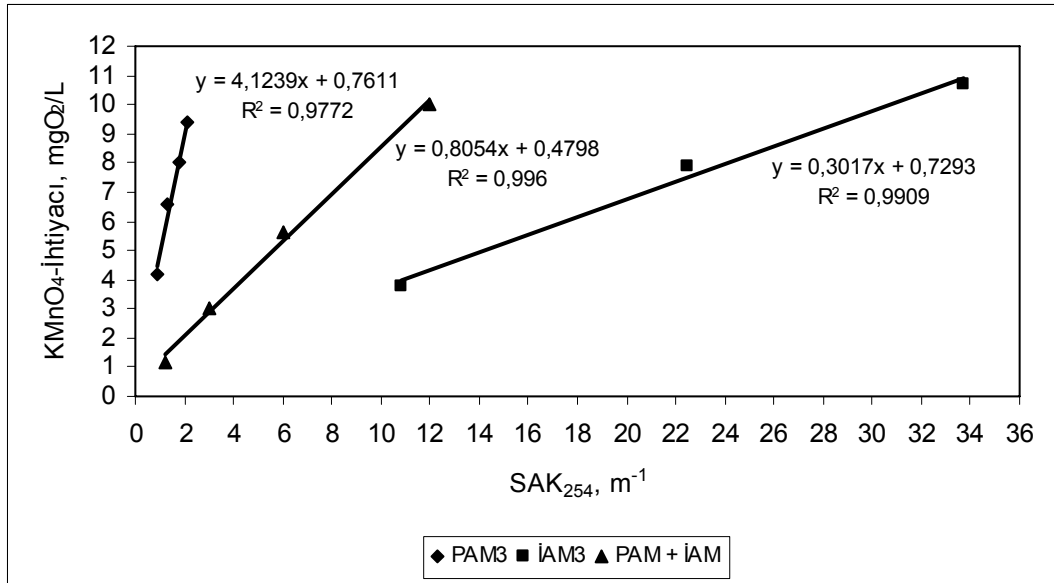
İki ilaç aktif maddesinin eşit miktarlarda karıştırılması ile elde edilen ikili karışımlarda SAK_{254} ve $KMnO_4$ İhtiyacı arasında korelasyon Şekil 4.28’de görüldüğü gibi çok iyidir ($R^2 > 0,9937$).



Şekil 4.28 İlaç aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde SAK_{254} - $KMnO_4$ İhtiyacı ilişkileri

4.3.2.5. Pestisit Aktif Maddeleri + İlaç Aktif Maddeleri Çözeltileri

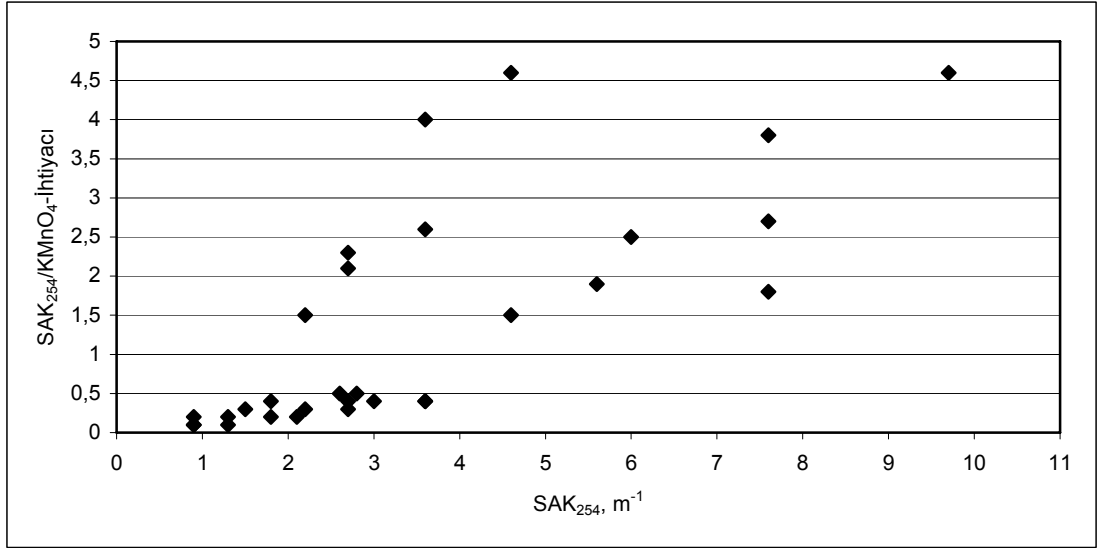
$KMnO_4$ İhtiyacı ile SAK_{254} arasındaki korelasyon pestisit aktif maddesi üçlü karışımı için biraz daha düşüktür ($R^2 = 0,9772$). KOİ ile SAK_{254} arasındaki bağıntı hem tekli hem de çoklu çözeltilerde daha iyidir.



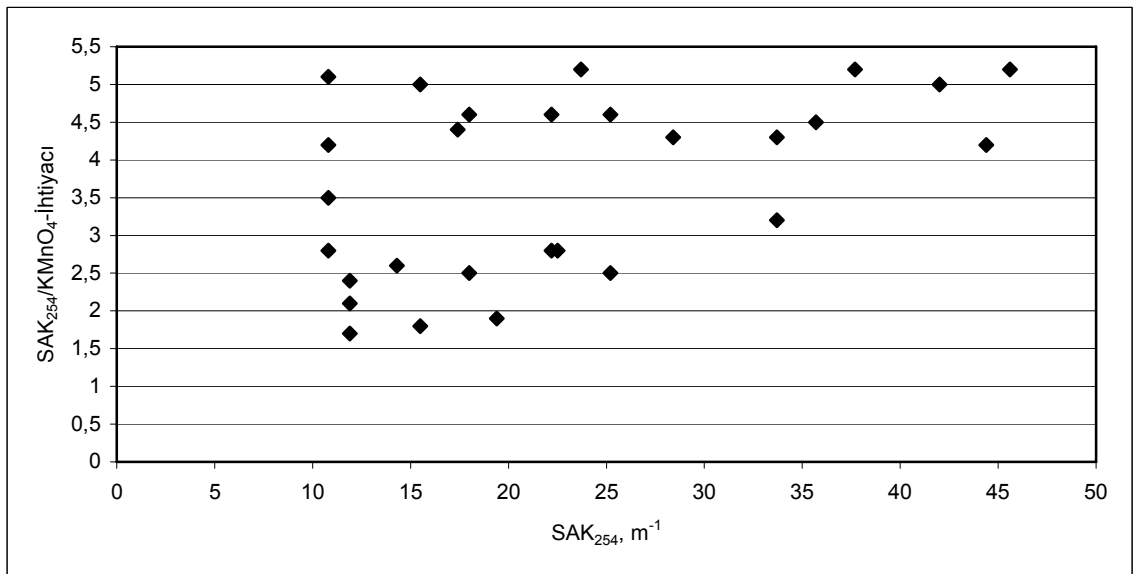
Şekil 4.29 PAM3, İAM3, PAM + İAM karışımlarında $KMnO_4$ İhtiyacı- SAK_{254} ilişkileri

4.3.2.6. SAK_{254} ile $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı Oranları Arasındaki İlişki

10 m^{-1} 'den düşük SAK_{254} ölçümlerinin %55'i (16/29) pestisit aktif maddelerine aittir ve $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranı bu maddeler için 0,1-0,5 arasındadır (Şekil 4.30). İlaç aktif maddeleri için (11/29) $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranı 1,5-4,6 arasında yer almaktadır. $10,8-45,6\text{ m}^{-1}$ arasındaki SAK_{254} ölçümlerinin %79'u (22/28) ilaç aktif maddelerine aittir ve bunlar için $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranı 1,7-5,2 gibi geniş bir aralıkta yer alır (Şekil 4.31).



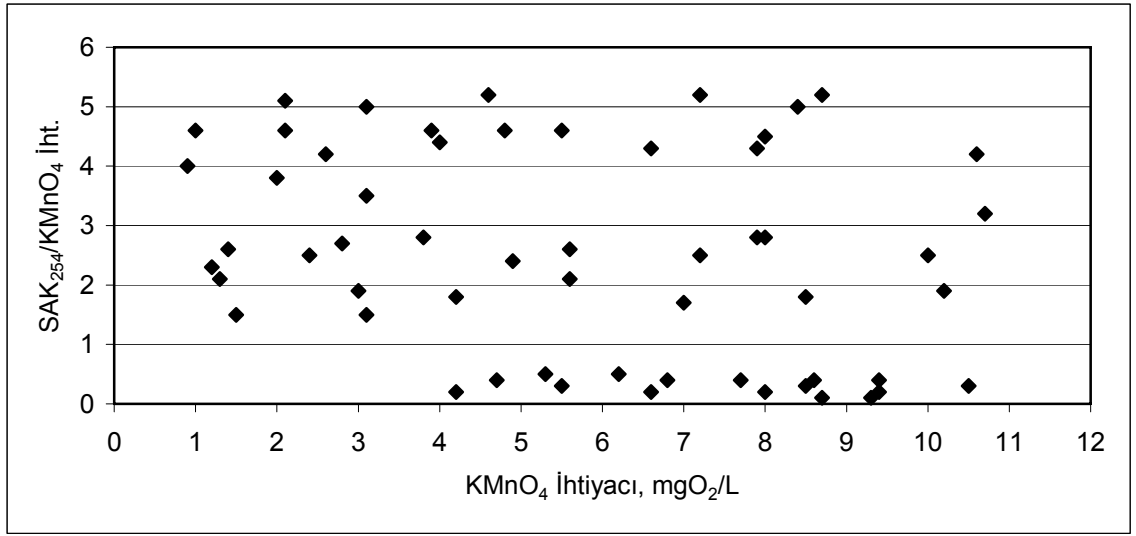
Şekil 4.30 Düşük SAK_{254} değerlerinde ($0,9-9,7\text{ m}^{-1}$) SAK_{254} ve $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranı arasındaki ilişki



Şekil 4.31 Yüksek SAK_{254} değerlerinde ($10,8-45,6\text{ m}^{-1}$) SAK_{254} ve $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranı arasındaki ilişki

4.3.2.7. $KMnO_4$ İhtiyacı İle $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı Oranları Arasındaki İlişki

$SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranlarının $KMnO_4$ İhtiyacı ile değişimi incelendiğinde $4 \text{ mgO}_2/\text{L}$ 'den düşük $KMnO_4$ İhtiyacı konsantrasyonlarında $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranları 1,5-5,1 aralığında yer almaktadır. Bu durum, ölçümlerin neredeyse tamamının ilaç aktif maddelerine ait olmasından kaynaklanmaktadır. $4\text{--}10 \text{ mgO}_2/\text{L}$ $KMnO_4$ İhtiyacı ölçümlerinde $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranı pestisit aktif maddeleri için (16/38) 0,1-0,5 iken ilaç aktif maddeleri için 1,9-5,2 arasındadır (Tablo 4.7-4.8).



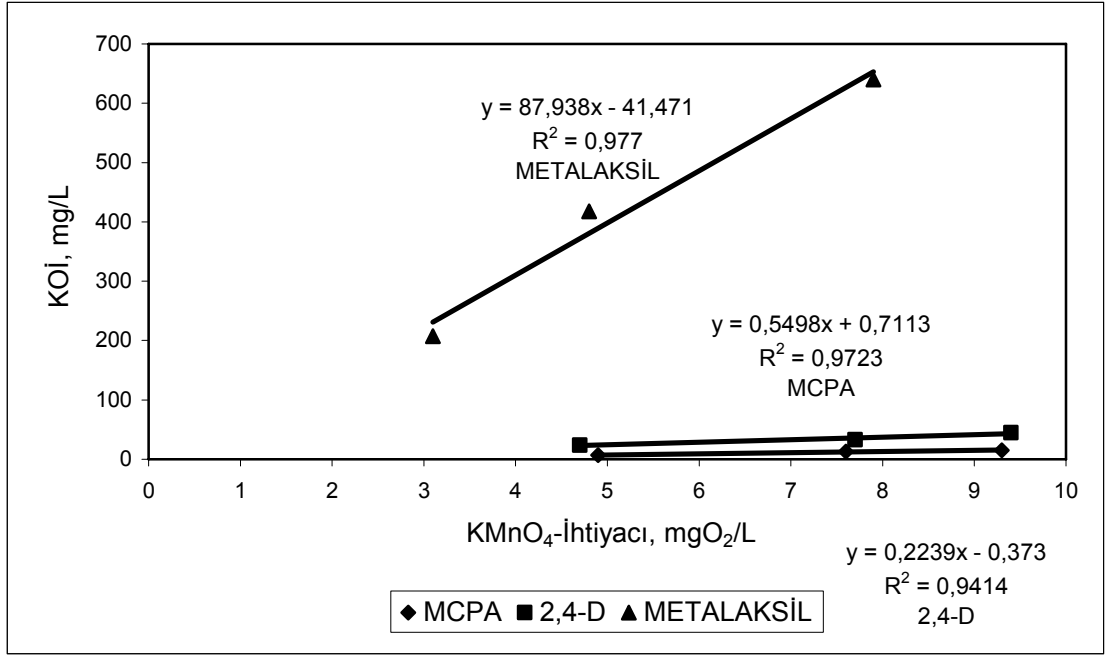
Şekil 4.32 $KMnO_4$ İhtiyacı ve $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranı arasındaki ilişki

4.3.3. KOİ – $KMnO_4$ İhtiyacı İlişkisi

Üç pestisit aktif maddesinin ve üç ilaç aktif maddesinin tekli, ikili ve üçlü karışımları ve altılı aktif madde karışımı (PAM+İAM) hazırlanarak farklı konsantrasyonlardaki KOİ ve $KMnO_4$ İhtiyacı analizleri yapıldı. KOİ/ $KMnO_4$ İhtiyacı oranları Tablo 4.9 ve 4.10'da verilmektedir.

4.3.3.1. Pestisit Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltileri

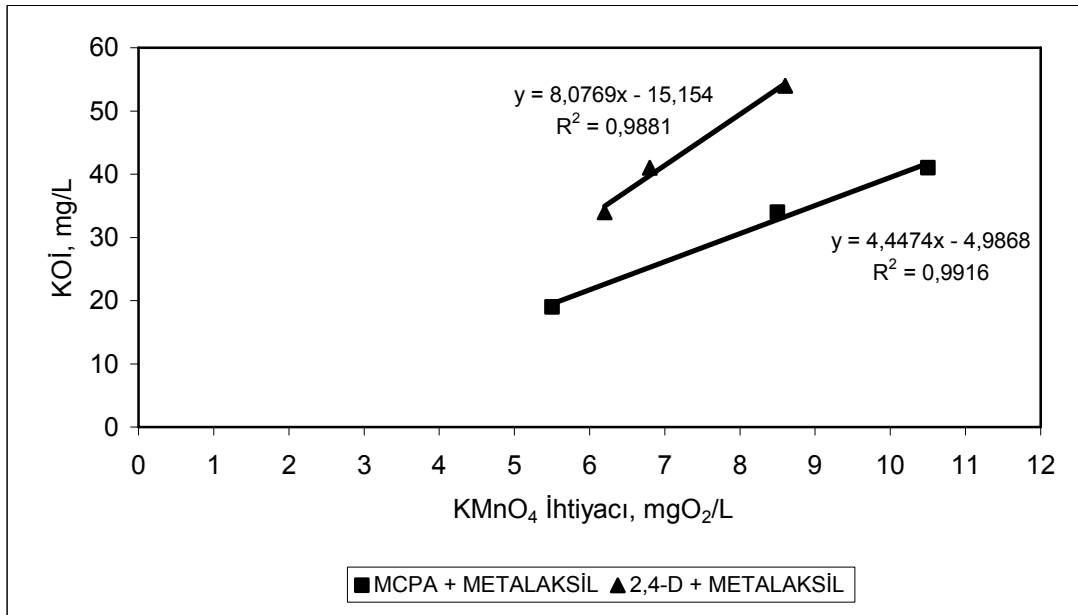
İki parametre arasındaki bağıntı en iyi Metalaksil maddesinde görülmektedir. Pestisit aktif maddeleri için KOİ ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametreleri arasındaki bağıntı her iki parametrenin SAK_{254} olan bağıntısından daha zayıftır (Şekil 4.33).



Şekil 4.33 Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde KOİ-KMnO₄ İhtiyacı ilişkileri

4.3.3.2. Pestisit Aktif Maddelerinin İkili Çözeltileri

Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde korelasyon sabitleri daha iyidir (Şekil 4.34). En yüksek korelasyon MCPA + METALAKSİL çözeltisinde elde edilmiştir ($R^2 = 0,9916$).



Şekil 4.34 Pestisit aktif maddelerinin ikili çözeltilerinde KOİ-KMnO₄ İhtiyacı ilişkileri

Tablo 4.9 Pestisit Aktif Maddelerinin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen $KMnO_4$ İhtiyacı/KOİ Oranları

MCPA	2,4-D	METALAKSİL	MCPA + 2,4 -D	2,4-D + METALAKSİL	METALAKSİL + MCPA	PAM3
0,6 (2) 0,7 (1)	0,2 (3)	0,01 (2) 0,02 (1)	1 (2)	0,2 (3)	0,3 (3)	0,4 (2) 0,5 (1)

* Parantez içindeki rakamlar ölçüm tekrarını vermektedir.

Tablo 4.10 İlaç Aktif Maddelerinin Tekli, İkili ve Çoklu Çözeltileri için Farklı Konsantrasyonlarda Elde Edilen $KMnO_4$ İhtiyacı/KOİ Oranları

KARB	PP	SMX	KARB + PP	PP + SMX	SMX + KARB	İAM3	İAM+PAM
0,5 (1) 0,6 (1)	0,2 (2)	0,4 (1) 0,5 (1)	0,5 (1)	0,3 (1) 0,4 (1)	0,6 (1)	0,5 (1)	0,3 (1) 0,4 (1)

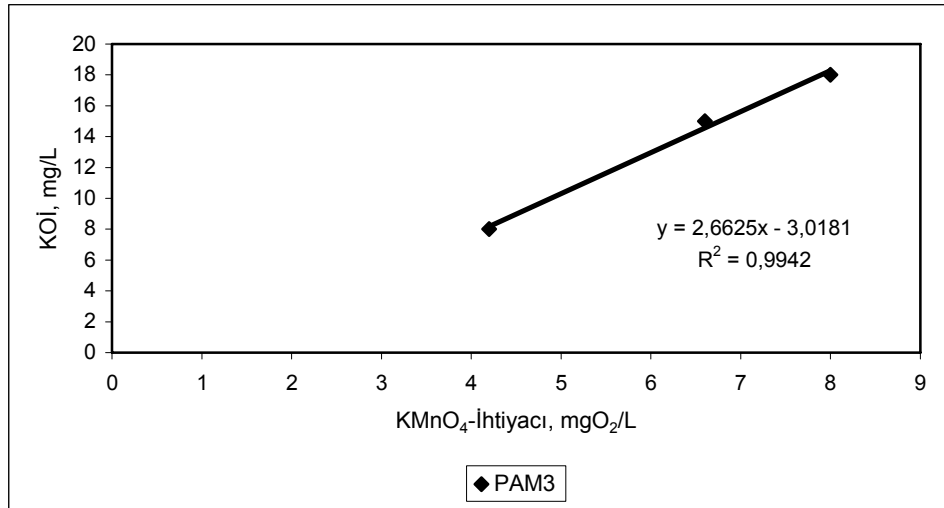
* Parantez içindeki rakamlar ölçüm tekrarını vermektedir.

4.3.3.3. İlaç Aktif Maddelerinin Tekli ve İkili Çözeltileri

Üç ilaç aktif maddesinin tekli ve ikili karışımları hazırlanarak farklı konsantrasyonlarda KMnO_4 İhtiyacı ve KOİ analizleri yapıldı. Tekli karışımlarında sadece 5 mg/L ve 8 mg/L konsantrasyonlarında karşılaştırma yapılabildiği. İkili karışımlarda sadece PP+SMX karışımında 2 mg/L ve 5 mg/L de karşılaştırma yapılabildiği; KARB+PP ve KARB+SMX karışımlarında tek noktada karşılaştırma yapılabilmektedir. Bu karşılaştırmalar ait oranlar Tablo 4.6'da verilmiştir.

4.3.3.4. Pestisit Aktif Maddesi + İlaç Aktif Maddesi Çözeltisi

İAM3 karışımında karşılaştırma yapılamamıştır. PAM3 karışımında iki parametre arasındaki korelasyon iyidir (Şekil 4.28). PAM+İAM da 2 konsantrasyonda (6 mg/L ve 12 mg/L) karşılaştırma yapılabildiği. Bu karşılaştırmalara ait oranlar Tablo 4.9'da verilmiştir.

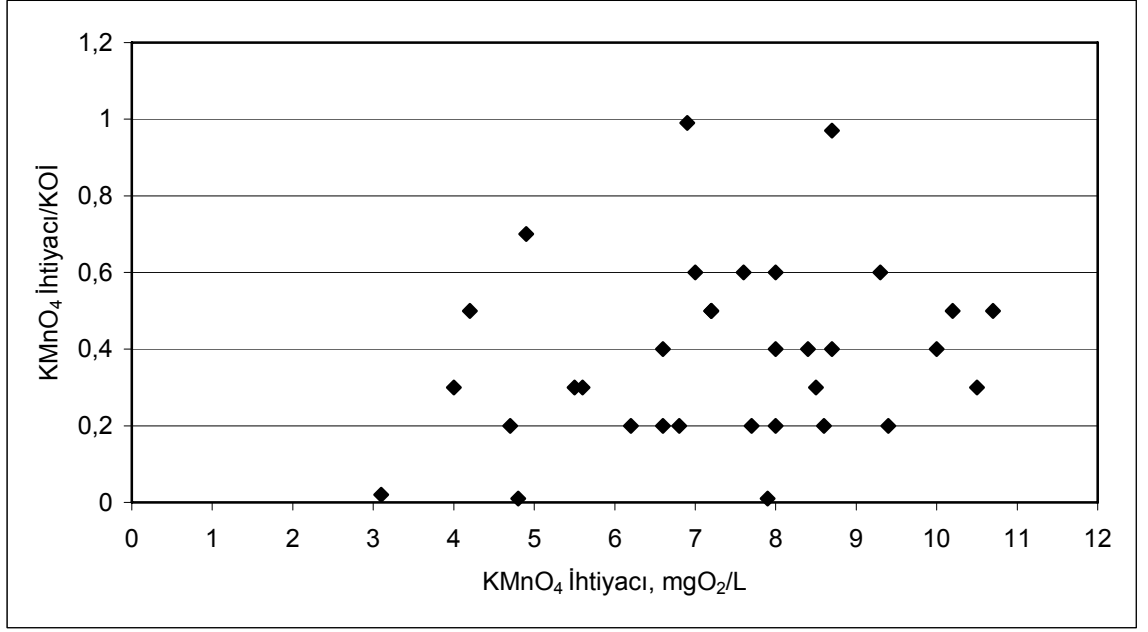


Şekil 4.35 Pestisit aktif maddelerinin çoklu çözeltisinde (PAM3) KOİ-KMnO₄ İhtiyacı ilişkisi

Üç parametre arasındaki bağıntılar genelleştirilecek olursa pestisit aktif maddesi içeren sulara $\text{SAK}_{254} / \text{KOİ}$ oranının 0,05 – 0,1 alınabileceğini görürüz. Bu aralık İAM için daha geniştir: 0,9 – 2,5. $\text{SAK}_{254} / \text{KMnO}_4$ İhtiyacı oranlarına bakıldığında daha geniş aralıklar söz konusudur (Tablo 4.9).

4.3.3.5. KMnO_4 İhtiyacı İle KMnO_4 İhtiyacı/KOİ Oranları Arasındaki İlişki

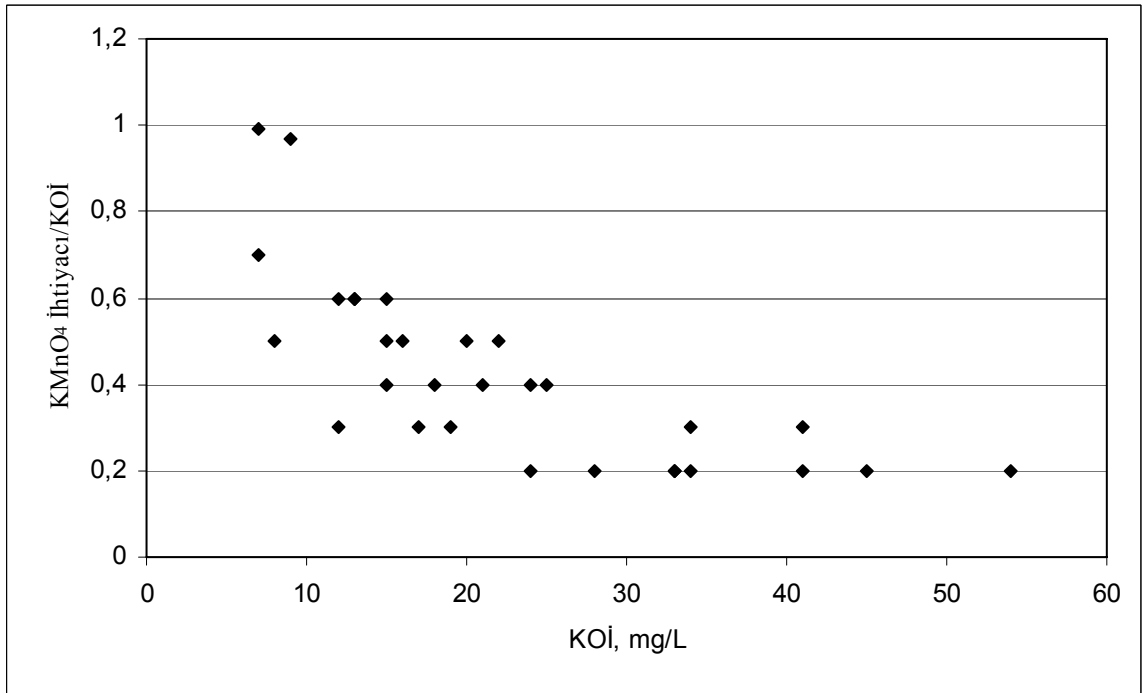
KMnO_4 İhtiyacından bağımsız olarak $\text{SAK}_{254}/\text{KMnO}_4$ İhtiyacı oranları ölçümlerin %82'si (27/33) için 0,2-0,6 arasındadır (Şekil 4.36).



Şekil 4.36 KMnO₄ İhtiyacı ve KMnO₄ İhtiyacı/KOİ oranı arasındaki ilişki

4.3.3.6. KOİ İle KMnO₄ İhtiyacı/KOİ Oranları Arasındaki İlişki

Karşılaştırma yapılabilen aralıkta KOİ değerlerinin %91'i 50 mg/L'nin altındadır ve ölçümlerin %90'unda (27/30) aynı aralık elde edilmiştir: 0,2-0,6 (Şekil 4.37). Ancak 207-640 mg/L KOİ değerlerinde KMnO₄ İhtiyacı/KOİ oranı 0,01-0,02 değerini almıştır.



Şekil 4.37 KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı/KOİ oranı arasındaki ilişki

4.4. SAK₂₅₄ PARAMETRESİNİN DİĞER PARAMETRELERLE İSTATİSTİKSEL KARŞILAŞTIRIMASI

Bir metotta değişiklik yapılması veya kapsamının değiştirilmesi durumunda metodun eşdeğer standart metotlarla test edilmesi gereklidir. Deney sonuçlarının güvenilirliği, hassasiyeti, kesinliği ve tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla aşağıdaki analizler yapılmıştır.

4.4.1. Standart Sapma, Ortalamanın Standart Sapması, Varyans ve Değişkenlik Katsayısının Bulunması

Çalışmada kullanılan üç parametre için standart sapma, ortalamanın standart sapması, varyans ve değişkenlik katsayısı SPSS13.0 istatistik programı kullanılarak hesaplanmıştır.

4.4.1.1. SAK₂₅₄

SAK₂₅₄ parametresi istatistiksel değerlendirilmesi için ölçümler 10 tekrarlı yapılmıştır. Hesaplama sonuçları Tablo 4.11-4.13'da verilmiştir. Standart sapma değerleri aktif maddelerin tekli, ikili ve çoklu çözeltileri için 0,1647 – 0,3204 aralığında değişmektedir. En yüksek standart sapma Metalaksil çözeltisinde görülürken en düşük standart sapma ise Propifenazon ve 2,4-D çözeltilerinde görülmüştür. Çoklu karışımlarda en yüksek standart sapma 3 ilaç aktif maddesinden oluşan İAM3 çözeltisinde görülüyor (3,9853). Bu değer aynı zamanda belirlenen en yüksek standart sapmadır. En düşük standart sapma 0,2601 ile 3 pestisit aktif maddesinden oluşan PAM3 çözeltisinde görülmektedir. İAM3 karışımında belirlenen yüksek standart sapma, UV absorbans ölçümlerinde 0,1–0,9 absorbans aralığının dışında olan 1,0463 absorbans değerinden kaynaklanmaktadır. Geniş konsantrasyon aralıklarında yapılan ölçümleri karşılaştırmak için değişkenlik katsayıları (%) hesaplanmıştır. Düşük aktif madde konsantrasyonlarına karşılık gelen düşük SAK₂₅₄ değerlerinde değişkenlik katsayıları daha yüksektir (%11,28-35,86). Tablo 4.11-4.13 ve Şekil 4.38'de de görüldüğü gibi nispeten yüksek SAK₂₅₄ değerlerinde hem pestisit aktif maddeleri hem ilaç aktif maddeleri için değişkenlik katsayıları çok daha düşük değerler almaktadır (0,5-2,93). İkili ve çoklu karışımlarda değişkenlik katsayısı değerleri 0,2-8,1 arasında yer almaktadır (Tablo 4.13 ve Şekil 4.39).

Tablo 4.11 Pestisit Aktif Maddesi Tekli Çözeltilerinde SAK₂₅₄ e ait Hassasiyet Faktörleri

	10 mg/L 2,4-D	10 mg/L MCPA	10 mg/L METALAKSİL	100 mg/L 2,4-D	100 mg/L MCPA	100 mg/L METALAKSİL
Ortalama	,9400	1,3300	,9400	8,6000	13,1300	10,8000
Ort. Standart Hatası	,05207	,08570	,10132	,03944	,05588	,10000
Standart sapma	,16465	,27101	,32042	,12472	,17670	,31623
Varyans	,027	,073	,103	,016	,031	,100
Minimum	,70	,90	,40	8,40	12,90	10,20
Maksimum	1,30	1,80	1,60	8,90	13,60	11,40
Değişkenlik Katsayısı (%)	17,5	20,4	34,1	1,45	1,35	2,93

Tablo 4.12 İlaç Aktif Maddesi Tekli Çözeltilerinde SAK₂₅₄ e ait Hassasiyet Faktörleri

	1 mg/L KARBAMAZEPİN	1 mg/L PROPİFENAZON	1 mg/L SÜLFAMETOK- SAZOL	10 mg/L KARBAMAZEPİN	10 mg/L PROPİFENAZON	10 mg/L SÜLFAMETOKSA- ZOL
Ortalama	,2200	,3900	,7300	35,7400	25,1600	45,5600
Ort. Standart Hatası	,02494	,03145	,02603	,05207	,09333	,09333
Standart sapma	,07888	,09944	,08233	,16465	,29515	,29515
Varyans	,006	,010	,007	,027	,087	,087
Minimum	,10	,20	,60	35,40	24,60	45,20
Maksimum	,40	,60	,90	36,00	25,60	46,20
Değişkenlik Katsayısı (%)	35,86	25,5	11,28	1,2	0,5	0,7

Tablo 4.13 Çoklu Çözeltilerde SAK₂₅₄ e ait Hassasiyet Faktörleri

	30 (3x10) mg/L PAM3	30 (3x10) mg/L İAM3	30 (6x5) mg/L PAM + İAM	20 (2x10) mg/L 2,4-D + MCPA	20 (2x10) mg/L PP + SMX*
Ortalama	3,2100	104,6300	60,1800	1,7900	79,6300
Ort. Standart Hatası	,08226	1,26025	,48069	,13618	,43794
Standart sapma	,26013	3,98526	1,52009	,43063	1,38488
Varyans	,068	15,882	2,311	,185	1,918
Minimum	2,70	100,00	58,50	,90	77,00
Maksimum	3,60	109,70	62,40	2,70	82,40
Değişkenlik Katsayısı (%)	8,1	3,8	2,7	0,2	1,7

* PP = Propifenazon, SMX = Sülfametoksazol

4.4.1.2.KOİ

KOİ parametresi için kullanılan kimyasal miktarı ve deney süresinin uzunluğu göz önüne alınarak ölçümler 4 tekrarlı yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.14 ve Tablo 4.15’de verilmiştir. Tekli ve çoklu karışımlarda yapılan ölçümlerde standart sapmalar geniş bir aralıkta yer almaktadır. Özellikle üçer pestisit aktif maddesi ve ilaç aktif maddesinden oluşan PAM + İAM çoklu karışımında standart sapma yüksektir (16,8201). Buna karşın propifenazon tekli çözeltisinde de standart sapma 15,8114’tür. Tekli çözeltiler için değişkenlik katsayısı 1,9-53 arasında değişirken; ikili ve çoklu karışımlar için bu değerler 11,7-20,7 arasındadır (Tablo 4.14-4.15, Şekil 4.39). KOİ parametresinde tekli çözeltiler veya çoklu karışımlar için kesin bir ayırım yapmak mümkün olmamasına rağmen bu parametrenin SAK₂₅₄ parametresinden daha düşük hassasiyeti olduğu değişkenlik katsayısı değerlerinden anlaşılmaktadır(1,9-53). KOİ ile aktif madde tayininde literatürde düşük konsantrasyonlarda hassasiyetin azaldığı belirtilmiştir. Bu nedenle 50 mg/L’den düşük KOİ konsantrasyonları ayrı değerlendirilmiştir. 2,4-D’nin 10 mg/L konsantrasyonunda KOİ ölçümü makro ölçekte dahi yapılamamıştır. Numune sarfiyatı şahit sarfiyatı ile aynı veya daha düşük çıktığı için değerlendirmeye alınamamıştır. 50 mg/L den düşük KOİ konsantrasyonlarında değişkenlik katsayıları 9,9-53 arasında değişmektedir (Tablo 4.14). 50 mg/L den büyük KOİ sonuçları için değişkenlik katsayıları 1,9-20,7 arasındadır (Tablo 4.15). Dikkat çeken başka bir durum ise propifenazon çözeltisinin hem düşük hem yüksek KOİ değerlerinde en yüksek standart sapmayı göstermesidir. 50 mg/L’nin üzerindeki KOİ konsantrasyonlarında gerek tekli gerekse ikili/çoklu çözeltilerde değişkenlik katsayılarının ne kadar küçüldüğü açıkça görülmektedir (Tablo 4.15 ve Şekil 4.38-4.40).

Tablo 4.14 KOİ için Hassasiyet Faktörleri

	10 mg/L MCPA	10 mg/L MX	10 mg/L KARB	10 mg/L PP	10 mg/L SMX	30 (3x10) mg/L PAM3	30 (3x10) mg/L İAM3	30 (6x5) mg/L PAM + İAM	20 (2x10) mg/L 2,4-D + MCPA	20 (2x10) mg/L PP + SMX
Ortalama	18,5000	24,2500	26,5000	32,7500	22,2500	43,7500	63,0000	113,7500	19,2500	42,5000
Ort. Standart Hatası	4,85627	4,60751	1,55456	5,25000	1,10868	2,56174	6,51920	8,41006	1,43614	2,72336
Standart sapma	9,71253	9,21502	3,10913	10,50000	2,21736	5,12348	13,03840	16,82013	2,87228	5,44671
Varyans	94,333	84,917	9,667	110,250	4,917	26,250	170,000	282,917	8,250	29,667
Minimum	13,00	19,00	22,00	18,00	20,00	37,00	52,00	89,00	15,00	38,00
Maksimum	33,00	38,00	29,00	42,00	25,00	49,00	81,00	126,00	21,00	49,00
Değişkenlik Katsayısı (%)	53,00	38,00	11,7	30,4	9,9	11,7	20,7	14,8	14,9	12,8

Tablo 4.15 Tekli Çözeltilerde KOİ > 50 mg/L için Hassasiyet Faktörleri

	100 mg/L 2,4-D	100 mg/L MCPA	100 mg/L MX	10 mg/L KARB	10 mg/L PP	10 mg/L SMX
Ortalama	95,2500	141,2500	205,5000	210,0000	232,0000	141,0000
Ort. Standart Hatası	5,51324	3,14576	8,39146	1,95789	11,42366	5,25991
Standart sapma	11,02648	6,29153	16,78293	3,91578	22,84732	10,51982
Varyans	121,583	39,583	281,667	15,333	522,000	110,667
Minimum	85,00	135,00	185,00	205,00	217,00	132,00
Maksimum	110,00	150,00	226,00	214,00	266,00	156,00
Değişkenlik Katsayısı (%)	11,6	4,5	8,2	1,9	9,9	7,5

* MX= Metalaksil, KARB= Karbamazepin, PP = Propifenazon, SMX = Sülfametoksazol.

4.4.1.3. $KMnO_4$ İhtiyacı

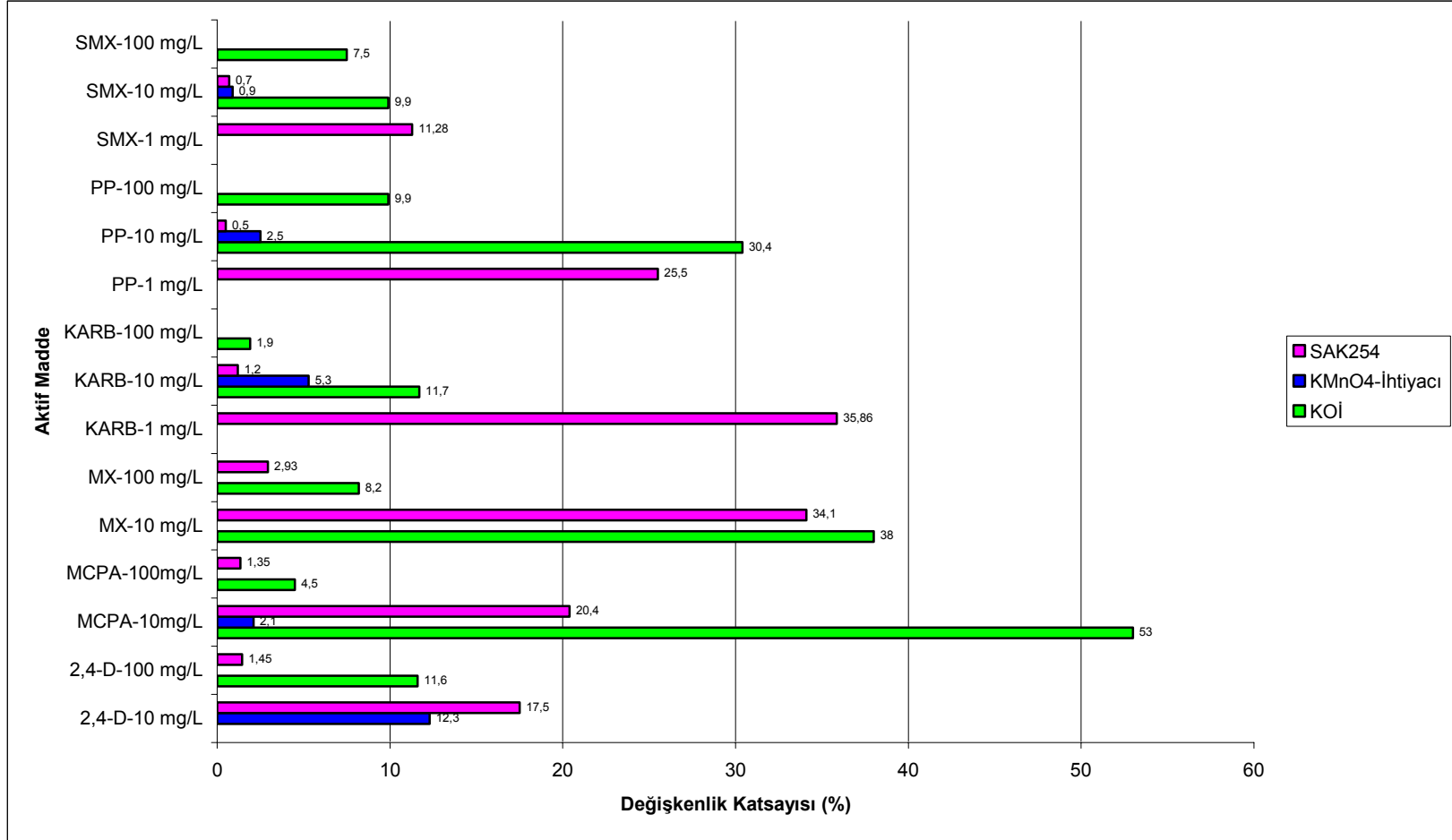
$KMnO_4$ İhtiyacı parametresi istatistiksel değerlendirilmesi için ölçümler 5 tekrarlı yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’de verilmiştir. $KMnO_4$ İhtiyacı parametresi için yapılan ölçümler sonucunda tekli çözeltilerde standart sapmalar 0,075–0,6148 arasında değişirken çoklu karışımlar için 0,1643–0,8116 dır (Tablo 4.16-4.17). Burada tekli çözeltilerde standart sapmanın çok küçük bir farkla da olsa daha düşük olduğu görölmektedir. $KMnO_4$ İhtiyacı ölçümlerinde değişkenlik katsayıları %0,9-12,3 arasında değişmektedir (Tablo 4.16-4.17, Şekil 4.38-4.39).

Tablo 4.16 Tekli Çözeltilerde $KMnO_4$ İhtiyacı için Hassasiyet Faktörleri

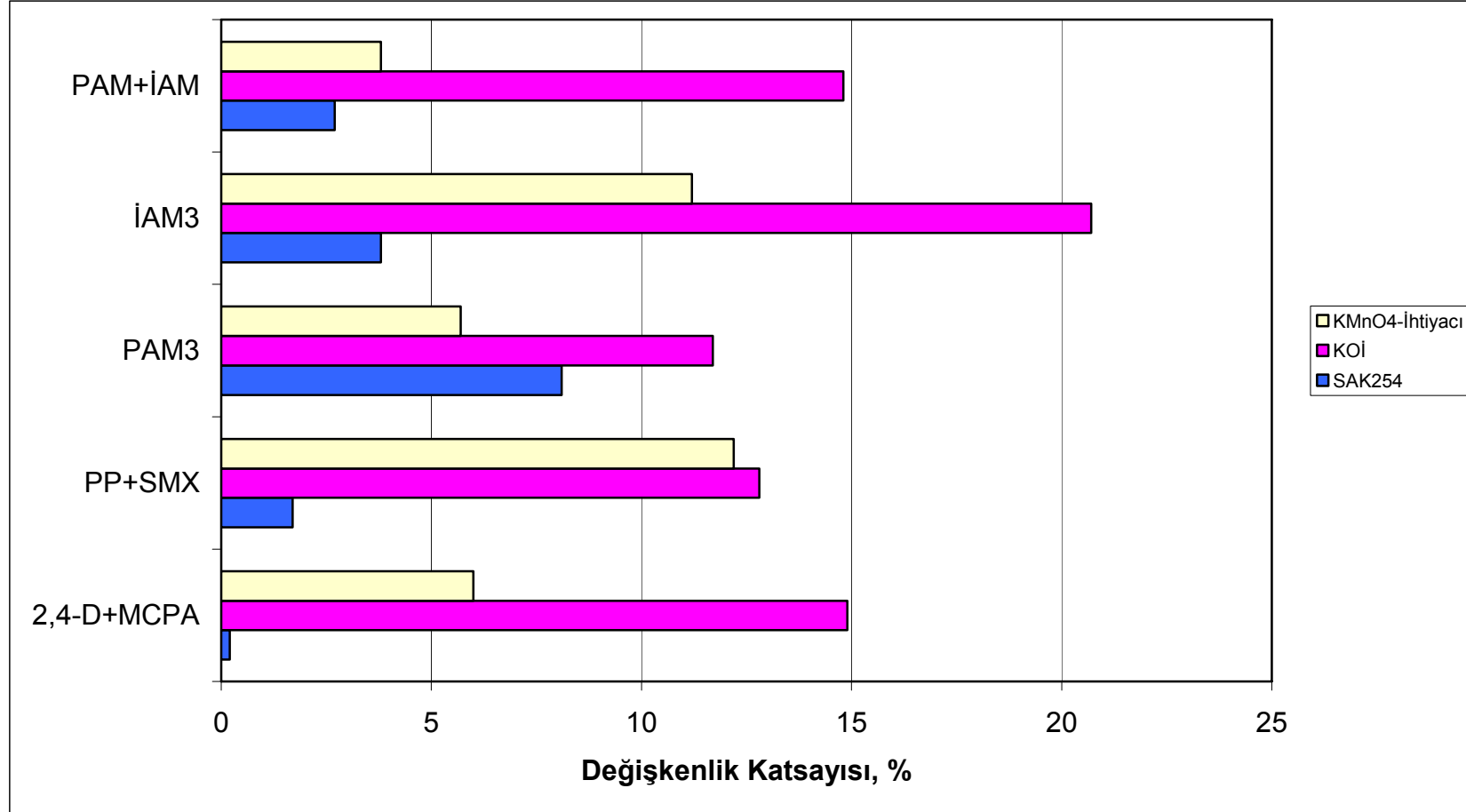
	10 mg/L 2,4-D	10 mg/L MCPA	10 mg/L KARB	10 mg/L PP	10 mg/L SMX
Ortalama	2,3500	9,1600	11,6600	8,1600	8,6833
Ort. Standart Hatası	,14434	,08718	,27495	,09274	,03073
Standart sapma	,28868	,19494	,61482	,20736	,07528
Varyans	,083	,038	,378	,043	,006
Minimum	2,10	8,90	11,00	7,90	8,60
Maksimum	2,60	9,30	12,30	8,40	8,80
Değişkenlik Katsayısı (%)	12,3	2,1	5,3	2,5	0,9

Tablo 4.17 Çoklu Çözeltilerde $KMnO_4$ -İhtiyacı için Hassasiyet Faktörleri

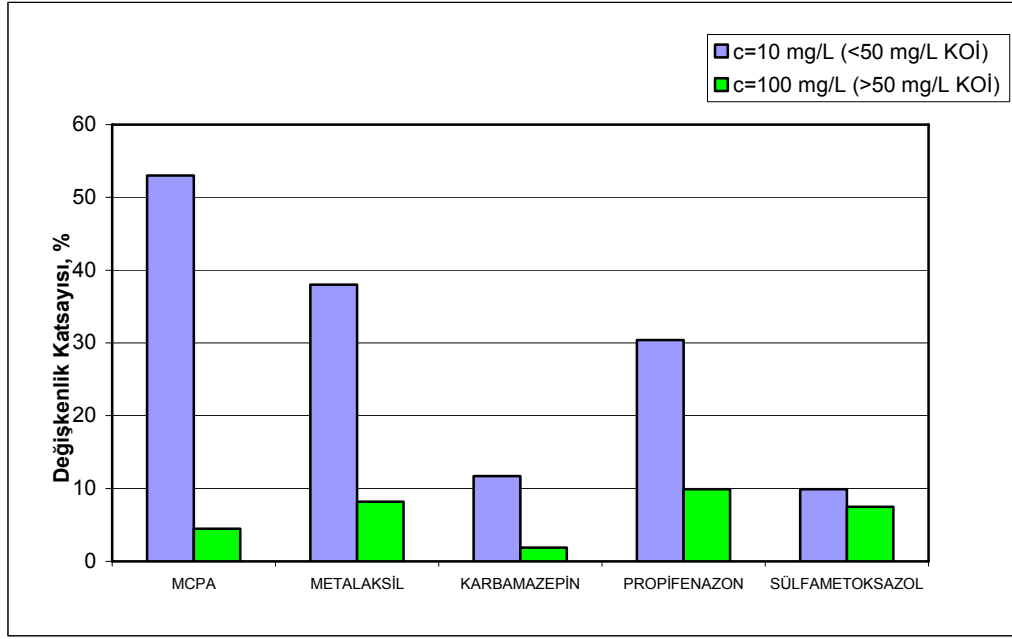
	6 (3x2) mg/L PAM3	6 (3x2) mg/L İAM3	6 (6x1) mg/L PAM+İAM	6 (2x3) mg/L 2,4-D+MCPA	6 (2x3) mg/L PP+SMX
Ortalama	2,8800	7,2667	5,6000	5,7600	5,6600
Ort. Standart Hatası	,07348	,33133	,09487	,15362	,30757
Standart sapma	,16432	,81158	,21213	,34351	,68775
Varyans	,027	,659	,045	,118	,473
Minimum	2,70	6,50	5,30	5,30	4,70
Maksimum	3,00	8,20	5,80	6,10	6,60
Değişkenlik Katsayısı (%)	5,7	11,2	3,8	6	12,2



Şekil 4.38 Pestisit ve İlaç Aktif Maddelerinin Düşük ve Yüksek Konsantrasyonlarında SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı Ölçümlerinden Elde Edilen Değişkenlik Katsayıları (SMX=Sülfametoksazol, PP=Propifenazon, KARB=Karbamazepin, MX=Metalaksil)



Şekil 4.39 Pestisit ve İlaç Aktif Maddeleri İkili ve Çoklu Çözeltilerinin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı Ölçümlerinden Elde Edilen Değişkenlik Katsayıları (SMX=Sülfametoksazol, PP=Propifenazon)



Şekil 4.40 Pestisit ve İlaç Aktif Maddelerinin KOİ Ölçümlerinden Elde Edilen Değişkenlik Katsayılarının Karşılaştırılması

4.4.2. Metotlar İçin Standart Sapmanın Belirlenmesi

Her analiz metodu için 3 pestisit aktif maddesi ve 3 ilaç aktif maddesinin 10 mg/L konsantrasyonuna ait ölçümler esas alınarak metot standart sapması hesaplanmıştır.

Tablo 4.18. Metot Standart Sapmaları

METOT	Metoda ait Standart Sapma
SAK ₂₅₄	0,26
KOİ	6,63
KMnO ₄ İht.	0,24

4.4.3. SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı Parametreleri İçin Güven Sınırları

10 mg/L madde konsantrasyonları için %95 güvenirlilik aralığına göre her bir metodun güvenirlilik sınırları hesaplanarak Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.19 %95 Güven Aralığına Göre SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı Parametrelerinin Güven Sınırları

ÇÖZELTİ	SAK ₂₅₄	KOİ	KMnO ₄ İhtiyacı
2,4-D	0,94 ± 0,12	-	2,35 ± 0,36
MCPA	1,33 ± 0,19	18,5 ± 14,7	9,16 ± 0,31
METALAKSİL	0,94 ± 0,23	24,25 ± 14,65	-
KARBAMAZEPİN	25,16 ± 0,21	26,5 ± 4,9	11,66 ± 0,76
PROPIFENAZON	35,74 ± 0,12	23 ± 25,14	8,16 ± 0,26
SÜLFAMETOKSAZOL	45,56 ± 0,21	22,25 ± 3,53	8,68 ± 9,539 E
2,4-D + MCPA	1,79 ± 0,31	19,25 ± 4,57	5,76 ± 0,43
PP + SMX	79,63 ± 0,99	42,5 ± 8,7	5,66 ± 0,86
PAM - 3	3,21 ± 0,19	43,75 ± 8,15	2,88 ± 0,2
İAM - 3	104,63 ± 2,85	63 ± 21	7,27 ± 1,0
PAM + İAM	60,1 ± 1,14	113,75 ± 26,74	5,6 ± 0,3

4.5. ADSORPSİYON ÇALIŞMALARI

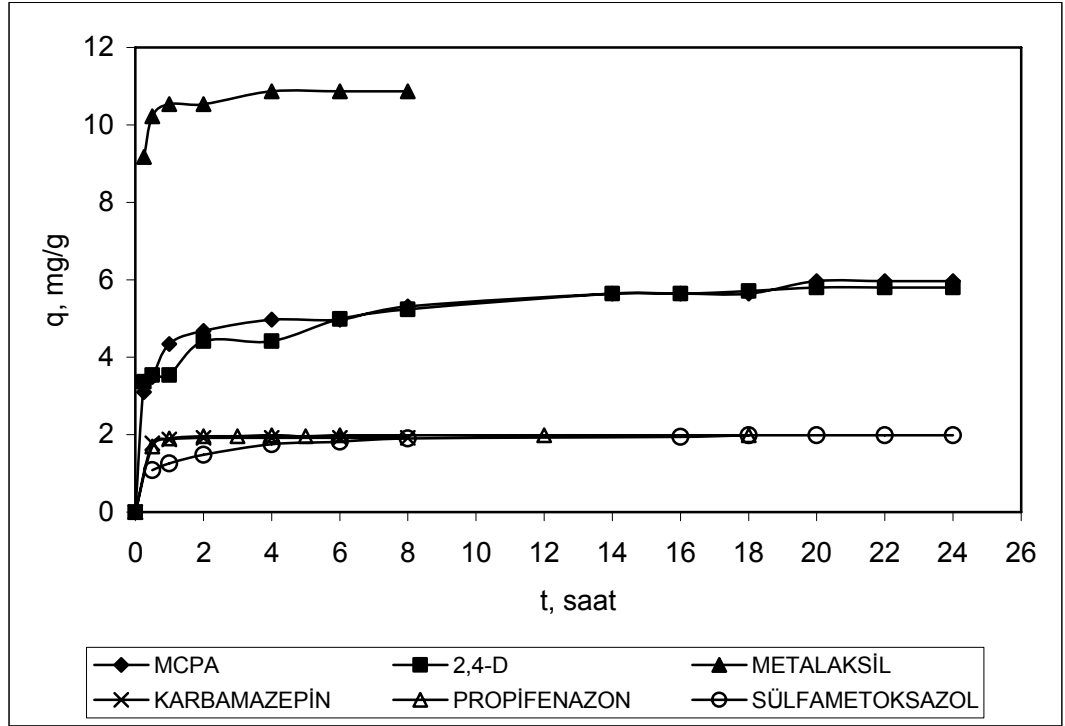
Adsorpsiyon çalışmaları, SAK₂₅₄ parametresinin organik madde giderimi sırasında kontrol parametresi olarak kullanımını incelemek amacıyla yapılmıştır. Denemeler tekli, ikili ve çoklu karışımlar için kesikli ve sürekli olmak üzere iki türlü yürütülmüştür.

4.5.1. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

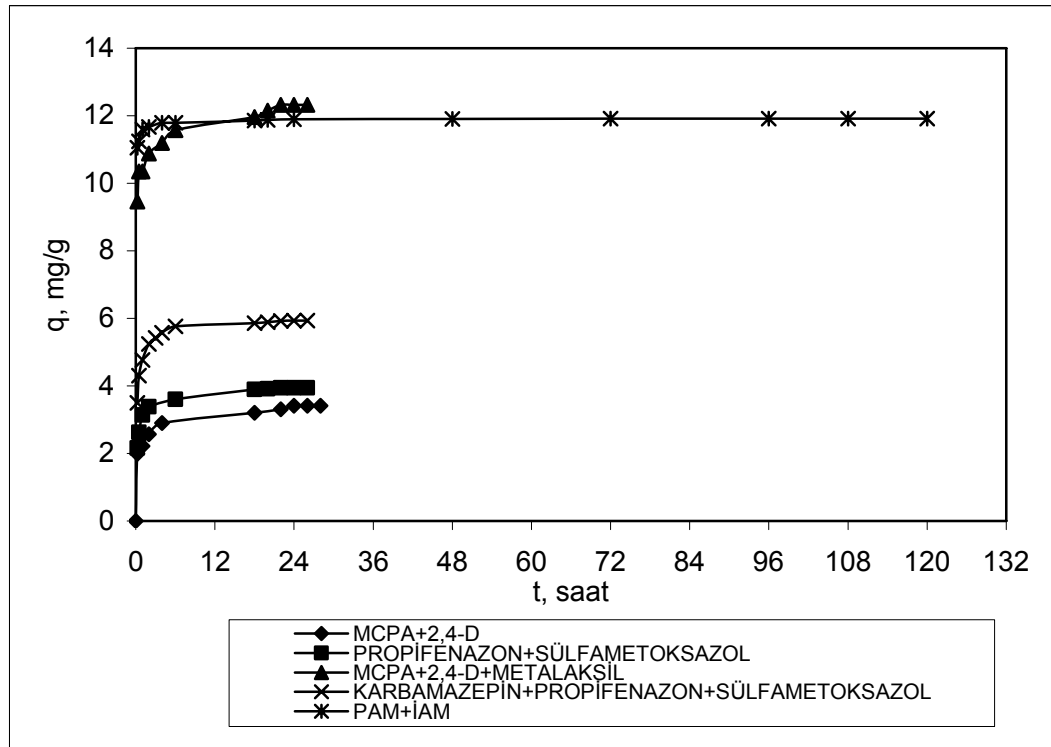
Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında uygun temas süresi ve uygun adsorban miktarı belirlendikten sonra maddelerin adsorpsiyon polimerine adsorpsiyonunun hangi modele uyduğu incelenmiştir.

4.5.1.1. Uygun Temas Süresinin Bulunması

Maddeler için uygun temas süresinin bulunmasında aktif madde tayini SAK₂₅₄ parametresi ile yapılmıştır. Değişik temas sürelerinde çalkalayıcıda (shaker) 150 rpm hızla T= 25⁰C de çalkalanan numuneler süzildükten sonra SAK₂₅₄ ölçülmüştür. Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarının(q) zamanla değişimi Şekil 4.41 ve 4.42'de verilmiştir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması ile elde edilen uygun temas süreleri Tablo 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.41 Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddeleri tekli çözeltileri için birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi



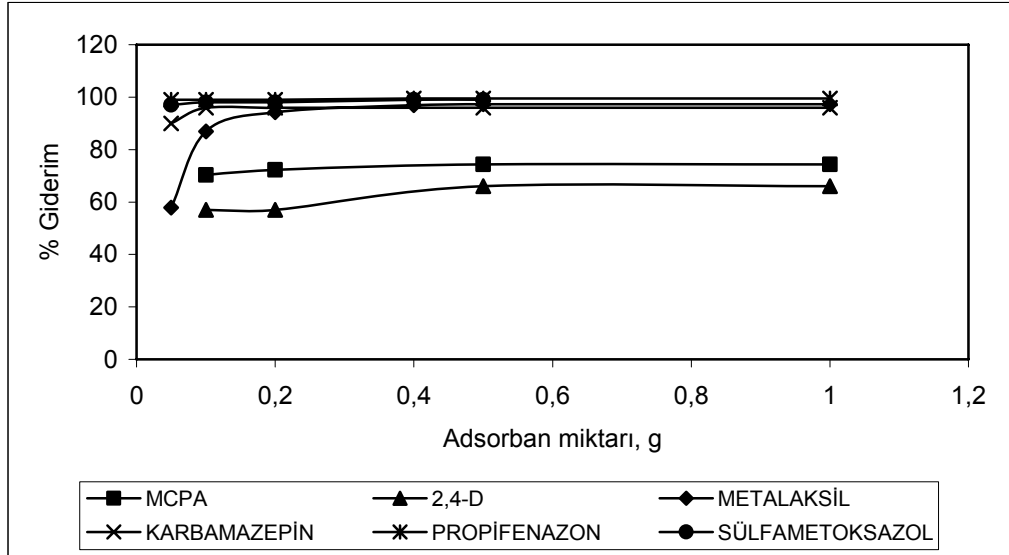
Şekil 4.42 Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin ikili ve üçlü çözeltileri ve PAM + İAM çözeltisi için birim adsorbana adsorplanan madde miktarının zamanla değişimi

Tablo 4.20 Uygun Temas Süreleri

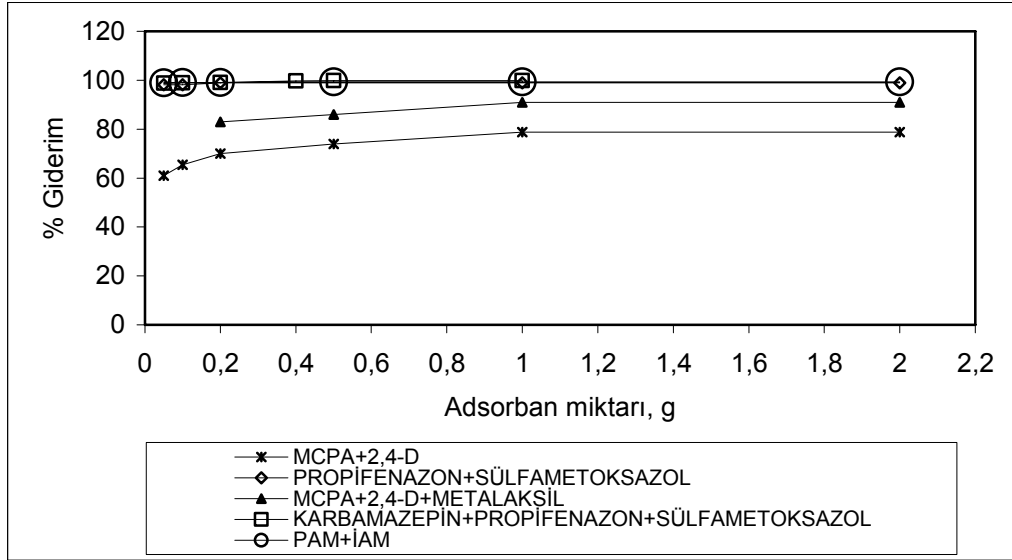
MADDE	UYGUN TEMAS SÜRESİ, saat
MCPA	20
2,4-D	20
METALAKSİL	4
KARBAMAZEPİN	2
PROPİFENAZON	4
SÜLFAMETOKSAZOL	18
MCPA + 2,4-D	24
PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	22
MCPA + 2,4-D + METALAKSİL	24
KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	22
MCPA + 2,4-D + METALAKSİL + KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	96

4.5.1.2. Uygun Adsorban Miktarının Bulunması

Maddeler için uygun adsorban miktarının bulunmasında aktif madde tayini SAK₂₅₄ parametresi ile yapılmıştır. 20 mL numune, değişik adsorban miktarları ile çalkalayıcıda (shaker) 150 rpm hızla T= 25⁰C'de çalkalanmıştır. Süzme işleminden sonra numunelerin SAK₂₅₄ değerleri ölçülmüştür. Giderim (%) ve adsorban miktarı arasında çizilen grafik Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de gösterilmiştir. Uygun adsorban miktarları Tablo 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.43 Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin tekli çözeltileri için değişik adsorban miktarlarında giderim yüzdeleri



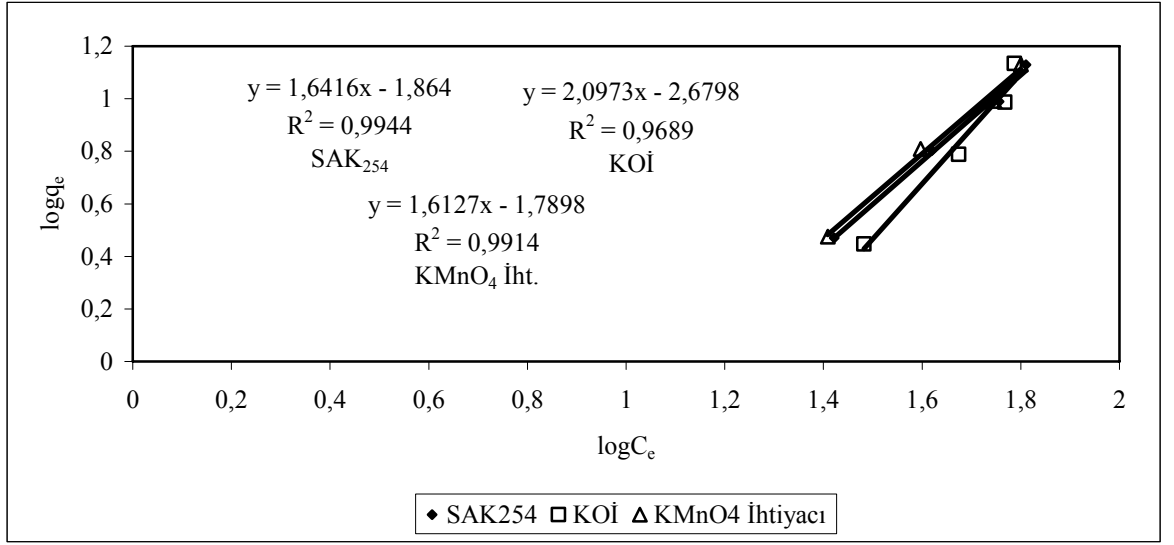
Şekil 4.44 Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin ikili ve üçlü çözeltileri ve PAM + İAM çözeltisi için değişik adsorban miktarlarında giderim yüzdeleri

Tablo 4.21 Uygun Adsorban Miktarları

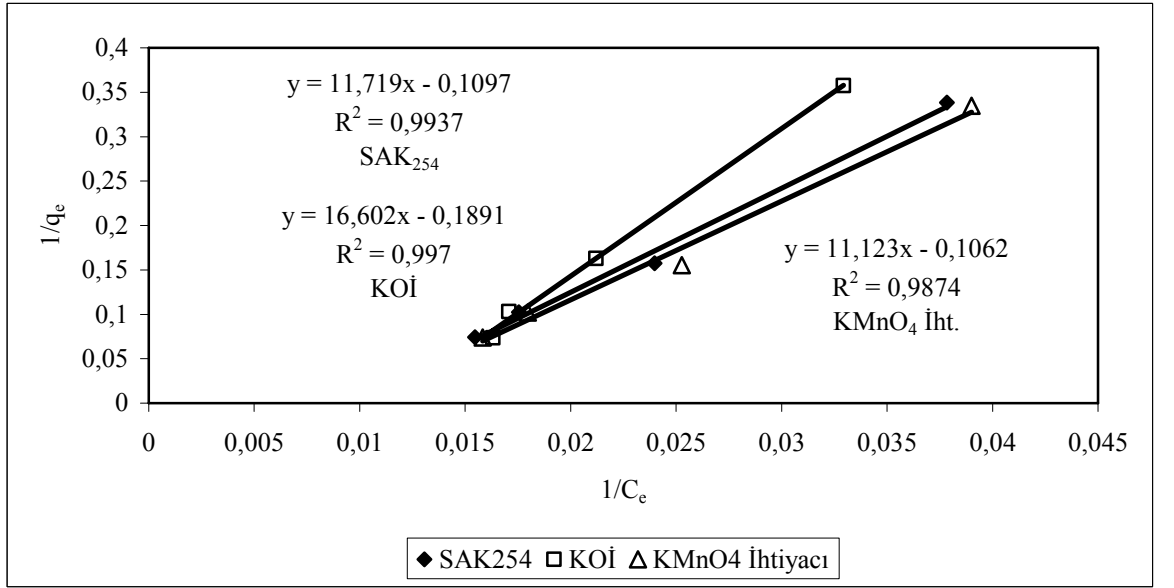
MADDE	UYGUN ADSORBAN MİKTARI
MCPA	0,5g / 20mL
2,4-D	0,5g / 20mL
METALAKSİL	0,5g / 20mL
KARBAMAZEPİN	0,1g / 20mL
PROPİFENAZON	0,4g / 20mL
SÜLFAMETOKSAZOL	0,4g / 20mL
MCPA + 2,4-D	1 g / 20mL
PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	0,2g / 20mL
MCPA + 2,4-D + METALAKSİL	1 g / 20mL
KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	0,5 g / 20mL
MCPA + 2,4-D + METALAKSİL + KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	1 g / 20mL

4.5.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon dengesi çalışmalarında pestisit aktif maddesi tekli çözeltileri için 100-400 mg/L aralığında değişen konsantrasyonlarda, sabit adsorban miktarları ile çalışılmıştır. Çözeltilerde paralel olarak ölçülen KOİ, $KMnO_4$ İhtiyacı ve SAK_{254} ölçümleri ile elde edilen izotermler Şekil 4.45 – 4.62’de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich izotermlerine ait katsayılar Tablo 4.22 ve 4.23’de verilmiştir.

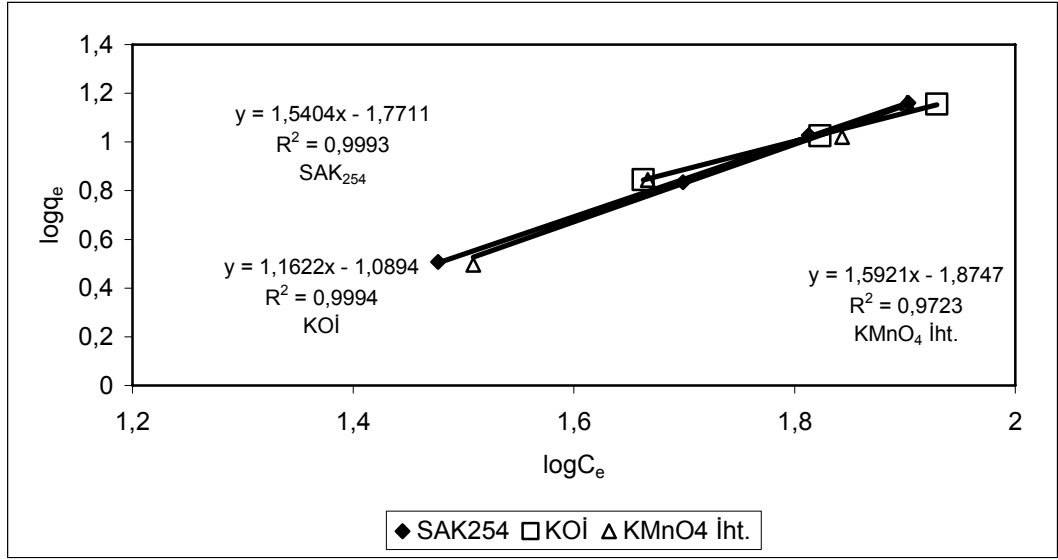


Şekil 4.45 MCPA'nın SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermi

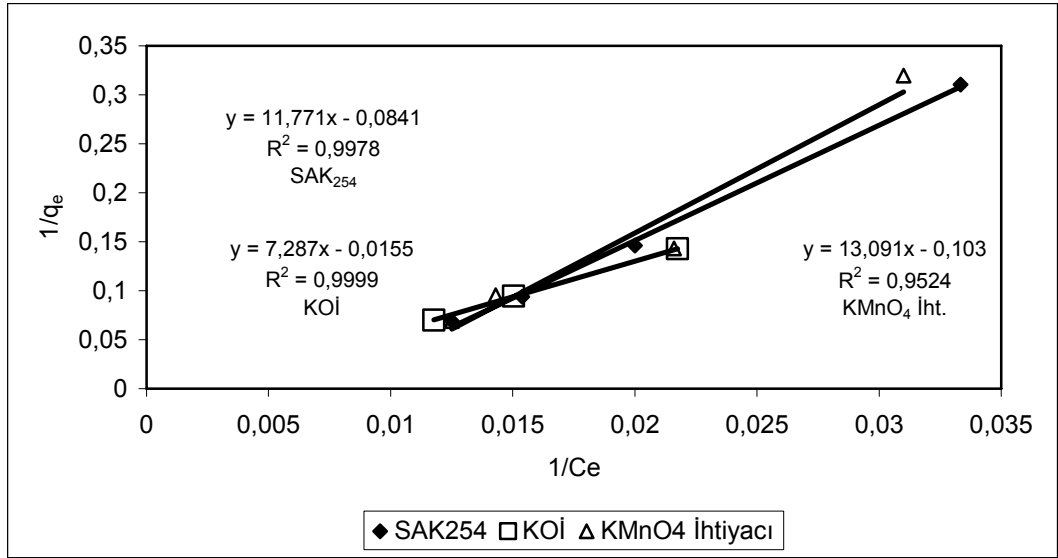


Şekil 4.46 MCPA'nın SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermi

Farklı konsantrasyonlardaki (100-400 mg/L) 100 mL MCPA çözeltileri 2,5 g adsorpsiyon reçinesi ile 24 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. MCPA ile yapılan izoterm çalışmalarında maddenin adsorpsiyonunun her üç parametre ile izlenebildiği görülmektedir (Şekil 4.45 ve 4.46). Ancak elde edilen negatif Q^0 değerleri, MCPA'nın adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile modellenemeyeceğini göstermektedir (Tablo 4.23). Freundlich izoterminden elde edilen korelasyon katsayıları adsorpsiyonun en iyi SAK₂₅₄ modellendiğini göstermektedir (Şekil 4.45).



Şekil 4.47 2,4-D'nin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermi

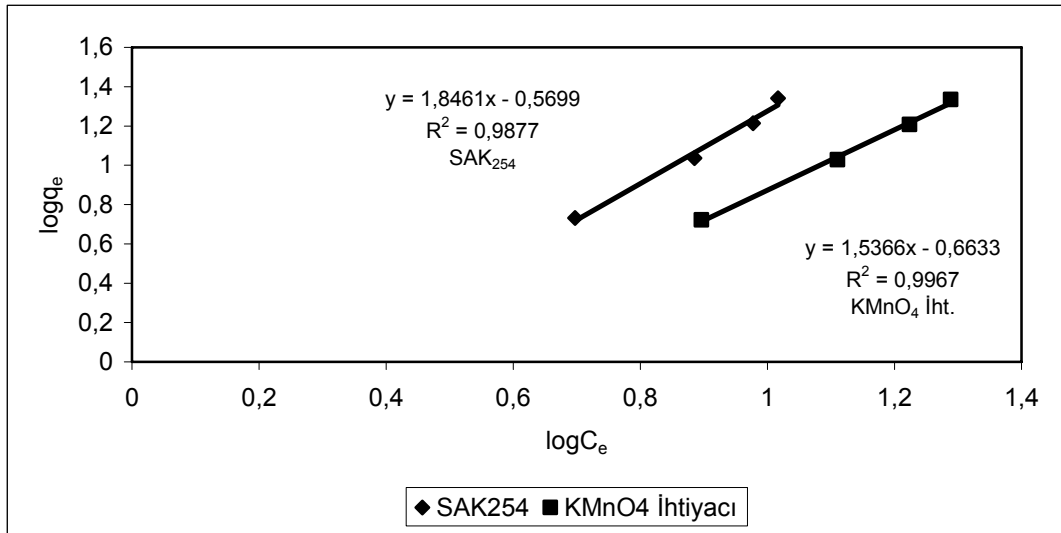


Şekil 4.48 2,4-D'nin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermi

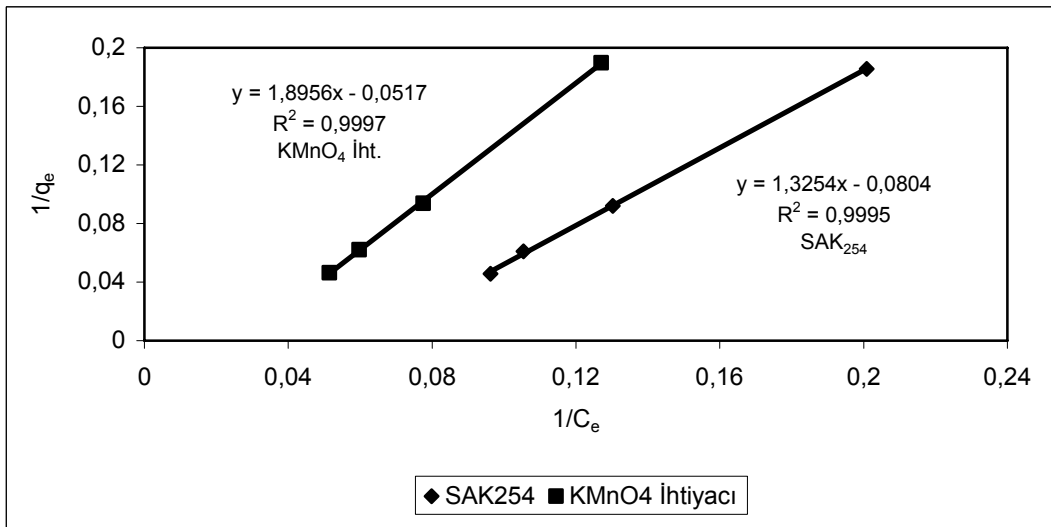
Farklı konsantrasyonlardaki (100-400 mg/L) 100 mL 2,4-D çözeltileri 2,5 g adsorpsiyon reçinesi ile 24 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. 2,4-D ile yapılan izoterm çalışmalarında maddenin adsorpsiyonunun her üç parametre ile ölçülebildiği görülmektedir. Ancak elde edilen negatif Q^0 değerleri, 2,4-D'nin adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile modellenemeyeceğini göstermektedir (Tablo 4.23). SAK₂₅₄ ve KOİ ölçümleri ile modellenen Freundlich izoterminden elde edilen korelasyon

katsayıları oldukça yüksektir. Ancak KMnO_4 İhtiyacı verileri ile elde izotermlerin korelasyon katsayıları daha düşüktür (Şekil 4.47).

Metalaksil'in farklı konsantrasyonlarda 100 mL hacmindeki çözeltileri (100-400 mg/L) 2,5 g adsorpsiyon reçenesi ile 4 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. Metalaksil ile yapılan izoterm çalışmalarında maddenin adsorpsiyonunun SAK_{254} ve KMnO_4 İhtiyacı ile izlenebildiği görülmektedir (Şekil 4.49 ve 4.50). Elde edilen negatif Q^0 değerleri, MCPA'nın adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile modellenemeyeceğini göstermektedir (Tablo 4.23).

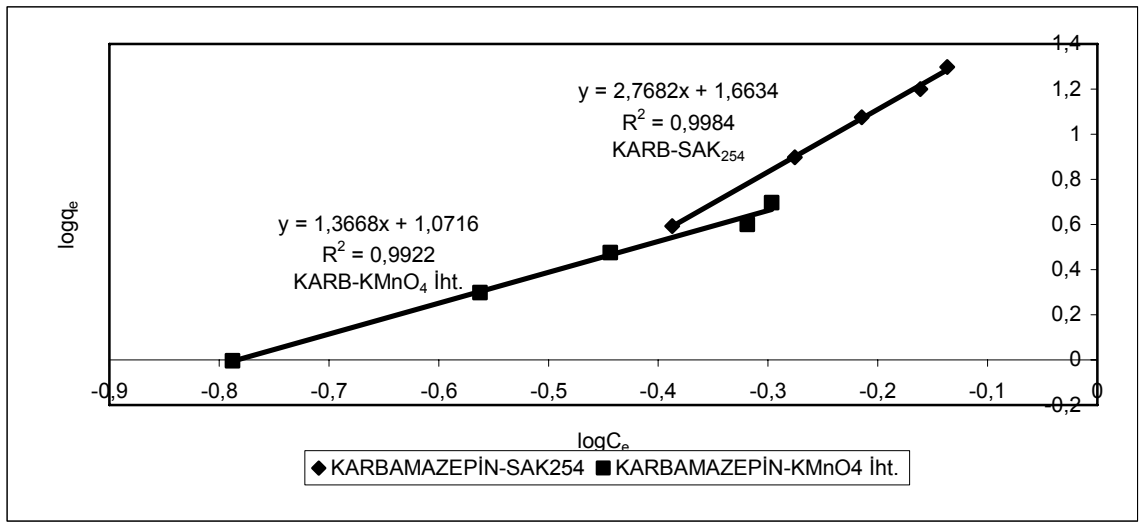


Şekil 4.49 METALAKSİL'in SAK_{254} ve KMnO_4 İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermleri

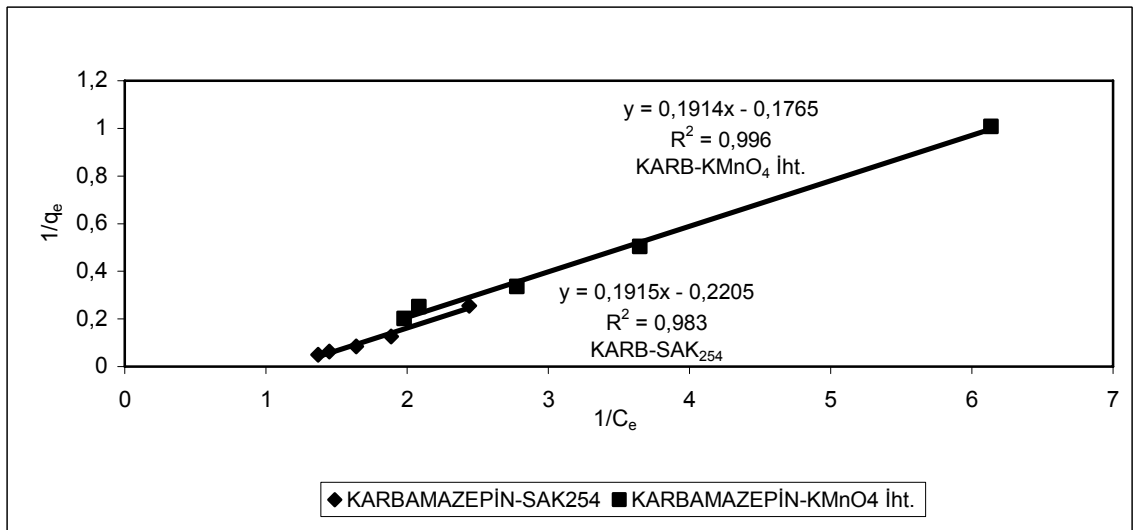


Şekil 4.50 METALAKSİL'in SAK_{254} ve KMnO_4 İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermleri

İlaç aktif maddeleri ile yapılan izoterm çalışmalarında 20-100 mg/L konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. 100 mL hacmindeki Karbamazepin çözeltileri 0,5 g adsorpsiyon reçinesi ile 4 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. Karbamazepin tekli çözeltileri ile yapılan izoterm çalışmalarında KOİ ile aktif madde tayini düşük konsantrasyonlar nedeniyle mümkün olmamıştır. (Şekil 4.51 ve 4.52). Elde edilen negatif Q^0 değerleri, Karbamazepin'in adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile modellenemeyeceğini göstermektedir (Tablo 4.23). Freundlich izotermi korelasyon katsayıları Karbamazepin adsorpsiyonunun SAK₂₅₄ ile daha iyi modellenebileceğini göstermektedir (Şekil 4.51).

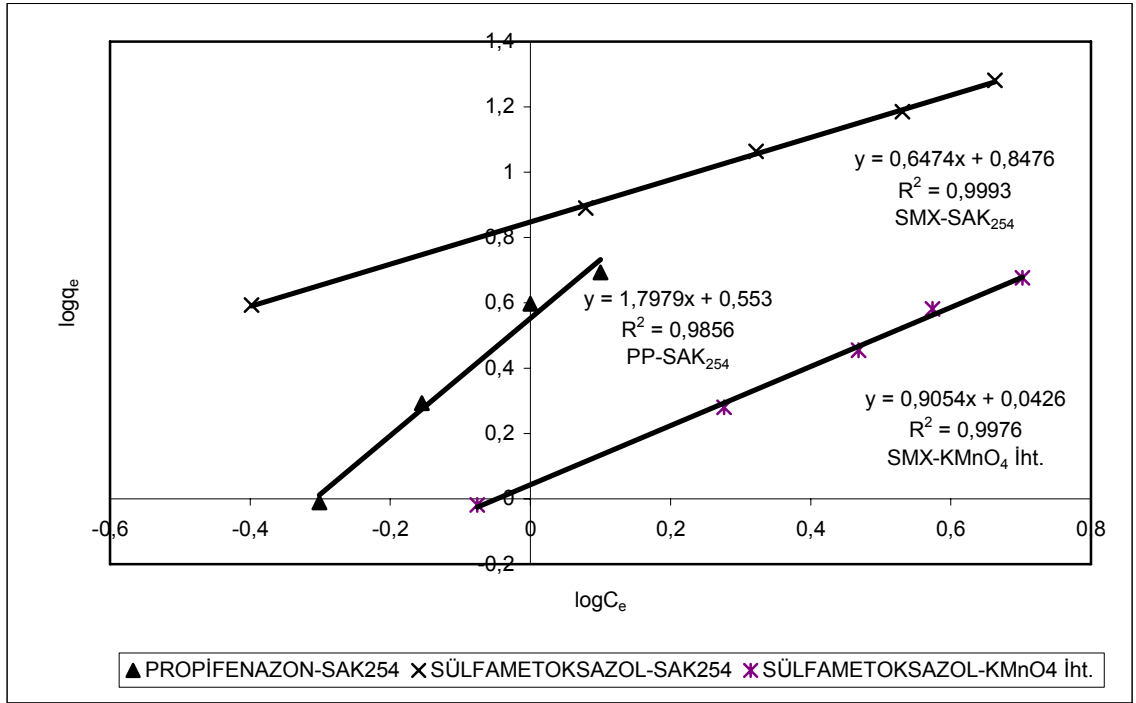


Şekil 4.51 KARBAMAZEPİN'in SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermi

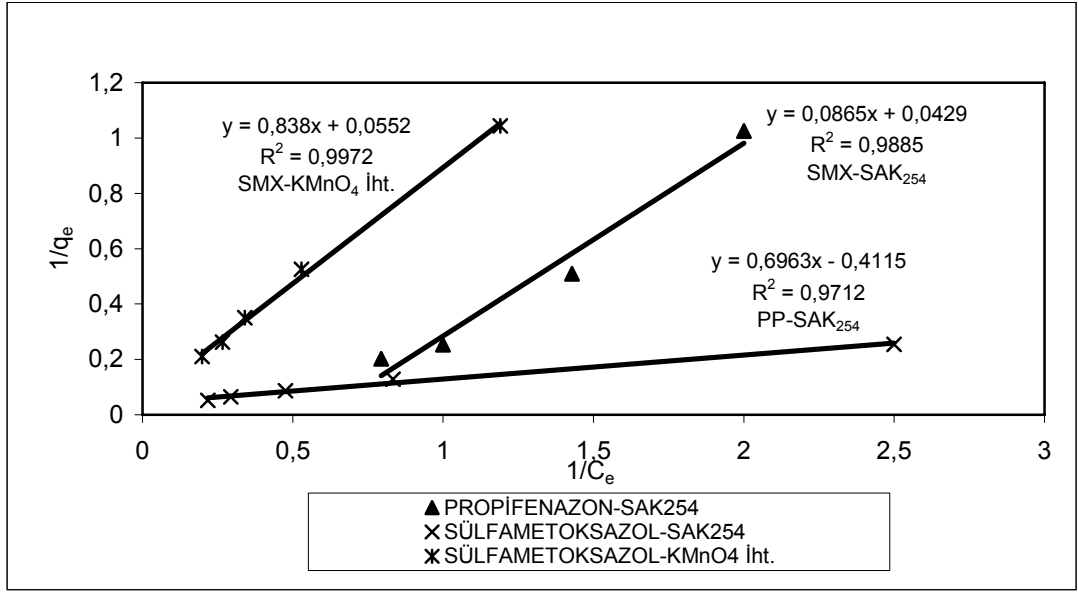


Şekil 4.52 KARBAMAZEPİN'in SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermi

100 mL hacmindeki Propifenazon çözeltileri ise 2 g adsorpsiyon reçinesi yine 4 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. Sülfametoksazol aktif maddesinin 100 mL hacmindeki çözeltileri 2 g adsorpsiyon reçinesi ile 24 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. KOİ ile aktif madde tayini düşük konsantrasyonlar nedeniyle mümkün olmamıştır. (Şekil 4.53 ve 4.54). KMnO_4 İhtiyacı ile aktif madde tayini ise Propifenazon adsorpsiyonunda yapılamamıştır. Langmuir katsayıları incelendiğinde pozitif Q^0 değerleri elde edilebilen tek aktif maddenin Sülfametoksazol olduğu görülmektedir. Karbamazepin ve Propifenazon adsorpsiyonu Langmuir ile modellenememektedir (Tablo 4.23).

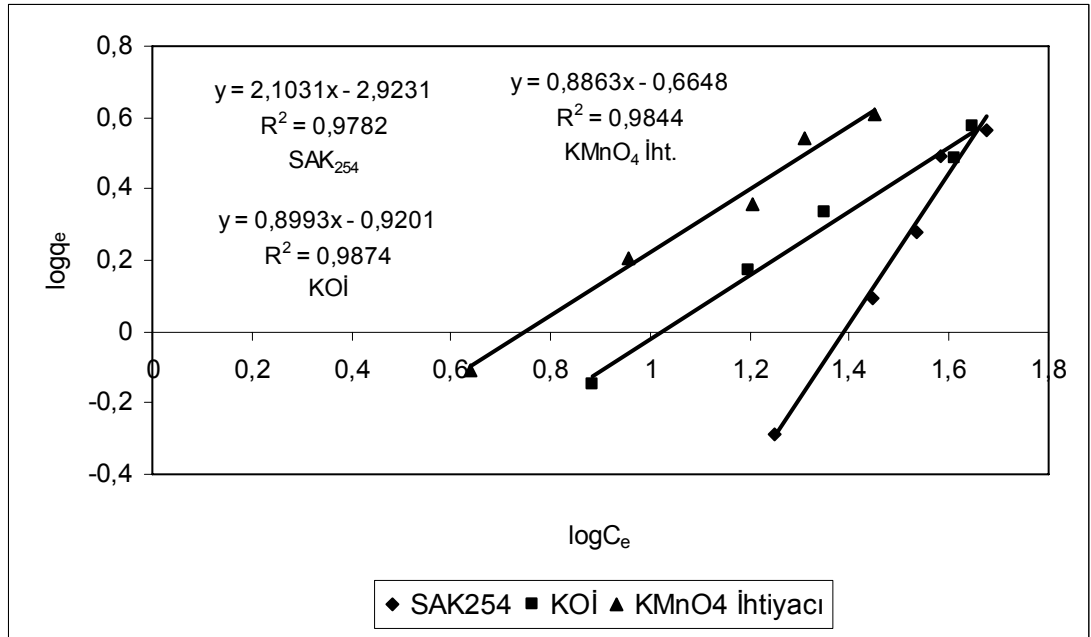


Şekil 4.53 PROPİFENAZON ve SÜLFAMETOKSAZOL'ün SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermi

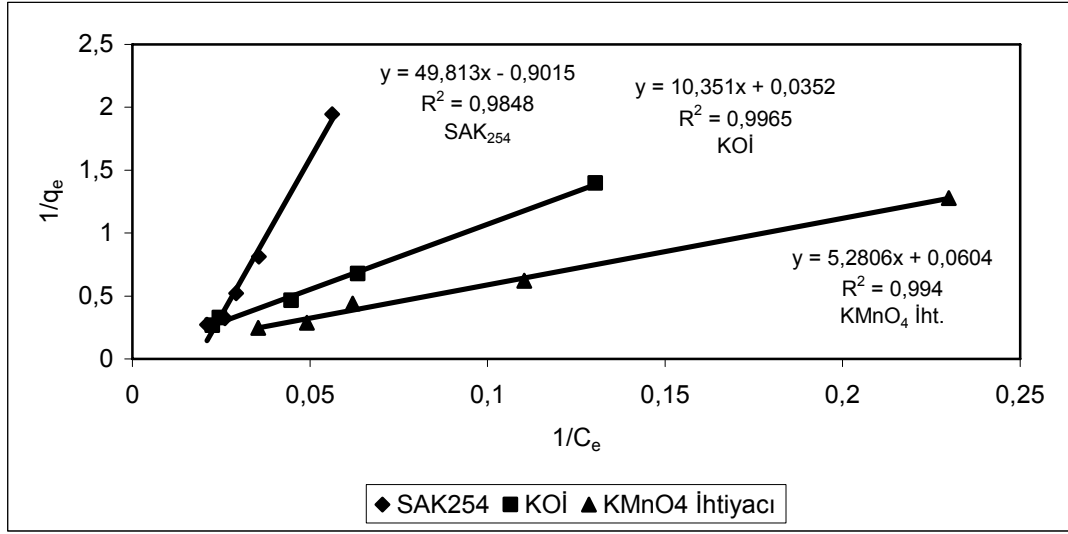


Şekil 4.54 PROPİFENAZON ve SÜLFAMETOKSAZOL'un SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermi

2,4-D+MCPA karışımının 40-200 mg/L toplam konsantrasyonlarında 100 mL hacmindeki çözeltileri 5 g adsorpsiyon reçinesi ile 24 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. 2,4-D+MCPA çözeltisi ile yapılan izoterm çalışmalarında maddenin adsorpsiyonunun her üç parametre ile ölçülebildiği görülmektedir (Şekil 4.55 ve 4.56). Ancak SAK₂₅₄ ölçümleri ile Langmuir modeli sağlanamamıştır (Tablo 4.23).

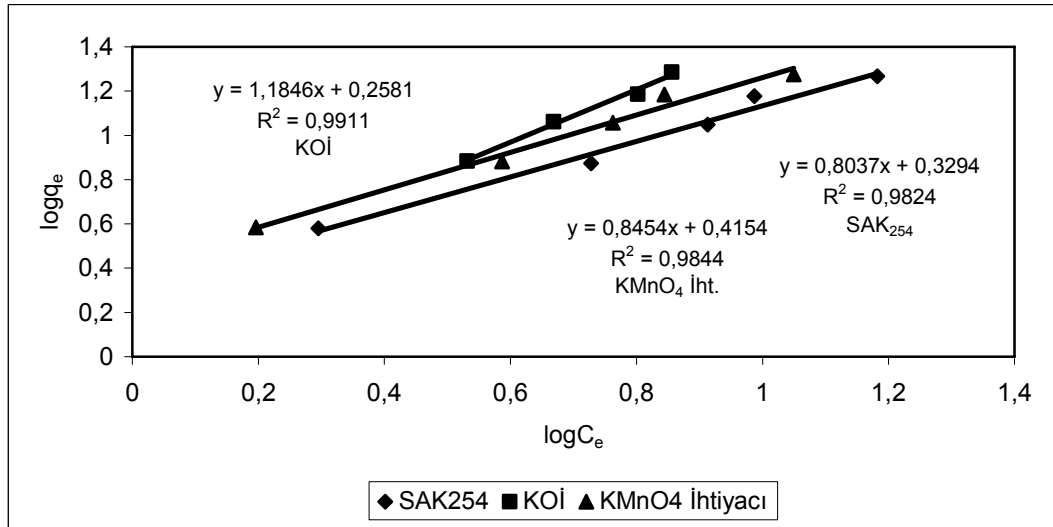


Şekil 4.55 2,4-D +MCPA çözeltisinin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermi

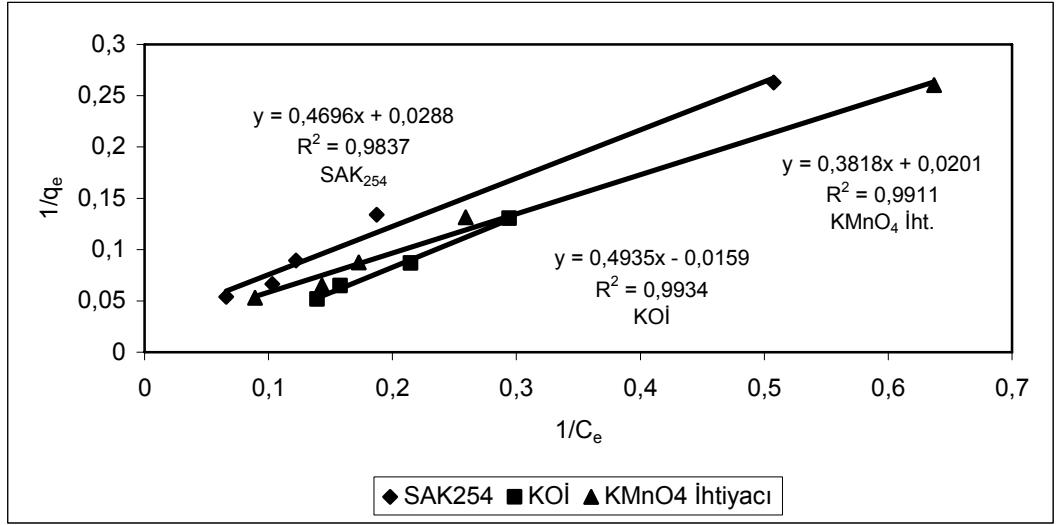


Şekil 4.56 2,4-D +MCPA çözeltisinin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄-İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermi

PP+SMX karışımının 40-200 mg/L toplam konsantrasyonlarında 100 mL hacmindeki çözeltileri 1 g adsorpsiyon reçinesi ile 24 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. PP+SMX çözeltisi ile yapılan izoterm çalışmalarında maddenin adsorpsiyonunun her üç parametre ile ölçülebildiği görülmektedir (Şekil 4.55 ve 4.56). SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile adsorpsiyon her iki izotermle modellenebilirken KOİ ölçümleri ile bulunan adsorpsiyon sonuçları Langmuir modeline uymamaktadır -negatif Q⁰ değerleri (Tablo 4.23).

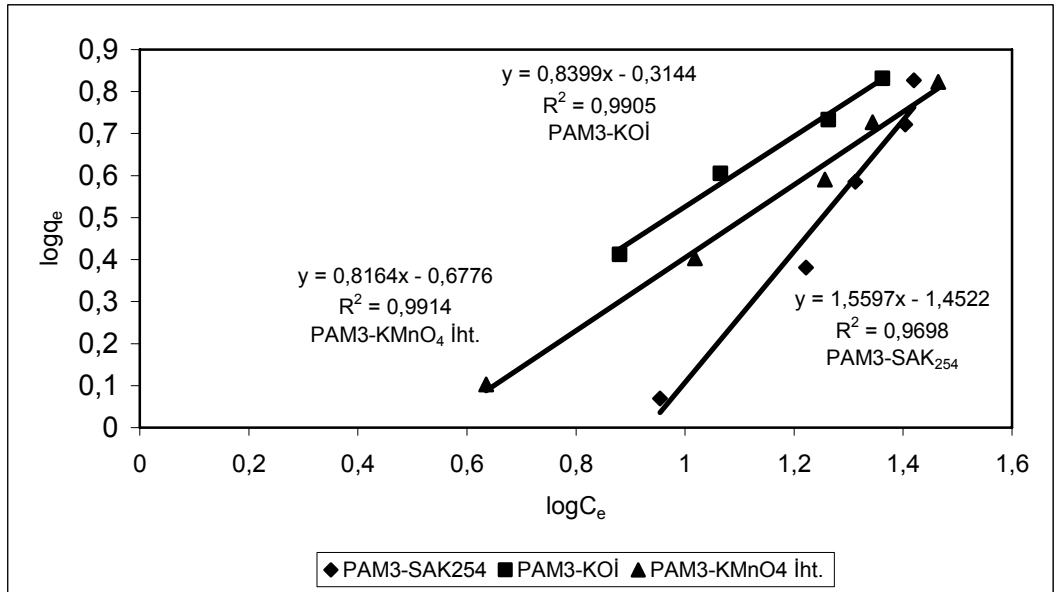


Şekil 4.57 PROPİFENAZON +SÜLFAMETOKSAZOL çözeltisinin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermi

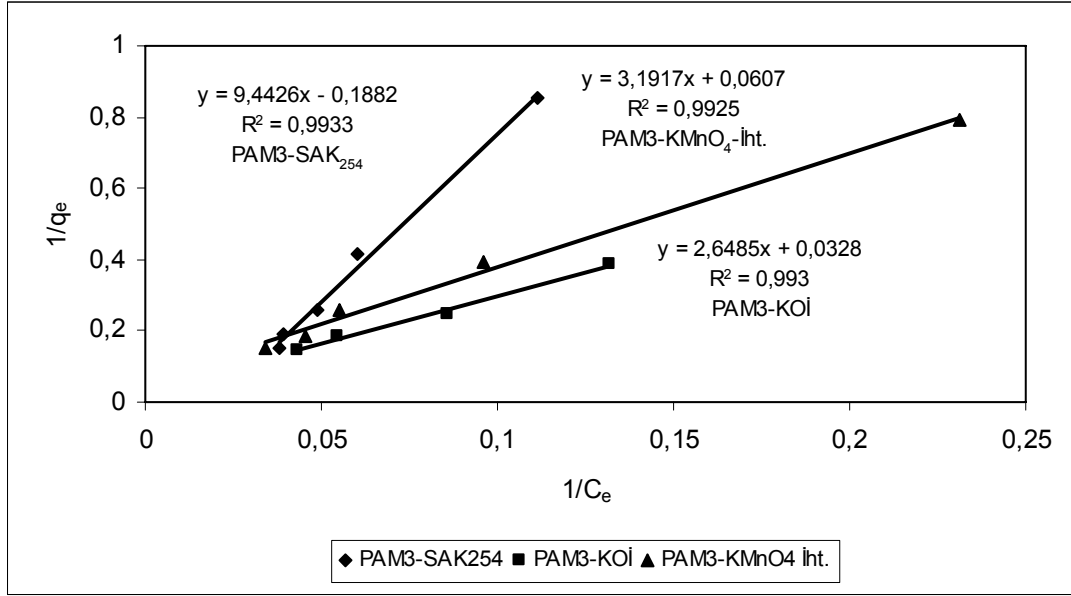


Şekil 4.58 PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL çözeltisinin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermi

PAM3 karışımının 60-300 mg/L toplam konsantrasyonlarında 100 mL hacmindeki çözeltileri 5 g adsorpsiyon reçinesi ile 24 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. Tekli ve ikili pestisit aktif maddesi karışımlarında olduğu gibi üçlü pestisit aktif maddesi karışımı ile yapılan izoterm çalışmalarında da maddenin adsorpsiyonunun her üç parametre ile ölçülebildiği görülmektedir (Şekil 4.59 ve 4.60). Ancak SAK₂₅₄ ölçümleri ile Langmuir modeli sağlanamamıştır (Tablo 4.23).

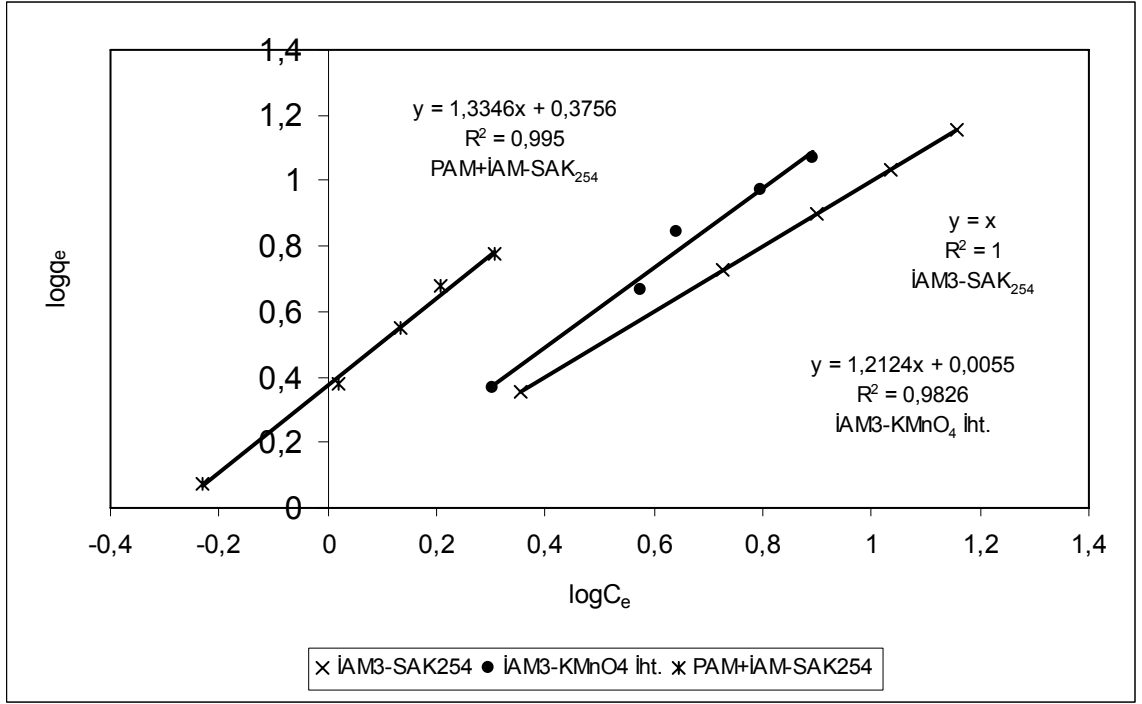


Şekil 4.59 PAM3 çözeltisinin SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermi

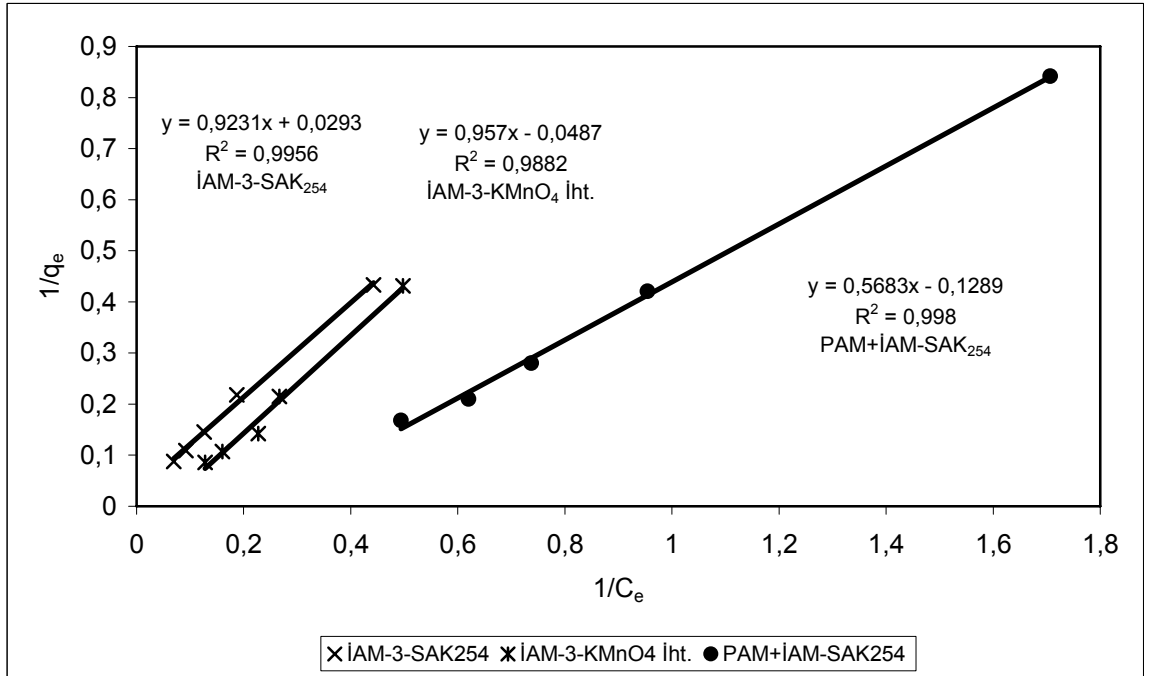


Şekil 4.60 PAM3 karışımının SAK₂₅₄, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermi

İAM3 karışımının 60-300 mg/L toplam konsantrasyonlarında 100 mL hacmindeki çözeltileri 2,5 g adsorpsiyon reçenesi ile 24 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. Üçlü İAM karışımı ile yapılan izoterm çalışmalarında maddenin adsorpsiyonunun SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ile izlenebildiği görülmektedir (Şekil 4.61 ve 4.62) Ancak adsorpsiyon çalışması sonrası numunelerde KOİ parametresi ile ölçüm yapılamayacak kadar düşük konsantrasyonda aktif madde kaldığı için KOİ ile adsorpsiyon modellenememiştir. İam3 adsorpsiyonu, SAK₂₅₄ ölçümleri ile her iki modele uymaktadır. KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri elde edilen Langmuir izotermi katsayıları negatif olduğu için adsorpsiyon Langmuir modeline uymamaktadır. PAM+İAM karışımının 100 mL hacmindeki (60-300 mg/L) çözeltileri 5 g adsorpsiyon reçenesi ile 96 saat 25°C sıcaklıkta çalkalanmışlardır. Adsorpsiyon sadece SAK₂₅₄ parametresi modellenebilmiştir ve Freundlich modeline uymaktadır.



Şekil 4.61 İAM3 ve PAM + İAM çözeltilerinin SAK₂₅₄ ve KMnO₄-İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Freundlich izotermeleri



Şekil 4.62 İAM3 ve PAM + İAM çözeltilerinin SAK₂₅₄ ve KMnO₄-İhtiyacı ölçümleri ile elde edilmiş Langmuir izotermeleri

Tablo 4.22 Adsorpsiyon Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Freundlich Katsayıları

MADDE	SAK ₂₅₄		KOİ		KMnO ₄ İHTİYACI	
	K _f	n	K _f	n	K _f	n
MCPA	0,014	1,6416	0,002	2,097	0,016	1,6127
2,4-D	0,017	1,5404	0,081	1,1622	0,013	1,5921
METALAKSİL	0,269	1,8461	-	-	0,217	1,5366
KARBAMAZEPİN	46,068	2,7862	-	-	11,792	1,3668
PROPIFENAZON	3,573	1,7979	-	-	-	-
SÜLFAMETOKSAZOL	7,040	0,6474	-	-	1,103	0,9054
MCPA+2,4-D	0,0012	2,1031	0,120	0,8993	0,216	0,8863
PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	2,135	0,8037	1,812	1,1846	2,603	0,8454
MCPA+2,4-D+ METALAKSİL	0,035	1,5597	0,485	0,8399	0,343	0,8692
KARBAMAZEPİN + PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	1,109	0,8763	-	-	1,013	1,2124
MCPA+2,4-D+ METALAKSİL + KARBAMAZEPİN + PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	2,375	1,3346	-	-	-	-

Tablo 4.23 Adsorpsiyon Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Langmuir Katsayıları

MADDE	SAK ₂₅₄		KOİ		KMnO ₄ İHTİYACI	
	Q ⁰	K _L	Q ⁰	K _L	Q ⁰	K _L
MCPA	-9,116	-0,009	-5,288	-0,011	-9,416	-0,01
2,4-D	-11,891	-0,007	-64,516	-0,002	-9,560	-0,008
METALAKSİL	-12,438	-0,061	-	-	-19,342	-0,027
KARBAMAZEPİN	-4,535	-1,151	-	-	-5,666	-0,922
PROPIFENAZON	-2,430	-0,591	-	-	-	-
SÜLFAMETOKSAZOL	23,310	0,496	-	-	18,116	0,066
MCPA+2,4-D	-1,109	-0,018	28,409	0,003	16,556	0,011
PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	34,722	0,061	-62,893	-0,032	49,751	0,053
MCPA+2,4-D+ METALAKSİL	-5,314	-0,020	30,488	0,012	16,475	0,019
KARBAMAZEPİN + PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	34,130	0,032	-	-	-20,534	-0,051
MCPA+2,4-D+ METALAKSİL + KARBAMAZEPİN + PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	-7,758	-0,227	-	-	-	-

4.5.1.4. Kesikli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK₂₅₄ - KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi

Kesikli çalışmalarda paralel olarak ölçülen KOİ, KMnO₄ İhtiyacı ve SAK₂₅₄ ölçümleri kullanılarak SAK₂₅₄/KOİ, SAK₂₅₄/KMnO₄ İhtiyacı ve KMnO₄ İhtiyacı/KOİ oranları bulunmuştur (Tablo 4.24). Kesikli denemelerde yapılan ölçümler sonucunda elde edilen SAK₂₅₄/KOİ oranları (Tablo 4.24), başlangıçta bulunan oranlarla uyum göstermektedir (Tablo 4.5 ve 4.6). PAM3 ve 2,4-D+MCPA da elde edilen aralık dışı değerler çok düşük KOİ konsantrasyonundan (<10 mg/L) kaynaklanmaktadır. SAK₂₅₄/KMnO₄

Tablo 4.24 Kesikli Çalışmalar Sırasında Elde Edilen Oranların Karşılaştırılması

MADDE	SAK ₂₅₄ /KOİ		SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İht.		KMnO ₄ İht./KOİ	
	Adsorpsiyon sırasında elde edilen oranlar	Önceden elde edilmiş oranlar	Adsorpsiyon sırasında elde edilen oranlar	Önceden elde edilmiş oranlar	Adsorpsiyon sırasında elde edilen oranlar	Önceden elde edilmiş oranlar
MCPA	0,08-0,09	0,08-0,1	0,1-0,15	0,1	0,5-0,7	0,6-0,7
2,4-D	0,07-0,09	0,08-0,09	0,3-0,4	0,4	0,2-0,3	0,2
METALAKSİL	-	0,05-0,06	2-2,3	3,5-4,6	-	0,01-0,02
KARBAMAZEPİN	-	0,9-1	1,8 (2)*	1,5-1,9	-	0,5-0,6
PROPİFENAZON	-	1-1,2	-	3,8-4,6	-	0,2
SÜLFAMETOKSAZOL	-	2-2,5	3-4,7	5-5,2	-	0,4-0,5
MCPA+2,4-D	0,07-0,1 (0,2)	0,07-0,1	0,2-0,4	0,1	0,3-0,5	1
PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	1,3-1,8	1,5-1,8	3-3,4	4,4-5	0,4 (0,6)	0,3-0,4
MCPA+2,4-D+METALAKSİL (PAM3)	0,08-0,1 (0,2)	0,06-0,1	0,2-0,4	0,2	0,5-0,6	0,4-0,5
KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL (İAM3)	-	1,6-1,7	3,3-5,3	2,8-3,2	-	0,5
MCPA+2,4-D+ METALAKSİL + KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL (PAM+İAM)	-	0,7-1	-	1,9-2,5	-	0,3-0,4

* Parantez içinde verilen oranlar bir kez elde edilmiştir.

İhtiyacı oranları başlangıçta elde edilen değerlerle örtüşmemektedir. Bunun nedeni KMnO_4 İhtiyacı değerlerinin çok düşük (0,3-0,6 mgO_2/L) olmasıdır.

4.5.2. Sürekli Çalışmalar

Adsorpsiyon ile organik madde gideriminde sürekli çalışmalarda organik madde kontrolünün SAK_{254} parametresi ile izlenebilirliği için tekli ve çoklu organik madde karışımlarının iki farklı konsantrasyonu ile denemeler yapılmıştır. Bu denemelere ait kırılma eğrileri Şekil 4.63–4.68’de verilmiştir. Kırılma noktası olarak giriş konsantrasyonunun % 10’u seçilmiştir.

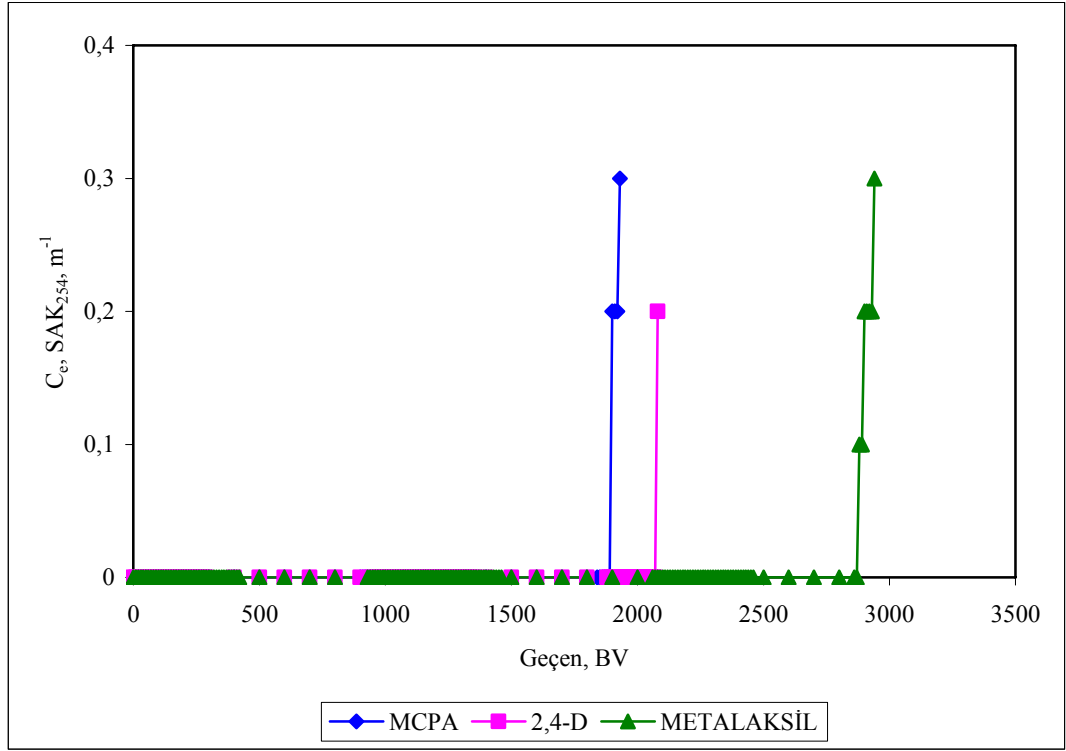
4.5.2.1. Tekli Çözeltiler

3 adet pestisit aktif maddesi ve 3 adet ilaç aktif maddesinin 20 ve 50 mg/L konsantrasyonundaki tekli çözeltileri kolondan geçirilmiştir. 100 mL (10 BV) arayla numune alınarak SAK_{254} ölçümleri yapılmıştır. Kırılma noktası, SAK_{254} parametresi ile belirlendikten sonra yapılan KOİ ve KMnO_4 İhtiyacı analizlerinden sadece Propifenazon ve Karbamazepin için sonuç alınmıştır. Çözeltilerin giriş konsantrasyonlarına ait SAK_{254} değerleri Tablo 4.25’de verilmiştir.

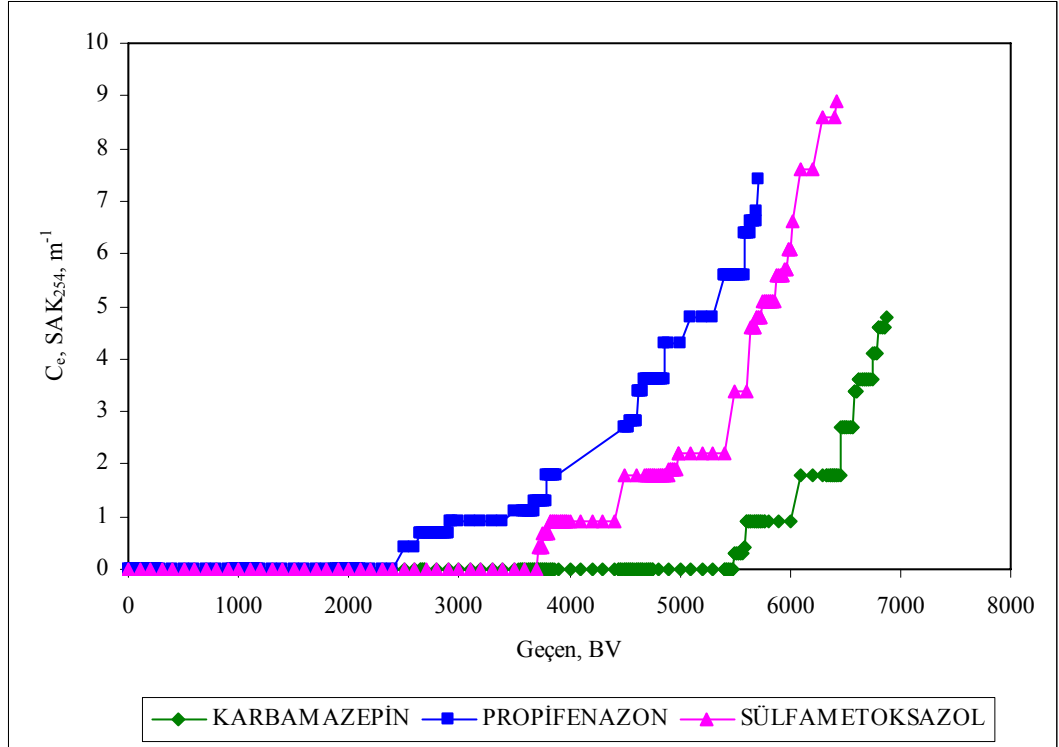
Tablo 4.25 Pestisit Aktif Maddeleri ve İlaç Aktif Maddelerinin Tekli Çözeltilerinin Kolon Giriş Konsantrasyonlarına ait SAK_{254} Değerleri

MADDE	20 mg/L konsantrasyonu için SAK_{254} , m^{-1}	50 mg/L konsantrasyonu için SAK_{254} , m^{-1}
MCPA	2,7	6,6
2,4-D	1,8	4,6
METALAKSİL	2,2	5,6
KARBAMAZEPİN	49,5	124,7
PROPIFENAZON	69,9	174,3
SÜLFAMETOKSAZOL	88,6	225,2

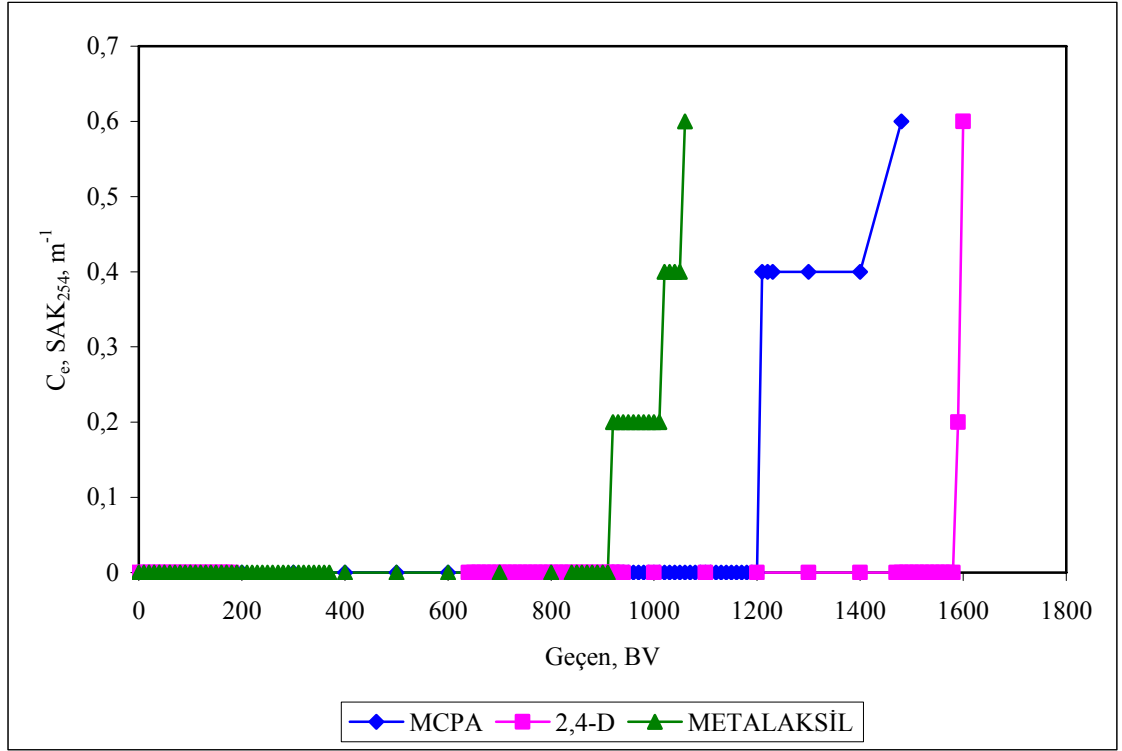
Aktif maddelerin kolon verimleri incelendiğinde ilaç aktif maddelerinin adsorpsiyonunun daha iyi olduğu görülmektedir (Tablo 4.27). Sıralama Karbamazepin>Sülfametoksazol>Propifenazon>Metalaksil>2,4-D>MCPA şeklindedir. İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltileri ile yapılan kolon çalışmalarında düşük ve yüksek konsantrasyonlarda elde edilen kırılma eğrileri nispeten daha yavaş yükselmiş ve S şekline yaklaşmıştır (Şekil 4.64, 4.66). Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltileri ile yapılan kolon çalışmalarında ise -yine her iki konsantrasyon için- kırılma eğrileri hızla yükselmişlerdir (Şekil 4.63, 4.65).



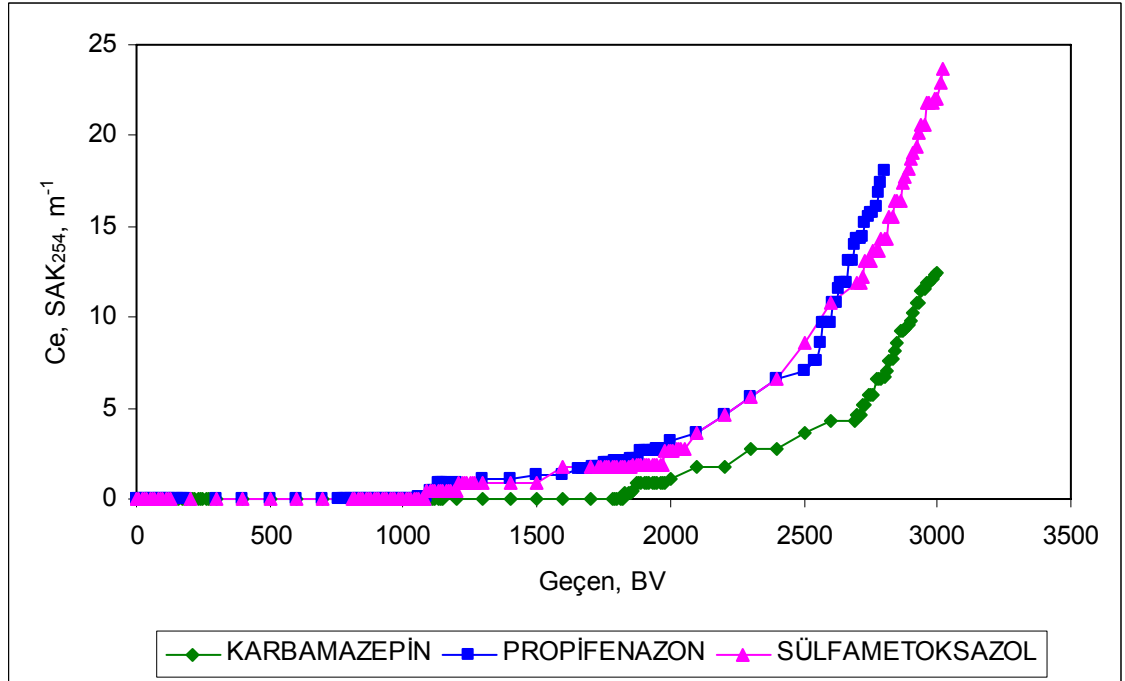
Şekil 4.63 Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri ($C_0=20$ mg/L)



Şekil 4.64 İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri ($C_0=20$ mg/L)



Şekil 4.65 Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri ($C_0=50$ mg/L)



Şekil 4.66 İlaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinin kırılma eğrileri ($C_0=50$ mg/L)

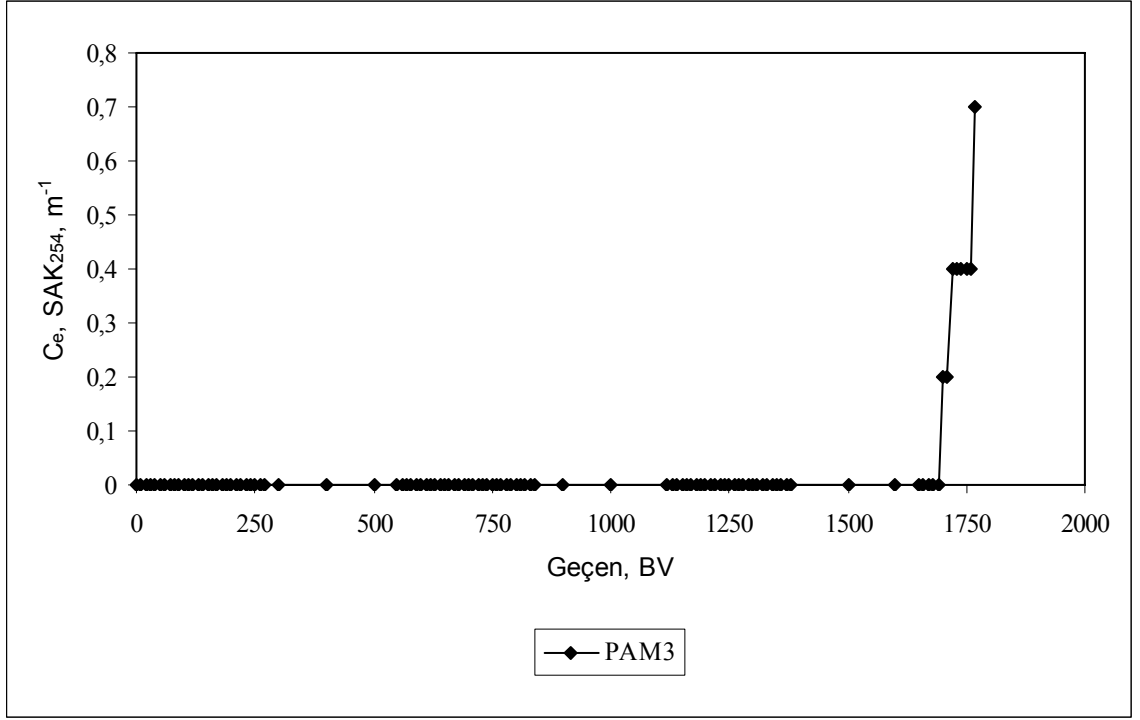
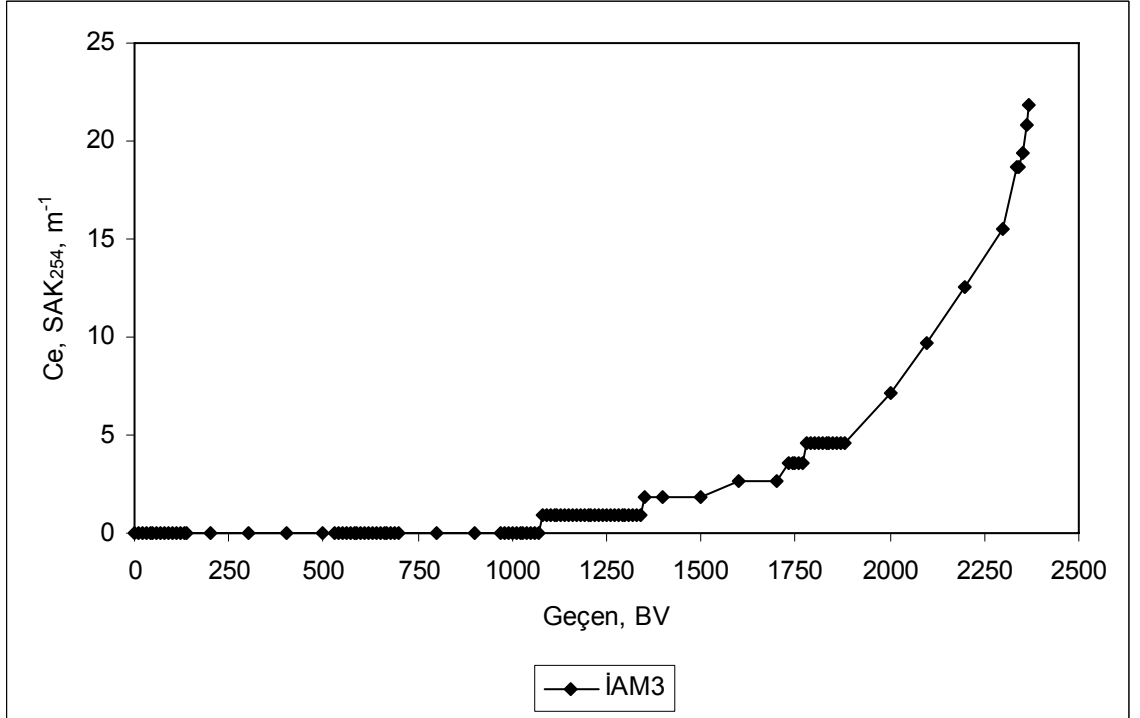
4.5.2.2. Çoklu Çözeltiler

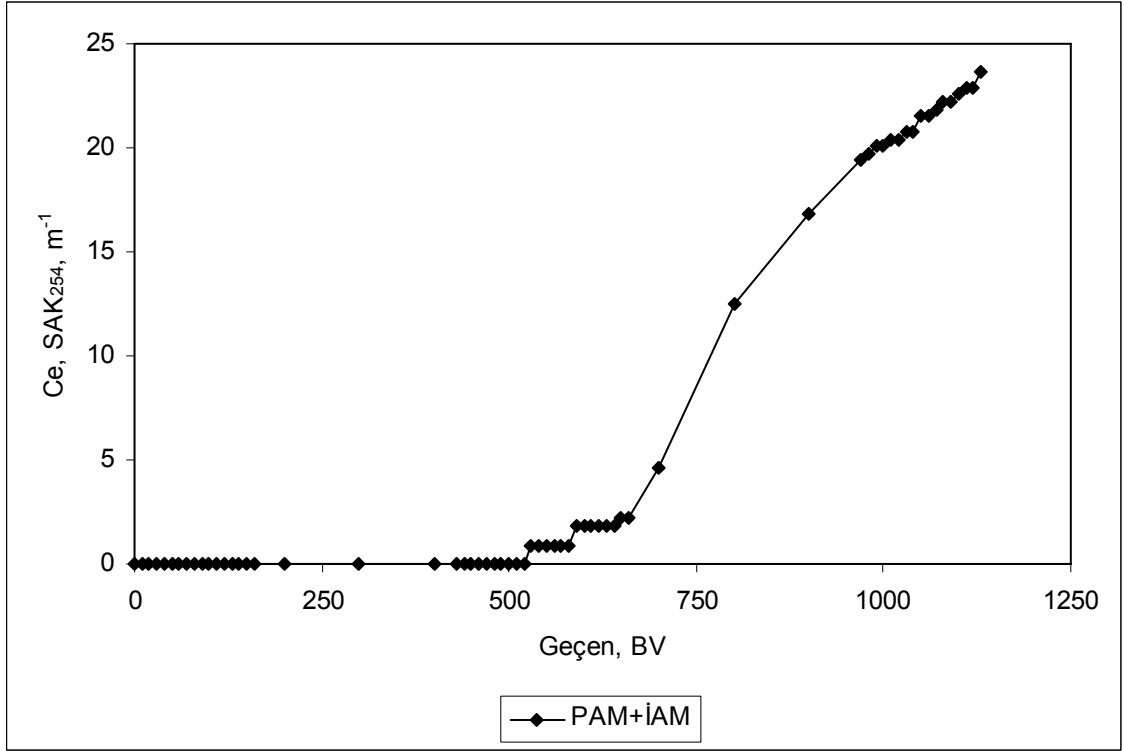
Her maddeden 20 mg alınarak karışımlar hazırlanmıştır. Bu durumda üçlü karışımların toplam konsantrasyonu 60 mg/L; altılı karışımların toplam konsantrasyonu 120 mg/L'dir. 100 mL (10 BV) arayla numune alınarak SAK₂₅₄ ölçümleri yapılmıştır. Kırılma noktası, SAK₂₅₄ parametresi ile belirlendikten sonra yapılan KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı analizlerinden sonuç alınamamıştır. Bu çözeltilerin giriş konsantrasyonlarına ait SAK₂₅₄ değerleri Tablo 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4.26 Pestisit Aktif Maddeleri ve İlaç Aktif Maddelerinin Çoklu Çözeltilerinin Giriş Konsantrasyonlarına ait SAK₂₅₄ Değerleri

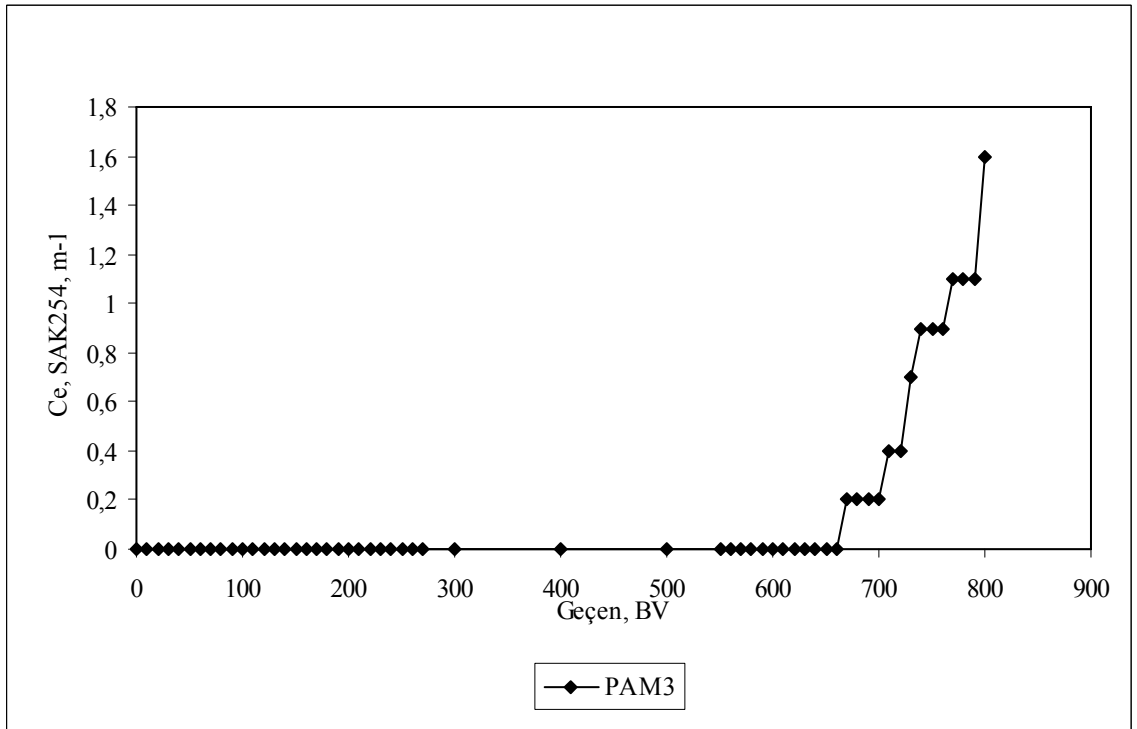
	SAK ₂₅₄ , m ⁻¹			
	60 mg/L toplam konsantrasyon için	120 mg/L toplam konsantrasyon için	150 mg/L toplam konsantrasyon için	300 mg/L toplam konsantrasyon için
MCPA + 2,4-D + METALAKSİL	6	-	15,5	-
KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	210,5	-	525,1	-
MCPA + 2,4-D + METALAKSİL + KARBAMAZEPİN + PROPİFENAZON + SÜLFAMETOKSAZOL	-	234,2	-	584,8

Çoklu karışımlarda ilaç aktif maddesi üçlü karışımı en iyi adsorplanan madde grubu olmuştur (Tablo 4.27). Ancak artan madde sayısı ve konsantrasyonla adsorpsiyon azalmıştır. İlaç aktif maddelerinin çoklu çözeltileri ile yapılan kolon çalışmalarında da düşük ve yüksek konsantrasyonlarda elde edilen kırılma eğrileri nispeten daha yavaş yükselmiş ve S şekline yaklaşmıştır (Şekil 4.68, 4.71). Pestisit aktif maddelerinin tekli çözeltileri ile yapılan kolon çalışmalarında ise -yine her iki konsantrasyon için- kırılma eğrileri hızla yükselmişlerdir (Şekil 4.67, 4.70). . Pestisit aktif maddesi ve ilaç aktif maddesi karışımından oluşan PAM+İAM çözeltisinin düşük ve yüksek konsantrasyonlarında da kırılma eğrisi yavaşça yükselmiş ve S şekline yaklaşmıştır (Şekil 4.69, 4.72).

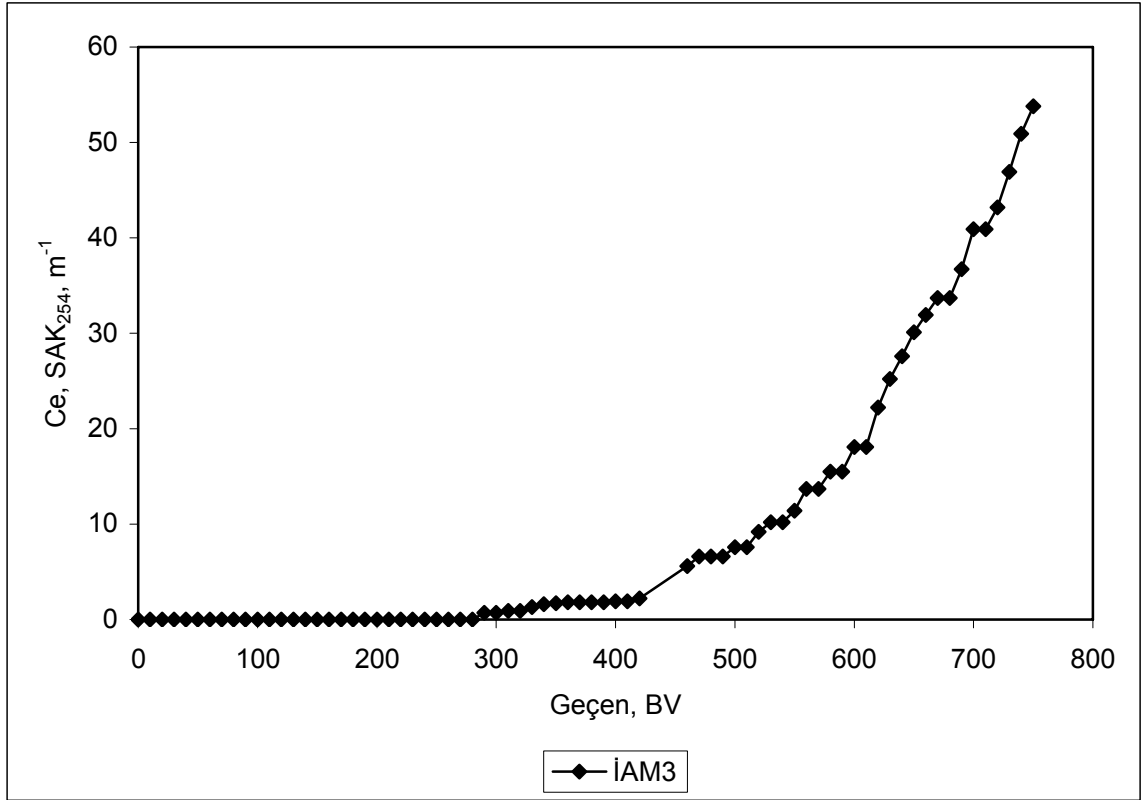
Şekil 4.67 PAM3 kırılma eğrisi ($C_0=60$ mg/L)Şekil 4.68 İAM3 kırılma eğrisi ($C_0=60$ mg/L)



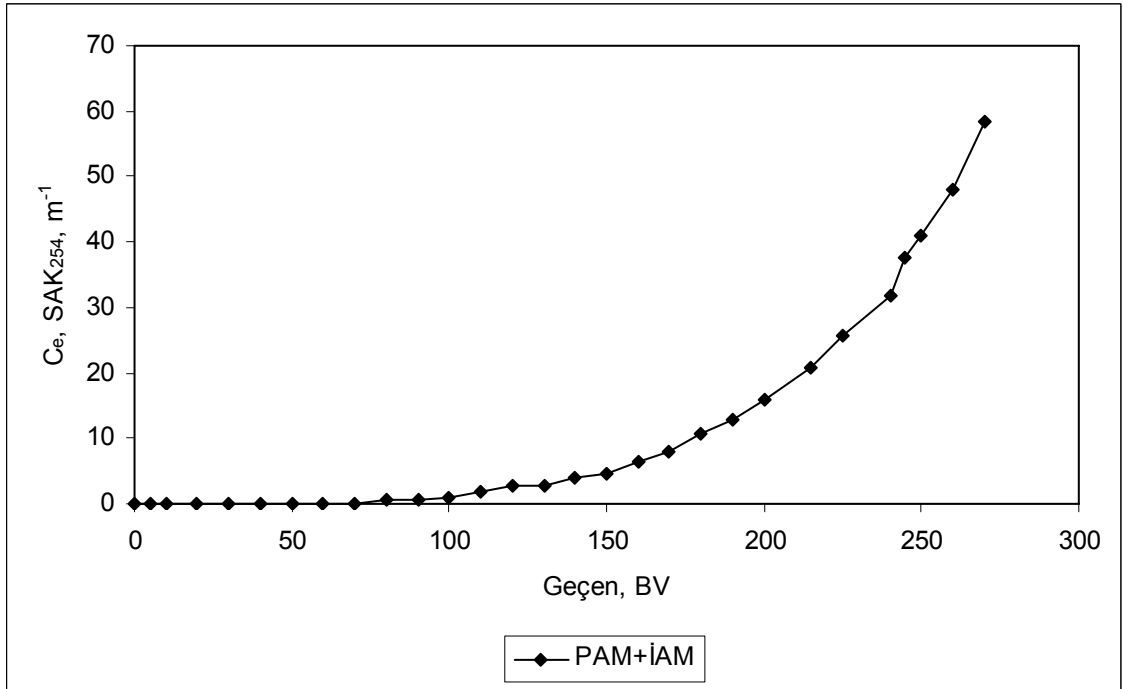
Şekil 4.69 PAM+İAM kırılma eğrisi ($C_0=120$ mg/L)



Şekil 4.70 PAM3 kırılma eğrisi ($C_0=150$ mg/L)



Şekil 4.71 İAM3 kırılma eğrisi ($C_0=150$ mg/L)



Şekil 4.72 PAM+İAM kırılma eğrisi ($C_0=300$ mg/L)

Tablo 4.27 Kırılma Noktası Yatak Hacimleri

MADDE	20 mg/L (madde başına)	50 mg/L (madde başına)
	BV	BV
MCPA	1930	1480
2,4-D	2080	1600
METALAKSİL	2940	1060
KARBAMAZEPİN	6890	3020
PROPIFENAZON	5710	2800
SÜLFAMETOKSAZOL	6420	3010
MCPA+2,4-D+METALAKSİL	1770	800
KARBAMAZEPİN + PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	2370	750
MCPA+2,4-D+ METALAKSİL + KARBAMAZEPİN + PROPIFENAZON+SÜLFAMETOKSAZOL	1130	270

4.5.2.3. Sürekli Adsorpsiyon Denemeleri Sonuçları ile SAK_{254} - $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı Parametreleri Arasındaki İlişkilerin İncelenmesi

Kolon çalışmalarında kırılma noktası organik madde miktarı 3 madde için (MCPA, 2,4-D ve METALAKSİL) sadece SAK_{254} parametresi ile incelenebilmektedir. SÜLFAMETOKSAZOL maddesi ise kolon çalışmasının belirli bir aşamasından sonra SAK_{254} parametresine ilave olarak $KMnO_4$ – İhtiyacı parametresi ile izlenebilmektedir. KARBAMAZEPİN ve PROPIFENAZON maddeleri kolon çalışmalarında SAK_{254} ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametreleri ile izlenebilmektedir. Bu iki madde için sadece son konsantrasyonlar $KOİ$ parametresi ile ölçülebilirken diğer maddelerin adsorpsiyonu için kontrol parametresi olarak $KOİ$ parametresi kullanılamamaktadır.

Karşılaştırma yapılabilen 2 madde için, adsorpsiyonu takiben kolon çıkışında elde edilen $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranları, sentetik olarak hazırlanan standartların oranlarına uymaktadır (Tablo 4.28 ve 4.29).

Tablo 4.28 Karbamazepin için Kolon Çıkışı Oranlar

SAK_{254} m^{-1}	$KOİ$ mg/L	$KMnO_4$ İhtiyacı mgO ₂ /L	$SAK_{254}/KOİ$ (0,9-1)	$SAK_{254}/KMnO_4$ İht. (1,5-1,8)
5,1		3,3		1,6
7,6		4,6		1,7
9,7		6,2		1,6
13,1	14	8,4	0,9	1.6

Tablo 4.29 Propifenazon için Kolon Çıkışı Oranlar

SAK ₂₅₄ m ⁻¹	KOİ mg/L	KMnO ₄ İhtiyacı mgO ₂ /L	SAK ₂₅₄ /KOİ (1-1,2)	SAK ₂₅₄ /KMnO ₄ İht. (3,8-4,6)
5,6		1,3		4,3
6,6		1,6		4,1
7,6		1,8		4,2
10,8		2,7		4
14,3		3,6		4
18,1	12	4,3	1,5	4,2

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, model olarak seçilen organik kirleticilerin (5 pestisit aktif maddesi ve 3 ilaç aktif maddesi) tekli ve çoklu çözeltilerinde SAK_{254} toplam parametresinin uygulanabilirliği ve ayrıca bu parametrenin organik maddelerin adsorpsiyon prosesleri esnasında kontrol parametresi olarak kullanımı araştırılmıştır.

Çalışmanın birinci kısmında, pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin tekli, ikili ve çoklu çözeltileri hazırlanarak konsantrasyon- SAK_{254} grafikleri çizilmiştir. Çözeltilerin farklı konsantrasyonları ile SAK_{254} arasındaki korelasyon çok güçlüdür ($R^2=0,9958-0,9997$). Elde edilen yüksek korelasyon bu organik maddelerin SAK_{254} parametresi ile toplu tayininin mümkün olduğunu göstermektedir.

Aktif maddelerin konsantrasyonları, SAK_{254} parametresinin yanı sıra $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametreleri ile ölçülmüştür. Toplam sekiz aktif maddenin altısı için SAK_{254} parametresi ile ölçülebilen en düşük konsantrasyonlar $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametreleri ile ölçülebilenlerden çok daha düşüktür. SAK_{254} , bu altı madde için diğer iki parametreden daha hassastır. SAK_{254} parametresinin $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametreleri ile ilişkilerinin incelenmesi için SAK_{254} - $KOİ$ arasındaki ve SAK_{254} - $KMnO_4$ İhtiyacı arasındaki grafikler çizilmiştir. SAK_{254} ve $KOİ$ arasındaki regresyonlar, SAK_{254} ve $KOİ$ arasında lineer bir bağıntı olduğunu göstermektedir ($R^2=0,9798-0,9999$). En düşük korelasyon sülfametoksazol ilaç aktif maddesi için elde edilmiştir. SAK_{254} - $KMnO_4$ İhtiyacı arasındaki ilişki incelendiğinde elde edilen korelasyon katsayılarının ilaç aktif maddeleri için pestisit aktif maddelerine göre daha güçlü olduğunu görülmektedir. İlaç aktif maddelerinin tekli ve çoklu karışımlarında elde edilen korelasyon katsayıları $0,9937-0,9998$ arasında yer alırken pestisit aktif maddeleri için bu aralık $0,9751-0,9996$ 'dır. Yorumlara katkıda bulunması amacıyla incelenmek

istenen KOİ-KMnO₄ İhtiyacı arasındaki ilişki sadece pestisit aktif maddelerinde belirlenebilmiştir ($R^2=0,9414-0,9942$). Buna göre en azından pestisit aktif maddeleri için SAK₂₅₄'ün KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı ile korelasyonlarının, KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı arasındaki korelasyona göre daha iyi olduğu söylenebilir.

Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin tekli ve çoklu çözeltileri için SAK₂₅₄, KMnO₄ İhtiyacı ve KOİ değerleri arasındaki oranlar belirlenmiştir. Pestisit aktif maddelerinden incelenen tüm pestisit aktif maddelerinin tekli, ikili ve çoklu çözeltileri için nispeten sabit bir SAK₂₅₄/KOİ oranı 0,05-0,1 arasında bulunmuştur. İlaç aktif maddeleri için elde edilen SAK₂₅₄/KOİ oranları geniş bir aralıkta yer almaktadır (0,9-2,5). Karbamazepin ve Propifenazon ilaç aktif maddelerinin tekli ve ikili çözeltileri için de SAK₂₅₄/KOİ oranı 0,9-1,2 arasındadır. Sülfametoksazol ilaç aktif maddesinin tekli çözeltileri ve Sülfametoksazol içeren ilaç aktif maddeleri ikili ve çoklu çözeltileri için bu aralık farklıdır (1,5-2,5). Ayrıca altı aktif maddeden oluşan çözelti (PAM+İAM) için SAK₂₅₄/KOİ oranı 0,7-1 bulunmuştur. Pestisit aktif maddeleri ve ilaç aktif maddelerinin tekli, ikili ve çoklu karışımları için elde edilen SAK₂₅₄/KOİ oranlarının SAK₂₅₄ ve KOİ ölçümlerine göre gösterdiği değişim incelenmiştir. SAK₂₅₄/KOİ oranları, SAK₂₅₄ ve KOİ değerlerinin düşük veya yüksek değerler alması ile değişmemektedir. Bu sonuç ve iki parametre arasında elde edilen oranların nispeten sabit değerler alması SAK₂₅₄ parametresinin KOİ parametresi yerine kullanılabilceğini ortaya koymaktadır

Pestisit aktif maddeleri için SAK₂₅₄/KMnO₄ İhtiyacı oranları, Metalaksil pestisit aktif maddesinin tekli çözeltisi haricinde tekli, ikili ve çoklu çözeltilerin hepsinde 0,1-0,5 arasındadır. İlaç aktif maddeleri içinse SAK₂₅₄/KMnO₄ İhtiyacı oranları 1,5-5,2 arasında değişmektedir (Şekil 4.30-4.31).

KMnO₄ İhtiyacı/KOİ oranları Metalaksil pestisit aktif maddesinin tekli çözeltisi hariç tüm aktif maddelerin tekli, ikili ve çoklu çözeltileri için 0,2-0,7 arasında yer almaktadır. Ayrıca ölçümlerin %82'si için bu oran 0,2-0,6 arasındadır. Ancak bu oranların elde edildiği KOİ değerleri 50 mg/L'nin altındadır. 207-640 mg/L KOİ değerlerinde, KMnO₄ İhtiyacı/KOİ oranı 0,01-0,02 değerini almıştır.

SAK₂₅₄ ve KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı arasındaki oranların farklı madde grupları için değişik değerler alması farklı atıksu, su ve proses suları için bu oranların değişebileceğini ortaya koymaktadır. Parametreler arasındaki korelasyon ortaya konduktan sonra SAK₂₅₄, sudaki organik maddelerin hepsini toplu olarak ifade etmek için tek başına kullanılabilir.

SAK₂₅₄ parametresinin güvenilirliğini ve hassasiyetini tüm aktif maddeler için incelemek ve diğer parametreler ile karşılaştırabilmek amacıyla standart sapmalar, değişkenlik katsayıları, metot için standart sapma ve güven aralığı hesaplanmıştır. Düşük ve yüksek SAK₂₅₄ değerlerine ait değişkenlik katsayılarının farkı Şekil 4.38'de görülmektedir. SAK₂₅₄, düşük değerler aldığı anda standart sapmalar ve değişkenlik katsayıları büyümektedir. 10 mg/L konsantrasyonunda pestisit aktif maddesi tekli çözeltilerinin 0,9-1,3 m⁻¹ SAK₂₅₄ değerleri için değişkenlik katsayıları %17,5-34,1 arasında iken 100 mg/L pestisit aktif madde konsantrasyonu için 8,6-13,1 m⁻¹ SAK₂₅₄ değerlerinde değişkenlik katsayıları %1,45-2,93'e düşmektedir. Aynı durum ilaç aktif maddelerinin tekli çözeltilerinde de görülmektedir. 0,2-0,7 m⁻¹ SAK₂₅₄ değerleri için değişkenlik katsayıları %11,28-35,86 arasında iken, 25,2-35,7 m⁻¹ SAK₂₅₄ değerlerinde değişkenlik katsayıları %0,5-1,2'e düşmektedir.

KOİ ölçüm sonucunun 50 mg/L'nin altında olduğu aktif madde konsantrasyonlarında elde edilen %9,9-53 değişkenlik katsayıları düşük KOİ değerlerinde hassasiyetin ne kadar azaldığını açıkça ortaya koymaktadır. KOİ > 50 mg/L olduğunda değişkenlik katsayıları %1,9-20,7'e düşmektedir (Tablo 4.14-15, Şekil 4.40). Bu durum literatürle uyumaktadır. Nowack ve Überbach, 1995, bir sentetik atıksuda 50 mg/L KOİ için %7,8-22,2 değişkenlik katsayıları bulmuşlardır. Schwister ve Achterath, 1995, hemoglobin, tanin ve LAS (Lineer Alkil Benzen Sulfonat) sentetik çözeltilerinde yaptıkları KOİ analizlerinde değişkenlik katsayısını %10,1-23,7 bulmuşlardır. Standart metotlarda 200 mg/L KOİ için %6,5; 160 mg/L KOİ için %10,8 değişkenlik katsayısı verilmiştir (APHA-AWWA-WEF, 1995).

Çalışma kapsamında bulunan değişkenlik katsayıları, SAK₂₅₄ parametresinin analitik kesinlik açısından hem tekli hem de çoklu çözeltiler için KOİ parametresinden daha iyi olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 4.38-4.40).

Aktif maddelerin tekli, ikili ve çoklu çözeltilerinde KMnO_4 İhtiyacı ölçümlerinden elde edilen değişkenlik katsayıları %0,9-12,3 arasındadır. En yüksek değişkenlik katsayısı en küçük KMnO_4 İhtiyacı analizi sonucunda bulunmuştur (2,4-D için 2,35 mgO_2/L). KMnO_4 İhtiyacı analizlerinde aktif maddelerin tekli çözeltileri için standart sapmalar 0,075-0,6148; ikili ve çoklu çözeltiler için 0,1643-0,8116'dır. KMnO_4 İhtiyacı Normu'nda (DIN EN ISO 8467, 1995), 1 ve 6 mg/L Resorsin çözeltisi, musluk suyu, farklı hamsular ve içme suları için KMnO_4 İhtiyacı analizi yapılmış ve standart sapmalar hesaplanmıştır. Araştırmacının belirlediği standart sapmalar 0,05-0,6 arasında olup bu çalışmada bulunan standart sapmalara çok yakındır (Tablo 4.16-4.17).

Üç parametre için tüm aktif maddelerin standart sapmaları esas alınarak metot standart sapması hesaplanmıştır. SAK_{254} için 0,26, KOİ için 6,63 ve KMnO_4 İhtiyacı için 0,24 bulunmuştur. Birimi farklı olduğu için SAK^{254} ile karşılaştırma yapılamamaktadır. Aynı birimlerle ifade edilen KOİ ve KMnO_4 İhtiyacı karşılaştırıldığında KMnO_4 İhtiyacı'nın daha hassas olduğu görülmektedir.

Konsantrasyon- SAK_{254} ilişkilerini gösteren grafikler (Şekil 4.3-4.15) ve istatistik hesaplamalar (Tablo 4.8-4.10), ölçüm prensipleri ve metotları açısından farklı olmasına rağmen SAK_{254} 'ün, KOİ ve KMnO_4 İhtiyacı parametrelerine göre analitik açıdan daha güvenilir olduğunu göstermektedir. Çalışmada incelenen pestisit ve ilaç aktif maddeleri klasik ölçüm parametreleri olan KOİ ve KMnO_4 İhtiyacı parametreleri yerine SAK_{254} parametresi ile ölçülebilir.

SAK_{254} parametresinin organik madde tayininde ve kontrolünde KOİ ve KMnO_4 İhtiyacı analizlerine alternatif olarak kabul edilebileceğini daha net ortaya koyabilmek amacıyla adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Adsorpsiyon tesislerinin kontrolü, denge ve kinetik ölçümlerinin yürütülmesi ve değerlendirilmesinde SAK_{254} kullanımını incelemek üzere sürekli ve kesikli adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Tesis kontrolünde ve ölçümlerin yürütülmesinde, numunede analizin ön işlemsiz yapılma kolaylığı, az zaman alması ve hassasiyeti nedeniyle, SAK_{254} öne çıkmaktadır.

Adsorpsiyon çalışmalarında daha fazla numune ile daha hızlı çalışılabilmesi nedeniyle uygun temas süresi ve uygun adsorban miktarının bulunması denemelerinde sadece SAK₂₅₄ ölçülmüştür.

İzoterm çalışmalarında ve kolon denemelerinde ise SAK₂₅₄'e paralel olarak KOİ ve KMnO₄ İhtiyacı analizleri yapılmıştır. Üç parametre ile Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş ve parametreler arası oranlar belirlenmiştir. MCPA ve 2,4-D için üç parametre ile izoterm çizilebilirken; Metalaksil, Karbamazepin ve Sülfametoksazol aktif maddeleri için SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile izoterm çizilebilmiştir. Propifenazon için sadece SAK₂₅₄ ölçümleri yapılabilmüş ve izoterm çizilmiştir. Aktif madde konsantrasyonları izoterm denemelerinin ardından KOİ ile ölçülemeyecek kadar azalmıştır. İAM3 için SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ölçümleri ile izoterm çizilebilirken PAM3 için sadece SAK₂₅₄ ölçümleri yapılabilmüşür.

Denge çalışmalarında elde edilen SAK₂₅₄/KOİ oranları başlangıçta bulunan oranlarla uyum göstermektedir. PAM3 ve 2,4-D+MCPA karışımları için elde edilen aralık dışı değerler çok düşük KOİ konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır (<10 mg/L). SAK₂₅₄/KMnO₄ İhtiyacı oranları başlangıçta elde edilen değerlerle örtüşmemektedir. Bunun nedeni KMnO₄ İhtiyacı değerlerinin çok düşük (0,3-0,6 mgO₂/L) olmasıdır (Tablo 4.5, 4.6 ve 4.21). Elde edilen oranların başlangıçtaki oranlarla gösterdiği uyum dikkate alınarak adsorpsiyon tipinin, mekanizmasının ve izotermlerinin incelenmesinde SAK₂₅₄ ile gerçekleştirilen deneylerin sonuçları kullanılmıştır.

Pestisit ve ilaç aktif maddelerinin tekli ve çoklu çözeltilerinin adsorpsiyon reçinesine adsorplanma tipi incelendiğinde Giles sınıflamasına göre (Giles ve diğ., 1960), iki tip adsorpsiyon tipi görülmektedir. MCPA, 2,4-D, Metalaksil, Karbamazepin, Propifenazon tekli çözeltileri ve MCPA+2,4-D, PAM3, PAM+İAM çoklu çözeltileri için S tipine uygun izoterm elde edilmiştir. Bu çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarının artmasıyla dengede birim adsorban başına adsorplanan madde konsantrasyonu artmıştır. S tipi izoterm; çözücünün kuvvetle adsorbe edildiği, adsorplanmış tabakalar içindeki moleküller arası çekimin kuvvetli olduğu ve adsorbatın monofonksiyonel olduğu durumlarda görülür. S tipi adsorpsiyon, tercih edilmeyen bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon izotermi S şeklini alması, çözücü (su) ve adsorban molekülleri arasında

adsorpsiyon aktif noktaları için kuvvetli rekabet olduğunu göstermiştir. Adsorbanla adsorbat arasında ise orta şiddette bir etkileşim vardır (Singh, 2000, Keçeli, 2004). Sülfametoksazol tekli çözeltisi ve PP+SMX, İAM3 çoklu çözeltileri için L tipine uygun izotermler elde edilmiştir. Bu çözeltilerin adsorpsiyonunda başlangıç madde konsantrasyonunun artmasıyla birim adsorbana adsorplanan madde konsantrasyonu artış göstermemektedir. Bu özellik, adsorbatın yüzey fazlası arttıkça adsorpsiyon yüzeyinin artan miktarı ve düşük konsantrasyondaki maddenin adsorbana yüksek ilgisinin sonucudur.

Adsorpsiyon sonuçları, Langmuir ve Freundlich izotermlerinin doğrusal şekillerine uygulandı. Sülfametoksazol tekli çözeltisi ve PP+SMX, İAM3 çoklu çözeltilerinin adsorpsiyonunun her iki izoterm ile de modellenebileceği görülmektedir. Langmuir izoterm doğrularından elde edilen Q^0 ve K_L katsayıları, en iyi PP+SMX ikili çözeltisinin adsorplandığını göstermektedir. MCPA, 2,4-D, Metalaksil, Karbamazepin, Propifenazon tekli çözeltileri ve MCPA+2,4-D, PAM3, PAM+İAM çoklu çözeltileri ise sadece Freundlich izotermine uyum göstermektedirler. İzoterm doğrularının eğiminden elde edilen Freundlich katsayısı n , bu 8 çözelti için 1'den büyüktür (Tablo 4.22). Sülfametoksazol tekli çözeltisi ve PP+SMX, İAM3 çoklu çözeltileri için n , 1'den küçük fakat 1'e yakın bulundu. n 'in 1'den küçük olması adsorpsiyonun tercih edilir olduğunu ifade ederken, 1'e yakın olması da yüzeyin homojen olduğunu gösterir. (Aksu ve Gönen, 2004, Sotelo ve diğ, 2002). Karbamazepin, adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan aktif maddedir ($K_f= 46,068$).

Lundelius kuralına göre, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çözünürlüğü en düşük olan Karbamazepin, en iyi adsorplanan aktif maddedir. Çözünen cinsi ile adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten 2. bir ifade de Traube kuralıdır. Karbon sayısı arttıkça çözünenin hidrofob özelliği artar. Hidrofob maddeler tercihi olarak adsorplanırlar. Bu iki ifade, yukarıdaki sıralamayı açıklamaktadır. MCPA ve 2,4-D eksi yüklü maddelerdir. Karbamazepin, Propifenazon, Sülfametoksazol ve Metalaksil ise nötraldir. İyonlaşma arttıkça adsorpsiyon azalır. Çalışmada kullanılan aktif maddelerin adsorpsiyon ilgileri bu ifadeyi doğrulamaktadır. Adsorpsiyon, nötral maddeler için maksimum; yüklü türler için

minimumdur (Aksu ve Kabasakal, 2004, Demircan, 2001). Polar yapıdaki karbamazepin, polar adsorpsiyon reçinesi Lewatit VPOC 1163 tarafından en iyi adsorplanan maddedir. Çalışmada kullanılan adsorpsiyon reçinesi ile yapılan çalışmalar bu sonuçları doğrulamaktadır. Frimmel ve diğ.,1999 ve Frimmel ve diğ., 2001, adsorpsiyon reçinesinin polar bileşiklerin giderimi için çok etkili olduğunu buldukları çalışmalarında fonksiyonel grup içermeyen adsorpsiyon reçinesinin iyonik karakterdeki bileşikler için çok küçük adsorpsiyon gösterdiğini ifade etmişlerdir. Loos ve diğ., 1999, çalışmalarında polar olmayan 2,4-D'nin bu çalışmada kullanılan Lewatit VPOC 1163 adsorpsiyon reçinesi tarafından iyi adsorplanamadığını bulmuşlardır.

Karbamazepin, Propifenazon, Sülfametoksazol ve Metalaksil aktif maddeleri konsantrasyonları adsorpsiyonunun başlangıcında, ilk yarım saatte hızla düşmüş ve 2-4 saat içinde dengeye gelmişlerdir. Burada adsorpsiyon prosesi bu maddeler için baskın olarak film difüzyonu ile kontrol edilmektedir (Daifullah ve Girgin, 1998, Chen ve Wang, 2004, Aksu ve Kabasakal, 2004, Adak ve diğ., 2005).

Kırılma noktası olarak giriş konsantrasyonunun %10'unun seçildiği sürekli çalışmalarda, ilaç aktif maddelerinin ve pestisit aktif maddelerinin tekli ve çoklu karışımlarının iki farklı konsantrasyonu ile denemeler yapılmıştır. Pestisit ve ilaç aktif maddeleri ile yapılan kolon çalışmalarında organik madde çıkış konsantrasyonları KOİ ile tayin edilemeyecek kadar düşüktür. Adsorpsiyon prosesinin takibinde KOİ ile ölçüm sadece Propifenazon ve Karbamazepin kırılma noktası konsantrasyonunda yapılabilmektedir. Sülfametoksazol, Karbamazepin ve Propifenazon ilaç aktif maddelerinin kolon çalışmalarında organik madde çıkış konsantrasyonları SAK₂₅₄ ve KMnO₄ İhtiyacı ile izlenebilmiştir.

İlaç aktif maddelerinin tekli ve çoklu çözeltileri ile yapılan kolon çalışmalarında düşük ve yüksek konsantrasyonlarda elde edilen kırılma eğrileri nispeten daha yavaş yükselmiş ve S şekline yaklaşmıştır (Şekil 4.64, 4.66, 4.68, 4.71). Pestisit aktif maddelerinin tekli ve çoklu çözeltileri ile yapılan kolon çalışmalarında ise -yine her iki konsantrasyon için- kırılma eğrileri hızla yükselmişlerdir (Şekil 4.63, 4.65, 4.67, 4.70). Kırılma eğrilerinin dik olması tercih edilir çünkü bu durum adsorban kapasitesinin çoğunun kırılma noktasına kadar kullanıldığını gösterir ve adsorbanın daha verimli

kullanıldığı anlamına gelir. Bu da rejenerasyonda enerji maliyetini düşürür. Pestisit aktif maddesi ve ilaç aktif maddesi karışımından oluşan PAM+İAM çözeltilisinin düşük ve yüksek konsantrasyonlarında da kırılma eğrisi yavaşça yükselmiş ve S şekline yaklaşmıştır (Şekil 4.69, 4.72). Kırılma eğrisinin S şeklini alacak şekilde genişlemesi, kırılma noktasında yatak kapasitesinin yarısından azının kullanıldığını gösterir. Konsantrasyondaki artış, kırılma eğrilerinin şeklini değiştirmemektedir. Başlangıç konsantrasyonlarının artması ile kırılma noktasına daha çabuk ulaşılmıştır. Sistemdeki adsorpsiyon merkezleri daha çabuk dolmuştur.

Aktif maddelerin kolon verimleri incelendiğinde ilaç aktif maddelerinin adsorpsiyonunun daha iyi olduğu görülmektedir (Tablo 4.27). Sıralama Karbamazepin>Sülfametoksazol>Propifenazon>Metalaksil>2,4-D>MCPA şeklindedir. Çoklu karışımlarda ilaç aktif maddesi üçlü karışımı en iyi adsorplanan madde grubu olmuştur

Karşılaştırma yapılabilen 2 madde için, adsorpsiyonu takiben kolon çıkışında elde edilen $SAK_{254}/KMnO_4$ İhtiyacı oranları, sentetik olarak hazırlanan standartların oranlarına uymaktadır (Tablo 4.25 ve 4.26).

Çalışmanın sonucunda SAK_{254} ile $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı arasında güçlü korelasyonlar olduğu ortaya konulmuştur. Laboratuvarda yapılan izoterm çalışmalarında, SAK_{254} parametresi ile $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametrelerinden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Laboratuvar ölçekli çalışmadan elde edilen bu sonuçlar, bir tesiste yapılacak büyük ölçekli adsorpsiyonla organik madde gideriminde de benzer sonuçlar elde edileceğini gösterir. Çalışmada incelenen pestisit ve ilaç aktif maddelerini içeren su, atıksu ve proses sularında SAK_{254} ile organik madde tayini yapılabileceği ortaya konmuştur. SAK_{254} parametresi kullanılarak, klasik toplam parametreler ($KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı) ile elde edilen analiz sonuçlarından daha hızlı ve daha güvenilir sonuçlara ulaşılmaktadır. SAK_{254} parametresi, $KOİ$ ve $KMnO_4$ İhtiyacı parametreleriyle karşılaştırıldığında şu üstünlükleri öne çıkmaktadır:

- düşük konsantrasyonlarda ölçüm yapabilme (toplam sekiz aktif maddenin altısında SAK_{254} ile en düşük konsantrasyon tayin edilmiştir).

- küçük numune hacmi (SAK₂₅₄ için 3 mL, KOİ için 10 mL ve KMnO₄ İhtiyacı için 100 mL numune hacmi gereklidir).
- hızlı ölçüm yapılabilmesi (SAK₂₅₄ için 1-2 dakika, KOİ için 3 saat ve KMnO₄ İhtiyacı için 15 dakika gereklidir).
- tekrar edilebilir ve güvenilir sonuçlar vermesi (değişkenlik katsayıları Şekil 4.38-4.40).
- çevreye zararlı ve toksik kimyasalların kullanılmaması.

SAK₂₅₄ parametresinin organik madde ölçümünde, çevreyi kirleten ve insan sağlığı için tehlike oluşturan kimyasal maddelerin kullanıldığı klasik toplam parametrelerin yerini alabilecek güçlü bir alternatif toplu parametre olduğu görülmektedir. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre SAK₂₅₄, adsorpsiyon tesislerinin kontrolünde, denge ve kinetik ölçümlerinin yürütülmesinde ve değerlendirilmesinde klasik parametrelere göre daha düşük konsantrasyonlarda, kısa zaman aralıklarında, küçük numune hacimleriyle çabuk ölçüm yapabilme avantajlarına sahiptir.

SAK₂₅₄, kolay, hızlı ve ucuz olması nedeniyle özellikle üretim proseslerinde ve arıtma tesislerinde anlık izleme için çok uygun bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Parametrenin atıksu arıtımında ve izlemesinde sürekli ölçüm (online ölçüm) amacıyla kullanılmasının büyük avantajlar getireceği açıktır. Arıtma tesislerinin ve üretim proseslerinin optimizasyonunda pek çok yeni olanak sağlayacaktır.

Parametrenin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması çeşitli öneriler verilebilir. Bu çalışmada incelen organik madde gruplarının yanı sıra farklı madde grupları da ele alınarak parametrenin kapsama alanı genişletilebilir. Çalışmada SAK₂₅₄ parametresi hassasiyet ve ifade gücü açısından klasik parametrelerle karşılaştırılmıştır. Parametrenin hem klasik toplam parametrelerle (KOİ, BOİ₅, KMnO₄ İhtiyacı) hem de nispeten yeni toplam parametrelerle (TOC, DOC) kullanılan kimyasallar, zaman ve maliyet açısından ayrıntılı bir karşılaştırılması yapılmalıdır. Bu şekilde çevreye verilen atık miktarındaki, yatırım ve işletme maliyetindeki ve analiz için harcanan zamandaki azalma net bir şekilde ortaya konabilir. Bunun yanı sıra aktif maddelerin tek tek analizleri için kullanılan HPLC, GC ve MS gibi cihazlarla yapılan ölçümlerle de karşılaştırma yapılabilir.

KAYNAKLAR

Aaron, J.J. ve Oturan, M.A., 2001, New photochemical and electrochemical methods for the degradation of pesticides in aqueous media, *Environmental Applications*, *Turk J. Chem*, 25, 509-520.

Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., 2005, Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 254, 165-171.

Akgün, T., 1999, *Adsorpsiyon teknikleriyle tekstil atıksularının renklerinin giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aksu, Z. ve Gönen, F., 2004, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, 39 (5), 599-613.

Aksu, Z. ve Kabasakal, E., 2004, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 35, 223-240.

Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A., 2002, Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity, *Water Research*, 36, 2869 – 2877.

Andreozzi, R., Campanella, L., Frayse, B., Garric, J., Gonnella, A., Lo Giudice, R., Marota, R., Pinto, G., Pollio, A., 2004, Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals, *Water Science and Technology*, 50 (5), 23-28.

APHA-AWWA-WEF, 1995, *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Edition, New York.

Arbeitskreis der Professoren für Regelungstechnik, 1997, *Messtechnik in der Versorgungstechnik-online*, Springer-Verlag, Berlin, 3-540-61196-7.

Bayer AG, 2002, Lewatit VP OC 1163 Teknik Broşürü.

Belfroid, A.C., Van Drunen, M., Beek, M.A., Schrap, S. M., Van Gestel, C.A.M., Van Hattum, B., 1998, Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems, *The Science of the Total Environment*, 222, 167 – 183.

Bendz, D., Paxeus, N.A., Ginn, T.R., Loge, F.J., 2005, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden, *Journal of Hazardous Materials*, 122, 195 – 204.

Brinkmann, T., 2000, Was ist drin im Wasser? Summenparameter in der Wasserchemie, ungewußt, *Die Zeitschrift für Angewandtes Nichtwissen*, 8.

Buser, R.H., Müller, M.D., Theobald, N., 1998, Occurrence of the pharmaceutical drug clofibrac acid and the herbicide mecoprop in various Swiss Lakes and in the North Sea, *Environmental Science and Technology*, 32 (1), 188–192.

Cessna, A.C., Eliot, J.A., Tollefson, L., Nicholaichuk, W., 2001, Herbicide and nutrient transport from an irrigation district into the South Saskatchewan River, *Journal of Environmental Quality*, 30, 1796 – 1807.

Chang, E.E., Chang, P.C., Lin, T.F., 1998, Development of surrogate organic contaminant parameters for source water quality standards in Taiwan, ROC, *Chemosphere*, 37 (4), 593 – 606.

Chen, J.P., Wang, L., 2004, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere*, 54, 397-404.

Christiadi–Mangkuseputro, A., Matsche, N., Stumwöhler, K., Anwendungsmöglichkeiten von UV-Messungen zur Erfassung von Abwasserinhaltsstoffen, *Wiener Mitteilungen*, 127, 11–124.

Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004, Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment : investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration, *Water Research*, 38 (24) 947–954.

Çakmak, M.E., 2006, Adsorpsiyon teorisi [online], Cornell University, <http://www.people.cornell.edu/pages/mec68/files/adsor.pdf> [Ziyaret tarihi: 02 Mart 2006].

Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., 1998, Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste, *Water Research*, 32(4), 1169-1177.

Daughton, C. G. ve Ternes, T. A., 1999, Pharmaceuticals and personal care products in the environment : Agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives Supplements*, 107 (56), 907 – 938..

Delen, N., Durmuşoğlu, E., Günçan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2005, Türkiye’de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları, *Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongresi*, 3 – 7 Ocak 2005, Ankara, Ankara: Milli Kütüphane, 1 – 21.

Demircan, Z., 2001, *Adsorpsiyon kolonlarında “break-through” eğrilerinin sayısal çözüm teknikleri ile tahmin edilmesi. Manyetik olarak stabilize edilmiş akışkan yataklardaki uygulamalar ve deneysel veriler ile karşılaştırılması: ağır metal iyonlarının sorpsiyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Dietrich, D. R., Webb, S. F., Petry, T., 2002, Hot spot pollutants : pharmaceuticals in the environment, *Toxicology Letters*, 131, 1–3.

Dikmen, B., 2001, *Ulubat Gölü ve gölü besleyen su kaynaklarında organoklorlu pestisit kirliliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

DIN 38404-C3, 2003, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)- Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung; Spektraler Absorptionskoeffizient (C3)*, Beuth Verlag, Berlin.

DIN EN ISO 8467, 1995, *Wasserbeschaffenheit, Bestimmung des Permanganat-Index*, Beuth Verlag, Berlin.

Doll, T. E., Frimmel, F.H., 2003, Fate of pharmaceuticals—photodegradation by simulated solar UV-light, *Chemosphere*, 52 (10), 1757–1769.

Drillia, P., Stamatelatos, K., Lyberatos, G., 2005, Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices, *Chemosphere*, 60, 1034 – 1044.

EEA, 2003, Europe’s environment: the third assesment –chapter 8– water [online], European Environment Agency, http://reports.eea.eu.int/environmental_assesment_report_2003_10/Chapter8 [Ziyaret Tarihi: 11 Mayıs 2005].

Ersoy, D., 1995, *Aktif karbon adsorpsiyonu ile kağıt endüstrisi atıksuyundan renk ve KOİ giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

EXTOXNET - Extension Toxicology Network, 1996, , *Pesticide Information Profiles* [online], Oregon State University, <http://extoxnet.orst.edu/pips/ghindex.html> [Ziyaret tarihi: 25 Ekim 2005]

Farre, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M., Barcelo, D., 2001, Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography – mass spectrometry : methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*., *J. Chromatogr. A*, 938, 187 – 197.

Fleischmann, N., 2000, Messtechnik und Automatisierung: von der Messung zur Information,, *Wiener Mitteilungen*, 161, 41-70.

Frimmel, F.H., 1993, *Wasserchemie für Ingenieure*, DVGW Deutscher Verein des Gas – und Wasserfaches, Wasserchemie für Ingenieure. Oldenbourg Verlag, München, 3-486-26307-02.

Frimmel, F.H., Assenmacher, M., Sörensen, M., Abbt-Braun, G., Gräbe, G., 1999, Removal of hydrophilic pollutants from water with organic adsorption polymers – part I. adsorption behaviour of selected model compounds, *Chemical Engineering and Processing*, 38, 601 – 610.

Frimmel, F.H., Assenmacher, M., Kumke, M.U., Specht, C., Abbt-Braun, G., Gräbe, G., 2001, Removal of hydrophilic compounds from water with organic polymers – part II : adsorption behavior of industrial wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 41, 731 – 736.

Frimmel, F.H., Kumke, M.U., 1999, Optische Parameter zur Stoffcharakterisierung vom Trinkwasser bis zum Abwasser, *Wiener Mitteilungen*, 156, 1-24.

Fröser, G., Köhler, St., 1995, Verwendung von Summenparametern zur Regelung von Belebungsbecken, *Wiener Mitteilungen*, 127, N1–N15.

Fuhrer, G.J., Gilliom, R.J., Hamiltom, P.A., Morace, J.L., Nowell, L.H., Rinella, J.F., Stoner, J.D., Wentz, D.A., 1999, *The quality of our nation's waters-nutrients and pesticides* [online], US Geological Survey Circular 1225; 82, <http://water.usgs.gov/pubs/csrc/circ1225/> [Ziyaret tarihi : 21 Ocak 2005].

Garcia, A., Ferreira, L., Leitao, A., Rodrigues, A., 1999, Binary adsorption of phenol and m-cresol mixtures onto a polymeric adsorbent, *Adsorption*, 5, 359-368.

Gerecke, A.C., Schaerer, M., Singer, H.P., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Saegesser, M., Ochsenein, U., Popow, G., 2002, Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through wastewater treatment plants – current situation and reduction potential, *Chemosphere*, 48, 307 – 315.

Giles, C.H., Mac Ewan, T.H., Nakhwa, S.H., Smith, D., 1960, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids, *J Chem Soc*, 786, 3973-3993.

Gilliom, R.J., Barbash, J.E., Kolpin, D.W., Larson, S.J., 1999, Testing water quality for pesticide pollution, *Environmental Science and Technology*, 33(7), 164A-169A.

Gilliom, R. J., 2001, Pesticides in the hydrologic system – what do we know and what's next?, *Hydrological Processes*, 15, 3197 – 3201.

Goodmann Gilman, A., Rall, T.W., Nies, A.S., Taylor, P., 1990, *Goodmann ve Gilmans The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 8th Edition, Pergamon Pres, New York, 0-08-040296-8.

Grabinska-Sota, E., Wisniowska, E., Kalka, J., 2003, Toxicity of selected synthetic auxines–2,4-D and MCPA derivates to broad-leaved and cereal plants, *Crop Protection*, 22, 355 – 360.

Gündüz, T., 1993, *Kantitatif Analiz Ders Kitabı*, Bilge Yayıncılık, Ankara.

Haeck, M., Nowack, G., Ueberbach, O., 1999, UV-Extinktionsmessung zur Überwachung und Optimierung von Abwasserleitung und Abwasserreinigung, *Wiener Mitteilungen*, 156, 25 – 48.

Haeck, M., 2002, Kontinuierliche Messverfahren in der Abwasser – Kanalisation, *Ultrapure*, 6, 32-36.

Halling – Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H.C., Jorgensen, S.E., 1998, Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – a review, *Chemosphere*, 36(29), 357 – 393.

Halling - Sorensen, B., 2000, Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming, *Chemosphere*, 40(7), 731 – 739.

Heberer, T., Dünnbier, U., Reilich, C. ve Stan, H.-J., 1997, Detection of drugs and drug metabolites in groundwater samples of a drinking water treatment plant, *Fresenius Envir. Bull*, 6, 438 – 443.

Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K., Stan, H.-J., 1998, Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: Drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and groundwater, *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, 26(5), 272 – 278.

Heberer, T., 2002, Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data, *Toxicology Letters*, 131, 5–17.

Heberer, T., 2002a, Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water, *Journal of Hydrology*, 266, 175 – 189.

Heijman, S. G. J., Van Paassen, A. M., Van der Meer, R. ve Hopman, W. G. J., 1999, Adsorptive removal of natural organic matter during drinking water treatment, *Water Science and Technology*, 40 (9), 183 - 190.

Herzner, I., 1993, *Untersuchung des spektralen Schwaechungskoeffizient als Summenparameter*, Yüksek Lisans Tezi, Duesseldorf.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K., 1999, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment, *The Science of the Total Environment*, 225, 109 -118.

Ho, Y..S., Porter, J.F., McKay, G., 2002, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions on to peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air and Soil Pollution*, 141, 1-33.

Holm, J.V., Rügge, K., Bjerg, P.L. ve Christensen, T.H., 1995, Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grinsted, Denmark), *Environmental Science and Technology*, 29(5), 1415- 1420.

Hufschmidt, D., Hidalgo, M. C., Scheffler, D., Bahnemann, D., 2004, Übersicht über photokatalytische Verfahren zur Aufbereitung hochreiner Wässer, *Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004*, 13 – 14 Eylül 2004, Bremen, Bremen: Das IUUV, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB “SuPER”, C-109.

Information Ventures, 1995, *Pesticide Fact Sheets* [online], Information Ventures Inc, <http://infoventures.com/e-hlth/> [Ziyaret tarihi: 26 Ekim 2005].

Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N., 2005, Pharmaceuticals: a threat to drinking water?, *TRENDS in Biotechnology*, 23 (4), 163-167.

Jones, O.A.H., Voulvoulis, N., Lester, J.N., 2002, Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals, *Water Research*, 36, 5013–5022.

Jorgensen, S.E. ve Halling-Sorensen, B., 2000, Drugs in the environment, *Chemosphere*, 40, 691 – 699.

Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., Mc Ardell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H., 2005, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Research*, 39(14), 3139-3152.

Jux, U., Baginski, R.M., Arnold, H.-G., Krönke, M., Seng, P.N., 2002, Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings, *International Journal Hygiene Environmental Health*, 205, 393-398.

Kamrin, M.A., 2000, *Pesticide Profiles / Toxicity, Environmental Impact and Fate*, CRC Pres LLC, New York, 0-8493-2179-4.

Kann-Dehn, T., 1995, Anwendung neuer Analyseverfahren aus ökologischer und ökonomischer Sicht am Beispiel der UV-Extinktionsmessung, *Wiener Mitteilungen*, 127, L1-L18.

Kaya, Y., 2002, *Su arıtımında kullanılan iyon değiştiricilerin bazı metal iyonlarıyla kirlenmesinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Keçeli, G, 2004, *Sezyum ve stronsiyum iyonlarının toprak üzerinde adsorpsiyonunun kinetiği ve termodinamiği*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kenkel, J., 2000, *A primer quality in the analytical laboratory*, CRC Pres LLC, Florida, 1-556-70516-9.

Khan, E. Suffet, I.M.H., Levine, B., Madireddi, K., Babcock, R.W.Jr., Stenstrom, M.K., 1996, Evaluation of Natral Organic Matter Removal by TOC, DOC, UV₂₅₄, BDOC and Ultimate Soluble BOD at a water reuse pilot plant, *Abstracts of the Natural Organic Matter Workshop*, Poitiers, France, 18-19 Eylül 1996 Poitiers, 1-5.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000 : A national reconnaissance, *Environmental Science Technology*, 36, 1202 – 1211.

Kölle, W., 2001, *Wasseranalysen – richtig beurteilt, Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe, Grenzwerte nach Trinkwasserverordnung und EU-Trinkwasserrichtlinie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 3-527-30169-0.

Kümmel, R., 1990, *Umweltchemie – Eine Einführung*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 3-342-00313-8.

Kümmerer, K., Steger-Hartmann, T., Meyer, M., 1997, Biodegradability of the anti-tumor agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage, *Water Research*, 31(11), 2705 – 2710.

Kümmerer, K., 2001, Drugs in the environment : emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review, *Chemosphere*, 45, 957 – 969.

Kümmerer, K., 2002, *Introduction : Pharmaceuticals in the environment- Chapter 1; Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) as environmental pollutants*, EPA [online], United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/esd/chemistry/pharma/kummer/intro.pdf> [Ziyaret Tarihi : 7 Kasım 2005].

Kümmerer, K., 2003, Significance of antibiotics in the environment, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52, 5-7.

Lagana A., Acaloni, A., De Lava, I., Faberi, A., Fago, G., Marino, A., 2002, Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters, *Analytica Chimica Acta*, 462, 187 – 298.

Laville, N., Ait-Aissa, S., Gomez, E., Casellas, C., Porcher, J.M., 2004, Effects of human pharmaceuticals on cytotoxicity, EROD activity and ROS production in fish hepatocytes, *Toxicology*, 196, 41-55.

Loos, R., Gahr, A., Weil, L., Niessner, R., 1999, Anwendung des Adsorberpolymers Lewatit EP63 zur Trinkwasseraufbereitung im Vergleich zur Aktivkohle, *Vom Wasser*, 92, 117 – 135.

Löffler, J., Reincke, H., De Vries, R., 1995, Erfassung von Belastungsprofilen durch kontinuierliche SAK-Messungen im Rahmen des Informationnetzes Elbesanierung (INES-MESSKONZEPTION), *Wiener Mitteilungen*, 127, H1-H14.

Lyko, S., Wintgens, T., Melin, T., 2004, Möglichkeiten der Membranbioreaktor – Technologie hinsichtlich der Eliminierung endokrin wirksamer Substanzen aus Abwasser, *Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004*, 13 – 14 Eylül 2004 Bremen, Bremen : Das IUUV, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB “SuPER”, C–53.

Macri, A., Staza, A.V., Dojmi di Delupis, G., 1988, Acute toxicity of furazolidone on *Artemia Salina*, *Daphnia Magna* and *Culex pipiens molestus* larvae, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 16, 90 -94.

Manjubhashini, A.B., Raman, G.K., Suresh Kumar, A., Chiranjeevi P., 2003, A simple spectrophotometric technique for the determination of carbaryl pesticides in various environments, *Talanta*, 59, 1015 – 1019.

Matsche, N. ve Stumwöhler K., 1996, UV Absorption as control parameter for biological treatment plants, *Water Science and Technology*, 33 (12), 211 – 218.

McKay, G., 1996, *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*, CRC Pres, USA, 0-8493-6920-7.

Mersmann, P., Scheytt, T., Heberer, T., 2002, Säulenversuche zum Transportverhalten von Arzneimittelwirkstoffen in der wassergesättigten Zone, *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, 30 (5-6), 275-284.

Mersmann, P., 2003, *Transport und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und –ungesättigten Zone*, Doktorarbeit, Tezi, Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin.

Meyer, H.-W., Fintelmann, D., Meyer, D., 1984, Abwasseranalytik – Chemische und Biologische Verfahren, Laboranalysen und On-Line Messungen, Laborausüstung, Kosten, Perspektiven, *İ.T.Ü. 4. Endüstriyel Kirletim Sempozyumu*, 26 – 28 Eylül 1994 İstanbul, 405-411.

Mielcke, J., Ried, A., Kampmann, M., 2004, Ozonung und kombinierte Oxidationsverfahren – Techniken zur Eliminierung von Pharmaka in Abwässern, *Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004*, 13 – 14 Eylül 2004 Bremen, Bremen: Das IUUV, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB “SuPER”, C–95.

Moser, D., Kreuzinger, N., 1995, Summenparameter in der Abwassertechnik – eine kritische Betrachtung, *Wiener Mitteilungen*, 127, B1-B45.

Mrkva, M., 1983, Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters, *Water Research*, 17, 231 – 235.

Müller K., Bach, M., Hartmann, H., Spitteller, M., Frede, H.-G., 2002, Point- and nonpoint-source pesticide contamination in the Zwester Ohm Catchment, Germany, *Journal of Environmental Quality*, 31, 309 – 318.

Nowack G. ve Ueberbach, O., 1995, Die kontinuierliche SAK – Messung– Aussagekraft, statistische Sicherheit und Anwendungen, *Wiener Mitteilungen*, 127, F1- F31.

NPIC - National Pesticide Information Center, 2005, *Information Fact Sheets* [online], Oregon State University, <http://npic.orst.edu/npicfact.htm> [Ziyaret tarihi: 25 Ekim 2005].

PMEP - Pesticide Management Education Program, 1993, EXTTOXNET, *Extension Toxicology Network, Pesticide Information Profiles* [online], Cornell University, <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/exttoxnet/> [Ziyaret tarihi: 25 Ekim 2005].

Porter, W.P., Jaeger, J.W., Carlson, IH, 1999, Endocrine, immune and behavioral effects of aldicarb(carbamate), atrazine(triazine), and nitrate(fertilizer) mixtures at groundwater concentrations, *Toxicology and Industrial Health*, 15, 133 – 150.

Potera, C., 2000, Drugged drinking water, *Environmental Health Perspectives*, 108(10), 446.

Preuss, G., Willme, U., Zullei-Seibert, 2001, Verhalten ausgewählter Arzneimittel bei der künstlichen Grundwasseranreicherung – Eliminierung und Effekte auf die mikrobielle Besiedlung, *Acta hydrochim. Hydrobiol.*, 29(5), 269-277.

Reddersen, K., Heberer, T., Dünnbier, U., 2002, Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water, *Chemosphere*, 49, 539 – 544.

Reinthalder, F.F., Posch, J., Feierl, G., Wust, G., Haas, D., Rueckenbauer, G., Masher, F., Marth, E., 2003, Antibiotic resistance of E-coli in sewage and sludge, *Water Research*, 37, 1685 – 1690.

Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I., 2001, Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany, *Journal of Chromatography A*, 938(1-2), 199-210.

Salehi, F., Gallenkemper, M., Melin, T., 2004, Entfernung von Spurenschadstoffen aus Abwasser mittels Nanofiltration am Beispiel Endokrin wirksamer Substanzen, *Bremer Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik 2004*, 13 – 14 Eylül 2004 Bremen, Bremen: Das IUW, Universität Bremen und die GVC/DECHEMA FB “SuPER”, C-83.

Samsunlu, A., 1999, *Çevre Mühendisliği Kimyası*, SAM-ÇEVRE Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul, 975-94764-1-X.

Scheytt, T., Heberer, T., Stan, H.-J., 2000, Vorkommen und Verhalten von Arzneimittelwirkstoffen im Grundwasser, *Schriftenreihe Wasserforschung*, 6, 13–22.

Schroer, W., Kottmann, U., Hiller, G., 1999, Überlegung zur SAK-geführten dynamischen simulation von Kanalnetzen, *Wiener Mitteilungen*, 156, 85-98.

Schwister, K. ve Achterath, J., 1995, Statistische Betrachtungen zur Analytik von ausgewählten Abwasserinhaltsstoffen, *Wiener Mitteilungen*, 127, E1-E19.

Seyfried, C.F., Wiebusch, 1995, Vergleichende Untersuchungen des SAK zum CSB auf der Versuchsanlage Hannover – Gümmerwald, *Wiener Mitteilungen*, 127, J1–J19.

Silverstein, M., Bassler, G.C., Terence, C. M., 1991, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, USA, 0-471-63404-2.

Singh, D., 2000, Co-solvent effects on the adsorption of carbofuran by two indian soils, *Pesticide Management Science*, 56, 195-201.

Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Nieman, T. A., 1998, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th Edition, Harcourt Brace & Company, Florida, 975-556-041-6.

Sontheimer, H., Frick, B.R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G., 1985, *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 3-922671-11-X.

Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A., Martinez, I., 2002, Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC, *Water Research*, 36, 599-608.

Sperling, F., Konzept zur Erhöhung der Wirksamkeit der Mischwasserbehandlung, *Wiener Mitteilungen*, 156, 99-110.

Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004, Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant, *Science of the Total Environment*, 329, 99-113.

Stamatelatos, K., Frouda, C., Fountoulakis, M.S., Drillia, P., Kornaros, M., Lyberatos, G., 2003, *Water Science and Technology: Water Supply*, 3 (4), 131-137.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.-D., Rodrigues, S.V., Baumann, W., Polar drug residues in sewage and natural waters in the State of Rio de Janeiro, Brazil, *Science Total Environment*, 225, 135–141.

Stumwöhrer, K., Matsche, N., 1999, Einsatz der SAK-Messung zur Beurteilung unterschiedlicher Abwasserbehandlungsverfahren, *Wiener Mitteilungen*, 156, 111-130.

Stumwöhner, K., Matsche, N., Winkler, S., 2003, Influence of changes of the wastewater composition on the applicability of UV-absorption measurements at combined sewer overflows, *Water Science and Technology*, 47 (2), 73-78.

Şeremet, Ö., 2002, *Biyolojik olarak arıtılmış tekstil endüstrisi atıksularının ozonlama ve granüler aktif karbon adsorpsiyonu ile ileri arıtılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ternes, T.A., 1998, Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers, *Water Research*, 32(11), 3245–3260.

Thomas, O., Theraulaz, F., Agnel, C., Suryani, S., 1996, Advanced UV examination of wastewater, *Environmental Technology*, 17, 251-261.

Tien, C., 1994, *Adsorption calculations and modeling*, Butterworth-Heinemann, USA, 0-7506-9121-2.

Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003, Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters, *Environmental Science and Technology*, 37 (6), 1061-1068.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 1981, Band 6, *Umweltschutz und Arbeitssicherheit*, Verlag Chemie GmbH, D-6940, Weinheim, 3-527-20006-1.

U.S. EPA, 2001, *The incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in food quality protection act (FQPA) drinking water assessments* [online], United States Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/oppfod01/trac/science/water_treatment_bak.pdf [Ziyaret tarihi: 28 Ekim 2005].

U.S. EPA, 2004, *Prevention, pesticides and toxic substances (7508C)* [online], United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/REDS/factsheets/> [Ziyaret tarihi: 26 Ekim 2005].

U.S.EPA, 2005, *Pesticides*, [online], United States Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm> [Ziyaret tarihi: 27 Ekim 2005].

U.S. EPA, 2005a, *Groundwater and drinking water – consumer factsheet on: 2,4-D* [online], United States Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/24-d.html [Ziyaret tarihi: 25 Ekim 2005].

Ün, Z.B., 2000, *Su ortamında organik kimyasalların davranışlarının belirlenmesi ve reaksiyonlarının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Van Loon, W. G. ve Duffy, S. J., 2005, *Environmental Chemistry A Global Perspective*, Oxford University Press, UK, 0-19-927499-1.

Vergili, İ., 2000, *İyon değiştiricilerle su arıtımında sık rastlanan sorunlar ve çözüm araştırmaları*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Vogna, D., Marotta, R., Andreozzi, R., Napolitano, A., d'Ischia, M., 2004, Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine, *Chemosphere*, 54, 497-505.

Vuorio, E., Vahala, R., Rintala, J., Laukkanen, R., 1998, The evaluation of drinking water treatment performed with HPSEC, *Environment International*, 24 (5/6), 617-623.

Wang, C-H., Lee, S-E., 1997, evaluation of granular activated carbon adsorber design criteria for removal of organics based on pilot and small-scale studies, *Water Science and Technology*, 35 (7), 227 – 234.

wasser-wissen.de, *Das Internetportal für Wasser und Abwasser* [online], Institut für Umweltverfahrenstechnik–Universität Bremen, <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/m/medikamente.htm> [Ziyaret Tarihi: 5 Kasım 2005].

Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., Schmidt, R., Stachel, B., Von Tümpling, W., Wanke, A., 2004, Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries, *Chemosphere*, 57, 107-126.

Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B., Kusk, K.O., 2000, Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*, *Chemosphere*, 40, 723 – 730.

Yazgan, M. S., 1997, Türkiye’de pestisit kirliliği, *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II*, 22-23 Mayıs 1997 Gebze, 571-577.

Zeren, O., 1997, Türkiye’de Pestisit Kullanımının Boyutları ve Çevre Kirliliğine Etkileri, *Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II*, 22-23 Mayıs 1997 Gebze, 555-560.

Ziegler, H., 2001, *Untersuchungen zur nachhaltigen Wirkung der Uferfiltration im Wasserkreislauf Berlin*, Doktora Tezi, TU-Berlin Fakultaet Prozesswissenschaften.

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., 2000, Presence of therapeutic drugs in the environment, *The Lancet*, 355, 1789 – 1790.

Zuccato, E., Castiglioni, S., Fanelli, R., 2005, Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials*, 122, 205 -209.

Zwiener, C. and Frimmel, F.H., 2000, Oxidative treatment of pharmaceuticals in water, *Water Research*, 34(6), 1881-1885.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında İstanbul’da doğdu. İlköğrenimini 1985 yılında Yeşilköy Şehit Pilot Muzaffer Erdönmez İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimini 1992 yılında Cağaloğlu Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1992 yılında lisans eğitimine başladığı İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 1996 yılında mezun oldu. 1997 yılında İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans programına başladı. 1998 Aralık ayında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2000 yılında “İyon Değiştiricilerle Su Arıtımında Sık Rastlanan Sorunlar ve Çözüm Araştırmaları” başlıklı Yüksek Lisans tezini tamamlayarak mezun oldu. 2000 yılında aynı anabilim dalında Doktora eğitimine başladı.

Araştırma Görevlisi olarak; Çevre Kimyası, Temel İşlemler, Suların Arıtılması, Atıksuların Arıtılması ve Su Temini derslerinde uygulama, proje ve laboratuvar çalışmalarını yürüttü.