

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İÇME SULARINDA KLORLU PESTİSİTLERİN KARBON
NANOTÜPLERLE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HACER ŞULE GÖNÜL DOĞU

DENİZLİ, MART - 2018

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**İÇME SULARINDA KLORLU PESTİSİTLERİN KARBON
NANOTÜPLERLE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HACER ŞULE GÖNÜL DOĞU

DENİZLİ, MART - 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

HACER ŞULE GÖNÜL DOĞU tarafından hazırlanan "İÇME SULARINDA KLORLU PESTİSİTLERİN KARBON NANOTÜPLERLE ADSORPSİYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19.03.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Vedat UYAK

Üye
Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN
(Pamukkale Üniversitesi)

Üye
Doç.Dr. Şule Şehnaz KAPLAN BEKAROĞLU
(Süleyman Demirel Üniversitesi)


.....

.....

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~25/05/2018~~ tarih ve ~~21/11~~..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


.....

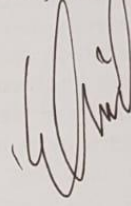
Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından 2014FBE055 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

HACER ŞULE GÖNÜL DOĞU



ÖZET

**İÇME SULARINDA KLORLU PESTİSİTLERİN KARBON
NANOTÜPLERLE ADSORPSİYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
HACER ŞULE GÖNÜL DOĞU
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. VEDAT UYAK)**

DENİZLİ, OCAK - 2018

Pestisitlerin yoğun bir şekilde tarımsal faaliyetlerde kullanılması, söz konusu bu bileşiklerin yüzeysel akışla su kaynaklarına karışmasına neden olmaktadır. Özellikle 1970 yıllardan sonra kanserojen risk taşıyan klorlu pestisitlerin kullanımına bazı sınırlamalar getirilmiş ve yönetmelik limitleri oluşturulmuştur. Söz konusu klorlu pestisitlerin su kaynaklarına karışması, su ve toprak ortamında taşınımı ve besin zinciri yoluyla insan bünyesindeki birikimi önemli sağlık endişelerini gündeme getirmektedir. Klorlu pestisitlerle ilgili sağlık endişeleri, bu tür kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılmalarını zorunlu kılmaktadır. Bu tezde klorlu pestisit bileşiklerinden aldrin ve atrazin bileşikleri karbon nanotüp (CNT) adsorpsiyon yöntemiyle içme sularından giderilmesi üzerine çalışılmıştır. Çalışma kapsamında klorlu pestisit adsorpsiyonunu etkileyen parametreler pH, Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) konsantrasyonu, temas süresi, CNT dozu, CNT türü ve başlangıç pestisit konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Çok katmanlı CNT (MWCNT) ve tek katmanlı CNT (SWCNT) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, maksimum atrazin adsorpsiyonun elde edildiği pH değeri SWCNT ve MWCNT- COOH > 50 nm için pH 9 olarak tespit edilmiştir. 10, 25, 50 ve 100 mg/L CNT dozlarında, pH 7'de, 100 µg/L pestisit konsantrasyonunda ve 24 saat çalkalama süresinde yapılan deneylerde en düşük adsorpsiyon kapasiteleri 100 mg/L CNT dozunda elde edilmiş ve CNT dozunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan, CNT türleri ile yapılan deneylerde başlangıç pestisit konsantrasyonu artmasıyla doğru orantılı olarak adsorpsiyon veriminde artış görülmüştür. Aldrin için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi MWCNT 10-15 nm ile yapılan 250 µg/L pestisit konsantrasyonuna sahip deneyde 9,91 µg/mg, atrazin için ise SWCNT ile yapılan 250 µg/L pestisit konsantrasyonuna sahip deneyde 9,78 µg/mg olarak belirlenmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasiteleri de atrazin ve aldrin için sırasıyla 0,06 ve 0,22 µg/mg'dir. Bu çalışma sonucunda, CNT taneciklerinin içme suyu arıtımında mikrokirletici gideriminde güvenli bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Pestisit, karbon nanotüp, adsorpsiyon, içme suyu

ABSTRACT

ADSORPTION OF CHLORINATED PESTICIDES IN DRINKING WATER BY CARBON NANOTUBES

MSC THESIS

HACER ŞULE GÖNÜL DOĞU

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, JANUARY 2018

Intensive use of pesticides in agricultural activity causes mixing of these compounds into water sources with surface flow. Especially after the 1970s, a number of limitations imposed on the use of chlorinated pesticides that has a carcinogenic risk potential and regulatory limit have been established. Mixing chlorinated pesticides with water sources, transporting them in water and soil, and accumulating in the human body through food chain, brings important health concerns. Health concerns associated with chlorinated pesticides requires the removal of such contaminants from aquatic environment. In this thesis, the parameters affecting the adsorption of chlorinated pesticide were set as pH, dissolved organic carbon concentration (DOC), contact time, CNT dose, CNT type and initial pesticide concentration. In adsorption studies with multi-walled CNT (MWCNT) and single walled CNT (SWCNT), the pH at which maximal atrazine adsorption was determined as pH 9 for SWCNT and MWCNT-COOH > 50 nm. The lowest adsorption capacities were obtained at 100 mg/L CNT doses at doses of 10, 25, 50 and 100 mg/L CNT, at pH 7, at 100 µg/L pesticide concentration and for 24 hours of contact time and the adsorption capacities decreased with increasing CNT dose. On the other hand, experiments with CNT species showed an increase in the adsorption efficiency in direct proportion to the increase of the initial pesticide concentration. The highest adsorption capacity for aldrin was determined to be 9.91 µg/mg in the experiment with 250 µg/L pesticide concentration with MWCNT 10-15 nm and 9.78 µg/mg in the experiment with 250 µg/L pesticide concentration with SWCNT for atrazine. The lowest adsorption capacities are 0.06 and 0.22 µg/mg for atrazine and aldrin, respectively. As a result of this study, CNT particles could be used safely in the treatment of micropollutants in drinking water treatment.

KEYWORDS: Pesticide, carbon nanotube, adsorption, drinking water

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Pestisitler Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1 Pestisit Tanımı ve Genel Özellikleri	3
2.1.2 Pestisit Kullanımının Tarihçesi.....	4
2.1.3 Organik Klorlu Pestisitler	7
2.1.4 Çalışmada Kullanılan Pestisitler: Aldrin ve Atrazin.....	9
2.1.5 Pestisitlerin Çevre ve Canlılar Üzerine Etkileri.....	11
2.1.6 Pestisit Kalıntı Analizi	13
2.2 Karbon Nanotüpler Hakkında Genel Bilgi	14
2.3 Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction – SPE)	19
2.4 Karbon Nanotüpler ile Pestisit Adsorpsiyonu	25
3. METOD VE YÖNTEM	30
3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	30
3.2 Su Kalitesi Parametrelerinin Belirlenmesi	32
3.3 Adsorpsiyon Deneylelerinin Yapılması	34
3.4 Pestisitlerin Ekstraksiyon (SPE) Prosedürü.....	36
3.5 Gaz Kromatografisi (GC) Analiz Prosedürü	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	39
4.1 Araştırma Bulgularının Değerlendirilmesi	42
4.1.1 Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) Konsantrasyonunun Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	42
4.1.2 pH'nın Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	44
4.1.3 Kirlenici Konsantrasyonunun Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	46
4.1.4 Adsorban Dozunun Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	48
4.1.5 Reaksiyon Süresinin Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi	49
5. DENEY SONUÇLARININ ADSORPSİYON İZOTERMLERİNE GÖRE DEĞERLENDİRİLMESİ	52
6. SONUÇ	58
7. KAYNAKLAR.....	61
8. ÖZGEÇMİŞ.....	76

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 : (a) Tek bir silindirik yapıdan oluşan SWCNT taneciklerinin şematik gösterimi; (b)Birden çok grafen levhanın eş merkezli olacak şekilde iç içe geçmesiyle oluşan MWCNT taneciklerinin şematik gösterimi (Foldvari ve Bagonluri, 2008).....	15
Şekil 2. 2 : (a) SWCNT SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü (500nm); (b) MWCNT SEM görüntüsü (200nm) ve (c) SWCNT TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) görüntüsü (10nm) (Zhang ve diğ. 2009).	17
Şekil 2. 3 : Fonksiyonel grupların CNT adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisinin şematik gösterimi (Pan ve Xing 2008).	18
Şekil 2. 4 : Bir SPE kolonunun yapısı.....	20
Şekil 2. 5 : SPE mikroplakaları.....	20
Şekil 2. 6: SPE kolon ve diskleri.....	21
Şekil 2. 7: Vakum manifoldu.....	21
Şekil 2. 8: Maddelerin SPE ile ayrılma yöntemleri (Macherey-Nagel 2004) ...	22
Şekil 3. 1: Kullanılan CNT'lerin SEM ve TEM görüntüleri.....	32
Şekil 3. 2: Vakumlu süzme düzeneği.....	35
Şekil 3. 3: Agilent 7890N marka GC Enstrümanı.....	38
Şekil 4. 1: SWCNT; MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm) ve MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine ÇOK Konsantrasyonunun Etkisi (pH 7, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat)..	43
Şekil 4. 2: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine ÇOK Konsantrasyonunun Etkisi (pH 7, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat)..	43
Şekil 4. 3: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine pH Etkisi (ÇOK 4 mg/L, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).....	45
Şekil 4. 4: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine pH Etkisi (ÇOK 4 mg/L, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).....	45
Şekil 4. 5 :MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).....	47
Şekil 4. 6: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).....	47

Şekil 4. 7: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine Adsorban Dozu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).	48
Şekil 4. 8: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine Adsorban Dozu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).	49
Şekil 4. 9: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine Reaksiyon Süresinin Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Adsorban Dozu: 25 mg/L).	50
Şekil 4. 10: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine Reaksiyon Süresinin Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Adsorban Dozu: 25 mg/L).	51
Şekil 5. 1 : Değişen adsorban dozlarında SWCNT, MWCNT-COOH 8-15 nm, MWCNT 10-15 nm, MWCNT 30-50 nm ve MWCNT – COOH >50 nm ile Atrazin Adsorpsiyon Deneysel Verileri için Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Grafiği (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Atrazin konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).	54
Şekil 5. 2 : Değişen adsorban dozlarında SWCNT, MWCNT-COOH 8-15 nm, MWCNT 10-15 nm, MWCNT 30-50 nm ve MWCNT – COOH >50 nm ile Aldrin Adsorpsiyon Deneysel Verileri için Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Grafiği (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Aldrin konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).	55

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1 : Çalışma kapsamında araştırılan pestisitlerin kimyasal özellikleri..	11
Tablo 2. 2 : SPE yönteminde kullanılan adsorbanlar ve formülleri (Yavuz ve Aksoy 2006)	23
Tablo 2. 3: SPE yönteminde kullanılan çözücüler (Yavuz ve Aksoy 2006).....	23
Tablo 3. 1: CNT türleri ve tanecik çapları	30
Tablo 3. 2: Sentetik ham su parametreleri	33
Tablo 3. 3: Sentetik ham su karakterizasyonu	33
Tablo 3. 4: Sentetik ham su analiz metodları.....	34
Tablo 3. 5: Deneysel tasarım tablosu	36
Tablo 4. 1: SWCNT ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları	39
Tablo 4. 2: MWCNT - COOH 8 - 15 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	40
Tablo 4. 3: MWCNT 10-15 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	40
Tablo 4. 4: MWCNT 30-50 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	41
Tablo 4. 5: MWCNT - COOH >50 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları.....	41
Tablo 5. 1 : Langmuir İzoterm Katsayıları.....	56
Tablo 5. 2 : Freundlich İzoterm Katsayıları	56

KISALTMA LİSTESİ

CNT	:Karbon Nanotüp
SWCNT	:Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	:Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü
MEB	:Milli Eğitim Bakanlığı
OKP	:Organik Klorlu Pestisit
USEPA	:ABD Çevre Koruma Örgütü
RUP	:Sınırlı Kullanım Pestisitleri
IRED	:Interim Reregistration Eligibility Decision
ADI	:Kabul Edilebilir Günlük Alım
MRL	:Maksimum Kalıntı Limiti
TLC	:İnce Tabaka Kromatografisi
HPTLC	:Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi
GC	:Gaz Kromatografisi
GC- MS	:Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi
ECD	:Elektron Yakalama Dedektörü
LLE	:Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon
SFE	:Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu
ASE	:Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu
GPE	:Jel Geçirgenlik Ekstraksiyonu
MAE	:Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon
SPE	:Katı Faz Ekstraksiyonu
PLE	:Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu
EDC	:Endokrin Bozucu Bileşikler
AC	:Aktif Karbon
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:Geçirimli Elektron Mikroskobu
PAC	:Toz Aktif Karbon
PAH	:Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCB	:Poliklorlu Bifenil
SOC	:Sentetik Organik Bileşik
ÇOK	:Çözünmüş Organik Karbon
DOM	:Doğal Organik Madde
EC	:Avrupa Birliği

ÖNSÖZ

Su problemi, çağımızın en büyük sorunlarından biridir. Temiz sudan yoksun olmak dünya çapında yaygın bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Su ihtiyacı, artan nüfus ve hızlı kentleşme sonucu hızla artmaktadır. Ancak, su kaynakları nüfuslu alanlar ve kurak bölgelerde sınırlıdır. Su kaynaklarının kıtlığı, atıksu ıslahı ve deniz suyunu tuzdan arındırma için verimli teknolojiler geliştirilmesine neden olur. Bu arada, su sıkıntısı çevre kirliliği sorunlarını da artırmaktadır. Ağır metaller gibi geleneksel kirleticilerden mikrosistin ve antibiyotik gibi mikrokirleticilere kadar birçok kirletici antropojenik kaynaklardan su ortamına girmektedirler.

Devamlı artan nüfusun beslenme gereksinimlerini karşılamak için tarımsal üretimin artırılması ve dolayısıyla tarım ilaçlarının kullanılması kaçınılmazdır. Doğal organik pestisitlerin pahalı olması, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de ürün kalitesini ve üretim verimini arttırmak amacıyla sentetik tarım ilaçlarının fazla miktarda kullanılmasına neden olmaktadır. Pestisit kullanımının tarım için faydaları olmasına karşın, insanlar ve diğer canlı organizmalar üzerinde potansiyel toksisiteyi bulunmaktadır. İçme sularına karışan bu pestisitlerin giderilmesi insan sağlığı açısından önem arz etmektedir.

Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenen 2014 FBE 055 nolu bu çalışma kapsamında, içme sularında bulunan klorlu pestisit bileşiklerinin giderilmesinde Karbon Nanotüp (CNT) esaslı nanotaniciklerin kullanım potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla çalışmada farklı tanecik çaplarına sahip tek katmanlı ve çok katmanlı karbon nano tüp tanecikleri kullanılmıştır. Öte yandan, Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) taneciklerinin hidroksil ve karboksil fonksiyonel grupları içeren türleri de çalışma kapsamında kullanılmıştır. CNT adsorpsiyon deneyleri izoterm şeklinde uygulanmış ve adsorpsiyonu etkileyen parametreler; pH, temas süresi, CNT dozu, CNT türü ve başlangıç pestisit konsantrasyonu olarak ayarlanmıştır. Çalışma sonucunda; içme sularında CNT adsorpsiyon yöntemi ile yüksek oranda pestisit gideriminin gerçekleştiği ortaya koyulmuştur.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım sırasında bana değerli vaktini ayıran, bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli tez danışmanın Prof. Dr. Vedat Uyak'a, Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Osman Nuri Ağdağ hocama ve tüm Pamukkale Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm hocalarıma lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve yardımları ile yanımda olduklarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca laboratuvar çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen Kimya Mühendisi Tufan Topal'a, öğrenim hayatım boyunca yanımda olan sevgili aileme ve yüksek lisans çalışmalarımda her zaman destek olan eşime çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

İnsanoğlu kolay sahip olduğu nimetlerin değerini bilmeyerek dikkatsizce ve kontrolsüz olarak kullanmaktadır. Bu hiç bitmeyecek gibi kullanım sonucu ise bize, su, hava, gıda ve toprak kirliliği olarak dönmemektedir. Su problemi, çağımızın en büyük sorunlarından biri olarak kendini göstermektedir. Su ihtiyacı, nüfus artışı ve hızlı kentleşme sonucu hızla artmaktadır. Ancak, su kaynakları nüfusu fazla olan alanlarda ve kurak bölgelerde sınırlıdır. Su kaynaklarının kıtlığı, atıksu ıslahı ve deniz suyunu tuzdan arındırma için verimli teknolojiler geliştirilmesine neden olmaktadır. Aynı zamanda, su sıkıntısı çevre kirliliği sorunlarını da arttırmaktadır. Ağır metaller gibi geleneksel kirleticilerden mikrosistin ve antibiyotik gibi mikrokirleticilere kadar birçok kirletici antropojenik kaynaklardan su ortamına girmektedirler (Liu ve diğ. 2013).

Hızla artan nüfusun beslenme gereksinimlerini karşılamak için tarımsal üretimin artırılması ve dolayısıyla tarım ilaçlarının kullanılması kaçınılmazdır. Doğal organik pestisitlerin pahalı olması, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de ürün kalitesini ve üretim verimini arttırmak amacıyla sentetik tarım ilaçlarının fazla miktarda kullanılmasına neden olmaktadır (Aslan 2001). Tarımsal ve hayvansal gıda ürünlerinin beslenme değerini bozan ve ürünlerde zarara yol açan mikroorganizmaları, haşereleleri ve diğer zararlıları (pestleri) yok etmek için kullanılan fiziksel, kimyasal veya biyolojik savaş maddelerine pestisitler denir. Ekonomik zehirler olarak sınıflandırılan pestisitler, kullanım alanlarına göre insektisitler (böceklere karşı), herbisitler (yabancı otlara karşı), fungusitler (mantarlara karşı), akarasitler (uyuz böcekleri ve parazitlere karşı), rodendisitler (kemiricilere karşı) ve molusisitler (yumuşakçalara karşı) olarak adlandırılırlar (Çiftçioğlu ve diğ. 2015). Pestisit kullanımının tarım için faydaları olmasına karşın, insanlar ve diğer canlı organizmalar üzerinde potansiyel toksisiteleleri bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı içme sularında bulunan klorlu pestisit bileşiklerinin giderilmesinde CNT esaslı nanotaneciklerin kullanım potansiyelinin araştırılmasıdır. Bu amaçla çalışmada farklı tanecik çaplarına sahip tek katmanlı ve

çok katmanlı karbon nano tüp tanecikleri kullanılmıştır. Öte yandan, MWCNT taneciklerinin karboksil fonksiyonel grup içeren türleri de çalışma kapsamında kullanılmıştır. CNT adsorpsiyon deneyleri izoterm şeklinde uygulanmış ve adsorpsiyonu etkileyen parametreler pH, temas süresi, CNT dozu, CNT türü ve başlangıç pestisit konsantrasyonu olarak ayarlanmıştır.

Bu alışma, insan sağlığı için kanserojen risk taşıyan klorlu pestisitlerin içme suyundan uzaklaştırılması açısından büyük önem taşımaktadır. Çalışmada en önemli ıktı CNT'nin içme suyundan klorlu pestisit gideriminde kullanım potansiyelinin ortaya konmuş olmasıdır. Dünyada ve ülkemizde giderek artan pestisit kullanımı düşünüldüğünde sudan giderilmesi zor olan ve geleneksel arıtma yöntemleriyle giderilemeyen bu klorlu organiklerin CNT tanecikleriyle arıtma performansının ortaya konmuş olması açısından çalışılan bu konu hayli mühimdir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Pestisitler Hakkında Genel Bilgi

2.1.1 Pestisit Tanımı ve Genel Özellikleri

Tarımsal savaş, bitkilerin hastalıktan ve zararlı otların etkilerinden korunması, ürün miktarının ve ürün kalitesinin artırılmasıdır. Bu tarımsal savaş yöntemlerinden en önemlisi tarım ilaçlarının (pestisitlerin) kullanılmasıdır. Pestisitler, tarım ürünlerine üretim, hasat, depolama ve taşıma sırasında zarar verebilecek herhangi bir zararlıyı kontrol etmek, bunların zararlarını önlemek için uygulanan veya hayvanların vücutlarında bulunan böcek veya zararlıları kontrol etmek amacıyla hayvanlara tatbik edilen madde veya madde karışımlarıdır. Tarımla mücadelede pestisitlerin tercih edilmesinin nedeni yüksek etkiye sahip olması, çabuk sonuç vermesi, kontrollü ve bilinçli uygulandığında ekonomik olması ve ürünleri toksin salgılayan organizmalardan da koruyabilmesidir (De Waard ve diğ. 1993, Ragsdale 1994). Pestisitler gıda maddelerinin ve ürünlerin korunmasında topluma ekonomik yararlar sağlamaktadır. Pestisit kullanımının sağladığı en önemli yarar sarıhumma, sıtma, beyin iltihabı ve bazı böceklerin sebep olduğu hastalıklardan milyonlarca insanın korunmasıdır. Bu avantajlar, pestisitlerin bitki korumada uygulanması gereken bir yöntem olma özelliğini günümüzde de sürdürmesinin en önemli nedenidir. Lakin pestisitlerin bilinçsiz ve kontrolsüz kullanımının, zararlı organizmalarda dayanıklılığa ve pestisit kalıntıları yoluyla insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkilere neden olduğu göz ardı edilmemelidir.

2.1.2 Pestisit Kullanımının Tarihçesi

Türkiye’de pestisitler 1945’lerde zararlılara karşı kullanılmaya başlanmış ve 1960 - 1970 yılları arasında bu kimyasalların kullanım oranı oldukça artmıştır (Çok ve diğ. 1997). 1979’ların başında bu bileşiklerin kullanımı ile ilgili sınırlama getirilmiş ve 1983’ten günümüze kadar kullanımları önemli miktarda azalmıştır. Türkiye’de 1976 - 1983 yılları arasında pestisit kullanımı 2219 tondan 487 to’a kadar düşmüştür (Karakaya ve diğ. 1987). 1978’den sonra ise bu bileşiklerin sınırlandırılması ile kullanımları azalmıştır. Sonraki yıllarda bu bileşiklerin kullanımlarının düşük miktarlarda olmasına rağmen Türkiye’nin bazı bölgelerinde yasal olmayan şekilde kullanılmıştır. Aldrin, endrin, DDT, dieldrin, Benzen heksaklorür (BHC), heptaklor, klordan ve lindan olmak üzere 11 organik klorlu pestisit kullanımı 1971 - 1989 yılları arasında tamamen yasaklanmıştır. Bu pestisitlerin kullanımının yasaklanmasının ardından endosülfanın kullanımı artmış ve 1987 yılında 327 tona ulaşmıştır. Türkiye’de endosülfan kullanımındaki artış nedeniyle, endosülfan ekotoksikolojik etkiye ve yüksek kalıcılığa neden olmuştur (Kolankaya 2006).

Türkiye’deki pestisit tüketimi ise 1980’lerden bu zamana kadar her yıl az ya da çok artmıştır. Özellikle son yıllardaki önemli artışlar dikkat çekmektedir. Ülkemizdeki pestisit tüketimi, 2002 yılında 12.199 ton iken, 2006 yılında yaklaşık % 50 artış meydana gelmesiyle 18.258 tona ve 2007’de de % 24,22 artış ile 22.681 tona ulaşmıştır (Durmuşoğlu ve diğ. 2010). Dünya pestisit piyasasındaki payın % 80’i gelişmiş ülkelerin iken Türkiye’nin payı % 0,6’dır (Kantarıcı 2007, Özmen 2007, Öztürk 1997). Ülkemizde tarımla yetiştirilen bitkiler, 200’ün üzerinde hastalığın ve zararlıların tehdidi altındadır. Bu hastalık ve zararlılarla yeterli mücadele edilmemesi nedeniyle toplanan ürünün yaklaşık 1/3’ü kayba uğramaktadır. Yüksek miktardaki ürün kayıplarının engellenmesi için pestisitler daha uzun bir süre kullanım potansiyeline sahip olacaktır. Yaklaşık 30.000 ton dolaylarında olan pestisit kullanımında en yoğun kullanılan gruplar sırasıyla herbisitler, insektisitler ve fungusitlerdir (Yücel 2007). Pestisit ana gruplarının kullanıma göre sıralaması herbisit % 47,6, insektisit % 29,4 ve fungusit % 17,5’dir (Drogui ve Lafrance 2012). Türkiye’deki pestisit tüketiminin heterojen yapıda olduğu anlaşılmaktadır (Delen ve diğ. 1995). Yoğun tarım yapılan Ege ve Akdeniz

Bölgeleri ile ilkel tarım yapılan Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu Bölgeleri'nin 1993 ve 1998 yılları arasındaki pestisit tüketimleri karşılaştırıldığı zaman heterojen yapı görülmektedir. Ege ve Akdeniz Bölgelerinin toplam pestisit tüketimi, ülke tüketiminin %50'sine yakını, Doğu Anadolu ve Güney Doğu Anadolu Bölgeleri'nin tüketimi ise ülke tüketiminin %10'unu oluşturmaktadır (Turabi 2004). Yoğun tarım yapılan ve yoğun pestisit tüketimine sahip olan Akdeniz, Ege ve Marmara Bölgeleri'nde yetiştirilen meyve ve sebzelerin beslenmemizde payı oldukça fazladır. Bu bölgelerde yetiştirilen ürünler üzerindeki pestisit kalıntıları ülkemiz vatandaşlarının sağlığını tehdit ettiği gibi, ihracatta da engellere neden olmaktadır. Rusya ile 2006 yılında başlayan ve halen süren yaş meyve ve sebze ihracatı sorunları ve AB'den geri döndürülen ürünlerimiz buna örnektir (Durmuşoğlu ve diğ. 2010).

Dünyadaki gelişmelere paralel olarak Türkiye'de de bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda bazı pestisitlerin kısıtlanması veya kontrollü kullanımı, bazılarının ise kullanımlarının yasaklanması ve ruhsatlarının iptali kararı alınmıştır. 1971 ve 1989 yılları arasında DDT, aldrin, dieldrin, toksafen, endrin, heptaklor, BHC, lindan ve klordanı içeren organoklorlu ve civa içerikli birçok pestisit kullanımı yasaklanmış ve bu yasaklanmaların ardından kalıcılığı daha yüksek olan ve ekotoksikolojik etkileri olan endosülfan kullanımı gittikçe artmıştır (Kolankaya, 2006). Ayrıca yasaklanmalarından itibaren DDT, toksafen ve BHC yasal olmadan kullanılmaya devam etmiş olup, özellikle BHC hayvan ve insan parazitlerine karşı 1990 ile 1995 yılları arasında kullanılmıştır. Kalıcı organik kirleticilerin doğaya ve insan sağlığına etkisini inceleyen Stockholm Sözleşmesi'nin 2004 yılında yasal olarak yürürlüğe girmesiyle bu kirleticiler üzerine ilgi artmıştır. Ülkemiz 2005 yılı itibariyle resmi olarak Stockholm Sözleşmesi'ne taraf olmuştur. Bu sözleşmenin getirdiği yükümlülükler arasında ulusal eylem planları hazırlama, bu kimyasalların üretimini ve kullanımını yasaklama, bu kimyasalları içeren cihazları ve atıkları çevresel açıdan en uygun teknoloji ile 2025 yılı sonuna kadar bertaraf etme faaliyetleri bulunmaktadır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2014). Benzer şekilde bazı tehlikeli kimyasalların, çevreye uyumlu biçimde kullanılmaları, insan sağlığına ve çevreye verecekleri zararlardan korunmayı veya kullanımlarının yasaklanmalarını içeren Rotterdam Sözleşmesi'ne de Türkiye 2005 yılında taraf olmuştur. 2004 yılında yasal olarak yürürlüğe giren Stockholm Sözleşmesi'nin ilk

etabında bahsedilen 12 kalıcı organik kirleticinin 9 tanesi tarımsal alanda kullanılan pestisitlerdir. 2010 ve 2011 yıllarında yapılan toplantı sonrası 10 yeni kalıcı organik kirletici bu listeye eklenmiş olup 4 tanesi pestisit olarak kullanılmaktadır. Rotterdam Sözleşmesi'nde ise yaklaşık 36 çeşit tehlikeli kimyasaldan 26 tanesi pestisit türüdür. Her iki sözleşmede ortak olarak yasaklanmış olan pestisitler aldrin, klordan, dieldrin, heptaklor, heksaklorobenzen, toksafen, lindan ve DDT'tir (İstanbuluoğlu ve Tekbaş 2013).

Aldrin – Beyaz karıncalar, çekirgeler, mısır kök solucanı ve diğer bazı zararlılara karşı kullanılan bir pestisittir. Türkiye'de 1979 yılında kullanımı yasaklanmıştır.

Klordan – Beyaz karıncaları öldürmede yaygın olarak kullanılan bir pestisittir. Türkiye'de 1979 yılında kullanımı yasaklanmıştır.

DDT – Kalıcı organik kirleticiler arasında en çok araştırılanı olarak bilenen DDT ve türevleri, sıtma, tifüs gibi hastalıklara karşı (sivrisineklere karşı) kullanılmaktadır. Kullanımı 1985 yılında yasaklanmıştır.

Dieldrin – Tarım toprağında yaşayan zararlılara karşı mücadelede kullanılmıştır. 1971 yılında kullanımı yasaklanmıştır.

Heptaklor – Çekirgeler, pamuk zararlıları ve sıtma sivrisineklerine kullanıldığı gibi beyaz karıncaların öldürülmesinde de kullanılmaktadır.

Heksaklorobenzen (HCB) – Mantarlara karşı kullanılmaktadır.

Toksafen – Pamuk, tahıllar, meyveler, fındık ve sebzelerde kullanılmaktadır. Kullanımı 1989 yılında yasaklanmıştır.

Lindan – Pamuk, domates, patates gibi birçok ekinde kullanıldığı gibi saç bitine karşı bazı şampuanlarda da kullanılmaktadır. Çevreye ve insan sağlığı üzerinde toksik ve kanserojen etkileri nedeniyle 1982 yılında yasaklanmıştır.

Zararlı böceklere, bitki patojenlerine, yabancı otlara vb. karşı kullanılan pestisitlerin, 1950'lerden beri küresel olarak üretimlerinin ve kullanımlarının yasaklanmasına rağmen kalıntılarının doğada (yeraltı suları, yüzeysel sular, toprak,

atmosfer vb.) halen rastlanmaktadır. Stockholm Sözleşmesi'nin yürürlüğe girmesi ile doğada kalıcı toksik organik bileşikler belirlenmiş olup üretilmeleri ve kullanımları yasaklanmıştır. Sözleşmeden sonra, kalıcı organik kirleticilerin insan sağlığına etkileri, doğada salınımları ve bozunmaları üzerine yapılan çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır (Acara 2008).

Türkiye'de pestisitlerin aktif maddelerinin, parçalanma ya da reaksiyon ürünlerinin kaynak ve içme/kullanma sularındaki olabilecek maksimum limit değerleri ile ilgili yasal standartlar ve yönetmelikler yayımlanmıştır. Bu konudaki yönetmelikler; 17/2/2005 tarihli ve 25730 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan TS 266 İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği, 30/11/2012 tarihli ve 28483 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği ve 25/8/2014 tarihli ve 29099 sayılı Resmî Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'dir. TS 266 İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliği'nde her bir pestisit için maksimum limit değeri 0,1 µg/L; toplam pestisit için 0,5 µg/L; yüzeysel ve yeraltı sularında aldrin, dieldrin, heptaklor ve heptaklor epoksit bulunması halinde ise limit değer 0,03 µg/L'dir.

2.1.3 Organik Klorlu Pestisitler

Tarımda kullanılan ilk sentetik organik pestisit olan, yapısında klor bulunan pestisit türü Organik Klorlu Pestisitler (OKP)'dir (Ayas ve diğ. 2007). OKP çeşitli hidrokarbonların % 33-67 oranında klorlanmasıyla elde edilmiş çok sayıda bileşiği içermektedir. Bu pestisitler kimyasal bakımdan oldukça dayanıklıdır ve suda çözünmemelerine rağmen yağda iyi çözünürler (Kaya ve diğ. 1998). Kimyasal açıdan stabil olmaları ve güçlü lipofilik özelliklere sahip olmaları nedeniyle bu bileşikler yavaş yıkım oranlarına ve lipitçe zengin dokularda birikme eğilimine sahiptirler. Bu bileşikler özellikle tropikal ülkelerde sıtma kontrol programlarında ve böcekler ile tarımsal zararlılara karşı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çevrede uzun süre kalmaları, gıdalarda birikebilmeleri, gıda ve içme sularında sürekli bulunmalarından dolayı oldukça dikkat çekmektedirler. OKP, siklodienler (aldrin, dieldrin, endrin, endosülfan, klordan ve heptaklor), DDT ve metabolitleri

(metoksiklor, dikofol ve klorobenzilat), ve heksaklorobenzen (lindan vb.) olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır ve bu pestisitler Stockholm Anlaşması kapsamında düzenlenmektedir (Bulut ve diğ. 2011, Weber ve diğ. 2008).

DDT, Heksaklorosikloheksan (HCH), Heksaklorbenzen (HCB), Klordan (CHL), Aldrin, Dieldrin, Endrin, Endrin aldehit, Heptaklor, Heptaklorepoksit (HEPO), Endosulfan I, Endosulfan II ve Endosulfan sülfat gibi bazı OKP'ler su içerisinde oldukça az çözünür ve biyolojik, fotokimyasal ya da kimyasal yollardan bozunmaya yüksek oranda dirençlidir ve bunların kalıntıları toprakta ve suda kalıcı olabilir (Tanabe ve diğ. 1997). Hekzakloru Sikloheksanlar (HCH) ve Dikloro Dimetil Trikloroetan (DDT) gibi organik çevresel kirleticiler tarımda geniş kullanım alanına sahip olması sebebiyle hava ve su ile taşınarak küresel ölçekte yayılmaktadırlar. OKP'ler, biyodegradasyona dayanıklı olduklarından dolayı ekosistem döngüsüne katılırlar ve besin zincirinin sonunda beklenen miktarlardan fazla çıkabilirler. Söz konusu pestisitlerin kalıcı olmaları ve uzun mesafeli taşınabilir yapısının yanı sıra toksik biyolojik etkileri sebebiyle çevrede OKP oluşumu son 30 yıldır önemli bir problem haline gelmiştir (Doong ve diğ. 2002a; Fillmann ve diğ. 2002; Tanabe ve diğ. 1994; Wania ve Mackay, 1996). Yapılan çalışmalara göre OKP, insanların ve doğadaki canlıların endokrin sisteminin normal fonksiyonunu olumsuz yönde etkilemektedir (Colborn ve Smolen 1996; Xue ve diğ. 2005). Bu yüzden su ortamındaki OKP, çevre bilimcilerin ve halkın yoğun ilgisini çekmektedir (Xue ve diğ. 2006). 1970'li ve 1980'li yıllarda OKP'lerin, toksisiteleri ve kalıcılıkları kanıtlandıktan sonra gelişmiş ülkelerde kullanımına sınırlama ve yasaklama getirilmesine rağmen bazı gelişmekte olan ülkelerde düşük maliyet ve çeşitli böceklerin kontrolünde çok yönlü olması sebebiyle tarımsal ve kamusal amaçlı olarak halen kullanılmaktadır (Iwata ve diğ. 1994, Tanabe ve diğ.1994, Monirith ve diğ. 2003). Türkiye'de 1945'lerden beri kullanılan OKP'lerin 1983 yılında kullanımları yasaklansa da, Türkiye'de su ortamında yüksek konsantrasyonlarda bulunmaları hala kullanıldıklarını ve/veya su ortamında uzun süre korunduklarını göstermektedir (Kalyoncu ve diğ. 2009). Yapılan bazı araştırmalarda Vietnam, Türkiye, Kore ve Çin gibi Asya ülkelerinden toplanan kıyı ve haliç numunelerinde ciddi miktarlarda OKP içeriğine rastlanmıştır. (Bakan ve Arıman 2004, Doong ve diğ. 2002, Hong ve diğ. 1999, Khim ve diğ. 1999, Nhan ve diğ. 1999, Zhang ve diğ. 2004).

2.1.4 Çalışmada Kullanılan Pestisitler: Aldrin ve Atrazin

Aldrin (1, 2, 3, 4, 10, 10- heksaklor- 1, 4, 4 α , 5, 8, 8 α - heksahidro- 1, 4- endo, ekso- 5, 8 dimetanonafitalen) karınca, çekirge, kök solucanı gibi zararlıları öldürmek için 1970'lere kadar yaygın olarak toprağa uygulanan bir organoklorlu pestisittir. Yasaklanmadan önce, toprak ve tohum kontrolü için yoğun olarak kullanılmıştır. İnsanlar için zararlı ve çevresel matrislerde kalıcı bir çevresel kirleticidir. Kimyasal özellikleri ve yapısı Tablo 2.1'de verilen aldrin sudan etkilenmemesi ve dirençli yapısından dolayı biyolojik olarak birikme gösterir. Aldrin'e genellikle tüketilen besinler yoluyla veya mesleki olarak maruz kalınır. Balıklar ve diğer hayvanlar ise Aldrin ile bulaşmış besinleri yiyerek vücutlarına alırlar ve bu kimyasallar yağ dokularında birikir. İnsanlar da aldrin bulaşmış sularda yetişen deniz ürünlerini, aldrin bulaşmış toprakta büyüyen bitkileri, aldrin bulaşmış süt ürünleri ve etleri tüketerek ya da su ve hava yoluyla Aldrin'e maruz kalırlar. Böcek veya karınca öldürücü olarak Aldrin uygulanan evlerde yaşayan insanlar bu kimyasalların kalıntılarında cilt ve solunum yoluyla maruz kalabilmektedirler. Aldrin vücuda alındıktan sonra bir miktarı parçalanma ürünleri ile dışkı ve idrar olarak dışarı atılmakta, bir kısmı ise vücutta yağ dokusunda birikmekte ve yıllar boyunca vücutta kalmaktadır (Şahin ve Alkoy 2006). Mesleki olarak üretim esnasında Aldrin'e maruz kalan veya kasten veya kaza ile yüksek dozda Aldrin alan kişilerde zehirlenme bulguları ortaya çıkar. Bu kişilerde sara nöbeti benzeri kasılmalar veya diğer sinir sistemi etkileri ve böbrek hasarları meydana gelir, zehirlenme ve ölüme neden olabilir. Aldrin'in yetişkin bir erkek için öldürücü dozu yaklaşık olarak 5 gramdır. ABD Tarım Bakanlığı 1970 yılında Aldrin kullanımını yasaklamış ancak iki yıl sonra Amerika Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) karıncaları öldürmek için Aldrin kullanımını yeniden serbest bırakmıştır. Bu kullanım üretici üretimi durdurduğu zaman, 1987'ye kadar devam etmiştir. (Şahin ve Alkoy 2006). Ülkemizde ise Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde aldrin için yüzeysel sulardaki limit değeri 0,01 $\mu\text{g/L}$ olarak belirtilmiş, Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde ise aldrin Türkiye'de Kullanımı Sonlandırılan ve Yasaklandırılan Pestisitler (Ek-4) listesinde yer almaktadır.

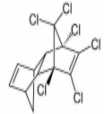
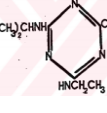
Beyaz bir katı kristal olan Atrazin (6-kloro-N-etil-N '- (1-metiletil) -1,3,5-triazin-2,4-diamin), tarım ve karayolu uygulamalarında geniş yapraklı yabancı otları

öldürmek için sentetik bir pestisit olarak kullanılır. Kimyasal özellikleri ve yapısı Tablo 2.1'de görülen atrazin, simazin ve siyanazin içeren bir kimyasal grup olan organik klorlu pestisit türüdür. ABD ve Avustralya tarımında yaygın olarak kullanılan pestisitlerden biridir (USEPA 2007). 2001 yılı itibariyle ABD'de en sık rastlanan Atrazin, genel kamuya serbest olmayan sadece kayıtlı profesyoneller tarafından uygulanabilir anlamına gelen, bir Sınırlı Kullanım Pestisitlerindendir (RUP) (Gilliom 2007). Atrazin Avrupa Komisyonu'nun listesi (2008/105 / EC sayılı Direktif) ve USEPA'na göre öncelikli maddeler arasında yer almaktadır (Rambabu ve diğ. 2011). Atrazin en yaygın olarak mısır bitkilerinde kullanılır. Ayrıca şeker kamışı bitkilerinde, karayolu otlarında, golf sahası çimleri ve konut çimleri üzerinde de kullanılır. Avrupa Komisyon Direktiflerine göre yüzey suları ve yeraltı sularında izin verilen maksimum konsantrasyon seviyesi 0,1 µg/L olarak bildirilmiştir (EEC Directive 80/778, 1980). USEPA'na göre ise izin verilen maksimum konsantrasyon seviyesi 0,3 µg/L'dir (Rambabu ve diğ. 2011). Türkiye'de ise Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde yüzeysel sulardaki limit değeri 0,6 µg/L olarak belirtilmiştir. Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği'nde ise atrazin Türkiye'de Kullanımı Sonlandırılan ve Yasaklandırılan Pestisitler (Ek-4) listesinde yer almaktadır.

Atrazine maruz kalınması öncelikle kontamine olmuş içme suyu alımı ile dermal temas ile veya tarım uygulamalarını takiben yenmesi ile oluşabilir. İnsanlarda ve hayvanlarda atrazinin birincil hedefi endokrin sistemidir. Çalışmalara göre atrazin, bir endokrin bozucu ve doğal hormonal sistemi değiştirebilen bir ajandır (Hayes 2011). Çocuk sağlığı için endokrin bozulması, hamilelik sırasındaki ve cinsel gelişim sırasındaki etkiler ile ilgilidir. Erken doğum ve intrauterin gelişme geriliği için risklerin artması atrazine maruz kalma ile ilişkilendirilmiştir (Munger 1997, Villanueva ve diğ. 2005). Atrazine maruz bırakılan deneysel hayvan çalışmalarında ergenlik gelişiminde gecikmeye veya değişikliklere neden olduğu görülmüştür. Yetişkinler (insan ve deney hayvanları) için rapor edilen etkiler, östrojen döngü uzunluğunun kısalması, LH (lüteinleştirici hormon) azalması, hipofiz hormon düzeylerinin azalması, yumurtalık dokusunda değişiklikler olması ve karaciğer dokusunda değişikliğin olmasıdır. Merkezi sinir sistemi, bağışıklık sistemi ve kardiyovasküler fonksiyon üzerine diğer etkiler de yetişkinlerde bildirilmiştir (Ashby ve diğ. 2002, Kniewald ve diğ. 2000, Laws ve diğ. 2000, Laws

ve diğ. 2003, Stoker ve diğ. 2000, Stoker ve diğ. 2002, Trentacoste ve diğ. 2001). US EPA, 1999 yılında IRED (Interim Reregistration Eligibility Decision)'e ek olarak Kanserojenlik Tehlike Değerlendirmesi ve Karakterizasyonu yayınlamıştır ve ekde kanserojenliğe yetersiz delil olması nedeniyle atrazini kanserojen sınıflandırmasına dahil etmemiştir. IARC, atrazin insanlarda kanserojen olarak (Grup 3) sınıflandırılmaz demiştir (USEPA 2003).

Tablo 2. 1 : Çalışma kapsamında araştırılan pestisitlerin kimyasal özellikleri

Bileşik	Empirik Formül	M _A , (g/mol)	S _w , mg/L	HLC, (atm-m ³ /mol)	Log K _{ow}	D _{i,w} (cm ² /s)	Yapısı
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	0,011	4,9x10 ⁻⁵	6,50	4,86 x10 ⁻⁶	
Atrazin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,69	34,7	2,96x10 ⁻⁹	2.60	5,58 x10 ⁻⁶	

M_A: Molekül ağırlığı, (g/mol)

S_w: Sudaki çözünürlüğü (20 - 25 °C), (mg/L)

HLC: Henry kanunu sabiti (atm-m³/mol)

K_{ow}: oktanol-su ayrılım katsayısı

D_{i,w}: Suda dağılım hızı (cm²/s)

2.1.5 Pestisitlerin Çevre ve Canlılar Üzerine Etkileri

Pestisitler yabancı otların yayılmasını etkin bir şekilde kontrol altına almasına rağmen, pestisit sızması ve akışı büyük bir endişe yaratmış ve yüzey suyu ve yeraltı suyu için birincil kirletici kaynaklar haline gelmiştir. Pestisitler havayı, suyu, toprağı kirlettikleri gibi biyolojik ve fiziksel yollarla taşınarak kullanıldıkları yerlerden çok uzak bölgeleri de etkileyebilirler. Çevrede dayanımı yüksek olan (biyolojik parçalanma hızı yavaş) ve suda çözünmeyip yağda çözünen pestisitler

ekosistemlerde biyolojik birikim gösterirler (Vural 2005). Pestisitlerin çevredeki hareketleri, pestisit formülasyon tipine, kimyasal yapısına, fiziksel özelliklerine, uygulama şekline, tarımsal koşullara ve iklime göre farklılık gösterebilir. Tarım alanlarına, bahçe ve ormanlara uygulanan pestisitler buharlaşma yoluyla atmosfere geçer ve havaya karışan bu bileşikler rüzgar ile başka yere taşınabilir veya yağmur ve kar ile tekrar yeryüzüne ulaşarak bitki ve toprakta kalıntı olarak karşımıza çıkabilirler. Toprak yüzeyinde kalıntı olan pestisitler su ve erozyon ile yüzey sularına taşınmakta veya yağmur ve kar sularıyla yeraltı suyuna sızılmaktadırlar. Yüzey sularına ve yeraltı suyuna karışan pestisitler, buralarda yaşayan canlılara zarar vererek besin zincirine dahil olur ve kontamine olmuş suların içilmesi ve kullanılması ile toksisite oluşumuna sebep olurlar (Yücel 2007). İnsanların pestisitlere maruz kalmalarının en önemli kaynağını gıdalar oluşturmaktadır. Bitkilerin doğrudan veya pestisit artıkları ile kirlenmiş topraktan kökleriyle alması ve bunların insanlar ve hayvanlar için gıda ve yem olarak kullanılması ile pestisitler besin zincirine girmektedirler. Ayrıca sığır gibi süt hayvanlarında görülen ekto ve endo diye adlandırılan zararlıların kontrolü için kullanılan veteriner ilaçları da hayvan sütlerinde kalıntı bırakılmaktadırlar (Bosnir ve diğ. 2010). Toprak ve suda zamanla biriken pestisit artıkları buralardaki yaşam ortamının makro ve mikrofloranın kısmen zarar görmesine veya tamamen yok olmasına sebep olmakta ve toprak verimliliğinin arttırılmasında rol oynayan solucanlar, toprakta biriken pestisiti direkt bünyesine aldıklarından dolayı zarar görmektedirler (Polat 2006). Pestisitler sadece hedef canlıları değil, omurgalı ve omurgasız olmak üzere diğer canlıları da olumsuz yönde etkilerler. Kuşlar, balıklar, arılar ve mikroorganizmalar gibi hedef olmayan canlılarda ölümler ve üreme potansiyelinin azalması görülmektedir. Ayrıca ekosistem yapısının değişmesi ve tür yapıları ve sayılarında değişiklik gibi uzun vadeli etkiler de görülmektedir (Yücel 2007).

Pestisitlere mesleki olarak üretim, hazırlama, taşıma ve uygulama esnasında deri ve solunum yoluyla maruz kalınması akut zehirlenme olarak adlandırılmaktadır. Kaza ile ortaya çıkan zehirlenmeler ise bitki ve topraktaki pestisit kalıntılarına temas sonucudur. Organik klorlu pestisitler genelde kronik zehirlenme ile kendini göstererek sinir sistemini ve karaciğeri etkilerler, aşırı dozlarda alınmadığı sürece akut zehirlenmeler nadir olarak görülür. Pestisit kalıntılarının kronik toksisitesi kabul edilebilir günlük alım (ADI) ve maksimum

kalıntı limitleri (MRL) değerleri ile ifade edilir. ADI, bir bireyin bir günde alabileceği kabul edilebilir pestisit miktarını mg/kg cinsinden ifade eder; MRL ise bir gıda maddesinde bulunmasına izin verilen maksimum pestisit miktarını ppm cinsinden ifade eden değerdir. USEPA gibi çevre kuruluşlarının bu değerleri içeren listeleri dünya çapında kullanılmakta bu değerler çerçevesinde ithalat ve ihracat yapılmaktadır. Bu değerleri aşan dozlarda pestisit kalıntısı içeren tarım ürünleri alıcı ülkeler tarafından kabul edilmediği için dış pazarlamayı olumsuz yönde etkilemektedir. (Yücel 2007).

2.1.6 Pestisit Kalıntı Analizi

Pestisit kalıntılarının en önemli kaynağı toprağa ve bitkilere uygulanan pestisitlerdir. Diğer en önemli kaynağı ise atmosferde yoğunlaşan pestisit kalıntılarının yağmur, kar veya tozlarla toprağa veya su ortamına geri dönmesidir. Pestisit uygulaması ile üründe oluşabilecek kalıntı miktarları, uygulanan pestisit formülasyonu, kimyasal yapısı ve fiziksel özelliklerine, pestisit uygulanan bitki ve toprak çeşidine, uygulanan pestisit dozu ve tekrar sıklığına, çevre ve iklim koşullarına, uygulama ile ürün toplama arasında geçen süre ve ürün toplandıktan sofraya kadar uygulanan işlemlere bağlıdır.

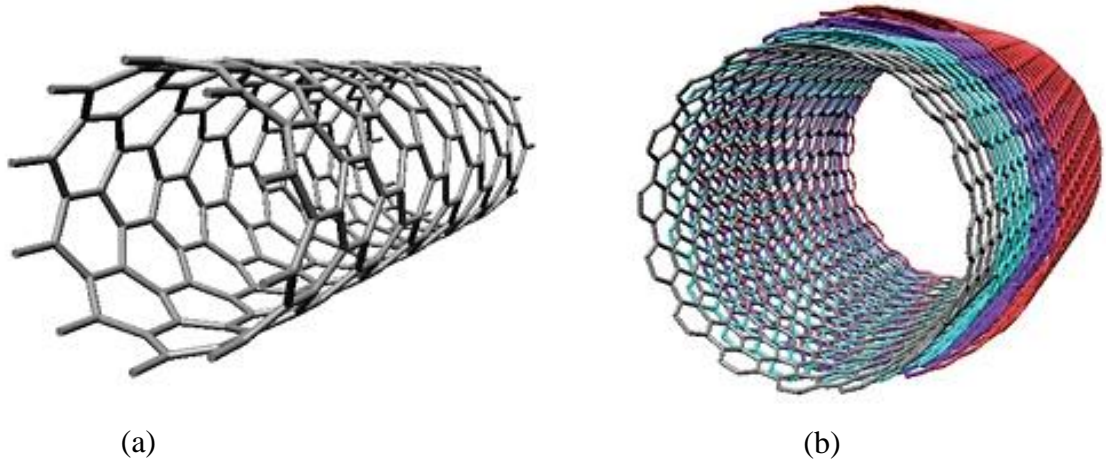
Bu zamana kadar OKP'in belirlenmesi için İnce Tabaka Kromatografisi (TLC), Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi (HPTLC) ve Gaz Kromatografisi (GC) gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Yağda çözünebilir özelliklerinden dolayı OKP'ler gibi düşük uçuculuğa sahip pestisitlerin ölçümünde yüksek hassasiyet ve seçiciliğinde dolayı Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve Elektron yakalama dedektörü (ECD) tercih edilir (Barriada-Pereira ve diğ. 2003). Şu anda, kayıtlı pestisitler ve/veya bunların metabolitlerinin % 60'ından fazlası GC kullanarak analiz edilebilir. ECD ile donatılmış GC, OKP tespiti için en yaygın kullanılan yöntemdir. Çevresel matrislerden (toprak, sediment, hava, su) gelen kirleticileri ayırmak için kromatografik analizi örnek hazırlama aşaması izler (Santos ve Galceran 2004; Bruner 1993). Çeşitli matrislerden hedef bileşiklerin izolasyonu için, ekstraksiyon ve temizleme prosedürleri geliştirilmiştir. Çevresel örneklerden OKP izolasyonu

genellikle zor ve zaman alıcıdır. Hem su hem de toprak örneklerinden OKP ekstraksiyonu için kullanılacak her tekniğin seçimi solvent, zaman tüketimi, kullanım kolaylığı, vb parametrelere bağlıdır. Gaz kromatografisinde OK pestisitlerin tespiti için, Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon (LLE), Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE), Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu (ASE), Jel Geçirgenlik Ekstraksiyonu (GPE), Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon (MAE) ve Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE) gibi farklı arıtma yöntemleri gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler arasından, LLE ve SPE sulu matrislerden OKP ekstraksiyonu için en eski işlemlerdir. SPE daha az çözücü gerektirdiği ve daha az zaman aldığı için su numunelerinden OKP ekstraksiyonunda LLE için alternatif bir yöntem olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte SPE'nin organik çözücü madde kullanımında daha düşük hacim gerektirmesi önemli bir avantajdır. Ancak, SPE nispeten pahalı bir yöntemdir. Bu yöntemde, analitler adsorbe edilebilir ve karmaşık matrisler kartuşta çökmeye neden olabilir (Leong ve Huang 2009, Özcan ve diğ. 2009, Quayle ve diğ. 1997). Günümüzde, çevresel örneklerden pestisit giderimi ve pestisit ön konsantrasyonu için kullanılan en yaygın yöntem, iyi belgelenmiş bir takım avantajlara sahip olan SPE'dir. Basınçlı sıvı ekstraksiyonu (PLE) ve ASE gibi yeni teknikler mevcut olsa bile, SPE hala toprak ve sediment ekstraksiyonu için baskın bir yöntemdir (Lopez ve diğ. 2004, Goncalves ve diğ. 2000, Vidal ve diğ. 2000, Frenich ve diğ. 2001, Lambropoulou ve Albanis 2004, Richter ve diğ. 2003, Vryzas ve diğ. 2002). SPE arıtma adımı florosil, alümina silika ve C18 malzemeleri kullanılır.

2.2 Karbon Nanotüpler Hakkında Genel Bilgi

Zehirli ve zararlı organik maddeleri sulardan uzaklaştırmak için nano yapı malzemelerin adsorban olarak kullanılması son zamanlarda büyük bir ilgi odağı olmuştur. 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler (CNT), en çok çalışılan karbon nano malzemelerinden biridir (Yu ve diğ. 2014). Zehirli madde adsorpsiyonu için en sık kullanılan nano-malzemelerden olan CNT, içi boş ve tabakalı yapı ve büyük spesifik yüzey alanı nedeniyle mükemmel adsorbanlar olarak hizmet verebilirler. Birçok adsorbentin aksine, CNT üstün giderme kapasitesine katkıda bulunan farklı özelliklere sahiptir. Bunlar lifli yapısı, yükseklik

boy oranı, geniş erişilebilir dış yüzey alanı, ve iyi gelişmiş mezogözeneklerdir. CNT'lerin uzunluk eksenini boyunca yüksek Van der Waals kuvvetleri etkileşimi nedeniyle daha çok mezogözeneklere sahip olduğu görülmüştür (Saleh ve Gupta 2012, Gupta ve diğ. 2011). Etkili bir adsorban olarak CNT, doğal organik maddeler, antibiyotikler, mikrosistin, trihalometanlar, herbisitler, endokrin bozucu bileşikler (EDC), klorofenoller ve nitrobenzen gibi çoğu organik kirleticilerin giderimi için kullanılabilir (Deng ve diğ. 2012). CNT adsorbanlar üç tip olarak ayrılabilir: Birkaç nanometre civarında çapa sahip, tek bir silindirik yapıdan oluşan SWCNT (Şekil 2.1 (a)), genel olarak 30 ve 50 nm arasında bir dış çapa sahip, birden çok grafen levhanın eş merkezli olacak şekilde iç içe geçmesiyle oluşan yapı MWCNT (Şekil 2.1 (b)) ve fonksiyonlandırılmış CNT (f-CNT) (Yu ve diğ. 2014).



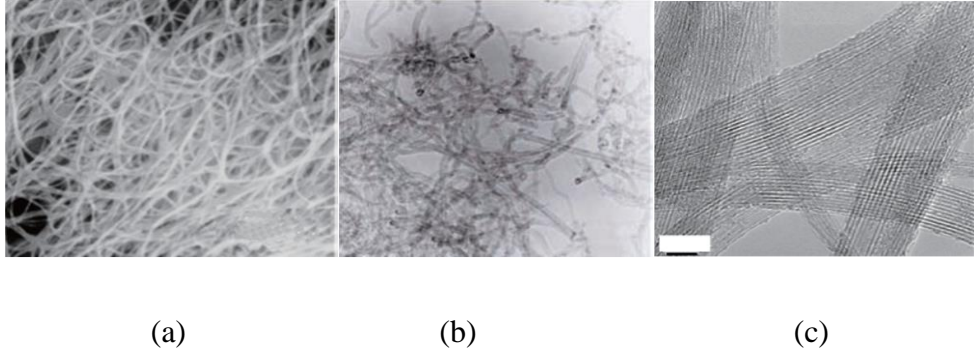
Şekil 2. 1 : (a) Tek bir silindirik yapıdan oluşan SWCNT taneciklerinin şematik gösterimi; (b) Birden çok grafen levhanın eş merkezli olacak şekilde iç içe geçmesiyle oluşan MWCNT taneciklerinin şematik gösterimi (Foldvari ve Bagonluri, 2008).

CNT'ler ayarlanabilir fiziksel, kimyasal, elektriksel ve yapısal özellikleri nedeniyle su sıkıntısı ve su kirliliği sorunları çözmek için yenilikçi teknolojilere ilham kaynağı olabilir. Nanoteknolojiye dayalı karbon nanotüp, su arıtma uygulamalarında sorbent, katalizör, filtre veya membran olarak birçok alanda yer bulmuştur (Liu ve diğ. 2013). Maliyet genellikle CNT bazlı su arıtma malzemelerinin büyük ölçekli uygulamalarında sınırlayıcı bir faktördür. Ancak, son gelişmeler, düşük fiyatlarla yüksek kaliteli CNT üretiminin mümkün olduğunu göstermiş ve CNT'ler büyük ölçekli uygulamalarda tercih edilebilir olmuştur.

CNT'lerin geleneksel su arıtma malzemesi olarak tercih edilmesi ile daha verimli su arıtımı ve dezefeksiyonu için yeni bir yol geliştirilmiş olur (Liu ve diğ. 2013).

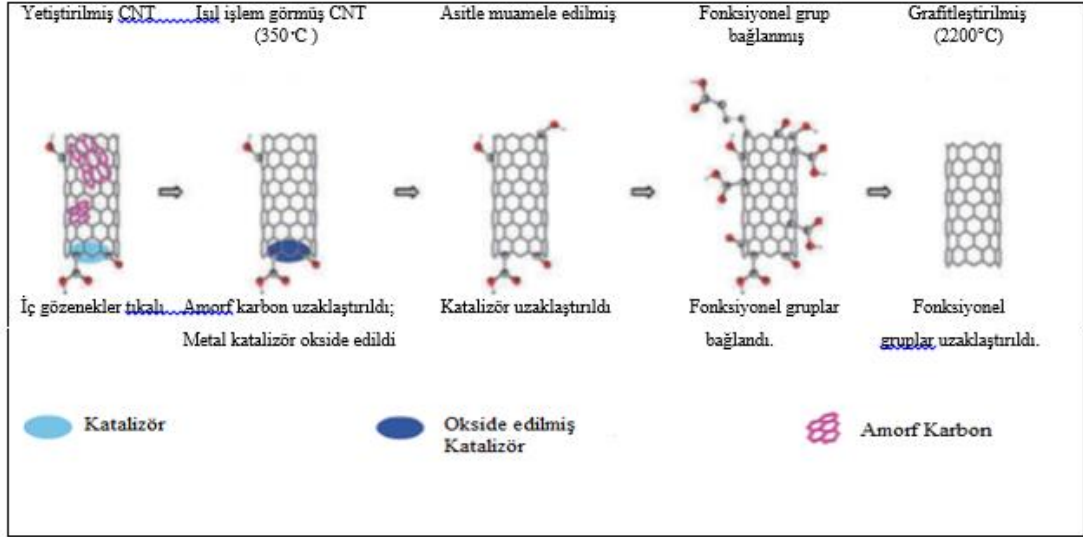
CNT moleküler yapısında hidrofobik etki, π - π etkileşim, π - π elektron-verici-alıcı (EDA) etkileşimi, elektrostatik etkileşim ve hidrojen bağı dahil olmak üzere birkaç itici güç eş zamanlı olarak hareket etmektedirler. Dış yüzeylerin hidrofobik doğası nedeniyle CNT, özellikle naftalen, fenantren ve piren gibi polar olmayan organik kimyasallar için güçlü bir afiniteye sahiptir. Bu arada, CNT yüzeyleri üzerindeki bol π elektronlar CNT yüzeyi ile aromatik kirletici arasında güçlü bir π - π bağ oluşmasını sağlar (Gotovac ve diğ. 2007). Chen vd. (2007) yaptıkları çalışmada CNT üzerinde birkaç polar ve polar olmayan kirletici adsorpsiyonunda hidrofobik etkinin baskın mekanizma olmadığını belirtmişlerdir. Örneğin, sikloheksan, nitrobenzen çok daha yüksek bir K_{ow} (n-oktanol-su bölünme katsayısı, bir kimyasalın hidrofobikliğini gösteren bir parametre) değerine sahiptir, fakat sikloheksanın adsorpsiyon afinitesi nitrobenzenin adsorpsiyon kapasitesine göre 2 kat zayıftır; nitrobenzen adsorpsiyonunun daha az hidrofobik olmasına rağmen benzen, toluen ve klorobenzenden çok daha güçlüdür. Bu gibi durumlarda, nitroaromatikler (π akseptörleri) ile CNT grafen yaprak (π donörler) arasında π - π EDA etkileşim baskın mekanizma haline gelir. Nitroaromatikler grupları içinde, adsorpsiyon afinite nitro gruplarının sayısı artmıştır.

Şekil 2.2'de gösterildiği üzere MWCNT rastgele tek tek tüpler gibi dolaşmışken SWCNT genellikle demetler veya halatlar olarak bulunur. Zhang ve diğ. (2012) agregasyon sonucu meydana gelen gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanındaki değişimleri hesaplayan eşitlikler geliştirmişlerdir ve CNT agregasyonunun adsorpsiyonu olumsuz etkilediğini görmüşlerdir. Bunun sonucunda CNT üzerinde adsorpsiyonda yüzey alanının gözenek hacminden daha önemli olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 2. 2 : (a) SWCNT SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü (500nm); (b) MWCNT SEM görüntüsü (200nm) ve (c) SWCNT TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) görüntüsü (10nm) (Zhang ve diğ. 2009).

Yüzey kimyası CNT'lerin adsorpsiyon davranışını etkileyen önemli bir faktördür. -OH ve -COOH gibi fonksiyonel gruplar asit oksidasyon ya da hava oksidasyon ile CNT yüzeyleri üzerine yerleştirilebilir. Bu fonksiyonel gruplar CNT'leri, daha hidrofilik ve fenol gibi düşük molekül ağırlıklı olan polar yabancı maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmak üzere uygun hale getirir. Yüzey modifikasyonu ve fonksiyonel grupların CNT adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkilerinin şematik gösterimi Şekil 2.3'de verilmiştir. Rao ve arkadaşları (2007) yüzey kimyası ile ilgili olarak yaptıkları çalışmada, ağır metallerin CNT'ler ile adsorpsiyonunu, metal iyonları ve CNT'lerin hidrofilik fonksiyonel grupları arasındaki spesifik kompleks ile ilişkilendirmişler ve CNT'lerin yüzey fonksiyonunun metal iyonlarının alınması için elverişli olduğunu belirtmişlerdir. Cho ve diğerleri (2010) oksijen içeren fonksiyonel grupların artırılmasının yararlı bir durum olabileceği gibi zararlı da olabileceğinin üzerinde durmuşlar ve naftalin gibi nonpolar kimyasalların adsorpsiyonu üzerinde olumsuz bir etkisi olabileceğini vurgulamışlardır. Wu ve arkadaşları da (2012) çalışmalarında MWCNT'nin yüzey oksidasyonunun sudaki organik bileşiklerin adsorpsiyon kapasitesi ve afinitesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. MWCNT'lerin yüzey oksidasyonu, su moleküllerinin rekabeti nedeniyle organik bileşiklerin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde azalttığını; organik kimyasalların adsorpsiyon afinitesinin ise adsorpsiyon etkileşimleri (hidrofobik etki, $\pi - \pi$ etkileşim ve hidrojen bağı) nedeniyle değişmediğini raporlamışlardır.



Şekil 2. 3 : Fonksiyonel grupların CNT adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisinin şematik gösterimi (Pan ve Xing 2008).

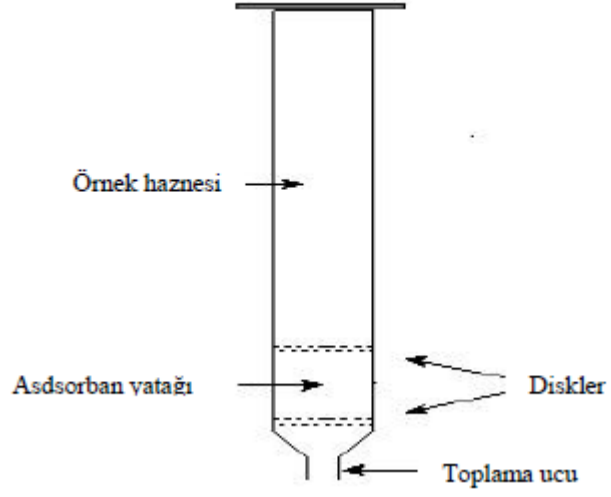
CNT adsorpsiyon mekanizması termodinamik ve kinetik olmak üzere iki yönüyle açıklanabilir. Serbest enerji değişimi adsorpsiyonu (ΔG), entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve aktivasyon enerjisi (E_a) gibi termodinamik parametreler adsorpsiyon sırasında doğal enerjik değişikliklerle ilgili bir bakış açısı sağlar. Adsorpsiyon kinetiği açısından, CNT sıralı gözenek yapısı adsorpsiyon alanlarına kirleticilerin difüzyonunu kolaylaştırır. Bu AC ile CNT karşılaştırmasında etkili bir özelliktir. AC mikro gözenekler açısından zengindir ve bazen nispeten büyük organik moleküllerin erişimi için uygun değildir (Liu ve diğ. 2013). Ji ve diğ. (2009), CNT, grafit ve AC üzerinde tetrasiklinin adsorpsiyonunu incelemiştir ve tetrasiklinin adsorpsiyon eğiliminin grafit/SWCNT > MWCNT >>AC sırasında azalış gösterdiği bulunmuştur. AC için tetrasiklinin zayıf adsorpsiyonu mevcut adsorpsiyon alanlarına erişilebilmesiyle adsorpsiyon eğiliminin büyük ölçüde etkilendiğinin göstergesidir. CNT için tetrasiklinin son derece güçlü bir adsorpsiyona sahip olması CNT grafen yüzeyi ile adsorplayıcı arasındaki güçlü etkileşimlere (Van der Waals kuvvetleri, π - π EDA etkileşimleri, katyon- π bağı) bağlı olabilir. Kinetik açıdan ise Lu ve diğ. (2005) CNT ve Toz aktif karbon (PAC) üzerinde trihalometanların adsorpsiyonunu çalışmışlardır. CNT, PAC'dan çok daha hızlı adsorpsiyon dengesine ulaşmıştır. Bu CNT ve PAC'ın farklı gözenek yapılarına sahip olması ile açıklanmıştır. PAC'ın daha fazla mikro gözeneklere sahip olduğu görülmüş ve bu da trihalometanların dengeye ulaşmak

için dış yüzeyden PAC'ın iç gözeneklerine taşınmasını kolaylaştırmıştır. CNT'ün daha düzgün gözenek yapısı iç gözeneklerin içine kirletici maddelerin adsorbe olması için yararlı olmuştur. Adsorpsiyon kapasitesi ve kinetiği yanı sıra, sert ortama direnci veya adsorban seçicilik adsorpsiyon için önemli bir değerlendirme kriteridir. CNT ile sentetik organik bileşiklerin (SOC) adsorpsiyonuna pH ve iyonik kuvvet etkisi SOC'ların elektron alıcı ve elektron verici yeteneğine bağlıdır. Son zamanlarda, kuantum kimyasal hesaplamaları CNT tarafından kirlilik adsorpsiyonunu değerlendirmek ve tahmin etmek için başarıyla uygulanmıştır (Zhang ve diğ. 2009). Woods ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada CNT tarafından benzen türevlerinin adsorpsiyonu, yoğunluk fonksiyon teorisi kullanılarak, benzen türevlerinin fiziksel adsorpsiyonu ve CNT'ün π orbitalleri arasındaki etkileşimleri yoluyla bulunmuştur.

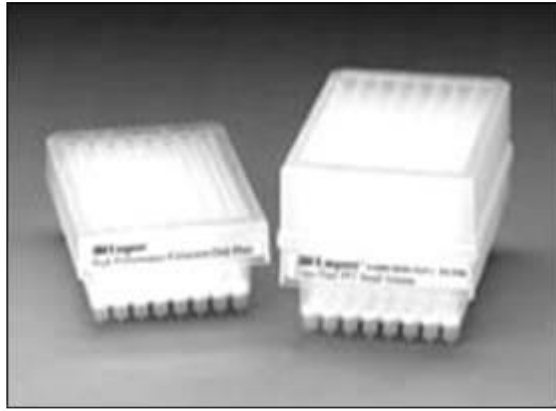
2.3 Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction – SPE)

1978 yılına kadar bir numuneden istenmeyen maddelerin giderimi için sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmaktaydı. Numune kişilerin beceresine bağlı olarak, çözücü ile ayırma hunisinde elle sallanarak ayrılma işleminin gerçekleşmesi sağlanıyordu. Çok fazla seçici olmayan bu yöntemde ayrıca kullanılan iki sıvının birbirinde çözünmemesi gerekirken sallama işlemi ile ayrılması zor emülsiyonlar oluşmaktaydı. Katı - sıvı ekstraksiyonu olarak adlandırılan SPE yönteminde ise dezavantajlar sıvı - sıvı ekstraksiyonuna göre daha azdır. Poröz silikadan oluşan bir katı yüzey taşıyıcı faz olarak kullanılır ve bu taşıyıcı faza organik fonksiyonel gruplar bağlanır. Bazı bileşenler de bu taşıyıcı faz üzerinde tutulabilirler (Long ve diğ. 1989). Sıvı-sıvı ekstraksiyonundaki proseslere benzeyen bu işlem daha seçicidir. Sıvı- sıvı ekstraksiyon işleminde çözücüde çözünürlük ve çözünmezlik en önemli özellik iken SPE çözünmezlik ihtiyacını ortadan kaldırır (Arısoy ve Şener 1994). SPE metodu, sıvı örneklerinin kolon ve disklerden geçirilerek arzu edilmeyen bileşenlerden ayrılması, yoğunlaştırılması ve sonraki analiz işlemleri için örnek yapısının değiştirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı örneğini kolondan geçirme işlemi manuel olarak yerçekimi vasıtasıyla yapılabileceği gibi, zaman kaybını engellemek için vakum manifoldları aracılığı ile de yapılabilir. Şekil 2.4'de bir SPE kolonunun yapısı, Şekil 2.5 ve 2.6'da SPE

mikroplakaları, kolon ve disklerine örnekler, Şekil 2.7'de ise vakum manifoldu ile birlikte bir süzme düzeneği örneği görülmektedir (Shulamit 2005, Zief 2005, Hennion 1999, Macherey-Nagel 2004, U.S. EPA 2005).



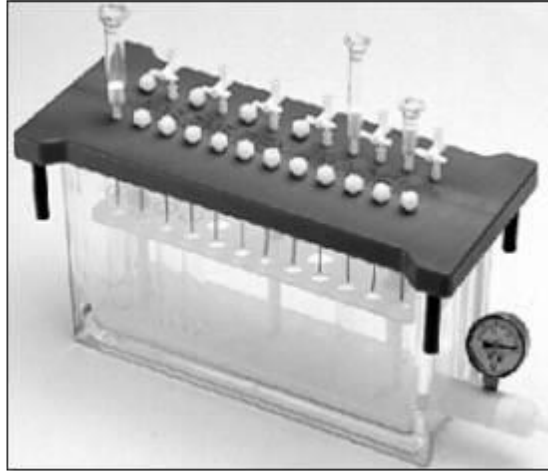
Şekil 2. 4 : Bir SPE kolonunun yapısı



Şekil 2. 5 : SPE mikroplakaları



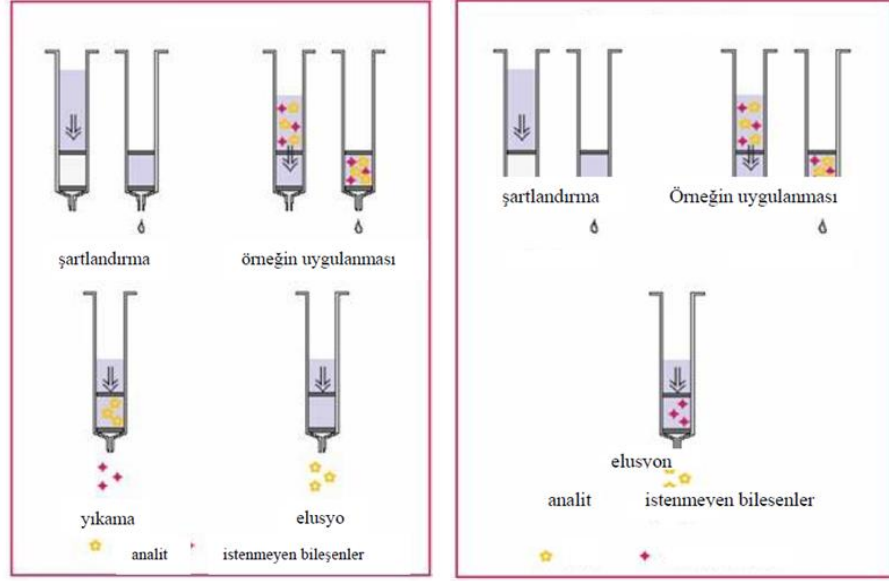
Şekil 2. 6: SPE kolon ve diskleri



Şekil 2. 7: Vakum manifoldu

SPE yönteminde, numunelerin kolondan geçirilmesi işlemi esnasında numune molekülleri ve tutucu madde (adsorban) arasında meydana gelen kimyasal etkileşimden dolayı maddelerin ayrılması iki şekilde gerçekleştirilebilir. İlk ayrılma şeklinde, analizi yapılması istenen bileşik adsorbana bağlanıp kolon veya disk içinde tutulur. Bu aşamada istenmeyen bileşikler adsorban ile etkileşime girmezler ve yıkama çözeltisi ile yıkanarak uzaklaştırılırlar. Adsorbana tutunmuş halde olan analiz edilecek bileşen ise adsorbandan uygun bir çözelti ile çözündürülme suretiyle alınır. Daha az tercih edilen ikinci ayrılma şeklinde ise tutucu maddeler ile istenmeyen bileşenler arasında meydana gelen etkileşim esastır ve analizi yapılacak madde adsorban ile etkileşimde bulunmaz. Bu işlemde numunedeki istenmeyen bileşenler adsorban tarafından tutulur, analizi yapılacak bileşen de uygun bir çözelti ile çözündürülerek alınır (Shulamit 2005, Zief 2005, Macherey-Nagel 2004, Haginaka

2005). Şekil 2. 8’de görüldüğü gibi her iki ayrılma işleminde de adsorbanın aktif hale getirilmesi ve etkileşim için gereken ortamın oluşturulabilmesi için SPE kolonundaki adsorban maddenin şartlandırılması gerekmektedir. SPE yöntemi ile maddelerin ayrılmasının gerçekleştirilmesi için adsorbanlar ve çözücüler büyük önem arz etmektedir. Tablo 2. 2’de SPE yönteminde kullanılan adsorbanlar ve formülleri, Tablo 2.3’de ise genellikle tercih edilen çözücüler verilmektedir.



Şekil 2. 8: Maddelerin SPE ile ayrılma yöntemleri (Macherey-Nagel 2004)

Tablo 2. 2 : SPE yönteminde kullanılan adsorbanlar ve formülleri (Yavuz ve Aksoy 2006)

Adsorban	Formülü
Silika jel	SiOH
Alumina	Al ₂ O ₃
Florisil	MgSiO ₃
Oktadesil (C18)	(CH ₂) ₁₇ CH ₃
Oktil (C8)	(CH ₂) ₇ CH ₃
Etil (C2)	CH ₂ CH ₃
Siyano	CN
Fenil	C ₆ H ₅
Sikloheksil	C ₆ H ₁₁
Amino	NH ₂
Diol	COHCOH
Kuarterner amin	N ⁺
Aromatik Sülfonik Asit	C ₆ HSO ₃ H
Karboksilik Asit	COOH

Tablo 2. 3: SPE yönteminde kullanılan çözücüler (Yavuz ve Aksoy 2006)

Polarite	Çözücü	Suyla Karışabilme
nonpolar	Hekzan	Hayır
	Izooktan	Hayır
	Petrol eteri	Hayır
	Sikloheksan	Hayır
	Karbon tetraklorür	Hayır
	Kloroform	Hayır
	Metilen klorür	Hayır
	Tetrafüdran	Evet
	Dietil eter	Hayır
	Etil asetat	Zayıf
	Aseton	Evet
	Asetonitril	Evet
	Isopropanol	Evet
	Metanol	Evet
	Su	Evet
polar	Asetik asit	Evet

SPE yöntemi ile maddelerin ekstraksiyonunda, analizi yapılacak olan bileşen adsorban maddedeki gruplara hidrojen, iyonik ve Van der Waals bağları ile bağlanır. Bu bağlanma sayesinde analizi yapılacak madde, istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur (Zief 2005). Ayrıca aranan madde, çözücü ve adsorbanın özelliklerine göre ayırma mekanizmaları etkin olur. SPE metodunda etkin olan ayırma mekanizmaları normal faz, ters faz, iyon değişim (katyonik ve anyonik değişim) ve moleküler elemedir (Zief 2005, Macherey-Nagel 2004). Ayırma mekanizmalarından normal faz polar bileşiklerin polar olmayan çözeltilerden ayrılmasıdır. Şartlandırma işlemi polar olmayan çözücüler, toplama işlemi ise polar çözücüler ile gerçekleştirilir. Bu yöntemde en çok tercih edilen adsorban madde silikadır. Pestisitler için ise florosil en uygun adsorbandır (Cobert Associates Catalogue 2005, Zief 2005). Ters faz mekanizması adsorban polaritesinin numune polaritesinden daha düşük olduğu durumdur. Oktadesil (C18) bu işlemde en fazla kullanılan adsorbandır. Oktil (C8), siyano, sikloheksil, fenil ve bütül de bazı örnekler için seçici olmaları sebebiyle tercih edilirler. Klinik ve çevresel örneklerdeki organik kalıntıların analizinde en çok tercih edilen ayırma mekanizması ters faz tekniğidir (Cobert Associates Catalogue 2005, Zief 2005). İyon değişimi, iki molekül arasında karşılıklı iyon değişimine dayanan, asit ve bazların çözeltiden elde edilmesi amacıyla kullanılan mekanizmadır. Bu ayırma mekanizmasında adsorban olarak SO_3^- ve $N^+(CH_3)_3$ gibi gruplar bağlanmış olan silika benzeri maddeler tercih edilir. SO_3^- grubu, maddelerin ayrılması için kuvvetli katyonik değişimi, $N^+(CH_3)_3$ grubu ise asitlerin bağlanması için kuvvetli anyonik değişimi sağlamaktadır. İyon değişimi mekanizmasının başarılı olması için, adsorban ile analizi yapılacak maddenin zıt yüklerde olması gerekmektedir (Cobert Associates Catalogue 2005, Zief 2005). Moleküler eleme tekniği ise maddelerin molekül büyüklüklerine göre ayrılması esasına dayanmaktadır. Numune çözeltisi içindeki 10.000'den daha düşük molekül ağırlığına sahip maddeler dekstran jel gibi maddelerin içerdikleri gözeneklere (porlar) girebilirken, daha büyük molekül ağırlığına sahip maddeler direkt kolondan geçer. Küçük molekül ağırlıklı maddeler kolonda kalırken büyük molekül ağırlıklı maddeler ayrılır ve böylece ayırım gerçekleşmiş olur. Protein çözeltilerinden tuzların ayrılmasında veya radyoizotopların ayrılmasında tercih edilen bir mekanizmadır (Zief 2005).

SPE metodunun, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha pratik olması, laboratuarlarda kolayca uygulanabilir olması ve 2/3 kat daha hızlı sonuç vererek örnek hazırlama süresinin kısaltılması avantajlarından dolayı daha fazla tercih edilir. Daha az çözücü kullanılan SPE yönteminin daha ekonomik olması, onun daha çok tercih edilmesinin bir diğer sebebidir. Geri kazanım oranının yüksek olması, numune, adsorban ve çözücü arasında bulaşma riskinin düşük olması sebebiyle yüksek doğrulukta sonuçlar vermesi, sıvı- sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi görülmemesi ve aynı anda birden fazla numunenin ve tekrarlanabilir şekilde işlenebildiği için kolay otomasyon sağlaması SPE metodunun en önemli avantajlarıdır (Yavuz ve Aksoy 2006). SPE bu avantajlar sayesinde çevre, gıda, farmasotik biyoanaliz, analitik biyokimya, toksikoloji, adli tıp, organik sentez, kozmetik vb. alanlarda günümüzde en fazla kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinden biridir (Zief 2005, Rossi ve Zhang 2000). SPE µg/L (ppb) ve daha düşük limiterdeki maddeleri saptayabildiği için sudaki organik kirleticilerin analizinde tercih edilmektedir. Analizi yapılabilecek organik kirleticiler arasında organik klorlu pestisitler, organik fosforlu pestisitler, anilinler, PCB'ler, organik azot bileşikleri, nitro aromatik bileşikler ve fenolik bileşikler vardır (Pichon 2000, EPA Metot 3535A, Beney ve diğ. 1996, LeBlanc 2001, Drummer 1996).

2.4 Karbon Nanotüpler ile Pestisit Adsorpsiyonu

Sun ve diğ. (2012) yaptıkları çalışmada, tek katmanlı karbon nanotüp (SWCNT) ve MWCNT10 (<10 nm), MWCNT20 (10-20 nm) ve MWCNT40 (20-40 nm) olmak üzere üç tip çok katmanlı karbon nanotüp (MWCNT) ile diuron (DIU), flüridon (FLU) ve norflurazon (NOR) sorpsiyon davranışlarını araştırmışlardır. Araştırmaları sonucunda Freundlich ve Dubinin-Ashtakhov modellerini adsorpsiyon izotermelerini açıklamak için uygun bulmuşlardır. Yüzey alanı, CNT üzerinde diuron ve norflurozon adsorpsiyonu için hidrofobik etkileşim göstermiştir. Hidrojen bağının tüm herbisitlerin CNT üzerinde adsorpsiyonunda baskın olduğu görülmüştür. Ayrıca MWCNT10'un herbisit adsorbanı olarak uygun

potansiyel avantajlara sahip olduğu bildirilmiştir. Chen ve diğ. (2011) ise yine MWCNT kullanarak atıksudan herbisit çeşidi olan diuron ve diklobenilin giderimini incelemiş ve inceleme sonucunda başarıya ulaştıklarını bildirmişlerdir.

Deng ve diğ. (2012) tarafından yapılan MWCNT ile diuron adsorpsiyonu çalışmasında oksidasyon arıtımı ile yüzey alanı ve gözenek hacmi artırılmış ve bunun sonucunda adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Aynı konu üzerinde yaptıkları başka bir çalışmada ise MWCNT ile diuron adsorpsiyonuna temas süresi, sıcaklık, pH ve Cu^{+2} etkilerini araştırmışlardır. Çalışmanın adsorpsiyon performansını en iyi açıklayan kinetik modelin pseudo-ikinci derece modeli olduğu bulunmuş ve denge verileri ile en iyi uyan izotermin Polanyi–Manes olduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler ise MWCNT adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermiştir. Diuron adsorpsiyonunun bazik koşullar altında pH'a bağımlı ve doğru orantılı olduğu çalışmanın sonucunda görülmüştür. De Martino ve arkadaşları da (2012) 4-kloro-2-metilfenoksiasetik asit (MCPA) ve fenoksi asit olmak üzere iki çeşit pestisit için SWCNT ve üç çeşit MWCNT karşılaştırmışlardır. Çalışmanın sonucunda SWCNT'nin, ortalama dış çapları 15, 30 ve 50 nm olan üç çeşit MWCNT'den daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

Yang ve Xing (2008) SWCNT, MWCNT ve AC üzerinde fulvik asit (FA) adsorpsiyonunu araştırmışlar ve fulvik asit adsorpsiyon veriminin adsorbent yüzey alanı ve pH'a bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. SWCNT'nin, MWCNT ve AC'a göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve FA ile CNT yüzeyleri arasındaki belirgin etkileşim mekanizmalarının elektrostatik, hidrofobik, π - π ve hidrojen bağı etkileşimleri olduğunu belirtmişlerdir. Elektrostatik itme kuvvetinin artması ve hidrofobik ve hidrojen bağı etkileşimlerinin azalması nedeniyle FA adsorpsiyonu artan pH ile büyük ölçüde azalmıştır.

Yan ve arkadaşları tarafından 2008 yılında bildirilen çalışmada atrazinin sulu çözeltilerinin CNT üzerine adsorpsiyonu ve desorpsiyonu incelenmiştir. Çalışmada SMWNT20 (10-20 nm) ve r-MWNT (20-40 nm) olmak üzere iki çeşit CNT kullanmışlar ve CNTlerin Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) ve Fiziksel Kimyasal Buhar Sorpsiyon Cihazı (BET- Brunauer Emmett ve Teller Yüzey Karakterizasyonu) analizi yapılmıştır. Adsorpsiyon izotermi nonlineer ve Freundlich, Langmuir, and Polanyi–Manes modellerine uygun olarak

belirlenmiştir. Polanyi–Manes modelinin diğer iki modele göre daha iyi açıkladığı vurgulanmıştır. Termodinamik hesaplamalara göre CNT üzerine atrazin adsorpsiyon reaksiyonu kendiliğinden ve ekzotermiktir. Deneysel verilere göre, r-MWNT'nin SMWNT'den daha fazla atrazin adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu izlenmiştir, bu da r-MWNT'nin, sudan atrazin giderimi için etkin bir adsorban olarak kullanılabilir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. CNTlerin sudan atrazin giderimi için potansiyel verime sahip olmasına karşın atrazinin CNT üzerinde yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon tersinirliğinden dolayı yüksek sağlık ve çevre riskleri oluşturduğunu göstermiştir.

Chen ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada oksijen içeriği % 0.85 % 2.16 ve % 7.07 olan çok duvarlı CNTler (MWCNT 10-20 nm) üzerinde atrazinin adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği incelenmiştir. Kinetik analizler pseudo-birinci dereceden, pseudo-ikinci dereceden ve parçacıklar arası difüzyon modelleri kullanılarak yapılmıştır. Regresyon sonuçları pseudo-ikinci dereceden yasasının adsorpsiyon kinetiğine uygun olduğunu göstermiştir. Termodinamik parametreler göstermiştir ki atrazinin MWCNT üzerine adsorpsiyonu spontane ve ekzotermiktir. MWCNT oksijen içeriği % 0.85'den % 7.07'ye artarken atrazinin adsorpsiyon eğiliminin azaldığı gözlemlenmiştir. Daha önceki çalışmalarda hidrofilik -OH ve -COOH grubu ile işlevselleştirilmiş CNTlerin düşük molekül ağırlığı ve polar bileşikler için üstün bir sorpsiyon sergilediği bildirilmesine rağmen bu çalışmada oksijen fonksiyonel grubunun MWCNT üzerine atrazin adsorpsiyon kapasitesini azalttığı bildirilmiştir.

Bulut ve diğ. (2010) Afyonkarahisar ilimizin içme sularındaki organoklorlu pestisit kalıntılarını araştırmışlardır. Çalışma, 2006-2007 yılları arasında terfi merkezi veya kuyu olarak kullanılan toplam 12 istasyondan alınan 72 örnek üzerinde yapılmıştır. Pestisitler sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle elde edilmiş ve GC-ECD'de okunmuştur. Toplam 18 farklı pestisit çeşidi belirlenmiştir. 4,4'-DDT, β -HCH, metoksiklor ve endrin keton konsantrasyonları 2006 - 2007 yılları arasında bazı periyotlarda içme suyu kalite standartlarında EC (Avrupa Birliği)'nin kabul edilebilir sınırlarının üzerinde olduğu belirlenmiştir (sırasıyla 0.138, 0.281, 0.102, 0.120 $\mu\text{g/L}$). Bu çalışmada aldrin, endosülfan sülfat, α -HCH, δ -HCH, - endosülfan ve heptaklor epoksit seviyelerinin iz miktarda olduğu görülmüştür.

Xue ve diğ. (2005) yaptığı çalışmada Pekin Guanting haznesinden alınan su ve sediment örneklerinde 21 adet OKP araştırılmıştır. Çalışmada Oasis HLB kartuşlar (6 cm³, 500 mg) kullanılarak SPE metodu gerçekleştirilmiş daha sonra belirleme GC μ -ECD tarafından yapılmıştır. 21 OKP'nin toplam konsantrasyonu yüzeysel suda, boşluk suyunda ve sedimentte (kuru ağırlık) sırasıyla 16.7–791 ng/L (ortalama 234 ng/L), 275–1600 ng/L (ortalama 644 ng/L), 5250–33.400 ng/kg (ortalama 13.000 ng/kg) bulunmuştur. P,p'-DDE, δ -HCH, aldrin, γ -HCH ve β -HCH suda en çok bulunan bileşiklerken Pekin Guanting haznesi sedimentinde bulunan toplam 21 OKP'nin % 85ini p,p'-DDE, o, p'-DDT, β -HCH, δ -HCH, p, p'-DDT ve aldrin oluşturmaktadır. Sonuç olarak Pekin Guanting haznesinin hem su hem de sediment örneklerinde OKP konsantrasyonlarının evsel su temini için yüksek olduğu vurgulanmıştır.

Rambabu ve diğ. (2011) Atrazin'in sulu çözeltilerden granüler aktif karbon (GAC) ve karbon nanotüpler (CNT) ile adsorpsiyonunu kesikli mod adsorpsiyon deneyleri uygulayarak atrazinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve 3 farklı sıcaklıkta (288, 296 ve 304 K) incelemiştir. Süreci modellemek için Langmuir, Freundlich, Polanyi-Manes ve Brunauer-Emmett-Teller (modifiye edilmiş) adsorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden bir kinetik model olduğu izlenmiştir.

Engel ve Chefetz (2016) tek katmanlı CNT'ler (SWCNTs) ile atrazin ve lamotrijin giderilmesinde çözelti kimyasının (pH ve iyonik kuvvet) ve çözünmüş organik madde (DOM) varlığının etkileri araştırmışlardır. DOM varlığında atrazinin çözünürlüğünün hafifçe azalmasına (% 5) karşın lamotrijininki önemli ölçüde artmıştır (% 70'e kadar). DOM ve kirleticinin eşzamanlı olarak kullanılması hem atrazin hem de lamotrijin gideriminin bastırılmasına neden olmuştur. Bu durum DOM – kirletici rekabetine veya DOM tarafından adsorpsiyon alanlarının tıkanmasına dayandırılmıştır. Bununla birlikte, lamotrijin gideriminde meydana gelen azalmanın DOM ile kompleks oluşturulmasının sonucu olduğu belirtilmiştir. Çalışmada DOM'un önceden eklenmesi SWCNT'ler tarafından kirletici adsorpsiyonunu önemli ölçüde azaltmışken kirleticiden sonra DOM'un eklenmesi, SWCNT'lerden adsorbe edilen atrazin ve lamotrijinin serbest bırakılmasına neden olduğu belirtilmiştir. Engel ve Chefetz'in raporladığı veriler, DOM'un triazin esaslı

kirleticilere kıyasla adsorpsiyon alanları için daha yüksek afinite sergilediğini ima etmektedir. DOM yokluğunda atrazinin, SWCNT'lerdeki adsorpsiyon alanları için lamotrijin'den daha etkili bir rakip olduğu, ancak DOM varlığında kirleticiler arasındaki rekabette, lamotrijinin daha iyi bir rakip olduğu ortaya koyulmuştur. Engel ve Chefetz'in bildirdiği bu çalışma DOM - organik kirletici - CNT sisteminin karmaşıklığının çözülmesine ve CNT'lerin su arıtma teknolojilerinde uygulanmasına yardımcı olmaktadır.

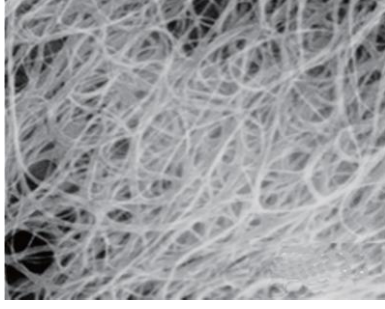
3. METOD VE YÖNTEM

3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

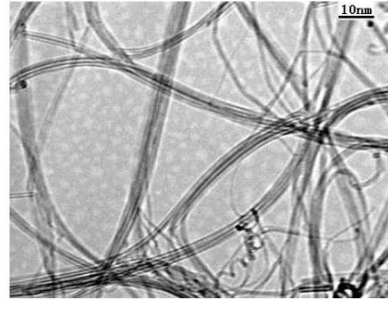
Bu çalışma kapsamında kullanılan tek katmanlı (SWCNT) ve çok katmanlı (MWCNT) CNT'ler Timesnano (<http://www.timesnano.com/en/>) firmasından temin edilmiştir. Tablo 3.1'de görüldüğü üzere 1 adet 1-2 nm tanecik çapına sahip tek katmanlı (SWCNT) ve 4 farklı tanecik çapına (8-15 nm, 10-15 nm, 30-50 nm ve >50 nm) sahip çok katmanlı (MWCNT) olmak üzere toplam 5 farklı CNT kullanılmıştır. Söz konusu MWCNT taneciklerinden 2 tanesi için karboksil (-COOH) fonksiyonel gruba sahip MWCNT tanecikleri adsorpsiyon testlerinde kullanılmıştır. Kullanılan CNT'lerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3. 1: CNT türleri ve tanecik çapları

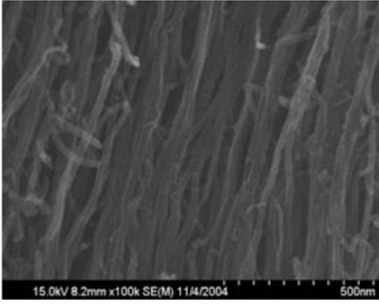
Orijinal İsmi	Yeni Adlandırma	Tanecik Çapı (nm)	Uzunluk (µm)	-COOH İçeriği (%wt)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Safılık (%)
SWCNT	SWCNT	1 - 2	5 - 30	-	405,95	≥ 95
MWCNT-COOH	CNT-8-COOH	8 - 15	~ 50	2,56	130	≥ 95
MWCNT	CNT-10	10 - 15	10 - 30	-	150	≥ 95
MWCNT	CNT-30	30 - 50	10 - 20	-	> 100	≥ 95
MWCNT-COOH	CNT-50-COOH	> 50	10 - 20	0,49	> 60	≥ 95



(a) SWCNT SEM görüntüsü



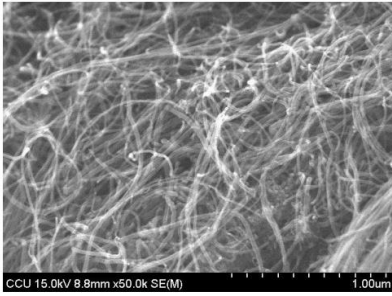
(b) SWCNT TEM görüntüsü



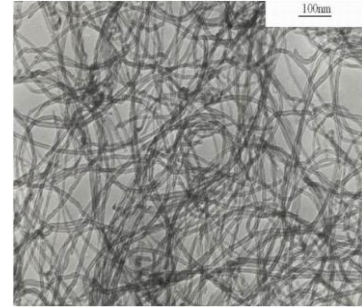
(c) MWCNT-COOH 8-15 nm SEM görüntüsü



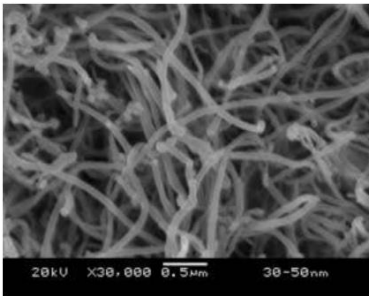
(d) MWCNT-COOH 8-15 nm TEM



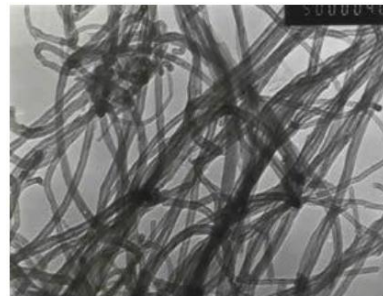
(e) MWCNT 10-15 nm SEM görüntüsü



(f) MWCNT 10-15 nm TEM görüntüsü

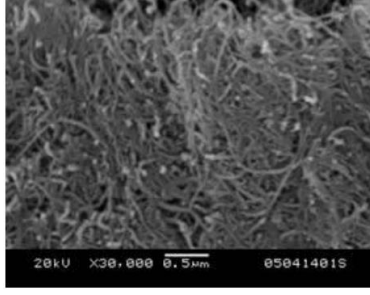


(g) MWCNT 30-50 nm SEM görüntüsü



(h) MWCNT 30-50 nm TEM görüntüsü

Şekil 3. 1: Kullanılan CNT'lerin SEM ve TEM görüntüleri



(i) MWCNT-COOH >50 nm SEM görüntüsü

(j) MWCNT -COOH>50 nm TEM görüntüsü

Şekil 3. 2: Kullanılan CNT'lerin SEM ve TEM görüntüleri (devamı)

3.2 Su Kalitesi Parametrelerinin Belirlenmesi

Bu çalışma kapsamında kullanılan pestisit bileşikleri ultra saf suda çözülerek sentetik çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltilere aşağıda Tablo 3.2'de gösterilen kimyasallar gerekli miktarda eklenerek, sentetik çözeltinin göl suyu karakterini temsil etmesi sağlanmıştır. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılacak sentetik çözeltinin organik içeriği 1 adet amino asit model organik bileşiği kullanılarak temin edilmiştir. Amino asit, öncelikle saf suyun pH değeri 1 M NaOH çözeltisi ile 10'a getirildikten sonra saf suya ilave edilmiş ve ardından karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Organik maddenin tümünün suda çözündüğünden emin olduktan sonra, suyun pH değeri 1 M H₂SO₄ ile 7,0 civarına ayarlanarak aşağıda Tablo 3.2'de gösterilen kimyasallar ilave edilmiştir. Sentetik ham su, su kalite parametrelerinin değerleri Tablo 3.3'de belirtilen aralıklara denk gelecek şekilde hazırlanmıştır. Bu kimyasalların ilave edilmesinin amacı sentetik suların özelliklerinin göl suyu karakterine yakınlık arz etmesini sağlamaktır. Buna göre elde edilmesi planlanan sentetik ham su numunelerinin beklenen karakterizasyon profili Tablo 3.3'de verilmiştir. Tablo 3.2'de belirtilen parametrelerin analizi Tablo 3.4'de belirtilen yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sentetik çözeltilerde değişken olarak Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) parametresi kullanılmıştır. Bu amaçla 4 farklı (2, 4, 6, 10 mg/L) ÇOK konsantrasyonuna sahip sentetik çözeltiler hazırlanmıştır. İstenen ÇOK konsantrasyonları sentetik çözeltilere belirli miktarlarda Glutamic asit eklenerek

ayarlanmıştır. Daha sonra çözünmesi için karıştırıcıya bırakılmış ve pH istenen düzeye getirilmiştir.

Tablo 3. 2: Sentetik ham su parametreleri

Bileşen	Konsantrasyon
CaCl ₂ .2H ₂ O	111 mg/L
MgSO ₄ .7H ₂ O	70 mg/L
NaHCO ₃	127 mg/L
KBr	0,24 mg/L
Organik madde	5,0 mg/L
Kil	5,0 g/L

Tablo 3. 3: Sentetik ham su karakterizasyonu

Parametre	Konsantrasyon	Birim
Toplam Sertlik	110 - 120	mg/L CaCO ₃
Ca ⁺²	30 - 32	mg/L
Mg ⁺²	8 - 10	mg/L
(SO ₄) ⁻²	25 - 30	mg/L
Alkalinite	95 - 100	mg/L CaCO ₃
ÇOK	0,0 – 10,0	mg/L
UV254	0,015 – 0,250	1/cm
pH	7,0-8,0	-
İletkenlik	200 - 400	µS/cm
Bulanıklık	3 - 5	NTU

Tablo 3. 4: Sentetik ham su analiz metodları

Parametre	Metod
Sertlik	SM 2340 C
Alkalinite	SM 2320 B
Bromür	ASTM 1508
Kalsiyum (Ca ⁺²)	SM 3111 D
Magnezyum (Mg ⁺²)	SM 3111 B
Sülfat (SO ₄) ⁻²	SM 4410 C
ÇOK	SM 5310 B
UV254	SM 5910

3.3 Adsorpsiyon Deneylerinin Yapılması

Çalışma kapsamında kullanılmış olan pestisit bileşiklerinden Aldrin (C₁₂H₈Cl₆) ve Atrazin (C₈H₁₄ClN₅) standart çözeltileri Sigma Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com>) firmasından temin edilmiştir. 5 mg/mL aldrin ve 1000 µg/mL atrazin standart çözeltileri kullanılarak farklı konsantrasyonlarda pestisit çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon için konsantrasyon 5, 20, 40 ve 100 µg/L olarak ayarlanmıştır. Kalibrasyon sonucunda U.S. EPA 508.1 Metodunda belirtildiği gibi Atrazin için 13,8. dakikada Aldrin için ise 15,5. dakikada pikler görülmüştür. Yapılan kalibrasyonun ardından hazırlanan sentetik çözeltiler GC'ye verilmiştir. Adsorpsiyon deneyi için sentetik numuneler 150 mL ultra-saf su içeren viallere eklenmiş ve ÇOK konsantrasyonları ayarlanmıştır. Deneylerde pH aralığı olarak 4, 6, 7 ve 9 değerleri uygulanmıştır. Çalışılan sentetik numune konsantrasyon aralığı pestisitlerin suda çözünmeleri baz alınarak 10, 20, 100 ve 250 µg/L olacak şekilde ayrı ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. CNT doz değeri olarak 10, 25, 50 ve 100 mg/L değerleri izoterm deneylerinde kullanılmıştır. Sentetik numuneler içinde CNT'nin dağılmasını sağlamak için 30°C'de 15 dk ultrasonik banyoya koyulmuştur ve ardından karıştırıcı (çalkalamalı

inkübatör / New Brunswick Scientific Excella E24) bir üniteye yerleştirilmiştir. Karıştırıcı cihaz 6, 12, 24 ve 48 saatlik süreler için karışıma tabi tutulmuştur. Adsorpsiyon işleminin ardından numuneler vakumlu süzme düzeneğinden (Şekil 3.2) 0,45 µm gözenek büyüklüğü ve 47 mm filtre çapına sahip milipore filtre kağıdından süzölmüş, CNT uzaklaştırılmıştır. Daha sonra ayrılan numunelerde pestisit analizi gerçekleştirilmiştir. Bu test işleminde her bir parametre için optimum değerler belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde Tablo 3.5’de belirtilen aralıklar uygulanmıştır.



Şekil 3. 3: Vakumlu süzme düzeneği

Tablo 3. 5: Deneysel tasarım tablosu

Deneysel tasarım no	ÇOK (mg/L)	pH	Pestisit konsantrasyonu (µg/L)	CNT dozu (mg/L)	Reaksiyon süresi (sa)
I	2.0	7.00	100	25	24
	4.0	7.00	100	25	24
	6.0	7.00	100	25	24
	10.0	7.00	100	25	24
II	4.0	4.00	100	25	24
	4.0	6.00	100	25	24
	4.0	7.00	100	25	24
	4.0	9.00	100	25	24
III	4.0	7.00	10	25	24
	4.0	7.00	20	25	24
	4.0	7.00	100	25	24
	4.0	7.00	250	25	24
IV	4.0	7.00	100	10	24
	4.0	7.00	100	25	24
	4.0	7.00	100	50	24
	4.0	7.00	100	100	24
V	4.0	7.00	100	25	12
	4.0	7.00	100	25	24
	4.0	7.00	100	25	48
	4.0	7.00	100	25	72

3.4 Pestisitlerin Ekstraksiyon (SPE) Prosedürü

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) EPA 508.1 metodu izlenerek gerçekleştirilmiştir (USEPA, 2007). Numuneler önceden saf sudan geçirilmiş 0,45 µm naylon filtreden süzölmüş ve ardından 6N HCl çözeltisi kullanılarak pH değeri 2,0'a ayarlanmıştır. Katı faz ekstraksiyon işlemi için Accubond C18 SPE marka kartuşlar ilk olarak şartlandırma işlemine tabi tutulmuş, sırasıyla 3 mL etil asetat, 3

mL n-hegzan, 1 mL metanol ve 1 mL saf su ile şartlandırılmıştır. Daha sonra kartuşlardan 4 mL/dk hızla vakum altında 50 mL'lik numuneler süzülerek yükleme yapılmıştır. Yıkama işlemi için kartuşlar 2 kere 3 mL saf su ile yıkanmıştır. Bu işlemin ardından, kartuşlardaki kalıntı suyun giderilmesi için kartuşlar 10 dakika süre boyunca havalandırılmıştır. Daha sonra, söz konusu bu kartuşlardan ekstraksiyon aşamasında sırasıyla 6 mL n-hegzan ve 6 mL etil asetat geçirilmiş ve ekstrakt 13 mL hacimli cam tüplerde toplanmıştır. Bu cam tüplere daha sonra ekstraksiyon verimini arttırmak amacıyla 0,5 gr sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenmiştir. Daha sonra suyun giderilmesi aşamasında cam tüplerdeki ekstrakt evaporatörde 40 °C'de 80 rpm altında hacim 3 mL olana kadar buharlaştırılmıştır. Sonuçta, örnekler 2 mL'lik kahve renkli cam viallere aktarılmıştır. Bu vialler cihazın oto analizör kısmına yerleştirilmiş ve ardından gaz kromatografa enjekte edilmesi için cihaz kumanda edilmiştir.

3.5 Gaz Kromatografisi (GC) Analiz Prosedürü

Pestisit analizi Pamukkale Üniversitesi (PAÜ) Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Agilent 7890N marka Gaz Kromatografisi (GC) enstrümanı (Şekil 3.3) kullanılarak, U.S. EPA 508.1 metoduna göre analiz edilmiştir. Kullanılan dedektör pestisit analizinde etkili olan Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)'dür. GC cihazına bu tez kapsamında SEM firmasından satın alınan DB35-ms kolonu (30 m × 0.32 mm. × 0.25 µm) monte edilmiştir. Ölçüm yönteminin kalibrasyon eğrisi, Accustandard (<http://www.accustandard.com>) firmasından temin edilen kalibrasyon standartları ile oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisi 4 noktadan geçecek ve 5 - 250 µg/L konsantrasyon aralığında olacak şekilde hazırlanmıştır. Kolonda taşıyıcı gaz olarak 45 cm/dak sabit akış debisinde helyum (safılık derecesi > % 99,99) kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 250 °C'ye ayarlanmıştır. GC sıcaklık programı aşağıdaki şekilde olmuştur:

Fırın ilk sıcaklığı 75 °C'de 0,5 dakika olarak çalışmıştır. Ardından bu ilk sıcaklıktan dakikada 10 °C artarak 300 °C'ye yükselmiştir ve bu sıcaklık değerinde 2 dakika beklemiştir. Metot her bir numune için yaklaşık olarak 24 dakika sürmüştür. Bunun dışında dedektör maksimum sıcaklığı 350 °C ve kolon

maksimum sıcaklığı 250 °C ayarlanarak kullanılmıştır. Cihaza 2 µL örnek splitless modunda enjekte edilmiştir (USEPA 2007).



Şekil 3. 4: Agilent 7890N marka GC Enstrümanı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

MWCNT'ler (30-50 nm; 10-15 nm), karboksil fonksiyona sahip MWCNT'ler (8-15 nm; >50 nm) ve SWCNT ile yapılan adsorpsiyon deney sonuçlarının değerlendirilmesinde ÇOK, başlangıç pH'ı, başlangıç pestisit konsantrasyonu, adsorban (CNT) dozu ve temas süresi atrazin ve aldrin konsantrasyonunun giderimi göz önüne alınmıştır. Deney sonuçları MWCNT'ler ve SWCNT için sırasıyla Tablo 4.1- 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4. 1: SWCNT ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları

DeneySEL tasarım no	ÇOK (mg/L)	pH	Pestisit konsantrasyonu (µg/L)	CNT dozu (mg/L)	Reaksiyon süresi (sa)	Atrazin (µg/L)	Aldrin (µg/L)	Atrazin giderimi (%)	Aldrin giderimi (%)	Atrazin qe (µg/mg)	Aldrin qe (µg/mg)
I	2.0	7.00	100	25	24	1,26	2,10	98,74	97,90	3,95	3,92
	4.0	7.00	100	25	24	2,45	2,17	97,55	97,83	3,90	3,91
	6.0	7.00	100	25	24	5,29	2,14	94,71	97,86	3,79	3,91
	10.0	7.00	100	25	24	2,03	2,25	97,97	97,75	3,92	3,91
II	4.0	4.00	100	25	24	3,89	3,33	96,11	96,67	3,84	3,87
	4.0	6.00	100	25	24	2,82	2,80	97,18	97,20	3,89	3,89
	4.0	7.00	100	25	24	1,92	2,28	98,08	97,72	3,92	3,91
	4.0	9.00	100	25	24	1,84	2,33	98,16	97,67	3,93	3,91
III	4.0	7.00	10	25	24	4,51	3,95	54,90	60,50	0,22	0,24
	4.0	7.00	20	25	24	9,14	4,14	54,30	79,30	0,43	0,63
	4.0	7.00	100	25	24	2,89	3,49	97,11	96,51	3,88	3,86
	4.0	7.00	250	25	24	5,47	6,83	97,81	97,27	9,78	9,73
IV	4.0	7.00	100	10	24	14,27	2,88	85,73	97,12	8,57	9,71
	4.0	7.00	100	25	24	2,03	2,99	97,97	97,01	3,92	3,88
	4.0	7.00	100	50	24	2,13	3,7	97,87	96,30	1,96	1,93
	4.0	7.00	100	100	24	3,33	2,62	96,67	97,38	0,97	0,97
V	4.0	7.00	100	25	6	3,07	3,92	96,93	96,08	3,88	3,84
	4.0	7.00	100	25	12	3,85	3,84	96,15	96,16	3,85	3,85
	4.0	7.00	100	25	24	1,52	2,35	98,48	97,65	3,94	3,91
	4.0	7.00	100	25	48	2,62	3,70	97,38	96,30	3,90	3,85

Tablo 4. 2: MWCNT - COOH 8 - 15 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Deneysel tasarım no	ÇOK (mg/L)	pH	Pestisit konsantrasyonu (µg/L)	CNT dozu (mg/L)	Reaksiyon süresi (sa)	Atrazin (µg/L)	Aldrin (µg/L)	Atrazin giderimi (%)	Aldrin giderimi (%)	Atrazin çe (µg/mg)	Aldrin çe (µg/mg)
I	2.0	7.00	100	25	24	36,16	4,15	63,84	95,85	2,55	3,83
	4.0	7.00	100	25	24	32,71	5,57	67,29	94,43	2,69	3,78
	6.0	7.00	100	25	24	31,22	8,40	68,78	91,60	2,75	3,66
	10.0	7.00	100	25	24	67,05	18,80	32,95	81,20	1,32	3,25
II	4.0	4.00	100	25	24	48,12	3,72	51,88	96,28	2,08	3,85
	4.0	6.00	100	25	24	37,44	7,90	62,56	92,10	2,50	3,68
	4.0	7.00	100	25	24	52,62	9,10	47,38	90,90	1,90	3,64
	4.0	9.00	100	25	24	70,76	15,58	29,24	84,42	1,17	3,38
III	4.0	7.00	10	25	24	4,25	4,61	57,50	53,90	0,23	0,22
	4.0	7.00	20	25	24	8,43	2,36	57,85	88,20	0,46	0,71
	4.0	7.00	100	25	24	44,95	2,68	55,05	97,32	2,20	3,89
	4.0	7.00	250	25	24	192,4	3,96	23,03	98,42	2,30	9,84
IV	4.0	7.00	100	10	24	47,57	4,03	52,43	95,97	5,24	9,60
	4.0	7.00	100	25	24	33,93	3,78	66,07	96,22	2,64	3,85
	4.0	7.00	100	50	24	36,90	2,49	63,10	97,51	1,26	1,95
	4.0	7.00	100	100	24	27,07	2,53	72,93	97,47	0,73	0,97
V	4.0	7.00	100	25	6	49,71	2,49	50,29	97,51	2,01	3,90
	4.0	7.00	100	25	12	37,09	2,73	62,91	97,27	2,52	3,89
	4.0	7.00	100	25	24	52,56	3,20	47,44	96,80	1,90	3,87
	4.0	7.00	100	25	48	59,10	2,74	40,90	97,26	1,64	3,89

Tablo 4. 3: MWCNT 10-15 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Deneysel tasarım no	ÇOK (mg/L)	pH	Pestisit konsantrasyonu (µg/L)	CNT dozu (mg/L)	Reaksiyon süresi (sa)	Atrazin (µg/L)	Aldrin (µg/L)	Atrazin giderimi (%)	Aldrin giderimi (%)	Atrazin çe (µg/mg)	Aldrin çe (µg/mg)
I	2.0	7.00	100	25	24	34,00	3,21	66,00	96,79	2,64	3,87
	4.0	7.00	100	25	24	29,77	2,28	70,23	97,72	2,81	3,91
	6.0	7.00	100	25	24	9,23	5,34	90,77	94,66	3,63	3,79
	10.0	7.00	100	25	24	41,47	3,35	58,53	96,65	2,34	3,87
II	4.0	4.00	100	25	24	47,68	2,41	52,32	97,59	2,09	3,90
	4.0	6.00	100	25	24	33,55	2,37	66,45	97,63	2,66	3,91
	4.0	7.00	100	25	24	20,39	2,55	79,61	97,45	3,18	3,90
	4.0	9.00	100	25	24	22,66	2,31	77,34	97,69	3,09	3,91
III	4.0	7.00	10	25	24	6,78	2,30	32,20	77,00	0,13	0,31
	4.0	7.00	20	25	24	14,02	3,20	29,90	84,00	0,24	0,67
	4.0	7.00	100	25	24	26,90	3,22	73,10	96,78	2,92	3,87
	4.0	7.00	250	25	24	63,25	2,25	74,70	99,10	7,47	9,91
IV	4.0	7.00	100	10	24	66,94	5,18	33,06	94,82	3,31	9,48
	4.0	7.00	100	25	24	43,33	3,69	56,67	96,31	2,27	3,85
	4.0	7.00	100	50	24	12,71	2,29	87,29	97,71	1,75	1,95
	4.0	7.00	100	100	24	8,42	2,53	91,58	97,47	0,92	0,97
V	4.0	7.00	100	25	6	39,24	6,27	60,76	93,73	2,43	3,75
	4.0	7.00	100	25	12	30,71	3,85	69,29	96,15	2,77	3,85
	4.0	7.00	100	25	24	26,35	3,22	73,65	96,78	2,95	3,87
	4.0	7.00	100	25	48	60,78	5,97	39,22	94,03	1,57	3,76

Tablo 4. 4: MWCNT 30-50 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Deneysel tasarım no	ÇOK (mg/L)	pH	Pestisit konsantrasyonu (µg/L)	CNT dozu (mg/L)	Reaksiyon süresi (sa)	Atrazin (µg/L)	Aldrin (µg/L)	Atrazin giderimi (%)	Aldrin giderimi (%)	Atrazin qe (µg/mg)	Aldrin qe (µg/mg)
I	2.0	7.00	100	25	24	43,43	11,55	56,57	88,45	2,26	3,54
	4.0	7.00	100	25	24	51,14	6,33	48,86	93,67	1,95	3,75
	6.0	7.00	100	25	24	56,37	3,05	43,63	96,95	1,75	3,88
	10.0	7.00	100	25	24	40,66	2,87	59,34	97,13	2,37	3,89
II	4.0	4.00	100	25	24	45,55	3,78	54,45	96,22	2,18	3,85
	4.0	6.00	100	25	24	46,75	2,64	53,25	97,36	2,13	3,89
	4.0	7.00	100	25	24	33,74	3,71	66,26	96,29	2,65	3,85
	4.0	9.00	100	25	24	35,82	3,67	64,18	96,33	2,57	3,85
III	4.0	7.00	10	25	24	3,92	2,63	60,80	73,70	0,24	0,29
	4.0	7.00	20	25	24	12,08	2,71	39,60	86,45	0,32	0,69
	4.0	7.00	100	25	24	44,40	4,55	55,60	95,45	2,22	3,82
	4.0	7.00	250	25	24	94,07	2,79	62,37	98,88	6,24	9,89
IV	4.0	7.00	100	10	24	77,07	4,62	22,93	95,38	2,29	9,54
	4.0	7.00	100	25	24	37,19	2,47	62,81	97,53	2,51	3,90
	4.0	7.00	100	50	24	28,55	2,20	71,45	97,8	1,43	1,96
	4.0	7.00	100	100	24	25,66	3,17	74,34	96,83	0,74	0,97
V	4.0	7.00	100	25	6	45,76	2,21	54,24	97,79	2,17	3,91
	4.0	7.00	100	25	12	44,23	2,23	55,77	97,77	2,23	3,91
	4.0	7.00	100	25	24	56,69	3,28	43,31	96,72	1,73	3,87
	4.0	7.00	100	25	48	44,58	2,12	55,42	97,88	2,22	3,92

Tablo 4. 5: MWCNT - COOH >50 nm ile Yapılan Adsorpsiyon Deney Sonuçları

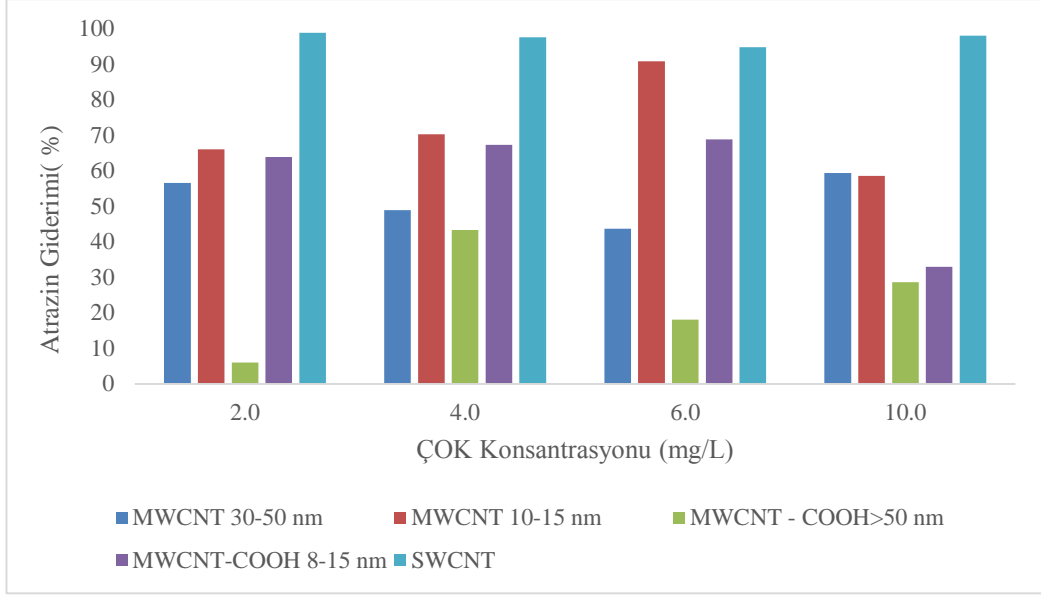
Deneysel tasarım no	ÇOK (mg/L)	pH	Pestisit konsantrasyonu (µg/L)	CNT dozu (mg/L)	Reaksiyon süresi (sa)	Atrazin (µg/L)	Aldrin (µg/L)	Atrazin giderimi (%)	Aldrin giderimi (%)	Atrazin qe (µg/mg)	Aldrin qe (µg/mg)
I	2.0	7.00	100	25	24	94,01	2,46	5,99	97,54	0,24	3,90
	4.0	7.00	100	25	24	56,72	2,86	43,28	97,14	1,73	3,89
	6.0	7.00	100	25	24	81,94	3,25	18,06	96,75	0,72	3,87
	10.0	7.00	100	25	24	71,41	2,32	28,59	97,68	1,14	3,91
II	4.0	4.00	100	25	24	84,22	4,28	15,78	95,72	0,63	3,83
	4.0	6.00	100	25	24	77,52	4,34	22,48	95,66	0,90	3,83
	4.0	7.00	100	25	24	81,20	3,67	18,80	96,33	0,75	3,85
	4.0	9.00	100	25	24	68,90	3,17	31,10	96,83	1,24	3,87
III	4.0	7.00	10	25	24	8,61	2,19	13,90	78,10	0,06	0,31
	4.0	7.00	20	25	24	10,45	2,06	47,75	89,70	0,38	0,72
	4.0	7.00	100	25	24	45,59	3,73	54,41	96,27	2,18	3,85
	4.0	7.00	250	25	24	165,41	3,09	33,84	98,76	3,38	9,88
IV	4.0	7.00	100	10	24	45,48	3,31	54,52	96,69	5,45	9,67
	4.0	7.00	100	25	24	23,43	2,27	76,57	97,73	3,06	3,91
	4.0	7.00	100	50	24	14,3	2,21	85,70	97,79	1,71	1,96
	4.0	7.00	100	100	24	3,66	2,43	96,34	97,57	0,96	0,98
V	4.0	7.00	100	25	6	33,90	3,58	66,10	96,42	2,64	3,86
	4.0	7.00	100	25	12	32,92	3,70	67,08	96,30	2,68	3,85
	4.0	7.00	100	25	24	22,27	3,83	77,73	96,17	3,11	3,85
	4.0	7.00	100	25	48	19,67	3,61	80,33	96,39	3,21	3,86

4.1 Araştırma Bulgularının Değerlendirilmesi

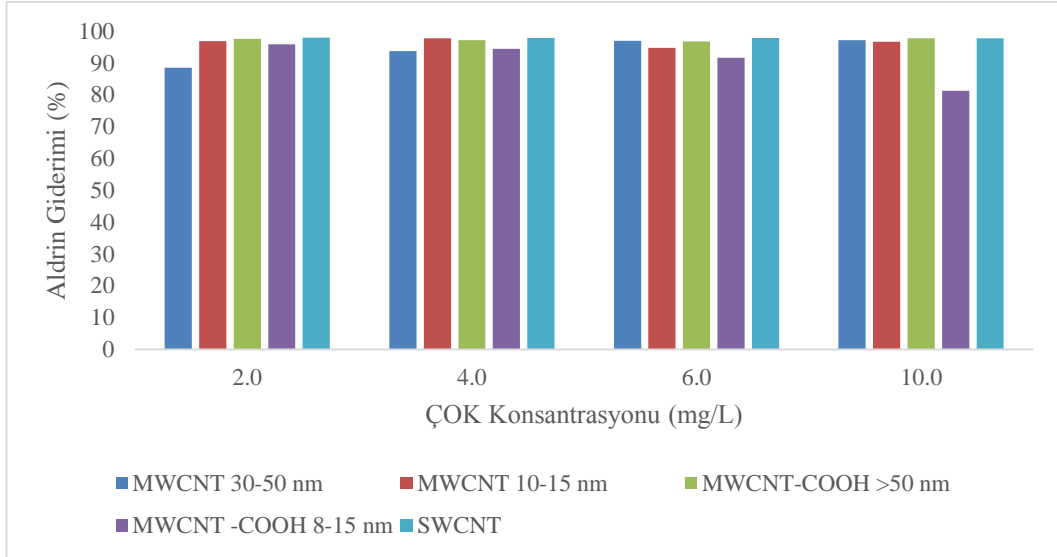
4.1.1 Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) Konsantrasyonunun Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ÇOK'un Atrazin ve Aldrin adsorpsiyonuna etkisi pH 7'de 100 µg/L pestisit konsantrasyonunda, 25 mg/L adsorban dozunda ve 24 saat reaksiyon süresinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Atrazin ve Aldrin için sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi çalışılan ÇOK aralığında (2, 4, 6, 10 mg/L) Atrazin için maksimum verim SWCNT ile % 98,74 olarak ÇOK 2 mg/L konsantrasyonunda elde edilmiştir. Genel olarak en az verim MWCNT - COOH >50 nm'de ÇOK 2 mg/L değerinde görülmüştür. MWCNT 10 - 15 nm ve MWCNT – COOH 8 - 15 nm için en yüksek adsorpsiyon ÇOK 6 mg/L konsantrasyonunda gözlemlenmiş ve 10 mg/L ÇOK değerinde adsorpsiyon azalışa geçmiştir.

Şekil 4.2'den anlaşılacağı üzere ise çalışılan ÇOK aralığının tüm değerleri için Aldrin verimi yüksektir. Atrazin adsorpsiyonunda olduğu gibi Aldrin adsorpsiyonunda da en yüksek verim SWCNT ile elde edilmiştir. MWCNT – COOH 8-15 nm ile yapılan Aldrin adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlarda ise ÇOK değerinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara benzer şekilde Engel ve Chefetz'in (2016) çalışmasında da çözünmüş organik madde varlığında SWCNT ile atrazine ve lamotrijin adsorpsiyonunda azalma olduğu rapor edilmiştir. Bu durum DOM adsorpsiyonu nedeniyle mevcut adsorpsiyon alanlarının homojenliğinin artması ile ilişkilendirilmiştir (Yang ve Xing 2010, Yang ve diğ. 2006). Yine aynı şekilde Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2011) doğal organik madde varlığında sentetik organik kimyasalların CNT'ler tarafından adsorpsiyonunda azalma gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 1: SWCNT; MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm) ve MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine ÇOK Konsantrasyonunun Etkisi (pH 7, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).



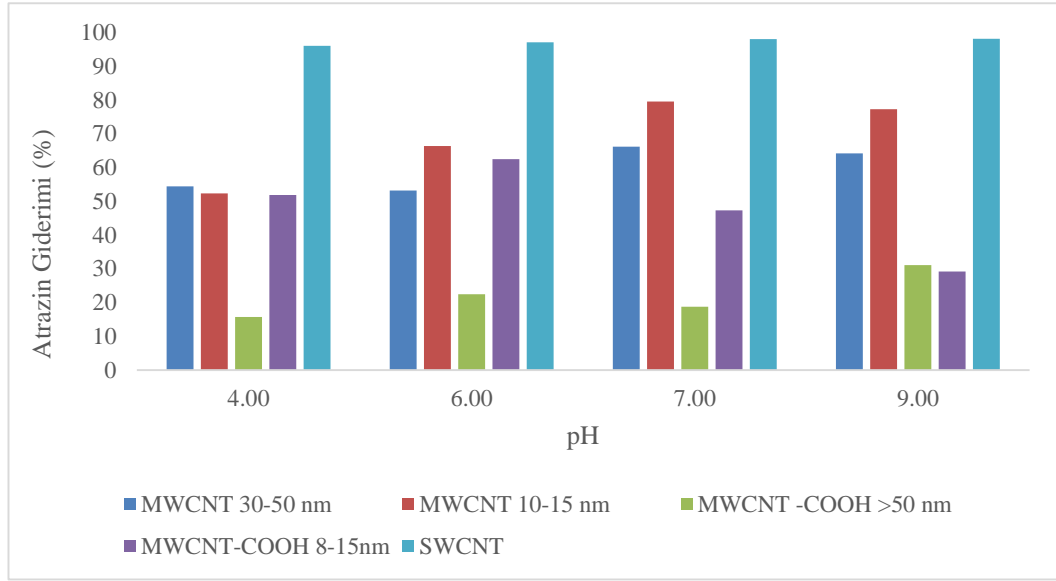
Şekil 4. 2: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine ÇOK Konsantrasyonunun Etkisi (pH 7, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).

4.1.2 pH'nin Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

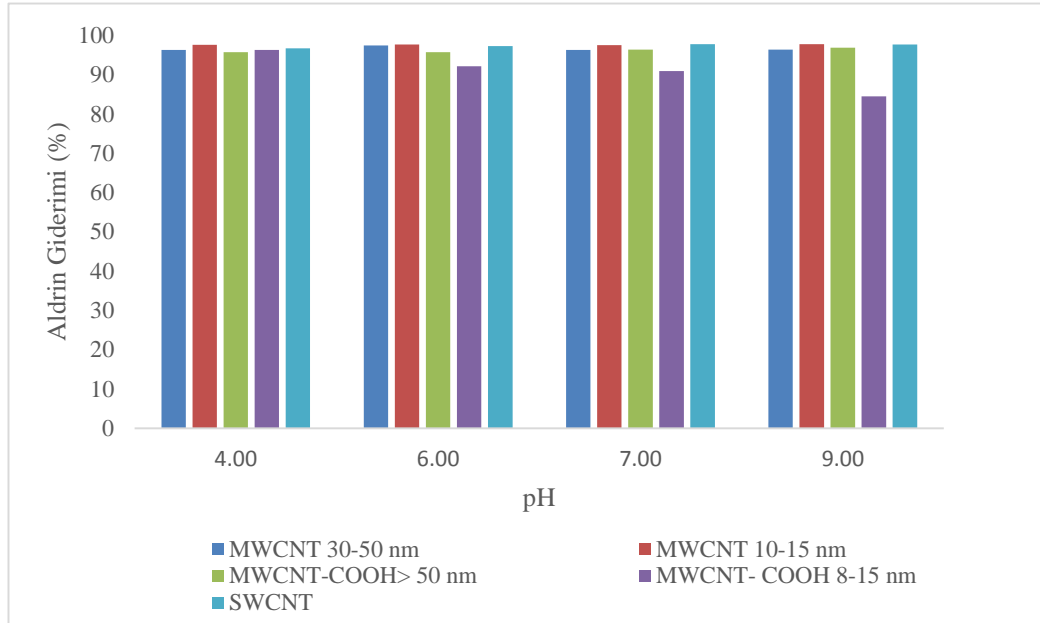
pH, adsorbe olan maddenin iyonizasyon derecesi ve adsorbentin yüzey yükü olarak, adsorpsiyon performansını etkileyen önemli parametlerden biridir. MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT'nin adsorbent olarak kullanıldığı çalışmalarda pH ın Atrazin ve Aldrin adsorpsiyonuna etkisi ÇOK 4 mg/L konsantrasyonunda, adsorban CNT 25 mg/L dozunda, 24 saat çalkalama sürelerinde, 100 µg/L başlangıç kirletici derişiminde ve pH 4-9 aralığında incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Atrazin ve Aldrin için sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi çalışılan pH aralığında maksimum atrazin adsorpsiyonun elde edildiği pH değeri SWCNT ve MWCNT – COOH >50 nm için 9, MWCNT 10-15 nm ve 30 – 50 nm için 7, MWCNT – COOH 8-15 nm için ise 6 olarak saptanmıştır. Adsorpsiyon verimi genel olarak pH değeriyle orantılı olarak artmasına rağmen MWCNT- COOH 8-15 nm ile yapılan deneyde pH 6'dan sonra pH değeriyle ters bir orantı izlenmiştir ve asidik koşullarda daha etkin bir şekilde pestisit uzaklaştırma gerçekleşmiştir. Genellikle pH 6-9 aralığında nötr ve bazik koşullarda pestisit uzaklaştırma etkinliğinin yüksek olduğu ve maksimum verimin pH 9 da bazik koşullarda elde edildiği görülmüştür.

Şekil 4.4'de görüldüğü üzere çalışılan pH aralığında aldrin adsorpsiyon verimi, MWCNT-COOH 8-15 nm ile yapılan adsorpsiyon deneyi dışında, % 95 üzerindedir ve pH la doğru orantılı olarak artmaktadır. Aldrin adsorpsiyon performansının bazik koşullarda daha etkili olduğu izlenmiştir. MWCNT-COOH 8-15 nm ile yapılan aldrin giderimi deneyde pH değeriyle ters orantı gözlemlenmiştir. Yani diğer 4 CNT aksine asidik koşullarda daha etkin giderim sağlanmıştır ve en yüksek verim pH 4 değerinde elde edilmiştir. Deng ve arkadaşları MWCNT üzerinde diuron adsorpsiyonuna pH etkisini araştırmışlar ve benzer sonuçları elde etmişlerdir. Adsorpsiyon performansının bazik koşullar altında daha etkin olduğunu raporlamışlardır. Engel ve Chefetz (2016) ise DOM varlığında, atrazin ve lamotrijinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, pH 4'te daha düşük iken, pH 7 ile 10 arasında belirgin farklar elde edilmediğini belirtmişlerdir. Bu durumu azalan pH ile H-bağ oluşumunun artması ve DOM - SWCNT arasındaki elektrostatik itme oranının azalması nedeniyle DOM'un adsorpsiyonun arttığını bunun sonucunda da

rekabetin artması ve adsorban alan tıkanıklığı meydana gelmesine bağlamışlardır.



Şekil 4. 3: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine pH Etkisi (ÇOK 4 mg/L, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).

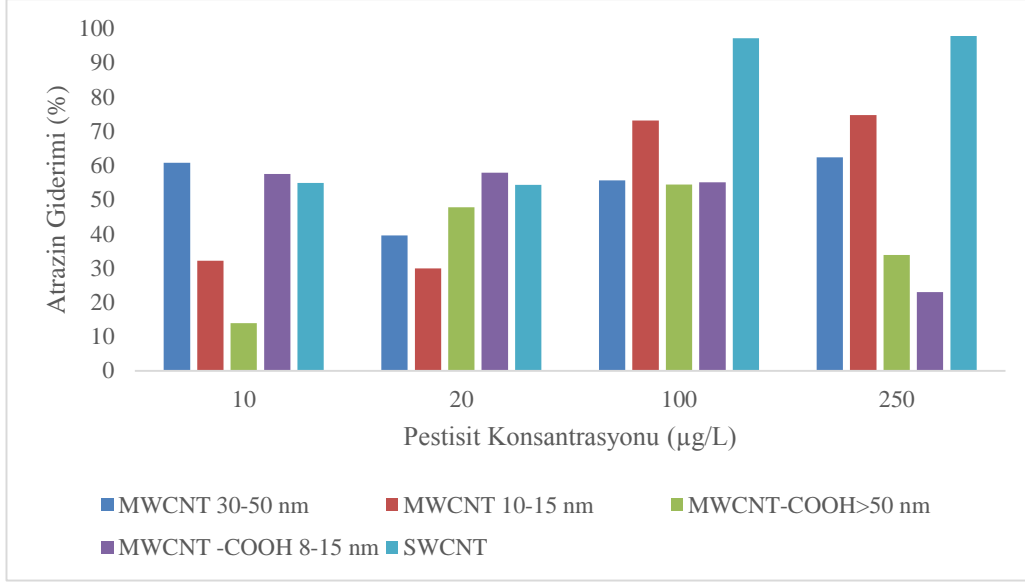


Şekil 4. 4: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine pH Etkisi (ÇOK 4 mg/L, Pestisit konsantrasyonu 100 µg/L, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).

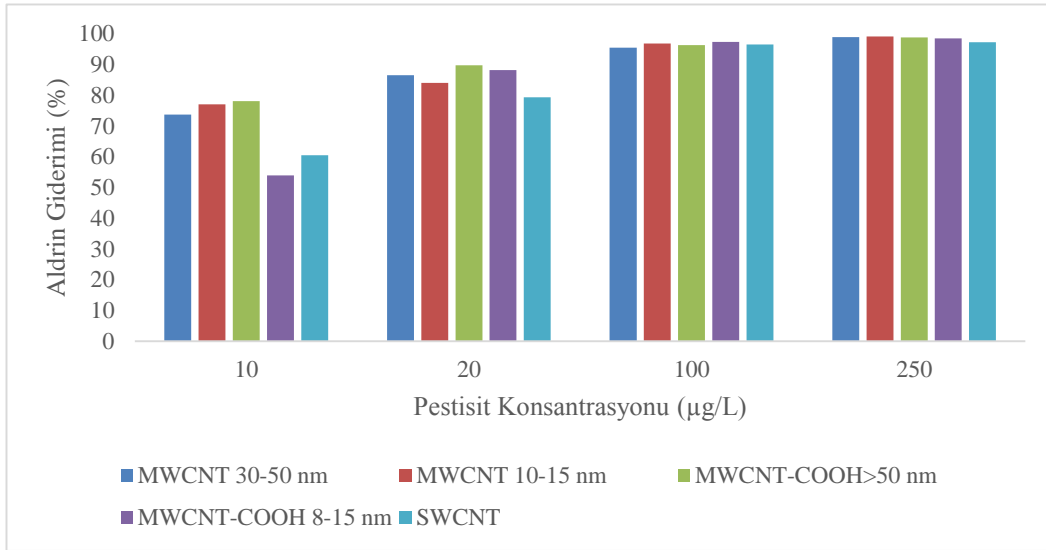
4.1.3 Kirlenici Konsantrasyonunun Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Kesikli adsorpsiyon sistemleri, çözelti içinde mevcut adsorbat başlangıç konsantrasyonu, sulu ve katı faz arasındaki adsorbat kütle transfer direnci ortadan kaldıran bir itici güç olarak önemli bir rol oynar (Karimi ve Zohoori 2013). MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT'nin adsorblayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda başlangıç pestisit konsantrasyonunun Atrazin ve Aldrin adsorpsiyonuna etkisi ÇOK 4 mg/L konsantrasyonunda, pH 7'de, CNT 25 mg/L dozunda, 24 saat çalkalama sürelerinde ve başlangıç kirlenici derişimi 10- 250 µg/L aralığında incelenmiş. Elde edilen sonuçlar Atrazin ve Aldrin için sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.5'de Atrazin için MWCNT-COOH (8-15 nm; >50 nm) dışında tüm CNTlerle yapılan deneylerde kirlenici derişiminin artmasıyla adsorpsiyon verimi artmıştır. Fakat MWCNT-COOH 8-15 nm ve >50 nm ile yapılan deneylerde 250 µg/L pestisit konsantrasyonu için azalış gözlemlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi SWCNT ile edilirken, en düşük verim MWCNT-COOH >50 nm ile yapılan deneylerde saptanmıştır.

Şekil 4.6'da ise aldrin için tüm CNT türleri ile yapılan deneylerde başlangıç pestisit konsantrasyonu artmasıyla doğru orantılı olarak adsorpsiyon veriminde artış görülmektedir. Bu artış yüksek adsorpsiyon oranından ve yüksek konsantrasyonda emilim için kullanılabilir aktif alandan kaynaklanıyor olabilir. Maksimum adsorpsiyon verimi tüm CNT türleri için 250 µg/L aldrin konsantrasyonunda % 95-99 olarak gözlemlenmiştir.



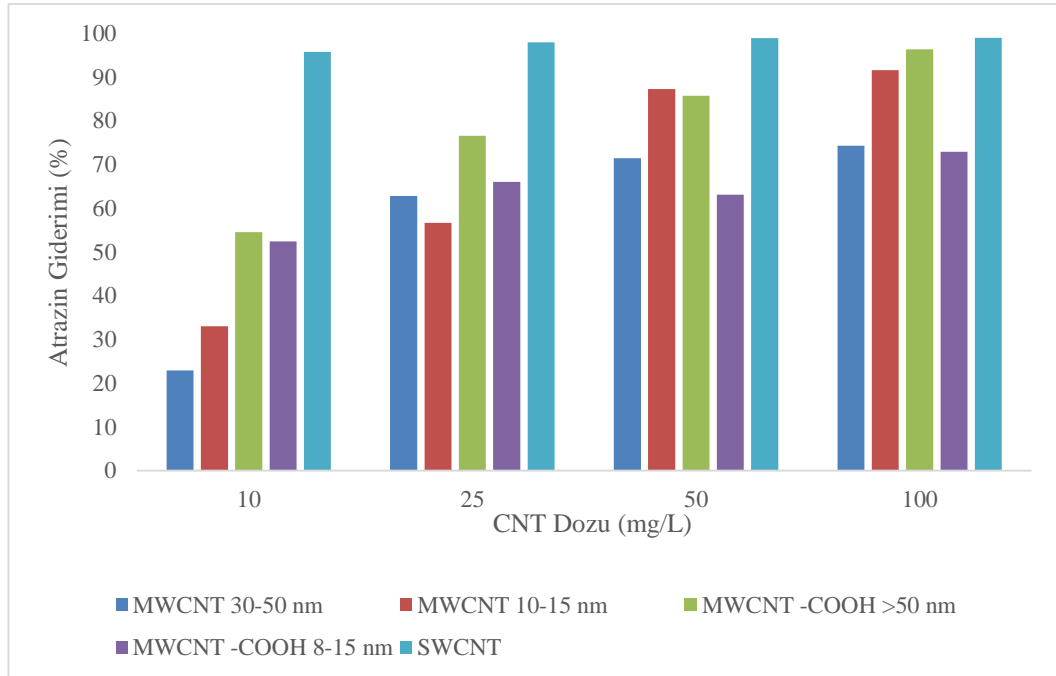
Şekil 4. 5 :MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).



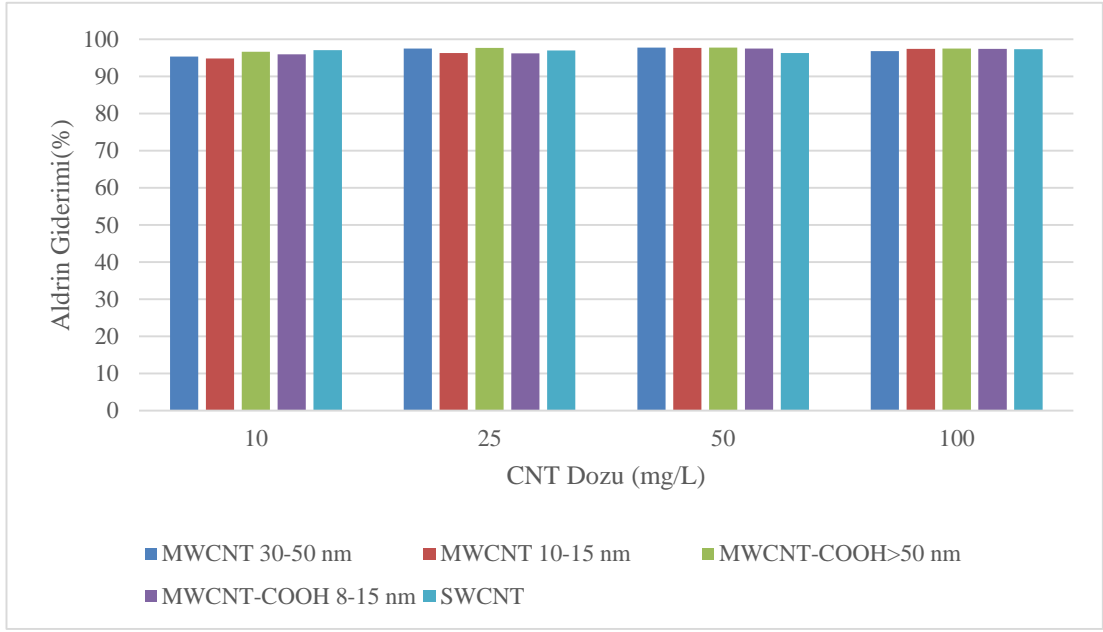
Şekil 4. 6: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine Başlangıç Pestisit Konsantrasyonu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, CNT Adsorban Dozu 25 mg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).

4.1.4 Adsorban Dozunun Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT'nin adsorban olarak kullanıldığı deneylerde kullanılan adsorban dozunun pestisit adsorpsiyonuna etkisini araştırmak için 10-100 mg/l aralığında 4 farklı CNT doz değeri çalışılmıştır. ÇOK konsantrasyonu 4 mg/L, pH 7, başlangıç pestisit konsantrasyonu 100 µg/L ve reaksiyon süresi 24 saat olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Atrazin ve Aldrin için sırasıyla Şekil 4.7 ve 4.8'de verilmiştir. Şekil 4.7'de tüm CNT türlerinde CNT dozunun artmasıyla atrazinin adsorpsiyon veriminin arttığı görülmektedir. Maksimum adsorpsiyon verimi SWCNT ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında elde edilmiştir. Şekil 4.8'de de Atrazin adsorpsiyonundaki gibi Aldrin adsorpsiyon verimi CNT dozunun artmasıyla doğru orantı izlemiştir. 100 mg/L CNT doz adsorpsiyonunda, MWCNT 30-50nm dışında, tüm CNT türleri için en yüksek aldrin adsorplama kapasitesi gözlemlenmiştir. MWCNT 30- 50 nm için ise optimum CNT dozu 50 mg/L olarak saptanmış ve 100 mg/L CNT dozu için azalış kaydedilmiştir.



Şekil 4. 7: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine Adsorban Dozu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).

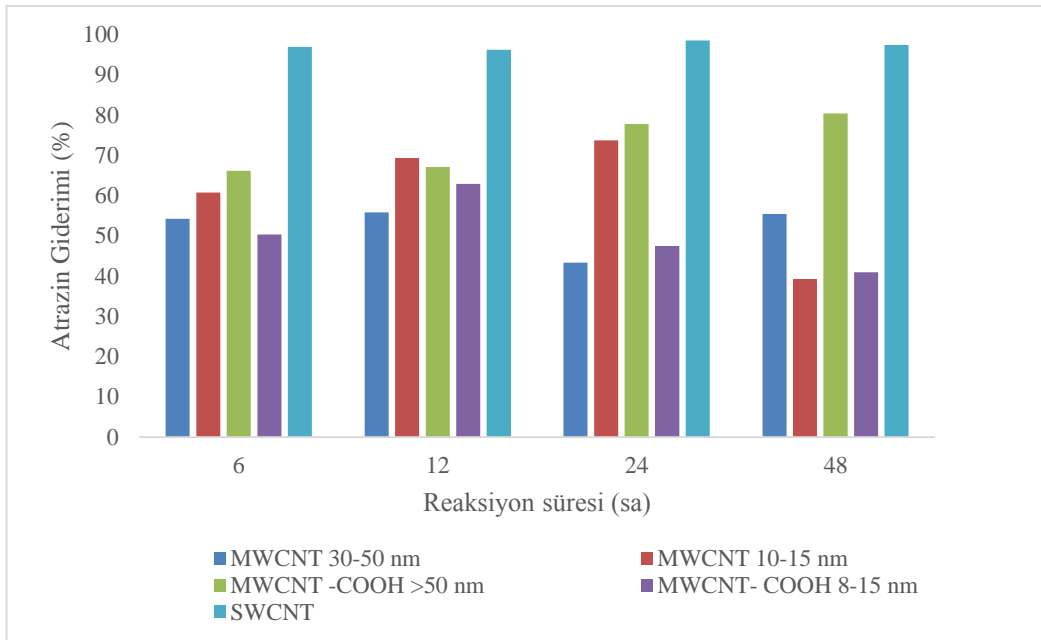


Şekil 4. 8: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine Adsorban Dozu Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).

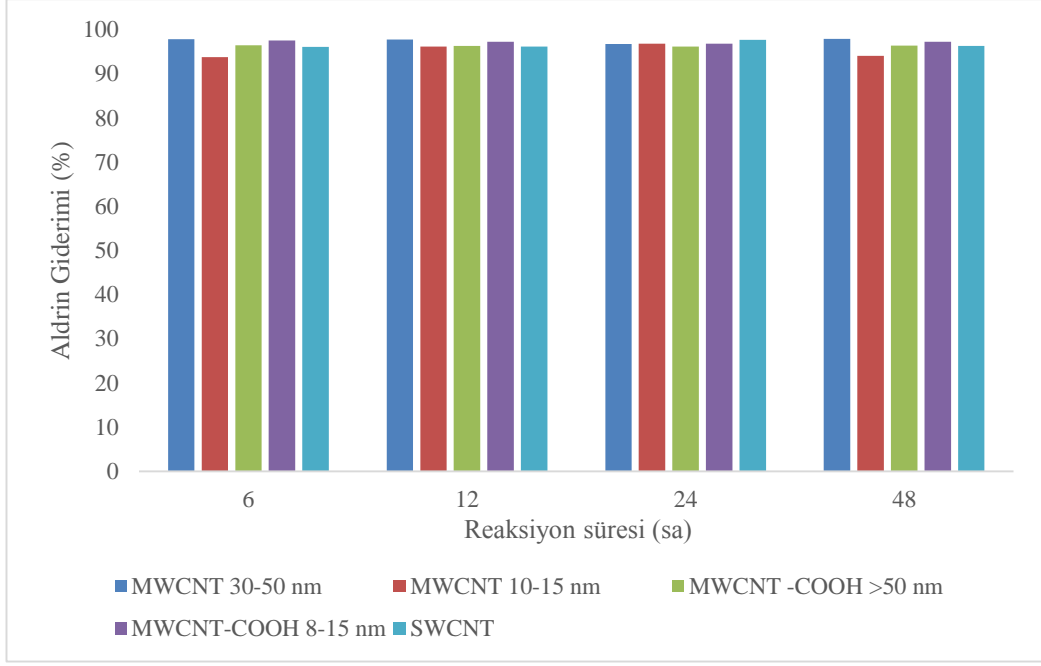
4.1.5 Reaksiyon Süresinin Atrazin ve Aldrin Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi

Denge süresi ekonomik içme suyu arıtma sistemlerinin tasarımında en önemli parametrelerden biridir. MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT – COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT'nin adsorblayıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda reaksiyon süresinin Atrazin ve Aldrin adsorpsiyonuna etkisi ÇOK 4 mg/L konsantrasyonunda, pH 7'de, 100 µg/L pestisit konsantrasyonunda, CNT 25 mg/L dozunda ve 6, 12, 24 ve 48 saat çalkalama sürelerinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Atrazin ve Aldrin için sırasıyla Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere en yüksek atrazin adsorpsiyon verimi SWCNT ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde elde edilmiştir fakat SWCNT ile adsorpsiyon verimi reaksiyon süresinin artışından etkilenmemiştir. SWCNT üzerinde yapılan atrazin ve aldrin adsorpsiyonunda giderim oranı > %90'dır. MWCNT-COOH >50

nm ile yapılan atrazin adsorpsiyonunda çalkalama süresinin artışıyla doğru orantılı olarak bir artış gözlemlenmiştir. MWCNT 10-15 nm ile gerçekleştirilen atrazin adsorpsiyon çalışmasında maksimum verim 24 saat reaksiyon süresinde elde edilirken; MWCNT-COOH 8-15 nm ile yapılan atrazin adsorpsiyonunda maksimum verime 12 saat reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. MWCNT 30-50 nm’de ise hem atrazin hem de aldrin için anlamlı değişiklikler gözlemlenmemiştir. Şekil 4.10’da MWCNT 10-15 nm ile yapılan aldrin adsorpsiyonu için atrazin adsorpsiyonuna benzer sonuçlar elde edilmiştir. Aldrin adsorpsiyonunda SWCNT için en yüksek verim 24 saat süresinde elde edilirken, MWCNT-COOH 8-15 nm ve MWCNT-COOH >50 nm ile yapılan adsorpsiyon deneyleri reaksiyon süresinin değişiminden etkilenmemiştir.



Şekil 4. 9: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Atrazin Adsorpsiyonu İşlemine Reaksiyon Süresinin Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Adsorban Dozu: 25 mg/L).



Şekil 4. 10: MWCNT (10-15 nm, 30-50 nm); MWCNT –COOH (8-15 nm, >50 nm) ve SWCNT ile Aldrin Adsorpsiyonu İşlemine Reaksiyon Süresinin Etkisi (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Pestisit Konsantrasyonu 100 µg/L, Adsorban Dozu: 25 mg/L).

5. DENEY SONUÇLARININ ADSORPSİYON İZOTERMLERİNE GÖRE DEĞERLENDİRİLMESİ

Hazırlanan sentetik çözeltideki pestisitlerin çok katlı karbon nanotüpler (MWCNT) (30-50 nm; 10-15 nm), karboksil fonksiyona sahip çok katlı karbon nanotüpler (MWCNT-COOH) (8-15 nm; >50 nm) ve tek katmanlı karbon nanotüp (SWCNT) ile yapılan adsorpsiyon işlemi ile Atrazin ve Aldrin giderilmesi ÇOK konsantrasyonu, başlangıç pH, pestisit konsantrasyonu, adsorban dozu ve reaksiyon (çalkalama) süresi göz önüne alınarak incelenmiş ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon İzoterminine göre değerlendirilmiştir.

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \dots \dots \dots (5.1)$$

q_{\max} : Langmuir sabiti olarak tanımlanan bu değer adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini ifade etmektedir (Kayacan 2007).

K_L : Sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir Langmuir sabitidir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça K_L sabiti de doğru orantılı olarak artar. L/mg veya L/mol cinsinden ifade edilebilir (Kayacan 2007).

Freundlich eşitliğini Langmuir eşitliğinden ayıran en önemli özellikler düşük konsantrasyonlarda Henry kanununun uygulanmaması ve dengeden sonra sabit bir adsorbat değeri elde edilememesidir. Bu özellikler Freundlich izoterminin en büyük dezavantajlarıdır (Şahan 2007).

Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = \frac{X}{m} = K_F C_e^n \dots \dots \dots (5.2)$$

$q_e = \frac{X}{m}$: Birim adsorblanan madde ağırlığı başına adsorblanmış madde miktarı ($\mu\text{g}/\text{mg}$)

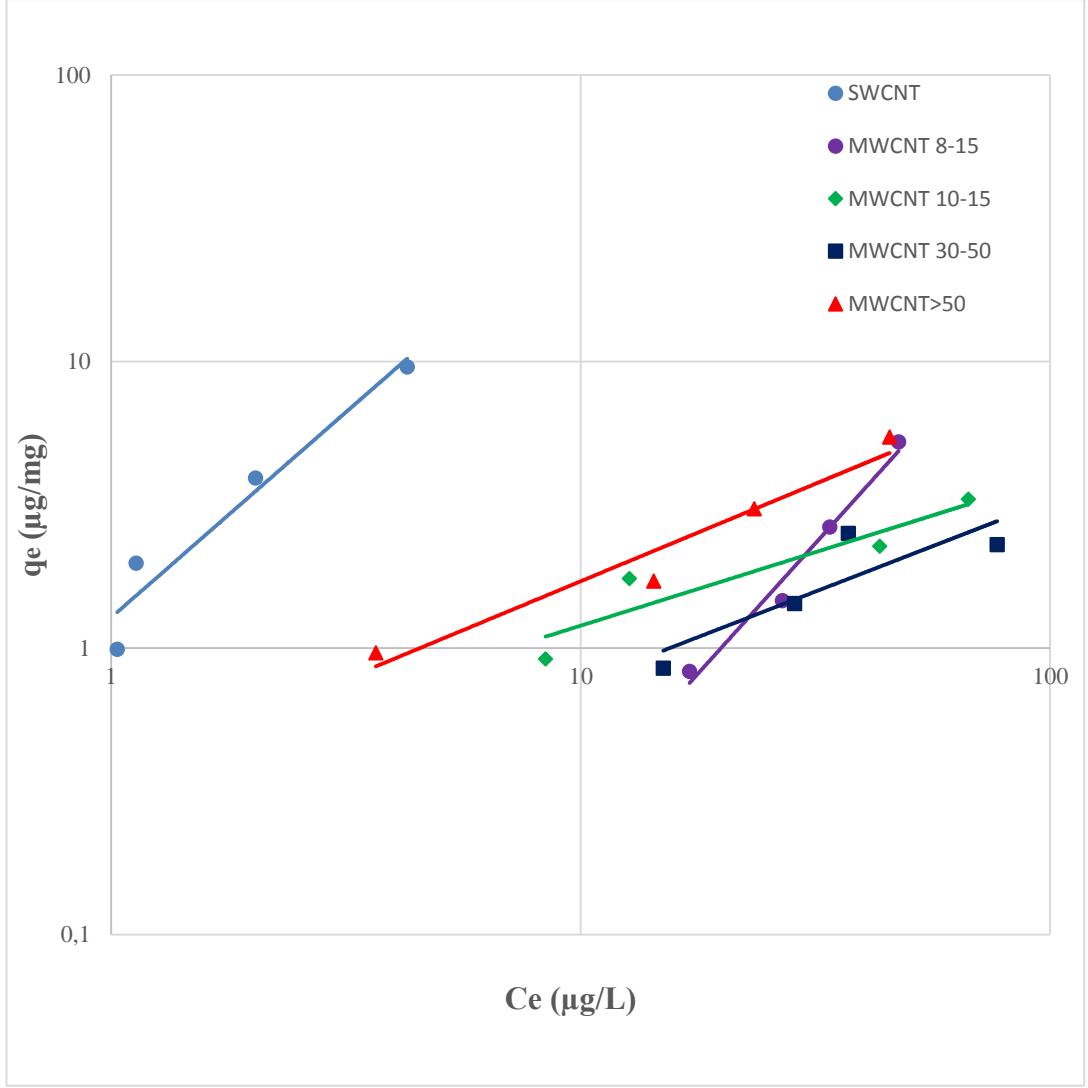
m: Adsorblanan maddenin ağırlığını gösterir ve mg/L cinsinden ifade edilir.

X: Adsorblanan madde miktarını verir ve $\mu\text{g}/\text{L}$ cinsinden ifade edilir.

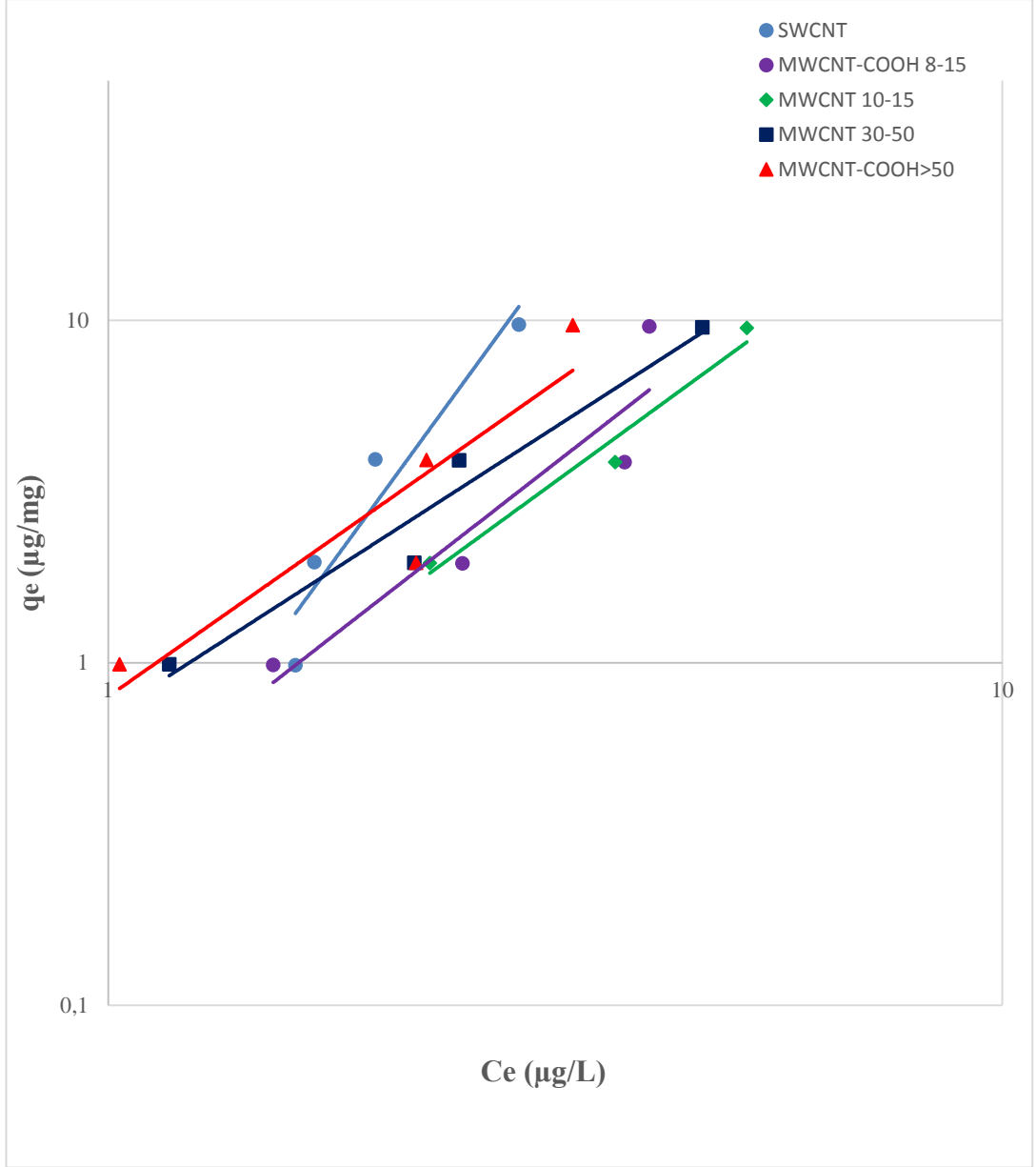
K_F : Adsorpsiyon kapasitesi sabitidir

n: Enerji sabitidir ve bu değerin 1'den büyük olduğu durumlarda izoterm verimli olarak ifade edilir.

C_e : Adsorblanan maddenin çözültide kalan derişim miktarını verir ve $\mu\text{g}/\text{L}$ cinsinden ifade edilir.



Şekil 5. 1 : Değişen adsorban dozlarında SWCNT, MWCNT-COOH 8-15 nm, MWCNT 10-15 nm, MWCNT 30-50 nm ve MWCNT – COOH > 50 nm ile Atrazin Adsorpsiyon Deneysel Verileri için Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Grafiği (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Atrazin konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).



Şekil 5. 2 : Değişen adsorban dozlarında SWCNT, MWCNT-COOH 8-15 nm, MWCNT 10-15 nm, MWCNT 30-50 nm ve MWCNT – COOH > 50 nm ile Aldrin Adsorpsiyon Deneysel Verileri için Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Grafiği (ÇOK 4 mg/L, pH 7, Aldrin konsantrasyonu 100 µg/L, Reaksiyon süresi: 24 saat).

Tablo 5. 1 : Langmuir İzoterm Katsayıları

CNT	Pestisit	K_L	q_{max}	R²
SWCNT	Atrazin	-0,129	-8,772	0,406
	Aldrin	-0,377	0,540	0,973
MWCNT–COOH 8-15 nm	Atrazin	-0,018	-0,842	0,578
	Aldrin	-0,214	-1,119	0,618
MWCNT 10 - 15 nm	Atrazin	0,035	4,38	0,889
	Aldrin	-0,160	-2,158	0,473
MWCNT 30 - 50 nm	Atrazin	0,008	6,472	0,139
	Aldrin	-0,081	-6,662	0,016
MWCNT–COOH >50 nm	Atrazin	0,016	11,737	0,483
	Aldrin	-0,249	-1,292	0,170

Tablo 5. 2 : Freundlich İzoterm Katsayıları

CNT	Pestisit	K_f	n	R²
SWCNT	Atrazin	1,279	1,43	0,939
	Aldrin	0,25	3,58	0,912
MWCNT–COOH 8-15 nm	Atrazin	0,004	1,82	0,978
	Aldrin	0,369	2,03	0,874
MWCNT 10 - 15 nm	Atrazin	0,367	0,51	0,873
	Aldrin	0,38	1,9	0,969
MWCNT 30 - 50 nm	Atrazin	0,176	0,64	0,745
	Aldrin	0,704	1,68	0,952
MWCNT–COOH >50 nm	Atrazin	0,36	0,68	0,948
	Aldrin	0,796	1,83	0,848

Tablo 5. 1 ve Tablo 5. 2’de verilen adsorpsiyon katsayıları incelendiğinde hem atrazin hem de aldrinin CNT çeşitleri üzerindeki adsorpsiyon deneylerinin Freundlich izotermine göre daha uygun olduğu görülmektedir. Freundlich izoterminden yararlanarak bulunan n değerlerinin 1’den

büyük olması ve R^2 katsayılarının yüksek olması çalışmada kullanılan CNT çeşitlerinin hem atrazin hem de aldrini verimli olarak adsorplayabildiğini göstermektedir. Langmuir izotermi açısından bakarsak q_{max} ve K_L değerlerinin yüksek olması önemlidir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Tablo 5.1’de verilmiş ve K_L değerlerinin genelde negatif; q_{max} değerlerinin de oldukça düşük çıktığı görülmektedir. R^2 katsayıları yüksek çıksa bile q_{max} ve K_L değerlerinden yola çıkarak atrazin ve aldrinin SWCNT ve MWCNT üzerindeki adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin uygun olmadığını söyleyebiliriz.

Freundlich izotermindeki n sabiti adsorban (CNT) yüzeyindeki aktif yerleri, bu doğal adsorbanların düşük enerjili heterojenliği ile açıklar. Bu değer 1 ile 10 arasında oluşu iyi bir adsorpsiyonu ifade eder (Küçükgül ve Kutlu 2006). Freundlich sabiti olan n değeri 1’den az ise adsorpsiyon kimyasal, n değerinin 1’den büyük olduğu durumda ise adsorpsiyon fizikseldir (Wu 2006). Çalışmada Freundlich izoterminden elde ettiğimiz n değerleri Tablo 5.2 ’de verilmiştir. Aldrin için tüm CNT türleri üzerindeki adsorpsiyonunda n değerleri 1,68 ile 3,58 arasındadır. Atrazin için SWCNT ve MWCNT-COOH 8 – 15 nm adsorban olarak kullanıldığında n değerleri sırasıyla 1,43 ve 1,82 olup, MWCNT 10-15 nm, MWCNT 30-50 nm ve MWCNT–COOH >50 nm adsorban olarak kullanıldığında ise n değerleri 1’den küçük çıkmaktadır. n sabitlerinin 1 ile 10 arasında olduğu değerleri atrazin ve aldrinin kullanılan CNT’lerle adsorpsiyonlarının istemli ve fiziksel bir süreç olarak; $n < 1$ olarak bulunan değerler için de adsorpsiyon istemsiz ve kimyasal bir süreç olarak ifade edebiliriz. Tang ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada atrazinin MWCNT üzerindeki adsorpsiyon deneylerinin Freundlich izotermine uyduğunu belirlemişlerdir. MWCNT'nin yüzeyinde veya gözeneklerindeki heterojenliğin atrazinin adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığını düşünmüşlerdir.

6. SONUÇ

Bilinçsiz pestisit kullanımı ile toprak ve su ekosistemlerinde oluşabilecek toksik ve kanserojen etkiler hem insan hem de çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Yapılan çalışmalardan da görülmüştür ki içme suyu kaynakları birçok ülkede tarımsal faaliyetler sonucu kirlenmektedir. Son yıllarda dünyada insan sağlığı ve çevre büyük önem kazanması ile içme suyu kaynaklarında pestisit giderimi konusunda yapılan çalışmaların sayısı bir hayli artmıştır. Bu çalışmada da klorlu pestisit bileşiklerinden aldrin ve atrazin bileşikleri karbon nanotüp (CNT) adsorpsiyon yöntemiyle içme sularından giderilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda klorlu pestisit adsorpsiyonunu etkileyen parametreler pH, temas süresi, CNT dozu, CNT türü ve başlangıç pestisit konsantrasyonu olarak ayarlanmıştır.

Çok katmanlı CNT (MWCNT) ve tek katmanlı CNT (SWCNT) ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, maksimum atrazin adsorpsiyonun elde edildiği pH değeri SWCNT ve MWCNT-COOH > 50 nm için pH 9 olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon süresinin atrazin ve aldrin adsorpsiyonuna etkisi ÇOK 4 mg/L konsantrasyonunda, pH 7’de, 100 µg/L pestisit konsantrasyonunda, CNT 25 mg/L dozunda ve 6, 12, 24 ve 48 saat çalkalama sürelerinde incelenmiş ve sonuçta her 2 klorlu pestisit CNT adsorpsiyon miktarı çalkalama süresi ile belirgin değişimler izlenmemiştir. Reaksiyon süresinin 6 ve 12 saat olduğu adsorpsiyon deneylerinde hem atrazin hem de aldrinin adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir. Bu durumun sebebi ise çalkalama süresinin başlarında adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayısının çok fazla olmasından dolayı kirletici hızlı bir şekilde boş gözeneklere adsorplanması ve zamanla adsorban yüzeyindeki aktif yerlerin sayısının azalması ile tutunma hızlarının yavaşlaması ve adsorpsiyon değerinin artışının yavaşlaması olabilir. 10, 25, 50 ve 100 mg/L CNT dozlarında, pH 7’de, 100 µg/L pestisit konsantrasyonunda ve 24 saat çalkalama süresinde yapılan deneylerde en düşük adsorpsiyon kapasiteleri 100 mg/L CNT dozunda elde edilmiş ve CNT dozunun artmasıyla adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. SWCNT kullanılarak 10 mg/L CNT dozunda yapılan deneylerde atrazin ve aldrin için sırasıyla 8,57 ve 9,71 µg/mg değerleri ile maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

izlenmiştir. Diğer yandan, CNT türleri ile yapılan deneylerde başlangıç pestisit konsantrasyonu artmasıyla doğru orantılı olarak adsorpsiyon veriminde artış görülmüştür. Bu artışın CNT bünyesindeki yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aldrin için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi MWCNT 10-15 nm ile yapılan 250 µg/L pestisit konsantrasyonuna sahip deneyde 9,91 µg/mg, atrazin için ise SWCNT ile yapılan 250 µg/L pestisit konsantrasyonuna sahip deneyde 9,78 µg/mg olarak belirlenmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasiteleri de atrazin ve aldrin için sırasıyla 0,06 ve 0,22 µg/mg'dir. MWCNT-COOH>50 nm kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde –COOH içeriğinin düşük olması (Tablo 3.1) ve gözenek dağılımında mikrogözenek hacminin az olması sebebiyle adsorpsiyon etkisi gözlemlenmemiştir. Hem atrazin hem de aldrin için yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonucunda n ve R² değerlerine bakıldığında Freundlich izotermine uygun olduğu saptanmıştır.

Bu çalışma sonucunda, CNT taneciklerinin içme suyu arıtımında mikrokirletici gideriminde teknik ve ekonomik açıdan güvenli bir şekilde kullanılabilmesi görülmüştür. CNT'ler adsorpsiyonun meydana geldiği büyük yüzey alanlı adsorplama bölgelerine sahip olduklarından, güçlü bir adsorban materyali olarak kullanılabilir. Sahip olduğu güçlü adsorplama yetileri nedeniyle özellikle son yıllarda metallerin, inorganik veya organik türlerin katı faz ekstraksiyonu ile analizinde yaygın kullanım alanı bulmuştur. CNT'ler kullanılarak yapılan katı faz ekstraksiyonu, bu malzemelerin sahip oldukları eşsiz özellikler nedeniyle oldukça yararlı sonuçlar vermektedir. Yapılan literatür değerlendirmesinden de anlaşılacağı üzere bu alanda yapılan çalışmalar çeşitlilik göstermektedir. Karbon nanotüpler kullanılarak, yeni ve geleneksel adsorban materyallerine alternatif olacak adsorbanların geliştirilmesi konusu araştırmaya açıktır.

Hızla artan nüfus ile birlikte yoğunluk kazanan tarımsal faaliyetlerle ülkemizde pestisit kullanımı kaçınılmazdır. Pestisit kullanıcılarına gerekli eğitimler verilerek bilinçlendirilmeli, su kaynaklarımızın ve insan sağlığının korunması için iyi tarım uygulamalarına yönlendirilmelidir. Tarımda kullanılan pestisitlerin ve bu pestisit kalıntılarının etkileri, bu etkilerin ortadan kaldırılması ve çevre

ortamlarından uzaklaştırılması için daha fazla bilimsel ve teknik çalışmalara ihtiyaç vardır.

Çalışma sonucunda izotermlerden daha ayrıntılı sonuçlar elde edilebilmesi için adsorpsiyon deneyleri yapılırken en az 6 nokta kullanılması gerektiği kanaatine varılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde değişken olarak kullanılan CNT dozu ve başlangıç pestisit konsantrasyonu parametreleri için daha düşük konsantrasyonlarda çalışılabilir. CNT dozu için optimum değer 25 mg/L yerine 1 mg/L olarak, kirletici konsantrasyonu için de optimum değer 100 µg/L yerine 1 µg/L olarak çalışılabilir. Ayrıca adsorpsiyon deneylerinde göl suyu karakteristiği elde etmek için yapılan işlemler yerine gerçek göl suyu ile deneyler gerçekleştirilebilir. Gerçek numunelerle çalışmanın hem zamandan hem de kimyasal sarfiyatından kazanç sağlayacağı düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

Acara, A. ve Çalışma Grupları, “ National Implementation Plan on Persistent Organic Pollutants (POPs) for the Stockholm Convention”, Proje No. GF/TUR/03/008, Ankara,(2008).

Agilent'in Yeni Oktadekilsilan (ODS) (C18) Katı-Faz Ekstraksiyon Kartuşları: SampliQ C18. Teknik Notlar.

Anonymous, Avrupa Perakendecileri Ürün Çalışma Grubu' nun iyi tarım teknikleri uygulamaları (EUREPGAP), Akdeniz Yaş Meyve Sebze İhracatçıları Birliği, ARGE Dış İlişkileri Şube Müdürlüğü, 36 , (2004).

Apul, O.G., Wang, Q., Zhou, Y., Karanfil, T., "Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon", *Water Research*, 47, 1648-1654, (2013).

Arısoy, K., Şener, A., “Katı Faz Ekstraksiyonu”, *Ekoloji*, 12, 16-20, (1994).

Armishaw, P., Millar, R.G., "Comparison of gel permeation chromatography, sweep codistillation, and Florisil column adsorption chromatography as sample cleanup techniques for the determination of organochlorine pesticide residues in animal fats", *Journal of AOAC International*, 76, 1317-1322, (1993).

Ashby, J., Tinwell, H., Stevens, J., Pastoor, T., Breckenridge, C.B., "The effects of atrazine on the sexual maturation of female rats", *Regul.Toxicol.Pharmacol.*, 35(3), 468-473, (2002).

Aslan, Ş., “İçme Sularından Adsorpsiyon İle Pestisit Giderimi”, Dokuz Eylül Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, İzmir, 309-319, (2001).

Ayas, Z., Ekmekci, G., Ozmen, M., Yerli,S.V., “Histopathological changes in the livers and kidneys of fish on Sariyar reservoir in Turkey”, *Environmental Toxicology an Pharmacology*, 23, 242-249,(2007).

Bakan, G. ve Arıman, S., “Persistent organochlorine residues in sediments along the coast of mid-Black Sea region of Turkey”, *Mar. Pollut. Bull.* 48, 1031–1039, (2004).

Barriada-Pereira, M., Concha-Grana, E., Gonzalez-Castro, M.J., Muniategui-Lorenzo, S., Lopez-Mahia, P., Prada-Rodriguez, D., Fernandez-

Fernandez, E., "Microwave-assisted extraction versus Soxhlet extraction in the analysis of 21 organochlorine pesticides in plants", *J. Chromatogr. A.*, 1008, 115-122, (2003).

Beney, P.J., Breuer, G.M., Jacobs, G.H., Review, Evaluation, and Application of Solid Phase Extraction Methods, *Hotlines*, 35, 1-5, (1996).

Bosnir, J., Puntari, D., Novosel, V., Klari, I., Miskulin, M., "Organochlorine Pesticide Residues in cows' milk from Karlovac County, Croatia", *Acta Alimentaria*, 39, 317-326, (2010).

Bras, P., Santas, L., Alvas, A., " Organochlorine pesticides removal by pinus bark sorption", *Environmental Science and Technology*, 33, 631-634, (1999).

Bruner, F., "Gas chromatographic environmental analysis", *VCH Publisher*, USA, p. 194, (1993).

Bulut, S., Akkaya, L., Gök, V., Konuk, M., "Organochlorine Pesticide Residues in cow's, buffalo's and sheep's milk from Afyonkarahisar region, Turkey", *Environmental Monitoring and Assessment*, 181, 555-562, (2011).

Cai, Y., Jiang, G., Liu, J., Zhou, Q., "Multi-walled carbon nanotubes packed cartridge for the solid-phase extraction of several phthalate esters from water samples and their determination by high performance liquid chromatography", *Analytica Chimica Acta*, 494, 149-156, (2003).

Chen, G.C., Shan, X.Q., Pei, Z.G., Wang, H.H., Zheng, L.R., Zhang J., "Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead", *Journal of Hazard Mater*, 188, 156-63, (2011).

Chen, W., Duan, L., Zhu, D. Q., "Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes", *Environmental Science and Technology*, 41(24), 8295-8300, (2007).

Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences 2003-2014. <http://www.timesnano.com/en/>

Chiou, M.S., Li, H.Y., "Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads", *Chemosphere*, 50, 1095-1105, (2002).

Cho, H. H., Wepasnick, K., Smith, B. A., Bangash, F. K., Fairbrother, D. H., Ball, W. P., "Sorption of aqueous Zn[II] and Cd[II] by multiwall carbon

nanotubes: The relative roles of oxygen-containing functional groups and graphenic carbon”, *Langmuir*, 26(2), 967-981, (2010).

Christie, W.W., “Solid-Phase Extraction Columns In The Analysis Of Lipids”, http://www.lipidlibrary.co.uk/topics/spe_alm/, Erişim tarihi: 12.2.2005.

Cobert Associates Catalogue, Solid Phase Extraction (SPE) Guide, <http://www.cobertassoc.com/xpertekspe.jpg> / Erişim tarihi: 17.3.2005.

Colborn, T., Smolen, M.J., “Epidemiological analysis of persistent organochlorine contaminations in cetaceans”, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 146, 91–172, (1996).

Council Directive of 15 July 1980, Relating to the Quality of Water Intended for Human Consumption, 80/778/EEC, (1980).

Çağatay, G., Çobanoğlu, Z., Pestisitler, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi. No: 52, Ankara, (1997).

Çevre Sağlığı, Pestisitler, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 2012.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Kalıcı Organik Kirleticilere İlişkin Stockholm Sözleşmesi, Ulusal Uygulama Planı, (2014).

Çiftçioğlu, G., Karlık, D., Ateş, M., “Vakum manifold sistemi kullanılarak içme kullanma sularında klorlu pestisitlerin katı - sıvı ekstraksiyon yöntemi ile analizi”, *Türk Hij. Den. Biyo. Derg.*, 72(1), 37-44, (2015).

Çok, İ., Bilgili, A., Özdemir, M., Özbek, H., Bilgili, S., Burgaz, S., “Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural regions of Turkey, 1995-1996”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 577-582, (1997).

De Martino, A., Iorio, M., Xing, B.S., Capasso, R., "Removal of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid from water by sorption on carbon nanotubes and metal oxide nanoparticles", *RSC Adv*, 2, 5693–700, (2012).

De Waard, M. A., Georgopoulos, S. G., Hollaman, D.W., Işhii, H., Leroux, P., Ragsdale, N. N., Schwinin, F. J., “Chemical control of plant diseases: Problem and prospects”, *Annu. Rev. Phytopathol.*, 31, 403-421, (1993).

Dehghani, M., Nasser, S., Karamimanesh, M., "Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using

modified granular activated carbon", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 12, 28, (2014).

Delen, N., Tosun, N., Toros, S., Öztürk, S., Yücel, A., Çalı, S., "Tarım ilaçları kullanımı ve üretimi", Türkiye Ziraat Mühendisliği IV. Teknik Kongresi, T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları, 26, 1015-1028, (1995).

Deng, J., Shao, Y., Ga, O. N., Deng, Y., Tan C., Zhou, S., Hu, X., "Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 193–194, 339–347, (2012).

Doong, R., Lee, C., "Determination of organochlorine pesticide residues in foods using solid-phase extraction clean-up cartridges", *Analyst*, 124, 1287-1289, (1999).

Doong, R.A., Peng, C.K., Sun, Y.C., Liao, P.L., "Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River Estuary, Taiwan", *Mar. Pollut. Bull.* 45, 246–253, (2002).

Doong, R.A., Sun, Y.C., Liao, P.L., Peng, C.K., Wu, S.C., "Distribution and fate of organo-chlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan", *Chemosphere*, 48, 237–246, (2002).

Drogui, P., ve Lafrance, P., "Pesticides and sustainable agriculture" (ed: Lichtfouse E), *Farming for food and water security*, 10. Netherlands: Springer; 23–55, (2012).

Drummer, O.H., "Chromatographic screening techniques in systematic toxicological analysis", *Journal of Chromatography B.*, 733, 27–45, (1999).

Durmuşoğlu, E., Tiryaki, O., Canhilal, R., "Türkiye' de Pestisit Kullanımı, Kalıntı ve Dayanıklılık Sorunları", VII. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ankara, Bildiriler Kitabı 2, 589-607, 11-15 Ocak (2010).

Empore Products, Extraction Disk Plates for SPE, <http://www.3m.com/empore/products/plates/> Erişim tarihi: 17.3.2005.

Engel, M., Chefetz, B., "Removal of triazine-based pollutants from water by carbon nanotubes: Impact of dissolved organic matter (DOM) and solution chemistry", *Water Research*, 106, 146-154, (2016).

EPA, "EPA Method 3535A Solid Phase Extraction (SPE)", <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3535a.pdf>, Erişim tarihi: 29.1.2005.

FAO/WHO (World Health Organization), Guidelines for Predicting Dietary Intake of Pesticide Residues, 24. Geneva, (1989).

Fillmann, G., Readman, J.W., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Cattini, C., Mee, L.D., "Persistent organochlorine residues in sediments from Black Sea", *Mar. Pollut. Bull.*,44, 122–133, (2002).

Garrido Frenich, A. Pablos Espada, M.C., Martinez Vidal, J.L., Molina, L., "Broad-Spectrum Determination of Pesticides in Groundwater by Gas Chromatography with Electron Capture Detection, Nitrogen–Phosphorus Detection, and Tandem Mass Spectrometry", *Journal of AOAC International*, 84, 1751, (2001).

Gen Pore Product Applications, "Solid Phase Extraction (SPE) Filters", <http://www.genpore.com/app.htm>/ Erişim tarihi:17.3.2005.

Gilliom RJ et al. US Geological Survey The Quality of Our Nation's Waters: Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992–2001 March 2006, Revised February 15, (2007).

Goncalves, C., Alpendurada, M.F., "Multiresidue method for the simultaneous determination of four groups of pesticides in ground and drinking waters, using solid-phase microextraction–gas chromatography with electron-capture and thermionic specific detection", *Journal of Chromatography A.*, 968, 177, (2002).

Gotovac, S., Honda, H., Hattori, Y., Takahashi, K., Kanoh, H., Kaneko, K., "Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Nano Letters*, 7(3), 583–587, (2007).

Gupta, V.K., Agarwal, S., Saleh, T.A., "Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes", *Water Research*, 45, 2207–2212, (2011).

Haginaka, J., "Selectivity of affinity media in solid phase extraction of analytes", *Trends in Analytical Chemistry*, 24(5), 407-15, (2005).

Hayes, T.B., Anderson, L.L., Beasley, V.R., Shane, R., Iguchi, T., "Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent

effects across vertebrate classes", *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 127 (1–2), 64–73 (2011).

Hennion, M.C., "Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography", *Journal of Chromatography A.*, 856, 3–54, (1999).

Hong, H., Chen, W., Xu, L., Wang, Z., Zhang, L., "Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River Estuary", *Mar. Pollut. Bull.*, 39, 376–382, (1999).

Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N., Nishimura, A., Tatsukawa, R., "Geographical distributions of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania and their implications for global redistribution from low latitudes", *Environ. Pollut.* 85, 15–33, (1994).

İleri, R., Şeker, S., Suwa, Y., "2,4-Dichlorophenol yasetik asit (2,4-D)'in alıştırılmış aktif çamurdan izole edilen bakteri tarafından biyodegradasyonu", GAP Çevre Kongresi, 2, 791-801, (2000).

İsmail, A.F., Goh, P.S., Sanip, S.M., Aziz, M., "Transport and separation properties of carbon nanotube-mixed matrix membrane", *Separation and Purif. Tech.*, 70, 12-26, (2009).

İstanbuluoğlu, H., Tekbaş, Ö.F., "Kalıcı organik kirleticiler (KOK)", *Türk Hij. Den. Biyol. Derg.*, 70(3), 163-74, (2013).

Ji, L. L., Chen, W., Duan, L., Zhu, D. Q., "Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents", *Environmental Science and Technology*, 43(7), 2322–2327, (2009)

Kantarıcı, M., "Global BKÜ pazarı ve Ar-ge", Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, 25-26 Ekim, Ankara. TMMOB Kimya ve Ziraat Mühendisleri Odaları, Bildiri Kitabı, 13-23, (2007).

Karakaya, A.E., Burgaz, S., Kanzik, İ., "Organochlorine pesticide contaminants in human milk from different regions of Turkey, 1995-1996", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 506-510, (1987).

Karimi, L., Zohoori, S., "Superior photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions using TiO₂/SrTiO₃ nanocomposite", *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3 (32), 2013.

Kaya, S., Pirinçci, İ, Bilgili, A., “Veteriner hekimliğinde toksikoloji”, Medisan yayın serisi, 35, 243-244, (1998).

Kayacan, S., “Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2007).

Khim, J.S., Kannan, K., Villeneuve, D.L., Kon, C.H., Giesy, J.P., “Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan Bay, Korea”, 1. Instrumental analysis, *Environment Science. Technology*, 33, 4199–4205, (1999).

Kniewald, J., Jakominic, M., Tomljenovic, A., Simic, B., Romac, P., Vranesi, D., Kniewald, Z., "Disorders of male rat reproductive tract under the influence of atrazine", *J.Appl.Toxicology*, 20(1), 61-68, (2000).

Kolankaya, D., “Organochlorine pesticide residues and their toxic effects on the environment and organisms in Turkey”, *International Journal of Environmnetal Analytical Chemistry*, 86 (1-2), 147-160, (2006).

Küçükgül, E.Y., “Ticari Aktif Karbon Üretimi Ve Özelliklerinin Belirlenmesi”, Deü Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56, (2004).

Küçükgül, E. Y., Kutlu, S., “Çinko ve Bakırın Sulu Çözeltide Aktif Karbonla Tekli Adsorpsiyonu”, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2), 21-30, (2006).

Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., “Determination of the fungicides vinclozolin and dicloran in soils using ultrasonic extraction coupled with solid-phase microextraction”, *Analytica Chimica Acta*, 514, 125, (2004).

Laws, S.C., Ferrel, J.M., Stoker, T.E., Schmid, J., Cooper, R.L., "Pubertal development in female Wistar rats following exposure to propazine and atrazine biotransformation by-products, diamino-S-chlorotriazine and hydroxyatrazine", *Toxicol.Sci.*, 76(1), 190-200, (2003).

Laws, S.C., Ferrel, J.M., Stoker, T.E., Schmid, J., Cooper, R.L., "The effects of atrazine on female Wistar rats: an evaluation of the protocol for assessing pubertal development and thyroid function", *Toxicol.Sci.*, 58(2), 366-376, (2000).

LeBlanc, G. A., “Review of EPA sample preparation techniques for organic compound analysis of liquid and solid samples”, *LCGC North America*, 19, 1120-1130, (2001).

- Leong, M. I., ve Huang, S. D., “Dispersive liquid–liquid microextraction method based on solidification of floating organic drop for extraction of organochlorine pesticides in water samples”, *Journal of Chromatography A.*, 1216, 7645–7650, (2009).
- Liu, X., Wang, M., Zhang, S., Pan, B., "Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review", *Journal of Environmental Sciences*, 25(7) 1263–1280, (2013).
- Liu, X., Wang, M., Zhang, S., Pan, B., “Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review”, *State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse*, (2013).
- Long A.R., Hsieh, L.C., Malbrough, M.S., Short, C.R., Barker, S.A., “A Multiresidue Method for the Isolation and Liquid Chromatographic Determination of Seven Sulfonamides in Infant Formula”, *Journal of Liquid Chromatography*, 12 (19), 1601-1612, (1989).
- Lopez-Roldan, P., L’opez de Alda, M.J., Barcelo, D., “Simultaneous determination of selected endocrine disrupters (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 378 (2004) 599.
- Lu, C., Chung ,Y.L., Chang, K.F., "Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes", *Water Research*, 39 (2005), 1183–1189, (2005).
- Lu, C., Su, F., "Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes", *Separation and Purification Technology*, 58, 113–121, (2007).
- Macherey-Nagel, “Sample Preparation, Solid Phase Extraction”, In: Macherey-Nagel Catalogue, 184-241, (2004).
- Mackie, E. B., Wolfson, R. A., Arnold, L. M., Lafdi, K., Migone, A. D., " Adsorption studies of methane films on catalytic carbon nanotubes and on carbon filaments", *Langmuir*, 13(26), 7197–7201, (1997).
- Martinez Vidal, J.L., Pablos-Espada, M.C., Garrido Frenich, A., Arrebola, F.J., “Pesticide trace analysis using solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and tandem mass spectrometric detection in water samples”, *Journal of Chromatography A.*, 867, 235-245, (2000).

McKay, G., Otterburn, M.S., Sweeney, A.G., "The Removal of Clour From Effluent Using Various Adsorbents – Silica Rate Processes", *Water Research*, 14, 15-20, (1980).

Monirith, I., Ueno, D., Takahashi, S., Nakata, H., Sudaryanto, A., Subramanian, A., Karuppiah, S., Ismail, A., Muchtar, M., Zheng, J., Richardson, B.J., Prudente, M., Hue, N.D., Tana, T.S., Tkalin, A.V., Tanabe, S., "Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries", *Mar. Pollut. Bull.*, 46, 281–300, (2003).

Munger, R., Isacson, P., Hu, S., Burns, T., Hanson, J., Lynch, C.F., Cherryholmes, K., Dorpe, P.V., Hausler, W.J., "Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide-contaminated drinking water supplies", *Environ. Health Perspect*, 105(3), 308-314, (1997).

Nam, S.W., Choi, D.J., Kim, S.K., Her, N., Zoh, K.D., "Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*, 270, 144–152, (2014).

Nerin, C., Batlle, R., Sartaguda, M., Pedrocchi, C., "Supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides and some metabolites in frogs from National Park of Ordesa and Monte Perdido", *Anal Chim Acta*, 464, 303-312, (2002).

Nhan, D.D., Am, N.M., Carvalho, F.P., Vieneuve, J.P., Cattini, C., "Organochlorine pesticides and PCBs along the coast of north Vietnam", *Science Total Environment*, 237(238), 363–371, (1999).

Nogueira, J., Sandra, T., Sandra, P., "Multiresidue screening of neutral pesticides in water samples by high performance liquid chromatography–electrospray mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 505, 209–215, (2003).

Özcan, S., Tor, A., Aydin, M.E., "Analytical Methods for Viable and Rapid Determination of Organochlorine Pesticides in Water and Soil Samples", (ed: Prof. Margarita Stoytcheva), *Pesticides - Strategies for Pesticides Analysis*, 38, 457-465, (2011).

Özcan, S., Tor, A., Aydin, M. E., "Application of ultrasound-assisted emulsification micro-extraction for the analysis of organochlorine pesticides in waters", *Water Research*, 43(17), 4269–4277, (2009).

Özmen, Y., “AB Müktesabatına göre hazırlanan bitki koruma ürünlerinin piyasaya arzı ile ilgili yönetmelik’in genel bir değerlendirilmesi”, Tarım İlaçları Kongre ve Sergisi, 25-26 Ekim (2007).

Öztürk, S., Tarım İlaçları, Genişletilmiş 2. Baskı, Ak Basımevi, İstanbul, (2007).

Pan, B., Liu, W.X., Shi, Z., Cao, J., Shen, W.R., Qing, B.P., Sun, R., Tao, S., "Sample purification for analysis of organochlorine pesticides in sediment and fish muscle", *Journal of Environmental Science Health B.*, 39, 353-365, (2004).

Pan, B., Xing, B. S., “Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes”, *Environmental Science and Technology*, 42(24), 9005–9013, (2008).

Pichon, V., “Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water”, *Journal of Chromatography A.*, 885, 195–215, (2000).

Polat, M., “Düzce Sakarya bölgesinden alınan su ve toprak örneklerinde pestisitlerin gaz kromatografisi ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi teknikleri ile incelenmesi”, *DSİ Tek. Bült.*, 984, 29, (2006).

Quayle, W. C., Jepson, I., Fowles, I. A., “Simultaneous quantitation of sixteen organochlorine pesticides in drinking waters using automated solid-phase extraction, high-volume injection, high resolution gas chromatography”, *Journal of Chromatography A.*, 773, 271–276, (1997).

Rambabu, N., Guzman, C.A., Soltan, J., Himabindu, J., “Adsorption Characteristics of Atrazine on Granulated Activated Carbon and Carbon Nanotubes”, *Chemical Engineering Technology*, 35(2), 272–280, (2012).

Rao, G. P., Lu, C., Su, F. S., “Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review”, *Separation and Purification Technology*, 58(1), 224–231, (2007).

Richter, P., Sepulveda, B., Oliva, R., Calderon, K., Seguel, R., “Screening and determination of pesticides in soil using continuous subcritical water extraction and gas chromatography–mass spectrometry”, *Journal of Chromatography A.*, 994, 169, (2003).

Rossi, D.T., Zhang, N., “Automating solid-phase extraction: Current aspects and future prospects”, *Journal of Chromatography A.*, 885, 97–113, (2000).

Sağlık Bakanlığı, Resmi Gazete Sayısı: 25730, İnsani tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, (2005).

Saito, K., Sjodin, A., Sandau, C.D., Davis, M.D., Nakazawa, H., Matsuki, Y., Patterson, D.G., "Development of an accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis", *Chemosphere*, 57, 373-381, (2004).

Saleh, T.A., Gupta, V.K., "Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide", *J. Colloid Interface Sci.*, 371, 101-106, (2012).

Santos, F.J., Galceran, M.T., "The application of gas chromatography to environmental analysis", *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 9-10, 672-685, (2004).

Shulamit, L., "Solid phase extraction (SPE)", http://www.forumsci.co.il/HPLC/spe_abic.pdf/Erişim tarihi: 29.1.2005.

Sözüdoğru, S., "Farklı iki topraktan ekstrakte edilen organik madde fraksiyonlarının atrazin ve imazaquin pestisitleri ile adsorpsiyon ilişkileri üzerine bir çalışma", Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (1992).

Stoker, T.E., Guidici, D.L., Laws, S. C., Cooper, R. L., "The effects of atrazine metabolites on puberty and thyroid function in the male Wistar rat." *Toxicol.Sci.*, 67(2), 198-206, (2002).

Stoker, T.E., Laws, S.C., Guidici, D.L., Cooper, R.L., "The effect of atrazine on puberty in male Wistar rats: an evaluation in the protocol for the assessment of pubertal development and thyroid function", *Toxicol.Sci.*, 58(1), 50-59, (2000).

Su, F., Lu, C., Hu, S. "Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 353, 83-91, (2010).

Sun, K., Zhang, Z., Gao, B., Wang, Z., Xu, D., Jin, J., Li, X., "Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes", *Science of the Total Environment*, 439, 1-7, (2012).

Şahan, A., “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, (2007).

Şahin, Ü., Alkoy, S., “Kalıcı Organik Kirleticiler ve Sağlık”, Çevre İçin Hekimler Derneği, İstanbul, Myra Yayıncılık, (2006).

Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., Çevre Mühendisliğinde Fiziksel Kimyasal Temal İşlemler ve Süreçler, *DEÜ Müh. Fak. Basım Ünitesi*, İzmir, 211, (1990).

Tanabe, S., Iwata, H., Tatsukawa, R., “Global contamination by persistent organochlorines and their ecotoxicological impact on marine mammals”, *Sci. Total Environ.* 154, 163–177, (1994).

Tanabe, S., Madhusree, B., Ozturk, A.A., Tatsukawa, R., Myazaka, N., Ozdamar, E., Aral, O., Samsun, O., “Persistent organochlorine residues in Harbour Porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea”, *Mar. Pollut. Bull.* 34, 338–347, (1997).

TMMOB Kimya ve Ziraat Mühendisleri Odaları, Bildiri Kitabı, 1-12, Ankara.

Toan, P., Sebesvari, Z., Blasing, M., Rosendhal, I., Renaud, G., "Pesticide management and their residues in sediments and surface and drinking water in the Mekong Delta, Vietnam", *Science of the Total Environment*, 452, 28–39, (2013).

Trentacoste, S.V., Friedmann, A.S., Youker, R.T., Breckenridge, C.B., Zirkin, B.R., "Atrazine effects on testosterone levels and androgen-dependent reproductive organs in peripubertal male rats", *J.Androl*, 22(1), 142-148, (2001).

Tudela, K., Gallagher, D., Ebitson, M. "Increase Throughput and Recoveries for EPA Method 508.1 with Automated Extraction using Strata® C18-E SPE Cartridges and Zebron™ ZB-MultiResidue™ GC Columns".

Turabi, M. S., “Türkiye Cumhuriyeti’nde tarımsal ilaç, teşçil ve ruhsat sistemi” Tarımsal İlaçlar ve Organik Tarım Konferansı, KTMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Lefkoşa, KKTC, (2004).

U.S. Environmental Protection Agency, "Atrazine Interim Reregistration Eligibility Decision", http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/atrazine_ired.pdf, (2003).

U.S. EPA, Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health Supporting, references and summaries are provided in the TEACH database at <http://www.epa.gov/teach/>, (2007).

USEPA Method 508.1. "Determination of chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides by liquid-solid extraction and electron capture gas chromatography", Jean W. Munch - Revision 2.0, (1995).

Vega, A. B., Frenich, G. A., Vidal, J.L.M., "Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 538, 117–127, (2005).

Villanueva, C.M., Durand, G., Coutté, M.B., Chevrier, C., Cordier, S., "Atrazine in municipal drinking water and risk of low birth weight, preterm delivery, and small-for-gestational-age status", *Occup. Environ. Med.*, 62(6), 400-405, (2005).

Vryzas, Z., Papadopoulou-Mourkidou, E., "Determination of Triazine and Chloroacetanilide Herbicides in Soils by Microwave-Assisted Extraction (MAE) Coupled to Gas Chromatographic Analysis with Either GC–NPD or GC–MS", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5026, (2002).

Vural N., Toksikoloji, 2. Baskı, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, No:73, Ankara, (2005).

Wania, F., Mackay, D., "Tracking the distribution of persistent organic pollutants", *Environ. Sci. Technol.*, 30, 390–396, (1996).

Weber, C.I., Muresan, G.H., Georgescu, B., "Organochlorine Pesticide Residues Analysis from cow milk: a review", *Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies*, 65 (1-2), 43-48, (2008).

Woods, L.M., Badescu, S.C., Reinecke, T.L., "Adsorption of simple benzene derivatives on carbon nanotubes", *Physical Review B.*, 75(15), 155415, (2007).

Wu, C.H., 2006. "Adsorption of Reactive Dye onto Carbon Nanotubes: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics", *Journal of Hazardous Materials*, (2006).

Wu, W. H., Chen, W., Lin, D. H., Yang, K., "Influence of surface oxidation of multiwalled carbon nanotubes on the adsorption affinity and capacity of polar and nonpolar organic compounds in aqueous phase", *Environmental Science and Technology*, 46(10), 5446–5454, (2012).

Xue, N., Wang, H., Xu, X., “Progress in study on endocrine disrupting pesticides (EDPs) in aquatic environment”, *Chin. Sci. Bull.* 50 (20), 2257–2266, (2005).

Xue, N., Zhang, D., Xu, X., “Organochlorinated pesticide multiresidues in surface sediments from Beijing Guanting reservoir”, *Water Research*, 40, 183 – 194, (2006).

Yang, K., Wang, X., Zhu, L., Xing, B., “Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes”, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5804-5810, (2006).

Yang, K., Xing, B., "Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water", *Environmental Pollution*, 157, 1095–1100, (2009).

Yang, K., Xing, B., “Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application”, *Chem. Rev.*, 110, 5989-6008, (2010).

Yavuz, O., Aksoy, A., “Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu”, *F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi*, 20(3), 259-269, (2006).

Yu, J.G., Zhao, X.H., Yang, H., Chen, X.H., Yang, Q., Yu, L.Y., Jiang, J.H., Chen, X.C., “Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes”, *Science of the Total Environment*, 482, 241–251, (2014).

Yücel, Ü., 2007. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri. Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ankara. <http://www.dogainsanisbirligidernegi.org.tr/makaleler/pestisitler.doc> (2009).

Zhang, S. J., Shao, T., Bekaroglu, S. S. K., Karanfil, T., “The impacts of aggregation and surface chemistry of carbon nanotubes on the adsorption of synthetic organic compounds”, *Environmental Science and Technology*, 43(15), 5719–5725, (2009).

Zhang, S., Shao, T., Karanfil, T., “The effects of dissolved natural organic matter on the adsorption of synthetic organic chemicals by activated carbons and carbon nanotubes”, *Water Research*, 45, 1378-1386, (2011).

Zhang, S. J., Shao, T., Köse, H. S., Karanfil, T., “Adsorption kinetics of aromatic compounds on carbon nanotubes and activated carbons”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(1), 79–85, (2012).

Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H., “Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China”, *Environ. Pollut.*, 130, 249–261, (2004).

Zief, M., “Solid Phase Extraction for Sample Preparation”, Phillipsburg: JT Baker, (2005).

<http://www.kimyaegitimi.org/sites/default/files/mufredat/pestisit.pdf>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Aldrin>

<http://www.kimyaegitimi.org/sites/default/files/mufredat/pestisit.pdf>

<https://en.wikipedia.org/wiki/Aldrin>

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hacer Şule Gönül Doğu

Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara- 30.07.1990

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi Mühendislik
Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Elektronik posta :gonulsule@hotmail.com

İletişim Adresi :Karşıyaka/İZMİR

Yayın Listesi : -

Konferans listesi :-