



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SENTETİK ORGANİK KİRLETİCİLERİN KATALİTİK OZONLAMAYLA KİMYASAL OKSİDASYONU

Fatma BEDÜK

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2010
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Fatma BEDÜK
13.12.2010

ÖZET

DOKTORA TEZİ

SENTETİK ORGANİK KİRLETİCİLERİN KATALİTİK OZONLAMAYLA KİMYASAL OKSİDASYONU

Fatma BEDÜK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN

2010, 160 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN
Prof.Dr. Recep BONCUKCUOĞLU
Prof.Dr. Hüseyin KARA
Doç.Dr. Ali TOR
Y.Doç.Dr. Senar ÖZCAN

Bu çalışmada; sentetik organik kirleticilerden organofosforlu pestisitlerin (OPP) katalitik ozonlamayla kimyasal oksidasyonu çalışılmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında, organofosforlu pestisitler ve oksidasyon ara ürünlerinin (OPP-okson) kromatografik teknikler kullanılarak kantitatif olarak tayini için metot optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamasında ise ozon (O_3), UV radyasyonu, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve titanyum oksit (TiO_2) çeşitli kombinasyonlarla kullanılarak OPP bileşiklerinin oksidasyonunda optimum şartlar belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında OPP bileşiklerinin ve oksidasyonda ara ürün olarak ortaya çıkan OPP-okson bileşiklerinin toksisitesi *Lepidium sativum, Daphnia magna* ve *Vibrio fischeri* toksisite testleri kullanılarak belirlenmiştir.

Su ortamında bulunan OPP'lerin analizi için US EPA Metot 3510C sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu uygulanmıştır. En iyi ekstraksiyon verimi 20 mL diklormetan kullanılarak elde edilmiştir. Optimize edilmiş şartlarda geri kazanım değerleri OPP bileşikleri için %82±4 ve %95±6 (Relatif Standart Sapma, RSD<%7), OPP-okson bileşikleri için 71%±5 ve 81%±6 (RSD<%7) arasındadır. OPP ve OPP-okson bileşikleri kütle seçici dedektör ile donatılmış Gaz Kromatografi cihazı (GC/MS) kullanılarak analiz edilmiştir.

Oksidasyon çalışmaları 2 L hacminde laboratuar ölçekli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ozonlama için korona akımı ile çalışan bir ozon jeneratörü kullanılmıştır. Jeneratör, akış ölçer yardımıyla, önceden belirlenen miktarda saf O_2 ile beslenmiş ve üretilen ozon reaktöre difüzör sistem kullanılarak verilmiştir. Kütle transferi magnetik karıştırma yapılarak arttırılmıştır. Su ortamındaki çözünmüş ozon

konsantrasyonu Spektrofotometrik Test Kit Metot (00607 Rigant Test) kullanılarak belirlenmiştir. UV ışık kaynağı olarak 254 nm dalgaboyunda ışık yayan orta basınçta civalı lambalar kullanılmıştır. Deneyler 90 dakikalık süreyle gerçekleştirilmiş, istenen zaman aralıklarında numune alma musluğundan numuneler alınmıştır. Aynı deneysel şartlarda blank ve kontrol analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2/UV, O_3/TiO_2/UV sistemlerinin OPP bileşiklerinin oksidasyon verimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre O_3 tek başına OPP bileşiklerini zararsız son ürünlere dönüştürmek için yetersizken O_3/H_2O_2/UV, O_3/TiO_2/UV sistemleri oksidasyon verimini arttırmaktadır.

Organik bileşiklerin ozonla oksidasyon prosesinde alkali şartlarda, hidroksil radikalinin etkisiyle, reaksiyon hız sabitleri artmıştır. Bileşiklerin giderim yüzdesi ozon miktarındaki artışla yükselmiştir. Ancak 2 mg/L konsantrasyonundaki ozonun daha etkili ve ekonomik olduğu tespit edilmiştir. 40 mg/L konsantrasyonundaki H_2O_2 ve 1 g/L konsantrasyonundaki TiO_2 ozonla oksidasyon verimini optimum seviyeye çıkartmıştır.

Oksidasyonu gerçekleştirilen bileşiklerin toksisitesinin tespiti için *Lepidium sativum*, *Daphnia magna* ve *Vibrio fischeri* toksisite testleri kullanılmıştır. O_3, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2, O_3/TiO_2/UV prosesleriyle oksitlenen bileşikler *Lepidium sativum* ve *Vibrio fischeri* test organizmaları için inhibasyon etkisi yaratmamıştır. Ancak O_3, O_3/UV prosesleri bileşiklerin *Daphnia magna* test organizması için detoksifikasyonunu sağlayamamıştır. H_2O_2'in kullanıldığı fotolitik ozonlama prosesi ve TiO_2 katalizörünün kullanıldığı katalitik ozonlama prosesi bileşiklerin *Daphnia magna* test organizması için detoksifikasyonunu sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Oksidasyon, organofosforlu pestisitler, ozon, UV radyasyonu, hidrojen peroksit, titanyum oksit, toksisite, su

ABSTRACT

Ph.D THESIS

CHEMICAL OXIDATION OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS BY CATALYTIC OZONATION

Fatma BEDÜK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Advisor: Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN

2010, 160 Pages

Jury
Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN
Prof.Dr. Recep BONCUKCUOĞLU
Prof.Dr. Hüseyin KARA
Assoc.Prof.Dr. Ali TOR
Asst.Prof.Dr. Senar ÖZCAN

In this study chemical oxidation of organophosphorus pesticides (OPP), a group of synthethic organic chemical, by catalytic ozonation was realized. In the first phase of the thesis, an analytical method was developed in order to determine organophosphorus pesticides (OPP) and their oxidation byproducts (OPP-oxons) quantitatively by chromatographic techniques. In the second phase of the thesis, ozone (O_3), UV irradiation, hydrogen peroxide (H_2O_2) and titanium oxide (TiO_2) were combined to determine optimum conditions for OPP oxidation. In the last phase of the study, *Lepidium sativum, Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* toxicity tests were applied to determine toxicity of OPP and OPP-oxon compounds.

In determining compounds in aquatic phase, traditional liquid–liquid extraction procedure was adopted from US EPA Method 3510C. The best extraction efficiencies were obtained with 20 mL dichloromethane. Recoveries were between 82%±4 and 95%±6 with Relative Standard Deviation (RSD)<7% for OPP compounds and 71%±5 and 81%±6 with RSD<7% for OPP-oxon compounds with optimized method. OPP and OPP-oxon compounds were determined by gas chromatograph equipped with mass-selective detector (GC/MS).

Oxidation experiments were performed in a bench-scale glass reactor with an effective volume of 2 L. For the ozonation, a corona discharge type ozone generator was used. Generator was fed with predetermined amount of pure O_2 by using flow meter and the produced ozone is injected into the reactor by diffuser system. Mass transfer of ozone gas was accelerated with magnetic stirring. The concentration of aqueous ozone was detected using Spectrophotometric Test Kit Method (00607 Reagent Test).

The lamps used in this study were medium pressure mercury arc UV lamps emitting in the wavelength of 254 nm. The experiments were conducted for 90 min. At

desired time intervals samples were withdrawn from the sampling port. Blank and control experiments were conducted under the same experimental conditions.

In the study, oxidation efficiencies of O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2/UV, O_3/TiO_2/UV systems on OPP oxidation were determined. According to conducted results, O_3/H_2O_2/UV, O_3/TiO_2/UV systems enhances OPP oxidation, while O_3 solely is inefficient to mineralize OPP compounds to nontoxic byproducts.

The degradation reaction rate constant of organic compounds by ozonation increased at alkaline condition through the contribution of hydroxyl radicals. Removal percentage increased with ozone dosage, however 2 mg/L of ozone dosage was more efficient and economical. 40 mg/L of H_2O_2 and 1 g/L of TiO_2 were optimum dosages to improve ozone utilization.

For toxicity determination of the treated solutions *Lepidium sativum*, *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*, three different biotests from different trophic levels were chosen. Treated solutions with O_3, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2, O_3/TiO_2/UV showed no inhibition effect on *Lepidium sativum* and *Vibrio fischeri* test organisms. However, O_3 and O_3/UV systems were not effective for detoxification of the treated solutions for *Daphnia magna*. Almost complete detoxification was achieved only in the presence of hydrogen peroxide in photolytic ozonation process and catalytic ozonation process.

Keywords: Oxidation, organophosphorus pesticides, ozone, UV irradiation, hydrogen peroxide, titanium oxide, toxicity, water

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN ve Yrd.Doç.Dr. Senar ÖZCAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Tezde yapılan deneysel çalışmalar, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından verilen proje maddi desteğiyle gerçekleştirilmiştir.

Tez süresince yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, verdiği moral ve motivasyon desteğiyle her zaman yanımda olan saygıdeğer hocam Sayın Prof.Dr. Mehmet Emin AYDIN'a ve çalışmanın her aşamasında fikirleri ve tecrübeleri ile çalışmamı yönlendiren, bilgi birikimini bana fedakarlıkla aktaran değerli hocam ve ikinci danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Senar ÖZCAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm, manevi destekleriyle de yanımda olan kıymetli hocalarım, Sayın Prof.Dr. Erol PEHLİVAN ve Sayın Doç.Dr. Ali TOR'a teşekkür ederim.

Değerli katkılarından dolayı saygıdeğer hocalarım Sayın Prof.Dr. Recep BONCUKCUOĞLU ve Sayın Prof.Dr. Hüseyin KARA'ya şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince desteğiyle beni teşvik eden eşim Yrd.Doç.Dr. Aykut BEDÜK'e ve bana olgunlukla anlayış gösteren canım kızım Nihal İpek BEDÜK'e en yürekten duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Fatma BEDÜK
KONYA-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET……... iv

ABSTRACT……... vi

ÖNSÖZ……... viii

İÇİNDEKİLER…….. iv

ŞEKİLLER LİSTESİ…… xii

ÇİZELGELER LİSTESİ……... xv

KISALTMALAR……... xvii

1. GİRİŞ…….. 1

1.1. İleri Oksidasyon Teknikleri……..... 2

1.2. OPP Bileşiklerinin Analizi İçin Kromatografi Teknikleri……..…….... 4

1.3. Çalışmanın Amacı…….. 6

1.4. Çalışmanın Önemi…….. 7

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI…… 8

2.1. Organofosforlu Pestisitler (OPP)…… 8

2.1.1. OPP'lerin Çevredeki Varlıkları…….. 8

2.1.2. OPP'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri …….. 10

2.1.3. OPP'lerin Toksik Özelikleri …….. 12

2.1.4. OPP'lerin Oksidasyon Ürünleri……. 14

2.2. Ozon…… 18

2.2.1. Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri…….. 19

2.2.2. Ozonla Oksidasyon…… 21

2.2.3. Ozonla Oksidasyon İşleminde Birleşik ve Katalitik Sistemler… 24

2.2.4. Sentetik Organik Kirleticilerin Ozonla Oksidasyon Kinetiği ….. 25

2.2.5. Ozonun Su Ortamındaki Kirleticiler Üzerine Etkisi…….. 26

2.2.6. Su Arıtımında Ozonlama Yan Ürünleri……. 29

2.3. Diğer Araştırmacılar Tarafından Yapılan Çalışmalar…… 30

2.3.1. Metot Optimizasyon Çalışmaları…….. 30

2.3.2. OPP'lerin Ozonla Oksidasyon Çalışmaları ……. 34

3. MATERYAL ve METOT..... 37

3.1. Materyal..... 37

3.1.1. Kimyasal Maddeler..... 37

3.1.2. Cihazlar ve Aletler..... 37

3.1.3. Oksidasyon Deney Düzeneği…… 38

3.2. Metot..... 40

3.2.1. Cam Malzemelerin Kullanımı..... 40

3.2.2. Gaz Kromatografi Cihazları Optimum Çalışma Şartlarının Tespiti…….. 41

3.2.3. OPP Bileşikleri İçin GC/MS ve GC/NPD Sistemlerine Ait Analitik Parametrelerin Değerlendirilmesi...……..... 41

3.2.4. Metot Optimizasyon Çalışmaları..... 43

3.2.4.1. Ekstraksiyon…….. 43

3.2.4.2. Kalite Kontrol Çalışmaları ve Blank Analizleri…… 44

3.2.4.3. Ozon Üretim Kapasitesi…… 44

3.2.4.4. Ozon Konsantrasyonunun Tespiti…..…….. 46

3.2.5. Ozon ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti…….……... 49

3.2.5.1. pH'ın Etkisi…… 50

3.2.5.2. Ozon Konsantrasyonunun Etkisi…… 50

3.2.6. O_3/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti……. 51

3.2.7. O_3/H_2O_2/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti…… 52

3.2.8. O_3/TiO_2/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti …….. 52

3.2.9. OPP Konsantrasyonunun Etkisi……. 53

3.2.10. Matriksin Metot Üzerine Etkisi…… 53

3.2.11. Toksisite Testleri…….. 54

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA……... 58

4.1. Tespit Edilen Optimum Kromatografi Şartları……... 58

4.2. OPP Bileşikleri İçin GC/MS ve GC/NPD Sistemlerine Ait Analitik Parametreler……. 61

4.3. Ekstraksiyon Çalışmaları…… 64

4.4. Kalite Kontrol Çalışmaları ve Blank Analizlerinin Sonuçları…… 69

4.5. Ozon Üretim Kapasitesi…….. 70

4.6. Ozon Konsantrasyonunun Tespiti……... 71

4.7. Ozon ile Oksidasyonda pH'ın Etkisi……... 74

4.8. Ozon ile Oksidasyonda Ozon Konsantrasyonunun Etkisi…….. 86

4.9. O_3/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti…….. 94

4.10. O_3/H_2O_2/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti……... 100

4.11. O_3/TiO_2/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti …….. 108

4.12. OPP Konsantrasyonunun Etkisi…… 116

4.13. Matriks Etkisi…… 130

4.14. Proseslerin Kıyaslanması…….. 135

4.15.Toksisite Test Sonuçları……. 138

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER…..……..... 141

6. KAYNAKLAR……... 147

EKLER……..... 155

ÖZGEÇMİŞ……..... 159

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. OPP'lerin genel kimyasal yapısı..... 11

Şekil 2.2. Molekül yapısına bağlı olarak OPP bileşiklerinin alt grupları……... 11

Şekil 2.3. Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin kimyasal yapıları……... 12

Şekil 2.4. Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin OPP-okson ürünleri…….. 15

Şekil 2.5. Diazinonun potansiyel oksidasyon yolu……... 16

Şekil 2.6. Malathionun potansiyel oksidasyon yolu……. 17

Şekil 2.7. Parathionun potansiyel oksidasyon yolu……... 18

Şekil 3.1. Oksidasyon sisteminin şematik gösterimi……. 39

Şekil 3.2. Oksidasyon sisteminin fotoğrafları……... 40

Şekil 3.3. %2 KI çözeltilerinde serbest iyodin oluşumu……... 46

Şekil 3.4. Indigo stok çözeltileri……... 48

Şekil 3.5. Farklı ozon konsantrasyonundaki numunelerin DPD ile oluşturduğu kırmızı renk…. 49

Şekil 3.6. O_3/UV kombine sisteminin fotoğrafı…… 52

Şekil 3.7. Toksisite test organizmaları…….. 54

Şekil 3.8. *Lepidium sativum* toksisite testi resimleri……. 55

Şekil 3.9. *Daphnia magna* toksisite testi resimleri, a: standart besin çözeltisi, b: besin çözeltisinin havalandırılması, c: ephippia'ların freswater ile canlandırılması (hatching), d: larvaların yumurtadan çıkması için inkübasyonu, e: numunelerin besin çözeltisi kullanılarak hazırlanması, f: kontrol ve numunelerin test tabağına aktarılması, g: larvaların beslenmesi, h: daphnidlerin test tabağına aktarılması, ı: hareketsiz ve ölü daphnidlerin sayılması……. 56

Şekil 3.10. Dr. Lange LUMIStox 300 Luminometre…… 57

Şekil 4.1. Optimize edilmiş şartlarda GC/MS sisteminde analiz edilen OPP bileşiklerine ait standart kromatoğram (10 ng/µL)……. 59

Şekil 4.2. Optimize edilmiş şartlarda GC/MS sisteminde analiz edilen OPP-okson bileşiklerine ait standart kromatoğram (10 ng/µL)……..... 60

Şekil 4.3. OPP bileşiklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için geri kazanım değerleri…… 65

Şekil 4.4. OPP-okson bileşiklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için geri kazanım değerleri……. 67

Şekil 4.5. OPP bileşiklerinin farklı pH'larda geri kazanım değerleri……... 69

Şekil 4.6. OPP'lerin belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerdeki konsantrasyon değerleri. 70

Şekil 4.7. 1,5 L/dak O_2 gazı akışında ozon oluşumu…… 72

Şekil 4.8. 6,5 L/dak O_2 gazı akışında ozon oluşumu…… 72

Şekil 4.9. Zamanla ozonun dekompozisyonu……... 73

Şekil 4.10. O_2 gazı akış oranına bağlı ozon oluşumu…… 74

Şekil 4.11. Farklı pH değerlerinin zamanla OPP bileşiklerinin konsantrasyonuna etkisi……..... 76

Şekil 4.12. Farklı pH değerlerinin OPP bileşiklerinin ozonla oksidasyonuna etkisi…… 78

Şekil 4.13. Diazinonun farklı pH değerlerinde ozonla oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri.. 80

Şekil 4.14. Malathionun farklı pH değerlerinde ozonla oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri. 81

Şekil 4.15. Parathionun farklı pH değerlerinde ozonla oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri.. 82

Şekil 4.16. Farklı pH değerlerinin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi……... 84

Şekil 4.17. Malathion ve malaokson bileşiklerinin GC/MS sistemiyle analizi sonucunda elde edilen standart kromatogram……. 85

Şekil 4.18. OPP ve OPP-okson bileşiklerinin GC/MS sistemiyle analizi sonucunda elde edilen standart kromatogram……. 85

Şekil 4.19. Farklı ozon konsantrasyonlarının OPP bileşiklerinin oksidasyonuna etkisi……... 87

Şekil 4.20. Diazinonun farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri……... 89

Şekil 4.21. Malathionun farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri……... 90

Şekil 4.22. Parathionun farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri…… 91

Şekil 4.23. Farklı ozon konsantrasyonlarının OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi……... 93

Şekil 4.24. O_3 ve O_3/UV birleşik sisteminin OPP bileşiklerinin oksidasyon verimine etkisi…… 95

Şekil 4.25. OPP'lerin O_3/UV birleşik sistemiyle oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, (a) diazinon, (b) malathion, (c) parathion…… 97

Şekil 4.26. O_3 ve O_3/UV birleşik sisteminin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi……. 99

Şekil 4.27. O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde H_2O_2 konsantrasyonunun oksidasyona etkisi…….. 101

Şekil 4.28. Diazinon için O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 103

Şekil 4.29. Malathion için O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 104

Şekil 4.30. Parathion için O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 105

Şekil 4.31. O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde H_2O_2 konsantrasyonunun OPP-okson oluşumuna etkisi…… 107

Şekil 4.32. OPP bileşiklerinin O_3/TiO_2/UV birleşik sistemiyle oksidasyonuna TiO_2 konsantrasyonunun etkisi……... 109

Şekil 4.33. Diazinon için $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 111

Şekil 4.34. Malathion için $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 112

Şekil 4.35. Parathion için $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 113

Şekil 4.36. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonlarının OPP-okson oluşumuna etkisi……. 115

Şekil 4.37. OPP'lerin $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemiyle oksidasyonunda başlangıç bileşik konsantrasyonunun etkisi (n=3)……. 117

Şekil 4.38. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı diazinon konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 118

Şekil 4.39. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı malathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri…….. 119

Şekil 4.40. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı parathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri……... 120

Şekil 4.41. OPP'lerin $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemiyle oksidasyonunda OPP-okson oluşumuna başlangıç bileşik konsantrasyonunun etkisi (n=3)……. 122

Şekil 4.42. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemiyle oksidasyonda OPP'lerin başlangıç konsantrasyonunun etkisi (n=3)…… 124

Şekil 4.43. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı parathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri……... 125

Şekil 4.44. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı malathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri……... 126

Şekil 4.45. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı parathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri……... 127

Şekil 4.46. OPP'lerin $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemiyle oksidasyonunda OPP-okson oluşumuna başlangıç bileşik konsantrasyonunun etkisi (n=3)…….. 129

Şekil 4.47. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP bileşiklerinin giderim verimine etkisi…… 131

Şekil 4.48. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi……. 132

Şekil 4.49. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP bileşiklerinin giderim verimine etkisi…… 133

Şekil 4.50. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi……. 134

Şekil 4.51. Oksidasyon proseslerinin OPP bileşiklerinin giderimine etkisi……... 136

Şekil 4.52. Oksidasyon proseslerinin OPP-okson bileşiklerinin giderimine etkisi…… 137

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri……..... 10

Çizelge 2.2. Ozonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri…….. 20

Çizelge 2.3. Suda çözünmüş ozonun farklı sıcaklıklardaki yarılanma ömrü (pH 7)…….. 20

Çizelge 2.4. Ozonun farklı su sıcaklıklarında ve farklı konsantrasyonlardaki çözünürlüğü…….. 21

Çizelge 2.5. pH'ın ozon gücündeki azalmaya etkisi……... 21

Çizelge 2.6. Ozonun ve diğer dezenfektanların oksitleme güçleri…….. 23

Çizelge 2.7. Bir SOP'un O_3'un direkt etkisiyle %10, 50, 90 oranlarında giderimi için gerekli (teorik olarak hesaplanmış) reaksiyon hız sabitleri……..... 26

Çizelge 2.8. OPP bileşiklerinin analizi için yapılan metot optimizasyon çalışmaları literatür listesi…… 33

Çizelge 3.1. OPP'lerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için optimize edilen parametreler…….. 43

Çizelge 3.2. Toksisite testlerinin genel özellikleri…….. 54

Çizelge 4.1. OPP'ler ve OPP-okson'ların analizi için tespit edilen optimum GC/MS şartları….. 58

Çizelge 4.2. OPP ve OPP-okson bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri……... 59

Çizelge 4.3. OPP bileşiklerinin analizleri için tespit edilen optimum GC/NPD şartları…….. 60

Çizelge 4.4. OPP bileşikleri için optimum GC/NPD şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri……. 61

Çizelge 4.5. OPP ve OPP-okson bileşikleri için GC/MS sisteminde elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik ve tekrarlanabilirlik değerleri…….. 62

Çizelge 4.6. OPP bileşikleri İçin GC/NPD sisteminde elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik ve tekrarlanabilirlik değerleri…… 62

Çizelge 4.7. OPP ve OPP-okson bileşiklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için geri kazanım değerleri (n=3)……. 68

Çizelge 4.8. OPP bileşiklerinin farklı çözelti pH'ında ozonla oksidasyonu sonucunda belirlenen reaksiyon hız sabitleri…… 79

Çizelge 4.9. OPP bileşiklerinin farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonu sonucunda belirlenen reaksiyon hız sabitleri……... 92

Çizelge 4.10. OPP bileşiklerinin O_3/UV birleşik sisteminde belirlenen reaksiyon hız sabitleri……. 96

Çizelge 4.11. OPP bileşiklerinin O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri…….. 102

Çizelge 4.12. OPP bileşiklerinin O_3/TiO_2/UV birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri……..… 110

Çizelge 4.13. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı OPP konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri……..… 116

Çizelge 4.14. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı OPP konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri…….…… 123

Çizelge 4.15. Çalışmada incelenen OPP'lerin üç test organizmasına karşı EC_{50} ve TB değerleri. 139

Çizelge 4.16. Çalışmada incelenen OPP-okson bileşiklerinin üç test organizmasına karşı EC_{50} ve TB değerleri…….….... 140

KISALTMALAR

AC : Active Carbon *(Aktif karbon)*
AChE : Asetilkolinesteraz *(Asetilkolinesteraz)*
ADI : Admissible Daily Intake (*Günlük kabul edilebilir alım)*
AOP : Advanced Oxidation Processes *(İleri oksidasyon teknikleri)*
BOD : Biologic Oxygen Demand *(Biyolojik oksijen ihtiyacı)*
COD : Chemical Oxygen Demand *(Kimyasal oksijen ihtiyacı)*
DNA : Deoxyribonucleic Acid (Deoksiribonükleik asit)
DOC : Dissolved Organic Carbon *(Çözünmüş organik karbon)*
ECD : Electron Capture Detector (*Elektron yakalayıcı dedektör*)
EPA : Environmental Protect Agency (*Çevre Koruma Ajansı*)
FID : Flame Ionization Detector (*Alev iyonlaşma dedektörü*)
FPD : Flame Photometric Detector (*Alev fotometrik dedektör*)
FTP : Flame Termoionic Detector (*Alev-termoiyonik dedektör*)
GAC : Granular Active Carbon *(Granüler aktif karbon)*
GC : Gas Chromatography (*Gaz kromatografisi*)
IMP : 2-isopropyl-6-methyl-pyrimidine-4-ol *(2-izopropil-6- metil-pirimidin-4-ol)*
ISO : International Standard Organization *(Uluslar arası standart organizasyonu)*
LC : Liquid Chromatography (*Sıvı kromatografisi*)
LD : Lethal Dose *(Ölümcül doz)*
LLE : Liquid- Liquid Extraction (*Sıvı-sıvı ekstraksiyon*)
LOD : Limit of Detection (*Dedeksiyon sınırı*)
LOQ : Limit of Quantification (*Kantitasyon sınırı*)
LPME : Liquid Phase Microextraction *(Sıvı faz mikroekstraksiyon)*
MS : Mass Selective (*Kütle seçici*)
MSD : Mass Selective Detector (*Kütle seçici dedektör*)
m/z : Mass/valence (*Kütle/yük*)
NPD : Nitrogen Phosphorus Detector (*Nitrojen Posfor Dedektör*)
OPP : Organophosphorus Pesticide (*Organofosforlu pestisit*)
*p*Kow : Octanol-Water Partition Coefficient (*Oktanol-su dağılma katsayısı*)
*p*CNB : p-chloronitrobenzen (*Kloronitrobenzen*)
RSD : Relative Standard Deviation (*Relatif standart sapma*)
SIM : Selected Ion Monitoring (*Seçilmiş iyon izleme*)
SOP : Synthetic Organic Pollutants *(Sentetik organik kirleticiler)*
S/N : Signal/Noise (*Sinyal/gürültü oranı*)
SPE : Solid Phase Extraction (*Katı faz ekstraksiyonu*)
SPME : Solid Phase Micro Extraction *(Katı faz mikro ekstraksiyon)*
TB : Toxic Unit *(Toksik birim)*
THM : Trihalomethane *(Trihalometan)*
TOC : Total Organic Carbon *(Toplam katı madde)*
TSD : Termoionic-Spesific Detector (*Termoiyonik-spesifik dedektör*)
UV-VIS : Visible Ultraviole (*Fotometrik, görünür ultraviyole*)
WHO : World Health Organization (*Dünya Sağlık Örgütü*)

1. GİRİŞ

Dünyanın hemen heryerinde, yüzeysel sularda, yeraltı sularında, içme sularında ve atıksularda organik kirleticiler bulunabilmektedir. Organik kirleticiler su ortamında büyük partiküller halinde (> 0,45 μm) veya çözünmüş haldedirler. Çözünmüş organik maddeler, doğal organikler (örn. amino asitler, fulvik asitler ve karbonhidratlar), sentetik organikler (örn. pestisitler, fenoller, klorlu solventler, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, surfaktantlar) ve bunların hidroliz, fotoliz ve biyolojik yükseltgenme ürünleridir. Bu mikrokirleticilerin sulardaki çözünürlüğü düşük olduğu halde yağdaki çözünürlükleri oldukça yüksektir ve sulardaki konsantrasyonları düşük olmasına karşın biyokütlede ve sedimentte birikebilmektedirler. Yüzeysel sularda bulunan çözünmüş organik karbon genellikle 2-10 mg/L konsantrasyonundadır. Ancak bu miktarın yalnızca %5'ini sentetik organik kirleticiler oluşturur. Bu nedenle Toplam Organik Karbon (TOC) sentetik organik kirleticilerin ölçümü için hassas bir parametre değildir. Daha spesifik ölçüm imkanı sunan kromatografik teknikler bu kirleticilerin ölçümüne imkan sağlamaktadır (Langlais ve ark., 1991).

Sentetik organik kirleticilerin (SOP) önemli bir kısmını oluşturan pestisitler, toprağa, bitkiye veya tohuma uygulama esnasında çeşitli taşınımlar sonucunda çevredeki farklı ortamlara ve sonunda insana ulaşmaktadırlar. Kullanılan pestisitlerin bir bölümü yağmur, sel ve kar suları ile toprak yüzeyinden sürüklenerek nehir, göl ve yeraltı sularını kirletmektedir (Ormad ve ark., 2008). Ayrıca bitkiler tarafından bünyelerine alınan pestisitler bitki, yaprak ve meyvelerinde birikmektedirler (Wu ve ark., 2000). Bu toksik besinleri tüketen insanlarda ve hayvanlarda akut ve kronik zehirlenmelere rastlanmakta, bünyede biriken pestisitler çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. Organofosforlu pestisitler (OPP) yaygın bir şekilde kullanılmakta ve hem karasal hem de akuatik canlılar üzerinde toksik etki yaratmaktadır (Sparling ve Fellers, 2007). OPP'ler kolinesteraz enzimini deaktive ederek nörolojik fonksiyonları bozmakta ve akut maruziyette genellikle solunum kontrolünün kaybedilmesiyle gerçekleşen boğulma sebebiyle ölüme yol açabilmektedir. OPP'ler çevrede, bitkilerin ve meyvelerin üzerinde, suda, havada genellikle oksidasyon ürünleri veya transformasyon ürünleri olarak da adlandırılan yükseltgenme ürünlerine dönüşmektedirler. Bu ürünler daha polar özellikte olup ana bileşiklerle kıyaslandıklarında daha kalıcı ve daha toksik özellikler göstermektedirler (Vidal ve ark., 2009).

SOP'ların su ve atıksu ortamından giderimi için kimyasal oksidasyon, aktif karbon (AC) adsorpsiyonu ve membran filtreler gibi çeşitli ileri arıtım alternatifleri sunulmaktadır.

Bu alternatiflerden ozonlama ile kimyasal oksidasyon işlemi, tek başına veya çeşitli fiziksel/kimyasal yöntemlerle birlikte, farklı su ortamlarındaki fenoller, deterjanlar, pestisitler, ilaç kalıntıları, zenobiotikler, humik, fulvik, tannik asit gibi çeşitli organiklerin yükseltgenmesi amacıyla etkili bir şekilde kullanılabilmektedir (Ikehata ve ark., 2008; Shen ve ark., 2008; Li ve ark., 2008). Ozon (O_3), tehlikeli organiklerle kirlenmiş yeraltı suları ve yüzey sularında bulunan çok çeşitli organik maddeleri parçalayarak basit alkol ve asit ara ürünlere dönüştürebilmekte, yeterli reaksiyon süresinin verilmesi ile su ve karbondioksit son ürünlerine ulaşılabilmektedir (Yu ve Hu, 1994). Ozon yüksek bir oksidasyon gücüne sahiptir ve en önemli avantajı trihalometanlar (THM) gibi organohalojenli yan ürünlerin oluşumuna sebep olmamasıdır (Sorlini ve Collivignarelli, 2005; Akçay ve ark., 2008). Ayrıca ozon, suyun biyolojik arıtılabilirliğini arttırmakta, doğal organik maddelerin oksidasyonunu sağlamakta, dezenfekte etmekte, tad, koku, bulanıklık ve renk giderimi, demir ve mangan gibi inorganik maddelerin oksidasyonu, alg kontrolü, sonrasında uygulanan koagülasyon veriminin artırılması gibi çok farklı amaçlarla kullanılabilmektedir (Ormad ve ark., 2008; Eren ve Aniş, 2006; Eyvaz ve ark., 2008).

1.1. İleri Oksidasyon Teknikleri

İleri oksidasyon teknikleri (AOPs) hidroksil radikallerini oluşturmak üzere ozon, UV radyasyonu ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) çeşitli kombinasyonlarla kullanıldığı oksidasyon prosesleridir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon gücü (E^0:2.80 V) yüksek reaktivitesi ve redoks potansiyeline bağlıdır ve konvansiyonel kimyasal oksidasyon prosesleri ile kıyaslandığında oldukça yüksek bir oksitleme potansiyeline sahiptir. Hidroksil radikalleri su içinde bulunan organik kirleticileri seçicilik özelliği olmaksızın oksitler. Bu radikaller, farklı su ortamlarında bulunan, toksik özelliklere sahip ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan çeşitli organik kirleticilerin ileri oksidasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Bigda, 1996; Kusic ve ark., 2007; Legube ve ark., 1999; Zhong ve ark., 1999; Gunten, 2003).

SOP'ların giderimi için kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu ve ters osmoz gibi yöntemler, konvansiyonel arıtma işlemi gerçekleştirildikten sonra, son basamak olarak kullanılmakta ve ikincil atık problemlerine neden olmaktadır. Bu nedenle, kalıcı organik kirleticilerin gideriminde atık sorunu ortaya çıkarmayacak etkili bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır. SOP'ların uzun zincirli yapıları biyolojik arıtım verimini düşürmekte, mikroorganizma inhibasyonuna neden olmaktadır. Koagülasyon gibi konvansiyonel arıtma

tekniklerinde ise kirleticiler bir formdan başka bir forma geçirilirken ileri oksidasyon teknikleri kirleticilerin ya tamamen mineralize olmasını sağlar ya da daha az toksik veya biyolojik olarak parçalanmaya müsait kısa zincirli bileşiklere dönüştürürler (Thiruvenkatachari ve ark., 2007).

AOPs, fotokatalitik oksidasyon (UV/TiO_2), fotokimyasal oksidasyon (UV/H_2O_2), fenton oksidasyonu (H_2O_2/Fe, O_3/Fe), fotofenton oksidasyonu ($UV/H_2O_2/Fe$), ozon oksidasyonu (O_3), katalitik ozonlama ($O_3/TiO_2/UV$), ozon ve/veya hidrojen peroksidin UV radyasyonu ile kombine olarak (O_3/UV, H_2O_2/UV, $O_3/H_2O_2/UV$) kullanıldığı tekniklerdir. Bu teknikler uygun kombinasyonlarla kullanıldıklarında tek başlarına kullanıldıklarından daha iyi sonuçlar vermektedirler. Bu proseslerin çalışma prensibi, organik kirleticileri okside ederek mineralizasyonunu, daha az zararlı türlerin veya biyolojik olarak parçalanabilecek türlerin oluşumunu sağlayan hidroksil radikallerinin açığa çıkmasına dayalıdır (Thiruvenkatachari ve ark., 2007). UV ve ozonun birlikte kullanıldığı durumda elektrik boşalımıyla üretilen ozon gazı su ortamına kabarcık veya enjeksiyon yöntemiyle verilir. En yaygın kullanılan UV radyasyonu 254 nm dalga boyudur ve bu enerji ortamda mevcut ozon tarafından absorbe edilerek yüksek derecede reaktif hidroksil radikallerinin ($OH^{\bullet}$) açığa çıkmasına neden olur. Bu radikaller ozon veya hidrojen peroksitten daha güçlü oksidantlardır ve hemen hemen bütün organik bileşikleri korbondioksite, suya ve benzer türlere indirgeyebilirler. Hidrojen peroksit kullanılması durumunda da UV radyasyonu hidroksil radikallerinin oluşumunu sağlar. Hidrojen peroksit su ortamına tek başına veya ozonla birlikte verilebilir. Kısa ömürlü türler olan hidroksil radikallerinin oluşumunu gösteren temel eşitlikler şunlardır:

$$O_3 + UV \rightarrow O_2 + O^{\bullet} \quad (1.1)$$

$$O^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \quad (1.2)$$

Hidroksil radikallerinin seçicilik özelliği olmadığından fazla miktardaki oksidantlarla reaksiyona girebilirler. Bu nedenle yüksek konsantrasyonda ozon ve hidrojen peroksit kullanımından kaçınılması gerekir. Hidroksil radikallerinin ulaştığı oksidasyon oranı ozon, hidrojen peroksit veya hipoklorit gibi konvansiyonel oksidantlardan çok daha yüksektir. Bazı durumlarda hidroksil radikalleri kullanılarak ulaşılan reaksiyon oranı ozonun tek başına kullanılmasına kıyasla 10^6-10^9 kat daha fazladır (Bains ve ark., 2005).

Katalizörler farklı kimyasal reaksiyonları hızlandırmak amacıyla kullanılan maddelerdir. Su arıtımında ozonlama veriminin arttırılması amacıyla ozonun yüksek

reaktivitesinin yanında bazı maddelerin aktif yüzeyleri de kullanılabilir. Bu yöntem katalitik ozonlama olarak adlandırılmaktadır. Sulardaki kirleticilerin ileri oksidasyon teknikleriyle gideriminde performansın arttırılması amacıyla ozon ve katı katalizörlerin birlikte kullanımıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan ilk çalışmalar ozonla birlikte metal tuzlarının kullanımıyla ilgili olmuştur (örn: nitratlar, sülfatlar vb.). Katalitik ozonlamada katalizörün sudaki çözünürlüğüne dayalı olan homojen ve heterojen prosesler mevcuttur.

Heterojen katalitik ozonlama prosesi homojen katalitik ozonlama prosesi ile kıyaslandığında daha temiz ve ekonomik bir yöntemdir. TiO_2 gibi n-tipi yarı iletken katalizörün varlığında ozon ve UV ışığının eşzamanlı olarak kullanıldığı heterojen katalitik ozonlama yöntemi son zamanlarda en çok dikkat çeken yöntemlerden biri olmuştur. Bu proses yarı iletken fotokatalizörün oksidasyon kapasitesini arttırmayı amaçlayan bir yöntemdir. Absorblanan fotonlar elektronları yarı iletken valens banttan uyararak boş ve daha enerjik bir banda geçişini sağlar. Bu şekilde valens bantta pozitif bir oksidant boşluğu oluşur. Bu boşluk hidroksil radikallerinin oluşumuna öncülük eden oksidasyon prosesini başlatır. Negatif redoks potansiyeline sahip uyarılmış elektronlar oksijeni parçalayarak süperoksit iyon radikalleri oluşturur (Beltran, 2005).

1.2. OPP Bileşiklerinin Analizi İçin Kromatografi Teknikleri

OPP bileşiklerinin gıda, toprak ve su örneklerinde kalitatif ve kantitatif tayininin yapılabilmesi için çeşitli ayırma teknikleri ile gaz kromatografi (GC) ve sıvı kromatografi (LC) gibi kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerin hangisinin kullanılacağı, hedef bileşiğin polaritesi, uçuculuğu, sıcaklığa karşı dayanıklılığı gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir (Santos ve Galceran, 2002).

Gaz kromatografi tekniğinin en önemli avantajı yüksek seçicilik ve kararlılık özelliklerine birlikte sahip olması, yüksek doğruluk ve hassaslık özelliği, geniş konsantrasyon aralığı ve yüksek duyarlılığa sahip olmasıdır. Sıvı kromatografi tekniği polar özelliğe sahip olan ve termal olarak stabil olmayan bileşiklerin analizine imkan sağlamaktadır. Uygun dedektörle donatılmış GC hem polar hem de apolar özelliğe sahip bileşiklerin analizinde kullanılabilmektedir. Ancak analitin GC ile analizi için termal stabiliteye sahip olması gerekir (Tankiewicz ve ark., 2010).

OPP bileşiklerinin analizi için kullanılan sistemler; LC/MS, LC/MS/MS, LC/ DAD (diod array dedektör), LC/UV-VIS (fotometrik, görünür ultraviyole), GC/MS, GC/MS/MS,

GC/FPD (alev fotometrik dedektör), GC/ECD (elektron yakalama dedektörü), GC/TSD (termoiyonik-spesifik dedektör), GC/NPD (azot-fosfor dedektörü), GC/FTP (alev-termoiyonik dedektör)'dir.

Kütle spektrometresi (MS) bugün araştırma metotları arasında en çok kullanılanlardan birisidir. Bu metot numuneyi gaz halinde yüklü ve hareketli bileşenlerine dönüştürerek, bunları kütle/yük oranlarına göre ayırmakta ve ayırmadan yararlanarak da numuneyi teşhis ve tayin etmektedir. Kütle/yük oranı genel olarak m/z şeklinde gösterilir ve burada m yüklü bir iyonun kütlesi, z ise yüküdür. Bir numunede m/z oranları birbirinden farklı birçok iyon meydana gelebilir. Cihazın m/z değerleri aynı olan iyonlar için çizdiği piklere kütle pikleri denir.

Pestisitlerin çevre örneklerindeki varlığı oldukça düşük konsantrasyondadır. Bu nedenle kromatografik tekniklerin uygulanabilmesi için bu bileşiklerin matriksten ayrılarak zenginleştirilmesi gerekir. Analitlerin bir matriksten bir başka matrikse aktarılmaları girişimlerin önlenmesini sağlayabilmektedir. En uygun ekstraksiyon tekniği belirlenirken analitin uçuculuğu, polaritesi, stabilitesi ve sudaki çözünürlüğü en önemli parametrelerdir. Ekstraksiyon tekniklerinden en yaygın olanı analitin iki farklı sıvı arasındaki partitisyonuna dayalı olan sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE) tekniğidir. Genellikle bu sıvılardan biri analiti içeren su, diğeri solventtir. OPP bileşiklerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan solventler diklormetan, petrol eteri ve diklormetan karışımı, metilen klorür ve hekzandır. Sıvı-sıvı ekstraksiyon basit ve ucuz bir yöntem olduğu halde büyük hacimde toksik solvent ihtiyacı ve emülsiyon oluşumu en önemli dezavantajlarıdır. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması amacıyla sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemleri geliştirilmiştir (Berijani ve ark., 2006). Membran ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyona bir alternatif olarak sunulmaktadır. Bu yöntemle çok küçük miktarda solvent kullanılarak emülsiyon problemi olmadan ayırma işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

OPP'lerin ekstraksiyonunda en popüler tekniklerden bir diğeri katı faz ekstraksiyondur (SPE) (Ballesteros ve Parrado, 2004). Bu teknik analitin bir sorbent üzerinde tutulması esasına dayanır. Analiti içeren su SPE kolonundan geçerken analit sorbent üzerinde tutulur ve küçük miktarda kullanılan solventle desorplanır. Böylece ayırma ve zenginleştirme tek basamakla gerçekleştirilmiş olur. Sorbent olarak ekstraksiyon diskleri veya kolonları kullanılır. OPP'lerin ekstraksiyonunda en yaygın kullanılan sorbentler silika jel, aluminyum oksit, florosil, XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-16 polimerlerdir. Sorbent üzerinde adsorplanan analitin elusyonu için kullanılan solventler

metanol, etil asetat, diklormetan, asetonitril ve bunların karışımlarıdır (Tankiewicz ve ark., 2010).

Katı faz mikroekstraksiyon yöntemi (SPME) katı faz ekstraksiyon yönteminin bir modifikasyonudur (Pericas, 2007). Bu yöntemde solvent ihtiyacı yoktur ve uygulanması oldukça kolaydır. Ancak analitin kompleks bir matriks içinde bulunması durumunda seçiciliği oldukça zayıftır. Bu yöntemde bir fiber üzerine adsorblanan analit GC enjektörde termal olarak desorplanarak analizi gerçekleştirilir. SPME yönteminin OPP bileşiklerinin analizinde kullanılabilmesi için fiber içeriğinin polidimetilsiloksan, poliakrilat, polidimetilsiloksan-divinilbenzen karışımı ve karbovaks-divinilbenzen karışımı içermesi gerekir (Tankiewicz ve ark., 2010).

Kromatografik analizin gerçekleştirilmesinden önceki son basamak temizleme basamağıdır. Çünkü ekstraksiyon basamağında analit dışında diğer istenmeyen bileşikler de matriksten ayrılır. Analizin gerçekleştirilebilmesi için girişimlerin önlenmesi oldukça önemlidir. Temizleme basamağında da organik solvent ihtiyacı vardır.

1.3. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı, öncelikli kirleticiler sınıfına alınan Sentetik Organik Kirleticilerden organofosforlu pestisitlerin kimyasal oksidasyon yöntemlerinden O_3, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2, O_3/TiO_2/H_2O_2 proseslerini kullanarak su ortamından giderim veriminin araştırılmasıdır.

Bu amaçla, öncelikle organofosforlu pestisitlerden seçilmiş üç bileşik; diazinon (diethoxy-[(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl)oxy]-thioxophosphorane), malathion (2-(dimethoxyphosphinothioylthio) butanedioic acid diethyl ester) ve parathion (O,O-Diethyl-O-4-nitro-phenylthiophosphate) için GC/MS ve GC/NPD optimum çalışma şartları tespit edilerek su ortamındaki hedef bileşiklerin analizi için metot optimizasyonunun gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, organofosforlu pestisitler içeren su numuneleri farklı konsantrasyon, temas süresi, pH şartlarında farklı konsantrasyonlardaki ozonla oksitlenmiş, birleşik ve katalitik yöntemlerin ozonla oksidasyon verimine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Oksidasyon sonucu oluşan ürünler kromatografik tekniklerle analiz edilmiş ve *Lepidium sativum, Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* toksisite testleri ile toksik etkisi araştırılmıştır.

1.4. Çalışmanın Önemi

Yoğun zirai faaliyetler tüm yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarının pestisitlerle kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu bileşiklerin suda yaşayan ve karasal organizmalar ve insan için akut ve kronik toksik etkisi vardır. Bu çalışmada kullanımı en yaygın olan pestisitlerden diazinon, malathion ve parathion seçilmiştir.

Ozonla dezenfeksiyon ve oksidasyon işlemi pek çok ülkede giderek yaygınlaşmaktadır. Ancak ozonla oksidasyonda pestisitlerin oksidasyonunun tamamlanmaması daha zararlı ürünlerin açığa çıkmasına neden olabilmektedir. Bu tezde insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahip olan pestisitlerin su ortamından arıtımı için ozonla oksidasyonun verimi araştırılmıştır. Çalışmada zararsız son ürünlerin elde edilmesini sağlayacak oksidasyon şartları belirlenmiştir.

Birçok konvansiyonel arıtma yönteminde kirleticiler su ortamından ayrılarak bertaraf edilmekte, ancak bir başka noktadan doğal döngü içerisine verilmektedir. Ancak oksidasyon işleminde kirleticiler biyolojik olarak daha iyi parçalanabilen ürünlere dönüştürülebilmektedir.

SOP'ların ozonlama işlemiyle oksidasyonunun pratikteki uygulamasının yaygınlaşması için konu ile ilgili daha fazla bilimsel çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle bu çalışmanın temel bir referans kaynağı olacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Organofosforlu Pestisitler (OPP)

Pestisitler zirai verimi arttırmak amacıyla, üretim sırasında verimi etkileyen böcekler, yabani otlar ve diğer zararlılara karşı kullanılmak üzere üretilen kimyasallardır. Bu bileşiklerin çoğu, kalıcılıkları dolayısıyla yıllarca çevrede birikmektedir. İnsanlar kaçınılmaz olarak geleneksel kullanımı sırasında veya çevresel kirlenmeler yoluyla pestisitlere maruz kalmaktadırlar. Pestisit kalıntıları, fiziksel veya biyolojik olarak indirgenmiş halleriyle havada, suda ve gıdalarda bulunmaktadır (Bolognesi, 2003).

Pestisitlerin belli organizmalara karşı seçicilik özelliği gösterirken diğerlerini olumsuz şekilde etkilememesi beklenir. Ancak tam seçiciliğin sağlanması mümkün olamamakta ve pestisitler insan dahil pek çok hedef olmayan organizmaya karşı toksik özellik göstermektedir. Dünyada her yıl yaklaşık 220.000'i hayati olmak üzere üç milyon pestisit zehirlenme vakası kaydedilmektedir. Bu kimyasalların akut toksisitesi ile ilgili çok sayıda data bulunduğu halde kronik etkileri ile ilgili data çok daha sınırlı sayıdadır (Bolognesi, 2003).

Organofosforlu pesisitler ziraatte böcek kontrolü ve hijyen için yaygın bir şekilde kullanılan insektisitler arasındaki en önemli gruplardan biridir. OPP'lerin aşırı kullanımı hidrolojik sisteme girmelerine veya gıda ürünlerinde kontaminasyona neden olmaktadır. Bu da hedef olmayan organizmalarda ve insanlarda önemli olumsuz etkilere yol açmaktadır (Wu ve ark., 2007).

Çoğu OPP insektisit olarak kullanılmaktadır. 19. yy'ın başlarında üretimine başlanmıştır, ancak insanlar üzerindeki etkisine benzer bir etki gösterdiği böcekler üzerindeki kullanımına 1932'de başlanmıştır. Bazıları oldukça zehirlidir. Organoklorlu pestisitlerin kullanımı yasaklandıktan sonra OPP'ler, kullanımı en yaygın olan pestisitler olmuştur. Kırk taneden fazlası piyasada satılmakta ve tümü toksisite riski taşımaktadır. OPP'ler ziraatte, evlerde, bahçelerde ve veterinerlikte kullanılmaktadır. Bu pestisitler solunum, temas, sindirim yoluyla vücuda alınabilmektedir (www.epa.gov).

2.1.1. OPP'lerin Çevredeki Varlıkları

OPP'ler su ortamlarına direkt olarak veya yüzeysel akışlarla karışabilirler. Su ortamına karışan pestisitler fiziksel, kimyasal ve biyolojik değişim gösterir:

- fiziksel: akümülasyon, depolanma, seyrelme, difüzyon
- kimyasal: hidroliz, oksidasyon
- fotokimyasal: fotoliz, foto-oksidasyon
- biyolojik: biyooksidasyon, biyotransformasyon, biyoakümülasyon

Durgun su kütlelerinde ışık, asılı partiküller ve bakteriler OPP'lerin bozunma sürecine katkıda bulunmaktadır. Çevredeki bozunmaları hidroliz, fotoliz ve oksidasyonla gerçekleşir (Bavcon ve ark., 2003). Parathionun pH 6,1'de yarılanma ömrü 170 gün, pH 7,8'de 200 gündür (Pehkonen ve Zhang, 2002). Diazinonun doğal sulardaki yarılanma ömrü 20 ^{0}C de pH 5'te 31 gün, pH 7,4'te 185 gün, pH 9'da 136 gündür. Distile sudaki yarılanma ömrü ise oda sıcaklığında, pH 6'da 2-3 haftadır. Malathionun deniz suyu ve sedimentte, pH 7,3-7,7 arasında yarılanma ömrü 2 gün, tatlı sularda 20 ^{0}C, pH 7,4'te 11 gündür (HSDB, 2008).

OPP'lerin bazıları lipofilik özellik gösterir: örneğin diazinon ve parathion insan vücudundaki dokularda günlerce veya haftalarca kalabilmektedir. Malathionun 24 yaşındaki bir erkeğin kanındaki yarılanma ömrü ise 2,89 saattir (www.inchem.org).

OPP'lerin yaygın ve aşırı kullanımı bu kirleticilerin hidrolojik sistemde ve gıdaların üzerinde ng/L ile µg/L konsantrasyonlarında bulunmalarına sebep olmaktadır. Ormad ve ark. (2008) tarafından gerekleştirilen çalışmada, İspanya'da Ebro Nehri'nde chlorpyrifos konsantrasyonu 0,52 µg/L, parathion konsantrasyonu 0,5 µg/L, parathion methyl konsantasyonu 0,5 µg/L olarak tespit edilmiştir. Bu konsantrasyonlar ülkedeki yasalarla belirlenmiş 0,1 µg/L sınır değerini aşmaktadır. Konstantinou ve ark. (2006) Yunanistan'daki Pamvotida ve Mornos göllerinde 1998-1999 yıllarında diazinon konsantrasyonunun 2,05 µg/L, malathion konsantrasyonunun 1,227 µg/L, 1997-1998 yıllarında Axios nehrindeki parathion konsantrasyonunun 2,0 µg/L, 1998-1999 yıllarında Kalamas nehrindeki diazinon konsantrasyonunun 0,775 µg/L olduğunu tespit etmiştir. Na ve ark. (2006) tarafından Çin'de Meilinangwan Körfezinde içme suyu kaynağı olarak da kullanılan Taihu Gölündeki pestisit kontaminasyonunu değerlendirmek amacıyla yaptıkları çalışmada farklı sezonlarda alınan yüz numunede ortalama 11,6 ng/L konsantrasyonunda malathion, 2,17 ng/L konsantrasyonunda parathion tespit etmiştir. Ocak 2004'te alınan numunede parathion konsantrasyonu 42,6 ng/L değerine ulaşmıştır.

Bavcon ve ark. (2003) diazinon ve malathionun çevre şartlarında su, toprak ve hindiba üzerindeki transformasyonunu incelemiştir. Yapılan deneyler sonucunda diazinon ve malathionun su ortamında ve topraktaki bozunmasında esas olarak hidrolizin etkili olduğu tespit edilmiştir. 21 günlük bir periyodun değerlendirildiği çalışmada su

ortamındaki diazinon konsantrasyonu 2 günde %95 azalmış ve bu miktarın %40'ı oksitlenme ürünü olan 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol'e dönüşmüştür. Öte yandan malathion konsantrasyonu bu sürede sadece %30 azalmış ve bu miktarın %10'u oksitlenme ürünü olan malaoksona dönüşmüştür.

2.1.2. OPP'lerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

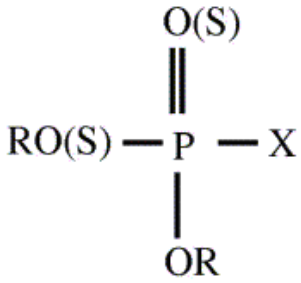
Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin bazı fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de, verilmiştir. Tüm bileşiklerin uçuculukları ve buhar basınçları oldukça düşüktür. Bu nedenle su kütlelerinden buharlaşarak atmosfere geçişleri beklenmemektedir. OPP'ler sulu ortamlarda hidrolize olarak suda çözünebilen ürünler oluştururlar. Ayrıca güneş ışığı, mikroorganizmalar vb. etkenlerle oksitlenerek, bazı durumlarda daha toksik (parathion→paraokson, malathion→malaokson), bazı durumlarda ise daha az toksik olan analoglarına dönüşürler (HSDB, 2008).

Diazinon, malathion ve parathion apolar yapıdadır. Bu bileşiklerden parathionun sudaki çözünürlüğü düşüktür. Ancak klorlu pestisitlerle kıyaslandıklarında OPP'lerin sudaki çözünürlükleri oldukça yüksektir.

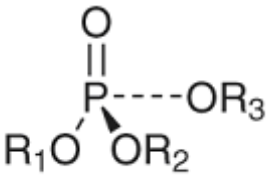
Çizelge 2.1. Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin bazı fizikokimyasal özellikleri (HSDB, 2008)

Bileşik İsmi	Molekül Formülü	Formül Ağırlığı	Erime Noktası ^{0}C	Sudaki Çözünürlüğü mg/L	Buhar Basıncı mm/Hg (25 ^{0}C)	pKow
diazinon	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304,35	120	40 (25 ^{0}C)	$9{,}01X10^{-5}$	3,81
malathion	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330,36	2,9	145 (20 ^{0}C)	$1{,}78X10^{-4}$	2,36
parathion	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291,26	6,1	11 (20 ^{0}C)	$6{,}68X10^{-6}$	3,83

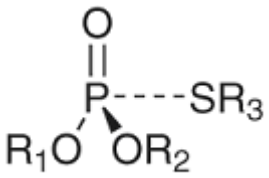
OPP'lerin genel kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi P ile çift bağ oluşturan atom O (organofosfat; P=O) veya S (organotiofosfat; P=S) olabilir. R genellikle methyl veya ethyl gruplardır ve ayrılan grup olan X ise alkyl, heterocyclic, aryl vb. olabilir (Saito ve ark., 1991). Molekül yapısına bağlı olarak OPP'ler dört alt grupta toplanabilir: fosfatlar, fosforothiolatlar, fosforodithioatlar ve fosforothioatlar (Şekil 2.2) (Pehkonen ve Zhang, 2002). Çalışmada incelenen OPP'lerin kimyasal yapıları Şekil 2.3'te verilmiştir. Malathion fosforodithioat, diazinon ve parathion fosforothioat grubundan bileşiklerdir.



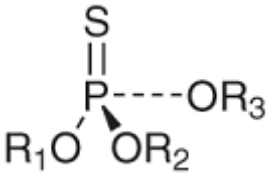
Şekil 2.1. OPP'lerin genel kimyasal yapısı



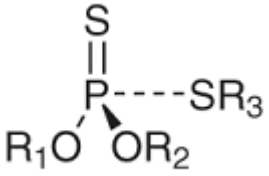
Fosfat



Fosforothiolat

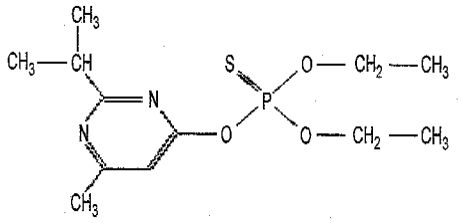


Fosforothioatlar

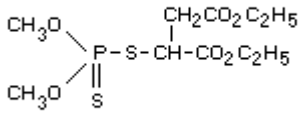


Fosforodithioatlar

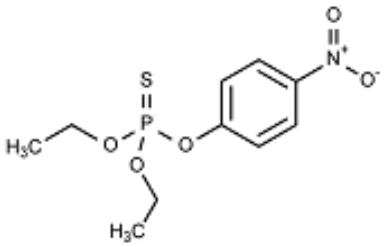
Şekil 2.2. Molekül yapısına bağlı olarak OPP bileşiklerinin alt grupları



Diazinon



Malathion



Parathion

Şekil 2.3. Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin kimyasal yapıları (HSDB, 2008)

2.1.3. OPP'lerin Toksik Özelikleri

OPP'lerin en önemli toksikolojik etkisi sinir sistemindeki asetilkolinesteraz (AChE) enzimini inhibasyonundan kaynaklanmaktadır. Bu da solunum, miyokardiyal ve nöromüsküler sistemlerde problemlere yol açmaktadır. OPP'ler insanlarda beyin yapısındaki proteinleri etkileyerek algılama bozukluğu yaratmakta ve depresyona sebep olmaktadır (Grigoryan ve Lockridge, 2009). Yapılan çalışmalarda, yaklaşık 0,1 mg/kg doza eşit, sadece 2 mg parathion alımının çocuklarda ölümle sonuçlandığı tespit edilmiştir. Yetişkinlerde yapılan çalışmalarda ölümcül dozun (LD) 10-200 mg olduğu belirlenmiştir. 25 g diazinonun sindirim sistemiyle alınması da ölümcül etki yaratmaktadır. Malathionun bir yetişkin için ölümcül dozunun 250 mg/kg olduğu tahmin edilmektedir. Yapılan araştırmalarda kabul edilebilir günlük dozun (ADI) chlorpyrifos için 0-0,01 mg/kg, diazinon için 0-0,002 mg/kg, malathion için 0-0,02 mg/kg, parathion için 0-0,005 mg/kg, parathion-methyl için 0-0.02 mg/kg olduğu belirlenmiştir (www.inchem.org).

OPP'ler görme sisteminde nöropatolojiye neden olmakta, öğrenme ve ezberleme gibi algılama fonksiyonlarını etkilemektedir. Çakır ve Sarıkaya (2005) OPP'lerin genotoksik özellikleriyle ilgili olarak yaptıkları çalışmada diazinon, dichlorvos, methyl

parathion ve azamethiphos bileşiklerinin drosophila (meyve sineği) kanatlarında mutasyona sebep olduğunu belirlemişlerdir. Özellikle diazinon tüm konsantrasyonlarda mutajenik özellik göstermiştir. Uzun yıllar OPP'lere maruz kalan tarım işçilerinde de genotoksik sorunlar yaratmıştır (Bolognesi, 2003). Hayvanlar ve insanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda methyl-parathion, chlorpyrifos and diazinon ve bunların oksijen analoglarının erkeklerde hormon dengesini bozarak üreme fonksiyonlarını etkilediği belirlenmiştir (Arredondo ve ark., 2008).

Tüm OPP'ler hidrolize olarak suda çözünen ürünler oluşturabilmektedir. Bu nedenle kullanımı yasaklanmış olan organoklorlu pestisilerle kıyaslandıklarında toksik tehlikeleri daha kısa sürmektedir. Ancak örneğin parathionun yarılanma ömrü haftaları bulmaktadır. Pestisitler, su sistemine girdiğinde çevresel kirlenme çok yüksek boyutlara ulaşmaktadır. Bu kirlenme sonucunda meydana gelen zararlar, insanlara oranla balıklar ve suda yaşayan diğer hayvanlar üzerinde daha fazla olmaktadır. Bu tip kirleticiler ile kirlenmiş olan sedimanlar, su ortamındaki hayat için akut ve kronik etkilere sahiptirler. Sedimanlardaki kirleticiler ile ilgili ekolojik etkiler; yüzgeçlerde bozulma, deride yara, tümör sıklığında artış, balıklarda üreme bozuklukları, su kuşlarında ve su memelilerinde kısırlık ve su ekosistemlerinde azalan biyolojik çeşitliliktir. Sediman kirleticileri; insanlar tarafından tüketilen balık ve kabukluların dokularında biriktiğinde insan sağlığı için de tehlike oluştururlar (Baklaya ve ark., 2005).

Chlorpyrifosun alınan doza bağlı olarak farelerin beyaz kan hücrelerinde DNA hasarına yol açtığı tespit edilmiştir (Rahman ve ark., 2002). Diazinon ve parathion lipofilik özellik gösterdiği ve diazinon son elli yılda dünyada en çok kullanılan insektisitlerden biri olduğu için çalışma kapsamına alınmıştır. Diazinonun çevrede meydana getirdiği kabul edilemez riskler ispatlanmış olduğu için Amerika'da, Avrupa Birliği ülkelerinde ve Avustralya'da kullanımı sınırlandırılmıştır. Amerika'da Kaliforniya'daki kullanımı 1994-2004 yılları arasında %65 oranında azaltılmıştır (Jemec ve ark., 2007).

Blasiak ve ark. (1999) malathionun oksidasyon ürünleri olan malaokson ve isomalathionun, alınan doza bağlı olarak DNA'larda hasara yol açtığını tespit etmiştir. Possamai ve ark. (2007) malathionun vistar farelerinin farklı organları üzerindeki mutajenik ve kanserojenik etkilerini araştırmıştır. Araştırma sonuçlarına göre malathion akut maruziyette böbrek, akciğer ve diyaframda, kronik maruziyette karaciğer ve kanda oksidatif hasara neden olmuştur. Bu ve benzeri çalışmalar malathionun da potansiyel mutajen/kanserojen olarak değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

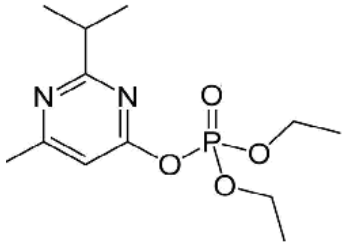
Yapılan çalışmalar merkezindeki fosfor atomuna bağlı çift sülfür bağı olan organofosforlu bileşiklerin klor bileşikleriyle kimyasal dezenfeksiyonu sırasında oksonlar oluştuğunu ortaya koymuştur. Kimyasal dönüşüm prosesinde organofosforlu pestisitin P=S zincirindeki sülfür atomu oksijen atomuyla yer değiştirmektedir. Klorlamanın en yaygın dezenfeksiyon işlemi olması ve oluşan okson ürünlerinin ana bileşiklerden daha toksik olması bu transformasyonun önemini ortaya koymaktadır (Kamel ve ark., 2009). Yapılan son bir çalışmada diazinonun okson türevlerinin ana formlarından 10 kat daha toksik olduğu tespit edilmiştir (Sparling ve Fellers, 2007).

2.1.4. OPP'lerin Oksidasyon Ürünleri

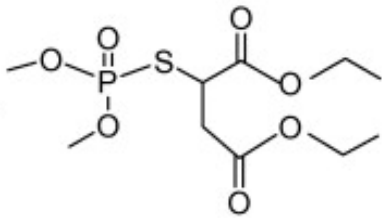
Su ortamında OPP'lerin oksidasyonu belli enzimler yardımıyla biotik olarak veya ozon, çözünmüş oksijen, klor vb. etkenlerle abiyotik olarak gerçekleşebilir. Suda, havada, bitki ve meyvelerde bulunan OPP'ler hidroliz, fotoliz, oksidasyon gibi mekanizmalarla metabolitleri veya transformasyon ürünleri olarak da adlandırılan yükseltgenme ürünlerine dönüşmektedirler. Su ortamında bulunan OPP'ler için temel yükseltgenme mekanizmasını hidroliz oluşturmaktadır. Fotoyükseltgenme de çevrede farklı ortamlarda bulunan pestisitler için en önemli yükseltgenme mekanizmalarından biridir. İklim koşullarına bağlı olan fotoyükseltgenmede iki mekanizma söz konusudur. Oksidasyon direkt fotoliz yoluyla gerçekleşebilir. Bu durumda pestisit UV ışınlarını absorblayarak parçalanır. Daha yaygın olan indirekt fotolizde ise pestisit UV ışınlarının etkisiyle ortamda oluşan oksijen, hidroksi veya peroksi radikalleriyle reaksiyona girmektedir. Sıcaklık, çözünmüş maddeler ve hümik bileşikler pestisitlerin oksidasyon süreçlerini etkileyen diğer parametrelerdir (Vidal et al., 2009).

Oksidasyon ürünlerinin bir kısmı ana bileşiklerle kıyaslandıklarında daha kararlı ve daha toksik özellikler gösterebilmektedirler. Daha polar olan bu ürünler çevrede ana bileşiğin ulaşamayacağı noktalara kadar ulaşabilmektedirler. Yüksek polariteleri toprak-su sistemindeki hareketliliklerini artırmakta, böylece yer altı sularına ulaşmaları mümkün olmaktadır (Dagnac ve ark., 2002). Rutin analizler içinde yer almayan oksidasyon ürünlerinin çevredeki varlığı ile ilgili kaygılar Avrupa Birliği'nin 91/414/EEC nolu direktifinde yer almıştır. Transformasyon ürünlerinin zirai ürünler üzerindeki varlığı bu gıdaların pestisitlerle kontaminayonunu gösterirken çiftliklerdeki insan biyolojik atıkların bu ürünlerin varlığı, çiftçilerin pestisitlere maruziyetini ortaya koymaktadır (Vidal et al., 2009).

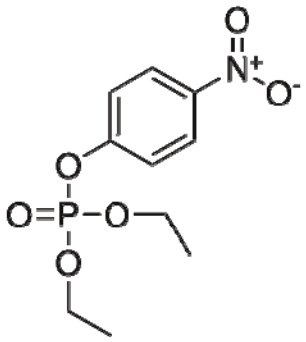
OPP'lerin ana oksidasyon ürünleri olan OPP-okson bileşikleri ana bileşiklerle kıyaslandığında daha yüksek AChE inhibasyonuna neden olmaktadır. OPP-okson bileşikleri P=S zincirinin kırılarak S yerine bir O atomunun bağlanması (P=O) sonucunda oluşmaktadır. Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin OPP-okson ürünleri Şekil 2.4'te verilmiştir.



Diazokson



Malaokson



Paraokson

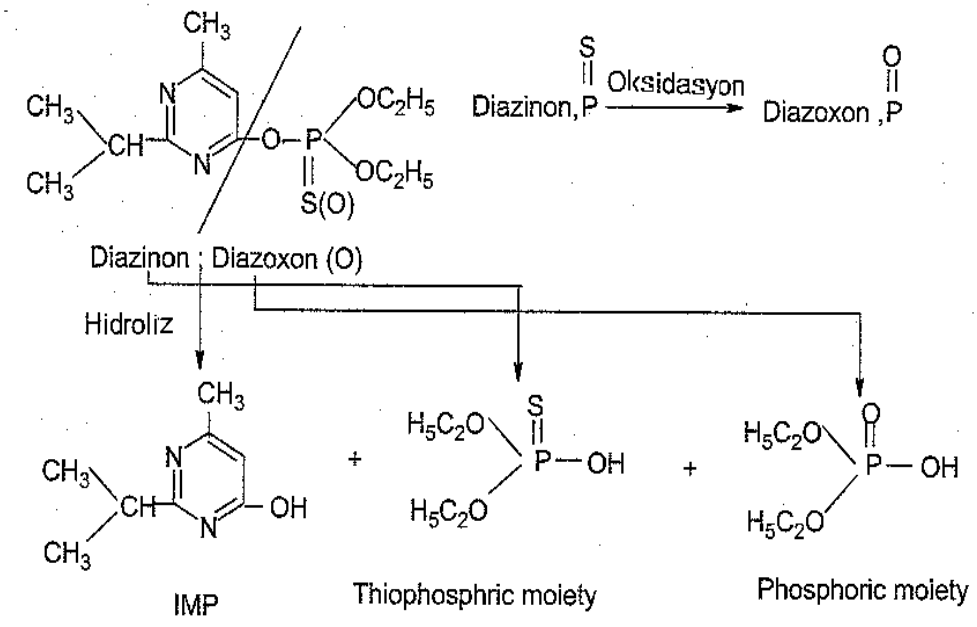
Şekil 2.4. Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin OPP-okson ürünleri

OPP'ler fosforik asitlerin organik esterleridir. OPP'lerin oksidasyonunda iki mekanizma söz konusudur:

1. P=S zincirinin kırılması ve P=O oluşumu
2. Fosfor atomunu içeren zincirin kırılması ve fosforik asitin (H_3PO_4) basit esterlerinin oluşumu (Langlais ve ark., 1991).

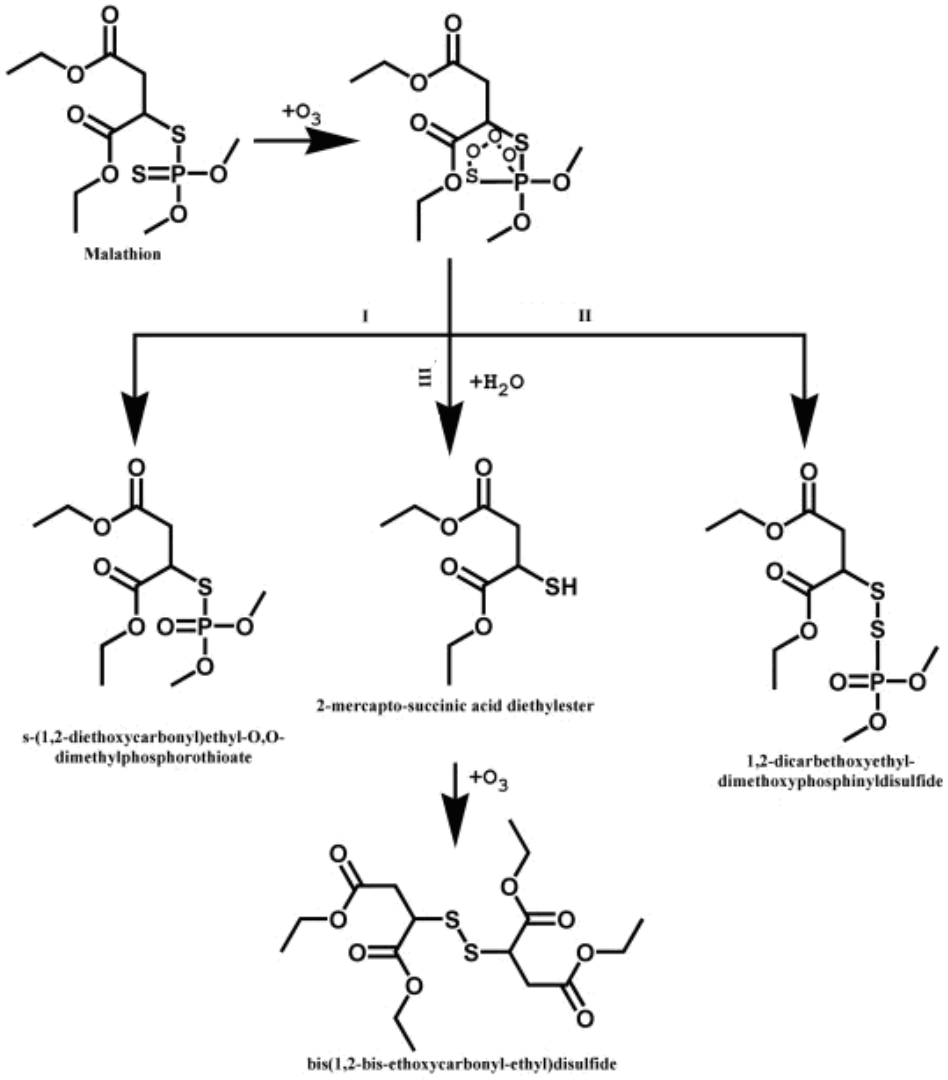
Ozon veya ileri oksidasyon prosesleri ile birçok SOP'un giderimi sağlanabilmektedir. Bu giderim kirleticilerin toksik veya toksik olmayan ürünlere kimyasal dönüşümünü ifade eder. Dönüşümün teorik olarak CO_2 oluşumuna kadar tamamlanması istenirken gerçek uygulamalarda bunun gerçekleşmesi çok nadirdir. TOC ölçümündeki belirgin bir azalmaya karşın çok küçük konsantrasyonlarda CO_2 oluşumu tespit edilebilmektedir. Bu bozunma ürünlerinin bir kısmı arıtımın sonunda kolaylıkla giderilebilmektedir. Özellikle granüler aktif karbon (GAC) kullanılması durumunda giderim yüksek seviyelere ulaşmaktadır (Langlais ve ark., 1991; Ormad, 2008)

Basfar ve ark. (2007) gamma radyasyonu ile gerçekleştirdikleri oksidasyon çalışmasında diazinon için potansiyel bir oksidasyon yolu belirlemişlerdir (Şekil 2.5). Diazinon temel olarak hidroliz ürünü de olan 2-isopropyl-6-methyl-pyrimidine-4-ol (IMP) ve diethylthiophosphate'a (thiophosphoric moiety) dönüşmektedir. Diazoksonun mineralizasyonu sonucunda ise diethylphosphate (phosphoric moiety) oluşmaktadır. Diazinonun ozonla oksidasyonunda organik ürünler dışında NO^{-}_{3} , PO^{-3}_{4}, SO^{-2}_{4} ve CO_2 gibi iyonik ürünler de oluşmaktadır (Ku ve ark. 1998). Diazokson ozonla oksidasyon işleminde stabil olmayan bir ürün olmasına karşın klorlamaya karşı 48 saate kadar dayanıklılık göstermektedir (Magara et al., 1994).



Şekil 2.5. Diazinonun potansiyel oksidasyon yolu (Basfar ve ark. 2007)

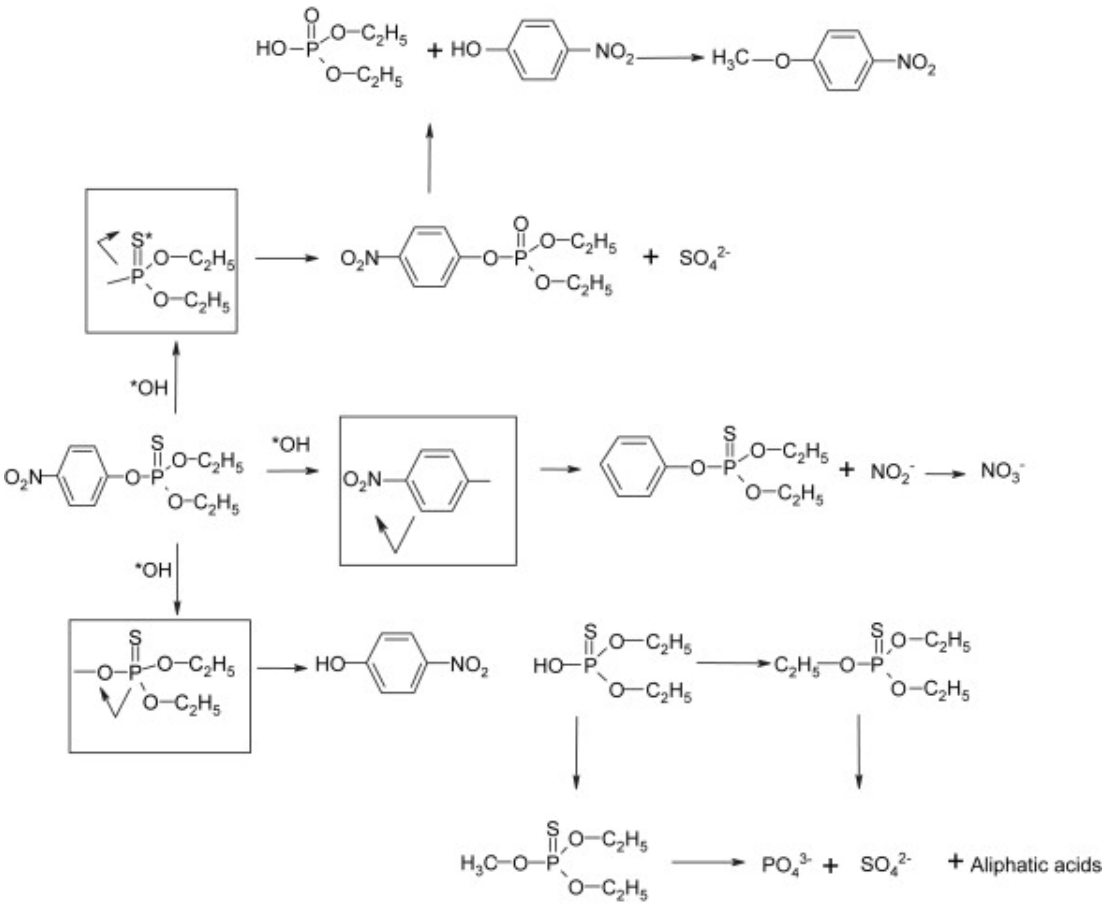
Bavcon ve ark. (2003) doğal sulardaki malathion ve diazinonun parçalanma süreçlerini izlemiş, diazinonun sulardaki hidrolizi sonucunda temel olarak IMP'ye dönüştüğünü, ancak malathionun bozunma sürecinde malaokson oluştuğunu tespit etmiştir. Malathionun malaokson ve diğer oksidasyon ürünlerine dönüşümünü gösteren oksidasyon yolu Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. Malathionun potansiyel oksidasyon yolu (Pehkonen ve Zhang 2002)

Parathionun potansiyel oksidasyon yolu Şekil 2.7.'de görülmektedir. Yapılan çalışmalarda paraokson, diethylphosphoric asit, diethylmonothiophosphoric asit, oksalat, p-nitrophenol ve O,O-ethyl p-nitrophenyl monothiophosphoric asit parathionun organik, NO_3^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2} ve CO_2 inorganik oksidasyon ürünleridir (Doong ve Chang 1998). Zhao ve ark. (2009) solar simülatör kullanarak nehir suyunda parathion ve malathionun

oksidasyonu üzerinde çalışmıştır. Çalışma sonuçlarına göre 4-nitrophenol, paraokson ve aminoparathion parathionun ana oksidasyon ürünleri olarak tespit edilmiştir. Paraoksonun ana oksidasyon ürününün ise 4-nitrophenol olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada malaokson oluşumu eser miktarda gözlenmiştir.



Şekil 2.7. Parathionun potansiyel oksidasyon yolu (Wu ve Linden, 2008)

2.2. Ozon

Ozon ilk defa Van Marum tarafından 1785'te bir elektrikli aletin çevresinde belirlenmiştir. Ozon kelimesi Yunanca koklamak anlamına gelen ozein kelimesinden türetilmiştir. Oda sıcaklığında renksiz olan bu gazın ilk önemli kullanımı suyun dezenfeksiyonu olmuştur.

Ozonlama ileri bir oksidasyon yöntemidir ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan kirleticilerin sulardan arıtımında, endüstriyel atıksuların oksidasyonunda ve ileri arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Glaze ve ark., 1987). Ozon Avrupa'daki

birçok arıtma tesisinde kimyasal arıtımın bir parçası olarak kullanılmaktadır. Özellikle tad ve koku kontrolü, renk giderimi, demir ve mangan giderimindeki kullanımı yaygındır. Ozon güçlü bir kimyasal oksidant, bakterisit ve virüsit olarak hem içme suyu hem de atıksu arıtımında kullanılabilmektedir. Ozonun dezenfeksiyon özelliği bakteri hücre duvarını parçalamasının sonucudur ve güçlü dezenfektan özelliğiyle klora alternatif oluşturmaktadır (White, 1999). Ozonun klorla kıyaslandığında en önemli üstünlüğü THM'ler gibi organohalojenli yan ürünlerin oluşumuna sebep olmamasıdır (Sorlini ve Collivignarelli, 2005). Ozonun bakteri ve virüsleri öldürmesi için gereken doz 0,3-1,0 mg/L arasında değişmekte ve birkaç dakikalık temas süresi yeterli gelmektedir. Dünya sağlık teşkilatı (WHO) tarafından bakteri ve virüslerin giderilmesi için 0,4 mg/L ozon dozu ve en az 4 dak'lık bekleme süresi tavsiye edilmektedir (Eroğlu, 1995)

2.2.1. Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ozon molekülü, 3 atom oksijenin birleşmesiyle meydana gelir. Ozon, oksijenin bir allotropik şeklidir ve simetrik açılıdır. Ozonda 2 atom oksijen 1 molekül oluşturmaya, üçüncü atom ise bu iki atomdan ayrılmaya çalışır. Böylece okside olabilen elemanlarla 3. atom oksijen kolaylıkla birleşir. Ozon stabil olmayan bir gaz olduğundan depo edilmesi ve nakli imkansız derecede zordur. Bu nedenle uygulanacağı yerde üretilir. -112 ^{0}C de koyu mavi bir sıvı olup, -215 ^{0}C de ise siyah-mavi renkte kristalleşir. Ozon oksijenin elektrik boşalımına veya UV ışığına maruz bırakılmasıyla üretilir. Dielektrikum vasıtasıyla birbirinden ayrılmış olan iki elektrot arasındaki gaz ortamında elektron boşalmasıyla ozon elde edilir. Elektrotlar arasında, en az 50 Hz. frekanstaki alternatif akım uygulanır. Bu yöntemle kullanılan oksijenin yaklaşık %10'u ozona dönüştürülebilir.

Ozonun etkilerinden söz ederken kullanılan "artık ozon", suya ilave edilen ozon miktarından, suyun tükettiği ozon miktarı çıkarıldığında bulunan miktardır. Suyun tükettiği ozon miktarı, suda ozon ile reaksiyona girecek maddelerin varlığına bağlı olarak değişmektedir. Bu hesaplamalar yapılırken, ozon gazının suda çözünürlüğü ve suda çözünemeyen ozonun bir kısmının dışarı atıldığı dikkate alınmalıdır. Ozonun suya transferinin verimi çeşitli parametrelere bağlıdır, bunlar difüzyon sistemi, suyun ozon ihtiyacı, sıcaklık ve pH'tır. Dolayısıyla çözünmüş ozon miktarının kontrolü için uygulanan ozon miktarının kontrolü yeterli değildir. Ozonun sudaki çözünürlüğü belli sıcaklık ve basınç altında birim hacim sıvıda çözünen gaz hacmiyle tanımlanır. Suya transfer edilen ozon konsantrasyonu Henry Kanunu'nda tanımlandığı şekilde gerçekleşir. Sudaki ozon

konsantrasyonu belli sıcaklıkta sudaki kısmi basınçla doğru orantılıdır. Suyun pH değeri arttıkça ozonun stabilitesi azalmakta, sıcaklık arttıkça ozonun sudaki çözünürlüğü azalmaktadır (Langlais ve ark., 1991).

Ozonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de özetlenmiştir. Ozonun koku eşiği şahıslara göre değişmekle birlikte havada, metreküpte 0,01 ppm miktarı birçok kimse tarafından hissedilmektedir. Ozon kokusu şimşek sonrası çıkan kokuya benzetilmektedir.

Çizelge 2.2. Ozonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Ozon
Molekül Formülü	O_3
Molekül Ağırlığı	48
Rengi	Açık mavi
Kokusu	-Şimşek sonrası çıkan koku -Fotokopi makinesi kokusu -Asılı kurutulmuş çamaşır kokusu
Sudaki çözünürlüğü (0 ^{0}C) (mg/L)	0,64
Yoğunluğu (g/L)	2,144
Kaynama Noktası (^{0}C)	-111,9
Erime Noktası (^{0}C)	-192,7
Elektrokimyasal Potansiyeli (V)	2,07

pH 7 değerindeki suda çözünmüş olan ozonun farklı sıcaklıklardaki yarılanma ömrü Çizelge 2.3'te verilmiştir. Sıcaklık arttıkça ozonun su ortamındaki yarılanma ömrü kısalmaktadır.

Çizelge 2.3. Suda çözünmüş ozonun farklı sıcaklıklardaki yarılanma ömrü (pH 7)

Sıcaklık ^{0}C	15	20	25	30	35
Yarılanma Ömrü, dak	30	20	15	12	8

Ozonun sudaki çözünürlüğü suyun sıcaklığına ve gaz fazındaki ozon konsantrasyonuna bağlıdır. Ozonun farklı su sıcaklıklarında ve gaz fazındaki farklı ozon konsantrasyonlarındaki çözünürlüğü Çizelge 2.4'te verilmiştir. Gaz fazındaki ozonun %1,5'tan %3,0'e çıkması sudaki çözünürlüğünü ortalama olarak 2 kat arttırmaktadır.

Benzer şekilde sıcaklığın 5 C^0'den 20 C^0'ye çıkması ozonun sudaki çözünürlüğünü ortalama olarak yarı yarıya düşürmektedir.

Çizelge 2.4. Ozonun farklı su sıcaklıklarında ve farklı konsantrasyonlardaki çözünürlüğü (mg/L)

Ozon Gazı	5 ^{0}C	10 ^{0}C	15 ^{0}C	20 ^{0}C
% 1.5	11,09	9,75	8,40	6,43
% 2.0	14,79	13,00	11,19	8,57
% 3.0	22,18	19,50	16,79	12,86

Ozonun stabilitesi suyun pH'sına da bağlıdır. Suyun pH'sına bağlı bakiye ozon değerleri Çizelge 2.5'te verilmiştir. Suyun pH'sı arttıkça ozonun stabilitesi azalmaktadır. pH 7,6'da 18 dakikada bakiye ozon %78 iken pH 9,2'de sadece % 5'tir.

Çizelge 2.5. pH'ın ozon gücündeki azalmaya etkisi (Eroğlu, 1995)

	Bakiye Ozon, %		
Zaman, dak	**pH 7,6**	**pH 8,5**	**pH 9,2**
3	98	90	65
6	92	70	40
18	78	30	5

2.2.2 Ozonla Oksidasyon

Ozonun organik maddelerle reaksiyonunu belirleyen iki ana mekanizma vardır. Bunlar:

- Direkt etki: Ozonid ve peroksitlerin oluşarak organik molekülleri parçalaması
- İndirekt etki: Ozonun parçalanarak tüm organik madde türlerine karşı yüksek derecede reaktif olan $OH^{\bullet}$ ve $HO^{\bullet}_2$, $HO^{\bullet}_3$ formundaki serbest radikalleri oluşturması

Ozonun temel moleküler reaksiyonları karbon-karbon çift bağını (C=C) parçalaması ve negatif yüklü iyonlarla (N, P, O, S) reaksiyonudur. Ozon OH, CH_3 veya OCH_3 yapısına sahip bileşikleri güçlü bir şekilde oksitler. Ozon kuvvetli bir elektrofilik yapıya sahiptir ve substrat ile reaksiyonu elektron yoğunluğuna bağlıdır. Moleküler ozon doymamış bağlar, aromatik sistemler ve amino gruplarıyla seçici olarak reaksiyona girer.

Moleküler ozon reaksiyonu oldukça seçicidir ancak $OH^{\bullet}$ radikali ise seçici özelliğe sahip değildir (Langlais ve ark., 1991).

Çözünmüş ozonun stabilitesi pH, UV ışığı, ozon konsantrasyonu ve serbest radikal süpürücülerinin (inhibe ediciler) varlığına bağlıdır. Serbest radikal süpürücüleri ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller.

Ozonun su ortamında parçalanması ile serbest radikallerin oluşma süreci aşağıdaki temel reaksiyon basamaklarından oluşur:

$$O_3 + OH^{\bullet} \rightarrow HO^{\bullet}_2 + O^{\bullet}_2 \quad (2.1)$$

$$HO^{\bullet}_2 + O_3 \rightarrow O^{\bullet}_3 + HO_2 \quad (2.2)$$

$$HO_2 + OH^{\bullet} \leftrightarrow O^{\bullet}_2 + H_2O \quad (2.3)$$

$$O_3 + O^{\bullet}_2 \rightarrow O^{\bullet}_3 + O_2 \quad (2.4)$$

$$O^{\bullet}_3 + H_2O \rightarrow OH^{\bullet} + O_2 + OH^{\bullet} \quad (2.5)$$

$$O^{\bullet}_3 + OH \rightarrow O^{\bullet}_2 + HO_2 \quad (2.6)$$

$$O^{\bullet}_3 + OH \rightarrow O_3 + OH^{\bullet} \quad (2.7)$$

$$O^{\bullet}_3 + H^{+} \leftrightarrow HO^{\bullet}_3 \quad (2.8)$$

$$OH^{\bullet} + O_3 \rightarrow HO^{\bullet}_2 + O_2 \quad (2.9)$$

HO_2:hidroperoksit radikali

O_3^-: ozonid radikal iyonu

O_2^-: süperoksit radikal iyonu

Serbest radikal reaksiyonunu başlatan bileşikler bir O_3 molekülünden O_2^- (süperoksit) iyonunu oluşturan inorganik bileşikler (örn: hidroksil iyonu [$OH^{\bullet}$], hidroperoksit iyonu [$HO^{\bullet}_2$] ve bazı katyonlar) ve organik bileşiklerdir (örn: glyoksylic asit, formik asit ve hümik bileşikler). Ayrıca UV radyasyonu ve H_2O_2 de ileri oksidasyon prosesini başlatır.

Serbest radikal reaksiyonunu destekleyen bileşikler ise hidroksil radikalinden süperoksit oluşumunu sağlayan tüm organik ve inorganik moleküllerdir. Bunlardan bazıları aril grupları, formik asit, glikolik asit, alkoller ve hümik asitlerdir.

Serbest radikal reaksiyonlarını inhibe eden bileşikler ise süperoksit oluşumunu sağlamadan hidroksil radikalini tüketen bileşiklerdir. Bunlardan bazıları bikarbonat ve karbonat iyonları, alkil gurupları, üçüncül alkoller ve hümik bileşiklerdir (Langlais ve ark., 1991). Kolaylıkla oksitlenebilen mikrokirleticilerin ozonla giderimi öncelikle ozonun

direkt etkisiyle gerçekleşir. Ozonun bu bileşikler için indirekt etkisi oldukça küçüktür. Bunun sebebi serbest radikalleri süpüren karbonat ve bikarbonatların varlığıdır. Bu durumda ancak ozonla güçlü bir şekilde reaksiyon veren bileşiklerin (örn: alkenler, fenoller) giderimi sağlanır. Distile suyla kıyaslandığında nehirlerde veya yeraltı sularında yüksek konsantrasyonlarda serbest radikal süpürücüler bulunur ve bu bileşikler mikrokirleticilerin oksidasyonunu sınırlar.

Ozonun 2.09 V potansiyel oksidasyon özelliği vardır ve bu potansiyeli diğer tüm oksidantlardan daha yüksektir (Çizelge 2.6). Ozon, kalsiyum ve sodyum gibi metal iyonlarla reaksiyon vermez. Bunun yanı sıra, flor hariç bütün elementlerle reaksiyon verir. Flor ile reaksiyon vermemesinin sebebi ise florun oksidasyon potansiyeli ozondan yüksek tek element olmasıdır.

Çizelge 2.6. Ozonun ve diğer dezenfektanların oksitleme güçleri

Dezenfektan	Oksitleme Gücü (Volt)
Ozon	2,07
Hidrojen Peroksit	1,77
Permanganat	1,67
Klordioksit	1,57
Hipoklorik Asit	1,49
Klor Gazı	1,36
Hipobromik Asit	1,33
Oksijen	1,23
Brom	1,09
Hipoklorit	0,94
Klorit	0,76
İyot	0,54

Alkali metal iyonları ozon ile reaksiyona girmezler. Çünkü bunların sadece bir oksidasyon durumları vardır. Geçiş elementleri ozon ile en yüksek oksidasyon seviyelerine okside olurlar. Bu durumdaki metallerin suda erime kabiliyetleri, düşük oksidasyon seviyesinde olduklarından daha azdır. Ozonun bu özelliği, sanayide sulardaki demir ve manganı en düşük seviyelere indirmede sıkça kullanılır.

Ozon, inorganik maddeleri, örneğin sülfitleri sülfatlara, ferrous iyonunu ferrik iyona, nitriti nitrata, manganez iyonunu permanganata hızlı bir şekilde ve tamamıyla oksitleyebilir. Ozon hem demir hem de manganın organik komplekslerini parçalayabilmektedir (White, 1999).

İçmesuyu veya atıksuda bulunan organik maddelerin ozonla oksidasyonunda farklı miktarlarda ozona ihtiyaç duyulur. Bu nedenle ozonla oksidasyonda değerlendirilmesi gereken en önemli parametrelerden biri ozon ihtiyacıdır. Organik maddelerin oksidasyonu genellikle tamamlanmaz. TOC gideriminin yalnızca %10-20, COD ve BOD gideriminin %50 civarında olduğu tahmin edilmektedir (White, 1999). Ozon, doğal organik maddelerin oksidasyonunu tamamlayamaz. Ozonun doğal organiklerle reakiyonu sonucunda biyolojik olarak parçalanabilecek karboksilik asit ve karbonil bileşikleri oluşur (Kasprzyk-Hordern ve ark., 2003).

Ozon, humatlar ve fulvatlar gibi, içme sularında ve atıksularda rengi arttıran organik bileşikleri güçlü ve etkili bir şekilde oksitler. Ozonun kokuya sebep olan fenolik bileşikleri parçalama kabiliyeti içme suyu arıtımındaki en önemli fonksiyonlarından biridir. Ayrıca kaynağı belli olmayan ve kokuya sebep olan bileşikleri de mineralize edebilmektedir (White, 1999).

Su arıtımında ozonla oksidasyon işlemi iki noktada gerçekleştirilebilir. Ön oksidasyon işlemiyle inorganik bileşikler, renk, tad, koku, bulanıklık ve askıdaki katıların giderimi sağlanır. Bu basamakta doğal organikler kısmen parçalanır, mikroorganizmalar inaktive edilir ve koagülasyon-flokülasyon prosesinin verimi artar. Ara oksidasyon işleminde ise mikrokirleticiler, trihalometan öncülleri giderilir ve suyun biyolojik arıtım kapasitesi artar (Karsprzky-Hordern ve ark., 2003).

2.2.3. Ozonla Oksidasyon İşleminde Birleşik ve Katalitik Sistemler

Organik kirleticilerin çeşitli su ortamlarından gideriminde birleşik sistemler, ozonla oksidasyonun verimini artırmakta, kullanılan oksidanın miktarını azaltmaktadır. Genellikle ozon bazı organikleri tek başına oksitleyemediği veya daha tehlikeli yan ürünlerin oluşumuna sebep olduğu halde $O_3/H_2O_2/UV$, fenton/O_3 ($H_2O_2/Fe^{+2}/O_3$), foto-fenton/O_3 ($H_2O_2/Fe^{+2}/UV/O_3$) gibi birleşik sistemler organiklerin zararsız son ürünlere dönüşmesini sağlayabilmektedir (Agustina ve ark., 2005).

Uygulanan katalizör tipine göre katalitik ozonlama homojen ve heterojen olarak ikiye ayrılabilir. Homojen katalitik ozonlamada katalizör olarak Fe(II), Mn(II), Ni(II) veya Co(II) gibi çeşitli metal iyonları, $OH^{\bullet}$ radikallerinin oluşumunu arttırmak amacıyla ozonla birlikte kullanılır. Heterojen katalitik ozonlamada ise metal oksitleri kullanılmaktadır. Bu yöntem ozonun oksidasyon gücü ile katı fazdaki metal oksitlerin adsorpsiyon ve oksidasyon gücünü birleştirerek çözünmüş organiklerin mineralizasyonunu sağlamaktadır.

Katalizör desteği olarak Al_2O_3 kullanılan bir çalışmada, Cu/Al_2O_3, Ni/Al_2O_3, Co/Al_2O_3, Mn/Al_2O_3, Fe/Al_2O_3 katalizörleri ozonlama işleminde kullanılarak kıyaslanmış ve UV absorbansındaki değişim izlenmiştir. Mineralizasyon kapasitesi en yüksek olan katalizörün Cu/Al_2O_3 olduğu, diğer katalizörlerin de (Ni/Al_2O_3 > Co/Al_2O_3 > Mn/Al_2O_3 > Fe/Al_2O_3) ozonun mineralizasyon kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir (Xin ve ark., 2007).

Katalitik ozonlamada iki mekanizma söz konusudur: dolaylı reaksiyonda katalizör ozonu parçalayarak yükseltger ve yüksek derecede reaktif olan radikallerin (hidroksil, superoksit, ozonid ve hidroperoksid) açığa çıkmasını sağlar. Direkt reaksiyonda ise katalizör ozonu veya organikleri adsorbe ederek ozonla oksidasyona eğilimli yüksek derecede oksidatif türler oluşturur. Xiao ve ark. (2008) Mn^{+2} ve oksalik asiti birlikte kullanarak katalitik ozonlamayla 2,4-dinitrotoluenin oksidasyonu üzerine çalışmış ve ozonlama işleminde Mn^{+2} ve oksalik asitin birlikte kullanılmalarının yükseltgenmeyi hızlandırdığını tespit etmişlerdir.

Katalitik yöntemlerin yanı sıra, ozonun oksidasyon verimini arttırmak için suyla temas yüzeyinin arttırılması oldukça önemlidir. Mikrodifüzyon yöntemi, konvansiyonel difüzyon yöntemiyle kıyaslandığında oksidasyon veriminde önemli bir artış sağladığı belirlenmiştir. Konvansiyonel difüzyon yönteminde oluşan kabarcıklar birkaç milimetre iken, mikrodifüzyon yönteminde oluşan kabarcıklar on mikronlar seviyesindedir (Chu ve ark., 2008).

2.2.4. Sentetik Organik Kirleticilerin Ozonla Oksidasyon Kinetiği

Bir çözelti içindeki substratın (Mi) ozonla oksidasyonu aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir (Langlais ve ark., 1991).

$$O_3 + M_i \rightarrow k_{1i} \rightarrow \text{ürünler}$$
$$\rightarrow k_{2i} \rightarrow OH^{\bullet} + \text{ürünler} \quad \text{(başlangıç basamağı)}$$
$$M_i + OH^{\bullet} \rightarrow k_{3i} \rightarrow \text{ürünler} \quad \text{(bitiş basamağı)}$$
$$\rightarrow k_{4i} \rightarrow OH_2 + \text{ürünler} \quad \text{(yayılma basamağı)}$$

$$d[M_i] / dt = (k_{1i} + k_{2i})\,[O_3]\,[M_i] + (k_{3i} + k_{4i})\,[OH^{\bullet}]\,[M_i] \qquad (2.10)$$

$[M_i]$: mikrokirletici konsantrasyonu

$[O_3]$: çözünmüş ozon konsanrasyonu

Bu eşitlikte hız sabitleri, içinde ilgilenilen bileşik ve serbest radikal süpürücülerinin bulunduğu distile sudaki ozonun zamanın bir fonksiyonu olarak azalmasının ölçümüyle hesaplanmıştır.

Örneğin parathion için yapılmış bir çalışmada başlangıç oksidasyon kinetiği şu eşitlikle ifade edilmiştir:

$$- d [\text{parathion}] / dt = k [\text{parathion}] [O_3] \quad (2.11)$$

Burada k= 70 $M^{-1}s^{-1}$ olarak belirlenmiştir

Parathionun bozunma ürünü olan paraokson için aynı kinetik eşitlik uygulandığında reaksiyon hız sabiti, k= 50 $M^{-1}s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu da paraoksonun daha yavaş bozunduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.7'de tam karışımlı bir reaktör içinde çözünmüş ozon konsantrasyonunun 0,4 mg/L seviyesinde sabit tutulması durumunda bir mikrokirleticinin %10, %50 ve %90 oranlarında giderilebilmesi için gerekli olan reaksiyon sabitleri verilmiştir. Ozonun direkt etkisi değerlendirilmiş ve ikinci dereceden reaksiyon kinetiği şu formülle ifade edilmiştir:

$$-d [M] / dt = k [M] [O_3] \quad (2.12)$$

Çizelge 2.7. Bir SOP'un O_3'un direkt etkisiyle %10, 50, 90 oranlarında giderimi için gerekli (teorik olarak hesaplanmış) reaksiyon hız sabitleri (Langlais ve ark., 1991)

Bozunma Oranı, %	Temas Süresi 180 s	Temas Süresi 360 s	Temas Süresi 600 s	Temas Süresi 1200 s
10	$7,4\ 10^1$	$3,7\ 10^1$	$2,22\ 10^1$	$1,11\ 10^1$
50	$6,67\ 10^2$	$3,33\ 10^2$	$2,00\ 10^2$	$1,00\ 10^2$
90	$6,00\ 10^3$	$4,39\ 10^3$	$2,63\ 10^3$	$1,32\ 10^3$

2.2.5. Ozonun Su Ortamındaki Kirleticiler Üzerine Etkisi

Ozonlama biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan kirleticilerin sulardan arıtımında, endüstriyel atıksuların oksidasyonunda ve ileri arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Glaze ve ark., 1987; Yu ve Hu, 1994). Ozonun kokuya sebep olan fenolik bileşikleri parçalama kabiliyeti içme suyu arıtımında da en önemli fonksiyonlarından biridir. Fenoller başta petrol, petrokimya sanayi, kömür işletmeleri,

fenolik reçine üretimi olmak üzere birçok sanayinin üretim prosesleri sonucunda atıksuyunda bulunan en yaygın organik kirleticilerdendir. Toksisitelerinin yanı sıra çok küçük konsantrasyonları bile sularda kötü tad ve kokuya sebep olmaktadır. Bu nedenle sulardan giderimleri önemli bir çevre sorunudur. Fenoller kentsel atık sularda eser miktarlardan 1000 µg/L'ye kadar bulunabilmektedir. İçme sularında 1 µg/L konsantrasyonundaki fenoller önemli koku ve tad problemi yaratabilmektedir (Turhan ve Uzman, 2008). Ozonlama organik kirleticilerdeki uzun karbon bağlarını parçalayarak biyolojik olarak oksitlenmesi kolay ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır (Contreras ve ark., 2003). Sobecka ve ark. (2005) ozonlama ile birlikte kullanılan biofiltrasyon sisteminin fenol giderimini %91-100'e çıkardığını tespit etmiştir.

Azot içeren organik bileşiklerin oksidasyonunda ışık kaynağı olarak ozon ve 450 W xenon kısa arc lambası kombinasyonu kullanılan bir çalışmada azotlu bileşiklerin mineralizasyonu yüksek verimle sağlanmıştır (Klare ve ark., 1999). Oluşan ara ürünler amonyak, nitrit, nitrat ve etilamindir. Suda TOC giderimi gerçekleşmiştir.

Farre ve ark. (2004) pentachlorophenol, isoproturon, diuron, alachlor ve atrazin pestisitlerini içeren atıksuyu biyolojik arıtım öncesi ozonlama ve foto-fenton kombinasyonu sistemle mineralize etmişlerdir. Işık kaynağı olarak 6 W siyah ışıklı lamba kullanılmış ve bu yöntemle mineralizasyonu sağlanan organiklerin zararsız son ürünlere dönüşmesi için ikinci basamak olarak biyolojik arıtım gerçekleştirilmiştir. Çalışmada önemli ölçüde TOC giderimi sağlanmış ve oksidasyon sonucu oluşan ara ürünler biyolojik arıtımla giderilmiştir.

Kılıç ve ark. (2007) ozonlama ile birlikte katalizör olarak demir oksit partikülleri kullanarak sudan klorlu organik kirleticilerin giderim verimini araştırmıştır. Klorlu organik kirleticilere model olarak trikloroetilen ve tetrakloroetilen seçilmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen ozonlama işleminde trikloroetilen giderim oranı %95 iken tetrakloroetilen giderim oranı %20 de kalmıştır. Demir oksit ile gerçekleştirilen ozonlama işlemi sonucunda ise trikloroetilenin oksidasyonu hızlanmış tetrakloroetilenin oksidason oranı %84'e ulaşmıştır.

Shen ve ark. (2008) pestisit, boya ve ilaç sanayinde yaygın olarak kullanılan, toksik özelliğe sahip ve biyolojik parçalanmaya karşı dirençli olan p-chloronitrobenzenin (*p*CNB) ozonla oksidasyonu üzerinde çalışmıştır. 1 L hacimli cam tüplerde gerçekleştirilen oksidasyon işleminde 9 g/h' lik ozon üretimi gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH'ı phosphatic asit kullanılarak 2'ye ayarlanmıştır. Çözetideki *p*CNB konsantrasyonu GC ile, oluşan ara

ürünler GC/MS ile, nitrobenzen ve diğer aromatik ara ürünler ise LC/MS ile ve Toplam Organik Karbon (TOC) değeri TOC-V_{CPN} ile tespit edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre ozonlama işleminin başlangıcında *p*CNB konsantrayonu hızla düşmüş ve 20 dakikanın sonunda sudan tamamen giderilmiştir. TOC değeri ise ilk 5 dakikada hızla azalmış, daha sonra azalma hızı yavaşlamış ve 20 dakikanın sonunda TOC değerinin yalnızca %38'i giderilebilmiştir. Bu değerin *p*CNB giderim oranıyla bir tutarlılık göstermeyişinin *p*CNB'nin tamamiyle giderilemediği ve bazı yan ürünlere dönüştüğünün ıspatı olduğu vurgulanmıştır. *p*CNB oksidasonuna paralel olarak ortamda Cl ve NO_3 tespit edilmiştir. Kloro ve nitro grupların yerini OH'ın aldığı belirtilmiştir. LC/MS analizleri sonucunda oluşan ara ürünlerin klorofenoller, nitrofenoller ve nitro-klorofenoller olduğu, GC/MS analizleri sonucunda oluşan ara ürünlerin ise fenol, p-klorofenol, p-nitrofenol, paradioksbenzen, p-benzokuinon, 5-nitro-1,2,3-trihidroksi fenol, okzalik asit, succinic asit, maleic asit olduğu belirlenmiştir.

Shen ve ark. (2008) tarafından gerçekleştirilen çalışmada sıvı fazdaki fenolün mineralizasyonu için oksijen, argon, azot ve ozon gazları ve demir iyonları ve hidrojen peroksit kullanılmıştır. Fenol konsantrasyonu ve oluşan ara ürünler HPLC ve GC/MS sistemleri ile izlenmiştir. Fenolün başlangıçtaki konsantrasyonu 50 mg/L olarak alınmıştır. Başlangıçtaki pH değeri 6.5 ve sıcaklık 15 ^{0}C'dir. Fenol mineralizasyonunda oluşan ara ürünlerin analizi için numuneler 100 mL diklorometan ile ekstrakte edilmiş. Organik ekstrakt N_2 gazı ile konsantre edilmiş ve HP-5 kolonla donatılmış GC/MS sistemi ile analiz gerçekleştirilmiştir. Oksijen, argon, azot gazları ve ozon içeren oksijen gazı elektrik boşalımına maruz bırakılmış ve bubbling yöntemi ile çözeltiye ayrı ayrı verilmiştir. Ozon içeren oksijen gazı ve oksijenin fenol giderim veriminin argon ve azot gazlarından daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu da oksijen gazından oluşan $OH^{\bullet}$ radikalleri, superoksite (O^-_2) bağlanmıştır. Argon gazının elektrik boşalımına maruz bırakıldıktan sonra fenol içeren çözeltide hidroksil radikalleri ve hidrojen atomlarını oluşturduğu ancak ozon veya oksijen atomlarının oluşmadığı vurgulanmıştır. Azot gazının fenolü oksitleme potansiyelinin düşük olması ise azot moleküllerinin parçalanması için daha yüksek elektrik boşalımına ihtiyaç duymasıyla açıklanmıştır. Ozon içeren oksijen gazı, tek başına ozon veya oksijenin kullanılması durumlarından daha yüksek verim sağlamıştır. Reaktöre demir (ferrous) veya hidrojen perokit (H_2O_2) iyonlarının ilave edilmesi ise oksidasyon verimini önemli derecede arttırmıştır.

Pestisitlerle kirlenmiş toprakların arıtımında ozonun kullanılabilirliği üzerine çalışan Pierpiont ve ark. (2003) yaptıkları kolon çalışmasında ozonun anilin ve trifluralin

pestisitlerini oksitleme kapasitesini değerlendirmişlerdir. 200 ml/dak %0.6'lık O_3, nem oranı %5 olan topraktaki anilini çok kısa bir sürede %77-98 gibi yüksek bir oranda gidermiş, oluşan ilk ara ürünler nitrosobenzen ve nitrobenzen olmuştur. Oksidasyonun daha ileri aşamalarında CO_2 oluşumu gözlenmiştir. Trifluralin giderimi ise daha yavaş gerçekleşmiş ve 30 dk. sonunda %70-97 giderim elde edilmiştir. Ozon konsantrasyonunun arttırılması süreyi kısaltmış ve giderim verimini yükseltmiştir.

2.2.6. Su Arıtımında Ozonlama Yan Ürünleri

Ozon, inorganik bromid ile reaksiyona girerek bromat ve hipobromus asit oluşturur. Hipobromus asit doğal organik maddelerle reaksiyona girerek bromoform, monobromoasetik asit, dibromoasetik asit, tribromoasetik asit, siyanojen bromid ve diğer bromlu dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturur. Bromid birçok yüzeysel suda ve yeraltı sularında mevcut olduğundan ozonun dezenfektan veya oksidant olarak kullanılması durumunda bromat oluşumu dikkate alınmalıdır. İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelikte bromat için belirlenen sınır değer 10 µg/L dir (ITASHY, 2005). Bromit konsantrasyonu ve ozon dozajındaki artış bromat oluşumunu arttırmaktadır. Ayrıca yüksek pH değerleri ile ozonlama işlemi de bromat oluşumunu arttıran bir diğer faktördür. Yüksek pH, hidroksil radikalinin de oluşumunu arttırarak bromat oluşumuna neden olmaktadır (Xie, 2004)

Bromat ve diğer bromlu dezenfeksiyon yan ürünlerinin yanı sıra, ozon doğal organik maddelerle de reaksiyona girerek üç tip dezenfeksiyon yan ürünü ve biyolojik olarak indirgenebilir türler oluşturur. Bunlar aldehitler, ketoasitler ve karboksilik asittir. Ozon sadece dezenfektan olarak değil çoğu uygulamada oksidant olarak kullanıldığından bu organik yan ürünler aynı zamanda oksidasyon ürünleri olarak da adlandırılırlar. Formaldehit ve asetaldehit ozonlanmış içme sularında en çok tespit edilen basit aldehitlerdir. Genellikle toplam ketoasit konsantrasyonu toplam aldehit konsantrasyonundan beş-on kat fazladır. Ozonlanmış sularda en çok rastlanan ketoasitler glioksilik asit, piruvik asit ve ketomalonik asittir. Karboksilik asitlerin ozonlanmış sulardaki konsantrasyonları ile ilgili çok az bilgi mevcuttur. Bu gruptan en yaygın olan okzalik asit 100 µg/L seviyelerindedir. Diğer yaygın karboksilik asit türleri ise formik asit ve asetik asittir (Xie, 2004).

Aldehitler dışında diğer organik ürünlerin sağlık riski ile ilgili fazla veri yoktur. Ancak biyolojik olarak parçalanabilen türler asimile olabilir organik karbon seviyesini artırarak dağıtım sisteminde bakterilerin yeniden oluşmasına neden olabilir (Xie, 2004).

Bromat oluşumu pH'ın ve artık ozon miktarının düşürülmesi, amonyak ve H_2O_2 ilavesi ile minimize edilebilir. Ayrıca bromat, oluşumundan sonra granüler aktif karbon, biyolojik aktif karbon veya fenton prosesleri ile sulardan giderilebilir.

2.3. Diğer Araştırmacılar Tarafından Yapılan Çalışmalar

Son yirmi yıldır en yaygın olarak kullanılan pestisitler olan OPP'lerin potansiyel toksik etkisi nedeniyle su ortamlarında tespiti ve giderimi üzerinde çalışmalar artmaktadır. OPP'lerin ileri oksidasyon teknikleri kullanılarak giderimi (Basfar ve ark., 2007; Ku ve ark., 1998), katalitik yöntemlerin sistem verimine etkisi (Evgenidou ve ark., 2007; Kralj ve ark., 2007a), sistem parametrelerinin optimizasyonu ve oksidasyon ürünlerinin toksisitesi (Possamai ve ark., 2007; Kralj ve ark., 2007b) üzerine çalışmalar mevcuttur. OPP'lerin tayini ve oksidasyonu için diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar iki ana başlıkta toplanabilir.

2.3.1. Metot Optimizasyon Çalışmaları

Analitik ölçümlerin gerçekleştirilmesi için öncelikle belirli hacim veya ağırlıktaki katı veya sıvı numunenin matrikse özel ekstraksiyon tekniğiyle ekstrakte edilmesi gerekir. ppb konsantrasyonundaki organofosforlu bileşiklerin analizi için kullanılan US EPA Metot 8141'de (2007) su ortamında bulunan organofosforlu pestisitlerin ekstraksiyonu için sıvı-sıvı ekstraksiyon (US EPA Metot 3510), sürekli sıvı sıvı ekstraksiyon (US EPA Metot 3520), katı faz ekstraksiyonu (US EPA Metot 3535) veya diğer uygun tekniklerin kullanılabileceği belirtilmektedir. OPP'lerin esterleri asidik ve bazik şartlarda hidrolize oldukları için ekstraksiyon işleminin pH 4'ün altında ve pH 8'in üzerinde gerçekleştirilmesi uygun değildir. Cam malzeme üzerindeki sabun kalıntıları bazik pH'a sebep olup OPP'lerin yükseltgenmesine yol açabileceği için özel hassasiyet gerekmektedir (US EPA Metot 3500).

Ekstraksiyon sırasında numuneden gelen diğer maddelerin, hedef bileşiklerden ayrılması amacıyla numune temizleme işlemi yapılır. Matriks girişimleri ve hedef analite bağlı olarak ekstrakta çeşitli temizleme basamakları uygulanabilir. Organofosforlu

bileşiklerin analizi için kullanılan US EPA Metot 8141'de (2007) önerilen temizleme yöntemleri alumina (US EPA Metot 3610), florosil (US EPA Metot 3620), silika jel (US EPA Metot 3630), jel yayılma kromatografisi (US EPA Metot 3640), sülfür giderimi (US EPA Metot 3660) veya diğer uygun tekniklerdir. Numune temizleme basamağı sayesinde, hedef bileşikleri GC analizinden önce farklı fraksiyonlarda toplamak mümkün olabilmektedir.

Çizelge 2.8'de OPP bileşiklerinin analizinde kullanılan ekstraksiyon türü, ekstraksiyonda kullanılan solvent türü ve miktarı, ekstraksiyonda ve numune temizleme aşamasında kullanılan sorbent türü ve miktarı, kantitasyon işlemi ve kazanım yüzdeleri ile ilgili literatür özeti verilmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda (LLE) genellikle 500-1000 mL hacmindeki numune *n*-hekzan veya diklormetan kullanılarak ekstrakte edilmekte ve ardından gerekli durumlarda kurutma amacıyla buharlaştırma işlemi yapılarak son aşamada birkaç mikrolitreye düşürülen numunenin GC analizi gerçekleştirilmektedir. *n*-hekzan apolar pestisitlerin ekstraksiyonu için kullanılırken diklormetan daha geniş polarite aralığındaki bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılabilmekte, ancak aynı zamanda daha fazla matriks girişimleri gerçekleşmektedir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon ve bunu takiben çözücülerin çeşitli şekillerde uzaklaştırılması, örnek hazırlamada en çok kullanılan yöntem olmuştur. Fakat geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamalarının fazla miktarda zehirli çözücü harcanması, çok zaman alması ve yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemler, ekstraksiyon sırasında emülsiyon faz oluşması, gerekli saflığa sahip olmayan ekstraktlar elde edilmesi, çözücülerin yeterince uzaklaştırılamaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlara da neden olabilmektedir (Hoff ve Zoonen, 1999).

Bu sorunları ortadan kaldırmak amacıyla sıvı faz mikro ekstraksiyon (LPME) yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntem analitlerin sulu numune üzerine damlatılan mikrolitre hacmindeki ekstraksiyon solventi ile su matriksi arasındaki dağılımına dayalıdır (Zanjani ve ark., 2008). Katı faz ekstraksiyonda (SPE) ise belli hacimdeki su numunesi fiber kolondaki kartuştan geçirilir. Genellikle C-8 veya C-18 katı fazlar kullanılır. Ancak daha polar bileşikler için XAD ve styrene-divinylbenzene gibi daha hidrofobik sorbentler uygulanmaktadır. SPE fiber kolonlarına alternatif olarak membran ekstraksiyon diskleri kullanılabilmektedir. Bu ekstraksiyon diskleri %90 oranında polimerik veya alkil bağlı silika maddeler içermektedir. SPE disklerin avantajı numunelerin yüksek akış oranları ve daha düşük tıkanma ihtimaliyle uygulanabilmesidir. Ancak desorpsiyon aşamasında daha fazla organik solvente ihtiyaç duyulur (Hoff ve Zoonen, 1999). Katı faz ekstraksiyonda

SPE kartuşlarında meydana gelen tıkanma en önemli problemdir. Öte yandan sıvı-sıvı ekstraksiyona göre daha az zaman alır ve daha az organik solvent kullanılır. Ancak elusyon aşamasında yine toksik organik solvent ihtiyacı vardır. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla 1990'lı yıllarda solvent kullanılmayan katı faz mikro ekstraksiyon yöntemleri (SPME) geliştirilmiştir. Bu yöntemde analitin numuneden ekstraksiyonu ve konsantrasyonu eş zamanlı olarak gerçekleştirilir. Yöntem analitin numune matrisi ile fiber sabit faz arasındaki dağılımına dayalıdır (Nguyen ve ark., 2001). Çeşitli tutucu maddeler (adsorban) küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolonlarına doldurularak pratik bir örnek hazırlama düzeneği tasarlanır. Ancak bu yöntemde de yüksek maliyet ve zamanla performansta azalma gibi bazı dezavantajlar söz konusudur.

Çizelge 2.8. OPP bileşiklerinin analizi için yapılan metot optimizasyon çalışmaları literatür listesi

Bileşik Grubu	Ekstraksiyon Türü	Ekstraksiyon Solvent Türü ve Miktarı	Sorbent Türü ve Miktarı	Elusyon Hacmi	Kantitasyon İşlemi	Geri Kazanım Yüzdesi	Referans
13-OPP[a]	Sıvı-sıvı ekstraksiyon (LLE)	Diklormetan 300 mL	Silika Jel 0.75 g	150 mL	GC/NPD, GC/ECD	95±13	Tse ve ark., 2004
8-OPP[b]	Katı faz ekstraksiyon (SPE)	Etil-asetat 100 µl	RP-C_{18} 100 mg	50 mL	GC/NPD, GC/FID	93,8-104,5	Ballesteros ve Parrado, 2004
2-OPP[c]	Katı faz ekstraksiyon (SPE)	Etil-asetat, aseton 10 mL	Strata-C_{18} 500 mg	300 mL	HPLC/MS/MS	50-107	Baugros ve ark., 2008
3-OPP[d]	Katı faz ekstraksiyon (SPE)	Etil-asetat, aseton asetonitril, metanol 2,3,4 mL	Oktadesilsilan 500 mg	300 mL	GC/NPD	56,9-101,3	Jimenez ve ark., 1997
9-OPP[e]	Sıvı faz mikro ekstraksiyon (LPME)	1-undekanol 10 µL	-	20 mL	GC/FPD	76-114	Zanjani ve ark., 2008
9-OPP[f]	Katı faz mikro ekstraksiyon (SPME)	-	85µm Poliakrilit kaplı fiber 10 mm	1,3 mL	GC/MS	75-104	Nguyen ve ark., 2001

[a]naled, phorate, dimethoate, terbufos, fonofos, diazinon, disulfoton, malathion, chlorpyrifos, parathion, ethion, phosmet, azinphos-methyl
[b]dimethoate, diazinon, fenthion, fenthion sulfokside, malathion, methidathion, parathion-ethyl, parathion-methyl
[c]methamidophos, dimethoate
[d]azinphos methyl, dimethoate, malathion
[e]o,o,o-triethyl phosphorothioate, thionazin, sulphotepp, phorate, dimethoate, disulphoton, parathion-methyl, parathion
[f]dichlorvos, dimethoate, diazinon, malathion, fenobucarb, phosphamidon, fenithrothion, fenthion, parathion-methyl

Tse ve ark. (2004) su, sediment ve balıkta 13 OPP'nin analizi için metot çalışması gerçekleştirmiştir. Su ortamındaki OPP'lerin analizi için LLE yöntemi uygulanmıştır. Bir litre hacmindeki su numunesi ayırma hunisine alınarak OPP bileşikleri eklenmiş, 3 kez 100 mL diklormetan kullanılarak ekstrakte edilmiş, alınan solvent fazlar birleştirilmiş ve sodyum sülfat kullanılarak kurutulmuştur. Ekstraktlar 500 mL'lik balon jojede toplanarak 5 mL izooktan eklenmiş ve rotary evaporator yardımıyla 3 mL'ye konsantre edilmiştir. Azot gazıyla konsantrasyon işlemi tamamlanarak 1 mL'ye düşürülen numunenin kantitasyon işlemi GC/NPD sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Numune temizleme basamağı için farklı miktar ve deaktivasyon yüzdelerinde florosil ve silika jel kullanılmıştır. Florosil silika jel ile karşılaştırıldığında OPP'ler için daha düşük geri kazanım sağlamıştır. 0,75 g, %10 deaktif silika jel diazinon için %99, malathion için %95, chlorpyrifos için %96, parathion için %93 geri kazanım sağlamıştır. Çalışma sonucunda 62 farklı su numunesine spike yapılan OPP'ler ortalama olarak %95±13 oranında geri kazanılmıştır.

Baugros ve ark. (2008) farklı su ortamlarında bulunan OPP'lerin analizini katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve ardından GC/MS analizi ile gerçekleştirmiştir. SPE kolonlarında meydana gelebilecek tıkanmalara karşı su numuneleri basınç altında filtrelenmiştir. 300 mL numune SPE kolonundan ekstrakte edilmiştir. SPE kolonu 5 mL metanol, 5 mL metanol/su (50/50, v/v) ve sonra tekrar su ile şartlanmıştır. Su numunesi 4 mL/dak akış oranıyla kolona yüklenmiştir. Analitler ilk olarak 10 mL aseton ve ardından 10 mL etilasetat ile elue edilmiştir. Eluatlar toplanarak birleştirilmiş ve azot gazıyla 1 mL'ye azatılmıştır. Girişimlerin önlenmesi için ekstrakt 3 mL heptan-aseton (30/70, v/v) ile şartlanmış silika kartuş ile temizlenmiştir. Hedef bileşiklere ait geri kazanım verimi %50-107 aralığında tespit edilmiştir.

2.3.2. Su Ortamında OPP'lerin Ozonla Oksidasyon Çalışmaları

Wu ve ark (2009) OPP grubundan olan diazinon, metil-parathion ve parathionun ozonla oksidasyonunu çalışmıştır. Diazinon yükseltgenme sabitinin nispeten yüksek olması sebebiyle kolayca yükseltgenmiştir. Çözelti pH'sının arttırılması diazinonun yükseltgenmesini hızlandırmıştır, ancak metil-parathion ve parathionun yükseltgenmesini çok az etkilemiştir. Diazinon, metil-parathion ve parathionun yükseltgenme ürünleri sırasıyla diazokson, metil-paraokson ve paraokson olmuştur. Diazokson ozonlamayla 30 dakika içinde tamamen indirgenirken metil-parathion ve parathionun farklı pH'larda farklı miktarlarda biriktiği tespit edilmiştir.

Ku ve ark. (1998) su ortamındaki diazinonun ozonla osidasyonunu farklı pH değerleri, ozon dozajı, gaz basıncı ve sıcaklıklarda çalışmıştır. Ozonlama işlemiyle diazinon, ilk 60 dakika içinde tamamiyle mineralize olmuştur. pH değerleri, sıcaklık ve alkalinitenin mineralizasyonu önemli ölçüde etkilemediği ancak ozon dozajındaki artışın mineralizasyonu arttırdığı tespit edilmiştir. Mineralizasyon işleminin başladığı anda ortamda sülfat iyonlarının arttığı belirlenmiştir. 30 dakikanın sonunda fosfat, karbonat ve nitrat iyonlarında artış gerçekleşmiştir. Bu durum sülfür iyonlarının diazinon molekülünden kolaylıkla ayrılarak sülfat iyonlarına dönüşmesiyle açıklanmıştır.

Wu ve ark. (2007) OPP grubundan olan metil -parathion, parathion, diazinon ve sibermetrinin ozonla oksidasyonu üzerine çalışmıştır. Sebzeler üzerinde yüksek miktarda kalıntıları tespit edilen bu bileşiklerin oksidasyonu için düşük seviyede ozonlanmış su kullanılmış ve bileşik konsantrasyonlarının tespitinde sıvı faz mikro ekstraksiyon (SPME) ile ekstrakte edildikten sonra GC/MS ile analizleri gerçekleştirilmiştir. 1,4 mg/L konsantrasyonundaki ozon, sebzeler üzerindeki bu bileşiklerin %60-99'unu ilk 5 dakika içinde oksitlemiştir. Ozonlu su konsantrasyonu 1,4 mg/L'den 2,0 mg/L'ye çıkarıldığında çalışılan tüm bileşiklerin giderim oranı yükselmiştir. Sıcaklık değeri de 14 ^{o}C'den 24 ^{o}C'ye çıkarıldığında giderim yüzdelerinin önemli ölçüde arttığı tespit edilmiştir. Bu çalışma oganofosforlu pestisitlerin hem su ortamından hem de sebzeler üzerinden gideriminde ozonlamanın etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

Ormad ve ark. (2008) tarafından gerekleştirilen çalışmada, İspanya'daki Ebro Nehri'nde bulunan 44 pestisitin arıtımı için klor ve ozonla oksidasyon, aluminyum sülfat ile kimyasal çöktürme ve AC adsorpsiyon yöntemleri kıyaslanmıştır. Ebro Nehri'nde chlorpyrifos konsantrasyonu 0,52 µg/L, parathion ve parathion methyl konsantasyonu 0,5 µg/L olarak tespit edilmiştir. Klorla oksidasyon işlemi sonucuna çalışılan pestisitlerin %60'ı giderilmiş, bu işlemin ardında uygulanan koagülasyon, flokülasyon, çöktürme işleminin giderim verimini artırdığı tespit edilmiştir. Yöntemin en önemli dezavantajı THM oluşumudur. Ozonla gerçekleştirilen oksidasyon işleminde ise çalışılan pestisitlerin %70'i giderilebilmiştir. Ozonla oksidasyon işleminin ardından gerçekleştirilen koagülasyon, flokülasyon, çöktürme işleminin giderim verimini etkilemediği belirlenmiştir. Öte yandan ozonlama sonrası gerçekleştirilen AC adsorbsiyon işleminde giderim verimi %90'a ulaşmıştır.

Fotofenton ($H_2O_2/Fe^{+3}/UV$) veya TiO_2-fotokatalizin kullanıldığı katalitik yöntemler ozonlamanın verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Evgenidou ve ark. (2007) TiO_2 ve ZnO fotokatalizlerini kullanarak metil parathionun oksidasyonu üzerine çalışmıştır. Metil

parathionun tamamiyle oksitlenmesi için geçen süre, TiO_2 kullanılması durumunda 45 dakika, ZnO kullanılması durumunda 150 dakika olmuştur. Mineralizasyonun boyutunu değerlendirmek için oluşan ara ürünlerin takibi yapılmıştır. Fosfat, sülfat ve nitrat iyonlarının ölçümü mineralizasyon prosesi ile ilgili bilgi vermiştir. Mineralizasyon sırasında sekiz tane ara ürün GC/MS sistemiyle tespit edilmiştir. TiO_2 kullanılması durumunda solusyonun toksisitesi düşerken, ZnO kullanılması toksik ürünlerin oluşmasına neden olmuştur. Evgenidou ve ark. (2007) bir başka çalışmada metil parathionun fotofenton prosesiyle oksidasyonu üzerine çalışmıştır. Demir ve oksidant konsantrasyonları, sıcaklık ve inorganik iyon gibi parametrelerin oksidasyonu önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Fotokatalitik arıtım sırasında oluşan ara ürünler katı faz ekstraksiyon ve GC/MS sistemleriyle tanımlanmıştır. Metil parathion için sekiz muhtemel ara ürün tespit edilmiştir. Fotofenton sisteminin detoksifikasyonu bütünüyle sağlayabildiği belirlenmiştir.

Hewes ve Davidson (1972) yaptıkları çalışmada ortalama 18 ppm başlangıç TOC değerine sahip bir atıksuyun katalitik ozonlamayla TOC giderimi üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmada farklı metal tuzları; Fe(II), Mn(II), Ni(II) ve Co(II) 30-60 ^{0}C ve pH 5-10 arasında kullanılmıştır. Çalışılan şartlarda TOC'nin tamamının giderimi 3 saatten az bir sürede gerçekleşmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal Maddeler

- Aseton, *n*-hekzan, diklormetan (GC için, Merck)
- Diazinon, PESTANAL®, analitik standart (Accustandard Co, USA)
- Malathion, PESTANAL®, analitik standart (Accustandard Co, USA)
- Parathion, PESTANAL®, analitik standart (Accustandard Co, USA)
- Diazokson, PESTANAL®, analitik standart (Accustandard Co, USA)
- Malaokson, PESTANAL®, analitik standart (Accustandard Co, USA)
- Paraokson, PESTANAL®, analitik standart (Accustandard Co, USA)
- Hidrojen Peroksit çözeltisi %35 medical (Merck Co, Germany)
- Titanyum Oksit, 35-65 m^2/g BET, çap 45 mikron (Merck Co, Germany)
- Hidroklorik Asit %37 (Merck Co, Germany)
- Sodyum Hidroksit (Merck Co, Germany)
- Sodyum Sülfat GR ACS ISO (Merck Co, Germany)
- Sodyum Tiosulfat (Merck Co, Germany)
- Helyum (%99,999), azot (%99,998), oksijen (%99,98), hidrojen (%99,998) gazları (Linde)
- Potasyum indigotrisulfonat (Merck Co, Germany)
- Potasyum Iyodür (Merck Co, Germany)
- Fosforik Asit (Merck Co, Germany)
- Sodyum Dihidrojen Fosfat Dihidrat (Merck Co, Germany)
- Dipropyl-p-phenylenediamine (DPD)

3.1.2. Cihazlar ve Aletler

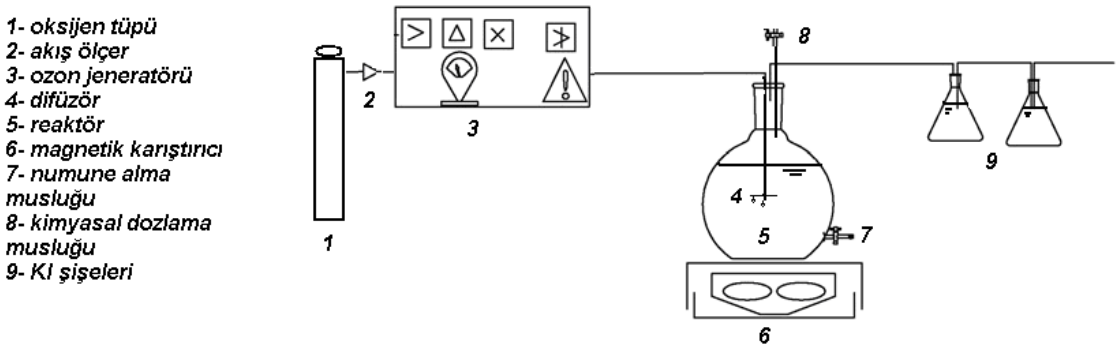
- 7663 B Autosampler ile donatılmış, 5973 seri MS dedektörlerine sahip Agilent 6890 N gaz kromatografisi
- 7663 B Autosampler ile donatılmış, NPD ve μ-ECD dedektörlerine sahip Agilent 6890 N gaz kromatografisi

- HP-5 kapiler kolon (film kalınlığı 0,25 µm, iç çapı 0,35 mm, uzunluk 30 m)
- HP-5MS kapiler kolon (film kalınlığı 0,25 µm, iç çapı 250 µm, uzunluk 30 m)
- Ozon Jeneratörü, 10 g/saat kapasiteli (A to Z Ozone Systems Inc., Louisville)
- 254 nm dalgaboyunda UV lamba (Osaka Co.)
- Ozon reaktörü (özel yapım)
- Spektrofotometre (WTW)
- Rotary evaporator (Buchi R-114)
- Hassas terazi (Scaltec SBC 21)
- pH metre
- Saf su cihazı
- Etüv

3.1.3. Oksidasyon Deney Düzeneği

Ozon ihtiyacını karşılamak amacıyla temin edilen ozon jeneratörü, korona akımı yöntemiyle ozon üretimi gerçekleştirmektedir. Korona akımı; sabit elektrik akımı vererek elektronları hızlandırmak suretiyle kinetik enerji kazandırarak, oksijen molekülündeki oksijen - oksijen çift bağını bozmak, parçalamak esasına dayanır. Bu işlem sonunda açığa çıkan iki oksijen atomu; ozonu oluşturmak üzere diğer oksijen molekülü ile reaksiyona girer. Buna göre 1 kg ozonun meydana gelmesi için 721 kcal'ye ihtiyaç vardır. Tipik bir korona akımlı ozon jeneratörüne uygulanan elektrik enerjisinin sadece %5'i ozon üretiminde harcanır. Ozon gazı ısındığında, hemen oksijene dönüşeceğinden, jeneratörü yüksek derecede ısıdan korumak için etkili bir şekilde soğutmak gereklidir. Ozon reaktöründe yeterli soğutma yapılamadığı zaman üretilen ozonun bir kısmı da o oranda tahrip olacaktır. Kullanılan jeneratörde soğutma işlemi hava ile gerçekleştirilmekte, alet içindeki oksijen modülleri yardımıyla %90-95 saflıkta oksijen üretimi sağlanmaktadır. Jeneratörün ozon üretim kapasitesi 10 g/saat'tir ve 220 V -50 Hz şebeke elektriği ile çalışabilmektedir. Ozon jeneratörünün çalıştığı ortam tozdan arındırılmış ve sürekli hava sirkülasyonu sağlanmıştır.

Ozonlama işleminin gerçekleştirildiği reaktör ozon gazı ve sulu çözeltilerde çözünmüş ozona dayanıklı malzemelerden olan camdan, bağlantı parçaları ve conta malzemeleri teflondan üretilmiştir. Tasarlanan reaktörün şematik gösterimi Şekil 3.1'de, fotoğrafları Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Oksidasyon sisteminin şematik gösterimi

1- Oksijen tüpü %99,98 saflıkta oksijen içermektedir

2- Akış ölçer oksijen tüpünden ozon jeneratörüne aktarılacak oksijen miktarını ayarlamayı sağlamaktadır.

3- Sistemde kullanılan ozon jeneratörü oksijen besleme ile 10 g/saat kapasitede ozon üretebilmektedir. Ozon jeneratörü havadan da ozon üretebilen bir cihazdır.

4- Temas yüzeyinin arttırılması amacıyla kabarcık oluşumunu sağlayacak difüzör sistemi kullanılmıştır. Difüzör ozon gazını taşıyan borunun ucuna takılmış, paslanmaz çelikten veya camdan üretilmiş, 2 mm boşlukları olan bir malzemedir.

5- Ozon temas reaktörü 2 L hacminde cam bir şişedir. Üzerindeki tapa ozon gazına dayanıklı teflondan üretilmiş ve gaz sızıntısı önlenmiştir. Tapa üzerinde üç adet girişten biri ozon gazını reaktöre aktarmak, ikincisi kimyasal madde dozlamaya imkan sağlamak, üçüncüsü ortamda kullanılmayan fazla gazı KI şişelerine taşımak için tasarlanmıştır. Bu borular ozonla reaksiyona girmeyecek inert yapıda teflondan üretilmiştir.

6- Magnetik karıştırıcı ortama verilen ozonun reaktör içerisine karışmasını sağlamaktadır.

7- Numune alma musluğu reaktörden numune almaya imkan sağlamaktadır.

8- Kimyasal dozlama musluğu reaktöre OPP bileşiklerinin eklenmesine imkan sağlamaktadır.

9- KI şişeleri 0,5 L hacminde 2 adet cam erlendir. Şişelerin üzerinde bir adet giriş, bir adet çıkışı olan şilifli cam kapak bulunmaktadır. Şişeler %2 konsantrasyonunda KI çözeltisi ile doldurulmuştur. Bu çözelti reaktörde çözünmeyen artık ozonu tutmak amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Oksidasyon sisteminin fotoğrafları

3.2. Metot

3.2.1. Cam Malzemelerin Kullanımı

Deneylerde kullanılan cam malzemeler ve oksidasyon reaktörü her kullanımdan sonra deterjanlı suyla yıkanmış, musluk suyu ve ardından saf suyla birkaç defa çalkalanarak 4 saat süreyle 150 ^{o}C de kurutulmuştur. Cam malzemeler kurutma işleminden sonra önce aseton sonra *n*-hekzan ile yıkanarak kullanıma kadar temiz bir ortamda saklanmıştır.

3.2.2. Gaz Kromatografi Cihazları Optimum Şartlarının Tespiti

Hedef bileşiklerin gaz kromatoğrafisi ile analizleri için 10 ng/µL konsantrasyonunda diazinon, diazokson, malathion, malaokson ve parathion, paraokson standartları kullanılarak Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometri (GC/MS) ve Nitrojen/Fosfor Dedektörü ile donatılmış Gaz Kromatografi (GC/NPD) sitemlerinin optimum kolon, sıcaklık programı ve taşıyıcı gaz akış hızları belirlenmiştir.

3.2.3. OPP Bileşikleri İçin GC/MS ve GC/NPD Sistemlerine Ait Analitik Parametrelerin Değerlendirilmesi

Kimyasal analizler, analiz yöntemine, analiz edilen matrikse ve matriksin bileşimine, analiz edilecek bileşene, kullanılan cihaz ve kimyasal maddelere ve operatöre bağımlıdır. Tüm bu değişkenlerin analiz sonucuna ve kalitesine etkisinin incelenmesi ve değerlendirilmesi bir zorunluluk olmaktadır. Aksi takdirde ölçüm sonuçları büyük sapmalar gösterebilmektedir. Kimyasal analizlerde bir metodun performansını belirlemek için çeşitli validasyon parametreleri kullanılarak metot değerlendirilmesi yapılmıştır.

Dedeksiyon Limiti (LOD=Limit of Dedection), örnekte ölçülebilen fakat kesin olarak miktarı belirlenemeyen en küçük analit konsantrasyonudur. Analitik ölçümün bir bileşeni bileşiğin sinyali, diğer bileşeni ise sinyali karıştıran gürültüdür. Gürültü, kullanılan metodun kesinliğini, doğruluğunu ve maddenin tayin edilebilme alt sınırını etkilemektedir. Cihazdan kaynaklanan bu sorunu çözmek için sinyal/ gürültü (S/N) oranı kullanılmaktadır. Dedeksiyon limiti genellikle (S/N) oranının üç katı olarak alınır (Na ve ark., 2006).

Kantifikasyon Limiti (LOQ=Limit of Quantitation), uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı saptanabilen en küçük konsantrasyondur. Kantifikasyon Limiti genellikle (S/N) oranının 5, 6, 10 katı olarak alınır (Na ve ark., 2006).

Cihazın dedeksiyon ve kantifikasyon limiti, analizleri gerçekleştirilen bileşiklerin seyreltilmiş standart çözeltilerinin enjeksiyonları sonucunda cihaz fonksiyonları kullanılarak tespit edilmiştir. GC/MS ve GC/NPD sistemlerinde, cihazın optimum çalışma şartları belirlendikten sonra enjekte edilen doğrusal cevap aralığındaki standart çözeltide her bir bileşiğe ait S/N oranları tespit edilmiştir. S/N oranı 3'e karşılık gelen standart çözelti konsantrasyonu cihazın dedeksiyon limitini, S/N oranı 10'a karşılık gelen standart çözelti konsantrasyonu cihazın kantifikasyon limitini tanımlamaktadır.

Doğruluk, ölçülen değer ile gerçek, beklenen veya kabul edilen değer arasındaki uygunluk derecesini gösterir. Doğruluk için kalite kontrol standartları hazırlanır ve bunlarla, modellenen analizin doğruluğu kontrol edilir. Doğruluk kabul kriteri, LOQ için ± %20, diğer tüm kalibrasyon ve kalite kontrol standartları için ±%15 dir (US EPA 8141b).

Kesinlik, aynı şartlar altında, aynı örneğin analizinde elde edilen sonuçların birbirine yakınlığıdır. Kesinlik bir metoda veya cihaza has bir özellik olup kesinliği yüksek olan sonuçların doğruluk değerleri de yüksektir. Kesinlik standart sapma, bağıl standart sapma, varyans, varyasyon katsayısı, yayılma gibi değerlerle hesaplanabileceği gibi bunlardan yararlanılarak hesaplanan tekrarlanabilirlik ve kesinlik ölçüleri ile de tespit edilebilir.

Her bir bileşik için metodun ve analiz işlemlerinin kesinliği, tekrarlanan ölçüm sonuçlarının %RSD (Relatif Standart Sapma) değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. %RSD değerleri *Eşitlik (3.1)* kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%RSD = \frac{SD}{X} \times 100 \tag{3.1}$$

Formüldeki SD standart sapma, X ortalamayı göstermektedir.

Geri Kazanımın tespiti için matriks içindeki analitin ekstraksiyonu ile elde edilen miktarın, saf analitin çözeltisine göre % ne kadar geri kazanıldığının analizlenmesi gerekir. Düşük, orta ve yüksek konsantrasyondaki standart çözeltileri matrikse eklenir, ekstraksiyon işlemi ile geri elde edilir ve bu miktar aynı şartlarda aynı konsantrasyondaki standart çözelti miktarı ile karşılaştırılır.

Çalışmada metodun ekstraksiyon geri kazanımları tüm bileşikler için standart geri kazanımı olarak değerlendirilmiştir. Eklenen standart geri kazanımı verimleri *Eşitlik (3.2)* kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Geri\ kazanm(\%) = \frac{C}{C_0} \times 100 \tag{3.2}$$

Formüldeki C geri kazanılan analit miktarını (µg/L), C_0 eklenen analit miktarını (µg/L) göstermektedir.

Elde edilen sonuçların istatistiksel analizi için varyans analizi yapılmıştır. Varyans analizi bağımlı değişken ile bir veya daha çok bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir.

MS sistemi kullanılmadan önce sistemin performansını kontrol etmek amacıyla perfluorotributylamine ile tune yapılmalıdır. Bu işlem günlük olarak yapılmıştır. Numunelerin analizlerinden önce GC/MS ve GC/NPD sistemlerinin kalibrasyonu, tespit edilen konsantrasyon seviyeleri için eksternal standart yöntemine göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Metot Optimizasyon Çalışmaları

3.2.4.1. Ekstraksiyon

Çalışmada OPP'lerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için optimum şartları sağlayacak ekstraksiyon solvent türü ve miktarı tespit edilmiştir. Optimizasyon çalışması için, öncelikle ekstraksiyon solvent miktarı sabit tutularak farklı solvent türlerinin verimi değerlendirilmiştir. Tespit edilen optimum solvent türü için optimum solvent miktarı belirlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmaları sırasında kullanılan solvent türü ve miktarları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. OPP'lerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için optimize edilen parametreler

Parametre	Uygulanan değerler	
Solvent Türü	*n*-hekzan	diklormetan
Solvent Miktarı	20 mL	10 mL
		20 mL
		20 + 10 mL

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi US EPA Metot 3510'a uygun olarak gerçekleştirilmiştir. İşlem 250 mL'lik hacme sahip ayırma hunisinde yapılmıştır. 10 ng/µL ve 100 ng/µL (metanol içinde) konsantrasyonundaki OPP ve OPP-okson standartları 5,0 µg/L ve 10,0 µg/L konsantrasyonunu sağlayacak şekilde 50 mL saf suya dozlanmış ve 1 dakika süreyle ekstraksiyondan önce çalkalanarak su ile mümkün olduğunca karışması sağlanmıştır. Ekstraksiyon çalışmalarında organik çözücü olarak sırası ile (20 mL) *n*-hekzan ve (10 mL, 20 mL, 20+10 mL) diklormetan denenmiştir. Organik çözücü ilavesinden sonra ayırma hunisi 2 dakika süreyle çalkalanmış ve su ve solvent fazın birbirinden ayrılması beklenmiştir. Ekstraksiyon sonrası toplanan organik faza 5 g Na_2SO_4

ilave edilerek organik faz kurutulmuştur. Ekstraktlar 25 veya 50 mL'lik balon jojede toplanarak rotary evaporator yardımıyla 3 mL'ye konsantre edilmiştir. Azot gazıyla konsantrasyon işlemi tamamlanarak 1 mL'ye konsantre edilen ekstraktın kantitasyon işlemi GC/MS sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca pH 3-6,5 ve 9'da bileşikler için fortifikasyon çalışması yapılarak pH'ın geri kazanım üzerine etkisi araştırılmıştır.

3.2.4.2. Kalite Kontrol Çalışmaları ve Blank Analizleri

OPP'lerin deney şartlarında, oksidasyonun uygulanmadığı durumda kararlılığının tespiti için saf suya OPP standartları ilave edilmiştir. Magnetik karıştırma işlemi uygulanmış ve belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) alınan numunelerde OPP'ler ve OPP-okson'lar kantifiye edilerek oksidasyonun gerçekleştirilmediği şartlarda ana bileşiğin kararlılığı ve ürün oluşumu değerlendirilmiştir.

Analizlerde gerçekleştirilen işlemlerden meydana gelebilecek girişimlerin tespit edilmesi için OPP standartları ilave edilmemiş saf su reaktör içine konarak oksidasyon işlemi yapılmadan sadece karıştırma işlemi yapılmıştır. 10 dak ve 30 dak'da alınan numunelerde OPP'ler ve OPP-okson'lar araştırılmıştır.

Analizlerde oksidasyon işleminden meydana gelebilecek girişimlerin tespit edilmesi için OPP standartları ilave edilmemiş saf su reaktör içine konarak oksidasyon gerçekleştirilmiş ve 10 dak ve 30 dak'da alınan numunelerde OPP'ler ve OPP-okson'lar araştırılmıştır.

3.2.4.3. Ozon Üretim Kapasitesi

Sistemde kullanılan ozon jeneratörü oksijen besleme ile 10 g/saat kapasitede ozon üretebilmektedir. Cihazın havadan da ozon üretebilme özelliği vardır. Ancak havadan ozon üretilmesi durumunda azot oksitler %75'e varan oranda girişim yapmaktadır. Azot oksit KI çözeltisindeki iyodürü serbest iyodine dönüştürmekte ve serbest iyodinden yola çıkılarak ozon konsantrasyonunun ölçümüne de fırsat vermemektedir. Ayrıca cihazın ozon üretiminde sabit bir değere ulaşması 30 dakikadan uzun süre almaktadır. Bu nedenlerle oksijen besleme ile ozon üretimi tercih edilmiştir.

Ozon jeneratörü kalibre bir cihaz olmadığı için verilen oksijen gazının ne kadarının ozona dönüştüğünü analitik yöntemlerle tespit etmek gerekmektedir. Genel olarak ozon jeneratörleri verilen oksijenin maksimum %10'unu ozona dönüştürebilmektedir.

Ozon üretim yüzdesinin hesaplanması:

Ozon potasyum iyodür çözeltisindeki iyodür iyonunu serbest iyodine dönüştürmektedir (Eşitlik 3.3). Serbest iyodin sarı bir renk oluşturur. Serbest iyodinin sodyumtiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu ile ozon konsantrasyonu hesaplanabilir. Bunun için 1 molar sodyumtiyosülfat çözeltisi kullanılmıştır. %2 konsantrasyonundaki KI çözeltilerinde serbest iyodin oluşumundan kaynaklanan renk değişimi Şekil 3.3'te görülmektedir. İki KI şişesinde farklı koyulukta renk oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle titrasyondan önce iki şişedeki KI çözeltileri karıştırılmıştır.

$$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow O_2 + I_2 + 2OH^\bullet \quad (3.3)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{-2} \quad (3.4)$$

Oran: 2 mol $S_2O_3^{-2}$ = 1 mol I_2 = 1 mol O_3

$$V_{O3} = \text{mol} \times \text{molar hacim} \quad (3.5)$$

$$\%\ O_3 = (V_{O3}/V_{O3}+V_{O2}) \times 100 \quad (3.6)$$

$\%\ O_3$: Ozon jeneratörünün ozon üretim yüzdesi

V_{O3}: Ozon gazı hacmi

V_{O2}: Oksijen gazı hacmi



Şekil 3.3. %2 KI çözeltilerinde serbest iyodin oluşumu

3.2.4.4. Ozon Konsantrasyonunun Tespiti

Oksidasyon reaktöründeki suda çözünmüş ozon seviyesinin kontrolü için O_2 gazı akış oranı, cihaz kapasitesi, oksitlenen su hacmi, difüzör tipi ve ozonlama süresi gibi parametreler kontrol edilmiştir. Ozon konsantrasyonunun kontrolü için öncelikle cihaz kapasitesi (5 g/saat, 10 g/saat), O_2 gaz akışı (5 L/dak, 7 L/dak, 10 L/dak) ve difüzör (2 mm delik çaplı cam veya metal difüzör) denenmiştir.

Teorik olarak ozonlama prosesi sırasında tüketilen ozon miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Ormad ve ark., 2008). Ancak pratikte oksidasyonu çalışılan mikrokirleticiler artık ozon konsantrasyonunu etkileyecek miktarlarda bulunmamaktadır.

$$O_{3\ tüketilen} = O_{3\ uygulanan} - O_{3\ g\text{-}tüketilmeyen} - O_{3\ s\text{-}artık} \quad (3.7)$$

$O_{3\ tüketilen}$: Oksidasyon prosesinde tüketilen ozon

$O_{3\ uygulanan}$: Ozon jeneratöründen reaktöre verilen ozon

$O_{3\ g\text{-}tüketilmeyen}$: Reaktörde tüketilmeyip gaz fazında kalan ozon

$O_{3\ s\text{-}artık}$: Reaktördeki su ortamında çözünmüş artık ozon

$O_{3\ g\text{-}t\ddot{u}ketilmeyen}$ ard arda 2 şişe 250 mL %2 KI çözeltisinde toplanmıştır. KI çözeltisindeki $O_{3\ g\text{-}t\ddot{u}ketilmeyen}$ sodyumtiyosülfat titrasyonuyla hesaplanmıştır.

Su ortamındaki çözünmüş ozon ($O_{3\ s\text{-}artık}$) konsantrasyonunun belirlenmesi için Standart Metot 4500-O_3 B: Indigo Kolorimetrik Metot (APHA, 1998) ve Spektrofotometrik Test Kit Metot (00607 Reaktif Test) kullanılmıştır. Indigo Kolorimetrik Metot ile yapılan spektrofotometrik okumalarda %RSD değerleri uygun aralıkta elde edilememiş olduğundan tekrarlanabilirliği yüksek olan Spektrofotometrik Test Kit Metot (00607 Reaktif Test) kullanılmıştır.

Indigo kolorimetrik metot

Bu metot asidik çözeltide ozonun indigoyu (çivit mavisi) hızlı bir şekilde renksizleştirmesi prensibine dayanır (Bader ve Hoigne, 1981). Deneyde indigo stok çözeltisi, indigo belirteci I, indigo belirteci II kullanılır.

İndigo stok çözeltisini hazırlamak için yaklaşık 500 mL saf su ve 1 mL fosforik asit 1 L hacmindeki balon jojeye konur. 770 mg potasyum indigo trisülfonat ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$) karıştırarak eklenir. Saf suyla hacim 1 L'ye tamamlanır. 1/100 oranında seyreltilmiş hali 600 nm dalgaboyunda 0,20±0,01 cm absorbans göstermelidir. Spektrofotometrik okumalarda 10 cm'lik hücre tercih edilmelidir. Stok çözelti karanlıkta saklanması durumunda 4 ay dayanmaktadır.

İndigo belirteci I'i hazırlamak için 1 L hacmindeki balon jojeye 20 mL indigo stok çözeltisi, 10 g sodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) ve 7 mL fosforik asit (H_3PO_4) eklenerek hacmi saf suyla 1 L'ye tamamlanır. Çözeltinin haftalık olarak hazırlanması gerekir.

İndigo belirteci II'yi hazırlamak için indigo belirteci I in hazırlanma prosedürü takip edilir, ancak 20 mL indigo stok çözeltisi yerine 100 mL eklenir. Hazırlanan indigo stok çözeltileri Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Indigo stok çözeltileri

Konsantrasyonun 0,01-0,1 mg O_3/L olması durumunda 10 mL indigo belirteci I iki adet 100 mL hacimli balon jojeye konur. Balon jojelerden biri (blank) saf su ile doldurulur. Diğer balon joje numune ile doldurulur. Numune balon jojeye dökülürken renksiz zonlar elimine edilecek şekilde karıştırılır, ancak gaz kaybı olmamalıdır. Her iki çözeltinin spektrofotometrik absorbansları 600±5 nm de en kısa sürede (en fazla 4 saat) okunmalıdır. Spektrofotometrik okumalarda 10 cm'lik hücre tercih edilir. Ozon konsantrasyonu numune ve şahit absorbans farklarından yararlanılarak Eşitlik 3.8 kullanılarak hesaplanır.

Konsantrasyonun 0.05-0.5 mg O_3/L olması durumunda yukarıdaki prosedür takip edilir, ancak 10 mL indigo belirteci I yerine indigo belirteci II kullanılır. Absorbanslar 4 veya 5 cm lik hücre kullanılarak okunur.

Konsantrasyonun 0.3 mg O_3/L den büyük olması durumunda indigo belirteci II kullanılır, ancak bu seviyedeki yüksek ozon konsantrasyonları için daha küçük numune hacmi kullanılmalıdır.

$$mg\ O_3 / L = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \tag{3.8}$$

ΔA= numune ve blank arasındaki absorbans farkı

b= hücre uzunluğu, cm

V= numune hacmi, mL

f= 0.42 (çevirme faktörü: indigo belirtecinin absorbansından kaynaklanan sabit kayıp)

Spektrofotometrik test kit metot (00607 Reaktif Test)

Metot zayıf asidik ortamda ozonun dipropyl-p-phenylenediamine (DPD) ile reaksiyona girerek fotometrik olarak belirlenebilecek kırmızı renk vermesi prensibine dayanır. Analiz WTW marka hazır test kitleri ile gerçekleştirilmiştir. Prosedüre göre, numune pH'ı kontrol edilerek gerekirse NaOH veya H_2SO_4 ile pH 4-8'e ayarlanır. (Numuneler pH 6-6,5 arasında olması dolayısıyla ozon konsantrasyonunun ölçülmesi esnasında pH ayarlaması yapılmamıştır). 10 mL numune test tüpüne konur. Test kutusunda bulunan O_3-1'den iki damla konarak tüp karıştırılır. Test kutusunda bulunan O_3-2'den bir mikrokaşık eklenir ve katı faz çözünene kadar karıştırılır. Reaksiyonun tamamlanması için 3 dak beklendikten sonra, çözelti gerekli hücreye aktarılır (0,05-4,0 mg/L O_3 için 10 mm hücre). Hücre spektofotometreye yerleştirilerek O_3 konsantrasyonu mg/L olarak okunur.

Farklı zaman aralıklarında reaktörden alınan numunelerdeki ozonun dipropyl-p-phenylenediamine (DPD) ile reaksiyona girerek oluşturduğu kırmızı renk Şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.5. Farklı ozon konsantrasyonundaki numunelerin DPD ile oluşturduğu kırmızı renk

3.2.5. Ozon ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti

Ozonun oksidasyon verimi üzerine etkisini tespit etmek için pH ve ozon konsantrasyonunun etkisi tespit edilmiştir. Çözünmüş ozon konsantrasyonunun ayarlanması için O_2 gazı akış oranı ayarlanmış ve ozon jeneratörünün ürettiği ozon

konsantrasyonunun sabit değere ulaşması için beklendikten sonra OPP standartları ilave edilmiştir. Ozon konsantrasyonu sabit değere ulaştıktan sonra stabil kaldığı tespit edilmiştir. Deneyler laboratuar ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiş, tüm deneylerin aynı şartlarda gerçekleştirilmesi için hassasiyet gösterilmiştir.

3.2.5.1. pH'ın Etkisi

pH'ın ozonla oksidasyon verimine etkisinin tespit edilmesi için öncelikle kalite kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. OPP bileşikleri 1000 ng/µL konsantrasyonundaki OPP stok çözeltilerinden alınarak 1000 mL saf su içerisine eklenmiş ve böylece 200 µg/L konsantrasyonunda çözeltiler elde edilmiştir. Ozonlama sistemi 1,5 mg/L çözünmüş ozon oluşturacak şekilde ayarlanarak ozonla oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) numuneler alınmış ve pH değişimi izlenmiştir.

pH'ın OPP bileşiklerinin kararlılığı üzerine etkisini tespit etmek amacıyla pH değeri 3, 6,5 ve 9 olan sulara, 200 µg/L çözelti konsantrasyonu elde edecek şekilde standartlar eklenmiştir. Çözeltiler oksidasyon işlemi gerçekleştirilmeden magnetik olarak karıştırılmış ve belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 30 dak, 60 dak) alınan numunelerde OPP bileşiklerinin konsantrasyon değişimi izlenmiş, oksidasyon ürünleri araştırılmıştır.

pH'ın oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla 1000 mL hacmindeki saf suyun pH'sı 0,5 Molar HCl ve NaOH kullanılarak 3, 6,5 ve 9'a ayarlanmıştır. OPP bileşikleri 1000 mL saf su içerisine eklenmiş ve böylece 200 µg/L konsantrasyonunda çözeltiler elde edilmiştir. Ozonlama sistemi 1,5 mg/L ozon oluşturacak şekilde ayarlanarak ozonla oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Ozonlama esnasında belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numunelerde OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünleri sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra GC/MS sistemiyle analiz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak reaksiyon kinetikleri belirlenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır.

3.2.5.2. Ozon Konsantrasyonunun Etkisi

Ozon konsantrasyonunun oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla O_2 gazı akış oranı ayarlanmıştır. Böylece reaktördeki çözünmüş O_3 gazı ortalama

1,5±0,3 mg/L, 2±0,3 mg/L ve 2,5±0,3 mg/L konsantrasyonlarında sabitlenmiştir. Suyun pH'ı bir önceki deney basamağında optimum oksidasyon verimini sağlayan pH 9'a ayarlanmıştır. 200 µg/L konsantrasyonundaki çözeltilere ozonlama işlemi uygulanmıştır. Ozonlama esnasında belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numuneler sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak reaksiyon kinetikleri belirlenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır.

3.2.6. O_3/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti

254 nm dalgaboyundaki UV ışığının OPP bileşiklerinin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla iki adet UV lamba (OSAKA Co.) kullanılmıştır. UV lambaları oksidasyon reaktörüne 10 cm mesafede karşılıklı olarak yerleştirilmiş, ışığın çevreye yayılmasının önlenmesi için ahşap bir korumalıkla örtülmüştür. Suyun pH değeri 9'a ayarlanmıştır. 200 µg/L konsantrasyonundaki çözeltiler UV ışığına maruz bırakılmıştır. Belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numuneler sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir.

O_3/UV birleşik sisteminin OPP bileşiklerinin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla 2 mg/L ozon konsantrasyonu ve 254 nm dalgaboyuna sahip 2 adet UV lamba eşzamanlı olarak kullanılmıştır. 200 µg/L konsantrasyonundaki çözeltiler O_3/UV birleşik sistemi kullanılarak oksitlenmiş ve belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numuneler sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak reaksiyon kinetiği belirlenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır. O_3/UV kombine sisteminin fotoğrafı Şekil 3.6'da verilmiştir. Fotoğrafın çekildiği esnada UV korumalığın ön yüzündeki kapak kaldırılmıştır.



Şekil 3.6. O_3/UV kombine sisteminin fotoğrafı

3.2.7. O_3/H_2O_2/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti

O_3/H_2O_2/UV birleşik sisteminin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespiti için 2 mg/L sabit ozon konsantrasyonu ile birlikte üç farklı konsantrasyonda (20 mg/L, 40 mg/L, 100 mg/L) H_2O_2 kullanılmıştır. Çözeltideki ozon konsantrasyonu sabit değere ulaştıktan sonra UV lambaları açılmış ve H_2O_2 eklenmiştir. Hemen arkasından 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP standartları ilave edilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numuneler sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak reaksiyon kinetikleri belirlenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır.

3.2.8. O_3/TiO_2/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti

O_3/TiO_2/UV birleşik sisteminin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespiti için 2 mg/L sabit ozon konsantrasyonu ile birlikte üç farklı konsantrasyonda (0,5 g/L, 1 g/L, 1,5 g/L) TiO_2 kullanılmıştır. 1 L hacmindeki distile suya TiO_2 eklendikten sonra 10 dakika süreyle magnetik olarak karıştırılarak iyi bir dispersiyon sağlanmıştır. Ozon jeneratörü çalıştırılarak çözeltideki ozon konsantrasyonunun 2 mg/L sabit değerine ulaşması için beklenmiştir. Daha sonra UV lambaları açılmış ve 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP standartları ilave edilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 5 dak, 10 dak, 20 dak, 30

dak) reaktörden alınan numuneler santrifüjlenerek çözeltideki TiO_2 uzaklaştırılmıştır. 50 mL hacmindeki numuneler sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak reaksiyon kinetikleri belirlenmiş ve hız sabitleri hesaplanmıştır.

3.2.9. OPP Konsantrasyonunun Etkisi

OPP'lerin başlangıç konsantrasyonlarının oksidasyon verimi üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi için farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanılmıştır. Bunun için OPP bileşikleri 1000 ng/µL konsantrasyonundaki OPP stok çözeltilerinden alınarak 1000 mL saf su içerisine eklenmiş ve böylece 100, 200, 500 µg/L konsantrasyonunda çözeltiler elde edilmiştir.

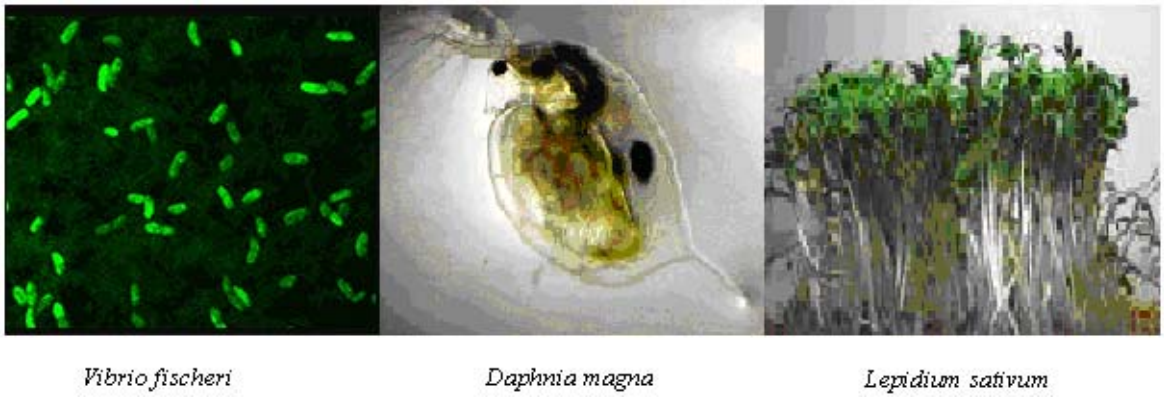
Ozon konsantrasyonu 2 mg/L'de sabit tutulmuştur. OPP bileşiklerini eklendiği saf suyun pH'sı 9'a ayarlanmıştır. O_3/H_2O_2/UV birleşik sistemi 2 mg/L O_3, 40 mg/L H_2O_2 ve 254 nm dalgaboyunda 2 adet UV lamba kullanılarak uygulanmıştır. Oksidasyon esnasında farklı zaman aralıklarında (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numunelerde OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi gerçekleştirilmiştir.

3.2.10. Matriksin Metot Üzerine Etkisi

Su ortamında organik kirleticilerin geniş çeşidi yanı sıra birçok konvansiyonel kirletici, partikül madde ve inorganik kirleticiler mevcuttur. Matriks içerisinde bulunan maddelerin, özellikle de bakteriyolojik faaliyetin organik kirleticilerin oksidasyonu üzerinde etkisi vardır. Matriks içerisinde bulunan maddelerin metot üzerine etkisini değerlendirmek için deneylerin gerçekleştirildiği saf su dışında çeşme suyu, yüzeysel su ve yeraltı suyu kullanılmıştır. Optimize edilmiş oksidasyon şartlarında farklı matriksler için OPP ve OPP-okson bileşiklerinin giderim değerleri hesaplanmıştır.

3.2.11. Toksisite Testleri

OPP ve OPP-okson bileşiklerinin toksisiteleri *Lepidium sativum, Daphnia magna* ve *Vibrio fischeri* toksisite testleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Test organizmalarının resimleri Şekil 3.7'de, toksisite testlerinin genel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Toksisite test organizmaları

Çizelge 3.2. Toksisite testlerinin genel özellikleri

Test	Trofik Seviye	Organizma grubu/ bitkiler	Test türü	Test süresi	Test kriteri	Test prensipleri
Microtox (*Vibrio fischeri*)	Ayrıştırıcı	Bakteri	Akut	30 dak.	Işık şiddetindeki inhibasyon	Luminometre ile ışık salımındaki azalmanın ölçülmesi
Daphtox (*Daphnia magna*)	Birincil Tüketici	Kabuklu	Akut	48 saat	Immobilite Ölüm	Ölü ve sağ organizmaların sayılması
Lepidium sativum	Üretici	Bahçe teresi	Kronik	3 gün	Kök Uzunluğu	Kök uzunluğunun ölçülmesi

***Lepidium sativum* toksisite testi:** Bahçe teresi olarak da bilinen *Lepidium sativum* hızlı büyüyen, ılıman iklimlerde yetişen mevsimlik bir bitkidir. 2 adet 90 mm çapında filtre kağıdı bir petri içine yerleştirilmiş üzerine 5 mL numune hava kabarcığı kalmayacak şekilde eklenmiştir. 25 adet tohum filtre kağıtları üzerine eşit aralıklarla dağıtılmıştır. Deneyde farklı konsantrasyonlar 3 adet ve OPP bileşiklerini içermeyen kontroller 6 adet tekrarla gerçekleştirilmiştir. Petrilerin üzeri kapatılarak 72 saat süreyle inkübasyona bırakılmıştır. 72 saatin sonunda kök uzunlukları ölçülerek kontroller ile kıyaslanmış ve böylece inhibasyon oranları ve EC_{50} değerleri hesaplanmıştır (Devare ve Bahadır, 1994).

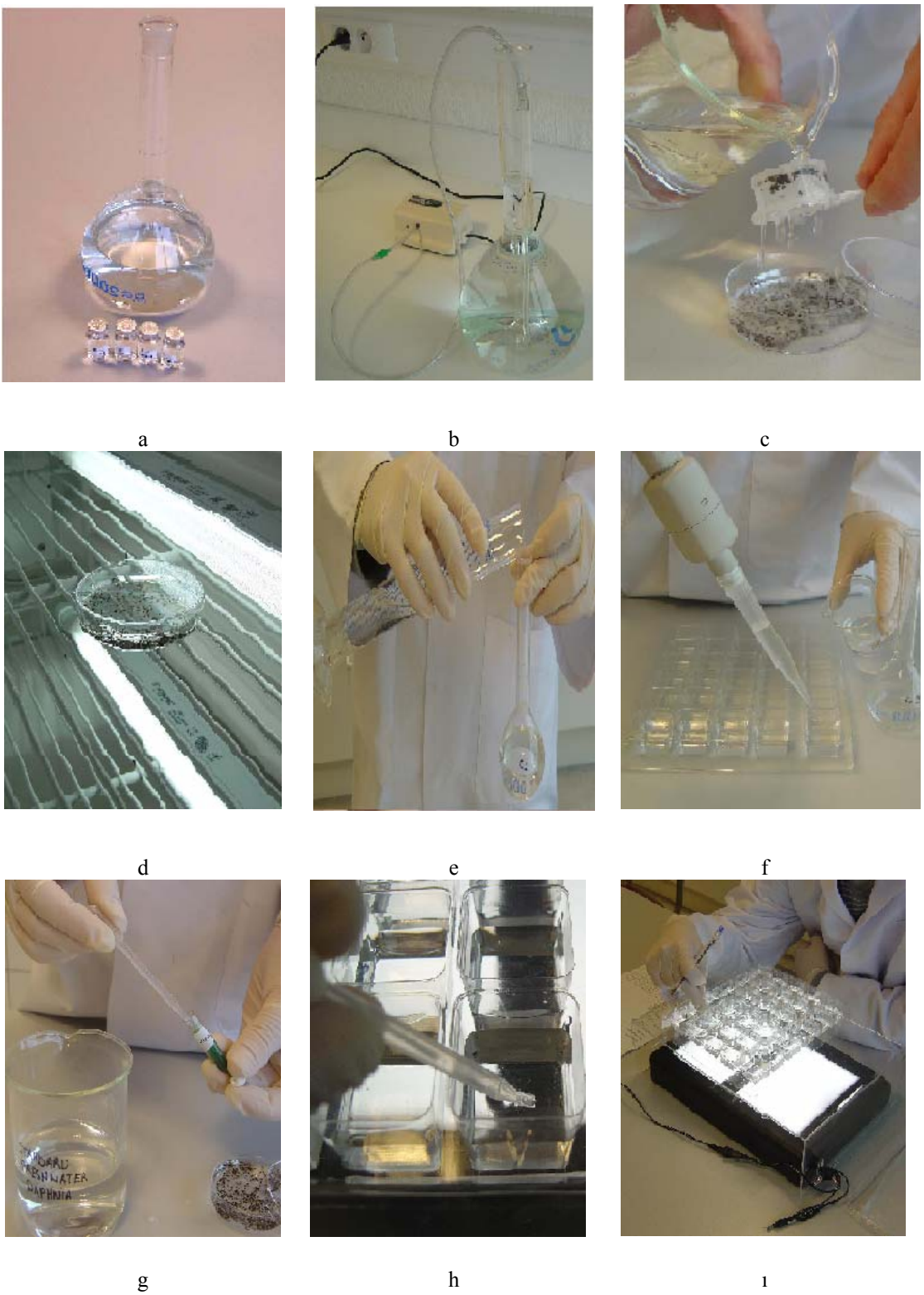
Lepidium sativum toksisite testi resimleri Şekil 3.8'de verilmiştir. Hesaplama prosedürü EK-1'de verilmiştir.



Şekil 3.8. *Lepidium sativum* toksisite testi resimleri

***Daphnia magna* toksisite testi:** Su piresi olarak da bilinen *Daphnia manga,* toksisite testlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. *Daphnia magna* toksisite testi toxkits microbiotest Daphtoxkit F^{TM} standart prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. Standart stok besin çözeltisi test kit içerisinden çıkan tuzlar (CaCl, KCl, $MgSO_4$, $NaHCO_3$) kullanılarak hazırlanmış ve kullanımdan önce 15 dak süreyle havalandırılmıştır. *Daphnia magna* (ephippia) yumurtaları sürekli ışık altında (11.000 lux), 20-22 °C sıcaklıkta 72 saat tutularak larvaların yumurtadan çıkması sağlanmıştır. Test gerçekleştirilmeden 2 saat önce larvalar Spirulina micro-algal ile beslenmiştir. Farklı OPP konsantrasyonları ve kontroller beş tekrarla gerçekleştirilmiştir. Daphnidler test edilen numuneye 48 saat süreyle, 20 ^{o}C sıcaklıkta, karanlık ortamda maruz bırakılmıştır. Sürenin sonunda hareketsiz olan ve ölen Daphnidler sayılarak EC_{50} değerleri hesaplanmıştır. Şekil 3.9'da *Daphnia magna* toksisite testinin uygulama resimleri verilmiştir. Sonuç sayfası EK-2'de verilmiştir.

***Vibrio fischeri* toksisite testi:** *Vibrio fischeri* ışıklı bakteri testi DIN/EN/ISO 11348-2 (ISO, 1998)'e göre gerçekleştirilmiştir. Testte ışık ölçümü için Dr. Lange LUMIStox 300 Işıkölçer (Şekil 3.10) kullanılmıştır. Derin dondurucuda saklanan ışıklı bakteri *Vibrio fischeri* test öncesinde aktive edilmiştir. Bunun için öncelikle 12 mL hacmindeki reaktivasyon solusyonu LUMIStox cihazında 15 C^{0}'de 30 dakika bekletilmiştir. Derin dondurucudan çıkarılan bakteriler 2 dakika süreyle su banyosunda tutularak oda sıcaklığına ulaşması sağlanmıştır. Reaktivasyon solusyonu bakteriler üzerine dökülerek 15 dak süreyle 15 C^{0}'de bekletilmiştir. Böylece bakteriler testte kullanılmak üzere aktive edilmiştir.



Şekil 3.9. *Daphnia magna* toksisite testi resimleri, a: standart besin çözeltisi, b: besin çözeltisinin havalandırılması, c: ephippia'ların freswater ile canlandırılması (hatching), d: larvaların yumurtadan çıkması için inkübasyonu, e: numunelerin besin çözeltisi kullanılarak hazırlanması, f: kontrol ve numunelerin test tabağına aktarılması, g: larvaların beslenmesi, h: daphnidlerin test tabağına aktarılması, ı: hareketsiz ve ölü daphnidlerin sayılması



Şekil 3.10. Dr. Lange LUMIStox 300 Luminometre

Vibrio fischeri bir deniz organizması olduğundan gerekli ozmotik basıncın sağlanması amacıyla toksisite testinin gerçekleştirileceği OPP ve OPP-okson bileşiklerini içeren numunelerin tuz içeriği konsantre tuz çözeltisi ile %2'ye ayarlanmıştır.

Hazırlanan bakterili solusyon bir seri küvete, OPP ve OPP-okson bileşiklerini içeren çözelti bir başka seri küvete aktarılmıştır. Bakterili solusyon içeren her bir küvet üzerine OPP ve OPP-okson bileşiklerini içeren çözelti aktarılmadan önce ışık yayma şiddeti (I_o) ölçülmüştür. Daha sonra bakterili solusyon, bileşikleri içeren çözelti küvetlerine test prosedüründe belirtilen seyreltmeler yapılarak aktarılmıştır.

Toksisite, ışıklı bakterinin 30 dakika süreyle ve 15 ^{o}C'de inkübe edilmesi sonucunda gerçekleşen inhibasyonun ölçülmesiyle tespit edilmiştir. EC_{50} değerleri DIN/EN/ISO 11348-2 kullanılarak hesaplanmıştır. Örnek hesaplama EK-3'te verilmiştir.

Test organizmalarının fizyolojik şartlarının kontrolü amacıyla *Lepidium sativum, Daphnia magna* ve *Vibrio fischeri* toksisite testleri için kalite kontrol testleri potasyum dikromat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Toksisite test sonuçları EC_{50} olarak ifade edilmiştir. EC_{50} değeri test populasyonunun %50'sinin inhibasyonuna/ölümüne neden olan OPP ve OPP-okson bileşiklerinin konsantrasyonudur. EC_{50} olarak tanımlanan data Toksik Birim (TB) olarak da Eşitlik 3.9 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$TB = \left[{}^{1}\!\!\diagup\!\!{}_{EC_{50}} \right] x100 \qquad (3.9)$$

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Tespit Edilen Optimum Kromatografi Şartları

Hedef bileşikler ve ana oksidasyon ürünlerinin GC/MS sistemi ile analizi için 10 ng/µL konsantrasyonunda diazinon, diazokson, malathion, malaokson, parathion ve paraokson standartları kullanılarak belirlenen optimum sıcaklık programı ve diğer optimum şartlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. OPP'ler ve OPP-okson'ların analizi için tespit edilen optimum GC/MS şartları

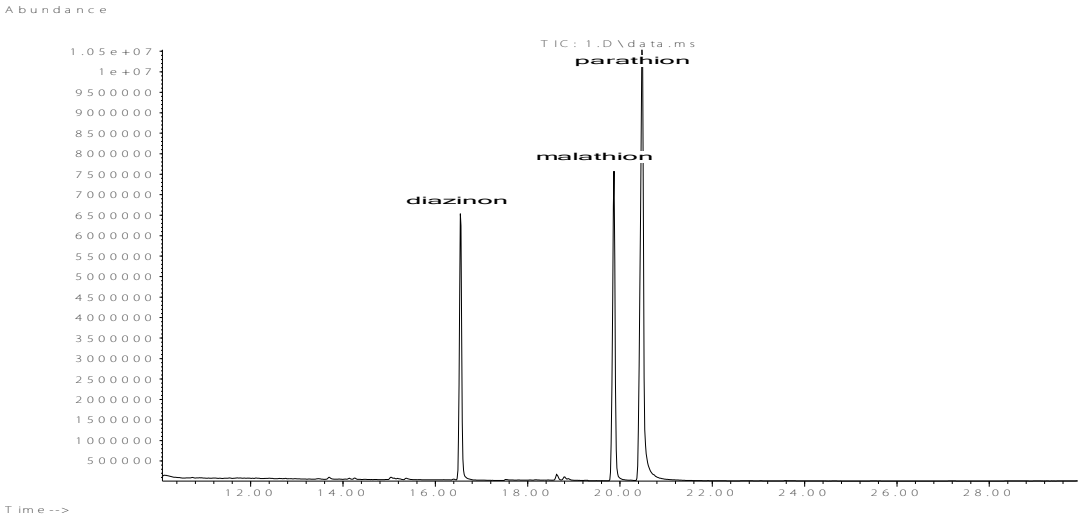
GC	Agilent 6890 N Marka		
Enjektör	HP PTV		
Yöntem	Splitless		
Basınç	17,69 psi		
Purge akış	30,0 mL/dakika		
Purge zamanı	1 dakika		
Toplam akış	35,0 mL/dakika		
Gaz koruma	Açık		
Koruma akışı	20 mL/dakika		
Koruma zamanı	2 dakika		
Gaz	Helyum		
Enjektör			Bekleme
Enjektör rampa	^{0}C/sn	^{0}C	(dakika)
İlk		80	0
Rampa 1	12	350	2
Rampa 2	3,33	80	0
Enjektör liner	Doğrudan bağlantılı, deaktive, 4-mm iç çap, Agilent no G1544-80700		
Fırın			Bekleme
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	(dakika)
İlk		40	4.20
Rampa 1	75	140	2.00
Rampa 2	5.00	200	2.00
Rampa 3	2.00	240	5.00
Rampa 4	5.00	300	5.00
Toplam süre	55.53dak		
Denge zamanı	1 dakika		
Fırın maks. sıcaklık	325 ^{0}C		
Enjektör	Ön		
Çıkış	MSD		
Çıkış basıncı	Vakum		
GC Enjektör			
Enjektör hacmi	2 µL		
Şırınga hacmi	10 µL		
Enjeksiyon hızı	Hızlı		
MSD	Agilent 5973 inert Marka		
Solvent gecikmesi	5 dakika		
EM voltaj	1058.8 V		
Düşük kütle	50 amu		
Yüksek kütle	550 amu		
Başlangıç	0		
Örnek alma	2		
Tune dosyası	Atune.u		
Çalışılan yöntem	SIM		

Kolon olarak 250 µm iç çapında, 0,25 µm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda %5 phenyl methyl siloksan kaplı HP-5MS kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1,9 mL/dakika akış hızında helyum kullanılmıştır. Enjektör, fırın sıcaklık programları ve GC/MS şartları Çizelge 4.1'de görülmektedir.

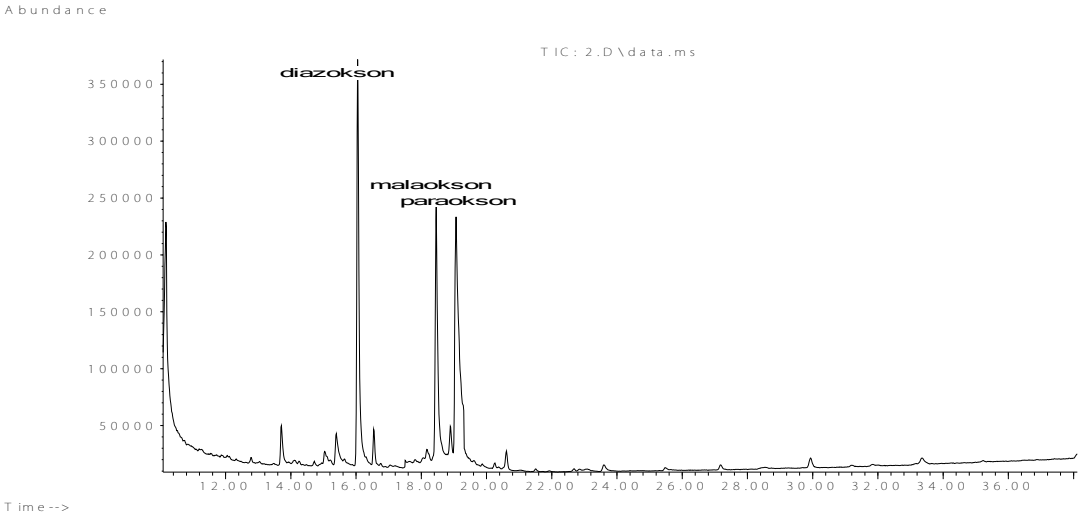
Çizelge 4.2'de OPP ve OPP-okson bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri verilmiştir. Şekil 4.1'de GC/MS sisteminde analiz edilen OPP bileşiklerine, Şekil 4.2'de GC/MS sisteminde analiz edilen OPP-okson bileşiklerine ait standart kromatoğram görülmektedir.

Çizelge 4.2. OPP ve OPP-okson bileşikleri için optimum GC/MS şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri ve m/z değerleri

Bileşik adı	Kolondan çıkış süresi, dak	Ion, m/z değerleri
diazokson	15,92	273,137,151
diazinon	16,44	137,179,152
malaokson	18,31	127,99,55
paraokson	18,80	109,149,81
malathion	19,80	125,173,93
parathion	20,30	291,107,97



Şekil 4.1. Optimize edilmiş şartlarda GC/MS sisteminde analiz edilen OPP bileşiklerine ait standart kromatoğram (10 ng/µL)



Şekil 4.2. Optimize edilmiş şartlarda GC/MS sisteminde analiz edilen OPP-okson bileşiklerine ait standart kromatoğram (10 ng/µL)

GC/NPD sistemi hedef bileşiklerden diazokson, malaokson ve paraoksonun analizine imkan sağlamamaktadır. Hedef bileşiklerin GC/NPD sistemi ile analizleri için 10 ng/µL konsantrasyonunda diazinon, malathion ve parathion standartları kullanılarak belirlenen optimum sıcaklık programı ve diğer optimum şartlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. OPP bileşiklerinin analizleri için tespit edilen optimum GC/NPD şartları

GC		Agilent 6890 N Marka	
Kolon		HP-5 kapiler kolon	
Taşıyıcı gaz (N) akış oranı (mL/dk)		1.0	
Tamamlayıcı gaz (He) akış oranı (mL/dk)		5.0	
Enjektör sıcaklığı (^{0}C)		250	
Enjeksiyon yöntemi		Splitless	
Enjeksiyon hacmi (µL)		1	
NPD dedektör sıcaklığı (^{0}C)		300	
Hidrojen gaz basıncı		20 psi	
Bead sıcaklığı (^{0}C)		50	
Bias voltajı		4	
Fırın			
Fırın rampa	^{0}C/dakika	^{0}C	Bekleme (dak)
İlk		120	3.0
Rampa 1	5	270	10.0
Toplam süre	43 dak		

Kullanılan kolon %5 phenylmethylsiloksan kaplı 320 µm iç çaplı, 0,25 µm film kalınlığında, 30 m uzunluğunda HP-5 kapiler kolondur. Taşıyıcı gaz olarak 1,0 mL/dak helyum, tamamlayıcı gaz olarak ise 5.0 mL/dak azot gazı kullanılmıştır. Çizelge 4.4'te OPP bileşikleri için optimum GC/NPD şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri verilmiştir.

Çizelge 4.4. OPP bileşikleri için optimum GC/NPD şartlarında HP-5 kolonundan çıkış süreleri

Bileşik adı	Kolondan çıkış süresi, dak
diazinon	22,76
malathion	35,35
parathion	36,16

4.2. OPP ve OPP-okson Bileşikleri için GC/MS ve GC/NPD Sistemlerine Ait Analitik Parametreler

Çizelge 4.5'te OPP ve OPP-okson bileşikleri için GC/MS sisteminde, Çizelge 4.6'da OPP'ler için GC/NPD sisteminde elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik ve tekrarlanabilirliğine ait sonuçlar görülmektedir. OPP ve OPP-okson bileşiklerinin GC/MS ve GC/NPD sistemlerinde analizi için LOD ve LOQ değerleri 1 mg/L konsantrasyonundaki standart çözeltinin enjeksiyonu sonucunda elde edilen her bir bileşiğe ait S/N oranı kullanılarak hesaplanmıştır.

100-1000-2000-4000-6000-8000-10000 µg/L konsantrasyonlarında hazırlanan standart çözeltiler için 7 nokta kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve OPP ve OPP-okson bileşiklerinin farklı kosantrasyonlarına karşı doğrusal cevap aralığı değerleri belirlenmiştir.

OPP'lerin GC/MS sisteminde analizi sonucunda lineer aralık konsantrasyonlarında elde edilen uygunluk katsayısı (R^2) değerleri 0,992-0,998 aralığında değişmektedir. OPP-okson bileşiklerinin GC/MS sisteminde analizi sonucunda lineer aralık konsantrasyonlarında elde edilen uygunluk katsayısı değerleri ise 0,905-0,938 aralığında değişmektedir. OPP-okson bileşiklerinin analizinde uygunluk katsayısının nispeten düşük olması bileşiklerin daha polar olması sebebiyle cihazın sinyal değerlerinin düşük olmasıyla açıklanabilir. OPP'lerin GC/NPD sisteminde analizi sonucunda elde edilen uygunluk katsayısı değerleri 0,998-0,999 arasında değişmektedir. GC/NPD sistemi ile daha lineer bir kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

OPP ve OPP-okson bileşikleri için GC/MS ve GC/NPD sistemlerinde tekrarlanabilirlik değerleri 1000 µg/L konsantrasyonundaki standart çözeltinin 6 enjeksiyonu sonucunda elde edilen cevapların %RSD değerleri alınarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.5 ve 4.6'da görüldüğü gibi bu değerler GC/MS sistemi için %5,61-12,28 arasında değişirken GC/NPD sisteminde 0,84-0,98 arasındadır. Bileşiklerin analizi için metodun kabul edilebilirliği bu değerin %20 den küçük olmasıyla sağlanabilir (US EPA 8141b). Her iki sistem ile elde ettiğimiz değerler analizlerimizin kesinliğinin sağlandığını göstermektedir.

GC/MS ve GC/NPD sistemlerinde OPP bileşikleri için elde ettiğimiz analitik parametre sonuçları birbirleriyle karşılaştırıldığında GC/MS sisteminde elde edilen %RSD değerlerinin yüksek olduğu, uygunluk katsayısı değerlerinin iki sistemde birbirine yakın olduğu, GC/MS sisteminde cihaza ait LOD ve LOQ değerlerinin ise ortalama 10 kat daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca GC/MS sistemi hem OPP hem de oksidasyon ürünleri olan OPP-okson bileşikleri için eş zamanlı olarak kantitasyon imkanı sağlamaktadır. Bu nedenle OPP ve OPP-okson bileşiklerinin kantitasyon işlemlerinde GC/MS sistemi kullanılmıştır.

Çizelge 4.5. OPP ve OPP-okson bileşikleri için GC/MS sisteminde elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik ve tekrarlanabilirlik değerleri

Bileşik adı	LOD µg/L	LOQ µg/L	Doğrusal cevap aralığı µg/L	R^2	%RSD
diazinon	8	27	100-10 000	0,998	5,61
malathion	4	13	100-10 000	0,992	5,47
parathion	5	17	100-10 000	0,993	7,32
diazokson	9	31	100-10 000	0,912	7,03
malaokson	6	22	100-10 000	0,938	11,36
paraokson	21	71	100-10 000	0,905	12,28

Çizelge 4.6. OPP bileşikleri için GC/NPD sisteminde elde edilen LOD, LOQ, doğrusal cevap aralığı, lineerlik ve tekrarlanabilirlik değerleri

Bileşik adı	LOD µg/L	LOQ µg/L	Doğrusal cevap aralığı µg/L	R^2	%RSD
diazinon	38	126	100-10 000	0,999	0,97
malathion	40	134	100-10 000	0,999	0,98
parathion	28	96	100-10 000	0,998	0,84

Zamy ve ark. (2004) dört OPP'nin (disulfoton, isofenfos, isazofos, profenofos) fotokimyasal oksidasyonunu çalışmıştır. Çalışmada katı faz ekstraksiyonu yapılmış ve analitler GC/MS sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Isofenfos, disulfoton, isazofos, profenofos bileşikler için ulaşılan dedeksiyon limitleri sırasıyla 3-1,9-0,2 ve 1 µg/L olmuştur.

Tse ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada su ortamındaki 13 OPP'nin analizi için metot çalışması gerçekleştirilmiştir. Doğal su ortamındaki OPP'lerin GC/NPD sistemiyle analizleri için dedeksiyon limitleri diazinon, malathion ve parathion için sırasıyla 0,0035-0,0036-0,0046 µg/L olarak tespit edilmiştir.

Na ve ark. (2006) tarafından Çin'de Meilinangwan Körfezinde içme suyu kaynağı olarak da kullanılan Taihu Gölündeki pestisit kontaminasyonunu değerlendirmek amacıyla yapılan çalışmada OPP'lerin analizi GC/NPD sistemiyle gerçekleştirilmiş, malathion ve parathion için 0,002 µg/L dedeksiyon limitine ulaşılmıştır.

Zanjani ve ark. (2008) tarafından sıvı faz mikro ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilen OPP'lerin analizi GC/FPD sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Methyl parathion ve parathion için elde edilen dedeksiyon limiti 20 µg/L olmuştur. Ballesteros ve Parrado (2004) OPP bileşiklerinin GC ile analizi için NPD dedektör ile FID dedektörü kıyaslamış ve GC/NPD için elde edilen dedeksiyon limiti 0,05-0,13 µg/L arasında değişirken GC/FID sistemi için elde edilen dedeksiyon limiti 4,5-11,7 µg/L olmuştur.

Beltran ve ark. (1998) tarafından katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilen 12-OPP'nin analizi GC/NPD sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Uygulanan metotla ulaşılan dedeksiyon limiti 0,01-0,2 µg/L, uygunluk katsayısı 0,97-0,999 arasında, RSD değeri %15'in altında olmuştur.

Benzer sistemler kullanılmasına rağmen farklı dedeksiyon limitlerinin elde edilmesi cihazlarda bulunan dedektörün hassasiyetine ve kullanılan gazların saflığına bağlı olarak değişmektedir.

OPP-okson bileşiklerinin analizi Kütle Spektrometi (MS) ile donatılmış gaz kromatograf (GC) veya sıvı kromatograf (LC) cihazlarıyla gerçekleştirilebilmektedir. GC/MS sistemi seçicilik, hassasiyet ve tanımlama gibi özelliklerinden dolayı oksidasyon ürünlerinin analizinde tercih edilen yöntem olmuştur. Ancak OPP-okson ürünlerinin polaritesi GC analizinden önce türevlendirme (derivatizasyon) işleminin uygulanmasını gerektirebilmektedir. Bu nedenle LC/MS polar transformasyon ürünlerinin analizi için daha uygun bir yöntemdir.

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada OPP-okson bileşiklerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Türevlendirme işlemi yapılmadan gerçekleştirilen analizlerde ana bileşiklere kıyasla daha düşük sinyal değerlerine ulaşılmasına karşılık analiz imkanı sağlayabilecek analitik parametrelere ulaşılmıştır. Diazokson, malaokson ve paraokson bileşikleri için elde edilen LOD değerleri sırasıyla 0,009- 0,006- 0,021 ng/µL, LOQ değerleri 0,031- 0,022- 0,071 ng/µL'dir. Uygunluk katsayısı 0,905-0,908 arasındadır. Analizlerin tekrarlanabilirliğinin yüksek olması (%RSD<12) sonuçların kesinliğini göstermektedir. Çalışmada ng/µL seviyesindeki konsantrasyonlarda miktar analizi yapılması da türevlendirme yapılmadan sinyal alınabilmesine imkan sağlamıştır.

Tsoutsi ve ark. (2006) zeytinyağından ekstrakte ettikleri malaoksonu türevlendirme işlemi gerçekleştirmeden GC/FID sistemi ile analiz etmiş ve 0,01 mg/kg dedeksiyon limitine ulaşılmıştır.

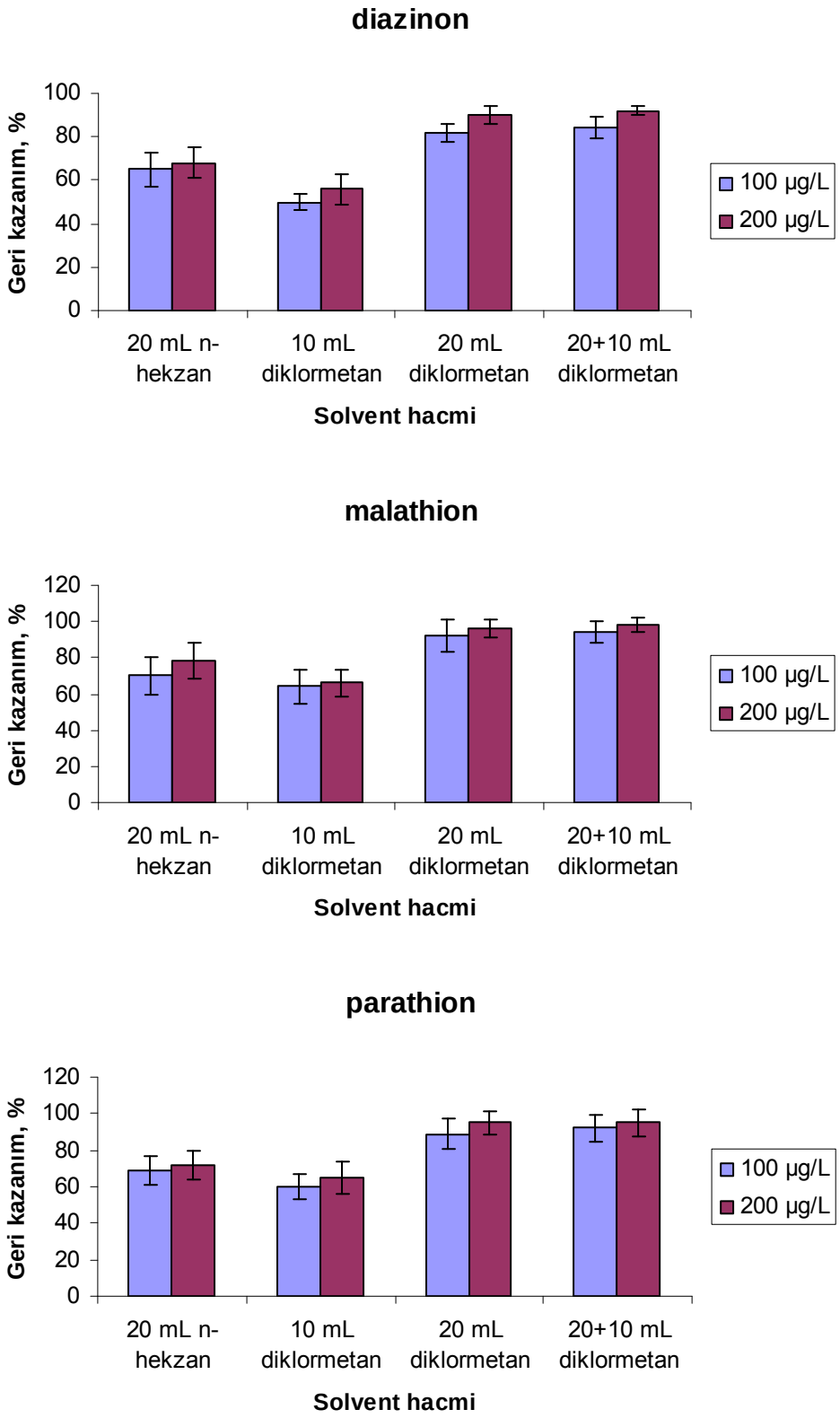
Castillo ve ark. (1997) nehir suyundan ekstrakte ettikleri paraoksonu su-asetonitril, %1 asetik asit kullanarak türevlendirmiş LC/DAD sistemi ile gerçekleştirilen analizlerde 0,05-0,01 µg/L dedeksiyon limitine ulaşılmıştır.

Bavcon ve ark. (2003) malaoksonu toprak ve su örneklerinden etil asetat kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte etmiş ve GC/FID sistemiyle miktar analizini gerçekleştirmiştir. Türevlendirme işlemi yapılmadan gerçekleştirilen analizlerde zayıf polar özelliğe sahip olan HP-5 kolon ve polar olmayan SPB-1 kolon kullanılmıştır. Kullanılan metot %5-15 arasında RSD ile malaokson analizine imkan sağlamıştır.

4.3. Ekstraksiyon Çalışmaları

Ekstraksiyon çalışmalarında OPP ve OPP-okson bileşikleri için 2 farklı konsantrasyonda (100 µg/L, 200 µg/L) fortifikasyon yapılmıştır. Şekil 4.3'te OPP bileşiklerinin, Şekil 4.4'te OPP-okson bileşiklerinin farklı solvent türü ve miktarları ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu için geri kazanım değerleri verilmiştir. OPP ve OPP-okson bileşikleri için elde edilen geri kazanım değerleri Çizelge 4.7'de görülebilir. Deneyler 3 kez tekrarlanmış ve geri kazanım yüzdeleri elde edilen sonuçların ortalaması alınarak verilmiştir.

Deney sonuçlarına göre OPP bileşiklerinin ekstraksiyonunda 20 mL *n*-hekzan %65-78 arasında geri kazanım verimi sağlarken, 20 mL diklormetan kullanılması durumunda bu değer %82-96'ya çıkmıştır. 10 mL hacmindeki diklormetan istenen seviyede geri kazanım



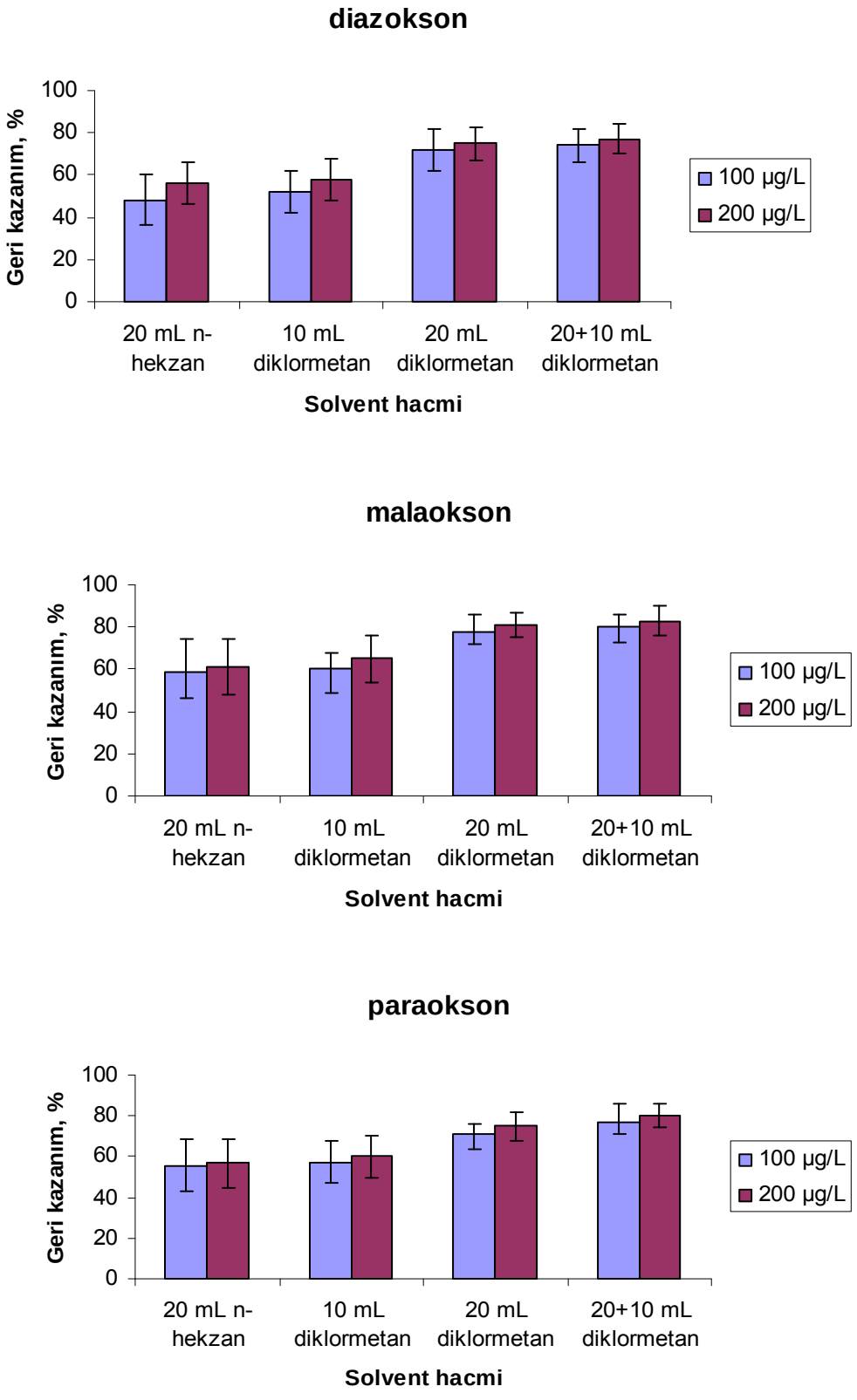
Şekil 4.3. OPP bileşiklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için geri kazanım değerleri (n=3)

verimi sağlamazken (%50-65), 20 mL hacmindeki diklormetan için elde edilen geri kazanım değerleri yüksektir. 20+10 mL diklorometan geri kazanım değerlerini en fazla %3 oranında arttırmıştır. Tse ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada benzer sonuçlar elde

edilmiştir. 13 OPP'nin analizi için gerçekleştirilen çalışmada apolar yapıda olan *n*-hekzan düşük geri kazanım sağlarken diklormetan ile yapılan ekstraksiyon çalışmaları kabul edilebilir aralıkta geri kazanım (%76-102) sağlamıştır. OPP-okson bileşikleri polar bileşikler olduklarından dolayı sudaki çözünürlükleri daha yüksektir. Bu nedenle yapılan tüm deneylerde OPP-okson bileşikleri için sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanım verimi OPP bileşiklerine kıyasla daha düşük seviyededir. Apolar yapıdaki *n*-hekzan apolar pestisitlerin ekstraksiyonu için uygun bir solvent olup polar bileşikler için düşük geri kazanım değerleri sağlamaktadır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi 20 mL hacmindeki *n*-hekzan OPP-okson bileşikleri için %48-61 oranında geri kazanım verimi sağlarken 20 mL hacmindeki diklormetan %71-81 oranında geri kazanım verimi sağlamıştır. 20+10 mL diklorometan geri kazanım değerlerini en fazla %5 oranında arttırmıştır Bu nedenle çalışmada farklı konsantrasyonlarda analit içeren 50 mL hacmindeki numunelerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için 20 mL hacmindeki diklormetan kullanılmıştır.

Optimum ekstraksiyonu sağlamak için yapılan deneyler her bir solvent ve farklı hacim için üç kez tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçların %RSD değerleri Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. 20 mL hacmindeki diklormetan kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre OPP bileşikleri için %RSD<9, OPP-okson bileşikleri için %RSD<15'tir. %RSD<20 olması elde edilen sonuçların doğruluğunu ortaya koymaktadır.

100 µg/L ve 200 µg/L konsantrasyonlarındaki OPP ve OPP-okson bileşiklerinin 20 mL hacmindeki diklormetan kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen sonuçların istatistiksel olarak birbirleri ile karşılaştırılmasında varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. Varyans analizi, farklı konsantrasyonlar için elde edilen ekstraksiyon verimleri arasında anlamlı bir fark olup olmadığını tespit etmeyi sağlamaktadır. Varyans analizinde p katsayısının 0,05'ten küçük olması durumunda faktörler arasında %95 oranında fark olduğu anlaşılır. P katsayısının 0,01'den küçük olması durumunda faktörler arasında %99 fark vardır. 100 µg/L ve 200 µg/L konsantrasyonlarındaki OPP ve OPP-okson bileşiklerinin 20 mL hacmindeki diklormetan kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında hesaplanan p değerleri 0,05'ten büyüktür. Bu nedenle faktörler arasında anlamlı bir fark yoktur.



Şekil 4.4. OPP-okson bileşiklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için geri kazanım değerleri (n=3)

OPP'lerin oksidasyon ürünleri olan OPP-okson bileşiklerinin çeşitli matrikslerden ekstraksiyonu için farklı teknikler kullanılmıştır. Zhao ve Hwang (2009) nehir suyundan

malaokson ve paraokson bileşiklerini hekzan kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte etmiştir. Pentafluorobenzyl bromide (PFBBr) ile derivatizasyon işlemi yapıldıktan sonra miktar analizleri GC/MS sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçların uygunluk katsayısı 0,99'dan yüksektir.

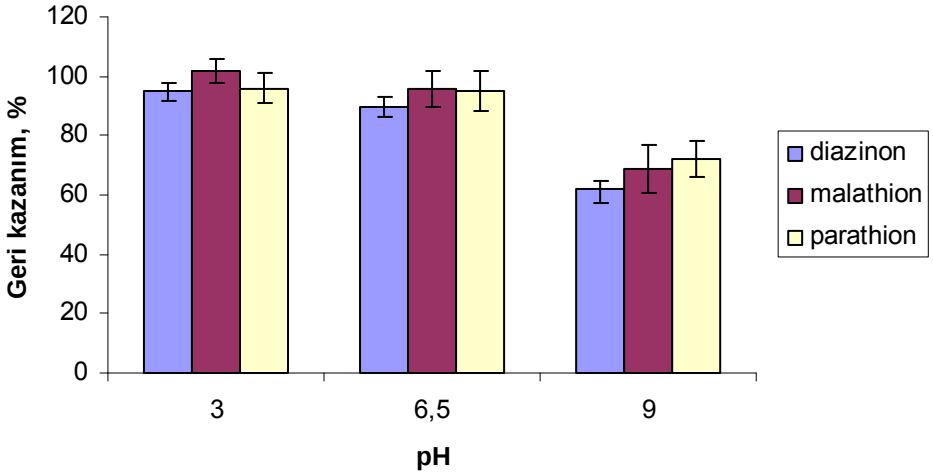
Blasco ve ark. (2004) malaoksonu katı faz mikroekstraksiyon yöntemi kullanarak zeytinyağından ekstrakte etmiş ve LC/MS/MS ile gerçekleştirilen analizlerde %80-106 geri kazanım verimine ulaşılmıştır.

Katı faz ekstraksiyon tekniği su ortamındaki oksidasyon ürünlerinin analizinde en yaygın kullanılan tekniktir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinde apolar yapıda olan solventler (örn. kloroform, hekzan) düşük geri kazanım sağlayabilmektedir. Katı faz ekstraksiyon tekniğinde OASIS kartuşlar hidrofilik ve lipofilik özelliklerinden dolayı en uygun kartuş olarak belirlenirken C-18 kartuşlar polar özellikteki oksidasyon ürünlerinin analizi için uygun bulunmamaktadır (Vidal et al., 2009).

Çizelge 4.7. OPP ve OPP-okson bileşiklerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için geri kazanım değerleri (n=3)

Bileşik		**Geri kazanım %**			
OPP	**Spike Kons.**	*n*-hekzan	diklormetan	diklormetan	diklormetan
		20 mL	10 mL	20 mL	20+10 mL
	100 µg/L	65±8,10	50±4,42	82±3,82	84±5,0
diazinon	200 µg/L	68±7,23	56±6,67	90±4.45	92±2,17
	100 µg/L	70±10,37	64±8,87	92±8,85	94±6,17
malathion	200 µg/L	78±9,78	66±6,89	96±4,98	98±4,09
	100 µg/L	69±8,43	60±6,90	89±7,98	92±6,78
parathion	200 µg/L	72±8,28	65±9,08	95±5,69	95±6,89
Bileşik		**Geri kazanım %**			
OPP-okson	**Spike Kons.**	*n*-hekzan	diklormetan	diklormetan	diklormetan
		20 mL	10 mL	20 mL	20+10 mL
	100 µg/L	48±12,0	52±10,89	80±9,78	81±7,87
diazokson	200 µg/L	56±10,77	58±9,90	87±7,89	89±6,77
	100 µg/L	59±14,96	60±7,90	88±7,90	90±5,98
malaokson	200 µg/L	61±13,50	65±11,34	90±5,90	90±6,56
	100 µg/L	55±13,90	57±10,89	84±4,56	85±8,97
paraokson	200 µg/L	57±12,22	60±9,88	93±6,67	94±5,78

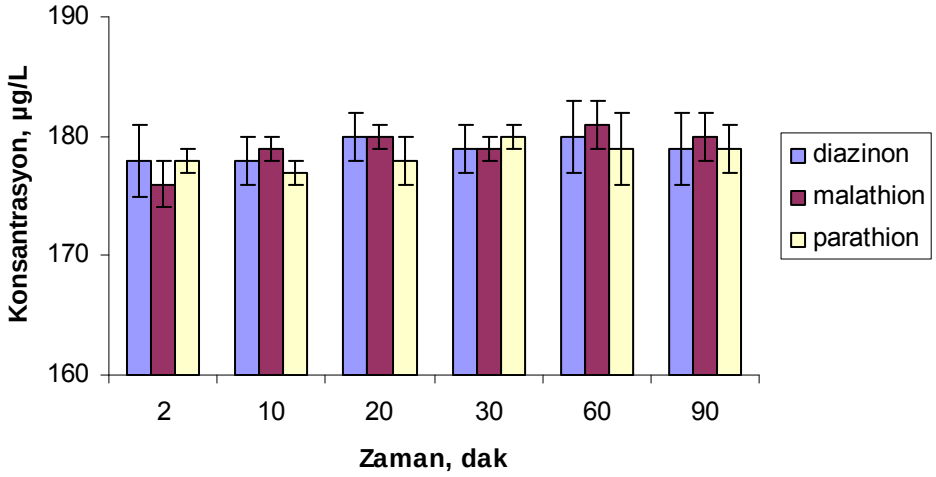
pH'ın geri kazanım verimine etkisinin tespit edilmesi amacıyla pH 3-6,5 ve 9'da 200 µg/L konsantrasyonunda yapılan fortifikasyon çalışmalarının sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Ekstraksiyon işleminde 20 mL diklormetan kullanılmıştır. pH arttıkça geri kazanım değerleri düşmüştür. pH 9'da diazinon ve malathion için elde edilen geri kazanım verimleri %70'in altına düştüğü için pH'ın oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespiti amacıyla yapılan deneylerde pH ayarlaması yapılmıştır.



Şekil 4.5. OPP bileşiklerinin farklı pH'larda geri kazanım değerleri, solvet; 20 mL diklormetan (n=3)

4.4. Kalite Kontrol Çalışmaları ve Blank Analizlerinin Sonuçları

OPP bileşiklerinin deney şartlarında, oksidasyonun uygulanmadığı durumda kararlılığının tespiti için yapılan analizlerin sonucunda OPP ve OPP-okson bileşikleri GC-MS ile kantifiye edilmiştir. Reaktör içine eklenen OPP standartlarının optimize edilmiş ekstraksiyon şartları ile geri kazanım verimi araştırılmıştır. Bu amaçla reaktörde kullanılan su hacmi (1000 mL), OPP konsantrasyonu (200 µg/L) ve karıştırma hızı (200 rpm) sabit tutularak oksidasyon işlemi uygulanmamıştır. Belirli zaman aralıkları (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) ile alınan 50 mL hacmindeki numunelerde bileşiklerin konsantrasyon değişimi izlenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Alınan numunelerde okson ürünleri maksimum 0,01 µg/L seviyesinde tespit edilmiştir. OPP bileşiklerinin konsantrasyonlarının zamanla önemli ölçüde değişmemesi kararlı olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.6. OPP'lerin belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerdeki konsantrasyon değerleri (n=3)

Analizlerde gerçekleştirilen işlemlerden meydana gelebilecek girişimlerin tespit edilmesi için OPP standartları eklenmemiş saf su reaktör içine konarak sadece karıştırma işlemi yapılmış ve oksidasyon gerçekleştirilmemiştir. Belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerde OPP ve OPP-okson bileşikleri araştırılmıştır. Çalışmanın bu basamağında OPP ve OPP-okson bileşikleri tespit edilmemiş ve deney şartlarında herhangi bir girişim olmadığı anlaşılmıştır.

Analizlerde oksidasyon işleminden meydana gelebilecek girişimlerin tespit edilmesi için OPP standartları eklenmemiş saf su reaktör içine konarak oksidasyon gerçekleştirilmiş ve belirli zaman aralıklarıyla alınan numunelerde OPP ve OPP-okson bileşikleri araştırılmıştır. Numunelerde bileşikler tespit edilmemiş, deney şartlarında herhangi bir girişim olmadığı anlaşılmıştır.

4.5. Ozon Üretim Kapasitesi

Ozon jeneratörü kalibre bir cihaz olmadığı için verilen oksijen gazının ne kadarının ozona dönüştüğünü analitik yöntemlerle tespit etmek gerekmektedir. Ozon potasyum iyodür çözeltisindeki iyodür iyonunu serbest iyodine dönüştürmektedir. Serbest iyodin sarı bir renk oluşturur. Serbest iyodinin sodyumtiyosülfat çözeltisi ile titrasyonu ile ozon konsantrasyonu hesaplanmıştır. Bunun için 1 molar sodyumtiyosülfat çözeltisi kullanılmıştır. İki KI şişesinde farklı koyulukta renk oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle titrasyondan önce iki şişedeki KI çözeltileri karıştırılmıştır.

O_2 gazı 10 L/dak akış oranıyla ozon jeneratöründen 1 dakika süreyle geçirilerek %2 KI çözeltisine verilmiştir. Böylece 10 L hacminde $O_2 + O_3$ karışımı KI çözeltisindeki iyodu serbest iyodine dönüştürerek sarı bir renk oluşturmuştur.

1 Molar hacimde hazırlanmış olan sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) kullanılarak sarı renk kaybolana kadar titrasyon gerçekleştirilmiş ve 40 mL sarfiyat kaydedilmiştir. $Na_2S_2O_3$ sarfiyatından yola çıkılarak cihaz ozon üretim kapasitesi %4,48 bulunmuştur.

$$MolNa_2S_2O_3 = \frac{40 \times 1}{1000} = 4 \times 10^{-2} mol$$

$$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow O_2 + I_2 + 2OH^{\bullet} \quad (4.1)$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow 2\,I^- + S_4O_6^{-2} \quad (4.2)$$

Oran: 1 mol I_2= 2 mol $S_2O_3^{2-}$

4 x 10^{-2} mol $S_2O_3^{2-}$= 2 x 10^{-2} mol I_2 = 2 x 10^{-2} mol O_3

Molar V_{O3} = 22,4 L

V_{O3} = mol x molar hacim = 2 x 10^{-2} x 22.4= 0,448

% O_3 = (0,448/10) x 100 = %4,48

4.6. Ozon Konsantrasyonunun Tespiti

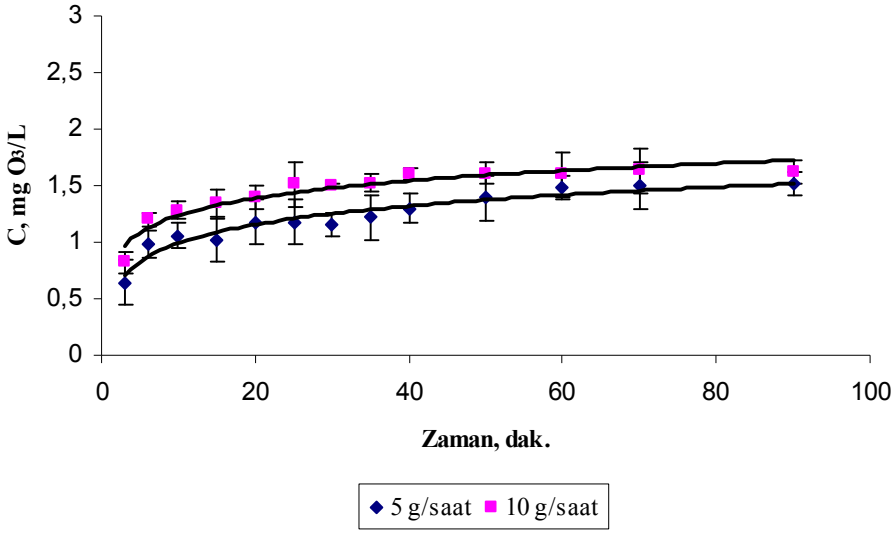
Oksidasyon reaktöründeki çözünmüş ozon konsantrasyonu Indigo Kolorimetrik Metot ve Spektrofotometrik Test Kit Metot ile hesaplanmıştır. Indigo Kolorimetrik Metot kulanılarak elde edilen sonuçların yüksek sapmalar göstermesi (RSD>%20) sebebiyle analizlerde Spektrofotometrik Test Kit Metot tercih edilmiştir.

Indigo Kolorimetrik Metotta kullanılmak üzere hazırlanan rigantlardan indigo stok çözeltisinin 1/100 oranında seyreltilmiş hali spektrofotometrede 600 nm de 0.20 absorbans göstermiştir. Bu değer metotta belirtilen değer olduğundan hazırlanan standardın doğruluğu saptanmıştır. Ancak indigo çözeltileri ile ozonlanmış suyun birleştirilmesinin ardından elde edilen spektrofotometrik okumalar zamanla farklılıklar göstermiştir.

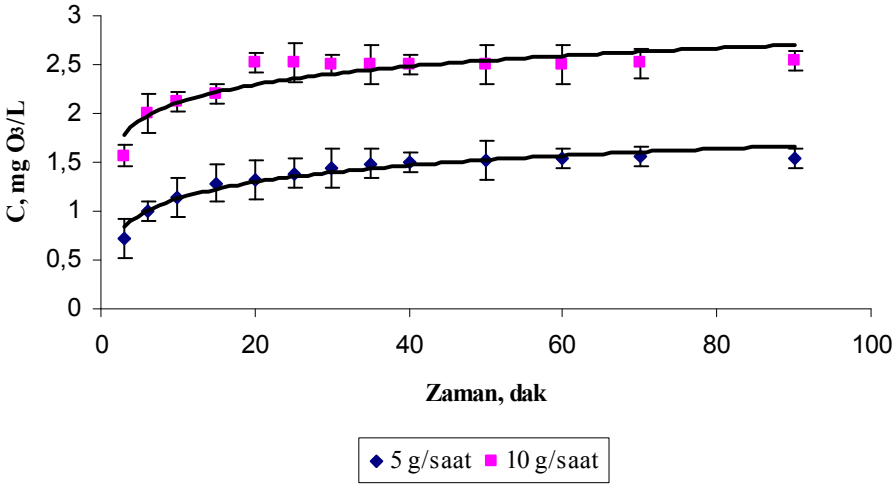
Spektrofotometrik Test Kit Metot ile yapılan ölçümlerde kit rigantları numune üzerine eklendikten sonraki ilk üç dakikalık reaksiyon süresinin tamamlanması beklenmiş

ve yapılan ölçümler zamanla değişim göstermemiştir. Bu metotta numunelerin pH'ı kontrol edilmiş ve numune pH'ları 6-6.5 arasında olması dolayısıyla ayarlama yapılmamıştır.

Oksidasyon reaktöründeki çözünmüş ozon seviyesi ozonlama süresi, cihaz kapasitesi ve gaz akışı ayarlanarak kontrol edilmiştir. Cihaz kapasitesi %50 (5 g/saat) ve %100 (10 g/saat) iken farklı ozonlama süreleri için reaktör içine konan 1000 mL saf sudaki ozon konsantrasyonu değişimi izlenmiştir. Deney sırasında O_2 gazı akış oranı 1,5 ve 6,5 L/dak'dır. Deneyler 3 kez tekrarlanmış ve elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır. 1,5 L/dak O_2 gazı akışı için elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de, 6,5 L/dak O_2 gazı akışı için elde edilen sonuçlar Şekil 4.8'de verilmiştir. Hata çubukları elde edilen sonuçların RSD değerlerini göstermektedir.

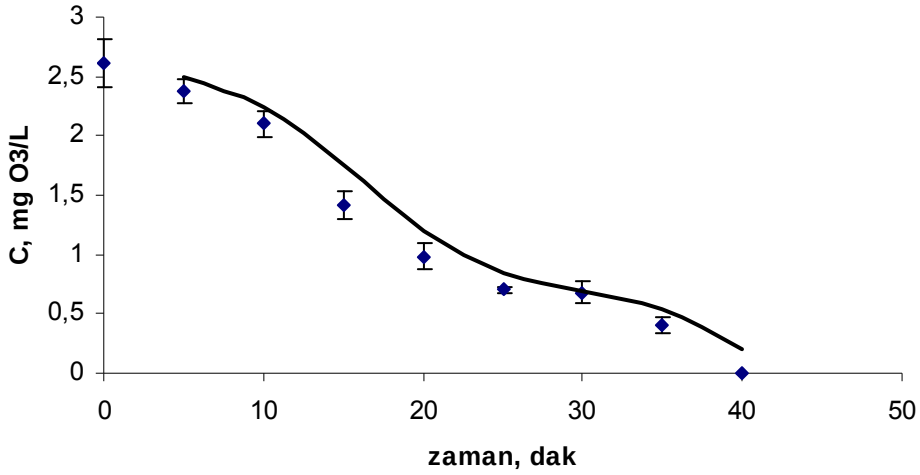


Şekil 4.7. 1,5 L/dak O_2 gazı akışında ozon oluşumu (n=3)



Şekil 4.8. 6,5 L/dak O_2 gazı akışında ozon oluşumu (n=3)

Cihaz kapasitesinin 10 g/saat olduğu deneyde ozon konsantrasyonu 1,41 mg/L iken ozonlama işlemi durdurulmuş ve reaktör içindeki ozon konsantrasyonunun zamanla değişimi izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Deney şartlarında ozonun yarılanma ömrü yaklaşık 18 dakikadır.



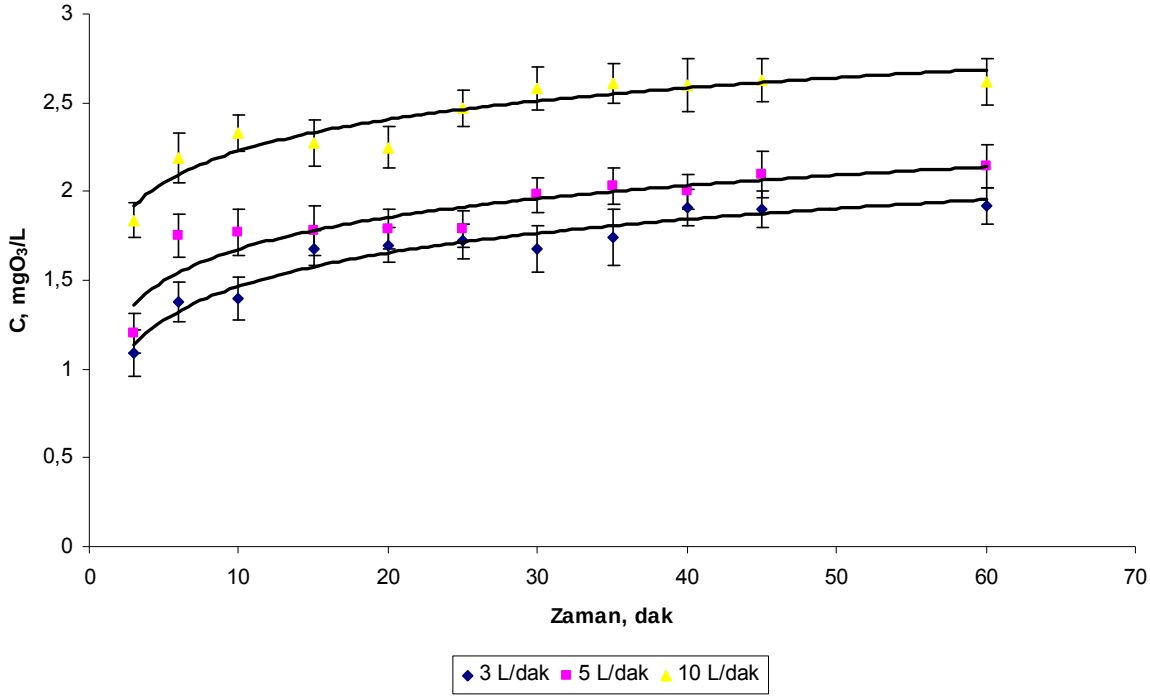
Şekil 4.9. Zamanla ozonun dekompozisyonu

Deney sonuçları değerlendirildiğinde cihazın tam kapasiteyle ve yüksek O_2 gazı akış oranıyla (6,5 L/dak) çalıştırılması durumunda ozon konsantrasyonunun daha kısa sürede sabitlendiği görülmektedir. Bu şartlarda ozon konsantrasyonunda 20 dak'dan sonra önemli bir değişim gerçekleşmemiştir. Ozon jeneratörü düşük kapasiteyle çalışırken arttırılan O_2 gazı akış oranı ozon konsantrasyonunu önemli seviyede arttırmamıştır. Ancak cihaz yüksek kapasiteyle çalışırken artan O_2 gazı akış oranı ozon konsantrasyonunu önemli seviyede arttırmıştır. Bir başka ifadeyle düşük akış oranında cihaz kapasitesindeki değişiklik ozon konsantrasyonunu yüksek akış oranına kıyasla daha az etkilemiştir.

Cihaz kapasitesi 5 g/saat iken O_2 gazı akış oranı 1,5 L/dak veya 6,5 L/dak olması durumunda ozon konsantrasyonu 1,50-1,55 mg/L seviyesinde sabitlenmektedir. Ancak düşük akışta sabit değere 60. dak'dan sonra ulaşılırken yüksek akışta 40. dak'da ozon konsantrasyonu sabitlenmektedir.

Ozonun suya transferinin verimi çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar; difüzyon sistemi, suyun ozon ihtiyacı, sıcaklık, pH ve gaz fazındaki ozon konsantrasyonudur. Cihaz kapasitesinin arttırılması gaz fazındaki ozon konsantrasyonunu arttırarak suda çözünen ozon seviyesini yükseltmektedir. Deneyler laboratuvar ortamında, 25 ^{0}C'de gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çelik difüzörün reaktör içinde OPP bileşiklerinin

kontaminasyonuna sebep olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle her deneyde değiştirilebilecek cam difüzör temin edilerek deneyler tekrarlanmıştır. Cihaz kapasitesi %100 (10 g/saat) ve O_2 gaz akışı 3,0 L/dak, 5,0 L/dak ve 10,0 L/dak iken farklı ozonlama süreleri için reaktör içine konan 1000 mL saf sudaki ozon konsantrasyonu değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. O_2 gazı akış oranına bağlı ozon oluşumu (n=3)

Gözenek çapı daha düşük olan difüzör ilk dakikalarda belirlenen çözünmüş O_3 konsantrasyonunu arttırmış, ancak O_3 konsantrasyonu 10 L/dak akış oranında yine ortalama 2.60 mgO_3/L seviyelerinde sabitlenmiştir. Daha küçük çaplı olan difüzör bu değere daha kısa sürede ulaşmayı sağlamıştır.

Yapılan deneyler sonucunda farklı şartlarda elde edilen O_3 konsantrasyonu tespit edilmiştir. Oksidasyon deneylerinde O_2 gazı akış oranı ve cihaz kapasitesi değiştirilerek reaktördeki O_3 konsantrasyonu değişimi belirlenmiştir. Deneylerin gerçekleştirildiği 90 dakikalık süre içinde ozonun stabil olduğu tespit edilmiştir.

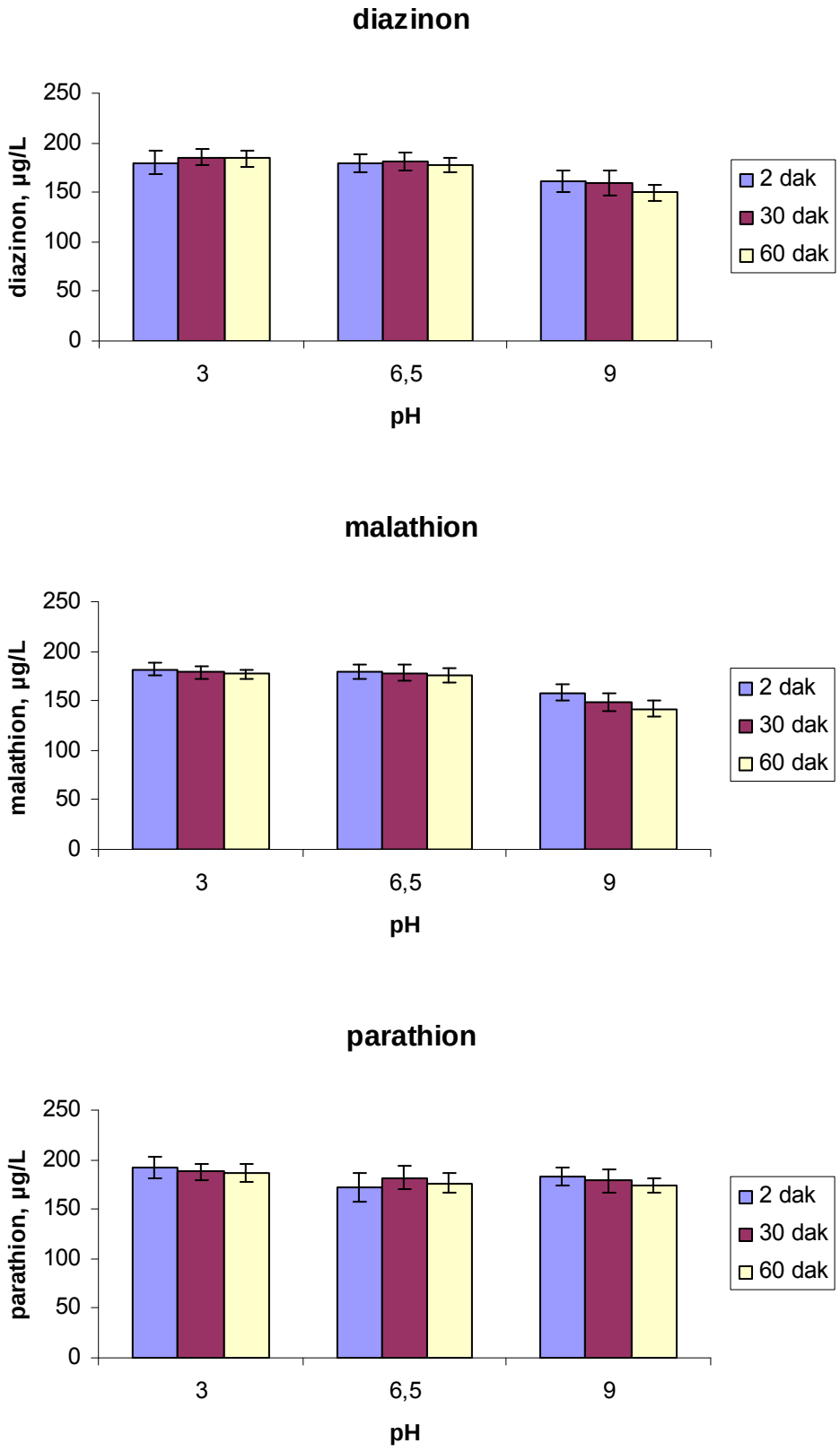
4.7. Ozon İle Oksidasyonda pH'ın Etkisi

Ozon ile oksidasyonda pH'ın etkisinin belirlenmesi için öncelikle kalite kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ozonla oksidasyon işleminin çözelti pH'sını ne yönde

etkilediğinin tespiti için ozonlama sistemi 1,5 mg/L çözünmüş ozon oluşturacak şekilde ayarlanarak ozonla oksidasyon gerçekleştirilmiştir. Belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) numuneler alınmış ve pH değişimi izlenmiştir. Alınan 6 numunede pH değerinin 6-6,5 arasında olduğu tespit edilmiştir. Ozonlama işlemi çözelti pH'sında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Yapılan çalışmalarda yüksek konsantrasyonda kirleticilerin oksidasyonu sonucunda oluşan asidik karakterli oksidasyon ürünlerinin çözelti pH'sını düşürdüğü tespit edilmiştir (Kerç ve ark., 2003). OPP'lerin oksidasyonu sonucunda fosforik asitlerin oluşması beklenebilir. Ancak bizim çalışmamızdaki OPP konsantrasyonu oldukça düşük olduğu için oluşan ürünler çözelti pH'sını değiştirmemiştir.

pH değişiminin bileşiklerin kararlılığını ne yönde etkilediğinin tespiti için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. 1000 mg/L konsantrasyonundaki diazinon, malathion ve parathion standartlarından 200 µL alınarak 1000 mL su içine spike yapılmış ve böylece 200 µg/L konsantrasyonundaki çözelti elde edilmiştir. pH 3-6,5 ve 9'da OPP bileşiklerinin durumu incelenmiştir. pH 9'da pH 6,5 ile kıyaslandığında her üç bileşiğin konsantrasyonunda bir azalma (%12-20) olduğu tespit edilmiştir. Düşük ve yüksek pH değerlerinde bileşiklerin hidrolize olması beklenebilir (EPA Metot 8141). Tüm pH değerlerinde zamanla bileşiklerin konsantrasyonuna kararlı bir etki tespit edilmemiştir. Çalışmada oksidasyon ürünlerinin de tespiti için yapılan analizlerde 0,02-0,06 µg/L konsantrasyonunda malaokson oluşumu tespit edilmiştir. Diazokson veya paraokson oluşumu maksimum 0,01 µg/L konsantrasyonundadır. Deney sonuçlarına göre pH 3-6,5 ve 9'da OPP bileşikleri oksidasyon deneylerinin gerçekleştirileceği süre boyunca (90 dak) deney sonuçlarını etkilemeyecek seviyede kararlıdır.

Pehkonen ve Zhang (2002) katalizör bulunmayan abiyotik şartlarda, ortam sıcaklığı ve nötral pH'ta OPP'lerin hidrolizinin oldukça yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Örneğin pH 6'da steril suda malathionun yarılanma ömrü 18.5 gün, parathionun pH 6.1'de yarılanma ömrü 170 gündür.

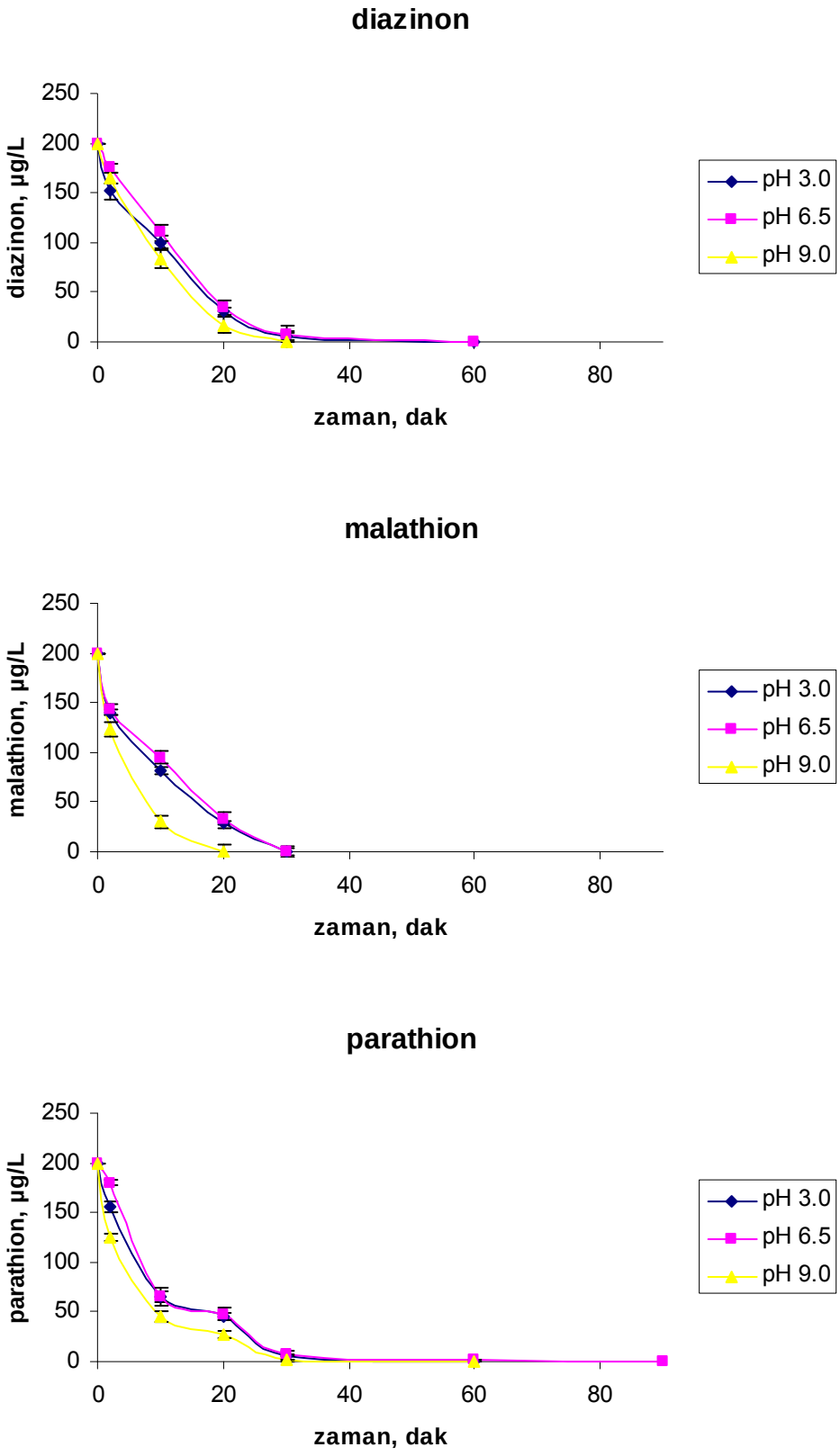


Şekil 4.11. Farklı pH değerlerinin zamanla OPP bileşiklerinin konsantrasyonuna etkisi, C_{opp}: 200 µg/L (n=3)

pH'ın ozonla oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla yapılan deneylerde pH 3-6,5 ve 9'da 200 µg/L konsantrasyonundaki diazinon, malathion ve parathionun konsantrasyon değişimi izlenmiştir. OPP bileşikleri 90 dakikalık deney süresi boyunca 1.5 mg/L konsantrasyonundaki ozona maruz bırakılmıştır. Ayrıca diazokson, malaokson ve paraokson oluşumu izlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneyler sonucunda belirlenen pH etkisi Şekil 4.12'de verilmiştir. Sonuçlar her üç bieşik için de pH 9'da oksidasyon veriminin en yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum yüksek pH değerlerinde ozonun parçalanarak $OH^{\bullet}$ radikallerinin oluşumuyla açıklanabilir. pH 3'te elde edilen oksidasyon verimi pH 6'ya göre daha yüksektir. Organik bileşiklerin ozonla oksidasyonu sırasında alkali şartlar hidroksil radikallerinin oluşumunu arttırması sebebiyle oksidasyon verimini arttırmaktadır, ancak ozonun direkt etkisi asidik şartlarda daha yüksektir (Chen ve ark., 2008). Agustina ve ark. (2005) negatif yüklü bileşiklerin (N, P, O, S), C=C çift bağı olan ve belli fonksiyonel gruplara (örn: OH, CH_3, OCH_3) sahip olan bileşiklerin asidik şartlarda gerçekleşen moleküler ozonun direkt etkisine karşı hassas olduklarını belirtmişlerdir. Yüksek pH değerlerinde ozonun parçalanmasıyla oluşan $OH^{\bullet}$ radikali, ozonun direkt etkisiyle kıyaslandığında, yüksek oksidasyon kapasitesine sahiptir. Ozon uygulamasında oksidasyon verimi, düşük pH şartlarında ozonun direkt etkisiyle, yüksek pH şartlarında ise oluşan $OH^{\bullet}$ radikalinin etkisiyle gerçekleşmektedir.

Oksidasyonu çalışılan üç bileşik birbirleriyle kıyaslandığında parathionun en kararlı bileşik olduğu görülmektedir. Nötral pH şartlarında parathion, deney süresinin sonu olan 90. dakikaya kadar bakiye bırakırken diazinon ve malathion pH 6,5'ta 30 dakikada sıfır bakiye bırakmıştır. pH 9'da diazinon, malathion ve parathion sırasıyla 20., 10. ve 30. dakikalarda sıfır bakiye bırakmıştır. Bileşikler için farklı oksidasyon sürelerine ihtiyaç duyulması dış orbitallerindeki enerji seviyeleriyle açıklanmaktadır (Hu ve ark. 2000).



Şekil 4.12. Farklı pH değerlerinin OPP bileşiklerinin ozonla oksidasyonuna etkisi, C_{O3}=1,5 mg/L, C_{opp}: 200 µg/L (n=3)

Deneylerde elde edilen sonuçların kinetiğinin belirlenmesi amacıyla 0., 1. ve 2. 1. derece reaksiyon kinetikleri çıkarılmıştır. 0., 1. ve 2. derece reaksiyon kinetik denklemleri sırasıyla Eşitlik 4.3, 4.4. ve 4.5'te verilmiştir. Korelasyon katsayısı en yüksek olan grafik reaksiyon kinetiğini belirlemektedir. Kinetik denklemleri reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

$$C_t = C_0 - k' t \quad (4.3)$$

$$\ln C_t = \ln C_0 - k' t \quad (4.4)$$

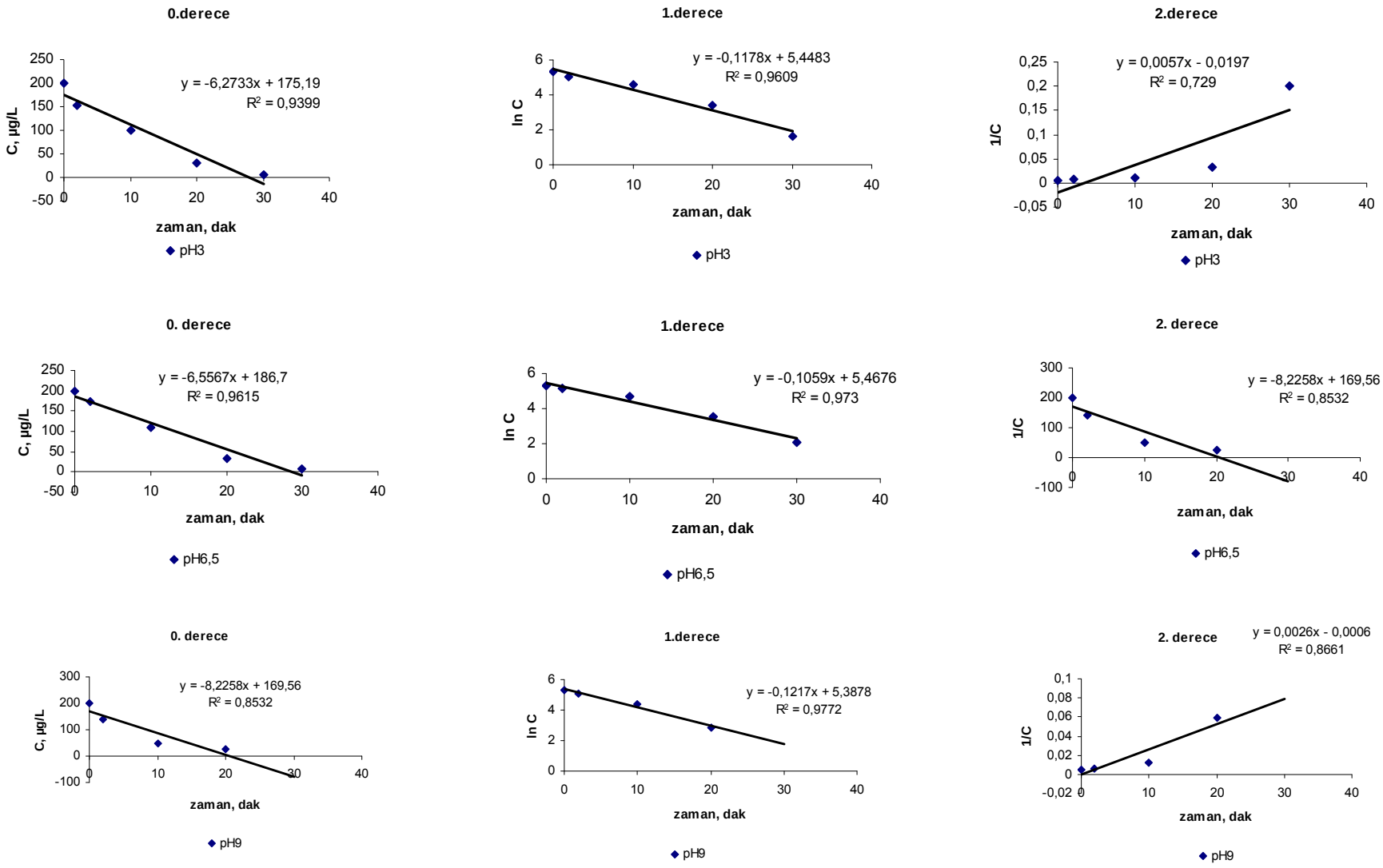
$$1/Ct = 1/C_0 + k' t \quad (4.5)$$

Diazinon, malathion ve parathion için pH 3, pH 6,5 ve pH 9'da çıkarılan reaksiyon kinetikleri sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Reaksiyon kinetikleri incelendiğinde reaksiyonların 1. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu nedenle farklı pH değerlerinde OPP bileşiklerinin ozonla oksidasyon kinetiğinin 1. mertebe reaksiyona uygun olarak gerçekleştiği söylenebilir.

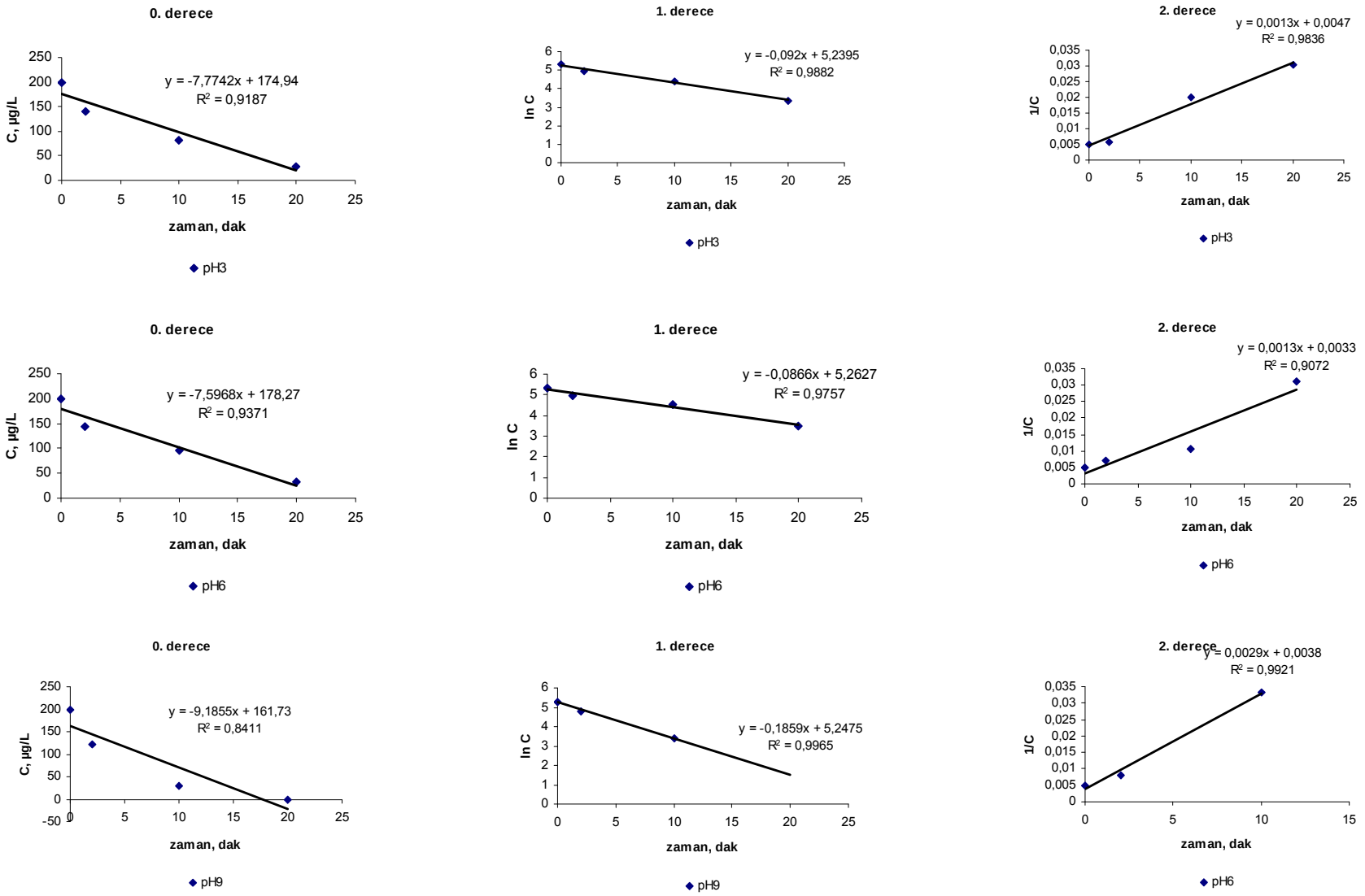
1. derece reaksiyon kinetiğinde elde edilen grafiklerin eğimi reaksiyon hız sabitlerini (k') vermektedir. Diazinon, malathion ve parathion bileşiklerinin pH 3, pH 6,5 ve pH 9'da ozonla oksidasyonu sonucunda belirlenen reaksiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.8'de verilmiştir. Her üç bileşik için de pH 9'daki reaksiyon hız sabiti en yüksektir.

Çizelge 4.8. OPP bileşiklerinin farklı çözelti pH'ında ozonla oksidasyonu sonucunda belirlenen reaksiyon hız sabitleri, C_{O3}=1,5 mg/L, C_{opp}: 200 µg/L (n=3)

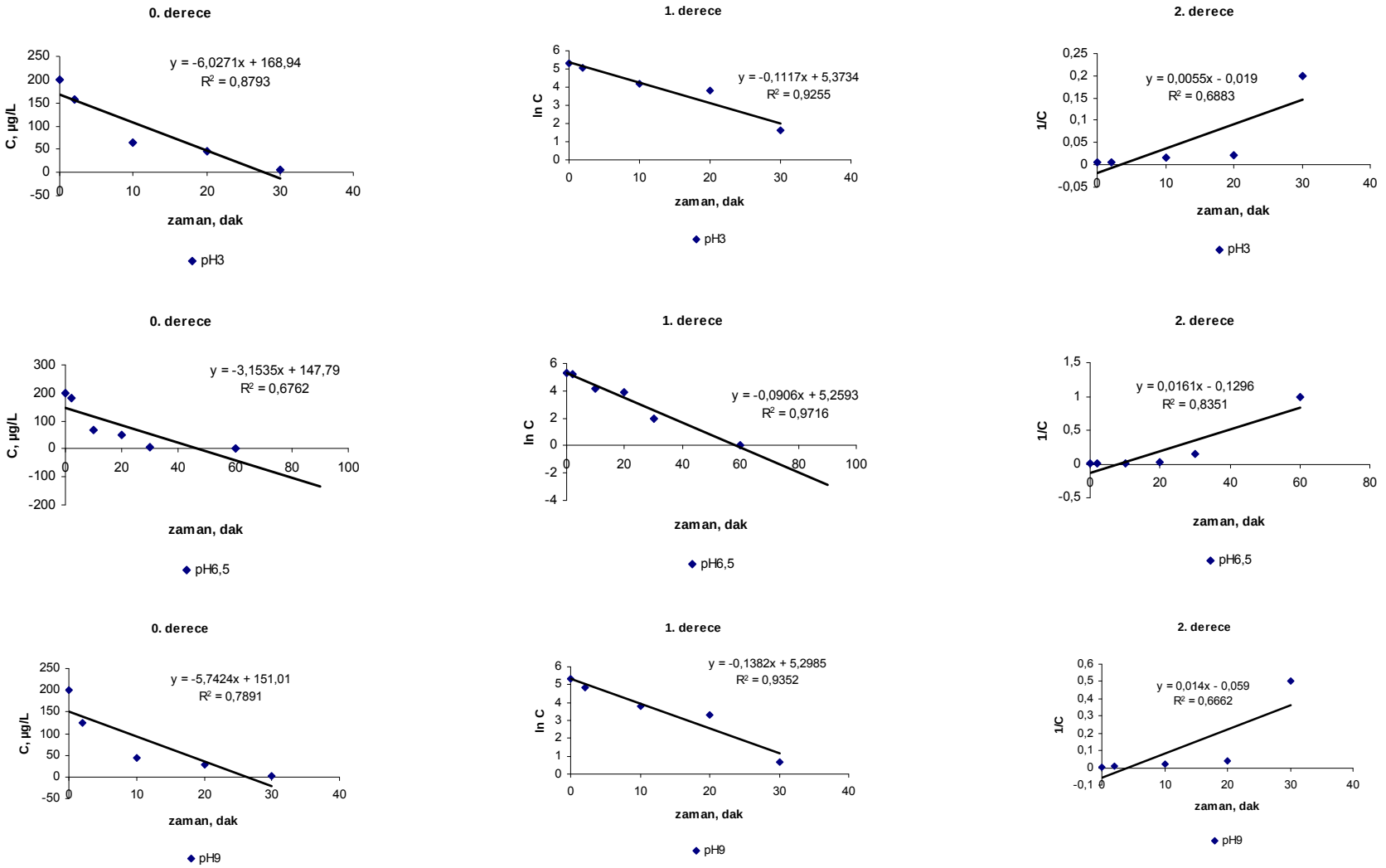
Bileşik	pH	Reaksiyon hız sabiti (k') dak^{-1}	Korelasyon katsayısı (R)	Reaksiyon kinetiği
diazinon	3	0,11	0,96	1. derece
	6,5	0,10	0,97	1. derece
	9	0,12	0,97	1. derece
malathion	3	0,09	0,98	1. derece
	6,5	0,08	0,97	1. derece
	9	0,18	0,99	1. derece
parathion	3	0,11	0,92	1. derece
	6,5	0,09	0,97	1. derece
	9	0,13	0,93	1. derece
1. mertebe reaksiyon kinetik denklemi: $\ln (C/C_0) = -kt$				



Şekil 4.13. Diazinonun farklı pH değerlerinde ozonla oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, C_{O3}=1,5 mg/L, C_{opp}: 200 µg/L (n=3)



Şekil 4.14. Malathionun farklı pH değerlerinde ozonla oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, C_{O3}=1,5 mg/L, C_{opp}: 200 µg/L (n=3)



Şekil 4.15. Parathionun farklı pH değerlerinde ozonla oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, C_{O3}=1,5 mg/L, C_{opp}: 200 µg/L (n=3)

Wu ve ark., (2009) diazinon ve parathionun ozonla oksidasyonunu 1^{o} reaksiyon kinetiğiyle açıklamışlardır. Diazinonun pH 3,5'taki $k^{'}$ değeri 0,17 dak^{-1}, pH 8'deki $k^{'}$ değeri 0,33 dak^{-1}, parathionun pH 3,5'ta k' değer, 0,09 dak^{-1}, pH 8,0'de $k^{'}$ değeri 0,09 dak^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre pH artışı diazinonun oksidasyon hızını arttırırken parathionu etkilememiştir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre pH değerinin 3'ten 9'a çıkarılması diazinon ve parathion için reaksiyon hız sabitini 0,02 dak^{-1} arttırmıştır. Ku ve ark., (1998) tarafından yapılan ozonla oksidasyon çalışmasında diazinon için reaksiyon hız sabitinin 0,106-0,127 dak^{-1} olduğunu tespit etmişlerdir. Bizim elde ettiğimiz değerler bu değerlerle örtüşmektedir.

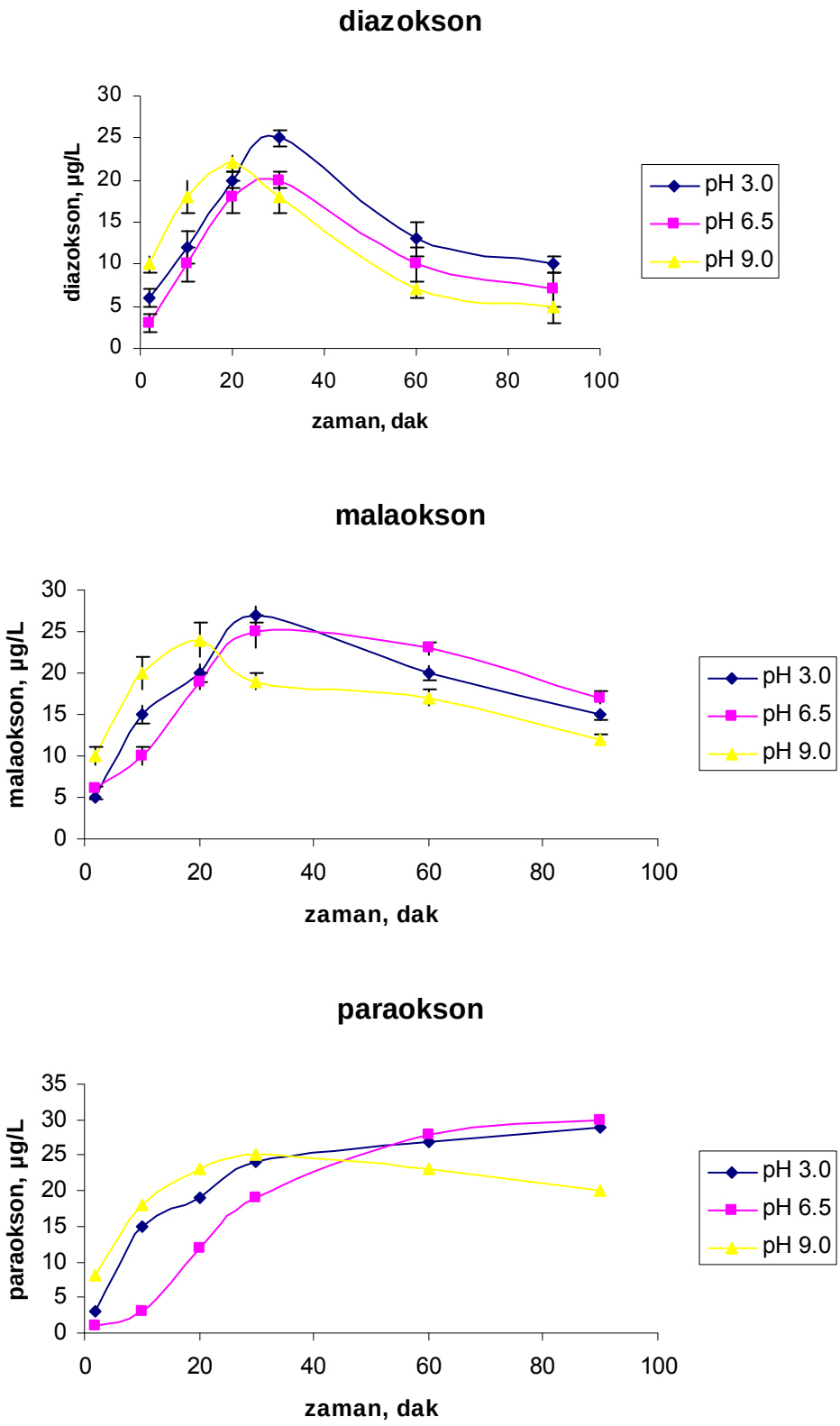
OPP bileşiklerinin oksidasyonunda ara ürün olarak ortaya çıkan OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonunun tamamlanması kritik öneme sahiptir. Bu bileşiklerin ana formlarından daha toksik ve daha kararlı özelliğe sahip olmaları dolayısıyla oksidasyon çalışmalarında oluşumları izlenmektedir. Ozonla oksidasyona pH etkisinin belirlendiği çalışmada OPP bileşiklerinin ana oksidasyon ürünü olan OPP-okson bileşiklerinin analizi de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre pH 9'da OPP-okson oluşum ve parçalanma süreci daha hızlı gerçekleşmiştir. pH 9'da ana bileşikler daha hızlı oksitlendiği için OPP-okson oluşumu da daha hızlıdır. Ancak pH 9'da $OH^{\bullet}$ radikallerinin yüksek oksidasyon etkisi OPP-okson bileşiklerinin daha hızlı oksidasyonuna sebep olmuştur. pH 9'da diazokson, malaokson ve paraokson sırasıyla maksimum 22 µg/L, 24 µg/L, 25 µg/L seviyelerine ulaşmıştır. Bu miktarlardaki OPP-okson bileşikleri, 200 µg/L konsantrasyonundaki ana bileşiklerin tamamının oksitlenmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla OPP bileşiklerinin ortalama olarak %24'ünün OPP-okson bileşiklerine dönüştüğü görülmektedir. Wu ve ark. (2009) tarafından gerçekleştirilen oksidasyon çalışmasında diazinon'un %12'si diazoksona, methyl parathionun %20'si methyl-paraoksona ve parathionun %10'u paraoksona dönüşmüştür.

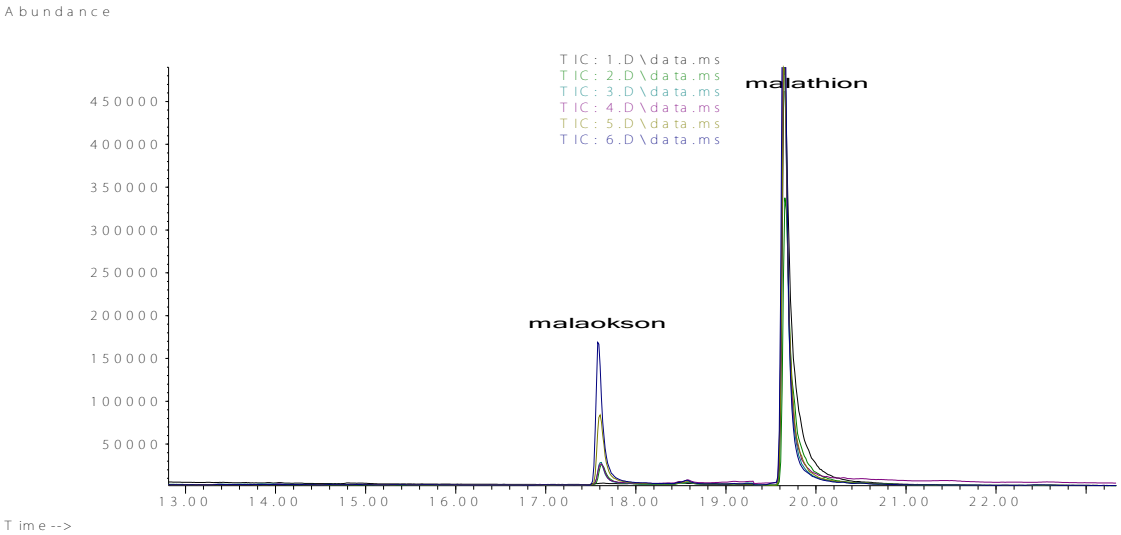
pH 3'te diazokson, malaokson ve paraokson konsantrasyonları sırasıyla maksimum 25 µg/L, 27 µg/L, 29 µg/L'ye ulaşmıştır. pH 6,5'ta bu değerler 20 µg/L, 25 µg/L ve 30 µg/L'dir. Ana bileşiklerin oksidasyonuna benzer şekilde pH 3 ve pH 6,5'te birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Üç bileşik birbirleriyle kıyaslandıklarında diazokson ve malaokson azalma trendi gösteriken paraokson kararlılık göstermektedir. Diazoksonun oksidasyonunun tamamlanması sonucunda toksik olmayan IMP ve diethylphosphate'a (Basfar ve ark.,

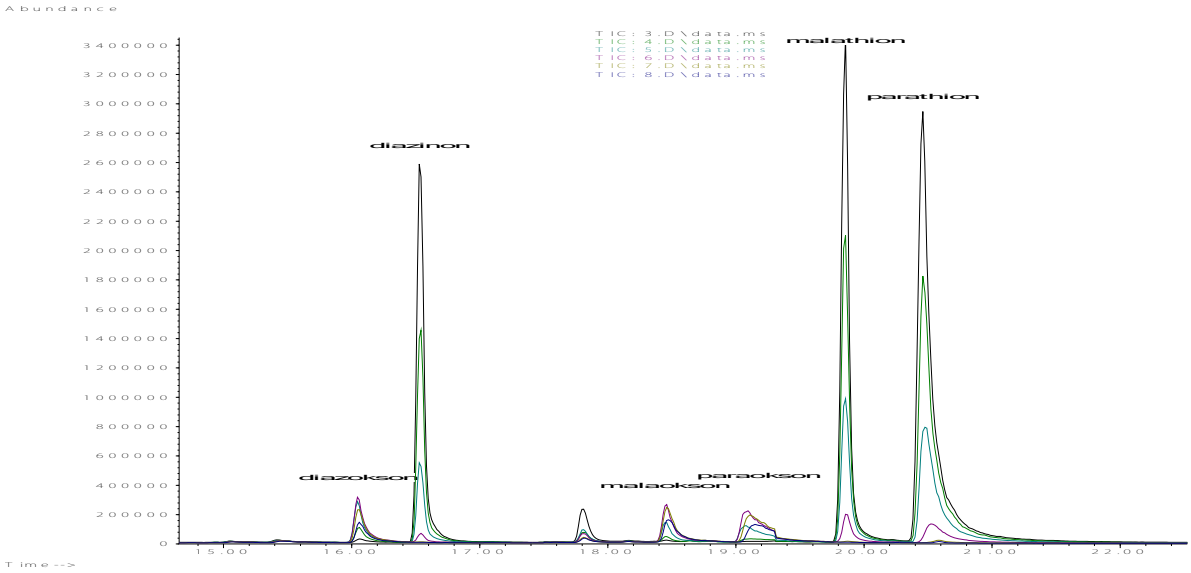
2007)., paraoksonun oksidasyonu sonucunda p-nitrophenol ve fosforik asit'e (Zhao ve ark., 2009) dönüşmesi beklenmektedir.



Şekil 4.16. Farklı pH değerlerinin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi, C_{O3}=1,5 mg/L (n=3)



Şekil 4.17. Malathion ve malaokson bileşiklerinin GC/MS sistemiyle analizi sonucunda elde edilen standart kromatogram

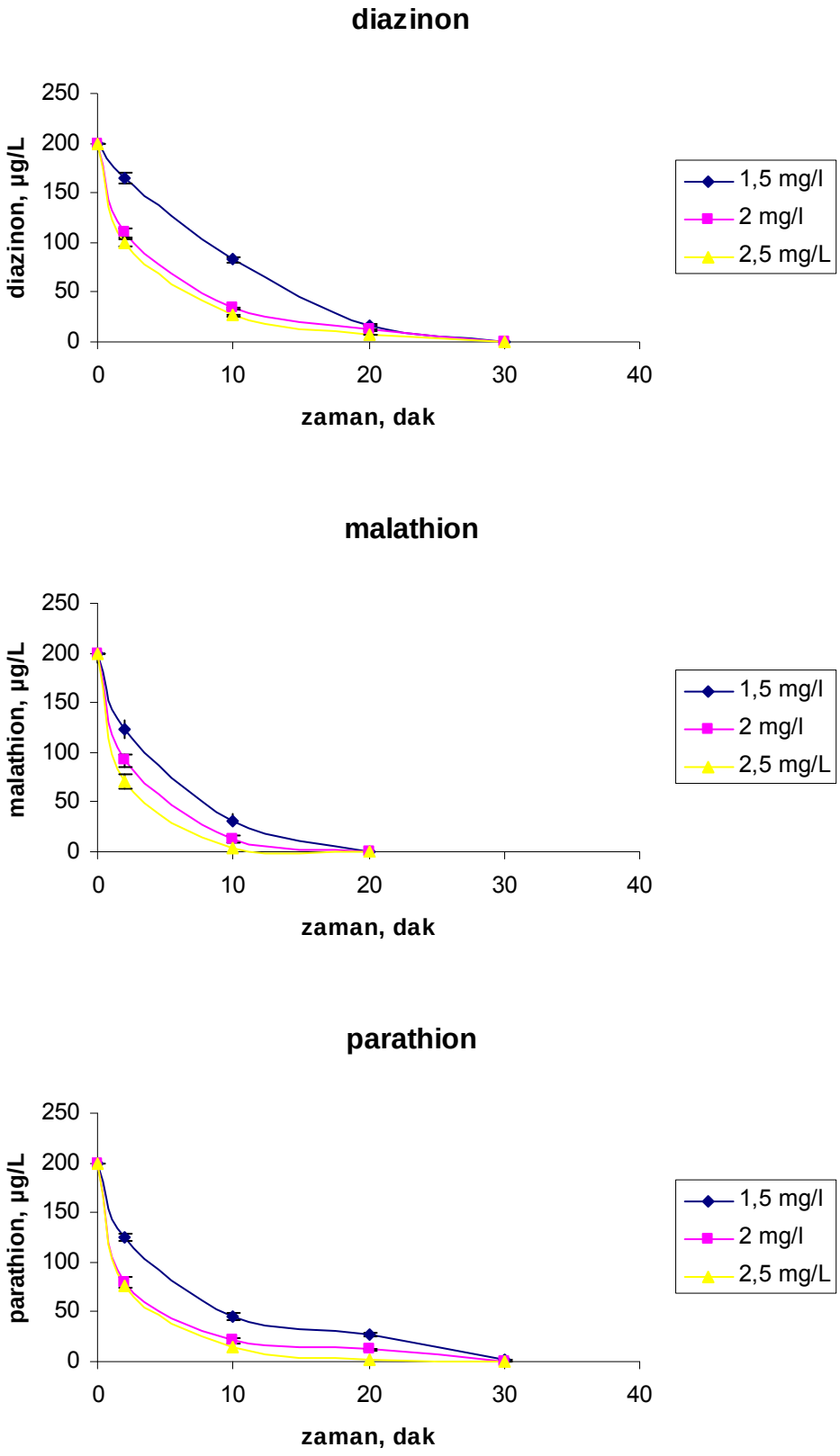

Abundance
TIC: 3.D\data.ms
TIC: 4.D\data.ms
TIC: 5.D\data.ms
TIC: 6.D\data.ms
TIC: 7.D\data.ms
TIC: 8.D\data.ms
malathion
parathion
diazinon
diazokson
paraoksonmalaoksonmalaoksonparaoksonmalaoksonmalaoksonparaoksonmalaoksonmalaoksonpara

4.8. Ozon İle Oksidasyonda Ozon Konsantrasyonunun Etkisi

Ozon konsantrasyonunun oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla reaktördeki çözünmüş O_3 konsantrasyonu ortalama 1,5±0,3 mg/L, 2±0,3 mg/L ve 2,5±0,3 mg/L değerlerinde sabitlenmiştir. Suyun pH değeri bir önceki deney basamağında optimize edilmiş olan pH 9'a ayarlanmıştır. 200 µg/L konsantrasyonundaki çözeltilere ozonlama işlemi uygulanmıştır. Ozonlama esnasında belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numuneler sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'de verilmiştir.

Ozon konsantrasyonundaki artış her üç bileşik için de oksidasyon verimini arttırmıştır. Ancak ozon konsantrasyonunun 1,5 mg/L'den 2 mg/L'ye çıkarılmasıyla elde edilen oksidasyon artış verimi, 2 mg/L'den 2,5 mg/L'ye çıkarılmasına kıyasla daha yüksektir. Ayrıca ozon konsantrasyonu arttıkça birim miktar ozona karşılık gelen giderim verimi de azalmaktadır. Örneğin 10. dakikada 1,5 mg/L, 2 mg/L, 2,5 mg/L ozon konsantrasyonları için diazinon giderim verimi sırasıyla 100 µg diazinon/ mg O_3, 83 µg diazinon/ mg O_3, 69 µg diazinon/ mg O_3'dur. Malathion için bu değerler 113 µg malathion/ mg O_3, 93 µg malathion/ mg O_3, 78 µg malathion/ mg O_3'dur. Parathion için ise bu değerler 103 µg parathion/ mg O_3, 89 µg parathion/ mg O_3, 74 µg parathion/ mg O_3'dur. Li ve ark. (2005) doğal organik kirleticilerin oksidasyonu için gerçekleştirdikleri çalışmada benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Çalışmada fotokatalitik ozonlama ve biyolojik aktif karbon sistemleri birleştirmiştir. Çözünmüş organik karbon (DOC) gideriminin artan ozon konsantrasyonuyla arttığını tespit etmişlerdir. Ozon konsatrasyonu 3 mg/L'den 9 mg/L'ye çıkartıldığı zaman giderim %52'den %59'a çıkmıştır. Ancak birim ozon konsantrasyonuna karşılık gelen giderim verimi azalmıştır. 3 mg/L ozon dozajında giderim verimi 2.11 mg DOC/mgO_3 iken 9 mg/L ozon dozajında 0.95 mg DOC/mgO_3 seviyesine düşmüştür.

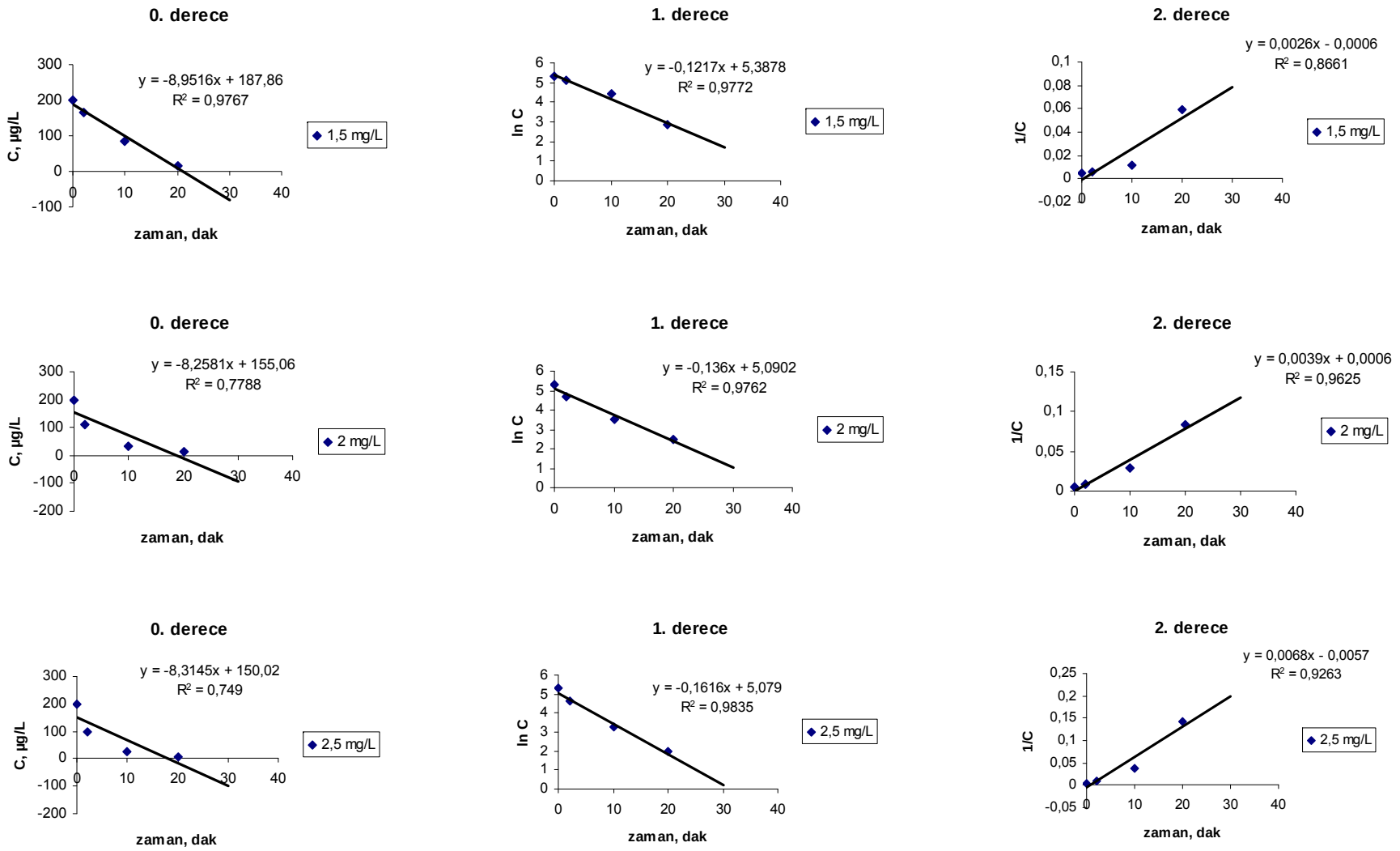
Kerç ve ark. (2003) hümik asitlerin fotokataliz ve ozonlama prosesleriyle gideriminde 1,47 ile 7,35 mg/L arasındaki O_3 konsantrasyonlarını denemiştir. Yüksek ozon konsantrasyonlarında organik madde giderimi %80, renk giderimi %90 seviyesinde olmuştur.



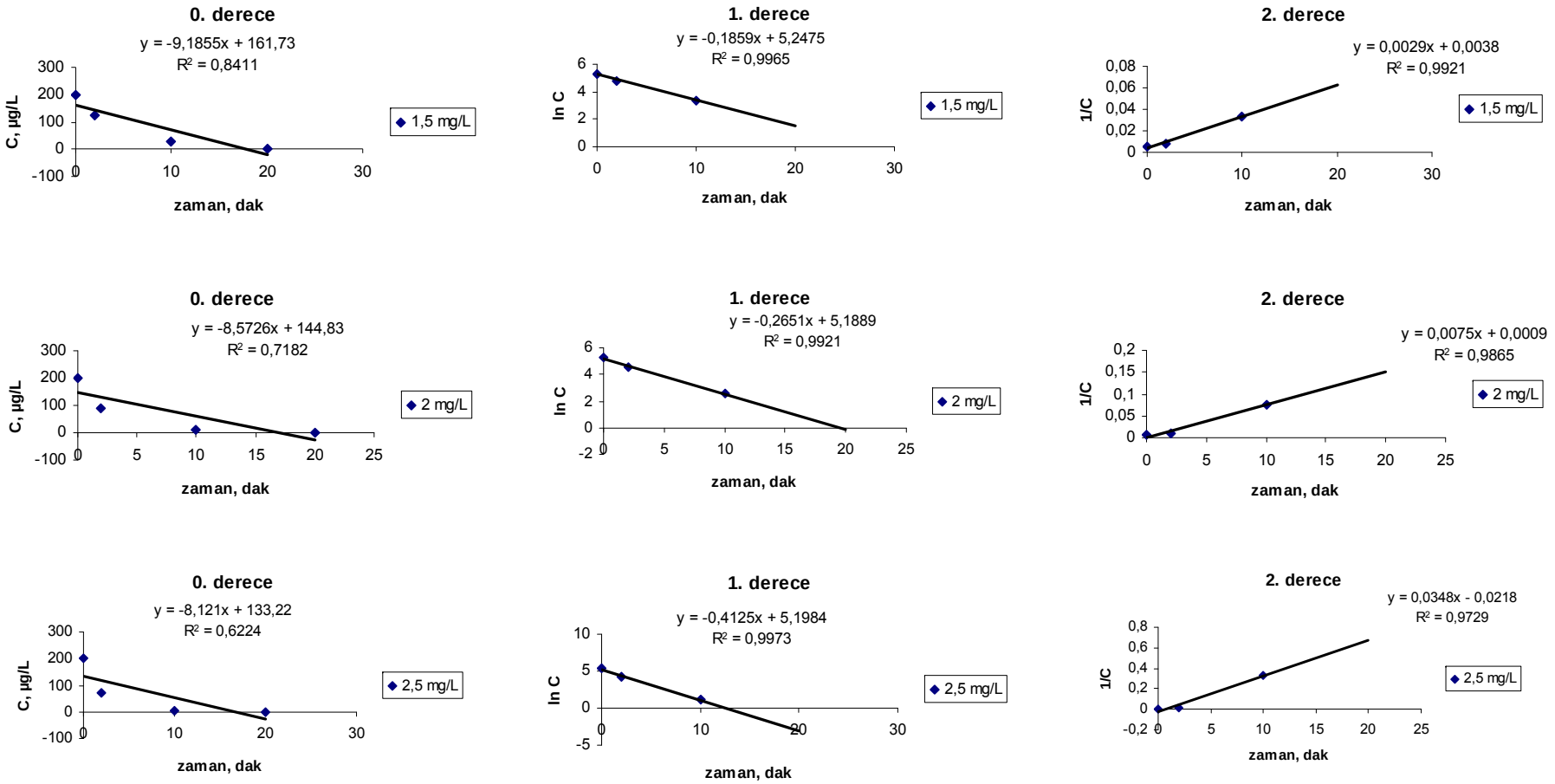
Şekil 4.19. Farklı ozon konsantrasyonlarının OPP bileşiklerinin oksidasyonuna etkisi, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L (n=3)

Üç farklı ozon konsantrasyonunda gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde meydana gelen reaksiyonların kinetiğinin belirlenmesi için 0., 1. ve 2. derece reaksiyon kinetikleri çıkarılmıştır. Diazinon, malathion ve parathion bileşikleri için reaksiyon kinetikleri sırasıyla Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir. Reaksiyonlara en uygun olan kinetik derecesi, reaksiyon hız sabiti ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

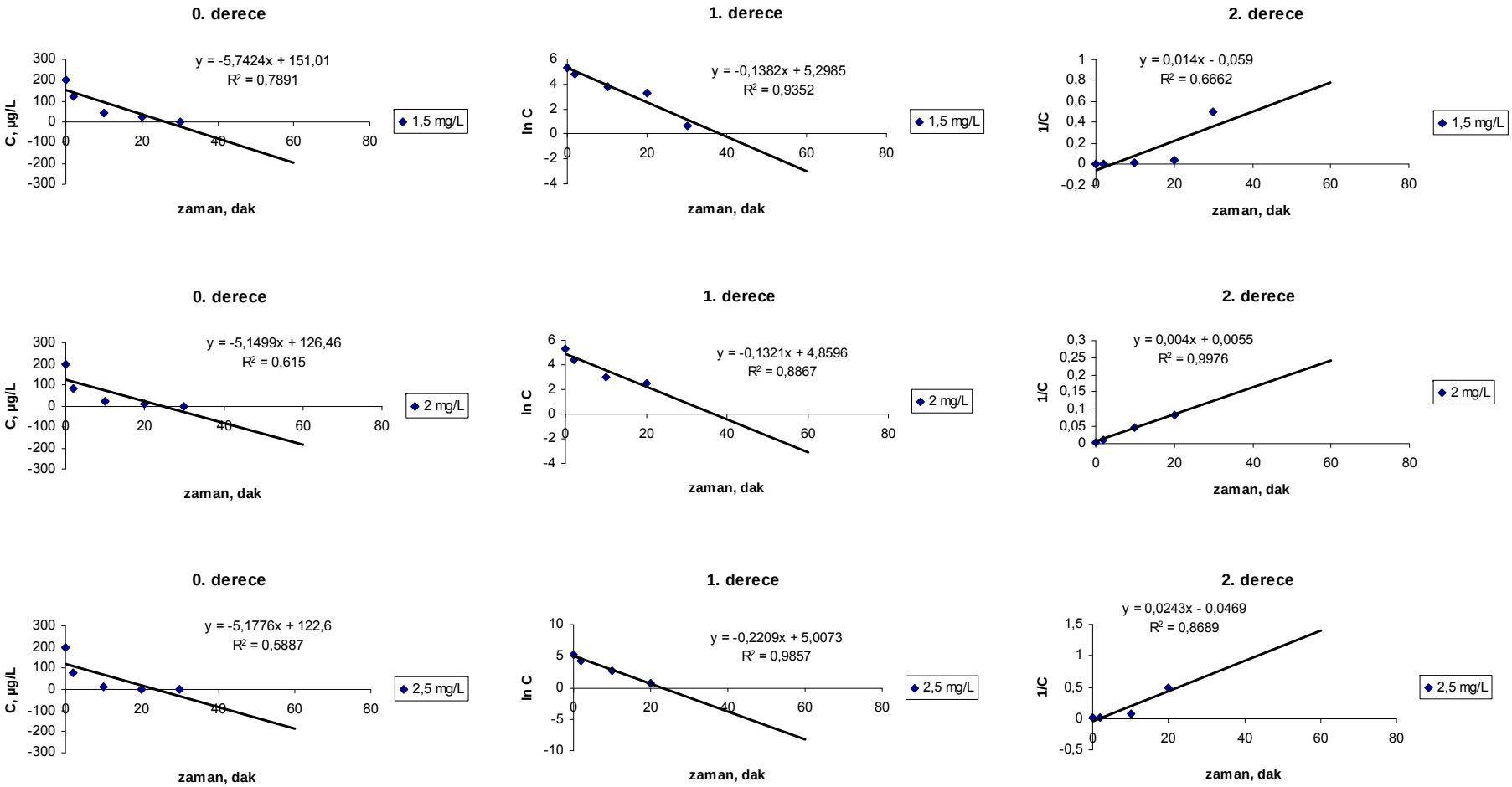
Parathion için 2 mg/L ozon kullanılması durumunda meydana gelen reaksiyonun kinetiği 2. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. Diğer tüm reaksiyonlar ise 1. derece reaksiyon kinetiğine uymaktadır. Reaksiyon hız sabitleri kıyaslandığında diazinon için 1,5 ve 2 mg/L ozon kullanılması durumunda meydana gelen reaksiyonların hızı aynıdır. Ancak ozon konsantrasyonunun 2,5 mg/L'ye çıkarılması durumunda reaksiyon hızında 0,03 dak^{-1}'lık bir artış gerçekleşmektedir. Malathion için reaksiyon hız sabitleri 1,5 mg/L, 2 mg/L ve 2,5 mg/L için sırasıyla 0,18 dak^{-1}, 0,26 dak^{-1}, 0,41 dak^{-1}'dır.



Şekil 4.20. Diazinonun farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L (n=3)



Şekil 4.21. Malathionun farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L (n=3)



Şekil 4.22. Parathionun farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L (n=3)

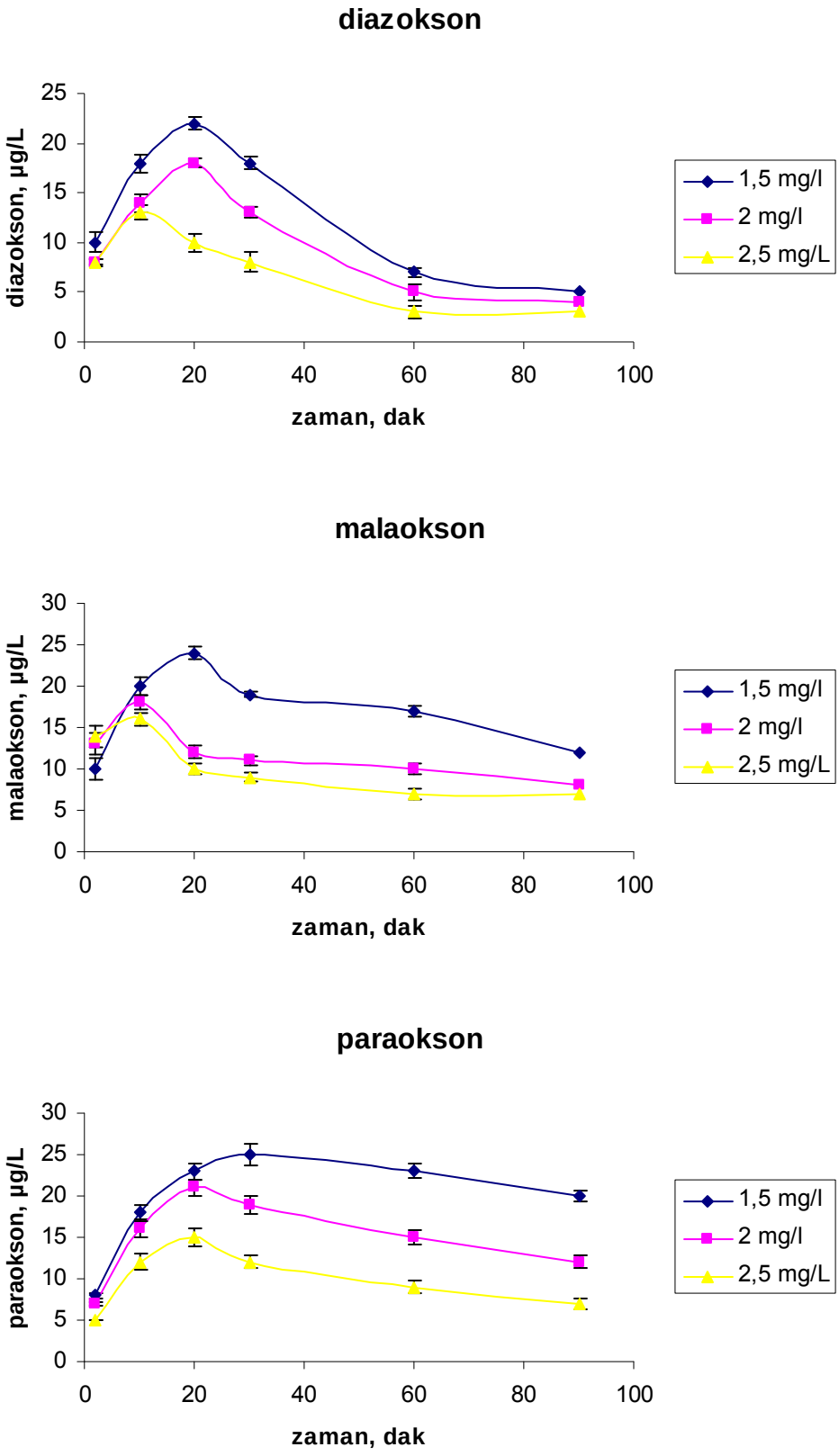
Çizelge 4.9. OPP bileşiklerinin farklı ozon konsantrasyonlarında oksidasyonu sonucunda belirlenen reaksiyon hız sabitleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L (n=3)

Bileşik	O_3 konsantrasyonu, mg/L	Reaksiyon hız sabiti (k')	Korelasyon katsayısı (R)	Reaksiyon kinetiği
diazinon	1,5	0,12 dak^{-1}	99	1. derece
	2,0	0,13 dak^{-1}	97	1. derece
	2,5	0,16 dak^{-1}	98	1. derece
malathion	1,5	0,18 dak^{-1}	99	1. derece
	2,0	0,26 dak^{-1}	99	1. derece
	2,5	0,41 dak^{-1}	99	1. derece
parathion	1,5	0,13 dak^{-1}	93	1. derece
	2,0	0,004 dak^{-1} M^{-1}	99	2. derece
	2,5	0,22 dak^{-1}	98	1. derece
1 derece reaksiyon kinetik denklemi: $\ln (C/C_0)= -kt$				
2 derece reaksiyon kinetik denklemi: $1/C_0-1/C=kt$				

Ozon konsantrasyonundaki artış reaksiyon hızını arttırmıştır. Parathion için ozon konsantrasyonu 1,5 mg/L'den 2,5 mg/L'ye çıkması durumunda reaksiyon hızı 0,13 dak^{-1}'dan 0,22 dak^{-1}'ya çıkmaktadır. 2 mg/L ozon konsantrasyonunda ise reksiyon kinetiği 2 derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. Bu kinetiğe göre reaksiyon hızı 0,004 dak^{-1} M^{-1}'dir.

Farklı ozon konsantrasyonuyla gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarında oluşan OPP-okson ara ürünlerinin konsantrasyon değişimi izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.23'te verilmiştir. 1,5 mg/L, 2 mg/L ve 2,5 mg/L ozon konsantrasyonları için paraokson bakiyesi sırasıyla 20 µg/L, 12 µg/L, 7 µg/L'dir. Malaokson için bu değerler 12 µg/L, 8 µg/L, 7 µg/L, diazokson için ise 5 µg/L,4 µg/L,3 µg/L'dir.

Ozon konsantrasyonundaki artış OPP-okson bileşiklerinin parçalanma sürecini hızlandırmaktadır. Ozon konsantrasyonunun oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edildiği deneylerin sonucunda ozon konsantrasyonundaki artışın oksidasyon verimini arttırırken birim ozon miktarına karşılık gelen giderimi azalttığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle optimum ozon konsantrasyonu olarak 2 mg/L ozon alınmıştır. Ayrıca 2,5 mg/L çözünmüş oksijen elde edilmesi için gereken yüksek O_2 akışı reaktördeki iletim borularında patlamaya sebep olmuştur. Bu nedenle gerçekleştirilen deneylerde 2 mg/L ozon konsantrasyonu kullanılmıştır.



Şekil 4.23. Farklı ozon konsantrasyonlarının OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L (n=3)

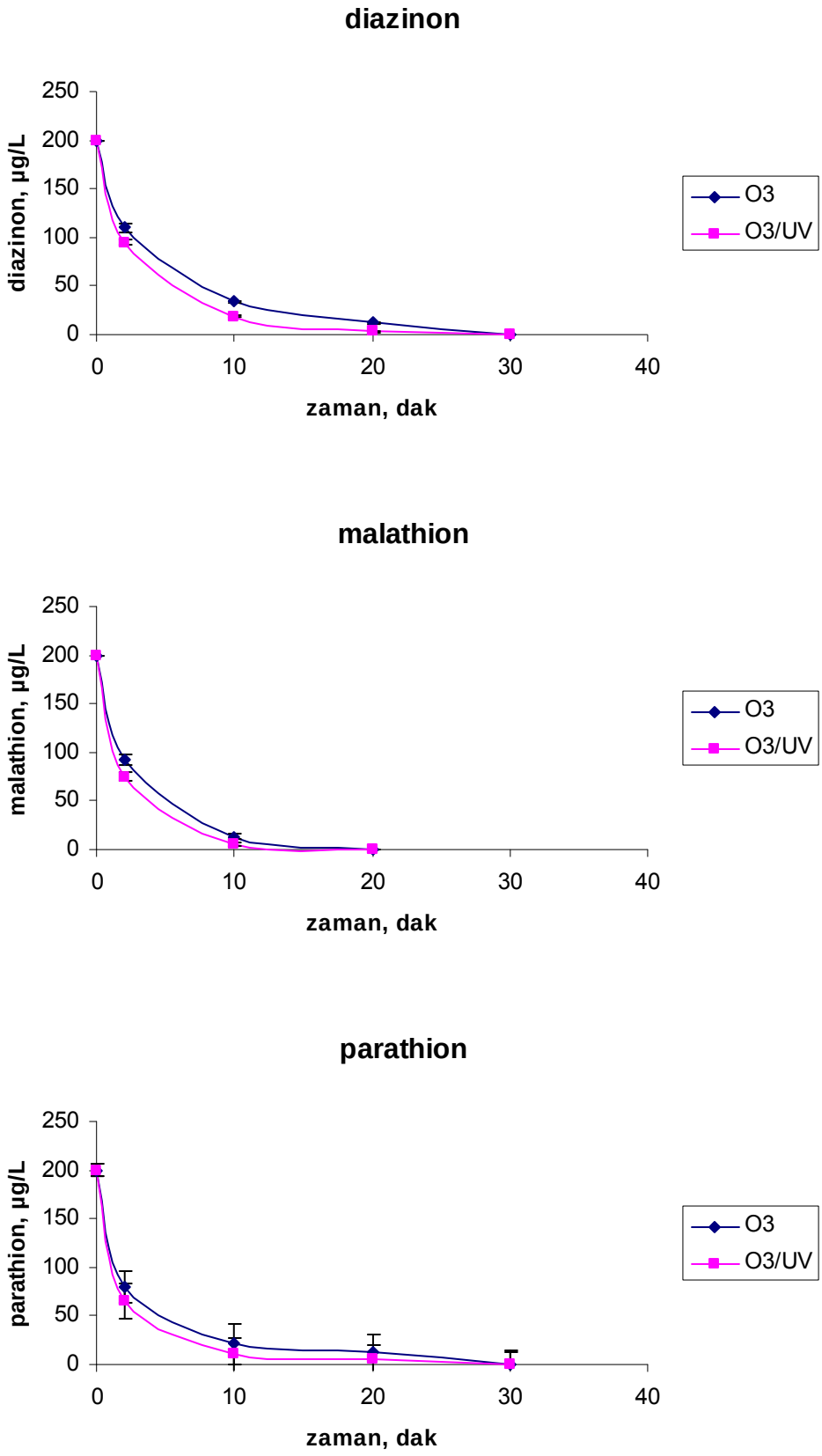
4.9. O_3/UV ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti

UV ışığının OPP bileşiklerinin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla iki adet 254 nm dalgaboyuna sahip UV lamba kullanılmıştır. Öncelikle ozonlama işlemi gerçekleştirilmeyerek UV ışığının direkt fotoliz etkisi tespit edilmek istenmiştir. Elde edilen sonuçlar OPP bileşiklerinin 254 nm dalgaboyundaki ışığın direkt etkisiyle oksitlenmediklerini göstermektedir. 90 dakika süreyle UV ışığına maruz bırakılan diazinon, malathion ve parathion bileşikleri sırayla %93,4, %95,6 ve %92,3 oranlarında kararlı kalmıştır. Deneylerde OPP-okson bileşiklerinin de oluşumu izlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre diazokson, malaokson ve paraokson bileşikleri sırasıyla 0,2 µg/L, 0,3 µg/L ve 0,1 µg/L konsantrasyonlarında tespit edilmiştir.

Zamy ve ark., (2004) dört OPP bileşiği için gerçekleştirdikleri fotooksidasyon çalışmasında benzer sonuçlar elde etmiştir. Organik solventin bulunmadığı saf suda UV ışığına maruz bırakılan bileşiklerin hiçbir oksidasyon ürününün oluşmadığını tespit etmişlerdir. Bu durum, düşük konsantrasyonlardaki bileşiklerin fotoliz sonucu oluşan ürünlerinin tespit edilemeyecek kadar küçük konsantasyonlarda olmasıyla açıklanmıştır

Fotolitik ozonlama olarak da ifade edilen O_3/UV birleşik sisteminin OPP bileşiklerinin oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 2 mg/L ozon konsantrasyonu ve 254 nm dalgaboyuna sahip 2 adet UV lamba eşzamanlı olarak kullanılmıştır. 200 µg/L konsantrasyonundaki çözeltiler O_3/UV birleşik sistemi kullanılarak oksitlenmiş ve belirli zaman aralıklarıyla (2 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak, 60 dak ve 90 dak) reaktörden alınan 50 mL hacmindeki numuneler sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edildikten sonra OPP bileşikleri ve oluşan oksidasyon ürünlerinin analizi GC/MS sistemiyle gerçekleştirilmiştir.

O_3/UV birleşik sistemiyle elde edilen oksidasyon verimi, O_3 kullanılarak elde edilen optimum oksidasyon verimiyle kıyaslandığı zaman (Şekil 4.24) oksidasyon veriminde artış sağladığı görülebilir.



Şekil 4.24. O_3 ve O_3/UV birleşik sisteminin OPP bileşiklerinin oksidasyon verimine etkisi pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

O_3/UV birleşik sistemiyle gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde meydana gelen reaksiyonların kinetiğinin belirlenmesi için 0., 1. ve 2. derece reaksiyon kinetikleri çıkarılmıştır. Diazinon, malathion ve parathion bileşikleri için reaksiyon kinetikleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Tek başına O_3 (2 mg/L) kullanılması durumunda ve O_3/UV birleşik sisteminde gerçekleşen reaksiyonlara en uygun olan kinetik derecesi, reaksiyon hız sabiti ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Her iki metotla gerçekleşen reaksiyonların hız sabitleri kıyaslandığında diazinon için 0,13 dak^{-1}'dan 0,20 dak^{-1}'ya artış gerçekleşmiştir. Malathion için de benzer şekilde reaksiyon hızı 0,26 dak^{-1}'dan 0,34 dak^{-1}'ya yükselmiştir. Parathionun reaksiyon kinetiği O_3/UV birleşik sisteminde de 2 derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. Parathionun reaksiyon hızı da 0,004 dak^{-1} M^{-1}'dan 0,01 dak^{-1} M^{-1}'ya yükselmiştir

Saf suyun fotolitik ozonlama işlemine maruz bırakılması durumunda öncelikle birincil ürün olarak hidrojen peroksit oluşmaktadır. Daha sonraki basamakta hidrojen peroksit, hidroksil radikallerine dönüşmektedir. Ayrıca hidrojen peroksitin parçalanması sonucunda oluşan peroksi iyonu (HO) da ozonla reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucunda ozonid (O^-) oluşmaktadır. Hidrojen peroksit ve ozon aynı zamanda hidroksil radikallerini de tüketmektedir. Ancak bu reaksiyonlar da süperoksit radikalinin (HO^-) açığa çıkmasını sağlamaktadır. Süperoksit radikali ile ozon arasındaki reaksiyonlar sonucunda da tekrar hidroksil radikali oluşmaktadır (Gurol ve Akata, 1996).

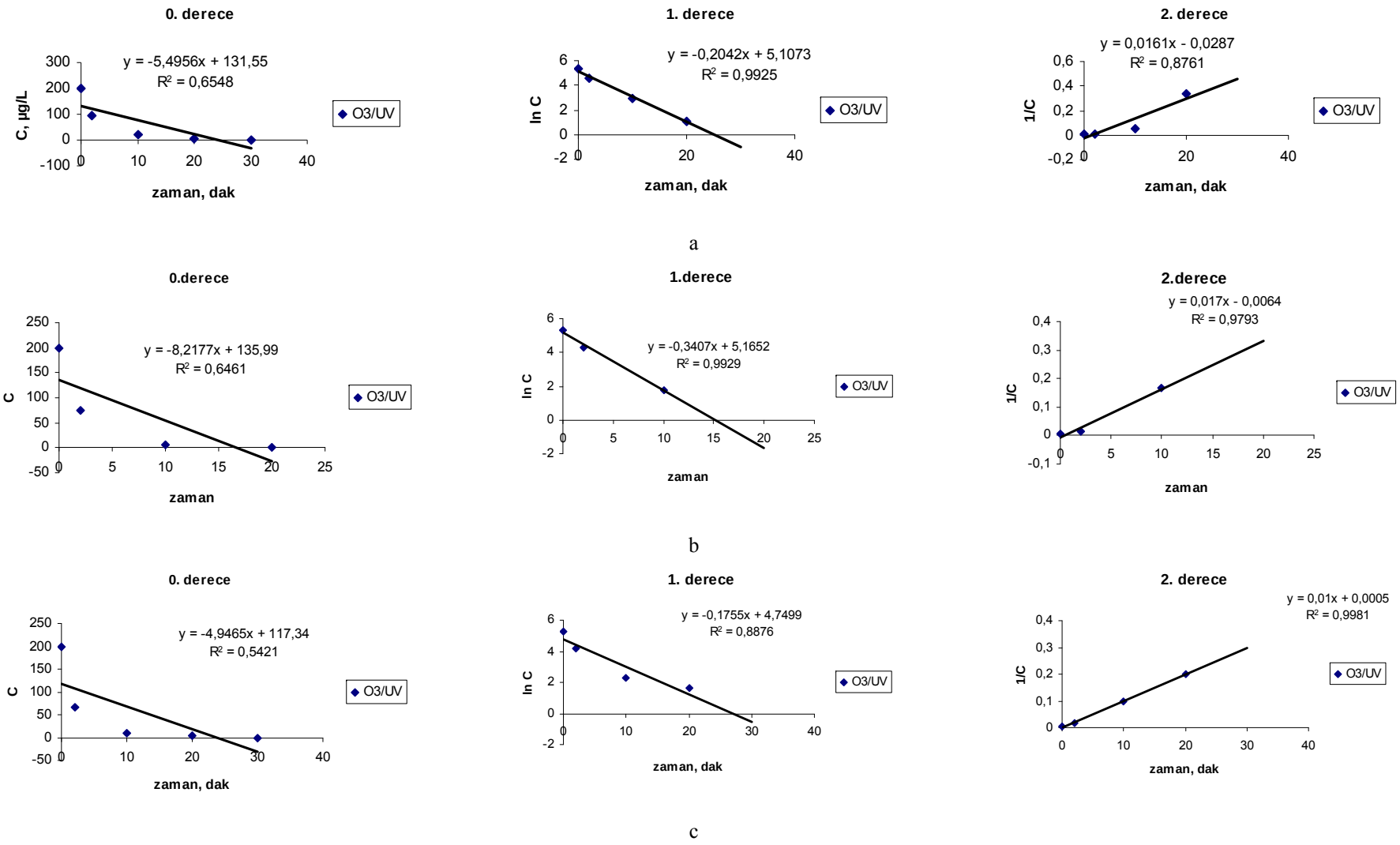
O_3/UV birleşik sisteminde meydana gelen temel reaksiyonlar şunlardır:

$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4.6)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad (4.7)$$

Çizelge 4.10. OPP bileşiklerinin O_3/UV birleşik sisteminde belirlenen reaksiyon hız sabitleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

Bileşik	Oksidasyon yöntemi	Reaksiyon hız sabiti ($k^{'}$)	Korelasyon katsayısı (R)	Reaksiyon kinetiği
diazinon	O_3	0,13 dak^{-1}	0,97	1. derece
	O_3/UV	0,20 dak^{-1}	0,99	1. derece
malathion	O_3	0,26 dak^{-1}	0,99	1. derece
	O_3/UV	0,34 dak^{-1}	0,99	1. derece
parathion	O_3	0,004 dak^{-1} M^{-1}	0,99	2. derece
	O_3/UV	0,01 dak^{-1} M^{-1}	0,99	2. derece
1. derece reaksiyon kinetik denklemi: ln (C/C_0)= -kt				
2. derece reaksiyon kinetik denklemi: $1/C_0$-1/C=kt				

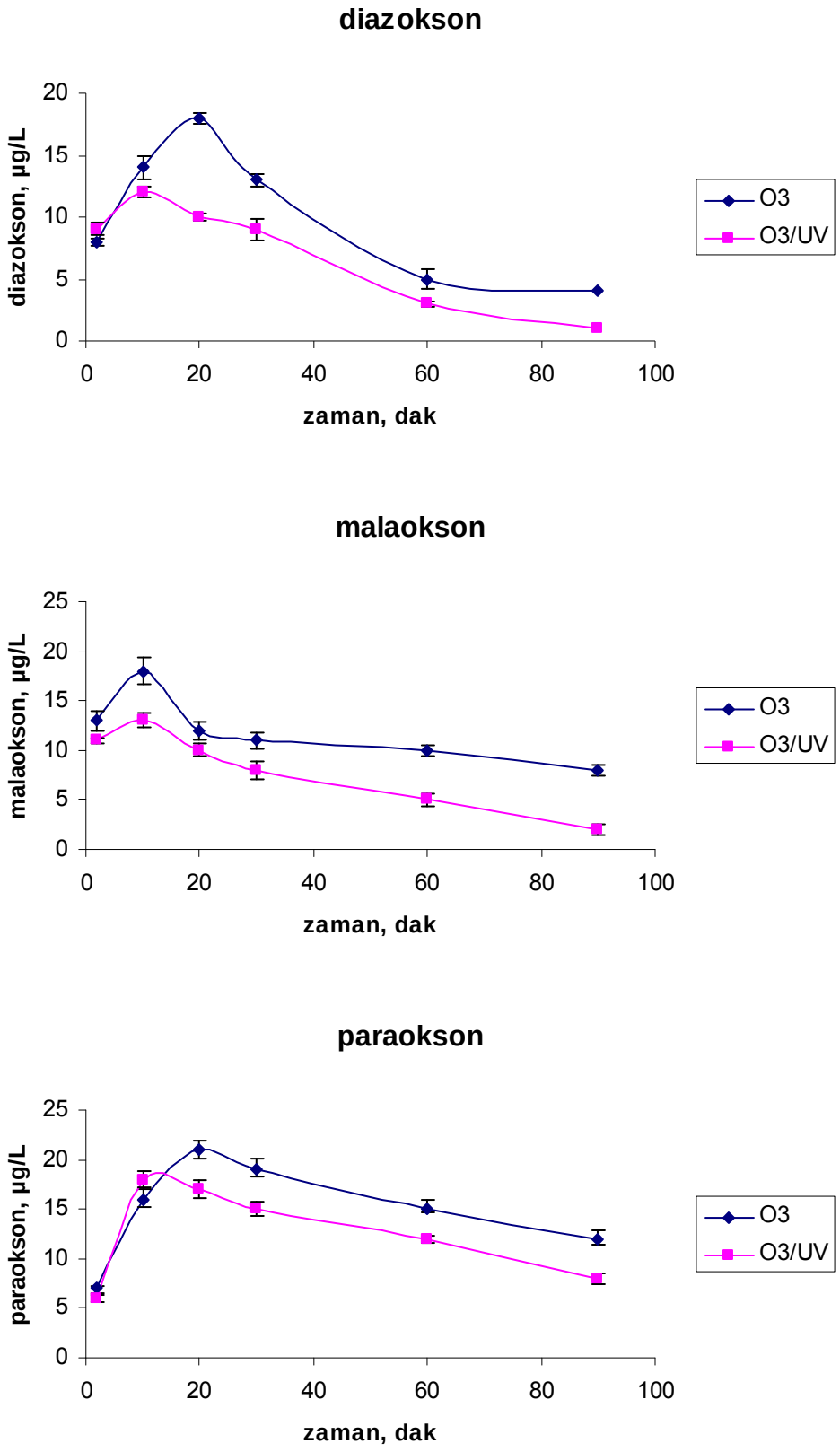


Şekil 4.25. OPP'lerin O_3/UV birleşik sistemiyle oksidasyonuna ait reaksiyon kinetikleri, (a) diazinon, (b) malathion, (c) parathion, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

O_3/UV birleşik sisteminde OPP-okson bileşiklerinin de analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.26'da verilmiştir. Deney sonuçlarına göre O_3/UV birleşik sistemi üç bileşik için de OPP-okson oluşumunu azaltmaktadır. Ancak 90 dakikalık deney süresi sonunda hiçbir bileşik için sıfır bakiyeye ulaşılamamıştır. OPP-okson bileşiklerinin oluşumu hızla gerçekleşirken bozunma süreci oldukça yavaştır. Bu durum OPP-okson bileşiklerinin ana formlarından daha polar ve kararlı yapıda olmalarıyla açıklanabilir.

Üç bileşiğin oluşumu birbirleriyle kıyaslandığında önceki deney sonuçlarına benzer şekilde paraoksonun daha kararlı olduğu görülmektedir. Wu ve ark., (2009) tarafından gerçekleştirilen oksidasyon çalışmasında da paraokson deney süresi olan 30 dakikanın sonunda düşüş trendine girmemiştir. Diazokson ise 30 dakikanın sonunda, 30 mg/L diazinonun oksidasyonu sonucunda, 1 mg/L bakiye bırakmıştır.

Diazokson yalnızca O_3 kullanılması durumunda 20. dakikada en yüksek seviyeye ulaşırken O_3/UV birleşik sistemi kullanılması durumunda 10. dakikada en yüksek seviyeye ulaşarak düşüş trendine girmiştir. Paraokson da benzer şekilde O_3 kullanılması durumunda 20. dakikada en yüksek seviyeye ulaşırken O_3/UV birleşik sistemi kullanılması durumunda 10. dakikada en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Bu durum ana bileşiklerin O_3/UV birleşik sisteminde daha hızlı oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.26. O_3 ve O_3/UV birleşik sisteminin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

4.10. $O_3/H_2O_2/UV$ ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti

$O_3/H_2O_2/UV$ birleşik sisteminin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespiti için 2 mg/L sabit ozon konsantrasyonu ile birlikte üç farklı konsantrasyonda (20 mg/L, 40 mg/L, 100 mg/L) H_2O_2 kullanılmıştır. $O_3/H_2O_2/UV$ birleşik sisteminde 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin farklı konsantrasyonlarda H_2O_2 kullanılarak oksidasyonu ile ilgili elde edilen sonuçlar Şekil 4.26'da verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, H_2O_2 konsantrasyonunun 20 mg/L'den 40 mg/L'ye çıkarılması durumunda oksidasyon verimi artarken, 100 mg/L konsantrasyonundaki H_2O_2 oksidasyonu yavaşlatmıştır. H_2O_2 konsantrasyonundaki artış hidroksil radikali oluşumunu arttırması dolayısıyla oksidasyon verimini arttırmaktadır. Ancak bu durum H_2O_2'nin yüksek konsantrasyonlarında değişmektedir. Bunun nedeni H_2O_2'nin hidroksil radikal süpürücü özelliğe sahip olmasıdır. Bu mekanizma şu reaksiyonlarla açıklanabilir:

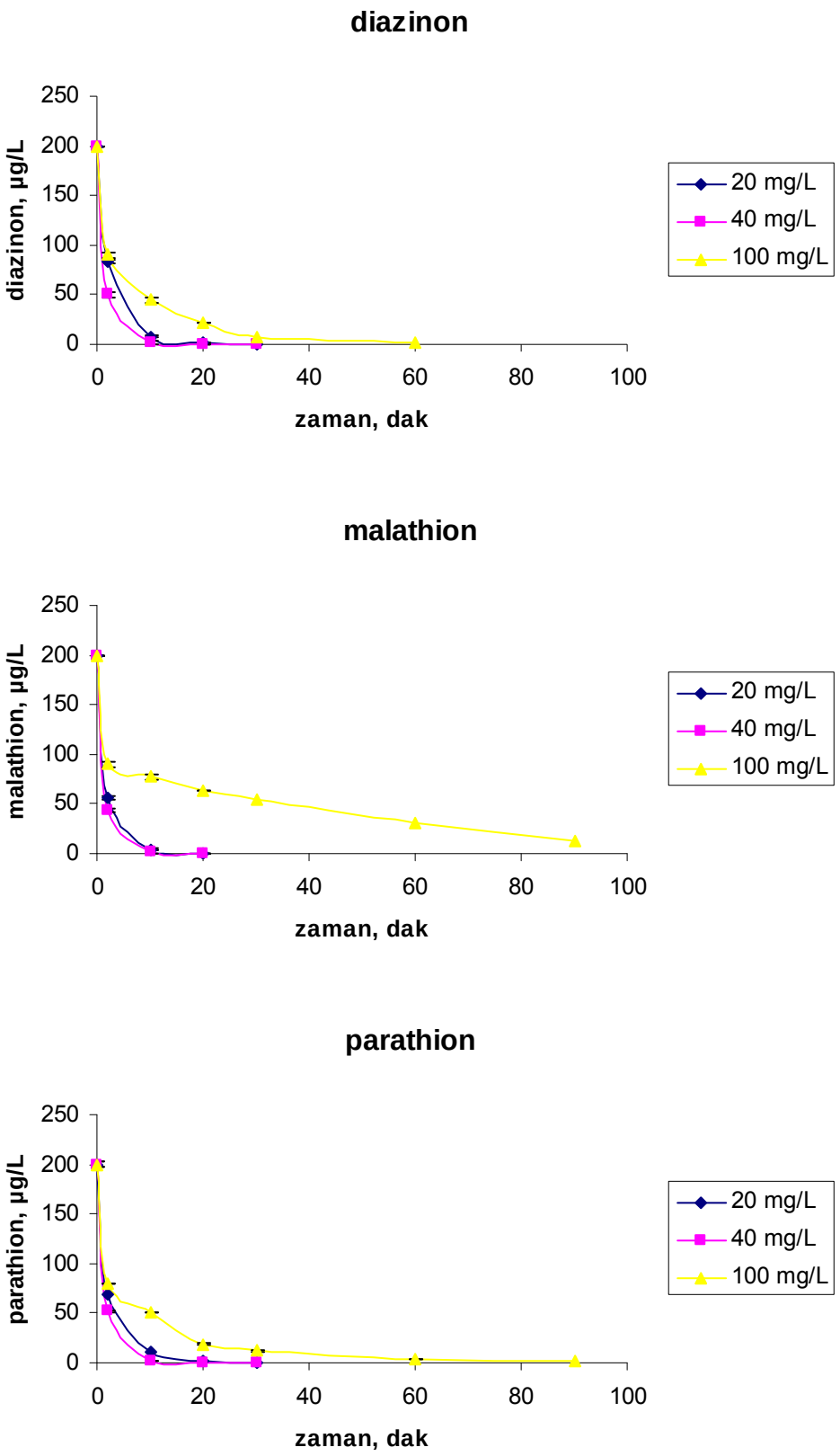
$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + HO_2 \quad (4.8)$$

$$HO_2 + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (4.9)$$

$$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (4.10)$$

Farre ve ark., (2007) foto-fenton sistemiyle pestisitlerin oksidasyonunu çalışmıştır. Çalışmada kullanılan H_2O_2 konsantrasyonu atrazine, chlorfenvinfos, diuron, isoproturon ve PCP bileşikleri için sırasıyla 0,48 g/L, 0,38 g/L, 0,26 g/L, 0,32 g/L, 0,61 g/L ve 0,11 g/L'dir. H_2O_2'in bu konsantrasyonların üzerinde kullanılması oksidasyon verimini düşürmüştür. Bu durum H_2O_2'in $OH^{\bullet}$ radikallerini tüketmesiyle açıklanmıştır.

Wu ve Linden (2008) su ortamındaki parathionun oksidasyonu için UV ve UV/H_2O_2 sistemlerini kıyasladıkları çalışmada, hidrojen peroksit ilavesinin fotooksidasyonu önemli ölçüde arttırdığını tespit etmişlerdir. Ancak hidrojen peroksit konsantrasyonundaki artış parathionun reaksiyon hız sabitinde lineer bir artışa sebep olmamıştır. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun 0'dan 10 mg/L'ye ve 10 mg/L'den 20 mg/L'ye çıkarılması reaksiyon hızını önemli ölçüde arttırırken 25 mg/L'den 50 mg/L'ye çıkartılması reaksiyon hızında çok küçük bir artışa neden olmuştur. Optimum H_2O_2/parathion molar oranının 300-400 arasında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.27. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde H_2O_2 konsantrasyonunun oksidasyona etkisi pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

Seine Nehrin'in filtrelenmiş su örneklerindeki atrazini gidermek için tek başına O_3 ve O_3/H_2O_2 birlikte denendiği çalışmada O_3/H_2O_2 birlikte kullanılması atrazinin mineralizasyonunu tek başına O_3'a kıyasla çok daha iyi sağladığı tespit edilmiştir. Optimum O_3/H_2O_2 oranının 0,35-0,45 arasında olduğu belirlenmiştir. Giderimin ozon dozu, temas süresi ve alkaliniteye bağlı olduğu belirlenmiştir (Langlais ve ark., 1991).

Hidrojen peroksit "temiz" bir kimyasal olarak kabul edilmektedir. Çünkü oksidasyon sırasında tüketilmeyen miktarı H_2O ve O_2'ne dönüşmektedir (Gurol ve Akata., 1996). $O_3/H_2O_2/UV$ birleşik sisteminde üç ana mekanizmayla oksidasyon gerçekleşmektedir. Bunlar UV ışığının OPP bileşikleri tarafından absorblanmasıyla gerçekleşen direkt etkisi, ozonun OPP bileşiklerinin oksidasyonuna direkt etkisi ve UV ışığının H_2O_2'i ve O_3'u parçalaması sonucunda oluşan hidroksil radikali etkisidir. Ancak OPP bileşiklerinin direkt fotoliz etkisiyle oksitlenmedikleri önceki deney basamaklarında tespit edilmiştir. Bu nedenle OPP bileşiklerinin oksidasyonuna neden olan ozonun direkt etkisi ve hidroksil radikalleridir.

$O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde meydana gelen temel reaksiyonlar şunlardır:

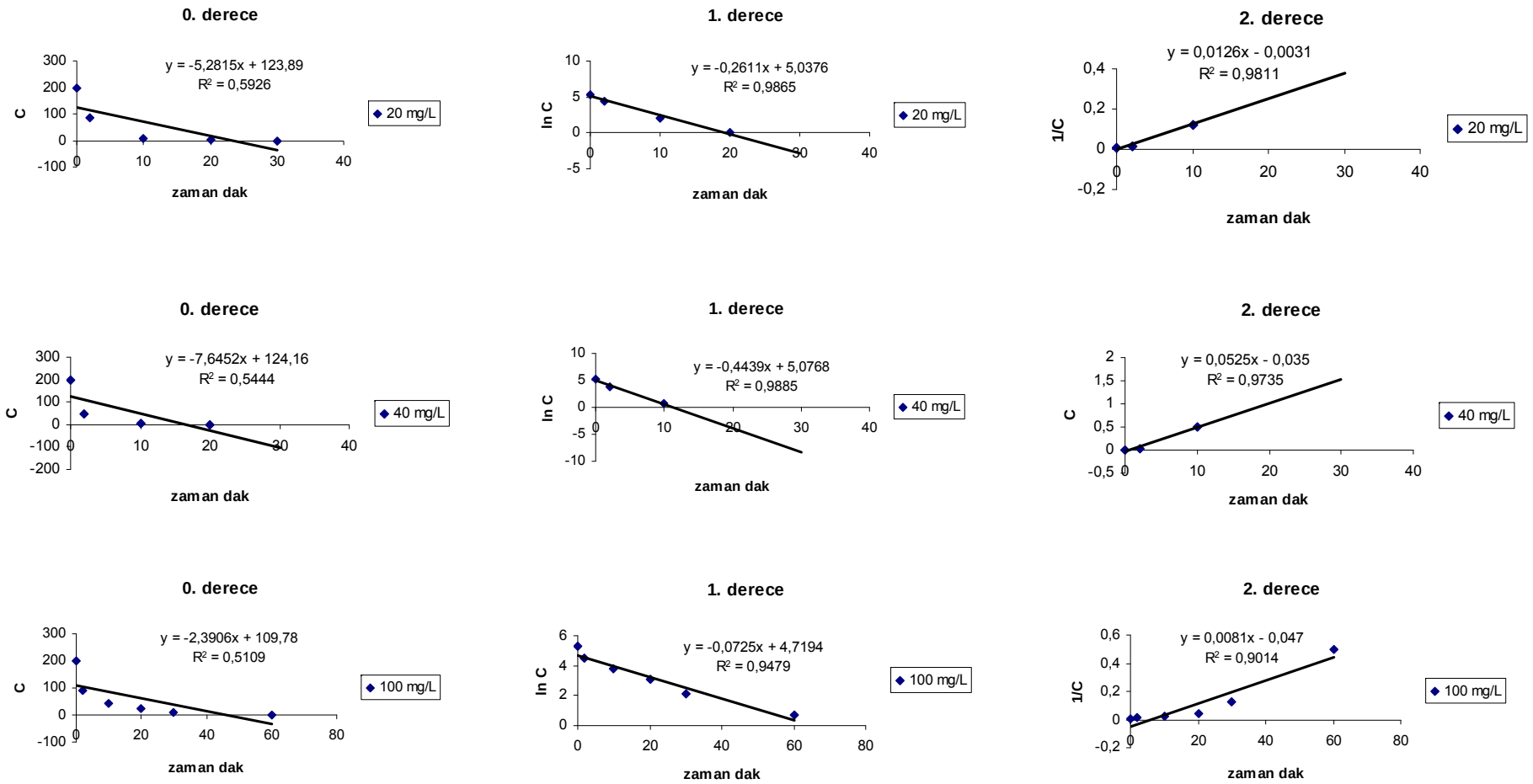
$$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4.11)$$

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^{\bullet} \quad (4.12)$$

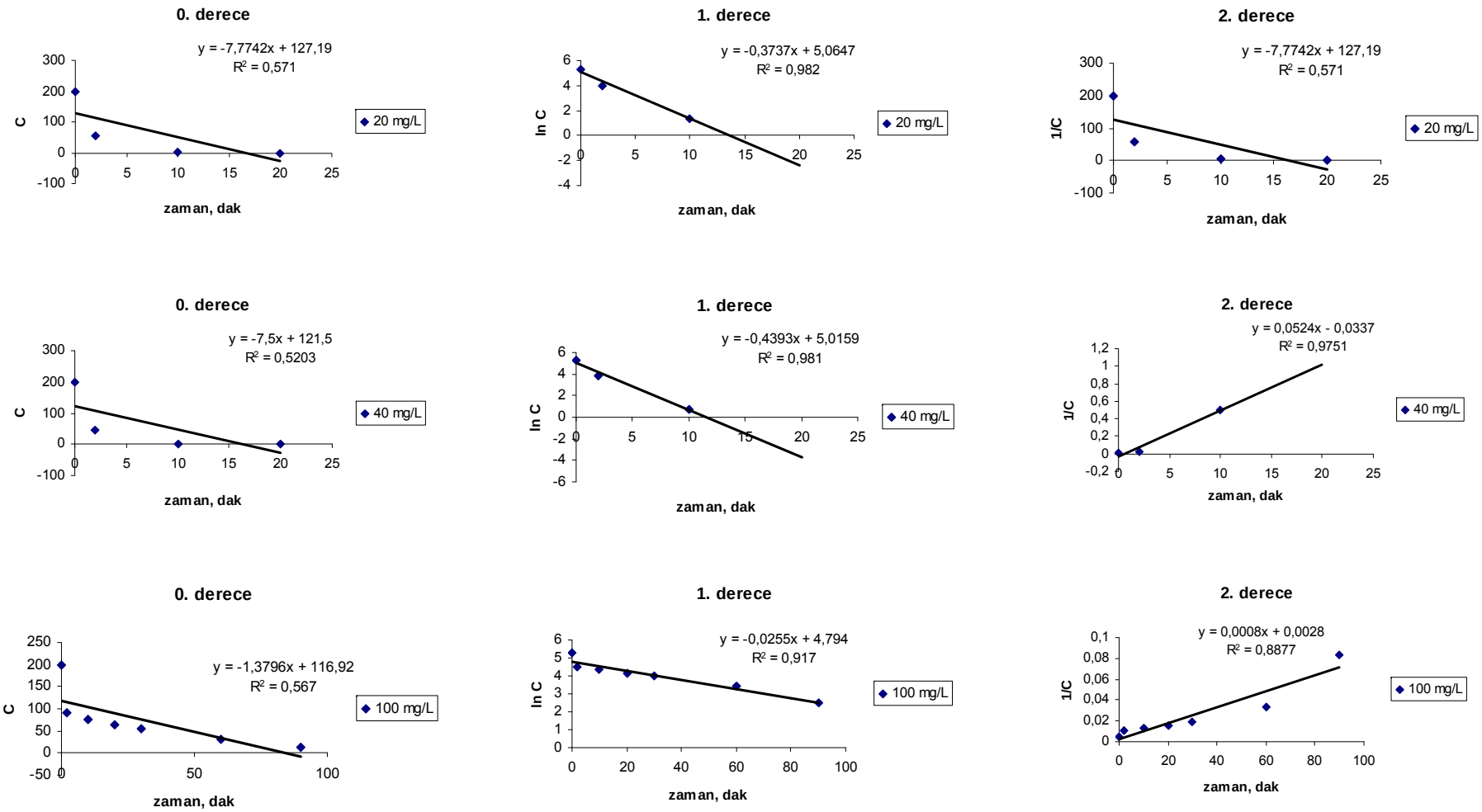
$O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri diazinon, malathion ve parathion bileşikleri için sırasıyla Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonlara en uygun olan reaksiyon kinetikleri, reaksiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. OPP bileşiklerinin $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

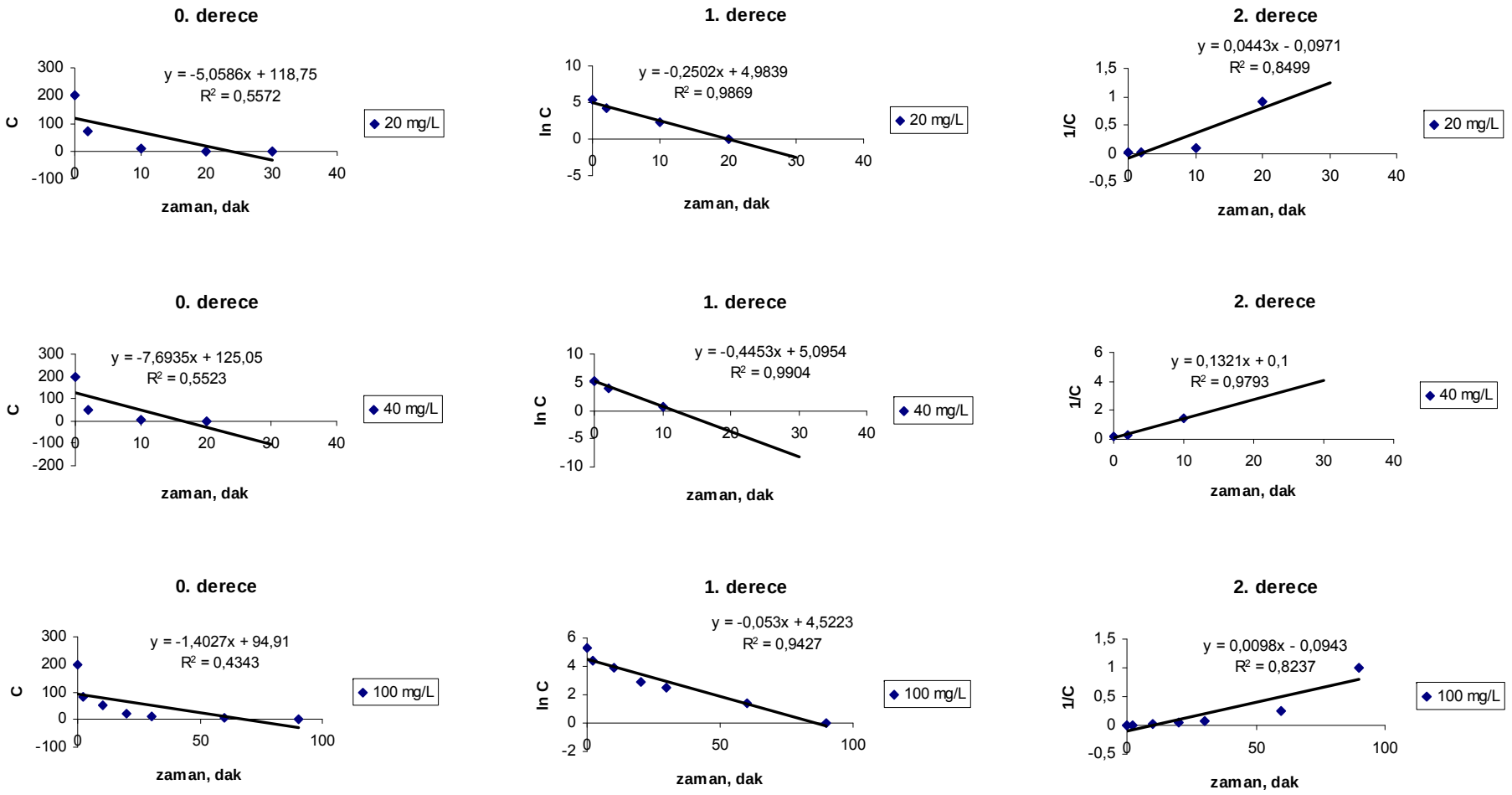
Bileşik	H_2O_2 konsantrasyonu, mg/L	Reaksiyon hız sabiti (k')	Korelasyon katsayısı (R)	Reaksiyon kinetiği
diazinon	20 mg/L	0,26 dak^{-1}	0,98	1. derece
	40 mg/L	0,44 dak^{-1}	0,98	1. derece
	100 mg/L	0,07 dak^{-1}	0,94	1. derece
malathion	20 mg/L	0,37 dak^{-1}	0,98	1. derece
	40 mg/L	0,43 dak^{-1}	0,98	1. derece
	100 mg/L	0,02 dak^{-1}	0,91	1. derece
parathion	20 mg/L	0,25 dak^{-1}	0,98	1. derece
	40 mg/L	0,44 dak^{-1}	0,99	1. derece
	100 mg/L	0,05 dak^{-1}	0,94	1. derece
1. derece reaksiyon kinetik denklemi: $\ln (C/C_0) = -kt$				



Şekil 4.28. Diazinon için O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)



Şekil 4.29. Malathion için $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

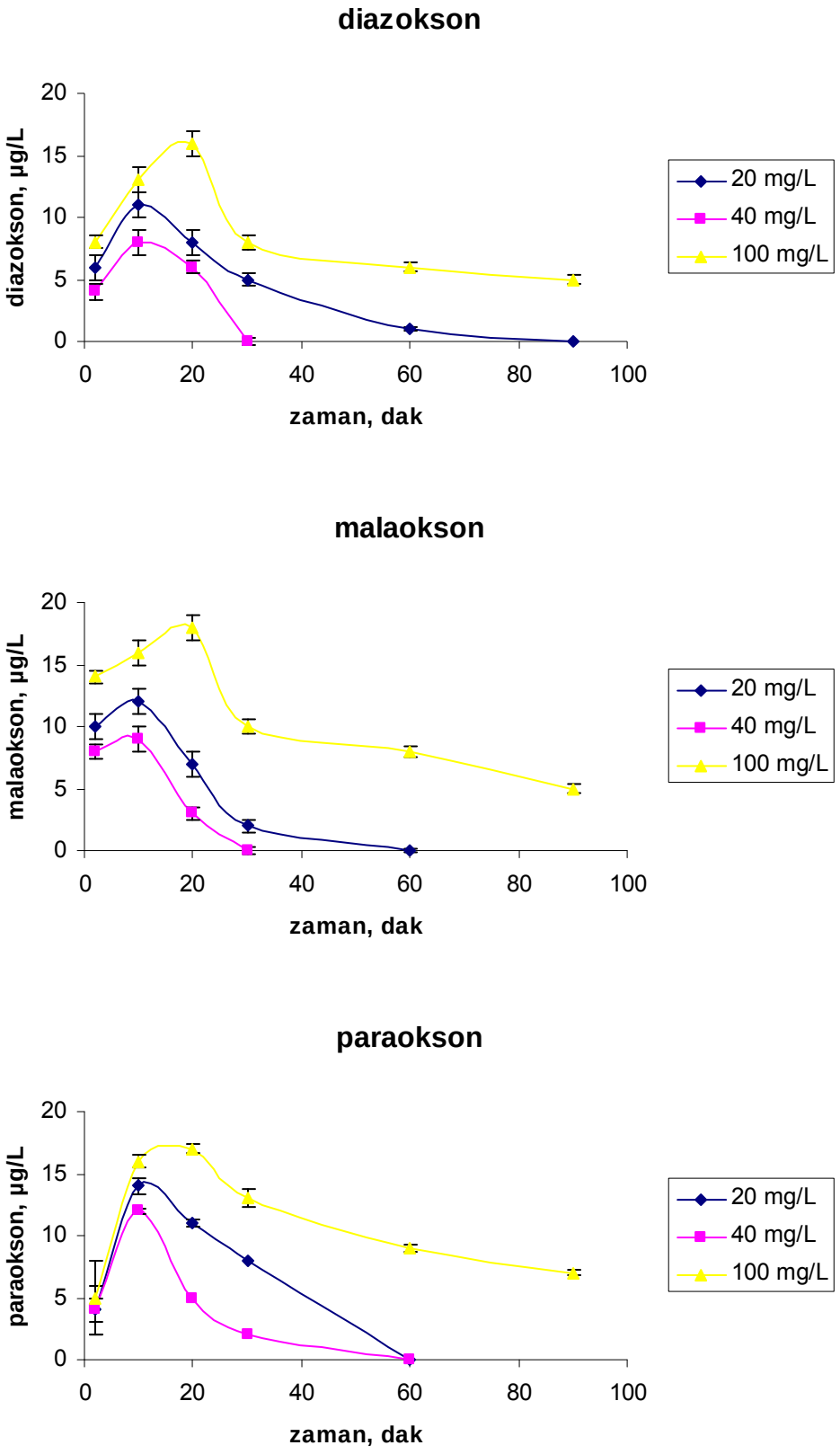


Şekil 4.30. Parathion için $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı H_2O_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

Üç bileşik için de meydana gelen reaksiyonlar 1. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. O_3/UV birleşik sisteminde diazinon için reaksiyon hız sabiti 0,20 dak^{-1} iken O_3/UV birleşik sisteminde 20 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda reaksiyon hızı 0,26 dak^{-1}' dır. 40 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda ise reaksiyon hızı 0,44 dak^{-1}'ya çıkmaktadır. 100 mg/L H_2O_2 kullanılması ise reaksiyon hızını 0,07 dak^{-1}'ya kadar düşürmektedir. Benzer şekilde, O_3/UV birleşik sisteminde malathion ve parathion için reaksiyon hız sabitleri sırasıyla 0,34 dak^{-1}, 0,01 dak^{-1} M^{-1} iken 20 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda reaksiyon hızları 0,37 dak^{-1} ve 0,25 dak^{-1}' dır. 40 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda ise reaksiyon hızları 0,43 dak^{-1} ve 0,44 dak^{-1}'ya çıkmıştır. 100 mg/L H_2O_2 kullanılması reaksiyon hızlarını 0,02 dak^{-1} ve 0,05 dak^{-1}'ya düşürmüştür.

O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde gerçekleşen oksidasyon sonucunda ara ürün olarak ortaya çıkan OPP-okson bileşiklerinin oluşumu izlenmiştir. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.31'de görülebilmektedir. Ana bileşiklerin oksidasyonuna benzer şekilde H_2O_2 konsantrasyonunun 20 mg/L'den 40 mg/L'ye çıkarılması durumunda OPP-okson bileşiklerinin oksidasyon verimi artarken 100 mg/L konsantrasyonundaki H_2O_2 oksidasyonu yavaşlatmıştır. O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde 20 mg/L ve 40 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda OPP-okson bileşikleri tamamen giderilebilmiştir. 40 mg/L H_2O_2 diazokson ve malaoksonun 30. dakikada, paraoksonun 60. dakikada sıfır bakiye bırakmasını sağlamıştır. Ancak 100 mg/L H_2O_2 kullanılması, her üç bileşiğin de 90. dakikanın sonuna kadar bakiye bırakmasına neden olmuştur. Deney süresi sonunda diazokson ve malaokson 5 µg/L, paraokson 7 µg/L bakiye bırakmıştır. Paraoksonun önceki deney basamaklarındaki sonuçlara benzer şekilde daha kararlı olduğu görülmektedir.

Wu ve Linden (2008) su ortamındaki parathionun oksidasyonu için UV ve UV/H_2O_2 sistemlerini kıyasladıkları çalışmada, 25 mg/L ve 100 mg/L H_2O_2 konsantrasyonlarının her ikisinde de parathionun oksitlenen miktarının %13'ünün paraoksona dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Bizim gerçekleştirdiğimiz çalışmada 100 mg/L H_2O_2 kullanılması durumunda diazinon, malathion ve parathion bileşikleri sırasıyla %12, %11 ve %11 oranında diazokson, malaokson ve paraoksona dönüşmüştür. Daha düşük konsantrasyonlarda H_2O_2 kullanılması durumunda OPP-okson bileşiklerinin ulaştığı maksimum seviye düşmektedir. Bu durum su ortamında bulunan daha yüksek miktardaki hidroksil radikalinin oluşan OPP-okson bileşiklerinin parçalanmasına neden olmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.31. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde H_2O_2 konsantrasyonunun OPP-okson oluşumuna etkisi pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

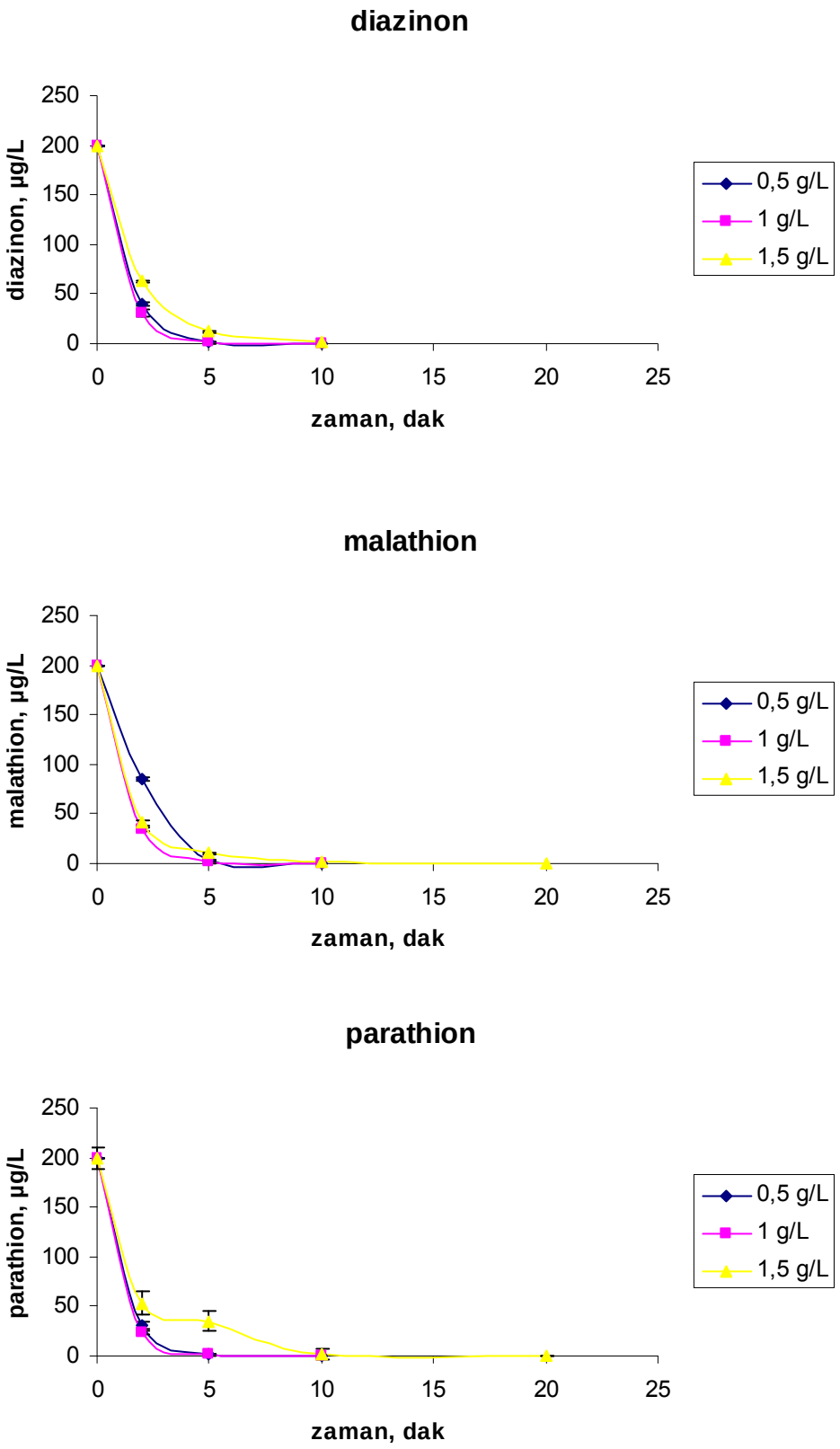
4.11. $O_3/TiO_2/UV$ ile Optimum Oksidasyon Şartlarının Tespiti

Heterojen katalitik ozonlama yöntemlerinde metal oksitleri kullanılmaktadır. Bu yöntem ozonun oksidasyon gücü ile katı fazdaki metal oksitlerin adsorpsiyon ve oksidasyon gücünü birleştirerek çözünmüş organiklerin mineralizasyonunu sağlamaktadır. Heterojen katalitik ozonlama olarak adlandırılan $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminin OPP bileşiklerinin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespiti için 2 mg/L sabit ozon konsantrasyonu ile birlikte üç farklı konsantrasyonda (0,5 g/L, 1 g/L, 1,5 g/L) TiO_2 kullanılmıştır. Sistemde 254 nm dalgaboyuna sahip 2 adet UV lamba kullanılmıştır. Deneyde kullanılan saf suyun pH'ı değiştirilmemiştir (pH 6,5). OPP bileşiklerinin 10 dakika içinde sıfır bakiye bırakması nedeniyle reaksiyon kinetiklerinin belirlenebilmesi için daha sık numune alınmıştır (2 dak, 5 dak, 10 dak, 20 dak, 30 dak). 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemiyle oksidasyonu ile ilgili deney sonuçları Şekil 4.32'de verilmiştir.

Katalitik yöntemlerde pH'ın adsorpsiyonu etkilemesi dolayısıyla pH değişimi oksidasyon verimini etkilemektedir. Zayıf asidik özelliklere sahip olan bileşiklerin oksidasyonunda düşük pH değerleri adsorpsiyonu arttırması dolayısıyla oksidasyonu arttırmaktadır. Bazı bileşikler alkali şartlarda hidrolize olduğu için oksidasyon verimi artmaktadır. Alkali şartlarda $OH^{\bullet}$ radikallerinin oluşumu da oksidasyonu arttıran diğer etkendir. Tüm etkilerin birbirinden ayrılaması mümkün olamadığından katalitik oksidasyon proseslerinde pH ayarlaması yapılmamaktadır.

Muller ve ark., (2008) ne düşük pH'ta gerçekleştirdikleri fotokatalitik oksidasyonda, ne de yüksek pH'ta gerçekleştirdikleri ozonlamada her iki metodun nötral pH'ta birleşik uygulanmasına kıyasla daha iyi oksidasyon şartları elde edememişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre pH 7'de ugulanan kombine sistem, pH 11'de uygulanan ozonlama işleminden 1,5 kat, pH 3,4-3,5'te uygulanan fotokatalitik oksidasyon işleminden 3,0 kat fazladır. TiO_2 yarı iletken katalizörün varlığında ozon ve UV ışığının eşzamanlı olarak kullanıldığı heterojen katalitik ozonlama yöntemi son zamanlarda en çok dikkat çeken yöntemlerden biri olmuştur. Bu proses yarı iletken fotokatalizörün oksidasyon kapasitesini arttırmayı amaçlayan bir yöntemdir. Absorblanan fotonlar elektronları yarı iletken valens banttan uyararak boş ve daha enerjik bir banda geçişini sağlar. Bu şekilde valens bantta pozitif bir oksidant boşluğu oluşur. Bu boşluk hidroksil radikallerinin oluşumuna öncülük eden oksidasyon prosesini başlatır. Negatif redoks potansiyeline sahip

uyarılmış elektronlar oksijeni parçalayarak süperoksit iyon radikalleri oluşturur (Beltran, 2005).



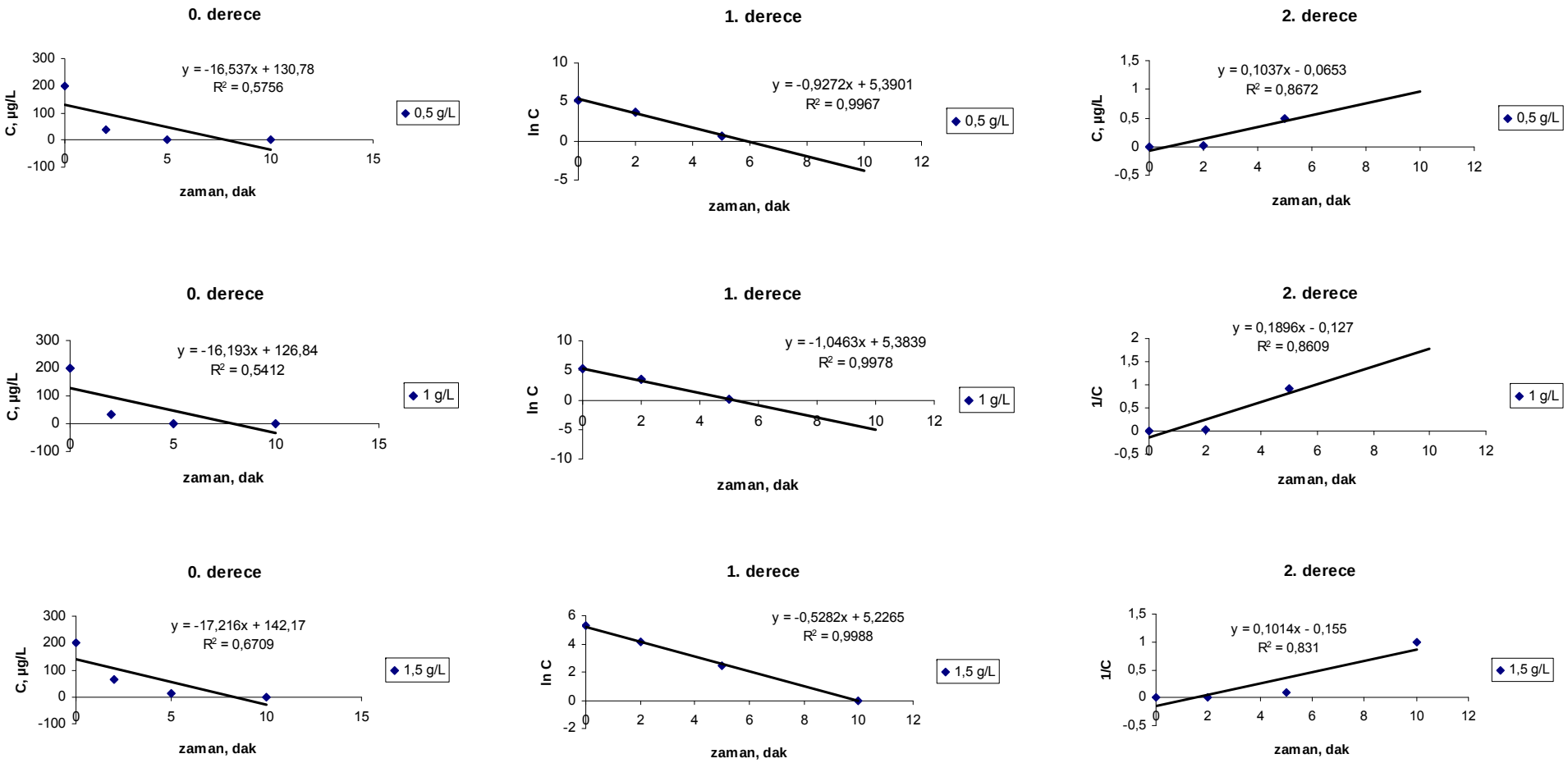
Şekil 4.32. OPP bileşiklerinin $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemiyle oksidasyonuna TiO_2 konsantrasyonunun etkisi, pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

0,5 g/L, 1 g/L ve 1,5 g/L konsantrasyonlarındaki TiO_2 katalizörünün kullanılması durumunda meydana gelen reaksiyonların kinetikleri diazinon, malathion ve parathion bileşikleri için sırasıyla Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonlara en uygun reaksiyon kinetikleri, reaksiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.12'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre diazinon, malathion ve parathion bileşiklerinin $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemiyle oksidasyonu sonucu meydana gelen reaksiyonlar 1. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşirken parathion için 1,5 g/L konsantrasyonlarındaki TiO_2 katalizörünün kullanılması durumunda meydana gelen reaksiyon 2. derece reaksiyon kinetiğine uygundur. Her üç bileşik için de TiO_2 katalizörünün konsantrasyonunun 0,5 g/L'den 1 g/L'ye çıkartılması reaksiyon hızını arttırmıştır. TiO_2 katalizörünün konsantrasyonunun 1 g/L'den 1,5 g/L'ye çıkartılması ise üç bileşik için de reaksiyon hızlarını azaltmıştır. Artan miktarda TiO_2 katalizörü elektron boşluklarının artmasını sağlamaktadır. Ancak TiO_2 konsantrasyonu arttırıldıkça çözelti bulanıklaşmakta ve UV ışık girişi azalmaktadır.

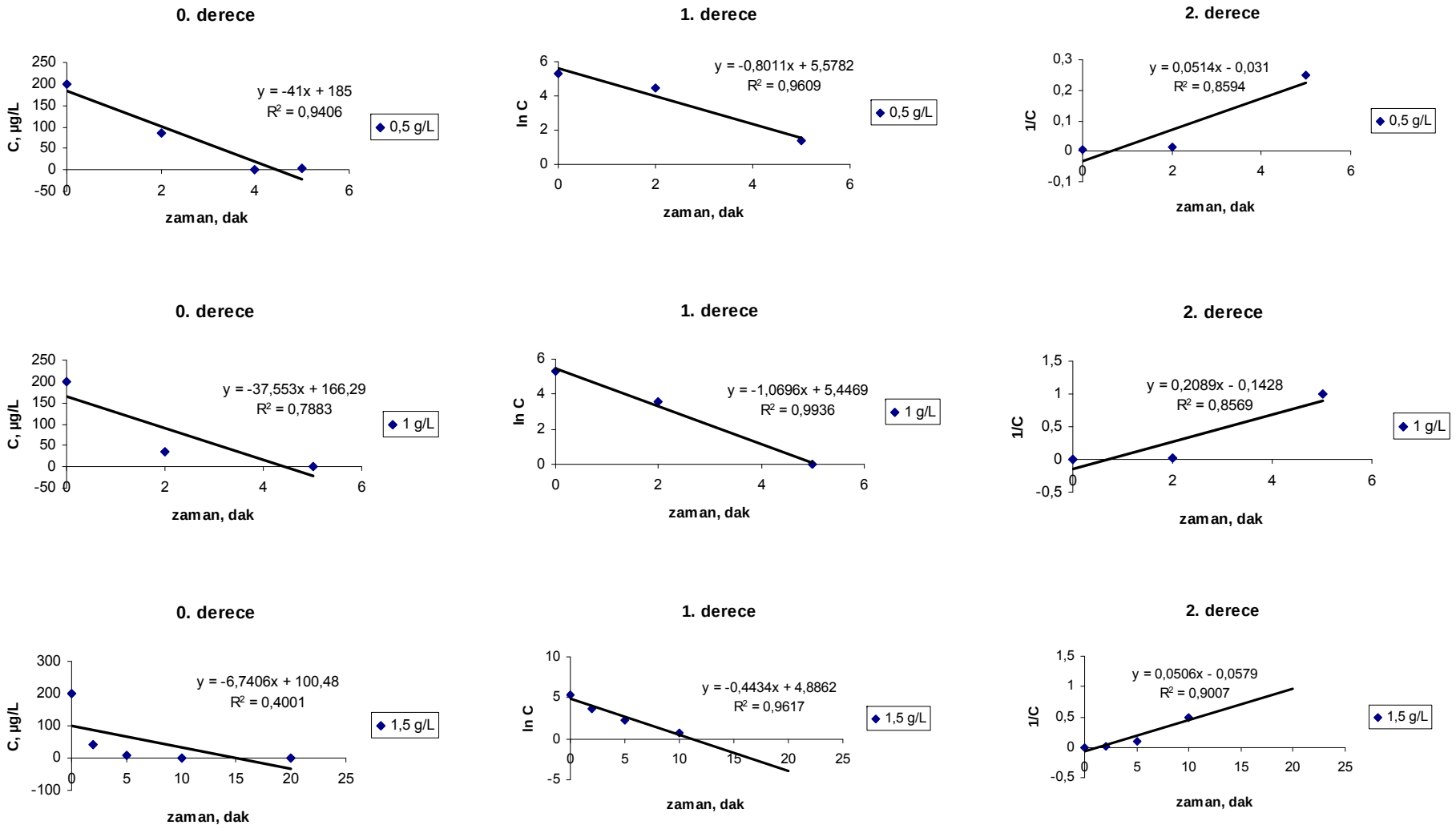
Tseng ve Huang, (1991) klorfenosis oksidasyonunun artan TiO_2 konsantrasyonuyla arttığını, oksidasyonun 3 g/L TiO_2 konsantrasyonunda maksimum seviyeye ulaştığını belirtmişlerdir. Daha yüksek konsantrasyonlardaki TiO_2 oksidasyon verimini düşürmüştür. Doong ve Chang, (1998) heterojen katalitik oksidasyon prosesiyle parathionun okisdasyon verimini çalışmıştır. Çalışmada nötral pH şartlarında optimum TiO_2 dozajının 1 g/L olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda TiO_2 kullanılması durumunda reaksiyon hız sabiti düşmüştür. Bu durum yüksek miktarda katalizör içeren süspansiyonun UV ışık girişini engellemesiyle açıklanmıştır.

Çizelge 4.12. OPP bileşiklerinin $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri, pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

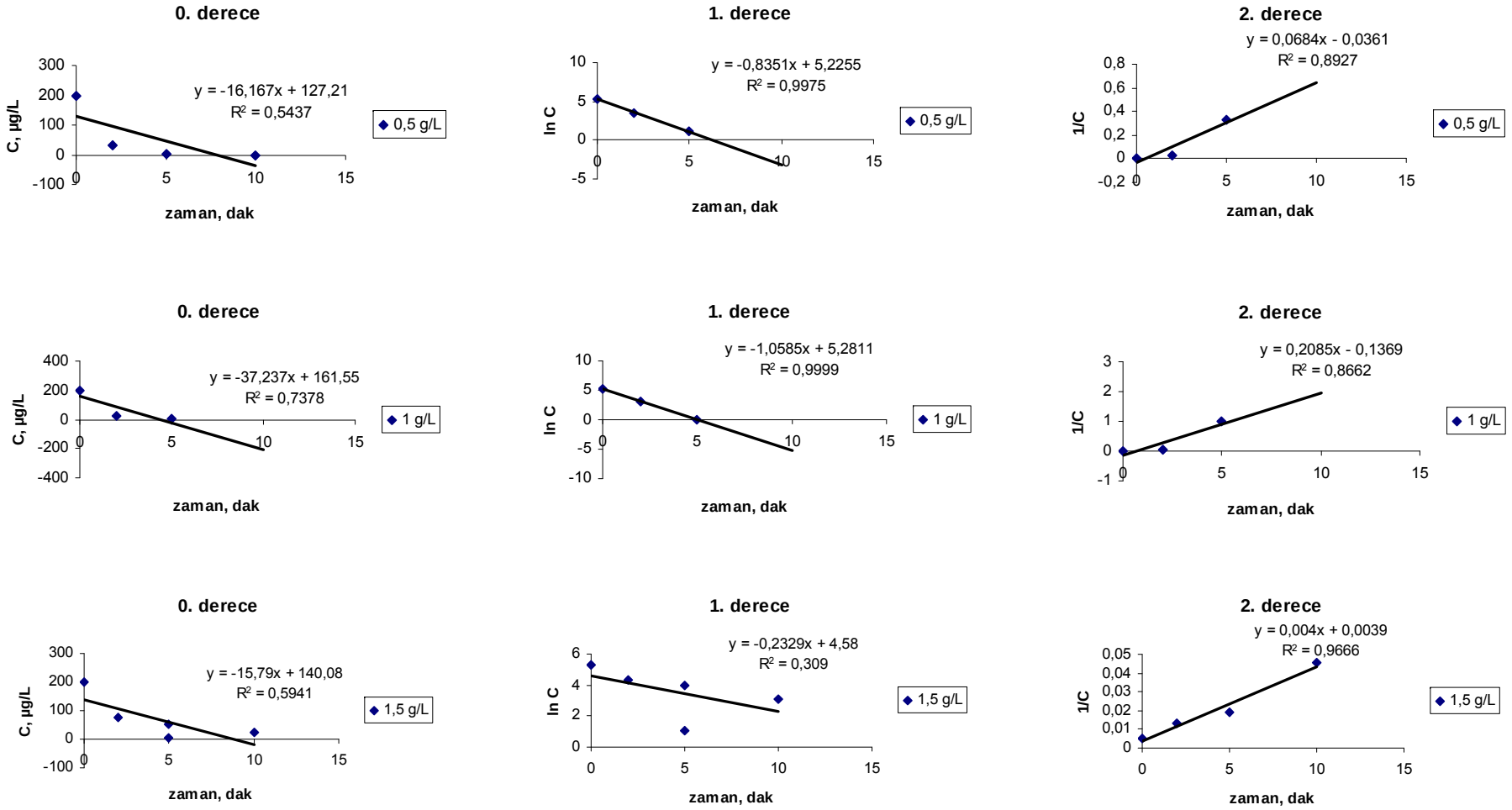
Bileşik	TiO_2 konsantrasyonu, mg/L	Reaksiyon hız sabiti (k`)	Korelasyon katsayısı (R)	Reaksiyon kinetiği
diazinon	0,5 g/L	0,92 dak^{-1}	0,99	1. derece
	1 g/L	1,04 dak^{-1}	0,99	1. derece
	1,5 g/L	0,52 dak^{-1}	0,99	1. derece
malathion	0,5 g/L	0,80 dak^{-1}	0,97	1. derece
	1 g/L	1,06 dak^{-1}	0,95	1. derece
	1,5 g/L	0,44 dak^{-1}	0,93	1. derece
parathion	0,5 g/L	0,83 dak^{-1}	0,99	1. derece
	1 g/L	1,05 dak^{-1}	0,99	1. derece
	1,5 g/L	0,004 $dak^{-1}M^{-1}$	0,96	2. derece
1 derece reaksiyon kinetik denklemi: ln (C/C_0)= -kt				
2 derece reaksiyon kinetik denklemi: $1/C_0$-1/C=kt				



Şekil 4.33. Diazinon için $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)



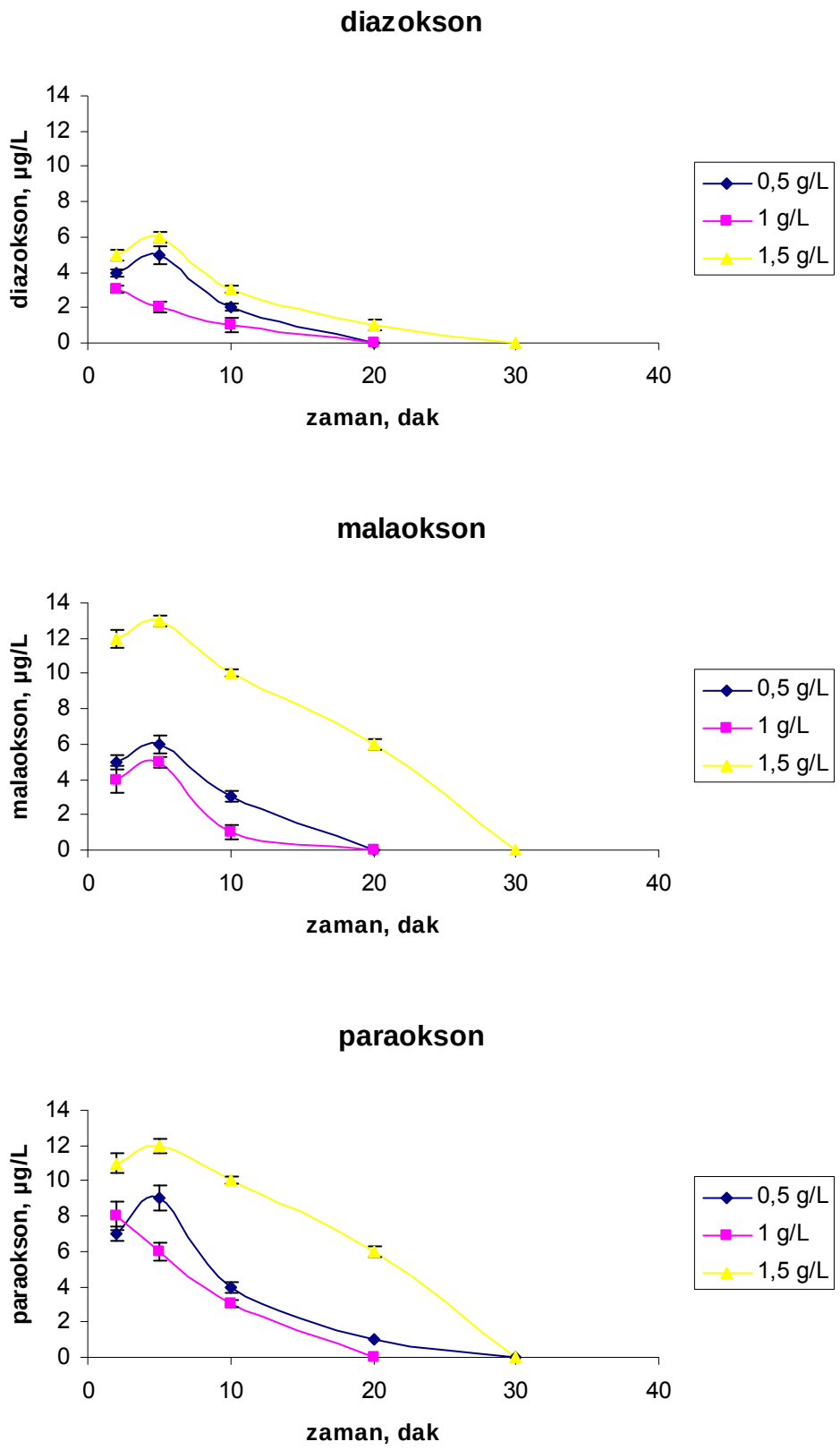
Şekil 4.34. Malathion için $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)



Şekil 4.35. Parathion için $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

$O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde gerçekleşen oksidasyon sonucunda ara ürün olarak ortaya çıkan OPP-okson bileşiklerinin oluşumu izlenmiştir. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.36'da görülebilmektedir. Ana bileşiklerin oksidasyonuna benzer şekilde TiO_2 konsantrasyonunun 0,5 g/L'den 1 g/L'ye çıkarılması durumunda OPP-okson bileşiklerinin oksidasyon verimi artarken, 1,5 g/L konsantrasyonundaki TiO_2 oksidasyonu yavaşlatmıştır. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde TiO_2 katalizörünün her üç konsantrasyonunda da OPP-okson bileşikleri tamamen giderilebilmiştir. Ancak 1 g/L TiO_2 kullanılması durumunda OPP bileşikleri 20 dakikada sıfır bakiye bırakırken 1,5 g/L TiO_2 kullanılması durumunda OPP bileşikleri 30 dakikada sıfır bakiye bırakmıştır. Optimum TiO_2 konsantrasyonu 1 g/L'dir. Bileşikler 5. dakikada en yüksek konsantrasyona ulaşarak azalmaya başlamıştır. Bunun nedeni ana bileşiklerin büyük bir kısmının ilk dakikalarda oksitlenmesidir. Örneğin 0,5 g/L TiO_2 kullanılması durumunda diazinon 2. dakikada 200 µg/L'den 40 µg/L'ye düşerek 160 µg/L'si oksitlenmiştir. Bu miktarın %4'ü diazoksona dönüşmüştür. Ancak diazokson diazinonla kıyaslandığında oksidasyona karşı daha dayanıklı olduğu için 3 dakika sonra 5 µg/L konsantrasyonuna ulaşmıştır. 5 dakikalık oksidasyon işleminden sonra ise diazokson konsantrasyonu 2 µg/L'ye düşmüştür.

Önceki deney basamaklarına benzer şekilde paraokson diğer bileşiklerle kıyaslandığında daha yüksek kararlılık göstermiştir. Ancak 1 g/L TiO_2 kullanılması durumunda diazokson konsantrasyonundaki değişim sürekli azalma şeklindedir. Bu durum optimum TiO_2 dozunun kullanıldığı $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemiyle OPP-okson bileşiklerinin oksitlenebildiklerini göstermektedir.



Şekil 4.36. O_3/TiO_2/UV birleşik sisteminde farklı TiO_2 konsantrasyonlarının OPP-okson oluşumuna etkisi, pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L (n=3)

4.12. OPP Konsantrasyonunun Etkisi

OPP'lerin başlangıç konsantrasyonlarının $O_3/UV/H_2O_2$ ve $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemlerinde oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi için yapılan deneylerde bileşiklerin 100 µg/L, 200 µg/L, 500 µg/L konsantrasyonları çalışılmıştır. $O_3/H_2O_2/UV$ birleşik sistemi 2 mg/L O_3, 40 mg/L H_2O_2 ve 254 nm dalgaboyunda 2 adet UV lamba kullanılarak uygulanmıştır. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemi ise 2 mg/L O_3, 1 g/L TiO_2 ve 254 nm dalgaboyunda 2 adet UV lamba kullanılarak uygulanmıştır.

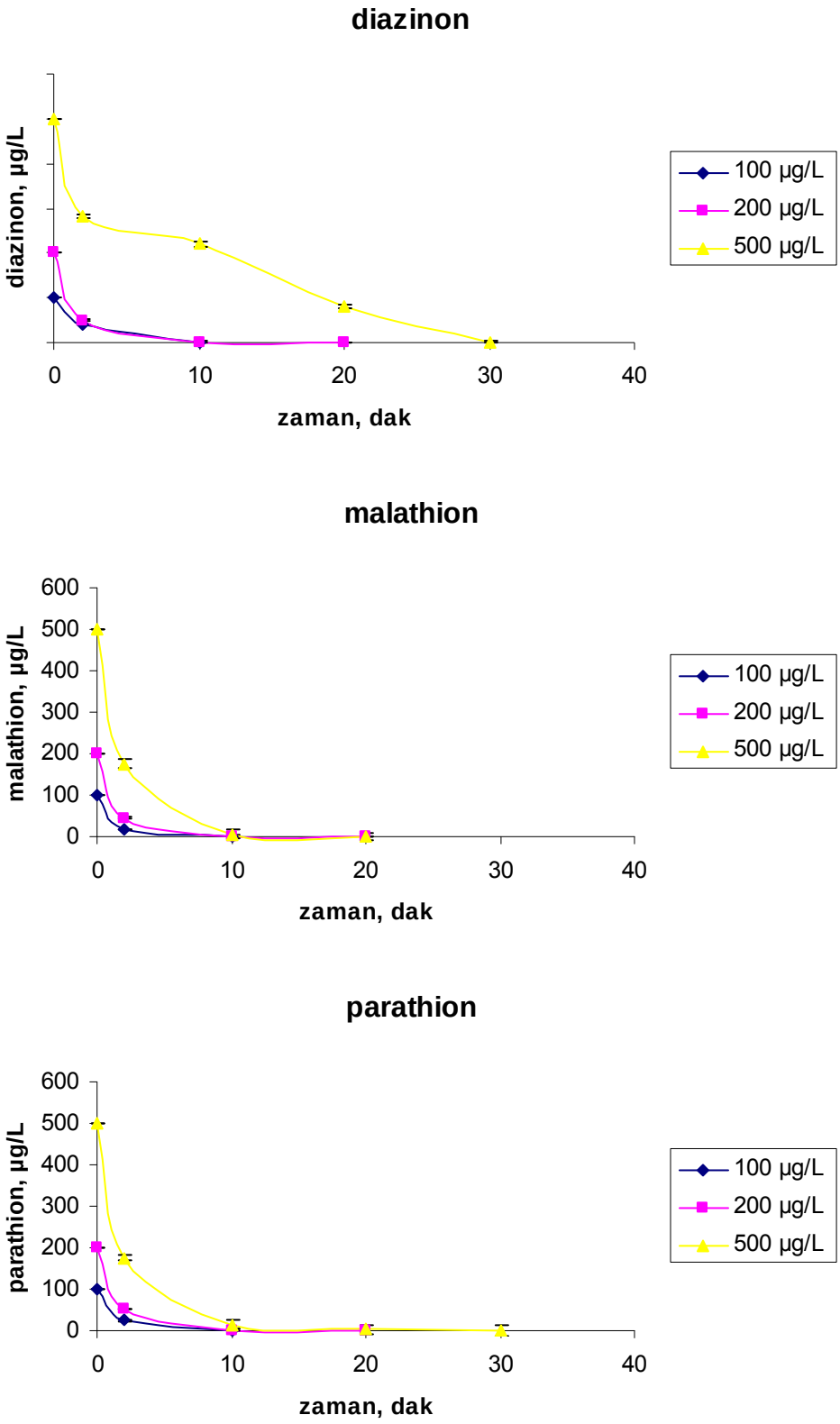
$O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemi için OPP konsantrasyonunun etkisi:

$O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemi için elde edilen sonuçlar Şekil 4.37'de, reaksiyon kinetikleri diazinon, malathion ve parathion için sırasıyla Şekil 4.38, Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'ta verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonlara en uygun reaksiyon kinetikleri, reaksiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.13'de verilmiştir.

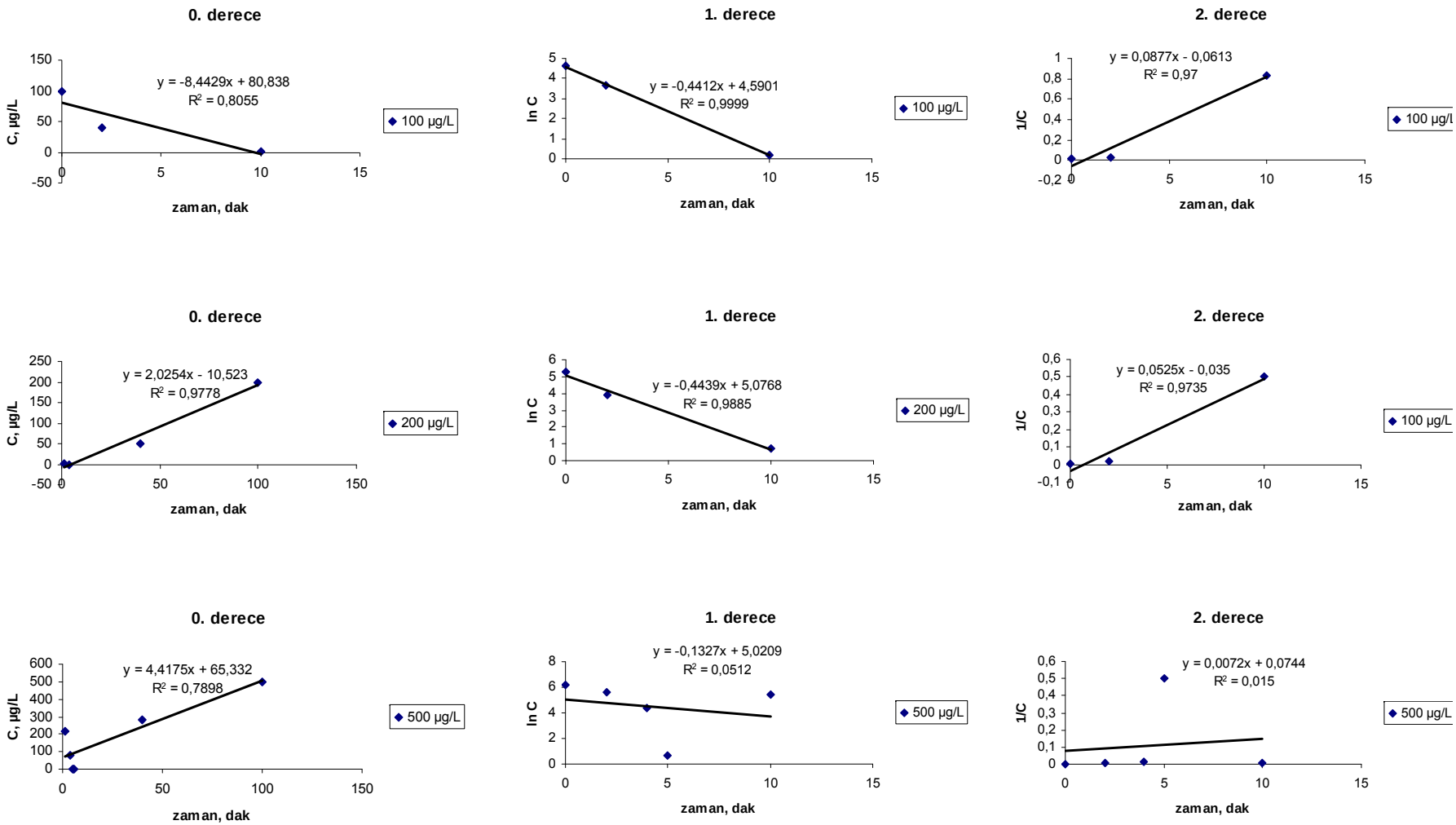
Diazinon ve malathion bileşikleri için konsantrasyondaki artış reaksiyon hızını etkilemezken parathion için konsantrasyondaki artış reaksiyon hızını arttırmıştır. Tüm reaksiyonlar 1. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmiştir. 500 µg/L konsantrasyonundaki diazinon ve parathion bileşiklerinin tamamen oksitlenmesi için geçen süre 30 dakikadır. 100 µg/L ve 200 µg/L konsantrasyonundaki bileşikler ise 10-20 dakika arasında tamamen oksitlenmektedir.

Çizelge 4.13. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı OPP konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri, 2 mg/L O_3, 40 mg/L H_2O_2, 254 nm UV

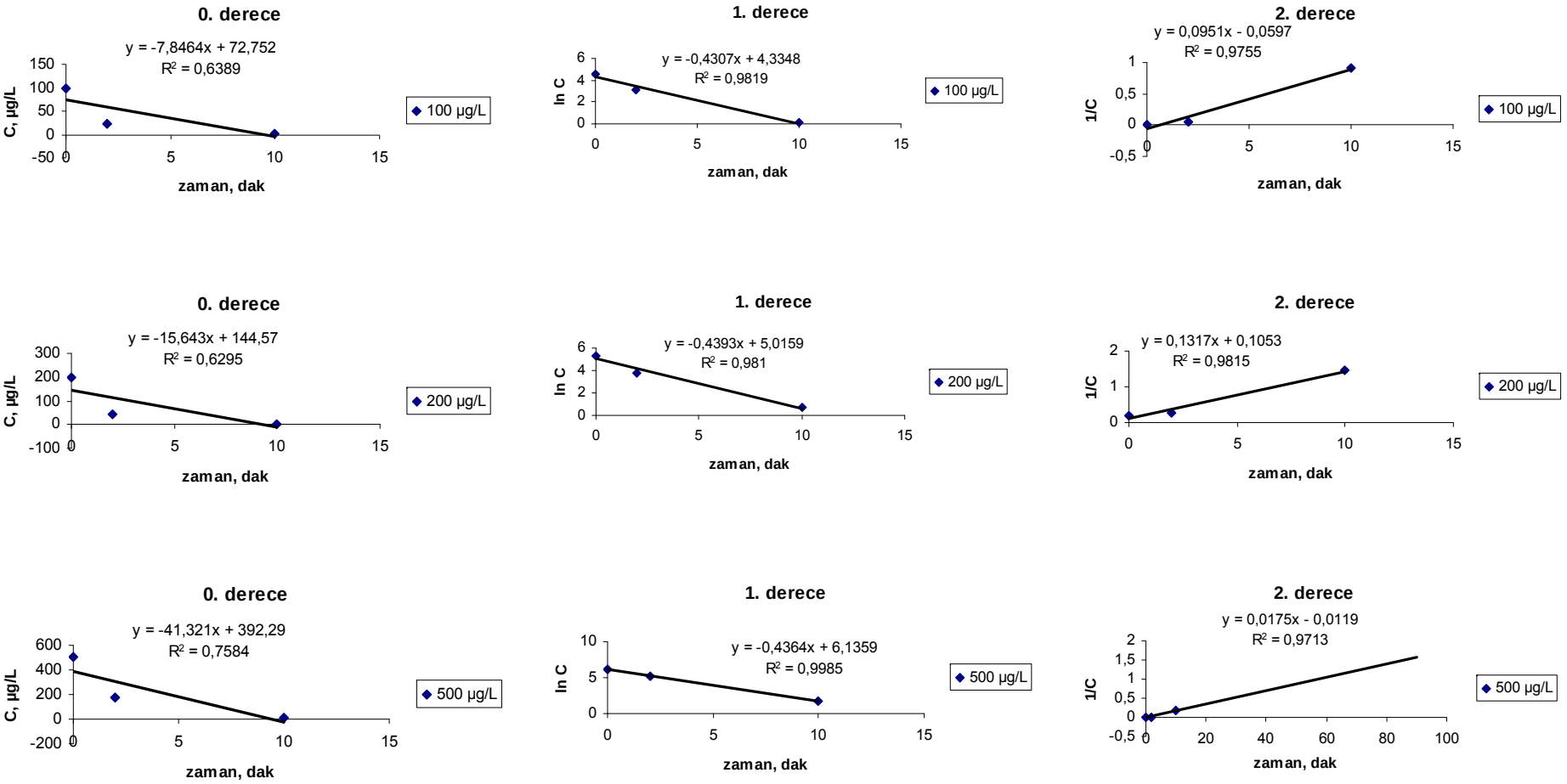
Bileşik	OPP konsantrasyonu, µg/L	Reaksiyon hız sabiti (k')	Korelasyon katsayısı (R)	Reaksiyon kinetiği
diazinon	100	0,44 dak^{-1}	0,99	1. derece
	200	0,44 dak^{-1}	0,98	1. derece
	500	0,62 dak^{-1}	0,99	1. derece
malathion	100	0,43 dak^{-1}	0,98	1. derece
	200	0,43 dak^{-1}	0,98	1. derece
	500	0,43 dak^{-1}	0,99	1. derece
parathion	100	0,33 dak^{-1}	0,98	1. derece
	200	0,44 dak^{-1}	0,99	1. derece
	500	0,47 dak^{-1}	0,99	1. derece
1 derece reaksiyon kinetik denklemi: $\ln(C/C_0) = -kt$				



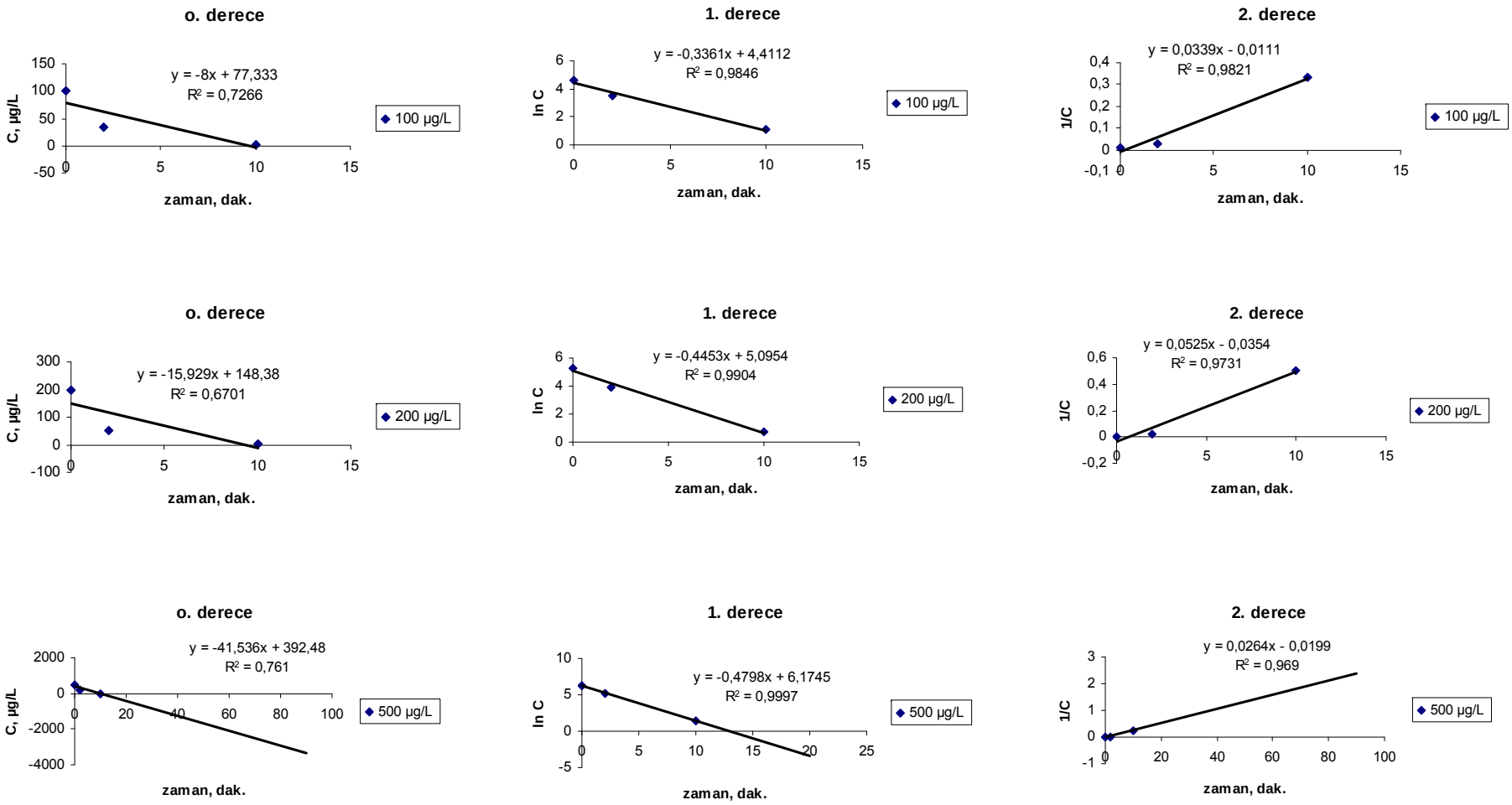
Şekil 4.37. OPP'lerin $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemiyle oksidasyonunda başlangıç bileşik konsantrasyonunun etkisi, pH 9, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{H2O2} = 40 mg/L (n=3)



Şekil 4.38. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı diazinon konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, 2 mg/L O_3, 40 mg/L H_2O_2, 254 nm UV, n=3



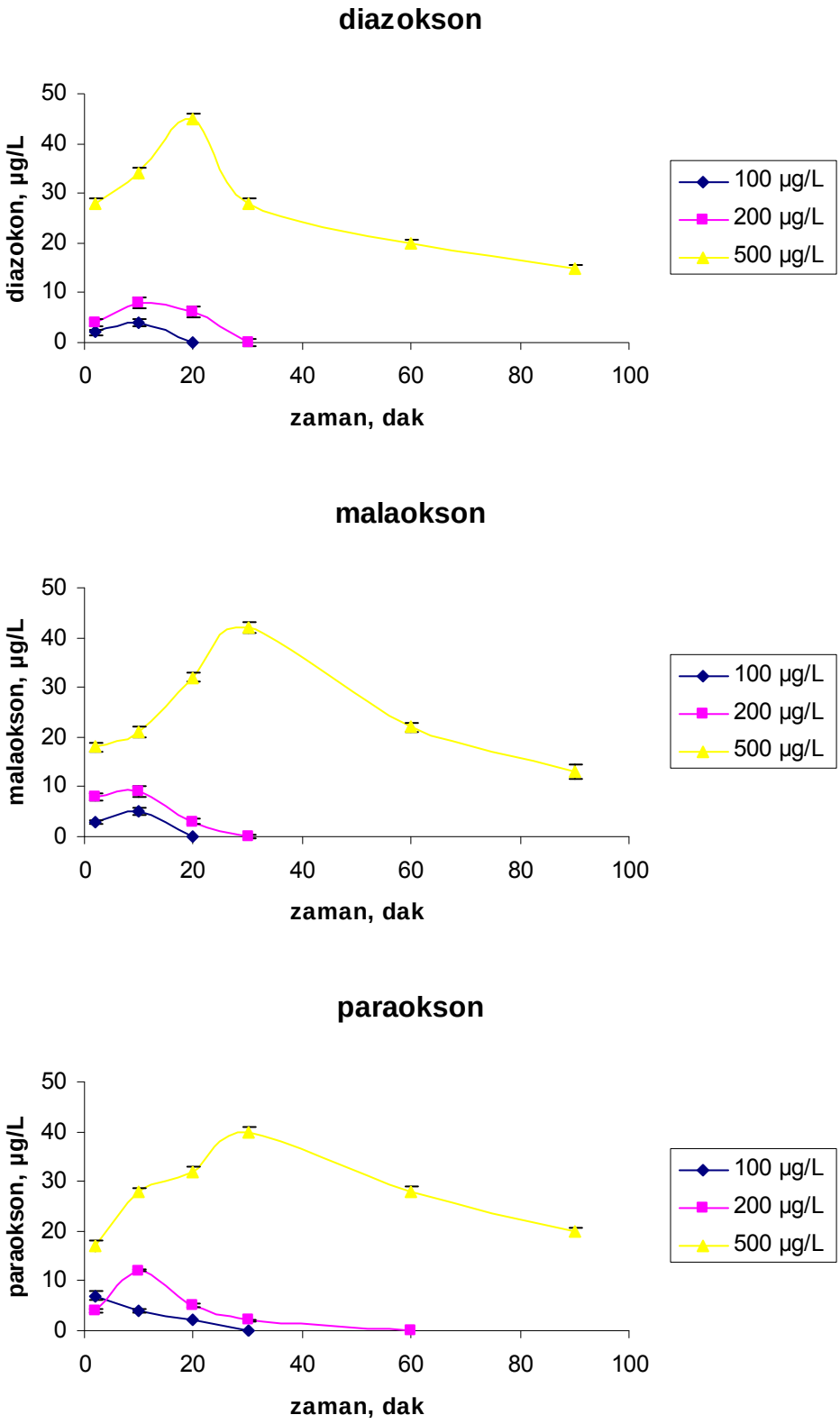
Şekil 4.39. O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde farklı malathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, 2 mg/L O_3, 40 mg/L H_2O_2, 254 nm UV, n=3



Şekil 4.40. O_3/UV/H_2O_2 birleşik sisteminde farklı parathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, 2 mg/L O_3, 40 mg/L H_2O_2, 254 nm UV, n=3

Ana bileşiklerin oksidasyonu kadar ürünlerin oksidasyonunun tamamlanması da bileşiklerin su ortamından giderimi için önemli bir parametredir. Çalışmada diazinon, malathion ve parathionun ana oksidasyon ürünleri olan diazokson, malaokson ve paraoksonun miktar analizi gerçekleştirilmiştir. OPP'lerin başlangıç konsantrasyonlarının okson türevlerinin oluşumuna etkisinin tespit edilmesi için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.41'de verilmiştir.

Önceki deney basamaklarında 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda oluşan OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonu tamamlanabilmiştir. Ancak 500 µg/L konsantrasyonundaki ana bileşiklerin oksidasyonu tamamlanırken OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonu tamamlanamamıştır. Bu durum oksidasyonda OPP konsantrasyonunun kritik öneme sahip olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.41. OPP'lerin $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemiyle oksidasyonunda OPP-okson oluşumuna başlangıç bileşik konsantrasyonunun etkisi, pH 9, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{H2O2}= 40 mg/L (n=3)

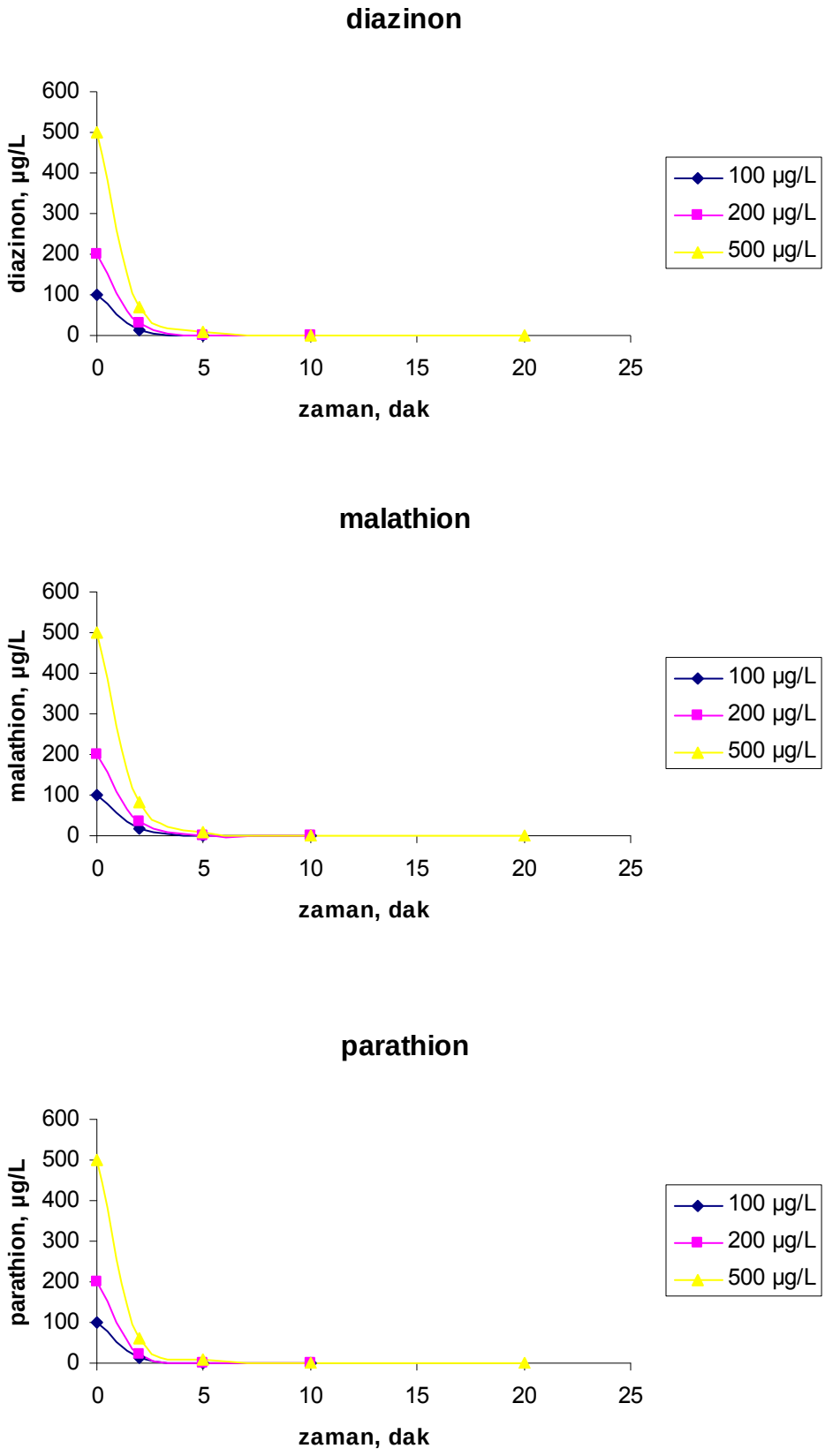
O_3/TiO_2/UV birleşik sistemi için OPP konsantrasyonunun etkisi:

OPP'lerin başlangıç konsantrasyonlarının O_3/TiO_2/UV birleşik sisteminde oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi için yapılan deneylerde bileşiklerin 100 µg/L, 200 µg/L, 500 µg/L konsantrasyonları çalışılmıştır. O_3/TiO_2/UV birleşik sistemi için elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de, reaksiyon kinetikleri diazinon, malathion ve parathion için sırasıyla Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'te verilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonlara en uygun reaksiyon kinetikleri, reaksiyon hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.14'te verilmiştir.

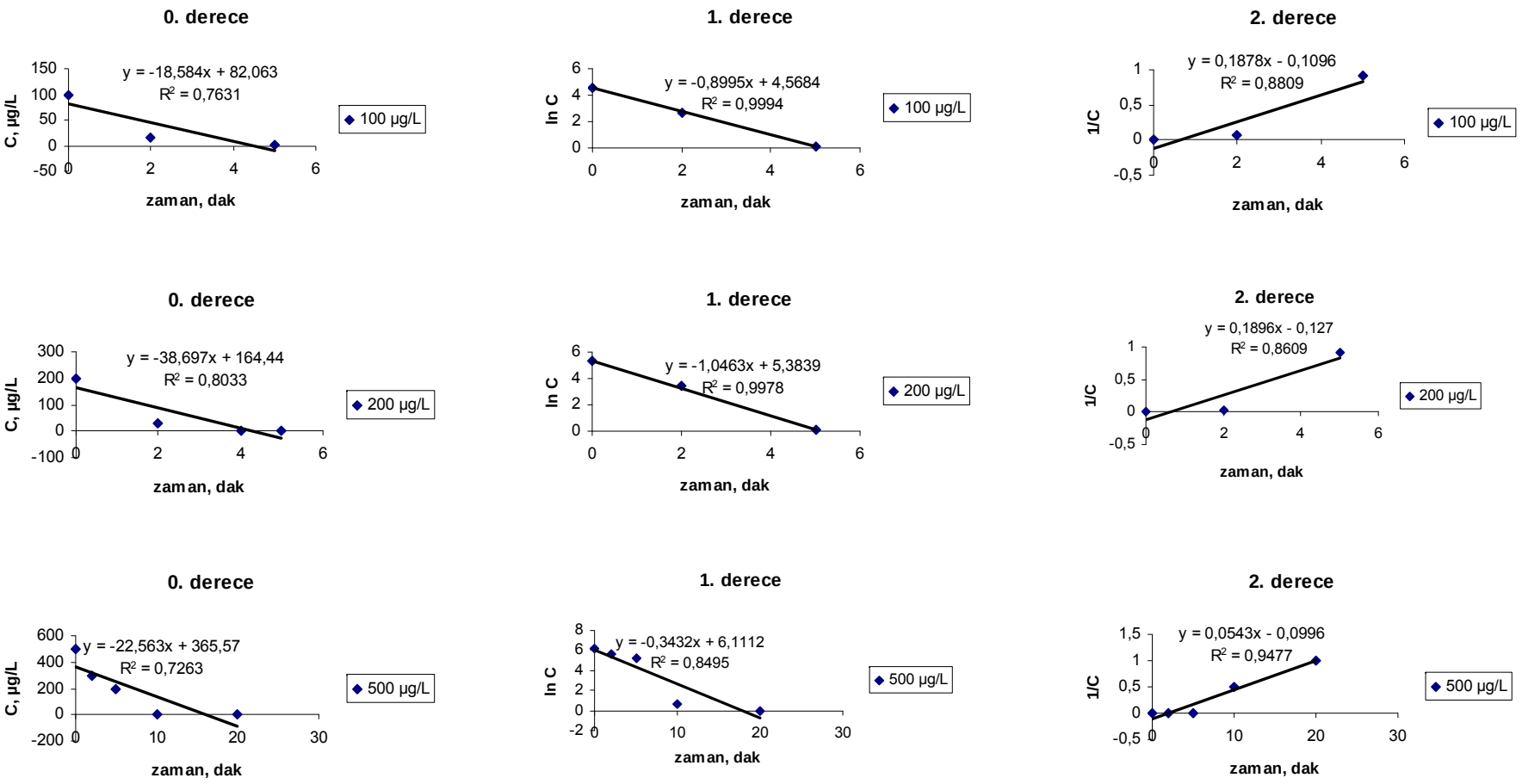
Elde edilen sonuçlara göre 100 µg/L ve 200 µg/L konsantrasyonundaki bileşikler için meydana gelen reaksiyonlar 1. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşirken bileşik konsantrasyonunun 500 µg/L'ye çıkarılması durumunda meydana gelen reaksiyonlar 2. derece reaksiyon kinetiğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Üç bileşik için de konsantrasyonunun arttırılması reaksiyon hızının artmasına neden olmaktadır.

Çizelge 4.14. O_3/TiO_2/UV birleşik sisteminde farklı OPP konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon hız sabitleri, 2 mg/L O_3, 1 g/L TiO_2, 254 nm UV

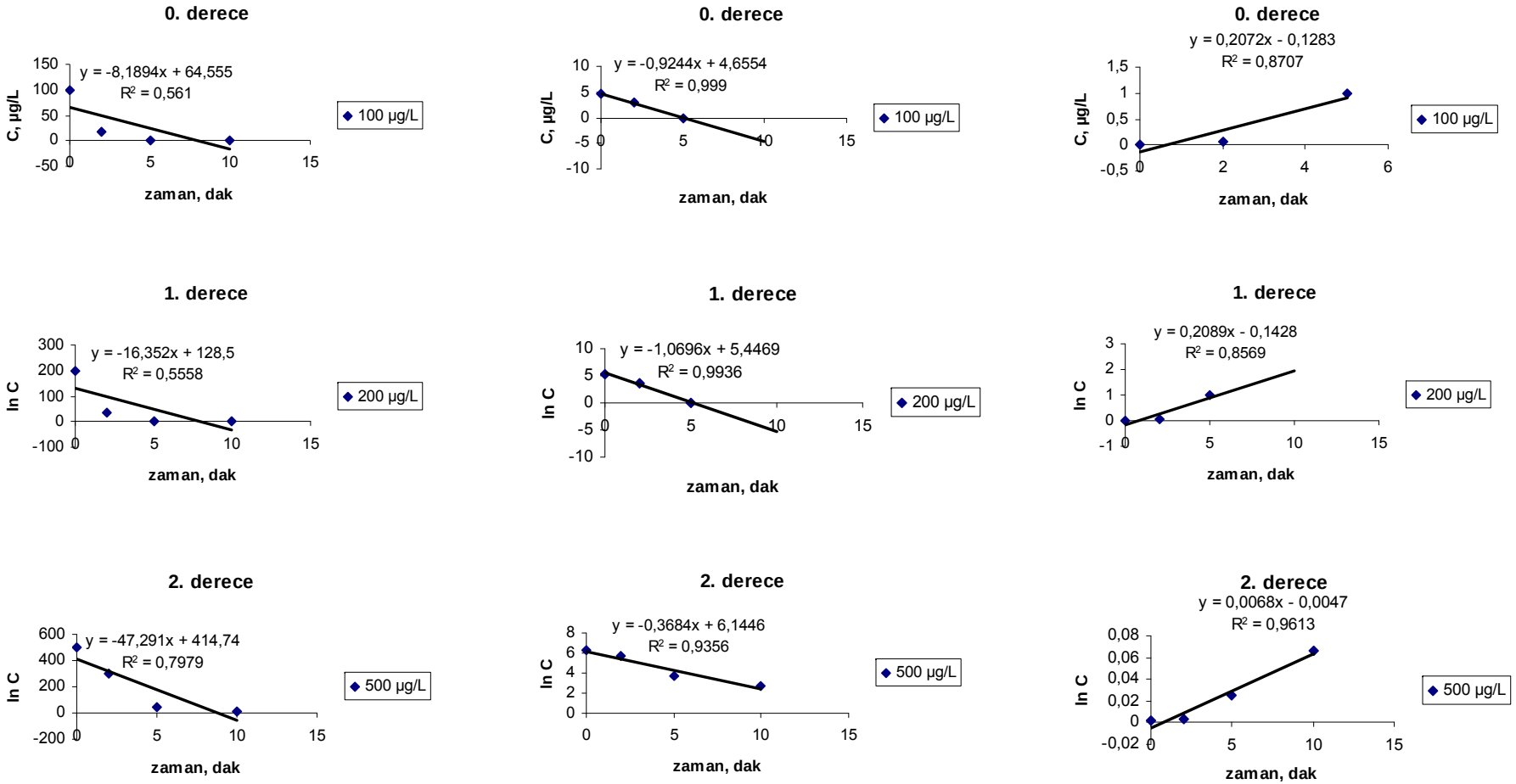
Bileşik	OPP konsantrasyonu, µg/L	Reaksiyon hız sabiti ($k^{'}$)	Korelasyon katsayısı (R)	Reaksiyon kinetiği
diazinon	100	0,89 dak^{-1}	0,99	1. derece
	200	1,04 dak^{-1}	0,99	1. derece
	500	0,05 $dak^{-1}M^{-1}$	0,94	2. derece
malathion	100	0,92 dak^{-1}	0,99	1. derece
	200	1,06 dak^{-1}	0,99	1. derece
	500	0,006 $dak^{-1}M^{-1}$	0,96	2. derece
parathion	100	0,91 dak^{-1}	0,99	1. derece
	200	1,05 dak^{-1}	0,99	1. derece
	500	0,05 $dak^{-1}M^{-1}$	0,92	2. derece
1. derece reaksiyon kinetik denklemi: $\ln (C/C_0)= -kt$				
2. derece reaksiyon kinetik denklemi: $1/C_0-1/C=kt$				



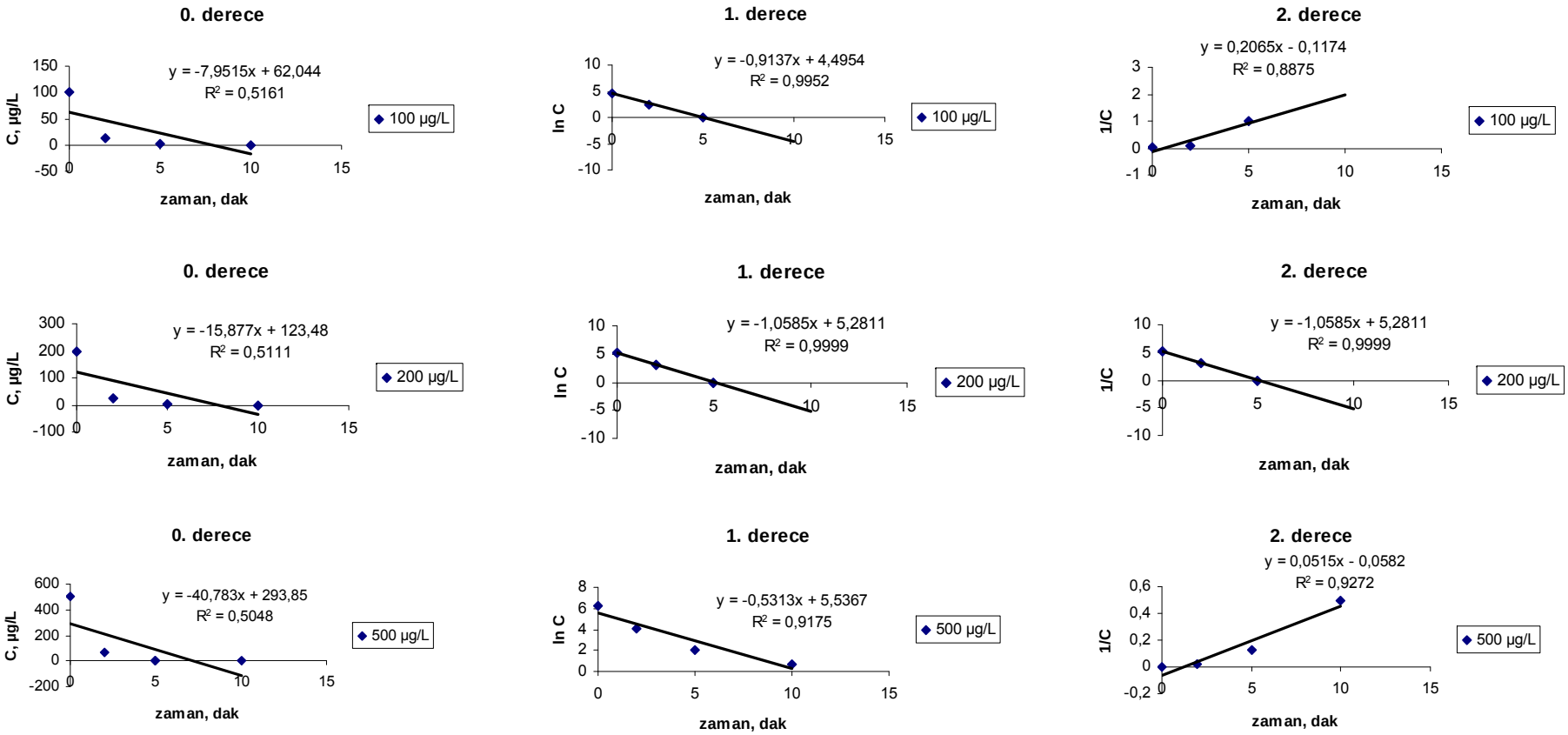
Şekil 4.42. O_3/TiO_2/UV birleşik sistemiyle oksidasyonda OPP'lerin başlangıç konsantrasyonunun etkisi, pH 6,5, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L (n=3)



Şekil 4.43. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı parathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 6,5, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L (n=3)



Şekil 4.44. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı malathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 6,5, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L (n=3)

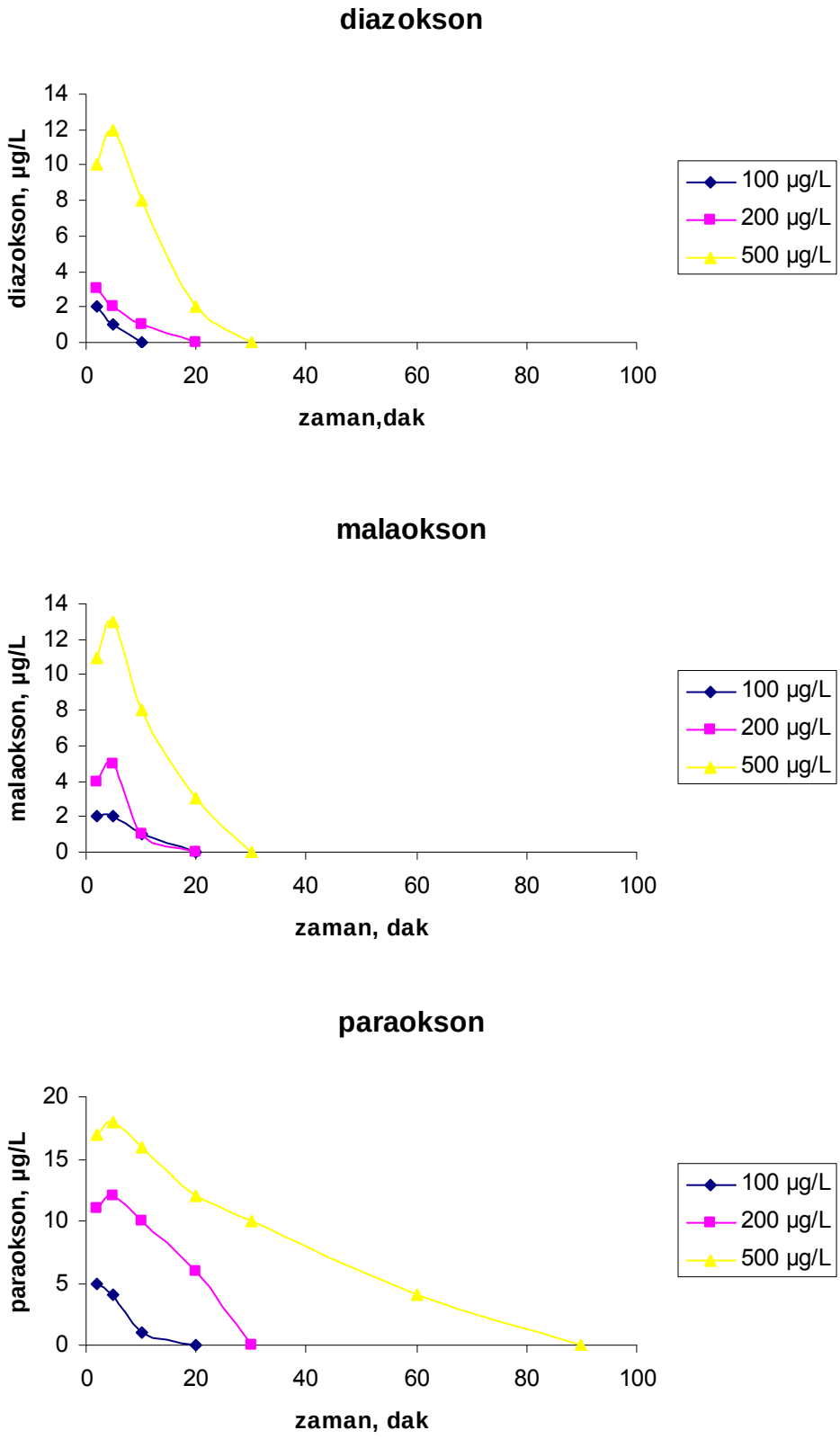


Şekil 4.45. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde farklı parathion konsantrasyonları için belirlenen reaksiyon kinetikleri, pH 6,5, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L (n=3)

Çalışmada diazinon, malathion ve parathion bileşiklerinin ana oksidasyon ürünleri olan diazokson, malaokson ve paraoksonun miktar analizi gerçekleştirilmiştir. OPP'lerin başlangıç konsantrasyonlarının okson türevlerinin oluşumuna etkisinin tespit edilmesi için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.46'da verilmiştir.

500 µg/L konsantrasyonundaki diazinon ve malathion bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda oluşan diazokson ve malaokson bileşikleri 30 dakika içinde sıfır bakiye bırakırken paraokson 90 dakikada sıfırlanmıştır. Bu konsantrasyonda üç bileşik de 5. dakikada maksimum konsantrasyona ulaşmıştır. Maksimum OPP-okson konsantrasyonları diazokson, malaokson ve paraokson için sırasıyla 12 µg/L, 13 µg/L ve 18 µg/L'dir. 100 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucu oluşan maksimum OPP-okson konsantrasyonları ise diazokson, malaokson ve paraokson için sırasıyla 2 µg/L, 2 µg/L ve 5 µg/L'dir. Bu değerler 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu için ise 3 µg/L, 5 µg/L ve 12 µg/L' dir. Paraokson konsantrasyonunun daha yüksek seviyelere ulaşması oksidasyona karşı daha kararlı olduğunu göstermektedir.

Üç bileşik için de başlangıç konsantrasyonunun 100 µg/L olması durumunda OPP-okson bileşiklerinin konsantrasyonu sürekli azalma şeklindedir. İlk dakikalarda ana bileşiklerin önemli bir miktarı oksitlenmektedir. Bu nedenle ilk dakikalarda OPP-okson konsantrasyonu maksimum seviyeye çıkmakta ve daha sonra azalma eğilimi göstermektedir.



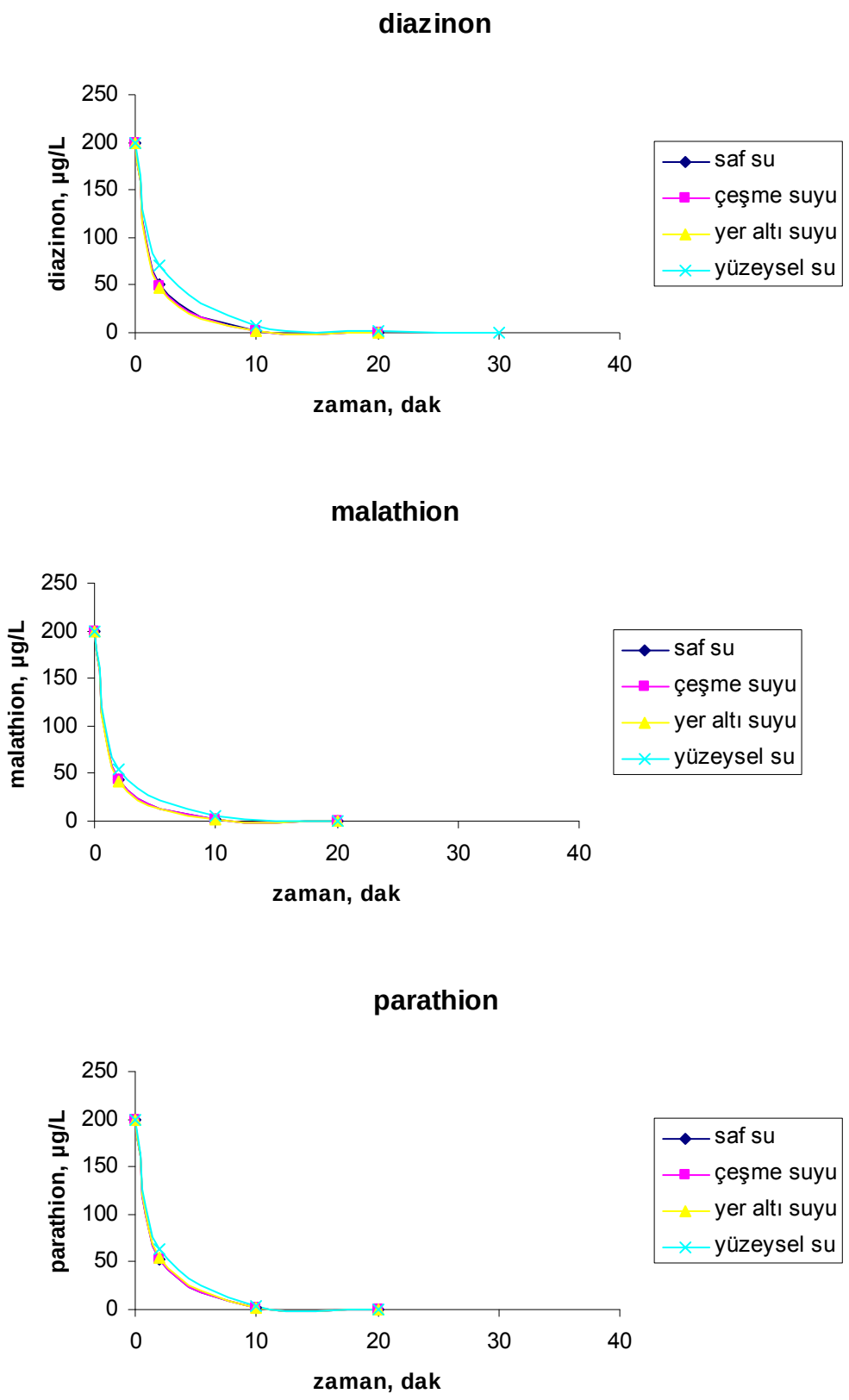
Şekil 4.46. OPP'lerin O_3/TiO_2/UV birleşik sistemiyle oksidasyonunda OPP-okson oluşumuna başlangıç bileşik konsantrasyonunun etkisi, pH 6,5, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L (n=3)

4.13. Matriks Etkisi

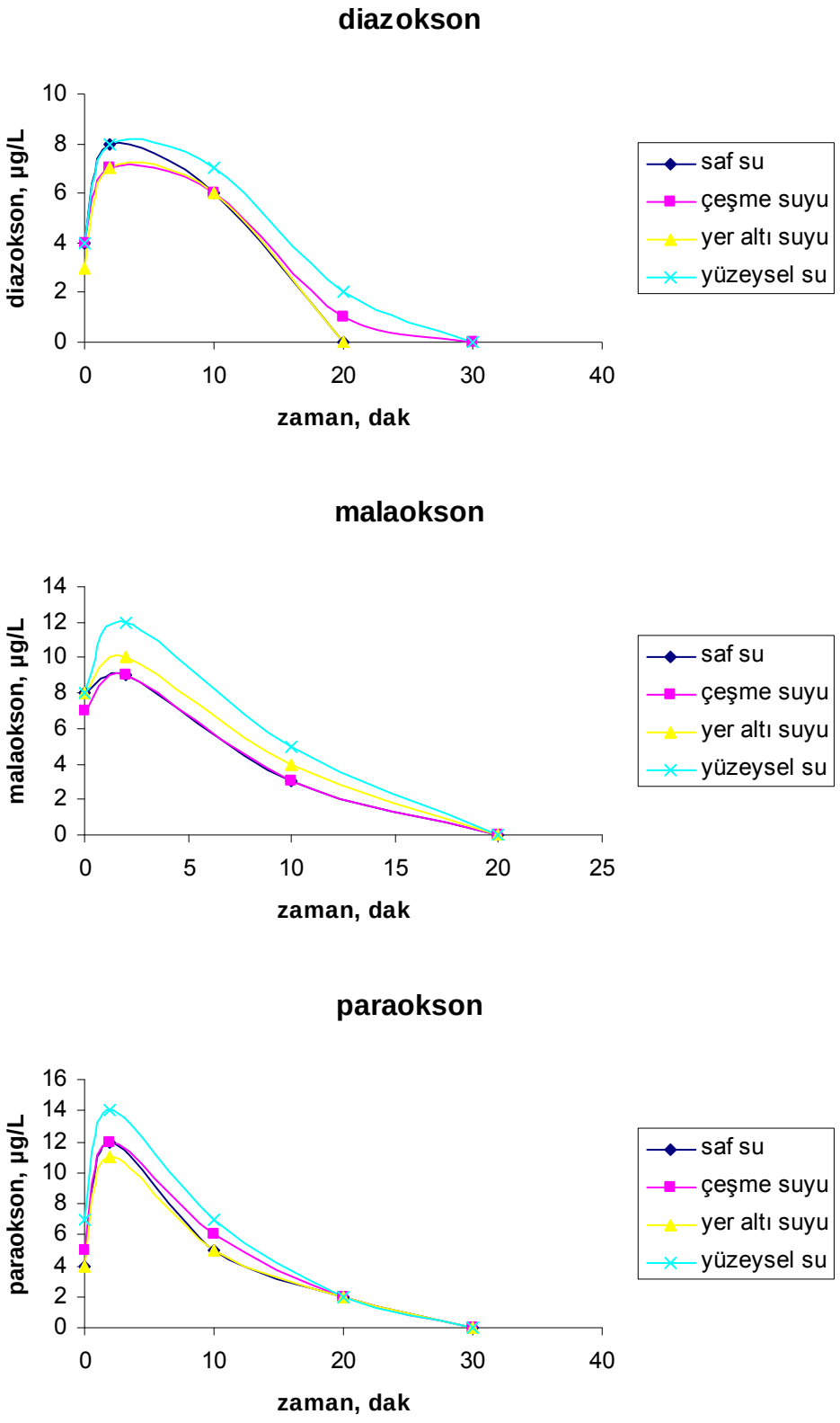
Matriks içerisinde bulunan maddelerin metot üzerine etkisini değerlendirmek için deneylerin gerçekleştirildiği saf su dışında çeşme suyu, yüzeysel su ve yeraltı suyu kullanılmıştır. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemi ve $O_3/TiO_2/UV$ katalitik ozonlama sistemi için optimize edilmiş oksidasyon şartlarında farklı matriksler için 200 µg/L konsantrasyonunda OPP bileşiklerinin giderim değerleri hesaplanmıştır. $O_3/H_2O_2/UV$ birleşik sistemi 2 mg/L O_3, 40 mg/L H_2O_2 ve 254 nm dalgaboyunda 2 adet UV lamba kullanılarak uygulanmıştır. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemi ise 2 mg/L O_3, 1 g/L TiO_2 ve 254 nm dalgaboyunda 2 adet UV lamba kullanılarak uygulanmıştır. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP bileşiklerinin giderim verimine etkisi Şekil 4.47'de, OPP-okson oluşumuna etkisi Şekil 4.48'de verilmiştir. $O_3/TiO_2/UV$ katalitik ozonlama sisteminde farklı matrikslerin OPP bileşiklerinin giderim verimine etkisi Şekil 4.49'de, OPP-okson oluşumuna etkisi Şekil 4.50'de verilmiştir

Her iki yöntem için de çeşme suyu ve yeraltı suyu kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar saf su örneklerinden önemli bir farklılık göstermemiştir. Ancak yüzeysel su örneklerinde elde edilen giderim verimleri %4-6 azalmıştır. Su içinde bulunan bakteriyolojik faaliyetlerin oksidasyon sürecini etkilemesi beklenmemektedir. Çünkü ozon sulardaki bakterileri öldürmektedir. Ancak yüzeysel sularda birçok konvansiyonel kirletici, partikül madde ve inorganik kirleticiler mevcuttur. Bu kirleticiler oksidasyon sürecini etkileyebilmektedir.

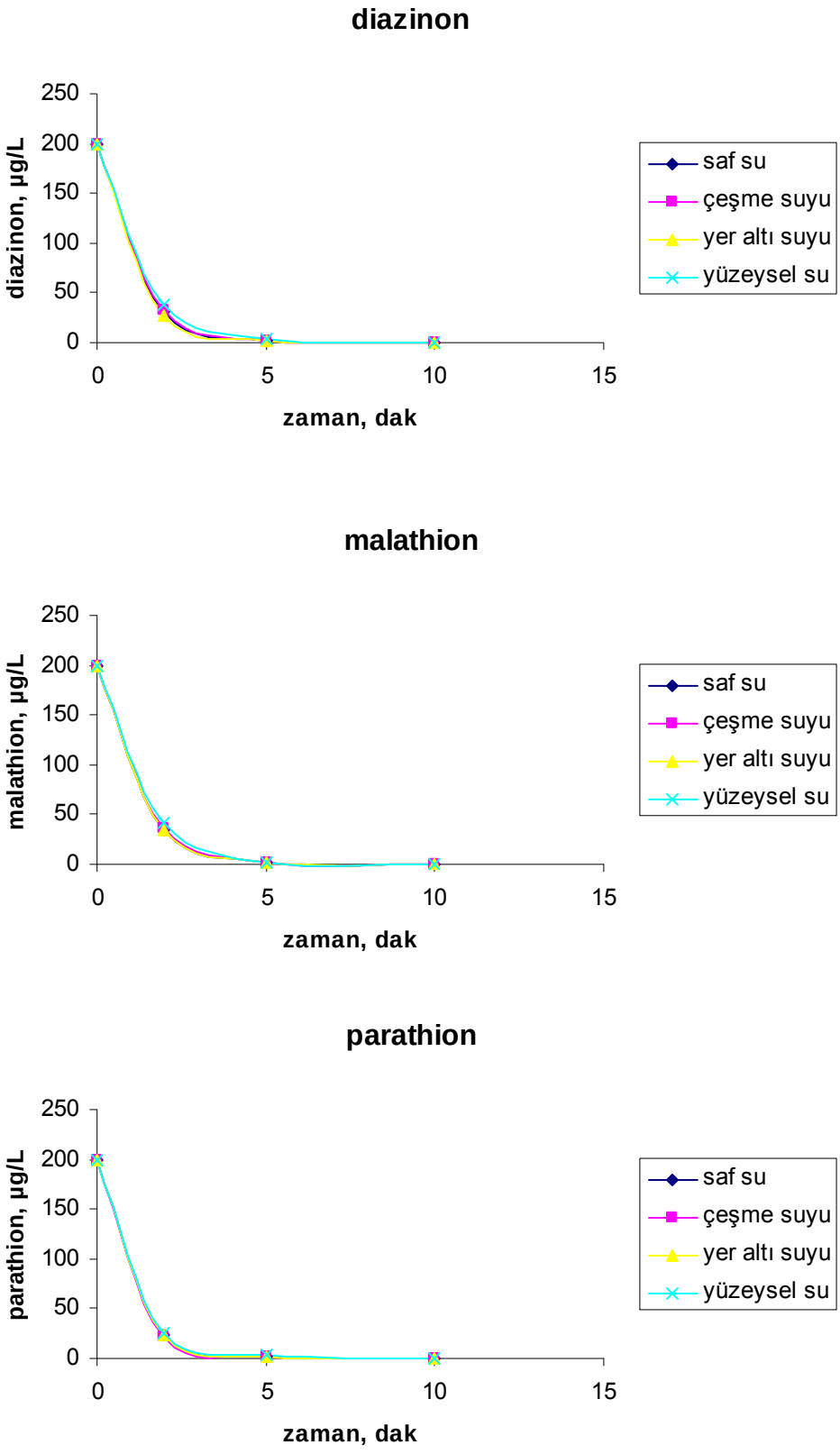
Distile suyla kıyaslandığında nehirlerde veya yeraltı sularında yüksek konsantrasyonlarda serbest radikal süpürücüler bulunabilir ve bu bileşikler mikrokirleticilerin oksidasyonunu sınırlar. Serbest radikal süpürücüleri ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller. Serbest radikal reaksiyonlarını inhibe eden bileşikler süperoksit oluşumunu sağlamadan hidroksil radikalini tüketen bileşiklerdir. Bunlardan bazıları bikarbonat ve karbonat iyonlarıdır (Langlais ve ark., 1991).



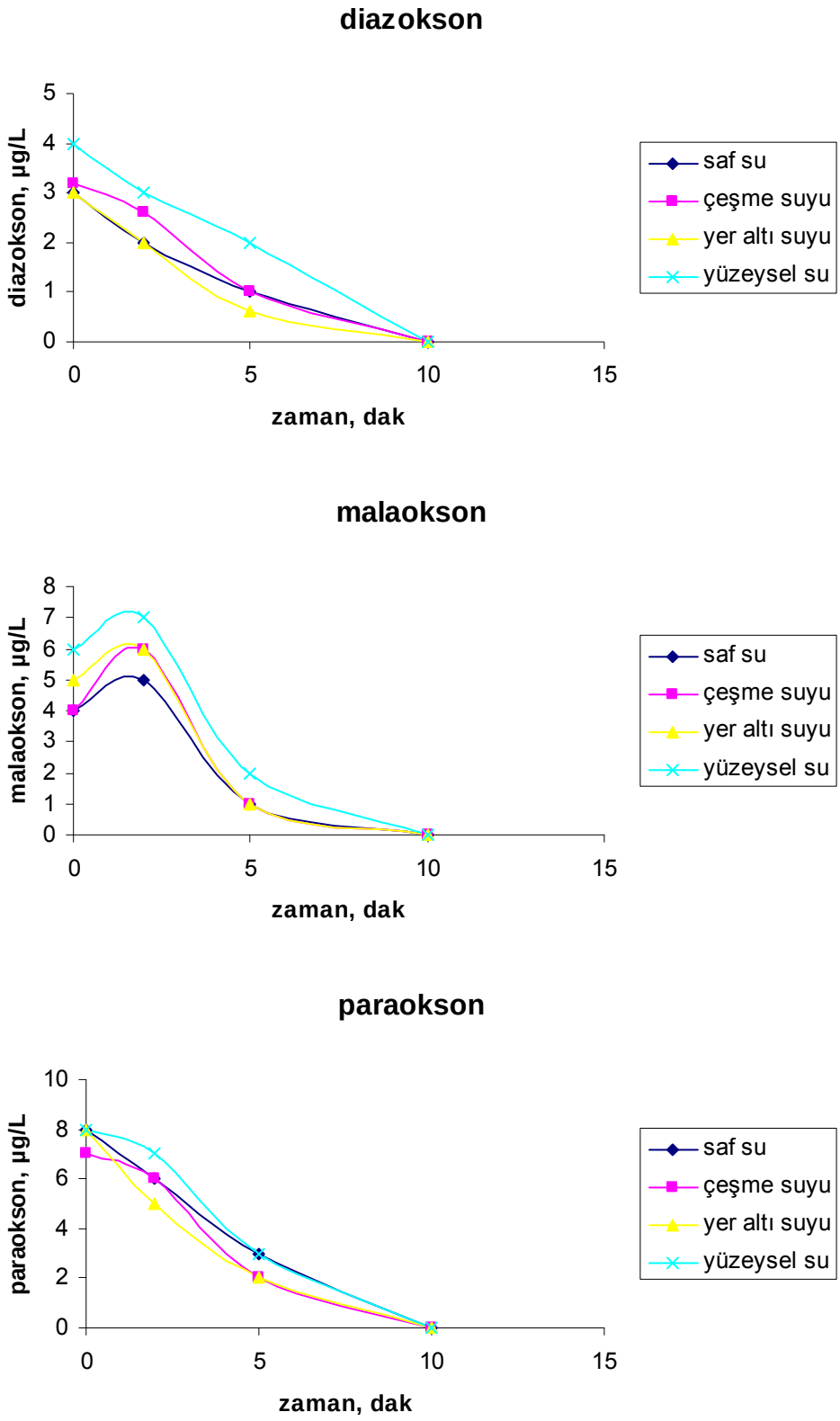
Şekil 4.47. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP bileşiklerinin giderim verimine etkisi pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{H2O2}= 40 mg/L (n=3)



Şekil 4.48. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{H2O2}= 40 mg/L (n=3)



Şekil 4.49. O_3/TiO_2/UV birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP bileşiklerinin giderim verimine etkisi pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L (n=3)



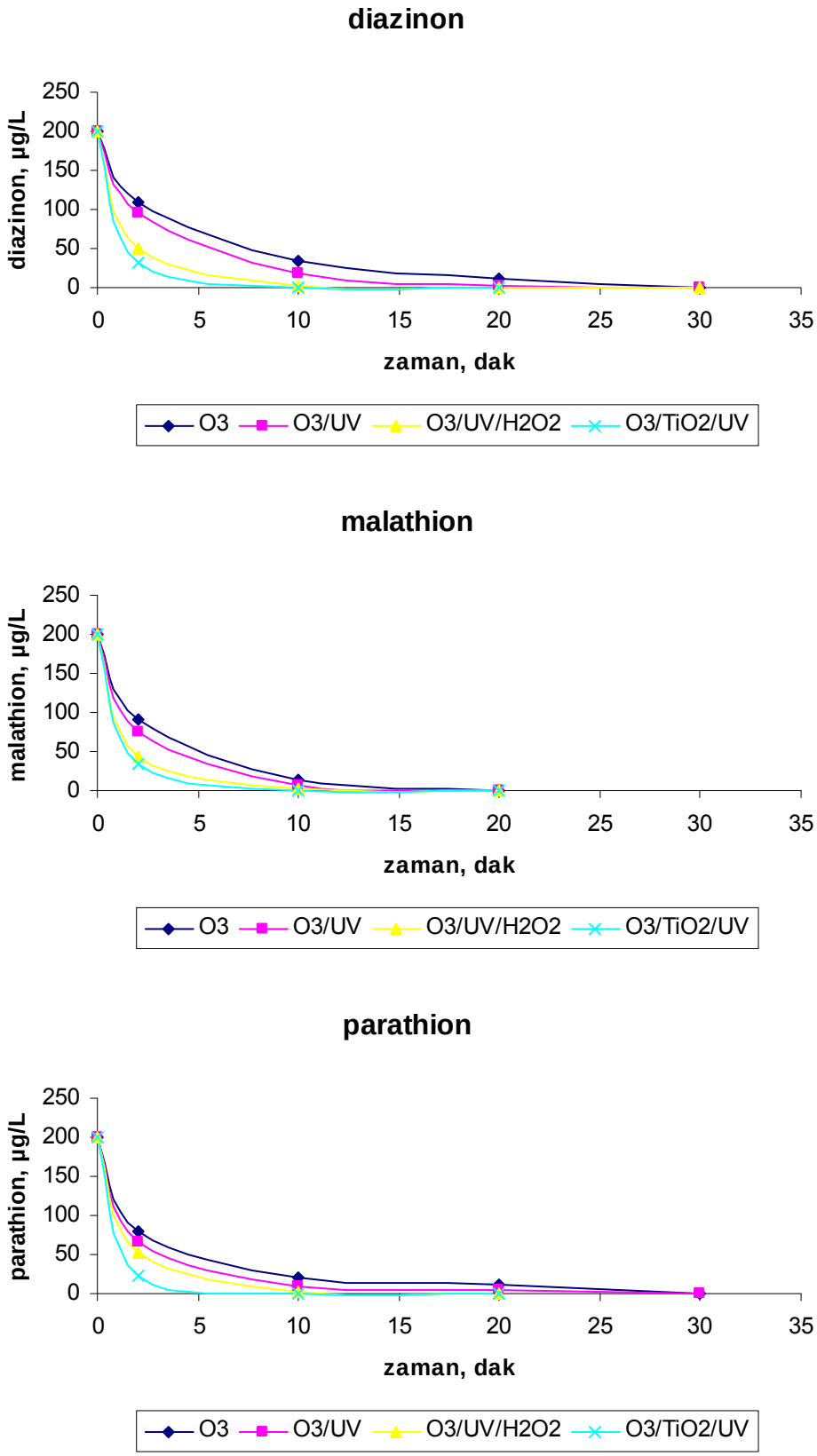
Şekil 4.50. O_3/TiO_2/UV birleşik sisteminde farklı matrikslerin OPP-okson bileşiklerinin oluşumuna etkisi pH 6,5, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L (n=3)

4.14. Proseslerin Kıyaslanması

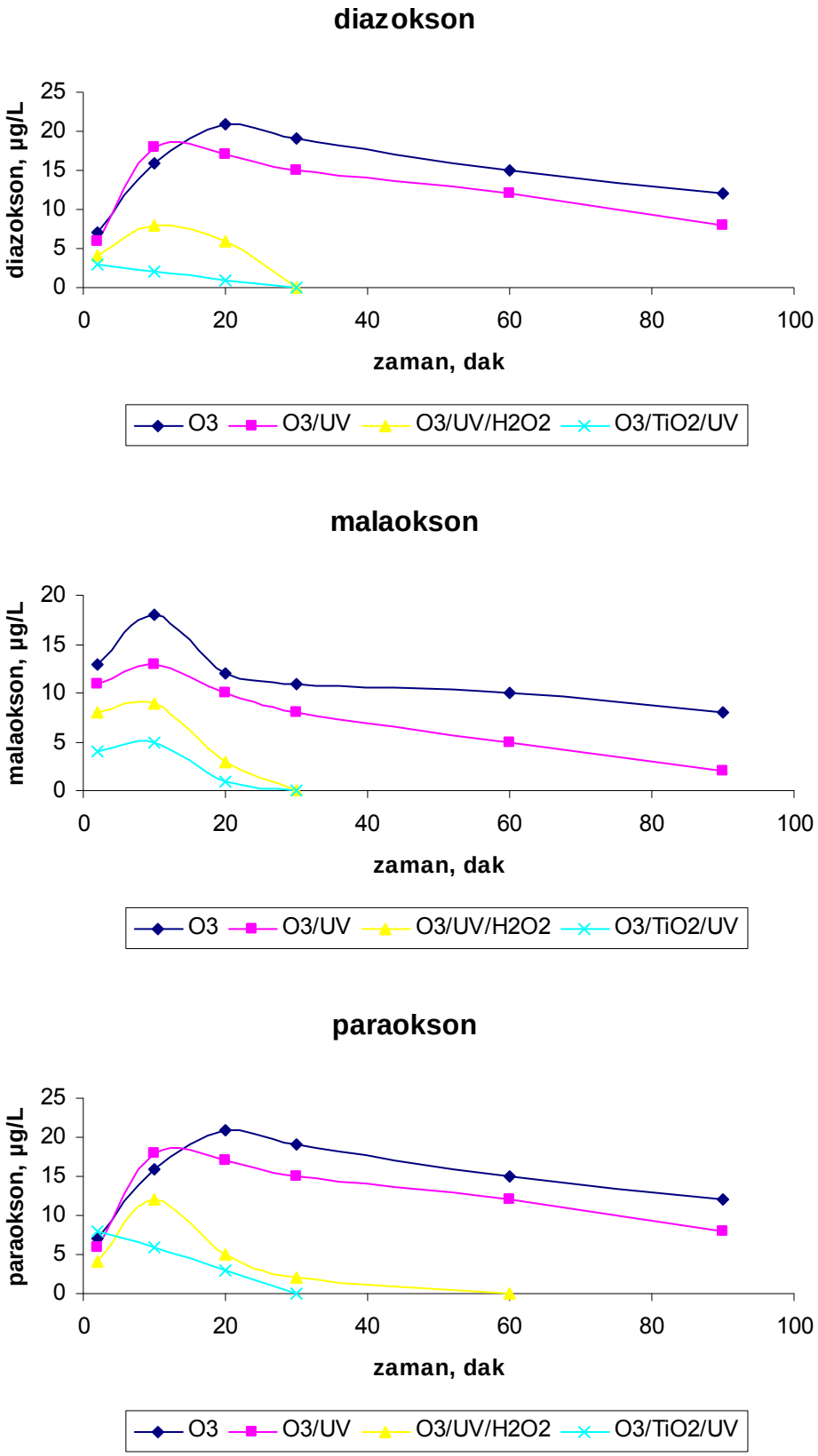
Çalışmada değerlendirilen ozonlama ve katalitik ozonlama proseslerinin tümü farlı konsantrasyonlardaki OPP bileşiklerinin su ortamından giderimi için etkili olmuştur. Farklı prosesler için elde edilen sonuçlar Şekil 4.51'de görülebilmektedir. Ozonun tek başına kullanılması durumunda, 2 mg/L konsantrasyonundaki ozonla diazinon ve parathion bileşiklerinin tamamı 30 dakikada oksitlenirken, malathion için 20 dakikalık reaksiyon süresi yeterli olmuştur. Ozonla birlikte 254 nm dalgaboyundaki UV ışığının kullanılması reaksiyon hızını arttırmıştır. Bu kombinasyona eklenen 40 mg/L konsantrasyonundaki H_2O_2, OPP bileşiklerinin 10-15 dakika içinde sıfır bakiye bırakmasını sağlamıştır. $O_3/TiO_2/UV$ katalitik ozonlama sistemi ise OPP bileşiklerinin hızlı bir şekilde oksitlenmesini sağlamıştır. 1 g/L konsantrasyonundaki TiO_2 bileşiklerin yüksek reaksiyon hızıyla su ortamından giderimini sağlamıştır.

Oksidasyonun verimi zararsız son ürünlerin oluşmasıyla ilgilidir. Bu nedenle oksidasyonda kullanılan proseslerin OPP bileşiklerinin daha toksik ürünleri olan OPP-okson bileşiklerinin oluşum ve oksidasyonuna etkisi izlenmiştir. Farklı prosesler için elde edilen sonuçlar Şekil 4.52'de görülebilmektedir. O_3 ve O_3/UV birleşik sistemleri OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonunu tamamlamak için yeterli olmamıştır. 2 mg/L konsantrasyonundaki O_3 ve kombine kullanılan 254 nm dalgaboyundaki UV ışığı her üç bileşiğin de 90 dakikanın sonunda bakiye bırakmasına neden olmuştur. Ancak $O_3/UV/H_2O_2$ ve $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemleri OPP-okson bileşiklerinin giderimi için etkili proseslerdir. $O_3/UV/H_2O_2$ prosesi 30 dakikada diazokson ve malaokson bileşiklerini tamamiyle oksitlerken paraokson 60 dakikada sıfırlanmıştır. $O_3/TiO_2/UV$ prosesi her üç bileşiğin de yüksek reaksiyon hızıyla 30 dakika içinde oksitlenmesini sağlamıştır.

$O_3/UV/H_2O_2$ ve $O_3/TiO_2/UV$ prosesleri kıyaslandığında $O_3/UV/H_2O_2$ prosesi 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda oluşan OPP-okson bileşiklerinin tamamiyle oksitlenmesini sağlarken, 500 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda oluşan OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonunu tamamlayamamıştır. Bu noktada $O_3/UV/H_2O_2$ prosesinin kullanımında bileşik konsantrasyonunun kritik öneme sahip olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan $O_3/TiO_2/UV$ prosesi ise 500 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda oluşan OPP-okson bileşiklerinin de oksidasyonunu sağlamıştır.



Şekil 4.51. Oksidasyon proseslerinin OPP bileşiklerinin giderimine etkisi, C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L, C_{H2O2}= 40 mg/L, 254 nm UV



Şekil 4.52. Oksidasyon proseslerinin OPP-okson bileşiklerinin giderimine etkisi C_{OPP}= 200 µg/L, $C_{O3=}$ 2 mg/L, C_{TiO2}= 1 g/L, C_{H2O2}= 40 mg/L, 254 nm UV

4.15.Toksisite Test Sonuçları

OPP ve OPP-okson bileşiklerinin toksisiteleri *Lepidium sativum, Daphnia magna* ve *Vibrio fischeri* toksisite testleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Öncelikle standardizasyonun sağlanabilmesi için potasyum dikromatın üç test organizması için toksisitesi belirlenmiştir. Referans bileşik olan potasyum dikromatın toksisitesi *Daphnia magna için* 0.9 mg/L, *Vibrio fischeri için* 4.1 mg/L, *Lepidium sativum* için 15 mg/L olarak ölçülmüştür ve bu değerler ISO metotlarında belirtilen limitler arasındadır. Test organizmalarının referans testlere verdikleri tepkilere göre belirlenen trofik seviyelerin sırası birincil tüketiciler, ayrıştırıcılar ve üreticilerdir.

İncelenen OPP ve OPP-okson bileşiklerinin *Lepidium sativum, Daphnia magna* ve *Vibrio fischeri* toksisite testleri için tespit edilen EC_{50} ve Toksik Birim (TB) değerleri sırasıyla Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16'da verilmiştir. *Lepidium sativum* test sonuçları diazokson ve paraoksonun bitkinin kök büyümesinde inhibasyona neden olduğunu göstermektedir. Diazinon, malathion, malaokson ve parathionun 50 mg/L konsantrasyonuna kadar bitkinin kök büyümesinde inhibasyon etkisi tespit edilmediğinden daha yüksek konsantrasyonlar denenmemiştir. Paraoksonun *Lepidium sativum* test bitkisinin kök büyümesine karşı toksisitesi malaoksonunkinden yüksektir.

Pestisitlerin toksisitesi kullanım izni alınması sırasında değerlendirilmekte, ancak oksidasyon ürünlerinin toksisitesi dikkate alınmamaktadır. Oysa bitkiye verilen pestisit UV ışınları, mikrobiyal osidasyon gibi doğal süreçlerle okson analoglarına dönüşebilmektedir. Bu ürünlerin inhibasyon etkisi dikkate alınmalıdır.

Üç test organizmasının OPP ve OPP-okson bileşiklerine karşı hassasiyetleri değerlendirildiğinde *Daphnia magna* test organizmasının en hassas organizma olduğu görülmektedir. *Vibrio fischeri* test organizmasının diazinon, parathion ve malathion için EC_{50} değerleri sırasıyla 15340 µg/L, 12650 µg/L, 12564 µg/L iken *Daphnia magna* test organizmasının bu bileşikler için EC_{50} değerleri 0,787 µg/L, 6,349 µg/L, 0,948 µg/L' dir. OPP'lerin 12-15 ppm konsantrasyonuna doğal sularda rastlama ihtimali kazalar dışında mümkün görünmezken 0,787 µg/L, 6,349 µg/L, 0,948 µg/L konsantrasyonlarına sıkça rastlanmaktadır. Bu nedenle OPP'lerin *Daphnia magna* test organizması için risk yarattığı söylenebilir.

Daphnia magna test organizması için diazoksonun toksisitesi diazinonun toksisitesine kıyasla %9,4 artış gösterirken, paraoksonun toksisitesi parathion'unkine

kıyasla %5,4 artış göstermiştir. Malaokson için 4 µg/L seviyesine kadar toksik etki belirlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmalarla yakınlık göstermektedir.

Çizelge 4.15. Çalışmada incelenen OPP'lerin üç test organizmasına karşı EC_{50} ve TB değerleri

		diazinon	**parathion**	**malathion**	**Ref.**
Lepidium sativum	EC_{50} (µg/L)	*	*	*	Çalışma sonuçları, 2010
	TB (µg/L)	*	*	*	Çalışma sonuçları, 2010
Daphnia magna	EC_{50} (µg/L)	0,787	0,798	0,948	Çalışma sonuçları, 2010
		0,6	-	-	Köck ve ark. (2010)
		0,9	-	-	Lee ve ark. (1993)
		-	-	0,7	Köck ve ark. (2010)
	TB (µg/L)	127	15	105	Çalışma sonuçları, 2010
Vibrio fischeri	EC_{50} (µg/L)	15340	12650	12564	Çalışma sonuçları, 2010
	TB (µg/L)	0.006	0.008	0.007	Çalışma sonuçları, 2010
WHO Sınıflaması	LD_{50} (mg/kg)	Kısmen Tehlikeli LD_{50}: 1000	Oldukça Tehlikeli LD_{50}: 13	Az Tehlikeli LD_{50}: 2100	WHO (2005)

* toksik etki belirlenmedi

Çizelge 4.16. Çalışmada incelenen OPP-okson bileşiklerinin üç test organizmasına karşı EC_{50} ve TB değerleri

		Diazokson	Paraokson	Malaokson	Ref.
Lepidium sativum	EC_{50} (µg/L)	66685	630	*	Çalışma sonuçları, 2010
	TB (µg/L)	0,001	0.158	*	Çalışma sonuçları, 2010
Daphnia magna	EC_{50} (µg/L)	0.717	0.757	>4	Çalışma sonuçları, 2010
		-	0.2	-	Guilhermino ve ark. (1996)
	TB (µg/L)	139	132	<25	Çalışma sonuçları, 2010
Vibrio fischeri	EC_{50} (µg/L)	5075	4140	4290	Çalışma sonuçları, 2010
	TB (µg/L)	0.019	0.024	0.023	Çalışma sonuçları, 2010

* toksik etki belirlenmedi

Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin oksidasyonu çalışılan konsantrasyonları (100 µg/L, 200 µg/L ve 500 µg/L) *Lepidium sativum* ve *Vibrio fischeri* test organizmaları için toksik etki yaratmamaktadır. Ancak her üç bileşik de bu konsantrasyon seviyelerinde *Daphnia magna* için toksiktir. Benzer şekilde OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda oluşan OPP-okson bileşikleri 0,7 µg/L seviyesinda *Daphnia magna* için toksik etki yaratırken *Lepidium sativum* ve *Vibrio fischeri* test organizmaları için toksik değildir.

Gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarının sonucunda optimize edilen $O_3/H_2O_2/UV$ ve $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemleri OPP ve OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonunun tamamlanmasını sağlamaktadır. Bu yöntemlerle her üç test organizması için de toksik etki yaratmayacak bir giderime ulaşılabilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yoğun zirai faaliyetler tüm yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarının pestisitlerle kirlenmesine sebep olmaktadır. Oganofosforlu pestisitler, özellikle organoklorlu pestisitlerin yasaklanmasından sonra, yaygın ve aşırı bir şekilde kullanılmaya ve su ortamlarında tespit edilmeye başlanmıştır. Bu kirleticilerin su kaynaklarından gideriminde etkili bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır. Kalıcı organik kirleticilerin uzun zincirli yapıları biyolojik arıtım verimini düşürmekte, mikroorganizma inhibasyonuna neden olmaktadır. Koagülasyon gibi konvansiyonel arıtma tekniklerinde ise kirleticiler bir formdan başka bir forma geçirilirken ileri oksidasyon teknikleri kirleticilerin ya tamamen mineralize olmasını sağlamakta ya da daha az toksik veya biyolojik olarak parçalanmaya müsait kısa zincirli bileşiklere dönüştürmektedir.

İleri oksidasyon teknikleri hidroksil radikallerini oluşturmak üzere ozon, UV radyasyonu ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) çeşitli kombinasyonlarla kullanıldığı oksidasyon prosesleridir. Hidroksil radikallerinin oksidasyon gücü yüksek reaktivitesi ve redoks potansiyeline bağlıdır ve konvansiyonel kimyasal oksidasyon prosesleri ile kıyaslandığında oldukça yüksek bir oksitleme potansiyeline sahiptir. İleri oksidasyon teknikleri uygun kombinasyonlarla kullanıldıklarında tek başlarına kullanıldıklarından daha iyi sonuçlar vermektedirler. Bu proseslerin çalışma prensibi, organik kontaminantları okside ederek mineralizasyonunu, daha az zararlı türlerin veya biyolojik olarak parçalanabilecek türlerin oluşumunu sağlayan hidroksil radikallerinin açığa çıkmasına dayalıdır.

Bu çalışmada öncelikle organofosforlu pestisitlerden seçilmiş üç bileşik; diazinon, malathion, parathion ve bu bileşiklerin oksidasyon ara ürünleri olan diazokson, malaokson ve paraokson için GC/MS, GC/NPD optimum çalışma şartları tespit edilerek su ortamındaki hedef bileşiklerin analizi için metot optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Organofosforlu pestisitler içeren su numuneleri farklı konsantrasyon, temas süresi, pH şartlarında farklı konsantrasyonlardaki ozonla oksitlenmiştir. Ayrıca, O_3/UV, O_3/UV/H_2O_2 birleşik sistemleri ve O_3/TiO_2/UV heterojen katalitik ozonlama yönteminin oksidasyon verimine etkisi belirlenmiştir. Oluşan son ürünler kromatografik tekniklerle analiz edilmiş ve toksisite testleri ile toksik etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre O_3 tek başına OPP bileşiklerini zararsız son ürünlere dönüştürmek için yetersizken O_3/H_2O_2/UV, O_3/TiO_2/UV sistemleri oksidasyon verimini arttırmaktadır.

Çalışmada GC/MS ve GC/NPD sistemlerinde OPP bileşikleri için elde ettiğimiz analitik parametre sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmış, GC/MS sisteminde elde edilen

%RSD değerlerinin yüksek olduğu, uygunluk katsayısı değerlerinin iki sistemde birbirine yakın olduğu, GC/MS sisteminde cihaza ait LOD ve LOQ değerlerinin ise ortalama 10 kat daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca GC/MS sistemi hem OPP hem de oksidasyon ürünleri olan OPP-okson bileşikleri için eş zamanlı olarak kantitasyon imkanı sağlamıştır. Bu nedenle OPP ve OPP-okson bileşiklerinin kantitasyon işlemlerinde GC/MS sistemi kullanılmıştır.

Ekstraksiyon çalışmalarının sonuçlarına göre OPP bileşiklerinin ekstraksiyonunda 20 mL *n*-hekzan %65-78 arasında geri kazanım verimi sağlarken, 20 mL diklormetan kullanılması durumunda bu değer %82-96'ya çıkmıştır. 10 mL hacmindeki diklormetan istenen seviyede geri kazanım verimi sağlamazken (%50-65), 20 mL hacmindeki diklormetan için elde edilen geri kazanım değerleri yüksektir. Yapılan tüm deneylerde OPP-okson bileşikleri için sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanım verimi OPP bileşiklerine kıyasla daha düşük seviyededir. Apolar yapıdaki *n*-hekzan apolar pestisitlerin ekstraksiyonu için uygun bir solvent olup polar bileşikler için düşük geri kazanım değerleri sağlamaktadır. 20 mL hacmindeki *n*-hekzan OPP-okson bileşikleri için %48-61 oranında geri kazanım verimi sağlarken 20 mL hacmindeki diklormetan %71-81 oranında geri kazanım verimi sağlamıştır. Bu nedenle çalışmada farklı konsantrasyonlarda analit içeren 50 mL hacmindeki numunelerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için 20 mL hacmindeki diklormetan kullanılmıştır.

pH'ın ozonla oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla yapılan deneylerde pH 3-6,5 ve 9'da 200 µg/L konsantrasyonundaki diazinon, malathion ve parathionun konsantrasyon değişimi izlenmiştir. Sonuçlar her üç bileşik için de pH 9'da oksidasyon veriminin en yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum yüksek pH değerlerinde ozonun parçalanarak $OH^{\bullet}$ radikallerinin oluşumuyla açıklanmıştır. pH 3'te elde edilen oksidasyon verimi pH 6'ya göre daha yüksektir. Organik bileşiklerin ozonla oksidasyonu sırasında alkali şartlar hidroksil radikallerinin oluşumunu arttırması sebebiyle oksidasyon verimini arttırmaktadır, ancak ozonun direkt etkisi asidik şartlarda daha yüksektir. Oksidasyonu çalışılan üç bileşik birbirleriyle kıyaslandığında parathionun en kararlı bileşik olduğu görülmektedir.

OPP bileşiklerinin oksidasyonunda ara ürün olarak ortaya çıkan OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonunun tamamlanması kritik öneme sahiptir. Bu bileşiklerin ana formlarından daha toksik ve daha kararlı özelliğe sahip olmaları dolayısıyla oksidasyon çalışmalarında oluşumları izlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre pH 9'da OPP-okson oluşum ve parçalanma süreci daha hızlı gerçekleşmiştir. pH 9'da ana bileşikler daha hızlı

oksitlendiği için OPP-okson oluşumu da daha hızlıdır. Ancak pH 9'da $OH^{\bullet}$ radikallerinin yüksek oksidasyon etkisi OPP-okson bileşiklerinin daha hızlı oksidasyonuna sebep olmuştur.

Ozon konsantrasyonunun oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla çözünmüş O_3 konsantrasyonu ortalama 1,5 mg/L, 2 mg/L ve 2,5 mg/L değerlerinde sabitlenmiştir. Ozon konsantrasyonundaki artış her üç bileşik için de oksidasyon verimini arttırmıştır. Ancak ozon konsantrasyonunun 1,5 mg/L'den 2 mg/L'ye çıkarılmasıyla elde edilen oksidasyon artış verimi, 2 mg/L'den 2,5 mg/L'ye çıkarılmasına kıyasla daha yüksektir. Ayrıca ozon konsantrasyonu arttıkça birim miktar ozona karşılık gelen giderim verimi de azalmıştır. Ozon konsantrasyonundaki artış OPP-okson bileşiklerinin parçalanma sürecini hızlandırmıştır. Ozon konsantrasyonunun oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edildiği deneylerin sonucunda ozon konsantrasyonundaki artışın oksidasyon verimini arttırırken birim ozon miktarına karşılık gelen giderimi azalttığı sonucuna varılmıştır.

UV ışığının OPP bileşiklerinin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi amacıyla iki adet 254 nm dalgaboyuna sahip UV lamba kullanılmıştır. Fotolitik ozonlama olarak da ifade edilen O_3/UV birleşik sisteminin OPP bileşiklerinin oksidasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. O_3/UV birleşik sistemiyle elde edilen oksidasyon verimi, O_3 kullanılarak elde edilen optimum oksidasyon verimiyle kıyaslandığı zaman oksidasyon veriminde artış sağladığı görülmüştür. Deney sonuçlarına göre O_3/UV birleşik sistemi üç bileşik için de OPP-okson oluşumunu azaltmaktadır. Ancak 90 dakikalık deney süresi sonunda hiçbir bileşik için sıfır bakiyeye ulaşılamamıştır. OPP-okson bileşiklerinin oluşumu hızla gerçekleşirken bozunma süreci oldukça yavaştır. Bu durum OPP-okson bileşiklerinin ana formlarından daha polar ve kararlı yapıda olmalarıyla açıklanmıştır.

Saf suyun fotolitik ozonlama işlemine maruz bırakılması durumunda öncelikle birincil ürün olarak hidrojen peroksit oluşmaktadır. Daha sonraki basamakta hidrojen peroksit, hidroksil radikallerine dönüşmektedir. Ayrıca hidrojen peroksitin parçalanması sonucunda oluşan peroksi iyonu (HO) da ozonla reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucunda ozonid (O^-) oluşmaktadır. Hidrojen peroksit ve ozon aynı zamanda hidroksil radikallerini de tüketmektedir. Ancak bu reaksiyonlar da süperoksit radikalinin (HO^-) açığa çıkmasını sağlamaktadır. Süperoksit radikali ile ozon arasındaki reaksiyonlar sonucunda da tekrar hidroksil radikali oluşmaktadır

O_3/H_2O_2/UV birleşik sisteminin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespiti için 2 mg/L sabit ozon konsantrasyonu ile birlikte üç farklı konsantrasyonda (20 mg/L, 40 mg/L,

100 mg/L) H_2O_2 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, H_2O_2 konsantrasyonunun 20 mg/L'den 40 mg/L'ye çıkarılması durumunda oksidasyon verimi artarken, 100 mg/L konsantrasyonundaki H_2O_2 oksidasyonu yavaşlatmıştır. H_2O_2 konsantrasyonundaki artış hidroksil radikali oluşumunu arttırması dolayısıyla oksidasyon verimini arttırmaktadır. Ancak bu durum H_2O_2'nin yüksek konsantrasyonlarında değişmektedir. Bunun nedeni H_2O_2'nin hidroksil radikal süpürücü özelliğe sahip olmasıdır.

$O_3/H_2O_2/UV$ birleşik sisteminde üç ana mekanizmayla oksidasyon gerçekleşmektedir. Bunlar UV ışığının OPP bileşikleri tarafından absorblanmasıyla gerçekleşen direkt etkisi, ozonun OPP bileşiklerinin oksidasyonuna direkt etkisi ve UV ışığının H_2O_2'i ve O_3'u parçalaması sonucunda oluşan hidroksil radikali etkisidir. Ancak OPP bileşiklerinin direkt fotoliz etkisiyle oksitlenmedikleri tespit edilmiştir. Bu nedenle OPP bileşiklerinin oksidasyonuna neden olan ozonun direkt etkisi ve hidroksil radikalleridir.

Heterojen katalitik ozonlama yöntemlerinde metal oksitleri kullanılmaktadır. Bu yöntem ozonun oksidasyon gücü ile katı fazdaki metal oksitlerin adsorpsiyon ve oksidasyon gücünü birleştirerek çözünmüş organiklerin mineralizasyonunu sağlamaktadır. Heterojen katalitik ozonlama olarak adlandırılan $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminin OPP bileşiklerinin oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespiti için 2 mg/L sabit ozon konsantrasyonu ile birlikte üç farklı konsantrasyonda (0,5 g/L, 1 g/L, 1,5 g/L) TiO_2 kullanılmıştır.

TiO_2 gibi n-tipi yarı iletken katalizörün varlığında ozon ve UV ışığının eşzamanlı olarak kullanıldığı heterojen katalitik ozonlama yöntemi son zamanlarda en çok dikkat çeken yöntemlerden biri olmuştur. Bu proses yarı iletken fotokatalizörün oksidasyon kapasitesini arttırmayı amaçlayan bir yöntemdir. Absorblanan fotonlar elektronları yarı iletken valens banttan uyararak boş ve daha enerjik bir banda geçişini sağlar. Bu şekilde valens bantta pozitif bir oksidant boşluğu oluşur. Bu boşluk hidroksil radikallerinin oluşumuna öncülük eden oksidasyon prosesini başlatır. Negatif redoks potansiyeline sahip uyarılmış elektronlar oksijeni parçalayarak süperoksit iyon radikalleri oluşturur.

Elde edilen sonuçlara göre her üç bileşik için de TiO_2 katalizörünün konsantrasyonunun 0,5 g/L'den 1 g/L'ye çıkartılması reaksiyon hızını arttırmıştır. TiO_2 katalizörünün konsantrasyonunun 1 g/L'den 1,5 g/L'ye çıkartılması ise üç bileşik için de reaksiyon hızlarını azaltmıştır. Artan miktarda TiO_2 katalizörü elektron boşluklarının artmasını sağlamaktadır. Ancak TiO_2 konsantrasyonu arttırıldıkça çözelti bulanıklaşmakta ve UV ışık girişi azalmaktadır. Ana bileşiklerin oksidasyonuna benzer şekilde TiO_2

konsantrasyonunun 0,5 g/L'den 1 g/L'ye çıkarılması durumunda OPP-okson bileşiklerinin oksidasyon verimi artarken, 1,5 g/L konsantrasyonundaki TiO_2 oksidasyonu yavaşlatmıştır. $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sisteminde TiO_2 katalizörünün her üç konsantrasyonunda da OPP-okson bileşikleri tamamen giderilebilmiştir.

OPP'lerin başlangıç konsantrasyonlarının $O_3/UV/H_2O_2$ ve $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemlerinde oksidasyon verimi üzerine etkisinin tespit edilmesi için yapılan deneylerde bileşiklerin 100 µg/L, 200 µg/L, 500 µg/L konsantrasyonları çalışılmıştır. Genellikle bileşik konsantrasyonundaki artış reaksiyon hızlarını arttırmıştır. Deney süresi içinde 200 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda oluşan OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonu tamamlanabilmiştir. Ancak 500 µg/L konsantrasyonundaki OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucu oluşan OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonu tamamlanamamıştır. Bu durum oksidasyonda OPP konsantrasyonunun kritik öneme sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Matriks içerisinde bulunan maddelerin metot üzerine etkisini değerlendirmek için deneylerin gerçekleştirildiği saf su dışında çeşme suyu, yüzeysel su ve yeraltı suyu kullanılmıştır. $O_3/UV/H_2O_2$ birleşik sistemi ve $O_3/TiO_2/UV$ katalitik ozonlama sistemi için optimize edilmiş oksidasyon şartlarında farklı matriksler için 200 µg/L konsantrasyonunda OPP bileşiklerinin giderim değerleri hesaplanmıştır. Her iki yöntem için de çeşme suyu ve yeraltı suyu kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar saf su örneklerinden önemli bir farklılık göstermemiştir. Ancak yüzeysel su örneklerinde elde edilen giderim verimleri %4-6 azalmıştır. Su içinde bulunan bakteriyolojik faaliyetlerin oksidasyon sürecini etkilemesi beklenmemektedir. Çünkü ozon sulardaki bakterileri öldürmektedir. Ancak yüzeysel sularda birçok konvansiyonel kirletici, partikül madde ve inorganik kirleticiler mevcuttur. Bu kirleticiler oksidasyon sürecini etkileyebilmektedir. Distile suyla kıyaslandığında nehirlerde veya yeraltı sularında yüksek konsantrasyonlarda serbest radikal süpürücüler bulunabilir ve bu bileşikler mikrokirleticilerin oksidasyonunu sınırlar. Serbest radikal süpürücüleri ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller. Serbest radikal reaksiyonlarını inhibe eden bileşikler süperoksit oluşumunu sağlamadan hidroksil radikalini tüketen bileşiklerdir. Bunlardan bazıları bikarbonat ve karbonat iyonlarıdır.

Çalışmada incelenen OPP bileşiklerinin oksidasyonu çalışılan konsantrasyonları (100 µg/L, 200 µg/L ve 500 µg/L) *Lepidium sativum* ve *Vibrio fischeri* test organizmaları için toksik etki yaratmamaktadır. Ancak her üç bileşik de bu konsantrasyon seviyelerinde *Daphnia magna* için toksiktir. Benzer şekilde OPP bileşiklerinin oksidasyonu sonucunda

oluşan OPP-okson bileşikleri 0,7 μg/L seviyesinda *Daphnia magna* için toksik etki yaratırken *Lepidium sativum* ve *Vibrio fischeri* test organizmaları için toksik değildir.

Gerçekleştirilen oksidasyon çalışmalarının sonucunda optimize edilen $O_3/H_2O_2/UV$, $O_3/TiO_2/UV$ birleşik sistemleri OPP ve OPP-okson bileşiklerinin oksidasyonunun tamamlanmasını sağlamaktadır. Bu yöntemlerle her üç test organizması için de toksik etki yaratmayacak bir giderime ulaşılabilmektedir.

Ozonla dezenfeksiyon ve oksidasyon işlemi pek çok ülkede giderek yaygınlaşmaktadır. Ancak ozonla oksidasyonda pestisitlerin oksidasyonunun tamamlanmaması daha zararlı ürünlerin açığa çıkmasına neden olabilmektedir. Bu çalışmada zararsız son ürünlerin elde edilmesini sağlayacak oksidasyon şartları belirlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Agustina, T.E., Ang, H.M., Vareek, V.K., 2005, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 264-273.

Akçay, M.U., İnan, H., Seydioğlu, G., Yiğit, Z., 2008, Eskişehir İli içme suyu kaynağındaki doğal organik madde giderimine ozonlamanın etkisi, *Çevre Sorunları Sempozyumu*, Kocaeli, 1492-1499.

American Public Health Association (APHA), 1998, Standart methods for the examination of water and wastewater, 17th ed. *APHA*, Washington, DC.

Arredondo, E.S., Heredia, M.J.S, Garcia, E.R., Ochoa, I.H., Vega, B.Q., 2008, Sperm chromatin alteration and DNA damage by methyl-parathion, chlorpyrifos and diazinon and their oxon metabolites in human spermatozoa, *Reproductive Toxicology* 25, 55–460.

Bader, H., Hoigne, J., 1981, Determinaton of ozone in water by the indigo method, *Water Research*, 15, 449-456.

Bains, N., Geraghty, K., Goosey, M., 2005, New technologies for a sustainable printed circuit board manufacturing process: initial results, *Circuit World,* 31, 21-25.

Balkaya, N., Erdoğru, B., Erdoğru, M.T., Ulusoy, K., 2005, Sedimanların yerinde arıtım yöntemleri, *II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi*, 17-19 Kasım 2005.

Ballesteros, E., Parrado, M.J., 2004, Continuous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters, *Journal of Chromatography A*, 1029, 267-273.

Basfar, A.A., Mohamed, K.A., Al-Abduly, A.J., Al-Kuraiji, T.S., Al-Shahrani, A.A., 2007, Degradation of diazinon contaminated waters by ionizing radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1474-1479.

Baugros, J.B., Giroud, B., Dessalces, G., Loustalot, M.F.G., Olive, C.C., 2008, Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples, *Analytica Chimica Acta*, 607, 191-203.

Bavcon, M., Trebse, P., Zupancic-Kralj, L., 2003, Investigations of the determination and transformations of diazinon and malathion under environmental conditions using gas chromatography coupled with a flame ionisation detector, *Chemosphere*, 50, 595-601.

Beltran, J., Lopez, F.J., Cepria, O., Hernandez, F., 1998, Solid-phase microextraction for quantitative analysis of organophosphorus pesticides in environmental water samples, *Journal of Chromatography A*, 808, 257–263.

Beltran, F.J., 2005, Ozone Reaction Kinetics For Water and Wastewater Systems, *Lewis Publishers*. Florida, USA.

Berijani, S., Assadi, Y., Anbia, M., Hosseini M.R.M., Aghaee, E., 1996, Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water, *Journal of Chromatography A*, 1123, 1–9.

Bigda, R.J., 1996, Fentons chemistry: an effective advanced oxidation process, *Environmental Technology*, 6, 34-37.

Blasiac, J., Jaloszynski, P., Trzeciak, A., Szyfter, K., 1999, In vitro studies on the genotoxicity of the organophosphorus insecticide malathion and its two analogues, *Mutation Research*, 445, 275–283.

Bolognesi, C., 2003, Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies, *Mutation Research*, 543, 251–272.

Castillo, M., Domingues, R., Alpendurada, M.F., Barcelo, D., (1997), Persistence of selected pesticides and their phenolic transformation products in natural waters using off-line liquid solid extraction followed by liquid chromatographic techniques, Analytica Chimica Acta, 353, 133

Chen, W.R., Wu, C., Elovitz, M.S., Linden, K.G., (Mel) Suffet, L.H., 2008, Reactions of thiocarbamate, triazine ad urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals, *Water Research,* 42, 137-144.

Chu, L.B., Xing, X.H. Yu, A.F., Sun, X.L., Jurcik, B., 2008, Enhanced treatment of practical textile wastewater by microbubble ozonation, *Process Safety and Environmet Protection*.

Contrerasa, S., Rodriguezb, M ., Al Momania, F., Sansa, C., Esplugasa, S., 2003, Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol, *Water Research,* 37, 3164–3171.

Çakir, Ş., Sarikaya, R., 2005, Genotoxicity testing of some organophosphate insecticides in the Drosophila wing spot test, *Food and Chemical Toxicology*, 43, 443–450.

Delen, N., Durmuşoğlu, E., Güncan, A., Güngör, N., Turgut, C., Burçak, A., 2003, Türkiye'de pestisit kullanımı, kalıntı ve organizmalarda duyarlılık azalışı sorunları, *Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Teknik Kongresi*.

Devare M, Bahadir M., 1994, Biological monitoring of landfill leachate using plants and luminescent bacteria, *Chemosphere*, 28, 261-271.

Doong, R., Chang, W., 1998, Photodegredation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in the presence of hydrogen peroxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 116, 221-228.

Eren, H.A., Aniş, P., 2006, Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 11(1), 83-91.

Eroğlu, V., 1995, Su Tasfiyesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası*, IV.Baskı, İstanbul.

Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poulis, I., Albanis, T., 2007, Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO_2 and ZnO suspensions, *Catalysis Today*, 124, 156-162.

Evgenidou, E., Konstantinou, I., Fytianos, K., Poulis, I., 2007, Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction, *Water Research*, 41, 2015-2027.

Eyvaz, M., Deniz, H., Aktaş, T.S., Soyer, E., Yüksel, E., 2008, Yüzeysel suların direkt filtrasyonunda ön ozonlama-koagülasyon etkileşiminde yumaklaştırıcı tipinin filtre verimine etkisi, *Çevre Sorunları Sempozyumu*, Kocaeli, 411-420.

Farre, M.J., Franch, M.I., Malato, S., Ayllon, J., Peral, J., Domenech, X., 2005, Degredation of some biorecalcitrant pesticides by homogenous and heterogeneous photocatalytic ozonation, *Chemosphere,* 58, 1127-1133.

Farre, M.J., Franch, M.I., Ayllon, J.A., Peral, J., Domenech, X., 2007, Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation, *Desalination*, 211, 22–33.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapian, D.H., 1987, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation, *Ozone Sci. Eng.*, 9, 335-352.

Grigoryan, H., Lockridge, O., 2009, Nanoimages show disruption of tubulin polymerization by chlorpyrifos oxon: Implications for neurotoxicity, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 240, 143–148.

Guilhermino, L, Lopez, M.C., Carvalho, A.P. & Soared, A.M.V.M., 1996, Inhibition of acetylcholinesterase activity as effect criterion in acute tests with juvenile Daphnia Magna. *Chemosphere*, 32, 727-738.

Gunten, U., 2003, Ozonation of drinking water. Part I. Oxidation kinetics and poduct formation, *Water Res*., 37, 1443.

Gurol, M.D., Akata, A., 1996, Kinetics of Ozone Photolysis in Aqueous Solution, *AIChE Journa,l* 42, 3283-3292.

Hoff, G.R., Zoonen, P., 1999, Trace analysis of pesticides by gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 843, 301-322.

HSDB, 2008, Hazardous Substances Data Bank, National Toxicology Information Program, USA. http://toxnet.nlm.nih.gov

Hu, J.Y., Morita, T., Magara, Y., Aizawa, T., 2000, Evaluation of reactivity of pesticides with ozone in water using the energies of frontier molecular orbitals. *Water Research*, 34, 2215-2222.

Ikehata, K., El-Din, M.G., Snyder, S.A., 2008, Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater, *Science and Engineering*, 30, 21-26.

ISO 11348-2, Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test), Part 2: Method using liquid-dried bacteria, Geneva, Switzerland: *International Organization for Standardization*, 1998.

ITASHY, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, TC Sağlık Bakanlığı, 2005.

Jemec, A., Tiğler, T., Drobne, D., Sepcic, K., Fournier, D., Trebse, P., 2007, Comparative toxicity of imidacloprid, of its commercial liquid formulation and of diazinon to a non-target arthropod,the microcrustacean daphnia magna, *Chemospher,* 68, 1408–1418.

Jimenez, J.J., Bernal, J.L., Nozal, M.J., Rivera, J.M., 1997, Determination of pesticide residues in waters from small loughs by solid-phase extraction and combined use of gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection and highperformance liquid chromatography with diode array detection, *Journal of Chromatography A*, 778, 289-300.

Kamel, A., Byrne, C., Vigo, C., Ferrari, J., Stafford, C., Verdin, G., Siegelman, F., Knizner, S., Hetrick, J., 2009, Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water, *Water Res.*, 43, 522 – 534.

Kasprzyk-Hordern, B., Ziolek, M., Nawrocki, J., 2003, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*,46, 639–669.

Kerc, A., Bekbolet, M, Saatci, A.M., 2003, Sequential oxidation of humic acids by ozonation and photocatalysis, *Ozone: Science & Engineering*, 25, 497-504.

Kılıç, A., Latifoğlu, A., 2007, Ozon/Demir oksit yöntemi ile su kirliliği arıtımı, *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İzmir.

Klare, M., Waldner, G., Bauer, R., Jacobs, H., Broekaert, J.A.C., 1999, Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation, *Chemosphere,* 38, 2013-2027.

Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Albanis, T.A., 2006, The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels, *Environmental Pollution*, 141, 555-570.

Köck, M., Farre, M., Martinez, E., Schrantz, K.G., Ginebreda, A., Navarro, A., Alda, M.L., Barcelo, D., 2010, Integrated ecotoxicological and chemical approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain), *Journal of Hydrology*, 383, 73–82.

Kralj, M.B., Cernigoj, U., Franko, M., Trebse, P., 2007, Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, malaoxon, and commercial malathion-products and toxicity studies, *Water Research*, 41, 4504-4514.

Kralj, M.B., Cernigoj, U., Franko, M., Trebse, P., 2007, Photodegradation of organophosphorus insecticides- Investigations of products and their toxicity using gas chromatography-mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay, *Chemosphere*, 67, 99-107.

Ku, Y., Chang, J.L., Shen, Y.S., Lin, S.Y., 1998, Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation, *Water Res.*, 32, 1957-1963.

Kusic, H., Bozic, A.L., Koprivanac, N., 2007, Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters. Part I: Processes optimization, *Dyes and Pigments*, 74, 380-387.

Langlais, B., Reckhow, D.A., Deborah, R.B., 1991, Ozone in Water Treatment Application and Engineering, *CRC Press*, 1st ed.

Lee, S.K., Freitag, D., Steinberg, C., Kettrup, A., Kim, Y.H., 1993, Effects of dissolved humic materials on acute toxicity of some organic chemicals to aquatic organisms. *Water Res*., 27,199–204.

Legube, B., Karpel, N.V.L., 1999, Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catal. Today*, 53 (1), 61.

Li, L., Zhang, P., Zhu, W.,Hand, W., Zhang, Z., 2005, Comparison of O_3-BAC, UV/O_3-BAC and TiO_2/UV/O_3-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluents, J. *Photocem. Photobiol. A: Chem*. 171 , 145–151.

Li, L., Zhu, W., Zhang, P:, Zhang, Q., Zhang, Z., 2006, AC/O_3-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water, *Journal of Hazardous Materials B*, 135, 129-133.

Li, J., Liu, H., Zhao, X., Qu, J., Liu, R., Ru, J., 2008, Effect of preozonation on the characteristic transformation of fulvic acid and its subsequent trichloromethane formation potential: presence or absence of bicarbonate, *Chemosphere*, 71, 1639-1645.

Magara, Y., Aizawa, T., Matumoto, N., Souna, F., 1994, Degredation of pesticides by chlorination during water purification. Grounwater contamination, environmental restoration, and diffuse source pollution, *Water Science and Technology*, 30, 119-128.

Na, T., Fang, Z., Zhanqio, G., Ming, Z., Cheng, S., 2006, The status of pesticide residues in the drinking water sources in Meiliangwan Bay, Taihu Lake of China, *Environmental Monitoring and Assessment*, 123, 351–370.

Nguyen H.M., Pham, H.V., Giger, W., Berg, M., 2001, Simultaneous determination of polar and apolar organo-phosphorus pesticides and triazine herbicides by solid-phase microextraction (SPME) in aqueous samples, *Analytical Science*, 375-378.

Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelleiro, J.L., 2008, Pesticides removal in the process of drinking water production, *Chemosphere,* 71, 97-106.

Pehkonen, S.O., Zhang, Q., 2002, The degradation of organophosphorus pesticides in natural waters: A critical review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32(1), 17–72.

Pericas, C.C., Hernandez, R.H., Falco, P.C.,2007, In-tube solid-phase microextraction-capillary liquid chromatography as a solution for the screening analysis of organophosphorus pesticides in untreated environmental water samples, *Journal of Chromatography A*, 1141, 10–21.

Pierpiont, A.C., Hapeman, C.J., Torrents, A., 2003, Ozone treatmant of soil contaminated with aniline and trifluralin, *Chemosphere,* 50, 1025-1034.

Possamai, F.P., Foryunato, J.J., Feier, G., Agostinho, F.R., Quevedo, J., Filho, D.W., Pizzol, F.D., 2007, Oxidative stress after acute and sub-chronic malathion intoxication in wistar rats, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 23, 198–204.

Rahman M.F., Mahboob M., Danadevi K., Saleha B.B., Grover P., 2002, Assessment of genotoxic effects of chlorpyriphos and acephate by the comet assay in mice leucocytes, *Mutat Res*., 516, 139–47.

Santos, F.J., Galceran, M.T., 2002, The application of gas chromatography to environmental analysis, *Trends in Analytical Chemistry,* 21, 672-685.

Saito, H., Iwami, S., Shigeoka, T., 1991, In vitro cytotoxicity of 45 pesticides to goldfish GF-scale (GFS) cells, *Chemosphere*, 23, 525–537.

Shen, J., Chen, Z., Xu, Z., Li, X ., Xu, B., Qi, F., 2008, Kinetics and mechanism of degradation of p- chloronitrobenzene in water by ozonation, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1325-1331.

Shen, Y., Lei, L., Zhang, X., Zhou, M., Zhang, Y., 2008, Effect of various gases and chemical catalysts on phenol degradation pathways by pulsed electrical discharges, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 713-722.

Sobecka, B.S., Tomaszewska, M., Morawski, A.W., 2005, Removal of micropollutants from water by ozonation/biofiltration process, *Desalination*, 182, 151–157.

Sorlini, S., Collivignarelli, C., 2005, Trihalomethanes formation during chemical oxidation with chlorine, chlorine dioxide and ozone of ten Italian natural waters, *Desalination*, 176, 103-111.

Sparling D.W., Fellers, G., 2007, Comparative toxicity of chlorpyrifos, diazinon, malathion and their oxon derivatives to larval Rana boylii, *Environmental Pollution*, 147, 535-539.

Standart Operational Procedure. Daphtoxkit F^{TM} magna, Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater, Nazareth, Belgium, 2009.

Tankiewicz, M., Fenik, J., Biziuk, M., 2010, Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples, *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 9.

Thiruvenkatachari, R., Kwon, T.O., Jun, J.C., Balaji, S., Matheswaran, M., Moon, S., 2007, Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA), *Journal of Hazardous Materials*, 142, 308–314.

Tse, H., Comba, M., Alaee, M., 2004, Method for the determination of organohosphate insectides in water, sediment and biota, *Chemospere*, 54, 41-47.

Tsoutsi, C., Konstantinou, I., Hela, D., Albanis, T., 2006, Screening method for organophosphorus insecticides and their metabolites in olive oil samples based on headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 216-222.

Turhan, K., Uzman, S., 2008, Removal of phenol from water using ozone, *Desalination* 229, 257–263.

US EPA, Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov (2008)

Vidal, J.L.M., Bolanos, P.P., González, R.R., Frenich, A.G., 2009, Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods, *Journal of Chromatography A*, 1216, 6767–6788.

White, G.C., 1999, Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, *John Wiley & Sons. Inc*. 4th ed.

Wu, C., Linden, K.G., 2008, Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H_2O_2 treatment, *Water Research*, 42, 4780-4790.

Wu, J., Lan, C., Chan, G.Y.S., 2009, Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates, *Chemosphere*, 76 , 1308-1314.

Wu, J., Luan, T., Lan, C., Lo, T.W.H., Chan, G.Y.S., 2007, Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water, *Food Control*, 18, 466-472.

Wu, J., Lin, L., Luan, T., Gilbert, Y.S.C., Lan, C., 2007, Comparative toxicity of chlorpyrifos, diazinon, malathion and their oxon derivatives to larval Rana boylii, *Food and Chemical Toxicology*, 45, 2057–2063.

Xiao, H., Liu, R.,Zhao, X., Qu, J., 2008, Enhanced degredation of 2,4-dinitrotoluene by ozonation in the presence of manganese(II) and oxalic acid, *Journal of Molecular Catalsis A: Chemical*, 286, 149-155.

Xie, Y.F., 2004, Disinection Byproducts in Drinking Water, *Lewis Publishers.* Florida, USA.

Xin, L., Junhai, Y., Jingyao, Q., 2007, Degradation of organic pollutants in water by catalytic ozonation, *Chem. Res Chinese U*, 23, 273-275.

Yu, Y.H. ve Hu, S.T., 1994, Preoxidation of chlorofenolic wastewaters for their subsequent biological treatment, *Water Science and Technology*, 29, 313-320.

Zamy, C., Mazellier, P., Legube, B., 2004, Phototransformation of selected organophosphorus pesticides in dilute aqueous solutions, *Water Research*, 38, 2305–2314.

Zanjani, M.R.K., Yamini, Y., Yazdanfar, N, Shariati, S., 2008, Extraction and determination of organophosporus pesticides in water samples by a new liquid phase microextraction-gas chromatography-flame photometric detection, *Analytica Chimica Acta*, 606, 202-208.

Zhang, Y., Xiao, Z., Chen, F., Ge, Y., Wu, J., Hu, X., 2010, Degredation behavior and products of malathion and chlorpyrifos spiked in apple juice by ultrasonic treatment, *Ultrasonic Sonochemistry*, 17, 72-77.

Zhao, X., Hwang, H.M., 2009, A study of the degradation of organophosphorus pesticides in river waters and the identification of their degradation products by chromatography coupled with mass spectrometry, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 646.

Zhong, L., Guo, J.H., Lv, Y.X., 1999, Degredation of organic pollutants by the advanced oxidation process, *Chin. J. Chem*., 7, 110.

http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pimg001.htm#SectionTitle:1 (2008)

EKLER

EK-1 *Lepidium Sativum* Toksisite Testi

LEPIDIUM SATIVUM

Seed Charge: Gartenland Aschersleben, Bio Saatgut Gartenkresse Sprint, Z030432, Mai 2006

Date:

Name:

Sample Name: diazoxon

Control: 5 mL seralpur n=6

Control 60 uL MeOH

Control 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	**MV [cm]**	**STD DEV [cm]**	**VAR KOE**
Root length	3,8	6,4	4,5	5,2	4,5	4,5	5,0	1,5	4,0	2,9	2,1	3,5	1,9	3,5	1,5	1,5	1,5	1,5			*3,29*	1,51	45,82
Control 2																							
Root length	4,5	4,3	6,5	5,8	4,5	4,0	4,6	4,8	5,2	3,7	4,1	4,5	3,5	4,2	3,0	3,1	2,1	0,5			*4,05*	1,31	32,29
Control 3																							
Root length	5,1	6,2	5,0	5,1	4,3	4,6	4,9	4,5	4,0	3,8	3,0	3,1	1,8	3,5	1,6	1,4	1,3	1,3			*3,58*	1,50	41,96
Control 4																							
Root length	4,3	4,3	6,6	6,7	4,7	4,6	4,6	4,9	5,1	3,9	5,1	3,9	3,5	5,1	3,0	3,1	2,1	0,5			*4,22*	1,43	33,92
Control 5																							
Root length	4,9	5,1	4,9	5,1	4,7	4,4	5,0	1,5	4,0	2,8	2,1	3,3	1,8	1,7	1,7	1,5	1,2	1,1			*3,16*	1,54	48,73
Control 6																							
Root length	5,2	4,2	6,1	4,8	4,5	4,0	4,8	4,8	4,9	3,7	3,9	4,5	3,5	4,4	3,9	3,1	2,2	1,1			*4,09*	1,10	27,01
				C1	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**														
Mean Root Length				*3,29*	*4,05*	*3,58*	*4,22*	*3,16*	*4,09*												***3,73***		

diazoxon

conc. 3 mg/L

Sample 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	**MW [cm]**	**STD DEV [cm]**	**VAR KOE**	**Inhibition [%]**
Root length	6,0	4,3	4,3	4,7	6,5	4,2	4,0	4,0	3,5	3,5	2,2	3,2	3,2	5,0	4,2	3,6	3,2	2,5			*4,01*	1,06	26,36	
Sample 2																								
Root length	4,5	3,2	4,8	4,3	4,6	4,0	5,2	5,0	5,5	3,5	5,5	4,5	4,5	5,2	5,0	4,5	4,5	3,7			*4,56*	0,63	13,83	
Sample 3																								
Root length	5,1	3,3	4,1	3,9	4,7	4,4	5,5	4,9	5,4	3,7	5,0	4,4	4,4	3,0	3,1	3,6	3,1	2,1			*4,09*	0,91	22,32	
				S1	**S2**	**S3**																		
Mean Root Length				*4,01*	*4,56*	*4,09*															**4,22**			**-13,02**

EK-2 *Daphnia Magna* Toksisite Testi

Name of operator : Fatma Bedük
Date of performance of test : 12.05.2010 /18.05.2010
Toxicant tested : Potasyum dikromat

Type of test : □ range finding test
□ definitive test

Test species : □ Daphnia magna
□ Daphnia pulex

Dilution series tested : concentration 1 = 0.32 mg $K_2Cr_2O_7$/L
concentration 2 = 0.56 mg $K_2Cr_2O_7$/L
concentration 3 = 1.00 mg $K_2Cr_2O_7$/L
concentration 4 = 1.80 mg $K_2Cr_2O_7$/L
concentration 5 = 3.20 mg $K_2Cr_2O_7$/L

DEAD NUMBER	**Control**		**Conc. 1**		**Conc. 2**		**Conc. 3**		**Conc. 4**		**Conc. 5**	
Exposure (h)	**24**	**48**	**24**	**48**	**24**	**48**	**24**	**48**	**24**	**48**	**24**	**48**
A	0	0	0	0	0	1	0	3	4	5	4	5
B	0	0	0	0	0	0	0	3	2	5	5	5
C	0	0	0	0	1	1	0	3	3	5	5	5
D	0	0	0	0	0	1	1	3	3	5	5	5
Total	0/20	0/20	0/20	1/20	1/20	3/20	1/20	12/20	12/20	20/20	19/20	20/20
% Effect	0	0	0	0	5	15	5	60	60	100	95	100

Effect scores

48 h EC_{50} : 0.9 mg/L

EK-3 *Vibrio Fischeri* Toksisite Testi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma BEDÜK
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Batman-04.05.1977
Telefon : 0 332 2232090
Faks : 0.332.241 0635
e-mail : fatmabeduk@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Cumhuriyet Lisesi, Bursa	1995
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya	1999
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi FBE, Konya	2004
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi FBE, Konya	2010

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2000-2001	Zeliha ve Lütfi Kulluk İlköğretim Okulu, Konya	İngilizce Öğretmeni
2001-2002	Bifa Lisesi, Karaman	İngilizce Öğretmeni
2004-2007	Selçuk Üniversitesi Karaman İ.İ.B.F Kamu Yönetimi Bölümü Kentleşme ve Çevre Sorunları Anabilim Dalı, Karaman	Öğr.Gör.
2007-	Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya	Arş.Gör.

UZMANLIK ALANI

Su kirliliği, çevresel kirleticilerin analizi, ileri oksidasyon teknikleri

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Beduk, F., Aydın, M.E., Ozcan, S., 2010, Chemical oxidation of diazinon in aqueous solution by ozonation, *International Sustainable Water and Wastewater Management Symposium, 26-28 October, Konya, Turkey.* (Doktora tezinden yapılmıştır)

Aydın, M.E., Ozcan, S., Beduk, F., 2010, Acute toxicity of organophosphorus pesticides and their degradation by-products to *Daphnia magna, Lepidium sativum* and *Vibrio fischeri, INTECH Chapter,* Chapter in press. (Doktora tezinden yapılmıştır)

Aydın, M.E., Ozcan, S., Beduk, F., 2010, Ecotoxicological assessment of organophosphorus pesticicides and their ozonation byproducts, *10th International Multidisciplinary Scientific Geo-Conference & EXPO on Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection - SGEM 2010, June 20-26, Bulgaria.* (Doktora tezinden yapılmıştır)

Aydın, M.E., Beduk, F., 2010, İşletmelerde çevre yönetimi ve Karaman ili için bir örnek uygulama, *Selçuk Ünv. İ.İ.B.F Sosyal ve Ekonomik Araştırmalar Dergisi,* 13, 403-414. (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)