

**YERFISTIĞI KABUĞUNUN LİNDAN VE
METABOLİTLERİNİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
GİDERİLMESİNDE KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

HÜDAVERDİ ARSLAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
KASIM - 2009**

**YERFISTIĞI KABUĞUNUN LİNDAN VE METABOLİTLERİNİN
SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİLMESİNDE KULLANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

HÜDAVERDİ ARSLAN

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**


**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**


DOKTORA TEZİ


**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Halil KUMBUR**

**MERSİN
KASIM – 2009**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği (oy çokluğu) ile Doktora Tezi olarak kabul ediyoruz.


Tez Danışmanı
Prof. Dr. Halil KUMBUR


Jüri Üyesi
Prof. Dr. Özden BAŞTÜRK


Jüri Üyesi
Doç. Dr. Savaş ŞENER


Jüri Üyesi
Prof. Dr. Ahmet YÜCEER


Jüri Üyesi
Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2010 tarih ve 2010.02/44 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada lindan ve metabolitleri 1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen sulu çözeltiden adsorpsiyon işlemi ile giderimi çalışılmıştır. Çalışmada adsorbent olarak yerfıstığı kabukları kullanılmış ve temas süresi, pH, sıcaklık, çalkalama hızı, pestisit derişimi ve adsorbent dozunun adsorpsiyon üzerindeki etkinlikleri araştırılmıştır. Çalışmada adsorbentin aktivasyonu yapılmış ve optimum şartlarda adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş, adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş, kinetik çalışmalar ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi ile adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha iyi uyum sağlamakta olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon hızlarının yalancı ikinci dereceden hız modeli ile açıklanmıştır. Fıstık kabuğu ile lindan adsorpsiyon verilerinde Gibbs serbest enerjilerinin negatif değerlerde bulunması; adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, tespit edilen entalpi değişimlerinin negatif saptanması sistemin ekzotermik olduğunu ve entropi değişimlerinin negatif olması ise adsorpsiyon süresince katı-çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Yerfıstığı kabuğu, lindan, adsorpsiyon, izoterm, kinetik.

ABSTRACT

In this study, removal of the lindan in their aqueous solutions with adsorption method was investigated. In the study, peanut shell was used as an adsorbent and effects of some parameters like contact time, pH, temperature, agitation speed, initial pesticide concentration and adsorbent concentration on adsorption were studied. In this study, effect of some activation methods on adsorption capacities of adsorbents were also determined, adsorption isotherms were formed, adsorption mechanism was explained with kinetic studies and thermodynamic parameters.

The adsorption isotherms of was evaluated by Freundlich adsorption isotherm. Kinetics of both adsorption processes was best defined by pseudo-second order adsorption kinetic model. The negative values have indicated that adsorption proceeds spontaneously.

Keywords: Peanut shell, lindan, adsorption, isotherm, kinetic.

TEŐEKKÖR

Çalıőmalarıma sağladığı katkı ve verdiği destek için öncelikle tez danıőmanım Sayın Prof. Dr. Halil KUMBUR' a, çalıőmalarımı yakından takip eden, yönlendiren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen komite üyelerim Sayın Prof. Dr. Özden BAŐTÖRK ve Sayın Doç. Dr. Savaş ŞENER' e teőekkürlerimi sunarım.

Bu yoğun dönemimde bana özverili ve anlayıőlı davranan, sevgili eőim Cennet ARSLAN' a, varlığıyla tüm zorlukları unutturan canım oğlum Kerem'e ve çalıőmalarım süresince beni her zaman destekleyen anneme ve babama sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	6
2.1. PESTİSİTLER.....	6
2.1.1. Pestisitlerin Tanımı ve Tariçesi	6
2.1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	10
2.1.2.1. Doğal organik pestisitler	11
2.1.2.2. Anorganik pestisitler	11
2.1.2.3. Sentetik organik pestisitler.....	11
2.1.3. Dünyada Pestisit Kullanımı	12
2.1.4. Avrupa Birliğinde Pestisit Politikası.....	13
2.1.5. Türkiye’de Pestisit Kullanımı	13
2.1.6. Pestisit Kullanımının Avantajları.....	14
2.1.7. Pestisit Kullanımının Dezavantajları	14
2.1.8. Pestisitlerin Sulara Karışması	15
2.1.9. Pestisitlerin Sulara Etkileri	28
2.1.10. Kullanılan Pestisitlerin Özellikleri.....	32
2.1.11. Kullanılan Pestisitlerin Analiz Yöntemi	35
2.2. ADSORPSİYON.....	40
2.2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri ve Tipleri.....	41
2.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	43
2.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	43
2.2.1.3. İyonik adsorpsiyon.....	45

2.2.1.4. Adsorpsiyon mekanizmaları	45
2.2.1.5. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	46
2.2.2. Adsorpsiyon Sıcaklığı	47
2.2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği	48
2.2.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi	50
2.2.4.1. Langmuir modeli	51
2.2.4.2. Freundlich modeli	55
2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği	57
2.2.5.1. Sınır tabakası difüzyonu	58
2.2.5.2. Parçacık içi difüzyon modeli	58
2.2.5.3. Yalancı birinci derece kinetik model	59
2.2.5.4. Yalancı ikinci derece kinetik model	60
2.2.6. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler	60
2.2.7. Adsorpsiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar	61
2.2.8. Adsorbent Maddeler	71
3. MATERYAL ve METOT	73
3.1. ADSORBENT MADDE	73
3.1.1. Adsorbent Maddeye Uygulanan Ön İşlemler	73
3.2. STOK PESTİSİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI	73
3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ	74
3.3.1. Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Analiz Koşullarının Bulunması	74
3.3.2. Pestisit Standartlarının Hazırlanması ve Pestisitlerin Analizi	75
3.3.3. SPME Yöntemi Çalışma Şartlarının Tespiti	76
3.3.4. Deneyin Yapılışı	78
3.4. SPME İLE KALİBRASYON EĞRİLERİNİN ÇIKARILMASI	78
3.4.1. Lindanın Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	78
3.4.2. Lindanın Metabolitlerinden 1.2.3-Triklorbenzenin Kalibrasyon Eğrisinin Belirlenmesi	79
3.4.3. Lindanın Metabolitlerinden 1.2.4-Triklorbenzenin Kalibrasyon Eğrisi Belirlenmesi	80
3.5. ADSORBENTLERİN AKTİVASYONU	81
3.5.1. Asit Aktivasyonu	81
3.5.2. Baz Aktivasyonu	82
3.5.3. Isıl İşlem Aktivasyonu	82

3.6 LİNDAN VE METABOLİTLERİNİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	82
3.6.1. Temas Süresinin Etkisi	82
3.6.2. Başlangıç pH Değerlerinin Etkisi	83
3.6.3. Sıcaklığın Etkisi	83
3.6.4. Çalkalama Hızının Etkisi	83
3.6.5. Başlangıç Pestisit Derişiminin Etkisi.....	84
3.6.6. Adsorbent Derişiminin Etkisi	84
3.7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	84
3.8. DESORPSİYON ÇALIŞMALARI.....	84
3.9. ADSORPSİYON MEKANİZMASININ BELİRLENMESİ	85
3.9.1. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	85
3.9.2. Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeller ...	85
3.10. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	86
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	87
4.1. YERFISTIĞI KABUĞUNUN ADSORBENT OLARAK KULLANIMI İLE SULU ÇÖZELTİDEN LİNDAN VE METABOLİTLERİNİN GİDERİMİ	87
4.1.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi	87
4.1.1.1. Temas süresinin etkisi.....	87
4.1.1.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisi	91
4.1.1.3. Sıcaklığın etkisi.....	92
4.1.1.4. Çalkalama hızının etkisi.....	94
4.1.1.5. Başlangıç pestisit derişiminin etkisi.....	96
4.1.1.6. Adsorbent dozunun etkisi.....	98
4.1.2. Aktivasyon İşlemlerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin Saptanması	100
4.1.3. Adsorpsiyon İzotermi	101
4.1.3.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri	106
4.1.4. Desorpsiyon Çalışması.....	113
4.2. ADSORPSİYON MEKANİZMALARININ AÇIKLANMASI	115
4.2.1. Film Difüzyon Modeli	115
4.2.2. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	115
4.2.3. Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece Kinetik Modelleri ..	118

4.3. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ	123
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	129
KAYNAKLAR.....	134

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Yerfıstığı kabuğu ile lıdan adsorpsiyonu denge değerleri.....	103
Çizelge 4.2. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonu denge değerleri.....	104
Çizelge 4.3. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonu denge değerleri.....	104
Çizelge 4.4. Yerfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Langmiur izoterm sabitleri	109
Çizelge 4.5. Yerfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Freundlich izoterm sabitleri.....	109
Çizelge 4.6. Lindan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon modeli hız katsayı değerleri.....	116
Çizelge 4.7. Yerfıstığı kabuğu ile lıdan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonu yalancı birinci derece hız katsayı değerleri.....	120
Çizelge 4.8. Yerfıstığı kabuğu ile lıdan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonu yalancı ikinci derece hız katsayı değerleri.....	121
Çizelge 4.9. Lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) farklı sıcaklıkta adsorpsiyonunda hesaplanan termodinamik değerleri	127

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Lindanın (γ -HCH) yapısal formülü..... 33
Şekil 2.2.	1.2.4-triklorbenzen' in yapısal formülü 34
Şekil 2.3.	1.2.3-triklorbenzen' in yapısal formülü 35
Şekil 2.4.	Adsorpsiyon izotermi..... 41
Şekil 3.1.	SPME analiz şeması..... 77
Şekil 3.2	SPME ile elde edilen lindanın kalibrasyon grafiği 79
Şekil 3.3	SPME ile elde edilen lindanın metabolitlerinden 1.2.3- triklorbenzenin kalibrasyon grafiği 80
Şekil 3.4.	SPME ile elde edilen lindanın metabolitlerinden 1.2.4- triklorbenzenin kalibrasyon grafiği 81
Şekil 4.1.	Yerfıstığı kabuğunun lindan adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi 88
Şekil 4.2	Yerfıstığı kabuğunun 1.2.3-triklorbezen adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi 89
Şekil 4.3	Yerfıstığı kabuğunun 1.2.4-triklorbezen adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi 90
Şekil 4.4	Yerfıstığı kabukları ile lindan ve metabolitlerinin farklı pH aralığında giderim verimlerinin karşılaştırılması 91
Şekil 4.5.	Yerfıstığı kabukları ile lindan ve metabolitlerinin adsorpsiyonunda sıcaklık değişimlerinin giderim verimlerinin karşılaştırılması 93
Şekil 4.6.	Yerfıstığı kabuğu ile lindan ve metabolitlerinin adsorpsiyonunda karıştırma hızının değerlendirilmesi 95
Şekil 4.7.	Yerfıstığı kabukları ile farklı başlangıç derişimlerindeki lindanın birim adsorbent başına giderilen miktarı 96
Şekil 4.8.	Yerfıstığı kabukları ile farklı başlangıç derişimlerindeki 1.2.3- triklorbenzenin birim adsorbent başına giderilen miktarı 97
Şekil 4.9.	Yerfıstığı kabukları ile farklı başlangıç derişimlerindeki 1.2.4- triklorbenzenin birim adsorbent başına giderilen miktarı 97
Şekil 4.10.	Seçilen pestisitlerden lindanın farklı adsorbent miktarlarında giderim veriminin tespit edilmesi çalışması..... 99
Şekil 4.11.	Aktivasyon işlemlerinin pestisit giderim verimi üzerine etkisinin belirlenmesi çalışması 101
Şekil 4.12.	Yerfıstığı kabukları ile lindan adsorpsiyonunda denge derişimlerine karşı dengede birim yerfıstığı kabuğu kütlelerinde adsorplanan lindan miktarları..... 102
Şekil 4.13.	Yerfıstığı kabukları ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda denge derişimlerine karşı dengede birim yerfıstığı kabuğu kütlelerinde adsorplanan 1.2.3-triklorbenzen miktarları 102
Şekil 4.14.	Yerfıstığı kabukları ile 1.2.4-triklorbenzen asorpsiyonunda denge derişimlerine karşı dengede birim yerfıstığı kabuğu kütlelerinde adsorplanan 1.2.4-triklorbenzen miktarları 103
Şekil 4.15.	Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda

	elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Langmiur adsorpsiyon izotermi	105
Şekil 4.16.	Yerfıstığı kabuğu ile lıdan adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Freundlich adsorpsiyon izotermi	106
Şekil 4.17.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Langmiur adsorpsiyon izotermi	106
Şekil 4.18.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	107
Şekil 4.19.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Langmiur adsorpsiyon izotermi	107
Şekil 4.20.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	108
Şekil 4.21.	Yerfıstığı kabuğununa adsorbe olan lıdanın desorpsiyon çalışması.....	113
Şekil 4.22.	Yerfıstığı kabukları ile lıdan adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model grafiği.....	115
Şekil 4.23.	Yerfıstığı kabukları ile 1.2.3-Triklorbenzen adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model grafiği	115
Şekil 4.24.	Yerfıstığı kabukları ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model grafiği	116
Şekil 4.25.	Yerfıstığı kabuğu ile lıdan adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik model grafiği.	117
Şekil 4.26.	Yerfıstığı kabuğu ile lıdan adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model grafiği	118
Şekil 4.27.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik model grafiği	118
Şekil 4.28.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model grafiği	119
Şekil 4.29.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik model grafiği	119
Şekil 4.30.	Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model grafiği	120
Şekil 4.31.	Yerfıstığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda lıdan adsorpsiyonunda $\ln q_e/C_e'$ ye karşı q_e grafiği.....	124
Şekil 4.32.	Yerfıstığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda lıdan adsorpsiyonunda $\ln K_o$ 'a karşı $1/T$ grafiği.....	124
Şekil 4.33.	Yerfıstığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln q_e/C_e'$ ye karşı q_e grafiği.....	125
Şekil 4.34.	Yerfıstığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln K_o$ 'a karşı $1/T$ grafiği	125

Şekil 4.35.	Yerfıstığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln q_e/C_e$ ' ye karşı q_e grafiği.....	126
Şekil 4.36.	Yerfıstığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln K_o$ 'a karşı $1/T$ grafiği	126

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

γ -BHC	Lindan
DDT	Diklorodifeniltrikloreten
DDE	Dichloro diphenyldichloro ethylene
HCH	Hexachlorocyclohexane
CF	carbofuran
MP	methyl parathion
2.4-DCP	2.4-diklorofenol
2.4.6-TCP	2.4.6-triklorofenol
SDBS	sodyum dodecylbenzene sulfonate
SA	seluloz asetat
T	triolein
OCP	Organoklorlu
OPP	Organofosforlu
THM	Trihalometanları
USGS	United States Geological Survey
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü
GC	Gaz Kromatografisi
μ ECD	Mikro elektron yakalama dedektörü
NPD	Azot fosfor dedektörü
SPME	Katı faz mikroekstraksiyon yöntemi
SPE	Kkatı faz ekstraksiyon yöntemi
LPME	Sıvı faz mikro ekstraksiyonu
PDMS	Polydimethylsiloxane
PDMS-DVB	Polydimethylsiloxane-divinylbenzene
CW-DVB	Carbowax-divinylbenzene
PPY	Polypyrrole polifosfat
ΔG	Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)
ΔH	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS	Entropi değişimi (kJ/mol K)
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
R	Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol-K)
K	Adsorpsiyon denge sabiti (L/mol)
K_o	Denge sabiti
C_o	Kirleticinin başlangıç derişimi (mg/L)
C_t	Her bir temas zamanında çözeltide kalan adsorbent derişimi (mg/L)
C_a	Adsorbent tarafından tutulan madde derişimi (mg/l)
C_e	Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimini (mg/L)
q_t	t zamanında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)
q_e	Adsorbentin birim kütlesinde adsorblanan madde miktarını(mg/g)
t	Zaman (sa)
m_s	Çözeltideki adsorbentin miktarı (mg)
V	Çözelti hacmi (mL),

a_L	Langmiur sabiti (L/mg),
K_L	Adsorbentin adsorptivitesine bağlı olan sabit (L/g),
Q_{max}	Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g)
R_L	Dağılma sabitini
K_F	Adsorbentin adsorplama kapasitesi,
n	Adsorpsiyon yoğunluğu
$1/n$	Adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)
k	Sınır tabaka difüzyon hız sabiti (saat ⁻¹).
k_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g.sa ^{1/2})
k_1	Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
k_2	Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.saat).
K_{ow}	Oktanolda çözünen mikanın suda çözünen madde miktarına oranı
GAC	Ticari granül aktif karbon
F-400	Ticari fiber aktif karbon
K	Termodinamik denge sabiti
R^2	Korelasyon katsayısı

1. GİRİŞ

Günümüzde temel ekolojik sıkıntılarının en önemli kaynağı, insan nüfusunun doğal ekosistemlerin besleyemeyeceği kadar artmasıdır [1]. Dünyada ve Türkiye’de hızla artan nüfusa göre işlenebilir arazinin sınırlı olması, ihtiyacı karşılamak için mevcut arazilerden daha fazla ürün eldesini beraberinde getirmektedir. Nüfus artışının kaynak talebini de arttırmasının en çarpıcı örnekleri tarım ve tekstil sektöründe görülmektedir. Nüfus artışı ile birlikte yeni tarım alanları açılmıştır. Kullanılan tarım alanları gerekli talebi karşılamadığından verim arttırıcı yöntemler geliştirilmiştir. Sulama, gübreleme, toprağın iyi işlenmesi, tohum ıslahı gibi yöntemlerle verimlilik sürekli olarak artırılmaktadır. Fakat elde edilen ürünlerin büyük bir kısmı, hasat öncesinde ve sonrasında zararlı bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar tarafından yok edilmektedir. Tarım ürünlerini, yalnız üretim aşamasında değil, depolama, taşıma, işleme, pazarlama ve tüketim aşamasında da hastalık ve zararlılardan korumak amacıyla kullanılan genetik, biyoteknik, mekanik ve kimyasal mücadele yöntemleri içinde en etkin olanı kimyasal yöntemlerdir. Bu nedenle ürünü tehlikeye atmak istemeyen üretici zirai ilaçlarla mücadele yolunu tercih etmektedir. Fakat kimyasalların yaygın, yoğun ve bilinçsizce kullanımı, çevre kirlenmesi, doğal dengenin bozulması ve zararlılarda direncin gelişmesi gibi önemli sorunlar doğurmaktadır. Farklı kaynaklardan doğaya gelen pestisitler havada ve suda seyrelerek, canlılara zarar veremeyecek derişimlere inerler. Canlılar pestisitleri besin zinciri yoluyla alırlar. İçme suyu elde etmek veya atıksuları arıtmak amacıyla kullanılan fiziksel ve kimyasal işlemler, pestisitlerin uzaklaştırılmasında yeterince etkili olmamaktadır. Sulardan, uzun zincirli sentetik organik bileşikler olan pestisitlerin giderilmesinde ileri arıtım yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir [2].

Türkiye’de en fazla pestisit kullanımı özellikle polikültür tarımın yapıldığı Akdeniz ve Ege Bölgelerinde olmaktadır. Yıllık pestisit tüketiminin % 40’ı Adana, Mersin ve Antalya olmak üzere 3 ilde yoğunlaşmaktadır. İzmir’de eklendiğinde bu değer %65’i aşmaktadır. Adana’da pestisit kullanımı %10,39, Mersin’de ise %15,69 olup, bu iki ilde toplam %26,08 oranında pestisit kullanılmaktadır. Resmi tavsiyede

görülen bu rakamlar, ilaç bayilerinin ve konuda uzman olmayan kişilerin de teşviki ile %35-40'lara ulaşmaktadır [3].

Pestisit, tarım ürünlerinde zarara neden olan hastalık, zararlı (böcek-akar) ve yabancı otlara karşı kullanılan kimyasallara verilen genel addır. Pestisitler tarımda yabancı ot öldürmekte, her türlü haşere ile savaşmakta, yabancı hayvanları mahsullerden uzak tutmakta, bitkilerin büyümesini hızlandırmakta kullanılırlar. Tarımsal zararlılara karşı kullanılan pestisitler, hedef olmayan organizmalara karşı da etkili olmakta ve zarar vermektedir. Zararlı, bulunduğu yerde istenmeyen, her türlü mahsule, hayvana ve insana zarar veren, yasayan organizmalar olarak kabul edilmektedir. Bu tanıma her türlü böcek, fare ve benzeri hayvan, yabancı ot, mantar, bakteri ve virüs gibi mikroorganizmalar girmektedir.

Günlük hayatta kullandığımız pek çok ürün pestisit içerir. Hamamböceği, sivrisinek vb. öldürücü sprey ve bunların yemleri; böcek uzaklaştırıcılar; fare ve başka sürüngen zehirleri; bit ve keneye karşı kullanılan sprey ve tozları; mutfak ve banyo vb. dezenfekte edicileri; küf giderici maddeler; çayır, çimenlerde ayırık ot öldürücüler ve yüzme havuzu kimyasalları örnek olarak sayılabilir.

Pestisitler uzun yıllardan beri tarımda kullanılmakta ve ekosisteme karışarak kanserojen ve toksik etki meydana getirmektedirler [4, 5, 6, 7]. Bu maddelerin kendileri zararlı olduğu gibi bozunma ürünleri de insan ve canlı hayatı için tehlikelidir.

ABD'deki Çevre Koruma Ajansının (Environmental Protection Agency, EPA) 2002 yılı raporuna göre; her yıl ABD'de yaklaşık 1 milyar kg pestisit tarlalara, bahçelere, parklara ve ormanlara bırakılmaktadır. Yine ABD'de 18 000 lisanslı pestisit kullanılmakta ve pestisitler için yapılan harcama 11 milyar dolarla dünya genelinin üçte birini oluşturmaktadır.

Dünyadaki pestisitlerin %80'i böcek ve haşere kovucu, %15'i bitki öldürücü, %1,46'sı fungusit ve %3,54'ü diğer zararlılar için kullanılmaktadır [8].

Pestisitler, tarımsal alanlardan gelen drenaj suları, evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları, püskürtmeyle ilaçlama yapılması ve kazayla sucul ekosisteme taşınmaktadır. Bu taşınımında yağmur ve rüzgâr gibi atmosferik olaylar da etkili olmaktadır [9, 10, 11, 12, 13].

Pestisitlerin su ortamında hedef olmayan canlılara olan direk zararlı etkisinin yanı sıra, besin zincirine girmesiyle daha geniş alanlara yayılması, pestisitle kirlenmiş suların alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce arıtılmasını zorunlu hale getirmektedir [14].

Pestisit kullanımında hedef, spesifik zararlılara karşı yeterli kontrolün sağlanması, daha sonra toprak, su veya havada kalıcı olmadan, parçalanarak zararsız bileşiklere dönüşmesidir. Ancak organoklorlu pestisitler başta olmak üzere pek çok pestisit türü besin zinciri ile taşınmaktadır [14, 15].

Pestisit ve herbisitler evsel ve endüstriyel atıklardan ve tarımda kullanıldıkları alanlardan alıcı ortama karışan ve güç parçalananan maddelerdir. Bu nedenle toksik veya karsinojenik etki yaparlar. Bunların bir kısmı karbon, hidrojen, klor içerdiklerinden klorlu hidrokarbonlar olarak tanımlanırlar. Bunlar toprakta uzun süre bozulmadan kalabilen son derece zehirli maddelerdir.

Yunanistan'ın kuzeyinde bulunan tarımsal alanlarda yapılan araştırmalarda Axios Nehri'nde yüksek derişimlerde pestisite rastlanmıştır. Ayrıca pirinç üretimi sırasında kullanılan kimyasalların komşu arazilerde mısır ve pamuk üretimi yapılan tarım arazilerinde rastlanması sorunun büyüklüğünü gözler önüne sermektedir. İçme suyu kaynağı olarak yeraltı sularını kullanan bölgeler için çok daha büyük boyutta tehlike arz etmektedir. Papadopoulo-Mourkidou ve arkadaşları (2004) [16] yaptıkları

Çalışma sonucu içme suyu olarak kullanılan yeraltı sularının pestisitlerle kirlenme riskiyle karşı karşıya olduğunu bildirmişlerdir. Düzeyli yapılan izleme çalışmaları sonucunda yeraltı suları, göller ve nehirlerde pestisit kalıntılarına rastlanmıştır.

Erdoğrul ve arkadaşları (2004) [17], Türkiye’de Kahramanmaraş yöresinde anne sütünde pestisit kalıntısını araştırmışlardır. Sonuç olarak; bütün dünyada yapılan çalışmalar içerisinde anne sütünde bulunan en yüksek DDT derişimini bulmuşlardır. 1979 yılında yasaklanmış olmasına rağmen halen halk pazarlarında bu kimyasalı bulmak mümkündür.

Pestisitler, besin zinciri yoluyla insanlara ulaşabilmektedir. Krol ve arkadaşları (2000) [18] musluk suyu ile yıkamanın pestisitleri ne kadar uzaklaştırdığını araştırmışlar ve pestisitlerin çoğunun ancak mekanik yıkama ile ürünler üzerinden uzaklaştırılabildiğini, gelişigüzel yıkamanın ise etkisiz olduğu bulmuşlardır.

İnsanların, besin ve diğer ihtiyaçlarının karşılanmasında verimli ve düşük maliyetli tarımsal üretimin kaçınılmaz olması pestisitleri vazgeçilmez yapmaktadır. Sadece ABD’ de termitler yılda 1,5 milyar dolar zarara neden olmaktadır. Pestisitlerin yerine kullanılabilecek alternatif madde olmadığından bu maddeler kullanılmak zorundadır. Bu bakımdan pestisitlerin uzaklaştırılması çok önemlidir.

Pestisitlerin çoğu sudan koagulyasyon ve kum filtrasyonu yöntemleri ile uzaklaştırılabilmektedir. Fakat bu yöntemlerin verimleri oldukça düşüktür. Aktif karbon adsorpsiyonu, sudan pestisit giderimde kullanılan verimi yüksek bir arıtma yöntemidir. Aktif karbon, organik bileşikler için geniş bir yüzey alanı oluşturmaktadır. Bu yöntemde toz veya granüle aktif karbon kullanılmaktadır. Avrupa Birliği standartlarına göre su arıtma tesislerine ek bir adsorpsiyon ünitesi konulması gerekmektedir [19].

Pestisitlerin canlı bünyesine alınmasında en etkili yol sulara karışmasıdır. Bu nedenle pestisitlerin sudan uzaklaştırılması canlılar için büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon bu amaçla kullanılan yöntemlerin en önemlisidir. Fakat adsorbent maddenin ekonomik, yüksek verimli ve kolay elde edilebilir olması gerekmektedir. Sulardan pestisitlerin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında adsorbent madde olarak tarımsal atıkların kullanılması pek çok açıdan avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada, organoklorlu bir pestisit olan lindan (γ -BHC) ve metabolitleri 1.2.3-triklorbenzen ile 1.2.4-triklorbenzenin sudan adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde yarfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanılması araştırılmıştır. İlk olarak, yarfıstığı kabukları öğütülmüş, elenmiş ve tanecik çapları 600 μ m-1200 μ m aralığında kalan malzeme kullanılmıştır. Yarfıstığı kabuklarının adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için asit, baz ve ısı aktivasyon işlemleri uygulanmış ve en iyi verimin elde edildiği baz aktivasyonu yapılan yarfıstığı kabukları kullanılmıştır. Adsorpsiyon için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen optimum çalışma koşullarındaki denge verilerine Langmiur ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Sonuç olarak baz aktivasyonuna tabi tutulmuş yarfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı adsorpsiyon işleminin Freundlich izoterm modeline uygun olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon işlemiyle elde edilen denge verilerinin parçacık içi difüzyon modeline uygunluğu araştırılmış ve modele uyduğu bulunmuştur. Denge verileri kullanılarak yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modeller denenmiş; yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu ve kimyasal adsorpsiyonun olduğu bulunmuştur. Adsorbent madde olarak baz aktivasyonuna uğratılmış yarfıstığı kabukları kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemi farklı sıcaklıklarda tekrarlanarak termodinamik parametreler (Gibbs serbest enerjisi ΔG , entalpi ΔH ve entropi ΔS) hesaplanmıştır. Bunun sonucunda, gerçekleşen reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşebilen olduğu, ekzotermik olduğu ve reaksiyonun düzenden düzensizliğe doğru gittiği bulunmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. PESTİSİTLER

2.1.1. Pestisitlerin Tanımı ve Tarihçesi

Pestisitler; istenmeyen böcek, kemirgen, bitki, yosun ve diğer zararlıların önlenmesi, gelişim ve çoğalmasının sınırlandırılması için kullanılan kimyasal maddeler olup tarımsal üretimde daha kaliteli ve verimli ürün elde edilmesini sağlarlar [20]. Bir başka deyişle pestisit; besin maddelerinin üretim ve depolanmaları sırasında, besin değerini bozan ve besinleri yok eden, zarar veren hastalık (mikroorganizma), zararlı (pest) ve yabancı otları yok etmek amacıyla kullanılan kimyasal maddelere verilen addır. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'ne göre; istenmeyen bitki ve canlıları kontrol altında tutmak için kullanılan maddeler ile bitki büyümesini ayarlayıcı yaprak dökülmesini sağlayıcı ve rutubet alıcı olarak kullanılan madde veya maddeler karışımıdır.

Pestisitlerin kullanımı Roma ve eski Yunan'dan beri süre gelmektedir. Fakat 19. yüzyılın son dönemlerinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür [21]. Kükürt ilk kez fümigant olarak M.Ö.1000 yıllarında Çinliler tarafından kullanılmıştır. Daha sonra nikotin gibi bitkisel kaynaklı pestisitler kullanılmaya başlanmış bunu takiben krizantemden elde edilen pyrethrum 19. yüzyılın başlarında zararlılarla mücadelede kullanılmıştır [22]. 1930'lu yıllara kadar daha çok bitkisel kaynaklı veya anorganik maddeler pestisit aktif maddesi olarak kullanılmıştır. 1930'lu yıllardan itibaren modern sentez kimyasındaki devrim ile birlikte alkil tiyosiyonat insektisitlerini, dithiokarbamat fungusitler, etilen bromür, karbon sülfür fumigantı gibi çeşitli etkili maddeler geliştirilmiştir. 1939 yılında istenmeyen böcekleri kontrol etmek amacıyla ksenobiotik bir bileşik olan DDT (diklorodifeniltrikloreten) keşfedilmiştir. Ardından DDT analogu olan metasiklorun da çok sayıda insektisite karşı etkili olduğu bulunmuştur [11]. İkinci Dünya Savaşı

sonrasında hastalık, zararlı ve yabancı otlarla kimyasal maddelerle savaşma konusunda önemli gelişmeler olmuştur. İkinci Dünya Savaşından itibaren başta DDT olmak üzere birçok sentetik organik pestisitlerin sentezi yapılmıştır. Organoklorlu bileşiklerin ardından organofosfatlı ve karbamatlı pestisitler, daha sonra ise sentetik pretroidler kullanılmaya başlanmıştır. Pestisit özelliği gösteren kimyasal maddelerin sentezi ve formulasyonlarının üretimi kimya endüstrisi devrimi ile başlamış ve zamanla büyük artış göstermiştir. Zamanımızda büyük bir kısmı organik sentetik kimyasal madde olmak üzere, yaklaşık 1500 adet pestisit aktif maddesi mevcuttur.

1962 yılında Rachel Carson yayımladığı “Silent Spring” (Sessiz İlkbahar) adlı kitabında DDT ve hidrokarbonların kalıcılığını, insan ve hayvanlardaki birikimini, hedef dışı organizmalara toksik etkilerini, ekolojik ve insan sağlığıyla ilgili olumsuz etkilerini dile getirmiştir.

1970’li yıllarda dünyada birçok ülke çevrede kalıcı etki bırakan organoklorlu bileşiklerin kullanımını kısıtlama ya da yasaklama yoluna gitmiştir. 1972 yılında ABD, DDT kullanımını yasaklamıştır. Türkiye’de ise 1982’den sonra organoklorlu pestisit etken maddelerinden DDT, HCH, endosülfan, heptaklor, quintozen ve toksefenin kısıtlı kullanımına izin verilmiştir. 1985’te ise endosülfan, quintozen ve toksefenin dışındakiler yasaklanırken 1989’da toksefenin kullanımı da yasaklanmıştır [23].

Bütün araştırma ve geliştirmelerde en önemli husus, pestisitlerin yok edilmesi istenen zararlıya karşı selektif ve spesifik toksisite göstermesi, diğer canlılara minimum toksisite göstermesi olmuştur. Her pestisit bir dereceye kadar toksisitesi vardır ve sağlık açısından tam güvenceli pestisit yoktur. Bununla beraber, belirli koşullarda kullanıldıklarında riskleri azaltılabilir.

Pestisit kullanımları gerek halk sağlığı ve gerekse açlıkla savaşta besinlerin korunması açısından ekonomik faydalar sağlamaktadır. Diğer taraftan bu kimyasallar, geniş alanda bıraktıkları kalıntılarla su, hava, toprak ve besin kirlenmesine bağlı olarak,

ekolojik sistemin dengesini bozmaktadır. Ayrıca bazıları seçici (selektif) özellikleri nedeniyle sadece kullanıldıkları canlı türü için toksik olurken, parazitlerin, zararlı böceklerin ve sinek, bit, pire gibi uçan ve yürüyen pestlerin kontrolünde vazgeçilmez iken bir kısmı da pestisitlerin hedefi dışındaki insanlar, evcil ve yabani hayvanlara zarar verirler. Böylece endüstri ve yakın çevrede akut ve kronik zehirlenmelere neden olurlar [24].

Toksikologlara göre bugün insanlar “kimyasal maddelerin oluşturduğu bir okyanus içinde yaşamak” zorunda kalmışlardır. Zira 1986 yılında pestisitler de dahil olmak üzere bilinen kimyasal maddelerin sayısı 2 milyonu aşmıştır. Pestisitler, canlıların çeşitli hayat formlarına karşı farklı toksik etkiler göstermektedir. Buna rağmen genel bir kural olarak bitki koruma ilaçlarının insanlar ve hayvanlar için zehirli olduğu kabul edilmelidir. Zira bu ekosistem içindeki bütün canlı organizmalar dikkate alınırsa, ekosisteme sokulan pestisitlerin bazı gruplara direkt olarak zehir etkileri olmasa bile sonradan bunlara endirekt şekilde toksik olması mümkündür.

Bitki koruma ilaçlarının çevredeki sirkülasyonu, çok yönlü karmaşık bir yapıya sahiptir. Örneğin tarla, bahçe veya orman ağaçlarının hastalık veya zararlılara karşı ilaçlanması sırasında ilaç zerreleri havaya, toprağa, topraktan yağmurla yer altı sularına ve dolayısıyla su ekosistemine karışabilmektedir. Bitkiler üzerinde kalan pestisit kalıntıları ise bazen besin yoluyla insan ve hayvanlara geçmekte ve ani zehirlenmeler, hatta genetik yapıyı etkileyecek ve kansere sebep olabilecek düzeyde tehlikeler yaratabilmektedir.

Hiç pestisit uygulaması yapılmayan kutuplardaki penguenlerde, ayı balığı ve Eskimolarda DDT'nin varlığının saptanması, bazı tarım ilaçlarının dünyadaki sirkülasyonunun ne kadar güçlü olduğunu göstermesi bakımından önemlidir. Pestisitlerin insanı etkileme yolları değişik şekillerde meydana gelmektedir.

Pestisitlerin direkt etkisi, insan vücuduna ilacın solunum, deri veya ağız yoluyla doğrudan girmesi sonucunda olmaktadır. Pestisit ile bulaşmış besinlerin yenilmesi veya içilmesi ile toksik etki meydana gelmektedir. Ancak intiharlar hariç bu safhada ölüm genellikle az olmakta, alınan pestisitlerin toksisite derecesi ve dozuna bağlı olarak zehirlenme belirtileri kısa bir süre sonra başlamaktadır. Bu gruptaki zehirlenmelere “akut zehirlenme” adı verilmektedir.

Bitki hastalık ve zararlılarına karşı kullanılan pestisitler; yağmur, rüzgar gibi çeşitli abiyotik etkenlerle toprağa dolaylı yolla ulaşabilmektedir. Topraktaki zararlı böceklerle ve tohum ilaçlamaları sırasında tohumla uygulanan pestisitler ise direkt olarak toprağa karışmaktadır. Bu şekilde toprakta devamlı birikim halinde olan pestisitler, tüketilen ürünler aracılığı ile insan, evcil hayvanlar ve yaban hayatına ulaşarak çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Pestisitlerin toprakta kalıcı (persistent) olması, kullanılan ilacın grubuna, formülasyon şekline, ilacın absorbe edilme durumuna, toprak nemi ve sıcaklığına, ilacın yağmur, sulama veya drenaj suları ile yıkanma özelliğine göre değişmektedir. Örneğin, dekar başına 1,12 kg linden uygulanmış gübreli humuslu topraklarda lindanın kalıcılığı, kumlu topraklardan çok daha fazla olmaktadır. Bazı granül ilaçların da emülsiyon formülasyonlarına oranla daha kalıcı oldukları anlaşılmıştır. Pestisit kalıntıları ile bulaşmış topraklarda yetiştirilen ürünlerin, ilaçları topraktan bünyelerine aldıkları belirlenmiştir. Örneğin, aldrin ile ilaçlanmış tarlalarda yetiştirilen patates ve havuçta aldrin kalıntısı, yoğun aldicarb uygulanmış topraklarda yetiştirilen karpuzlarda ise aldicarb kalıntısı görülmüştür. Yapılan çeşitli araştırmalar, yıllar önce yasaklanmış olmasına rağmen DDT'nin bazı topraklardaki miktarında henüz bariz bir azalmanın olmadığını ortaya koymaktadır. Bu kalıntılar, yarılanma ömrü uzun olan bazı pestisitlerin toprakta hareketsiz ve depolanmış halde kaldığını göstermektedir.

Kullanılan pestisitler uygulama sonrası belirli bir süreç içinde güneş ışığı ile dekompozisyona uğramamışsa yada bakteri faaliyetleri ile kimyasal yapıları

bozulmamışsa zamanla toprakta birikmektedir. Toprakta biriken pestisitler toprak mikroorganizmaları ve bazı hayvansal zararlıların yok olmalarına yada geçici süre inaktive olmalarına neden olmaktadır.

Ayrıca sızan sularla toprağın alt katmanlarına oradan yeraltı sularına ulaşan pestisit kalıntıları içme suları yoluyla insan sağlığını tehdit eder duruma gelmektedir. Tüm bunlar pestisitler ve doğal çevrede bıraktıkları kalıntılarını önemini ortaya koymaktadır.

2.1.2. Pestisitlerin Sınıflandırılması

Pestisitler etki ettikleri zararlı bitki ve hayvan gruplarına göre sınıflandırıldıkları gibi kimyasal yapılarına göre de sınıflandırılırlar. Zararlı bitki ve hayvan gruplarına göre;

- İnektisit (Böcek öldürücü),
- Herbisit (Bitki öldürücü),
- Rodentisit (Kemirgen öldürücü),
- Akarisit (Akarlar için),
- Fungisit (Mantar öldürücü),
- Mitisit (Kene öldürücü),
- Ovisit (Yumurta öldürücü),
- Nematosit (Nematod öldürücü),
- Mollusit (Yumuşakça öldürücü) ve
- Algisit (Alg öldürücü)

şekilde sınıflandırılabilir [25].

Pestisitler kimyasal yapılarına göre üç grupta toplanır.

2.1.2.1. Doğal organik pestisitler

Bu pestisitler ekstraksiyon ile bitkilerden elde edilirler. Elde edilişleri güç olduğundan yaygın kullanımları yoktur. Allethrin ve pyrethrum genellikle sineklere karşı kullanılan pestisitlerdir. Bu grupta rotenonlar, pyrethrum, nikotin, allethrin bulunmaktadır.

2.1.2.2. Anorganik pestisitler

Bakır, cıva, arsenik ve florür içeren pestisitler bitkilerde ve toprakta uzun süre kalabilmektedir. Bu pestisitlerden bakır tuzları herbisit, fungusit uzaklaştırıcı etkiye sahiptirler. Bu pestisitler uygulandıktan hemen sonra havanın nemi ve karbondioksitin etkisiyle iyonlaşırlar. Elementer kükürt fungusit, mitisit ve insektisit etkidedir. Civalı pestisitler ise insektisit ve fungusit etkide olup tüm canlılar için toksiktirler. Bu grupta civalı pestisitler, arsenikli pestisitler, bakırlı pestisitler, florürlü pestisitler, elementer kükürt bulunur.

2.1.2.3. Sentetik organik pestisitler

Bu pestisitler doğal ortamda yıllarca bozunmadan kalabilen doğal organik ve anorganik pestisitlerden daha toksik olan pestisitlerdir. Bu grupta ise organoklorürler, organofosfatlılar, organosülfürler, karbamatlar yer almaktadır.

Organoklorlu Pestisitler: Yapılarında değişen oranlarda klor, karbon, hidrojen ve bazen oksijen bulunduran alifatik ve aromatik bileşiklerdir. Fiziksel ve biyolojik etkilere karşı yüksek dirence sahip olan organoklorlu pestisitler suda çok az miktarda, yağda ise yüksek oranda çözünürler. Yağdaki yüksek çözünürlüklerinden dolayı canlı dokusunda birikim yaparlar. Uygulandıkları ortamda 2–15 yıl hiç bozunmadan kalabilirler.

Organoklorlu pestisitler organofosfatlı ve karbamatlı pestisitlere göre su, hava, asit ve bazlara daha dayanıklıdır. Organoklorlu pestisitler biyolojik ve fizikokimyasal etkenlerle yükseltgenme/indirgenme, fotooksidasyon, hidroliz, deklorinizasyon veya HCl kaybetme gibi reaksiyonlara uğrayarak, başlangıç maddesinden daha zehirli bir maddeye dönüşebilmektedir.

Organofosfatlar: Organofosfatlar iki özelliğe sahiptirler. Birincisi omurgalılar üzerinde organoklorlu pestisitlerden daha fazla akut toksisite göstermeleri diğeri ise kalıcı olmamalarıdır. Bu nedenden dolayı tarımda DDT'nin yerini almışlardır.

Organofosfatlı pestisitlerin toksik etkileri canlılarda ki kolinesteraz ve asetil kolinesteraz enzimlerini inaktif hale getirmektedir. Bunun sonucunda ise canlının sinir sistemini etkilemektedir.

2.1.3. Dünyada Pestisit Kullanımı

Dünya pestisit tüketimindeki artış her ne kadar son yıllarda bir duraklama eğilimine girdiyse de 1983-1993 döneminde %3,4, 1993-1994'de ise %18,5'lik yıllık artış hızına ulaşmıştır [26]. Dünya pestisit üretimini yıllık 3 milyon ton civarındadır. Yıllık satış tutarı da ortalama 30 milyar Avro civarındadır [27]. Herbisitler ve insektisitler en yaygın kullanılan formülasyonlardır. Kullanılan pestisitlerin %60'ından fazlası sebze ve hububat ekim alanlarında kullanılmaktadır. Global kullanımın %55'i Kuzey Amerika ve Batı Avrupa'da kullanılmaktadır, ancak Doğu Avrupa'da da dikkate değer bir artış gözlemlenmektedir [27]. Batı Avrupa'da 80 milyon hektarda tarımsal üretim yapılmaktadır. Bu alanın %50 den fazlasında hububat ekimi yapılmakta ve tamamında herbisit kullanılırken, %60-80'inde fungusit, %15-98'inde insektisit kullanılmaktadır. İngiltere'de hububat ekili alanlarda hektara 3,8 kg pestisit ve 10 farklı aktif madde kullanılmaktadır. Batı Avrupa'da hektara düşen pestisit miktarı en yüksek olan ülkeler Hollanda ve Yunanistan'dır. Yıllık tüketim miktarları iklim koşullarına bağlı olarak sürekli değişmektedir. Pestisit kullanımı son 30 yılda oldukça artmış ve

dünya genelinde yıllık olarak uygulanan pestisit miktarı 1,8 Mton'a ulaşmıştır. Bu miktarın yaklaşık yarısı tarımsal alanda ürün miktarını artırmak için kullanılmakta ve bu inanılmaz durum az gelişmiş ülkelerde artan bir şekilde devam etmektedir [28].

2.1.4. Avrupa Birliğinde Pestisit Politikası

AB 5. Eylem Planı kapsamında (1993); Avrupa Birliği ülkelerinde kullanılan pestisit seviyesini azaltma hedefi konulmuştur. 2001 yılında hazırlanan 6. Eylem Planında ise, sürdürülebilir pestisit kullanımı için bir strateji geliştirilerek, pestisit kullanımından kaynaklanan risklerin azaltılması hedeflenmiştir [29].

Görüldüğü gibi gelişmiş ülkeler pestisitlerin çevre ve sağlık açısından risklerini artık ciddi bir biçimde değerlendirmektedir. Bu nedenle, pestisitler bilinçli ve kontrollü kullanılırken, diğer taraftan da riskli pestisitlerin kullanımını sınırlamak ya da tamamen durdurmak yoluna gidilmektedir.

2.1.5. Türkiye'de Pestisit Kullanımı

Türkiye'de kullanılan pestisitlerin hammaddesi yurt içinde imal edilmekte veya yurt dışından ithal edilmektedir. Son yıllarda ülkemizde yeni tesislerin kurulması ithal edilen preparat miktarının bir miktar azalmasına neden olmuştur. Ülkemizde 1960–1997 yılları arasında teknik madde üretimi için izin alan firma sayısı 17 den 68'e ithalatçı firma sayısı ise 10'dan 81'e yükselmiştir. Etken madde sayısı ise 105 den 298'e yükselmiştir. İnsektisitlerin 1987 ve 1996 yıllarında maksimuma ulaşp diğer yıllarda ise 2 milyon tona ulaştığını, herbisitlerin kullanımında 1979'dan sonra %40'luk bir artış yaşandığını, nematisitlerde ise yıldan yıla bir artışın ortaya çıktığı görülmektedir. Yasaklanmış pestisitlerin kullanılması, pestisitlerle ilgili mevzuattaki eksiklikler, pestisit izleme programlarında karşılaşılan zorluklar, pestisitlerle ilgili standart eksikliği, pestisit tüketimi, uygulama öncesi, uygulama sonrası ve uygulama esnasında yapılan yanlışlıklar gibi nedenlerle Türkiye'de pestisit kirliliği artmıştır [29].

2.1.6. Pestisit Kullanımının Avantajları

Pestisit kullanımı; yeterli ve kaliteli ürün elde etmeye, pestisit kullanılmaksızın üretim yapılması halinde üretim miktarında %65'lik kaybın önüne geçilmesine, uygun koşullarda ve öneriler doğrultusunda kayıtlı bir şekilde kullanması ile üreticiye yüksek kazanç sağlaması ve yetiştirme ve muhafaza sürelerinin uzaması gibi avantajlar sağlar [2].

2.1.7. Pestisit Kullanımının Dezavantajları

Pestisit kullanımı; tüketilen tarımsal ürünlerde kalıntı riski olması, pestisitlerin kanser, doğum anormallikleri, sinir sistemi zararları ve uzun periyotta oluşan yan etkilerine maruz kalınması, pestisitlerin ve parçalanma ürünlerinin toksik maddeleri içermeleri ve bunların bazılarının ana pestisitten daha toksik ve kalıcı etki gösterebilme riskleri, uygulanan pestisite ve uygulama koşullarına bağlı olarak çevre kirliliğine neden olması, atmosfere buharlaşma yoluyla karışanların hava kirliliğine sebebiyet vermesi, aşırı kullanımının organizmalarda ilaca karşı direnç oluşturması ve kalıntıları, tarım ürününün dış ve iç pazarını olumsuz etkilemesi gibi sorunlar oluşabilmektedir.

Khan (1977) [30] suda çözünmeyen pestisitlerin genellikle askıdaki organik maddelere yada dip çamurlarına geçtiğini, organizmaların dokularında birikme gösterebildiğini ve pestisitlerin oldukça farklı çözünürlük miktarlarına sahip olduklarını, genellikle pestisitlerin sudaki çözünürlüklerinin ppm seviyesinde değerlendirildiğini bildirmiştir.

Chau ve Afghan (1982) [11] pestisitlerin hidrolize olmaya ve biyolojik bozunmaya karşı direnç göstererek uzun süre suda, toprakta ve çökeltide kalabildiklerini bildirmişlerdir.

Organoklorlu pestisitlerin doğal ortamlara ulaşma yolları oldukça fazladır. Ekosistem içerisinde belli bir yerde kullanılmış olsalar da kimyasal ve mekanik dağılımla hedef olmayan geniş alanlara yayılmaktadırlar. Sonuç olarak havada, suda ve biyolojik yaşam zincirinin her basamağında bu kimyasala rastlamak mümkündür. Klorlu insektisitlerin %50'sinden fazlası bir gün içerisinde (25°C) ortamdaki su buharı ile atmosfere taşınmaktadır. Atmosfere rüzgarla taşınan pestisitler yağmur ve atmosferik tozlarla denize ulaşır. Nehirlere ise partiküllere yapışık olarak taşınmaktadır. Antartika'da bile pestisitlere rastlanması tarımsal kimyasalların hedef olmayan alanlara taşınımını göstermesi açısından oldukça önemlidir [31, 32].

Loganathan ve Kannan (1991) [33] göre, pestisitler gibi bileşikler küresel ekosistemde her zaman ve her yerde mevcut olabilen kirleticilerdir. Kimyasal kararlılıklarından dolayı bu kimyasalların pek çoğu endüstriyel, zirai ve halk sağlığı ile ilgili çalışmalarda yaygın olarak kullanılmışlardır. İkinci dünya savaşı yıllarında sentetik bir organik pestisit olan DDT'nin bulunması ile pestisitlerin hızlı gelişimi ve yaygın kullanımı başlamıştır.

2.1.8. Pestisitlerin Sulara Karışması

Pestisitler; suda yaşayan canlılara veya su kanallarında yaşayan bitkilere karşı yapılan ilaçlamalarla, yerleşim bölgelerinde kanalizasyon ve lağım sularına pestisitlerin karışması ile ve pestisit imalat artıklarının deşarjı ile su kaynaklarına geçmektedirler. Pestisitler aynı zamanda yağmur suları, drenaj suları, yüzey akışları ve sulama sularına karışarak da bu sulara kontamine olurlar. Ayrıca doğrudan suya yapılan uygulamalar sonucunda pestisitler su bitkileri veya dip çamurları tarafından tutulurlar [34].

Ayrıca kasıtlı kullanımlar, hava akımları ile sürüklenme, dikkatsizce yapılan uygulamalar esnasında oluşan kazalar sonucunda su ortamlarına giren pestisitler daha sonra rüzgar veya su hareketleri ile karıştıkları ortamda hızlı bir şekilde dağılırlar. Bazı pestisitler ise zararlı böcekler, istenmeyen kabuklular, balıklar, algler ve sucul bitkilerin

kontrolü amacı ile direkt olarak suya uygulanırlar. Tarım arazilerinden oluşan tarımsal kaçakların pestisitlerin su ortamına hareketinin başlıca yolu olduğu düşünülmektedir. Pestisit kalıntıları suda ya da askıda ki maddelere bağlanarak çökeltide depolanır ya da organizmalar tarafından absorbe edilir. Su ortamı içerisinde su akıntılarının difüzyonu ile ya da sucul organizmaların vücutlarında taşınabilirler. Bazı pestisitler ya da dönüşüm ürünleri buharlaşma yoluyla atmosfere karışabilirler. Çökelti ve su arasında, su hareketi, türbülans ve sıcaklığın etkilediği pestisit değişimi vardır [35].

Pestisitlerin su ortamlarına karışma yolları; tarımsal alanlardan taşmaları, ilaçlama işlemlerinden direkt girişi, endüstriyel etkileri, atık su etkisi, büyükbaş ve küçükbaş hayvanların ilaçlanması, toz ve sel ve atmosferik iletim (rüzgar etkisi, uygulama alanlarından buharlaşma ve pestisit uygulanan toprakların çeşitli yollarla erozyonu) şeklinde sıralanabilir. Rand ve Petroçelli (1985) [35], suda çözünürlüğü yüksek olan pestisitlerin buharlaşabildiğini, suda çözünebilir pestisitlere akuatik çevrede rastlamanın mümkün olduğunu belirtmişlerdir.

Pestisitlerin su içerisinde hareketliliği kısmen suda çözünürlüklerine ve formulasyonuna bağlıdır. Suda çözünebilir ya da suda çözünebilecek şekilde formüle edilen pestisitler su içerisinde kısa sürede dağılırlar. Fakat toz veya granül formda bulunanlar su içerisinde askıda kalarak uzun süre aktif maddelerinin yayılmasına neden olurlar. Balıklar solungaçları vasıtasıyla su ortamından bu bileşikler absorbe ederek ya da kontamine olmuş materyalleri besin olarak tüketimi sonucu pestisitle bünyelerine alırlar [36].

Pestisitler üzerine yapılan çalışmada pestisitlerin sudaki kimyasal yapısını; pH, sıcaklık, tuz derişimi ve organik madde derişimleri gibi parametrelerin değiştirdiğini bildiren Edward (1974) [37] bununla beraber çalışmada sıcaklığın azalması ile bazı pestisitlerin toksisitesinin arttığını (DDT'nin akut toksisitesi, sıcaklık ile ters orantılıdır) bildirmiştir.

Türkmen (1984) tarafından yapılan çalışmada, tarımsal etkinliklerin yoğun olduğu bölgelerden biri olan Ege Bölgesinde kullanılan organoklorlu pestisitlerin deniz ortamına hangi oranda taşındığını, organizma, çökel ve deniz suyunda dağılımlarını incelemek amacıyla Ege Denizi kıyılarından biota, çökel ve deniz suyu örneklemeleri yapılmıştır. Tüm örneklerde DDT, DDE, DDD, aldrin, dieldrin, endrin ve γ -BHC (lindan) araştırılmıştır. Örneklemeler Akdeniz Ulusal Kirlilik İzleme Projesi çerçevesinde gerçekleştirilmiş ve biota olarak çeşitli türlerde balık örnekleri toplanmıştır. Yapılan çalışma sonucu toplanan bazı balık örneklerinde adı geçen pestisit türlerinin limit değerleri aştığı saptanmıştır [38].

Frank ve arkadaşları (1988) [39] 1981–1985 yılları arasında Kanada'nın Ontario bölgesinde üç farklı nehirde araştırma yapmışlar, Grand ve Thames nehirlerinde en çok atrazin cyanazin, Saugen nehrinde ise atrazin kalıntılarını saptamışlardır.

Dietrich ve arkadaşları (1989) [40] Kuzey Carolina'da Haw nehrinde 1987 yılında on üç ay süresince periyodik olarak örnek almışlar ve araştırma sonucunda farklı pestisitlerin bulunduğunu tespit etmişlerdir.

Ralph (1989) [41] 1989 yılında yaptıkları çalışmada sığ sularda carbofuran, atrazin, simazin, alaklor ve cyanazin bulmuşlardır.

Ritter (1990) [42] 1975'ten itibaren 1990'a kadar A.B.D' de yeraltı sularında 70'den fazla pestisit saptamış ve çoğunluğunun derişimini toksik sınırların altında bulmuştur. Tespit edilen pestisitlerden DDT, BHC, DBCP, aldicarb, aldrin, atrazin,alachlor, chlordan, cynazin, dieldrin, dinoseb gibileri en sık rastlanılanlardır.

Barcelo ve arkadaşları (1990) [43] 1988 yılında İspanya'da Liobregat ve Ebro nehirlerinde yaptıkları çalışmalarda, gaz kromatografisi ve kütle spektrofotometresi kullanmışlar ve su örneklerinde organofosfatlı pestisitlere rastlamışlardır.

Seiber ve arkadaşları (1990) [44] pestisitler için tanımlanan kalıntı analizinde kullanılan analitik metotlar, bozunma ürünleri, toksik ürünleri, HPLC ve GC kombine kullanımıyla birçok avantaj sağlamıştır. Uygulamalar bulanık sulardaki pestisitlerin tanımlanması için kullanılmış, bir litre su örneğinde, belirlenen sınır değerleri arasında araştırma yapılmış, su örnekleri metilenklorür ile özütlenmiştir.

Waite ve arkadaşları (1991) [45] Kanada'da 1985–1987 yıllarında haftalık yaptıkları araştırmalar sonucunda yeraltı ve yer üstü sularında herbisitlerin bulunduğunu göstermişlerdir. Yüzey sularında pestisit derişimlerinin yeraltı sularına göre daha az olduğunu saptamışlardır. Yine aynı çalışmada beş değişik herbisite rastlamışlardır. Yüzey suyuyla yapılan çalışmalarda gözlenen dört adet herbisit derişimlerinin Kanada'nın içme suyundaki herbisit derişiminden 500-1000 defa daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada yer üstü suyunda pestisitlerin gözlenememesinin, kar yağışındaki ve buna ek olarak rüzgâr yoluyla meydana gelen toprak erozyonundaki azlıktan kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Prats ve Ruiz (1992) [46] İspanya'nın Alicante sahillerinde organoklorlu pestisitlerle ilgili ilk çalışmaların 1989-1990 yılları arasında deniz suyu ve sediment örneklerinde yapıldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmalarda DDT, HCH, HCB, siklodien pestisitler ve türevleri ile poliklorlu bifeniller belirlenmiştir. Analizler, ekstraksiyon ve temizleme işlemlerinden sonra kapiler kolon gaz kromatografisi ve ECD detektörü kullanılarak yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemiinde 1 kg sediment ve 50 litre su örnekleri kullanılmıştır. Genel olarak organoklorlu pestisit seviyelerinin düşük olduğu bunlardan sediment örneklerinde HCB'nin 0,001-0,3 ng/g'dan düşük miktarlarda ve deniz suyu analizinde ise HCH'lerin miktarının 1,3-2 ng/g olduğu belirtilmiştir.

Richard ve Baker (1993) [47] yer üstü sularında alachlor ve atrazine pestisitlerinin müsaade edilebilir en yüksek derişimde olduğunu bildirmişlerdir. Erie Nehri'nde pestisit derişiminin aylara göre farklılık gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Küçük çaylarda büyük çaylara göre derişimlerin arttığını belirtmişlerdir.

Finlayson ve arkadaşları (1993) [48] California'nın Sacramento Nehri boyunca aldıkları su örneklerinde farklı kirlilik parametrelerini araştırmışlar ve carbofuran, malathion ve methyl parathion pestisit kalıntılarını bulmuşlardır.

Bizuik ve arkadaşları (1996) [49] Gdansk bölgesindeki farklı yerlerden yeraltı suyu ve içme suyunda farklı organik kirleticiler yönünden (pestisit, PAH, fenoller) analizlerini yaparak bu bileşiklerin nehir ve deniz sularında, musluk suyunda, yüzey suyunda ve yüzme suyunda ki miktarlarını izlemişlerdir. Yüzey sularının deniz, nehir ve göllerin sanayi atıkları ve tarımdan doğan atıklarla çok kirletilmediğini belirlemişlerdir.

Özcan (1996) [50] Karataş Akyatan Lagünü'nde (Türkiye) yaptıkları çalışmada lagünün pestisit ve diğer organik maddelerce kirletildiğini saptamışlardır. Lagün suyunda yüksek oranda pestisit saptamalarına rağmen balıklarda toksik etkilerinin olmayışını, suda ki pestisitlerin hemen tümünün hümik maddeler ve killerden oluşan koloidal yapılara ve asılı katı taneciklere absorbe halde oluşu ve bu halleri ile balıkların bünyelerine etkin bir giriş yapamamalarına bağlamışlardır.

Miliadis (1997) [51] Yunanistan'ın doğal sularında pestisit kalıntı miktarlarını araştırmışlar ve bu şekilde Yunanistan'ın çeşitli yerlerinden çıkan 82 su örneğini analiz etmişler ve pestisit kirliliğine rastlamışlardır.

Geyikçi (1997) [52] Orta Karadeniz'de içme suyu olarak kullanılan yüzey ve kaynak sularında yapmış olduğu çalışmada en çok rastlanan pestisiti β -HCH olarak açıklamıştır. En az ise aldrin ve dieldrine rastlanmıştır. İstasyonlarından Sarıalan ve Çamlıca derelerinde müsaade edilen değerlerden yüksek değerlere ulaşılmıştır. Bekiroğlu drenajında ise değer maksimum olarak bulunmuştur.

Dört farklı havza alanında yapılan çalışmada (iki kumlu ve iki killi) sığ yeraltı suyunda pestisitler ve parçalanma (bozunma) ürünleri incelenmiştir. Örnekler çakma

kuyulardan yüzeyden 1,5-5 metre içinde yerleştirilen gözlem noktalarından alınmıştır. Toplam 300'den fazla örnekte en sık bulunan bileşikler olarak; atrazin ve bozunma ürünleri, bentazon, MCPA, metamitron, isoproturon ve simazin analiz edilmiştir. 46 parametre 23 örneğin birden daha fazlasında saptanmıştır. Dört farklı sülfonilüre herbisit çalışmaya dahil edilmiş bunlardan pratikte zirai alanlarda kullanılan phenoxyacid çok daha düşük derişimlerde rastlanılmıştır. Herbisit çeşitlerinden Sülfonilüre herhangi bir örnekte rastlanılmamıştır [53].

Balinova ve Madesky (1999) [54] Bulgaristan'ın Danuba tarım arazilerinde nehir ve kaynak sularında pestisit kirlenmesi belirlemiştir. Kaynak sularında fazla miktarda atrazine rastlanmıştır. Nehir suyunda genellikle herbisitler (alachlor ve metolachlor) belirlenmiştir. Atrazine kirliliği ise devamlı yapılan mısır üretimiyle ilişkilendirilmiştir.

Aydın ve Yurdun (1999) [55] İstanbul'un sularında ve musluk sularında klorlu pestisit kalıntısını zenginleştirilmiş absorpsiyon ve elüsyon tekniğini izleyerek GC' de belirlemiştir. Gözlenen pestisitler α - ve γ - HCH (lindan) ve aldrindir. Arıtılmamış sularda α - ve γ -HCH'nin miktarının 0,34–1,7 ppb aralığında olduğunu ve bazı örneklerde aldrin miktarının 0,3 ppb olduğu bulunmuştur. İstanbul'un içme suyu kaynaklarında tespit edilen pestisitlerin izin verilen değerlerin altında olduğu belirlenmiştir.

Gedikli (2001) [56] Kayseri ilindeki içme sularında yapmış oldukları çalışmada DDT, DDE, DDD ve endosülfan kalıntı analizleri yapmışlar ama herhangi bir pestisit kalıntısına rastlamamışlardır.

Vietnam Hanoi'de yüzey sularında 1990-1998 yılları arasında yasaklanmış on beş adet insektisit kalıntısı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek pestisit kirlenmesi nehir, sulama kanalları, göl ve kuyular diye birbirini takip etmektedir. Nehirlerde Σ HCH ve Σ DDT ortalama derişimleri kurak sezonda (Kasım 1998)

(17,2±71,8) ve (43,7±79,9) ng/L ve yağışlı sezonda (Ağustos 1999), (29,3±11,7) ve (56,1±65,6) ng/L değerleri tespit edilmiştir. Endrin, heptachlor, aldrin için nehir su örneklerinde önemli ortalama kalıntı derişimleri sırasıyla kurak sezonda ve yağışlı sezonda (25,3±40,5), (17,4±23,8), (11,0±9,02) ng/L ve (18,5±23,2), (19,3±29,0), (12,8±8,44) ng/L saptanmıştır. Heptachlor epoksit (izomer A) ve dieldrin düşük derişimlerde bazı su örneklerinde saptanmıştır [57].

İsviçre’de yapılan çalışmada nehir ve göllerde pestisit kalıntıları araştırılmış ve yüzey sularında İsviçre su kalitesi değerini (0,1 µg/L) aşmadığı tespit edilmiştir. Sürekli şekilde dört aylık periyotta iki nehir ve atık su arıtma tesisi atıklarında yetişen bitkilerde çeşitli pestisitlerin kalıntı (atrazine, diuron, mecoprop) analizleri yapılmıştır. Sonuçlara göre Greifensee Gölü havzasında yüzey sularına tespit edilen pestisitlerin tarımsal alanlardan %14 oranında kentsel alanlarda değişik amaçlar için kullanılan malzemeler, koruma, vb. kullanımlar ile %75’e kadar atık su arıtma tesisleri yoluyla karıştığı tespit edilmiştir [58].

Zhulidov ve arkadaşları (2002) [59] Rusya’nın kuzeyindeki nehirlerden alınan su, sediment ve balıklar örneklerinde ΣDDT (DDT, DDE, DDD) ve ΣHCH (α-HCH, γ-HCH) seviyelerini araştırmışlardır. Nehir sedimentlerinde DDT derişimi, dedeksiyon limitinin altında bulunmuştur. Yalnızca üç nehir sedimentinde DDD ve DDE, LOQ seviyesinin üzerinde bulunmuştur. DDT ve DDE derişimleri nehir sularında dedeksiyon limitinin üzerinde bulunurken DDD derişimi, dedeksiyon limitinin altında bulunmuştur. Nehir sedimentlerinin çoğunda α-HCH ve γ-HCH bulunmuştur. 1992’de hem su hem de sediment örneklerinde DDT ve HCH derişimleri, dedeksiyon limitinin altında bulunmuştur. Balıklardaki pestisit derişimlerinin ise insan hayatını ve yaban hayatını tehdit edecek boyutlarda olmadığı belirtilmiştir.

Portekiz’de yapılan çalışmada tarımsal alanlarda kullanılan pestisit kalıntıları yüzey ve yeraltı sularında araştırılmıştır. Yüzey sularından üç nehir havzasında 1983-1999, yılları arasında insektisit ve herbisitlerden özellikle atrazin, chlorfenvinphos

(Z+E), α - ve β -endosulfan, lindan, molinate ve simazine, sırasıyla maksimum değerler; 0,63 - 31,6 - 0,18 mg/L (α -endosulfan), 0,18 mg/L (β -endosulfan), 0,24 - 48 ve 0,3 mg/L bulunmuştur. Bununla beraber yedi adet tarımsal alanda 1991-1998 yılları arasında araştırılan bazı herbisitler; alachlor, atrazin, metolachlor, metribuzin ve simazin için ulaşılan maksimum derişim değerleri sırasıyla, 13 - 30 - 56 - 1,4 ve 0,4 mg/L şeklinde bulunmuştur. Herbisitler daha sık şekilde atrazin (64%), simazin (45%) ve alachlor (25%) oranlarda tespit edilmiştir [60].

Çin'de Pearl Nehir deltasında yapılan çalışmada, beraberinde çevre sorunlarını getirmektedir. Bu çalışma sonuçları, Pearl Nehir deltasında, hava, su, toprak, nehir ve çökel, balık ve kabuklu deniz ürünlerinde organik kirleticiler araştırılmıştır. Sonuçlar bu bölgede hızla gelişen sanayi ve tarımsal faaliyetler, gelişen yerel yönetimler ve kullanılan kimyasal maddeler gibi faaliyetlerin sebep olduğunu işaret etmektedir [61].

Yapılan çalışma Kuzey Yunanistan bölgesinde organoklorlu pestisitlerin yüzey sularında mevcut olduğunu göstermektedir. İki yıl boyunca mevsimlik olarak yüzeysel sularda organoklorlu pestisitlerden hexachlorocyclohexane (HCH), aldrin, dieldrin ve endosulfan sülfat izomerleri tespit edilmiştir. Çalışmada özellikle HCH ve aldrin kalıntı değerleri Avrupa Birliği standartlarının üzerinde tespit edilmiştir. Yunan yüzey sularında tespit edilen kirlilik bu bileşiklerin sınır ötesi yoğun tarım faaliyetlerine bağlanmıştır [62].

Cerejeira ve arkadaşları (2003) [65] Portekiz'de yaptıkları çalışmada 1983 - 1999 yılları arasında üç nehirde (atrazin, chlorfenvinphos (Z+E), α - ve β -endosulfan, lindan, molinate ve simazin) pestisitlerin yüzey ve yeraltı sularına karışıp karışmadığını araştırmışlar, herbisitlerle daha sık karşılaşmışlardır [63].

Pesce ve arkadaşları 2004 [64] yılında yaptıkları çalışmada Suquia nehrinde (Cordoba, Argentina) yapılan çalışmada lindan tarafından kirletildiği tespit edilmiştir.

Bakan ve Arıman'ın (2004) [65] yaptığı bir çalışmada orta Karadeniz'den (Türkiye) alınan deniz suyu ve yüzey çökel örneklerinde organoklorlu pestisit kalıntı derişimi araştırılmıştır. Çalışmada örnekleme noktaları karasal girdinin olduğu nehirlerden alınmıştır. Araştırma sonunda sediment örneklerindeki organoklorlu pestisit kalıntı derişimlerinin (aldrin 19,3-87,3 ng/g, p,p0-DDT 18,6-31,0 ng/g) deniz suyu örneklerinden daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Hernandez-Romero ve arkadaşları (2004) [66] kuzey Meksika'nın tropikal kıyılarında, su ve çökellerdeki organofosfatlı ve organoklorlu pestisit kalıntılarını ve su kalitesini değerlendirmişlerdir. Su örneklerinde DDT kalıntıları (2,0 µg/L) ve sedimentlerde DDE (247 ng/g), endosulfan I (814 ng/g) SPME-GC kullanılarak belirlenmiştir.

Kavuklu'nun (2005) [68] yaptığı çalışmada Sakarya ve Düzce akarsu havzalarından toplanan su numunelerinde organoklorlu pestisit ve organofosfatlı pestisitlerin mevsimsel değişimi incelenmiştir. Aynı bölgeden toplanan bazı toprak ve çökel örneklerinde organoklorlu pestisit ve organofosfatlı pestisitler araştırılmıştır. Çalışma sonunda Sakarya ve Düzce bölgelerinde su örneklerinde tespit edilen organoklorlu pestisit kalıntı derişiminin çökel örneklerinden daha düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. Yıl boyunca özellikle Eylül ve Nisan ayları arasında organoklorlu pestisitlerin derişimi nehir ve akarsularda yüksek bulunmuştur.

Koh ve arkadaşları (2006) [69] tarafından yapılan bir çalışmada Yeongil Körfezi'nde (Kore) alkil fenol, bisfenol, organoklorlu pestisit (HCB, HCH, CHL ve DDT), PCB ve PAH kirliliği araştırılmıştır. Bu amaçla Yeongil Körfezi'nde Mart 2000'de 26 noktadan yüzey çökel örnekleme yapılmıştır. Çalışma sonunda numunelerde DDT, HCH ve HCB kalıntı derişimleri sırasıyla 8,26 - 1,16 - 0,05 ng/kg olarak saptanmıştır.

Konstantinou ve arkadaşları 2006 [70] yılında yaptıkları çalışmada herbisitlerden atrazin, simazin, alachlor, metolachlor ve trifluralin, insektisitlerden diazinon, parathion methyl ve organoklorlu pestisitlerden lindan, endosulfan ve aldrini nehir ve göl sularında araştırmışlar ve göllerdeki pestisit kalıntı derişimleri nehirlerden daha fazla bulunmuştur. Yunanistan'ın Avrupa sınırlarındaki yüzey sularında kalıntılara rastlanılmış fakat henüz parçalanma ürünleri konusunda çalışılmamıştır.

Shukla ve arkadaşları (2006) [71] Hyderabad şehrinin yeraltı sularındaki organoklorlu pestisit kontaminasyonunu araştırmışlardır. Analizi yapılan tüm örneklerde dört pestisit kontaminasyonu belirlenmiştir. Bunlar DDT, β -endosulfan, α -endosulfan ve lindandır. DDT 0,15 ile 0,19 $\mu\text{g/L}$, β -endosulfan 0,21 ile 0,87 $\mu\text{g/L}$, α -endosulfan 1,34 ile 2,14 $\mu\text{g/L}$, lindan 0,68 ile 1,38 $\mu\text{g/L}$ arasında bulunmuştur.

Pandit ve arkadaşları (2006) [72], Mumbai kıyı şeridinde organoklorlu pestisit kalıntılarının miktarını araştırmışlardır. Deniz suyunda HCH derişimi 0,16 ile 15,92 ng/L ve DDT derişimi 3,01 ile 33,21 ng/L aralığındadır. HCH'lerin %55'ini DDD ve DDT'den daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Concha-Grana ve arkadaşları (2006) [73] İspanya'nın yüksek oranda kontaminasyona uğramış endüstriyel bir ortamından alınan çökel, nehir suyu, toprak örneklerinde HCH izomerlerinin ve metabolitlerinin durumunu değerlendirmişlerdir. Toprak ve çökel örneklerinde HCH izomerleri belirlenen sınır limitlerinden daha yüksek değerler göstermiştir. Bazı pestisitler su örneklerinde belirlenirken nehirlerde belirlenmemiştir. Bu durumun izomerlerin matris analizine bağlı olarak değişiklik göstermesi ve farklı çevresel kompartımanlara doğru taşınmalarını ve parçalanmalarını etkileyen her bir izomerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir. Toprak örneklerinde konsantrasyonlar ve derinlikler arasında doğrusal bir korelasyon bulunmamıştır. Bu durumun toprağın bir yere dolarak zon oluşturmasından kaynaklanmış olabileceğini belirtmişlerdir.

Leong ve arkadaşları (2007) [74] 2002 ve 2003 yılları arasında Malezya'nın Selongor Nehrinden aldıkları su numunelerinde, seçtikleri bazı organoklorlu ve organofosfatlı pestisitlerin kalıntı derişimlerini belirlemişlerdir. Yüzeý suyu örneklerini nehir boyunca dokuz bölgeden mevsimsel olarak alınmıştır. Organoklorlu pestisitlerden; lindan, heptaklor, endosülfan, dieldrin, endosülfan sülfat, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDE ve *p,p'*-DDE belirlenirken organofosfatlı pestisitlerden klorifos ile diazinon belirlenmiştir. Halka su sağlamak için baraj kurulan nehrin üst kısımlarında pestisit seviyesi Avrupa Birlięi tarafından oluşturulan su kalite standartlarını aşmıştır. Selangor Nehrinde pestisit kalıntılarının ortaya çıkmasında yoğun tarım faaliyetlerinin ve kentsel aktivitenin katkısı olabileceğini belirtmişlerdir.

Junior ve Re-Poppi 2007 [75] yılında yeraltı suyunda 18 adet organoklorlu pestisit kalıntısı araştırılmıştır. Örnek başına ortalama 8 organoklorlu pestisit bulunmuş olup, bu yüzden tüm 18 adet organoklorlu pestisit bunların arasında dikkate değer bulunmuştur. Analizi yapılan parametrelerden endrin keton, γ -BHC ve β -BHC gibi pestisitler büyük (0,06 ile 305 ng/L), methoxychlor ve aldrin (0,151 ile 1,55 ng/L) derişim değerleri küçük miktarlarda belirlenmiştir. Ölçülen organoklorlu pestisitler düzeyleri Brezilya yönetmelik sınırları üzerinde gerçekleşmiştir.

Leong ve arkadaşları (2007) [76] Malezya'da içme ve kullanma su kaynağı olarak nehirlerde, 2002 ile 2003 yıllarında seçilen organoklorlu ve organofosfatlı pestisit düzeylerinin belirlenmesi çalışılmıştır. Çalışmada organoklorlu pestisitlerden; heptachlor, endosülfan, dieldrin, endosülfan sülfat, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE ve lindan bununla beraber organofosfatlı pestisitler için, chlorpyrifos ve diazinon araştırılmıştır. Nehir üzerine kurulan baraj sularından elde edilen sonuçlarda pestisit seviyeleri Avrupa Ekonomik Topluluğu Direktifi (EECD) su kalitesi standartlarını aşmamış, ancak nehrin aşağı kısımlarında bulunan sulak ekosistemlerdeki tatlı su sucul canlıları ve bölge bulunan evler için pestisit seviyeleri tehdit anlamı taşımaktadır. Selangor Nehri pestisit kalıntı oluşumu yoğun tarım ve kentsel aktiviteye bağlanmıştır.

Maloschik ve arkadaşları (2007) [77] Macaristan yüzey sularında 5 yıl süren ulusal bir izleme programı çerçevesinde yürütülen pestisit aktif madde kalıntı araştırma çalışması yürütülmüştür. Çalışmada kayıtlı pestisitler, ekotoksikolojik özellikleri, suda çözünürlükleri, göz önünde bulundurularak seçilmiştir. Bu bağlamda acetochlor, atrazine, carbofuran, diazinon, fenoxycarb, metribuzin, phorate, prometryn, terbutryn ve trifluralin gibi pestisitler çalışılmıştır. Çalışma ülkede bulunan dere, nehir ve göller olmak üzere yüzey sularında yapılmıştır. Örneklemeler pestisit atılmasından önce ve sonra olmak üzere yılda iki defa bahar ve erken yaz dönemi yapılmıştır. Çalışma sonuçlarından yüzey sularında kontaminasyonun noktasal değil geniş noktalara yayıldığı sonuçlarına ulaşılmış ve 209 adet örnekte pestisit aktif maddesine %59 oranında rastlanılmıştır.

Barasa ve arkadaşları 2007'de [78] yaptıkları bir çalışmada Kenya'dan alınan sediment örneklerinde organoklorlu pestisit kalıntı derişimi mevsimsel olarak takip edilmiştir. Çalışmada 4 noktadan yılda 2 kez (Ocak ve Mayıs) örnekleme yapılmış ve toplam 35 yüzey sediment örneği alınmıştır. Çalışma sonunda Sabaki; Kilifi; Mombasa; Ramisi'den alınan örneklerde aldrin, dieldrin, endosulfan, lindan, *p,p*-DDE *p,p*-DDD *p,p*-DDT kalıntı derişimlerinin Mayıs ayında daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Li ve arkadaşları tarafından (2007) [79] yapılan bir çalışmada organoklorlu pestisitlerin atmosferik taşınımı incelenmiştir. Bu amaçla Aralık 2003- Aralık 2004 arasında Guangzhou ve Hong Kong alınan atmosferik örneklerde trans-chlordane (*t*-CHL), cis-chlordane (*c*-CHL), *p,p*-DDT, *p,p*-DDE, *o,p*-DDT, α -endosulfan α - ve γ -HCH kalıntı derişimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda tüm mevsimlerde *t*-CHL, *c*-CHL, *o,p*-DDT, *p,p*-DDT ve α -endosulfan kalıntı derişimi 103-1440 pg/m³ aralığında tespit edilmiştir.

Gong ve arkadaşları [80] tarafından Çin'in güneydoğusunda yer alan Quanzhou Körfezi'nde yapılan bir çalışmada sediment numunelerinde organoklorlu pestisit kalıntı

derişimi araştırılmıştır. Çalışma sonunda HCH izomerlerinin ve DDT ve metabolitlerinin kalıntı derişiminin özellikle üst sediment katmanlarında daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Wade ve arkadaşları 2008 [81] yılında ABD’de yapılan bir çalışmada Casco Körfezi’nden alınan sediment numunelerinde organoklorlu pestisit, ağır metal, poliaromatikhidrokarbon ve poliklorodifenil kirliliği araştırılmıştır. Çalışmada 1991-2001 yılları arasında Casco Körfezi yüzey sedimentinden (0,2 cm) yapılan örneklemede DDT metaboliti olan 4,4-DDE, 4,4-DDD kalıntı derişimi sırasıyla 110 ng/kg, 330 ng/kg olarak saptanırken DDT kalıntı derişimi 1991 yılından 2001 yılı aralığında %59’dan %34’a gerilediği saptanmıştır.

Carvalho ve arkadaşları (2009) [82] tarafından yapılan çalışmada doğada kalıcı özellik gösteren organoklorlu pestisitlerin Portekiz düzlüklerindeki az bulunan kıyusal sedimentte, 2007-2008 yıllarında 12 adet organoklorlu pestisit yüzey çökeltilerinde 11 kıyusal yerden (haliç veya lagün), Portekiz’in merkezi ve güney alanları kapsayan alan içinde araştırılmıştır. α -HCH, γ -HCH (lindan), aldrin, dieldrin, endrin, 4,40-DDT, 4,40-DDD, 4,40-DDE, heptachlor, heptachlor epoksit, endosülfan-I ve methoxychlor tüm örneklerde 0,08-26 ng/g aralığında gözlenmiştir.

Ogata ve arkadaşları (2009) [83] tarafından yapılan çalışmada, 17 ülkeden 30 plajdan polietilen granül örnekleri toplanmış ve organoklorlu pestisit analizleri yapılmıştır. Granüllerden elde edilen PCB derişimlerine en yüksek ABD kıyılarında, Batı Avrupa ve Japonya’da ve düşük derişimlere ise tropikal Asya, Güney Afrika ve Avustralya kıyılarında rastlanılmıştır. DDT derişimleri ABD'nin batı kıyıları ve Vietnam'da yüksek derişimlerde görülmüştür. Vietnam'da, DDT'nin baskın metabolitleri (DDE ve DDD) sıtma kontrolü için kullanılmasını açıklamaktadır. Yüksek derişimlerdeki pestisitlerin (HCH) Güney Afrika’da bulunması o bölgede mevcut pestisit kullanımını olduğunu düşündürmektedir.

2.1.9. Pestisitlerin Sulara Etkileri

Pestisitlerin su kaynaklarının kirlenmesinde çok önemli bir rolü vardır. Ot ilaçları (herbisitler) ve solucanlar (nematisitler) direk toprağa uygulandıkları için yeraltı su kaynaklarını kirleten en önemli pestisitler olarak kabul edilmektedir. Değişik yollarla sulara ulaşan pestisitler su ekosisteminde ve besin zinciri yoluyla insanlara kadar ulaşan olumsuzlukları ile tehdit unsurudur. Pestisitler değişik organizma gruplarında hassasiyet derecelerine göre farklı boyutlarda etkiler oluştururlar. Genel olarak etkilenme derecelerine göre organizmalar arasında bir sıralama mevcuttur. Buna göre etkilenme derecesi en fazla böceklerde görülmekte olup, bunu kabuklular, karada ve suda yaşayan canlılar ve balıklar izlemektedir [84].

Birçok pestisit sağlık ve çevre açısından potansiyel olarak zararlı olsa da önemli olan pestisitleri iki grupta toplamak mümkündür. Bunlardan birincisi hidrokarbonlar ve ikincisi de organofosfatlardır. Herbisit kalıntıları ile kirlenen suların, sulama suyu olarak kullanıldığı tarlalardaki bazı bitkilere fitotoksik olduğu, acrolein (herbisit), rotenon (bitkisel insektisit) ve endosülfanın (klorlu hidrokarbon) balıklara çok toksik etki yaptığı bilinmektedir. Sulara çeşitli yollarla karışan düşük yoğunluktaki birçok pestisit kalıntısından balıkların olumsuz şekilde etkilendikleri ve davranışlarında farklılık meydana geldiği anlaşılmıştır.

Bazı balık türlerinde yavruların tarım ilaçlarına karşı çok hassas oldukları belirlenmiştir. Durgun sularda minimal düzeydeki bir pestisit kalıntısı bile, sudaki oksijeni hızla azalttığı ve balıkların beslenme ortamını bozduğu saptanmıştır.

Pestisit uygulama işlemindeki kullanılan pestisit miktarı, zamanlaması ve uygulama yöntemi pestisit kirlenmesi sorununun oluşmasında oldukça önemlidir. Ne kadar çok pestisit kullanılırsa yeraltı sularının kirlenme ihtimali de o kadar çok olmaktadır. Yağış miktarı ve sulama ve bundan dolayı oluşan yeraltı akıntıları pestisitlerin hareketlerinde önemli rol oynamaktadır.

Yeraltı ve yüzey sularında pestisit kaynaklı kirlenmelerin önüne geçilebilmesi için alınabilecek önlemlerin başında pestisitlerin sadece gerekli olduğu durumlarda kullanılması, kullanım talimatlarına göre zamanında ve gereken oranda kullanılması, pestisitlerin sadece hedef bölge için kullanılması, pestisit uygulamasından sonra sulamadan kaçınılması ve entegre mücadele yöntemleri vardır [85].

Pestisit bakiyelerinin suda eser miktarda bulunması halinde bile, akuatik canlıların besin zincirinde çok önemli yeri olan zoo ve phyto planktonun gelişmeleri önlenabilir. Sudaki organizmaların ilacı absorbe veya metabolize etmesi, sudaki pestisit seviyesine, organizmanın fizyolojisine, sıcaklığa ve daha önceden bünyede mevcut ilaç kalıntısına bağlıdır.

Pestisitlerin etkisi ile ölen organizmalar dibe çökerek birikirler. Çürüme esnasında açığa çıkan CO₂ veya zehirli gazlar diğer akuatik organizmaların bu bölgelere yaklaşmasına engel olurlar.

Bir su ekosistemine ulaşan pestisit su içerisinde dağılışı kimyasalın stabilitesine, formülasyonuna ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bir kente içme ve sulama suyu sağlayan barajlardaki suların çeşitli pestisitlerle kirlenmesi, insan, evcil ve yabani hayvan ve sucul organizmalar açısından beklenmeyen derecede büyük tehlikeler oluşturabilmektedir [85].

Suda çözülmüş halde bulunabilen veya çözünürlük kriteri aşıldığı takdirde tortu veya çöküntü halinde bulunan pestisitler çeşitli yollarla besin zinciri boyunca sucul organizmalara geçerler ve biyolojik birikime uğrarlar [11].

Havada ve yağmur suyunda küçük derişimlerde kuş ve balıkların yağ dokusunda ise daha büyük derişimlerde tespit edilen DDT'in Antartika'daki penguenlerde dahi

bulunuğu ilginç bir örnektir. Pestisitler gıdalarda ve sularda bulunan kalıntılar veya hava yolu ile insanlara geçmektedir (gıdalardan % 92.95, sulardan %3, havadan %5) [2].

Picer ve Picer 1992 [86]' de, bazı pestisitler düşük derişimlerinde, bentik ve bentik üstü organizmalara, balıklara, karideslere, midyelere vb. diğer sucul yaşama etki yaptıklarını bildirmişlerdir.

Pestisitler su ortamında yaşayan balıklara etkisi balık türüne ve pestisit kimyasal yapısının bağlı olarak değişir. Pestisitlerin balıklara etkileri değişik şekillerde görülür. Direkt olarak öldürme söz konusu olabileceği gibi yumurta koymayı ve üremeyi durdurmak suretiyle de balık popülasyonu üzerinde etkili olabilmektedirler. Ayrıca dokularda meydana getirdikleri hasarlar ile balıklarda duyarlılığa yol açarak mevsimlik ısı değişimlerin ve geçici açlıktan gereğinden fazla etkilenirler. Yavru balıklar ise hassas oldukları için bu durumdan daha fazla zarar görürler [87].

Tarımsal uygulamalardan kaynaklanan ve besin zincirine giren pestisitlerin derişimleri akümüasyon ve magnifikasyon ile artmakta, bunun sonucunda canlılar üzerinde toksik veya inhibitör etkileri ortaya çıkmaktadır. Organoklorlu pestisitler kimyasal özellikleri nedeni ile çok yavaş parçalanmaktadır, insan ve hayvanların vücut yağlarında; su, yağmur suyu ve havadaki yoğunluğunun milyonlarca katına varan derişimlerde birikmektedir. Deniz organizmaları pestisitleri kendi dokularında deriştirerek biriktirirler. Bu işleme biyobiriktirme (bio-accumulation) denir. Bu işlem, ya sudan pasif adsorpsiyon yolu ile olur ya da organizma tarafından alınır ve daha sonra atılmayarak dokuda biriktirilir. Biyobiriktirmenin derecesi; kirleticinin kimyasal yapısına, organizma türüne, organizmanın fizyolojik durumuna, su sıcaklığına, tuzluluğına göre değişiklik gösterir. Pestisitlerin organizmanın dokusundan atılması uzun zaman alabilir. Bu nedenle dokusunda kirletici birikmiş organizmaların diğer deniz canlıları tarafından tüketilmesi kirleticinin giderek besin zincirinin üst halkalarına ulaşmasını sağlar. Üstelik bir üst besin zincirine geçtikçe kirleticinin miktarı artar [88].

Kurt ve Özkoç'un [89] yaptıkları bir çalışmada Karadeniz kıyılarından alınan midye ve deniz suyu örneklerinde organoklorlu pestisit ve PCB kalıntı derişimi araştırılmıştır. Yalıköy (Ordu) ve Sinop kıyılarından 1999-2000 yılları arasında 6 örnekleme noktasından alınan *Mytilus galloprovincialis* örneklerinde DDT, DDD ve DDE kalıntı derişimleri sırasıyla 240-1800 pg/g, 240-5400 pg/g, ve 70-2800 pg/g aralığındadır. Midye örneklerinde dieldrin, HCB, heptaklor kalıntısı saptanmazken deniz suyu örneklerinde kentsel deşarjın olduğu alanda *p0*-DDE, *p0*-DDD, Endosulfan-I kalıntısına rastlanmıştır. Tüm örnekleme noktalarında midye örneklerinde saptanan pestisit kalıntı derişimi deniz suyu örneklerinden yüksektir.

Organoklorlu pestisitlerin kullanılmasında en büyük tehlike su kaynaklarına kontamine olduklarında ortaya çıkmaktadır. Organoklorlu pestisitler kimyasal özellikleri nedeni ile çok yavaş parçalanmakta, insan ve hayvanların vücut yağlarında; su, yağmur suyu ve havadaki yoğunluğunun milyonlarca katına varan derişimlerde birirmektedir. Balık ve diğer sucul organizmalar sudan kimyasalları absorbe edip yağ dokularında biriktirme kapasitesine sahiptirler. Bu işlem, ya sudan pasif adsorpsiyon yolu ile olur ya da organizma tarafından alınır ve daha sonra atılmayarak dokuda biriktirilir. Bu durum, solunum sırasında solungaçlarından büyük miktarlarda suyu geçiren balıklarda daha da önem kazanmaktadır. Bu esnada lipofilik organoklorlu bileşikler sudan absorbe edilerek balığın bünyesine almaktadır. DDT ve benzer bileşikler solungaçlardan oksijen alımını engelleyerek balığın ölümüne yol açmaktadırlar [90, 91].

Pestisitlerin su içerisinde hareketliliği kısmen suda çözünürlüklerine ve formulasyonuna bağlıdır. Suda çözünebilir ya da suda çözünebilecek şekilde formüle edilen pestisitler su içerisinde kısa sürede dağılırlar. Fakat toz veya granül formda bulunanlar su içerisinde askıda kalarak uzun süre aktif maddelerinin yayılmasına neden olurlar. Balıklar solungaçları vasıtasıyla su ortamından bu bileşikleri absorbe ederek ya da kontamine olmuş materyalleri besin olarak tüketimi sonucu pestisitle bünyelerine alırlar [92].

Pestisitlerin aşırı dozda veya uygun olmayan şekilde kullanımı yüzey veya yeraltı sularının bu maddelerle kontaminasyonuna neden olur. Su kaynaklarının pestisitler veya herbisitlerle kontaminasyonu tarımda ve orman alanlarında geniş ölçüde kullanımlarından dolayı bir sağlık problemine yol açmaktadır. Kontaminasyon çevredeki arazilerden drenaj dolayısıyla, atmosferden yağmurla, kazara, sızıntılar dolayısıyla ve herbisit kullanılmış topraktan yeraltı suyuna yıkanma yoluyla olabilir.

Su kaynaklarının herbisitler ve pestisitlerle kontaminasyonu önemli bir halk sağlığı problemidir. Avrupa birliği standartları içme suyunda her bir pestisit bileşiğin 0,1 mg/L ve toksik metabolitleri içeren toplam pestisitlerin ise 0,5 mg/L olmasını öngörmektedir. İçme suyunda pestisitlerin uzaklaştırılması için çeşitli prosesler bulunmaktadır.

2.1.10. Kullanılan Pestisitlerin Özellikleri

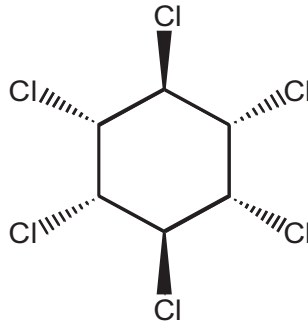
Lindan temel risk ve etkilediği organlar açısından, şiddetli akut durumlarda, merkezi sinir sisteminin uyarımına neden olabilir, kalp yetmezliğine, rabdomyoliz, böbrek yetmezliği, solunum ve metabolik asidoz ve ölüm gibi etkileri vardır.

Lindanın klinik etkileri; bulantı, bazen asidoz baş ağrısı, baş dönmesi, heyecanlanma, titreme, konvülsiyon, solunum ve metabolik kusma, sinirlilik kalp dysrhythmias, rabdomyoliz, böbrek yetmezliği ve ölümle sonuçlanan etkiler görülebilmektedir.

Dua ve arkadaşları (1994) [93] tarafından Hindistan'da yapılan araştırmalarda DDT ve HCH'in tarımda ve kamu sağlığında büyük ölçüde kullanıldığını tespit etmişlerdir. Hava ile taşınımın bu insektisitlerde ana kirlilik hattını oluşturduğunu belirtmişlerdir.

1992-1995 yılları arasında Simonich ve Hites (1995) tarafından 90 ülkede gerçekleştirilen bir taramada, ağaç kabukları üzerinde en yüksek derişimde birikme yapan pestisitler; endosülfan, DDE ve HCH olarak bulunmuştur [94].

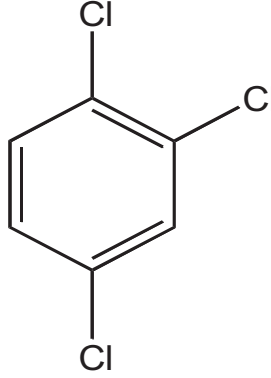
Seçilen pestisitler ve genel özellikleri Şekil 2. 1, 2, 3, 4 de verilmiştir [95].



Şekil 2.1. Lindanın (γ-HCH) yapısal formülü

Şekil 2.1’de yapısal formülü verilen lindanın genel özellikleri şöyledir;

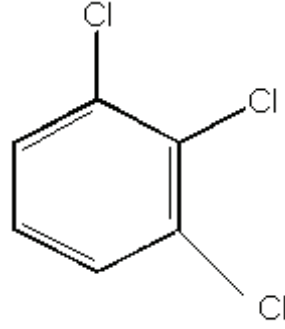
- CAS: 58-89-9
- Mol Formülü: C₆H₆Cl₆
- Mol Ağırlığı: 290,83
- Kaynama noktası: 323,4 °C
- Ergime Noktası: 112,5 °C
- Yoğunluğu: 1,85 g / cm³
- Buhar Basıncı: 0,0012 Pa (20 °C)
- Sudaki Çözünürlük: 7,3 mg/L (25 °C)
- Log K_{ow}: 3.61-3,72
- Madde suda yaşayan organizmalar için zehirlidir. Bu kimyasal balıklarda biyobirikim oluşabilir. Bu madde normal kullanım koşulları altında çevreye girer.



Şekil 2.2. 1.2.4-triklorbenzenin yapısal formülü

Şekil 2.2' de yapısal formülü verilen 1.2.4-triklorbenzenin genel özellikleri şöyledir;

- CAS: 120-82-1
- Mol Formülü: $C_6H_3Cl_3$
- Mol Ağırlığı: 181,45
- Kaynama noktası: 213 ° C
- Erime noktası: 17 °C
- Yoğunluk: 1,5 g / cm³
- Buhar basıncı: 40 Pa (25 °C)
- Sudaki Çözünürlük: 49 mg/L (25 °C)
- Log K_{ow}: 4,02
- Madde suda yaşayan organizmalar için zehirlidir. Bu kimyasal balıklarda biyobirikim oluşabilir.



Şekil 2.3. 1.2.3-triklorbenzenin yapısal formülü

Şekil 2.3’de yapısal formülü verilen 1.2.3-triklorbenzenin genel özellikleri şöyledir;

- CAS: 87-61-6
- Mol Formülü: $C_6H_3Cl_3$
- Mol Ağırlığı: 181,45
- Kaynama noktası: 218,5 °C
- Ergime Noktası: 53,5 °C
- Yoğunluk: 1.45 g / cm³
- Buhar basıncı: 17,3 Pa (25 °C)
- Sudaki Çözünürlük: 18 mg/L (25 °C)
- Log K_{ow}: 4,05
- Madde suda yaşayan organizmalar için zehirlidir. Bu kimyasal balıklarda biyobirikim oluşabilir.

2.1.11. Kullanılan Pestisitlerin Analiz Yöntemi

Kullanılan pestisitler katı faz mikro ekstraksiyonu (SPME) GC- μ ECD ile analizlenmiştir. Miliadis (1994) [95] yaptığı çalışmada basit ve hızlı katı faz ekstraksiyon (SPE) tekniğini özütleme için kullanmıştır. Yunanistan sularında 6 hedef pestisit seçerek bunları gözlemlemiştir. Pestisit analizlerinde ECD ve NPD dedektör kullanmıştır. İliki gölünde lindan saptamış fakat derişimi oldukça düşüktür.

Zapf ve Heyer (1995) [96], yine yapılan çalışmada içme suyunda organik bileşiklerin analizi için hızlı mikro sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile ECD ve NPD dedektörlerini kullanmışlardır. Organoklorlu ve organofosfatlı insektisitler ile triazin herbisitlerin ve fenollerin de bulunduğu 82 bileşiğin analizini yapmışlardır. Bulunan bileşiklerin tolerans seviyelerinin altında olduğu bildirilmiştir.

Zaph ve Heyer (1995) yaptıkları çalışmada SPME yöntemini etkileyen parametrelerinden ayırma katsayısı (K) ve seçilen fazı analistlerin özelliklerine bağlı olarak incelemişler. Film kalınlığının etkinliği ve seçilen on iki pestisit için zaman profil eğrileri, suda çözünürlüğü ve polarizasyonu için dört faz kullanılarak [polydimethylsiloxane (PDMS), polydimethylsiloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB), Carbowax-divinylbenzene (CW-DVB) ve poliakrilat] belirlenmiştir. Dört farklı fazda çözücü ile faz arasında ilişki bulunmuştur. Fazlar arasında en yüksek ilgiyi DVB içeren ve en düşük ilgiyi PDMS göstermiştir. Poliakrilat faz daha polar ve suda çözünabilir çalışmalar için verimli bulunmamıştır. Kantitatif analiz için önemli parametreler değerlendirilmiştir. Kalibrasyon eğrileri içme suyunda seçilen pestisitler için benzer/yüksek derişimlerde benzerlik göstermiştir. İçme suyu örnekleri geniş bir derişim aralığında lineerlik elde edilmiştir. Algılama sınırları, analizlerin çoğu için SPME-GC-NPD için içme suyuna Avrupa standart düzenleyici seviyeleri ile uyuma göstermiştir. Kirilenmiş yüzey su örneklerinde, kromatogramlar nispeten temiz bileşiklerin en düşük 0,5 mg/L düzeyinde tespit edilmiştir [97].

Zhao ve Lee 2001 [98] yılında yaptıkları çalışmada SPE, SPME ve sıvı faz mikro ekstraksiyonu (LPME) metotları ile 0,05 ile 100 µg/L aralığında metotların hassasiyeti çalışılmış ve sekiz adet pestisit için standart sapmalar %3,2 (lindan) - %10,7 (methoxychlor) aralığında tespit edilmiş olup ortalama %7'nin altında bulunmuştur.

Çevresel analizler ortak bir örnek hazırlama yöntemi ile etkili pestisit grupları çeşitli derişimlerde, kütle spektrometresi veya GC-ECD/TSD dedektörleri yardımıyla yapılmaktadır. Zhao ve Lee (2001) yaptıkları çalışmada altı adet SPME fazı [(7, 30 ve

100 µm PDMS), 85 µm poliakrilat, 60 µm PDMS-DVB ve 65 µm CW-DVB] kullanmıştır. Bunlardan 60 µm PDMS-DVB fazı 34 adet bileşiği analizlemek için organoklorlu (OCP), organofosfatlı (OPP), pyrethroid ve triazine pestisit grupları seçilmiştir. Tüm örneklerde analiz verimliliği etkileyen parametreleri belirlemek için fiber kaplama, örneğin karışımı, pH ve iyonik gücü, ekstraksiyon sıcaklık ve zaman gibi koşullarda optimize edilmiştir. Analitik koşullar ECD ve TSD dedektörleri için de ayrı ayrı optimize edilmiştir. Dedeksiyon limitleri OCP için 1-10 ng/L, OPP için 1-30 ng/L, pyrethroid için 20-30 ng/L ve triazin için 8-50 ng/L algılama aralığındadır. Yüzey ve içme suları için düşük maliyetli metot ise de dikkatli bir şekilde çalışılması gereken bir yöntemdir [99].

Gonçalves ve Alpendurada (2002) yaptıkları çalışmada, endosulfanın sularda doğrudan tespiti için kullanılan SPME metodunun verimini etkileyen faktörler; SPME fazı, sıcaklık, numune hacmi, tuz ilave etkisi gibi deneysel parametreler, adsorpsiyon ve desorpsiyon profilleri optimize edilmiş, desorpsiyon sıcaklığı çalışılmış ve optimizasyon geliştirilmiştir. Çalışma doğruluk, hassasiyet, algılama ve miktar ölçme limitleri gibi analitik parametreler, SPE ve SPME yöntemleri için matris etkileri en uygun yöntemi seçmek amacıyla karşılaştırma yapılmıştır. Her iki ekstraksiyon tekniği, SPE ve SPME, GC-ECD dedektörü için uygun bulunmuştur [100].

Boussahel ve arkadaşları (2002) [101] yaptıkları teknik değerlendirmede, SPME/GC-ECD ile sulardan klorlu pestisitlerin analizi gözlemlenmiştir. Molekül adsorpsiyonu 100 µm PDMS fazı ile tüm fazın örnek içine daldırılması ve sistemin ultrasonik banyo tarafından aktive edilmesi araştırılmıştır. Yüksek oranda tekrarlanabilirlik, düşük dedeksiyon limitleri ve geniş doğrusal aralıkları ile suların analizlenmesi sırasında kullanımının teşvik edilebilecek bir teknik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Prosen ve arkadaşları (2002) [102] yaptıkları çalışmada sulu fazda 3 tane organoklorlu pestisit (lindan, heptaklor, dieldrin) ve hümik asit varlığında SPME/GC-

ECD de analizlenmiştir. Çalışma lineer artarak 0,5-20 µg/L derişim ve %10 hümik asit oranında çalışılmıştır. Çalışma 35 günlük pestisit ve hümik asit muamelesinden sonra dengeye 10-15 günde ulaştığını ve pH, iletkenlik ve farklı hümik asit derişimlerinin metot verimine etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Salafranca (2003) [103] İspanya'nın sanayi atıklarının kontrolsüz biçimde boşaltıldığı Deuro nehrinde yaptıkları çalışmada farklı çözünürlüklere sahip boya maddeleri, toluen vb. gibi maddeleri farklı SPME fazları ile (100 µm PDMS, 85 µm polyacrylate ve 65 µm CW-DVB) belirlemişlerdir. Çalışma %0,1'lik NaCl tuz çözeltisi altında yapılmış ve çalışma sonucunda adı geçen organiklerin maksimum sorpsiyon materyalinin 85 µm polyacrylate oluşu sonucuna ulaşılmıştır.

Cho ve arkadaşları (2003) [104] Kore'de yaptıkları çalışmada içme sularının dezenfeksiyonu sırasında organik maddelerin etkileşimi ile oluşan trihalometanları (THM) 85 µm carboxen/PDMS faz kullanarak, çalışmada tuz çözeltisi varlığında adsorpsiyon yapılmış ve sonuçta Seongnam şehrinde 24,03–13,34 THM ve kloroform derişimlerine ulaşılmıştır. Buna karşın Kore içme suyu standartlarına (100-80 µg/L) göre izin verilen değerlerin altında bulunmuştur.

Li ve arkadaşları (2003) [105] yaptıkları çalışmada mikro dalga fırını kullanarak SPME metodu ile farklı katı fazları lindan ve diğer bazı organoklorlu pestisitlerin GC-ECD detektöründe karşılaştırmasını ve dedeksiyon limitlerini belirlemişlerdir.

Ratola ve arkadaşları (2006) [106] lindan ve heptaklorun SPME ile dedeksiyon limitlerinin 0,097 ve 0,050 µg/L, geri kazanım verimlerini ise % 95,6 ve %103,0 olarak bulmuşlardır.

Ji ve arkadaşları (2006) [107] yaptıkları çalışmada mikro dalga fırın varlığında kurdukları reaktör ile SPME metodu kullanmışlar, standart sapmayı %2,2 ile %8,4

arasında, dedeksiyon limitini ise 0,23 g/kg'ın üzerinde ve geri kazanımı ise %84,04 ve %110,1 arasında bulmuşlardır.

SPME yöntemi için kullanılan iki adsorbent faz, 70 μ CW/DVB ve 65 μ PDMS/DVB ile United States Geological Survey (USGS) yüzey sularında belirlenen alanlarda pestisitler (fenoller, fosfat, ftalatlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve klorlu pestisitler) araştırılmıştır. Dedeksiyon limitleri için standart değişimler 20 analiz için 70 μ CW/DVB için 0,1-1 ng/mL arasında ve 65 μ PDMS/DVB için 0,1-2 ng/mL arasında değişmektedir. SPME fazının polaritesi gereği yukarıdaki aralıkta algılanmıştır. Yeraltı suyu ve arıtılmış su örnekleri kuzey New Jersey kuyulardan SPME yöntemiyle USGS analizlerinin yanı sıra modifiye edilmiş EPA525,5 metodu ile C-18 bağlı SPE ile de analizlenmiştir. Dokuz USGS analizleri bisfenol-A, bis (2-ethylhexyl) ftalat, butylated hydroxytoluene, butylated hydroxyanisole, diethyltoulamide, dietil ftalat'ın bis (2-ethylhexyl) adipate, 1,4-dichlorobenzene ve triphenyl fosfat yeraltı suyu örneklerinde CW/DVB fazı kullanarak tespit edilmiştir [108].

Stiles ve arkadaşları (2008) Fransa'da oldukça fazla kullanılan 8 adet pestisit ve 3 adet triazin metabolitinin yağmur suyunda analizlenmesi için yöntem olarak SPME-GC-MS/MS metodu birleştirilerek kullanılmıştır. SPME sürecini etkileyenler temel faktörler incelenmiştir. Çalışmada 3 ml örnek hacmi kullanılarak geliştirilen yöntemde konsantrasyonları 0,05-50 mg/L, 0,9970 ve 0,9999 arasındaki korelasyon katsayıları % 14'ün altında standart sapma ile iyi doğruluk göstermiştir. Matris etkileri çalışmada yağmur suyu ekstraksiyon verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olacak şekilde seyreltilmiş olduğunu göstermiştir. Yöntemin doğrulanması için Strazburg'ta belirli bir alanda bir yıllık dönemde gerçekleşen yağmur olayları üzerinde yürütülmüştür. Yağmur suyunda bahar aylarında yüksek pestisit derişimlerine ulaşmasını bu mevsimde yapılan ilaçlama olaylarına bağlamıştır [109].

Szczepanski ve arkadaşları (2008) sera işçilerinin atmosferik pestisit maruziyetlerini tahmin etmek için, SPME yöntemi ile denge koşullarında pestisit tespit

edilmesi çalışılmıştır. Difüzyon için Fick yasası kullanarak, sera içinde pestisit derişimleri önceden hesaplanmıştır. Örnekleme oranları SPME ile iki metotla da laboratuvar ve arazi olmak üzere her iki alanda belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Sıcaklık, derişim ve inhalasyona maruz kalma eğilimleri de elde edilmiştir [110].

Wang ve arkadaşları (2009) yaptıkları çalışmada pestisitlerin için HS-SPME-GC-ECD için optimize edilmiş ve seçilen faz için, ekstraksiyon modu, sıcaklık, iyonik güç etkisi, karıştırma ve alıkonma süresi gibi verimliliği etkileyen faktörler değerlendirilmiştir. HS-SPME-GC-ECD için 0,0005-0,0032 µg/L arasında değişen düşük pestisit derişimleri su örneklerinde HCH, trans-chlordane, 4,4 '-DDD ve 4,4'-DDE için HS-SPME'den sonra derişimleri 2,4- 61,4 µg/L tespit edilmiştir. Aynı değerler, C18 SPE sorbent ile de analizlenmiş her iki yöntem arasında %20 standart sapma tespit edilmiştir. Bu çalışmada HS-SPME üstünlüğü, diğerindeki örnek temizliği ve önderişirme ihtiyacının olmamasıdır [111].

Mmualefe ve arkadaşları (2009) [112] SPME tekniği 20µm polypyrrole polifosfat (PPY) ile kaplı çelik katkılı faz kullanarak sudan organoklorlu bir grup pestisitinin GC ile belirlenmesi için geliştirilmiştir. SPME verimliliği üzerinde, ekstraksiyon zamanı, ekstraksiyon sıcaklığı, iyonik güç, desorpsiyon zamanı ve desorpsiyon sıcaklığı gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Yöntemin korelasyon katsayıları 0,9818 - 0,9977 arasında değişen değerlerde olup blank örneklerinde geri kazanım %82 ve %110 arasındaki değerlerde bulunmuştur. Yöntem karışık sulu çözeltilerde 1,0 ng/mL organoklorlu pestisit için dedeksiyon limiti S/N = 3, 0,015-0,66 pg/mL aralığında tespit edilmiştir. Önerilen yöntem bazı kaynak suyu örneklerinde organoklorlu pestisitleri izlemek için uygulanmıştır.

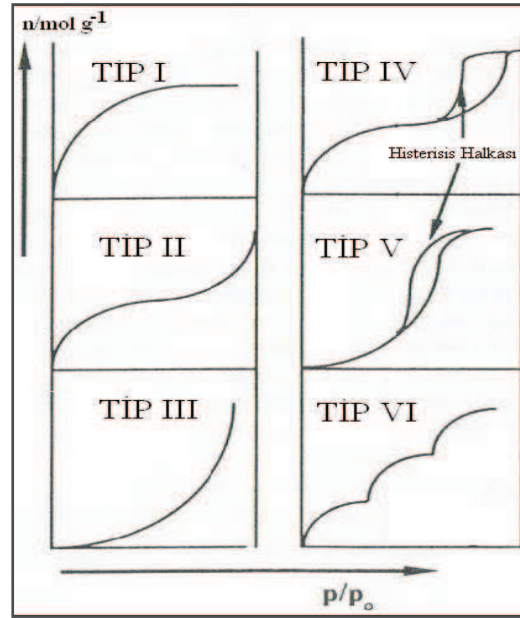
2.2. ADSORPSİYON

Bir yüzey veya arakesit üzerinde maddenin birikimi ve derişiminin arttırılması olarak tanımlanabilir. Bu işlem sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi herhangi iki

değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir. Yüzeğe tutulan maddeye adsorblanan, yüzeyinde tutanlara adsorbent denir. Adsorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğere fazda bulunan atom veya moleküller arasından oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir [113]. Herhangi bir katı içindeki iyonlar, atomlar ve moleküller arası çekim kuvvetleri etrafındaki diğere kuvvetler tarafından sarıldıkları için dengelenmiştir. Fakat katı yüzeyindeki bir molekül dengelenmemiş bir kuvvetin etkisindedir. Katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri tarafından çözeltide çözülmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilerek, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Böylece çözeltide çözülmüş maddenin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir [114].

2.2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri ve Tipleri

Adsorpsiyon izotermi Şekil 2.4' de verildiği üzere, altı farklı izoterm tipleri tanımlanmıştır [115].



Şekil 2. 4. Adsorpsiyon izotermi [115]

TİP I izotermi, mikro boşluklu katıların kimyasal adsorpsiyonunu tanımlar. Bu mikro boşlukların doldurulması etkin bir şekilde kısmen düşük parçacık basıncında ($< 0,1 p/p_0$) meydana gelir, adsorpsiyon $\sim 0,5 p/p_0$ ' da tamamlanmaya başlar. Örneğin karbon mikro boşlukları üzerinde azotun adsorpsiyonu $77 \text{ }^\circ\text{K}$ ' de, aktif kömür üzerinde amonyağın adsorpsiyonu $273 \text{ }^\circ\text{K}$ ' de gerçekleşir.

TİP II izotermi, boşluk olmayan katılar vasıtasıyla gazların fiziksel adsorpsiyonunu tanımlar. Tek tabakaya ayrılan yer yüksek p/p_0 değerlerinde, çoklu tabakalı adsorpsiyon ile gerçekleştirilir. Tip II izotermi ancak, mikro boşluk ve mezo boşlukların karışımı olan karbonlardan elde edilebilir.

Tip III ve Tip V izotermi, p/p_0 eksenine karşı dış bükeydir. Bu izoterm, zayıf gaz-katı etkileşimlerinin karakteristiğidir. Tip III izotermi boşluk olmayan ve mikro boşluk katıların her ikisinden ve Tip V izotermi mikro boşluklu ve mezo boşluklu katılardan kaynaklanır. Adsorbent-adsorplanan etkileşimindeki zayıflama düşük p/p_0 ' ta azalmanın artmasına neden olur. Adsorbent-adsorplanan etkileşimi yardımcı bir proses içinde adsorpsiyonu daha fazla ilerletir ki bu kümelenme teorisidir ve karbon yüzeylerinin oksidasyonunda su moleküllerinin adsorpsiyonu buna örnek gösterilebilir.

Tip IV izotermi, bir histerisis halkasına sahiptir. Bu şekil bir adsorpsiyon sisteminden diğerine farklılık gösterir. Bu durum, dar ağızdan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir.

Tip VI izotermi, mikro boşluklar yanında, farklı boyutlarda mezo boşluk grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [115].

Adsorpsiyon işleminde adsorblanan maddenin adsorbente fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç mekanizma ile adsorplanır.

2.2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorblanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası düşük çekim gücünden veya Van der Waals kuvvetlerinden meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri, adsorblanan madde ile adsorbent arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinin belirli bir yerine bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli durumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Su ve atık sularındaki birçok kirleticinin ve gazların adsorbent üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda gazların ideal halden sapmalarına (sıvılaşmaya) sebep olan kuvvetin van der Waals kuvvetleriyle aynı cinsten olduğu kabul edilmektedir. Bu kuvvetler kısa mesafede etkili olmakla birlikte zayıftırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbent yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve desorpsiyonu (geri kazanımı) kolaydır. Adsorpsiyon sonucu, yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı çıkar (2-5 kcal/mol) ve aktivasyon enerjisi düşüktür. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlü olup, enerji ihtiyacı azdır. Adsorpsiyon enerjisi 40 kJ/mol 'den küçüktür. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarisına çıkıldığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan derişiminin düşmesi halinde adsorbe olan molekül yüzeyden ayrılır.

2.2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki kimyasal bir reaksiyondan ileri gelir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki adhesif kuvvet fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür.

Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon hızı sıcaklıkla artar. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi büyüktür. (10-50 kcal/mol) Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir [116].

Adsorpsiyon dengesi, büyük oranda kirleticinin çözünürlüğünden etkilenmektedir. Genel olarak çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters bir orantı vardır. Adsorpsiyondan önce, çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gerekir. Çözünürlüğün artması adsorpsiyon veriminin düşmesine sebep olur. Eğer adsorpsiyon hızı, parçacık içine difüzyon ile kontrol ediliyorsa, molekül boyutu organik maddelerin adsorpsiyonunu etkiler. Daha küçük moleküllerle adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir ve gözenek difüzyonu daha hızlı olur. Bu yüzden küçük moleküller için adsorpsiyon daha hızlıdır.

Genel olarak iyi adsorplanabilen maddeler; düz zincirli olanlardan çok, dallanmış zincir şeklindekiler, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler, çözünürlüğü az olan bileşikler, yüksek derişimlerdeki kirleticiler şekilde özetlenebilir.

İyi adsorplanan organikler; aromatik solventler (benzen, toluen), klorlu aromatikler (klorobenzenler, kloronaftalin), polinükleer aromatikler (asenaften, benzopirenler), pestisitler ve herbisitler (DDT, aldrin, klordan, heptaklor), yüksek molekül ağırlıklı hidro karbonlar (boyalar, aminler, hümikler) şeklindedir.

Az adsorplanan organikler; alkoller, düşük molekül ağırlıklı keton, asit ve aldehitler, şeker ve nişasta, düşük molekül ağırlıklı alifatiklerdir.

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözeltinin pH'sı verimi büyük ölçüde etkiler. Genel olarak, sudaki organik kirleticilerin adsorpsiyonu pH'ın azalmasıyla artar [117].

2.2.1.3. İyonik adsorpsiyon

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. İyon değişimi bu gruba dahil edilmektedir. İyon değişimi; belirli katılar ve elektrolit ile bir çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir. Burada adsorbent yüzeyi ile adsorplanan maddenin zıt elektrik yüklerine sahip olması önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonların ve küçük çaplı iyonların daha iyi adsorbe oldukları bilinmektedir. İyon değişimi olayı adsorpsiyondan daha karmaşık olsa da, genel teknikler ve elde edilen sonuçlar çok benzerdir [114, 118].

2.2.1.4. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorpsiyonun temel mekanizması ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin bir kombinasyonu önem taşır. Bir sıvı-katı sisteminde çözücülerden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı adsorpsiyon verimi açısından önem taşır [118, 120].

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile çözücülerde çözülmüş gaz ya da çözünen maddenin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Molekülü içe çeken kuvvet dışa çeken kuvvetten daha büyük olmaktadır. Bu nedenle molekülü içe doğru çeken kuvvet, yüzeyi küçültme eğilimi göstermektedir. Çözücülerde çözülmüş veya gaz halindeki moleküller katı yüzeyindeki atomların doyurulmamış kuvvetleri tarafından katı yüzeyine doğru çekilmektedir ve böylece dengelenmemiş yüzey kuvvetleri gaz veya çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi gaz moleküllerinin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır.

Adsorpsiyon olayı ile sistemin Gibbs serbest yüzey enerjisi azaldığından adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır [118, 120].

2.2.1.5. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler şunlardır [121];

pH'in etkisi: Ortamın pH'sı, hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'sından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

Sıcaklığın etkisi: Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarı fiziksel adsorpsiyonda yoğurma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Adsorbentin özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbentin geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

Adsorblanan madde ve çözücü özellikleri: Genellikle hidrofobik yapıdaki adsorbentle, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü - çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. Hidrofilik inorganik bileşikler hidrofilik özellikteki yüzeylere; hidrofobik organik maddeler ise tercihi olarak hidrofobik yüzeylere adsorplanır.

Polaritenin etkisi: Polaritesi yüksek olan maddeler yüksek hidrofilik karakterden dolayı polar (hidrofilik) yüzeylere; polaritesi düşük maddeler ise düşük polar karakterden dolayı nonpolar (polar olmayan; hidrofobik) yüzeylere daha çok adsorplanır.

2.2.2. Adsorpsiyon Sıcaklığı

Adsorpsiyon reaksiyonları sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Birçok reaksiyonda genellikle sıcaklık arttığında reaksiyon hızının arttığı ifade edilmektedir. Adsorpsiyon işleminde ise sıcaklık önemli bir kıstas olup, adsorpsiyon hızını etkilemektedir.

Sabit basınç altında gerçekleştirilen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH), adsorpladığı ısıya eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyona girenlerin ve ürünlerin tamamının standart durumda buldukları zaman adsorplanan ısıya eşittir. Bu durumda reaksiyon oluşurken reaksiyona girenler ısı adsorpluyorsa, ΔH pozitifdir ve reaksiyon endotermiktir. ΔH değeri negatif ise reaksiyon ekzotermiktir. Prosesin standart molar Gibbs serbest enerjisi aşağıdaki eşitlik ile belirlenir. Bir reaksiyonun itici gücü ΔG ile ifade edilir. Sabit sıcaklık ve standart şartlar altında, bir adsorpsiyon prosesinde standart entropi değişimi ΔS aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

Negatif ΔG değerlerinde prosesin mümkün olduğunu ($K > 1$) ve adsorpsiyonun doğal olarak kendiliğinden gerçekleştiğini ifade etmektedir.

$$\Delta G = -RT \ln(K) \dots \dots \dots (2.1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (2.2)$$

$$-RT \ln(K) = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (2.3)$$

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde tanımlanmış olup, bu eşitlik Van't Hoff eşitliği olarak bilinmektedir [122].

$$\ln(K) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \dots \dots \dots (2.4)$$

Bu eşitliklerde; R gaz sabitini (8,314 J/mol-K), K (L/mol) adsorpsiyon denge sabitini ve T (K) sıcaklığı ifade etmektedir. Bu bağıntıya göre; farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon denge izoterm verilerinden elde edilecek denge sabiti değerlerine ln(K)'nın 1/T'ye karşı verileri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ΔH 'yı verir.

2.2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonda adsorbent, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilme (spontane) olması için denklemden ΔH ve ΔG değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir [123,124,125].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (2.5)$$

ΔG : Serbest enerji değişimi, Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol)

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS : Entropi değişimi (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Adsorpsiyon termodinamiğini belirlemek için literatürde birden fazla yöntem mevcuttur. Bunlar aşağıdaki gibidir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_o denklemi yardımı ile hesaplanır [124, 125, 126].

$$K_o = \frac{c_a}{c_e} \dots \dots \dots (2.6)$$

K_o : Denge sabiti

C_a : Adsorbent tarafından tutulan madde derişimi (mg/l)

C_e : Çözeltide kalan madde derişimi (mg/l)

K_o Denklem yardımı ile bulunan K_o 'nin C_e 'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan K_o° denklem 2.7'e yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur [124,125].

$$\Delta G = -RT \ln K_o^\circ \dots \dots \dots (2.7)$$

$$\ln K_o^\circ = \frac{\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \dots \dots \dots (2.8)$$

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Denklem kullanılarak, $\ln K_o^\circ$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH ve ΔS hesaplanmaktadır [124]. ΔH 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden (spontane) (ekzotermik) olduğunu göstermektedir. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

Niwas ve arkadaşlarının (2000) yaptıkları çalışmada termodinamik parametreleri hesaplariken K_o değerini 2.10 denkleğinden hesaplamışlardır.

$$K_o = \frac{\alpha_s}{\alpha_e} = \frac{\gamma_s}{\gamma_e} \times \frac{C_s}{C_e} \dots \dots \dots (2.9)$$

denkleğinden;

$$K_o = \frac{\alpha_s}{\alpha_e} = \frac{C_s}{C_e} \dots \dots \dots (2.10)$$

değ erinden hesaplanabildiğini belirtmişlerdir. [127].

Memon ve arkadaşları (2008) [128] yaptıkları çalışmada termodinamik parametreleri hesabında Martell (1977) ve Murray (1979) yaptıkları çalışmadan alıntı yapmış lar ve K_o hesabında 2.11 eşitliğini kullanmış lardır.

$$K_o = \frac{F_e}{1-F_e} \dots \dots \dots (2.11)$$

Burada F_e dengedeki adsorbe olan derişimini vermektedir [128, 129, 130].

Khan ve Singh (1987) [131] yaptıkları çalışmada termodinamik parametreleri hesaplariken farklı sıcaklıklarda $\ln q_e/C_e$ 'ye (y ekseni) karşı q_e (x ekseni) grafiğ inden elde edilen doğ runun y eksenini kestiğ i ($\ln q_e/C_e$) nokta K_o olarak tanımlanmıştır.

2.2.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon iş lemini daha etkin ve az maliyetli bir hale getirmek için birçok araştırmacı ucuz ve yenilenebilir adsorbentler bulmaya çalışmış tır. Maliyet azalımı ve etkinlik için öngörülen yollardan biri olan adsorpsiyonun doğ ası anlaşılmış tır [140].

Sabit sıcaklıkta adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntı “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılmıştır. Adsorpsiyon bir denge reaksiyonuna benzer olup çözeltili belirli miktardaki adsorbentle temas ettirildiğinde hem çözücü hem de çözünen adsorpsiyonu gerçekleştirir. Toplam adsorpsiyon ölçülemediğinden çözünenin bağıl veya görünen adsorpsiyonu tayin edilmiştir [120].

Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak, çözeltiler için derişim kütle birimleri olarak verilmiştir (mg/L, ppm v.s.).

Bir adsorbente adsorplanan madde miktarı, adsorplananın derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Genellikle sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı derişimin fonksiyonu olarak saptanır. Sabit sıcaklıkta, denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan çözünen derişimine karşı birim adsorbent ağırlığında çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir [119]. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmıştır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden başlıca iki model vardır. En genel kullanım gören izotermier Freundlich ve Langmuir denklemleridir [115].

2.2.4.1. Langmuir modeli

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı 1932 yılında Nobel Ödülü alan Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için geliştirilmiş yüzey ve katalizi hakkındaki en eski kavramlardan biridir.

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Bu denklemin temelinde, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının, denge durumunda birbirine eşit olduğu düşüncesi vardır. Bu model tek tabaka adsorpsiyonun matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılan en yaygın teorik modeldir ve aşağıdaki varsayımları içermektedir;

1. Katı yüzeyindeki bütün noktalar aynı adsorpsiyon aktivitesi göstermektedir. Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşur ve adsorplanmış kompleksler aynı yapıya sahiptir. Yüzey homojen enerjiye sahiptir.
2. Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde tutunan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Tutunmuş moleküller arasındaki çekme kuvvetlerinin ihmal edildiği varsayımına dayanır. Tutulan moleküller ile yüzey arasında reaksiyon olmadığı koşulunda yüzeyi örten moleküllerin ayrılma olasılığı, yakın yerlerin örtülü olup olmamasına bağlı değildir.
4. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcuttur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi yoktur.
5. Adsorplanan madde mono molekülerdir. Yani adsorpsiyon tek tabaka halinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
6. Desorpsiyon hızı sadece yüzeyde adsorplanmış madde miktarına bağlıdır [133].

Homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır ve şu varsayımlara dayanır. Adsorbent üzerindeki aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir. Adsorpsiyon tek tabaka şeklinde oluşur ve maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur. Ayrıca, adsorpsiyon hızı adsorplanan

maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır [134].

Adsorbentin toplam yüzeyi S , herhangi bir andaki moleküller tarafından örtülen yüzey kesri θ ile gösterildiğinde serbest yüzey $(1 - \theta) \times S$ olur. Kinetik teoriye göre birim yüzeye çarpan moleküllerin hızı derişim ile orantılıdır. Buradan, moleküllerin adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon hızı, serbest yüzey kesri ve adsorplanan madde derişimine bağlıdır. Denge durumunda adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları birbirine eşittir. Eğer, C_e , adsorplanan madde derişimi k_a adsorpsiyon ve k_d desorpsiyon oranı sabiti olarak ifade edilecek olursa, dt zamanında;

$$k_a C_e (1 - \theta) S = k_d \theta S dt \dots \dots \dots (2.12)$$

$$q_e = Q_m \theta = \frac{a_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (2.13)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \left(\frac{a_L}{K_L} \right) \times C_e \dots \dots \dots (2.14)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} a_L C_e}{1 + a_L C_e} \dots \dots \dots (2.15)$$

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \dots \dots \dots (2.16)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m_s} V \dots \dots \dots (2.17)$$

şeklinde yazılır. Burada $K_L = \left(\frac{k_a}{k_d} \right)$ şeklinde tanımlanır. Adsorbent birim kütlesi tarafından adsorplanan madde miktarı, örtülen yüzey kesri ile orantılıdır. Denklemin (2.14)'te verilen doğrusal eşitliği Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak bilinir ve aşağıdaki şekilde tanımlanır. Bu eşitlikte;

q_e = Adsorbentin birim kütlesinde adsorblanan madde miktarını (mg/g adsorbent),
 C_0 : Kirleticinin başlangıç derişimi (mg/L)
 C_e = Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimini (mg/L),
 m_s : Çözeltideki adsorbentin miktarı (mg),
 V : Çözelti hacmi (mL),
 a_L = Langmiur sabiti (L/mg),
 K_L = Adsorbentin adsorptivitesine bağı olan sabit (L/g),
 Q_{max} = Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g)

ifade etmektedir. $Q_{max} = (K_L/a_L)$ tek tabakalı adsorbent kapasitesini göstermektedir (mg/g). Burada Q_{max} değeri adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Q_{max} ve a_L değerleri C_e ' ye karşı C_e/q_e grafiğı ya da $1/C_e$ ' ye karşılık $1/q_e$ grafiğinin eğim ve kaymasından elde edilir. Çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi a_L/K_L sabitinin değerini verirken, kesim noktası da $1/K_L$ sabitinin değerini verecektir. Langmuir adsorpsiyon izoterminde C_e 'nin değerinin çok küçük olması durumunda izoterm eşitliğinde paydadaki ifadede $1 \gg K_L * C_e$ olduğundan; bu terim ihmal edilebilir. Langmuir izoterm eşitliğı: $q_e = a_L * K_L * C_e$ olacaktır. Bu eşitlik lineer izotermi (Henry kanunu) ifade eden eşitliktir. Langmuir izoterm eşitliğinde C_e 'nin çok büyük olması halinde ($K_L * C_e \gg 1$) ise, $q_e = a_L$ olacaktır [115].

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiğı heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabitini hesaplayarak bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlik durumunun sağlandığına işaret eder [135,136]. R_L değerleri için aşağıdaki denklik kullanılır.

$$R_L = \frac{1}{1+a_L C_0} \dots \dots \dots (2.18)$$

α_L =Langmiur sabiti (L/mg),

C_o =Başlangıç çözünen derişimi (mg/L),

ifade etmektedir. Buradan R_L değerleri ile izoterm tipinin değerlendirilmesi;

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

olarak tanımlanmaktadır.

2.2.4.2. Freundlich modeli

Deneysel alışmalar belli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının, basınç veya derişim artışıyla hızla arttığını ve daha sonra katı yüzeyinin dolmasıyla yavaş bir şekilde arttığını göstermektedir. Bu değişmeyi matematiksel olarak ifade için Freundlich (1880-1941) kendi adıyla anılan bağintıyı önermiştir.

Freundlich eşitliği birçok adsorpsiyon verisini tanımlayan ampirik bir eşitliktir. Bu denklem, Langmuir eşitliğindeki enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değişimine bağlı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değişir. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanır [120, 137, 138]

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (2.19)$$

q_e =Adsorbentin birim kütlesinde adsorblanan madde miktarı (mg/g adsorbent),

C_e =Adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimini (mg/L),

K_F = Adsorbentin adsorplama kapasitesi,

n = Adsorpsiyon yoğunluğu, $1/n$ ise adsorpsiyonun kuvveti (heterojenlik faktörü)

ifade etmektedir.

Bu eşitlikte K_F ve $1/n$ Freundlich izoterm sabitleridir.

Freundlich eşitliği temelde ampirik bir eşitlik olup verilerin tanımlanmasında faydalıdır. Veriler genellikle eşitliğin logaritmik formuna uyar. Eşitliğin logaritması alınırsa yani denklik doğrusal hale getirilirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (2.20)$$

Deneysel verilerden elde edilen değerlerle Freundlich izoterm grafiği; $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ ye karşı grafiğe geçirilmesi ile K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir. $1/n$ heterojenite faktörüdür ve $0 - 1$ arasında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Orta derişimlerdeki deney verileri genellikle Langmuir ve Freundlich denklemlerine uymaktadır. Ancak Freundlich denklemi, Langmuir denkleminde farklı olarak çok düşük derişimlerde lineer bir adsorpsiyon ifadesine ulaşamaz. Çok yüksek derişimlerde Langmuir denklemine benzerlik gösterir. Çünkü yüzey tamamen kaplandığında $1/n$ bir limite yaklaşır.

Langmuir eşitliği adsorpsiyon verilerini Freundlich eşitliği kadar doğru tanımlayamaz. Çünkü deneysel olarak belirlenen a_L ve K_L değerleri tüm derişimlerde sabit değildir. Adsorbe edici yüzey heterojen olmasına rağmen model geliştirilirken homojen kabul edilmiş ve adsorbe olan moleküler arası etkileşim ihmal edilmiştir.

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorbent ve adsorplanan maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n>1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [115, 139, 119].

2.2.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbent ve adsorplanan madde arası temas süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır [140]. Bir çözeltide bulunan adsorplanacak maddenin adsorbent tarafından adsorlanması işleminde dört ana basamak vardır [141, 142].

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan madde ile kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (bulk solution transport). Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki durgun kısmından gerek adsorbentın gözeneklerine doğru ilerler (sınır tabakası difüzyonu) (film mass transfer/boundary layer diffusion).
3. Daha sonra adsorbentın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon/intraparticle diffusion).
4. En son olarak da adsorbentın yüzeyine adsorplanma meydana gelir (sorpsiyon).

Adsorpsiyonun üzerindeki etkin olan mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, parçacık içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılabilir.

Eğer adsorbentın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket

ettirilse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir [143, 144]. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion/Weber-Morris) olduğu söylenebilir [143].

2.2.5.1. Sınır tabakası difüzyonu

Adsorpsiyon işleminin başlangıcında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığını anlamak için aşağıdaki denklik kullanılarak $-\log(C/C_0)$ değerinin zamana karşı grafiğinden meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisini o kadar önemli olduğu söylenebilir [145].

$$-kt = 2.303 \log \frac{C_t}{C_0} \dots \dots \dots (2.21)$$

C_t : her bir temas zamanında çözültide kalan adsorbent derişimi (mg/L).

C_0 : başlangıç adsorbent derişimi (mg/L).

k : sınır tabaka difüzyon hız sabiti (saat⁻¹).

2.2.5.2. Parçacık içi difüzyon modeli

Birçok durumda parçacık içi difüzyonun hız sınırlayıcı basamak olması mümkündür. Bu durum Weber ve Moris tarafından tanımlanan eşitlik kullanılarak saptanabilmektedir.

Aynı şekilde adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise q_t değerinin zamanın kareköküne ($t^{1/2}$) karşı grafiği çıkartılarak anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir [145, 146].

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2.22)$$

q_t : t zamanında birim adsorbent üzerine adsorblanan madde miktarı (mg/g)

t: zaman (sa)

k_p : parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g.sa^{1/2})

Adsorpsiyon işleminde parçacık içi difüzyon modelinin etkinliğinin tespit edilmesi için çizilen eğrinin orijinden geçmesi, sınır tabaka difüzyonunun etkisinin olmadığını ve parçacık içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir. Sınır tabaka difüzyonu ve parçacık içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orijinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir. Bu durumda dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından parçacık içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu ortaya çıkmaktadır [145, 146].

Adsorpsiyon kinetiğini belirlemek amacı ile en yaygın kullanılan kinetik modeller yalancı birinci derece (pseudo-first order, Lagergren) ve yalancı ikinci derece (pseudo-second order) kinetik modellerdir. Bu modeller yardımı ile adsorpsiyon hızını belirlemek için kullanılan eşitlikler ise şunlardır; [143, 144, 146, 147, 233].

2.2.5.3. Yalancı birinci derece kinetik model

Yalancı birinci derece kinetik model denklemini birinci dereceden bir denklem olup adsorpsiyonun hız sabitlerini bulmak için kullanılır.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \dots \dots \dots (2.23)$$

q_e denge halinde adsorplanan miktar ve q_t ise herhangi bir t anında adsorplanan miktar olmak üzere k_1 yalancı birinci derece kinetik hız sabiti bulunabilir [147].

2.2.5.4. Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci derece kinetik model için temel varsayım, hız sınırlayıcı basamağın, adsorbent ile çözünen arasında değerlik elektronu alış-verişi veya ortak kullanımı sonucunda oluşan kuvvetleri içeren kimyasal sorpsiyon (kemisorpsiyon) olduğudur.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} \cdot t \dots \dots \dots (2.24)$$

- k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti
- k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.saat).
- q_t : herhangi bir zamanındaki adsorbe edilen madde miktarı (mg/g).
- q_e : Denge meydana geldiği zaman adsorbe edilen madde miktarı (mg/g).

Yukarıdaki eşitlikler kullanılarak $\log(q_e - q_t)$, ve t/q_t değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafikleri sonucu k_1 ve k_2 değerleri hesaplanır [140].

2.2.6. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki kirleticileri giderebilmeleri bakımından büyük bir çevresel öneme sahiptirler. Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılır. Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında

önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atıksu arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır [114];

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Söz konusu maddelerin alıcı sulara karışmaması için ileri arıtım olarak kullanılması,
- Düşük derişimlerdeki toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik bileşiklerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Toplam organik karbon (TOK) ve klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme),

amacı ile kullanılmaktadırlar.

Atıksulardan pestisitlerin giderilmesinde kullanılan yöntemler asit baz hidrolizi, oksidasyon ve redüksiyon, çözücü ekstraksiyonu, aktif çamur, enzimatik arıtım, insinerasyon, fotodegradasyon ve adsorpsiyondur. Adsorpsiyon, özellikle de aktif karbon adsorpsiyonu pestisit gideriminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Ancak, aktif karbon ucuz bir adsorbent değildir. Adsorpsiyon işlemlerinde ise adsorplayıcı materyal olarak öncelikle ucuz, doğal materyaller ve endüstriyel atıkların kullanılması hedeflenmektedir. Atık Fe(III), Cr(II) hidroksit, doğal pamuk ve vermikulit ise pestisit gideriminde bu amaçla kullanılan materyallerden bir kaçıdır [19].

2.2.7. Adsorpsiyon ile İlgili Yapılan Çalışmalar

İki farklı nanofiltrasyon membranının pestisit uzaklaştırmadaki yeterliliğinin hümitik asit ve kalsiyum sülfat ve kalsiyum klorür ortamında araştırıldığı çalışmada diuron dışındaki pestisitlerde uygun sonuçlar alınmıştır. Fakat pek çok parametrede bu pestisit sıra dışı bir özellik göstermiştir. Boussahel ve arkadaşları (2000) [102] bu değişik özelliklerin çoğunu diuronun yüksek dipol momentine ve daha başka

özelliklerine bağlamışlardır. Çalışmanın sonunda nanofiltrasyon ve aktif karbonun kullanıldığı bir yapıda bütün pestisitlerin ve organik moleküllerinin uzaklaştırılabileceği ve aktif karbonun tekrar kullanılabilme maliyetinin bu yolla düşürülebileceği belirtilmiştir.

Clausen ve Fabricius (2001) [151] yaptıkları çalışmada atrazin, isoproturon, mecoprop, 2,4-D ve bentazon demir oksitlerin üzerine adsorpsiyonu araştırılmış yapılan çalışmada pH ve CaCl_2 derişiminin adsorpsiyon üzerine etkileri ve kinetik çalışması ile izoterm çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin pH azaldıkça arttığını belirtilmiştir. Artan CaCl_2 derişimlerinde adsorpsiyonun azaldığını belirtmişlerdir. Maksimum adsorpsiyona 0,2 mol demir hidroksit/mol Fe varlığında ulaşılmıştır.

Clausen ve arkadaşları (2001) [152] yaptıkları çalışmada beş pestisit ve dört mineralin adsorpsiyonu üzerine çalışılmış, kullanılan mineraller quartz, kalsit, kaolin ve α -alumina ve pestisitler ise atrazin, isoproturon, mecoprop, 2,4-D ve bentazon çalışılmıştır. Yapılan çalışmada doğal şartlarda ve CaCl_2 ilavesi şartlarında adsorpsiyona bakılmış kil minerallerinin diğer minerallere göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Aroguz ve arkadaşları (2001) [154] maden atıklarını kullanarak elde edilen adsorbentin 2,4-D uzaklaştırılmasında iyi bir adsorbent olduğunu göstermişlerdir. Mahramanlıoğlu ve Güçlü (2003) [155] yine kömür madeni atıkları ile ZnCl_2 kullanıp adsorbent elde etmiş bunu MCPA ve Cr(VI) uzaklaştırması çalışmış ve elde edilen adsorbentin söz konusu kirleticilere karşı kapasitesinin yüksek olduğunu göstermişlerdir.

Baçaoui ve arkadaşlarının çalışmasında (2002) [157] su arıtımında kullanılan aktifleştirilmiş karbonun hazırlanması sırasında deney setinin optimize edilmesi incelenmiştir. Önce zeytinin katı atıklarından aktif karbon elde edilmiş daha sonra metilen mavisi, 2,4-D ve MCPA uzaklaştırılması gözlenmiş ve en uygun şartlar

bulunmaya çalışılmıştır. Atıklardan elde edilen aktif karbon ticari olanından pestisit uzaklaştırılmasında daha iyi sonuç vermiştir.

Sotelo ve arkadaşları (2002) [158] yaptıkları çalışmada lindanın F-400 granül aktif karbon ile farklı lindan aktif karbon derişimlerinde SPME metodu ile kinetik çalışması yapmışlardır. Denge verileri film, makro boşluk ve mikro boşluk difüzyon modelleri incelenmiş, bunlardan makro boşluk difüzyonunun daha etkin olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinde makro boşlukların mikro boşluklara göre daha güçlü olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Guptaa ve arkadaşları (2002) [159] yaptıkları çalışmada şeker endüstrisi atıklarından üretilen küspenin ucuz ve etkili uçucu küllerini adsorbent olarak kullanarak lindan ve malathionun adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Çalışmada maksimum adsorpsiyonu 60 dk temas süresi ve pH 6,0'da tespit etmişlerdir. Çalışmada adsorbent miktarının artışı ile pestisit derişimi de arttırılmış ve adsorbent boyutu düşürülmüştür. Buna göre optimum adsorbent dozu 200-250 µm tanecik boyutunda 5 g/L olarak belirlenmiştir. Bununla beraber her iki pestisit içinde %97-98 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. İzoterm çalışmasında hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Termodinamik parametrelere değerlendirildiğinde adsorpsiyonun ekzotermik olduğu bulunmuş, sonuçta kullanılan adsorbentin lindan ve malathion için ekonomik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Rotala ve arkadaşları (2003) [162] yaptıkları çalışmada, organoklorlu bir pestisit olan lindanın atık sulardan arıtılması için çam kabuğu kullanılmıştır. Çam kabuğunun adsorpsiyon yetenekleri (denge zaman, adsorpsiyon modeli ve adsorpsiyon doygunluğu) ile bazı metal (demir, kadmiyum, bakır, nikel ve kurşun) girişimleri incelenmiştir. Sonuçta adsorpsiyon verimi ortalama %80 olarak tespit edilmiş ve metallerin varlığı hem verimlilik ve adsorpsiyonun modelini farklı pestisit derişimlerinde etkilememiştir.

Portekiz'in kuzeyinde bulunan kereste fabrikalarında kullanılan ham maddeden yan ürün olarak açığa çıkan çam kabuğu bölgede yoğun kullanılan iki organoklorlu pestisit (lindan ve heptachlor) sulu çözeltiden adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Çalışma aktif karbona alternatif doğal malzeme kullanım amacıyla çalışılmıştır. Çalışmada analiz metodu SPME-GC-ECD kullanılmış olup dedeksiyon limitlerini lindan ve heptachloru sırasıyla 0,067 mg/L ve 0.062 mg/L tespit etmişler, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım test edildiğinde, lindan için daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Kabuğun 125-300 mm aralığında kalan parçacık boyutu ile 24 saatlik alıkonma zamanında giderim verimliliği lindan için % 80,6 ve heptachlor için %93,6 tespit edilmiştir. Denge verilerine Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine uyarlanmış, ancak Freundlich adsorpsiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre lindan için $K_{ow} = 3,17$ ($R^2 = 0,9927$) ve heptachlor için $K_{ow} = 4,85$ ($R^2 = 0,9401$) sonuçları elde edilmiştir [163].

Yaygın kullanılan bir pestisit olan atrazinin metilen mavisi ve congo kırmızısı boyar maddelerinin beraber bulunduğu ortamda doğal su çökelleri ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kolon deneylerinde Ca^{2+} derişimi, pH derecesi, sıcaklık ve başlangıç boya derişimleri değiştirilerek elde edilen veriler yorumlanmıştır [164]. Bakılan bütün derişimlerde boyanın varlığı atrazine adsorpsiyonunu %14–30 arasında azaltmıştır. Metilen mavisi, atrazinin desorpsiyonuna sebep olurken congo kırmızısı için bir etkisi görülmemiştir. Atrazine adsorpsiyonu kalsiyum iyonlarının derişimi artarken artmış, pH artarken ise azalmıştır. Sıcaklık artışı adsorpsiyonu negatif etkilemiştir. Metilen mavisi ile atrazine arasındaki rekabet congo kırmızısı ile atrazine arasındakinden üstün olmuş, metilen mavisi atrazinin adsorpsiyonunu engellemiştir.

Herbisitlerin (CPA, 2,4-D ve 2,4-DNP) adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri sulu çözeltide bir GAC ve F-400 ile pH 3,5-7,0 ve 10,0'da incelenmiştir. GAC üzerine herbisitlerin adsorpsiyon denge kapasiteleri çözeltinin azalan pH'ında artmıştır. Adsorpsiyon davranışı simülasyonu için doğrusal itici güç yaklaşım tabanlı bir

adsorpsiyon modeli, sabit yataklı adsorbent içinde kullanılmıştır. 2,4-D desorpsiyonu distile su kullanılarak %90 elde edilmiştir [167].

Alam ve arkadaşları (2005) [168] termodinamik parametreleri kolayca anlaşılabilirliğini üzerine yaptıkları çalışmada 2,4-D ve atrazinin ikinci derece kinetik denkleme uyduğunu, 2,4-D'nin endotermik bir sistem gösterirken, atrazin ise ekzotermik bir sistem gösterdiğini tespit etmişler. Aktivasyon enerjisini sırasıyla 2,4-D ve atrazinde 3,49 kcal/mol ve -2,40 kcal/mol hesaplamışlar. Denge durumunda her iki sistemde stabil durum gösterirken Gibbs serbest enerjilerinin negatif enerji gösterdiği belirtilmiştir.

Ametryn, aldicarb, dinoseb ve diuron gibi pestisitlerin sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği UV spektroskopi ile çeşitli hız modellerine göre çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyona 25 °C'de ve 125 dk temas süresinde ulaşılmıştır. Dört pestisit için adsorpsiyon sabitleri ve adsorpsiyon derecesi: dinoseb> ametryn> diuron> aldicarb şeklinde bulunmuştur. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre değerlendirilmiş ve her iki modele de uyduğu sonucuna ulaşılmıştır [171].

Aroguz yaptığı çalışmada (2006) [172] ABD'nin Rhode Island kıyılarında elde edilen bataklık yosununun (SP) pirolizi sonrasında organofosfatlı bir insektisit olan azinphos-methylin (Guthion) farklı sıcaklık ve derişimlerde çalışılmıştır. Adsorpsiyon prosesi öncesinde turba yosunu azot gazı varlığında piroliz işlemine tutulmuştur. Çalışmalarda elde edilen verileri yalancı ikinci derece kinetik modele uyarlanmıştır. Elde edilen verilerin sabitleri farklı sıcaklıklarda değerlendirilmiş ve adsorpsiyon prosesinde termodinamik parametreler sürecin kendiliğinden, endotermik olduğunu ve spontane olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Aktivasyon enerjisinin yaklaşık 18,3 kJ/mol tahmin edilmiş olup bu sonuçlara göre pirolizlenen okyanus turba yosun üzerine azinphos-methylin fiziksel bir adsorpsiyonla tutunduğu belirtilmiştir. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyarlanmış ve elde edilen

verilerle Langmuir ve Freundlich izotermi daha uygun olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır.

Lemic ve arkadaşları 2006 [173] yılında yaptıkları çalışmada atrazin, lindan ve diazinonun organik doğal zeolitler üzerine adsorpsiyonunu çalışmışlar, Langmuir-Freundlich izotermine uygunluğunu saptamışlardır. Hesaplamalara göre 2,0 mmol/g (atrazin), 4,4 mmol/g (diazinon) ve 3,4 mmol/g (lindan) adsorbe edeceği sonucuna ulaşmışlardır.

Gupta ve arkadaşları (2006) [175] sulu özeltide 2,4-D ve carbofuranın gideriminde gübre sanayi atıkları (karbon çamuru) ve elik sanayi atıklarını (yüksek fırın cüruf, toz ve çamur) adsorbent olarak kullanmışlardır. Kullanılan maddelerin 25 C ve pH 7,5'te adsorpsiyon kapasiteleri 2,4-D ve carbofuran sırasıyla 212 - 208 mg/g olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon dengesi, kinetik ve termodinamik çalışmalar, başlangıç pH, sıcaklık ve farklı derişimlerde araştırılmıştır. Tüm sıcaklık verilerinde adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli için uygun olduğu, iki basit kinetik model yalancı birinci ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri adsorpsiyon kinetiği test etmek için kullanılmıştır. Seçilen pestisitlerde adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeline 25, 35 ve 45 C' de monte edilebileceği tespit edilmiştir. Bangham denklemi gözenek difüzyonun hız kontrolünde bir adım olduğunu doğrulamıştır.

Hameed (2007) [177] yaptığı çalışmada, aktif hale getirilmiş kili 2.4.6-triklorofenoln (TCP) sulu çözeltiden adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanmıştır. Deneyler; pH (2-12), derişim (30- 220 mg/L) ve sıcaklık (30-50 C) gerçekleştirilmiştir. 2.4.6-TCP'nin aktif hale getirilmiş kil ile adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyarlanmıştır. Deneysel verilere göre Freundlich izoterm modeline uyduğunu korelasyon katsayıları göstermiştir. Farklı derişimlerde yalancı birinci ve yalancı ikinci derece ile parçacık içi difüzyon modelleri kinetik verileri analiz etmek için kullanılmıştır. Kinetik model çalışmaları arasında, yalancı ikinci derece modeli 2.4.6-TCP'nin aktif hale getirilmiş kil üzerine adsorpsiyonu

için en uygun model olduğu sonucuna ulaşılmıştır. İzotermeler; serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametrelerini elde etmek için kullanılmıştır. Adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğu ΔH 'ın -9,37 kJ/mol olduğu bulunmuştur.

1,10-phenanthroline (OP) ve 2,2'-bipyridyl (BP)'in pH 6'da hematit, sodyum kaolinit (Na-K), sodyum montmorillonite (Na-Mt) ve hidroksi-alüminyum montmorillonite (HAM) üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen denge verileri ile Langmuir adsorpsiyon denklemi kullanılarak adsorpsiyon izotermeleri çalışılmış ve termodinamik denge sabiti (K), Gibbs serbest enerji, entalpi, entropi, adsorpsiyonun izosterik ısı (qst) ve Langmuir sabiti (K_L) değerler elde edilmiştir. Entalpi ve izosterik ısı değerleri bu mineraller ile adsorpsiyonun fiziksel olduğunu işaret etmektedir. OP'nin adsorpsiyonunda reaksiyon denge sabiti (K) ile entalpi ve serbest enerji hesaplamak için kullanılmış, ancak adsorpsiyonun Langmuir denkleminde K_L sabiti hesaplanamamıştır. İzosterik ısı KJ/mol olarak hematit, Na-K, Na-Mt ve HAM için sırasıyla: 10,8-0,66; 13,4-28,6; 9,12-16,0 ve 13,5-6,35 hesaplanmıştır. BP'nin adsorpsiyonunda Langmuir denkleminde K_L sabiti hesaplanamamıştır. İzosterik ısı KJ/mol olarak hematit, Na-K, Na-Mt ve HAM için sırasıyla: -28,2 -17,1, 0,388-7,43; 3,55-7,47 ve -0,363; 2,30 hesaplanmıştır. OP için Hematit, Na-K, Na-Mt ve HAM' de reaksiyonun ekzotermik olduğunu, BP adsorpsiyon-K ve Na-Mt. BP için Na-K ve Na-Mt'de reaksiyonun ekzotermik olduğunu ancak HAM için endotermik bir reaksiyon olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır [179].

Pestisitlerden sulu çözeltilerde deltamethrin ve λ -cyhalothrinin petrol şeyl külü (OSA) kullanılarak adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi Al-Qodah ve arkadaşları tarafından 2007 [180] yılında çalışılmıştır. Adsorpsiyon oranı, adsorbentin maksimum yükleme kapasitesi, farklı pestisit derişimleri, çalkalama hızı ve sıcaklık, parçacık boyutu ve pH gibi parametrelerin optimizasyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon verilerine göre Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri $R^2 > 0,97$ uygun bulunmuştur. Seçilen pestisitlerde sırasıyla, başlangıç derişimi 15 mg/L, 25 °C, 400 rpm karıştırma hızı,

202,25 µm ortalama çap ve pH 3'te Qmax (OSA) 11,4 ve 8,6 mg/g, değerleri elde edilmiştir. Desorpsiyon deneyleri asetat tampon kullanarak deltamethrin için % 74 ve λ-cyhalothrin için % 45 maksimum geri kazanım grlmştir.

Mestre ve arkadaşları (2007) [182] yaptıkları çalışmada aktif karbon ile medikal ve pestisit etkili maddesi olarak kullanılan ibuprofenin adsorpsiyonunu çalışmışlar kinetik ve denge adsorpsiyon verilerinin yalancı ikinci derece kinetik denkleme ve Langmiur adsorpsiyon modeline uygun olduğu bildirmişlerdir.

Memon ve arkadaşları (2007) [183] yaptıkları çalışmada suda çözünmüş seçilen pestisitlerin [carbofuran (CF) ve methyl parathion (MP)] adsorpsiyonunda kestane kabuklarını kullanmışlardır. Çalışmada 0,4 g adsorbent, 100 mL örnek hacmi, 30 dk çalkalama süresi ve pH 6'da maksimum adsorpsiyonu (%99) CF ve MP' de sırasıyla $(0,38-3,80) \times 10^{-4}$ ve $(0,45-4,5) \times 10^{-4}$ mol/L tespit etmişlerdir. Denge verilerini Langmiur, Freundlich ve Dubinin-Raduskevich (D-R) modellerine uyarlamış ve multi tabaka, mono tabaka ve bağlanma enerjilerini hesaplamıştır. Lagergren, Morris-Weber ve Reichenberg kinetik denklemlerine uyarlamıştır.

Wang ve arkadaşları (2007) [184] fiber aktif karbon üzerine 2,4-diklorofenoln (DCP) adsorpsiyonunu çalışmışlar ve batch çalışmada sıcaklık, adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik değerler elde edilen verilerden değerlendirilmiştir. Dört farklı izoterm modelinden korelasyon katsayılarına göre uygunluk Langmiur>Redlich-Peterson>Toth>Freundlich izotermi diye sıralanmıştır. Pseudo second order kinetik adsorpsiyon modeli pseudo first order ve Bangham modellerine göre daha uygun olduğu belirtilmiştir. Denge verilerinden aktivasyon enerjisini 40,90 kJ/mol, termodinamik parametreler ΔH ve ΔS değerleri -5,92 kJ/mol ve 0,07 kJ/mol hesaplanmıştır.

Bazı phenoxy herbisitler (CPA 2,4-D ve MCPA) aktif karbon malzemeleri (GAC, F-400) zerinde sulu çözeltiden adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Phenoxy herbisitlerin adsorpsiyon denge kapasiteleri çözeltinin pH'ın

azalması ile artmıştır. Adsorpsiyon denge izotermi Sips denklemi tarafından temsil edilmiştir. Kinetik parametreleri ve phenoxy herbisitlerin adsorpsiyon oranları batch yöntemi ile belirlenmiştir. İç difüzyon katsayıları, bu yüzey difüzyon modelinden tahmin ve gözenek difüzyon modeli ile deneysel derişim eğrileri karşılaştırılarak tespit edilmiştir. Phenoxy herbisitlerin adsorpsiyon modellerini belirlemek için doğrusal itici güç yaklaşımına dayalı sabit bir yataklı adsorbent içinde ve adsorpsiyon davranışı tespit edilmiştir. Phenoxy herbisitlerin %95'i desorpsiyonu distile su kullanılarak elde edilmiştir [185].

Memon ve arkadaşları (2008) [128] yeni ve ucuz bir biyolojik adsorbent olan soyulmuş karpuz kabuğu ile methyl parathionun giderimi çalışmışlardır. Çalışmada pH, çalkalama hızı, çalkalama süresi, adsorbent dozu, farklı kirletici derişimi ve sıcaklıkların optimizasyonu yapılmıştır. Çalışmada maksimum adsorpsiyona 0,38-3,80 10⁻⁴ mol/L derişiminde, 0,1 g adsorbent dozunda, 20 mL çözeltinin 60 dk çalkalama süresinde ve pH 6'da ulaşılmıştır. Sonuçlar Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyarlanmıştır. Aynı şekilde Lagergren, Morris-Weber ve Reichenberg kinetik modeller uygulanmış ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Buna göre pozitif ΔH , negatif ΔG değerleri sürecin kendiliğinden ve reaksiyonun endotermik olduğunu göstermiştir. Çalışmada %99 verime ulaşılmıştır.

Hameed ve arkadaşları 2008 [186] yılında yaptıkları çalışmada, hindistan cevizi artıklarından (yaprak ve kabuk) elde edilen aktif karbonun, 2,4,6-TCP'nin optimum adsorpsiyon çalışmasının ardından denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uygunluğu araştırmıştır. Denge verilerine göre Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyona daha uygun olduğunu, adsorpsiyonun tek tabaka olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin 30°C'de 716,10 mg/g olduğunu bulmuşlardır. Aynı zamanda adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyon proses mekanizmasının parçacık içi difüzyon modeline uygun olduğu, diğer taraftan konu ile ilgili olarak aktif karbonun 2,4,6-TCP adsorpsiyonunda mekanizmasının temelde yüzey difüzyonun olduğu tespit

edilmiştir. Tüm sonuçlar 2.4.6-TCP'nin hindistan cevizi artıklarından elde edilen aktif karbon ile arıtımında kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Hameed ve arkadaşları (2009) [187] tarafından, eski taşlardan aktif karbon eldesi üzerine çalışılmıştır. Çalışma pH, farklı pestisit derişimlerine karşı set edilmiştir. Deneysel veriler Freundlich izoterm, Langmuir izoterm ve Temkin izoterm çalışmaları üzerinde yapılmıştır. Denge verilerine göre maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 238,10 mg/g ve Langmuir modeli ile uyum sağladığı, aynı şekilde yalancı birinci derece kinetik modelle uygunluğu ve tüm ilk pestisit konsantrasyonları için korelasyon $R^2 \geq 0,986$ bulunmuştur.

Singh [188] (2009) yaptığı çalışmada enerji üretim atıklarından kömür yanma artığı uçucu kül ile sudan metribuzin, metolachlor ve atrazin giderilmesi için çalışılmış olup adsorpsiyonun korelasyon katsayıları açısından Freundlich izotermine daha uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Maksimum adsorplama kapasitesini, metribuzin, metolachlor ve atrazine için Freundlich izotermine göre 0,20; 0,28 ve 0,38 mg/g, Langmuir izotermine göre 0,56; 1,0 ve 3,3 mg/g olarak hesaplamıştır.

Zadaka ve arkadaşları (2009) [189] iki montmorillonite tarafından sudan atrazin ön adsorpsiyonu çalışmıştır. Çalışmada elde edilen veriler hesaplamalar Langmuir denklemine uygun olabilir ve kinetik çalışmalar yürütülmüştür. Böylece, kullanılan adsorbent yeni bir malzeme olarak sudan atrazine gideriminde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Lataye ve arkadaşları (2009) [190] tarafından yapılan çalışmada, sulu çözeltideki α -picolinin; pirinç kabuk külü (RHA) ve ticari granül aktif karbon (GAC) üzerine adsorpsiyonu hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH, adsorbent dozu, temas süresi, başlangıç derişimi ve sıcaklık gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Denge verilerinden izoterm çalışması ve termodinamik parametrelerin hesabı yapılmış ve

reaksiyonun endotermik olduğu bulunmuştur. Asidik ortamda α -pikolin için RHA ve GAC daha yüksek desorbe olmuştur. Asit kullanarak GAC rejenere edilebilmektedir.

Cotoruelo ve arkadaşları (2009) [191] farklı derişimlerde hazırlanan sodyum dodecylbenzene sulfonate (SDBS) çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üç farklı materyalden yapılmış aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu araştırmıştır. Lignin kullanılarak hazırlanan aktif karbon hammadde olarak kullanılmış elde edilen adsorpsiyon denge sonuçları Langmuir modeline uygunluğu bulunmuştur. Termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kinetik çalışma süreçlerinin ikinci derece kinetik modele uyduğu belirtilmiştir. Aktif karbon ve yüzey etkin merkezleri, etkin iç dağılma ve değer katsayıları Crank ve Vermeulen tarafından geliştirilen denklemler uygulanarak hesap edilmiştir.

Liu ve arkadaşları (2009) [192] çalışmada selüloz asetat (SA) triolein (T) ile birlikte adsorbent olarak mikro kirleticilerin gideriminde kullanılmıştır. SA-T, SA ve aktif karbon ile dieldrin giderimi çalışılmıştır. Adsorbentlerin birbiri ile karılaştırılması yapılmıştır. Bunlardan SA-T daha etkin bir verim göstermiş olup bu adsorbent üzerinde çalışmalarda kinetik, izoterm ve termodinamik parametreler çıkarılmıştır.

2.2.8. Adsorbent Maddeler

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silika jel, fuller toprağı (attapulgit), makro boşluklu reçineler; bazik makro boşluklu iyon değerştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorbent maddeleridir.

Adsorpsiyon ünitelerinde en çok kullanılan adsorbent madde geniş yüzey alanı ve gözenekleri sayesinde aktif karbondur [194]. Fakat fiyatının yüksek olması ve yeniden kullanımının güçlüğü nedeniyle bilim insanları tarafından daha ucuz ama aktif

karbon kadar iyi adsorbent arayışına gidilmiştir [195]. Farklı adsorbent maddeler şöyle sıralanabilir: Uçucu kül [196, 197], wollastonite [198], turba (peat) [199], süngerdoku [200], aktive edilmiş cüruf [201, 202, 203], clinoptilotite [204], biyogaz prosesi artığı [205], tahta [206], kullanılmış ağartma toprağı [207], bentonite ve aktive edilmiş bentonite [208, 209], hindistan cevizi meyve salkımları [210], bıçkı artığı [211], diatomite [212], atık lastik [213], kaktüs özü [214], findıkkabuğı, çay ve tütün [215], muz ve portakal kabuğı [216, 217], arpa kabuğı [218], manyok kabuğı [219], pirinç kabuğı [220, 221], linyit [222], basılmış atık kağıt [223], mısır koçanı [224], findıkkabuğı [225], atık pet şişe [226], kerolite [227], kırmızı çamur; [228], gübre ve maden eritme fabrikası atığı [229], kahve bitki atığı [230], atık su arıtma artığı [231], palmiye, hurma ağacı kabuğı [232], palmiye kını ve susam kozası [233].

3. MATERYAL ve METOT

3.1. ADSORBENT MADDE

Çalışmada, Akdeniz Bölgesinde yaygın olarak yetiştirilen yerfıstığı bitkisinin dış kabukları adsorbent olarak kullanılmıştır. Kullanılan adsorbent madde tamamen organikdir.

3.1.1. Adsorbent Maddeye Uygulanan Ön İşlemler

Yerfıstığı kabuklarının adsorbent madde olarak kullanılması için, adsorpsiyon kapasitesini arttıran bazı ön işlemler uygulanmıştır. Bunlar; kurutma, öğütme, ısı ile aktivasyon, asit ve baz aktivasyon işlemlerdir.

Yerfıstığı kabuğu başlangıç olarak saf suyla yıkanmış ve 105°C’de 2 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra çelik bıçaklı parçalayıcı yardımıyla öğütülen yerfıstığı kabukları elekten geçirilmiş, 1,2 mm – 600 µm göz açıklığı arasında kalan kısmı çalışmalarda kullanılmıştır. Her deneysel çalışma başlangıcında hazırlanan bu adsorbent maddeler tekrar 105°C’de kurutulup sabit tartıma getirilerek kullanılmıştır.

3.2. STOK PESTİSİT ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

İlgili firmalardan temin edilen %98 saflıkta lindan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) aseton kullanılarak balon jojeler içerisinde 25-50-100 mL’lik standart çözeltiler hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok standart çözeltilerden farklı derişimlerde pestisit içeren sentetik atıksular hazırlanmıştır.

3.3. ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.3.1. Pestisitlerin Gaz Kromatografisinde Analiz Koşullarının Bulunması

Gaz Kromatografisi (GC), bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolaylıkla buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirlerinden ayrılması amacı ile kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adıdır. GC' de; yarıçapı küçük uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyli (gözenekli) bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kapiler veya dolgu kolon) ve bu sabit faz içindeki geniş yüzeyli madde arasından kolaylıkla geçen hareketli faz olmak üzere iki faz vardır.

Gaz kromatografisi, özellikle ilaç, uyuşturucu madde ve endüstriyel gaz analizlerinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır [233]. Temizlenmiş ve deriştirilmiş ekstrakttaki pestisit kalıntılarının analizlerinde biyolojik, spektrofotometrik ve kromatografik metotlar kullanılmaktadır [234].

GC-ECD dedektöründe lindan ve metabolitleri için çalışma şartlarının tespiti işlemi yapılmıştır. GC Hewlett Packard-ECD Şartları; sıcaklık programı, uygun kolon tespiti, inlet sıcaklığı, dedektör sıcaklığı tespiti ön denemelerle belirlenmiştir. Bu amaçla, lindan ve metabolitlerinin okunabileceği şartlar araştırılarak hazırlanan standart çözeltiler enjekte edilmiş ve piklerin belirgin şekilde ayrıldığı görülmüştür.

Analizlerde kullanılan GC Hewlett Packard-ECD koşulları aşağıda verilmiştir.

Giriş (Enjektör)	: Splitless		
Enjektör sıcaklığı	: 260 °C		
Taşıyıcı gaz	: Azot		
Fırın sıcaklık programı	: Başlangıç Sıcaklığı: 60 °C		
	Artış hızı °C/dk	Son sıcaklık °C	Bekletme zamanı (dk)
	-	60	2
	20	250	10
	20	290	5
Kolon	: Kapilar kolon, HP-5 %5 Phenyl Methyl Siloxane (30m x 320µm x 0.25µm).		
Dedektör sıcaklığı	: 300 °C		

3.3.2. Pestisit Standartlarının Hazırlanması ve Pestisitlerin Analizi

Normal şartlar altında stok pestisit çözeltilerinden seyreltme yapılarak farklı derişimlerde standart çözeltiler hazırlanmıştır.

Pestisit analizlerinde pestisit miktarlarının tam ve kesin olarak bilinmesi çok önemlidir. Çalışmada hazırlanan farklı derişimlerde pestisit içeren sentetik atık sular SPME yöntemiyle özütlenerek GC-µECD'ye enjekte edilmiştir. Kromotogramlardan pestisitler için elde edilen pik alanları pestisit derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Böylece her pestisit için bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Numunelerdeki pestisit derişimi, numuneye ait pik alanı, kalibrasyon eğrisinden elde edilen denklemde yerine yazılarak bu pik alanına karşı gelen pestisit miktarı hesaplanarak tayin edilmiştir.

Bu çalışmada pestisitlerden lindan ve metabolitlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinde SPME yöntemiyle özütlenen pestisitlerin HP 6890 GC-µECD gaz kromotografi cihazı kullanılmıştır.

Kimyasal malzeme olarak aseton, SPME- polydimethylsiloxane (PDMS) faz, NaCl, lindan standardı, 1.2.3-triklorbenzen standardı, 1.2.4-triklorbenzen standardı ve sarf malzemeler kullanılmıştır. Örneklerin analizleri ön işlemlerden sonra GC- μ ECD dedektör kullanılarak yapılmıştır. GC' de sarf malzeme olarak; mikro şırıngalar, azot gazı, pipet, vial, vial kapağı kullanılmıştır.

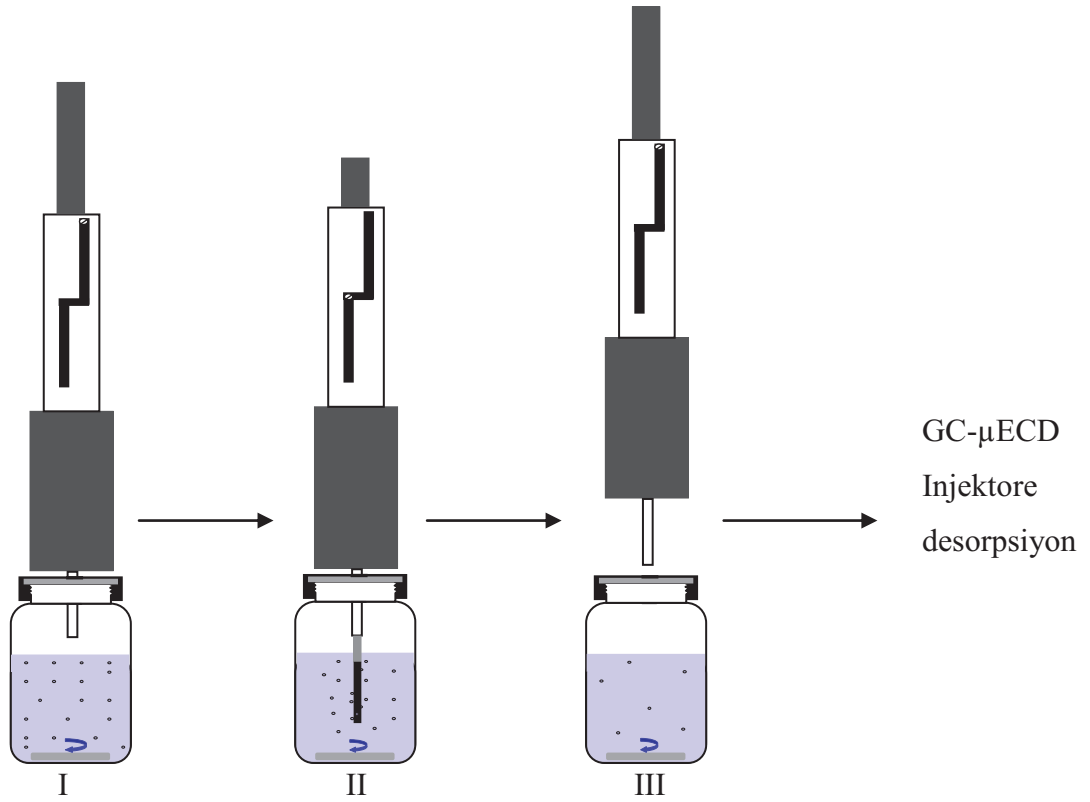
3.3.3. SPME Yöntemi Çalışma Şartlarının Tespiti

Çalışmada kullanılan pestisitinin sulu fazdan alınması için SPME yöntemi seçilmiştir. SPME metodunda kullanılacak adsorbent faz ise 100 μ m PDMS kullanılmıştır. Çalışma için PDMS fazın adsorpsiyon-desorpsiyon süreleri belirlenmiştir.

Bu amaçla, standartlar 30 - 60 dakika arasında adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş, 45 dakikadan sonra adsorpsiyon veriminde fazla değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Buna göre adsorpsiyon süresi 45 dakika olarak belirlenmiştir.

Bundan sonra ise GC- μ ECD dedektörde desorpsiyon işlemi süresinin belirlenmesi işlemine geçilmiştir. Bu işlem için ise 5-20 dakikalık sürelerde desorpsiyon işlemi uygulanmış ve 12 dakika sonra fazda herhangi bir kalıntıya rastlanmadığı belirlenmiş ve desorpsiyon süresinin 12 dakika olması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Bu amaçla yapılan SPME yönteminde yapılan işlem Şekil 3.1'de görüldüğü şekilde yapılmış ve çalışmanın süre gelen kısımlarında aynı yöntem takip edilmiştir.



Şekil 3.1. SPME analiz şeması

SPME yönteminde; I. adımda iğne ucu septumdan içeri daldırılmıştır. II. adımda sıvı içerisinde mikro katı faz dışarı çıkarılmış ve ekstraksiyon yapılmıştır. III. adımda katı faz yuvaya çekilip iğne ucu dışarı çıkarılarak katı faz mikro ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır. Bundan sonra GC inlete daldırılarak desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Aynı yöntem, çalışma süresince tekrarlanmıştır. SPME çalışma koşulları aşağıda verilmiştir;

<i>Kullanılan Faz</i>	: 100 µm Polydimethylsiloxane (PDMS)
<i>Örnek hacmi</i>	: 7 mL
<i>Ekstraksiyon süresi</i>	: 45 dk
<i>Desorpsiyon süresi</i>	: 12 dk

3.3.4. Deneyin Yapılışı

Çalışma için 0,2–1 L su örnekleri alınıp istenen derişimleri sağlayacak miktarlarda pestisit eklenmesi yapılmıştır. Bundan sonra optimizasyon çalışması ile tespit edilen ön çalkalama süresi belirlenmiştir. Bu sürenin sonunda başlangıç derişimi belirlenmiştir. Bundan sonra adsorbent maddeden istenen miktarlarda ilave edilmiştir. Belirli zamanlarda alınan örnekler SPME yöntemi yardımı ile GC/ μ ECD yardımı ile ölçümler yapılmıştır.

Deneyisel çalışma basamakları;

- Su/pestisit eklenmesi
- Ön bekleme/denge derişimine ulaşma (cam şişe yüzeyine adsorpsiyon vb)
- Başlangıç derişiminin tespiti
- Adsorbent madde ilavesi
- Analiz aşaması (SPME/PDMS ve GC/ECD)

şeklindeki aşamaları takip etmiştir.

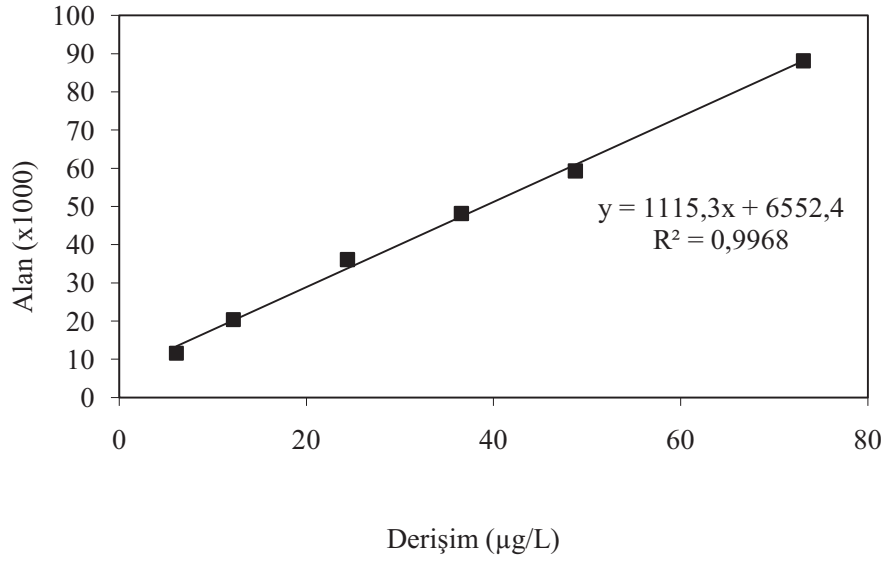
Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmaları için 500 mL, istenilen pH ve derişimlerdeki çözeltiler 1 L'lik şişlere koyularak üzerlerine belirlenen dozlarda adsorbent eklenmiş ve şişelerin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Şişeler, sıcaklık ve çalkalama hızı ayarlanan çalkalayıcıya yerleştirilecek ve temas süresinin sonunda sıvı kısımdan 50-100 μ L numuneler alınıp analiz yapılmıştır. Katı kısım ise desorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere saklanmıştır.

3.4. SPME İLE KALİBRASYON EĞRİLERİNİN ÇIKARILMASI

3.4.1. Lindanın Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Çalışmada lindan için; 6,09 μ g/L - 73,13 μ g/L aralığında hazırlanan farklı derişimlerde 7 mL'lik lindan ve metabolitlerinin çözeltileri hazırlanmıştır. SPME metodu

PDMS faz üzerine SPME için set edilen 45 dk adsorpsiyon zamanında adsorbe edilerek alınan faz 12 dk süre ile GC-ECD dedektör aracılığıyla inlete enjekte edilmiştir. GC-ECD dedektöründen elde edilen sonuçlar farklı derişimlerde farklı alanlara karşı elde edilen grafiğin korelasyon katsayısı (R^2) 0,9968 tespit edilmiş ve elde edilen eşitlik yardımıyla örneklerin derişimleri hesaplanmıştır. Lindanın SPME yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.2’de verilmiştir.

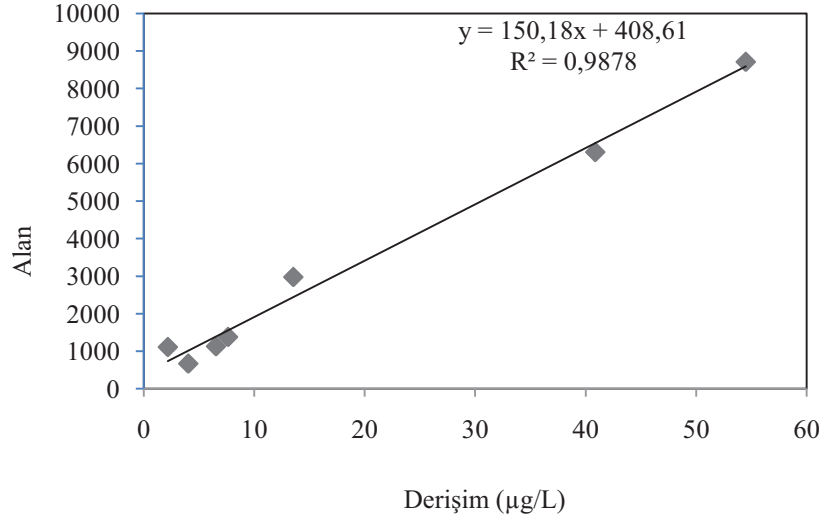


Şekil 3.2 SPME ile elde edilen lindanın kalibrasyon grafiği

3.4.2. Lindanın Metabolitlerinden 1.2.3-Triklorbenzenin Kalibrasyon Eğrisinin Belirlenmesi

1.2.3-triklorbenzenin kalibrasyon eğrisi belirlenmesi için yapılan çalışmada 7,36-88,3 µg/L arasında hazırlanan farklı derişimlerde 7 mL’lik 1,2,3-triklorbenzen çözeltisi SPME-PDMS faz üzerine SPME metodu için set edilen 45 dk adsorpsiyon zamanında adsorbe edilerek alınan faz 12 dk süre ile GC-ECD dedektör aracılığıyla inlete enjekte edilmiştir. GC-ECD dedektöründen elde edilen sonuçlar farklı derişimlerde farklı alanlara karşı elde edilen grafiğin korelasyonu (R^2) 0,9878 ve elde edilen denklemin

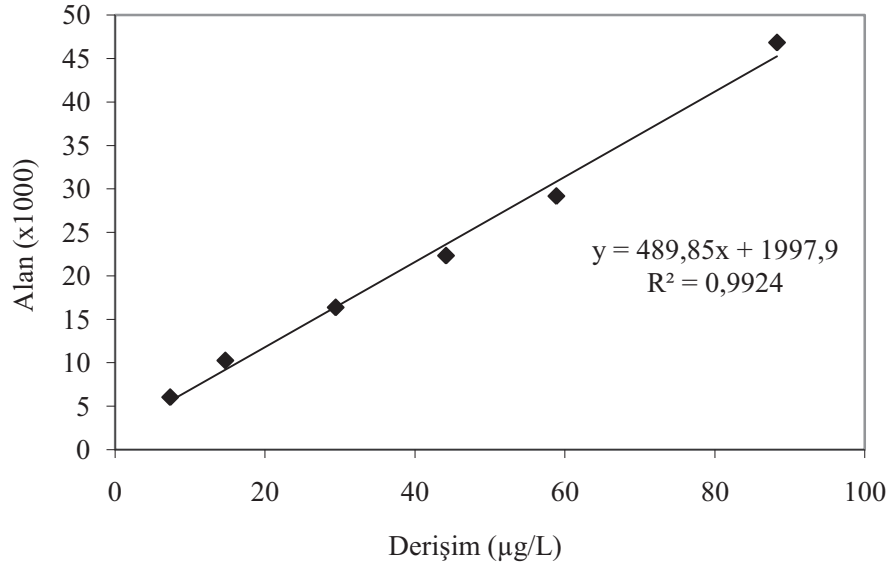
yardımıyla örneklerin derişimleri olarak hesaplanmıştır. 1.2.3-triklorbenzenin SPME yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 SPME ile elde edilen lindanın metabolitlerinden 1.2.3-triklorbenzenin kalibrasyon grafiği

3.4.3. Lindanın Metabolitlerinden 1.2.4-Triklorbenzenin Kalibrasyon Eğrisi Belirlenmesi

1.2.4-triklorbenzenin kalibrasyon eğrisi belirlenmesi için yapılan çalışmada 6,09 µg/L-73,13 µg/L arasında hazırlanan farklı derişimlerde 7 mL’lik 1.2.4-triklorbenzen çözeltisi SPME-PDMS faz üzerine SPME metodu için set edilen 45 dk adsorpsiyon zamanında adsorbe edilerek alınan faz 12 dk süre ile GC-ECD dedektör aracılığıyla inlete enjekte edilmiştir. GC-ECD dedektöründen elde edilen sonuçlar farklı derişimlerde farklı alanlara karşı elde edilen grafiğin korelasyonu (R^2) 0,9924 ve elde edilen denklemin yardımıyla örneklerin derişimleri hesaplanmıştır. 1.2.4-triklorbenzenin SPME yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4 SPME ile elde edilen lindanın metabolitlerinden 1.2.4-triklorbenzenin kalibrasyon grafiği

3.5. ADSORBENTLERİN AKTİVASYONU

Yerfıstığı kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin artırılması amacı ile asit, baz ve ısıl işleme aktivasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Asit Aktivasyonu

Asit aktivasyonu için adsorbentler 0,1M H_2SO_4 içeren erlenlere eklenerek çalkalayıcıda 24 saat süre ile çalkalanmış ve bu sürenin ardından asit çözeltisi süzülerek adsorbentler ayrılmıştır. Adsorbentler, üzerlerinde kalan kalıntı asidin uzaklaştırılması amacı ile deiyonize su ile üç kez yıkanmış ve kurutulmuştur. Çalışmalardan önce yeniden sabit tartıma getirilen adsorbentler, asit aktivasyonunun etkisinin belirlendiği deneylerde kullanılmıştır.

3.5.2. Baz Aktivasyonu

Baz aktivasyonu için adsorbentler 0,1 M KOH içeren erlenlere eklenerek çalkalayıcıda 24 saat süre ile çalkalanmış ve bu sürenin ardından adsorbentler baz çözeltisi süzülerek ayrılmıştır. Adsorbentler, üzerlerinde kalan kalıntı bazın uzaklaştırılması amacı ile deiyonize su ile üç kez yıkanmış ve kurutulmuştur. Çalışmalardan önce yeniden sabit tartıma getirilen adsorbentler, baz aktivasyonunun etkisinin belirlendiği deneylerde kullanılmıştır.

3.5.3. Isıl İşlem Aktivasyonu

Isıl işlem aktivasyonu için adsorbentler, 100°C'ye getirilmiş deiyonize suda 60 dakika süre ile kaynatılmış ve ardından adsorbentler süzülerek 105°C'de 24 saat süre ile kurutulmuştur. Çalışmalardan önce yeniden sabit tartıma getirilen adsorbentler, ısıl işlem aktivasyonunun etkisinin belirlendiği deneylerde kullanılmıştır.

3.6 LİNDAN VE METABOLİTLERİNİN ADSORPSİYONLA GİDERİMİNE ETKİ EDEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

3.6.1. Temas Süresinin Etkisi

Lindan ve metabolitlerini (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) içeren çözeltilerden pestisit gideriminde temas süresinin etkisinin saptanması amacı ile yapılan çalışmalarda 48 saat süresince, (30.dk, 1. sa ve 2. sa) farklı aralıklarla çalkalayıcıdaki örnek şişesinden 100µL örnekler alınarak (SPME/GC-ECD) analizler yapılmıştır. Çalışmalarda pH ve sıcaklık, literatürde verilen optimum pH ve sıcaklık değerlerine ayarlanmıştır.

3.6.2. Başlangıç pH Değerlerinin Etkisi

Lindan ve metabolitlerini (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) içeren çözeltilerden pestisit gideriminde başlangıç pH'ının etkisinin saptanması amacı ile 2,3 – 5,2 – 6,7 – 11,5 olmak üzere dört farklı pH değeri çalışılmıştır. Her pH değeri için ortamda adsorplanmadan kalan pestisit derişimi belirlenmiş ve % pestisit giderimi hesaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda en yüksek giderimin sağlandığı optimum pH değerleri belirlenmiş olup sonraki çalışmalarda bu optimum pH değerleri kullanılmıştır.

3.6.3. Sıcaklığın Etkisi

Lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) yefistığı kabukları ile adsorpsiyonuna sıcaklık değışimlerinin etkisinin saptanması amacı ile 15, 25, 35 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık çalışılmıştır. Her sıcaklık değeri için ortamda adsorplanmadan kalan pestisit derişimi belirlenmiş ve birim adsorbent başına adsorplanan pestisit miktarı hesaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda en yüksek giderimin sağlandığı optimum sıcaklık değerleri belirlenmiş olup sonraki çalışmalarda bu optimum sıcaklık değerleri kullanılmıştır.

3.6.4. Çalkalama Hızının Etkisi

Lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) yefistığı kabukları ile adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisinin saptanması amacı ile önceki çalışmalarda saptanan pH, sıcaklık ve temas süreleri kullanılarak 100, 150, 300 rpm olmak üzere üç farklı çalkalama hızı denenmiştir. Her çalkalama hızı için ortamda adsorplanmadan kalan pestisit derişimi belirlenmiş ve optimum çalkalama hızı en yüksek % pestisit gideriminin olduğu hız olarak belirlenmiştir.

3.6.5. Başlangıç Pestisit Derişiminin Etkisi

Lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) yerfistığı kabukları ile adsorpsiyonuna başlangıç pestisit derişiminin etkisinin saptanması amacı ile 0,5 - 8000 mg/L'lik farklı başlangıç pestisit derişimi değerleri kullanılmıştır.

3.6.6. Adsorbent Derişiminin Etkisi

Lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) yerfistığı kabukları ile adsorpsiyonuna adsorbent derişiminin etkisinin saptanması amacı ile 0,1-0,5 g/L olmak üzere beş farklı adsorbent derişimi kullanılmıştır. Çalışmada daha önceki deneyler ile elde edilen optimum pH (7,0) ve çalkalama hızı (150 rpm) değerleri kullanılmıştır. Ortam sıcaklıkları 25 °C olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinin ardından her bir adsorbent derişimi için ortamda adsorplanmadan kalan pestisit derişimi belirlenmiş ve birim adsorbent başına adsorplanan pestisit miktarı hesaplanmıştır.

3.7. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon izotermlerinin oluşturulması amacı ile öncelikle optimum şartlarda (25 °C sıcaklık, 150 rpm çalkama hızı, pH 7 ve 0,1 g adsorbent dozu) ve farklı başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında pestisit giderimleri analizlenerek denge değerleri saptanmıştır. Denge derişimi (C_e) ve dengede birim adsorbent kütlesinde adsorplanan pestisit miktarı (q_e) değerleri kullanılarak sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.

3.8. DESORPSİYON ALIşMALARI

Desorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere optimum şartlarda (pH 7, 150 rpm çalkalama hızı, 25 °C ortam sıcaklığı, 0,1 g adsorbent dozu, 6 saat temas süresi ve

başlangıç derişimi 240 µg/L) yerfistığı kabuklarına lindan adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Lindan adsorpsiyonu gerçekleşen yerfistığı kabukları sulu çözeltiden süzülerek ayrılmıştır. Lindan adsorpsiyonu gerçekleşen yerfistığı kabukları deiyonize su içerisine konularak 6 saatlik çalkalama işlemi sırasında (30.dk, 1. sa ve 2. sa) farklı aralıklarla örnekler alınarak deiyonize suya geçen lindan derişimleri analizlenmiştir. Çalışmada deiyonize suya desorbe olan pestisit derişimi belirlenmiş ve birim adsorbent başına desorplanmadan yerfistığı kabuklarında kalan pestisit miktarı hesaplanmıştır.

3.9. ADSORPSİYON MEKANİZMASININ BELİRLENMESİ

Çalışmada, adsorpsiyon üzerinde etkin olan mekanizmayı araştırmak ve dış kütle aktarımı, parçacık içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile çeşitli modeller kullanılmıştır.

3.9.1. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon sabitlerinin saptanması amacı ile farklı başlangıç pestisit derişimleri ve farklı adsorbent derişimleri için $t^{1/2}$ 'ye karşılık q_t grafikleri çizilmiştir. Saptanan değerler tablo halinde gösterilmiş ve yorumlanmıştır.

3.9.2. Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece Kinetik Modeller

Lindan ve metabolitlerinin yerfistığı kabuğu üzerine adsorpsiyonlarının kinetiğini belirlemek amacı ile yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece olmak üzere iki farklı kinetik model kullanılmıştır. Yalancı birinci derece adsorpsiyona ait hız sabiti (k_1), t 'ye karşı $\log (q_e - q_t)$ grafiklerinin eğimlerinden hesaplanmıştır. Yalancı ikinci derece adsorpsiyona ait hız sabitini (k_2) ise t 'ye karşı t/q_t grafiğinin kaymasından hesaplanmıştır.

3.10. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon prosesinin fizibilitesini ve karakterini belirleyen termodinamik parametreler; ΔH , ΔG ve ΔS hesaplanmıştır. Çalışmada ΔH ve ΔS değerleri $1/T$ 'ye karşılık $\ln K$ grafiğinden saptanmıştır. ΔG değerleri ise eşitlik 2.7 ve 2.8'den hesaplanmıştır.

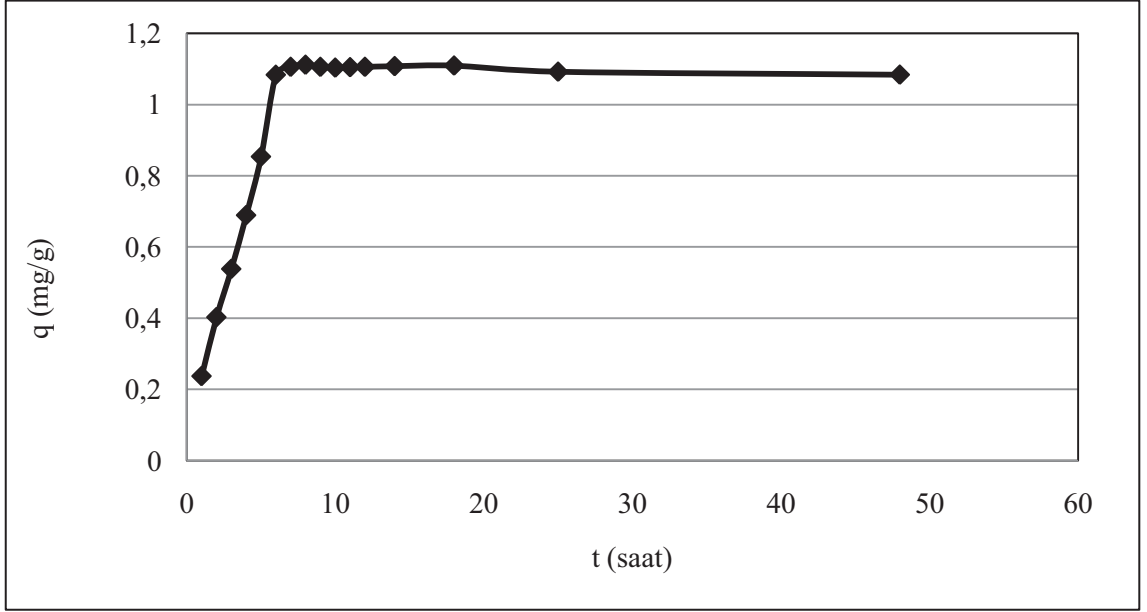
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. YERFISTIĞI KABUĞUNUN ADSORBENT OLARAK KULLANIMI İLE SULU ÇÖZELTİDEN LİNDAN VE METABOLİTLERİNİN GİDERİMİ

4.1.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Belirlenmesi

4.1.1.1. Temas süresinin etkisi

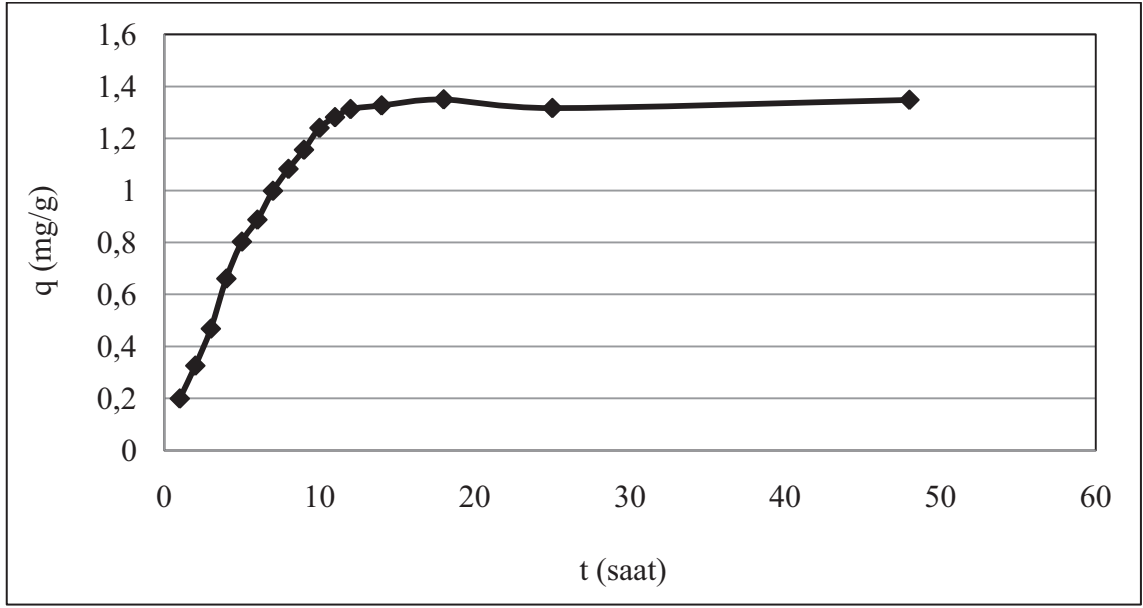
Yerfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda, temas süresinin lıdan ve metabolitlerinin adsorpsiyonuna etkisinin saptanması amacı ile (30. dk, 1. sa ve 2. sa) saatlik zaman dilimlerinde dengeye ulaşınca kadar sulu fazda kalan pestisit derişimleri tespit edilmiştir. Optimum temas süresinin belirlenmesi çalışmasında literatür araştırması sonucunda belirlenen (25 °C sıcaklık, 150 rpm çalkama hızı, pH 7 ve 0,1 g adsorbent dozu) şartlarda ve lıdan, 1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen için başlangıç derişimleri sırasıyla 325, 220 ve 220 µg/L'de çalışılmıştır. Yerfıstığı kabuklarının lıdan adsorpsiyonu için yapılan çalışmada elde edilen veriler yardımıyla temas süresinin belirlenmesi için oluşturulan grafik Şekil 4.1'te verilmiştir.



Şekil 4.1 Yerfıstığı kabuğunun lindan adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi

Temas süresi arttıkça birim adsorbent kütlesinde adsorplanan pestisit miktarlarının da arttığı görülmektedir. Lindan için yaklaşık 7. saatten sonra adsorbentin doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Çalışmanın ilk altı saatlik bölümünde eğrinin lineer artış göstermesi, başlangıçta adsorbentin pestisit adsorpsiyonu için sahip olduğu aktif bölgelerin henüz doymamış olduğunu göstermektedir. Yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgeleri doymaya başladığında ise pestisit giderim hızı da düşmeye başlamış ve bir süre sonra dengeye ulaşılmıştır.

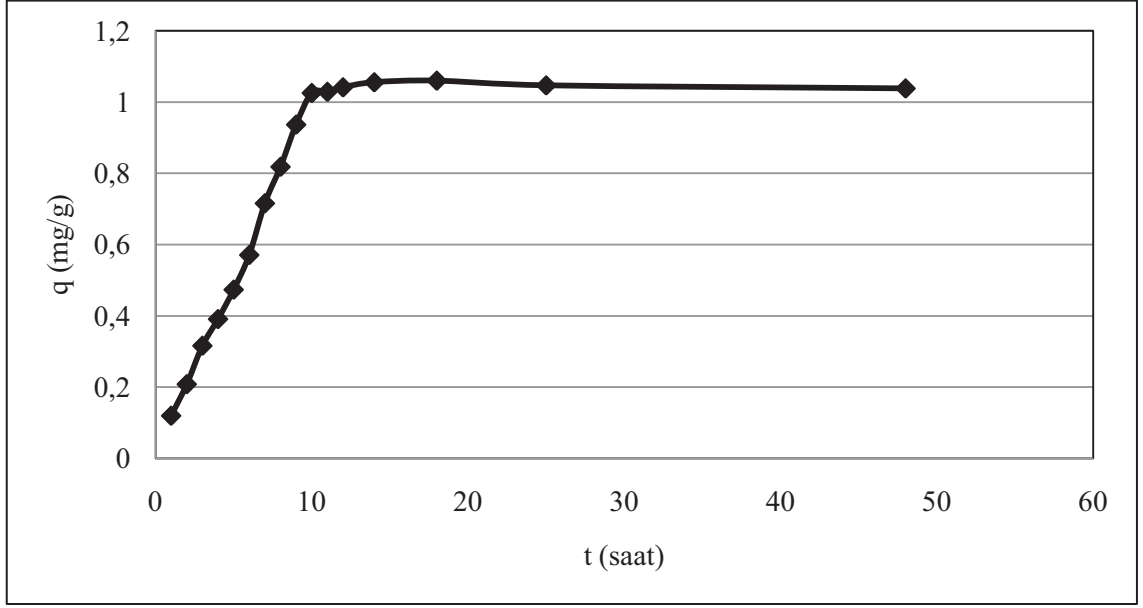
Lindanın metabolitlerinden 1.2.3-triklorbenzen için optimum giderime ulaşılan temas süresinin belirlenmesi için oluşturulan grafik Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Yerfıstığı kabuğunun 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi

Temas süresi arttıkça birim adsorbent kütleinde adsorplanan pestisit miktarlarının da arttığı görülmektedir. 1.2.3- triklorbenzen için yaklaşık 18. saatten sonra adsorbentin doygunluğa ulaştığı bulunmuştur. Çalışmanın ilk 12 saatlik bölümünde eğrinin lineer artış göstermesi, başlangıçta adsorbentin pestisit adsorpsiyonu için sahip olduğu aktif bölgelerin henüz doymamış olduğunu göstermektedir. Yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgeleri doymaya başladığında ise pestisit giderim hızı da düşmeye başlamış ve bir süre sonra dengeye ulaşılmıştır.

Lindanın metabolitlerinden 1.2.4-triklorbenzen için yapılan çalışmada elde edilen veriler yardımıyla temas süresinin belirlenmesi için oluşturulan grafik Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 Yerfıstığı kabuğunun 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi

Temas süresi arttıkça birim adsorbent kütleinde adsorplanan pestisit miktarlarının da arttığı görülmektedir. 1.2.4-triklorbenzen için yaklaşık 14. saatten sonra adsorbentin doyunluğa ulaştığı bulunmuştur. Çalışmanın ilk 10 saatlik bölümünde eğrinin lineer artış göstermesi, başlangıçta adsorbentin pestisit adsorpsiyonu için sahip olduğu aktif bölgelerin henüz doymamış olduğunu göstermektedir. Yüzeydeki aktif adsorpsiyon bölgeleri doymaya başladığında ise pestisit giderim hızı da düşmeye başlamış ve bir süre sonra dengeye ulaşılmıştır.

Benzer çalışmada, 2.4.6-TCP'nin sulu çözeltiden aktif hale getirilmiş kil ile adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve kinetik çalışmalarda optimum temas süresi 7 sa bulunmuştur [177].

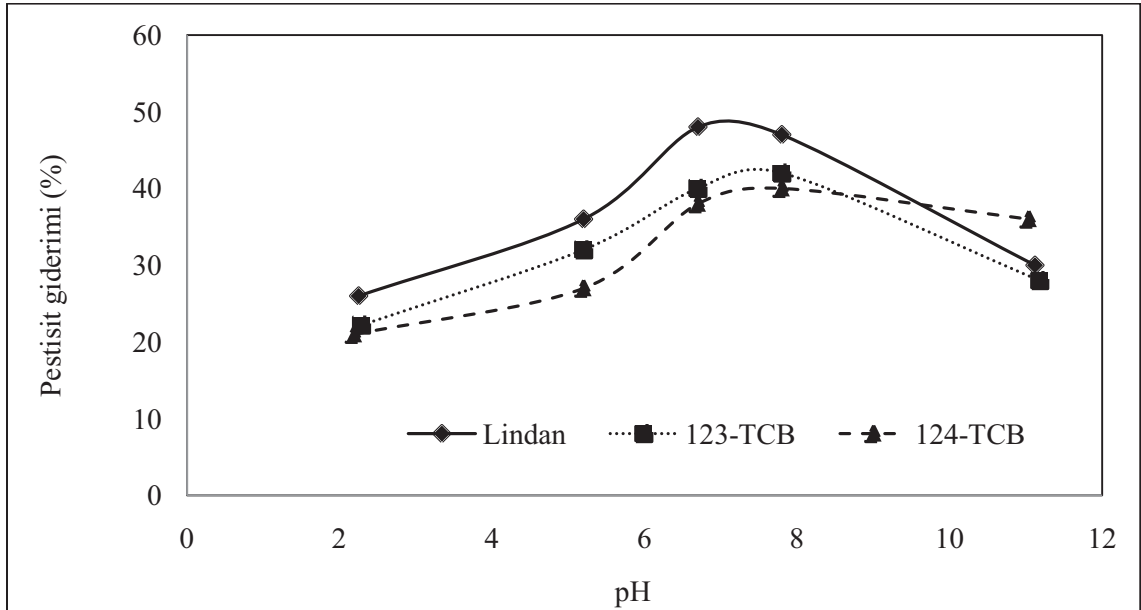
Suda çözülmüş carbofuran ve methyl parathionun adsorpsiyonunda kestane kabukları kullanmış ve optimum temas süresi 30 dk bulunmuştur [183].

Sulu çözeltilerde methyl parathionun adsorpsiyonunda karpuz kabuğu kullanılmış optimum temas süresi 60 dk bulunmuştur [128].

2.4.6-TCP'nin adsorpsiyonunda hindistan cevizi artıkları karbonizasyonu sonucu elde edilen adsorbent kullanılmış optimum temas süresi 24 sa bulunmuştur [186].

4.1.1.2. Başlangıç pH değerlerinin etkisi

Yerfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonuna başlangıç pH değerinin etkisinin saptanması için 2,3-5,20-6,70-11,5 olmak üzere dört farklı pH değerinde giderim verimlerinin karşılaştırıldığı grafik Şekil 4.4'te verilmiştir. Optimum giderim verimi pH 7 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4 Yerfıstığı kabukları ile lindan ve metabolitlerinin farklı pH aralığında giderim verimlerinin karşılaştırılması

Benzer çalışmalarda, optimum giderim pH'sının yaklaşık 6,5-7,5 aralığında olduğu belirlenmiştir. Sulu çözeltide 2,4-D ve carbofuranın gideriminde gübre sanayi atıkları (karbon çamuru) ve çelik sanayi atıklarını (yüksek fırın cüruf, toz ve çamur) adsorbent olarak kullanmışlardır. Kullanılan maddelerin 25 °C ve pH 7,5'te adsorpsiyon kapasiteleri 2,4-D ve carbofuran sırasıyla 212-208 mg/g olarak tespit edilmiştir [175].

Seçilen pestisitlerde deltamethrin ve λ -cyhalothrin sırasıyla, başlangıç derişimi 15 mg /L, 25 °C, 400 rpm karıştırma hızı, 202,25 mikron ortalama çap ve pH 3-9 aralığında Q_{max} (OSA) 11,4-8,0 ve 8,6-7,0 mg/g, değerleri elde edilmiştir [180].

Aktif hale getirilmiş kili 2.4.6-TCP'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve kinetik çalışmaların optimal şartların pH 4 olduğunu tespit etmiştir [177].

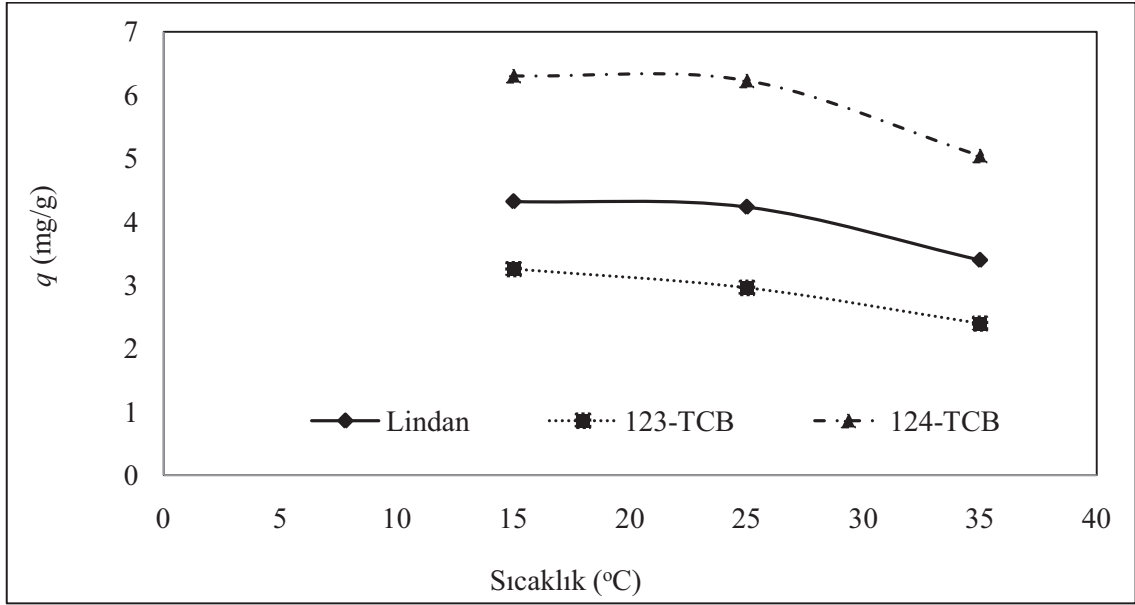
Sulu çözeltide carbofuran ve methyl parathionun adsorpsiyonunda kestane kabukları kullanmıştır. Maksimum adsorpsiyon pH 6'da (%99) tespit edilmiştir [183].

2.4.6-TCP'nin hindistan cevizi artıklarının karbonizasyonu ile elde edilen adsorbentler kullanılmış, denge verilerine pH 2'de ulaşılmıştır [186].

Sulu çözeltide methyl parathionun karpuz kabuğu ile adsorpsiyonu giderimi çalışılmış maksimum adsorpsiyona pH 6'da ulaşılmıştır [128].

4.1.1.3. Sıcaklığın etkisi

Pestisitlerin yerfıstığı kabuğuna adsorpsiyonuna sıcaklık değişiminin etkisinin saptanması amacı ile daha önceki çalışmalarda saptanan optimum pH ve temas süreleri kullanılarak 15-25-35 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde çalışılmıştır.



Şekil 4.5. Yerfıstığı kabukları ile lindan ve metabolitlerinin adsorpsiyonunda sıcaklık değişimlerinin giderim verimlerinin karşılaştırılması

Çalışmalarda optimum pestisit gideriminin sağlandığı sıcaklık 25 °C olarak belirlenmiştir. Ortam sıcaklığı 25 °C' ye kadar arttırıldığında adsorpsiyon etkinliği artarken bu sıcaklığın üzerinde azaldığı saptanmıştır (Şekil 4.5). Bu durum, 25 °C'ye kadar olan sıcaklık artışı ile adsorbent yüzeyinin aktifleştirildiğini, yüksek sıcaklıklarda ise adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin bozunması ya da bağ kopması nedeni ile adsorpsiyon veriminin düştüğünü göstermektedir.

Benzer çalışmalarda optimal sıcaklık değerlerini 25-30 °C olarak bulunmuştur. Ametryn, aldicarb, dinoseb ve diuron gibi pestisitlerin sulu çözeltiden aktif karbon ile adsorpsiyonu incelenmiş maksimum adsorpsiyon sıcaklığı 25 °C bulunmuştur [172].

Sulu çözeltide 2,4-D ve carbofuranın gideriminde gübre sanayi atıkları (karbon çamuru) ve çelik sanayi atıklarını (yüksek fırın cüruf, toz ve çamur) adsorbent olarak kullanılmış maksimum adsorpsiyona 25 °C ve pH 7,5'te ulaşılmıştır [175].

Deltamethrin ve λ -cyhalothrin adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyonu 25 °C’de, sırasıyla adsorpsiyon kapasiteleri 11,4-8,0 ve 8,6-7,0 mg/g, bulunmuştur [180].

Aktif hale getirilmiş kili 2.4.6-TCP’nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon ve kinetik çalışmaların optimum şartlarından sıcaklığı 30 °C bulunmuştur [177].

2.4.6-TCP’nin hindistan cevizi artıklarının karbonizasyonu sonucu elde edilen adsorbent olarak kullanılmış maksimum adsorpsiyon kapasitesi 30 °C sıcaklıkta 716,10 mg/g bulunmuştur [186].

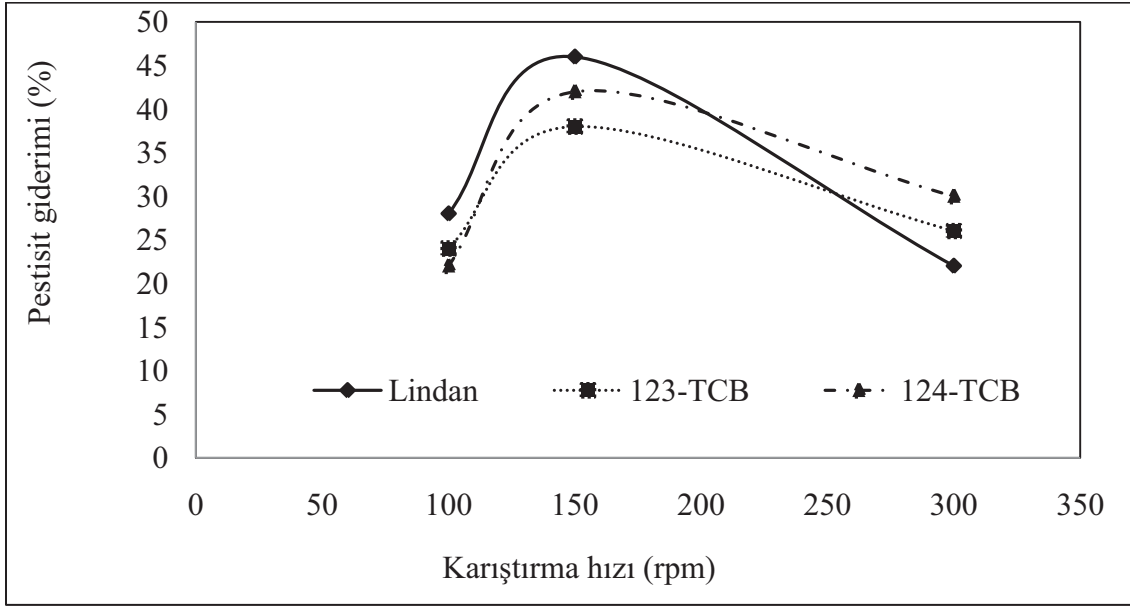
Sulu çözeltide methyl parathionun karpuz kabuğunu adsorbent olarak kullanımı ile maksimum adsorpsiyon sıcaklığının 30 °C olarak tespit etmişlerdir [128].

Eski taşlardan elde edilen aktif karbon ile 2,4-D’nin adsorpsiyonu çalışılmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 130 rpm çalkalama hızında pH 2’de ve 30 °C’de 238,10 mg/g, bulunmuştur [184].

4.1.1.4. Çalkalama hızının etkisi

Lindan ve metabolitlerinin yerfıstığı kabuğu ile adsorpsiyonuna çalkalama hızının etkisinin saptanması amacı ile daha önceki çalışmalarda saptanan optimum pH, sıcaklık ve temas süreleri kullanılarak 100, 150, 300 rpm olmak üzere üç farklı çalkalama hızı denenmiştir.

Optimum çalkalama hızı 150 rpm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6). Düşük çalkalama hızlarında pestisitler ile adsorbentin temas etme olasılıklarının azaldığı, 150 rpm’in üzerindeki yüksek çalkalama hızlarında ise tanecik yüzeyinde oluşan makaslama kuvvetinin bağlanmanın azalmasına neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Yerfıstığı kabuğu ile lindan ve metabolitlerinin adsorpsiyonunda karıştırma hızının değerlendirilmesi

Benzer çalışmalarda optimum çalkalama hızını belirlemek için 100-150 rpm aralığında değerler tespit edilmiştir. Aktif hale getirilmiş kili 2.4.6-TCP'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanılmış ve adsorpsiyon ve kinetik çalışmalarında optimum çalkalama hızı 150 rpm bulunmuştur [177].

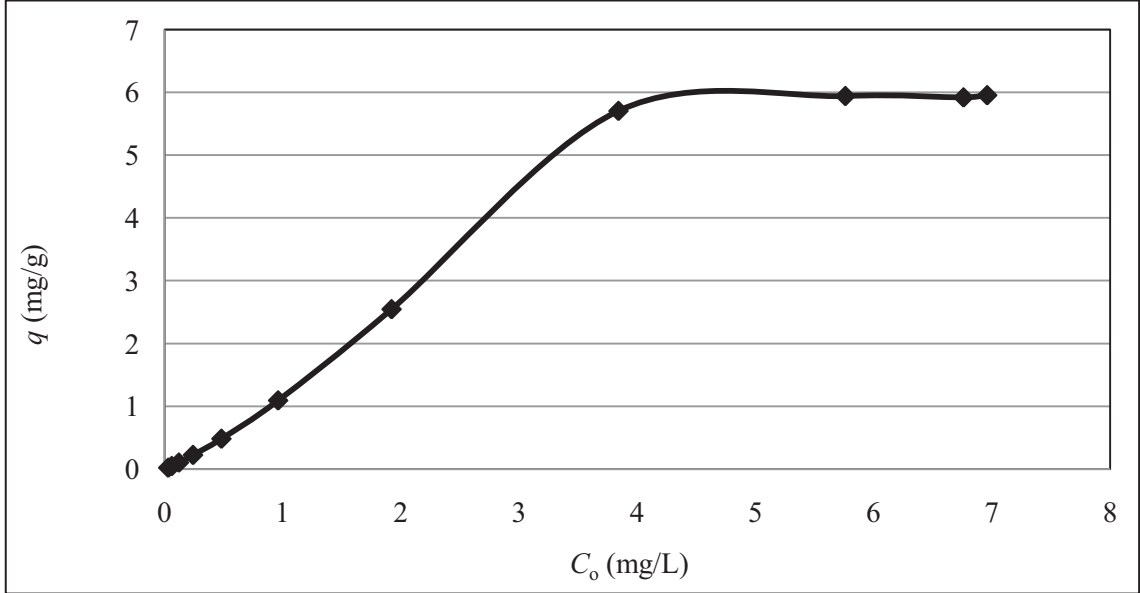
Sulu çözeltide deltamethrin ve λ -cyhalothrinin petrol endüstri uçucu külünü adsorbent olarak kullanılmış ve optimum karıştırma hızı 400 rpm bulunmuştur [180].

Sulu çözeltide 2.4.6-TCP'nin hindistan cevizi artıklarının karbonizasyonu ile elde edilen malzemenin adsorbent kullanılmış optimum çalkalama hızı 120 rpm bulunmuştur [186].

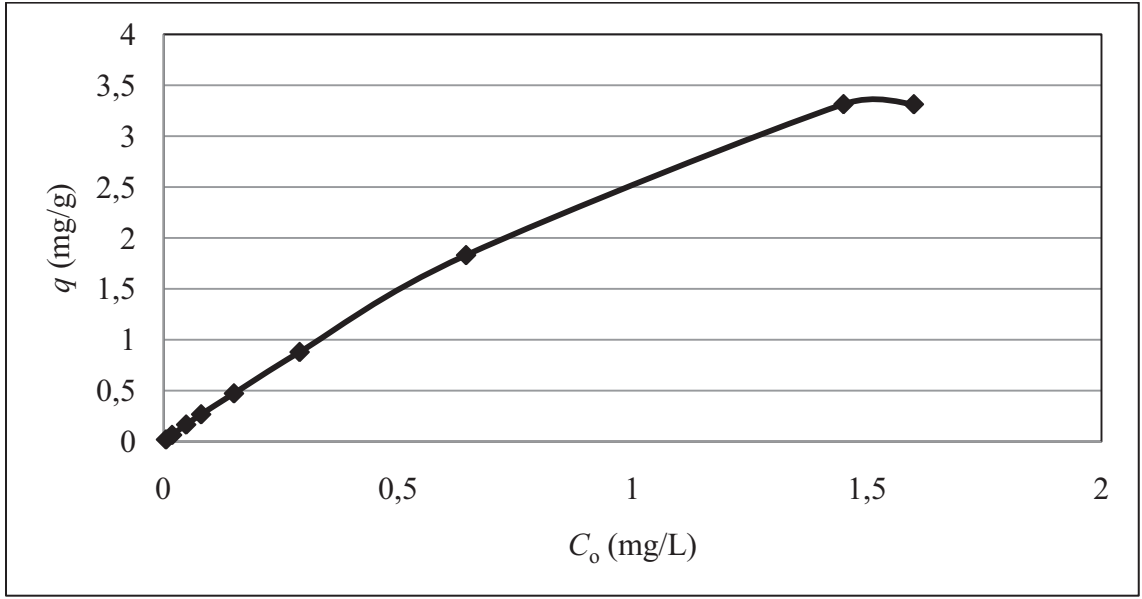
Sulu çözeltide methyl parathionun adsorpsiyonunda karpuz kabuğu kullanılmış ve maksimum adsorpsiyona 100 rpm çalkalama hızında ulaşılmıştır [128].

4.1.1.5. Başlangıç pestisit derişiminin etkisi

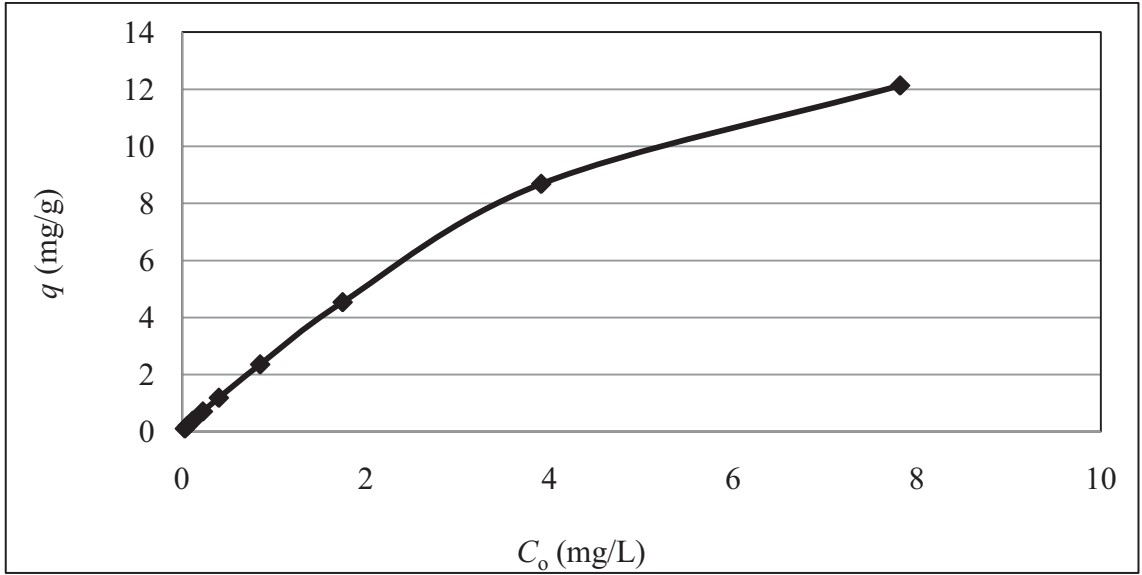
Başlangıç pestisit derişimlerinin, yerfıstığı kabukları ile linden ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonunda başlangıç derişimlerinin etkisinin saptanması için optimum şartlarda; adsorbent miktarı (0,1 g), oda sıcaklığı (25°C), pH (7) ve 150 rpm çalkalama hızında yapılan çalışmada linden ve metabolitleri için seçilen değişik derişimlerde yapılan deneysel çalışmada bulunan sonuçlar Şekil 4.7-9'da verilmiştir.



Şekil 4.7. Yerfıstığı kabukları ile farklı başlangıç derişimindeki lindenin birim adsorbent başına giderilen miktarı



Şekil 4.8. Yerfıstığı kabukları ile farklı başlangıç derişimlerinde 1.2.3-triklorbenzenin birim adsorbent başına giderilen miktarı

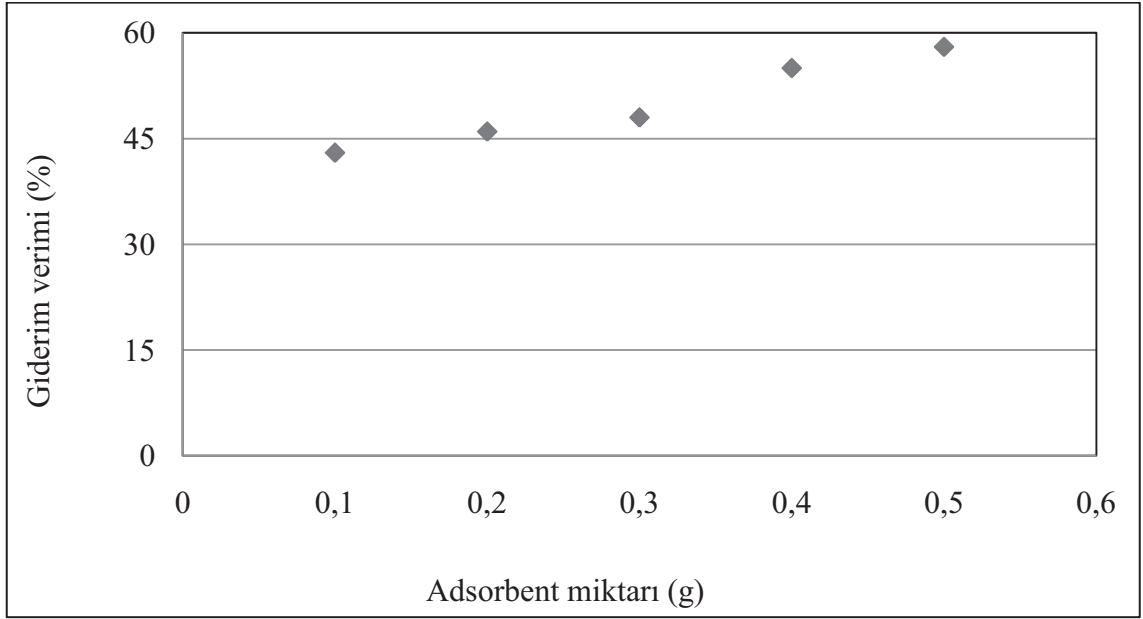


Şekil 4.9. Yerfıstığı kabukları ile farklı başlangıç derişimlerinde 1.2.4-triklorbenzenin birim adsorbent başına giderilen miktarı

Çalışmada başlangıç lindan ve metabolitlerinin derişimi arttırıldıkça birim adsorbent başına giderilen pestisit miktarlarının da arttığı, belirli bir derişimden sonra ise adsorbent yüzeyinin doygunluğa ulaşması nedeni ile bazılarında dengeye ulaşıldığı saptanırken çalışılan pestisitlerin sudaki çözünürlüklerin düşük olması sebebiyle tam anlamıyla dengenin tespit edilemediği durumlar da gözlenmiştir.

4.1.1.6. Adsorbent dozunun etkisi

Adsorbent derişiminin, lindan ve metabolitlerinin adsorplanması üzerine etkisinin saptanması amacı ile farklı adsorbent dozlarında optimal şartlarda giderim veriminin değerlendirilmesi çalışılmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan pestisitlerden sadece lindan için sabit tutulan derişim (240 µg/L), oda sıcaklığı (25°C), pH 7 civarı ve 150 rpm çalkalama hızında beş farklı (0,1-0,5 g) adsorbent dozu çalışılmıştır. Çalışma sonuçları Şekil 4.10'da giderim verimine karşı farklı adsorbent dozları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, çözelti içindeki adsorbent miktarı arttıkça giderim veriminin arttığı göstermektedir.



Şekil 4.10. Seçilen pestisitlerden lindanın farklı adsorbent miktarlarında giderim veriminin tespit edilmesi çalışması

Elde edilen sonuçlara göre 0,1 g adsorbent dozunda çalışılmıştır. Benzer çalışmalarda adsorbent dozları 0,1-0,4 g aralığında tespit edilmiştir.

Aktif hale getirilmiş kili 2.4.6-TCP'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanılmış optimum adsorbent dozu 0,4 g bulunmuştur [177].

Sulu çözeltide carbofuran ve methyl parathionun adsorpsiyonunda kestane kabuklarını kullanılmış ve maksimum adsorpsiyona (%99) 0,4 g adsorbent dozunda ulaşılmıştır [183].

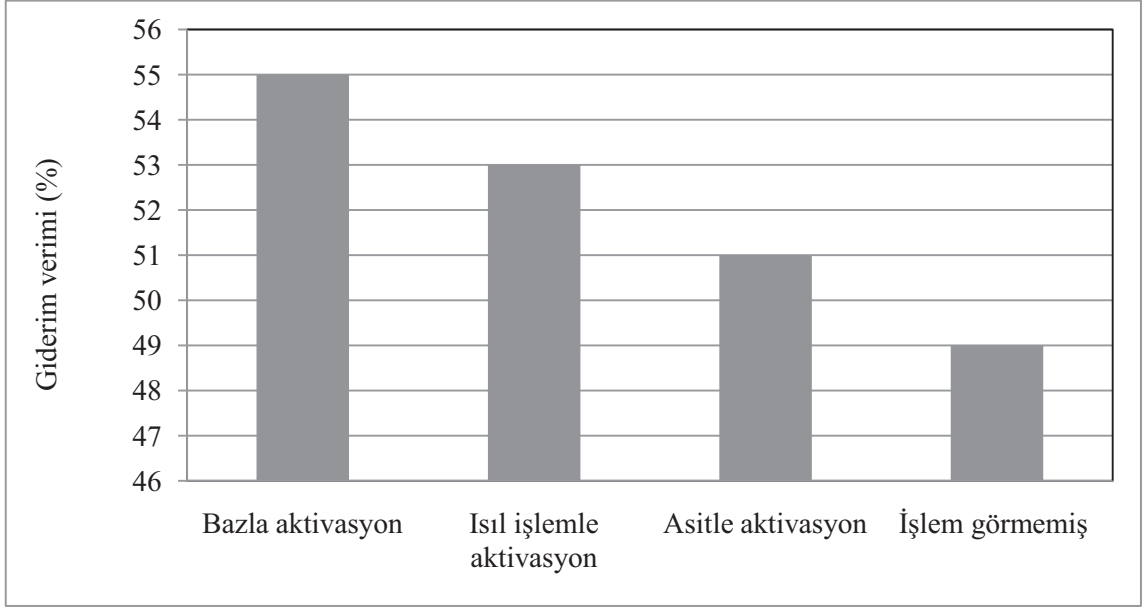
Sulu çözeltide 2.4.6-TCP'nin hindistan cevizi artıklarının karbonizasyonu ile elde edilen adsorbent madde kullanılmış ve denge verileri 0,1 g adsorbent dozunda elde etmişlerdir [186].

Sulu çözeltilerde methyl parathionun gideriminde karpuz kabuğu adsorbent olarak kullanılmış ve optimum adsorbent dozu 0,1g bulunmuştur [128].

4.1.2. Aktivasyon İşlemlerinin Adsorpsiyon Üzerine Etkisinin Saptanması

Adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılması amacı ile asitle aktivasyon, bazla aktivasyon ve ısı ile aktivasyon olmak üzere üç farklı aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş olup, bu aktivasyon işlemlerinden en yüksek pestisit giderim veriminin sağlandığı işlem saptanmıştır. En yüksek pestisit giderim işlemini saptamak amacıyla lindan ile denemeler gerçekleştirilmiştir.

Üç farklı yöntemle aktive edilen yerfıstığı kabuğu, lindan adsorpsiyonu çalışmalarında daha önceki aşamalarda belirlenen optimum şartlarda [adsorbent miktarı (0,1 g), 25°C sıcaklık, 150 rpm çalkalama hızı ve pH 7] gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerde başlangıç pestisit derişimleri 240 µg/L olarak hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada ~ %40 civarında olan pestisit giderim veriminin %50'lere yaklaştığı görülmüştür. Her üç aktivasyon işlemi için çok farklı verim değışimlerinin olmadığı ve % 6'lık bir artışın olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon işlemlerinin birbiri ile karşılaştırılması Şekil 4.11 verilmiştir.

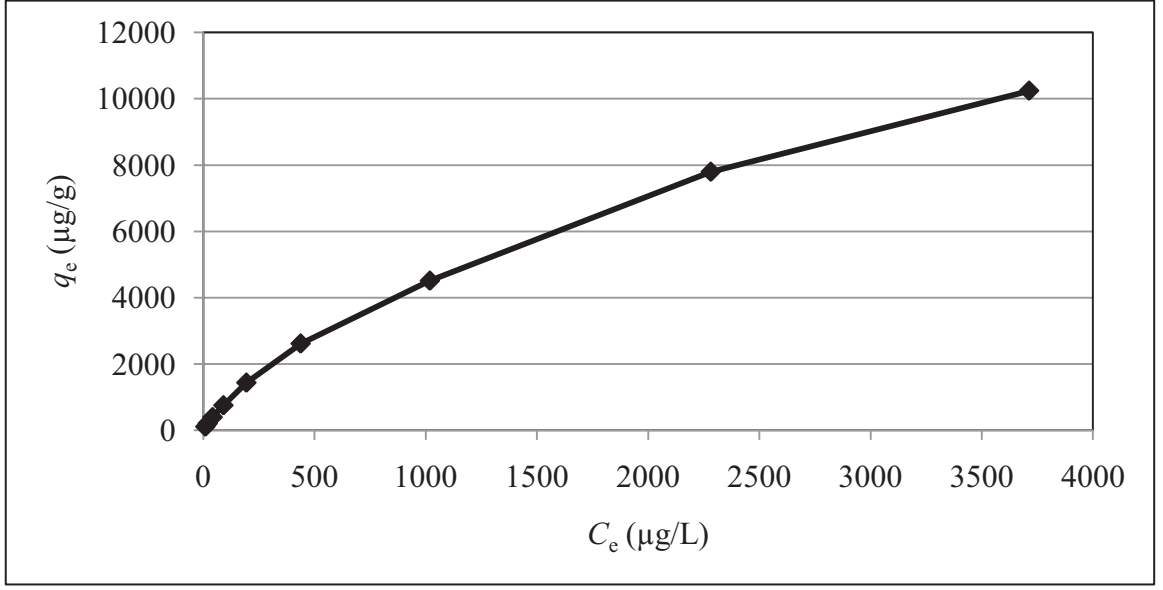


Şekil 4.11. Aktivasyon işlemlerinin pestisit giderim verimi üzerine etkisinin belirlenmesi çalışması

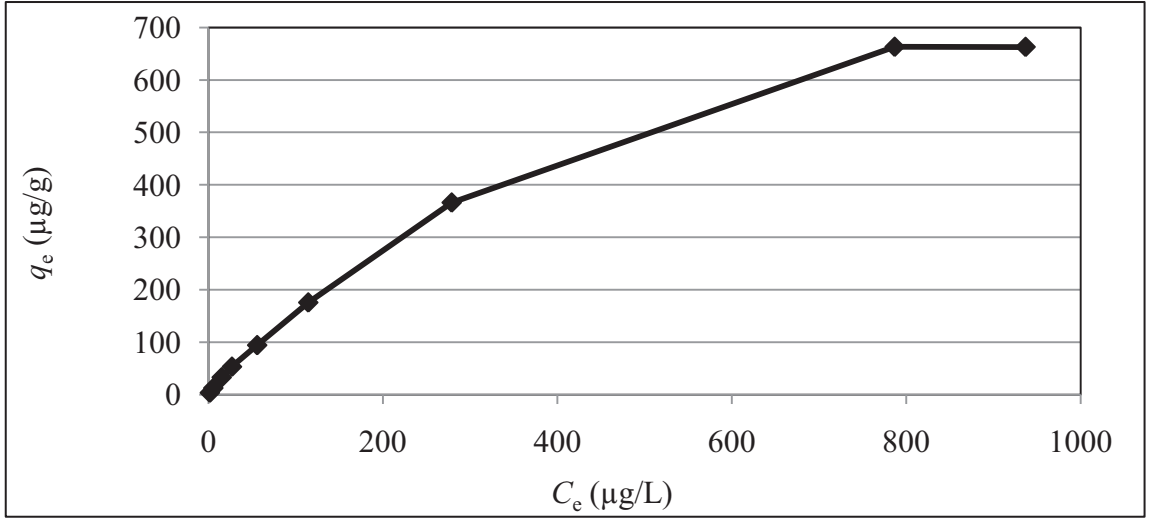
Bu çalışma sonuçları, yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunda aktivasyon işleminin verimde yaklaşık %6'lık bir artışa neden olacağını göstermektedir.

4.1.3. Adsorpsiyon İzotermi

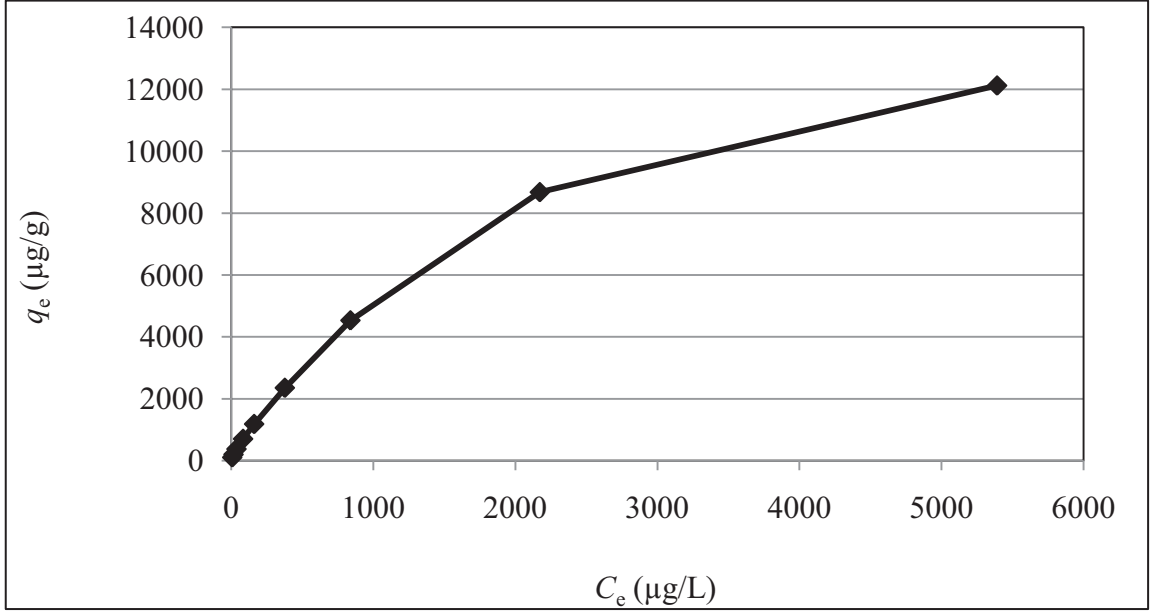
Adsorpsiyon izotermelerinin elde edilmesi belirlenmesinde en yüksek giderimlerin sağlandığı optimum şartlarda (25°C, 150 rpm, pH 7,0) farklı başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonunda denge şartları ve değerleri saptanmıştır (Şekil 4.12-14). Denge derişimi (C_e) ve dengede birim adsorbent kütlesine adsorplanan pestisit miktarı (q_e) değerleri kullanılarak sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygunluğu incelenmiştir (Çizelge 4.1-4.3).



Şekil 4.12. Yerfıstığı kabukları ile lindan adsorpsiyonunda denge derişimlerine karşı dengede birim yerfıstığı kabuğu kütlesinde adsorplanan lindan miktarları



Şekil 4.13. Yerfıstığı kabukları ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda denge derişimlerine karşı dengede birim yerfıstığı kabuğu kütlesinde adsorplanan 1.2.3-triklorbenzen miktarları



Şekil 4.14. Yerfıstığı kabukları ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda denge derişimlerine karşı dengede birim yerfıstığı kabuğu kütlesinde adsorplanan 1.2.4-triklorbenzen miktarları

Çizelge 4.1. Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonu denge değerleri

Sıcaklık (°C)	C_o lindan ($\mu\text{g/L}$)	C_e ($\mu\text{g/L}$)	q_e ($\mu\text{g/g}$)
15	1,92	1,0752	2,688
	2,88	1,39392	3,4848
	3,84	2,68800	4,3008
	5,76	2,8800	4,3200
25	0,03	0,00876	0,1062
	0,06	0,01922	0,2039
	0,12	0,04136	0,3932
	0,24	0,08993	0,75035
	0,48	0,19333	1,43335
	0,96	0,43728	2,6136
	1,92	1,2096	3,024
	2,88	1,5552	3,888
	3,84	2,5728	4,11648
	5,76	2,8224	4,2336
35	1,92	1,05600	2,6400
	2,88	1,15200	2,8800
	3,84	2,12352	3,3976
	5,76	1,98144	2,9722

Çizelge 4.2. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonu denge değerleri

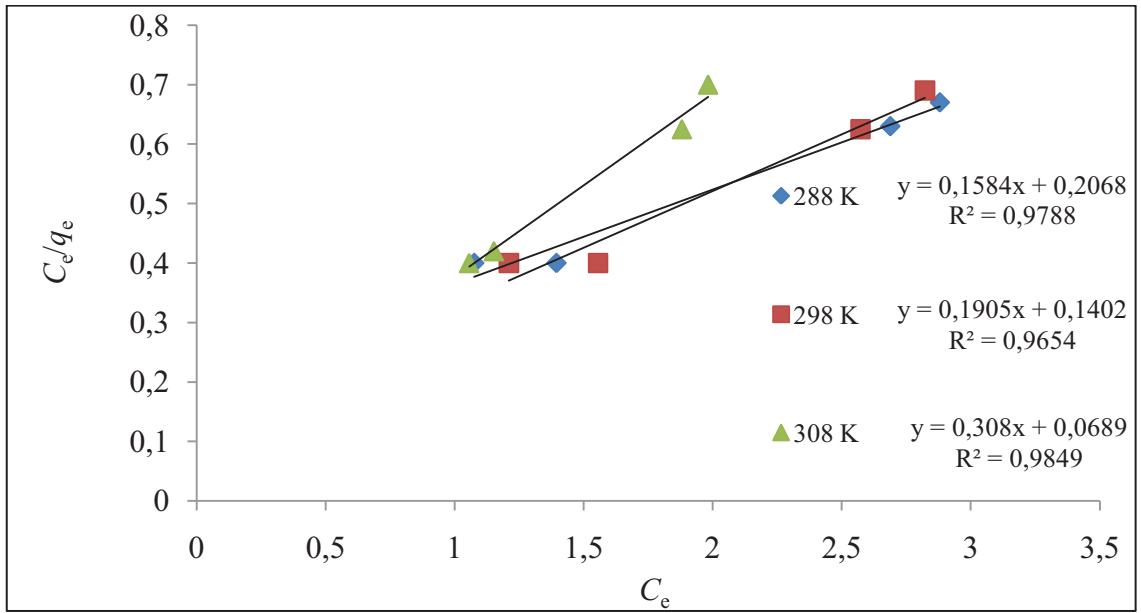
Sıcaklık (°C)	C_o 1.2.3-triklorbenzen (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
15	1,100	0,71500	1,85900
	1,650	0,84480	2,11200
	2,475	1,85625	2,87719
	3,713	1,97134	3,25271
25	0,005	0,00134	0,01830
	0,018	0,00535	0,06325
	0,048	0,01497	0,16515
	0,080	0,02674	0,26630
	0,150	0,05564	0,47180
	0,290	0,11428	0,8786
	0,645	0,27879	1,83105
	1,100	0,7546	1,96196
	1,650	0,8745	2,18625
	2,475	1,85625	2,97
	3,713	1,9713375	2,95700625
35	1,100	0,73700	1,95305
	1,650	0,87450	2,18625
	2,475	1,46025	2,33640
	3,713	1,59638	2,39456

Çizelge 4.3. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonu denge değerleri

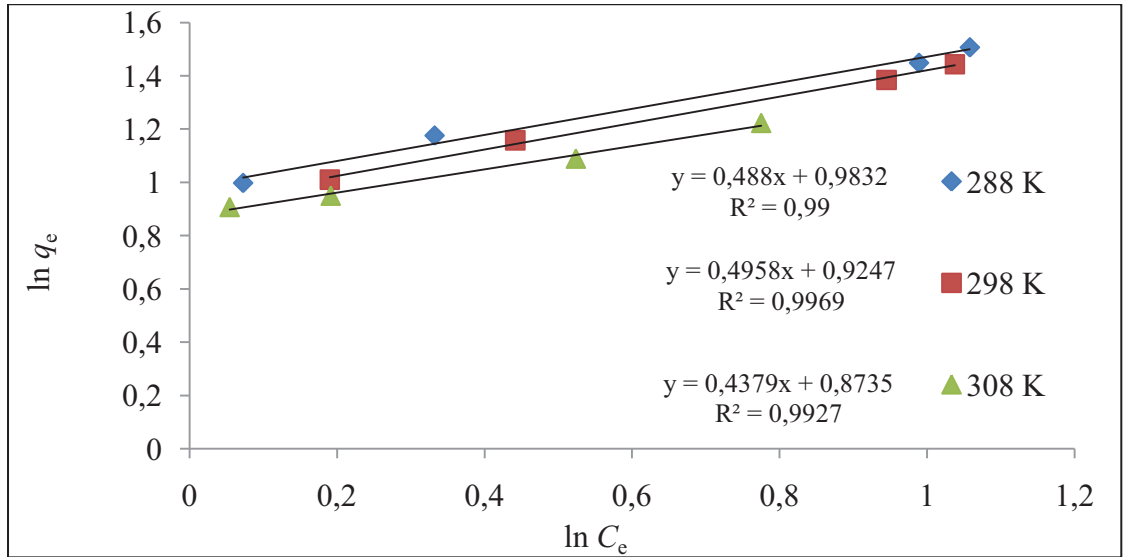
Sıcaklık (°C)	C_o 1.2.4-triklorbenzen (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
15	1,746	0,873	2,2698
	3,908	1,610096	4,02524
	5,654	3,90126	6,046953
	7,816	4,84592	7,995768
25	0,028	0,00712	0,1044
	0,056	0,01612	0,1994
	0,112	0,03697	0,37515
	0,224	0,08344	0,7028
	0,398	0,16131	1,18345
	0,848	0,37728	2,35360
	1,746	1,197756	3,11417
	3,908	2,07124	5,17810
	5,654	4,15030	6,78480
	7,816	4,24050	6,22540
35	1,746	1,16982	3,10002
	3,908	2,07124	5,17810
	5,654	3,33586	5,33738
	7,816	3,36088	5,04132

4.1.3.1. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri

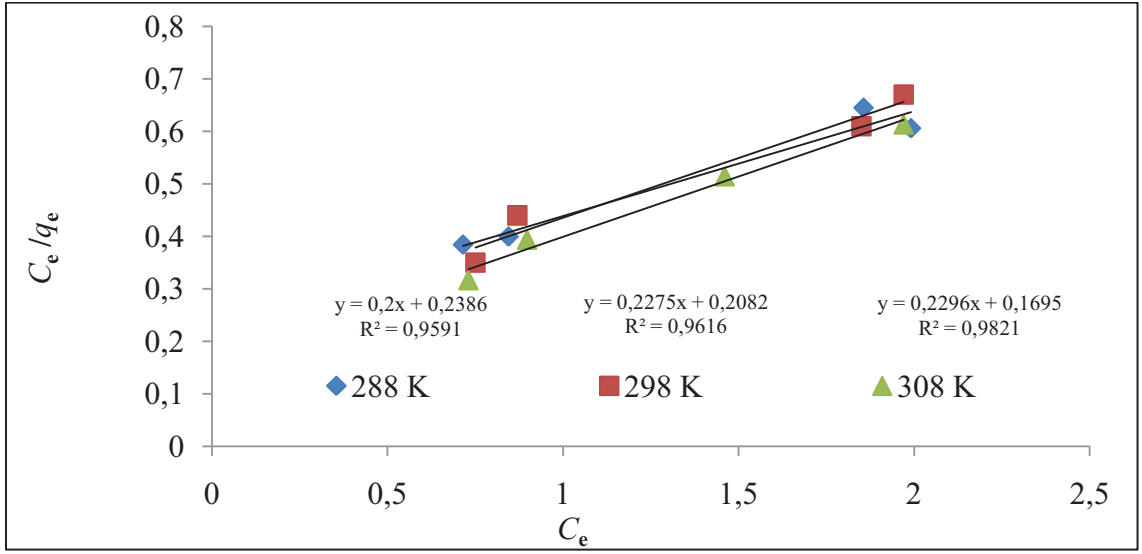
Adsorpsiyon izotermlerinin elde edilmesi için en yüksek giderimlerin sağlandığı optimum şartlarda (25°C, 150 rpm, pH 7,0) farklı başlangıç derişimlerinde çözeltiler hazırlanmış ve belirli zaman aralıklarında pestisit giderimleri analizlenerek denge şartları ve değerleri saptanmıştır (Şekil 4.15-20). Denge derişimi (C_e) ve dengede birim adsorbent kütlesine adsorplanan pestisit miktarı (q_e) değerleri kullanılarak sonuçların Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygunluğu incelenmiştir.



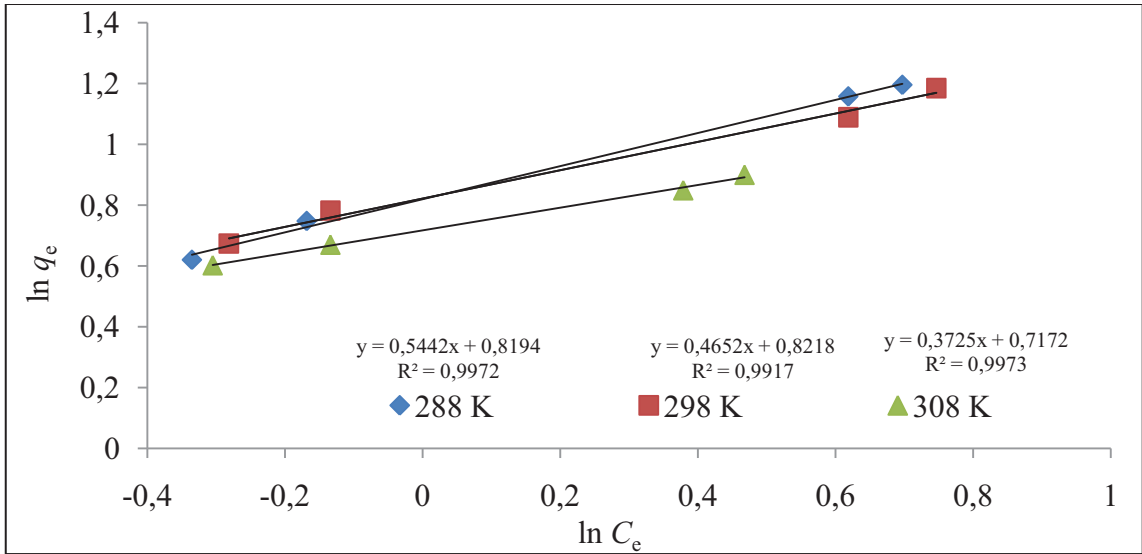
Şekil 4.15. Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Langmiur adsorpsiyon izotermi



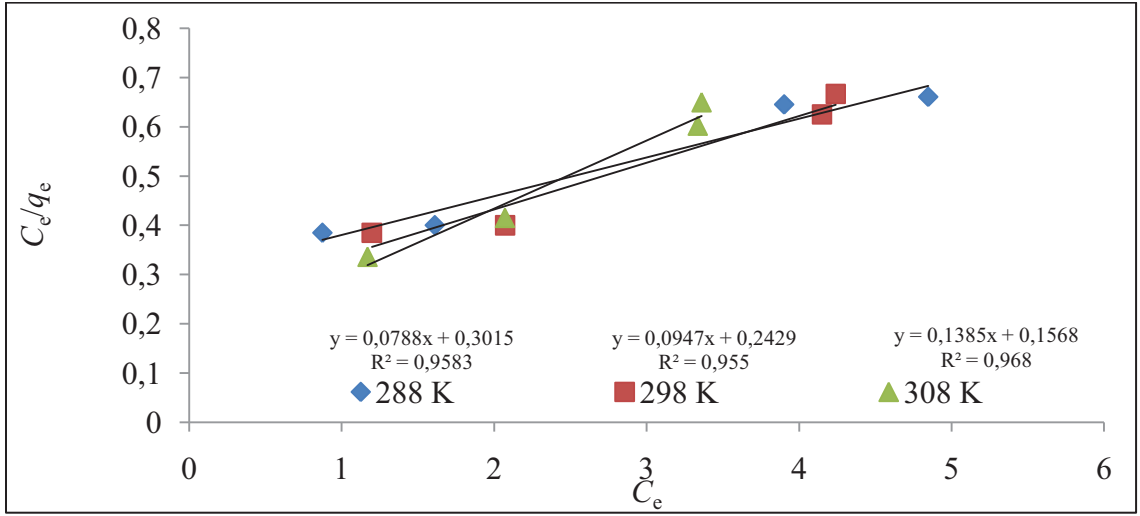
Şekil 4.16. Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Freundlich adsorpsiyon izotermi



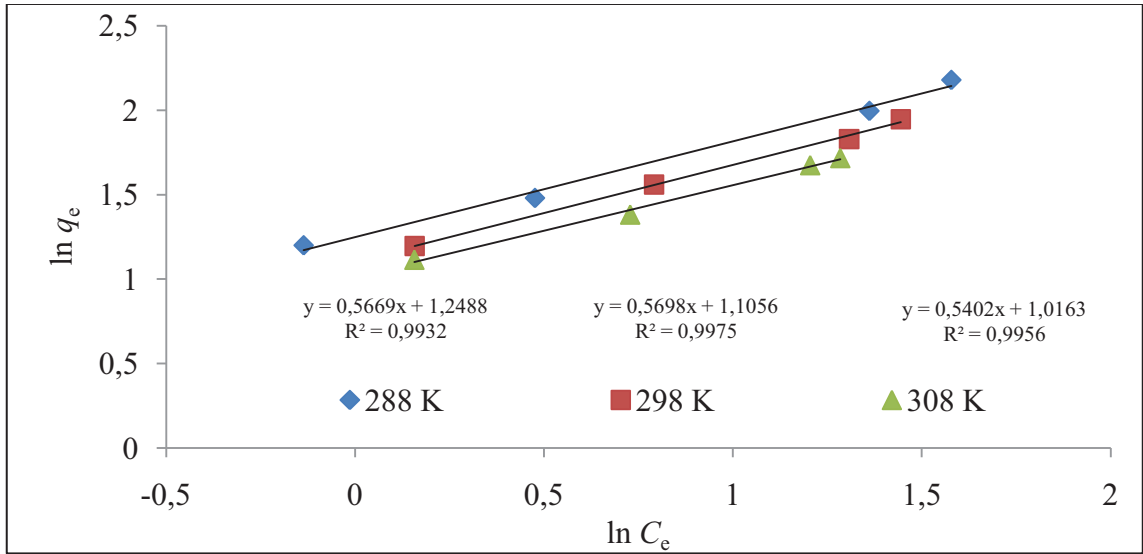
Şekil 4.17. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Langmiur adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.18. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.19. Yerfistği kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Langmiur adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.20. Yerfistği kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel verilerden geliştirilen Freundlich adsorpsiyon izotermi

Farklı sıcaklık değerlerindeki denge değerleri ile çizilen grafikler Şekil 4.15-20'de verilmiştir. Langmiur ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerine ait

grafiklerin korelasyon katsayısı (R^2) göz önünde bulundurulduğunda, lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline daha yüksek oranda uyduğu saptanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri ile çizilen Langmiur adsorpsiyon izoterm doğrularının eşitlikleri yardımıyla hesaplanan Langmiur izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri ile çizilen Freundlich adsorpsiyon izoterm doğrularının eşitlikleri yardımıyla hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Yerfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Langmiur izoterm sabitleri

	Langmiur Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı birimleri			
	Sıcaklık (K)	a_L	K_L	R^2
Lindan	288	0,7660	4,8356	0,9788
	298	1,3588	7,1327	0,9654
	308	4,4703	14,5138	0,9849
1.2.3-triklorbenzen	288	0,8322	4,1911	0,9591
	298	1,0927	4,8031	0,9616
	308	1,3546	5,8997	0,9821
1.2.4-triklorbenzen	288	0,2614	3,3168	0,9583
	298	0,3899	4,1169	0,9550
	308	0,8833	6,3776	0,9680

Çizelge 4.5. Yerfıstığı kabuğunun adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda Freundlich izoterm sabitleri

	Freundlich Sabitleri ve Korelasyon Katsayısı birimleri			
	Sıcaklık (K)	KF	n	R2
Lindan	288	2,6730	2,0492	0,9900
	298	2,5211	2,0169	0,9969
	308	2,3953	2,2836	0,9927
1.2.3-triklorbenzen	288	2,6991	1,8376	0,9972
	298	2,2746	2,1496	0,9917
	308	2,6846	2,0487	0,9973
1.2.4-triklorbenzen	288	3,4862	1,7640	0,9932
	298	3,0210	1,7550	0,9975
	308	2,7630	1,8512	0,9956

Deneysel çalışmalar belli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının, basınç veya derişim artışıyla hızla arttığını ve daha sonra katı yüzeyinin dolmasıyla yavaş bir şekilde arttığını göstermektedir.

Adsorpsiyon izoterm eşitliklerinden bir diğeri de Freundlich adsorpsiyon eşitliği Langmuir eşitliğindeki enerji sabitindeki heterojen yüzey enerjisi için özel bir durumdur, adsorpsiyon ısısının değışimine bağı olan yüzey örtüsünün fonksiyonu olarak değışir [137].

Çalışma sonuçlarına göre Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumluluğu yapılan çalışmalarda korelasyon katsayıları değılendirildiğinde Freundlich izoterm modeline daha uygun olduğı tespit edilmiş ve Langmuir ve Freundlich izoterm model sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 4. 4 ve 4. 5).

Langmiur izoterm modeli genellikle belirli sayıda yerler içeren yüzeyler üzerinde tek tabaka adsorpsiyonu için geçerlidir. Freundlich modeli yaygın olarak izotermal adsorpsiyon için geçerlidir. Langmiur tipi adsorpsiyon yüzeyinin homojenliğini, Freundlich tipi adsorpsiyon ise yüzeyin heterojenliğini gösterir. Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin görev aldığını göstermektedir. Ayrıca heterojen sistemler için geçerli olan Freundlich izoterm eşitliğindeki, adsorpsiyon yoğunluğu olarak da ifade edilebilen, n Freundlich sabitinin 1'den büyük olması ($n>1$) pestisit adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu ve adsorpsiyonun bu izotermle uyum içinde olduğunu göstermektedir [115, 139].

Deneysel verilerden hesaplanan izoterm sabitleri değerlendirildiğinde $1/n$ değerleri 0 - 1 aralığında tespit edilmiş, bu değer yüzeyin heterojen olduğunu göstermiştir. Freundlich izotermine uyan adsorpsiyon işleminde n değerleri irdelendiğinde 1'den büyük değerler hesaplanmıştır. Tespit edilen 1'den büyük n değerleri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modeline uyduğunu doğrulamıştır.

Yine adsorpsiyon izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesiyle orantılı olan K_F değerlendirildiğinde sıcaklık arttıkça K_F değerinin azaldığı (Çizelge 4. 5) görülmekte, bu değer de adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha iyi olduğunu göstermektedir.

Aktif hale getirilmiş kil adsorbent olarak 2.4.6-TCP'nin sulu çözeltiden gideriminde kullanılmıştır. 2.4.6-TCP'nin aktif hale getirilmiş kil ile adsorpsiyon denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uyarlanmıştır. Deneysel verilere göre Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur [177].

Sulu çözeltide deltamethrin ve λ -cyhalothrinin petrol şeyl külü kullanılarak adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi çalışılmıştır. Adsorpsiyon verilerine göre Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri $R^2>0,97$ uygun bulunmuştur. Seçilen

pestisitlerde (deltamethrin ve λ -cyhalothrin) sırasıyla, başlangıç derişimi 15 mg/L, 25 °C, 400 rpm karıştırma hızı, 202,25 mikron ortalama çap ve pH 3'te Q_{max} (OSA) 11,4 ve 8,6 mg/g, değerleri elde edilmiştir [181].

Sulu çözeltilerdeki carbofuran (CF) ve methyl parathionun (MP) adsorpsiyonunda kestane kabukları kullanılmıştır. Çalışmada 0,4 g sorbent, 100 mL örnek hacmi, 30 dk çalkalama süresi ve pH 6'da maksimum adsorpsiyonu (%99) CF ve MP' de sırasıyla $(0,38-3,80) \times 10^{-4}$ ve $(0,45-4,5) \times 10^{-4}$ mol/L tespit etmişlerdir. Denge verilerini Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich modellerine uyarlamış ve düşük derişimlerde Freundlich izoterm modeline yüksek derişimlerde ise Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu sonucuna ulaşmışlardır [183].

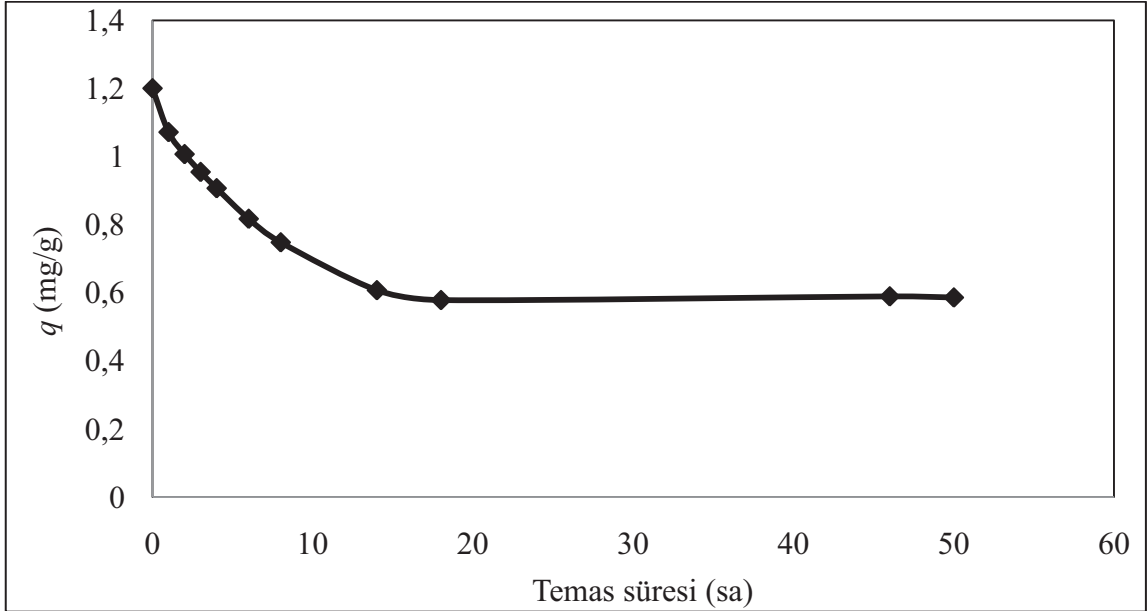
Bir başka benzer çalışmada methyl parathionun kapuz kabuğunu adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltilerden giderimi çalışılmıştır. Denge sonuçları Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uyarlanmış ve düşük derişimlerde Freundlich izoterm modeline yüksek derişimlerde ise Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu sonucuna ulaşmışlardır [128].

Enerji üretim atıklarından kömür yanma artığı uçucu kül ile su çözeltilerdeki metribuzin, metolachlor ve atrazin giderimi çalışılmış olup adsorpsiyonun korelasyon katsayıları açısından Freundlich izotermine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorplama kapasitesini, metribuzin, metolachlor ve atrazine için Freundlich izotermine göre 0.20, 0.28 ve 0.38 mg/g, Langmuir izotermine göre 0.56, 1,0 ve 3,3 mg/g olarak hesaplamıştır [188].

4.1.4. Desorpsiyon Çalışması

Desorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere optimum şartlarda (pH 7, 150 rpm çalkalama hızı, 25 °C ortam sıcaklığı, 0,1 g adsorbent dozu, 6 saat temas süresi ve başlangıç derişimi 240 μ g/L) yerfistığı kabuklarına lindan adsorpsiyonu

gerçekleştirilmiştir. Lindan adsorpsiyonu gerçekleştiren yerfıstığı kabukları sulu çözeltiden süzülerek ayrılmıştır. Lindan adsorpsiyonu gerçekleştiren yerfıstığı kabukları deiyonize su içerisine konularak 50 saatlik çalkalama işlemi sırasında (30.dk, 1. sa ve 2. sa) farklı aralıklarla örnekler alınarak deiyonize suya geçen lindan derişimleri analizlenmiştir. Çalışmada deiyonize suya desorbe olan pestisit derişimi belirlenmiş ve birim adsorbent başına desorplanmadan yerfıstığı kabuklarında kalan pestisit miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçları Şekil 4.21’de birim adsorbent başına desorplanmadan yerfıstığı kabuklarında kalan pestisit miktarına karşı temas süresi değerleri ile verilmiştir.



Şekil 4.21. Yerfıstığı kabuğuna adsorbe olan lindanın desorpsiyon çalışması

Yapılan adsorpsiyon işleminde adsorbent üzerine adsorbe olan pestisit deiyonize su ile yapılan desorpsiyonunda yaklaşık %50 oranında desorpsiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ulaşılan sonuç pestisit adsorpsiyonu gerçekleştiren yerfıstığı kabuklarının doygun olmayan sulu fazla temasında bir kısmını desorbe edebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

4.2. ADSORPSİYON MEKANİZMALARININ AÇIKLANMASI

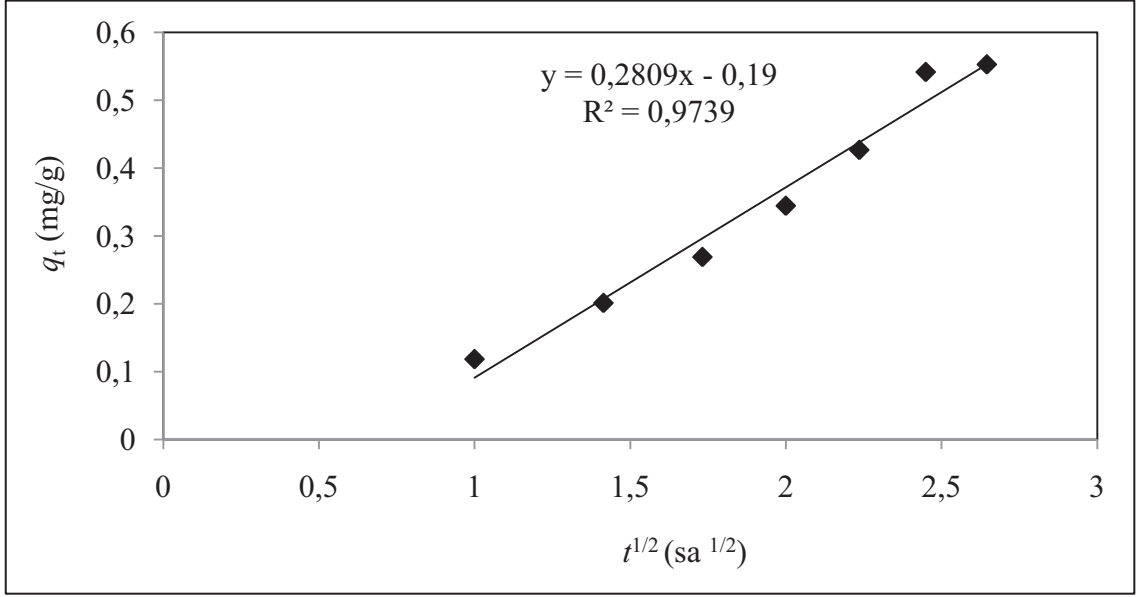
Giderimde etkin olan basamağı araştırmak ve dış kütle aktarımı, parçacık içi difüzyon ve adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu saptamak amacı ile deneysel veriler çeşitli modellere uygulanmıştır.

4.2.1. Film Difüzyon Modeli

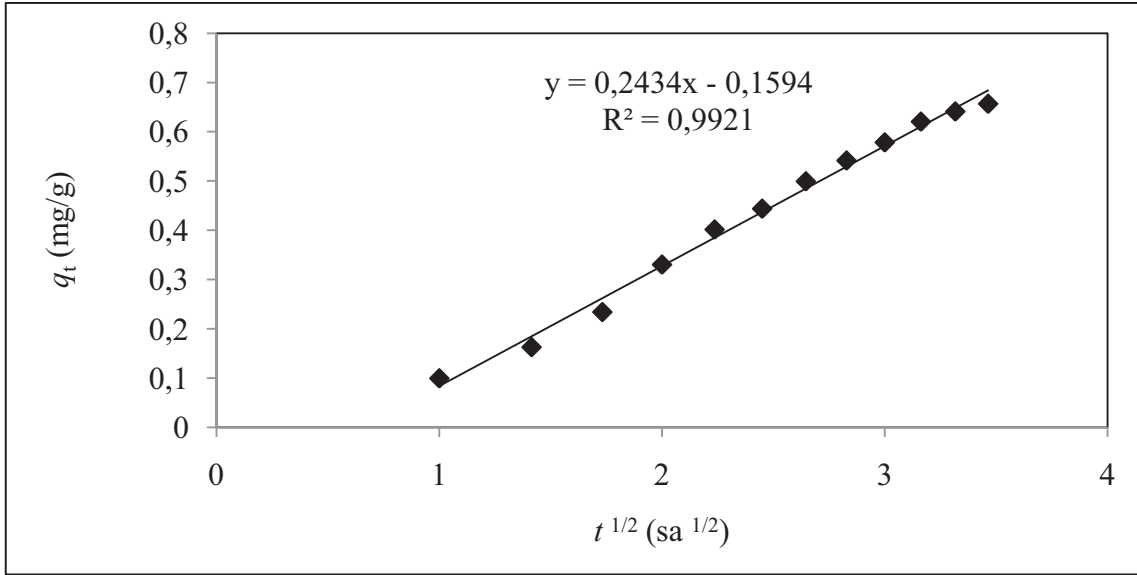
Yerfıstığı kabuğu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminin başlangıcında sınır tabakası difüzyonunun etkisini (2.21 denkliği) $-\log(C/C_0)$ değerinin zamana (t) karşı grafiğinden meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa film difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenmektedir. Birçok araştırmacı film difüzyonunun ilk 5-10 dakikalık kısmının doğrusallığına bakılarak film difüzyonunun adsorpsiyon prosesinde etkinliğinin değerlendirilebileceği rapor edilmiştir [142, 143]. Yapılan çalışmada kullanılan pestisit analiz yönteminde ancak saatlik verilerin alınabilmesinden adsorpsiyonun ilk birkaç dakikalık bölümü tespit edilememiştir. Bundan dolayı film difüzyonu için değerlendirme yapılamamıştır.

4.2.2. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

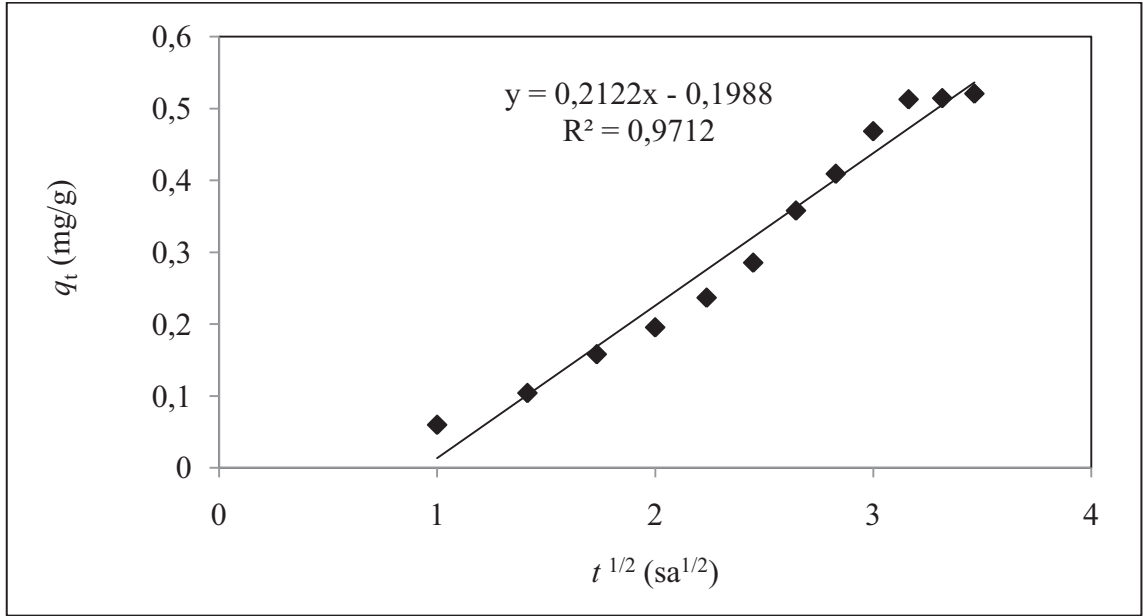
Lindan ve metabolitlerinin yerfıstığı kabuğu ile adsorpsiyonunda elde edilen verilerin parçacık içi difüzyon modeline uyarlanmış grafikler Şekil 4. 22-24'te verilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden parçacık içi difüzyonuna ait hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.22. Yerfıstığı kabukları ile lindan adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model grafiği



Şekil 4.23. Yerfıstığı kabukları ile 1.2.3-Triklorbenzen adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model grafiği



Şekil 4.24. Yerfıstığı kabukları ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon model grafiği

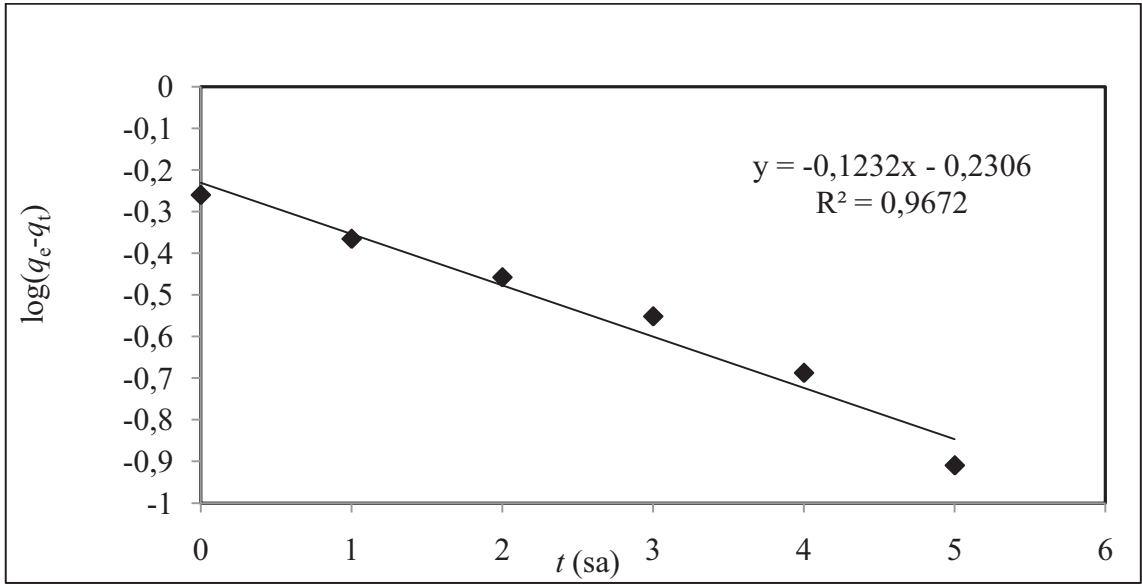
Çizelge 4.6. Lindan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon modeli hız katsayı değerleri

Pestisit	k_p (mg/g.sa ^{1/2})	R^2
Lindan	0,2809	0,9739
1.2.3-triklorbenzen	0,2434	0,9921
1.2.4-triklorbenzen	0,2122	0,9712

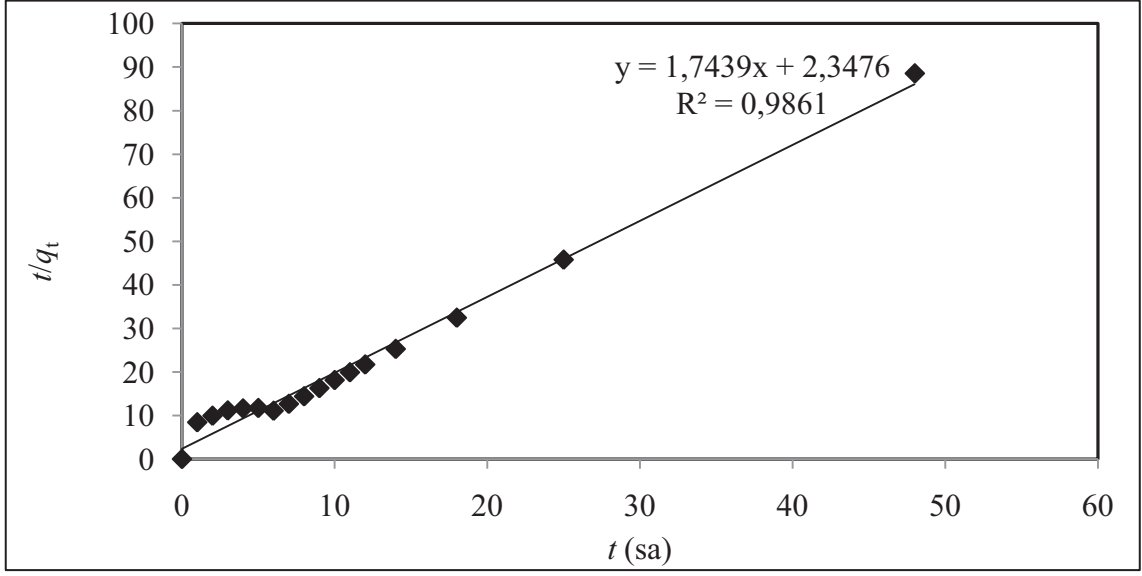
Çalışmada elde edilen grafikler incelendiğinde $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t eğrisinin orijinden geçmemesi, yani bir kaymasının bulunması ise parçacık içi difüzyonun, tek başına hızı kontrol eden basamak olmadığını göstermektedir.

4.2.3. Yalancı Birinci Derece ve Yalancı İkinci Derece Kinetik Modelleri

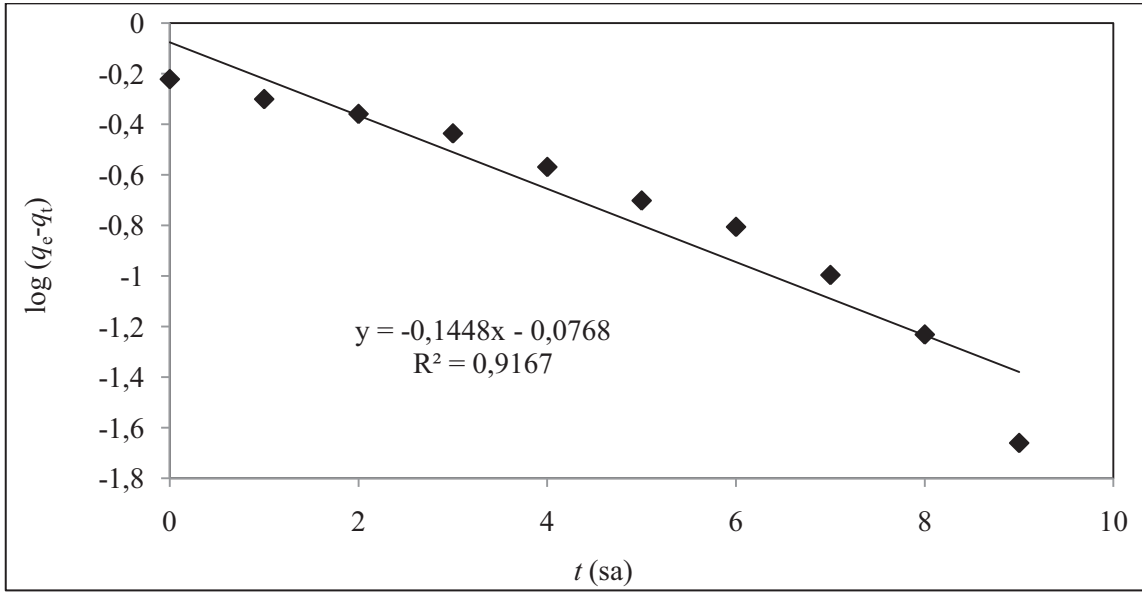
Yerfıstığı kabuğu ile lindan ve metabolitlerinin adsorpsiyonunda deneysel sonuçların yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır. Denge verilerden elde edilen yalancı birinci derece kinetik modele uygunluğunu tespit etmek için zamana (t) karşı $\log(q_e - q_t)$ grafikleri Şekil 4.25-4.27 ve 4.29'da verilmiştir. Aynı şekilde denge verilerinden elde edilen yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğunu tespit etmek için ise t karşı t/q_t grafikleri Şekil 4. 26- 4. 28 ve 4.30'da verilmiştir.



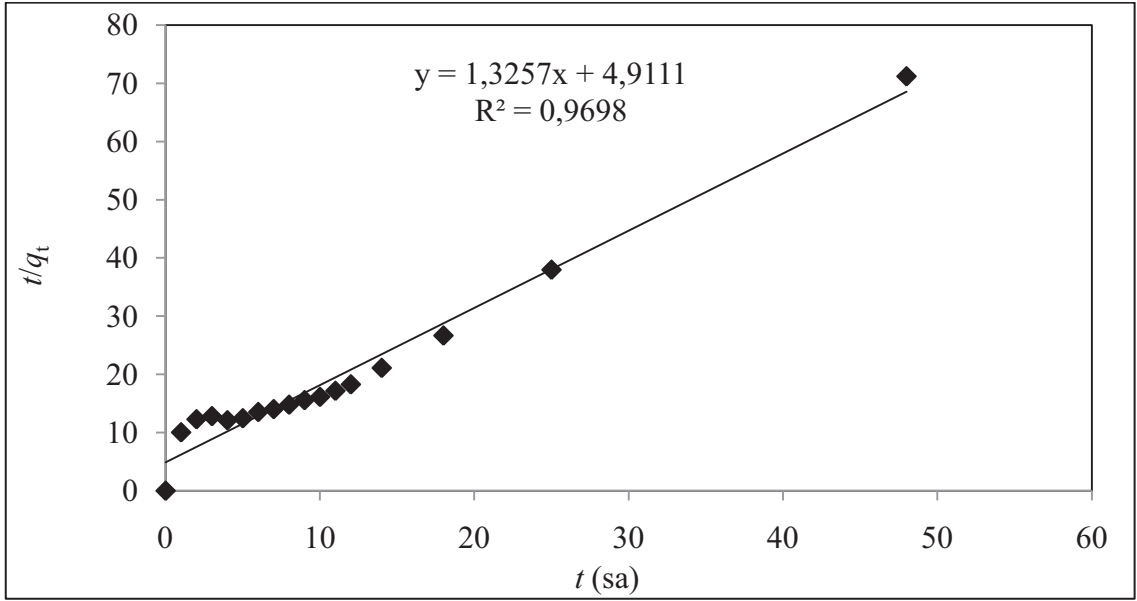
Şekil 4.25. Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik model grafiği.



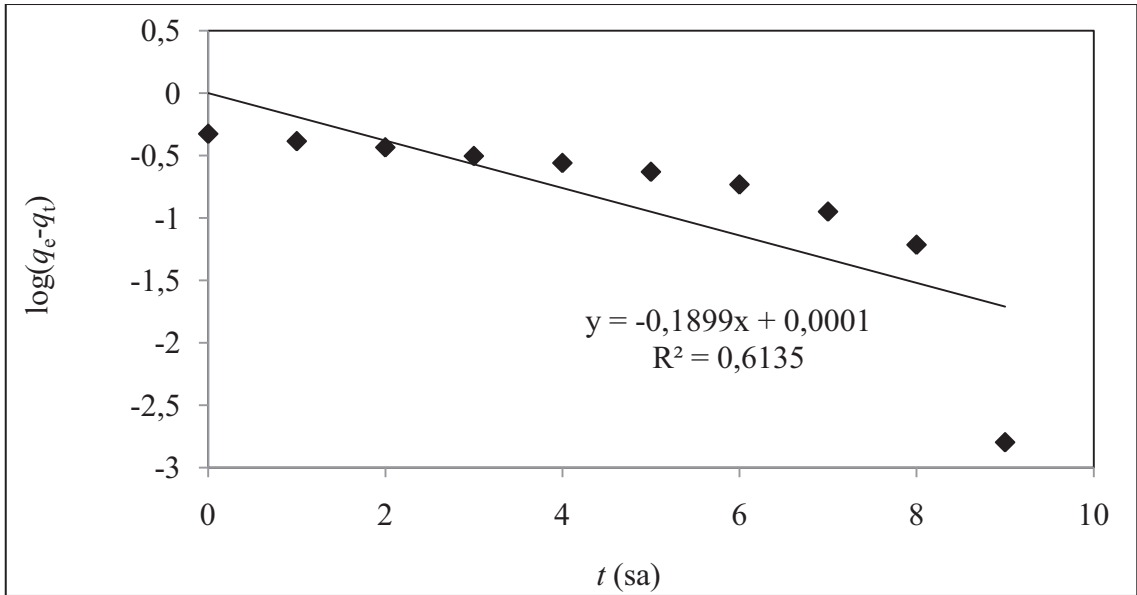
Şekil 4.26 Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model grafiğı



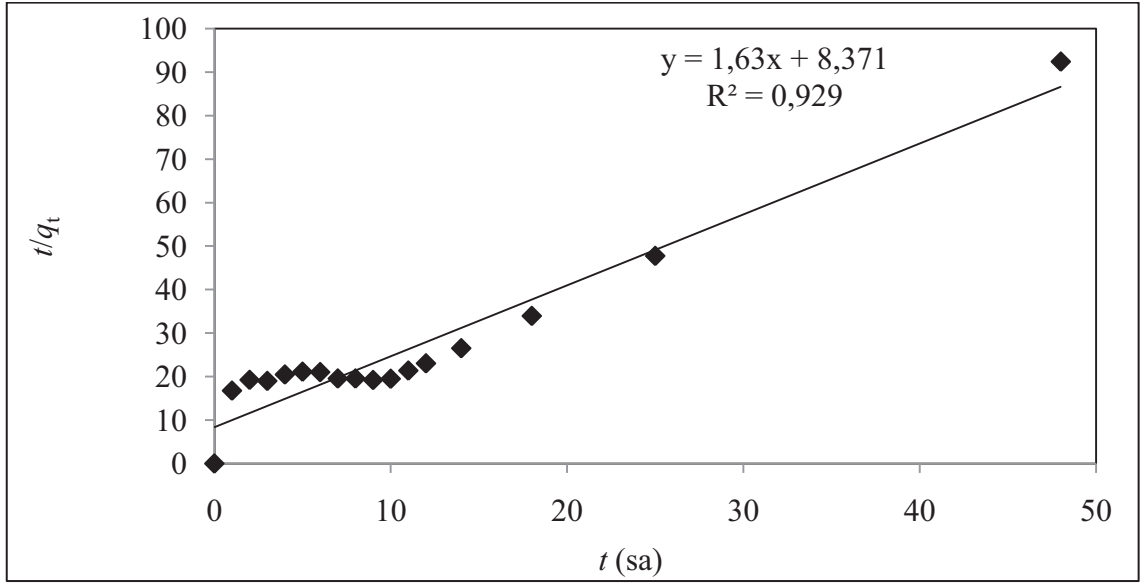
Şekil 4.27. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik model grafiğı



Şekil 4.28. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.29. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.30. Yerfıstığı kabuğu ile 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece kinetik model grafiği

Yalancı birinci derece kinetik modele göre lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonunda yalancı birinci derece hız sabitleri hesaplanmış ve hesaplanan yalancı birinci derece hız sabitleri (k_1) ve korelasyon katsayıları Çizelge 4. 7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Yerfıstığı kabuğu ile lindan adsorpsiyonunda yalancı birinci derece hız katsayı değerleri.

Pestisit	k_1 (sa ⁻¹)	R ²
Lindan	0,123	0,9672
1.2.3-triklorbenzen	0,332	0,9167
1.2.4-triklorbenzen	0,435	0,6135

Yalancı ikinci derece kinetik modele göre lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece hız sabitleri

hesaplanmış ve hesaplanan yalancı ikinci derece hız sabitleri (k_2) ve korelasyon katsayıları Çizelge 4. 8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Yerfıstığı kabuğu ile lindan ve metabolitleri 1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda yalancı ikinci derece hız katsayı değeri

Pestisit	k_2 (g/mg.saat)	R^2
Lindan	0,140	0,9861
1.2.3-triklorbenzen	0,35	0,9698
1.2.4-triklorbenzen	0,317	0,9290

Yerfıstığı kabuğu ile lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiğini tespit etmek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğu için verilerden elde grafikler ve korelasyon katsayıları değerlendirildiğinde lindan ve metabolitlerinin yerfıstığı kabuğu üzerine adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyması adsorpsiyon prosesinin kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Benzer çalışmalarda adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Sulu çözeltide 2,4-D ve carbofuranın gideriminde gübre sanayi atıkları (karbon çamuru) ve çelik sanayi atıklarını (yüksek fırın cüruf, toz ve çamur) adsorbent olarak kullanmıştır. Farklı sıcaklıklarda (25-35 ve 45 °C) elde edilen verilerinden adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğunu bulmuşlardır. Parçacık içi difüzyonun hız kontrolünde ekin bir adım olduğunu bildirmişlerdir [175].

Yapılan bir çalışmada fiber aktif karbon üzerine 2,4-DCP adsorpsiyonu çalışmış ve farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. Dört farklı izoterm modelinden korelasyon

katsayılarına göre uygunluk Langmiur>Redlich-Peterson>Toth>Freundlich izotermi diye sıralanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modeline uyduğu bulunmuştur [184].

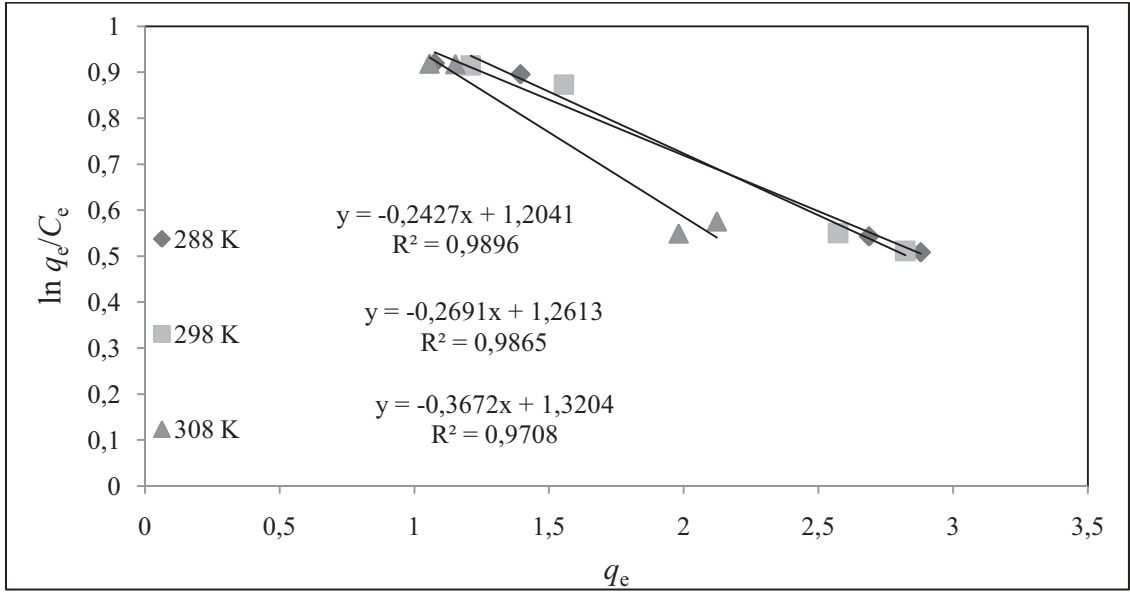
Aktif hale getirilmiş kil ile 2.4.6-TCP'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlemesi için yapılan çalışmada, yalancı ikinci derece modelin en uygun model olduğu sonucuna ulaşılmıştır [177].

2.4.6-TCP'nin hindistan cevizi atıklarının karbonizasyonu sonucu elde edilen adsorbent kullanılmış adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu bulunmuştur. Adsorpsiyon mekanizmasının parçacık içi difüzyon modeline uygun olduğu, diğer taraftan konu ile ilgili olarak aktif karbonun 2.4.6-TCP adsorpsiyon mekanizmasının temelinde yüzey difüzyonunun etken olduğu bulunmuştur [186].

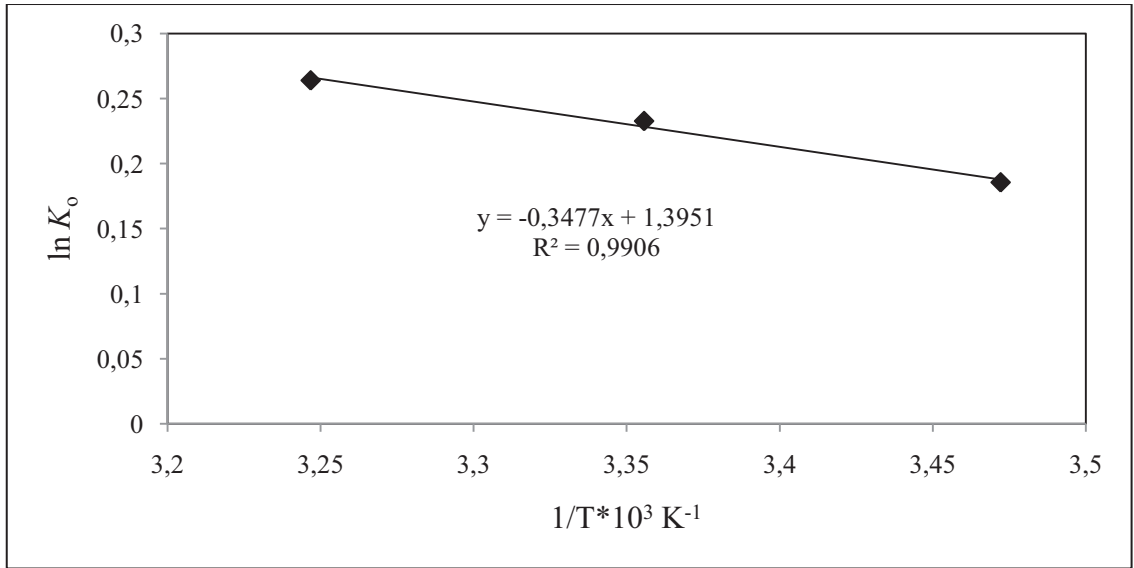
4.3. TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Termodinamik parametreleri belirlenmesinde farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon denge verileri kullanılmıştır.

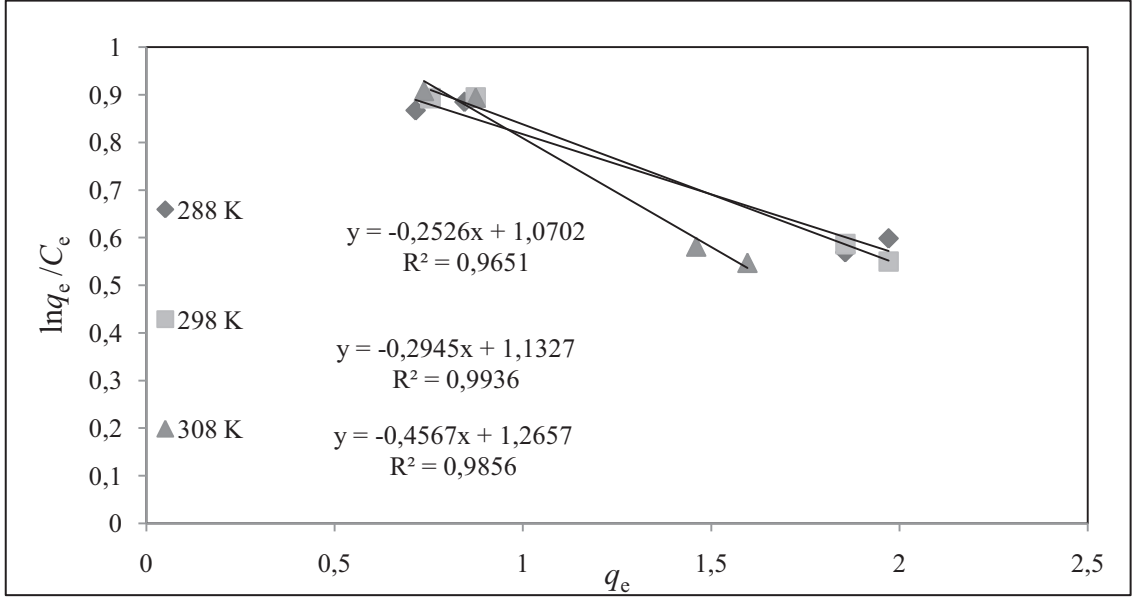
Khan ve Singh (1987) [131] termodinamik parametreleri farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerinin $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı q_e grafiğini kullanarak elde edilen grafikte q_e 'nin sıfırı kestiği nokta K_o olarak tanımlamıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verileri kullanarak çizilen grafiklerin denklikleri yardımıyla K_o değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan K_o değerleri kullanılarak termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacı ile farklı sıcaklıklara ait verilerden $1/T$ 'ye karşı $\ln K_o$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 4. 31-4. 33 ve 4. 35). $\ln K_o$ 'a karşı $1/T$ 'in (Şekil 4. 32-4. 34 ve 4. 36) grafiğe geçirilmesi sonucunda elde edilen doğrunun değliği ve 2.7 - 2.8'de verilen formüller yardımıyla entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve Gibbs serbest enerjisi değişimleri (ΔG) hesaplanmıştır.



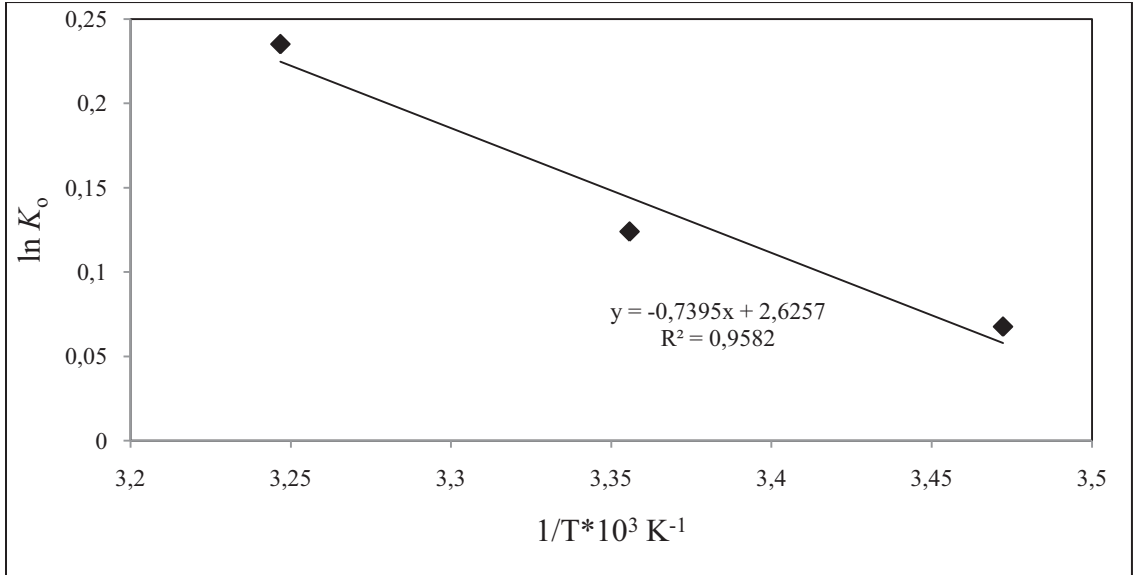
Şekil 4.31. Yerfistigi kabuğu ile farklı sıcaklıklarda lindan adsorpsiyonunda $\ln q_e/C_e$ ' ye karşı q_e grafiği



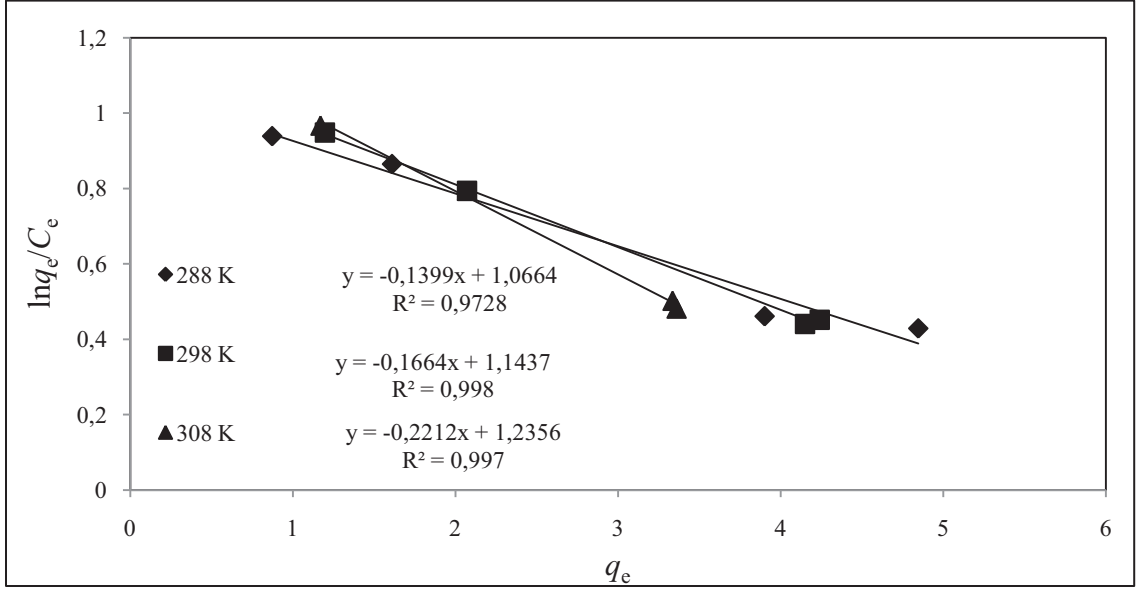
Şekil 4.32. Yerfistigi kabuğu ile farklı sıcaklıklarda lindan adsorpsiyonunda $\ln K_0$ 'a karşı $1/T$ grafiği



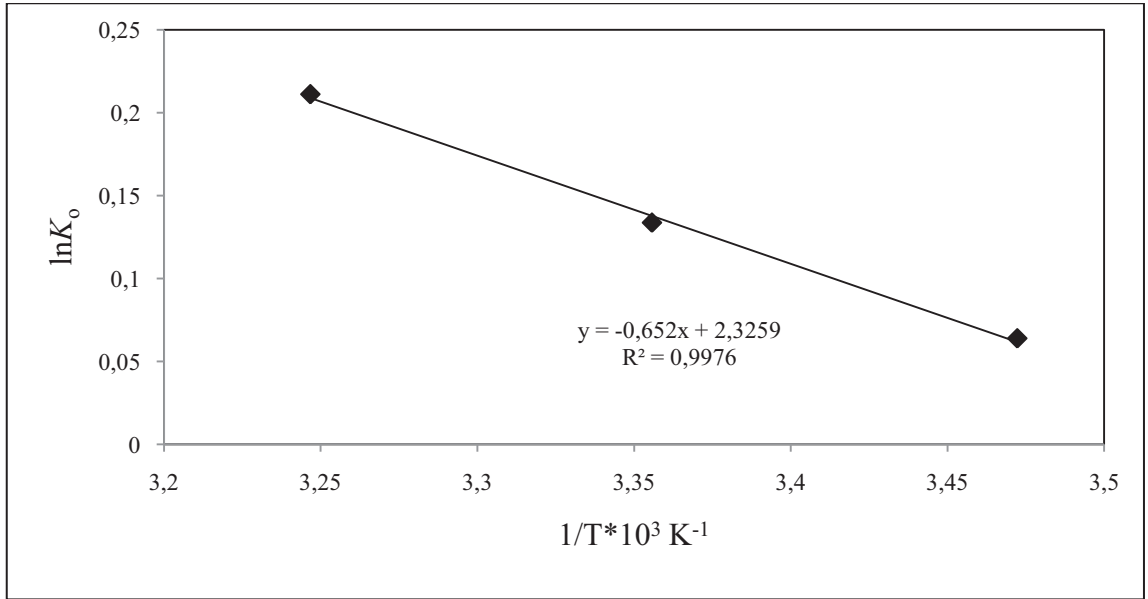
Şekil 4.33. Yerfistığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln q_e / C_e$ ' ye karşı q_e grafiği



Şekil 4.34. Yerfistığı kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.3-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln K_0$ 'a karşı $1/T$ grafiği



Şekil 4.35. Yerfistigi kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln q_e/C_e$ ' ye karşı q_e grafiği



Şekil 4.36. Yerfistigi kabuğu ile farklı sıcaklıklarda 1.2.4-triklorbenzen adsorpsiyonunda $\ln K_0$ 'a karşı $1/T$ grafiği

Çizelge 4.9. Lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) farklı sıcaklıkta hesaplanan termodinamik verileri

Pestisit	T (K)	ΔG	ΔH	ΔS
Lindan	288	-444,5247	-0,347	1,395
	298	-557,179		
	308	-631,8943		
1.2.3-Triklorbenzen	288	-162,004	-0,739	2,625
	298	-296,876		
	308	-562,864		
1.2.4-Triklorbenzen	288	-153,036	-0,652	2,325
	298	-320,031		
	308	-505,395		

Çizelge 4.9’da deneysel çalışmalar için saptanan termodinamik parametreler görülmektedir. Yapılan çalışmada (Çizelge 4. 9) 288, 298 ve 308 K’de negatif ΔG değerleri elde edilmiştir. ΔH değerleri lindan ve metabolitleri 1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen için sırasıyla -0,347, -0,739 ve -0,652 kJ/mol hesaplanmıştır. ΔS değerleri yine sırasıyla 1,395, 2,625 ve 2.325 kJ/molK hesaplanmıştır. Negatif ΔH değerleri sistemin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Negatif ΔG değerleri adsorpsiyonun gerçekleşebilirliğini ve kendiliğinden gerçekleşen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. ΔS değişimlerinin negatif olması ise adsorpsiyon süresince katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin olduğunu göstermektedir.

Benzer bir çalışmada termodinamik parametreleri kolayca anlaşılabilir şekilde geliştirmek için yapılan çalışmada aktif karbon ile 2,4-D adsorpsiyonunun endotermik olduğu, atrazinin ise ekzotermik olduğu bulunmuştur. Denge durumunda her iki sistemde stabil durum gösterirken Gibbs serbest enerjilerinin negatif enerji gösterdiği bildirilmiştir [168].

Fiber aktif karbon üzerine 2,4-DCP adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda elde edilen denge verilerinden aktivasyon enerjisi 40,90 kJ/mol, termodinamik parametreler; ΔH ve ΔS değerlerini sırasıyla -5,92 kJ/mol ve 0,07 kJ/mol hesaplanmış ve reaksiyonun ekzotermik olduğu ifade edilmiştir [184].

Sulu çözeltideki carbofuran ve methyl parathionun adsorpsiyonunda kestane kabukları kullanılmıştır. Denge verileri kullanarak termodinamik parametreler carbofuran ve methyl parathion için sırasıyla ΔH (-5,9 ve 22,8 kJ/mol), ΔS (-4,33 ve 0,9 kJ/molK) ve ΔG_{303K} (-2,9 ve -3,8 kJ/mol) olarak hesaplanmıştır [183].

Aktif hale getirilmiş kil sulu çözeltiden 2.4.6-TCP'nin adsorpsiyonu ve kinetiği için adsorbent olarak kullanılmıştır. 2.4.6-TCP'nin aktif hale getirilmiş kil ile adsorpsiyon denge verileri ile termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun ekzotermik bir reaksiyon olduğu ve ΔH 'ın -9,37 kJ/mol olduğu bulunmuştur [177].

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Pestisit analizinde GC çalışma şartlarının belirlenmesi için literatür taraması yapılmıştır. Seçilen pestisitler için hazırlanan standart çözeltilerin GC- μ ECD'ye enjeksiyonu ile pestisitlere ait piklerin belirgin tayini yapılmış ve uygun çalışma şartları tespit edilmiştir.

Pestisitlerin analiz yöntemi olarak kullanılan SPME yönteminin seçilen pestisitler için çalışma şartlarının belirlenmesi ve SPME yöntemi ile kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Elde edilen grafiklerin matematiksel denklileri ile pestisit derişimlerinin belirlenmesi yapılmıştır. Bu aşamada yapılan çalışma ile SPME için çalışma koşulları tespit edilmiştir.

Çalışmanın ilk kısmında adsorbent olarak yerfistığı kabuğu kullanılmış ve sulu çözeltilerinden lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) giderimi araştırılmıştır.

Bu kısımda adsorpsiyona etki eden şartlardan temas süresinin etkisinin belirlenmesi için çalışmada 0 saatten başlayan (30. dk, 1. saat, 2. saat vb.) ve 48 saat süren aralıkta numuneler alınarak adsorpsiyonun dengeye ulaştığı zaman dilimi tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda başlangıç pestisit derişimleri lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) çözeltilerinden (sırasıyla 325, 220 ve 220 μ g/L) yerfistığı kabuğuna adsorpsiyonda lindan için 7 saatte doyunluk değerine ulaşılmıştır. 1.2.3-triklorbenzen için yapılan denemede 18 saatte doyunluk değerine ulaşılmıştır. Son pestisit olan 1.2.4-triklorbenzen için ise yapılan denemede 14 saatte adsorbentin doyunluk değerine ulaştığı saptanmıştır.

Başlangıç pH değerinin adsorpsiyon üzerine etkinliğini araştırmak ve maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değerini tespit etmek için pH 2,0'dan başlayan ve pH

11,5'e kadar devam eden değerlerde uygulanan beş farklı pH değerinden optimum pH değeri 7,0 olarak saptanmıştır.

Çalkalama hızının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için 100, 150 ve 300 rpm karıştırma hızlarında adsorpsiyon verimi değerlendirilmiş 100 ve 300 rpm değerlerinde adsorpsiyon veriminin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon veriminin düşük karıştırma hızında adsorbent ile adsorplanan maddenin birbiri ile karşılaşma yüzdesinin azlığına, 300 rpm karıştırma hızında ise kargaşanın yarattığı olumsuz ortamdan kaynaklandığı kanısına varılmıştır. Sonuçta maksimum adsorpsiyona 150 rpm karıştırma hızında ulaşılmıştır.

Farklı adsorbent derişiminin (0,1-0,5 g/L) adsorpsiyona etkileri araştırılmış ve adsorbent derişimi arttıkça adsorpsiyonun da attığı belirlenmiştir. Çalışmada 0,1 g adsorbent dozu kullanılmıştır.

Adsorpsiyon izotermelerini belirlemek için lindan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) farklı başlangıç derişimlerinde (5-7816 µg/L) çalışılmıştır.

Yerfıstığı kabuğunun adsorpsiyon kapasitesinin arttırılması amacı ile uygulanan aktivasyon çalışmaları sonucunda; bazla, ısıl işleme, asitle aktivasyon ve işlem görmemiş malzeme arasında yapılan karşılaştırmada %2'lik bir farkın olduğu, bazla aktivasyon ile işlem görmemiş malzeme arasında ise %6'lık bir iyileşmenin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tüm bunlar arasında bazla aktivasyonda en yüksek verime (%50) ulaşılmıştır.

Seçilen pestisitlerin denge derişimlerine karşı dengede birim yerfıstığı kabuğu kütlesinde adsorplanan lindan miktarlarının değerlendirildiği grafiklerde lindan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) için denge değerlerine

ulaşılamamıştır. Söz konusu sonuç kullanılan pestisitlerin sudaki çözünürlüklerinin düşük olması sebebiyle maksimum derişim yüklenmesi yapılamamıştır.

Seçilen adsorbent ile gerçekleştirilen çalışmaların bir sonraki aşamasında saptanan optimum pH, sıcaklık, çalkalama hızı ve adsorbent derişimi değerleri kullanılarak farklı başlangıç pestisit derişimleri için (lindan ve metabolitleri 1,2,3-triklorbenzen ve 1,2,4-triklorbenzen sırasıyla 30-5760 µg/L, 5-1600 µg/L, 28-7816 µg/L) adsorpsiyonların denge değerleri belirlenmiş ve bu denge verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır.

Bu modellere ait grafiklerin korelasyon katsayısı (R^2) göz önünde bulundurulduğunda, lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonu için deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline daha yüksek oranda uyduğu saptanmıştır. Elde edilen grafikler ve eşitlikler yardımıyla her iki izoterm modeline ait sabitler hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalar belli miktardaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının, basınç veya derişim artışıyla hızla arttığını ve daha sonra katı yüzeyinin dolmasıyla yavaş bir şekilde arttığını göstermektedir.

Denge verileri yardımıyla hesaplanan izoterm sabitlerinden $1/n$ değerleri 0 - 1 aralığında tespit edilmiş bu değer yüzeyin heterojen olduğunu göstermiştir. Freundlich izotermine uyan adsorpsiyon işleminde n değerleri 1'den büyük hesaplanmıştır. Hesaplanan 1'den büyük n değerleri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu doğrulamıştır.

Yine adsorpsiyon izoterm sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesiyle orantılı olan K_F değerlendirildiğinde sıcaklık arttıkça K_F değerinin azaldığı (Çizelge 4. 5) görülmekte, bu değer de adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha iyi olduğunu göstermektedir.

Seçilen adsorbente adsorbe olan pestisit deiyonize su içerisinde desorpsiyonunda yaklaşık %50 oranında desorpsiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ulaşılan sonuç pestisit adsorpsiyonu gerçekleşen yerfıstığı kabuklarının doygun olmayan sulu fazla temasında bir kısmını desorbe edebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Çalışmaların bir sonraki aşamasında yerfıstığı kabuğu ile seçilen pestisit lindan ve metabolitlerinin (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) gideriminde gerçekleşen adsorpsiyonun mekanizmaları açıklanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla farklı başlangıç pestisit derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmalara ait deneysel veriler kullanılmış ve bu verilerin parçacık içi difüzyon modeline, yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellere uygunluğu araştırılmıştır.

Parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon mekanizmasındaki etkinliğinin ve adsorpsiyon hızına etkisinin saptanması amacıyla farklı başlangıç pestisit derişimlerinde gerçekleştirilen kinetik çalışmaların verileri kullanılmıştır. Parçacık içi difüzyon modeli grafiklerinin eğrilerinden parçacık içi hız sabitleri (k_p) hesaplanmıştır. Sonuçta lindan ve metabolitleri 1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen için korelasyon katsayıları (R^2) sırasıyla (0,97, 0,992 ve 0,971) ve parçacık içi hız sabitleri (k_p) (0,2809, 0,2434 ve 0,2124 mg/g.sa^{1/2}) değerleri elde edilmiştir. Çalışmada elde edilen grafikler incelendiğinde $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t eğrisinin orijinden geçmemesi, yani bir kaymasının bulunması ise parçacık içi difüzyonun, tek başına hızı kontrol eden basamak olmadığını göstermektedir.

Yerfıstığı kabuğu ile lindan ve metabolitleri (1.2.3-triklorbenzen ve 1.2.4-triklorbenzen) adsorpsiyonunda deneysel sonuçların yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modele uygunluğu araştırılmıştır. Yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modellerin grafiklerine ait korelasyon katsayıları (R^2) incelendiğinde gerçekleşen adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci derece kinetik model ile açıklanmıştır. Yalancı ikinci derece kinetik modeline uygunluğu adsorpsiyon

kimyasal adsorpsiyon olduğunu desteklemektedir. Pestisit adsorpsiyon işleminin tüm hızının kimyasal adsorpsiyon işlemi ile kontrol edildiğini göstermektedir.

Çalışmaların son aşamasında termodinamik parametrelerin belirlenmesi amacı ile farklı sıcaklıklara ait veriler kullanılarak ve çizilen grafiklerden elde edilen doğrunun eğimi ve 2.7 ve 2.8 formülleri yardımıyla entalpi (ΔH), entropi (ΔS) ve Gibbs serbest enerji (ΔG) değişimleri hesaplanmıştır.

ΔH değişimi değerlerinin negatif olarak saptanması ile sistemin ekzotermik olduğunu tespit edilmiştir. Negatif ΔG değerleri adsorpsiyonun gerçekleşebilirliğini ve kendiliğinden gerçekleşen bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. ΔS değişimlerinin negatif olması ise adsorpsiyon süresince katı-çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin (düzenden düzensizliğe doğru bir hareket) olduğunu göstermektedir.

Çalışmalar sonucunda yerfıstığı kabuğunun organoklorlu pestisit gideriminde etkin bir adsorbent olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Yerfıstığı kabuklarının yaptığımız çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi belirlenememiştir. Adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenebilmesi amacıyla kolon sistemi ile adsorpsiyon çalışmasının yapılması gerekmektedir. Bütün bu çalışmalar sonucunda oluşan kirlenmiş adsorbent maddeleri çevrede kontrollü şekilde bertarafı (yakma vb.) veya eri kazanım olanakları araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Ponting, C. “Dünyanın Yeşil Tarihi ve Uygarlıkların Çöküşü”, Sabancı Üniversitesi Yayınları, İstanbul, ISBN 975-8362-07-0, 118s, (2000).
- [2] Arslan, H. “Andezit ve Bazalt Tüfünün Diclörvos (DDVP) Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, MEÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 96s, (2000).
- [3] Zeren O. ve Erem G. “Adana ve İçel İllerindeki Pestisit Kullanım Düzeyi”, TMMOB. Yayınları, Çevre Bilim&Teknoloji Dergisi, Ankara, **1(1)**:29-33, (2000).
- [4] Eriksson, M., Hardell, L., Berg, N. O., Moeller, T. and Axelson, O. “Soft-Tissue Sarcomas and Exposure to Chemical Substances: A Case-Referent Study”, Br. J. Ind. Med. **38**:27-33, (1981).
- [5] Hansen, W.H., Quaife, M.L., Haberman, R.T. and Fitzhugh, D.G. “Chronic Toxicity of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Rats”. Toxicology Applay Pharmacology, **20**:122-129, (1971).
- [6] Hardell, L., Eriksson, M., Lenner, P. and Lundgren, E. “Malignant Lymphoma and Exposure to Chemicals, Especially Organic Solvents, Chlorophenols and Phenoxy Acids: A Case–Control Study”, Br. J. Cancer **43**:169-176, (1981).
- [7] Hardell, L. and Sanstroem, A. “Case–Control Study: Soft Tissue Sarcomas and Exposure to Phenoxyacetic Acids Orchlorophenols” Br. J. Cancer **39**:711-717, (1979).
- [8] Gupta, P.K. “Pesticide Exposure-Indian Scene”, Toxicology, **198**:83-90, (2004).
- [9] Guthrie, F.E. and Perry, J.J. “Introduction to Environmental Technology”, Elsevier North Holland, New York, 484s, (1980).
- [10] Rau, G.R. and Wooten, D.C. “Environmental Impact Analysis Handbook”, Mc Graw Hill, 1213s, (1980).
- [11] Chau, A.S.Y. and Afghan, B.K. “Analysis of Pesticides in Water”, CRC Press, Inc.: Boca Raton, Florida, **Vol. 11**:8-19, (1982).

- [12] Matthews, R.W., "Photo-oxidant of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide", *Water Res.*, **20(5)**:569-579, (1986).
- [13] Kumbur, H., Özer, Z. ve Özsoy, H.D. "Tarım İlaçlarının (Pestisitlerin) Çevresel Etkileri ve Mersin İli'nde Kullanım Düzeyleri", GAP, IV. Tarım Kongresi Bildiriler Kitabı, Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Şanlıurfa, 702-707 (2005).
- [14] Balkaya, N. Açar, E. Onar, A. N., "Atıksudan Pestisit Giderimi", İTÜ, UKMK-2 Bildiri Kitabı, İstanbul, 1068-1073, (1996).
- [15] Matsumara, F., "Toksikoloji of Insecticides" 2nd Ed. Plenum Press, New York, 373s, (1985).
- [16] Papadopoulou-Mourkídou, E., Karpouzias, D.G. and Patsías, J. "The Potential of Pesticides to Contaminate the Groundwater Resources of the Axios River Basin. Part II. Monitoring Study in the South Part of the Basin", *Science of Total Environment*, **321**:147-164, (2004).
- [17] Erdoğan, Ö., Covaci, A., Kurtul, N. ve Schepens, P. "Levels of Organohalogenated Persistent Pollutants in Human Milk from Kahramanmaraş Region, Turkey", *Environment International* **30**:659-666, (2004).
- [18] Krol, J.W., Arsenault, T.L. and Pylypiw, H.M. Incorvia Mattina, M.J. "Reduction of Pesticide Residues on Produce by Rinsing", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **48**: 4666-4670, (2000).
- [19] Uysal, F. ve Uzun, N. "İçme Suyundan Pestisitlerin Uzaklaştırılması", Tarım-Çevre İlişkileri Sempozyum Bildiri Kitabı, 4002-4012, (1996).
- [20] Crites, A., Haldeman, V. and Morris, R. "Disposal and Household Hazardous Waste Nevada Cooperative Extension", University of Nevada, 15-91, (1995).
- [21] Gündüz, T. ve Çukur, A., "Hazar Gölü Ağır Metal Kirlenmesi", Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgelerinin Su Kaynakları ve Sorunları Sempozyumu, Erzurum 32-45, (1994).
- [22] Muslu, Y. "Su Temini ve Çevre Sağlığı", İ.T.Ü., İstanbul, 1314:513-530, (1985).
- [23] Vural, N. "Toksikoloji", Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 344-363, (1996).

- [24] Tankut, B., Pesticide and Industrial Chemical Residues at the Rivers, USA”, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 15: 721-734 (1997).
- [25] Ware, G.W. “Fundamentals of Pesticides: A self-instruction Guide”, 3rd edition, Thomson Publications, Fresno, California, 307s, (1991).
- [26] Lorbeer, J.W., Delen, N. ve Tosun, N. “Chemical control, in: Encyclopida of Plant Pathology in New York”, 598s, 199-203 (2001).
- [27] Anonim, “Crop Protection Association Handbook”, Peterborough 337s, (2000).
- [28] Gobas, A.P.C.F., McCorquodale, J.R. and Haffner, G.D., “Intestinal Absorption and Biomagnification of Orgonochlorines”, Environmental Toxicology and Chemistry. **12**:567–576, (1993).
- [29] Yazgan, M. S. “Türkiye’de Pestisit Kirliliği”, Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II, 571-577, (1997).
- [30] Khan, M.A.Q. “Pesticides in Aquatic Environment”, Plenum Press, New York, (1977).
- [31] Goldberg, E.D. “The Health of Oceans”, UNESCO Press, Paris, 172s, (1976).
- [32] Edwards, C.C. “Persistent Pesticides in Environment” CRC-Press, Inc., Cleveland, Ohio, 115s, (1976).
- [33] Loganathan, B.G. Kannan, K., “Time Perspektives of Organochlorine Contamination in the Global Enviroment”, Marine Pollution and Bulletin, **22(12)**:582-584, (1991).
- [34] Atamnalp, M. ve Yanık, T. “Pestisitlerin Cyprinidae’lere Toksik Etkileri”, E.U. Journal of Fisheries&Aquatic Sciences, **18(3-4)**:555-563, (2001).
- [35] Rand, G.M. and Petroçelli, S.R. “Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications”, Hemisphere Publishing Cooperation, Washington, ISBN13: 9780891163824, 666s, (1985).
- [36] Yang, Y., Liu, M., Xu, S., Hou, L., Ou, D., Liu, H., Cheng, S. and Hofmann, T. “HCHs and DDTs in Sediment-Dwelling Animals from the Yangtze Estuary”, China, Chemosphere **62**:381–389, (2006).
- [37] Edwards, C.A. “Environmental Pollution by Pesticides”, Plenum Press London and New York, ISBN 10: 0306363038, 542s, (1974).

- [38] Türkmen, Ş. “Çandarlı Körfezinde Deniz Suyunda Bakır (Cu), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd), Civa (Hg) Dağılımı ve Bunların Mevsimsel Değişimi” (Yüksek Lisans Tezi), 99s, (1984).
- [39] Frank, R. and Logan, L. “Pesticide and Industrial Chemical Residues at the mouth of the Grand, Saugeen and Thames Rivers, Ontario, Canada 1981-1985”, Arch. Environ. Contam. Toxicol. **17**: 741-754, (1988).
- [40] Dietrich, A.M., Millington, D.S. and Seo, J.H. “Specific Identification of Synthetic Organic Chemicals in River Water” J. Chromatogr., **436**: 229-241, (1988).
- [41] Ralph, G.N. “Solid Phase Extraction of Carbofuran, Atrazine, Simazine, Alachlor and Cyazine from Shallow Well Water, J.of Anal.Chem., 73s, (1989).
- [42] Ritter, W.F., 1990. Pesticide Contamination of Ground Water in the United States, a Review, J. Environ.Sci.Healt., **B 25**: 1-29, (1975).
- [43] Barcelo. D., Porte, C.,J and Albaiges, J “Determination of Organophosphorus Compounds in Mediterranean Coastal Waters and Biota Samples Using Gas Chromatography with Nitrogen-Phosphorus and Chemical Ionization Mass Spectrometric Detection” International Journal of Environmental Analytical Chemistry **38(2)**: 199-209, (1990).
- [44] Seiber, J.N., Glotfelty, D.E Lucas, A.D Mcchesney, M, M., Sagebiel, J .C. and Wehner, T.A. “Determination of Trace Levels of Pesticides in Air and Water” Toxicol Chem., **19**: 583-592, (1990).
- [45] Waite, D.T., Grover, R. and Westcott, N.D. “Pesticides in Groundwater, Surfacewater and Spring Run Off in a Small Saskatchewan Watershed”, Environmental Toxicology and Chemistry, **11**: 741-748, (1991).
- [46] Pratz, D. and Ruiz, F. “Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Marine Sediment and Seawater along the Coast of Alicante, Spain” Marine Pollution Bulletin, **24(9)**: 441-446, (1992).
- [47] Richards, R.P., and Becker, D.B. “Pesticide Concentration Patterns in Agricultural Drainage Networks in the Lake Erie Basin” Environmental Toxicology and Chemistry, **12(1)**: 13-26, (1993).

- [48] Finlayson, B.J., Harrington, J.A., Fujimura, R. and Isaac, G. "Identification of Methyl Parathionin Toxicity in Colusa Basin Drain Water" *Environmental Toxicology and Chemistry* **12(2)**: 291-303, (1993).
- [49] Bizuik, M., Przyjazny, A., Czerwinski, J. and Wiergovski, M. "Occurrence and Determination of Pesticides in Natural and Treated Waters" *Journal of Chromatography A*, **754**: 103-123 (1996).
- [50] Özcan, E., 1996. Seyhan- Ceyhan Havzasının Akyatan Lagünü Sularında Pestisit Kirliliğinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, s.98.
- [51] Miliadis, G.E. "Monitoring of the Pesticide Levels in Natural Water of Greece", *Greece*, **59**: 917-923, (1997).
- [52] Geyikçi, F. "Orta Karadeniz Bölgesindeki Yüzey ve Kaynak Sularında Pestisit Kirliliği ve İçme Suyu Kalitesinin Araştırılması" Ondokuz Mayıs Üniversitesi Doktora Tezi, 154s, (1997).
- [53] Sniid, N.H., and Koppen, B., "Occurrence of Pesticides in Danish Shallow Ground Water", *Chemosphere*, **37(7)**: 1307-1316, (1998).
- [54] Balinova, A. M. and Mandesky, M., "Pesticide Contamination of Ground and Surface Water in Bulgarian Danube Plain", *Journal of Environm. Sci. and Health*, **341**: 33-46, (1999).
- [55] Aydın, A. ve Yurdun T., "Residues of Organochlorine Pesticides in Water Sources of İstanbul", *Water, Air and Soil Pollution*, **111(1-4)**: 385-398, (1999).
- [56] Gedikli, S. "Kayseri İli İçme Sularında Organoklorlu Pestisit Kalıntılarının Belirlenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, 58s, (2001).
- [57] Hung, D.Q. and Thiemann, W. "Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam", *Chemosphere* **47**: 357-367, (2002).
- [58] Gerecke, A.C., Schearer, M., Singer, H.P., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P., Seagesser, M., Ochsenein, U. and Popow, G. "Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants-current situation and reduction potential", *Chemosphere* **48**: 307-315, (2002).

- [59] Zuhulidov, A. V., Robarts, R. D., Headley, J. V., Liber, K., Zhulidov, D. A., Zhulidova, O. V. and Pavlov, D. F. “Levels of DDT and hexachlorocyclohexane in burbot (*Lota lota*) from Russian Arctic Rivers”, *The Science of the Total Environment*, **292**: 231–246, (2002).
- [60] Cerejeiraa, M.J., Vianab, P., Batistaa, S., Pereiraa, T., Silvaa, E., Valerioa, M.J., Silvaa, A., Ferreirab, M. and Silva-Fernandesa, A.M. “Pesticides in Portuguese Surface and Ground Waters”, *Water Research* **37**: 1055-1063, (2003).
- [61] Fu, J., Mai, B., Sheng, G., Zhang, G., Wang, X., Peng, P., Xiao, X., Ran, R., Cheng, F., Peng, X., Wang, X., Tang, U.V., “Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview”, *Chemosphere* **52**: 1411-1422, (2003).
- [62] Golfopoulos, S.K., Nikolaou, A.D, Kostopoulou, M.N., Xilourgidis, N.K., Vagi, M.C. and Lekkas, D.T. “Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece”, *Chemosphere* **50** (2003) 507–516.
- [63] Cerejeira, M.J., Viana, P., Batista, S., Pereira, T., Silva, E., Valerio, M.J., Silva, A., Ferreira, M. and Silva-Fernandes, A.M. “Pesticides in Portuguese Surface and Ground Waters”, *Water Research* **37**: 1055-1063, (2003).
- [64] Pesce, S.F. and Wunderlin, D.A., “Biodegradation of Lindan by a Native Bacterial Consortium Isolated from Contaminated River Sediment”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **54**: 255-260, (2004).
- [65] Bakan G., Ariman S. “Persistent Organochlorine Residues in Sediments Along the Coast of Mid-Black Sea Region of Turkey”, *Marine Pollution Bulletin*, **48**: 1031-1039, (2004).
- [66] Hernandez-Romero, A., Tovilla-Hernandez, C., Malo, E. A. and Bello-Mendoza, R. “Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern Mexico”, *Marine Pollution Bulletin*, **48**: 1130-1141 (2004).
- [67] Hela D.G. and Albanis, T.A. “The Status of Pesticide Pollution in Surface Waters of Greece”, *Environmental Pollution*, **143(3)**: 553-570, (2005).

- [68] Kavuklu Ö., “Düzce Ve Sakaryadaki Çevresel Örneklerde Çeşitli Pestisit ve Pestisit Kalıntılarının GC ve GC-MS Teknikleri ile İncelenmesi, Doktora Tezi , Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Organik Kimya Anabilim Dalı, 149 s, (2005).
- [69] Koh C-H., Khim J.S., Villeneuve D.L, Kannan K. and Giesy, J.P. “Characterization of Trace Organic Contaminants in Marine Sediment, from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental Analyses” *Environmental Pollution* **142**: 39-47, (2006).
- [70] Konstantinou, I.K., Hela D.G. and Albanis, T.A. “The Status of Pesticide Pollution in Surface Waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on Occurrence and Levels”, *Environmental Pollution*, **141(3)**: 555-570, (2006).
- [71] Shukla, G., Kumar, A., Bhanti, M., Joseph, P. E., Taneja, A. “Organochlorine pesticide contamination of ground water in the city of Hyderabad”, *Environment International*, Semp. **32**: 244–247, (2006).
- [72] Pandit, G. G., Sahu, S. K., Sharma, S., Puranik, V. D. “Distribution and fate of persistent organochlorine pesticides in coastal marine environment of Mumbai”, *Environment International*, **32**: 240–243, (2006).
- [73] Concha-Grana, E., Turnes-Carou, M. I., Muniategui-Lorenzo, S., Lopez-Mahia, Prada-Rodríguez, D. and Fernandez, E. “Evaluation of HCH İsomers and Metabolites in Soils, Leachates, River Water and Sediments of a Highly Contaminated Area”, *Chemosphere*, **64(4)**: 588-595, (2006).
- [74] Leong, K. H., Benjamin Tan, L. L., Mustafa, A. M. “Contamination Levels of Selected Organochlorine and Organophosphate pesticides in the Selangor River”, Malaysia between 2002 and 2003”, *Chemosphere*, **66**: 1153-1159, (2007).
- [75] Jorge Luiz Raposo Junior, Nilva Re-Poppi, “Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection”, *Talanta* **72**: 1833-1841, (2007).
- [76] Leong,K.H., Benjamin Tan, L.L. and Mustafa, A.M. “Contamination levels of selected organochlorine and organophosphate pesticides in the Selangor River, Malaysia between 2002 and 2003”, *Chemosphere* **66**: 1153-1159, (2007).

- [77] Maloschik, E., Ernst, A., Hegedűs, G., Darvas, B. and Székács, A. “Monitoring Water-polluting Pesticides in Hungary”, *Microchemical Journal* **85**: 88-97, (2007).
- [78] Barasa M.W, Wandiga O.S. and Lalah J.O. “Seasonal Variation in Concentrations of Organochlorine Pesticide Residues in Tropical Estuarine Sediments along the Indian Ocean Coast of Kenya”, *Marine Pollution Bulletin*, **54**: 1962-1989, (2007).
- [79] Li J, Zhang G., Guo La, Xu W, Li X., Lee C.S.L., Ding A. and Wang T. “Organochlorine Pesticides in the Atmosphere of Guangzhou and Hong Kong: Regional Sources and Long-range Atmospheric Transport”, *Atmospheric Environment* **41**: 3889-3903, (2007).
- [80] Gong X., Qi S., Wang Y, Julia E.B. and Lv C., “Historical Contamination And Sources of Organochlorine Pesticides in Sediment Cores From Quanzhou Bay, Southeast China”, *Marine Pollution Bulletin* **54**: 1434-1440, (2007).
- [81] Wade T. L., Sweet S.T. and Klein A.G. “Assessment of Sediment Contamination in Casco Bay, Maine, USA”, *Environmental Pollution* **152**: 505-521, (2008).
- [82] Carvalho, P.N., Rodrigues, P.N.R., Clara, M., Basto, P., Teresa M. and Vasconcelos, S.D. “Organochlorine Pesticides Levels in Portuguese Coastal Areas”, *Chemosphere* **75**: 595-600, (2009).
- [83] Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Mato, Y., Saha, M., Okuda, K., Nakashima, A., Murakami, M., Zurcher, N., Booyatumanondo, R., Zakaria, M.P., Dung, L.Q., Gordon, M., Miguez, C., Suzuki, S., Moore, C., Karapanagioti, H.K., Weerts, S., McClurg, T., Burres, E., Smith, W., van Velkenburg, M., Lang, J.S., Lang, RC., Laursen, D., Danner, B., Stewardson, N. and Thompson, R.C. “International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs”, *Marine Pollution Bulletin* **58**: 1437-1446, (2009).
- [84] MacLeod C. L. “Pesticides Pollution in River”, *Biochem. Soc. Trans.* **24**: 846–852, (1996).

- [85] Anonim “Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği”, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul, **Yayın no; 1998-2:** 25s, (1998).
- [86] Picer, M. and Picer, N., “Long-term Trends of DDT and PCBs, in sediment Samples Collected from Eastern Adriatic Coastal Waters”, *Bull. Environ. Contam. Toxicology*, **47:** 864-873, (1992).
- [87] Klumpp, D.W., Hong, H., Humphrey, C., Wang, X. and Codi. S. “Toxic Contaminants and Their Biological Effects in Coastal Waters of Xiamen, China. I. Organic Pollutants in Mussel and Fish Tissues”, *Marine Pollut. Bull.* **44:** 752-760, (2002).
- [88] Muir, D., Savinova, T., Savinov, V., Alexeeva, L., Potelov, V. and Svetochev, V. “Bioaccumulation of PCBs and Chlorinated Pesticides in Seals, Fishes and Invertebrates from the White Sea, Russia”, *the Science of the Total Environment* **306:** 111-131, (2003).
- [89] Kurt, B.P. ve Ozkoc, H., “A Survey to Determine Levels of Chlorinated Pesticides and PCBs in Mussels and Seawater from the Mid-Black Sea Coast of Turkey” *Marine Pollution Bulletin* **48:** 1076-1083, (2004).
- [90] Cremlyn, R. “Pesticides, Preparation and Mode of Action”, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 221s, (1980).
- [91] Yang, N., Matsuda, M., Kawano, M. and Wakimoto, T. “PCB and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Edible fish and Shellfish from China”, *Chemosphere* **63:** 1342-1352, (2006).
- [92] Yang, Y., Liu, M., Xu, S., Hou, L., Ou, D., Liu, H., Cheng, S. and Hofmann, T. “HCHs and DDTs in Sediment-Dwelling Animals from the Yangtze Estuary, China”, *Chemosphere* **62:** 381-389, (2006).
- [93] Dua, V.K., Pant, C.B. and Sharma, V.P. “HCH Residues in Rain Water from Hardver, India” *Environ. Chem.* **52:** 797-801 (1994).
- [94] Simonich, S.L. and Hites, R.A. “Global Distribution of Persistent Organochlorine Compounds”, *Science*, **269(5232):**1851-1854, (1995).
- [95] <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc123.htm#SectionNumber:1.1>

- [96] Miliadis, G.E. "Determination of Pesticide Residues in Natural Waters of Greece by Solid Phase Extraction and Gas Chromatography", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **52(1)**: 25-30, (1994).
- [97] Zaph, A. and Heyer, R. "Rapid Micro Liquid-Liquid Extraction Method for Trace Analysis Organic Contaminants in Drinking Water", *Journal of Chromatography* **694(2)**: 453-461, (1995).
- [98] Dugay, J., Miege, C. ve Hennion, M.C. "Effect of the Various Parameters Governing Solid-Phase Microextraction for the Trace-Determination of Pesticides in Water", *Journal of Chromatography A*, **795**: 27-42, (1998).
- [99] Zhao, L. and Lee, H., K., "Application of Static Liquid-Phase Microextraction to the Analysis of Organochlorine Pesticides in Water" *Journal of Chromatography A*, **919**: 381-388, (2001).
- [100] Gonçalves, C. and Alpendurada, M.F. "Multiresidue Method for the Simultaneous Determination of four Groups of Pesticides in Ground and Drinking Waters, Using Solid-Phase Microextraction–Gas Chromatography with Electron-Capture and Thermionic Specific Detection", *Journal of Chromatography A*, **968**: 177-190, (2002).
- [101] Lopez-Blanco, M.C., Reboreda-Rodríguez, B., Cancho-Grande, B. and Simal-Gandara, J. "Optimization of Solid-phase Extraction and Solid-phase Microextraction for the Determination of α - and β -endosulfan in Water by Gas Chromatography Electron Capture Detection", *Journal of Chromatography A*, **976**: 293-299, (2002).
- [102] Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M., Baudu, M. and Montiel, A. "Determination of Chlorinated Pesticides in Water by SPME/GC", *Technical note, Water Research* **36**: 1909-1911, (2002).
- [103] Prosen, H., Troha, A. and Zupančič-Kralj, L. "Studies of Interaction between Some Organochlorine Insecticides and Humic Acid Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography", *Acta Chim. Slov*, **49**: 561-573, (2002).

- [104] Salafranca, J., Domeño, C., Fernández, C. and Nerin, C. “Experimental Design Applied to the Determination of Several Contaminants in Duero River by Solid-Phase Microextraction”, *Analytica Chimica Acta* **477**: 257-267, (2003).
- [105] Cho, D.H., Kong, S.H. and Oh, S.G. “Analysis of Trihalomethanes in Drinking Water Using Headspace-SPME Technique with Gas Chromatography”, *Water Research* **37**: 402-408, (2003).
- [106] Li, H.P., Li, G.C. and Jen, J.F. “Determination of Organochlorine Pesticides in Water Using Microwave Assisted Headspace Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography”, *Journal of Chromatography A*, **1012**: 129-137, (2003).
- [107] Ratola, N., Santos, L., Herbert, P. and Alves, A. “Uncertainty Associated to the Analysis of Organochlorine Pesticides in Water by Solid-Phase Microextraction/Gas Chromatography–Electron Capture Detection—Evaluation Using two Different Approaches”, *Analytica Chimica Acta* **573–574**: 202–208, (2006).
- [108] Ji, J., Deng, C., Zhang, H., Wu, Y. and Zhang, X. “Microwave-assisted Steam Distillation for the Determination of Organochlorine Pesticides and Pyrethroids in Chinese Teas”, *Talanta* **71(3)**: 1068-1074, (2007).
- [109] Stiles, R., Yang, L., Lippincott, R.L., Murphy, E. and Buckley, B. “Measurement of Drinking Water Contaminants by Solid Phase Microextraction Initially Quantified in Source Water Samples by the USGS”, *Environ. Sci. Technol.*, **42**: 2976-2981, (2008).
- [110] Sauret-Szczepanski, N., Mirabel, P. and Wortham, H. “Development of an SPME-GC-MS/MS Method for the Determination of Pesticides in Rainwater: Laboratory and Field Experiments”, *Environmental Pollution*, **139(1)**: 133-142, (2006).
- [111] Wang, J., Tuduri, L., Mercury, M., Millet, M., Briand, O. and Montury, M. “Sampling Atmospheric Pesticides with SPME: Laboratory Developments and Field Study”, *Environmental Pollution*, **157(2)**: 365–370, (2009).

- [112] Mmualefe, L.C., Torto, N., Huntsman-Mapila, P. and Mbongwe, B. “Headspace Solid Phase Microextraction in the Determination of Pesticides in Water Samples From the Okavango Delta with Gas Chromatography-Electron Capture Detection and Time-Of-Flight Mass Spectrometry”, *Microchemical Journal*, **91(2)**: 239-244, (2009).
- [113] Mollahosseini, A. and Noroozian, E. “Polyphosphate-Doped Polypyrrole Coated On Steel Fiber for the Solid-Phase Microextraction of Organochlorine Pesticides in Water”, *Analytica Chimica Acta* **638(2)**: 169-174, (2009).
- [114] Juang, R.S., Wu, F.C. and Tseng, R.L. “The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”, *Environmental Technology*, **18(5)**: 525- 531, (1997).
- [115] Mckay, G. “Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters”, CRCPres, New York, ISBN: 0-8493-6920-7, 186s, (1996).
- [116] Patrick, J.W. “Porosity in Carbons: Characterization and Applications”, John Wiley&Sons Inc, ISBN: 978-0470234549, 331s, (1994).
- [117] Berkem, A.R. “Fizikokimya”, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 789s, (1980)
- [118] Şahin, Y. “Bazı Organik Asitlerin Sulardan İyon Değiştirici ve Aktif Karbonla Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 153s, (2003).
- [119] Juang, R.S., Wu, F.C. and Tseng, R.L. “The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”, *Environmental Technology*, **18(5)**: 525- 531, (1997).
- [120] Treybal, R.E. “Mass Transfer Operations”, McGraw-Hill Companies; 3rd edition, Singapore, ISBN:978-0070651760, 800s, (1980)
- [121] Özer, A. “Atıksulardaki Ağır Metal İyonlarının Rhizopus arrhizus ve Schizomeris leibleinii Kutz’e Adsorpsiyonunun Farklı Reaktör Tiplerinde İncelenmesi”, Doktora Tezi, F.U. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 269s, (1994).
- [122] Stumm, W. and Morgan, J.J. “Aquatic Chemistry”, Wiley-Interscience; 3rd edition, USA, ISBN: 978-0471511854, 1040s, (1996).
- [123] Tünay, O. ve Kabdaşlı, I. “Fiziksel Kimya”, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul, 168s, (1996).

- [124] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., van der Meeren, P. and Verstraete, W., Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*, **53**: 655-665, (2003).
- [125] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., "Selective Adsorption of Chromium (VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents", *Advances in Environ. Res.*, **6**: 533-540, (2002).
- [126] Aksu, Z., "Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel (II) Ions onto *Chlorella vulgaris*", *Process Biochemistry*, **38**: 89-99, (2002).
- [127] Niwas, R., Gupta, U., Khan, A.A. and Varshney, K.G. "The Adsorption of Phosphamidon on the Surface of Styrene Supported Zirconium (IV) Tungstophosphate: A Thermodynamic Study", *Colloid Surface A* **164(2-3)**: 115-119, (2000).
- [128] Memon, G.Z., Bhangar, M.I., Akhtar, M., Talpur, F.N. and Memon, J.R. "Adsorption of Methyl Parathion Pesticide from Water Using Watermelon Peels as a Low Cost Adsorbent", *Chemical Engineering Journal* **138(1-3)**: 616-621, (2008).
- [129] Martell, A.E. and Smith, R.M. "Critical Stability Constants: Inorganic Chemistry", IV, Plenum, New York, ISBN: 978-0306431043, 662s, (1977).
- [130] Murray, J.M. and Dillard, J.R. "The Oxidation of Cobalt (II) adsorbed on Manganese Dioxide", *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**: 781-787, (1979).
- [131] Khan A. A. and Singh R. P. "Adsorption Thermo- Dynamics of Carbofuran on Sn (IV) Arsenosilicate in H^+ , Na^+ And Ca^{2+} Forms", *Colloids Surf.* **24**: 33-42, (1987).
- [132] Mckay, G. "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters", CRCPres, New York, ISBN: 0-8493-6920-7, 186s, (1996).
- [133] Çakır, H. "Antep Fıstığı Kabuğundan Etkin Karbon Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 97s, (1999).
- [134] Langmuir, I. "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", *J. Am. Chem. Soc.* **38**: 2221-2295, (1916).

- [135] Weber T.W. and Chakravorti, P.K. “Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-bed Adsorbers”, *AICHE J.* **20**: 228-237, (1974).
- [136] Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos A. and Vermeulen, T. “Pore- and Solid-diffusion Kinetics in Fixed-bed Adsorption under Constant-pattern Conditions”, *I& EC Fundam.* **5**: 212-223, (1966).
- [137] Freundlich, H. “Über die adsorption in lösungen (Adsorption in solution)”, *Z. Phys. Chem.* **57**: 384-470 (1906).
- [138] Ho, Y.S. and McKay, G. “Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat”, *Chem. Eng. J.* **70**: 115-124, (1998).
- [139] Noll, K.E., Gounaris, V. and Hou, W. “Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control”, Lewis Publishers Inc, Michigan, 347s, (1992).
- [140] Ho Y.S. and McKay, G. “Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes”, *Process Biochem*, **34**: 451-465, (1999).
- [141] Sawyer, C. N. and McCarty P. L. “Chemistry for Environmental Engineering”, McGraw Hill Inc., Singapore, 519s, (1978).
- [142] Chu H.C.ve Chen, K.M. “Reuse of activated sludge biomass: I. Removal Basic Dyes on biomass”, *Process Bio.* **37(6)**: 595-600, (2002).
- [143] Başbüyük, M. and Forster, C.F., “An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System”, *Process Biochem*, **38**: 1311-1316, (2003).
- [144] Keskinan, O., Oksu, M. Z., Yüceer, A., Başbüyük, M. and Forster,C. F., “Heavy Metal Adsorption Characteristics of a Submerged Aquatic Plant (*Myriophyllum spicatum*).”, *Process Biochem.*,**39**: 179-183, (2003).
- [145] Waranusantigul, P., Pokethituyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S., “Kinetics of Basic Dye (methylene blue) Biosorption by Giant Duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)”, *Environmental Pollution*, **125**: 385-392, (2003).
- [146] Weber W.J. and Morris, J.C. “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution”, *J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil Eng.* **89**: 31-59 (1963).
- [147] Lagergren, S. “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe“. *Kungliga Svenska Vetenskapsakad, Handlingar* **24**: 1-39, (1898).

- [148] Juang, R.S., Wu, F.C. and Tseng, R.L. “The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions”, *Environmental Technology*, **18(5)**: 525- 531, (1997).
- [149] Zaleska, A., Hupka, J., Wierowski, M. and Biziu, M. “Photocatalytic Degradation of Lindan, p, p0-DDT and Methoxychlor in an Aqueous Environment”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **135**: 213–220, (2000).
- [150] Baup, S., Jaffre, C., Wolbert D. and Laplanche, A. “Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments”, *Adsorption* **6**: 219–228, (2000).
- [151] Clausen, L. ve Fabricius, I., “Atrazine, Isoproturon, Mecoprop, 2, 4-D, and Bentazone Adsorption onto Iron Oxides”, *J.Environmental Quality*, **30**: 858-869, (2001).
- [152] Clausen, L., Fabricius, I. and Madsen, L. “Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina”, *J. Environmental Quality*, **30**: 846–857, (2001).
- [153] Jaggi, S., Sood, C., Kumar, V., Ravindranath, S.D. and Shanker, A. “Leaching Of Pesticides in Tea Brew”, *Food Chemistry*, **46**: 5479-5483, (2001).
- [154] Aroguz, A.Z., Mahramanlıoğlu, M. and Bıçer, Ö. “The Removal of 2,4-D (2,4 dichlorophenoxyacetic acid) by Using Adsorbents Made from Elutrilite”, *World Chemistry Congress, Brisbane, Australia, Pd-3*: 434s, (2001).
- [155] Mahramanlıoğlu, M. and Güçlü, K. “Removal Of MCPA (4-Chloro-2-Methylphenoxy-Acetic Acid) From Aqueous Solutions Using Adsorbent Produced From Elutrilite, Energy Sources”, **25**: 1-13, (2003).
- [156] Gua, J. and Lua, A.C. “Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared from Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **254**: 227-233, (2002).

- [157] Baçaoui, A., Dahbi, A., Yaacoubi, A., Bennouna, C., Maldonadodhar, F.J., Rivera-Utrilla, J., Carrasco-Marin, F. and Morenocastilla, C. “Experimental Design To Optimize Preparation Of Activated Carbons Foruse in Water Treatment”, *Environmental Science and Technology*, **36**: 3844- 3849, (2002).
- [158] Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A. and Martinez, I. “Adsorption of lindan from Wwater onto GAC: Effect of Carbon Loading on Kinetic Behavior”, *Chemical Engineering Journal* **87**: 111–120, (2002).
- [159] Guptaa, Vinod K., Jainb, C.K., Imran, A., Chandraa, S. And Agarwal S., “Removal of Lindan and Malathion from Wastewater Using Bagasse Fly ash- a Sugar Industry Waste”, *Water Research* **36**: 2483–2490, (2002).
- [160] Sanchez-Camazano, M., Rodrigez-Cruz, S. and Sanchez-Martin, M. “Evaluation of Component Characteristics of Soil-Surfactant-Herbicide System That Affect Enhanced Desorption of Linuron and Atrazine Preadsorbed by Soils”, *Environmental Science And Technology*, **37**: 2758-2766, (2003).
- [161] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N. and Pattabhi, S. “Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions”, *Bioresource Technology*, **87**: 129-132, (2003).
- [162] Ratola, N., Botelho, C. and Alves, A. “Influence of Metals on Lindane Adsorption onto Pine Bark”, *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* **3**: 181–188, (2003).
- [163] Botelho, C., Ratola, N. and Alves, A. “The use of pine bark as a natural adsorbent for persistent organic pollutants – study of lindane and heptachlor adsorption”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**: 347–351, (2003).
- [164] Tao, Q.H. and Tang, H.X. “Effect of Dye Compounds on the Adsorption of Atrazine by Natural Sediment”, *Chemosphere*, **56**: 31-38, (2004).
- [165] Faur, C., Pignon H. and Le Cloirec, P. “Multicomponent Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon Fibers”, *Adsorption* **11**: 479–490, (2005).

- [166] Çınarlı, A., Kızılcıklı, İ., Çalışkan, E. ve Mahramanlioğlu, M. “Kirlenmiş Toprakta Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Uzaklaştırılması”, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, MBGAK 2005, İstanbul, 627-631 (2005).
- [167] Kim, T.Y., Kim, S.J. and Cho, S.Y. “Adsorption and Separation Characteristics of Herbicides onto Activated Carbon”, *Adsorption*, **11**: 217–221, (2005).
- [168] Alam, J.B., Dikshit, A.K. and Bandyopadhyay, M. “Evaluation of Thermodynamic Properties of Sorption of 2,4-D and Atrazine by Tire Rubber Granules”, *Separation and Purification Technology* **42**: 85–90, (2005).
- [169] Geller, A.M., Stedile, F.C., Maria do Carmo Ruaro, P., Pizzolato, T. M. and dos Santos, J.H.Z. “Synthesis of Zirconocene-Based Silica Phases and Evaluation in Lindane and Heptachlor Epoxide Adsorption/Desorption”, *Journal of Colloid and Interface Science* **288**: 45–54, (2005).
- [170] Paknikar, K.M., Nagpal, V., Pethkar, A.V. and Rajwade, J.M. “Degradation of Lindane from Aqueous Solutions Using Iron Sulfide Nanoparticles Stabilized by Biopolymers”, *Science and Technology of Advanced Materials* **6**: 370–374, (2005).
- [171] Ayranci, E., and Hoda, N., “Adsorption Kinetics and Isotherms of Pesticides onto Activated Carbon-Cloth”, *Chemosphere* **60**: 1600–1607, (2005).
- [172] Aroguz, A.Z. “Kinetics and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600 °C) ocean peat moss (*Sphagnum* sp.)”, *Journal of Hazardous Materials B* **135**: 100–105, (2006).
- [173] Lemic, J., Kovacevic, D., Tomasevic-Canovic, M., Kovacevic, D., Stanic, T. and Pfend, R., “Removal of Atrazine, Lindane and Diazinone from Water by Organo-Zeolites”, *Water Research* **40**: 1079-1085, (2006).
- [174] Plakas, K.V., Karabelas, A.J., Wintgens, T. and Melin, T., “A Study of Selected Herbicides Retention by Nanofiltration Membranes-The Role of Organic Fouling”, *Journal of Membrane Science* **284**: 291–300, (2006).

- [175] Gupta, V.K., Suhas, I.A. and Saini, V.K. “Adsorption Of 2, 4-D and Carbofuran Pesticides Using Fertilizer and Steel Industry Wastes” *Journal of Colloid and Interface Science* **299**: 556–56, (2006).
- [176] Pohlmann, I.T. Lamel, T. and Sündermann, G. J. “A Fate and Transport Ocean Model for Persistent Organic Pollutants and Its Application to the North Sea”, *Journal of Marine Systems* **63**: 1–19, (2006).
- [177] Hameed, B.H. “Equilibrium and Kinetics Studies of 2,4,6-Trichlorophenol Adsorption onto Activated Clay” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **307**: 45–52, (2007).
- [178] Saalfield, S.L. Wnuk, J.D. Murray, M.M. and Dunnivant, F.M. “A Comparison of Two Techniques for Studying Sediment Desorption Kinetics of Hydrophobic Pollutants”, *Chemosphere* **66**: 384–389, (2007)
- [179] Ferreira, E.A. and de Bussetti, S.G., “Thermodynamic Parameters of Adsorption Of 1,10-Phenanthroline and 2,2’-Bipyridyl on Hematite, Kaolinite and Montmorillonites” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **301**: 117-128, (2007).
- [180] Al-Qodah, Z., Shawaqfeh, A.T. and Lafi, W.K., “Adsorption of Pesticides from Aqueous Solutions Using Oil Shale Ash”, *Desalination* **208**: 294–305, (2007).
- [181] Ania, C.O. and Béguin, F. “Electrochemically Assisted Adsorption/Desorption of Bentazone on Activated Carbon Cloth”, *Adsorption* **13**: 579–586, (2007).
- [182] Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F. and Carvalho, A.P. “Activated carbons for the adsorption of ibuprofen” *Carbon*, **45**: 1979-1988, (2007).
- [183] Memon, G.Z., Bhangar, M.I. and Akhtar, M. “The Removal Efficiency Chesnut Shells for Selected Pesticides from Aqueous Solutions”, *Colloid and Interface Science*, **315**: 33-40, (2007).
- [184] Wang, J.P., Feng, H.M. and Yu, H.Q. “Analysis of Adsorption Characteristic of 2,4-Dichlorophenol from Aqueous Solutions by Activated Carbon Fiber” *Journal of Hazardous Materials*, **144**: 200–207, (2007).

- [185] Kim, T.Y., Park, S.K., Kim, S.J. and Cho, S.Y. “Separation Characteristics of Some Phenoxy Herbicides from Aqueous Solution” *Adsorption*, **14**: 611-619, (2008).
- [186] Hameed, B.H., Tan, I.A.W. and Ahmad A.L. “Adsorption Isotherm, Kinetic Modeling and Mechanism Of 2,4,6-Trichlorophenol on Coconut Husk-Based Activated Carbon”, *Chemical Engineering Journal*, **144**: 235–244, (2008).
- [187] Hameed, B.H., Salman, J.M. and Ahmad, A.L. “Adsorption Isotherm and Kinetic Modeling of 2,4-D Pesticide on Activated Carbon Derived from Date Stones”, *Journal of Hazardous Materials* **163**: 121–126, (2009).
- [188] Singh, N. “Adsorption of herbicides on coal fly ash from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, **168**: 233–237, (2009).
- [189] Zadaka, D., Nir, S., Radian, A. and Mishael, Y.G. “Atrazine Removal from Water by Polycation–Clay Composites: Effect of Dissolved Organic Matter and Comparison to Activated Carbon, *Water Research* **43**: 677–683, (2009).
- [190] Lataye, D.H., Mishra, I.M. and Mall, I.D. “Adsorption of Alpha-Picoline onto Rice Husk Ash and Granular Activated Carbon from Aqueous Solution: Equilibrium and Thermodynamic Study”, *Chemical Engineering Journal* **147**: 139–149, (2009).
- [191] Cotoruelo, L.M., Marqués, MD., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J. and Cordero, T. “Lignin-Based Activated Carbons for Adsorption of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate: Equilibrium and Kinetic Studies”, *Journal of Colloid and Interface Science* **332**: 39–45, (2009).
- [192] Liu, H., Ru, J., Qu, J., Dai, R., Wang, Z. And Hu, C. “Removal of Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Drinking Water by Triolein Embedded Absorbent”, *Bioresource Technology* **100**: 2995–3002, (2009).
- [193] Uysal, F. ve Uzun, N. “İçme Suyundan Pestisitlerin Uzaklaştırılması”, *Tarım-Çevre İlişkileri Sempozyum Bildiri Kitabı*, 4002-4012, (1996).
- [194] Mckay, G., Adsorption Of Dye Stuffs From Aqueous Solutions With Activated Carbon, Part 1, Equilibrium And Batch Contact Time Studies, *J Chemical Biotechnology*, **32**: 759-772, (1982).

- [195] El-Geundi, Ms. “Adsorbents for Industrial Pollution Control”, *Adsorption Science Technology*, **15**: 777-787, (1997).
- [196] Kumar, S., Upadhyay, S.N. and Upadhyay, Y.D. “Removal of Phenols by Adsorption on Fly Ash, *J.Chem.Technol. Biotechnol.* **31**: 401-408, (1987).
- [197] Banerjee, K., Cheremisinoff, P.N. and Cheng. L.S., Adsorption Kinetics of O-Xylene by Fly Ash, *Water Resources Res.* **31**: 249-261, (1997).
- [198] Khare, S.K., Srivastava R.M., Panday K.K., and Singh V. N. “Removal of Basic Dye (Crystal Violet) from Water Using Wollastonite as Adsorbent”, *Science and Technology Letters, Environmental Technology Letters*, **9(1010)**: 1163-1172, , (1988).
- [199] McKay, G., and Allen, S.J., “Surface Mass Transfer Processes Using Peat as an Adsorbent for Dyestuff”, *Canada Journal of Chemical Engineering*, **58**: 521-526, (1980).
- [200] Kadirvelu, K., and Namasivayam, C. “Agricultural By-Product as Metal Adsorbent: Sorption of Lead (II) From Aqueous Solution onto Coirpith Carbon”, *Environmental Technology* **21**: 1091-1097, (2000).
- [201] Gupta, V. K., Srivastava S.K, and Mohan D. “Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Optimization and Column Operations For The Removal And Recovery Of Malachite Green From Wastewater Using Activated Carbon And Activated Slag”, *Ind. Eng. Chem* **36**: 2207-2218, (1997).
- [202] Pagga, U. and Taeger, T., “Development of a Method for Adsorption of Dyestuffs on Activated Sludge”, *Water Resources Research*, **28**: 1051-1057, (1994).
- [203] White, D.A., Franklin, G., Brant, G. and Byrne, M. “Removal of Manganese from Drinking Water Using Natural and Modified Clinoptilolite”, *Trans IChem E.*, **73**: 239-242, (1995).
- [204] Namasivayam, C. and Yamuna, R.T. “Studies on Chromium (III) Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Biogas Residual Slurry and Its Application to Tannery Wastewater Treatment”, *Water, Air, Soil Pollution*, **113**: 371-384, (1999).

- [205] McKay, G. and McConvey I.F., “The External Mass Transfer Of Basic and Acidic Dyes on Wood”, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, **31**: 401-408, (1981).
- [206] Mahramanlioglu, M., Kizilcikli, I. ve Biçer, Ö. “Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by Acid Treated Spent Bleaching Earth”, *Journal of Fluoride Chemistry* **115 (1)**: 41-47, (2002).
- [207] Gonzales-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Gallego-Campo, A., Urena-Amate, D. and Fernandez, P., “Removal of Linuron from Water by Natural and Activated Bentonite”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74**: 49-54, (1999).
- [208] Gonzales-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Socias-Viciano, M., Valverde-Garcia, A., Rey-Bueno, F. and Garcia-Rodriguez, A. “Removal of Tetramethyl Thiuram Disulphide from Aqueous Solution by Chemically Modified Bentonite”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **42**: 105-112, (1998).
- [209] Nassar, M.M., and Madjy, Y.H. “Removal of Different Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Palm-Fruit Bunch Particles”, *Chemical Engineering Journal*, **66**: 223-239, (1997).
- [210] Asfour, H.M. Nassar, O.A. Fadali and El-Guendi. M.S. “Color Removal From Textileeffluents Using Hard Wood Saw Dust As An Adsorbent”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **35a**: 28-35, (1985).
- [211] Al-Qodah, Z. “Adsorption of Methylene Blue with Diatomite”, *J. Eng. Technology* **17**: 128-137, (1998).
- [212] Zabaniotu, A.A. and Stavropoulos, G. “Pyrolysis of Used Automobile Tires and Residual Char Utilization”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**: 711-722, (2003).
- [213] Hernandez, G.C., Elizalde-Gonzalez, P. and Davila-Jimenez, M.M. “Characterization and Adsorption Properties of Powders Prepared From Cactus Pulp”, *Journal of Materials Science*, **38**: 1339-1346, (2003).
- [214] Kırbaşlar, S.İ., Kırbaşlar, F.G., Mahramanlioglu, M., Sevgili, M.L. and Dramur, U. “Utilization of Hazelnut Husk, Tea and Tobacco Wastes, As Raw Materials”, *Journal of Engineering Sciences*, **7(1)**: 139-143, (2001).

- [215] Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.J. "Use of Cellulose Based Wastes for Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions", *Journal of Hazardous Matters*, **B92**: 263-274, (2002).
- [216] Rajeswari, S., Namasivayam, C. and Kadirvelu, K. "Orange Peel As An Adsorbent in The Removal Of Acid Violet 17 (Acid Dye) From Aqueous Solutions", *Waste Manage*, **21**: 105-110, (2001).
- [217] Robinson, T., Chandran, B., Naidu, O.S. and Nigam, P. "Studies on the Removal of Dyes From a Synthetic Textile Effluent Using Barley Husk in Static-Batch Mode And in a Continuous Flow Packed Bed Reactor", *Biores Technol*, **85**: 43-49, (2002).
- [218] Rajeeshwarisivaraj-Sivakumar, S., Senthil Kumar P. and Subbuam V. "Carbon from Cassava Peel, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions", *Bioresource Technology*, **80**: 233-235, (2001).
- [219] Mohamed, M. M. "Acid Dye Removal: Comparison of Surfactant-Modified Mesoporous Fsm-16 with Activated Carbon Derived from Rice Husk", *Journal of Colloid and Interface Science*, **272**: 28-34, (2004).
- [220] Malik, P.K. "Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acidic Dyes: a Case Study of Acid Yellow 36, Dyes and Pigments", **56**: 239-249, (2003).
- [221] Allen, S.J. and Brown, P.A. "Isotherm Analysis for Single Component and Multi-Component Metal Sorption onto Lignite", *J Chem Technol Biotechnol*, **62**: 170-174, (1985).
- [222] Shimada, M., Hamabe, H., Iida, T. and Kawarada, K. "The Properties of Activated Carbon Made from Waste Newsprint Paper", *J Porous Mater*, **6**: 191-196, (1999).
- [223] Tsai, W.T., Chang, C.Y. and Lee, S.L. "Low Cost Adsorbent from Agricultural Waste Corncob by Zinc Chloride Activation", *Bioresource Technology*, **64**: 211-217, (1998).

- [224] Periasamy, K. and Namasivayam, C. "Removal of Copper (II) by Adsorption onto Peanut Hull Carbon from Water and Copper Plating Industry Wastewater", *Chemosphere*, **32**: 769-789, (1996).
- [225] Kyuya, N., Namba, A., Mukai, S.R., Tamon, Hajime, Ariyadejwanich, P. and Tanthapanichakoon, W. "Adsorption of Phenol and Reactive Dye from Aqueous Solution on Activated Carbons Derived from Solid Wastes", *Water Research*, **38**: 1791-1798 (2004).
- [226] Gonzales-Pradas, E., Socias-Viciano, M., Saifa, M., Urena-Amate, M.D., Flores-Cespedes, F., Fernandez-Perez, M. and Villafrancasanchez, M. "Adsorption of Atrazine from Aqueous Solutions on Heat Treated Kerolites", *Chemosphere*, **51**: 85-93, (2003).
- [227] Genç, H., Tjell, J.C., McConchie, D. and Schuiling, O. "Adsorption of Arsenate from Water Using Neutralized Mud", *Journal of Colloid and Interface Science*, **264**: 327-334, (2003).
- [228] Gupta, V.K., Ali, I., Mohan, S., Mohan, D. "Equilibrium Uptake and Removal of Basic Dye (Basic Red) Using Low-Cost Adsorbents", *Journal of Colloid and Interface Science*, **265**: 257-264, (2003).
- [229] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T. and Tanaada, S. "Adsorption of Dyes onto Carbonaceous Materials Produced From Coffee Grounds by Microwave Treatment", *Journal of Colloid and Interface Science*, **254**: 17-22, (2002).
- [230] Martin, M.J., Artola, A., Dolors Balaguer, M., Rigola, M., 2003, Activated Carbons Developed From Surplus Sewage Sludge For The Removal Of Dyes From Dilute Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Journal*, **94**, 231-239
- [231] Guo, J. and Lua, A.C. "Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared From Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages", *Journal of Colloid and Interface Science*, **254**: 227-233, (2002).
- [232] Wase, J. and Forster, C. "Biosorbents for Metal Ions", Taylor&Francis Ltd., ISBN: 978-0748404315, 238 s. (1997).

- [233] Özsoy, H.D. “Palmiye Kını ve Susam Kozasının Adsorbent Olarak Kullanımı ile Sulu Çözeltilerinden Krom İyonlarının Gideriminin Araştırılması” Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Doktora Tezi Mersin 254 s. (2007).
- [234] Hışıl, Y., “Gıdalardaki Pestistlerin Kalıntılarının Kontrolü”, Tarım İlaçlarının Kullanılması Semineri, ODTÜ Gaziantep kampüsü, Ankara, **Yayın No;1**: 27-40, (1976).
- [235] Hameed, B.H. “Equilibrium and Kinetics Studies of 2.4.6-trichlorophenol Adsorption onto Activated Clay” Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **307**:45-52, (2007).

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Erdemli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erdemli Kargıpınarı ve Çeşmeli Kasabalarında tamamlayıp; Ondokuz Mayıs Üniversitesi’nden lisans mezunu oldu. 2000 yılında Mersin Üniversitesi’nde Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. Evli ve bir çocuk babasıdır.