T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ASETOKLOR ANALİZİNİN OPTİMİZASYONU VE ADSORPSİYONLA GİDERİMİ

Hazırlayan
Ezgi ALTIPARMAK

Danışman
Prof. Dr. Nuray ATEŞ

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2022
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ASETOKLOR ANALİZİNİN OPTİMİZASYONU VE ADSORPSİYONLA GİDERİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Ezgi ALTIPARMAK

Danışman
Prof. Dr. Nuray ATEŞ

Bu çalışma; Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından ÇAYDAG 118Y402 kodlu proje ile ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2021-11301 kodlu projeler ile desteklenmiştir.

Haziran 2022
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Ezgi ALTIPARMAK
İmza:

“Asetoklor Analizinin Optimizasyonu ve Adsorpsiyonla Giderimi’’ adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan
Ezgi ALTIPARMAK

Danışman
Prof. Dr. Nuray ATEŞ

Çevre Mühendisliği ABD Başkanı
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamda, değerli bilgi ve birikimiyle bana destek olan, olumlu tavırlarıyla beni cesaretlendiren, çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan ve her anlamda bana katkıda bulunan kıymetli hocam ve danışmanım, Prof. Dr. Nuray ATEŞ'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda tüm fikir ve bilgileriyle bana rehberlik eden, tecrübesiyle bana yol gösteren, yardım ve katkılarını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK'e teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında laboratuvar ölçümlerinde bana yardımcı olarak desteklerini esirgemeyen Doç.Dr. Ş. Şule KAPLAN BEKAROĞLU'na ve Betül Aykut ŞENEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda aynı laboratuvarı paylaştığımız, fikir ve yardımlarıyla her zaman yanımda olup desteğini hissettiğim yakın arkadaşım Emine YILMAZ'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (Proje No 118Y402) ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje No: FYL-2021-11301) tarafından desteklenmiştir. Bu projelere bana maddi olarak destek sağladığı için teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen bu güzel yaşamımda her zaman yanımda olan sevgili aileme en içten duygularımla teşekkür ederim. Yapmış olduğum bu çalışmada araştırmalarıma doğrudan ve dolaylı olarak emeği geçen herkese teşekkürlerimi sunarım.

Ezgi ALTIPARMAK

Kayseri, Haziran 2022

ASETOKLOR ANALİZİNİN OPTİMİZASYONU VE ADSORPSİYONLA GİDERİMİ

Ezgi ALTIPARMAK

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2022

Danışman: Prof. Dr. Nuray ATEŞ

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı ile asetoklorun hassas ve seçici olarak analizi için yöntem geliştirmek, asetoklorun dört farklı aktif karbon adsorpsiyonu ile giderim performansını araştırmaktır. Çalışma kapsamında, doğrudan ve ekstraksiyon sonrası HPLC cihazı ile asetoklor analizinde HPLC işletme parametreleri ve ekstraksiyon parametreleri Taguchi deney tasarım yöntemi ile optimize edilmiştir. Akış hızı, sıcaklık ve mobil faz solvent oranı optimizasyon için seçilen HPLC parametreleridir. Dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yönteminde optimize edilen parametreler, ekstraksiyon solvent türü, dispersif solvent türü, ekstraksiyon solvent hacmi ve dispersif solvent hacmi olarak seçilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında Altınapa Baraj suyu örnekleri kullanılarak kinetik ve izoterm testleri gerçekleştirilmiş, denge fazına ulaşma süresi ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Optimizasyonun çalışmalarında doğrudan enjeksiyon metodu için Taguchi deney tasarım yöntemi ile akış hızı 1.00 mL/dk, sıcaklık 40 °C, mobil faz oranları 70/30 (v/v) belirlenmiştir. Ekstraksiyon sonrası enjeksiyon yöntemi için en uygun parametreler, ekstraksiyon solvent türü 1,2-dikloroetan dispersif solvent türü asetonitril, ekstraksiyon solvent hacmi 400 µL, dispersif solvent hacmi 1.0 mL'dir. Kinetik testler sonucunda denge fazına ulaşma süresi 72 saat olarak belirlenmiştir. Yalancı ikinci derece kinetik modeli adsorpsiyon prosesine daha iyi uymuştur. Modifiye Freundlich izoterm modeline göre en yüksek kapasite AC Puriss aktif karbonunda (102.5 mg/g) ve en düşük kapasite ise Norit CA1 (52.7 mg/g) ile elde edilmiştir. Test edilen aktif karbon adsorpsiyonu ile asetoklor %85-99 verimle giderilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, asetoklor, HPLC, Taguchi yöntemi.

OPTIMIZATION OF ACETOCHLOOR ANALYSIS AND REMOVAL BY ADSORPTION

Ezgi ALTIPARMAK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, June 2022

Supervisor: Prof. Dr. Nuray ATEŞ

ABSTRACT

The aim of this thesis is to develop a method for sensitive and selective analysis of acetochlor with a high performance liquid chromatography (HPLC) device and to investigate the removal performance of acetochlor with four different activated carbon adsorption. Within the scope of the study, HPLC operating parameters and extraction parameters were optimized by Taguchi experimental design method in acetochlor analysis with direct and post-extraction (DLLME) injection methods. Flow rate, temperature and mobile phase solvent ratio were the HPLC parameters chosen for optimization. Optimized parameters in DLLME method were extraction solvent type, dispersive solvent type, extraction solvent volume and dispersive solvent volume. In adsorption studies, kinetic and isotherm tests were carried out using the Altınapa Dam water samples and the time to reach the equilibrium phase and adsorption capacities were determined. In the optimization studies, the flow rate was determined as 1.00 mL/min, the temperature was 40 °C, and the mobile phase ratios were 70/30 (v/v) with the Taguchi experimental design method for the direct injection method. The most suitable parameters for the DLLME method were the extraction solvent type 1,2-dichloroethane, the dispersive solvent type acetonitrile, the extraction solvent volume 400 µL, the dispersive solvent volume 1.0 mL. As a result of the kinetic tests, the time to reach the equilibrium phase was determined as 72 hours. The pseudo-second order kinetic model fitted the adsorption process better. According to the modified Freundlich isotherm model, the highest capacity was obtained with AC Puriss activated carbon (102.5 mg/g) and the lowest capacity was obtained with Norit CA1 (52.7 mg/g).With the tested activated carbon adsorption, acetochlor was removed with 85-99% efficiency.

Keywords: Adsorption, activated carbon, acetochlor, HPLC, Taguchi Method

İÇİNDEKİLER

ASETOKLOR ANALİZİNİN OPTİMİZASYONU VE ADSORPSİYONLA GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK iii
KABUL VE ONAY SAYFASI iv
ÖNSÖZ v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
İÇİNDEKİLER viii
TABLOLAR LİSTESİ xi
ŞEKİLLER LİSTESİ xii

GİRİŞ 1

1. BÖLÜM
GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Pestisitler 3
1.1.1. Pestisitlerin Canlı Yaşamına ve Çevreye Etkileri 4
1.1.2. Pestisitlerin Taşınımı (Yayılımı) 6
1.1.3. Pestisitlerin Dünya'da ve Türkiye'de Kullanımı 7
1.1.4. Pestisitler ile İlgili Yasal Mevzuat 9
1.1.5. Pestisitlerin Giderim Yöntemleri 12
1.2. Adsorpsiyon 14
1.2.1. Adsorbentler 14
1.2.2.Aktif Karbon 16

1.2.3. Aktif Karbonun Özellikleri 17

1.2.4. Adsorpsiyon Türleri 18

1.2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 20

1.2.6. Adsorpsiyon İzotermleri 22

1.3. Literatür Özeti 25

1.3.1. Adsorpsiyon Prosesi ile Pestisit Giderimi 25

1.3.2. Asetoklorun Giderim Yöntemleri 27

1.3.3. HPLC Cihazı ile Analiz Yöntemleri 28

1.3.4. Taguchi Deney Tasarım Yöntemi Kullanılarak Optimum Adsorpsiyon Parametrelerin Belirlenmesi 29

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal 32

2.1.1. Su Kaynağı 32

2.1.2. Aktif Karbonlar 33

2.1.3. Kimyasallar 33

2.2. Yöntem Geliştirme 34

2.2.1. HPLC Cihazında Doğrudan Enjeksiyon ile Metot Optimizasyonu 36

2.2.2. DLLME Ekstraksiyonu Sonrası Enjeksiyon ile Metot Optimizasyonu . 37

2.2.3. Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi 39

2.2.4. Geri Kazanım Analizi 39

2.2.5. Tekrarlanabilirlik Analizi 40

2.3. Adsorpsiyon Testleri 40

2.3.1. Kinetik Testleri 40

2.3.2. İzoterm Testleri 41

2.4. Analitik Yöntemler 42

2.4.1. Asetoklor Analizi 42

2.4.2. Organik Madde Analizi 42

2.4.3. UV_{254} Absorbans Analizi 42

2.4.4. İletkenlik/pH Analizi 43

3.BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Asetoklor Analizi için Metot Optimizasyonu 44

3.1.1. HPLC Cihazında Doğrudan Enjeksiyon ile Metot Optimizasyonu 45

3.1.2. DLLME Ekstraksiyonu Sonrası Enjeksiyon ile Asetoklor Analizinin Optimizasyonu 47

3.1.3. LOD ve LOQ Belirlenmesi 50

3.1.4. Geri Kazanım Analizi 52

3.1.5. Tekrarlanabilirlik Analizi 52

3.2. Adsorpsiyon Testleri 52

3.2.1. Kinetik Testleri 52

3.2.2.İzoterm Testleri 55

4. BÖLÜM

SONUÇ- TARTIŞMA VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç 62

4.2. Tartışma ve Öneri 64

KAYNAKLAR 67

ÖZGEÇMİŞ 83

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Porların genişliklerine göre sınıflandırılması 15
Tablo 2.1. Su kaynağının özellikleri 32
Tablo 2.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan olan aktif karbonlar 33
Tablo 2.3. Asetoklorun özellikleri 34
Tablo 2.4. Doğrudan enjeksiyon metodunun optimizasyonunda kullanılan deneysel parametreler ve ilgili seviyeler 36
Tablo 2.5. Ekstraksiyon sonrası enjeksiyon metodunun optimizasyonunda kullanılan deneysel parametreler ve ilgili seviyeler 38
Tablo 2.6. HPLC cihazı özellikleri 42
Tablo 3.1. Asetolaklorun tespit edilebilirlik çalışmalarında kullanılan parametreler 44
Tablo 3.2. Deneysel parametrelerin optimizasyonu ve R^2 değerleri 46
Tablo 3.3. Taguchi deneysel tasarım ile doğrudan enjeksiyon metodu için elde edilen en optimum parametreler ve değerleri 47
Tablo 3.4. DLLME yöntemi deneysel parametrelerin optimizasyonu ve R^2 değerleri 48
Tablo 3.5. Taguchi deneysel tasarım ile ekstraksiyon sonrası enjeksiyon metodu için elde edilen en optimum parametreler 49
Tablo 3.6. LOD ve LOQ Sınır Değerleri 51
Tablo 3.7. Geri kazanım analizi sonuçları 52
Tablo 3.8. Gün içi ve günler arası analiz tekrarlanabilirliği* 52
Tablo 3.9. Kinetik test sonuçları 53
Tablo 3.10. Aktif karbonlar tarafından TOK adsorpsiyonu için modifiye edilmiş Freundlich izoterm parametreleri 56
Tablo 3.11. Norit SX F Cat izoterm test sonuçları 58
Tablo 3.12. AC Puriss izoterm test sonuçları 59
Tablo 3.13. Norit SX Ultra izoterm test sonuçları 60
Tablo 3.14. Norit CA1 izoterm test sonuçları 61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yıllar itibariyle toplam pestisit kullanım miktarları 8
Şekil 1.2. 2017 yılı iller bazında pestisitlerin kullanımı 9
Şekil 1.3. Aktif karbonun gözenek yapısı 17
Şekil 2.1. DLLME ekstraksiyonu sonrası enjeksiyon deneyi 38
Şekil 2.2. Kinetik ve izoterm testlerinde numunelerin çalkalanması 41
Şekil 3.1. HPLC cihazında elde edilen asetoklorun kromatogramı 45
Şekil 3.2. Metot oluşturma kalibrasyon eğrisi 45
Şekil 3.3. Taguchi yöntemi ile asetoklor analizinin optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerleri 47
Şekil 3.4. Optimum parametreler ile elde edilen kalibrasyon eğrisi 47
Şekil 3.5. Asetoklor analizinin DLLME optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerleri 49
Şekil 3.6. Asetoklor analizinde elde edilen alanlar 49
Şekil 3.7. Optimum ekstraksiyon parametreleri ile elde edilen kalibrasyon eğrisi 50
Şekil 3.8. Doğrudan enjeksiyon ile elde edilen kalibrasyon eğrisi 51
Şekil 3.9. Ekstraksiyon sonrası enjeksiyon ile elde edilen kalibrasyon eğrisi 51
Şekil 3.10. 1. Derece kinetik test sonuçları 54
Şekil 3.11. 2. derece kinetik test sonuçları 55
Şekil 3.12. Aktif karbonların organik madde giderimi 56
Şekil 3.13. Aktif karbonların asetoklor giderme performansları 57

GİRİŞ

Son yıllarda yaşanan teknolojik gelişmeler, sanayileşme, şehirleşmenin artması ve yaşam standartlarının değişmesiyle beraber suya olan ihtiyaç her geçen gün daha da artmaktadır. Bunun sonucunda dünyada sınırlı olan su kaynakları hızla tükenmekte ve su kaynaklarının kalitesi potansiyel bir risk altına girmektedir. Küresel ısınıma sebebiyle 20. yüzyıldan itibaren su kaynakları azalmaktadır. Ülkemizde su kaynaklarının yetersiz olmasından dolayı kaynaklarının verimli olarak kullanılması önem arz etmektedir. İnsanların talep ve ihtiyaçlarının değişmesiyle birlikte özellikle su kaynaklarında bulunan mikrokirleticiler daha fazla kullanılmaya başlanmıştır. Mikrokirleticiler hem su kaynağı için hem de insan sağlığı için tehlike yaratmaktadır. Bu kirleticiler genellikle insan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bunlar arasında pestisitler, kişisel bakım ürünleri, ilaçlar, steroid hormonları, endüstriyel kimyasallar bulunmaktadır (Luo vd., 2014; Bhatt vd., 2022). Mikrokirleticiler su ortamlarında ng/L ve µg/L olmak üzere eser miktarlarda bulunurlar ve bozulmadan su içinde kalabilirler (Alsbaiee vd., 2016). Ülkemizde tarım faaliyetleri artan nüfusa paralel olarak artmaktadır. Tarımsal faaliyetlerde ise ürün verimliliğini artırmak düşünülerek pestisit kullanımı yaygınlaşmaktadır. Tarımsal faaliyetlerde kullanılan pestisitler toprakta, suda ve havada yayılarak insan sağlığı ve çevre için risk oluşturmaktadır. Özellikle su ortamlarında bulunan pestisitlerin konsantrasyonları az olsa bile zararlı etkileri daha fazla olmaktadır (Guerra-Rodríguez vd., 2021)

Su ortamlarında bulunan mikrokirleticiler konvensiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderilememektedir. Çünkü atıksu arıtma tesisleri mikrokirleticilerin giderimi için değil nütrientlerin giderimi için tasarlanmıştır. Bu nedenle, bu kirleticiler arıtma tesislerinde tam olarak arıtılamadan alıcı ortamlara deşarj edilerek su kaynaklarına karışabilmektedir. Dolayısıyla bu bileşikler yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarına girebilmekte, birçok canlı için tehdit oluşturmakta, içme suyunda çeşitli sorunlara neden

olabilmekte ve kalitesini düşürmektedir (Nas vd., 2017; Akkurt ve Oğuz, 2019). Ayrıca bu kirleticiler, birçok hastalığa sebep olmaktadır (Besha vd., 2017). Mikrokirletici konsantrasyonlarındaki sürekli olarak devam eden artışı azaltmak ve ekolojik olarak olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için gerekli tedbirler alınmalıdır. Genel olarak, mikrokirleticilerin uzaklaştırılması için farklı arıtma seçenekleri geliştirilmiştir. Mikrokirleticilerin su içerisinden giderilmesi için geliştirilen arıtma yöntemleri; aktif karbon adsorpsiyonu, koagülasyon-flokülasyon, ozonlama ve ileri oksidasyon süreçleri ve membran prosesleridir (Zeb vd., 2020; Bhatt vd., 2022). Bu gelişmiş arıtma teknolojileri, daha iyi bir şekilde mikrokirleticilerin giderilmesini sağlar. Bu çalışmayla pestisitlerinden biri olan asetoklorun su ortamlarındaki zararlı etkilerinin en aza indirilmesi çalışılacaktır. Çalışmada, su ortamlarında bulunan asetoklorun dört farklı aktif karbon adsorpsiyonu ile gideriminin incelenmesi amaçlanmıştır ve araştırılmıştır.

Tez çalışması 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazında asetoklor analizi için Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak analiz yöntemi geliştirilmiştir. Analiz yönteminin belirlenmesinde akış hızı, sıcaklık, mobil faz oranları, dalga boyu ve analiz süresi deneysel çalışmalar boyunca kontrol edilmiştir. Ayrıca HPLC cihazında asetoklorun daha hassas analizi için Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) analiz yöntemi geliştirilmiştir. DLLME yöntemi belirlenmesinde ise dört farklı parametre değerlendirilmiştir. Bu parametreler; ekstraksiyon solvent türü, dispersif solvent türü, ekstraksiyon solvent hacmi ve dispersif solvent hacmi şeklindedir. İkinci aşamada, adsorpsiyon hızının belirlenmesi için kinetik testler gerçekleştirilmiştir. Altınapa Baraj suyuna enjekte edilmiş asetoklorun 4 farklı aktif karbon ile adsorpsiyon mekanizması belirlenmiştir. Üçüncü aşamada ise, 4 farklı aktif karbonun kapasitesinin belirlenmesi için Altınapa Baraj suyu numunesine izoterm testleri uygulanmıştır.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Pestisitler

Dünya genelinde insan nüfusunun sürekli ve düzensiz artışı ile birlikte sanayi bölgelerinin artması ve bunun sonucu olarak yeni yerleşim yerlerinin inşası da giderek artmaktadır. Ayıca insan nüfusundaki artış gıda tüketimini artırmaktadır ve tarımsal alanlar üzerinde bir baskı yaratmaktadır (Carvalho, 2006; Altıkat vd., 2009; Carvalho, 2017; Sharma ve Singhvi, 2017). Düzensiz artan nüfus, endüstrileşme, gıda ihtiyacı artışı ve daha küçük tarım alanlarında daha çok ürün elde edilme hedefiyle pestisitler kullanılmaktadır (Cooper ve Dobson, 2007; Popp vd., 2013). Tarımsal uygulamalarda pestisit kullanımının ürün miktarı ve kaliteyi artırdığı düşünülmektedir. Daha önceki yapılan çalışmalar da tarımsal faaliyetlerde pestisit kullanımının ürünlerin kalitesinde ve miktarında bir artışa sebep olduğu görülmektedir. Bu yüzden pestisit kullanımı 1950'lerden bu yana oldukça yaygınlaşmıştır (Pimentel ve Levitan, 1986; Aktar vd., 2009).

Pestisitler, Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü tarafından tarımsal ürünlerin, gıdaların, hayvan yemlerinin veya ahşap ürünlerinin üretiminden, işlenmesi, taşınması, depolanması ve tüketimine kadar olan tüm aşamalarda bu ürünlere olumsuz etki yapan zararları kontrol etmeyi sağlayan maddeler olarak tanımlanmaktadır. Pestisitler, 19. yüzyılın son dönemlerinde Roma ve eski Yunan'dan beri kullanılmaktadır (Smith ve Secoy, 1975). İkinci Dünya Savaşı sırasında, bilimsel araştırmalar pestisitlerden biyolojik silahların üretilmesine yol açmış ve kimya endüstrisinin gelişmesiyle aynı zamanda pestisit olarak birçok farklı türde kimyasal kullanılmıştır (Blus, 2002).

Pestisit olarak kullanılan ilk maddeler arsenik ve kükürttür. Daha sonra nikotin gibi botanikler kullanılmış, bunu krizantemden elde edilen piretrum izlemiştir (Güler, 1997). 1962 yılında Rachel Carson, diklorodifeniltrikloroetan ve klorlu hidrokarbonların çevrede kalıcılığını, insan ve hayvan yağ dokusunda birikmelerini, hedef olmayan türler üzerindeki toksik etkilerini, ekoloji ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerini belirtmiştir (Güler, 1997; Özmen vd., 2006).

Pestisitler; kökenlerine göre, kullanıldıkları zararlı grubuna göre ve formülasyon şekillerine göre sınıflandırılmaktadır (Arslan, 2009). Kökenlerine göre pestisitler; inorganik maddeler, doğal organik maddeler, sentetik organik maddeler şeklindedir (Yücel, 2007). Kullanıldıkları zararlı grubuna göre pestisitler; böcekleri öldürenler (insektisit), fungusları öldürenler (fungusit), fungusların faaliyetini durduranlar (fungustatik), yabancı otları öldürenler (herbisit), örümcekleri öldürenler (akarisit), bakterileri öldürenler (bakterisit) vb. şeklindedir (Altıkat vd., 2009; Tiryaki vd., 2010). Formülasyon şekillerine göre pestisitler; toz ilaçlar, ıslanabilir toz ilaçlar, emülsiyon konsantre ilaçlar, granüller, peletler vb. şeklindedir (Fishel, 2010).

1.1.1. Pestisitlerin Canlı Yaşamına ve Çevreye Etkileri

Pestisitlerin, canlı yaşamına ve çevreye doğrudan ya da dolaylı olarak etkileri bulunmaktadır. Çünkü genel olarak tarım ürünlerini ve bitkileri çeşitli zararlardan korumak amacıyla kullanıldığı için, tarım ürünlerinin ve bitkilerin bulunduğu çevredeki canlılara kadar yayılım gösterir (Özmen vd., 2006). Pestisitler doğrudan ürünlerin üzerine veya özel aletler kullanılarak uygulanmaktadır. Pestisitlerin kullanımında yaygın olarak yer aletleri kullanılmaktadır. Granül halde bulunan herbisitler, insektisitler ve fungisitler doğrudan toprağa verilmektedir.

Pestisitler hedef olarak alınan organizmalarda kısa süreli akut veya uzun süreli kronik toksit etkiye neden olabilirler (Denizli vd., 2001). İnsanlar mesleki zehirlenmeler ve kazalar sonucu pestisitlere maruz kalabilmektedir. Bu tür zehirlenme ve kazaların asıl sebebi, insanların bu konuda yeterli bilgi sahibi olmayışı, pestisitlerin zararlı etkilerinin bilinmemesi, dikkatsiz bir şekilde taşınması ve yüklenmesi, uygun olmayan koşullarda depolanması ve kaza ile saçılma sonucu gıdaların bozulması şeklindedir. Bu maddeler

insan ve diğer canlı türlerin yaşam formuna ağız, solunum ve deri yoluyla girerek çeşitli toksik etkiler göstermektedir. Ayrıca pestisitlerin kalıntısı toksisiteye neden olur ve insanlarda mutajenik ve kanserojen etkilerinin de meydana geldiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu sebeple pestisit kullanımı sırasında oluşabilecek potansiyel zararlara karşı insanların tedbir alması gerekmektedir (Lorenz vd., 2022)

Pestisitler kimyasal yapılarına ve özelliklerine bağlı olarak konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde tam olarak arıtılmadan alıcı ortamlara deşarj olabilmekte, yüzeysel ve yeraltı sularına karışabilmektedir. Böylelikle insan vücuduna ve suda yaşayan organizmalara zarar vermektedir (Falås vd., 2016; Grandclément vd., 2017). Pestisitlerin etkisiyle ölen organizmalar dibe çökerek birikmekte ve bu organizmaların çürümesiyle meydana gelen zehirli gazlar suda yaşayan organizmalara zarar vermektedir (Özcan, 2003). Dünyadaki tüm canlılar, bitkiler ve hayvanlar pestisitlerden etkilenir. Pestisitler, sadece zararlı etkileri olan mikroorganizmaları değil, diğer mikroorganizmalara da zararlı etkilerde bulunmaktadır. Genellikle, sadece %0.1'inin hedef organizmalara ulaştığı ve kalan konsantrasyonların ise diğer organizmaların besin zincirine girdiği tahmin düşünülmektedir (Sande vd., 2011; Mahmood vd., 2016). Ayrıca pestisitler, ekosistemdeki türlerin yapısını ve dağılımını etkileyerek zincirindeki dengeyi bozarak ekosisteme zarar vermektedir (Canik ve Yürekli Yüksel, 2012).

Kullanılan pestisitlerin miktarı ve türü birçok faktöre bağlıdır. Örneğin iklim şartları, ülkenin gelişmişlik durumu, yaygın kullanılan mahsuller gibidir. (Katip, 2019). Tarımsal üretimin sürdürülebilir sağlanması ve insan sağlığının korunması için pestisit tüketiminin azaltılması gerekmektedir. Ayrıca toprak içerisinde bulunan pestisitler, yağmur suları ile birlikte aşağı doğru süzülerek yeraltı sularına ve buharlaşarak atmosfere karışabilmektedir (Kurtz, 1990; Lorenz vd., 2022). Entegre Pestisit Yönetimi (EPY), zararlıları yönetmek için tarım, tarımsal üretim ve çevrenin entegre yönetimini sağlayan etkili bir yönetimdir (Pretty ve Bharucha, 2015). EPY programları, zararlıların yaşam döngüsü ve çevre ile etkileşimleri hakkında güncel ve kapsamlı bilgiler kullanır. Mevcut haşere kontrol yöntemlerine ek olarak, insanlara ve çevreye olabilecek en az tehlike ile en ekonomik şekilde haşere zararını da ortadan kaldırır. Ayrıca mevcut kontrol yöntemleri ile mümkün olan en az tehlike ile insanları, malları ve çevreyi en ekonomik şekilde kontrol etmektedir. Bu yönetim, kullanılan pestisitlere ne kadar

ihtiyaç olduğunun belirlenmesinde, gereksiz pestisit kullanımının önlenmesinde, ürün kaybının engellenmesinde ve ihracat kriterlerine uyulmasını sağlamaktadır (Dara, 2019). EPY uygulayan çiftçilerin daha az pestisit tükettikleri görülmüştür. Bir çalışmada, pestisit kullanımı ürün türüne göre belirlenmiştir. En fazla pestisit kullanımının arazisi küçük olan çiftçilerin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca en çok pestisit tüketiminin Hint yer elmasında olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte pestisit kullanımının ürünlerin daha pahalı olmasına sebep olduğu belirlenmiştir (Rahman ve Chima, 2018).

1.1.2. Pestisitlerin Taşınımı (Yayılımı)

Pestisitlerin taşınmasının kontrolü, zararlı canlıların durumunu belirlemek için önemlidir. Örneğin, toprağa uygulanan herbisitler toprakta bulunan zararlı otlara ulaşabilmek için toprağın içerisine doğru hareket etmesi gerekmektedir (Flury, 1996; Peña vd., 2020). Eğer pestisit toprağın içerisinde çok fazla ilerlerse, hedef kirleticiye temas edemez. Bu durumda hedefteki zararlı canlıların kontrolü azalır ve hedefte olmayan türlere zarar verir. Ayrıca yüzey ve yeraltı sularında kontaminasyona sebep olur (Tang vd., 2012).

Pestisitlerin toprak yüzeyinde hareketleri; buharlaşma, akma, emilme, sızma ve fiziksel taşınım gibi faktörlere bağlıdır (Mahugija, 2013). Buharlaşma durumunda pestisitin havada uygulanma alanından uzaklaşma ihtimali yüksektir. Buhar sürüklenmesiyle, hedef zararlının kontrolü azalır ve aynı zamanda hedef olmayan türlere de zarar verir (Tang vd., 2012). Pestisitlerin bazıları kullanım sırasında atmosfere salınmaktadır. Pestisitler atmosfere buhar olarak karışarak atmosferdeki gaz ve toz partiküllerinde birikmektedir. Daha sonra yağışlarla beraber yeraltı ve yüzey sularına karışır. Pestisitler, su ortamında dağılarak ve aşınmış toprağa bağlanarak ve içine akarak çalışır. Bu gibi durumlarda pestisit kontaminasyonunun kaynağı, pestisit içeren evsel ve endüstriyel atıksuların çevreye deşarj edilmesidir.

Pestisitler toprak yüzeyinde biriktikçe sürekli bir döngü oluştururlar. Yani tekrar atmosfere buharlaşır ve bu şekilde çökene kadar atmosfer ile yüzey arasında hareket edebilir (İlçi, 2017). Sızıntı durumunda suda bulunan kimyasallar toprağa karışacaktır.

Pestisitleri hedefine ulaştırmak için uygun sızma gerekebilir. Fakat çok fazla sızma olduğunda, hedef olmayan türlerin zarar görmesine ve yüzey suyunun kirlenmesine neden olabilir. (Çeşmeli, 2011). Bu koşullar göz önüne alındığında, gerekli önlemler alınmadığı takdirde pestisitlerin yarardan çok zararı olabilir (Çeşmeli, 2011).

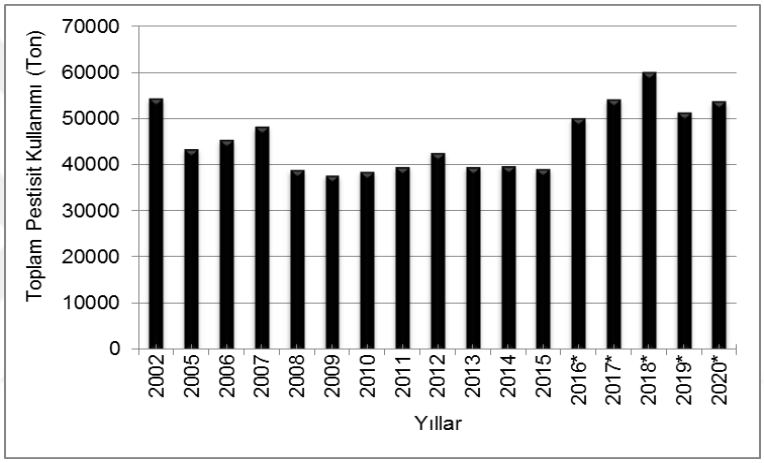
1.1.3. Pestisitlerin Dünya'da ve Türkiye'de Kullanımı

Geçmişten günümüze insan ilişkileri ve tarım faaliyetleri incelendiğinde, tarım faaliyetlerinin ilk insandan bu güne geldiğini söylemek mümkün olmaktadır. İnsanoğlunun yerleşik hayata geçişiyle birlikte tarım alanında birçok değişme ve gelişme yaşanmıştır (Arslan ve Çiçekgil, 2018). Tarım alanı diğer sektörlerden farklı bir yapıya sahiptir. Çünkü hem çevreden etkilenip hem de çevreyi etkilemektedir. Ancak zamanla dünya çapında diğer alanlardaki gelişmelerin tarım alanlarında da ortaya çıkması, insan, hayvan ve çevre sağlığı açısından ciddi sorunlara neden olmuştur. Bu durumun en temel örneği, artan nüfus ve gelişmişlikle beraber tarımda kullanılan pestisitlerdir (Arslan ve Çiçekgil, 2018). Yıllar içerisinde gerçekleşen iklim değişikliği, kuraklık, salgın hastalıklar, aşırı yağış gibi faktörlerde pestisit kullanımını etkilemektedir (Doğan ve Karpuzcu, 2019).

Pestisit kalıntıları insanlar, hayvanlar, su kaynakları, toprak ve gıda ürünleri için tehlike oluşturmaktadır. Türkiye'nin çok sayıda meyve ve sebze ürettiği ve bu ürünlerin ihraç edildiği Antalya'da, tarım arazilerinde hektar başına kullanılan pestisit miktarı, Avrupa'nın en yüksek pestisit kullanım miktarına sahip ülkesi Hollanda'nın yaklaşık iki katıdır. Bu durumun sonucunda ihracatı yapılan ürünlerin geri iade edilmesi söz konusu olmaktadır ve bu da Türkiye için ekonomik zararlara yol açar (Dogan ve Karpuzcu, 2019).

Türkiye'de 2017 yılında toplam pestisit tüketimi 2016 yılına göre %8.08 artarak 54098 tona ulaşmıştır. 2018 yılında Türkiye'de toplam pestisit kullanımı 2017 yılına göre %10.9 artarak 60020 tona ulaşmıştır (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019). Pestisitlerin kullanımları kendi içinde gruplar halinde incelendiğinde en büyük grubu ülkemizde de dünyada olduğu gibi fungusitler oluşturmaktadır. 2017 yılında fungusitler toplam pestisit kullanımının %44'ünü oluşturmaktadır. Daha sonra insektisitler %22.8'ini,

herbisitler %23.5'ini, akarsitler %4.9'unu, rodentisitler %0.5'ini ve diğerleri (bitki aktivatörü, bitki gelişim düzenleyici, böcek cezbedici, fumigant, nematisit) %12.4 ile izlemektedir. 2018 yılında ise bu oranlarda değişimler olmuştur. Toplam pestisit kullanımı 2018 yılında, fungusitler %38.4'ünü, herbisitler %24.6'sını, insektisitler %22.6'sını, akarsitler %4.1'ini, rodentisitler %0.5'ini ve diğerleri %9.6'sını oluşturmaktadır (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019). Türkiye'de 2002 ve 2020 yılları arası pestisit kullanımları Şekil 1.1'de verilmiştir (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019). Burada 2016 yılından sonra hesaplama metodunda değişiklik yapılmasından dolayı kullanım miktarları yüksek gözükmektedir.

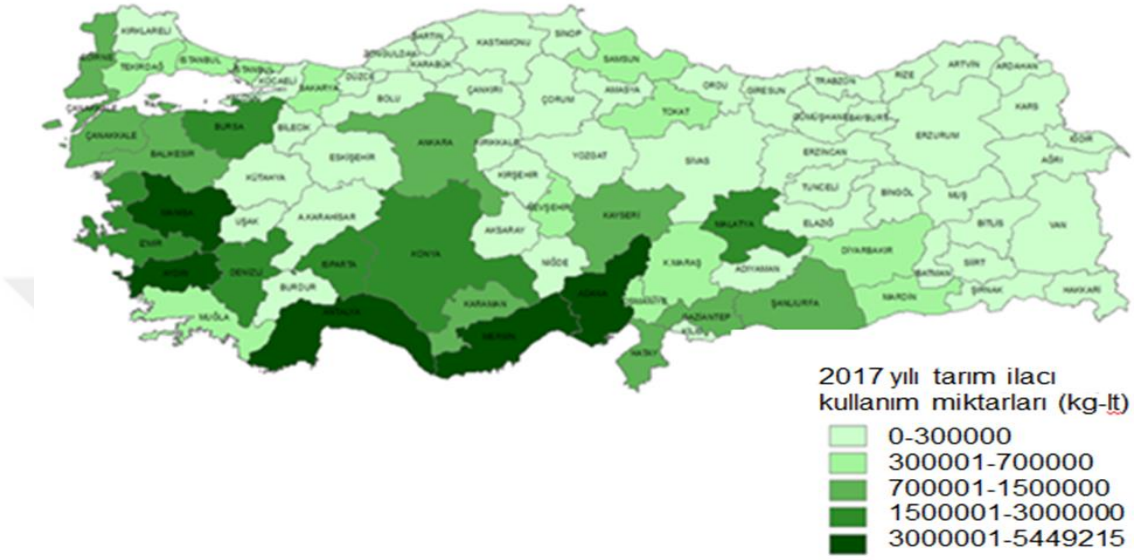


Şekil 1.1. Yıllar itibariyle toplam pestisit kullanım miktarları

2017 yılı itibariyle en fazla pestisit kullanımı toplam kullanımın %10.1'i ile Antalya, %9'u ile Manisa, %9'u Adana, %5.7'si ile Mersin ve %5.7'si ile Aydın olmuştur. Şekil 1.2'de 2017 yılında illerin pestisit kullanımları verilmiştir (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2019). Akdeniz, Ege ve Marmara Bölgelerimizde hem beslenmemizde, hem de ihracatımızda önemli yer tutan sebze ve meyvelerin yetiştiği alanlar olması yanı sıra, nüfus yoğunluğu açısından da ülkemizin en kalabalık bölgelerindedir. Bu açılardan düşünüldüğünde pestisit tüketiminin gelişmiş ülkelerin düzeyinde olduğu ancak oluşturabileceği sorunların ise, bu ülkelere göre daha ciddi olabileceği söylenebilir.

Ülkemizde 2018 yılında en fazla pestisit %28.7 ile Akdeniz Bölgesi olmuştur. Bunu Ege, Marmara ve İç Anadolu Bölgeleri izlemektedir. Türkiye tüketiminin sadece %11.1'ni ise Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri oluşturmaktadır. Karadeniz bölgesi %4.1 ile son sırada yer almaktadır. Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından bitki

koruma ürünlerinin yanlış kullanılmasını önlemek için bitkisel ürünlerde bulunan zararlılarla mücadelede dünya çapında kabul görmüş entegre yönetim araştırmalarının yaygınlaştırılması için çaba sarf edilmektedir.



Şekil 1.2. 2017 yılı iller bazında pestisitlerin kullanımı

Ayrıca, hasat öncesi pestisit yönetimi araştırmalarının yürütülmesi, alternatif yönetim yöntemlerinin yaygınlaştırılması ve uygulamalı eğitim yaygınlaştırma araştırmalarına devam edilecektir. Türkiye'de Entegre Mücadele prensipleri ile üretim yapılan alanın toplam üretim alanına 2018 yılı itibarıyla %44.2 iken, 2023 yılına kadar %50'ye çıkması beklenmektedir (TOB, 2019).

1.1.4. Pestisitler ile İlgili Yasal Mevzuat

Türkiye'de pestisitlerin ve gübre kullanım miktarlarını kontrol altına almak, bitki koruma ürünlerinin önerilmesi, uygulanması, bitki koruma ürünlerinin reçeteli olarak satılması, kayıt işlemlerinin yapılması ve kullanım miktarlarının belirlenmesi amacıyla Üretici Kayıt Defteri uygulaması getirilmiştir. Bu uygulamanın amacı bitkisel ürünlerin üretiminden pazarlanmasına kadar geçen süreçte tüketicinin güvenilir gıdaya ulaşımı, pestisit kullanımının kontrolü ve izlenebilirliği sağlanarak çevreye olan zararlı etkilerini azaltmaktır. Ticari amaç sebebiyle üretilen belirli tarımsal ürünlerin kontrolü için Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı (GTHB) tarafından 2005 yılında bu uygulama zorunlu

hale getirilmiştir. Üretici kayıt defterine alınan ürünlerin uygulama bilgilerinin, hasat zamanının, tahmini ürün miktar bilgilerinin, bitkisel ürün formülasyonlarının kayıt altına alınması ve her bir ürün ve tarımsal araziler için ayrı ayrı kayıtların tutulması gerekmektedir. Bu şekilde tarım arazilerinde kullanılan pestisit miktarı belirlenir. Bu uygulamanın avantajlarının yanı sıra sınırlı sayıda ürün grubu için etkili olması ve online veri tabanına sahip olmaması dezavantajına sahiptir. Çevre koruma planları yoluyla pestisitlerin zararlı etkilerini yönetmek için uygun bir veri tabanı oluşturmak faydalı olacaktır. Pestisit kalıntı seviyelerini kontrol etmek için GTHB tarafından birçok yasal düzenleme getirilmiştir. Bakanlık tarafından, Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nin belirlediği değer, iyi tarım uygulamaları ve kabul edilebilir günlük alım miktarı düşünülerek oluşturulmuş limit değerlerdir (Doğan ve Karpuzcu, 2019). Bu sınırları aşan pestisitlerin kullanımı yasa dışıdır. Su kaynaklarında pestisit kullanımından kaynaklanan kirleticiler vardır. Bu nedenle Sağlık Bakanlığı, İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile kullanılacak su kütlesinde olması muhtemel pestisit türlerinin tespit edilmesi ve toplam pestisit konsantrasyonunun 0.50 μg/L'yi geçmemesi gerektiğini belirtmiştir (T.C.Sağlık Bakanlığı, 2005).

Pestisit kullanımın oldukça geniş bir alanda kullanımı ve zararlı etkileri bulunduğu için birçok farklı resmi kurum tarafından limit değerler getirilmiş ve kontrol edilmektedir. Ayrıca bu limit değerleri korumak sadece resmi kurumların değil, su havzalarında yer alan tüm paydaşlarında sorumluluğudur. Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik ile de pestisitlerin olumsuz etkilerinden insan sağlığını ve çevreyi korumayı amaçlamıştır. Bu yönetmelikte tanımlanan kalıcı organik kirleticilerin genel üretimi, kullanımın yasaklanması ve bu maddelerden oluşan, bunların içerdiği veya bu maddelerle kontamine olmuş atıkların yönetimini kapsamaktadır (Resmi Gazete, 2018). Paydaşlar yasaklanmış pestisitleri kullanmama, kullanılan pestisit limit değerlerini doğru bir şekilde belirtme ve çevreye zarar vermeyecek şekilde uygulama yöntemlerini seçme gibi sorumluluklara sahiptirler. Pestisit satışı yapan bayilerde gerekli bilgileri çiftçiler ile paylaşmalı, kullanım tarihi geçmiş ürünleri satmamalı ve kendi ekonomik kazançlarından çok çevreyi düşünmelidirler (Jin vd., 2015; Schreinemachers vd., 2017).

Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye'de de tarım politikası, tarımın verimliliğinin ve kalitesinin artırılmasına dayanmaktadır. Sadece bugünün ihtiyaçlarını değil, gelecek nesillerinde ihtiyaçlarını dikkate alarak hareket etmemiz gerekmektedir. Tarım alanlarını sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasını içeren politikalar ihtiyaçlar ve şartlar karşısında sürekli yenilenmektedir (Ates vd., 2017; Stupak, 2017). Entegre zararlı yönetiminde (EZY) tarımsal faaliyetlerin sürdürülebilirliği hedeflenmektedir. EZY dünyanın birçok yerinde uygulanmaktadır. EZY, bütüncül bir yaklaşımla sağlık açısından risk oluşturacak zararları ve ekolojik zararları azaltmayı kapsamaktadır. Bunu yaparken ise yöntemler geliştirerek mevcut kaynakların daha verimli kullanılmasını teşvik eden ve tarımsal faaliyetlerin gelişimine katkı sağlayacak yönetim anlayışını kapsamaktadır (Bajwa ve Kogan, 2002; Soloneski ve Larramendy, 2013).

Avrupa birliği ile birlikte 2004 yılında Türkiye EZY'ne dâhil olmuştur. Avrupa Birliği protokolündeki ilk ismi EUREPGAP olan protokolün şuan ki ismi GLOBALGAP (Avrupa Birliği Ülkeleri Perakendecileri Tarım Ürünleri Çalışma Grubu, İyi Tarım Uygulamaları Protokolü) şeklinde yürürlüğe girmiştir. Bu protokol ile perakendeciler, satışlarını yaptıkları ürünlerin insanlara zararlı olmayacağına dair garanti vermektedirler (Ersoy vd., 2017). EZY uygulamasının Türkiye'de yönetimi ve denetlenmesi GTHB aittir. GTHB tarafından hazırlanan Entegre Mücadele Teknik Talimatları, risk oluşturacak ve zararlı otlara karşı kullanılacak bitki koruma ürünlerini belirlemiştir. Bu uygulamalarda, pestisit kullanım dozları ve uygulama süreleri hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca Bakanlık tarafından yasaklanan pestisit türleri Avrupa Birliği uyum sürecine göre belirlenmiştir. 2016 yılında GTHB tarafından organofosfatlı pestisit olan chlorpyrifos'un kullanımı ve satışı yasaklanmıştır (Authority, 2014; Doğan ve Karpuzcu, 2019; Tarım ve Orman Bakanlığı, 2021).

Yasaklanan pestisitler hakkında eğitim çalışmaları çiftçilere GTHB tarafından verilmektedir. Bakanlık tarafından Antalya ilinde yapılan çiftçilerle bir çalışma sonucunda entegre mücadele kavramının tam olarak anlaşılmadığı ortaya çıkmıştır. Çiftçiler için EZY daha az zararlı daha az ilaç kullanımı olarak anlaşılmaktadır. Oysaki EZY, sadece kimyasal mücadeleye gerek duyulmadan uygulanabilecek diğer tüm alternatif mücadele metotlarını da içermektedir (Kutlar ve Ceylan, 2008). Pestisit kullanımı yerine biyolojik mücadele yöntemlerinin geliştirilmesi pestisit kalıntısı ve

kirlilik açısından daha faydalıdır ve bu konuda Türkiye'de çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Aydın, 2015; Iskender vd., 2017). EZY'nde önemli bir yere sahip olan zirai ilaç satıcılarıyla ilgili bir çalışma yapılmıştır. Çalışma Batı Akdeniz Bölgesi'nde gerçekleştirilmiştir. Kiraz yetiştirilen tarlalarda kullanılan pestisit oranının, satıcılar tarafından tavsiye edilen pestisit miktarından %42 oranında daha fazla olduğu görülmüştür (Yilmaz, 2015). Bu durum EZY'nin daha düzenli bir şekilde uygulanmasına, eğitimlerinin verilmesine ve kontrol edilmesinin gerektiğini göstermektedir.

1.1.5. Pestisitlerin Giderim Yöntemleri

Sanayileşme ve hızlı nüfus artışı, doğal çevrede artan kimyasal seviyelerine yol açmaktadır. Bu kimyasalların kullanımı hayatımızın her alanında artmaktadır. Bunun sonucunda sudaki ve doğadaki eser kirleticilerin konsantrasyonu artar. Mikrokirleticiler; farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, pestisitler, poliaromatik hidrokarbonlar gibi kirleticilerin oluşturduğu kirletici türlerine verilen genel bir isimdir. Mikrokirleticiler su ortamlarında ng/L ile µg/L gibi çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Su ortamlarında bulunan mikrokirleticilerin birçoğu kararlı yapıda olup biyolojik arıtmaya karşı dirençlidir. Bu nedenle konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderilemeyip ve sürekli alıcı ortamlara deşarj edilmektedirler (Akkurt ve Oğuz, 2019).

Mikrokirleticiler arasında yer alan pestisitlerin, modern tarımsal alanda aşırı kullanımları nedeniyle sudaki seviyelerinde bir artış söz konusudur. Farklı pestisit türleri için verimli bir arıtmayı hedefleyen atıksu arıtma tesisi tasarlamak için giren bileşimlerin kapsamlı bir şekilde analiz edilmesi ve en verimli arıtma yöntemin seçilmesi çok önemlidir. Ayrıca birçok pestisit zaman içinde stabil durumdadır ve bu nedenle su ve havadan taşınarak uzaktaki alanları kirletebilir (Lofrano vd., 2020). Bu taşınımla birlikte insanları ve diğer canlı türleri için bir risk oluşturmaktadır. Örneğin pestisitlerin insanlar ve çevre için toksik maddeler olduğu birçok çalışmada kanıtlanmıştır. Duyarlı bitkilerde fotosentezi engelleyen seçici bir herbisit görevi gören atrazin (1-kloro-3-etilamino-5-izopropilamino-2,4,6-triazin) gibi herbisitlere kronik maruz kalma, retina dejenerasyonlarına ve insanlarda bazı kaslarda kansere sebep

olmaktadır (Rasheed vd., 2019). Ayrıca, çevreyle ilgili pestisitler arasında, geniş spektrumlu bir fungisit olan ve spor çimlenmesini engelleyen azoksistrobin, tatlı su balıkları ve nehir ağzı için oldukça toksik bir etki yaratmaktadır (Sutherland ve Ralph, 2019).

Su kaynaklarından pestisit arıtımı, yüksek konsantrasyonları ve atıksudaki yeniden değerlendirilmeleri nedeniyle çok önemli bir araştırma alanıdır (Vela vd., 2019). Sudan pestisit ile ilgili karşılaşan çeşitli zorluklar arasında, pestisitlerin fiziksel yapılarının değişkenliği ve çok asidik (0.5) ile çok alkali (14) arasında değişen suyun pH'ı bulunmaktadır. Ayrıca, literatür bilgilerine bakıldığında pestisit üretimi atıksuyunun kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) 150 ile 33750 mg/L arasında değişirken, biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) 30 ile 11590 mg/L arasında değişmektedir (Goodwin vd., 2017; Rodriguez-Narvaez vd., 2017). Pestisit gibi kompleks organik kirleticilerin sulardan ya da atıksulardan biyolojik olarak ayrışma yolu ile gideriminin olmadığı gözlemlenmiştir (Bishop vd., 1968). Ancak granül aktif karbon filtrasyonu ile pestisitlerin tutulabildiği çeşitli araştırmacılar tarafından görülmüştür (Yeh vd., 2002; Azak, 2012). Pestisitleri sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için adsorpsiyon, gelişmiş oksidasyon süreci, membran filtrasyonu ve aktif çamur prosesi gibi biyolojik arıtma gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel arıtma yaklaşımları kullanılmıştır. Ayrıca fitoremediasyon ve biyoremediasyon uygulamalarıda pestisitlerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Mojiri vd., 2019).

Ters ozmoz, nanofiltrasyon (Berg vd., 1997; Van der Bruggen vd., 1998; Boussahel vd., 2000; Zhang ve Pagilla, 2010), kum filtrasyonu (Lambert ve Graham, 1995), aktif karbon adsorpsiyonu gibi fiziksel arıtma prosesleri (Baldauf, 1993; Gicquel vd., 1997; Thacker vd., 1997; Ormad vd., 2008) ve ozonlama ile ileri oksidasyon prosesleri gibi kimyasal arıtma prosesleri (Ku vd., 2007; Mico vd., 2010; Murillo vd., 2010; Oller vd., 2011) su arıtımında suda bulunan eser miktardaki pestisit kalıntılarının giderimin de daha verimli olduğu kanıtlanmıştır. Pestisitleri sulu çözeltiden uzaklaştırmak için adsorpsiyon ümit verici ve düşük maliyetli bir giderim yöntemidir. Adsorpsiyon, endüstrilerin atıksuda bulunan tehlikeli organik/inorganik kirleticileri azaltmak için uygulanan etkili bir atıksu arıtma prosesidir (Yagub vd., 2014). Bol miktarda sorbent kullandığı için adsorpsiyon basit, ucuz ve hızlı bir prosestir (Sadon vd., 2012).

1.2. Adsorpsiyon

Fiziksel veya kimyasal etkileşimler yoluyla katı bir yüzeyde çözücü içerisinde çözünen parçacıkların sıvı ya da gaz formunda tutunmasına adsorpsiyon denir (Sağır, 2016). Adsorpsiyonda, yüzeye tutunan tanecikler adsorbat, taneciklerin tutunduğu yüzey ise adsorbent ve taneciklerin tutundukları yüzeyden ayrılmalarına ise desorpsiyon denir (Özsoy, 2019). Günümüzde geleneksel arıtma yöntemleri bazı durumlarda atıksularda bulunan kirleticilerin arıtılması için yetersiz kalmaktadır. Atıksu içerisinde bulunan kirleticiler geleneksel arıtma yöntemleri ile uzaklaştırılamadığında toksik etkiye neden olmaktadır. Adsorpsiyon yöntemi ise son derece elverişli, ekonomik olarak uygulanabilir ve yüksek verim sağlayabilen bir fiziksel arıtım yöntemidir (Allen ve Koumanova, 2005).

Genel olarak adsorpsiyon prosesi şu şekilde gerçekleşir: Sıvı ya da gaz formda yığın halde bulunan adsorbatın, tutunacağı adsorbentin yüzeyine doğru difüze olur. Difüzyona engel olabilecek bir durum olduğunda çözelti karıştırılarak adsorpsiyon prosesi hızlandırılabilir. Adsorbentin sınır yüzey tabakasına difüze olan adsorbat, sınır yüzeyinden adsorbentin iç gözenek yapısına doğru hareket eder. Adsorbat, adsorbentin porlarından hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgeye doğru ilerler. Son olarak ise adsorpsiyon adsorbent ile adsorbant arasında etkileşimler sonucunda gerçekleşir (Demir ve Yalçın, 2014).

Adsorpsiyon prosesi ilk olarak 1773 yılında İsveç'li C.W.Scheele tarafından gazlarda, 1785 yılında da Rus bilim adamı J.T.Lowitz tarafından sıvılarda gözlenmiştir. Adsorpsiyon terimi Bois-Reymond tarafından önerilmiş ve literatüre Kayser tarafından kazandırılmıştır. Sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda izoterm eğrileri önerilmiştir ve adsorpsiyon olayı 1903 yılında Tswett tarafından bulunmuştur (Demir ve Yalçın, 2014; Yaşar Eynur, 2016; Balcı, 2018; Kula, 2020).

1.2.1. Adsorbentler

Tüm katı maddeler düzenli bir kristal yapıya sahip olmasa bile az veya çok adsorplama özelliğine sahiptirler. Genel olarak adsorbentin; toksik olmayan, ekonomik, geri

dönüştürülebilir, çevre dostu, kolay bulunabilen, geniş yüzey alanı ve gözenek yapısına sahip olması beklenir (Gupta, 2009). Bazı maddeler yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Aktif karbon, kömür, kil, zeolit, yapay zeolit, silika jel, metal oksitler, karbon nanotüpler şeklinde sıralanabilir (Yang, 2003). Adsorpsiyon kapasitesi yüksek katılar geniş bir yüzey alanına sahiptir ve gözeneklidir. Adsorbent ve aktivasyon şartlarına göre por boyutu farklılık gösterir. Porların genişliklerine göre uluslararası sınıflandırılması (The International Union of Pure and Applied Chemistry) yapılmış ve bu sınıflandırma Tablo 1.1'de verilmiştir (Collins ve Jameson, 1976).

Tablo 1.1. Porların genişliklerine göre sınıflandırılması

Por (Tipi)	**Genişlik**
Mikropor	< 2 nm
Mezopor	~ 2–50 nm arasında
Makropor	> 50 nm

Kullanımlarına bağlı olarak çok sayıda adsorbent çeşidi bulunmaktadır. Genel olarak adsorbentler iki gruba ayrılabilir:

1. Doğal adsorbentler
2. Yapay/sentetik adsorbentler

Doğal adsorbentler de kökenlerine göre 'inorganik adsorbentler' ve 'organik adsorbentler' olarak sınıflandırılabilir. İnorganik adsorbentler doğada bol miktarlarda bulunurlar. İnorganik adsorbentlere örnek olarak, zeolit, kil ve perlit verilebilir. Organik adsorbentler ise kendi içinde 'canlı organik adsorbentler' ve 'cansız organik adsorbentler' olarak ikiye ayrılmaktadır. Mikroorganizmalar canlı organik adsorbentlere örnek olarak verilebilir. Cansız organik adsorbentler ise kullanılmış selüloz, kitosan, ağaç kabukları, talaş, reçine, sert meyve kabuk ve çekirdekleri, tahıllar, çay ve kahve posaları, tarımsal kabuk atıkları, yün, çeşitli endüstriyel ve evsel atıklar oluşturmaktadır (Siti vd., 2013; Mohan vd., 2014).

Doğal adsorbentler, yapay adsorbentlere göre daha yararlı ürünlerdir. Çünkü doğal adsorbentler doğadan kolaylıkla temin edilebilmeleri, ön arıtma gerektirmemeleri ve düşük maliyetli olmaları nedeniyle avantajlıdır. Doğal adsorbentlerin dezavantajı ise her malzemeye uygun olmayışıdır. Yapay adsorbentler ise üretimi zor, maliyetleri yüksek, zehirli ve çevreye zararlı maddelerdir. Yapay adsorbentlerin olumlu yanı ise istenilen özelliklerde tasarlanabilmeleridir. Son yıllarda ucuz ve çevre dostu birçok yapay

adsorbent de üretilmektedir. Aktif karbon ve oksit adsorbentler yapay adsorbentlerin en önemli ürünleridir. Yapay adsorbentler, uygulama alanında tarımsal adsorbentler ve endüstriyel adsorbentler olarak ikiye ayrılmaktadır (Siti vd., 2013; Mohan vd., 2014).

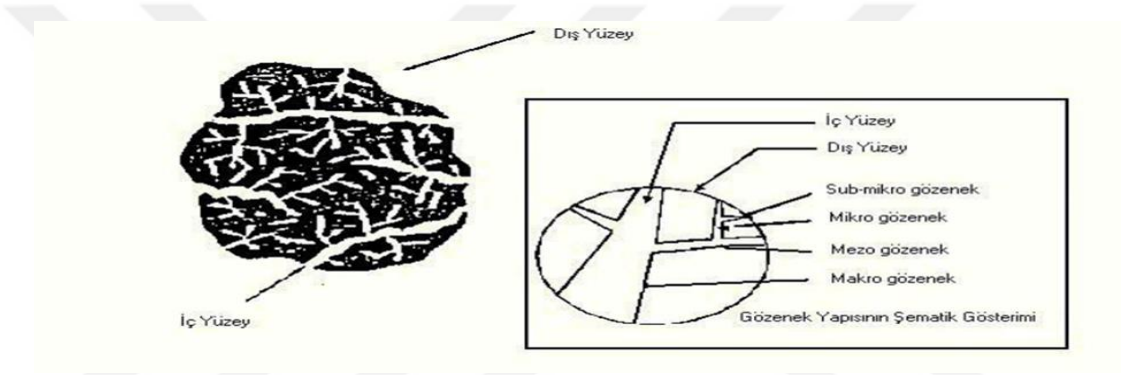
1.2.2.Aktif Karbon

Aktif karbonlar endüstride kullanılan adsorbentler arasında en önemlisidir ve insan sağlığına zararsız, çeşitli amaçlarla kullanılabilen değerli adsorbenttir. Aktif karbon, yapısal formüller veya kimyasal analizlerle karakterize edilemeyen, yüksek oranda gözenekli karbon içeren amorf malzemelerin kullanımı için kullanılan bir terimdir. Aktif karbon, bitki ve hayvan materyallerinin aktivasyon süreçleri ile son derece geniş bir özgül yüzey alanına sahip olan ve yapısındaki fonksiyonel gruplar ile saflaştırma amacıyla yaygın olarak kullanılan gözenekli materyaldir (Bansal ve Goyal, 2005).

Aktif karbonların adsorpsiyon yetenekleri geniş spesifik yüzey alanlarından, uygun gözenek boyut dağılımından, mikrogözenek yapılarından ve yüksek dereceli yüzey aktiviteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Karbon olabilecek maddeler; bitkisel kökenli (meyve çekirdekleri, tarımsal atıklar vb.), mineral kökenli (kömür, petrol, linyit) ya da polimerik maddeler (eskimiş plastikler) olarak söylenebilir. Üretim yöntemine ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak aktif karbonun spesifik özellikleri değişmektedir (Yeganeh vd., 2006).

Adsorpsiyon prosesinde adsorbentin gözenek boyutu dağılımı ve gözenek yapısı büyük önem taşır. Bu faktörler adsorbentin yapıldığı hammaddeye bağlıdır. Buna örnek olarak hindistan cevizi kabuğu ile odundan üretilen aktif karbon verilebilir. Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbonda büyük mikro gözenekler, odundan üretilen aktif karbonda ise nispeten mezo ve makro gözenekler önemli miktarda olduğu belirlenmiştir. Makro gözenekler adsorpsiyon işleminde çok etkili değildir, ancak çok büyük moleküllerin ayrılmasında önemli bir rol oynarlar. Bu yüzden adsorpsiyon işleminde genellikle mezo gözenekler ve mikro gözenekler tercih edilir. Ayrıca adsorbentin yapıldığı hammadde gözeneğin şeklini de etkiler (Yeganeh vd., 2006).

Adsorpsiyon kapasitesini belirlemede toplam spesifik yüzey alanı önemli bir parametredir. Bununla birlikte gözenek yapısındaki fonksiyonel gruplar ve gözenek yapısındaki dağılımda dikkate alınmalıdır. Ayrıca karbonun yüzey grupları üzerindeki elektriksel yük, karbon yüzeyinde adsorbe edilen hedef moleküllerin adsorpsiyonunu önleyebilir ya da artırabilir. Başka bir deyişle, adsorbe edilen molekül ve karbon yüzeyi aynı elektrostatik yüke sahipse, aralarında bir itme meydana gelir ve adsorpsiyon önlenebilir. Bununla birlikte adsorbe edilmek istenen molekül ile karbon yüzeyi farklı elektrostatik yüke sahip olursa, aralarında çekme meydana gelir ve adsorpsiyonu artırır (Nevim, 2005). Aktif karbonlar da Şekil 1.3'teki gibi gözenek yapılarına sahiptirler.



Şekil 1.3. Aktif karbonun gözenek yapısı

1.2.3. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbonun karbonizasyon uygulanması ve aktivasyon süreci sonucunda, karbon atomları arasındaki bağlar kırılır ve karbon atomları dağılır. Aktif karbonlar, geniş bir karbon ailesine aittir. Tüm bu elementler, çeşitli karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri yoluyla mevcut organik malzemelerden elde edilir (Marsh ve Reinoso, 2006). Karbonların gözenekli hacmi 0.2-1.0 cm^3/g ve yüzey alanı 400-1000 m^2/g genişliğinde olmalıdır. Aktif karbonlar birçok yerde kullanılmaktadır. Çünkü birçok farklı molekülü adsorbe etme yeteneğine sahiptir. Aktif karbon üretiminde, üretim ve safsızlık yöntemi nedeniyle küçük mikro kristal yapılar oluşur. Bu süreçler tarafından karbon yapısı heterosikliktir. Bu heterosiklik yapılar aktif karbonun adsorpsiyon, desorpsiyon ve komşu düzlem uzaklığını etkilemektedir (Küçükgül, 2004).

Aktif karbonlar, üretilirken kullanım yerleri ve amaçları dikkate alınmaktadır. Genel olarak aktif karbonlar toz halinde, granül halinde, pelet halindeki ve küresel aktif karbonlardır. Toz halindeki aktif karbon, karbonun kimyasal aktivasyonu ile elde edilir. Bu karbonlar, günümüzde atıksu arıtma proseslerinde en yaygın olarak kullanılan aktif karbonlardır (Erkut, 2015; Chai vd., 2021). Granül ve toz halindeki aktif karbonlar, maddelerin uzaklaştırılmasında çok iyi sonuçlar vermektedir. Geçmiş yıllardan beri bu aktif karbonlar organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atıksuları temizlemek için ve biyolojik işlem görmüş atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır (Razzak vd., 2022). Küresel aktif karbon ise petrol ve kömür katranı gibi ağır hidrokarbon yağlarından, polimerlerden, reçinelerden veya etilenden üretilir. Küresel adsorbe edicilerin, kürenin dış yüzeyinin çok az kısmınında olsa yüzeye yapıştırıldığında kullanılmasıdır. Sonuç olarak, maksimum kullanılabilir yüzeyden yararlanılır ve adsorpsiyon kapasitesi maksimum düzeye ulaşır (Gürten ve Aktaş, 2008).

Sıvı faz ortamlarında kullanılabilen aktif karbon; içme ve yeraltısularının yanı sıra atıksularda fiziksel olarak kötü renk, koku ve tatlara neden olan kirleticileri uzaklaştırır, havuz suyundan organik maddeleri uzaklaştırır, alkol saflaştırma, uçucu çözücülerin geri kazanılmasını sağlar. Diğer bir uygulama alanı, maden cevherinde altının çıkarılmasıdır. Gaz adsorpsiyonu için kullanılan 1000-2000 m^2/g yüzey alanlı aktif karbon, sıvı faz alanlarında kullanılan aktif karbona göre daha dayanıklı, granül, çeşitli formlarda yüksek yoğunluklu aktif karbondur. Gaz halindeki partikülleri uzaklaştırmak için aktif karbon; solvent geri kazanımı, ağır metallerin filtrelerden ve baca gazlarından uzaklaştırılması, endüstriyel alanlarda organik buharların adsorpsiyonu gibi işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Beton, 2011; Şimşek, 2015).

1.2.4. Adsorpsiyon Türleri

Fiziksel Adsorpsiyon

Zayıf Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve adsorbe edilen molekülün yüzey aktif bölgesindeki dipol-dipol etkileşimi yoluyla adsorbent ile adsorbat edilen molekül arasındaki tersinir etkileşime fiziksel adsorpsiyon denir. Bu adsorpsiyonda meydana gelen etkileşimler sırasında elektron değişimi ve kovalent bağ oluşumu gerçekleşmez ve

yüzeye tutunan parçacıklar hareket eder. Adsorpsiyon işlemi sırasında bağlanan partiküllerin konsantrasyonu zamanla artar, bu da adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimde bir azalmaya neden olur. Bu nedenle adsorbat katı yüzeyden başka bir faza hareket etmeye başlar, bu durum adsorpsiyonun tersinir olduğunu gösterilmiştir (Elmas, 2014; Öden, 2015). Zayıf Van der Waals kuvveti nedeniyle, adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı anda gerçekleşir. Burada aktivasyon enerjisi yoktur, ancak buna elektrostatik kuvvetler aracılık eder. Fiziksel adsorpsiyonun en iyi örneklerinden biri aktif karbonun adsorpsiyonudur. Ancak aktif karbon adsorpsiyon sürecini sadece fiziksel mekanizma ile açıklamak doğru değildir. Aktif karbon yüzeyinin farklı özelliklerinden dolayı, birkaç farklı mekanizma birlikte çalışabilir (Sarıkaya, 1993).

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon adsorbent ile adsorbat molekülleri arasında elektron alışverişi ya da elektron paylaşımıyla ile oluşan etkileşimlerdir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha güçlüdür. Kuvvetlerin etkisinin bir sonucu olarak oluşur. Genellikle adsorban tek molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzeyde hareket etmez. Tüm adsorban yüzeyi bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın absorpsiyon kapasitesi tükenir. Reaksiyon tek yönlüdür, yani geri döndürülemez. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, kimyasal reaksiyon sıcaklığı seviyesindedir ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür. Bu nedenle, adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşir. Bu adsorpsiyon nadiren tersine çevrilebilir. Adsorbanın uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek bir sıcaklığa ısıtılması gibi işlemler uygulanır. Fiziksel adsorpsiyon durumunda, sıcaklık çok yüksekse kimyasal adsorpsiyon meydana gelebilir (Mustafaoğlu, 2011; Elmas, 2014).

İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi altında adsorbanın yüklü alanlarında iyonları tutma işlemidir. Pozitif ve negatif yüklü adsorban partiküller veya moleküller arasındaki elektriksel çekim, difüzyon sırasında engelleri azaltarak adsorpsiyon verimliliğini artırır. Adsorban tarafından adsorbe edilen iyon

moleküllerinin veya moleküllerinin iyonik gücü ve boyutu burada önemlidir. Bu nedenle yüksek elektrik yüküne sahip küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe edilir (İlçi, 2017).

Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Biyosorpsiyon, canlı veya ölü biyokütle kullanılarak organik ve inorganik metallerin, boyaların ve kötü koku yapan maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Biyokütle olarak bakteriler, mantarlar, algler, biyolojik arıtma tesislerinden çıkan çamurlar ve fermantasyon yan ürünleri kullanılabilir (Işık, 2012). Biyosorpsiyon, fizikokimyasal ve metabolik olarak bağımsız bir süreçtir. Biyolojik adsorpsiyon, bir katı faz ve bir sıvı faz içerir. (Fomina ve Gadd, 2014).

1.2.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon sürecini birçok parametre etkilemektedir. Yapılan çalışmalar ve uygulamalar sırasında adsorbent seçimi ve seçilen adsorbentin optimum çalışma koşullarının belirlenmesinde bu parametreler önemlidir. Adsorpsiyona etki eden faktörler; adsorbentin yüzey alanı ve por sayısı, başlangıç adsorbant derişimi, adsorbatın çözünürlüğü, temas süresi, pH, sıcaklık ve karıştırma hızıdır. Bu faktörler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır (Koçer, 2013; Öztürk, 2014; Oladipo vd., 2015).

.

Adsorbentin Yüzey Alanı ve Por Sayısı

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir prosestir. Bu nedenle adsorbentin spesifik yüzey alanı adsorpsiyon ile doğru orantılıdır. Fazla gözenek hacmine ve fazla tanecikli yapıya sahip adsorbentlerin kapasitesi de yüksektir. Adsorbentler, çeşitli gözenek yapılarına sahip olabilir (Baran, 2012). Mikro gözeneklerin adsorbent içerisinde fazla bulunması küçük moleküller kolay adsorbe edilmesini sağlar. Adsorbentte makro gözeneklerin fazla bulunması ise, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur. Örneğin, atıksu arıtma tesislerinde kullanılan toz aktif karbonların adsorpsiyon oranı, granül aktif karbonlara göre hızlıdır (Koçer, 2013).

Başlangıç Adsorbant Derişimi

Çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu, adsorpsiyon işlemi sırasında adsorpsiyon miktarını ve hızını etkiler. Farklı konsantrasyonlarda birim hacimdeki adsorbat miktarı değiştikçe adsorbe edilen madde miktarı da değişir. Adsorpsiyon prosesinde zamanla ortamda ki adsorbatların bir kısmı adsorbent tarafından tutulacağından derişimi azalır adsorpsiyonda yavaşlama beklenir. Farklı adsorbent ve adsorbatların kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerinde başlangıç derişimin etkisi de değişmektedir (Baran, 2012).

Adsorbatın Çözünürlüğü

Adsorbatın çözünürlüğü en önemli faktörlerden biridir. Sıvı fazda çözünen adsorpsiyon hızı ile çözünürlük arasında ters bir ilişki vardır. Çünkü adsorbatın çözünürlüğünün artması ile adsorbat ile çözelti arasındaki etkileşimde kuvvetli olacağından kapasitesi azalır. Bazı organik bileşikler, zincir uzunluğunun artmasıyla paralel karbon atomlarının sayısındaki artış, sudaki çözünürlüğü azaltır ve dolayısıyla adsorpsiyon üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. Ayrıca karbon sayısı arttıkça molekül büyüklüğüde artar ve bazen moleküllerin boyutu adsorbentin molekül boyutundan büyük olacağından adsorpsiyon hızında bir azalma görülür (Güneş, 2016).

Temas Süresi

Adsorpsiyon ile temas süresi arasındaki ilişki incelendiğinde, ilk uzaklaştırma veriminde artış gözlenmektedir. Bu artış, başlangıçtaki yüksek yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Temas süresi arttıkça yüzey alanı adsorpsiyon kapasitesi düşmeye başlar. Yüzey alanının azalması ve adsorbanda doygunluk değerinin başlaması ile adsorpsiyon meydana gelir ve artan temas süresi, daha küçük iç yüzey alanı nedeniyle adsorpsiyon verimini düşürür (Srivastava vd., 2015; Balta, 2021).

pH

Adsorpsiyon işleminde ortamda bulunan hidroksil ve hidronyum iyonlarının varlığı ortamın pH'ını etkilemekte ve bunun sonucunda verimide etkilemektedir. Her iyon

farklı pH değerlerinde adsorbe olmaktadır. Hidroksil ve hidronyum iyonları güçlü bir şekilde adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Asidik veya bazik bileşikler için iyonlaşma dereceleri de adsorpsiyonu etkiler. Genellikle düşük pH değerlerinde organik asitler daha iyi adsorbe olur ve yüksek pH değerlerinde ise organik bazlar daha iyi adsorbe olur (Öztürk, 2014).

Sıcaklık

Adsorpsiyon prosesi, genellikle sıcaklığın artmasıyla artar. Sıcaklık adsorpsiyonun hızını ve miktarını etkilemektedir. Sıcaklığın etkisi adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ve endotermik oluşuna bağlıdır. Ekzotermik proses olduğunda sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon prosesinin hızı düşer. Endotermik reaksiyonda ise sıcaklığın artışı ile birlikte adsorpsiyon prosesinin hızı artar. Yani ekzotermik ve endotermik adsorpsiyon proseslerinde adsorplanan madde miktarı sıcaklığa bağlıdır (Temel, 2019).

Karıştırma Hızı

Karıştırma, adsorpsiyon sürecini etkileyen ve adsorbe edilmiş moleküllerin adsorbent ile çarpışma olasılığını artıran bir faktördür. Karıştırma hızı ne kadar yüksekse, adsorpsiyon oranı o kadar yüksek olur. Belirli bir karıştırma hızının sonunda, adsorbe edilen madde ile çözücü içindeki madde arasında bir denge kurulur. Ancak karıştırma hızı çok fazla olduğunda bağlar bozulacağından dolayı optimum karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Adsorpsiyonda dengenin kurulması adsorbent ile adsorplanan maddenin türüne bağlıdır (İlçi, 2017).

1.2.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için oluşturulmuş matematiksel bir modeldir. Adsorpsiyon gerçekleşirken, adsorbent yüzeyinde tutulan madde miktarı ile çözelti içerisinde kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge oluşur. Adsorplanan madde miktarının sıcaklık ve denge durumunda adsorbat miktarı ile değişimi izotermler sayesinde ifade edilebilir. Adsorpsiyon sırasında adsorbe edilen madde miktarı, adsorbatın derişimine ve ortam sıcaklığına bağlıdır. Sabit sıcaklıkta,

adsorplanan madde miktarına derişimin fonksiyonu denir. Denge durumunda çözeltide adsorplanmamış halde kalan çözünenin derişimine karşı birim adsorban kütlesinde çözünenin adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Böylece adsorpsiyon izotermi adı verilen sonuç fonksiyonu elde edilir (Akdoğan, 2015)

Adsorpsiyon işlemi dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon miktarı ve çözelti konsantrasyonu değişmez. Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan maddenin konsantrasyonuna bağlı olarak değişen bir fonksiyondur. Adsorpsiyon sistemlerinin modellenmesi ve tasarımında denge izotermleri çok önemlidir. İzotermler modele uyar, ancak koşullar değiştiğinde uymamaktadır. Bu nedenle, tek bir model geçerli değildir. Yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri, Langmuir ve Freundlich izotermleridir. Ayrıca Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermleri, çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlayan ve her katmana uygulanan Langmuir izotermleridir (Bansal ve Goyal, 2005).

Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi teorik olarak geliştirilmiş ilk izotermdir. Denge şartlarında sıvı fazdan bir katı yüzeyine adsorpsiyonun incelendiği bir izoterm modelidir. Daha sonrasında geliştirilen izotermler Langmuir izoterm yaklaşımına dayanarak geliştirilmiştir. Langmuir izoterminde, adsorpsiyon verimliliği, adsorbanın başlangıç konsantrasyonuyla doğrusal olarak artar. Maksimum doygunluk noktasında yüzey tabaka ile kaplanır ve adsorbe edilen adsorbat miktarı sabit kalır. Diğer bir deyiş ile birim gram adsorban tarafından adsorbe edilen madde miktarı, adsorbanın yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanacak bir değere ulaşır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Adsorpsiyon enerjisi bu izoterm için aynıdır. Adsorpsiyon oranı, adsorban konsantrasyonu ve yüzeyde bulunan aktif bölgeler ile doğru orantılıdır. Langmuir izotermi fiziksel bir adsorpsiyondur ve aşağıdaki temellere dayanır:

- Adsorpsiyon yüzeyde tek bir tabakada gerçekleşir.
- Adsorpsiyon dengedir, yani belirli bir zaman aralığında adsorbe edilen materyal miktarı adsorbentin yüzeyinde uzaklaştırılan materyal miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon oranı, adsorbe edilen materyalin konsantrasyonu ve adsorbentin yüzeyi ile orantılıdır.

- Adsorbanın yüzeyindeki tüm alanlar adsorbat için aynı çekici kuvvete sahiptir.

Eğrisel Langmuir izotermi denklemi için matematiksel eşitlik (Denklem 1):

$q_e = bC_e/ (1+ bC_e)$ (1)

Denklemin doğrusal eşitliği ise (Denklem 2):

$C_e/q_e= (Ce/q_{maks}) + (1/ bq_{maks})$ (2)

C_e= Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

q_e =1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

q_{maks} = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)

C_e/q_e'ye karşı C_e grafiği bir doğruyu temsil eder ve adsorpsiyonun Langmuir modele uygunluğunu ifade eder. Bununla birlikte, Langmuir izotermleri, özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu açıkça açıklayamaz.

Adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile b sabiti alakalıdır ve sıcaklığa ve adsorpsiyon entalpisine bağlı olan bir sabittir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça, b sabiti de yükselir. Gaz fazındaki adsorban ile molekül arasındaki bağıl denge ve basınçtan da etkilenir. Langmuir izoterm modelinde önemli bir parametre R_L terimidir. Boyutsuz bir sabittir ve ayırma faktörü veya denge parametresi olarak adlandırılır (Denklem 3):

$R_L= 1/ (1+bC_o)$ (3)

C_o (mg/L) = Sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu

b (L/mg)= Langmuir sabitidir.

R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli bilgi verir: (Hall vd., 1966).

$0 < RL < 1$ adsorpsiyon uygundur.

$RL > 1$ adsorpsiyon uygun değildir.

$RL = 1$ adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.

$RL = 0$ adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından türetilmiş bir denklemdir Freundlich izotermi, adsorpsiyon sürecini temsil eden ampirik bir denklemden oluşmaktadır. Freundlich'e göre bir adsorban yüzeyindeki adsorpsiyon alanları heterojendir. Yani farklı adsorpsiyon bölgelerinden oluşur. Langmuir izoterminden yola çıkılarak geliştirilmiş ve bazı varsayımlarla bu eşitlik elde edilmiştir. Freundlich izotermi denklemi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir (Denklem 4):

$q_e = K_f * C_e^{1/n}$ (4)

q_e= Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e= Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

K_f=Adsorpsiyon kapasitesidir ve deneysel olarak hesaplanır. (L/g)

n= Adsorpsiyon yoğunluğu (birimsiz)

Freundlich'in izoterm denkleminin her iki tarafının logaritmaları alınarak doğrusallaştırılabilir. (Denklem 5):

$\log q_e = \log K_f + (1/n \log C_e)$ (5)

Log q_e'nin n log C_e'ye göre değişiminin grafik haline getirilmesiyle Kf ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası log K_f'yi ve 1/n ise eğimi verir. n>1 değeri ise adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Han vd., 2009).

1.3. Literatür Özeti

Bu tez çalışmasının temel konusu olan asetoklorun adsorpsiyon ile giderimi ve giderim verimini artıracak optimum koşullarının belirlenmesi oluşturmaktadır. Aşağıda literatür özeti dört başlık altında sunulmaktadır.

1.3.1. Adsorpsiyon Prosesi ile Pestisit Giderimi

Robeck vd. (1965) yaptıkları çalışmada ham suda küçük konsantrasyonlarda bulunan pestisitlerin gideriminde su arıtma proseslerinin etkinliği araştırmışlardır. Kullanılan

yöntemler ve prosesler; kromatografik yöntem, pıhtılaşma ve filtrasyon, klorlama, ozonlama ve adsorpsiyon şeklindedir.

Ayranci ve Hoda (2004)'nın yaptıkları çalışmada, metribuzin, bentazon ve propanil pestisitlerinin sulu çözeltiden karbon kumaş adsorpsiyon ile giderimi araştırılmıştır. Ayrıca bu pestisitlerin adsorpsiyon kinetiğini ve adsorpsiyon prosesi için hız sabitlerini belirlemişlerdir.

Ioannidou vd. (2010) yaptıkları çalışmada tarımsal atıklardan fiziksel buhar aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar ile birlikte bromopropilatın sudan uzaklaştırılması test edilmiştir. Tüm biyokütle ve aktif karbonlar için sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon kinetiği ve denge izotermleri araştırılmıştır. Yapılan analizde bromopropilat adsorpsiyonunun deneysel verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Bu çalışma mısır koçanlarının en iyi adsorpsiyon kapasitesi gösterdiğini ortaya koymuştur.

Okuş (2018) tarımsal üretimde verimi artırmak ve hastalıkları önlemede kullanılan fungisit olan miklobutanil etken maddesinin giderimi için adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerde çalışmıştır. Adsorbent olarak ticari aktif karbon kullanılmıştır. Bu çalışmada, aktif karbonun her koşulda miklobutanil pestisit etken maddesini etkin bir şekilde adsorbe edebildiği sonucuna varılmıştır.

Cosgrove vd. (2019) yaptıkları çalışmada adsorpsiyon prosesinin içme suyu kaynaklarının kirlenmesini önlemek için uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışmada beş farklı pestisit incelenmiştir. Ayrıca tarımsal havzalarda adsorpsiyon ortamlarının içme suyu kaynaklarında uygulanabilirliğini de araştırılmıştır Farklı pestisitleri gidermek için farklı ortamların kombinasyonuna ihtiyaç duyulabileceği görülmüştür.

Mojiri vd. (2020) sulu çözeltilerden pestisitler gibi organik kirleticilerin ortadan kaldırılmasına odaklanmışlardır. Kirlenmiş sularda düşük maliyetli pestisitler ile etkili bir şekilde giderilebileceği görülmüştür. Nanopartikül ve karbon bazlı adsorbanların pestisitin giderilmesinde yüksek performans gösterdiği belirtilmiştir.

Farghali vd. (2020) yaptıkları çalışmada pestisitlerin keggin katyonu ile modifiye edilmiş bentonit üzerine adsorpsiyonu oluşturmak üzere Al_{30} katyonu ile sulu çözeltilerden giderilmesi için alternatif bir yöntem araştırmışlardır. Çalışmada daha temiz bir çevreye doğru bir adım olarak düşük maliyetli bir malzeme kullanılması hedeflenmiştir. Termodinamik çalışma, pestisitlerin adsorpsiyonunun kimyasal adsorpsiyon, kendiliğinden ve endotermik süreç olduğunu ileri sürmüştür. Oluşturulan kompozitin pestisitlerin gideriminde çok iyi bir verimle kullanılabileceği görülmüştür.

1.3.2. Asetoklorun Giderim Yöntemleri

Liu vd. (2005) yaptıkları çalışmada asetoklorun radyasyona bağlı olarak bozunmasını incelemişlerdir. Çözücü olarak asetonitril ve sudan oluşan karışık bir çözücü kullanmışlardır. Asetoklorun bozunmasının, alkali koşullarda daha yüksek ve asidik koşullar altında daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bir bozunma kinetik modeli kurulmuş ve bozunma mekanizmaları önerilmiştir.

Janniche vd. (2010) yaptıkları çalışmada asetoklorun sorpsiyonu, bozunması ve mineralizasyonu, hem aerobik hem de anaerobik olmak üzere dört Avrupa akiferinde yüzeyin 43 m altına kadar olan heterojen kireçtaşlarında araştırılmıştır. 1994 yılında piyasaya sürülen asetoklor, dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak yeraltı da dâhil olmak üzere sorpsiyon ve bozunma çalışmaları az bulunmaktadır. Sorpsiyonun kireçtaşı ve aerobik kumlu akiferlerde zayıf, üst topraklarda ve az kumlu akiferlerde kuvvetli olduğu görülmüştür. Asetoklor derin yeraltında nispeten yavaş da olsa mineralize edilmiştir.

Wu vd. (2019) yaptıkları çalışmada asetoklorun atıksulardan Rhodopseudomonas capsulata kullanılarak azaltılması ve toprakta verimliliğin iyileştirilmesini araştırmışlardır. Rhodopseudomonas capsulata ve atık organik maddeler içeren atıksu ilavesi, asetokloru verimli bir şekilde bozmuştur. Ayrıca toprak verimliliğine de katkıda bulunmuştur.

Wang vd. (2021) kolay bir solvotermal yöntem kullanılarak $MnFe_2O_4$ manyetik kompoziti üretilmiştir ve daha sonra asetoklorun sulu çözeltiden uzaklaştırılması için

kullanılmıştır. Kütle oranı, adsorban dozajı, başlangıç asetoklor konsantrasyonu, pH ve iyonik kuvvetin $MnFe_2O_4$ adsorbenti üzerindeki asetoklor adsorpsiyonu incelenmiştir. Sonuçlar, 1:2'lik $MnFe_2O_4$/Aktif karbon kütle oranının geniş bir pH aralığında asetoklor için iyi manyetizma ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi, iyonik güç ve sulu çözeltide hümik asit konsantrasyonu ile karakterize olduğunu göstermiştir.

An vd. (2021) Çin'de içme suyunda asetoklor için bir sağlık değerlendirmesi ve içme suyunda maksimum izin verilen asetoklor kalıntı konsantrasyonu tavsiye edilmiştir. Önceki çalışmalar ile karşılaştırıldığında bu çalışmada son on yılın asetoklor kalıntı konsantrasyonlara göre çalışılmıştır. Ayrıca sağlık riski durumları göz önüne alınarak asetoklorun içme suyu ve kaynak suyunda kalite kriterleri önerilmiştir.

1.3.3. HPLC Cihazı ile Analiz Yöntemleri

Breaux (1986) bu çalışmada sorunlu otları ve bazı geniş yapraklı yabani otları kontrol etmek için kullanılan seçici bir herbisit olan asetoklor başlangıç metabolizması, toleranslı olarak incelenmiştir. Asetoklor soya fasulyesi fideleri tarafından hızla emilmiş ve metabolize edilmiştir. İki başlangıç konsantrasyonu, HPLC ile izole edilmiştir.

Debayle vd. (2008) yaptıkları çalışmada balda iki antibiyotik ve üç pestisit kalıntılarının eşzamanlı analizi için analitik bir yöntem geliştirmiştir Testler, beş tetrasiklin, dört sülfamit ve kumafos, karbendazim ve amitraz pestisitlerinin bir karışımını içermektedir. Çalışmada ki tüm bileşikler baldan ekstrakte edilmiştir. Analiz HPLC cihazı ve kütle spektrometrisi ile mevcut bileşikleri tanımlamak ve ölçmek için çoklu reaksiyon izleme modunda üçlü dört kutuplu bir spektrometre kullanılarak yapılmıştır. Analitik yöntemin geliştirilmesi sırasında balın çiçek kökenine bağlı olarak güçlü bir matris etkisi bulunmuştur.

Ping vd. (2011) yaptıkları çalışmada soya fasulyesinde üç herbisit (tifensülfüronmetil, atrazin ve asetoklor) tortusunun aynı anda belirlenmesi için yeni bir HPLC yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmanın yöntemi asetonitril ekstrasksiyonu ve dağıtıcı katı faz ekstraksiyonu adımından oluşmaktadır. Daha sonra numuneler HPLC-UV ile analiz edilmiştir. Çalışmada optimize edilmiş koşullar ile tifensülfüronmetil, atrazin ve

asetoklorun iyi bir korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan üç herbisitin soya fasülyesinde ortalama geri kazanımı %70.2 ile %105.3 arasında değişmiştir.

Fan vd. (2014) yaptıkları çalışmada HPLC cihazı ile BDS Hypersil C18 kolonunu (5 μm, 250 mm×4.6 mm) kullanmışlardır. Mobil faz olarak asetonitril-safsu (hacim oranı 60:40) üzerinde asetoklor ve klomazon analizi yapmışlardır. 210 nm dalga boyuna sahip UV dedektörü ile çalışmışlardır. Çalışmanın sonuçları asetoklor ve klomazonun alıkonma sürelerinin sırasıyla 9 dakika ve 6 dakika olduğunu ve hem asetoklor hem de klomazon için doğrusal korelasyon katsayılarının 0.999, bağıl standart sapmaların sırasıyla 1.25 ve 1.60, ortalama geri kazanım oranlarının 99.14 olduğunu göstermektedir.

1.3.4. Taguchi Deney Tasarım Yöntemi Kullanılarak Optimum Adsorpsiyon Parametrelerin Belirlenmesi

Srivastava vd. (2007) yaptıkları çalışmada adsorban olarak küspe uçucu kül kullanarak sulu çözeltilerden kadminyum, nikel ve çinko metal iyonlarının uzaklaştırılması için çeşitli Taguchi optimizasyon metodolojisini (L27 ortogonal dizi) kullanmışlardır. Başlangıç metal konsantrasyonu, sıcaklık, pH, adsorban dozu ve temas süresi gibi parametrelerin metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Proses parametrelerinin optimum seviyeleri belirlendikten sonra Taguchi tekniğinin etkinliğini kanıtlamak için doğrulama deneyleri yapılmıştır.

Toprak (2010) bu çalışmada ticari açıdan önemli reaktif azo boya Remozal Rot RB'nin (C.I. Reactive Red 198) adsorpsiyonu için antep fıstığı kabukları adsorbent olarak kullanılmış ve araştırılmıştır. Burada optimum parametrelerinin belirlemek için Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Sentetik tekstil atıksuyundan boyayı giderebilmek için optimum parametreler belirlendikten sonra deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Performans istatistikleri formülü 'daha küçük daha iyi' seçilmiştir. Ayrıca analizde L27 ortagonal dizi kulllanışmıştır. Çalışma sonucunda tekstil atıksuyu içerisindeki Reaktif Red 198'in giderme verimi %88 olduğu belirlenmiştir.

Duran-Jimenez vd. (2014) bu çalışmada gıda ve tekstil boyalarının çıkarılması için optimum özelliklere sahip farklı lignoselülozik kalıntılardan aktif karbonlar hazırlamak için Taguchi yöntemine dayalı bir deney tasarımını kullanmıştır. Yapılan çalışma için Taguchi L16 ortogonal dizi, deneylerin tasarımı için tasarlanmıştır. Her boya için Taguchi metodolojisi tarafından öngörülen optimum koşullar kullanılarak elde edilen karbonlar, element analizi adsorpsiyon izotermleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Moralı (2017) bu çalışmada kabuklu ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinden $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon sonucunda aktif karbon elde edilmiştir. Karbon moleküler eleklerin üretimi, optimum koşullar altında üretilen en büyük gözenek hacmine sahip aktif karbondan kimyasal buhar biriktirme işlemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karbon moleküler eleklerin üretimini etkileyen faktörlerin seviyeleri Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak optimize edilmiştir. Hem yüzey fonksiyonel gruplarının hem de gözenek özelliklerinin karbon moleküler eleklerin adsorpsiyon kapasitesini etkilediği sonucuna varılmıştır.

Balci (2018) bu çalışmada ticari aktif karbon kullanarak sulu çözeltiden katyonik boyar madde olan astrazon kırmızısı ve astrazon mavisinin adsorpsiyon ile giderimini incelemiştir. Deneysel parametreler Taguchi deney tasarımı kullanılarak test edilmiştir. Bu parametreler; başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, temas süresi, adsorbent dozu ve pH'dır. Deneysel veriler, Langmuir ve Redlich Peterson izoterm modelleri ile iyi bir uyum içindedir Deneysel veriler, Langmuir ve Redlich Peterson izoterm modelleri ile iyi bir uyum içindedir. Langmuir modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasitesi Astrazon mavisi için 590.3 ve kırmızı için 372.4 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Appa vd. (2019) bu çalışmada ticari sınıf toz aktif kömür kullanan kesikli adsorpsiyon deneylerinde ortaya çıkan primidon çıkarılmasını ele almaktadır. Primidonun çıkarılması için deneyler, çeşitli adsorpsiyon parametrelerinin etkisini belirlemek için yapılmıştır. Taguchi deney tasarım yöntemi ile, farklı proses parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Bu parametreler pH, aktif karbon dozajı, ilk adsorbat konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı ve işlem temas süresi şeklindedir. Taguchi deney tasarımı ile elde edilen optimum parametrelerin uygulanabilirliğini doğrulamıştır.

Serencam ve Uçurum (2019) yaptıkları çalışmada ‘Bayburt Taşı’ olarak tanımlanan tüf türünü hammadde olarak kullanmışlardır. Son yıllarda, atıksulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak ucuz ve kolayca bulunabilen doğal hammaddelerin kullanılmasının çok önemli bir konu haline geldiği iyi bilinmektedir. Bu kapsamda, Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak yeşil Bayburt taşının absorban özelliği araştırılmıştır. Edinilen bilgilerle uyumlu olarak adsorbanın Co(II) için adsorpsiyon kapasitesi qe=60.16 (mg/g) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi literatürde birçok çalışma ile karşılaştırılabilir olduğu tespit edilmiştir.

Kavcı (2021) bu çalışmada fıstık kabuğu kullanılarak tekstil fabrikasından temin edilen Direct Red BWS boyar maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak L9 ortogonal deney matrisi belirlenmiştir. Çalışmada incelenen parametreler; sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu, başlangıç pH’ı ve adsorbent miktarıdır. En etkili parametrenin başlangıç pH değeri olduğu belirlenmiştir. Daha sonra başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı ve sıcaklıktır. Çalışma sonucunda optimum parametreler, başlangıç pH’ı 2.5, başlangıç boya konsantrasyonu 150 mg/L, adsorbent miktarı 50 mg ve sıcaklık 23 ^{o}C, olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi qe=50.57 mg/g olarak hesaplanmıştır.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Su Kaynağı

Bu çalışma 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Metot optimizasyonunda safsu kullanılmıştır. Adsorpsiyon testlerinde doğal organik madde ve arka plan iyon etkisini değerlendirmek için gerçek yüzeysel su kaynağı olarak Altınapa Barajı'nın beslediği Konya İçme Suyu Arıtma Tesisi (KOSKİ) filtrasyon çıkışı numuneleri ile gerçekleştirilmiştir. Su numuneleri 25 L'lik bidonlarda laboratuvara getirilmiş ve deneysel çalışmalar için +4 ^{o}C'de buzdolabında saklanmıştır. Gerçek su numunesinin fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Su kaynağının özellikleri

Su Kalite Parametreleri	
pH	7.85
EC (µS/cm)	367
Toplam Sertlik ($mgCaCO_3/L$)	210
Alkalinite ($mgCaCO_3/L$)	201
UV_{254} (1/cm)	0.037
TOK (mg/L)	3.16
TN (mg/L)	0.75
$SUVA_{254}$	1.17

2.1.2. Aktif Karbonlar

Kinetik ve izoterm testlerinde 4 farklı aktif karbon kullanılmıştır. Bu aktif karbonlar Norit SX F Cat (Kat. No. 901937), AC Puriss (Kat. No. 31616), Norit SX Ultra (Kat. No. 53663) ve Norit CA1 (Kat. No. 97876) şeklindedir. Bu aktif karbonların sırasıyla ilk ikisi işlem görmemiş, diğer ikisine ise buhar modifikasyonu ve kimyasal modifikasyon uygulanmıştır. Test edilmiş aktif karbonların özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir. Aktif karbonlar Sigma-Aldrich ve Merck Supelco'dan temin edilmiştir.

Tablo 2.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan olan aktif karbonlar

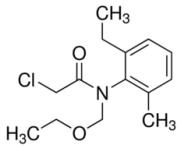
Aktif Karbon	**S_{BET} (m^2/g)**	**Toplam gözeneklilik hacmi (cm^3/g)**	**Gözeneklilik genişliği (nm)**	**pH_{PZC}**	**Toplam Yüzey Asidik Grupları**		**Toplam Yüzey Bazik Grupları**	
					(meq/g)	**(meq/m^2)**	**(meq/g)**	**(meq/m^2)**
Norit SX F Cat	656.6	0.78	4.74	7.8	3.65	0.006	3.73	0.006
AC Puriss	273.56	0.22	3.24	7.09	3.75	0.014	3.88	0.014
Norit SX Ultra	1200	0.95	3.16	8.11	3.60	0.003	3.33	0.003
Norit CA1	1161	1.12	3.85	2.53	4.00	0.003	3.03	0.003

S_{BET}: Brunauer-Emmett-Teller teorisi ile hesaplanan yüzey alanı; pH_{pzc}: nötral yük noktası; Gözenek genişliği: Adsorpsiyon ortalama gözenek genişliğini (BET 4V/A) noktasını temsil etmektedir.

2.1.3. Kimyasallar

Tez çalışmalarında kullanılan ve Tablo 2.3'te özellikleri verilen asetoklor (≥ %95,0 saflık) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılmış olan kimyasallar asetonitril, metanol, diklorometan, kloroform, 1,2-dikloroetan, izopropil alkol HPLC/GC analitik saflıkta olup Merck ve Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda standart çözeltilerin ve numunelerin hazırlanmasında ultrasafsu kullanılmıştır.

Tablo 2.3. Asetoklorun özellikleri

Ürün Adı	Asetoklor	Referans
Kimyasal Yapısı		Sigma Aldrich (2022)
Cas Numarası	34256-82-1	Sigma Aldrich (2022)
Formül	$C_{14}H_{20}CINO_2$	Sigma Aldrich (2022)
Formül Ağırlığı	269.77	Sigma Aldrich (2022)
Topolojik Polar Yüzey Alanı	29.5 Å²	National Library of Medicine (2022)
Yoğunluk	20 °C'de 1.136 g/mL, 25 °C'de 1.107 g/mL, 30 °C'de 1.1 g/mL	National Library of Medicine (2022)
Erime Noktası	10.6 °C	National Library of Medicine (2022)
Henry Yasası Sabiti	Henry Yasası sabiti = $2.66X10^{-10}$ atm-cu m/mol 25 °C'de (est)	National Library of Medicine (2022)
Log K_{ow}	3.03	National Library of Medicine (2022)
Biyolojik Bozunma Değerleri	2.2172 (Nihai Bozunma (ay))	Peker (2020)

2.2. Yöntem Geliştirme

Asetoklorun HPLC cihazında analiz edilebilmesi için yöntem geliştirilmesi ve optimizasyonu iki aşamada gerçekleştirilmiştir: 1. Doğrudan enjeksiyon 2. Ekstraksiyon sonrası enjeksiyondur. Hem doğrudan hem de ekstraksiyon sonrası enjeksiyon yöntemlerinin optimizasyonunda Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Asetoklor analiz yönteminin optimizasyonu öncesinde HPLC cihazı ile tespit edilebilirlik çalışmaları yapılmıştır. Asetoklorun tespit edilebilirlik çalışmalarında analiz parametrelerinin belirlenmesinde Fan vd. (2014)'ın analiz yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan asetoklorun analizi için HPLC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan HPLC cihazı Shimadzu Mark ve LC-2030C modeldir. Cihazda pestisit analizlerine uygun olan C-18 (Kat. No. 5020-03946, GL Sciences) kolonu bulunmaktadır. Yöntem gelişmek için safsu içerisine farklı konsantrasyonlarda standartlar hazırlanarak analizleri yapılmıştır. Hazırlanan standartlar viallere alınarak 5 µL enjekte edilmiştir.

En genel anlamıyla Taguchi deney tasarım yöntemi, performans göstergeleri ve istatistiksel testler (ANOVA) kullanılarak deney sonuçlarının analizi ve seçilen optimum değerlerin doğrulanması için tekrar deneylerinin yapılmasıdır. Yöntem, ortogonal bir deney dizisine dayanmaktadır. Bir ortogonal dizi, çeşitli parametre seviyeleri kombinasyonları ile minimal bir deney setidir. İstenilen ürünün oluşumu üzerindeki çeşitli parametrelerin göreceli etkilerini gösteren ortogonal dizinin çıktısı, bir amaç fonksiyonunu optimize etmek için kullanılır (Taguchi ve Konishi, 1987; Dadaser-Celik vd., 2016). Deneysel parametre etkileri, yaygın olarak sinyal-gürültü (S/N) oranı cinsinden ifade edilmektedir. Bu çalışma kapsamında çeşitli parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır ve daha büyük olan daha iyi kategorisi kullanılmıştır. S/N oranı ile sinyal arasındaki kesin ilişki Denklem 6'daki gibidir (Taguchi ve Konishi, 1987; Dadaser-Celik vd., 2016):'

$$S/N = -10\log(\frac{1}{n}\sum_{i:1}^{n}\left(\frac{1}{Yi2}\right)) \quad (6)$$

Yukarıdaki denklemde, y'nin değeri sonsuzluk olarak ideal bir hedefi olan negatif olmayan ölçülebilir bir özelliktir. En büyük değer en iyi durumu için sinyal/gürültü oranını ifade etmektedir. Denklem 6'da Y_i, her bir deney içinde ölçülen sinyaldir ve n tekrarlanan deney sayısıdır. Doğrulama deney koşullarına karşılık gelen performans değeri, ortogonal dizinin dengeli karakteristiği kullanılarak tahmin edilebilir. Bu nedenle Denklem 7 kullanılabilir (Taguchi ve Konishi, 1987; Dadaser-Celik vd., 2016):

$$Yi=\mu+X_i + e_i \quad (7)$$

Denklem 7'de kullanılan X_i parametre düzeyi, bileşimin sabit etkisidir, μ performans değerinin genel ortalaması ve e_i deneyde ki rastgele hatayı ifade etmektedir. Denklem uygulanmadan önce deney sonuçları yüzde (%) olarak verildiğinde Denklem 7'de, yüzde değerlerinin Ω dönüşümü Denklem 8 kullanılarak gerçekleştirilir (Taguchi ve Konishi, 1987; Dadaser-Celik vd., 2016):

$$\Omega(db)= -10Log(\frac{1}{P} - 1) \quad (8)$$

Denklem 8'de P, pestisit giderim seviyesinin yüzdesidir ve Ω, omega dönüşümü için yüzde değerinin desibel değeridir. Tahmin hatası, gözlemlenen Y'nin tahmin edilen Y_i'den çıkarılmasıyla hesaplanır. Tahmin hatası için güven aralıkları Denklem 9, 10 ve

11'deki gibi hesaplanabilir. Bu denklemlerde Se standart sapma güven aralığı, n matris deneyindeki satır sayısı, n doğrulama deneylerinin tekrar sayısı ve nAi, nBi, nCi,…, Ai, Bi , Ci, … parametre seviyeleri için çoğaltma numaralarıdır (Taguchi ve Konishi, 1987; Dadaser-Celik vd., 2016):

$S_e = \pm 2 \sqrt{(\frac{1}{\bar{n}o})\sigma e2 + (\frac{1}{\bar{n}r})\sigma e2}$ (9)

σ_e^2=(Hata nedeniyle kareler toplamı/ Hata için serbestlik derecesi) (10)

$$\frac{1}{no} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{nAi} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{nBi} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{nbC} - \frac{1}{n}\right] + \ldots \quad (11)$$

Tahmin değeri güven aralığını aşarsa, ekstra modelin doğru sonuçlar vermeme olasılığı vardır (Taguchi ve Konishi, 1987; Dadaser-Celik vd., 2016). Bu çalışmada, doğrudan ve ekstraksiyon sonrası enjeksiyon için Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılmıştır.

2.2.1. HPLC Cihazında Doğrudan Enjeksiyon ile Metot Optimizasyonu

HPLC cihazında pestisitlerin analizini birçok parametre etkilemektedir. Bundan dolayı, bu çalışmada asetoklorun HPLC ile doğrudan ve ekstraksiyon sonrası enjeksiyonu ile analizinin optimizasyonunda Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Her satır seçilen faktörlerin seviyelerini, her sütun ise dikkate alınan faktörleri ifade eder (Mezarcıöz ve Oğulata, 2010) Taguchi deney tasarım yönteminde en iyi performans özelliğinin belirlenmesi için Taguchi yöntem dizisi olarak L9 (3*3) tasarımı kullanılmıştır. Böylece deney tasarımında gereken deney sayısının sadece üçte biri ile (27 yerine 9 deney) hedeflenen sonuçların elde edilmesi mümkün olmuştur. Deney tasarımında, 3 farklı parametre: akış hızı (mL/dk), sıcaklık (°C) ve mobil faz oranı (Asetonitril/safsu) (v/v) değerlendirilmiş ve düzeyler Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Doğrudan enjeksiyon metodunun optimizasyonunda kullanılan deneysel parametreler ve ilgili seviyeler

Parametre	**Seviye 1**	**Seviye 2**	**Seviye 3**
Akış Hızı (mL/dk)	0.75	1.00	1.20
Sıcaklık (°C)	30	40	50
Mobil Faz Oranı (Asetonitril/safsu) (v/v)	80/20	70/30	60/40

Tablo 2.4'te verilen parametreler için standartlar hazırlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmada ilk olarak 1000 mg/L asetoklor ana stok çözeltisi asetonitril içinde hazırlanmıştır. Daha sonra kalibrasyon standartları için ana stok seyreltilerek ara stoklar hazırlanmıştır. Doğrudan enjeksiyon yönteminde safsu içerisine farklı konsantrasyonlarda (100-1000 µg/L) kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan kalibrasyon standartları vortex cihazı ile karıştırıldıktan sonra 1 mL standart viallere alınmıştır. Standartların analizi HPLC cihazında doğrudan enjeksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kolona enjekte edilen numune miktarı 5 µL'dir.

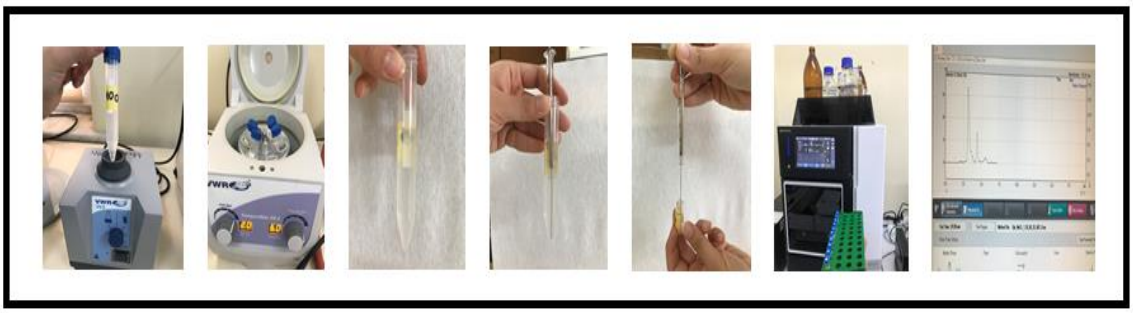
2.2.2. DLLME Ekstraksiyonu Sonrası Enjeksiyon ile Metot Optimizasyonu

Asetoklorun HPLC cihazında analiz parametreleri için optimum değerler belirlendikten sonra, asetoklor daha hassas ve daha küçük konsantrasyonlarda analizi için DLLME yöntemi kullanılmıştır. DLLME, analitleri içeren sulu bir solüsyon, suyla karışmayan bir ekstraksiyon solventi ve suyla karışabilen bir dağıtıcı solventten oluşan üçlü bileşenli bir solvent sistemi kullanan çok basit ve hızlı bir tekniktir (Viñas vd., 2014). Bir optimizasyon modeli tasarlanırken, DLLME'yi etkileyen birden çok parametre bulunmaktadır. Bu çalışmada asetoklorun HPLC cihazında analizi için parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır. Ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu için Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılmıştır. Taguchi deney tasarım yönteminde en iyi performans özelliğinin belirlenmesi için Taguchi yöntem dizisi olarak L9 (3*4) tasarımı kullanılmıştır. Böylece deney tasarımında gereken deney sayısının sadece dokuzda biri ile (81 yerine 9 deney) hedeflenen sonuçların elde edilmesi mümkün olmuştur. Deney tasarımında, DLLME yöntemi için dört farklı parametre: ekstraksiyon solvent türü, dispersif solvent türü, ekstraksiyon solvent hacmi ve dispersif solvent hacmi değerlendirilmiştir. Bu parametreler için belirlenen düzeyler Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. Ekstraksiyon sonrası enjeksiyon metodunun optimizasyonunda kullanılan deneysel parametreler ve ilgili seviyeler

Parametre	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Ekstraksiyon Solvent Türü	Diklorometan	Kloroform	1,2-Dikloroetan
Dispersif Solvent Türü	Metanol	Asetonitril	İzopropil Alkol
Ekstraksiyon Solvent Hacmi (µL)	300	350	400
Dispersif Solvent Hacmi (mL)	1.0	1.5	2.0

Yapılan deneysel çalışmada 1000 mg/L asetoklor ana stok çözeltisi seyreltilerek kullanılmıştır. Parametre optimizasyonu için safsu içerisine farklı konsantrasyonlarda (1-100 µg/L) kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki standartlardan 8 mL alınarak 15 mL'lik falkon tüpüne eklenmiştir. Daha sonra Tablo 2.5'te verildiği gibi hazırlanan ekstraksiyon solvent ve dispersif solvent karışımından 1.5 mL alınarak falkon tüpü üzerine ilave edilmiştir. Numune ve ekstraksiyon solventi arasındaki etkileşimi artırmak için ilk olarak 45 saniye vortex cihazı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra standartlar, sulu ve organik fazları birbirinden ayırmak için 2 dakika 6000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Falkon tüpünün alt kısmında biriken sulu çözelti hassas şırınga ile alınarak insertli viallere alınmıştır. Deneyin yapılışının gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir. Deney tasarımında test edilen standartlar bir önceki aşama olan doğrudan enjeksiyon yönteminde elde edilen optimum koşullarda HPLC cihazı ile analizi yapılmıştır.



Şekil 2.1. DLLME ekstraksiyonu sonrası enjeksiyon deneyi

2.2.3. Gözlenebilme Sınırı (LOD) ve Tayin Sınırının (LOQ) Belirlenmesi

Analizleri HPLC cihazında yapılan numuneler için LOD (Limit of Detection) ve LOQ (Limit of Quantification) değerleri hesaplanmıştır. LOD (LOD= 3.3*(SD/m)), analiz edilen örnekte gözlemlenen ama kantitatif sınırlar içerisine girmeyen en düşük konsantrasyondur. LOQ (LOQ=10*(SD/m)) değeri ise, analizi yapılan örneğin kesin ve doğru bir şekilde miktarının tayin edilebileceği doğrusallık sınırları içerisine girmeyen veya doğrusallığın en alt derişimini oluşturan düzeyidir. LOD ve LOQ değerleri doğrudan deneylerle veya hesaplama yoluyla bulunabilmektedir. Yukarıda verilen denklemlerde SD: Boş çözeltinin; çok az derişimdeki madde çözeltisinin veya kesişim değerinin standart sapması ve m: Kullanılan kalibrasyon eşitliğinin eğim değeridir. HPLC cihazı ile asetoklor analizinde hesaplanacak LOD ve LOQ değerleri için, doğrudan enjeksiyon metodunda 5-100 µg/L ve ekstraksiyon sonrası metodunda 0.1-1 µg/L konsantrasyon aralığındaki kalibrasyon eğrilerinin eğimi ve bu eğrilerin standart sapması alınmıştır.

2.2.4. Geri Kazanım Analizi

Bir analiz yönteminin geri kazanım oranı, analiz sonucunda elde edilen değerin kabul edilen bir değere, yakınlığıdır ve % geri kazanım oranı olarak ifade edilir. Geri kazanım çalışması için asetoklor standartları hazırlanmış ve hazırlanan standartlar HPLC cihazına enjeksiyon edilerek kromatogramları alınmıştır. Elde edilen deneysel konsantrasyonların teorik konsantrasyonlara oranı sonucu ortaya çıkan % geri kazanımlar Bölüm 3.1.4'te verilmiştir. Asetoklorun HPLC cihazında geri kazanım analizi için ilk olarak 1,2-dikloroetan içerisine 10 µg/L konsantrasyona sahip standart hazırlanmıştır. Daha sonra safsu içerisine 10 µg/L konsantrasyona sahip standart hazırlanmış ve optimum parametreler ile ekstraksiyonu yapılıp vial içerisine alınmıştır. Deneysel çalışmalar 20 ve 50 µg/L konsantrasyona sahip standartlar içinde aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra standartlar HPLC cihazında 3 kez analiz edilmiştir ve % geri kazanım Denklem 12'de verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Geri Kazanım Oranı (\%)} = \left(\frac{\text{Ekstraksiyon yapılarak elde edilen numunenin alanı}}{\text{1,2−dikloroetan içerisine hazırlanan numunenin alanı}}\right) * 100 \quad (12)$$

2.2.5. Tekrarlanabilirlik Analizi

Tekrarlanabilirlik analizleri gün içi ve günler arası olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Gün içi kesinlik, aynı gün içinde analiz sonucunda elde edilen değerlerin birbirine olan yakınlığı ve bağıl standart sapma (% RSD) ile verilir. Günler arası tekrarlanabilirlik ise aynı laboratuvarda farklı günlerde analiz değerlerinin birbirine olan yakınlığı ve uyumunu ifade eder. Gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik testleri iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak doğrudan enjeksiyon metodu ile 100, 200 ve 600 µg/L konsantrasyonunda asetoklor içeren standartlar hazırlanmıştır. İkinci olarak ekstraksiyon sonrası enjeksiyon metodu ile 5, 50 ve 100 µg/L konsantrasyonunda asetoklor içeren standartlar hazırlanmıştır Bu adımda hazırlanan standart Taguchi deney tasarım yöntemi ile belirlenen optimum DLLME parametrelerine göre ekstraksiyonu yapılmıştır. Standartların analizleri HPLC cihazında 10 kez tekrar edilmiştir. Günler arası tekrarlanabilirlik için birbirini takip eden iki farklı günde örnek analiz edilmiştir ve pik alanları ölçülmüştür. %RSD hesaplaması aşağıdaki Denklem 13'e göre yapılmıştır:

$$\%\text{RSD} = \left(\frac{\text{Standart Sapma}}{\text{Ortalama}}\right)*100 \quad (13)$$

2.3. Adsorpsiyon Testleri

Deneysel testler iki ardışık aşamada gerçekleştirilmiştir: (1) kinetik testler ve (2) izoterm testleri şeklindedir. Kinetik testler ve izoterm testler gerçek su numunesi ile gerçekleştirilmiştir. Kinetik testlerde adsorpsiyon hızı, izoterm testlerinde aktif karbonların kapasitesi belirlenmiştir.

2.3.1. Kinetik Testleri

Kinetik testler için deneyler, tam karışımlı kesikli reaktörlerde Norit SX F Cat, AC Puriss, Norit SX Ultra, Norit CA1 aktif karbonları kullanılarak oksik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Kinetik testler Altınapa Baraj suyu ile gerçekleştirilmiştir. Hacmi 125 mL olan kahverengi cam şişelere su numunesinden 100'er mL doldurulmuş ve 100 mg/L ara stok çözeltisinden konsantrasyonu 500 µg/L asetoklor olacak şekilde ilave edilmiştir. Her bir aktif karbon kinetik testi için asetoklor içeren şişelere 300 mg/L aktif

karbon eklenmiş ve teflon kapaklar ile kapatılmıştır. Numune şişeleri yatay olarak oda sıcaklığında 2, 4, 6, 8, 10, 24, 34, 48, 72 ve 96 saat boyunca çalkalayıcıda 100 rpm'de karıştırılmıştır. Tüm setler 2 paralel halinde çalışılmıştır. Belirlenen her bekletme süresinden sonra numuneler çalkalayıcıdan alınıp 0.45 µm PES filtre kağıtları kullanılarak aktif karbonların uzaklaştırılmıştır. Filtrelenmiş numunelerin pH, iletkenlik, TOK, UV_{254} ve asetoklor analizi yapılmıştır.

2.3.2. İzoterm Testleri

İzoterm testler için deneyler, tam karışımlı kesikli reaktörlerde Norit SX F Cat, AC Puriss Norit SX Ultra, Norit CA1 aktif karbonları kullanılarak oksik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. İzoterm testlerde, kinetik testte belirlenen optimum reaksiyon süresinde çalışılmıştır. Doğal organik maddelerin ve sudaki arka plan iyonların adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin değerlendirilmesi için izoterm testleri KOSKİ filtrasyon prosesi çıkışından alınan gerçek su ile gerçekleştirilmiştir. Hacmi 125 mL olan kahverengi cam şişelere 100 mL su örnekleri doldurulmuş ve 100 mg/L ara stok çözeltisinden konsantrasyonu 500 µg/L asetoklor olacak şekilde ilave edilmiştir. Daha sonra 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 ve 1000 mg/L dozlarında aktif karbonlar ilave edilerek teflon kapaklar ile kapatılmıştır. Numune şişeleri yatay olarak Şekil 2.2'de oda sıcaklığında (20±2°C) ve kinetik testinde belirlenen dengeye ulaşma süresi boyunca 100 rpm hızla karıştırılmıştır. Karıştırma süresi sonrasında, numuneler çalkalayıcıdan alınıp aktif karbonların uzaklaştırılması için vakum filtrasyon cihazı kullanılarak (0.45 µm PES filtre kağıtları) filtrelenmiştir. Filtrelenmiş numunelere pH, iletkenlik, TOK, UV_{254} ve asetoklor analizi yapılmıştır.



Şekil 2.2. Kinetik ve izoterm testlerinde numunelerin çalkalanması

2.4. Analitik Yöntemler

2.4.1. Asetoklor Analizi

Asetoklor analizi doğrudan enjeksiyon ve DLLME ekstraksiyonu sonrasında enjeksiyon şeklinde yapılmıştır. Asetoklor analizi Bölüm 2.2'de yöntem geliştirme kısmında anlatıldığı gibi yapılmıştır. Analizlerde Shimadzu marka ve LC-2030C model HPLC cihazı kullanılmıştır. Kullanılan HPLC cihazının özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6. HPLC cihazı özellikleri

Pompa	Akış Hızı Aralığı: 0.0001-10 mL/dk
Otomatik Örnekleyici	Enjeksiyon Hacim Aralığı: 0.1-100 µL
Fırın Başlığı	Oda Sıcaklığı ±12-90 °C
UV Dedektörü	Dalga Boyu Aralığı: 190-700 nm
C-18 Kolon Özelliği	Uzunluğu: 20 mm ID: 4.6 mm Parçacık Boyutu: 5 µm Katalog Numarası: 5020-03946 Gözenek Büyüklüğü: 100 Å (10 nm) Gözenek Hacmi: 1.05 mL/g pH Aralığı: 2- 7.5

2.4.2. Organik Madde Analizi

Numunelerin TOK içeriği SM 5310B'ye uygun olarak yüksek sıcaklıkta yanma metoduna göre TOC-L CPH (Shimadzu) cihazında tayin edilmiştir (APHA, AWWA, WEF, 2005). Potasyum hidrojen fitalat (EM-PX1476-3, EMD) kullanılarak 0.2-8 mg/L aralığında 6 tane kalibrasyon standartı hazırlanmıştır.

2.4.3. UV_{254} Absorbans Analizi

Su numunelerinin UV absorbansları, SM 5910 B (APHA, AWWA, WEF, 2018) yöntemi kullanılarak UV-visible spektrofotometre (Hach Lange DR 6000) ile ölçülmüştür. Numunelerin UV_{254} absorbansı 1 cm'lik quartz küvetlerde ve 254 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin UV_{254} absorbansı 2 paralel

halinde ölçülmüş ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Her ölçüm öncesi ve sonrasında quartz küvetler ultrasafsu ile yıkanarak, küvetlerde numune kalıntısı engellenmiştir.

2.4.4. İletkenlik/pH Analizi

İletkenlik SM 25010'ye ve pH, SM 4500-H^+'ye (APHA, AWWA, WEF, 2018) göre Hach (HQ40d) multimetre cihazı ile belirlenmiştir. Multimetre oda sıcaklığında kalibre etmek için pH 4, 7 ve 10 kalibrasyon standartları kullanılmıştır. Üreticiler tarafından bildirildiği üzere sayaçların doğruluğu yaklaşık ±0.01 pH birimi şeklindedir.

3.BÖLÜM

BULGULAR

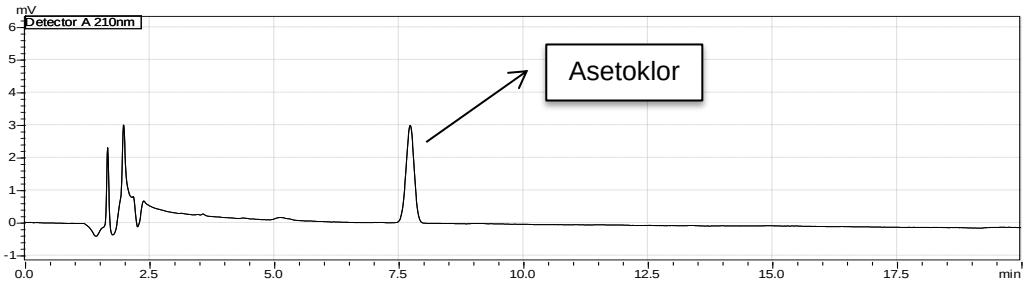
3.1. Asetoklor Analizi için Metot Optimizasyonu

Asetoklor için hem doğrudan enjeksiyon hem de ekstraksiyon sonrası metot optimizasyonundan önce asetoklorun HPLC cihazı ile tespit edilebilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Asetoklorun tespit edilebilirlik çalışmalarında analiz parametrelerinin belirlenmesinde Tablo 3.1'de verildiği gibi Fan vd. (2014) kullandığı yöntem takip edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda istenilen kromatogram elde edildikten sonra yöntem geliştirme ve yöntem optimizasyonu yapılmıştır.

Tablo 3.1. Asetolaklorun tespit edilebilirlik çalışmalarında kullanılan parametreler

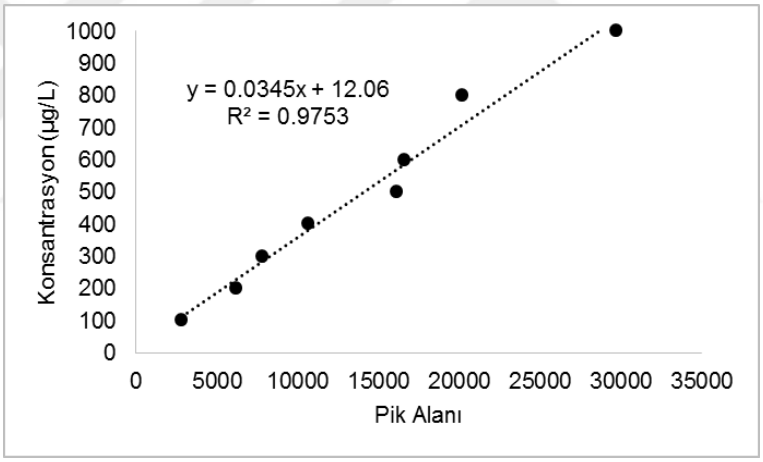
Akış Hızı (mL/dk)	1.00
Sıcaklık (°C)	40
Mobil Faz Oranları (v/v)	60 asetonitril/40 safsu
Süre (dk)	15
Enjektör (µL)	5
Dalga Boyu (UV-Vis)	210 nm
Geliş Süresi (dk)	7.80

Asetoklorun HPLC'de tespit edilebilirliği belirlendikten sonra yapılan denemelerde analiz süresi 20 dakika, dalga boyu olarak 210 nm ve enjeksiyon 5 µL olarak belirlenmiştir ve elde edilen kromatogram Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. HPLC cihazında elde edilen asetoklorun kromatogramı

Tablo 3.1'de verilen parametrelerde elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de verilmiştir. Bu parametrelerde asetoklorun HPLC ile tespit edilmesi üzerine doğrudan enjeksiyon ve ekstraksiyon sonrası enjeksiyon yöntemlerinin optimizasyonu için Taguchi deneysel tasarım yöntemi uygulanmıştır.



Şekil 3.2. Metot oluşturma kalibrasyon eğrisi

3.1.1. HPLC Cihazında Doğrudan Enjeksiyon ile Metot Optimizasyonu

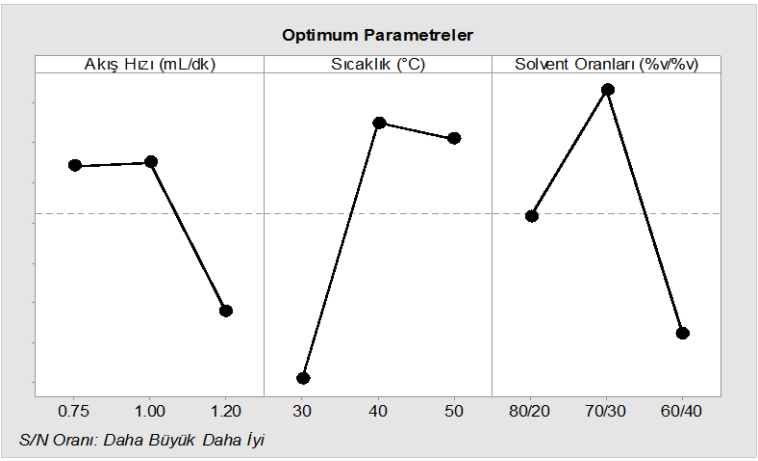
HPLC cihazında pestisit analizini etkileyen parametreler Taguchi yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu parametreler sırasıyla akış hızı (mg/L), sıcaklık (°C) ve mobil faz oranlarıdır (v/v). Bu parametrelerin seçiminde Bölüm 2.2'de belirtilen çalışma etkili olmuştur. Taguchi deney tasarım yönteminde L9 (3*3) tasarımı kullanılmıştır. Buna göre, 27 tane olması gerek analiz sayısı 9'a indirilmiştir. Taguchi deney tasarım yöntemi ile elde edilen Tablo 2.4'teki belirlenen deneyler test edilerek asetoklor analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrileri ve HPLC cihazı ile bulunan alanlar kaydedilmiştir. Tüm parametrelerin sonuçları Taguchi deney tasarımına

kaydedilmiş, bunun sonucunda tüm parametreler birlikte optimize edilerek daha büyük daha iyi kategorisi altında optimum sonuca ulaşılmıştır.

Tablo 3.2. Deneysel parametrelerin optimizasyonu ve R^2 değerleri

Deney No	**Akış Hızı (mL/dk)**	**Sıcaklık (°C)**	**Mobil Faz Oranları (v/v)**	**Asetoklor (R^2)**
D-1	0.75	30	80/20	0.84
D-2	0.75	40	70/30	0.92
D-3	0.75	50	60/40	0.95
D-4	1.00	30	70/30	0.95
D-5	1.00	40	60/40	0.93
D-6	1.00	50	80/20	0.83
D-7	1.20	30	60/40	0.58
D-8	1.20	40	80/20	0.94
D-9	1.20	50	70/30	0.99

Şekil 3.3'te Taguchi deney tasarımı ile analizin sonuçları verilmiştir. Asetolaklor için optimum parametreler kalibrasyon eğrileri arasında en yüksek R^2 değerinin elde edildiği ve aynı zamanda en yüksek pik alanlarının gözlemlendiği parametre değerleri optimum değerler olarak belirlenmiştir. Buna göre, parametrelerin optimum değerleri (Tablo 3.3): akış hızı 1.00 mL/dk, sıcaklık 40°C, mobil faz oranları 70/30 (v/v) olarak elde edilmiştir. Bu aşamadan sonra yapılan tüm asetoklor analizlerinde bu koşullar kullanılmıştır.

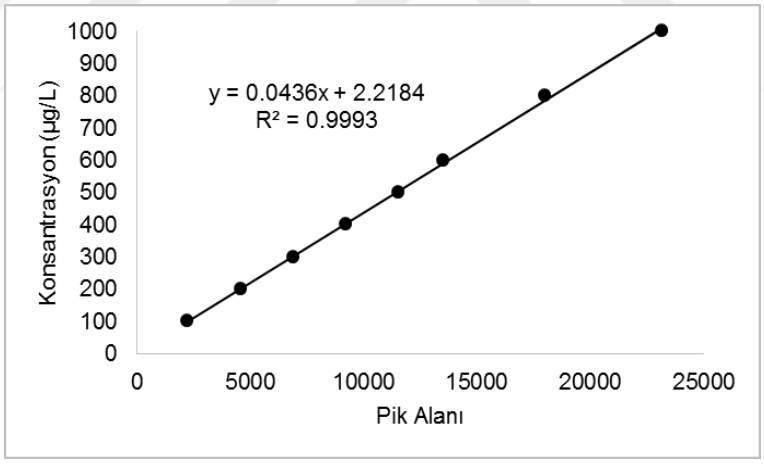


Şekil 3.3. Taguchi yöntemi ile asetoklor analizinin optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerleri

Tablo 3.3. Taguchi deneysel tasarım ile doğrudan enjeksiyon metodu için elde edilen en optimum parametreler ve değerleri

Akış Hızı (mL/dk)	1.00
Sıcaklık (°C)	40
Mobil Faz Oranları (v/v)	%70 asetonitril/%30 safsu
Süre (dk)	20
Enjektör (µL)	5
Dalga Boyu (UV-Vis)	210 nm

Optimum parametre değerlerinin doğrulanması için, 1000 mg/L ara stok kullanılarak 100-1000 µg/L konsantrasyonlara sahip kalibrasyon standartları hazırlanmış ve doğrudan enjeksiyon ile HPLC cihazında analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Optimum parametreler ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.1.2. DLLME Ekstraksiyonu Sonrası Enjeksiyon ile Asetoklor Analizinin Optimizasyonu

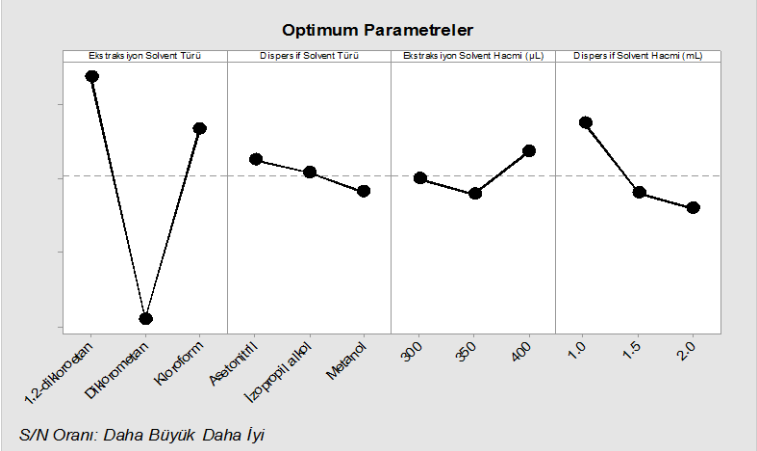
HPLC cihaz parametrelerinin optimizasyonunda sonra, daha hassas ve daha düşük seviyelerde asetoklor analizi için DLLME yöntemi ile asetoklorun ekstraksiyonu optimize edilmiştir. Taguchi deneysel tasarımı ile ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonunda ekstraksiyon şartlarının sağlanması için ekstraksiyon solvent türü, dispersif solvent türü, ekstraksiyon solvent hacmi (µL) ve dispersif solvent hacmi (mL)

seçilmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarında Taguchi deney tasarım yönteminde L9 (3*4) tasarımı kullanılmıştır. Buna göre, 81 tane olması gerek analiz sayısı 9'a indirilmiştir. Taguchi deney tasarım yöntemi ile elde edilen Tablo 2.5'teki belirlenen deneyler test edilerek asetoklor analizi yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen kalibrasyon eğrileri ve HPLC cihazı ile bulunan alanlar kaydedilmiştir. Tüm parametrelerin sonuçları Taguchi deney tasarımına kaydedilmiş, bunun sonucunda tüm parametreler birlikte optimize edilerek daha büyük daha iyi metodu altında optimum sonuca ulaşılmıştır.

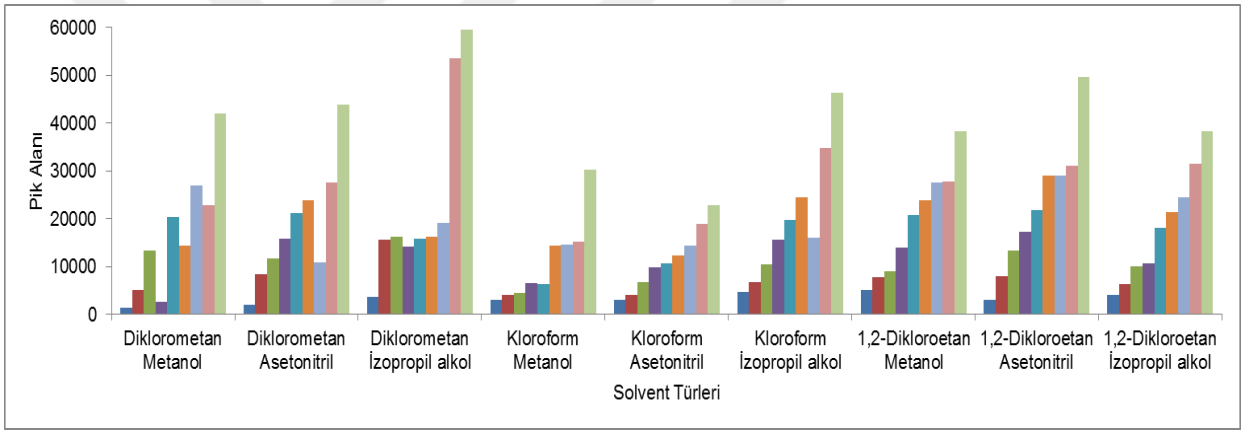
Tablo 3.4. DLLME yöntemi deneysel parametrelerin optimizasyonu ve R^2 değerleri

Deney No	**Ekstraksiyon Solvent Türü**	**Dispersif Solvent Türü**	**Ekstraksiyon Solvent Hacmi (µL)**	**Dispersif Solvent Hacmi (mL)**	**R^2**
D-1	Diklorometan	Metanol	300	1.0	0.81
D-2	Diklorometan	Asetonitril	350	1.5	0.78
D-3	Diklorometan	İzopropil alkol	400	2.0	0.79
D-4	Kloroform	Metanol	350	2.0	0.88
D-5	Kloroform	Asetonitril	400	1.0	0.99
D-6	Kloroform	İzopropil alkol	300	1.5	0.91
D-7	1,2-Dikloroetan	Metanol	400	1.5	0.96
D-8	1,2-Dikloroetan	Asetonitril	300	2.0	0.95
D-9	1,2-Dikloroetan	İzopropil alkol	350	1.0	0.99

Şekil 3.5'te Taguchi deney tasarımı ile analizin sonuçları verilmiştir. Buna göre, parametrelerin optimum değerleri (Tablo 3.5) şu şekildedir: Ekstraksiyon solvent türü: 1,2-Dikloroetan, dispersif solvent türü: Asetonitril, ekstraksiyon solvent hacmi: 400 µL ve dispersif solvent hacmi: 1.0 mL olarak belirlenmiştir. Ayrıca asetolaklor için optimum parametreler en iyi kalibrasyon eğrisinde en yüksek R^2 değerinin elde edilmesiyle ve en büyük pik alanlarının (Şekil 3.6) bulunmasıyla belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra yapılan tüm asetoklor analizlerinde bu koşullar kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Asetoklor analizinin DLLME optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerleri

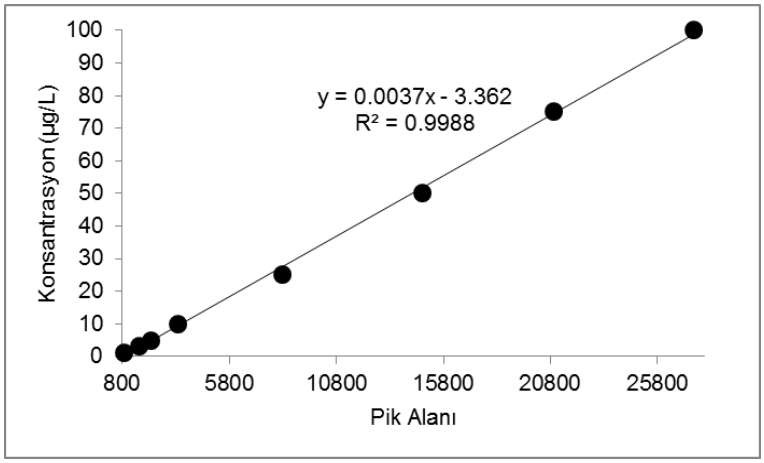


Şekil 3.6. Asetoklor analizinde elde edilen alanlar

Tablo 3.5. Taguchi deneysel tasarım ile ekstraksiyon sonrası enjeksiyon metodu için elde edilen en optimum parametreler

Ekstraksiyon Solvent Türü	1,2-Dikloroetan
Dispersif Solvent Türü	Asetonitril
Ekstraksiyon Solvent Hacmi (µL)	400
Dispersif Solvent Hacmi (mL)	1.0

Optimum parametre değerlerinin doğrulanması için, 1000 mg/L ara stok kullanılarak 1-100 µg/L konsantrasyonlara sahip kalibrasyon standartları hazırlanmış ve DLLME yöntemine göre ekstrakte edilerek viallere alınıp HPLC cihazında analiz edilmiştir. HPLC'de analiz sonucu Şekil 3.7'de verilen kalibrasyon eğrisi elde edilerek optimum parametreler doğrulanmıştır.



Şekil 3.7. Optimum ekstraksiyon parametreleri ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

3.1.3. LOD ve LOQ Belirlenmesi

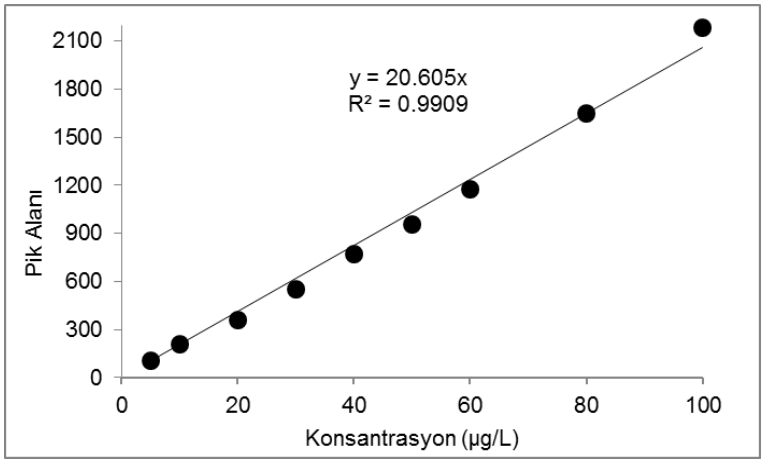
Asetoklorun HPLC cihazında LOD ve LOQ değerleri Denklem 14 ve 15 kullanılarak hesaplanmıştır. HPLC cihazı ile asetoklor analizinde hesaplanacak bu değerler için, doğrudan enjeksiyon metodunda 5-100 µg/L ve ekstraksiyon sonrası metodunda 0,1-1 µg/L konsantrasyon aralığındaki kalibrasyon eğrilerinin eğimi ve bu eğrilerin standart sapması alınmıştır. Doğrudan enjeksiyon yöntemi göre yapılan analiz sonucunda Şekil 3.8'deki kalibrasyon eğrisi grafiği elde edilmiştir. DLLME yöntemine göre yapılan analiz sonucunda. ise Şekil 3.9'deki kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

$$\mathrm{LOD} = 3.3 * \frac{\mathrm{SD}}{\mathrm{m}} \quad (14)$$

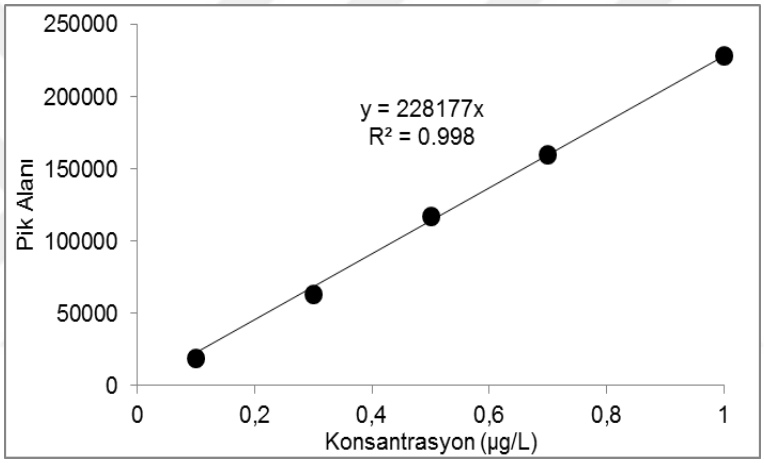
$$\mathrm{LOQ} = 10 * \frac{\mathrm{SD}}{\mathrm{m}} \quad (15)$$

SD: Boş çözeltinin; çok az derişimdeki madde çözeltisinin veya kesişim değerinin standart sapması,

m: Kullanılan kalibrasyon eğrisinin eşitliğinin eğim değeridir.



Şekil 3.8. Doğrudan enjeksiyon ile elde edilen kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.9. Ekstraksiyon sonrası enjeksiyon ile elde edilen kalibrasyon eğrisi

Konsantrasyonlara denk gelen alanların standart sapmaları alınmış LOD ve LOQ değerleri (Tablo 3.6) bulunmuştur.

Tablo 3.6. LOD ve LOQ Sınır Değerleri

Standart Sapma (SD)	**Eğim (m)**	**LOD**	**LOQ**
Doğrudan Enjeksiyon ile Analiz			
325.96	20.61	52.20	158.19
Ekstraksiyon Sonrası Enjeksiyon ile Analiz			
61757.58	228177	0.89	2.71

3.1.4. Geri Kazanım Analizi

Bölüm 2.2.4'te belirtildiği gibi deneysel konsantrasyonların teorik konsantrasyonlara oranı sonucu ortaya çıkan % geri kazanım değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3.7. Geri kazanım analizi sonuçları

Konsantrasyonlar	Ekstrakte Edilen Numunelerin Ortalama Alanları	DCE İçerisine Hazırlanan Numunelerin Ortalama Alanları	EKS/DCE*100 (%)
10 µg/L	4112	4556	90.25
20 µg/L	8834	8908	99.17
50 µg/L	23958	29009	82.59

3.1.5. Tekrarlanabilirlik Analizi

100, 200 ve 600 µg/L konsantrasyonunda asetoklor içeren 5, 50 ve 100 µg/L konsantrasyonunda DLLME yapılmış asetoklor standartları ile Bölüm 2.2.5'te anlatıldığı gibi çalışılmıştır Gün içi ve günler arasında yapılan analizlere ait %RSD değerleri Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Gün içi ve günler arası analiz tekrarlanabilirliği*

Doğrudan Enjeksiyon Edilmiş Asetoklor Konsantrasyonu (µg/L)	Gün İçi Asetoklor Analizi (%RSD)	Günler Arası Asetoklor Analizi (%RSD)	Ekstrakte Edilmiş Asetoklor Konsantrasyonu (µg/L)	Gün İçi Asetoklor Analizi (%RSD)	Günler Arası Asetoklor Analizi (%RSD)
100	0.748	1.280	5	0.090	1.216
200	0.885	1.203	50	0.101	1.063
600	0.074	0.287	100	0.117	0.301

*Her bir konsantrasyon için analizler en 10 kere tekrar edilmiş, %RSD hesaplanmıştır.

3.2. Adsorpsiyon Testleri

3.2.1. Kinetik Testleri

Altınapa Baraj suyundan alınan su numunesine kinetik testler uygulanarak organik madde ve pestisit giderimi için adsorpsiyon denge fazına ulaşma süresi belirlenmiştir. Su numunelerine 300 mg/L aktif karbon dozları (Norit SX F Cat, AC Puriss, Norit SX Ultra, Norit CA1) eklenmiş ve farklı temas süreleri için (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24, 34, 48, 72, 96 saat) TOK analizleri yapılmıştır. Su numunesinin içerisinde pestisit giderimi ilk dozdan itibaren giderildiği için kinetik testler TOK baz alınarak değerlendirilmiştir. TOK giderimine dayalı kinetik test sonuçları yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri açısından değerlendirilmiştir. Buradan elde edilen değerler Tablo 3.9'da verilmiştir.

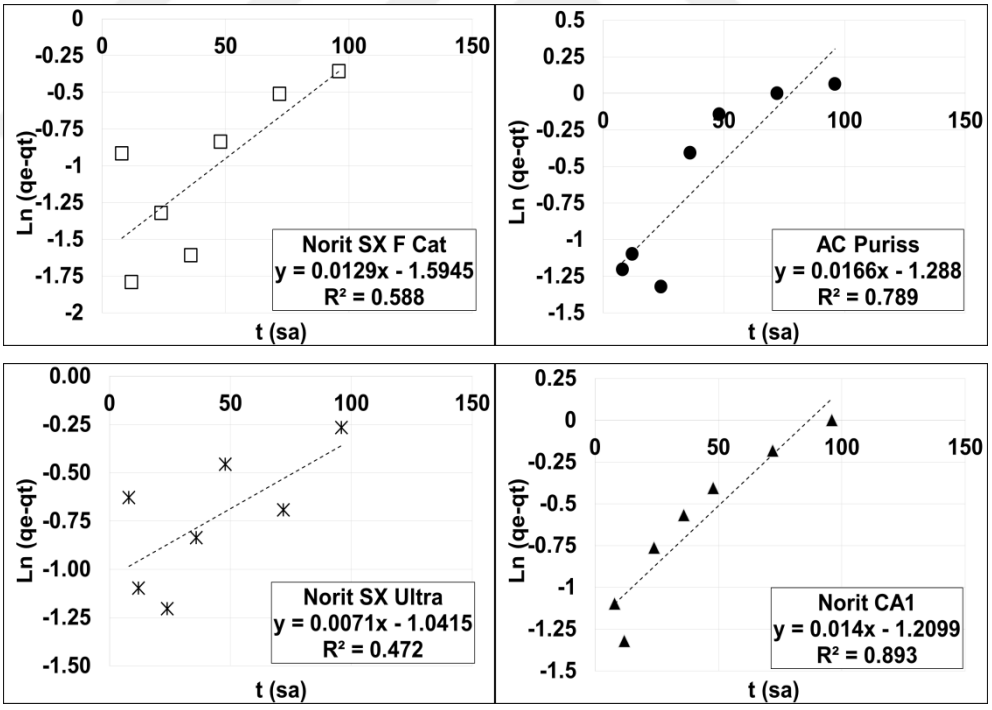
Tablo 3.9. Kinetik test sonuçları

		Yalancı Birinci Derece Kinetik			**Yalancı İkinci Derece Kinetik**		
Adsorbent	**$q_{e\ (Den)}$ (mg/g)**	**k_1 (g/mg.sa)**	**$q_{e\ (Hes)}$ (mg/g)**	**R^2**	**k_2 (g/mg.sa)**	**$q_{e\ (Hes)}$ (mg/g)**	**R^2**
Norit SX F Cat	7.42	0.013	4.93	0.588	0.198	7.35	0.999
AC Puriss	5.52	0.017	3.63	0.789	0.131	6.40	0.999
Norit SX Ultra	6.87	0.007	2.88	0.472	0.386	6.82	0.999
Norit CA1	5.66	0.013	3.13	0.893	0.192	5.55	0.998

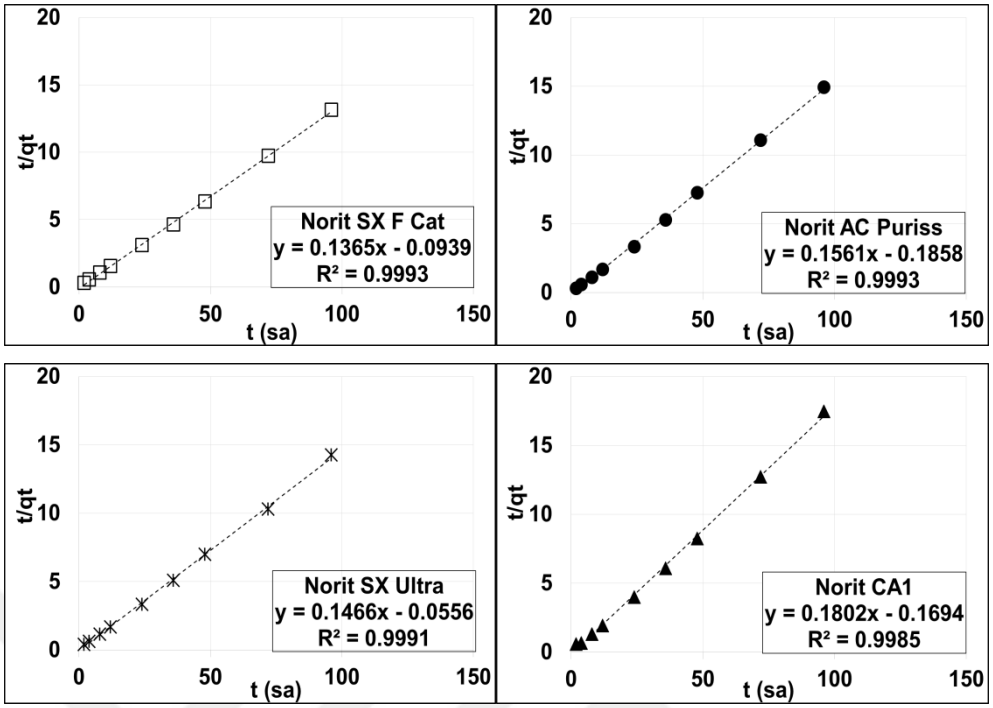
* Den: Deneysel olarak bulunan kapasite
Hes: Modelde elde dilen değerlere göre hesaplanarak bulunan kapasite

Kinetik verilere dayanarak k_2 değerinin Norit SX Ultra için başlangıç sorpsiyon hızının diğer aktif karbonlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. En küçük gözenek genişliliğine sahip olmasına rağmen, Norit SX Ultra'nın yüzey alanının ve nötral yük noktasının (pHpzc) diğerlerine göre büyük olması daha hızlı adsorpsiyon sağlamıştır. Gözenek hacmi arttıkça adsorpsiyon verimi artmaktadır. Nötral yük noktası olan 8.11 değerinden daha düşük pH değerlerinde aktif karbonların yüzeyi pozitif yüklenir ve negatif yüklü organik maddeler ile arasında elektrostatik etkileşim oluşur. Böylece tutunmanın bu pH değerlerinde yüksek olmasını açıklamaktadır. Bu durumun tersine 8.11 değerinden yüksek pH'larda aktif karbonların yüzeyi negatif yüklenir ve negatif yüklü organik maddeler arasında elektrostatik itme kuvvetleri oluşacağından adsorpsiyonda bir azalama meydana gelir (Avcu, 2019; Şenol, 2020). Ayrıca yüzey alanı (273.56 m^2/g) en düşük olan aktif karbon AC Puriss'in başlangıç sorpsiyon hızının diğer aktif karbonlara göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Aktif karbonlar tarafından TOK giderimi, birinci dereceden modeller için Ln(q_e-q_t)'nin t'ye karşı çizildiği ve ikinci dereceden modeller için ise t/q_t'nin t'ye karşı çizildiği Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de verilmiştir. Norit SX F Cat, AC Puriss, Norit SX Ultra ve Norit CA1 aktif karbonları için yalancı birinci derece kinetik model için R^2 değerleri sırasıyla 0.588, 0.789, 0.472 ve 0.893 olarak hesaplanmıştır. Öte yandan R^2 değerleri yalancı ikinci derece kinetik model için 0.98-0.99'dur. İki model için korelasyon katsayıları, ikinci dereceden modelin deneysel verilerinin yalancı birinci derecede modelden daha iyi temsil ettiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, ikinci dereceden kinetik model tarafından hesaplanan denge kapasitesi ($q_{e,Hes}$), birinci dereceden kinetik modele kıyasla deneysel denge kapasitesini ($q_{e,Den}$) daha iyi tahmin etmektedir. Deneysel adsorpsiyon kapasiteleri 7.42 mg/g, 5.52 mg/g, 6.87 ve 5.66 mg/g iken aktif karbonların ikinci derece modele göre hesaplanan kapasiteleri 7.35 mg/g, 6.40 mg/g, 6.82 mg/g ve 5.55 mg/g'dır.



Şekil 3.10. 1. Derece kinetik test sonuçları

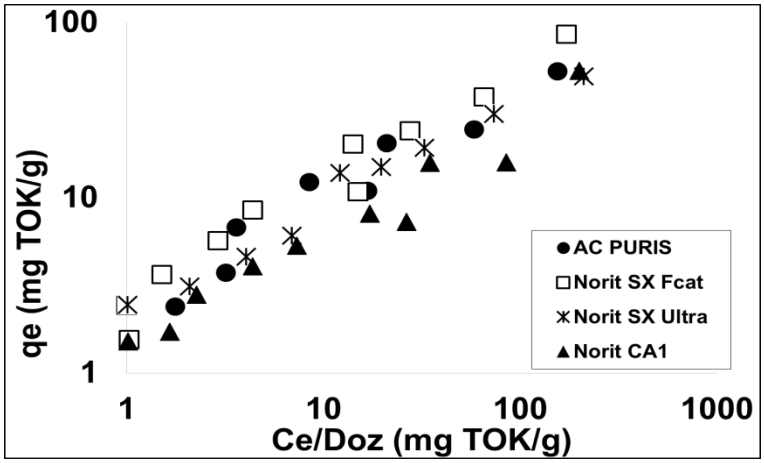


Şekil 3.11. 2. derece kinetik test sonuçları

Yapılan analizler 24. saatten itibaren denge fazına gelmektedir. Bu durumda, aktif karbonlar 24. saat ile 72. saat arasında dengeye ulaştığı için, izoterm deneyleri 72 saatlik süre baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Kinetik testlerde su numunelerine 500 µg/L konsantrasyonunda asetoklor eklenmiş, 4 farklı aktif karbon için ilk saatten itibaren %100 verimle giderim gözlenmiştir.

3.2.2.İzoterm Testleri

İzoterm testler gerçek su numunesi kullanılarak aktif karbonların kapasitelerinin belirlenebilmesi için gerçekleştirilmiştir. Deneyler uygulanarak bu numunelerin organik madde ve pestisit giderimi için farklı aktif karbonlarda giderimleri değerlendirilerek kapasite belirlenmiştir. Aktif karbonların organik madde ve pestisit kapasitelerinin belirlenebilmesi için çoklu dozlama sistemi (0, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 ve 1000 mg/L) uygulanmıştır. Aynı işlemlerin hepsi farklı aktif karbonlara (Norit SX F Cat, AC Puriss, Norit SX Ultra, Norit CA1,) uygulanmıştır. Farklı aktif karbonlarla yapılan organik madde giderimi Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Aktif karbonların organik madde giderimi

İzoterm test sonuçları, denge kapasitesi ve aktif karbon dozu ile normalize edilmiş sulu faz konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eden modifiye Freundlich izotermine en iyi şekilde uymuştur. Modifiye edilmiş Freundlich denkleminde (Denklem 16), K_F, heterojen sistemler için Freundlich kapasite parametresidir ve n, adsorban üzerindeki enerji bölgelerinin dağılımını ve adsorpsiyon itici kuvvetlerin büyüklüğünü gösteren katsayıdır:

$$q_e = K_F \left(\frac{C_e}{M}\right)^{1/n} \tag{16}$$

Asetoklor için izoterm testlerinden elde edilen q_e, K_F, n, R^2 ve değerleri Tablo 3.10'da gösterilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi AC Puriss aktif karbon (102.5 mg/g), en düşük adsorpsiyon kapasite ise Norit CA1 adsorbanı (52.7 mg/g) ile elde edilmiştir. Burada 'n' değerinin 1'den büyük olarak bulunması adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou ve Li, 2002; Naz, 2009).

Tablo 3.10. Aktif karbonlar tarafından TOK adsorpsiyonu için modifiye edilmiş Freundlich izoterm parametreleri

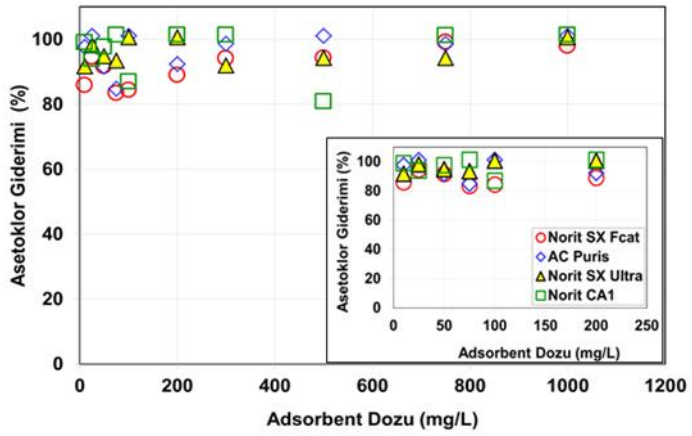
Aktif Karbon	**$q_{e,exp}$ (mg/g)**	**K_F (L/g)**	**n**	**R^2**
Norit SX F Cat	85.6	2.62	1.50	0.98
AC Puriss	102.5	2.68	1.37	0.98
Norit SX Ultra	69.2	1.89	1.48	0.99
Norit CA1	52.7	1.45	1.63	0.95

Norit CA1 negatif yüklü olduğu için giderim kapasitesi en düşük olarak gözlemlenmiştir. Modifiye olmuş aktif karbonlara göre (Norit SX Ultra, Norit CA1)

işlem görmemiş AC Puriss en iyi kapasiteyi göstermiştir. Bu durum kinetik testlerinde organik madde giderimi için yeterli miktarda aktif karbon dozunun sağlanmadığı göstermiştir. İzoterm testlerde ise yeterli miktarda aktif karbon dozuyla en iyi kapasite bulunmuştur. İzoterm testlerine ait tüm veriler Tablo 3.11, Tablo 3.12, Tablo 3.13, ve Tablo 3.14'te verilmiştir. Pestisit giderim verimleri, ham hali ve t zamanlarındaki pestisit konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanmıştır (Denklem 17):

$$\%\ Giderim = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \qquad (17)$$

Dört aktif karbonun asetoklor giderme performansları Şekil 3.13'te verilmiştir. AC Puriss ve Norit CA1'in asetoklor giderme performansları, düşük adsorban konsantrasyonlarında bile >95 olmuştur (Şekil 3.13). Norit SX F Cat'in uzaklaştırma performansları, 10 mg/L'den 1000 mg/L'ye kadar olan adsorban dozu için %85-99 arasındadır. Benzer şekilde Norit SX Ultra, asetokloru %91-99 verimle gidermiştir.



Şekil 3.13. Aktif karbonların asetoklor giderme performansları

Tablo 3.11. Norit SX F Cat izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	Asetoklor (µg/L)	TOK (mg/L)	%TOK Giderimi	C_e/Doz (mg/gr adsorbent)	Log C_e/Doz	Kapasite qe (mg TOK/gr adsorbent)	Log(C_e)	log q_e (mg TOK/gr)	C_e/Q_e	Frendlich q_e	Ort. UV_{254}	$SUVA_{254}$
0	500.00	2.58									0.018	0.70
10	69.57	1.72	33.20	172.17	2.24	85.58	0.24	1.93	0.02	84.31	0.021	1.22
25	26.54	1.64	36.43	65.54	1.82	37.56	0.21	1.57	0.04	43.06	0.010	0.61
50	41.03	1.38	46.51	27.57	1.44	23.98	0.14	1.38	0.06	23.57	0.010	0.73
75	81.73	1.06	58.85	14.14	1.15	20.22	0.03	1.31	0.05	14.81	0.009	0.85
100	77.45	1.50	41.85	14.99	1.18	10.79	0.18	1.03	0.14	15.42	0.011	0.73
200	54.26	0.88	65.92	4.39	0.64	8.49	-0.06	0.93	0.10	6.57	0.002	0.23
300	28.71	0.88	65.95	2.93	0.47	5.67	-0.06	0.75	0.15	4.95	0.003	0.34
500	27.92	0.76	70.70	1.51	0.18	3.64	-0.12	0.56	0.21	3.12	0.007	0.93
750	3.78	0.75	70.90	1.00	0.00	2.44	-0.12	0.39	0.31	2.34	0.004	0.53
1000	10.37	1.03	60.04	1.03	0.01	1.55	0.01	0.19	0.67	2.39	0.006	0.58

Tablo 3.12. AC Puriss izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	Asetoklor (µg/L)	TOK (mg/L)	%TOK Giderimi	C_e/Doz (mg/gr adsorbent)	Log C_e/Doz	Kapasite qe (mg TOK/gr adsorbent)	Log(C_e)	log q_e (mg TOK/gr)	C_e/Q_e	Frendlich q_e	Ort. UV_{254}	$SUVA_{254}$
0	500.00	2.08									0.022	1.06
10	13.69	1.55	25.31	154.98	2.19	52.52	0.19	1.72	0.03	57.88	0.011	0.71
25	0	1.46	29.44	58.57	1.77	24.43	0.17	1.39	0.06	30.28	0.009	0.61
50	49.94	1.05	49.30	21.04	1.32	20.46	0.02	1.31	0.05	15.31	0.007	0.67
75	90.40	1.25	39.54	16.73	1.22	10.94	0.10	1.04	0.11	13.14	0.006	0.48
100	0	0.85	58.99	8.51	0.93	12.24	-0.07	1.09	0.07	8.38	0.006	0.71
200	45.63	0.72	65.08	3.62	0.56	6.75	-0.14	0.83	0.11	4.75	0.002	0.28
300	7.97	0.96	53.80	3.20	0.50	3.72	-0.02	0.57	0.26	4.36	0.001	0.10
500	0	0.88	57.40	1.77	0.25	2.38	-0.05	0.38	0.37	2.94	0.000	0.00
750	8.11	0.72	65.23	0.96	-0.02	1.80	-0.14	0.26	0.40	1.96	-0.002	-0.28
1000	0	0.66	68.29	0.66	-0.18	1.42	-0.18	0.15	0.46	1.52	0.000	0.00

Tablo 3.13. Norit SX Ultra izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	Asetoklor (µg/L)	TOK (mg/L)	%TOK Giderimi	C_e/Doz (mg/gr adsorbent)	Log C_e/Doz	Kapasite qe (mg TOK/gr adsorbent)	Log(C_e)	log q_e (mg TOK/gr)	C_e/Q_e	Frendlich q_e	Ort. UV_{254}	$SUVA_{254}$
0	500.00	2.60									0.019	0.73
10	56.94	2.11	18.94	210.64	2.32	49.23	0.32	1.69	0.04	57.42	0.018	0.85
25	12.19	1.85	28.94	73.86	1.87	30.09	0.27	1.48	0.06	30.17	0.011	0.60
50	35.28	1.64	37.01	32.74	1.52	19.24	0.21	1.28	0.09	18.31	0.006	0.37
75	45.26	1.48	43.20	19.68	1.29	14.97	0.17	1.18	0.10	13.39	0.008	0.54
100	0.00	1.22	53.20	12.16	1.08	13.83	0.08	1.14	0.09	9.97	0.003	0.25
200	0.00	1.39	46.62	6.94	0.84	6.06	0.14	0.78	0.23	7.06	0.006	0.43
300	54.90	1.22	53.05	4.07	0.61	4.60	0.09	0.66	0.27	5.09	0.002	0.16
500	39.52	1.04	59.79	2.09	0.32	3.11	0.02	0.49	0.34	3.38	0.004	0.38
750	39.59	0.76	70.70	1.02	0.01	2.45	-0.12	0.39	0.31	2.17	0.002	0.26
1000	0.00	0.85	67.13	0.85	-0.07	1.74	-0.07	0.24	0.49	1.95	0.005	0.59

Tablo 3.14. Norit CA1 izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	Asetoklor (µg/L)	TOK (mg/L)	%TOK Giderimi	C_e/Doz (mg/gr adsorbent)	Log C_e/Doz	Kapasite qe (mg TOK/gr adsorbent)	Log(C_e)	log q_e (mg TOK/gr)	C_e/Q_e	Frendlich q_e	Ort. UV_{254}	$SUVA_{254}$
0	500.00	2.53									0.022	0.87
10	5.00	2.00	20.81	200.44	2.30	52.68	0.30	1.72	0.04	37.50	0.026	1.30
25	3.83	2.13	15.70	85.36	1.93	15.89	0.33	1.20	0.13	22.21	0.096	4.50
50	11.70	1.74	31.08	34.89	1.54	15.73	0.24	1.20	0.11	12.83	0.197	11.29
75	0.00	1.99	21.50	26.49	1.42	7.25	0.30	0.86	0.27	10.84	0.160	8.05
100	65.69	1.72	31.89	1724	1.24	8.07	0.24	0.91	0.21	8.33	0.120	6.96
200	0.00	1.47	41.87	7.36	0.87	5.30	0.17	0.72	0.28	4.94	0.150	10.20
300	0.00	1.32	48.02	4.39	0.64	4.05	0.12	0.61	0.32	3.60	0.105	7.98
500	96.75	1.14	55.06	2.28	0.36	2.79	0.06	0.45	0.41	2.40	0.060	5.27
750	0.00	1.25	50.78	1.66	0.22	1.71	0.10	0.23	0.73	1.98	0.055	4.41
1000	0.00	1.02	59.77	1.02	0.01	1.51	0.01	0.18	0.67	1.47	0.075	7.37

4. BÖLÜM

SONUÇ- TARTIŞMA VE ÖNERİLER

4.1. Sonuç

Bu tez çalışmasının amacı asetoklorun su ortamlarındaki zararlı etkilerinin en aza indirilmesi için adsorpsiyon prosesi ile gideriminin incelenmesidir. Çalışmada, asetoklorun dört farklı aktif karbon adsorpsiyonu araştırılmıştır. Tez çalışmasının amacına ulaşılabilmesi için deneysel çalışmalar 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Tezin ilk aşamasında Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak HPLC cihazında asetoklor analizi için analiz metodu geliştirilmiştir. Bu analiz metodunda en iyi performans 1.00 mL/dk akış hızı, 40 °C sıcaklık, mobil faz oranları (asetonitril/safsu, v/v) 70/30 oranında bulunmuştur. Ayrıca analiz için 210 nm dalga boyu, 20 dakika analiz süresi ve 200 bar basınç seçilmiştir. Belirlenen optimum parametreler ile DLLME ekstraksiyon yöntemi için dört farklı parametre değerlendirilmiştir. Bu parametreler; ekstraksiyon solvent türü, dispersif solvent türü, ekstraksiyon solvent hacmi ve dispersif solvent hacmi şeklindedir. Bu analiz yönteminde belirlenen optimum parametreler sırasıyla 1,2-Dikloroetan, asetonitril, 400 µL ve 1.0 mL'dir.

Yapılan analizler sonucu bulunan yöntemlerin performans özelliklerini, belirlenen ve gerekli koşullarda sağladığını göstermek için metot doğrulama analizleri yapılmıştır. İlk olarak HPLC cihazında asetoklor analizi için LOD ve LOQ değerleri tespit edilmiştir. LOD ve LOQ değerleri doğrudan enjeksiyon metodu ile sırasıyla 52.20 ve 158.19 µg/L bulunmuştur. Ekstraksiyon sonrası enjeksiyon metodunda ise LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.89 ve 2.71 µg/L şeklindedir. Geri kazanım deneylerinde 10, 20 ve 50 µg/L konsantrasyona sahip standartlar için sırasıyla %90.25, %99.17 ve % 82.59'luk geri kazanım oranları elde edilmiştir. Son olarak tekrarlanabilirlik analizleri

gerçekleştirilmiştir. Doğrudan enjeksiyon metodu ile 100, 200 ve 600 µg/L'lik standart için gün içi elde edilen %RSD değerleri sırasıyla 0.748 0.885, 0.074 ve günler arası %RSD değerleri 1.280, 1.203, 0.287 olarak bulunmuştur. DLLME yöntemi ile ekstraksiyon sonrası enjeksiyon ile 100, 200 ve 600 µg/L'lik standart için gün içi elde edilen %RSD değerleri sırasıyla 0.090, 0.101, 0.117 ve günler arası %RSD değerleri 1.216, 1.063, 0.301 olarak bulunmuştur.

Tezin ikinci aşamasında adsorpsiyon hızının belirlenmesi için kinetik testler gerçekleştirilmiştir. Kinetik testlerde 4 farklı aktif karbon ile adsorpsiyon mekanizması ile belirlenmiştir. Aktif karbonlar tarafından organik maddenin ve asetoklorun adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik model tarafından hesaplanan denge kapasitesi ($qe,_{Hes}$), yalancı birinci dereceden kinetik modele kıyasla deneysel denge kapasitesini ($qe,_{Den}$) daha iyi temsil etmiştir. Bu aşamada organik maddelerin ve asetoklorun giderimi 4 farklı aktif karbon için denge fazına 24 saatin sonrasında gelmektedir. Bu durumda, aktif karbonlar 24. saat ile 72. saat arasında dengeye ulaştığı için, izoterm deneyleri 72 saatlik süre baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kinetik testlerde asetoklor konsantrayonu 500 µg/L olarak belirlenmiştir ve bu konsantrasyon 2. saatten itibaren %100 verimle giderilmiştir.

Tezin üçüncü aşamasında ise aktif karbon kapasitesinin belirlenmesi için izoterm testleri gerçekleştirilmiştir. İzoterm testler ile 4 farklı aktif karbonun kapasitesi belirlenmiştir. Burada amaç, ikinci aşamada kinetik testlerde belirlenen optimum temas süresinde en iyi giderimi yapan aktif karbon kapasitesinin belirlenmesidir. Modifiye Freundlich izoterm modeline göre aktif karbonların kapasiteleri içinde en yüksek AC Puriss aktif karbonu (102.5 mg/g) ve en düşük adsorpsiyon kapasite ise Norit CA1 (52.7 mg/g) ile elde edilmiştir. AC Puriss ve Norit CA1'in asetoklor giderme performansları, düşük adsorban konsantrasyonlarında bile >95 olmuştur. Norit SX F Cat'in uzaklaştırma performansları, 10 mg/L'den 1000 mg/L'ye kadar olan adsorban dozu için %85-99 arasında gerçekleşmiştir. Benzer şekilde Norit SX Ultra, asetokloru %91-99 verimle gidermiştir.

4.2. Tartışma ve Öneri

Çalışmanın ilk aşamasında Taguchi deney tasarımı ile HPLC cihazı için optimum analiz parametreleri ve DLLME için optimum analiz parametreleri belirlenmiştir. Bu parametrelerin belirlenmesinde literatürde yer alan bazı çalışmalar etkili olmuştur (Ping vd., 2011; Xu vd., 2019; Bodur vd., 2020). Bu parametrelerle birlikte asetoklor analizi için dalga boyu ve enjeksiyon miktarlarının belirlenmesinde de benzer çalışmalar dikkate alınmıştır (Fan vd., 2014). HPLC cihazında analiz yapılırken parametrelerin değişkenliği önemli bir yere sahiptir. Örneğin asetoklor analizinde analiz süresi 20 dakika seçilmiştir. Bunun nedeni ise kolonun bir sonraki analiz için gerekli olan yıkamayı gerçekleştirmesidir. Ayrıca DLLME yönteminde seçilen parametreler için en önemli faktör ise solventlerin birbirleri ile heterojen bir şekilde karışmasıdır. Bu sayede çözelti içinde bir faz ayrımı oluşmaktadır. Ayrıca ekstraksiyon için numune hacminin azaltılması, numune hazırlama sırasında organik solvent tüketimini azaltmanın etkili bir yolu olabilmektedir (Wan ve Wong, 1996). Asetoklor ile yapılan analizlerde en hassas nokta hazırlanan çözeltinin iyi bir şekilde çalkalanmasıdır. Bunun için büyük hacimlerde hazırlanan numunelerin vortex cihazı yerine çalkalayıcı ile çalkalanması daha iyi sonuçlar alınmasını sağlayacaktır.

Taguchi deney tasarım yöntemi ile geliştirilen asetoklor analiz yöntemi iyi doğrusallık, yüksek hassasiyet, tatmin edici geri kazanım ve iyi kesinlik ile analitik performansta iyi bir yöntem olduğunu göstermiştir. Ayrıca yöntemin hızlı, kolay, etkili, yüksek verimli ve az miktarda reaktif tüketildiğinde çevre dostu olması gibi avantajları vardır. Bu çalışmada iki farklı konsantrasyonda kalibrasyon eğrileri hazırlanarak LOD ve LOQ değerleri bulunmuştur. Doğrudan enjeksiyon için hazırlanan standartlar (5-100 µg/L) ve ardından ekstraksiyon sonrası enjeksiyon için hazırlanan standartlar (0.1-1.0 µg/L) ile belirlenen LOD ve LOQ değerleri asetoklorun belirlenmesi için yeterli olmuştur. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.89-52.20 µg/L ve 2.71-158.19 µg/L arasında değişmektedir. Yapılan farklı bir çalışmada asetoklor ile yakın özellikler gösteren pestisitler için yaklaşık sonuçlar bulunmuştur (Rizzetti vd., 2016; Zhu vd., 2019). Yöntemin doğruluğunu belirlemek amacıyla yapılan çalışmada geri kazanım oranı 10, 20 ve 50 µg/L konsantrasyona sahip numunelerde sırasıyla %90.25, %99.17, %82.59 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler geri kazanım analizleri için (%70-120) doğrulama

kriterleri ve kesinlik (≤%20) içerisine girmiştir (Bordin vd., 2017; Zhu vd., 2019). Tekrarlanabilirlik analizleri doğrudan enjeksiyon metodunda 0.074-1.280 ve ekstraksiyon sonrası enjeksiyon metodunda ise 0.301-1.216 değer aralığında bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında analizin hassasiyetinin iyi olduğu ve doğrulanabilirliği sonucuna varılmıştır (Franeta vd., 2002).

Wołowicz ve Hubicki (2011) birinci derece modelin ikinci derece modelden daha iyi olduğu çok nadir durumlar olduğunu belirtmişlerdir. Gupta vd. (2006) gübre ve çelik endüstrisi atıklarını adsorban olarak kullanarak pestisit giderimini incelemişler ve en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir denge modeline en uygun olduğunu gözlemlemişlerdir. Salman ve Hameed (2010) ticari granüler aktif karbon kullanarak adsorpsiyon dengesi ve kinetiğini, başlangıç konsantrasyonuna göre kesikli bir sistemde incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda, verilerin Langmuir denge modeline iyi uyduğunu ve yalancı ikinci derece kinetiğe uyduğunu belirtmişlerdir. Salman vd. (2011), muz sapından potasyum hidroksit (KOH) ve karbondioksit (CO_2) aktivasyonu ile aktif karbon hazırlamıştır ve pestisit uzaklaştırma özelliğini araştırmışlardır. Adsorpsiyon kinetik verileri, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller kullanılarak analiz edilmiştir. Adsorpsiyon sonuçlarının Freundlich modeli tarafından daha iyi tanımlandığını ve yalancı ikinci dereceden modelle daha iyi temsil edildiği belirtilmiştir. Ioannidou vd. (2010) tarımsal kalıntılardan fiziksel buhar aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların, bromopropilatın sudan uzaklaştırılması için test etmişlerdir. Deneysel verileri, yalancı ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine en iyi şekilde uymuştur. Wang vd. (2021) asetoklor giderimi için yapılan kinetik ve izoterm testlerini gerçekleştirmişledir. Yapılan çalışmada benzer özellikte aktif karbonların 24 saatte dengeye ulaştığı ve asetoklorun gideriminin %90'nın üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Gomis-Berenguer vd. (2020) hem yüzey sularında hem de yeraltı sularında sıklıkla tespit edilen metolaklor herbisitin adsorpsiyonunu incelemek için dört aktif karbon kullanarak yaptıkları çalışmada adsorpsiyon alımları, mikro gözenekliliğin varlığı ile birlikte mezo gözenekli yapının adsorpsiyon kapasitesinde belirleyici bir faktör olduğunu ortaya çıkarmışlardır. R-KC karbonu, yüksek BET alanı ve mikro/mezogözenekli ağ ile bağlantılı herbisitin daha yüksek adsorpsiyonunu sunmuştur. Sulu ortamın asitleştirilmesi, herbisit adsorpsiyonunun esas

olarak elektrostatik olmayan etkileşimler yoluyla meydana geldiğine işaret ederek adsorpsiyon kapasitelerinde değişiklik gözlemlenmemiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada, hızlı, ekonomik, tekrarlanabilirliği ve güvenilirliği yüksek, bir yöntem geliştirilmiş ve geliştirilen bu yöntem doğrulanmıştır. Yapılan çalışmada adsorpsiyonun asetoklor giderimi için başarılı bir yöntem olduğu belirlenmiş ve adsorpsiyon çalışmaları için alt yapı oluşturmuştur. Buradan elde edilen asetoklorun HPLC cihazında tespit edilebilirliği metodu ile yapılacak olan diğer çalışmalar bu metodu kullanılabilir. Ayrıca aktif karbonların ham halleriyle de kullanımlarının pestisit ve organik madde gideriminde oldukça iyi olduğu görülmüş. Gelecekte yapılacak olan çalışmalarda farklı yöntemler ile asetoklorun ve organik maddenin giderimi incelenip adsorpsiyon sonuçları ile karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

Akdoğan, M. 2015. Tütün Tarla Atığı ve Tütün Tarla Atığı Aktif Karbonlarının Atık Sulardan Boyar Madde ve Fenol Gideriminde Kullanılması. Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 163 s.

Akkurt, Ş., Oğuz, M., 2019. Atıksu arıtma tesislerinde mikro kirleticilerin arıtılabilirliği. **Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, **22**:58-77.

Aktar, M. W., Sengupta, D., Chowdhury, A., 2009. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, **2**:1.

Allen, S., Koumanova, B., 2005. Decolourisation of water/wastewater using adsorption. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40**:175-192.

Alsbaiee, A., Smith, B. J., Xiao, L., Ling,Y., Helbling, D.E., W. R., Dichtel, 2016. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β-cyclodextrin polymer. **Nature, 529**:190-194.

Altıkat, A., Turan, T., Torun, F. E., Bingül, Z., 2009. Türkiye'de pestisit kullanımı ve çevreye olan etkileri. **Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 40**:87-92.

An, W., Sang, C., Jensen, K. M., Sørensen, P.B., Zhang, B., Yang, M., 2021. Application of the health risk assessment of acetochlor in the development of water quality criteria. **Journal of Environmental Sciences**, **110**:48-54

Appa, R., Mhaisalkar, V. A., Naoghare, P. K., Lataye, D. H., 2019. Adsorption of an emerging contaminant (primidone) onto activated carbon: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and optimization studies. **Environmental Monitoring and Assessment, 191**:1-16.

Arslan, S., 2009. Bitkisel Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 91 s.

Arslan, S., Çiçekgil, Z., 2018. Türkiye'de Tarım İlacı Kullanım Durumu ve Kullanım Öngörüsü. **Tarım Ekonomisi Araştırmaları Dergisi, 4**:1-12.

Ates, H. C., Yılmaz, H., Demircan, V., Gul, M., Ozturk, E., Kart, M.Ç.O., 2017. How did post-2000 agricultural policy changes in Turkey affect farmers? A focus group evaluation. **Land Use Policy**, **69**:298-306 pp.

Authority, E. F. S., 2014. Conclusion on the peer review of the pesticide human health risk assessment of the active substance chlorpyrifos. **EFSA Journal**, **12**:3640.

Avcu, T. 2019. Aktif Karbon Eldesi :ve Atık Sulardan Antibiyotik Adsorpsiyonu. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Edirne, 79 s.

Aydın, M. H., 2015. Bitki fungal hastalıklarıyla biyolojik savaşta Trichoderma'lar. **Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi**, **2**:135-148.

Ayranci, E., Hoda, N, 2004. Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2, 4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. **Journal of Hazardous Materials, 112**:163-168.

Azak, S. H., 2012. Fenton ve Foto-Fenton Esaslı Proseslerle Organofosforlu Pestisitlerin Gideriminin Araştırılması. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa, 212 s.

Bajwa, W. I., Kogan, M., 2002. Compendium of IPM definitions (CID). **Integrated Plant Protection Center (IPPC), 998:** 1-19.

Balci, A. 2018. Astrazon Kırmızısı ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu. Kilis 7 Aralik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, 86 s.

Baldauf, G., 1993. Removal of pesticides in drinking water treatment entfernung von pestiziden bei der trinkwasseraufbereitung. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 21**:203-208.

Balta, S., 2021. Metilen Mavisinin Çinko Oksit Kaplı Montmorillonit ile Giderimi ve Bulanık Mantık ile Modellenmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 94 s.

Bansal, R. C., Goyal, M., 2005. Activated Carbon Adsorption (1st ed.). CRC Press, 520 pp.

Baran, E., 2012. Teklifi ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması. Kilis Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis, 123 s.

Berg, P., Hagmeyer, G., Gimbel, R., 1997. Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration. **Desalination, 113**:205-208.

Besha, A. T., Gebreyohannes, A. Y., Tufa, R. A., Bekele, D. N., Curcio, E., Giorno, L., 2017. Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and

membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering, 5**:2395-2414.

Beton, İ. 2011. Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonda CO_2 Adsorpsiyonunun İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,106 s.

Bhatt, P., Bhandari, G., Bilal, M., 2022. Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: recent tendencies and perspectives. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 10:107598.

Bishop, D., Stern, G., Fleischman, M., Marshall, L., 1968. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 7**:110-117.

Blus, L. J. 2002. Organochlorine Pesticides. Handbook of ecotoxicology. CRC Press, 337-364 pp.

Bodur, S., Borahan, T., Ates, N., Bakırdere, S., 2020. Sensitive determination of acetochlor, alachlor, metolachlor and fenthion utilizing mechanical shaking assisted dispersive liquid–liquid microextraction prior to gas chromatography–mass spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 105**:460-467.

Bordin, A. B., Minetto, L., Nascimento Filho, I., Beal, L. L., Moura, S:, 2017. Determination of pesticide residues in whole wheat flour using modified QuEChERS and LC–MS/MS. **Food Analytical Methods, 10**:1-9.

Boussahel, R., Bouland, S:, Moussaoui, K:, Montiel, A:, 2000. Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. **Desalination, 132**:205-209.

Breaux, E. J., 1986. Identification of the initial metabolites of acetochlor in corn and soybean seedlings. **Journal of Agricultural and Food Chemistry, 34**:884-888.

Canik, F., ve Yürekli Yüksel, N:, 2012. Gıda güvenliği ve pestisitler. **Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü TEPGE Bakış, 14**:1-4.

Carvalho, F. P., 2006. Agriculture, pesticides, food security and food safety. **Environmental Science & Policy, 9**:685-692.

Carvalho, F. P., 2017. Pesticides, environment, and food safety. **Food and Energy Security, 6**:48-60.

Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S. H., Show, P. L., 2021. A review on conventional and novel materials towards heavy

metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production,** 296:126589.

Chiou, M. S., Li, H. Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. **Journal of Hazardous Materials** , **93**:233-248.

Collins, G., Jameson, G., 1976. Experiments on the flotation of fine particles: the influence of particle size and charge. **Chemical Engineering Science, 31**:985-991.

Cooper, J., ve Dobson, H., 2007. The benefits of pesticides to mankind and the environment. **Crop Protection, 26**:1337-1348.

Cosgrove, S., Jefferson, B., Jarvis, P., 2019. Pesticide removal from drinking water sources by adsorption: a review. **Environmental Technology Reviews**, **8**:1-24.

Çeşmeli, Ç., 2011. Sentetik Kaynaklı Aktif Karbon ile Pestisit Giderimi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 82 s.

Dadaser-Celik, F., Azgin, S. T., Yildiz, Y. S., 2016. Optimization of solid content, carbon/nitrogen ratio and food/inoculum ratio for biogas production from food waste. **Waste Management & Research**, **34**:1241-1248.

Dara, S. K., 2019. The new integrated pest management paradigm for the modern age. **Journal of Integrated Pest Management, 10**:12.

Debayle, D., G. Dessalces, ve M. F. Grenier-Loustalot, 2008. Multi-residue analysis of traces of pesticides and antibiotics in honey by HPLC-MS-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry, 391**:1011-1020.

Demir, E., Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7**:70-79.

Denizli, A., Şener, G., Özgür, E., 2001. Pestisitler. **TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, 77**:34-37.

Doğan, F. N., ve M. E. Karpuzcu, 2019. Türkiye'de tarım kaynaklı pestisit kirliliğinin durumu ve alternatif kontrol tedbirlerinin incelenmesi. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 25**:734-747.

Duran-Jimenez, G., Hernandez-Montoya, V., Montes-Moran, M. A., Bonilla-Petriciolet, A.,. Rangel-Vazquez, N. A., 2014. Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. **Microporous and Mesoporous Materials, 199**:99-107.

Elmas, A. 2014. Çinkonun Perlit ve Kitosan Modifiye Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 95 s.

Erkut, E. 2015. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 140 s.

Ersoy, N., Yılmaz, S., Gümüş,E., 2017. The importance of good agricultural practices in EU membership process. **Mediterranean Agricultural Sciences, 30**:133-136.

Falås, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A., Joss, A., 2016. Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment. **Water Research, 95**:240-249.

Fan, X., Liu, X., Zhang, C., Xu, B., 2014. Analysis of 50% acetochlor and clomazone EC by HPLC. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 6**:168-171.

Farghali, R., Basiony, M., Gaber, S., Ibrahim, H., Elshehy, E., 2020. Adsorption of organochlorine pesticides on modified porous Al30/bentonite: Kinetic and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry, 13**:6730-6740.

Fishel, F. M., 2010. Pesticide formulations. **University of Florida Ifas Extension EDIS**, **2010**: 1-14

Flury, M., 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils—a review. **Journal of Environmental Quality, 25**:25-45.

Fomina, M., Gadd, G. M., 2014. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology, 160**:3-14.

Franeta, J., Agbaba, D., Eric, S., Pavkov, S., Aleksic, M., Vladimirov, S., 2002. HPLC assay of acetylsalicylic acid, paracetamol, caffeine and phenobarbital in tablets. **Il Farmaco, 57**:709-713.

Gicquel, L., Wolbert, D., Laplanche, A., 1997. Adsorption of Atrazine by Powdered Activated Carbon: Influence of Dissolved Organic and Mineral Matter of Natural Waters Adsorption de L'atrazine Par Charbon Actif en Poudre: Influence des Matieres Organiques et Minerales Dissoutes des Eaux Naturelles. **Environmental Technology, 18**:467-478.

Goodwin, L., Carra, I., Campo, P., Soares, A., 2017. Treatment options for reclaiming wastewater produced by the pesticide industry. **International Journal of Water and Wastewater Treatment, 4.1:** 1-17.

Gomis-Berenguer, A., Laidin, I., Renoncial, S., ve Cagnon, B., 2020. Study of enantioselective metolachlor adsorption by activated carbons. **RSC advances 10**:40321-40328.

Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos,N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. **Water Research, 111**:297-317.

Guerra-Rodríguez, S., Ribeiro, A. R. L., Ribeiro, R. S., Rodríguez, E., Silva, A. M., Rodríguez-Chueca, J., 2021. UV-A activation of peroxymonosulfate for the removal of micropollutants from secondary treated wastewater. **Science of The Total Environment, 770**:145299.

Gupta, V., 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal–a review. **Journal of Environmental Management, 90**:2313-2342.

Gupta, V. K., Ali, I., Saini, V. K., 2006. Adsorption of 2, 4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. **Journal of Colloid and Interface Science, 299**:556-563.

Güler, Ç., 1997. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52. **Basım. Ankara: TC Sağlık Bakanlığı, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü Yayını,** 9-10.

Güneş, S., 2016. Portakal (Citrus sinensis L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya 143 s.

Gürten, İ. I., 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özeliklerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 150 s.

Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 5**:212-223.

Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., Tang, M., 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal, 145**:496-504.

İlçi, A. 2017. Sulu Çözeltilerden Pestisitlerin Adsorpsiyonunda Zeytinyağı Fabrikası Katı Atığından (Pirina) Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılabilirliğinin

Araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 175 s.

Ioannidou, O. A., Zabaniotou, A. A., Stavropoulos, G. G., Islam, M. A., Albanis, T. A., 2010. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. **Chemosphere, 80**:1328-1336.

Iskender, N. A., Algur, O. F., Aksu, Y., Saral, A., 2017. Isolation, identification and characterization of biotechnologically important bacteria from microflora of Dryocosmus kuriphilus Yasumatsu (Hymenoptera: Cynipidae). **Biotechnology & Biotechnological Equipment, 31**:505-510.

Işık, H. A., 2012. Çeşitli Yöntemlerle Tarimsal Atiklardan Üretilen Aktif Karbonlarin Karakterizasyonu ve Kesikli Sistemde Boyar Madde Giderimine Uygulanmasi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 175 s.

Janniche, G. S., Mouvet, C., Albrechtsen, H. J., 2010. Acetochlor sorption and degradation in limestone subsurface and aquifers. **Pest Management Science, 66**:1287-1297.

Jin, S., Bluemling, B., Mol, A. P., 2015. Information, trust and pesticide overuse: Interactions between retailers and cotton farmers in China. **NJAS-Wageningen Journal of Life Sciences, 72**:23-32.

Katip, A., 2019. Bursa ili tarımsal pestisit kullanımının değerlendirilmesi. **Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8**:197-205.

Kavcı, E., 2021. Direct Red BWS tekstil boyası adsorpsiyonunun Taguchi L9 (34) ortogonal deney tasarımı ile araştırılması. **Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10**:358-363.

Koçer, O., 2013. Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 53 s.

Ku, Y., Lin, H. S., Wang, W., Ming Ma, C., 2007. Decomposition of phorate in aqueous solution by ozonation. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, **42**:143-149.

Kula, S. 2020. Modifiye edilmiş balık kılçığı kullanarak sulu çözeltiden kadmiyum giderimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 110 s.

Kurtz, D. A. 1990. Long Range Transport of Pesticides. Lewis Publishers, America, 423 pp.

Kutlar, İ., Ceylan, İ. C., 2008. Antalya İli merkez ilçesinde entegre mücadele yönteminin yayilmasi ve benimsenmesi. **Bahçe, 37**:25-33.

Küçükgül, E. Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. **Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6**:41-56.

Lambert, S., Graham, N., 1995. A comparative evaluation of the effectiveness of potable water filtration processes. **Aqua- Journal of Water Supply: Research and Technology, 44**:38-51.

Liu, S. Y., Chen, Y. P., Yu, H. P., Zhang, S. J., 2005. Kinetics and mechanisms of radiation-induced degradation of acetochlor. **Chemosphere, 59**:13-19.

Lofrano, G., Libralato, G., Meric, S., Vaiano, V., Sacco, O., Venditto, V., Guida, M., Carotenuto. M., 2020. Occurrence and potential risks of emerging contaminants in water. **Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants,** 1-25.

Lorenz, S., Dominic, A. R., Heinz, M., Süß, A, Stähler, M., Strassemeyer, J., 2022. Effect of buffer strips on pesticide risks in freshwaters. **Crop Protection, 154**:105891.

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment, 473**:619-641.

Mahmood, I., Imadi, S. R., Shazadi, K., Gul, A., Hakeem, K. R., 2016. Effects of pesticides on environment. **Plant, Soil And Microbes,** 253-269.

Mahugija, J. A., 2013. Status and distributions of pesticides buried at five sites in Arusha and Mbeya regions, Tanzania. **Pure and Applied Chemistry, 7** (12): 382-393.

Marsh, H., Reinoso, F. R., 2006. Activated Carbon. Elsevier, 525 pp.

Mezarcıöz, S., Oğulata, R. T., 2010. Optimization of bursting strength of single jersey fabrics with taguchi orthogonal design. **Textile and Apparel, 20**:320-328.

Mico, M. M., Chourdaki, S., Bacardit, J., Sans, C., 2010. Comparison between ozonation and photo-fenton processes for pesticide methomyl removal in advanced greenhouses. **Ozone: Science & Engineering, 32**:259-264.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., Pittman, C. U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent–a critical review. **Bioresource Technology, 160**:191-202.

Mojiri, A., Andasht Kazeroon, R., Gholami, A., 2019. Cross-linked magnetic chitosan/activated biochar for removal of emerging micropollutants from water: Optimization by the artificial neural network. **Water, 11**:551.

Mojiri, A., Zhou, J. L., Robinson, B., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., Farraji, H., Vakili, M., 2020. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere, 253**:126646.

Moralı, U., 2017. Ayçiçeği Küspesinden Karbon Moleküler Elek Eldesi ve Gaz Adsorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 133 s.

Murillo, R., Sarasa, J., Lanao, M., Ovelleiro, J.,2010. Degradation of chlorpyriphos in water by advanced oxidation processes. **Water Science and Technology: Water Supply, 10**:1-6.

Mustafaoğlu, D., 2011. Adsorpsiyon ve Biyosorpsiyon Yöntemiyle Fenol Giderimi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 90 s.

Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M. E.,Yel, E., 2017. Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater. **Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5**:133-143.

National Library of Medicine, N., 2022. Compound Summary Acetochlor. Web page: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/6550 (Data accessed: April 2022).

Naz, İ., 2009. Bazı Farmasetik Maddelerin Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorblanma Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 96 s.

Nevim, G., 2005. Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment. **Journal of Engineering and Natural Sciences, 2005**(2): 1-16.

Okuş, F., 2018. Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Myclobutanil Tarım İlacının Adsorpsiyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 104 s.

Oladipo, A. A., Gazi, M., Yilmaz, E., 2015. Single and binary adsorption of azo and anthraquinone dyes by chitosan-based hydrogel: selectivity factor and Box-Behnken process design. **Chemical Engineering Research and Design 104**, 264-279.

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J., 2011. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination a review. **Science of the Total Environment, 409**:4141-4166.

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

Öden, M. 2015. Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 195 s.

Özcan, S. 2003. Konya Atıksuyunda Organoklorlu Pestisitlerin (OCPs) Araştırılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 68 s.

Özmen, Y., Aygören, E:, Dursun, H:, Karaca, S., Kismir, A., Türkmen, Z., 2006. İSO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013). **Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu, Ankara**.

Özsoy, M. 2019. Adsorbsiyon Yönetemi ile Sulu Ortamlarada Cu (II) Ve Cr (III) İyonlarının Gideriminde Adsorban Olarak Midye (Mytilus Edulis) Kabuğu Kullanımının Araştırılması. Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik, 105 s.

Öztürk, M. 2014. Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya, 93 s.

Peker, B. 2020. Sultan Sazlığında Pestisit Kirliliğinin Tespiti. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 91 s.

Peña, A., Delgado-Moreno, L., Rodríguez-Liébana J. A., 2020. A review of the impact of wastewater on the fate of pesticides in soils: Effect of some soil and solution properties. **Science of the Total Environment**, **718**:134468.

Pimentel, D., Levitan, L., 1986. Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests. **Bioscience, 36**:86-91.

Ping, H., Pan, L., Shu, X., Lu, A., 2011. Multiresidue determination of thifensulfuron-methyl, atrazine and acetochlor in soybeans by high performance liquid chromatography. **Sensor Letters, 9**:1180-1183.

Popp, J., Pető, K., Nagy, J., 2013. Pesticide productivity and food security. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, **33**:243-255.

Pretty, J., Bharucha, Z. P., 2015. Integrated pest management for sustainable intensification of agriculture in Asia and Africa. **Insects**, **6**:152-182.

Rahman, S., Chima, C. D., 2018. Determinants of pesticide use in food crop production in Southeastern Nigeria. **Agriculture, 8**:35.

Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., Iqbal, H. M., 2019. Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International, 122**:52-66.

Razzak, S. A., Farooque, M. A., Alsheikh, Z., Alsheikhmohamad, L., Alkuroud, D., Alfayez, A., Hossain, S. Z., Hossain, M. M., 2022. A Comprehensive Review on Conventional and Biological-Driven Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater. **Environmental Advances**, 100168.

Resmi Gazate. (2018). Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik. Web page: https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/11/20181114-4.htm (Erişim tarihi: Mart 2021).

Rizzetti, T. M., Kemmerich, M., Martins, M. L., Prestes, O. D., Adaime, M. B., Zanella, R., 2016. Optimization of a QuEChERS based method by means of central composite design for pesticide multiresidue determination in orange juice by UHPLC–MS/MS. **Food Chemistry, 196**:25-33.

Robeck, G. G., Dostal, K. A., Cohen, J. M., Kreissl, J. F., 1965. Effectiveness of water treatment processes in pesticide removal. **Journal-American Water Works Association, 57**:181-199.

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal, 323**:361-380.

Sadon, F., Ibrahem, A. S., Ismail, K. N., 2012. An overview of rice husk applications and modification techniques in wastewater treatment. **Journal of Purity, Utility Reaction and Environment, 1**:338-364.

Sağır, M., 2016. Kadmiyumun Killer Üzerinde Adsorpsiyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 89 s.

Salman, J., Hameed, B., 2010. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination, 256**:129-135.

Salman, J., Njoku, V., Hameed, B., 2011. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal, 174**:41-48.

Sande, D., Mullen, J., Wetzstein, M., Houston, J., 2011. Environmental impacts from pesticide use: a case study of soil fumigation in Florida tomato production. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, **8**:4649-4661.

Sarıkaya, Y., 1993. Fizikokimya. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 633-659 s.

Schreinemachers, P., Chen, H. P., Nguyen, T. T. L., Buntong, B., Bouapao, L., Gautam, S., Le, N. T., Pinn, T., Vilaysone, P., Srinivasan, R., 2017. Too much to handle? Pesticide dependence of smallholder vegetable farmers in Southeast Asia. **Science of the Total Environment, 593**:470-477.

Serencam, H., Uçurum, M., 2019. Yeşil bayburt taşinin adsorban olarak kullanilabilirliğinin istatistiksel deney tasarimi ile incelenmesi. **Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8**:352-361.

Sharma, N., Singhvi, R., 2017. Effects of chemical fertilizers and pesticides on human health and environment: a review. **International Journal of Agriculture, Environment and Biotechnology**, **10**:675-680.

Sigma Aldrich, M. (2022). Acetochlor Properties. Web page:https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sial/33379 (Data accessed: April 2022).

Siti, N., Mohd, H., Md, L. K., Shamsul, I., 2013. Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: a review. **World Applied Sciences Journal**, **28**:1518-1530.

Smith, A. E., Secoy, D. M., 1975. Forerunners of pesticides in classical Greece and Rome. **Journal of Agricultural and Food Chemistry, 23**:1050-1055.

Soloneski, S., Larramendy, M., 2013. Weed and Pest Control: Conventional and New Challenges. Janeza Trdine, Rijeka, 181 pp.

Srivastava, V., Sharma, Y., Sillanpää, M., 2015. Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater. **Ceramics International, 41**:6702-6709.

Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M., 2007. Multicomponent adsorption study of metal ions onto bagasse fly ash using Taguchi's design of experimental methodology. **Industrial & Engineering Chemistry Research, 46**:5697-5706.

Stupak, N., 2017. Adaptation of Russian agriculture to climatic variability: The role of federal and provincial policies. **Environmental Science & Policy, 68**:10-19.

Sutherland, D. L., Ralph, P. J., 2019. Microalgal bioremediation of emerging contaminants-Opportunities and challenges. **Water Research, 164**:114921.

Şenol, Z. M., 2020. Kitosan-vermikülit kompoziti kullanılarak sulu çözeltiden etkin kurşun giderimi: denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. **Academic Platform Journal of Engineering and Science, 8**:15-21.

Şimşek, G., 2015. Fındık Çotanağından Sülfürik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 45 s.

T.C.Sağlık Bakanlığı. (2005). İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik. Web page:https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat?MevzuatNo=7510&MevzuatTur=7&MevzuatTertip=5#:~:text=Madde%201%20%E2%80%94%20Bu%20Y%C3%B6netmeli%C4%9Fin%20amac%C4%B1,ilgili%20usul%20ve%20esaslar%C4%B1%20d%C3%BCzenlemektir (Erişim tarihi: Mart 2021).

Taguchi, G., Konishi, S., 1987. Taguchi Methods, orthogonal arrays and linear graphs, tools for quality American supplier institute. **American Supplier Institute**, 8-35.

Tang, X., Zhu, B., Katou, H., 2012. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. **Journal of Environmental Sciences, 24**:351-361.

Tarım ve Orman Bakanlığı. (2019). Tarım İlacı (Pestisit) Kullanımı. Web page: https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/tarim-ilaci-pestisit-kullanimi-i-85834 (Erişim tarihi: Mart 2021).

Tarım ve OrmanBakanlığı. (2021). İthalat, İmalat ve Kullanımı Sonlandırılan Yasaklı ve Kısıtlı Bitki Koruma Ürünleri Teknik Madde Listesi. Web page:

https://www.tarimorman.gov.tr/Konular/Bitki-Sagligi-Hizmetleri/Bitki-Koruma-Urunleri-Ve-Makinalari/Bitki-Koruma-Urunleri (Erişim tarihi: Mart 2021).

Temel, Ö. D., 2019. Sulu Çözeltilerden Anyonik Boyarmaddelerin Polimer İçerikli Membranlarla Giderimi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 85 s.

Thacker, N., Vaidya, M., Sipani, M., Kalra, A.,1997. Removal technology for pesticide contaminants in potable water. **Journal of Environmental Science & Health Part B, 32**:483-496.

Tiryaki, O., Canhilal, R., Sümer, H., 2010. Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri. **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi**, **26**:154-169.

Toprak, F. 2010. Reaktif Red 198'in Fıstık Kabuğu ile Adsorpsiyonun da Optimum Deneysel Şartların Taguchi Metoduyla Belirlenmesi. Atatürk Üniversites, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 98 s.

Van der Bruggen, B., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D., Vandecasteele, C., 1998. Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. **Desalination, 117**:139-147.

Vela, N., Fenoll, J., Garrido, I., Pérez-Lucas, G., Flores, P., Hellín, P., Navarro, S., 2019. Reclamation of agro-wastewater polluted with pesticide residues using sunlight activated persulfate for agricultural reuse. **Science of the Total Environment, 660**:923-930.

Viñas, P., Bravo-Bravo, M., López-García, I., Pastor-Belda, M., Hernández-Córdoba, M., 2014. Pressurized liquid extraction and dispersive liquid–liquid microextraction for determination of tocopherols and tocotrienols in plant foods by liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry detection. **Talanta, 119**:98-104.

Wan, H., Wong, M., 1996. Minimization of solvent consumption in pesticide residue analysis. **Journal of Chromatography A, 754**:43-47.

Wang, Y., Lin, C., Liu, X., Ren, W., Huang, X., He, M., Ouyang, W., 2021. Efficient removal of acetochlor pesticide from water using magnetic activated carbon: Adsorption performance, mechanism, and regeneration exploration. **Science of The Total Environment, 778**:146353.

Wołowicz, A., Hubicki, Z., 2011. Comparison of strongly basic anion exchange resins applicability for the removal of palladium (II) ions from acidic solutions. **Chemical Engineering Journal, 171**:206-215.

Wu, P., Cao, B., Zhang, Y., Li, W., Wang, Y., Wu, Y., Li, N., 2019. The bio-mitigation of acetochlor in soil using Rhodopseudomonas capsulata in effluent after wastewater treatment. **Journal of Soils and Sediments, 19**:2927-2933.

Xu, C., Sun, X., Niu, L., Yang, W., Tu, W., Lu, L., Song, S., Liu, W., 2019. Enantioselective thyroid disruption in zebrafish embryo-larvae via exposure to environmental concentrations of the chloroacetamide herbicide acetochlor. **Science of the Total Environment, 653**:1140-1148.

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science, 209**:172-184.

Yang, R. T. 2003. Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, New Jersey, 403 pp.

Yaşar Eynur, S., 2016. XAD-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermlerinin İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 112 s.

Yeganeh, M. M., Kaghazchi, T., Soleimani, M., 2006. Effect of raw materials on properties of activated carbons. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology 29,** 1247-1251.

Yeh, R. Y. L., Hung, Y. T., Liu, R. H. L. Chiu, H. M., Thomas, A., 2002. Textile wastewater treatment with activated sludge and powdered activated carbon. **International Journal of Environmental Studies**, **59**:607-622.

Yilmaz, H., 2015. Farm level analysis of pesticide use in sweet cherry (Prunus avium L.) growing in West Mediterranean region of Turkey. **Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus, 143**:115-129.

Yücel, Ü., 2007. Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri. **Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü. Ankara,** Web page: http://www. dogainsanisbirligidernegi. org. tr/makaleler/pestisi tler. doc (Erişim tarihi: Mart 2021).

Zeb, S., Ali, N., Ali, Z., Bilal, M., Adalat, B., Hussain, S., Gul, S., Ali, F., Ahmad, R., Iqbal, H. M., 2020. Silica-based nanomaterials as designer adsorbents to mitigate emerging organic contaminants from water matrices. **Journal of Water Process Engineering, 38**:101675.

Zhang, Y., Pagilla, K., 2010. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**, **263**:36-44.

Zhu, B., Xu, X., Luo, J., Jin, S., Chen, W., Liu, Z., Tian, C., 2019. Simultaneous determination of 131 pesticides in tea by on-line GPC-GC–MS/MS using graphitized multi-walled carbon nanotubes as dispersive solid phase extraction sorbent. **Food Chemistry, 276**:202-208.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ezgi ALTIPARMAK
Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2022
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2020
Lise	Hacı Ahmet Arısoy Anadolu Lisesi, Kayseri	2014

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Altiparmak, E., Yilmaz, E., Dadaşer-Celik, F., Ates, N. 2022. Optimization of DLLME Extraction Parameters for Pesticides Analysis by High Performance Liquid Chromatography, 7th International Conference on Environmental Pollution, Treatment and Protection (ICEPTP'22), 10-12 April 2022, ss.1-4.

2. Yilmaz, E., Altiparmak, E., Dadaşer-Celik, F., Ates, N. 2022. Removal of Acetochlor and Metolachlor by Adsorption Process, 9th International Conference on Sustainable Solid Waste, 15-17 June 2022, 1-6.