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

PESTİSİTLERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN OPTİMİZASYONU

Hazırlayan
Emine YILMAZ

Danışman
Prof. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2022
KAYSERİ

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

PESTİSİTLERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN OPTİMİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Emine YILMAZ

Danışman
Prof. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK

Bu çalışma; Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından ÇAYDAG-118Y402 kodlu proje ile ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2021-11304 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.

Adı-Soyadı: Emine YILMAZ

İmza:

“Pestisitlerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin Optimizasyonu” adlı Yüksek Lisans, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan	Danışman
Emine YILMAZ	Prof. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK

ÖNSÖZ

Bütün çalışma süresi boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, yardımlarını, fedakârlığını ve rehberliğini sunarak akademik olarak ilerlememde beni geliştiren, cesaretlendiren ve kendime güvenimi artıran danışman hocam sayın Prof. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK hocama teşekkürü bir borç bilirim. Kendisinden aldığım ilhamlarla ve akademik ahlakla meslek hayatımda kendisinin prensiplerini de yaşatacağıma söz veriyorum.

Ayrıca yüksek lisans tez aşamasında tüm fikir ve bilgisiyle beni aydınlatan gerek eğitim gerek özel hayatta kattığı her türlü destek ve rehberliklerinden dolayı, laboratuvar çalışmam ve tez aşaması boyunca karşılaştığım tüm zorlukları aşmamda yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Nuray ATEŞ hocama teşekkür ederim.

Tez kapsamında deneysel çalışmalarımda laboratuvar bilgisini ve yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Şule Şehnaz KAPLAN BEKAROĞLU hocama deneyleri yapan emeğini ve ilgisini esirgemeyen Betül AYKUT ŞENEL'e içtenlikle teşekkür ederim

Ek olarak, bu tez aşamasında her anımda yanımda olan çalışma arkadaşım, can dostum Ezgi ALTIPARMAK'a sevgimi sunar, teşekkür ederim. Bu zorlu süreç içerisinde maddi ve manevi tüm fedakârlıklarını sunan, beni her zaman şanslı hissettiren ve iyi ki dediğim aileme canı gönülden teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından ÇAYDAG-118Y402 kodlu proje ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FYL-2021-11304 kodlu projeler ile desteklenmiştir. Maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve Erciyes Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Emine YILMAZ

Kayseri, Haziran 2022

PESTİSİTLERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN OPTİMİZASYONU

Emine YILMAZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2022

Danışman: Prof. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK

ÖZET

Bu tez çalışmasının amacı metolaklorun dört farklı aktif karbon kullanılarak gideriminin incelenmesi ve giderim verimini artıracak koşulların belirlenmesidir. Deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazında metolaklorun ölçümü için doğrudan enjeksiyon ve sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yollarıyla yöntemler geliştirilmiştir. Bu aşamada akış hızı, sıcaklık, mobil faz oranları, dalga boyu ve analiz süresi deneysel çalışmalarla optimize edilmiştir. İkinci aşamada modifiye ve modifiye olmayan aktif karbonlar kullanılarak pestisitlerin adsopsiyonla giderimi çalışılmış ve kinetik ve izoterm testleri uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda, Taguchi yöntemi kullanılarak deney tasarımı yapılmıştır, Doğrudan analizde belirlenen en uygun koşullar 20 dk, %80 asetonitril -%20 safsu, 1.20 ml/dk akış hızında, 200 bar basınç ve UV_{254} 230 nm dalga boyunda 50 °C'de 20 µL enjektör çekimi ile gerçekleştirilmiştir. Doğrudan analizde seçilen en uygun koşullar ile DLLME yöntemi ile metolaklor için solvent türü 1,2-dikloroetan, dispersif solvent türü metanol, solvent hacmi 300 µL, dispersif solvent hacmi 1.0 mL bulunmuştur. Kinetik testlerde giderim verimleri dikkate alınarak adsorpsiyon denge fazına ulaşma süresi 72 saat olarak belirlenmiştir ve yalancı ikinci derece kinetik modeli adsorpsiyon prosesine daha iyi uymuştur. Modifiye Freundlich izoterm modeline göre aktif karbonların kapasiteleri içinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi AC Puriss aktif karbon (106.7 mg/g), en düşük adsorpsiyon kapasite ise Norit CA1 adsorbanı (50.3 mg/g) ile elde edilmiştir. Test edilen aktif karbon adsorpsiyonunda metolaklor ile izoterm test sonucunda artan dozlarda aktif karbonlarla %90-99 arasında giderim verimi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metolaklor, Adsorpsiyon, HPLC, Aktif Karbon, Taguchi Yöntemi

OPTIMIZATION OF THE ADSORPTION METHOD FOR PESTICIDE REMOVAL

Emine YILMAZ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.Sc. Thesis, June 2022

Supervisor: Prof. Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK

ABSTRACT

The aim of this thesis is to examine the removal of metolachlor using four different activated carbons and to determine the conditions that will increase the removal efficiency. Experimental studies were carried out in two stages. In the first stage, methods were developed for the measurement of metolachlor in a High Performance Liquid Chromatography (HPLC) instrument by means of direct injection and liquid-liquid microextraction (DLLME). At this stage, the flow rate, temperature, mobil phase ratios, wavelength and analysis time were optimized by experimental studies. In the second stage, the removal of pesticides by adsorption using modified and unmodified activated carbons was studied and kinetic and isotherm tests were applied. In experimental studies, experimental design was made using the Taguchi method. The most suitable conditions determined in direct analysis were 20 minutes, 80% acetonitrile -20% pure water, 1.20 ml/min flow rate, 200 bar pressure and UV_{254} 230 nm wavelength at 50 °C. It was carried out with a μL injector draw. With the most suitable conditions selected in direct analysis, the solvent type 1,2-dichloroethane, dispersive solvent type methanol, solvent volume 300 μL, dispersive solvent volume 1.0 mL were found for metolachlor by DLLME method. Considering the removal efficiencies in the kinetic tests, the time to reach the adsorption equilibrium phase was determined as 72 hours, and the pseudo-second order kinetic model better suited the adsorption process. According to the modified Freundlich isotherm model, the highest adsorption capacity among the capacities of activated carbons was obtained with AC Puriss activated carbon (106.7 mg/g), and the lowest adsorption capacity was obtained with Norit CA1 adsorbent (50.3 mg/g). In the tested activated carbon adsorption, as a result of the isotherm test with metolachlor, a removal efficiency of 90-99% was achieved with activated carbon at increasing doses.

Keywords: Metolachlor, Adsorption, HPLC, Activated Carbon, Taguchi Method

İÇİNDEKİLER

PESTİSİTLERİN ADSORPSİYON YÖNTEMİ İLE GİDERİMİNİN OPTİMİZASYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ..... İİ
YÖNERGEYE UYGUNLUK ..... İİİ
KABUL VE ONAY SAYFASI ..... İV
ÖNSÖZ V
ÖZET ..... Vİ
ABSTRACT ..... Vİİ
İÇİNDEKİLER ..... Vİİİ
TABLOLAR LİSTESİ ..... Xİ
ŞEKİLLER LİSTESİ ..... Xİİ

GİRİŞ 1

1. BÖLÜM
GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Adsorpsiyon Prosesi Hakkında Genel Bilgiler 3
1.1.1. Adsorpsiyon Türleri 4
1.1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 6
1.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri 7
1.2. Pestisitler Hakkında Genel Bilgiler 9
1.2.1. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkisi 12
1.2.2. Pestisit Giderim Yöntemleri 13
1.2.3. Pestisitlerin Türkiye'deki Kullanım Durumu 16
1.3. Taguchi Deneysel Tasarım ve Optimizasyonu 17
1.4. Literatür Özeti 19
1.4.1. Pestisitlerin Adsorpsiyon ile Giderim Yöntemi Çalışmaları 19
1.4.2. Taguchi Yöntemi ile Optimum Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi ... 21
1.4.3. Metolaklor Giderim Yöntemleri 22

2. BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal 23
2.1.1. Su Kaynağı 23
2.1.2. Aktif Karbonlar 24
2.1.3. Pestisitler ve Kimyasallar 25
2.2. Analiz Yönteminin Geliştirilmesi 26
2.2.1. Taguchi Yöntemi ile Doğrudan Enjeksiyon Metodunun Optimizasyonu .. 28
2.2.2. Taguchi Yöntemi ile DLLME Ekstraksiyon Metodunun Optimizasyonu . 29
2.2.3. Metot Doğrululuk ve Hassasiyet Analizleri 32
2.3. Adsorpsiyon Testleri 33
2.3.1. Kinetik Testler 33
2.3.2. İzoterm Testleri 34
2.4. Analitik Yöntem 35
2.4.1. Metolaklor Analizi 35
2.4.2. Organik Madde Analizi 35
2.4.3. İletkenlik/pH Analizi 35
2.4.4. UV_{254} Absorbans Analizi 36

3. BÖLÜM
BULGULAR

3.1. Metolaklor Analizi için Metot Optimizasyonu 37
3.1.1. Doğrudan Enjeksiyon Metot Optimizasyonu 38
3.1.2. DLLME Ekstraksiyon Sonrası Metolaklor Analizinin Optimizasyonu 40
3.1.3. Metot Doğrulama Analizleri 43
3.2. Adsorpsiyon Testleri 45
3.2.1. Kinetik Testler 46
3.2.2. İzoterm Testler 48

4. BÖLÜM
SONUÇ VE TARTIŞMA

KAYNAKLAR 60
ÖZGEÇMİŞ..... 70

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon karşılaştırması 5
Tablo 1.2. Pesitisitlerin sınıflandırılması 11
Tablo 1.3. Mevcut pestisit arıtma teknolojilerinin teknik avantajları ve dezavantajları 15
Tablo 2.1. Konya İçme Suyu Arıtma Tesisinin (KOSKİ) filtrasyon çıkışından alınan su numunelerinin özellikleri 24
Tablo 2.2. Aktif karbon özellikleri 25
Tablo 2.3. Metolaklorun özellikleri 26
Tablo 2.4. Doğrudan enjeksiyon metodunun optimizasyonunda kullanılan deneysel parametreler ve ilgili seviyeler 29
Tablo 2.5. Ekstraksiyon parametre değerleri 31
Tablo 2.6. HPLC cihazı özellikleri 35
Tablo 3.1. Metolaklorun tespit edilebilirlik çalışmalarında kullanılan koşullar 37
Tablo 3.2. Metolaklorun deneysel parametrelerinin optimizasyonu ve R^2 değerleri 39
Tablo 3.3. Taguchi deneysel tasarım ile doğrudan enjeksiyon metodu için elde edilen en optimum parametreler 40
Tablo 3.4. DLLME yöntemi deneysel parametrelerin optimizasyonu ve R^2 değerleri ... 41
Tablo 3.5. DLLME ekstraksiyon solvent türü optimizasyon deneyinde kullanılan parametreler 42
Tablo 3.6. LOD ve LOQ sınır değerleri 44
Tablo 3.7. Geri kazanım verimi 45
Tablo 3.8. Tekrarlama analizi sonuçları 45
Tablo 3.9. Kinetik test sonuçları 46
Tablo 3.10. Aktif karbonlar tarafından TOK adsorpsiyonu için modifiye edilmiş Freundlich izoterm parametreleri 50
Tablo 3.11. Norit SX F Cat izoterm test sonuçları 51
Tablo 3.12. AC Puriss izoterm test sonuçları 52
Tablo 3.13. Norit SX Ultra izoterm test sonuçları 53
Tablo 3.14. Norit CA1 izoterm test sonuçları 54

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yıllar itibariyle toplam tarım ilacı kullanım miktarları 16
Şekil 1.2. 2017 yılı iller bazında bitki koruma ürünlerinin kullanımı 17
Şekil 2.1. DLLME yöntemi uygulamalı gösterimi..... 31
Şekil 2.2. Artan miktarlarda aktif karbon süzme işlemi sonrası PES filtre kağıtları 34
Şekil 3.1. Metolaklorun HPLC kromatogramı..... 38
Şekil 3.2. Metot oluşturma kalibrasyon eğrisi 38
Şekil 3.3. Taguchi yöntemi ile metolaklor analizinin optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerleri..... 39
Şekil 3.4. Doğrudan enjeksiyon metodu için taguchi ile elde edilen en optimum parametreler için kalibrasyon eğrisi..... 40
Şekil 3.5. Metolaklor analizinin DLLME optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerler..... 42
Şekil 3.6. Metolaklor analizinde elde edilen alanlar..... 42
Şekil 3.7. DLLME optimum değerler kalibrasyon eğrisi..... 43
Şekil 3.8. Doğrudan enjeksiyon metodunda LOD ve LOQ belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi 43
Şekil 3.9. Ekstraksiyon yöntemi sonrasında LOD ve LOQ belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi 44
Şekil 3.10. 1. derece kinetik sonuçları 47
Şekil 3.11. 2. derece kinetik sonuçları 48
Şekil 3.12. Farklı aktif karbonlardan organik madde giderimi 48
Şekil 3.13. Aktif karbonların metolaklor giderme performansları..... 50

GİRİŞ

Su insanlık, doğa ve tüm kâinatın vazgeçilmez unsurudur. İçerdiği mineral ve besi maddelerinden dolayı vücudun denge sistemini sağlayan bir yapı taşı görevi görmektedir. İnsanlar tarafından içme suyu amaçlı kullanım dışında, su, enerji, madencilik, sanayi, tarım, sağlık sektörlerinde kullanılmakta ve ekosistemlerin devamlılığının sağlanmasında önemli bir rol üstlenmektedir (Durumu vd., 2013).

Birleşmiş Milletler Çevre Programına göre dünyada 1400 milyon km^3 su bulunmaktadır. Dünyamızın 2/3'ü sularla kaplıdır ve yeryüzündeki suların %97.5'i okyanuslardaki tuzlu sulardan oluşmaktadır (MGM, 2022). Tatlı suyun kalan %2.5'lik kısmı ise buzullarda ve kutuplardaki çok derin jeolojik katmanlarda (Antarktika, Grönland) yer altı suyu olarak bulunur (MGM, 2022). Ulaşabildiğimiz temiz su kaynakları göller, rezervuarlar, nehirler ve akarsularda yer almakta ve bu miktar dünyadaki toplam tatlı su potansiyelinin %0.10'unu oluşturmaktadır (MGM, 2022). Tatlı suyun %69.5'i kutup buzunda veya donmuş toprak tabakasında bulunur. Tatlı suların %30.1'i yeraltı suları, kalan %0.4'ü ise yüzey ve atmosferik sulardır. Başka bir deyişle, kolayca erişilebilen ve kullanılabilen su oranı, toplam suyun %0.4'üdür. Öte yandan dünyada kullanılan suyun %85'i nüfusun %12'si tarafından tüketilmektedir (Ilgar, 2009; Marım, 2009; Durumu vd., 2013).

Su yaşamımızın her alanında önemli yere sahip olmasına ve çok az miktarda tatlı su ile yaşamımızı devam ettirebilmemize rağmen çok fazla suya sahipmişiz gibi suyu harcamaktayız. Pestisitler, çevrede kalıcılık, toksisite, kimyasal yapı ve kullanım gibi özelliklerine göre değerlendirilmektedir. Tarım alanlarında pestisitlerin uygulanması, mantar, yabani ot böcek ve diğer istenmeyen zararlıları kontrol ederek ürün kaybını azaltmak, ürün kalitesini iyileştirmek, verimi artırmak ve hasat sonrası ömrü uzatmak için üstün bir kontrol sistemi olmuştur (Al-Nasir vd., 2020; Bodur vd., 2020).

Uygulamadan sonra, pestisitler mahsullerin yüzeyinde kalabilir, topraktan yeraltı suyuna süzebilir veya akan sularla birlikte diğer su kütlelerine taşınabilir. Kirlenmiş su kütleleri, sucul yaşam ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olma eğilimindedir (Bodur vd., 2020; Yuan vd., 2020).

Tarımsal uygulamalarda kullanılan pestisitler yeraltı suları, yüzey suları, toprak ve havaya karışarak olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu tez çalışmasının temel konusu pestisitlerin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi ve giderim sürecinin optimizasyonudur. Bu çalışmanın amacı, dört farklı aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yoluyla sudan metolaklor giderimini araştırmak ve artan giderim verimi için en uygun koşulları belirlemektir. Bu amaçla iki aşamalı bir çalışma yapılmıştır. İlk aşamada, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazı için optimum parametreler belirlenmiştir. Belirlenen koşullar doğrudan analiz ve sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) şeklinde gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada deneysel çalışmalar kinetik ve izoterm testleri olarak devam etmiştir. Kinetik testlerde aktif karbon ile en uygun giderim süresi belirlenmiş ve izoterm testlerde belirlenen süre içerisinde artan dozlarda aktif karbonların giderim verimine etkisi belirlenmiştir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Adsorpsiyon Prosesi Hakkında Genel Bilgiler

Adsorpsiyon, iki faz arasındaki arayüzde meydana gelen ve geniş bir kullanım alanına sahip olan bir adezyon olayıdır. Adsorpsiyon, diğer bir deyişle tutunma, kimyasal bir yüzey olgusundan ziyade fiziksel bir yüzey olgusunu tanımlar (Jayaraj vd., 2016; Crini vd., 2018). Gaz ya da sıvı karışımlardan katı maddeleri uzaklaştırmak için katıları kullanan bir prosestir. Adsorplanan maddenin bulunduğu faz ile yüzeyinde adsorpsiyonun meydana geldiği faz, gaz-katı, sıvı-katı veya sıvı-sıvı tipindeki gerçekleşen fazlar olarak gruplandırılmaktadır (Gupta, 2009a).

Gaz veya sıvı partiküllerin bağlandığı katı yüzeye adsorban ve adsorplanan maddeye adsorbat denmektedir. Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır; moleküller yüzey tarafından yakalanır (Pelekani ve Snoeyink, 2000; Gupta, 2009b).

Adsorban olarak kullanılan katı malzemeler çok çeşitli kimyasal formlar ve farklı geometrik yüzey yapıları alabilir. Adsorbanlar kullanım alanına göre dört kategoride sınıflandırılabilir: (1) doğal malzemeler (talaş, odun, dolgu toprağı vb.); (2) aktif karbonlar, aktive alümina veya silika jel gibi yapılarını ve özelliklerini geliştirmek için işlenmiş doğal malzemeler; (3) polimerik reçineler, zeolitler veya alüminosilikatlar gibi üretilmiş malzemeler; (4) hurma çukurları, uçucu kül veya kırmızı çamur gibi tarımsal katı atıklar ve endüstriyel yan ürünler; ve kitosan, mantarlar veya bakteriyel biyokütle gibi biyosorbentler (Crini vd., 2018). Kapasitesi en yüksek olmasından dolayı en yaygın olarak kullanılan adsorban ise aktif karbondur. Çözeltilerde renk ve koku yapan bileşikleri tutması ve yakalaması için, ısı ve rutubet etkisine maruz bırakılan, çok ince toz

halinde, siyah renkli organik bir madde olan aktif karbon 1940'larda adsorpsiyonun piyasaya sürülmesinden bu yana, küçük partikül boyutu ve aktif, etkili olması nedeniyle iyi adsorpsiyon kapasitesine sahiptir (Ali ve Gupta, 2006). Aktif karbon bilinen en eski adsorbandır ve iki temel aktivasyon (fiziksel-kimyasal) yönteminden biri kullanılarak kömür, hindistancevizi kabukları, linyit, odun gibi maddelerden hazırlanmaktadır (Phan vd., 2006). Genel olarak fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyona kıyasla yüksek sıcaklık ve daha uzun aktivasyon süresi gerektirir, ancak kimyasal aktivasyonda aktif karbon, kimyasal madde kullanımı nedeniyle ön yıkamaya ihtiyaç duymaktadır.

1.1.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilir.

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorbanın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin bir sonucu olarak ortaya çıkan bir adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf bir van der Waals kuvveti etkindir ve süreç tersine çevrilebilir durumdadır (Allen vd., 2005; Yagub vd., 2014b). Bu durum, süreci çok daha hızlı hale getirir. Adsorpsiyon, yoğunlaşan enerjiden biraz daha fazla ısı yayar. Fiziksel adsorpsiyonda sıcaklık genellikle düşüktür ve nispeten düşük enerjili adsorpsiyon ile karakterize edilir. Bu kısım birden fazla adsorpsiyon katmanına sahiptir, bu nedenle yenilenmesi kolaydır. Fiziksel adsorpsiyon, hava-katı sisteminin gaz basıncının değiştirilmesinden veya sıvı-katı sisteminin çözünen konsantrasyonunun değiştirilmesinden etkilenebilir. Elektrostatik adsorpsiyon ve dispersiyon adsorpsiyonu olmak üzere iki tipe ayrılır (Dąbrowski, 2001b).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyonda iyonik ya da kovalent bağlar söz konusu olduğundan kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin yüzey üzerinde serbest hareketinden söz konusu değildir. Bu işlemde adsorbat yüzeyinde adsorplanan moleküller tarafından tekli bir tabaka oluşmaktadır. Adsorbat yüzeyinin tek tabaka halinde kaplanmasıyla adsorbentin kapasitesi dolmaktadır (Dąbrowski, 2001b). Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyon, yüksek sıcaklıklarda daha hızlı gerçekleşir ve adsorban ile adsorban arasında kimyasal bir bağ oluşturur.

Kemisorpsiyon enerjisi, fiziksel adsorpsiyon enerjisinden daha yüksektir ve kemisorpsiyonun ΔH değeri 10 ila 200 kcal/mol'dür. Bu nedenle, kemisorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Tablo 1.1'de kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonun karşılaştırması görülmektedir.

Tablo 1.1. Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon karşılaştırması (Gupta, 2009a; Yagub vd., 2014a)

Özellikleri	**Kimyasal Adsorpsiyon**	**Fiziksel Adsorpsiyon**
Kinetik	Çok yavaş	Hızlı ve sıcaklıktan bağımsız
Desorpsiyon	Zor	Kolay
Bağlanma enerjisi	100-1000 kJ / mol	10-100 kJ / mol
Moleküllerin bireyselliği	Yerlebir edilmiş	Korunmuş
Proses sıcaklığı	Adsorbatın kaynama sıcaklığından daha yüksek	Adsorbatın kaynama sıcaklığına kıyasla nispeten düşük
Formasyon Tipi	Tek tabaka oluşumu	Çok katmanlı ve tek katman oluşumu
Bağlama türleri	Kimyasal bağ	Van Der Waals
Mekanizma	Küçülen çekirdek	Difüzyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. Elektrostatik kuvvetlerden meydana gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz arasındaki temasta bir elektriksel potansiyel fark oluşur. Bu fark da ara yüzeyin bir tarafının pozitif iken diğer taraf negatif yükle yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Faz katı ve sıvı olarak ayrıldığında, birçok yapı çift katman oluşturabilir. Dispersiyon adsorpsiyonunda, çözeltideki iyonlar ile katının yüzeyi arasındaki yerçekimi kuvveti, su ile temas halinde birçok katıyı şarj ederek çift tabakanın spesifik yapısını belirler. Kohezyon kuvveti, adsorbanın moleküler yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma

derecesine bağlıdır ve tek katmanlı veya çift katmanlı bir adsorpsiyon modeli oluşturabilir (Dąbrowski, 2001b).

1.1.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon hızını birçok faktör etkiler. Adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için belirli koşulların sağlanması gerekir. Adsorbanın yüzeyinde tutulan parçalayıcı malzeme, önce kütleyi çevreleyen solvent membranından geçmelidir. Bu geçişe "film difüzyonu" denir. Adsorbanın yüzeyine ulaşan maddelerin gözeneklerin içine girmeleri için "gözenek difüzyonu" adı verilen bir geçiş daha geçirmeleri gerekir. Son işlem, bu iki adım yoluyla çözünenin adsorbana bağlanmasıdır. Adsorpsiyon verimini etkileyen faktörler arasında adsorban ile adsorban arasındaki etkileşim, adsorbanın yüzey alanı, adsorbanın adsorbana oranı, adsorbanın partikül boyutu, sıcaklık, pH ve karıştırma oranı sayılabilir (Oladipo vd., 2015).

pH: Ortamın pH'ı birçok nedenden dolayı adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetli bir şekilde adsorbe edildiğinden, diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH'ından etkilenir (Oladipo vd., 2015). Organik asitler düşük pH değerlerinde daha güçlü adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH değerlerinde daha iyi adsorbe olurlar. Diğer bir deyişle, anyonik boyalar asidik çözeltiler üzerinde iyi adsorbe edilir ve katyonik boyalar alkali çözeltiler üzerinde iyi adsorbe edilir (Salleh vd., 2011). Genel olarak adsorpsiyon hızı, maddenin nötr olduğu pH aralığında artar.

Sıcaklık: Adsorpsiyon genellikle bir termal yüzey reaksiyonu olarak gerçekleştirilir, sıcaklık artışıyla artar ve sıcaklığı düşürerek azalır. Öte yandan, adsorpsiyon süreci adsorpsiyonun adsorpsiyonunun büyüklüğünü arttırır (Salleh vd., 2011; Oladipo vd., 2015). Diğer taraftan adsorpsiyon miktarı artan sıcaklıkla artarsa, bu adsorpsiyon endotermiktir (Yagub vd., 2014a). Sıcaklık, adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini değiştirecektir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon yüzey işleme olduğundan, emme büyüklüğü spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Yüzey alanı büyük ve gözenekli bir yapıda ise adsorpsiyon artar.

Temas Yüzeyi Etkisi: Adsorbat ve adsorban arasındaki temas yüzeyi, van der Waals kuvvetleri, elektrostatik çekim ve partikül içi matrise hızlı gözenek difüzyonu gibi etkilerin oluşmasını etkileyebilir.

Adsorplanan madde ve çözücünün özellikleri: Çözünür bileşikler, çözücüler için güçlü bir afiniteye sahiptir. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için molekülün çözücüden ayrılabilmesi ve adsorbana bağlanabilmesi gerekir. Çözünen, çözücü sistemine ne kadar güçlü bağlanırsa, hidrofobikliği o kadar zayıf ve adsorpsiyonu o kadar düşük olur. İnorganik bileşikler, hidrofiliklikleri nedeniyle genellikle daha az adsorbe edilir ve hidrofobik maddeler tercihen adsorbe edilir. Bununla birlikte, bazı az çözünür bileşikler kolaylıkla adsorbe edilebilirken, pek çok az çözünür bileşik kolayca adsorbe edilemez.

Karıştırma hızı: Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya membran difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Karışım hızı düşükse, partiküllerin etrafındaki sıvı filmin kalınlığı artacak ve filmin difüzyonu hızı belirleyen faktör olacaktır. Yeterli karıştırma sağlandığında, membranın difüzyon hızı, hız sınırlayıcı faktör olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genel olarak, gözenek difüzyonu, yüksek oranda karıştırılmış kesikli sistemler için hızı belirleyen faktördür.

1.1.3. Adsorpsiyon İzotermleri

Deneysel olarak ölçülen verileri değerlendirmek için adsorpsiyon izotermler grafikleri oluşturulur. Bu grafikler, sabit bir sıcaklıkta ve pH'ta, adsorban üzerine adsorbe edilen madde miktarı ile çözelti üzerinde adsorbe edilmeyen maddenin konsantrasyonu arasındaki dengeyi gösterir. Bu izotermler, bilinen miktarlarda adsorban ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltilerin dengelenmesiyle elde edilebilir (Benjelloun vd., 2021).

Adsorpsiyon izotermi, adsorbatın adsorban ile nasıl etkileşime gireceğinin ve adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi verir. Yüzey fazı, tek katmanlı veya çok katmanlı olarak düşünülebilir (Dąbrowski, 2001a). Adsorpsiyon izotermini tanımlamak için birçok eşitlik kullanılmaktadır. Bu eşitlikler, tek parametreli (Henry’nin izotermleri), iki parametreli (Hill-Deboer Modeli, Fowler-Guggenheim Modeli, Langmuir İzotermi,

Freundlich İzotermi, Dubinin-Radushkevich İzotermi, Temkin İzotermi, Flory-Huggins İzotermi), üç parametreli (Redlich-Peterson İzotermi, Sips İzotermi, Koble-Carrigan İzotermi, Langmuir-Freundlich İzotermi), dört parametreli (Fritz-Schlunder İzotermi, Baudu İzotermi, Weber-Van Vliet İzotermi, Marczewski-Jaroniec İzotermi) ve beş parametreli (Fritz ve Schlunder İzotermi) olabilir (Tohar ve Yunus, 2020). Bu eşitlikler yardımıyla adsorbanın yüzey özellikleri ile adsorbe edilen adsorbanın yüzey özellikleri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlayabiliriz. Ayrıca bu yolla maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısısı belirlenebilir. İkinci yaklaşımın temeli olan termodinamik, çok sayıda adsorpsiyon izoterm modeli türetmek için bir çerçeve sağlayabilir ve üçüncü yaklaşım olarak potansiyel teori, genellikle karakteristik eğrinin oluşturulmasındaki ana fikri aktarır. İzoterm modellemede çok fazla yaklaşımda bulunmaktadır ve her bir yaklaşım parametrelerinin fiziksel yorumundaki farklılıklarını ortaya çıkarır (Tohar ve Yunus, 2020).

Birçok izoterm geliştirilmiş ama yaygın olarak Langmuir ve Freundlich kullanılmaktadır. Aşağıda bu izotermler hakkında detaylı bilgi verilmektedir.

Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli (Denklem 1), adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Aynı zamanda Langmuir, bütün aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve eşit ilgiye (afinite) sahip olduklarını da kabul eder (Langmuir, 1916; Chaturvedi ve Sahu, 2014) .

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{qm*KL} + \frac{Ce}{qm} \qquad (1)$$

Denklem 1'de, C_e, biyodizeldeki suyun denge konsantrasyonu (mg/L), q_e, dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), KL, Langmuir sabiti (L/mg) ve q_m, reçinenin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)'dir.

Ayrıca, Langmuir izoterminin önemli özelliklerini tanımlamak için, RL boyutsuz faktörü (Denklem 2) kullanılabilir. Eğer, RL>1 ise adsorpsiyon uygun değildir, RL=1 ise doğrusal, 0 < RL < 1 ise adsorpsiyon uygundur ya da RL=0 ise proses tersinmezdir.

$$RL = 1/1+(K_L C_o) \quad (2)$$

Denklem 2'de C_0, başlangıç kirletici konsantrasyonu (mg/L)'nu ifade etmektedir.

Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli (Denklem 3), adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu varsayar. Ayrıca, adsorplayıcı yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisi bakımından heterojen olduğunu kabul eder (Ayawei vd., 2017).

$$lnq_e = lnK_F + [1/n*(lnCe)] \quad (3)$$

Eşitlik 3'de, q_e denge zamanında emilen metal iyonu miktarıdır (mg/g), Ce, çözelti içindeki denge konsantrasyonudur (mg/L), Kf, adsorbanın kapasitesidir ve n, Freundlich için adsorpsiyon sabitinin yoğunluğudur.

Inq_e'nin lnC_e'ye karşı grafiği, sırasıyla kesişim ve eğimden K_f ve n'yi belirlemek için kullanılır (Hashemian vd., 2013). Burada, K_f ((mg/g) $(L/mg)^{1/n}$) ve n, sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunlukla ilgili Freundlich eşitlik sabitleridir. Prosesin tipi n parametresi ile belirlenir. n=1 ise, proses doğrusaldır, n>1 olduğunda kimyasal ve n<1 olduğunda fizikseldir.

1.2. Pestisitler Hakkında Genel Bilgiler

Genel olarak pestisit, böcekler, bitki patojenleri, yabani otlar, yumuşakçalar, kuşlar, memeliler dâhil olmak üzere zararlılara karşı uygulanan ve azaltma için kasıtlı olarak uygulanan kimyasal maddeler, biyolojik maddeler, antimikrobiyaller, dezenfektanlar veya cihazların çeşitli bir grubu veya karışımı olarak tanımlanır (Foo ve Hameed, 2010). Pestisitler, kemirgen öldürücüler, böcek öldürücüler, larvasitler, mitisitler, mollusitler, sinerjistler, fumigantlar, fungisitler, bitki büyüme düzenleyicileri ve sterilantlar gibi tarımda kapsamlı uygulamaları nedeniyle suyu kirletebilecek inorganik ve organik bileşikler grubudur. Kullanımlarından çok fayda sağlanmasına rağmen, toksisite,

kanserojenlik ve mutajenite gibi bazı istenmeyen yan etkileri vardır (Daneshvar vd., 2007).

Pestisitler, modern tarımın önemli bir bileşeni olup güvenli bir şekilde uygulanan pestisitlerin doğru kullanımı zararlıları ve hastalıkları azaltabilir ve yüksek kaliteli tarım ürünlerinin üretimini artırabilir (Chu vd., 2020). Tarımsal verimliliği artırmak için büyük çabalar harcanmış olmakla birlikte şu anda, daha önceki zamanlara kıyasla az emekle daha düşük bir ekili araziden daha fazla gıda üretilmektedir (van der Hoff ve van Zoonen, 1999).

Pestisit uygulamasına ilişkin erken kavram (kükürdü fümigant olarak kullanan), 2500 B.C. Sümer'de (Hassall, 1982; Foo ve Hameed, 2010) başlamış olsa da, pestisitlerin modern kimyasal çağı, 1939'da İsviçre'de Paul Müller tarafından diklorodifenil trikloroetanın (DDT) insektisidal potansiyelinin keşfi ve Almanya'da organofosforlu insektisitlerin geliştirilmesi ile başlamıştır (Casida, 2009; Foo ve Hameed, 2010). Birleşik Krallık'ta tanımlanmış ve eşzamanlı olarak organoklorlu insektisit klordan Almanya ve Amerika Birleşik Devletleri'nde tanıtılmıştır. 1960'ların sonlarına doğru, pestisit uygulamasının gücü, yeni organosentetik insektisitlerin kapsadığı başarısızlıklarla hem bilimsel literatüre hem de haşere kontrolüne iyi tanınmış ve yerleşmiştir. 1980'lerin başına kadar, pestisit teknolojilerinin dünya uluslararası örgütleri, ulusal hükümetler ve endüstriler arasında uygunsuz kullanımı, üretimi, ithalatı, ihracatı ve uygulaması hakkındaki tartışmalar, pestisitlerin uluslararası davranış ve kullanım kurallarının formülasyonunu yoğunlaştırmıştır ve bu sebeple Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yönetilmektedir (Kogan, 1998).

Zirai ilaçların yaygın kullanımı da dünya gıda üretiminin artmasında önemli rol oynamaktadır. Pestisitler, herhangi bir haşereyi önlemeye, yok etmeye, kovmaya veya hafifletmeye yönelik maddeler veya madde karışımlarıdır. Zararlılar böcekler, fareler ve diğer hayvanlar, istenmeyen bitkiler (yabani otlar), mantarlar veya bakteri ve virüsler gibi mikroorganizmalar olabilir. Sadece böcek öldürücülerden bahsedilse pestisit terimi aynı zamanda zararlıları kontrol etmek için kullanılan herbisitler, mantar öldürücüler ve çeşitli diğer maddeler için de geçerlidir. Çoğu ülkede, bitki düzenleyici, yaprak dökücü olarak kullanılması amaçlanan maddeler veya kurutucu aynı düzenleyici çerçeveye dâhildir.

Pestisitlerin kimyasal sınıflandırması, moleküler yapılarındaki fonksiyonel gruplara veya vebalar üzerindeki spesifik biyolojik aktivitelerine dayandırılabilir (Suri vd., 2009).

Günümüzde hala kullanılmakta olan, çeşitli fiziko-kimyasal özellikler ve çeşitli kimyasal sınıflara ait çok sayıda pestisit bulunmaktadır. Bir pestisitin fiziko-kimyasal özellikleri, onun topraktaki davranışını ve biyolojik aktivitesini yönetecektir. Pestisitin moleküler boyutu, iyonlaşabilirliği, suda çözünürlüğü, lipofilikliği, polarize olabilirliği ve uçuculuğu temelindeki özelliklerindendir, genel olarak bir veya iki özelliğin baskın bir etkisi vardır. Pestisitler birçok farklı şekilde sınıflandırılabilir: hedef zararlıya, kullanılan bileşiğin kimyasal yapısına veya ilgili sağlık tehlikesinin derecesi veya türüne göre (Tang vd., 2012). Tablo 1.2'de, pestisitlerin EPA, kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması yer almaktadır.

Tablo 1.2. Pesitisitlerin sınıflandırılması (Güler ve Çobanoğlu, 1997)

Pestisitleri İşlevlerine Göre	**Pestisitlerin Kimyasal Tiplerine Göre**	**Fiziksel Özelliklerine Göre**
1.Yaprak Dökücüler (Defoliants)	1.Organofosfatlar	1.Tarımsal Kullanım
2.Kurutucular (Dessicants)	2.N-M Etil Karbamatlar	2.Tarımsal Olmayan Kullanım
3.Dezenfektanlar (Mikroorganizmaları Etkisiz Hale Getirenler)	3.Klorlu Hidrokarbonlar	2.1.Kereste Koruma
4.Kaçırıcılar (Böcek ve Kuşları Kaçıranlar, Repellent)	4.Bisditiyokarbamatlar	Ayrıca;
5.Kısırlık Yapan Kimyasallar (Kemosterilantlar)	5.Organotinler	1.Halk Sağlığı
6.Büyüme Düzenleyiciler	6.Botanik Köklü Maddeler	2.Yapısal
7.Çekiciler (Pheromonlar)	7.Arsenikler	3.Endüstriyel
	8.Fenoksialifatik Asitler	4.Evsel
	9.Piretroidler	5.Bahçe Pestisitleri
	10.Fenol Türevleri	
	11.Mikrobiyaller	

1.2.1. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Sağlığına Etkisi

İnsanlar pestisitlere (toprak, su, hava ve gıda gibi çevresel ortamlarda bulunur) soluma, yutma ve deri teması gibi farklı maruz kalma yollarıyla maruz kalırlar (Rekha vd., 2006). Pestisitlere maruz kalma, akut ve kronik sağlık sorunlarına neden olur. Tarımsal yollarda kullanılan pestisitler çevreye salınır ve doğrudan veya dolaylı olarak insanlarla temas eder (Bhatnagar, 2001; Ahmad vd., 2010). Artan kanser insidansı, kronik böbrek hastalıkları, bağışıklık sisteminin baskılanması, erkeklerde ve kadınlarda kısırlık, endokrin bozukluklar, özellikle çocuklar arasında nörolojik ve davranışsal bozukluklar kronik pestisit zehirlenmesine bağlanmıştır. İnsan sağlığı tehlikeleri, maruziyet derecesine göre değişir. Pestisitlerin yanlış uygulanmasından kaynaklanan orta düzeyde insan sağlığı tehlikeleri arasında hafif baş ağrıları, grip, deri döküntüleri, bulanık görme ve diğer nörolojik bozukluklar yer alırken, nadir olmakla birlikte ciddi insan sağlığı tehlikeleri felç, körlük ve hatta ölümü içerir.

Kimyasal pestisitler, zararlıları ve hastalıkları kontrol ederek ve ayrıca insan sağlığı sektöründe böcek kaynaklı hastalıkları (sıtma, dang humması, ensefalit, filaryaz vb.) kontrol ederek tarımda artan verime büyük katkı sağlamıştır (Ahmet vd., 2010; Rekha vd., 2006). Hızla artan nüfus için dünya gıda üretimini artırma ihtiyacı iyi bilinmektedir (Agoramoorthy, 2008; Abhilash ve Singh, 2009). Bununla birlikte, düzensiz kullanım, yalnızca halk sağlığı açısından değil, aynı zamanda gıda kalitesinde de önemli sonuçlara yol açarak, çevre üzerinde bir etki yükü ve dolayısıyla haşere direncinin gelişmesine yol açmaktadır. Aşırı ve yanlış kullanım nedeniyle, çevresel ve sağlıkla ilgili olumsuz sonuçlara yol açan önemli miktarda atık vardır. Uygun olmayan pestisit uygulaması, besin zincirindeki kalıntılara girerek ve toprağı, havayı, zemini ve yüzey suyunu kirleterek tüm ekosistemi etkilemektedir (Abhilash ve Singh, 2009).

Pestisit atıklarının su yollarına ve akifer sistemlerine sızması, sprey sürüklenmesi, toprak sızması, kiremit drenajı çıkışı, taban akışı sızıntısı, yüzey akışı, buharlaşma, kanalizasyon taşmaları, yanlış kullanım tank karışımı artıkları, hatalı ekipman sızıntısı, teneke kutuların yanlış depolanması, tarım uygulamalarından damlama, kazara dökülme ve çiftliklerde birikme, sucul yaşam, flora, fauna için kalıcı, tehdit edici ve zararlı bir bozulma oluşturmaktadır.

Pestisitlerin aşırı veya kötüye kullanılması, ekosistem hizmetlerinin yanı sıra çevre sağlığına da olumsuz etki oluşturmaktadır. Pestisitlerin birçok su ve karada yaşayan türleri etkilemektedir: mikroorganizmalar, omurgasızlar, bitkiler ve balıklar gibi su ekosistemlerindeki yaşam pestisitlerden kötü şekilde etkilenir (Jayaraj vd., 2016).
DDT, heksaklorosiklohekzan (HCH), aldrin ve dieldrin gibi orgnoklorlu insektisitler, düşük maliyetleri ve çeşitli zararlılara karşı çok yönlülükleri nedeniyle Asya'nın gelişmekte olan ülkelerinde en yaygın kullanılan pestisitler arasındadır (Lallas, 2001; Gupta, 2004; Gupta, 2009a). Gelişmiş ülkelerde göstermiş olduğu biyolojik etkilerinden (bozulmaya karşı direnci çevre için kirlenmeye sebep olmasından) dolayı yasaklanmıştır. Bu tür kalıntılar, toksikolojik önemi olduğu düşünülen bozunma ürünleri, metabolitler ve türdeşler gibi belirli türevleri içeren birçok maddeden oluşabilir. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) envanterine göre, birçok ülkede 500000 tondan fazla kullanılmamış ve eski pestisit çevreyi ve halk sağlığını tehdit etmektedir. Pestisit kalıntısı konusunda halkın endişesini de artıran önemli bir etkendir.

1.2.2. Pestisit Giderim Yöntemleri

Pestisitlerin sudan uzaklaştırılması günümüzün en önemli sorun teşkil eden çevresel endişelerinden biridir ve son yıllarda yer üstü ve yer altı su kaynaklarında pestisit kalıntısının varlığı önemli ölçüde artmıştır ve bir tartışma konusu haline gelmiştir. Pestisitlerin sudan uzaklaştırılması sorununu çözmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler şeklinde arıtım şekilleri mevcuttur; adsorpsiyon, gelişmiş oksidasyon prosesi ve membran filtrasyonu ve fitoremediasyon, biyoremediasyon ve aktif çamur prosesi gibi biyolojik arıtma gibi çeşitli kimyasal ve fiziksel arıtma, pestisitleri sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için yaklaşımlar kullanılmıştır (Mojiri vd., 2019; Mojiri vd., 2020). Her arıtma tekniğinin yalnızca sermaye ve işletme maliyetleri açısından değil, aynı zamanda verimlilik, çalışabilirlik, güvenilirlik, çevresel etki, ön arıtma gereksinimleri ve çamur ve toksik yan ürünlerin üretimi açısından da kendi avantajları ve sınırlamaları vardır (Saleh vd., 2020). Çok geniş kullanım alanına sahip olan pestisitler, evrensel olarak geçerli olan pestisitlerin ortadan kaldırılması için tek bir yöntem belirlemek zor olduğu için çeşitli pestisit giderim yöntemleri mevcuttur.

Fenton reaksiyonu, endüstriyel atık sulardaki çözünür ve çözünmez boyaları bozabilir, herhangi bir bromatlı yan ürün oluşturmaz, geniş bir uygulama aralığına ve basit bir işletime sahiptir. Fenton prosesinde dezavantaj olarak düşük pH (2.5–4) gerektirmesi ve bu da işletim maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, arıtılmış atık suda yüksek konsantrasyonlarda anyonlar oluşturmanın yanı sıra büyük miktarda demir içeren demir çamuru oluşturur (Goodwin vd., 2017).

İleri oksidasyon prosesleri organik kirleticileri zararsız ürünlere indirgeyen, kirleticileri bir fazdan diğerine aktarmayan ve büyük miktarlarda çamur üretmeyen çevre dostu kimyasal tekniklerdir. Bu tekniğin, diğer geleneksel işleme tekniklerine kıyasla daha az tutma süresine yol açan hızlı reaksiyon hızları dâhil olmak üzere çeşitli avantajları vardır ve sistem için gerekli akış oranını işlemek için geniş bir alan gerektirmez. Bununla birlikte, yüksek işletim ve bakım maliyetleri dâhil olmak üzere çeşitli dezavantajlar da vurgulanabilir (Marican ve Durán-Lara, 2018).

Adsorpsiyon, iyi bilinen bir denge ayırma işlemidir ve su dekontaminasyon uygulaması için etkili bir yöntemdir. Adsorpsiyonun, ilk maliyet, esneklik ve tasarımın basitliği, kullanım kolaylığı ve toksik kirletici maddelere karşı duyarsızlık açısından suyun yeniden kullanımı için diğer tekniklerden üstün olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon ayrıca zararlı maddelerin oluşmasına neden olmaz.

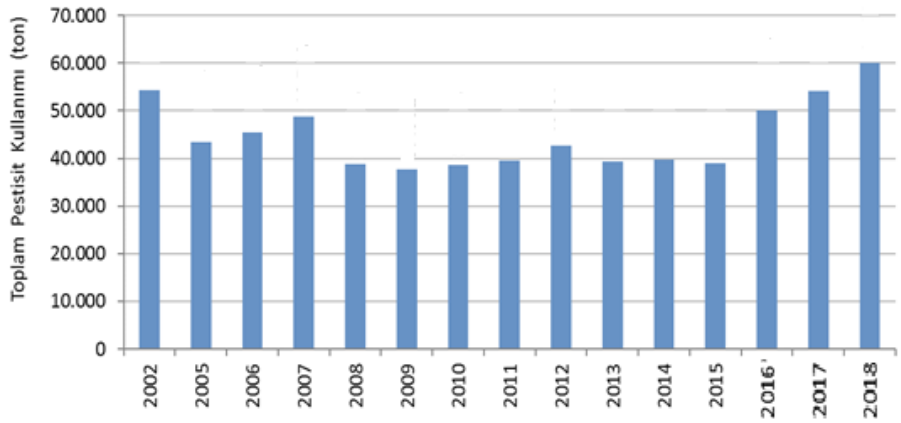
Diğer arıtım yöntemleriarasında aerobik degradasyon (Murthy ve Manonmani, 2007), nanofiltrasyon membranları (Ahmad vd., 2008), ozonlama (Maldonado vd., 2006), pıhtılaşma (Jia vd., 2006), sıvı ekstraksiyonu (Lagadec vd., 2000), katı faz ekstraksiyonu (Lagadec vd., 2000) ve adsorpsiyon (Dąbrowski, 2001a; Ahmad vd., 2010) gibi arıtım yöntemleri de mevcuttur. Tablo 1.3’de de bazı arıtım yöntemlerinin avantaj ve dezavantajı görülmektedir.

Tablo 1.3. Mevcut pestisit arıtma teknolojilerinin teknik avantajları ve dezavantajları (Foo ve Hameed, 2010)

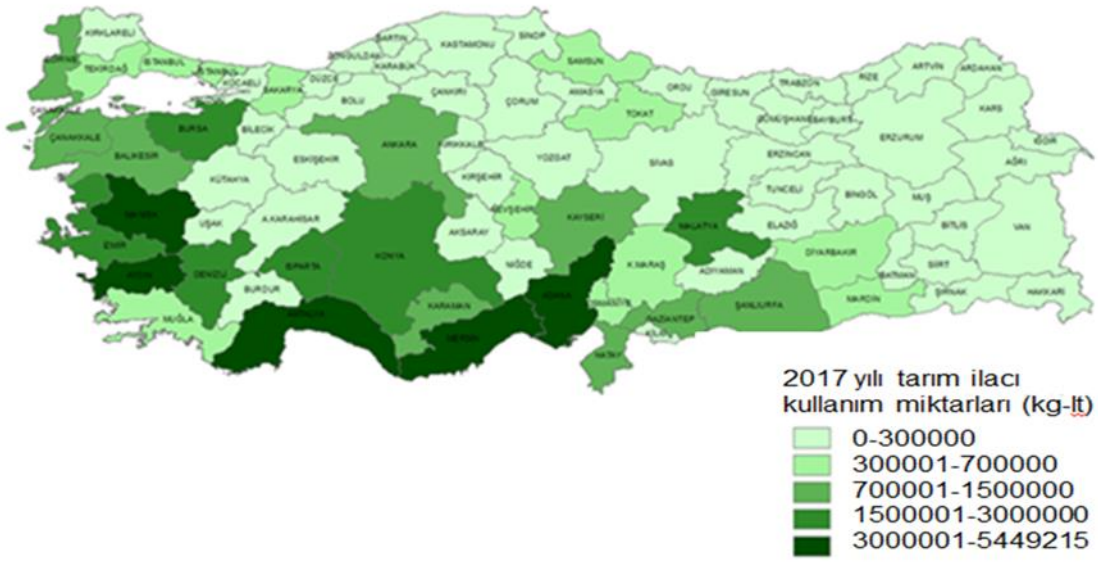
Arıtım	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**
Fenton Süreci	Organik ve inorganik pestisitlerin hızlı ayrışması (yüksek temizleme oranları). Geniş bir pestisit yelpazesini (biyolojik olarak parçalanabilen ve biyolojik olarak parçalanamayan) ortadan kaldırabilme yeteneği. Taşıma kolaylığı. Düşük işletme maliyeti.	Artık çamur üretimi. Kimyasal reaktiflerin büyük ölçüde kullanılmasını gerektirir. Yanlış yönetim, iyon partiküllerinin veya serbest radikallerin birikmesine neden olabilir.
Biyolojik Arıtım	Kimyasal veya membran teknolojileriyle tedavi edilemeyen geniş bir pestisit yelpazesini işleme kapasitesine sahiptir.	Arıtım ve biyokütle ayırma birimlerinin implantasyonu için geniş yüzey alanları gerektirir. Biyo-refrakter organiklerin (hümik madde veya yüzey aktif maddeler) varlığıyla engellenir. Organik karbonunun inatçı özelliklerinden dolayı stabilize edilmiş pestisit (daha az biyolojik olarak parçalanabilir) tedavisinde sınırlı uygunluk. Düşük sindirim oranları (günler veya haftalar). Uygun kültür koşullarını ve sürekli beslenen bakterileri gerektirir.
Gelişmiş Oksidasyon Arıtımı	Biyolojik olarak toksik veya bozunmayan pestisitlerin temizlenmesi için özellikle kullanışlıdır. Tek bir adımda birden fazla pestisitin tedavisine izin veren seçici olmayan yol. Güneş, UV-vis-ışınları veya ultrasonik radyasyon yoluyla pestisitlerin uzaklaştırılmasını hızlandırmak.	Klor oksidasyonunun potansiyeli ile bozulur, bu da klor veya hipoklorit oluşumuna neden olur. Büyük ölçekli süreçler için zayıf ekonomik kabul edilebilirlik. Ekstra enerji kaynakları (güneş, UV-vis-ışınları veya ultrasonik) söz konusudur.
Membran Teknolojileri	Faz değişikliği veya kimyasal şartlandırma olmadan çalıştırılır. Yalnızca düşük enerji tüketimi (basınç) gereklidir.	Geniş bir bileşen yelpazesi tarafından kirlenme etkisine maruz bırakılır (membranların ömrünün kısalmasına ve işlem verimliliğinin azalmasına neden olur). Çok büyük hacimde konsantre (bu, kullanılamaz ve daha fazla işlem gerektirir).
İyon Değişimi Arıtımı	Bitmiş reçineler yenilenebilir. Düşük işletme maliyeti. Düşük enerji tüketimi.	Tercih edilen pestisit türlerini seçici olarak uzaklaştırmak için farklı reçineler üretilir. Klorlu pestisitlerin işlenmesi için uygun değil. Mikroorganizmaların varlığı, değişim kapasitesini (geri döndürülemez) azaltarak arıtılmış su kalitesinde bir azalmaya yol açabilir. İşlenmiş pestisitlerin imhası, genellikle yüklü atık işleme sistemleri için bir sorundur (rejenerasyon aşamasından sonra).

1.2.3. Pestisitlerin Türkiye'deki Kullanım Durumu

Türkiye'de 2018 yılında toplam tarım ilacı kullanım miktarı, 2017 yılına göre %10.9 artarak 60020 ton'a yükselmiştir (TOB, 2019). Tarım ilacı kullanımına gruplandırma olarak bakıldığında Dünyada olduğu gibi ülkemizde de en büyük grubu fungusitler (mantar öldürücü) oluşturmaktadır. 2018 yılında toplam tarım ilacı kullanımının %38.4'ını fungusitler, %24.6'sını herbisitler (yabancı ot öldürücüler), %22.6'sını insektisitler (böcek öldürücüler), %4.1'ini akarisitler (akar öldürücüler), %0.5'ini rodentisitler (kemirgen öldürücüler) ve %9.6'sını diğerleri (bitki aktivatörü, bitki gelişim düzenleyici, böcek cezbedici, fumigant, nematosit, kükürt, madeni yağlar) oluşturmaktadır (TOB, 2019). Şekil 1.1 ve Şekil 1.2'de yıllar içinde tarım ilacı kullanım miktarları ve 2017 yılı iller bazında bitki koruma ürünlerinin kullanımı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Yıllar itibariyle toplam tarım ilacı kullanım miktarları *(*TOB, 2019*)*



Şekil 1.2. 2017 yılı iller bazında bitki koruma ürünlerinin kullanımı (TOB, 2019)

1.3. Taguchi Deneysel Tasarım ve Optimizasyonu

Mühendislik tasarımında Taguchi tasarım yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Taguchi yöntemi, en iyi ürün kalitesi için sağlam bir süreç ve sonuç elde etmek için sistem tasarımı, parametre tasarımı ve tolerans tasarım prosedürlerini içermektedir (Ross, 1996; Karna vd., 2012a). Taguchi'nin tekniklerinin temel güveni, minimum varyasyon ile bir kalite karakteristiğinin (performans ölçüsü) en iyi seviyelerini üreten parametre (faktör) ayarlarını belirlemeye odaklanan ürün veya süreç tasarımı için bir mühendislik yöntemi olan parametre tasarımının kullanılmasıdır. Taguchi tasarımları, çeşitli koşullarda tutarlı ve optimum şekilde çalışan süreçlerin tasarlanması için güçlü ve verimli bir yöntem sağlar (Karna vd., 2012b).

Deneysel tasarım yöntemleri 20. yüzyılın başlarında geliştirilmiştir ve o zamandan beri istatistikçiler tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmış fakat uygulayıcılar tarafından kullanımı kolay değildi (Park ve Kim, 1997). Taguchi'nin deney tasarımına yaklaşımının benimsenmesi ve istatistik konusunda sınırlı bilgisi olan kullanıcılar için uygulanması kolaydır; bu nedenle mühendislik ve bilim camiasında geniş bir popülerlik kazanmıştır. Taguchi üç durumu belirtebilir:

- ✓ Ne kadar büyükse o kadar iyidir (örneğin, tarımsal verim);

- ✓ Ne kadar küçükse o kadar iyidir (örneğin, karbondioksit emisyonları); ve
- ✓ Hedefte, minimum varyasyon (örneğin, bir montajdaki montaj ilişkisi parçası).

Deney tasarım yöntemlerinin amacı, incelenen sistemdeki değişimlerin nedenini araştırmak ve değişimleri ortadan kaldırmaya veya değişimlere karşı sistemi güçlendirmeye yönelik çalışmalar yapmaktır. Değişkenliğin kontrol altında tutulmasıyla, adsorpsiyon verimin artırması ve maliyetin düşürülmesi sağlanabilir. Bu çalışmada deney tasarımı Taguchi yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Ayrıca, performans değerinin ortalamasını hedeflenen düzeye getirirken, hedef civarındaki değişkenliği minimuma indirgemesidir. Bir başka farkı da laboratuvar ortamında elde edilen sonuçların gerçek üretim ortamında da elde edilebilmesidir (Karna vd., 2012a).

En genel anlamıyla Taguchi yöntemi kullanılarak deneysel tasarım yapıldığında aşağıda verilen 8 aşama takip edilir:

1. Performans göstergesi ve prosesi etkileyen parametrelerin belirlenmesi,
2. Parametrelerin hangi seviyelerde inceleneceğinin ve parametreler arasındaki olası etkileşimlerin belirlenmesi,
3. Ortogonal dizimin seçimi ve proses parametrelerinin dizine yerleştirilmesi,
4. Ortogonal dizime göre deneylerin gerçekleştirilmesi,
5. Performans göstergelerinin hesaplanması,
6. Performans göstergeleri ve istatistiksel testler kullanılarak deney sonuçlarının analizi,
7. Parametreler için optimum değerlerin belirlenmesi,
8. Seçilen optimum değerlerin doğrulanması için tekrar deneylerinin yapılmasıdır.

Taguchi deney tasarım optimizasyonu bazı kısıtlamaları ihlal etmeden belirli bir parametre setini optimize etmek için bir süreci ayarlama disiplinidir. En yaygın hedefler, maliyeti en aza indirmek, baştan sona en üst düzeye çıkarmak ve/veya verimliliktir. Bu, endüstriyel karar vermede en önemli nicel araçlardan biridir. Bir süreci optimize ederken

amaç, diğerlerini kendi kısıtlamaları içinde tutarken bir veya daha fazla süreç spesifikasyonunu maksimize etmektir (Karna vd., 2012b).

1.4. Literatür Özeti

Bu tez çalışmasının temel konusunu metolaklorun adsorpsiyon ile giderimi ve giderim verimini artıracak optimum parametrelerin belirlenmesi oluşturmaktadır. Aşağıda literatür özeti dört başlık altında sunulmaktadır.

1.4.1. Pestisitlerin Adsorpsiyon ile Giderim Yöntemi Çalışmaları

Martın-Gullón ve Font (2001) yapmış oldukları çalışmalarında üç adet peletlenmiş zift bazlı aktif karbon fiber ve bir adet ticari granüler aktif karbon ile su fazında atrazin adsorpsiyonunu simüle etmek için hızlı küçük ölçekli mini kolon testleri yapmışlardır. Başlangıç atrazin çözeltileri, ön işleme tabi tutulmuş yeraltı suyu ile hazırlamış olup yüksek düzeyde aktifleştirilmiş zift bazlı aktif karbon fiberin yüksek uzaklaştırma verimliliği, malzemenin geniş açık mikro yapısından kaynaklandığını, düşük boyutlu mezoporların kayda değer bir katkısının olduğunu ve bu koşullarda hızlı kinetik adsorpsiyon oranı doğal organik mikrokirleticiler seçici bir adsorban olduğu sonucuna varmışlardır.

Bruna vd. (2006) düşük polariteli pestisitler Carbetamide ve Metamitron'un hidrotalsit ve organohidrotalsit ve farklı dodesil sülfat doygunluğu dereceleri üzerinde adsorpsiyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Adsorbanlar ve adsorpsiyon ürünlerini, X-ışını kırınım yöntemi ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlar geri dönüştürülebilirliğin ve organohidrotalsitin adsorban olarak yeniden kullanımının mümkün olduğunu göstermiştir.

Kyriakopoulos vd. (2006) 1990-2004 yılları arasında literatürde rapor edilen adsorbanların (toz, granül, lifler, bezler, reçineler, kartuşlar vb.), olasılıklarının sistematik karşılaştırmalarını yapmışlardır. Adsorpsiyon verimleri, çeşitli faktörlerin adsorpsiyon etkinliği üzerindeki etkisi, statik veya sürekli çalışma, laboratuvar, pilot veya endüstriyel ölçekli proses ve adsorpsiyonun diğer yöntemlerle kombinasyonu hakkında bilgiler ve

pestisit yapısı, deney koşulları, her çalışmanın amacı ve sonuçları hakkında bilgi vermişlerdir.

Liu vd. (2011) adsorpsiyon potansiyeli ve adsorban-adsorbat arasındaki ilişki açısından siklodekstrin bazlı polimerin rasyonel bir taramasını yapmışlar, pestisitleri sudan adsorbe etmek ve ayırmak için kullanımını araştırmışlardır. Sonuç olarak, önkoşul özellikleri elde etmek için üç siklodekstrin bazlı polimerin (yani, β-CDP, RM-CDP ve HP-CDP) kolay bir karışımını taramışlar.

Ali vd. (2019) Fenuron pestisitinin karbon nanotüpler, kullanılarak suda adsorpsiyonunu analiz etmişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Tempkin, Freundlich, Langmuir, ve Dubinin-Radushkevich modellerine uygunluğu değerlendirilmiştir. Sonuçlar adsorpsiyonun fiziksel yapısını açıkça göstermiştir.

Adeniyi vd. (2021) sorbat-sorbent interfazına dayalı olarak sulu ortamdan herbisitlerin ve pestisitlerin adsorpsiyonunu modellemek amacıyla yapay sinir ağları yaklaşımını kullanmışlardır. Bu çalışma, adsorban spesifik yüzey alanı, adsorban etkin yüzey alanı, adsorbat tercihli adsorpsiyon, adsorbat çözünürlüğü ve adsorbat göreli moleküler kütle hakkındaki bilgilerin, sulu ortamdan herhangi bir herbisit ve pestisit için kütle adsorpsiyon kapasitesini doğru bir şekilde tahmin etmek için kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Chen vd. (2021) biyolojik olarak parçalanabilen mikro gözenekli nişasta hareketsizleştirilmiş lakkaza (LA-MPS) dayalı olarak, pestisit kalıntısının uzaklaştırılması için adsorpsiyon ve bozunmayı birleştirme yöntemini araştırılmıştır. Sonuçlar, MPS (Mikro gözenekli nişastanın biyosorbenti) sorbenti tarafından hazırlanan LAMPS uygulamasının çeltik tarlası su numunesindeki pestisit kalıntılarının giderilmesi için uygulanabilir ve yeşil bir yaklaşım olduğunu göstermiştir.

Nikou vd. (2021) diazinon ve klorpirifos pestisitlerinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Sonuçlar, en yüksek giderim verimlerinin (%) şu koşullar altında olduğunu göstermiştir; Klorpirifos ve diazinon için pH=7, adsorban dozu 24 mg ve temas süresi 24 dakika sırasıyla %83 ve %73 olarak elde etmişlerdir.

1.4.2. Taguchi Yöntemi ile Optimum Adsorpsiyon Koşullarının Belirlenmesi

Lataye vd. (2009) piridin, a-pikolin (Zhang vd.) ve y-pikolin'in (yPi) sulu çözeltilerden pirinç kabuğu külü ve granüler aktif karbon (GAC) kullanımı ile adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Taguchi yöntemi deneylerin optimal tasarımı, çeşitli parametrelerin, yani adsorban dozu, ilk pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonları ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkilerini incelemek için kullanılmıştır.

Azizi vd. (2010) çalışmalarında, doğal zeolit (klinoptilolit) ile modifiye edilmiş toprak üzerinde pestisit (Vapam) adsorpsiyonu için etkili parametreleri optimize etmek için Taguchi optimizasyon yöntemini kullanmışlardır. Sonuçlar, diğer parametrelerle karşılaştırıldığında, klinoptilolit ile modifiye edilmiş bu pestisitin toprağa adsorpsiyonu için ilk Vapam konsantrasyonunun en etkili olanı olduğunu göstermiştir.

Santra vd. (2014) florür adsorpsiyonu için önemli değişkenlerin Taguchi deney tasarımı ile değerlendirmişlerdir. Deney tasarımının kalitesi ve geçerliliği ANOVA'dan ve ardından doğrulama deneyi ile değerlendirmişlerdir.

Rasoulifard vd. (2015) organofosforlu insektisit diazinon'un bozunma sürecinde etkili parametreleri belirlemek için Taguchi yöntemini kullanmışlardır. Sonuç olarak sıcaklığın %82.99 katkı ile en etkili faktör olduğu gösterilmiştir.

Appa vd. (2019) mevcut çalışma da ticari sınıf toz aktif karbon kullanan kesikli adsorpsiyon deneylerinde ortaya çıkan bir çevresel kirleticinin (primidon) çıkarılmasını ele almaktadır. Taguchi optimizasyon tekniği, farklı proses parametrelerinin (ilk pH, toz aktif karbon dozajı, ilk adsorbat konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı ve işlem temas süresi) değişimlerinin etkisini hesaplamak için kullanmışlardır.

Hermosillo-Nevárez vd. (2020) bu çalışmada, Malathion adsorpsiyonuna alternatif olarak Polivinilklorür (PVC) ve Yüksek Yoğunluklu Polistiren (HDPS) kullanımı göstermişlerdir. Adsorpsiyon kinetiği ve izotermleri, üç farklı adsorban malzemeyi karşılaştırmak için kullanmışlardır. Adsorpsiyon işleminin optimizasyonu, Taguchi L9 ortogonal dizisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada sıcaklık, adsorban

materyalin türü ve kuru adsorban materyalin kapladığı hacim kontrol değişkenleri olarak kullanılmışlardır.

1.4.3. Metolaklor Giderim Yöntemleri

Hutchinson vd. (1993) üç farklı sorbent (kauçuk, sfagnum turba yosunu ve buharla patlayan ahşap [SEW]) ile metolaklor giderimini incelemişlerdir. Test edilen (formüle edilmiş) pestisitin en yüksek konsantrasyonunda (400 mg L -1), kauçuk metolakloru çözeltiden uzaklaştırmada %85, turba ve SEW ise metolakloru gidermede %71 ve %55 verimli olduğu sonucuna varmışlar.

Elsayed vd. (2014) hidrolik sistemin etkisini değerlendirmek için sürekli akış veya kesikli modlarda çalıştırılan Mercantor Gold® kontamine su (960 gL− 1 herbisit S-metolaklor, >S-enantiyomerin %80'i) alan inşa edilmiş sulak alanlardaki bakteri bileşimini araştırmışlardır. Sürekli akışlı sulak alanda Smetolaklor kütle giderimi > %40 iken kesikli sulak alanda S'nin neredeyse tamamen giderimi-metolaklor (%93-97) gözlenmiştir.
Otero vd. (2014) iki mezogözenekli malzeme, yani bir mezogözenekli fenolik reçine ve bir mezogözenekli karbon, iki pestisitin, Bentazon ve S-Metolachlor'un giderimini incelemişlerdir.

Guelfi vd. (2018) elektrojene edilmiş H ve S-metolaklorun elektro-oksidasyon gibi elektrokimyasal süreçlerlebozunma ve mineralizasyon kabiliyetini kapsamlı bir şekilde incelenmişlerdir.

Liu vd. (2021) ceviz kabuğundan (W-BC) hazırlanan biochar (BC) ile metolaklorun giderimini, inek gübresinden (D-BC) ve mısır koçanından (C-BC) yapılan BC'ler ile karşılaştırarak (adsorpsiyon kinetiği, pH, adsorban dozu ve iyonik kuvvet ve izoterm modellerinin kullanılması) incelemişlerdir.

2. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Su Kaynağı

Bu tez çalışması kapsamında deneysel çalışmalar iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada metot optimizasyonu yapılmış, metot optimizasyonu sırasında safsu kullanılmış ve safsu içerisine metolaklor pestisit çözeltisi hazırlanmıştır. İkinci aşamada adsorpsiyon analizleri yapılmıştır: Suyun arka plandaki iyonların ve doğal organik maddenin adsorpsiyonla pestisit giderimi üzerine etkisini görmek amacıyla gerçek su kullanılmıştır. Bunun içinde Altınapa Barajı tarafından beslenen Konya İçme Suyu Arıtma Tesisinin (KOSKİ) filtrasyon çıkışından alınan su örnekleri kullanılmış ve ham suyun karekterizasyonu yapılmıştır.

Tablo 2.1. Konya İçme Suyu Arıtma Tesisinin (KOSKİ) filtrasyon çıkışından alınan su numunelerinin özellikleri

Parametre	**Birim**	**Değer**
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
$SUVA_{254}$	(L/mg.m)	1.17

Ham suyunda fizikokimyasal özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Nisan (2021) ayında alınan numuneler 25 L'lik bidonlarda Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm laboratuvarına getirilmiştir ve buzdolabında +4ºC'de muhafaza edilmiştir. Oda sıcaklığına getirilen ham su numuneleri için pH ve iletkenlik analizleri yapılmıştır.

2.1.2. Aktif Karbonlar

Adsorpsiyon deneylerinde 4 farklı aktif karbon (Norit SX F Cat (Kat. No. 901937) AC Puriss (Kat. No. 31616), Norit SX ULTRA (Kat. No. 53663) ve Norit CA1 (Kat. No. 97876),) kullanılmıştır. Norit SX ULTRA'ya buhar modifikasyonu, Norit CA1'e kimyasal modifikasyon uygulanmıştır. Diğer iki aktif karbon işlem görmemiş aktif kabonlardır (Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir). Aktif karbonların genel özellikleri Tablo 2.2'de sunulmaktadır.

Tablo 2.2. Aktif karbon özellikleri

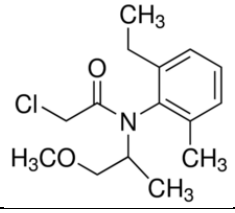
Aktif Karbon	S_{BET} (m^2/g)	Toplam gözeneklilik hacmi (cm^3/g)	Gözeneklilik genişliği	pH_{PZC}	Toplam Yüzey Asidik Grupları		Toplam Yüzey Bazik Grupları	
					(meq/g)	(meq/m^2)	(meq/g)	(meq/m^2)
Norit SX F Cat	656.6	0.78	4.74	7.80	3.65	0.006	3.73	0.006
AC Puriss	273.56	0.22	3.24	7.09	3.75	0.014	3.88	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. Pestisitler ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan metolaklor (≥ %95.0, saflık) Sigma-Aldrich'ten, DLLME yönteminin geliştirilmesi sırasında kullanılan kloroform, diklorometan, 1,2-dikloroetan, etanol, metanol, izopropil alkol, aseton ve asetonitril kimyasalları Merck firmasından temin edilmiştir. Metolaklorun özellikleri Tablo 2.3'te verilmektedir. Analizlerde kullanılan cam malzemelerin temizliği için hekzan kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda çözeltilerin, standartların ve numunelerin hazırlanmasında ultra-safsu ve cam malzemeleri temizliğinde safsu kullanılmıştır.

Tablo 2.3. Metolaklorun özellikleri

Ürün Adı	Metolaklor	Kaynak
Kimyasal Yapısı		Sigma-Aldrich
Cas Numarası	51218-45-2	Sigma-Aldrich
Formül	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	Sigma-Aldrich
Formül Ağırlığı	283.79	Sigma-Aldrich
Topolojik Polar Yüzey Alanı	29.5 Å²	NIH (2022)
Erime Noktası	-51.05 °C	EPA (2022)
Yoğunluk	1.12 g/cm³	NIH (2022)
Buhar Basıncı	25 °C'de $3.14*10^{-5}$ mm Hg	EPA (2022)
LogP	log Kow = 3.13	EPA (2022)
Henry Kanunu Sabiti	20 °C'de $9.0*10^{-9}$ atm-m^3/mol	EPA (2022)
Biyokonsantrasyon Faktörü	18	Kenaga ve safety (1980)

Göller, nehirler, kıyı ve geçiş sularında metolaklor için ortalama yıllık çevre kalite standardı (YOÇKS) 3.3 µg/L, izin verilen maksimum çevre kalite standardı (MAKÇKS) ise 88 µg/L olarak belirlenmiştir. (Resmi Gazete, 2012).

2.2. Analiz Yönteminin Geliştirilmesi

Metolaklorun HPLC cihazında analiz edilebilmesi için yöntem geliştirilmesi ve yöntem optimizasyonu 2 aşamada gerçekleştirilmiştir: 1) doğrudan enjeksiyon, 2) ekstraksiyon sonrası enjeksiyon. Hem doğrudan hem de ekstraksiyon sonrası yöntemlerin optimizasyonunda Taguchi deneysel tasarım kullanılmıştır.

Metolaklor analiz yönteminin optimizasyonu öncesinde HPLC cihazı ile tespit edilebilirlik çalışmaları yapılmıştır. Metolaklorun tespit edilebilirlik çalışmalarında analiz parametrelerinin belirlenmesinde Kaliyan ve Tamilselvan'ın (2018) analiz yöntemi modifiye edilerek kullanılmıştır. Metolaklor analizleri UV detektör ve C18 (Kat. No. 5020-03946, GL Sciences) kolon ile donatılmış Prominence-i LC-2030C Liquid Chromatograph cihazında gerçekleştirilmiştir. Yöntem parametreleri olarak analiz süresi

20 dakika, mobil faz oranları %80 asetonitril %20 safsu (v/v), akış hızı 1.00 mL/dk, kolon sıcaklığı 40 ^{0}C ve dalga boyu 230 nm olarak uygulanmıştır. Standartlar otomatik örnekleyici ile 20 µL cihaza enjeksiyonu sağlanmıştır.

Taguchi deneysel tasarım yöntemi ile analiz parametrelerinin optimizasyonunda sonuçlar daha büyük daha iyi olana göre değerlendirilmiştir. Taguchi analizinde daha iyi-daha büyük sonuçların değerlendirilmesinde S/N oranı maksimum yanıtı sağlayan deneysel koşulları seçmek ve sonuç olarak eser bileşiklerin analizine uygun bir analitik yöntem geliştirmek için kullanılmıştır.

Bu çalışmada pestisit analizinin optimizasyonu için daha büyük olan daha iyi kategorisi kullanılmıştır ve *S/N* oranı ile sinyal arasındaki kesin ilişki Denklem 4'te verilmiştir (Dadaser-Celik vd., 2016; Idris vd., 2020):

$$S/N = -10\log\left(\frac{1}{n}\sum_{i:1}^{n}\left(\frac{1}{Yi2}\right)\right) \quad (4)$$

Yukarıdaki denklemde, y'nin değeri, ideal sonsuz hedefi olan negatif olmayan ölçülebilir bir özelliktir. En yüksek değer, en iyi sinyal-gürültü oranını temsil eder. Denklem 4'de Yi, her deneyde ölçülen sinyaldir (pestisit uzaklaştırma oranı) ve n, tekrarlanan deneylerin sayısıdır. Doğrulama deney koşullarına karşılık gelen performens değeri, ortogonal dizinin denge özellikleri kullanılarak tahmin edilebilir (Denklem 5) (Dadaser-Celik vd., 2016):

$$Yi = \mu + X_i + e_i \quad (5)$$

Denklem 5'te kullanılan parametre düzeyi X_i, bileşimin sabit etkisidir, µ, genel ortalama performans değeridir ve e_i, deneydeki rastgele hatadır. Denklem 5'te, test sonucu yüzde olarak bildirilirse, ifade uygulanmadan önce yüzde değerinin Ω dönüşümünü gerçekleştirmek için Denklem 6 kullanılır (Dadaser-Celik vd., 2016):

$$\Omega(db) = -10\ \mathrm{Log}\left(\frac{1}{P} - 1\right) \quad (6)$$

Denklem 6'da P, pestisit giderim seviyesinin oranıdır ve Ω, omega dönüşüm oranının desibel değeridir. Tahmin hatası, gözlemlenen Y'nin tahmin edilen Yi'den çıkarılmasıyla hesaplanır. Tahmin hatası için güven aralığı Denklem 7, 8 ve 9 olarak hesaplanabilir. Bu denklemlerde Se, standart sapmanın güven aralığıdır, n, matris deneyindeki satır sayısıdır, n, doğrulama deneyinin yineleme sayısıdır, nAi, nBi, nCi, ..., Ai, Bi, Ci, ... parametre düzeyinde çoğaltma numaralarıdır (Dadaser-Celik vd., 2016):

$$S_e = \pm 2\sqrt{(\tfrac{1}{\bar{n}o})\sigma e2 + (\tfrac{1}{\bar{n}r})\,\sigma e2} \quad (7)$$

$$\sigma_e^2 = (\text{Hata nedeniyle kareler toplamı/ Hata için serbestlik derecesi}) \quad (8)$$

$$\frac{1}{no} = \frac{1}{n} + \left[\frac{1}{nAi} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{nBi} - \frac{1}{n}\right] + \left[\frac{1}{nbC} - \frac{1}{n}\right] + \ldots \quad (9)$$

Öngörülen değerler güven aralıklarını aşarsa ek modeller doğru sonuçlar vermeyebilir. Bu çalışmada, üç farklı seviyede üç parametre için Taguchi yöntemi benimsenmiştir. Seçilen parametreler akış hızı (mL/dak), sıcaklık (°C) ve mobil faz oranıdır (Tablo 2.4). Bu, üç parametreli üç aşamalı bir tasarımdır. Bu nedenle, L9 dizisi Tablo 3.2'te gösterilen tasarıma göre seçilmiştir (Dadaser-Celik vd., 2016)

2.2.1. Taguchi Yöntemi ile Doğrudan Enjeksiyon Metodunun Optimizasyonu

Metot optimizasyonunda Taguchi yöntemi kullanılmış ve yöntem üç parametre üç düzey şeklinde yapılmıştır. Tablo 2.4'te verilen parametre ve düzeyler dikkate alınmıştır. İlk olarak 1000 mg/L metolaklor ana stok çözeltisi, asetonitril içinde hazırlanmıştır. Daha sonra kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanmasına stok seyreltilerek 10^4 µg/L ara stok hazırlanmıştır. İlk olarak Taguchi deney yöntemi ile Tablo 2.4'te verilen optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi için 8 farklı konsantrasyonda (100-1000 µg/L) kalibrasyon standartları hazırlanarak analiz edilmiştir. Hazırlanan kalibrasyon çözeltilerinin karışımı vortex cihazı ile karıştırıldıktan sonra standartlar viallere alınmıştır. Standartlar doğrudan HPLC cihazına doğrudan enjeksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kolona enjekte edilen numune miktarı 20 µL'dir.

Taguchi yönteminin diğer istatistik yöntemlerinden farkı, bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelemesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkân sağlamasıdır. Taguchi deneysel yöntemi tarafından önerilen parametrelerin optimizasyonu belirlenmiştir ve yöntem dizisi olarak L9 (3*3) koşulları uygulanmıştır. Böylece deney tasarımında gereken deney sayısının sadece üçte biri ile (27 yerine 9 deney) hedeflenen sonuçların elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu çalışmada metolaklorun HPLC cihazında analizi için parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır ve deneysel parametre değerleri Tablo 2.4'teki gibidir.

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

Bu çalışma kapsamında çeşitli işletme koşullarında akış hızı (mg/L), sıcaklık (°C), solvent oranları pestisitlerin HPLC cihazı ile analizinin optimizasyonu yapılmıştır ve daha büyük olan daha iyi kategorisi kullanılmıştır.

2.2.2. Taguchi Yöntemi ile DLLME Ekstraksiyon Metodunun Optimizasyonu

Dispersif Sıvı-Sıvı-Mikroekstraksiyon (DLLME) çok az miktarda solvent içeren bir sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Başlangıçta Gaz Kromatografisi ile sudaki polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ler) analizi ve daha sonra GC-MS tarafından organofosforik pestisitlerin belirlenmesi için geliştirilmiş (Berijani vd., 2006; Rezaee vd., 2006; Odoardi vd., 2015), daha sonra biyolojik olarak ilaçların analizi için de uygulanmıştır (Wang vd., 2017).

Özütleyici olarak suyla karışmayan organik bir çözücünün ve suyla karışabilen bir dağıtıcı çözücünün düşük miktarlardaki bir karışımının sulu numuneye hızlı enjeksiyonu ile gerçekleştirilir, böylece üretilen türbülans ince damlacıkların oluşumuna neden olur, bu da küçük damlacıkların oluşmasına neden olur. Etkili ve hızlı bir ekstraksiyona izin

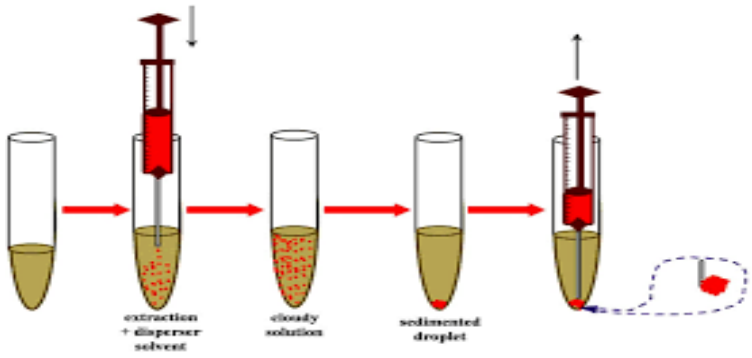
veren yüksek değişim yüzeyi ile sulu numune boyunca dağılır (Fisichella vd., 2015). DLLME tekniğinin, genellikle numune saflaştırması için kullanılan olağan sıvı/sıvı ekstraksiyonu veya katı faz ekstraksiyonuna göre ana avantajı, çok düşük miktarlarda organik solvent kullanılmasıdır (Rai vd., 2016). HPLC cihazı ile metot optimizasyonunda doğrudan analizler ve analitlerin eş zamanlı ekstraksiyonu, mikrolitre miktarlarda organik solvent kullanan çok hızlı, ucuz ve verimli bir ekstraksiyon tekniği olan DLLME ile gerçekleştirilmiştir (Odoardi vd., 2015). Çalışmada analizlerin optimizasyonunda Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Analizler, çoklu reaksiyon izlemede bir hedef HPLC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Önerilen DLLME yöntemi, hızlı olması, sadece mikrolitre organik çözücü kullanma zorunluluğu, ucuzluğu ve aynı anda çok sayıda analiti ekstrakte edebilmesi nedeniyle klasik sıvı/sıvı veya katı faz ekstraksiyon tekniklerine alternatif olarak kullanılabilir (Odoardi vd., 2015).

Proses parametrelerinin ekstraksiyonu etkilemedeki önemini belirlemek için Varyans Analizi istatistiksel yöntemi kullanılmıştır. Taguchi DLLME ekstraksiyon analizi ile optimum çalışmasında küçük konsantrasyonlarda bulunan pestisitlerden daha iyi bir analiz sonucu elde etmek amacıyla miktarlarda artırma yapmaktır. DLLME analiz parametrelerinin Taguchi ile optimizasyonunda, doğrudan enjeksiyonla belirlenmiş olan optimum cihaz parametreleri kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon çalışmasında 4 farklı parametre (solvent türü, dispersif solvent türü, ekstraksiyon solvent hacmi ve dispersif solvent hacmi) kullanılmıştır ve bu parametreler Tablo 2.5'te verilmiştir. Taguchi deneysel yöntemi tarafından önerilen parametrelerin optimizasyonu belirlenmiştir ve yöntem dizisi olarak L9 (3*4) koşulları uygulanmıştır. Böylece deney tasarımında gereken deney sayısının sadece üçte biri ile (81 yerine 9 deney) hedeflenen sonuçların elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu çalışmada metolaklorun HPLC cihazında analizi için parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır ve deneysel parametre değerleri Tablo 2.5'teki gibidir.

Tablo 2.5. Ekstraksiyon parametre değerleri

Parametre	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Ekstraksiyon Solvent Türü	Diklorometan	Kloroform	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

Taguchi deneysel tasarım yöntemi ile ekstraksiyon parametrelerinin optimizasyonu için deneysel çalışmalarda pestisit analizleri safsu içerisine farklı konsantrasyonda (5-100 µg/L) ara stok kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki standartlardan alınarak 15 mL'lik bir falkon tüpü içine 8.0 mL standart ilave edilmiştir. Daha sonra ayrı olarak hazırlanan solvent ve dispersif solvent karışımından (Tablo 2.5) 1.5 mL ilave edilmiştir. Standartlar ve ekstraksiyon solventi arasındaki etkileşimi artırmak için 45 saniye vortex cihazı ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra çözelti, sulu ve organik fazları birbirinden ayırmak için 2 dakika 6000 (3461 g) rpm'de santrifüjlenmiştir. Falkon tüpünün alt kısmında biriken sulu çözelti (100 µL) hassas şırınga ile alınarak insertli viallere alınmış ve eklenen vialler HPLC cihazında analiz edilmiştir. Yapılan işlemin adımları sırasıyla Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. DLLME yöntemi uygulamalı gösterimi

2.2.3. Metot Doğrululuk ve Hassasiyet Analizleri

S/N Oranı

Taguchi tasarımının genel amacının S/N oranını maksimize eden faktör seviyelerini bulmak olduğu sinyal-gürültü (S/N) oranıdır. Bu S/N oranları, gürültü faktörlerinin performans özellikleri üzerindeki etkisinin ölçüleri olarak kullanılır. S/N oranları, hem yanıt verilerindeki değişkenlik miktarını hem de ortalama yanıtın hedefe yakınlığını hesaba katar (Lochner ve Matar, 1990; Abou-Taleb vd., 2016).

LOD (Limit of Detection) ve LOQ (Limit of Quantification) Tespiti

LOD (Limit of Detection), tespit edilebilecek en düşük analitin konsantrasyonu değerlendirilebilmesi için belirlenmiştir (LOD = 3.3*SD/M). LOQ (Limit of Quantification), kalibrasyon grafiğinin doğrusal olmadığı ölçülebilen en düşük konsantrasyonu belirlemek için analit bir konsantrasyondur; (LOQ = 10* SD/M), burada M eğimdir ve SD kalibrasyon eğrisinin regresyon çizgisinin kesişme noktasının standart sapmasıdır. (Abou-Taleb vd., 2016). LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanmasında, 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.

Geri Kazanım

Standartların geri kazanımında yöntemin tekrarlanabilirliğini belirlemek için 1,2 dikloroetan içerisine 10 µg/L olan standart hazırlanmıştır. Daha sonra normal konsantrasyon çözeltisi olarak safsu içerisine 10 µg/L olan numune hazırlanmıştır. Bu numunenin optimum parametreler ile ekstraksiyonu yapılmıştır. Hazırlanan numuneler HPLC cihazında önce ekstraksiyon çözeltisi sonra 1,2 dikloroetan ile hazırlanan numune, aynı kromatografik koşullar altında üçer kez tekrar analiz edilmiştir. Aynı işlem 20 ve 50 µg/L konsantrayonlarındaki standartlar için de yapılmıştır. Ekstraksiyon yapılarak elde edilen standartın alanı 1,2 dikloroeatan (DCE) içerisine hazırlanan numunenin alanına bölünüp yüzde olarak elde edilmiştir (Denklem 10).

$$Geri\ Kazanım\ (\%) = \frac{Ekstrakte\ edilmiş\ Numunenin\ Alanı}{DCE\ içine\ hazırlanmış\ Numunenin\ Alanı} * 100 \quad (10)$$

Tekrarlama Analizi

Son olarak cihazın hassasiyetini ölçmek amacıyla tekrarlama analizi gerçekleştirilmiştir ve farklı günler içerisinde tekrarlanmıştır. Analiz iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak standartlar ara stok kullanılarak doğrudan analizlerde 100, 200 ve 600 µg/L konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. HPLC cihazında her bir standartın analizi 10 kez art arda tekrar edilmiştir. Analizin ikinci adımında standartlar optimum ekstraksiyon parametreleri ile DLLME ekstraksiyon yöntemi ekstrakte edilerek 5, 50 ve 100 µg/L konsantrasyonlarında hazırlanarak HPLC cihazında 10 kez tekrar edilmiştir. Aynı konsantrasyonlardaki standartlar farklı bir günde analizleri tekrar edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır (Tablo 3.8). Denklem 11'de % RSD formülü verilmiştir.

$$\%\ RSD = \frac{Standart\ Sapma}{Ortalama} x100 \quad (11)$$

2.3. Adsorpsiyon Testleri

Adsorpsiyon testleri 2 aşamada gerçekleştirilmiştir: 1) Kinetik testler, 2) İzoterm testleri.

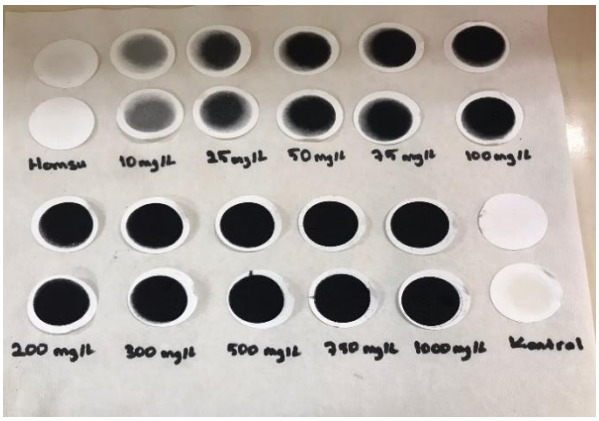
2.3.1. Kinetik Testler

Adsorpsiyon hızını belirlemek için sabit aktif karbon dozunda farklı sürelerde kinetik testler yapılmıştır. Kinetik testler için deneyler, tam karışımlı kesikli reaktörlerde Norit SX Ultra, Norit CA1, Norit SX F Cat ve AC Puriss aktif karbonlar kullanılarak oksik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, 125 mL'lik koyu kahverengi renkli cam şişelere 100'er mL su numunesi ilave edilmiş ve her bir şişeye 300 mg/L sabit aktif karbon ilave edilerek çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Örnekler şişelerde 2, 4, 6, 8, 10, 24, 34, 48, 72 ve 96 saat oda sıcaklığında (20 ± 2°C) 100 rpm'de çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra her bir temas süresi sonrasında 0.45 µm PES (polietersülfon) filtre kağıdı ile aktif

karbonların uzaklaştırılması için süzülmüştür. Ham suda ve her bir bekleme süresi sonrası süzülen numunelerde metolaklor, UV_{254}, TOK, pH ve iletkenlik analizleri yapılmıştır.

2.3.2. İzoterm Testleri

İzoterm testleri adsorpsiyon kapasitesini belirlemek üzere yapılmış olup, gerçek su (KOSKİ filtrasyon çıkışı suyu) kullanılmıştır. İzoterm testleri filtrasyon çıkışından alınan numunelerde 125 mL'lik teflon kapaklı şişelerde 100'er mL su numunesi olacak şekilde ilave edilmiştir. 10-1000 mg/L (10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 ve 1000 mg/L) aktif karbon eklenmiş ve her bir 125 mL'lik şişelerin içine 500 µg/L metolaklor pestisiti eklenmiştir. 20 ± 2°C 100 rpm'de kinetik testte 72 saat olarak belirlenen süre boyunca çalkalanmıştır. 72 saat sonunda numuneler 0.45 µm PES filtre kağıdı ile adsorbent partiküllerini su fazından ayırmak için süzülmüş 50 mL'lik koyu amber renkli şişelere eklenmiştir. Şekil 2.2'de 0.45 µm PES filtre kağıdı ile süzülmüş numunelerin artan miktarlardaki aktif karbonu tutma görüntüsü ve süzme işlemi sonrası 50 mL'lik şişelere eklenmiş görüntüsü yer almaktadır. İzoterm testlerde yapılan deneyler Altınapa Barajı tarafından beslenen Konya İçme Suyu Arıtma Tesisinin filtrasyon çıkışından alınan ham su numunesi ile gerçek analizler test edilmiştir. Ham suda ve her bir bekleme süresi sonrası süzülen numunelerde metolaklor, UV_{254}, TOK, pH ve iletkenlik analizleri yapılmıştır.



Şekil 2.2. Artan miktarlarda aktif karbon süzme işlemi sonrası PES filtre kağıtları

2.4. Analitik Yöntem

2.4.1. Metolaklor Analizi

Adsorpsiyon testlerinde metolaklor için ham su ile doğrudan analiz, giderimi için DLLME ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Metolaklor analizi için kullanılan HPLC cihazı özellikleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6. HPLC cihazı özellikleri

Pompa	Akış Hızı Aralığı: 0.001-10 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
PDA Dedektörü	Dalga Boyu Aralığı: 190-800 nm
C18 Kolonu	Partikül Boyutu: 5 µm, Genişlik: 4.6 mm, Uzunluk: 250 mm, Tanecik Boyutu: 100 Å (10nm), Tanecik Hacmi: 1.05 mL/g, pH: 2-7.5

2.4.2. Organik Madde Analizi

Numunelerin TOK içeriği yüksek sıcaklıkta yanma metoduna (Standart Metot 5310B) 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. İletkenlik/pH Analizi

İletkenlik ve pH, Standart Yöntem 4500-H^{+1}'ye (APHA, AWWA, WEF, 2018) görebelirlenmiştir. pH metreleri 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.

2.4.4. UV_{254} Absorbans Analizi

Su numunelerinin UV absorbansları, UV-visible spektrofotometre (Hach Lange DR 6000) kullanılarak SM 5910 B (APHA, AWWA, WEF, 2018) yöntemi kullanılmıştır. Numunelerin UV_{254} absorbansı 1 cm'lik quartz küvetlerde ve 254 nm dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Yapılan her ölçümde quartz küvetler ultrasafsu ile yıkanarak, ölçüm hassasiyeti sağlanmıştır.

3. BÖLÜM

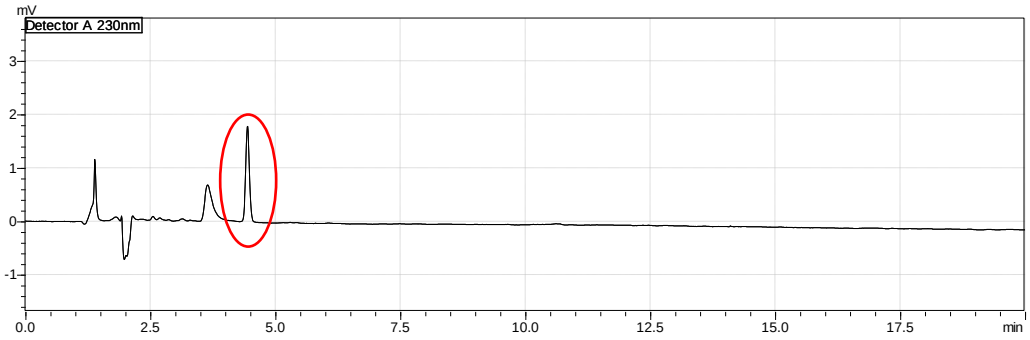
BULGULAR

3.1. Metolaklor Analizi için Metot Optimizasyonu

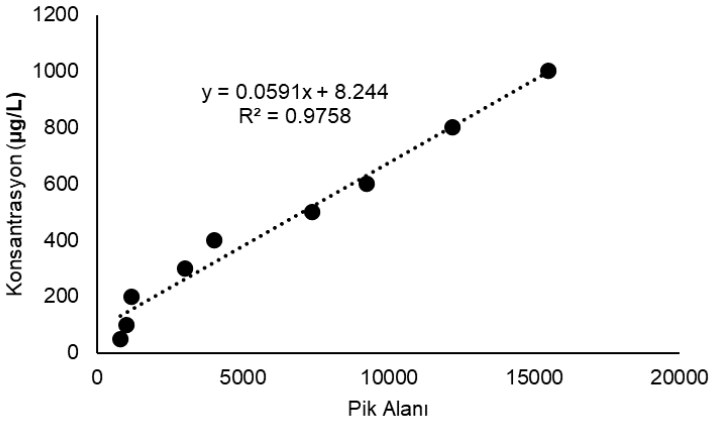
Metolaklor için hem doğrudan enjeksiyon hem de ekstraksiyon sonrası metot optimizasyonundan önce metolaklorun HPLC cihazı ile tespit edilebilirlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda, Tablo 3.1'deki yöntem takip edilmiştir (Wei vd., 2015; Kaliyan ve Tamilselvan, 2018). Tabloda verilen koşullarda elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de verilmiştir. Metolaklorun HPLC'de tespit edilebilirliği belirlendikten sonra yapılan denemelerde analiz süresi 20 dakika olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda metolaklorun HPLC ile tespit edilmesi (Şekil 3.1) üzerine doğrudan enjeksiyon ve ekstraksiyon sonrası enjeksiyon yöntemlerinin optimizasyonu için Taguchi deneysel tasarım metodu uygulanmıştır.

Tablo 3.1. Metolaklorun tespit edilebilirlik çalışmalarında kullanılan koşullar

Akış Hızı (mL/dk)	1.00
Sıcaklık (°C)	40
Mobil Faz Oranları (v/v)	80 asetonitril/20 safsu
Süre (dk)	15
Enjektör (µL)	20
Dalga Boyu (UV-Vis)	230 nm
Geliş Süresi (dk)	4.35



Şekil 3.1. Metolaklorun HPLC kromatogramı



Şekil 3.2. Metot oluşturma kalibrasyon eğrisi

3.1.1. Doğrudan Enjeksiyon Metot Optimizasyonu

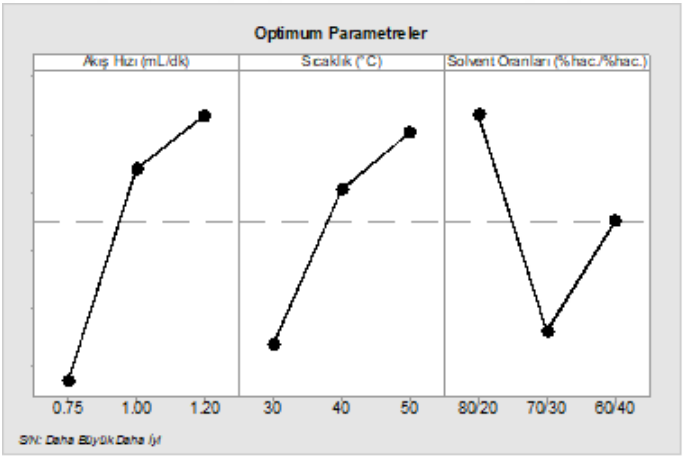
Doğrudan enjeksiyon metodunun optimizasyonu için Taguchi deneysel tasarımda 3*3=L9 matris şeklinde parametreler ve seviyeleri belirlenmiştir. Buna göre, 27 tane olması gereken analiz sayısı 9'a indirilmiştir. Bu deneysel çalışmalar ve koşulları Tablo 3.2 görülmektedir.

Tablo 3.2'de verilen değerlere göre Taguchi deneysel yöntemi ile en optimum parametre değerleri bulunmuştur ve yapılan 9 deney sonucunda optimum olarak elde edilen parametre ve seviyeleri daha sonrasında pestisit analizi için kullanılmıştır. Taguchi deneysel yöntemi ile daha iyi daha büyük kategorisi ile elde edilen parametreler Şekil 3.3'te verilmektedir. R^2'si ve alanları en yüksek (Tablo 3.2) olan optimum parametreler doğrudan analizde ve sonrasında yapılan analizlerde kullanılmıştır. Tablo 3.3'te verilen optimum parametrelerin doğrulanması için 100-1000 µg/L konsantrasyonuna sahip

standartlar hazırlanmıştır ve HPLC cihazında analiz edilmiştir. Bunun sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.4'te verilmiştir. Belirlenen optimum parametreler sonraki adımlarda yapılacak olan analizlerde kullanılmıştır.

Tablo 3.2. Metolaklorun deneysel parametrelerinin optimizasyonu ve R^2 değerleri

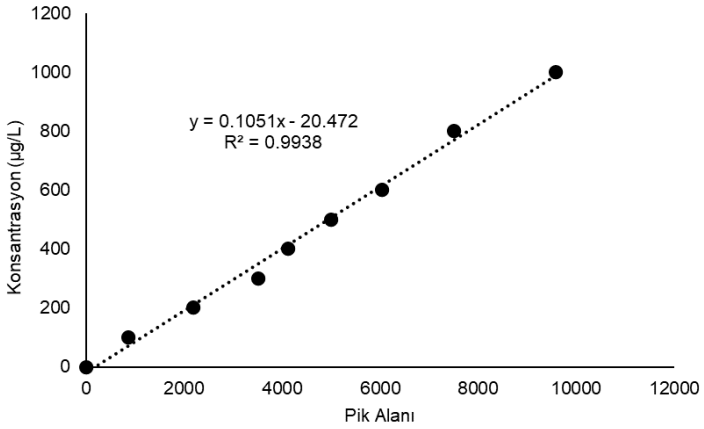
Deney No	Akış Hızı (mL/dk)	Sıcaklık (°C)	Mobil Faz Oranları (v/v)	R^2
1	0.75	30	80/20	0.94
2	0.75	40	70/30	0.89
3	0.75	50	60/40	0.93
4	1.00	30	70/30	0.91
5	1.00	40	60/40	0.99
6	1.00	50	80/20	0.98
7	1.20	30	60/40	0.93
8	1.20	40	80/20	0.99
9	1.20	50	70/30	0.99



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

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

Akış Hızı (mL/dk)	1.20
Sıcaklık (°C)	50
Mobil Faz Oranları (v/v)	%80 asetonitril-%20 safsu
Süre (dk)	20
Enjektör (µL)	20
Dalga Boyu (UV-Vis)	230 nm



Şekil 3.4. Doğrudan enjeksiyon metodu için taguchi ile elde edilen en optimum parametreler için kalibrasyon eğrisi

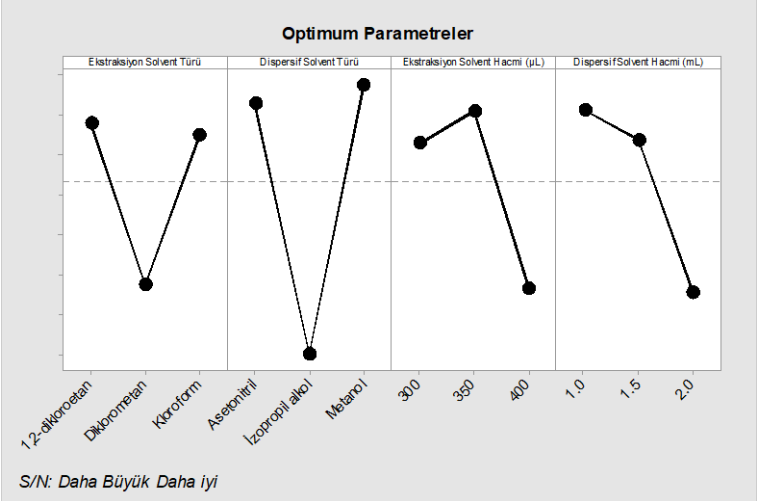
3.1.2. DLLME Ekstraksiyon Sonrası Metolaklor Analizinin Optimizasyonu

Taguchi deneysel yöntemi ile bulunan optimum parametre değerleri (Tablo 3.3) ile yürütülen çalışmada optimum ekstraksiyon şartlarının sağlanması için solvent türü, dispersif solvent türü, solvent hacmi ve dispersif solvent hacmi değiştirilerek yapılmıştır. Yapılan analizler Tablo 2.5'teki parametreler ile gerçekleştirilmiştir. Taguchi deneysel tasarımda L9 (3*4) matris şeklinde parametreler ve seviyeleri belirlenmiştir. Buna göre, 81 tane olması gereken analiz sayısı 9'a indirilmiştir. Bu deneysel çalışmalar ve koşulları Tablo 3.4'te verilmiştir. Yapılan DLLME yöntemi ile metolaklor için optimum parametreler ise Tablo 3.5'te verilmiştir.

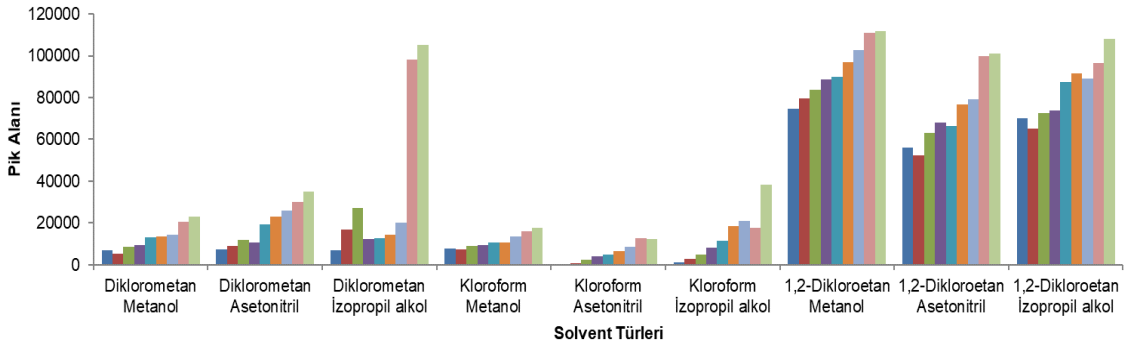
Tablo 3.4. DLLME yöntemi deneysel parametrelerin optimizasyonu ve R^2 değerleri

Deney No	**Ekstraskiyon Solvent Türü**	**Dispersif Solvent Türü**	**Ekstraksiyon Solvent Hacmi (µL)**	**Dispersif Solvent Hacmi (mL)**	**R^2**
1	Diklorometan	Metanol	300	1.0	0.97
2	Diklorometan	Asetonitril	350	1.5	0.69
3	Diklorometan	İzopropil alkol	400	2.0	0.43
4	Kloroform	Metanol	350	2.0	0.93
5	Kloroform	Asetonitril	400	1.0	0.96
6	Kloroform	İzopropil alkol	300	1.5	0.89
7	1,2-Dikloroetan	Metanol	400	1.5	0.96
8	1,2-Dikloroetan	Asetonitril	300	2.0	0.95
9	1,2-Dikloroetan	İzopropil alkol	350	1.0	0.933

Metolaklor analizinin DLLME optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerleri daha büyük daha iyi kategorisine göre elde edilen sonuçlar Şekil 3.5'te verilmiştir. Çalışmada Taguchi deney tasarımında en iyi R2 değeri ve en yüksek alanlar dikkate alınarak optimum parametreler belirlenmiştir. Optimum parametreler Şekil 3.5'te ve DLLME ekstraksiyon yöntemindeki alanlar ile Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.5'te optimum ekstraksiyon solvent hacmi 350 µL olsa da en yüksek pik alanı değerleri 300 µL 1,2 dikloroetan için kaydedilmiştir ve optimum olarak seçilmiştir. Bu duruma benzer şekilde Bodur vd. (2020) yaptıkları çalışmada diklorometanın sudaki tam çözünürlüğü (25°C'de 13200 mg/L) nedeniyle metanol ile dispersiyon hacmi 250 µL için faz ayrımı gözlemlenmemiş ve en yüksek pik alanı değerlerini 300 µL diklorometan için belirlemişler ve optimum olarak seçmişlerdir. Bu çalışmada Tablo 3.5. DLLME ekstraksiyon solvent türü optimizasyon deneyinde kullanılan parametreler verilen parametrelerin kullanılmasına karar verilmiştir.



Şekil 3.5. Metolaklor analizinin DLLME optimizasyonunda en etkili parametreler ve değerler



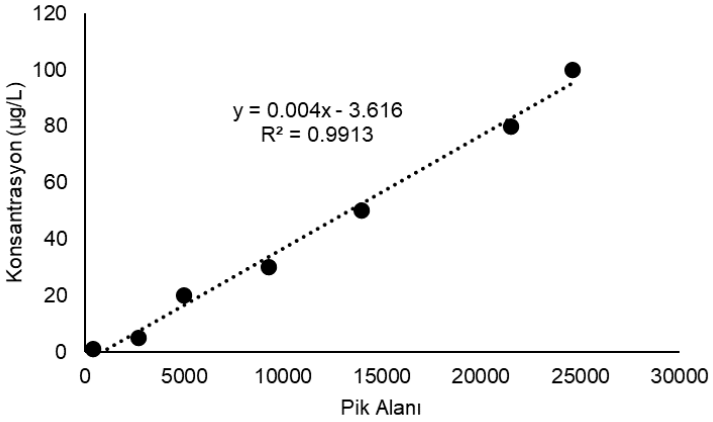
Şekil 3.6. Metolaklor analizinde elde edilen alanlar

Tablo 3.5. DLLME ekstraksiyon solvent türü optimizasyon deneyinde kullanılan parametreler

Solvent Türü	DCE
Dispersif Solvent Türü	Metanol (MeOH)
Ekstraksiyon Solvent Hacmi (µL)	300
Dispersif Solvent Hacmi	1.0

*DCE: 1,2 Dikloroetan

DLLME yöntemi ile belirlenen optimum parametreler ile HPLC cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir. DLLME analiz yönteminde uygun optimum şartlardaki kalibrasyon eğrisi Şekil 3.7'te verilmiştir.

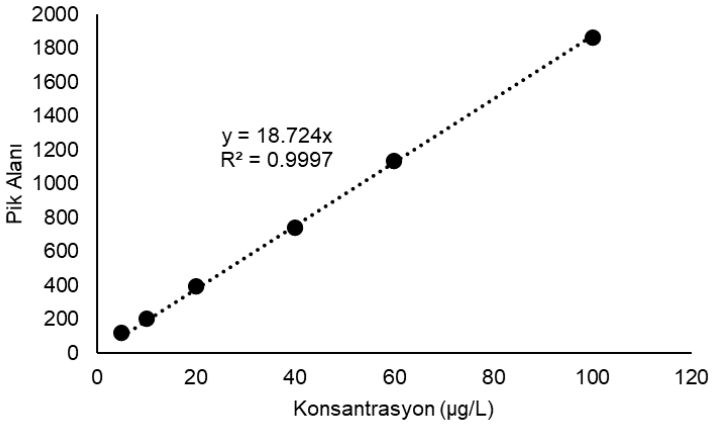


Şekil 3.7. DLLME optimum değerler kalibrasyon eğrisi

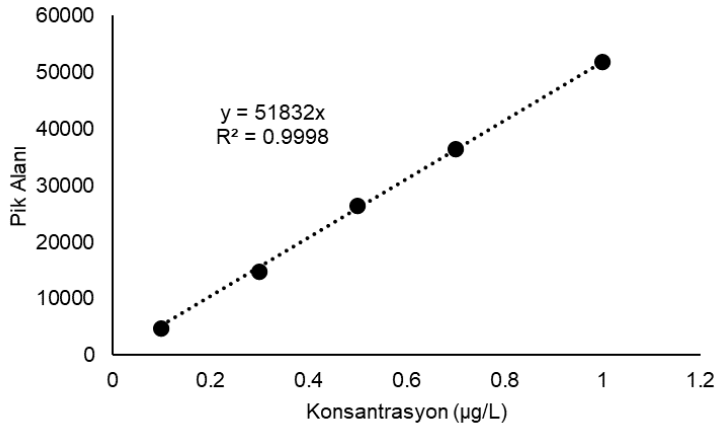
3.1.3. Metot Doğrulama Analizleri

LOD (Limit of Detection) ve LOQ (Limit of Quantification) Tespiti

Metolaklor için LOD ve LOQ değerlerinin hesaplanmasında, doğrudan enjeksiyon metodunda 5-100 µg/L ve ekstraksiyon sonrası metodunda 0.1-1 µg/L düşük konsantrasyonlarda çalışılmış, Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'deki kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Konsantrasyonlara denk gelen alanların standart sapmaları alınmış LOD ve LOQ değerleri bulunmuştur (Tablo 3.6). LOD ve LOQ değerleri Denklem 6 ve Denklem 7'ye göre hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Doğrudan enjeksiyon metodunda LOD ve LOQ belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.9. Ekstraksiyon yöntemi sonrasında LOD ve LOQ belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Tablo 3.6. LOD ve LOQ sınır değerleri

Standart Sapma (SD)	**Eğim (M)**	**LOD***	**LOQ***
Doğrudan Enjeksiyon Metodu			
275.55	18.724	48.56	147.16
DLLME Ektraksiyon Sonrası Analiz			
18360	51832	1.17	3.54

* LOD: Gözlenebilirlik Limiti LOQ: Tayin Limiti

$$LOD = 3{,}3x\frac{SD}{M} \quad (12)$$

$$LOQ = 10x\frac{SD}{M} \quad (13)$$

SD: Standart sapma

M: Kalibrasyon grafiğinin eğimi

Geri Kazanım

Bölüm 2.2.3'te anlatılan deney sonucu verileri Tablo 3.7'de verilmiştir. Safsu içerisine ekstrakte edilen standartın DCE+ara stok çözeltisi içerisine hazırlanan numunede giderim verimleri sırasıyla %101.54, %103.41 ve %91.03 bulunmuştur.

Tablo 3.7. Geri kazanım verimi

Konsantrasyon (µg/L)	Ekstraksiyon Edilen Numune Alanı	DCE İçerisine Hazırlanan Numune Alanı	EKS/DCE*100 (%)
10	11849.50	11670	101.54
20	65032	62889	103.41
50	83351	91563	91.03

Tekrarlama Analizi

Metolaklor için 100, 200 ve 600 µg/L konsantrasyonunda metolaklor içeren 5, 50 ve 100 µg/L konsantrasyonunda DLLME yapılmış metolaklor standartları analizi yapılmış Bölüm 2.2.3'te anlatıldığı gibi çalışılmıştır. Her konsantrasyon enjeksiyonu sonucu elde edilen pik alanları değerleri, günler içinde kararlığını ölçmek için yapılan HPLC cihazı analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar; ortalamaları ve %RSD'leri (bağıl standart sapma değerleri) Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8. Tekrarlama analizi sonuçları

Doğrudan MeCL Konsantrasyonu (µg/L)	Gün İçinde Tekrarlama Analizi (%RSD)	Farklı Bir Gün İçinde Tekrarlama Analizi (%RSD)	MeCL Ekstraksiyon Konsantrasyonu (µg/L)	Gün İçinde MeCL Ekstraksiyon Tekrarlama Analizi (%RSD)	Farklı Bir Gün İçinde MeCL Ekstraksiyon Tekrarlama Analizi (%RSD)
100	0.569	0.851	5	0.562	0.754
200	0.919	0.522	50	0.913	0.796
600	0.893	0.194	100	0.363	0.991

3.2. Adsorpsiyon Testleri

Adsorpsiyon testleri 2 aşamada gerçekleştirilmiştir: 1) Kinetik testler, 2) İzoterm testleri. İzoterm testlerinde gerçek su olarak Konya İçme Suyu Arıtma Tesisinin (KOSKİ) filtrasyon çıkışından Nisan-2021'de alınan su örnekleri kullanılmıştır.

3.2.1. Kinetik Testler

Kinetik testler için belirlenen 10 farklı temas süresinde (2, 4, 6, 8, 10, 24, 34, 48, 72 ve 96 saatlik) 300 mg/L sabit aktif karbon (Norit SX F Cat, AC Puriss, Norit SX Ultra, Norit CA1) ilave edilerek denenmiştir. 4 farklı aktif karbonun 1. ve 2. derece kinetik değerleri Tablo 3.9'da verilmiştir. Burada, qe denge koşullarında adsorbe edilen organik madde miktarıdır, k_1 yalancı birinci dereceden hız sabiti (g/mg.saat), k_2 yalancı ikinci dereceden hız sabiti (g/mg.saat) ve R^2 korelasyon katsayısıdır. Tablo 3.9'da R^2 değerleri 1'e yakın olduğundan 2. derece kinetiğe uyduğu görülmektedir. Tüm adsorbanlar için dengeye ulaşma süresi 72 saat olarak belirlenmiştir.

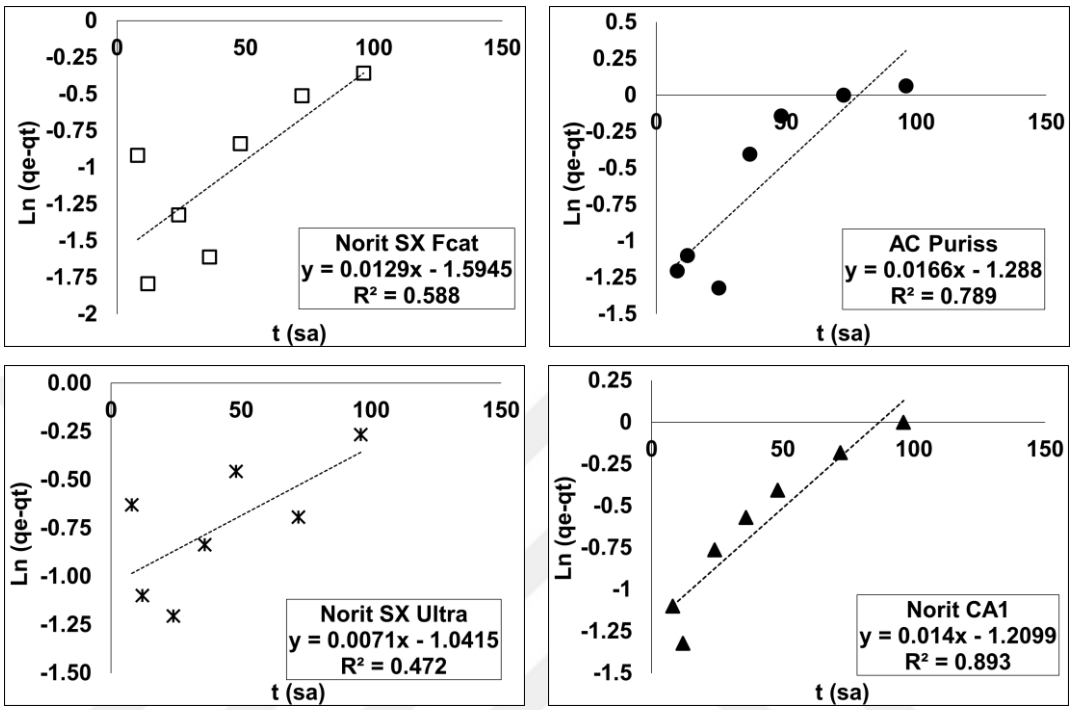
Tablo 3.9. Kinetik test sonuçları

		1. Derece Kinetik			**2. Derece Kinetik**		
Adsorban	q_e (deney) (mg/g)	k_1 (g/mg.saat)	q_e (hesaplanan) (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.saat)	q_e (hesaplanan) (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

Tablo verilerine göre Norit SX Ultra'nın reaksiyon hızının (k_2) yüksek olması modifiye edilmiş bir aktif karbon olmasından kaynaklanmaktadır. Tablo 2.2'de aktif karbonların nötral yük noktalarına (pH_{PZC}) bakıldığında Norit CA1'in (pH_{PZC}:2.53) negatifliği diğerlerine göre yüksek olduğu için organik madde ile elektriksel etkileşimi daha fazla gerçekleşmekte ve bu nedenle adsopsiyon kapasitesi azalmaktadır. Aynı zamanda yüzey alanı büyük olmasına rağmen yüzeyi diğer aktif karbonlardan daha negatif olduğu için bu aktif karbon ile Norit SX Ultra'dan daha düşük adsopsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Norit SX Ultra'nın yüzey alanı (1200 $m^{2/}g$) en yüksek iken nötral yük noktasında elektriksel etkileşimi (pH_{PZC}:8.11) daha azdır. Bu nedenle adsorpsiyon ile gideriminin daha iyi olduğunu söylenebilir.

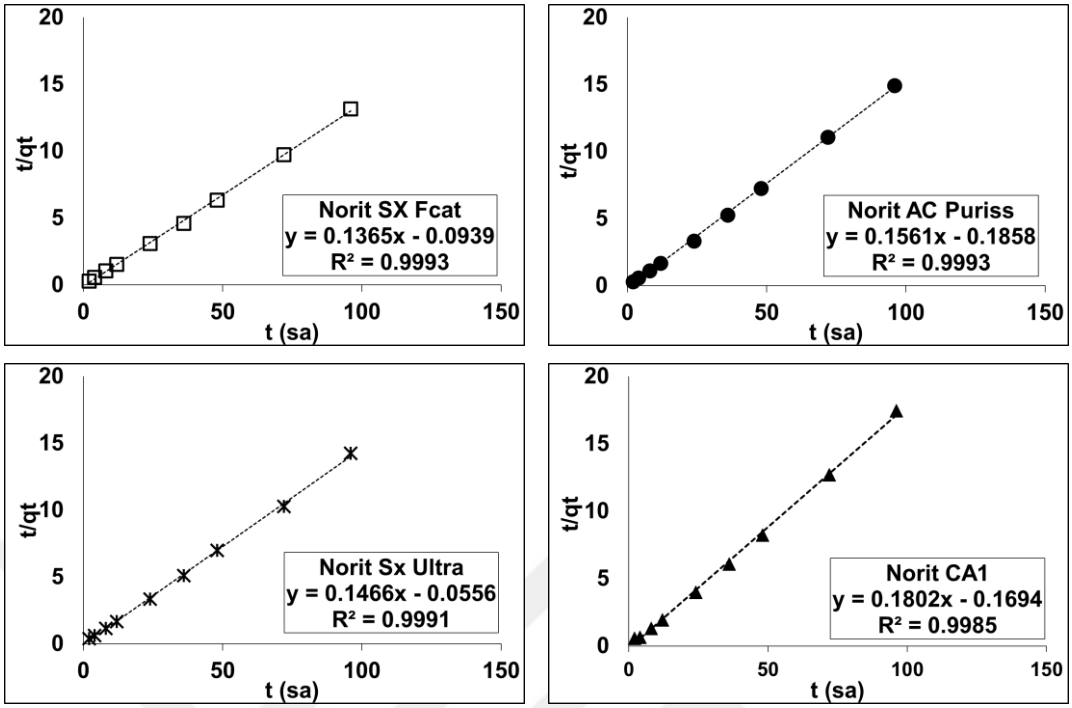
Metolaklorun 4 farklı aktif karbon ile giderimi, Ln ($q_e - q_t$)'nin birinci dereceden t'ye karşı çizildiği grafik Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Norit SX F Cat, AC Puriss, Norit SX Ultra

ve Norit CA1 için yalancı birinci derece model kullanılarak R^2 değerleri sırasıyla 0.588, 0.789, 0.472 ve 0.893 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.10. 1. derece kinetik sonuçları

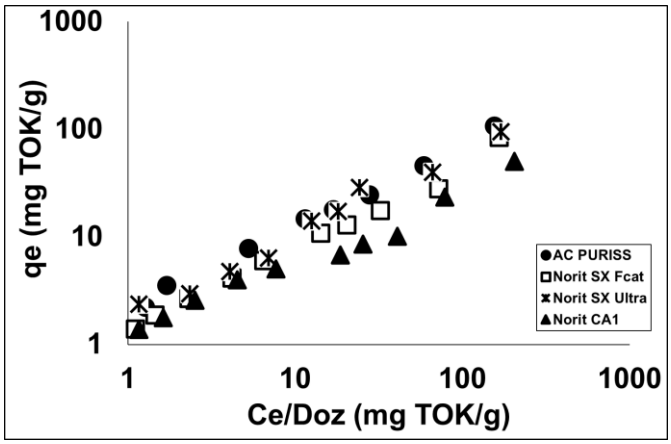
İkinci dereceden modeller için t/q_t'nin t'ye karşı çizildiği grafikler Şekil 3.11'de gösterilmektedir. İkinci derece model için R^2 değerleri her aktif karbon için 0.99'dur. İki model için korelasyon katsayıları, ikinci mertebeden modelin deneysel verileri yalancı birinci mertebeden modelden daha iyi olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik model tarafından hesaplanan denge kapasitesi (q_e,hesaplanan), yalancı birinci dereceden kinetik modele kıyasla deneysel denge kapasitesini (q_e,deney) daha iyi temsil etmektedir.



Şekil 3.11. 2. derece kinetik sonuçları

3.2.2. İzoterm Testler

İzoterm testleri, gerçek su numunesi ile (KOSKİ filtrasyon çıkışı suyu) kinetik testte belirlenen 72 saatlik temas süresinde farklı dozda (0, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 500, 750 ve 1000 mg/L) aktif karbon (Norit SX F Cat, Norit CA1, Norit SX Ultra, AC Puriss) ile aktif karbonların kapasiteleri belirlenmiştir. 4 farklı aktif karbonla yapılan organik madde giderimi Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Farklı aktif karbonlardan 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 3), K_F, heterojen sistemler için Freundlich kapasite parametresidir ve n, adsorban üzerindeki enerji bölgelerinin dağılımını ve adsorpsiyon itici kuvvetlerin büyüklüğünü gösteren katsayıdır:

$$q_e = K_F \left(\frac{C_e}{M}\right)^{1/n} \quad (3)$$

Metolaklor 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 (106.7 mg/g), en düşük adsorpsiyon kapasite ise Norit CA1 adsorbanı (50.3 mg/g) ile elde edilmiştir.

Freundlich modelindeki sabit n'nin değeri de birden büyüktür (Salman ve Hameed, 2010; Moussavi vd., 2013). Tablo 3.10'da n değeri büyüdükçe 1/n değeri küçülür. Norit CA1'in n değerinin en yüksek olduğu da tablodan görülmektedir. 1/n değeri ne kadar küçülürse adsorpsiyon enerjisi o kadar artar. Yani n değeri ne kadar büyük olursa adsorpsiyon kapasitesinin iyi olduğunu söylenebilir.

Kinetik testte AC Puriss'in reaksiyon hızı düşük olmasına rağmen izoterm testlerinde en yüksek kapasite AC Puriss ile sağlanmıştır. Norit SX Ultra ve Norit CA1 modifiye edilmiş aktif karbonlarda daha iyi kapasite olacağı düşünülse de işlem görmemiş AC Puriss'de diğer aktif karbonlarda adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. İzoterm testleri sonucunda 4 aktif karbon ile elde edilen tüm sonuçlar Tablo 3.11, Tablo 3.12, Tablo 3.13 ve Tablo 3.14 verilmektedir.

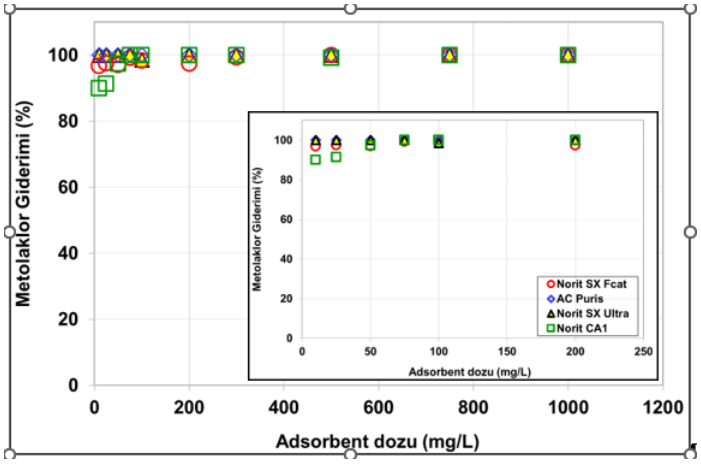
Tablo 3.10. Aktif karbonlar tarafından TOK adsorpsiyonu için modifiye edilmiş Freundlich izoterm parametreleri

Aktif Karbon	**$q_{e,deney}$ (mg/g)**	**K_F**	**n**	**R^2**
Norit SX F Cat	84.3	1.36	1.31	0.99
AC Puriss	106.7	1.91	1.27	0.99
Norit SX Ultra	95.2	1.82	1.30	0.98
Norit CA1	50.3	1.28	1.56	0.97

Pestisit giderim verimleri, ham hali ve t zamanlarındaki pestisit konsantrasyonlarına bağlı olarak hesaplanmıştır (Denklem 14)

$$\%\ Giderim = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \qquad (14)$$

Dört aktif karbonun metolaklor giderme performansları Şekil 3.13'te verilmiştir. Şekil Şekil 3.13'te gösterildiği gibi, metolaklor, çok düşük adsorban dozajlarında bile AC Puriss ve Norit SX Ultra tarafından tamamen uzaklaştırılmıştır. Metolaklor giderme performansı, 10 mg/L'den 75 mg/L'ye kadar adsorban dozajları ile %90'dan tam uzaklaştırmaya yükseltilmiştir. Öte yandan, 10-300 mg/L Norit CA1 dozajları, metolaklor için %96-99 giderim verimliliği sağlamıştır.



Şekil 3.13. Aktif karbonların metolaklor giderme performansları

Tablo 3.11. Norit SX F Cat izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	**MeCL**	**TOK (mg/L)**	**TOK Giderimi (%)**	**C_e/Doz (mg/gr adsorbent)**	**Log C_e/Doz**	**Kapasite q_e (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	2.50	-	-	-	-	-	-	-	-	0.020	0.80
10	0.00	1.96	21.69	195.76	2.29	54.24	0.29	1.73	0.04	41.46	0.072	3.68
25	0.00	1.80	27.87	72.13	1.86	27.87	0.26	1.45	0.06	21.27	0.034	1.89
50	0.00	2.01	19.45	40.28	1.61	9.72	0.30	0.99	0.21	14.41	0.064	3.18
75	0.00	1.62	35.28	21.57	1.33	11.76	0.21	1.07	0.14	9.49	0.040	2.47
100	0.00	1.92	23.12	19.22	1.28	5.78	0.28	0.76	0.33	8.79	0.015	0.78
200	0.00	1.70	31.80	8.52	0.93	3.98	0.23	0.60	0.43	5.10	0.026	1.52
300	0.00	1.56	37.44	5.21	0.72	3.12	0.19	0.49	0.50	3.67	0.023	1.47
500	0.00	1.16	53.59	2.32	0.37	2.68	0.06	0.43	0.43	2.14	0.019	1.64
750	0.00	1.09	56.34	1.46	0.16	1.88	0.04	0.27	0.58	1.57	0.006	0.55
1000	0.00	1.11	55.69	1.11	0.04	1.39	0.04	0.14	0.80	1.30	0.004	0.36

Tablo 3.12. AC Puriss izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	**MeCL**	**TOK (mg/L)**	**%TOK Giderimi**	**C_e/Doz (mg/gr adsorbent)**	**Log C_e/Doz**	**Kapasite q_e (mg TOK/gr adsorbent)**	**Log C_e**	**log q_e (mg TOK/gr)**	**C_e/Q_e**	**Frendlich q_e**	**Ort. UV254**	**SUVA254**
0	500.00	2.92	-	-	-	-	-	-	-	-	0.032	1.10
10	0.00	1.95	33.14	195.00	2.29	96.67	0.29	1.99	0.02	84.30	0.030	1.54
25	0.00	1.87	35.89	74.80	1.87	41.87	0.27	1.62	0.04	43.38	0.028	1.50
50	0.00	1.59	45.60	31.73	1.50	26.60	0.20	1.42	0.06	23.94	0.030	1.89
75	0.00	1.67	42.85	22.22	1.35	16.67	0.22	1.22	0.10	18.70	0.031	1.86
100	0.00	1.52	48.02	15.16	1.18	14.01	0.18	1.15	0.11	14.34	0.054	3.56
200	0.00	1.55	46.73	7.77	0.89	6.81	0.19	0.83	0.23	9.02	0.015	0.97
300	0.00	1.26	56.88	4.19	0.62	5.53	0.10	0.74	0.23	5.88	0.008	0.64
500	0.00	0.85	70.80	1.70	0.23	4.13	-0.07	0.62	0.21	3.15	0.006	0.70
750	0.00	0.96	67.19	1.28	0.11	2.61	-0.02	0.42	0.37	2.58	0.005	0.52
1000	0.00	0.91	68.94	0.91	-0.04	2.01	-0.04	0.30	0.45	2.03	0.010	1.10

Tablo 3.13. Norit SX Ultra izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	**MeCL**	**TOK (mg/L)**	**%TOK Giderimi**	**C_e/Doz (mg/gr adsorbent)**	**Log C_e/Doz**	**Kapasite q_e (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	2.65	-	-	-	-	-	-	-	-	0.016	0.60
10	0.00	1.70	35.85	170.29	2.23	95.16	0.23	1.98	0.02	80.69	0.024	1.41
25	0.00	1.66	37.42	66.45	1.82	39.73	0.22	1.60	0.04	38.83	0.019	1.14
50	0.00	1.21	54.27	24.27	1.39	28.81	0.08	1.46	0.04	17.75	0.018	1.48
75	0.00	1.86	30.05	24.76	1.39	10.64	0.27	1.03	0.17	18.02	0.009	0.48
100	0.00	1.25	52.74	12.55	1.10	14.00	0.10	1.15	0.09	10.63	0.007	0.56
200	0.00	1.39	47.71	6.94	0.84	6.33	0.14	0.80	0.22	6.71	0.003	0.22
300	0.00	1.62	38.84	5.41	0.73	3.44	0.21	0.54	0.47	5.53	0.002	0.12
500	0.00	1.57	40.76	3.15	0.50	2.16	0.20	0.34	0.73	3.63	0.017	1.08
750	0.00	0.87	67.14	1.16	0.07	2.38	-0.06	0.38	0.37	1.67	0.005	0.57
1000	0.00	0.88	66.93	0.88	-0.06	1.78	-0.06	0.25	0.49	1.34	0.000	0.00

Tablo 3.14. Norit CA1 izoterm test sonuçları

Adsorbent Dozu (mg/L)	**MeCL**	**TOK (mg/L)**	**%TOK Giderimi**	**C_e/Doz (mg/gr adsorbent)**	**Log C_e/Doz**	**Kapasite q_e (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	2.55	-	-	-	-	-	-	-	-	0.026	1.02
10	0.00	2.34	7.97	234.40	2.37	20.29	0.37	1.31	0.12	20.44	0.019	0.81
25	0.00	2.26	11.24	90.42	1.96	11.45	0.35	1.06	0.20	12.38	0.090	3.98
50	0.00	2.14	15.97	42.80	1.63	8.14	0.33	0.91	0.26	8.35	0.044	2.06
75	0.00	2.02	20.86	26.88	1.43	7.08	0.30	0.85	0.28	6.53	0.159	7.89
100	0.00	1.97	22.74	19.68	1.29	5.79	0.29	0.76	0.34	5.54	0.124	6.30
200	0.00	1.84	27.87	9.19	0.96	3.55	0.26	0.55	0.52	3.71	0.228	12.41
300	0.00	1.35	47.06	4.49	0.65	4.00	0.13	0.60	0.34	2.55	0.034	2.52
500	0.00	1.66	34.86	3.32	0.52	1.78	0.22	0.25	0.93	2.17	0.071	4.28
750	0.00	1.62	36.34	2.16	0.33	1.23	0.21	0.09	1.31	1.73	0.105	6.48
1000	0.00	1.15	55.00	1.15	0.06	1.40	0.06	0.15	0.82	1.24	0.149	13.00

4. BÖLÜM

SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında metolaklorun adsorpsiyon yöntemi ile giderimi ve giderim sürecinin optimizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Dört farklı aktif karbon ile metolaklorun adsorpsiyon ile sudan gideriminin incelenmesi ve giderim verimini artırmak için optimum parametreler belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda iki adımlı bir çalışma yürülmüştür: (1) HPLC cihazında optimum parametreler belirlenmiş ve belirlenen koşullar doğrudan analiz ve DLLME ekstraksiyon yöntemi şeklinde gerçekleştirilmiştir, (2) Metaloklorun adsorpsiyon prosesi ile giderimi çalışmaları kinetik ve izoterm testleri ile değerlendirilmiştir. Kinetik testlerde aktif karbon ile denge fazına ulaşma süresi belirlenmiş ve izoterm testlerde belirlenen süre içerisinde artan dozlarda aktif karbonların giderim verimine etkisi incelenmiştir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında Taguchi deneysel yöntemi ile bulunan optimum parametre değerleri çalışmada kullanılan metot 20 dakika süre, %80 asetonitril-%20 safsu, 1.20 ml/dk akış hızında, 200 bar basınç ve UV-Vis 230 nm dalga boyunda 50 derece sıcaklıkta 20 µL enjektör çekimi olarak belirlenmiş ve Taguchi ile belirlenen optimum parametreler ile metolaklorun DLLME analizi yapılmış ve solvent türü 1,2-dikloroetan, dispersif solvent türü metanol, solvent hacmi 300 µL, dispersif solvent hacmi 1.0 mL seçilmiştir. Belirlenen optimum parametreler adsorpsiyon testlerinde kullanılmıştır.

Metot geliştirme analizleri yapılmış ve sonuçlar şu şekildedir: S/N oranı varyansa neden olan kontrol edilemeyen faktörlerlerin mevcut olması durumunda deneyin güvenilirliği için yapılmıştır olup regresyon katsayısı 0.9995 ve konsantrasyonlara denk gelen alanların

standart sapmalardan elde edilen LOD ve LOQ değerleri bulunmuştur. Doğrudan enjeksiyon yönteminde elde edilen LOD ve LOQ değerleri 48.56 ve 147.16, ekstraksiyon sonrası LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 1.17 ve 3.54'tür. Daha sonra 10, 20 ve 50 µg/L konsantrasyonunda geri kazanım testlerinde sonuçlar sırasıyla %101.54, %103.41 ve %91.03'lük kazanımlar elde edilmiştir. Son olarak tekrarlama analizinde ise cihazın hassasiyeti ve çalışmanın doğruluğu açısından metolaklorun doğrudan enjeksiyonu ile 100, 200 ve 600 µg/L konsantrasyonunda ve DLLME ekstraksiyon yöntemi ile 5, 50 100 µg/L konsantrasyonlarında ekstrakte edilmesiyle bağıl standart sapmaları bulunmuştur. Doğrudan enjeksiyon yönteminde gün içinde bağıl standart sapmaları sırasıyla %RSD 0.569, %RSD 0.919, %RSD 0.893 ve farklı bir günde analizi sonucu bağıl standart sapmaları %RSD 0.851, %RSD 0.522 ve %RSD 0.194 olarak bulunmuştur. DLLME ekstraksiyon yönteminde gün içinde bağıl standart sapmaları sırasıyla %RSD 0.562, %RSD 0.913, %RSD 0.363 ve farklı bir günde analizi sonucu bağıl standart sapmaları %RSD 0.754, %RSD 0.796 ve %RSD 0.991 olarak bulunmuştur. Tekrarlama analizi sonuçlarında gün içi ve günler arası yapılan analizler sonucunda deneyin hassasiyeti ve doğruluğu test edilmiştir (Wu vd., 2013).

Zhang vd. (2011) hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu, katı faz ekstraksiyonu ve gaz kromatografisi-elektron yakalama dedektörü kullanılarak tahıl ürünlerinde asetanilid herbisitlerin belirlenmesi çalışmasında 0.05 mg/kg çivili seviyede, pirinç, buğday ve mısır için geri kazanım ve kesinlik değerleri sırasıyla %82.3–115.8 ve %1.1–13.6 idi. Tüm herbisitler için, LOD ve LOQ sırasıyla 0.8 ila 1.7 µg/kg ve 2.4 ila 5.3 µg/kg aralığında bulunmuştur.

Wu vd. (2013) Gaz kromatografisi-tandem kütle spektrometrisi kullanılarak soğanlı sebzelerde metolaklor, pendimetalin ve oksiflorfenin eşzamanlı tayininde beş numune matrisinde tatmin edici bir şekilde doğrulandığı miktar tayini limitleri (LOQ) hedefi 5 µg kg^{-1} ve tespit limiti (LOD) 0.5 µg/kg ile 2.3 µg/kg arasında değişmiştir. Beş soğanlı sebzede dört seviyede (0.005, 0.025, 0.1 ve 1 mg/kg) ortalama geri kazanımlar %77.5 ile %114.2 arasında, bağıl standart sapmalar (RSDr) ise %1.8 ile %14.9 arasında bulunmuştur. Tekrarlanabilirlik RSDr'si %3.9 ile %15.0 arasında değişmiştir. Bu yöntem, gerçek örneklerin analizi için başarıyla uygulanmış ve yöntemin uygulanabilirliği doğrulanmıştır. Cara vd. (2021) Gaz Kromatografisi-Tandem Kütle Spektrometrisi ile

mısır ve soya fasulyesi bitki örneklerinde Asetoklor ve S-Metolaklorun seçici ve hassas miktarlandırılması çalışmasında bu parametreler altında, tespit limiti (LOD) değerleri asetoklor için 0.2 µg/g ve s-metolaklor için 0.07 µg/g ve ortalama geri kazanımlar %86 ile %119.7 arasında bulunmuştur.

İkinci kısım 2 aşamada gerçekleştirilmiştir: (1) kinetik testler, KOSKİ tesisi filtrasyon çıkış suyu ile izoterm testler. Birinci aşamada 300 mg/L aktif karbon dozunda (Norit SX F Cat, Norit CA1, Norit SX Ultra, AC Puriss) artan saat aralıklarında metolaklor için adsorpsiyon çalışması yapılmış ve giderim için denge fazına ulaşma süresi 72 saat olarak belirlenmiştir. Aktif karbonlar tarafından organik maddenin ve metolaklorun adsorpsiyonunun yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu göstermiştir. (2) izoterm testler, kinetik testte 72 saat olarak belirlenen süre içerisinde 4 farklı aktif karbonların artan dozlarda ilave edilmesiyle giderim verimine etki eden kapasite belirlenmiştir. Metolaklor, çok düşük adsorban dozajlarında bile AC Puriss ve Norit SX Ultra tarafından tamamen uzaklaştırılmıştır. Metolaklor giderme performansı, 10 mg/L'den 75 mg/L'ye kadar adsorban dozajları ile %90'dan tam uzaklaştırmaya yükseltilmiştir. Öte yandan, 10-300 mg/L Norit CA1 dozajları, metolaklor için %96-99 giderim verimliliği sağlamıştır. Deneysel çalışma sonucu olarak yalancı 2. derece kinetik ve Freundlich izotermine uygun olduğu görülmüştür.

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 mezogözenekli 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, metolaklorun adsorpsiyonunun esas olarak elektrostatik olmayan etkileşimler yoluyla meydana geldiğine işaret ederek adsorpsiyon kapasitelerinde değişiklik yapmamıştır.

Gomis-Berenguer vd. (2021) Lignoselülozik kalıntılardan üç aktif karbon ve bir ticari karbon, herbisit metolaklorun ve onun ESA ve OXA adlı iki bozunma transformasyon ürününün sulu çözeltilerde uzaklaştırılmasını test etmişlerdir. Kinetik ve denge

adsorpsiyon dört malzeme için çalışılmış, potasyum karbonat tarafından kimyasal olarak aktive edilen karbon malzemeler üzerindeki üç molekül için daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri göstermiştir. Adsorbanların kimyasal bileşimi de ESA ve OXA adsorpsiyon işlemi üzerindeki önemli etkilerini vurgulamıştır ve her iki bileşiğin de düşük başlangıç konsantrasyonlarında bile etkin adsorpsiyonu, %80'e varan bir giderme verimliliğine ulaşılmıştır.

Saha vd. (2013) tarafından organokiller kullanılarak sulu çözeltilerden karışık pestisitlerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon kinetiklerini anlamak için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden modeller test edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden model, yüksek korelasyon katsayısı (R^2) ve normalleştirilmiş yüzde sapma değerleri temelinde adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için en uygun olanı sağlamıştır. Adsorpsiyon dengesi, Freundlich izotermi (r = 0.951-0.992) ile açıklanmıştır. Kalhor vd. (2018), pestisitinin uzaklaştırılması için verimli bir adsorban olarak amino işlevli silika nano içi boş kürenin sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon çalışmasında verilen korelasyon katsayıları ve hata parametrelerine göre, kinetik verilerin diğer modellere göre en yüksek korelasyon katsayısına (R^2) 1'e yakın olan yalancı birinci dereceden hız denklemi ile daha iyi uyum gösterdiği ve bu model için hesaplanan hata fonksiyonları diğer modellere kıyasla en düşük olduğu tespit edilmiştir. Salman ve Hameed (2010), pestisitlerin granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonu çalışmasında adsorpsiyon kinetiğinin, her iki pestisit için yalancı ikinci dereceden kinetik modeli yakından takip ettiği bulunmuştur. El Bakouri vd. (2009) deneysel sonuçlarında, pestisitlerin asitle işlenmiş hurma taşları (ATDS) kullanılarak sulu çözeltilerden pestisitlerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon deneyleri en iyi yalancı ikinci derece modelin tanımladığını göstermiştir. Adsorpsiyon modelleme verilerine göre, Freundlich modeli adsorpsiyon dengesi veri korelasyonu için en iyi yaklaşım olduğunu belirlemişler. Moussavi vd. (2013) NH_4Cl ile indüklenen aktif karbon üzerine adsorpsiyon yoluyla kontamine sudan pestisit gideriminin araştırılmasında Langmuir modeli homojen bir yüzey üzerinde tek tabakalı bir adsorpsiyon varsaydığından, denge adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeliyle denge adsorpsiyon verileriyle iyi bir uyum sağlamış ve deneysel adsorpsiyon verileri, sözde ikinci dereceden modelle en iyi uyuma sahiptir. Mansouriieh vd. (2016) pestisitin Fe/Ni bimetalik nanopartiküller üzerine adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği çalışmasında dengeyi belirlemek için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri

kullanmışlardır. Langmuir modeli deneysel verilerle en iyi uyumu göstermiştir (R^2= 0.9988). Soğurma kinetiğini belirlemek için yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modelleri test edilmiş ve yalancı ikinci dereceden model, sonuçlarla en iyi korelasyonu sağlamıştır (R^2= 0.99936).

Sonuç olarak, bu çalışmada adsorpsiyonun metolaklor giderimi için başarılı bir yöntem olduğu deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Aktif karbon modifikasyonları giderim veriminin artırılması için farklı bir fırsat sunabilir ve metolaklor için yapılmış bu çalışma metolaklorun tespiti için kullanılabilir. Bu çalışma gelecekte yapılacak adsorpsiyon çalışmalarına bir alt yapı oluşturabilir ve çalışmalarda metolaklor giderimi için farklı yöntemler ile incelenip adsorpsiyon sonuçlarında karşılaştırma yapılabilir.

KAYNAKLAR

Abhilash, P., Singh N., 2009. Pesticide use and application: an Indian scenario. **Journal of Hazardous Materials, 165**:1-12.

Abou-Taleb, N. H., El-Wasseef D. R., El-Sherbiny D. T., El-Ashry S. M. J. L., 2016. Optimizing the spectrofluorimetric determination of cefdinir through a Taguchi experimental design approach. **The Journal of Biological and Chemical Luminescence, 31**:856-864.

Adeniyi, A. G., Igwegbe C. A., Ighalo J. O. J. C. A., 2021. ANN Modelling of the Adsorption of Herbicides and Pesticides Based on Sorbate-Sorbent Interphase. **Chemitry Africa, 4**:443-449.

Agoramoorthy, G., 2008. Can India meet the increasing food demand by 2020? **Futures, 40**:503-506.

Ahmad, A., Tan L., Shukor S. A., 2008. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials, 151**:71-77.

Ahmad, T., Rafatullah M., Ghazali A., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., 2010. Removal of pesticides from water and wastewater by different adsorbents: a review. **Journal of Environmental Science and Health, Part C 28**:231-271.

Al-Nasir, F. M., Jiries A. G., Al-Rabadi G. J., Alu'datt M. H., Tranchant C. C., Al-Dalain S. A., Alrabadi N., Madanat O. Y., Al-Dmour R. S. J. L., 2020. Determination of pesticide residues in selected citrus fruits and vegetables cultivated in the **Jordan Valley, 123**:109005.

Ali, I., Alharbi O. M., ALOthman Z. A., Al-Mohaimeed A. M., Alwarthan A. J. E. r., 2019. Modeling of fenuron pesticide adsorption on CNTs for mechanistic insight and removal in water. **Environmental Research, 170**:389-397.

Ali, I., Gupta V., 2006. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols, 1**:2661.

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

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

Ayawei, N., Ebelegi A. N., Wankasi D. J. J. o. c., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of Chemistry, 2090-9063** 1-11.

Azizi, S. N., Asemi N. J. J. o. E. S., H. P. B, 2010. Parameter optimization of the fungicide (Vapam) sorption onto soil modified with clinoptilolite by Taguchi method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45**:766-773.

Benjelloun, M., Miyah Y., Evrendilek G. A., Zerrouq F., Lairini S., 2021. Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types. **Arabian Journal of Chemistry**,103031.

Berijani, S., Assadi Y., Anbia M., Hosseini M.-R. M., Aghaee E. J. J. o. C. A., 2006. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography-flame photometric detection: very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. **Journal of Chromatography, 1123**:1-9.

Bhatnagar, V., 2001. Pesticides pollution: trends and perspectives. **ICMR Bulletin, 31**:87-88.

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.

Bruna, F., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., Ulibarri M. J. A. C. S., 2006. Adsorption of pesticides carbetamide and metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science 33**:116-124.

Cara, I. G., Topa D., Raus L., Calistru A. E., Filipov, Jitareanu F. G. J. A., 2021. Selective and sensitive quantification of acetochlor and s-metolachlor in maize and soybean plant samples by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Agriculture, 11**:283.

Casida, J. E., 2009. Pest toxicology: the primary mechanisms of pesticide action. **Chemical research in toxicology, 22**:609-619.

Chaturvedi, D., Sahu O., 2014. Minimization of Phosphate from Ocean Water. **Journal of Ocean Research, 2**:1-4.

Chen, X., Zhou Q., Liu F., Peng Q., Bian Y. J. E. T., Innovation, 2021. Performance and kinetic of pesticide residues removal by microporous starch immobilized laccase in a combined adsorption and biotransformation process. **Environmental Technology & Innovation, 21**:101235.

Chu, Y., Tong Z., Dong X., Sun M., Gao T., Duan J., Wang M., 2020. Simultaneous determination of 98 pesticide residues in strawberries using UPLC-MS/MS and GC-MS/MS. **Microchemical Journal, 156**:104975.

Crini, G., Lichtfouse E., Wilson L., Morin-Crini N., 2018. Green adsorbents for pollutant removal. **Environmental chemistry for a sustainable world, 18**:23-71.

Dąbrowski, A., 2001b. Adsorption—from theory to practice, %J. **Advances in Colloid Interface Science, 93**:135-224.

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

Daneshvar, N., Aber S., Khani A., Khataee A., 2007. Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. **Journal of Hazardous Materials, 144**:47-51.

Durumu, E. G. n. K., K. K. M. Çalışması'nı, M. B. S. D. Ü. Çevre, Kaçıkoç M. D. M., R. Y., Aksoy A., Dıvrak B. B., Göcek Ç., Öztok D., Sütlü E., 2013. Eğirdir Gölü'nde Kirlilik Durumu ve Kirlilik Kaynakları Modelleme Çalışması, Yedi Renkli Göle Yedi Renkli Hayat Projesi, (Doğal Hayatı Koruma Vakfı), İstanbul, Türkiye WWF-Türkiye.

El Bakouri, H., Usero J., Morillo J., Rojas R., Ouassini A. J. B. T., 2009. Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. **Bioresource Technology, 100**:2676-2684.

Elsayed, O., Maillard E., Vuilleumier S., Imfeld G. J. S. o. t. t. e., 2014. Bacterial communities in batch and continuous-flow wetlands treating the herbicide S-metolachlor. **Science of the Total Environment, 499**:327-335.

EPA, 2022. Metolaklorun Özellikleri. Web page: https://www.epa.gov/privacy/privacy-act-laws-policies-and-resources., (Şubat 2022)

Fisichella, M., Odoardi S., Strano-Rossi S. J. M. J., 2015. High-throughput dispersive liquid/liquid microextraction (DLLME) method for the rapid determination of drugs of abuse, benzodiazepines and other psychotropic medications in blood samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and application to forensic cases. **Microchemical Journal, 123**:33-41.

Foo, K., Hameed B., 2010. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. **Journal of hazardous materials, 175**:1-11.

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).**

Gomis-Berenguer, A., Laidin I., Renoncial S. B. J. R. a. Cagnon, 2020. Study of enantioselective metolachlor adsorption by activated carbons. **Royal Society of Chemical 10**:40321-40328.

Gomis-Berenguer, A., Sidoli P., Cagnon B. J. A. S., 2021. Adsorption of Metolachlor and Its Transformation Products, ESA and OXA, on Activated Carbons. **Applied Science 11**:7342.

Guelfi, D. R. V., Gozzi F., Machulek Jr A., Sirés I., Brillas E.,. De Oliveira S. C. J. C. T, 2018. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. **Catalysis Today, 313**:182-188.

Gupta, P., 2004. Pesticide exposure—Indian scene. **Toxicology, 198**:83-90.

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

Gupta, V. J. J. o. e. m., 2009b. Application of low-cost adsorbents for dye removal review. **Journal of Environmental Management, 90**:2313-2342.

Güler, Ç., Çobanoğlu Z., 1997. TC Sağlık Bakanlığı, Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü yayını, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No: 52, Ankara.9-10.

Hashemian, S., Ardakani M. K., Salehifar H., 2013. Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe 2 O 4 composite. **American Journal of Analytical Chemistry, 4, 1-7**

Hassall, K. A. 1982. The chemistry of pesticides: their metabolism, mode of action and uses in crop protection. Macmillan. Dep. of Physiol. and Biochem., Reading Univ., Reading RG6 2AJ, UK, pp.372

Hermosillo-Nevárez, J. J., Bustos-Terrones V., Bustos-Terrones Y. A., Uriarte-Aceves P. M., Rangel-Peraza J. G. J. M., 2020. Feasibility study on the use of recycled polymers for malathion adsorption: Isotherms and kinetic modeling. **Materials, 13**:1824.

Hutchinson, L. E., Berry D. F., Mullins D. E., Hetzel G. H., Young R. W. J. W. M., 1993. Evaluation of economical sorbents for removal of metolachlor from rinsate wastewater. **Waste Management, 13**:83-87.

Idris, F. N., Nadzir M. M., Abd Shukor S. J. J. o. E. C. E., 2020. Optimization of solvent-free microwave extraction of Centella asiatica using Taguchi method. **Journal of Environmental Chemical Engineering, 8**:103766.

Ilgar, R., 2009. Dünya Su Yönetimi ve Su Eğitimi/World Water Management And Water Education. **Uluslararası Türkiye Eğitim Araştırmaları Kongresi, Çanakkale** s. 1-22

Jayaraj, R., Megha P., Sreedev P., 2016. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. **Interdisciplinary Toxicology, 9**:90.

Jia, Z., Li Y., Lu S., Peng H., Ge J., Chen S., 2006. Treatment of organophosphate-contaminated wastewater by acidic hydrolysis and precipitation. **Journal of Hazardous Materials, 129**:234-238.

Kalhor, M. M., Rafati A. A., Rafati L., Rafati A. A. J. J. o. M. L., 2018. Synthesis, characterization and adsorption studies of amino functionalized silica nano hollow sphere as an efficient adsorbent for removal of imidacloprid pesticide. J**ournal of Molecular Liquids, 266**:453-459.

Kaliyan, A., Tamilselvan C., 2018. Analytical method development of mixed pesticide Mesotrione 4%+ S-Metolachlor 40%+ Benoxacor 2% SE by HPLC analytical technique. **Ijariit Journal, 4- 5)**

Karna, S. K., Sahai R. J. I. j. o. e., sciences, 2012a. An overview on Taguchi method. **International Journal of Engineering and Mathematical Sciences, 1**:1-7.

Karna, S. K., Singh R. V., Sahai R. 2012b. Application of Taguchi method in process optimization. **Proceedings of the National Conference on Trends and Advances in Mechanical Engineering,** Pages 718-722

Kenaga, E. E. J. E., safety e., 1980. Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. **Ecotoxicology and Environmental Safety, 4**:26-38.

Kogan, M., 1998. Integrated pest management: historical perspectives and contemporary developments. **Annual Eeview of entomology, 43**:243-270.

Kyriakopoulos, G., Doulia D. J. S., Reviews P., 2006. Adsorption of pesticides on carbonaceous and polymeric materials from aqueous solutions: a review. **Separation & Purification Reviews, 35**:97-191.

Lagadec, A. J., Miller D. J., Lilke A. V., Hawthorne S. B., 2000. Pilot-scale subcritical water remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-and pesticide-contaminated soil. **Environmental Science & Technology, 34**:1542-1548.

Lallas, P. L., 2001. The Stockholm Convention on persistent organic pollutants. **The American Journal of International Law, 95**:692-708.

Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American chemical society, 38**:2221-2295.

Lataye, D. H., Mishra I. M., Mall, Toxic I. D. J. P. P. o. H., Management R. W., 2009. Multicomponent sorption of pyridine and its derivatives from aqueous solution onto rice husk ash and granular activated carbon. **Article inPractice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Management, 13**:218-228.

Liu, H., Cai X., Wang Y., Chen J. J. W. r., 2011. Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. **Water Research, 45**:3499-3511.

Liu, L., Dai Y. J. E. S., Research P., 2021. Strong adsorption of metolachlor by biochar prepared from walnut shells in water **Research Article,**1-13.

Lochner, R. H., Matar J. E.. 1990. Designing for Quality: an introduction to the best of Taguchi and western methods of statistical experimental design. Springer Science+Business Media B.V. pp. 243

Maldonado, M., Malato S., Pérez-Estrada L., Gernjak W., Oller I., Doménech X., Peral J., 2006. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. **Journal of Hazardous Materials, 138**:363-369.

Mansouriieh, N., Sohrabi M., Khosravi M. J. I. j. o. e. s., technology, 2016. Adsorption kinetics and thermodynamics of organophosphorus profenofos pesticide onto Fe/Ni bimetallic nanoparticles. **Int. J. Environ. Sci. Technol., 13**:1393-1404.

Marican, A., Durán-Lara E. F., 2018. A review on pesticide removal through different processes. **Environmental Science and Pollution Research, 25**:2051-2064.

Marım, G., 2009. Alternatif Dünya Su Forumu'na giderken. Renewable Energy in Jordan - Desalination of Brackish Water by Solar Energy, Salah Azzam Director of Energy Research Program National Center for Research and Development, pp 1-47

Martın-Gullón, I., ve R. J. W. r. Font, 2001. Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. **Pergamon, 35**:516-520.

MGM, 2022. Dünya'da Su Miktarının Dağılımı, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. Web page: https://mgm.gov.tr/genel/hidrometeoroloji.aspx?s=3, (Ocak 2022)

Mojiri, A., Andasht Kazeroon R., Gholami A. J. W., 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. J. C., 2020. Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere, 253**:126646.

Moussavi, G., Hosseini H., Alahabadi A. J. C. e. j., 2013. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH4Cl-induced activated carbon. **Chemical Engineering Journal, 214**:172-179.

Murthy, H. R., Manonmani H., 2007. Aerobic degradation of technical hexachlorocyclohexane by a defined microbial consortium. **Journal of hazardous materials, 149**:18-25.

NIH, 2022. Yoğunluk, National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information. Web page: https://www.nlm.nih.gov/, (Mart 2022)

Nikou, M., Samadi-Maybodi A., Yasrebi K., Sedighi-Pashaki E. J. E. T., Innovation, 2021. Simultaneous monitoring of the adsorption process of two organophosphorus pesticides by employing GO/ZIF-8 composite as an adsorbent. **Environmental Technology & Innovation, 23**:101590.

Odoardi, S., Fisichella M., Romolo F. S., Strano-Rossi S. J. J. o. C. B., 2015. High-throughput screening for new psychoactive substances (NPS) in whole blood by DLLME extraction and UHPLC–MS/MS analysis. **Journal of Chromatography, 1000**:57-68.

Oladipo, A. A., Gazi M., ve 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.

Otero, R., Esquivel D., Ulibarri M. A., Romero-Salguero F. J., Van Der Voort P., Fernández J. M. J. C. E. J., 2014. Mesoporous phenolic resin and mesoporous carbon for the removal of S-Metolachlor and Bentazon herbicides. **Chemical Engineering Journal, 251**:92-101.

Park, S. H., Kim J. J., 1997. Quality engineering using robust design and analysis. **Industrial statistics. Springer,** Pages 3-15

Pelekani, C., Snoeyink V. L., 2000. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. **Carbon, 38**:1423-1436.

Phan, N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P.,. Nguyen T. H, 2006. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon, 44**:2569-2577.

Rai, S., Singh A. K., Srivastava A., Yadav S., Siddiqui M. H., Mudiam M. K. R. J. F. a. m., 2016. Comparative evaluation of QuEChERS method coupled to DLLME extraction for the analysis of multiresidue pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography-mass spectrometry. **Business Media New York, 9**:2656-2669.

Rasoulifard, M. H., Akrami M., Eskandarian M. R. J. J. o. t. T. I. o. C. E., 2015. Degradation of organophosphorus pesticide diazinon using activated persulfate: Optimization of operational parameters and comparative study by Taguchi's method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 57**:77-90.

Rekha, Naik S., Prasad R., 2006. Pesticide residue in organic and conventional food-risk analysis. **Journal of Chemical Health & Safety, 13**:12-19.

Resmi Gazete, E.-Y. s. k. b. p. i. ç. k. s. v. k. m., 2012. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. Web page https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2021/06/20210616-1.htm (Şubat 2012).

Rezaee, M., Assadi Y., Hosseini M.-R. M., Aghaee E., Ahmadi F., Berijani S. J. J. o. C. a., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, **1116**:1-9.

Ross, P. J. 1996. Taguchi techniques for quality engineering: loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design. ARRB. pp 279

Saha, A., Tp A. S., Gajbhiye V., Gupta S., Kumar R. J. B. o. e. c., toxicology, 2013. Removal of mixed pesticides from aqueous solutions using organoclays: evaluation of equilibrium and kinetic model. **Bull Environ Contam Toxicol, 91**:111-116.

Saleh, I. A., Zouari N., Al-Ghouti M. A., 2020. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. **Environmental Technology & Innovation**:101026.

Salleh, M. A. M., Mahmoud D. K., Karim W. A. W. A., Idris A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination, 280**:1-13.

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

Santra, D., Joarder R., Sarkar M. J. C. p., 2014. Taguchi design and equilibrium modeling for fluoride adsorption on cerium loaded cellulose nanocomposite bead. **Carbohydrate Polymers, 111**:813-821.

Suri, C. R., Boro R., Nangia Y., Gandhi S., Sharma P., Wangoo N., Rajesh K., Shekhawat G. J. T. T. i. A. C., 2009. Immunoanalytical techniques for analyzing pesticides in the environment. **Trends in Analytical Chemistry, 28**:29-39.

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

TOB, 2019. Tarım İlacı (Pestisit) Kullanımı. Web page: https://cevreselgostergeler.csb.gov.tr/tarim-ilaci-pestisit-kullanimi-i-85834, (Aralık 2021)

Tohar, S., Yunus M. M., 2020. Mineralogy and BCR sequential leaching of ion-adsorption type REE: A novelty study at Johor, Malaysia. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 120**:102947.

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

Wang, S., Yang R., Ji F., Li H., Dong J., Chen W. J. T., 2017. Sensitive and precise monitoring of phosphatidylethanol in human blood as a biomarker for alcohol intake by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Talanta, 166**:315-320.

Wei, T., Guizhen L., Mei B., Min Y., Jinhui P., Barrow C. J., Wenrong Y., Hongbin, Biodegradation W. J. I. B., 2015. The study of adsorption mechanism of mixed pesticides prometryne-acetochlor in the soil–water system. **International Biodeterioration & Biodegradation, 102**:281-285.

Wu, X., Xu J., Dong F., Liu X., Zheng Y. J. A. M., 2013. Simultaneous determination of metolachlor, pendimethalin and oxyfluorfen in bulb vegetables using gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical Methods, 5**:6389-6394.

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

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

Yuan, Y.-Y., Wang S.-T., Liu S.-Y., Cheng Q., Wang Z.-F., Kong D.-M. J. S. A. P. A. M., Spectroscopy B., 2020. Green approach for simultaneous determination of multi-pesticide residue in environmental water samples using excitation-emission matrix fluorescence and multivariate calibration. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and BiomolecularSpectroscopy, 228**:117801.

Zhang, Y., Yang J., Shi R., Su Q., Yao L., Li P. J. J. o. s. s., 2011. Determination of acetanilide herbicides in cereal crops using accelerated solvent extraction, solid-phase extraction and gas chromatography-electron capture detector. **Journal of Hazardous Materials, 34**:1675-1682.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Emine YILMAZ

Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2022
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2020
Lise	Necati Kurmel Anadolu Lisesi, Kayseri	2015

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&39;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 Management, 15-17 June 2022, 1-6.