

**ENDOSÜLFANIN SULARDAN OZON OKSİDASYONU İLE
GİDERİLMESİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Mustafa Sait YAZGAN
501950043012**

112263

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 Nisan 2001
Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Ağustos 2001**

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Cumali KINACI (İ.T.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. İlhan TALINLI (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Ayşegül TANIK (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Bülent İNANÇ (M.Ü.)

Doç.Dr. Beyza ÜSTÜN (Y.T.Ü)

EYLÜL 2001

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın seçiminde ve yönlendirilmesindeki katkıları sebebi ile değerli hocam Doç.Dr. Cumali KINACI'ya, çalışmamın bilimsel seviyesinin yükseltilmesi için yapmış oldukları katkılarından dolayı Prof.Dr. İlhan TALINLI, Doç.Dr. Ayşegül TANIK, Doç.Dr. Bülent İNANÇ ve Doç.Dr. Beyza ÜSTÜN'e, tezin kinetik olarak değerlendirilmesindeki katkılarından dolayı Doç.Dr. İsmail TORÖZ'e ve Prof.Dr. Olcay TUNAY'a, deneysel çalışmalar esnasındaki katkılarından dolayı ve Dr. M.Faik SEVİMLİ'ye ve Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı öğretim üyeleri ile Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Materyal temininde göstermiş oldukları ilgi sebebiyle HEKTAŞ Araştırma ve Geliştirme Müdürü Ahmet KİŞMİR'e, Kromatoğrafik analizlerin yapılması konusundaki gayretlerinden dolayı İSKİ Su Kalite Analiz Laboratuvarı Müdürü Şahin ÖZAYDIN'a, ve Gaz Kromatoğrafi analizleri grubundan Halil ÖZER, Şeref YÜKSEL ve Cahide TEMİZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının her aşamasında maddi ve manevi desteğini gördüğüm sevgili eşime, özellikle tezimin son dönemlerinde ihmal ettiğim oğlum M.Bahadır'a ve tezimin yazımı sırasında dünyaya gelen sevgili oğlum A.Serdar'a, göstermiş oldukları fedakarlık ve destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2001

Mustafa Sait YAZGAN

İÇİNDEKİLER

	<u>sayfa no</u>
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	x
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	7
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	9
2.1 Pestisit Giderim Yöntemleri	10
2.1.1 Oksidasyon	10
2.1.2 Adsorpsiyon	12
2.1.3 Membranla ayırma	13
2.1.4 Fotokatalitik oksidasyon	14
2.1.5 Asit baz hidrolizi	15
2.1.6 İyon değiştiriciler	16
2.1.7 Çözücü ekstraksiyonu	16
2.1.8 Aktif çamur	16
2.1.9 Enzimatik arıtım	17
2.2 Pestisit Uzaklaştırma Yöntemleri	18
2.2.1 Fiksasyon	18
2.2.2 Yakma	19
2.2.3 Derin kuyu enjeksiyonu:	19
2.2.4 Düzenli depolama	20
2.2.5 Toprakla karıştırma	20
2.3 Pestisitlerin Ozonla Oksidasyonu	21
2.3.1 Pestisitlerin ozonla oksidasyonun temel esaslar	21
2.3.1.1 Ozonlama işlemi	21
2.3.1.2 Ozonla oksidasyon derecesinin belirlenmesi	22
2.3.1.3 Ara ürünlerin belirlenmesi	22
2.3.2 Klorlu hidrokarbon grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları	23
2.3.3 Organik fosforlular grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları	25
2.3.4 Fenoksi bileşikler grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları	30
2.3.5 Karbamatlılar grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları	32
2.3.6 Triazinler grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları	35
2.3.7 Üre bileşikler grubu pestisitlerin ozonla oksidasyonları	37
2.3.8 Fenolik bileşikler grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları	37
2.4 Pestisit Oksidasyon Yöntemleri Literatür Sonuçları	39

3. OZON OKSİDASYONU	41
3.1. Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	41
3.2. Ozonun Dekompozisyonu	45
3.3. Ozonun Suda Çözünürlüğü	47
3.4. Ozonun Suyu Difüzyonu	48
3.4.1. Çift film teorisi	50
3.4.2. Hatta sayısı	52
3.5. Ozonun Reaksiyonları	54
3.5.1. Ozonun inorganik maddelerle reaksiyonları	56
3.5.2. Ozonun organik maddelerle reaksiyonları	57
4. MATERYAL VE METOT	59
4.1 Materyal	59
4.1.1 Endosülfanın fiziksel ve kimyasal özellikleri	59
4.1.2 Toksikolojik özellikleri	60
4.1.3 Endosülfanın toksik etkileri	62
4.1.4 Çevresel davranışları	63
4.1.5 Endosülfanın çevre bileşenleri arasındaki taşınma ve dağılım özellikleri	63
4.1.6 Endosülfanın bozunması	65
4.1.7 Endosülfan izomerlerinin birbirlerine dönüşümleri	69
4.1.8 Kimyasal analiz metotları	69
4.2 Metotlar	69
4.2.1 Deney düzeneği	69
4.2.2 Deneylerin planlanması	72
4.2.2.1 Çözeltilerin hazırlanması	72
4.2.2.2 Ozonlama	73
4.2.2.3 Analizler	74
4.2.3 Gaz ozon ölçümü	75
4.2.4 Çözünmüş ozon ölçümü	76
4.2.5 Katı faz ekstraksiyonu	77
4.2.6 Kromatografik analizler	78
4.2.7 Kütle transfer katsayılarının hesaplanması	79
4.2.7.1 Sıvı faz kütle transfer katsayısının (k_L) hesaplanması	79
4.2.7.2 Özel ara yüzey alanının (a) hesaplanması	80
4.2.8 Yarılanma ömrünün hesaplanması	80
5. ENDOSÜLFAN OKSİDASYONU DENEY SONUÇLARI	82
5.1 Çözünmüş Ozon Miktarları	82
5.2 Kullanılan Ozon Miktarının Hesaplanması	84
5.2.1 Mol cinsinden kullanılan ozon miktarının belirlenmesi	84
5.2.2 Stokiyometrik ozon kullanma oranının belirlenmesi	87
5.3 Havalandırmanın Ozon Oksidasyonuna Etkisi	89
5.4 Deiyonize Suda Çözünmüş Alfa - Endosülfan Ozonlaması	90
5.4.1 pH'nın etkisi	90
5.4.2 Sıcaklığın etkisi	93
5.4.3 Ozon dozunun etkisi	95
5.5 Deiyonize Suda Çözünmüş Beta - Endosülfan Ozonlaması	98
5.5.1 pH'nın etkisi	98
5.5.2 Sıcaklığın etkisi	100

5.5.3 Ozon dozunun etkisi	102
5.6 Deiyonize Suda Çözünmüş Alfa + Beta - Endosülfan Ozonlaması	104
5.7 Deiyonize Suda Çözünmüş Teknik Endosülfan Ozonlaması	106
5.8 İçme Suyunda Çözünmüş Teknik Endosülfan Ozonlaması	108
5.9 Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	110
5.9.1 Alfa endosülfan için sıcaklığa bağlı kinetik denklemin çıkarılması	111
5.9.2 Beta endosülfan için sıcaklığa bağlı kinetik denklemin çıkarılması	112
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	115
7. KAYNAKLAR	121
EKLER	131
ÖZGEÇMİŞ	155



KISALTMALAR

2,4,5-T	: <i>(2,4,5-Trichlorophenoxy)acetic acid</i>
2,4-D	: <i>2,4-Dichlorophenoxy acetic acid</i>
ADI	:Günlük alınabilir doz
CAS	:Chemical Abstract Name
DDT	: <i>Dichloro dimethyl trichloroethan</i>
DDTP	:0,0-Diethylphosphorodithoate
EPA	:Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı
GC-MS	:Gaz kromatografi – Kütle spektrometresi
H₂O₂	:Hidrojen Peroksit
İSKİ	:İstanbul Su ve Kanalizasyon İşleri Müdürlüğü
K_{ow}	:Oktanöl – su dağılım katsayısı
LC₅₀	:Letal Konsantrasyon
LC-MS	:Sıvı kromatografi – Kütle spektrometresi
LD₅₀	:Letal doz
MCPA	: <i>4-Chloro-o-tolyloxyacetic acid</i>
MCPB	: <i>4-(4-Chloro-o-tolyloxy)butyric acid</i>
MSD	:Kütle spektrometresi dedektörü
NHE	:Hidrojen elektroduna göre
NOEL	:Etki görülmeyen doz
O₃	:Ozon
OH[•]	:Hidroksil radikali
PCP	: <i>Pentachlorophenol</i>
SMDC	: <i>Sodium Metilditcarbamate</i>
TOK	:Toplam organik karbon
UV	:Ultraviyole ışık
WHO	:Dünya Sağlık Örgütü

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 1.1. İçme sularında izin verilen maksimum pestisit konsantrasyonları	3
Tablo 1.2. USEPA içme suyu pestisit standartları	3
Tablo 1.3. Su Ürünleri Yönetmeliği'ne göre alıcı ortama kabul edilebilir maksimum pestisit değerleri	5
Tablo 1.4. Endosülfan kullanımının yasaklandığı veya sınırlandırıldığı ülkeler	6
Tablo 2.1. Bazı pestisitlerin toz aktif karbonla giderimi	13
Tablo 2.2. PCP konsantrasyonundaki düşüş ve ozonlama boyunca diğer ilgili parametrelerdeki değişim	38
Tablo 3.1. Saf ozonun özellikleri	43
Tablo 3.2. Ozon ve diğer bazı oksidanlar ile oksidasyon potansiyelleri	44
Tablo 3.3. Ozonun suda bozunmasının kinetiği ile ilgili çalışmalar	47
Tablo 3.4. Ozonun su içindeki çözünürlüğü	48
Tablo 3.5. Ozonun sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmış difüzyon katsayıları	50
Tablo 3.6. Bazı pestisitler için moleküler O ₃ ve OH radikali ile gerçekleşen reaksiyon hız sabitlerinin karşılaştırılması	55
Tablo 4.1. Endosülfanın genel kimyasal ve fiziksel özellikleri	61
Tablo 4.2. Endosülfanın ölçülen ve hesaplanan Henry katsayıları	62
Tablo 4.3. Tamponlanmış çözeltide endosülfanın hidroliz özellikleri	66
Tablo 4.4. Sulu ortamlarda endosülfan izomerlerinin yarı ömürleri	67
Tablo 4.5. EPA 608 nolu metoda ait ısıtıcı programı	78
Tablo 4.6. Kütle spektrometresine ait özellikleri	78
Tablo 5.1. Endosülfan oksidasyonlarında kullanılan ozon miktarları	88
Tablo 5.2. Endosülfan oksidasyonu için hesaplanan stokiyometrik ozon miktarları	89
Tablo 5.3. pH'a bağlı alfa ve beta endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar	91
Tablo 5.4. pH'a bağlı alfa endosülfan oksidasyonu için bulunan kinetik değerler	92
Tablo 5.5. pH'a bağlı alfa endosülfan ozonlaması için kütle transfer katsayıları	93
Tablo 5.6. Sıcaklığa bağlı alfa ve beta endosülfan oksidasyonu için deneysel şartlar	93
Tablo 5.7. Sıcaklığa bağlı alfa endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler	95
Tablo 5.8. Sıcaklığa bağlı alfa endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları	95
Tablo 5.9. Ozon dozuna bağlı alfa ve beta endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar	96
Tablo 5.10. Ozon dozuna bağlı alfa endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler	97

Tablo 5.11. Ozon dozuna bağılı alfa endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları	97
Tablo 5.12. pH'a bağılı beta endosülfan oksidasyonu için bulunan kinetik değerler	99
Tablo 5.13. pH'a bağılı beta endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları	100
Tablo 5.14. Sıcaklığa bağılı beta endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler	101
Tablo 5.15. Sıcaklığa bağılı beta endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları	102
Tablo 5.16. Ozon dozuna bağılı beta endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler	103
Tablo 5.17. Ozon dozuna bağılı beta endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları	104
Tablo 5.18. Deiyonize suda alfa + beta endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar	104
Tablo 5.19. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler	106
Tablo 5.20. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan için hesaplanan kütle transfer katsayıları	106
Tablo 5.21. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler	108
Tablo 5.22. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan için hesaplanan kütle transfer katsayıları	108
Tablo 5.23. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar	108
Tablo 5.24. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler	110
Tablo 5.25. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan için hesaplanan kütle transfer katsayıları	110
Tablo 5.26. Alfa ve beta endosülfan için aktivasyon enerjisi hesabı için gerekli veriler	111
Tablo 6.1. Endosülfanın ozonla oksidasyonuna ait kinetik katsayılar	116
Tablo 6.2. Alfa ve beta endosülfan ozonlaması deneyleri için hesaplanmış kütle transfer katsayıları	118
Tablo C.1 Farklı ozon dozlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri	136
Tablo C.2. Farklı ozon dozlarındaki oksidasyonlar sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları	137
Tablo C.3. Farklı pH derecelerindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri	138
Tablo C.4. Farklı pH derecelerindeki oksidasyonlar sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları	140
Tablo C.5. Farklı sıcaklık derecelerindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri	141
Tablo C.6. Farklı sıcaklıklardaki oksidasyonlar sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları	142
Tablo C.7. İçme suyu şartlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimi	143
Tablo D.1. Farklı ozon dozu uygulaması deneysel şartları ve sonuçları	145
Tablo D.2. Farklı pH dereceleri uygulaması deneysel şartları ve sonuçları	146

Tablo D.3. Farklı sıcaklık dereceleri uygulaması deneysel şartları ve sonuçları	147
Tablo D.4. Farklı su ortamları ve endosülfan standartları uygulaması deneysel şartları ve sonuçları	148
Tablo E.1. Alfa ve beta endosülfan için boyutsuz zaman parametresine bağlı oksidasyon denklemleri	149
Tablo E.2. Alfa ve beta endosülfan için boyutsuz sıcaklık parametresine bağlı oksidasyon denklemleri	150
Tablo E.3. Alfa ve beta endosülfan için boyutsuz ozon dozu parametresine bağlı oksidasyon denklemleri	151
Tablo E.4. Alfa ve beta endosülfan ozonlamasında farklı su ortamı ve endosülfan standartları için boyutsuz oksidasyon denklemleri	153
Tablo F.1. İçme suyunda endosülfan ozonlaması deneylerinde kullanılan su kalite değerleri	154



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 2.1. DDTP'nin ozonla oksidasyon ürünleri	26
Şekil 2.2. Dimefoksun ozonla oksidasyon ürünleri	26
Şekil 2.3. Malationun ozonla oksidasyon ürünleri	28
Şekil 2.4. Parationun oksidasyonu ve paraokson oluşumu	28
Şekil 2.5. Parationun ozonlanmasının reaksiyon şeması	29
Şekil 2.6. Fosalonun ozonla oksidasyonu sonucu oluşan ürünler	29
Şekil 2.7. Fosalonun oksidasyon ürünleri	30
Şekil 2.8. MCPA'nin ozonlama ürünleri	31
Şekil 2.9. 2,4,5-T'nin ozonla oksidasyonu sonucu oluşan ürünler	32
Şekil 2.10. Karbarilin ozonla oksidasyon ürünleri	33
Şekil 2.11. Propoksurun ozon oksidasyonu mekanizması	34
Şekil 2.12. Amitrolün ozonlanması	35
Şekil 2.13. Atrazinin ozonla oksidasyon mekaniği	36
Şekil 2.14. DNMP'nin ozonla olan reaksiyon mekanizması	38
Şekil 3.1. Ozonun geometrisi ve bağları	42
Şekil 3.2. Film teorisine göre kütle transferi	51
Şekil 3.3. Ozonun absorpsiyon esnasındaki konsantrasyon profili	53
Şekil 3.4. Ozonun sulu çözeltilerdeki reaksiyonları	54
Şekil 3.5. Ozonun reaksiyon mekanizmaları	56
Şekil 4.1. Endosülfan izomerleri	59
Şekil 4.2. Alfa beta endosülfanın 3 boyutlu moleküler yapısı	60
Şekil 4.3. Endosülfanın önemli metabolitleri	64
Şekil 4.4. Etilen sülfidin alkali şartlar altındaki hidroliz mekanizması	65
Şekil 4.5. Endosülfan için alkali şartlar altında önerilen hidroliz mekanizması	66
Şekil 4.6. Endosülfanın karışık kültür toprak mikroorganizmaları tarafından degradasyonu	68
Şekil 4.8. Oksidasyon deneylerinin yapıldığı deney düzeneği	70
Şekil 4.9. Deneylerde kullanılan PCI marka ozon jeneratörü	71
Şekil 4.10. Deneylerde kullanılan cam reaktör	71
Şekil 5.1. Uygulanan ozon dozu ile çözünen ozon konsantrasyonu arasındaki ilişki	82
Şekil 5.2. Çözünen ozon konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi	83
Şekil 5.3. Çözünmüş ozon konsantrasyonu - pH ilişkileri	83
Şekil 5.4. İçme suyu içerisindeki çözünmüş ozon miktarının değişimi	84
Şekil 5.5. Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonunu hesaplanması	85
Şekil 5.6. Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonunu hesaplanması (ilk 15 dakika)	85
Şekil 5.7. Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonunu hesaplanması (15 - 60 dakika arası)	86
Şekil 5.8. Deneyler sonrasında reaktörde ölçülen ozon konsantrasyonu	87

Şekil 5.9. Havalandırmanın alfa-endosülfan oksidasyonu üzerine etkisi	90
Şekil 5.10. Havalandırmanın beta-endosülfan oksidasyonu üzerine etkisi	90
Şekil 5.11. Alfa endosülfan oksidasyonuna pH'nın etkisi	91
Şekil 5.12. Alfa endosülfan oksidasyonu - pH ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması	92
Şekil 5.13. Alfa endosülfan oksidasyonuna sıcaklığın etkisi	94
Şekil 5.14. Alfa endosülfan oksidasyonu - sıcaklık ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması	94
Şekil 5.15. Alfa endosülfan oksidasyonuna ozon dozunun etkisi	96
Şekil 5.16. Alfa endosülfan oksidasyonu - ozon dozu ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması	97
Şekil 5.17. Beta endosülfan oksidasyonuna pH'nın etkisi	98
Şekil 5.18. Beta endosülfan oksidasyonu - pH ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması	99
Şekil 5.19. Beta endosülfan oksidasyonuna sıcaklığın etkisi	100
Şekil 5.20. Beta endosülfan oksidasyonu - sıcaklık ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması	101
Şekil 5.21. Beta endosülfan oksidasyonu üzerinde uygulanan ozon dozunun etkisi	102
Şekil 5.22. Beta endosülfan oksidasyonu -ozon dozu ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması	103
Şekil 5.23. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan oksidasyonu	105
Şekil 5.24. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan oksidasyonunun birinci derece kinetiğine uygulanması	105
Şekil 5.25. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu	107
Şekil 5.26. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonunun birinci derece kinetiğine uygulanması	107
Şekil 5.27. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonuna ozon dozunun etkisi	109
Şekil 5.28. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonunun birinci derece kinetiğine uygulanması	109
Şekil 5.29. Alfa endosülfan için aktivasyon enerjisinin hesaplanması	112
Şekil 5.30. Beta endosülfan için aktivasyon enerjisinin hesaplanması	113
Şekil 5.31. Alfa endosülfan oksidasyonu için reaksiyon profili	114
Şekil 5.32. Beta endosülfan oksidasyonu için reaksiyon profili	114
Şekil B.1. Farklı konsantrasyonlarındaki alfa endosülfan analiz sonuçları	133
Şekil B.2. Alfa endosülfan için kalibrasyon eğrisi	133
Şekil B.3. Farklı konsantrasyonlarındaki beta endosülfan analiz sonuçları	134
Şekil B.4. Beta endosülfan için kalibrasyon eğrisi	134
Şekil B.5. Ozonlanmış alfa ve beta endosülfan çözeltisinden alınan kromatogram	139
Şekil C.1. Farklı ozon dozlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 15 dakika)	136
Şekil C.2. Farklı ozon dozlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (15-60 dakika arası)	137
Şekil C.3. Farklı ozon dozlarındaki alfa endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri	137

Şekil C.4. Farklı ozon dozlarındaki beta endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri	138
Şekil C.5. Farklı pH'larda çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 15 dakika)	139
Şekil C.6. Farklı pH derecelerindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (15-60 dakika arası)	139
Şekil C.7. Farklı pH derecelerindeki alfa endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri	140
Şekil C.8. Farklı pH derecelerindeki beta endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri	140
Şekil C.9. Farklı sıcaklık derecelerindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 15 dakika)	141
Şekil C.10. Farklı sıcaklıklardaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (15-60 dakika arası)	142
Şekil C.11. Farklı sıcaklık derecelerindeki alfa endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri	143
Şekil C.12. Farklı sıcaklık derecelerindeki beta endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri	143
Şekil C.13. İçme suyunda çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 25 dakika)	144
Şekil C.14. İçme suyundaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimi (25-60 dakika arası)	144
Şekil E.1. Alfa endosülfan oksidasyonunun pH ile ilişkisinin boyutsuz grafiği	149
Şekil E.2. Beta endosülfan giderimi - pH ilişkisinin boyutsuz olarak gösterimi	149
Şekil E.3. Alfa endosülfan oksidasyonu - sıcaklık ilişkisinin boyutsuz grafiği	150
Şekil E.4. Beta endosülfan giderimi - sıcaklık ilişkisinin boyutsuz olarak gösterimi	150
Şekil E.5. Alfa endosülfan oksidasyonu - ozon dozu ilişkisinin boyutsuz grafiği	151
Şekil E.6. Beta endosülfan giderimi - ozon dozu ilişkisinin boyutsuz olarak gösterimi	151
Şekil E.7. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan gideriminin boyutsuz olarak gösterimi	152
Şekil E.8. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan gideriminin boyutsuz olarak gösterimi	152
Şekil E.9. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan gideriminin boyutsuz olarak gösterimi	153

SEMBOL LİSTESİ

μ	:Suyun dinamik vizkositesi, $\text{kg m}^{-1} \text{sn}^{-1}$
ΔG_r	:Reaksiyonun ısı enerjisi, kcal M^{-1}
ΔH_r	:Reaksiyonun serbest enerjisi, kcal M^{-1}
δ_L	:Sıvı film tabakasının kalınlığı, m
$[O_3]$	:Ozonun suda t anındaki çözünmüş konsantrasyonu, mg L^{-1} veya mol L^{-1}
$[O_3^*]$	:Ozonun suda çözünen maksimum konsantrasyonu, mg L^{-1} veya mol L^{-1}
A	:Aktivasyon enerjisi hesabında deneysel olarak bulunan katsayı, sn^{-1}
A	:Gaz ozon ölçümünde şişelerdeki titrant miktarı, ml
a	:Özel ara yüzey alanı (specific interfacial area), m^{-1}
A_G	:Gaz difüzyonunun meydana geldiği alan, m^2
A_r	:Kütle transfer hesabında reaktör kesit alanı, m^2
b	:Hücre uzunluğu, cm
C	:Gazın sıvıdaki konsantrasyonu, mg L^{-1} veya mol L^{-1}
C_A^*	:Ara yüzeydeki gaz konsantrasyonu, mg L^{-1} veya mol L^{-1}
$C_{O_3}^*$	:Suda çözünebilen ozon konsantrasyonu, mg L^{-1} veya mol L^{-1}
C_{A0}	:Sıvı kütleindeki gaz konsantrasyonu, mg L^{-1} veya mol L^{-1}
C_B	:Reaksiyona giren B maddesinin (endosülfan) konsantrasyonu, mol L^{-1}
C_{O_3}	:Suda çözünmüş ozon konsantrasyonu, mg L^{-1} veya mol L^{-1}
C_s	:Gazın sıvı içerisindeki doygunluk konsantrasyonu, mg L^{-1}
D_A	:Sıvı içerisinde çözünmüş gazın difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$
d_B	:Kabarcık çapı, m
D_{O_3}	:Ozon için difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$
E	:Aktivasyon enerjisi, kJ mol^{-1}
E	:Maksimum fiziksel absorpsiyonu arttıran kimyasal reaksiyon faktörü
Ha	:Hatta sayısı, boyutsuz
k	:Birinci derece kinetik hız sabiti, sn^{-1}
k'	:Yalancı - birinci derece kinetik hız sabiti, sn^{-1}
K_g	:Gaz için difüzyon sabiti, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$
k_{Ga}	:Gaz fazı kütle transfer katsayısı, $\text{M Pa}^{-1} \text{sn}^{-1}$
k_L	:Sıvı faz kütle transfer katsayısı, m sn^{-1}
k_{La}	:Sıvı faz toplam hacimsel kütle transfer katsayısı, sn^{-1}
k_{O_3}	:Ozon oksidasyonu kinetik hız sabiti, $\text{M}^{-1} \text{sn}^{-1}$
k_{OH}	: OH^* oksidasyonu kinetik hız sabiti, $\text{M}^{-1} \text{sn}^{-1}$
N	:Gaz ozon ölçümünde $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'ün normalitesi, N
N_{O_3}	:Kütle transfer hesaplarında gaz absorpsiyon hızı, M sn^{-1}
p	:Gaz fazdaki çözünmüş gazın kısmi basıncı, kPa
p_i	:Ara yüzeydeki çözünmüş gazın kısmi basıncı, kPa
P_{O_3}	:Ozonun kısmi basıncı, kPa
Q_G	:Ozonatörden çıkan hava+ozon debisi, l dk^{-1} veya $\text{m}^3 \text{sn}^{-1}$
r	:Birim alan başına kütle transfer hızı, $\text{M m}^{-1} \text{sn}^{-1}$
R	:Üniversal gaz sabiti, $\text{J K}^{-1} \text{M}^{-1}$
s	:Kabarcık sayısı, adet

T	:Sıcaklık, °K veya °C
t_{1/2}	:Yarılanma ömrü, dk
T_{O3}	:Ozonlama süresi, dk
U_{SG}	:Yüzeysel gaz hızı, m sn ⁻¹
V	:Reaktör hacmi, L veya m ³
V_L	:Reaktördeki numune hacmi, L
V_r	:Toplam reaktör hacmi, m ³
V_s	:Çözülmüş ozon hesabında numune hacmi, ml
ΔA	:Numune ile distile su absorbansları arasındaki fark



ENDOSÜLFANIN SULARDAN OZON OKSİDASYONU İLE GİDERİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye’de tarımsal mücadele amaçlı olarak yaygın olarak kullanılan ve çevrede uzun süre bozunmadan kalabilmesi ve yüksek toksisiteye sahip olması nedeniyle dünyanın bir çok ülkesinde kullanımı yasak veya sınırlandırılmış olan endosülfanın, içme suyu ve doğal sulardan ozon oksidasyonu ile giderilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla endosülfanı oluşturan alfa ve beta endosülfan izomerlerinin, ayrı ayrı ve birlikte laboratuvar ölçekli bir reaktörde oksidasyonları gerçekleştirilmiş, oksidasyonu etkilemesi beklenen pH, sıcaklık, ozon dozu, ve ozonlama süresi gibi parametrelerinin oksidasyon verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Oksidasyon deneyleri pH=5, 6 ve 7 derecelerinde, 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklarda, 4, 8, 12 mg/dk ozon dozlarında ve 10, 20 30, 40, 50 ve 60 dakikalık ozonlama sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde deiyonize su ve içme suyu olmak üzere 2 farklı çözücü, analitik ve teknik olmak üzere 2 farklı endosülfan standardı kullanılmıştır.

Her ozonlama setinde 0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakikalık ozonlama sürelerinde 7 farklı oksidasyon yapılmış ve her bir deney için 1’er litrelik endosülfan çözeltileri kullanılmıştır. Her numunede, reaktöre giren ve çıkan ozon miktarları, reaktörde çözünmüş ozon konsantrasyonu, alfa ve beta endosülfan konsantrasyonları, sıcaklık, iletkenlik ve pH ölçümleri yapılmıştır. Deneylerde çok düşük konsantrasyonlarda endosülfan kullanıldığı için tampon çözelti kullanılmasına gerek duyulmamıştır.

Çalışmanın başlangıcında yapılan havalandırma deneyleri sonucunda, çözünmüş halde bulunan endosülfanın ozon üreticisinden çıkan hava+ozon karışımı içindeki hava ile sıyrılma özelliği gösterip göstermediği incelenmiş ve endosülfan konsantrasyonunda bir azalma görülmediğinden havalandırmanın etkisi ihmal edilmiştir.

Alfa ve beta endosülfanın pH, sıcaklık ve ozon dozu gibi faktörlere karşı benzer reaksiyonlar sergiledikleri görülmüştür. Artan pH derecelerinde, çözünmüş ozon konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak alfa ve beta endosülfanın oksidasyon hızının azaldığı da görülmüş ve en yüksek giderim verimi her iki izomer için pH = 5’ de gerçekleşmiştir.

Çözelti sıcaklığının artmasının oksidasyon verimini arttırdığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda, çözünmüş ozon konsantrasyonunun azalmasına rağmen oksidasyonun veriminin artması, ozonun yüksek sıcaklıkta difüzyon katsayısının artmasının ve/veya sıcaklık faktörünün ozon oksidasyonunu hızlandırıcı bir etkiye sahip olmasının bir sonucu olduğu düşünülmüştür.

Artan ozon dozlarında çözünmüş ozon miktarının ve buna bağlı olarak endosülfan giderim veriminin arttığı görülmüştür.

Deiyonize suda çözünen analitik ve teknik alfa+beta endosülfan çözeltilerinin oksidasyonları arasında önemli sayılacak bir fark ($< \% 4$) bulunamamıştır. Ancak içme suyunda çözülen teknik endosülfan oksidasyonunda, deiyonize suya göre $\% 30$ 'lara varan bir giderim düşüklüğü görülmüştür. Bu durum, içme suyunda ozonun daha az çözünmesi ve içme suyundaki inorganik ve organik maddelerin ozonun bir kısmını kullanması şeklinde açıklanmıştır.

Alfa endosülfan oksidasyonu için giderim verimleri $\% 69 - \% 93$, beta endosülfan içinse $\% 78 - \% 96$ arasında gerçekleşmiştir. Oksidasyon sonucu yarılanma ömürleri, alfa izomeri için 15.82 ile 35.06 dakika arasında, beta izomeri içinse 12.88 ile 27.33 dakika arasında değişmiştir.

Alfa izomeri için ortalama kinetik hız sabiti $5.44 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olurken beta izomeri için bu değer $7.16 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ sn}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Beta endosülfanın alfaya göre $\% 25$ civarında daha hızlı reaksiyon verdiği görülmüştür.

Uygulanan deneysel şartlar altında, endosülfan oksidasyonunun tamamen ozonun direk oksidasyonu ile gerçekleştiği ve indirek reaksiyonunun ($\text{OH}^\bullet$ radikali reaksiyonu) söz konusu olmadığı belirlenmiştir.

Alfa ve beta endosülfanın oksidasyon hızı, literatürde yer alan diğer pestisit oksidasyonu çalışmalarına göre daha düşük olarak bulunmuştur. Bu durumun, çevresel şartlar altında ayrışmaya karşı yüksek dayanıklılık gösteren ve yarılanma ömürleri çok uzun olan organik klorlu pestisitlerin genel organik yapılarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Uygulanan deney şartları için hesaplanan kütle transfer katsayılarında, sıcaklık artışının kütle transferini arttırdığı görülmüştür. Deneylerde kullanılan reaktörde herhangi bir karıştırma yapılmadığı ve basınç sabit tutulduğu için, spesifik ara yüzey alanı (a) deneyler boyunca değişmemiştir. Sıcaklık dışındaki pH ve ozon dozu gibi

diğer deneysel şartlar için kütle transfer katsayılarında herhangi bir değişiklik görölmemiştir. Elde edilen kütle transfer katsayılarının literatürde yer alan az sayıdaki pestisit çalışmalarında elde edilen katsayılara benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Kütle transferini arttırıcı herhangi bir karıştırma işlemi yapılmadan yüksek transfer katsayılarına ulaşılmasında, kullanılan reaktörün geometrisinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca uygulanan ozon dozları ve reaktör hacminin de uygun olarak seçildiği kanaatine varılmıştır.

Oksidasyon reaksiyonlarının kinetik rejimlerinin belirlenmesinde kullanılan Hatta sayısı, genel olarak 1×10^{-5} civarında bulunmuş ve endosülfanın oksidasyonun düşük hızlı kinetik rejime uyduğu görölmüştür.

Alfa ve beta endosülfanın ozonla oksidasyonunun hem ozon hem de endosülfan için birinci derece kinetiğine uyduğu görölmüştür.

$$\frac{dC}{dt} = k [O_3] [C_{\text{endosülfan}}] \quad (1)$$

Çözünmüş ozon konsantrasyonun reaksiyon boyunca sabit kaldığı düşünülerek,

$$k' = k [O_3] \quad (2)$$

genel reaksiyon ifadesi yalancı birinci derece reaksiyona dönüştürölmüş ve endosülfan konsantrasyonu cinsinden aşağıdaki şekilde yazılmıştır.

$$\frac{dC}{dt} = k' [C_{\text{endosülfan}}] \quad (3)$$

k' : yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti

Endosülfanın alfa ve beta izomerleri için sıcaklığa bağlı olarak bu çalışmada geliştirilen genel reaksiyon ifadeleri ise aşağıda sunulmuştur.

$$k_{\text{alfa}} = 0,889 \exp(-2,21 \times 10^{-3}/T) \quad (4)$$

$$k_{\text{beta}} = 0,993 \exp(-2,16 \times 10^{-3}/T) \quad (5)$$

Sonuç olarak, alfa ve beta endosülfanın, ozona karşı düşük hızlı reaksiyon verdikleri ancak doğal sularda rastlanan maksimum konsantrasyonları dikkate alındığında 1 saat süreyle yapılacak 12 mg/dk'lık ozonlama ile endosülfan konsantrasyonunun, içme suları için istenilen 0.1 ppb seviyesine düşürölebileceği görölmüştür.

REMOVAL OF ENDOSULFAN FROM WATER BY OZONE OXIDATION

SUMMARY

Endosulfan is a banned or restricted pesticide in some countries of the world because of its toxicity and resistance to degradation and it is extensively used pesticide in Turkey. In this study removal of endosulfan from natural and drinking water by means of ozone oxidation was investigated. Both alfa and beta isomer of endosulfan is oxidized in a laboratory scale oxidation reactor. The effects of parameters such as pH, temperature, ozone dose and ozonation time on oxidation performance are determined. Experiments are performed in pH degrees of 5, 6 and 7, at temperatures of 25, 30 and 35 °C and ozone doses of 4, 8 and 12 mg/min for the ozonation times of 10, 20, 30, 40, 50 and 60 minutes. Two types of water (deionized and drinking water) and endosulfan standards (analytic and technic) were used.

For each set of experiments, seven different samples of endosulfan each having 1-liter endosulfan solution were ozonated. Input and output ozone doses, dissolved ozone concentrations, temperatures, conductivity and pH were determined for each sample. Buffer solution was not used in the reactor due to small amount of endosulfan.

Air-stripping experiments were performed to investigate the probable stripping of endosulfan by air in feed gas and no important effect was determined.

Both alfa and beta endosulfan showed similar reactions against the experimental parameters of temperature, pH and ozone dosages. Increasing of pH decreased the dissolved ozone concentration and oxidation rate of both alfa and beta isomers. The highest oxidation rate were obtained in pH=5 for both isomers.

Increasing of temperature of pesticide solution increased the oxidation rate. Although the dissolved ozone concentration was decreased in high temperatures, oxidation rate of endosulfan was increased due the increase of diffusion rate of ozone and positive effect of temperature on endosulfan oxidation.

Increasing of ozone doses also increased both dissolved ozone concentration and oxidation rate of endosulfan isomers.

No important differences (< 4 %) were observed in the ozonation performance of technical and analytical endosulfan solutions. However there was 30 % decreasing in the oxidation of endosulfan dissolved in drinking water according to that of dissolved in deionized water. This phenomenon occurred probably due to less amount of dissolved ozone in drinking water and the use of some portion of dissolved ozone by inorganic and organic constituents in drinking water.

While the removal rate of alfa isomer was between 69 % and 93 % that of beta isomer was between 78 % and 96 %. Alfa isomer had longer half-life, between 15.82 and 35.06 minutes, than beta isomer, between 12.88 and 27.33 minutes.

As a result of slower oxidation, alfa isomer had slower rate constant of $5.44 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ while beta isomer had faster one of $7.16 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Beta isomer had 25 % faster oxidation than alfa endosulfan.

pH variation of endosulfan solution during the experiments showed that endosulfan isomers were oxidized by only direct reaction of ozone not the reaction of $\text{OH}^\bullet$ radical under experimental conditions of this study.

According the literatures cited about pesticide ozonation, alfa and beta endosulfan had lower rates of oxidation. It was concluded that high resistance against the ozone oxidation depended on the chemical structure of endosulfan, a member of organochlorine pesticides having high resistance to degradation under environmental conditions.

Increasing of temperature of endosulfan solution increased the diffusivity of ozone and mass transfer coefficients. Because of immixing in the reactor, specific interfacial area (a) of the reactor is almost the same for all sets of experiments. There were no differences in mass transfer coefficients for the parameters of pH and ozone dosage. Mass transfer coefficients were high enough and similar to that of literature cited showing that reactor volume and reactor geometry is suitable for this type of oxidation study.

Hatta number, a dimensionless number allowing to ascertain the type of kinetic regime of oxidation reactions, was calculated as 1×10^{-5} , meaning that the reaction occurred in the slow regime.

The reaction was in the first order with respect to both ozone and endosulfan.

$$\frac{dC}{dt} = k[\text{O}_3][C_{\text{endosulfan}}] \quad (1)$$

Supposing that the dissolved ozone concentration is constant during the oxidation,

$$k' = k[O_3] \quad (2)$$

The equation of the reaction can be rewritten:

$$\frac{dC}{dt} = k'[C_{\text{endosulfan}}] \quad (3)$$

k' : pseudo-first order kinetic rate constant

The kinetic rate constants of both alfa and beta are also correlated as a function of temperature by the expression:

$$k_{\text{alfa}} = 0,889 \exp(-2,21 \times 10^{-3}/T) \quad (4)$$

$$k_{\text{beta}} = 0,993 \exp(-2,16 \times 10^{-3}/T) \quad (5)$$

As a result, because the endosulfan residues in fresh water are in low concentrations depending on their solubility, 1-hour ozonation of endosulfan with ozone dosage of 12 mg/min will be enough to decrease the concentration below the drinking water standard (0.1 ppb).

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Pestisitler (tarımsal mücadele ilaçları), 20. yüzyılın ortalarından sonra, tarımsal ürünlere zarar veren böcekler, yabancı otlar ve hastalıklara karşı yoğun bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Toprağa veya bitkiye uygulanan pestisitler mikrobiyolojik ayrışma, kimyasal ve fotokimyasal parçalanma, buharlaşarak uçma veya bitkiler tarafından alınma şeklinde bozunmaya uğrayabildikleri gibi yüzeysel akış veya toprak profilinden süzülme suretiyle yüzeysel sulara ve yer altı sularına kadar ulaşmaktadır. Pestisitlerin en önemli zarar potansiyelleri pestisitlerin hidrolojik çevrime girmesi ile ortaya çıkmaktadır. Hidrolojik sistem pestisitlerin uygulama sahalarından, çevrenin diğer sahalarına taşınmasında en önemli rolü oynamaktadır. Bir çok evsel ve tarımsal atıksuların direk olarak deşarj alanları olmaları dolayısıyla, yüzeysel sular pestisit kirliliğine daha açık durumdadırlar. Buharlaşarak uçan veya havadan püskürtme şeklinde uygulanan pestisitler de bir süre sonra yüzeysel sulara karışmaktadır. Bu bakımdan pestisitlerin su ortamlarına taşınması ve su kütlesi içindeki etkilerinin tam olarak anlaşılması büyük önem taşımaktadır.

Modern tarımsal mücadele yöntemi, ürünlerin kalitesini bozan zararlı böcek ve hastalıklar ile, ürünlerle rekabet giren yabancı otlara karşı ağırlıklı olarak pestisit kullanımına dayanmaktadır. Türkiye'de tarımsal mücadele kapsamında her yıl 35 000 ton civarında pestisit kullanılmaktadır (Yazgan, 1999). Bu miktar Amerika Birleşik Devletleri'nde 500 000 ton, tüm dünyada ise 2000 yılı itibariyle 5 milyon ton civarındadır (Hengpraprom, 2000). Kullanılan pestisitlerin % 85'i gelişmiş ülkelerde kullanılmakla beraber, gelişmekte olan ülkelerde de bu miktar hızla artmaktadır.

Tarımsal açıdan büyük yararlarına rağmen, pestisitlerin büyük bir kısmı toprakta ve yer altı suyunda senelerce bozunmadan kalarak önemli çevre sorunlarına sebep olmaktadır. Özellikle organik klorlular grubu pestisitlerin toksisiteleri,

dayanıklılıkları ve biyoakümülyasyon özellikleri nedeniyle 1970'li yıllarda dünyanın bir çok ülkesinde kullanımına sınırlamalar getirilmiş veya tamamen yasaklanmıştır. Bu gruba ait pestisitlerin günümüzde kullanılan tek çeşidi olan endosülfanın da aynı özelliklerinden dolayı dünyanın bir çok ülkesinde kullanımı yasaklanmış veya kısıtlanmıştır. Ancak bu pestisit sebze ve meyvelerde zararlı kontrolünde halen ülkemizde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Pestisitlerin içme sularının temin edildiği yüzeysel ve yeraltısularında varlığının tespit edilmesi, günümüzde çevre ve ziraat mühendisliği ve tarımsal ilaç sektörünü ilgilendiren önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Pestisitlerin aşırı derecedeki hareketlilik (yıkabilirlik), dayanıklılık veya buharlaşma gibi özellikleri çevre kirliliği açısından olumsuz sonuçlara yol açarken, belirli oranlardaki hareketlilik ve dayanıklılık uygun pestisit kullanım yönetimi ve kullanım etkinliği açısından gerekli görülmektedir. Bu nedenle içme suyu ve diğer doğal sularda pestisitler için konulan kalıntı limitleri, ziraat ve çevre mühendisliği disiplinleri arasında tartışılmaya devam edilen önemli bir sorun haline gelmiştir. Pestisit limitleri konusunda yönetmelik hazırlayıcılar, pestisitlerin tamamen toksik maddeler olduğunu ileri sürerek bu tür maddelerin, içme ve diğer doğal sularda insan ve çevre sağlığı açısından mümkün olduğu kadar düşük seviyelerde tutulması gerektiğini savunmaktadır. Pestisit üreticileri ve kullanıcıları ise bu limitlerin, pestisit kalıntılarıyla bulaşmış içme suyu tüketiminden kaynaklanan potansiyel bir tehlikeye karşı hazırlanmadığını, çünkü pestisitlerin toksisiteleri arasında büyük farklılıklar bulunduğunu, dolayısıyla her bir pestisit için konulan aynı limitin, pestisitın çevreye ve insana yönelik potansiyel tehlikesini aksettirmedini savunmaktadır. Pestisit üreticilerine göre, 1970' li yılların sonuna doğru konulan her pestisit için maksimum 0.1 µg/l kalıntı limiti, o tarihte organik klorlu bileşiklerin analizinde ulaşılan en hassas analiz limiti olup bu limit toksisitesi düşük diğer tür pestisitler dikkate alınmadan hazırlanmış bir limittir. Bu sebeple bu limit potansiyel bir tehlikeden ziyade analitik hassasiyete bağlı kalınarak belirlenmiş ve sıfır veya sıfır gibi seviyeyi ifade etmektedir.

İçme sularında pestisitler için konulan kalıntı limitleri genel olarak çok düşük olmakla beraber, ülkelere ve çevre kuruluşlarına göre farklılıklar arz etmektedir (Tablo 1.1 ve Tablo 1.2).

Tablo 1.1 İçme sularında izin verilen maksimum pestisit konsantrasyonları (µg/L)

PESTİSİT	Avrupa Topluluğu (EEC)	İngiltere (DOE)	Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO)	Kanada	Türkiye (TS 266)
Herbir pestisit	0.1	-	-	-	0.1
Toplam pestisit	0.5	-	-	-	0.5
Lindane	-	-	3	4	-
Dimethoate	-	7	-	-	-
Mecoprop	-	7	-	-	-
MCPA	-	10	-	-	-
2,4-D	-	-	100	100	-
Atrazine	-	30	-	-	-
Simazine	-	30	-	-	-
Dicamba	-	0.4	-	-	-
Dichloroprop	-	4	-	-	-
Diazinon	-	-	-	14	-

Tablo 1.2 USEPA içme suyu pestisit standartları (mg/L)

Pestisitler	Hedeflenen maksimum seviyesi	Maksimum seviye
Alachlor	0	0.002
Atrazine	0.003	0.003
Carbofuran	0.04	0.04
Chlordane	0	0.002
2,4-D	0.07	0.07
Dalapon	0.2	0.2
Dinoseb	0.007	0.007
Diquat	0.02	0.02
Endothal	0.1	0.1
Endrin	0.002	0.002
Glyphosate	0.7	0.7
Heptachlor	0	0.0004
Lindane	0.0002	0.0002
Methoxychlor	0.04	0.04
Oxamyl (Vydate)	0.2	0.2
Simazine	0.004	0.004
Toxaphene	0	0.003
2,4,5-TP (Silvex)	0.05	0.05

İçme suları dışında Türkiye'de geçerli olan diğer pestisit limitlerinden biri 4.9.1988 tarihli ve 19919 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Su Kirliliği ve Kontrol Yönetmeliği (1988)'deki Kıtaçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri sınıflamasıdır. Bu yönetmeliğe göre kıtaçi sular en iyi kaliteli sulardan başlamak üzere 4 sınıfa ayrılmıştır. Toplam pestisit konsantrasyonu 1 µg/l't'e kadar olan sular I. Sınıf, 10 µg/l't'e kadar olan sular II. Sınıf, 100 µg/l't'e kadar olan sular III. Sınıf, 100 µg/l't'den büyük olan sular ise IV. Sınıf su olarak kabul edilmektedir.

Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından hazırlanan ve 10.03.1995 tarih ve 22223 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan Su Ürünleri Yönetmeliği'nde de pestisitlerle ilgili limitler yer almaktadır (Tablo 1.3.). Bu yönetmelik kapsamında, iç sulara ve denizlerdeki istihsal yerlerine dökülmesi yasak olan zararlı maddeler ve alıcı ortama ait kabul edilebilir değerler listelenmektedir.

Verilen tablolardaki standartların (üst sınırların) aşılması için, kullanılacak pestisit cins ve miktarlarının kontrolü yetmemekte, bazı durumlarda suların kullanılabilmesi için içerdikleri pestisitlerin giderilmesi de gerekmektedir. Tarımsal kullanımlar sonucu yaygın kaynaklardan gelen pestisitler yanında, endüstriyel atıksu olarak noktasal kaynaklardan gelen pestisitler de su kaynaklarını kirletmektedir. Pestisitlerin, suların içme ve kullanma maksatlarını olumsuz yönde etkilemeyecek seviyeye düşürülebilmesi için uygulanabilir teknikler üzerinde araştırmaların sürdürülmesi büyük önem taşımaktadır.

İlk keşfedildiği dönemden bu yana, çok farklı yapı ve özelliklere sahip yüzlerce pestisit türü üretilmiş ve kullanılmıştır. Bunlardan bir kısmı yasaklanmış olmakla beraber bir çoğu halen yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı özellikleri dolayısıyla her bir pestisit türünün çevresel etkileri ve kontrol teknikleri üzerine ayrı ayrı bilimsel araştırmalar yapılması gerekmektedir. Bu konuda çok sayıda araştırma bulunmakla birlikte bunların yeterli olduğunu söylemek mümkün değildir. Literatür derlemesi şeklindeki makalelerde de (Serge ve diğ, 2000) bu husus özellikle vurgulanmaktadır. Dolayısıyla her bir pestisit türü üzerinde yeni ve ilave araştırmalara ihtiyaç bulunmaktadır.

Türkiye'de halen yaygın olarak kullanılmakta olan endosülfan klorlu hidrokarbon grubunda yer alan ve geniş bir zararlı kitlesi üzerinde, kontak etki yoluyla zehirli

Tablo 1.3 Su Ürünleri Yönetmeliği'ne göre alıcı ortama kabul edilebilir maksimum pestisit değerleri (Ün, 2000)

Pestisit aktif maddesinin uluslararası adı	Kullanım durumu	Kabul edilebilir değer (µg/l)
Aldrin	2	0.004
BHC	1	2.0
Chlordane	1	37.5
Cpyonrahe	1	2.0
Endrin	1	0.2
Heptachlor	1	0.2
Lindane	1	0.2
DDT	1	0.6
Dicofol	2	100.0
Dieldrin	1	0.3
Endosülfan	2	0.2
Perthane	1	3.0
TDE (DDD)	1	3.0
Toxaphen	1	3.0
Chlorbenzilate	1	550.0
Dilan	1	16.0
Tetradifon	2	1100.0
Stroban	1	2.5
Parathion - ethyl	1	1.0
Monochotophos	2	7000.0
Dicrotophos	2	600.0
Dioxathin	2	14.0
Diazinon	2	0.9
Dichlorvos	2	0.07
EPN	2	0.1
Ethion	2	0.01
Azinphos - methyl	2	0.2
Malathion	2	1.8
Parathion - methyl	2	96.0
Mevinphos	2	0.16
Phosphamidon	2	3.8
Trichlorphon	2	8.1
Carbaryl	2	1.3
Anilazine	2	15.0
Atrazin	2	12600.0
Bakır Sülfat	2	150.0
2,4-D İsopropyl ester	2	800.0
2,4-D Bütylester	2	1300.0
2,4-D Bütyl + isopropylester	2	1500.0
Dalapon	2	6000.0
Dicamba	2	5800.0
Captafol	2	31.0
Diquat	2	12300.0
Diüron	2	380.0
Fentin hydroxide	2	33.0
Paraquat	2	3700.0
Silvex	2	1200.0
Simazine	2	5000.0
Sodyum arsenite	1	36500.0
Trifluraline	2	11.0
Vernolate	2	5900.0

¹ Bu maddelerin kullanımı ülkemizde yasaklanmış olup, etkilerinin uzun yıllar doğada olması nedeniyle listede yer almıştır.

² Halen ülkemizde ruhsatlı olarak kullanılan zirai mücadele ilaçları

olan bir insektisittir. Teknik endosülfan yaklaşık olarak 70:30 oranında α ve β -endosülfan isimli 2 izomerden oluşmaktadır. Bu insektisit meyve, sebze, çay, çeltik, buğday ve arpa gibi bir çok üründe kullanılmaktadır. Thiodan ticari ismi ile satılan bu pestisit, dimethoate, malathion, methomyl, monocrotophos, primicarp, triazophos ve parathion gibi diğer pestisitlerle karışım halinde de kullanılmaktadır (Tomlin, 1998).

Endosülfan toksikolojik özelliklerinden dolayı çevresel açıdan önem arz etmektedir. Akut oral toksisitesi (LD_{50}) α ve β -endosülfan için sırasıyla 76 ve 240 mg/kg'dır (George ve diğ, 1997). Çok düşük LC_{50} değerine (0.001-0.01 mg/L) sahip olması dolayısıyla Amerikan Balık ve Yaban Hayatını Koruma Teşkilatı tarafından süpertoksik olarak sınıflandırılmaktadır (Hengpraprom, 2000). Doğal şartlar altında uzun süre bozunmadan kalıcılık özeliği göstermesi ve balıklara olan yüksek toksisitesinden dolayı endosülfan kullanımı bir çok ülkede yasaklanmış veya sınırlandırılmıştır (Tablo 1.4).

Tablo 1.4. Endosülfan kullanımının yasaklandığı veya sınırlandırıldığı ülkeler(Extoxnet, 2001).

<u>Endosülfanın yasaklandığı ülkeler</u>	<u>Endosülfan için sınırlamalar getiren ülkeler</u>
Danimarka	İngiltere
Almanya	Kanada
Hollanda	Rusya
İsveç	Finlandiya
Belize	Bangladeş
Singapur	Endonezya
	G. Kore
<u>Endosülfanı yasaklamaya hazırlanan ülkeler</u>	Tayland
Kolombiya	Kuveyt
Endonezya	Filipinler
	Sri Lanka
	Madagaskar

Endosülfan, su ortamında yarı uçucu ve fotolitik olarak dayanıklı bir bileşiktir (Burgoyne ve Hites, 1992). Ayrıca toprak mikroorganizmaları da endosülfanı kolaylıkla ayrıştıramamaktadır. Amerika ve Kanada'daki pestisit uzaklaştırma sahalarının yakınlarındaki hava numunelerinde sırasıyla 0.25-3.7 ppm mertebesinde

endosülfana rastlanmıştır (Hoff ve diğ., 1992). Yine ABD'de yapılan çalışmalarda, endosülfan uygulaması yapılan sebze bahçelerinin yakınındaki toprak ve sediment numuneleri ile yüzeysel ve yeraltı suyu kaynaklarında bu pestisite rastlanmıştır (Wan ve diğ., 1995; Vidal ve diğ., 1997; George ve Matthew, 1997). Ün (2000) tarafından Köyceğiz Dalyan'da yapılan çalışmada 0.2 ppb seviyesinde endosülfana rastlanmıştır. EPA tarafından ABD'de öncelikli bölge olarak tespit edilen 1416 bölgenin 143'ünün yeraltı suyu, yağmur suyu, kar suyu ve sediment numunelerinde 0.2 ile 0.8 µg/L düzeylerinde endosülfana rastlanmıştır. Yüksek konsantrasyonlara, genel olarak uygulama alanına yakın yüzey sularında rastlanmıştır (EPA, 2001). Özellikle yoğun çeltik tarımının yapıldığı Hindistan ve Pasifik okyanusu sahillerinde endosülfan konsantrasyonları çok yüksek seviyelere çıkmıştır. Cochın Körfezi'nde (Hindistan) yapılan 1 yıl süreli bir çalışmada da deniz suyu örneklerinde 1-2 ppb düzeyinde değişen endosülfan kalıntılarına rastlanmıştır (Sujatha ve diğ., 1999). Ayrıca 1992 - 1995 yılları arasında Simonich ve Hites (1995) tarafından 90 ülkede gerçekleştirilen bir taramada ağaç kabukları üzerinde en yüksek konsantrasyonda birikme yapan pestisitler endosülfan, DDE ve HCH olarak bulunmuştur.

Endosülfanın çevresel davranışlarının tahmin edilebilmesi ve çevre ve insan sağlığı açısından zararlarının en aza indirilmesi için onun tipik çevresel şartlar altında dayanıklılığının ve degradasyonunun incelenmesi gerekmektedir. Tez çalışması öncesinde yapılan literatür araştırması sonucunda, endosülfanın ozonla veya benzeri bir oksidantla giderilmesi konusunda herhangi bir çalışmanın yapılmadığı görülmüştür.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın amacı, endosülfanın içme sularında yaygın olarak kullanılan ileri oksidasyon proseslerinden ozonla oksidasyonunu araştırmaktır. Bu amaç doğrultusunda endosülfanın, yüksek oksidasyon potansiyeline sahip ozon oksidasyon sistemi kullanılarak sulardan uzaklaştırılması deneysel olarak incelenmiştir. Hazırlanan laboratuvar ölçekli bir reaktörle, oksidasyonu etkileyen parametrelerden pH, sıcaklık, ozon dozu ve ozonlama süresi gibi parametrelerin oksidasyon verimi ile ilişkileri araştırılmıştır. Deneylerde su içerisindeki diğer parametrelerin etkilerini minimize etmek amacıyla genellikle deiyonize suda çözölen endosülfanın

oksidasyonu incelenmiş, ikinci aşamadan sonra ise deneyler içme suyu kullanılarak yapılmıştır. Endosülfan ölçümleri Gaz Kromatografi – Mass Spektrometresi (GC-MS) ile, gaz ve çözünmüş haldeki ozon ise sırasıyla iyodometrik ve kolorimetrik yöntemlerle belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar geliştirilen kinetik bir modelle genelleştirilmiştir.

Bu çalışmayla pestisitlerin sulardan ozon oksidasyonu ile giderilmesi konusundaki literatürdeki boşluk doldurulmaya çalışılmıştır. Türkiye’de içme sularının arıtımında ozonlama sisteminin henüz yeni kullanım alanı bulmaya başladığı günümüzde, bir çok ülkede kısıtlı kullanıma sahip iken Türkiye’de yaygın olarak kullanılması sebebiyle özel bir öneme sahip olan endosülfanın, içme sularından ozonla ile giderilmesi konusunda yapılan bu doktora tezi ile pratik olarak da anlamlı bir çalışma yapılması amaçlanmıştır.



2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Pestisit kirliliğine sebep olan en önemli noktasal kaynaklar; tarıma dayalı endüstriyel tesisler ile pestisit sentez ve üretim tesisleridir. Bu kaynaklardan ortaya çıkan atıksulardaki pestisit konsantrasyonu 500 mg/L'ye kadar ulaşmaktadır. Pestisit kirliliğine sebep olan en önemli yaygın kaynak ise pestisit kullanılan tarımsal alanlardır. Su kaynaklarının korunması açısından, her iki kaynaktan gelen pestisit yüklerinin deşarj limitlerinin altına düşürülmesi gerekmektedir. İçme suyu temininde karşılaşılan problem ise, düşük konsantrasyonlardaki pestisitlerin, büyük hacimlerdeki ham suyun içinden uzaklaştırılması problemidir.

Tarımsal ve endüstriyel kaynaklardan gelen ve pestisit içeren atıksular ideal olarak küçük ölçekli mobil arıtma birimleri ile arıtılabilir. Bu amaçla, aktif karbon, membran filtreler, biyolojik ayrıştırma ve kimyasal oksidasyon yöntemleri kullanılabilir. Filtrasyon yöntemleri, yüksek kirletici konsantrasyonlarına sahip atıksular için çok kullanışlı değildir. Yüksek oranda organik madde içeren atıksular için genellikle biyolojik prosesler tercih edilmektedir. Biyolojik arıtma teknikleri yeteri kadar oturmuş teknikler olup diğer yöntemlere göre nispeten daha ucuzdurlar.

İçme sularından pestisitlerin giderilmesinde ise genel olarak kullanılan metotlar aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal oksidasyon ve membran filtrelerdir. Aktif karbon adsorpsiyonu ve kimyasal oksidasyon, en yaygın olarak kullanılan giderim metotlarından ikisidir. Membran filtreler ise, laboratuvar şartlarında verimli sonuçlar alınmasına ve bazı küçük ölçekli uygulamalarda başarılı bir şekilde uygulanmasına rağmen işletim ve maliyet problemleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmamaktadır (Camel ve Bermon, 1998; Robeck ve diğ., 1965; Vighi ve Funari, 1995).

Su ve atıksulardaki pestisitlerin giderilmesi (sınırları bilinen bir hacim içinden pestisitlerin ayrılması) ve pestisitlerin uzaklaştırılması (pestisit içeren hacmin içeriği ile beraber uzaklaştırılması) amacıyla kullanılmakta olan yöntemleri aşağıdaki

şekilde sınıflandırmak mümkündür:

1. Pestisit Giderim Yöntemleri

- a) Oksidasyon – Redüksiyon
- b) Adsorpsiyon
- c) Membranla ayırma
- d) Fotokatalitik oksidasyon
- e) Asit - Baz hidrolizi
- f) İyon değıştiriciler
- g) Çözücü ekstraksiyonu
- h) Aktif çamur
- i) Enzimatik arıtım

2. Pestisit Uzaklaştırma Yöntemleri

- a) Fiksasyon
- b) Yakma
- c) Derin kuyu enjeksiyonu
- d) Düzenli depolama
- e) Toprakla karıştırma

2.1 Pestisit Giderim Yöntemleri

2.1.1 Oksidasyon

Kuvvetli indirgenme kapasitesine sahip olan kirleticilerin zararsız veya daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi amacıyla kullanılan oksidasyon işleminde, çoğunlukla klor gazı, klordioksit, ozon, hidrojen peroksit, potasyum permanganat, nitrik asit gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Bridgewater ve Mumford, 1979; Weber ve diğ., 1986). Arıtma veriminin yüksek olması ve kısa sürede giderim sağlaması avantajlarına sahip olan bu yöntem, yüksek enerji ihtiyacı ve oksidant maliyeti ile oluşan ara ürünlerin toksik özellik gösterebilmesi gibi dezavantajlara da sahiptir.

Yöntemin diğer bir dezavantajı da kullanılan bazı oksidantların oksidasyon işleminden sonra ortamdan uzaklaştırılması zorunluluğudur.

Oksidasyon amacıyla kullanılan oksidant maddelerden biri olan ozon, içme suyu arıtımında tat, koku, renk, organik madde, alg, demir ve mangan giderimi ile dezenfeksiyon ve sterilizasyon amacıyla kullanılmaktadır. Atıksu arıtımında ise KOİ, BOİ, renk, koku ve organik madde giderimi, biyolojik arıtılabilirliğin artırılması, organik ve inorganik maddelerin dekompozisyonu, çözünmüş oksijenin artırılması, bulanıklığın azaltılması, arıtma tesisi çıkış sularının dezenfeksiyonu ve biyolojik arıtma çamurlarındaki organik maddelerin oksitlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Su arıtımında kullanılan diğer oksidantlara göre daha güçlü bir oksidant olması, dezenfeksiyon süresinin kısalığı ve diğer oksidantlara göre daha az ara ürün meydana getirmesi, ozon kullanımının avantajları arasındadır. Ayrıca depolama ihtiyacı gerektirmemesi, su içerisindeki oksijen konsantrasyonunu arttırması, ayrışması zor bileşiklerin oksidasyonunda kullanılması ve arıtılan suya herhangi bir hacim ilave etmemesi ozon kullanımını arttırmaktadır. Ancak, diğer oksidantlara göre daha pahalı oluşu, bazı organik maddelerin gideriminde seçicilik göstermesi, klor gibi içme suyunda bakiye bırakmaması ve içme suyunda bromat oluşumuna sebep olması ozonun dezavantajları arasındadır (Bouwer, 1989; Çapalov, 1996; Ertaş, 1997; Sevimli, 2000).

Kimyasal su arıtma çalışmalarındaki son yıllarda kaydedilen gelişmeler, pestisitlerin su ortamından uzaklaştırılması için ozonla oksidasyon tekniğinin etkili olarak kullanılmasını yol açmıştır. Genellikle organik kirleticilerin yok edilmesi ve giderilmesini sağlayan ve yüksek reaktivite gösteren ara ürünlerin oluşması esasına dayanan bu prosesler, ileri oksidasyon prosesleri olarak adlandırılmaktadır. İleri oksidasyon metotlarının çoğu, esas olarak hidroksil radikali kimyasına dayanmaktadır. Hidroksil radikali ($\text{OH}^\bullet$) organik maddenin oksidasyonuna sebep olan ana üründür. $\text{HO}_2^\bullet$ serbest radikali ile $\text{O}_2^{\bullet-}$ radikalleri, oksidasyon prosesinde yer almalarına rağmen hidroksil radikali kadar etkili değildirler. Hidroksil radikali, hidrojen çekme veya çift bağa elektrofilik olarak eklenme yoluyla çoğu organik madde ile kolaylıkla reaksiyona girmektedir. Serbest radikaller ayrıca moleküler oksijenle de reaksiyona girerek kirletici maddenin tam mineralizasyonuna yolaçan bir dizi oksidasyon reaksiyonunu başlatan peroksil radikalini oluşturmaktadır.

Hidroksil radikali bilinen en reaktif radikal olmasına rağmen klorlu alkan bileşikleri ile çok yavaş reaksiyon vermektedir (Haag ve Yao, 1992; Serge ve diğ., 2000).

Daha önce açıklanan oksidasyon tekniklerinin büyük bir kısmı için en büyük dezavantaj su ortamına dışarıdan bir kimyasalın katılması işlemidir. Bu gibi durumlarda, prosesin etkinliği katı-sıvı veya gaz-sıvı kütle transferlerine bağlı olmaktadır. Yeni geliştirilen oksidasyon tekniklerinden olan Vakum Işığı (VUV) ve Çok Güçlü Ultrases Yayıncılar, hidroksil radikali oluşumunun arttırılmasında önemli aşamalar kat edilmesine neden olmuştur. Çok Güçlü Ultrases Yayıncılar'ın (15-100 MHz frekanslı ses enerjisi) sıvı reaktörüne katılması çeşitli kimyasal değişimlere sebep olurken VUV ile suyun muamelesi suyun hidroksil radikali ve hidrojen moleküllerine ayrılmasına (homoliz) neden olmaktadır (Serge ve diğ., 2000).

Bu teknolojilerden başka elektrokimyasal arıtma ve sıvı oksijen oksidasyonu da diğer yeni teknolojiler olarak gündeme gelmektedir. IrO_2 , Ti/SnO_2 veya platin anotlar ile elektro-kimyasal ön arıtma, biyolojik olarak ayrışamayan endüstriyel ve toksik kirleticiler için kullanılmıştır. Bu metotla ya elektrot yüzeyinde hidroksil radikalleri oluşturulmuş veya anot üzerinde bir oksidasyon ajanı olarak görev yapan aktif oksijen tutulmuştur. Sıvı oksijen metodu ise, organik maddenin yüksek sıcaklık (200-325 °C) ve yüksek basınç altında (150 bara kadar) sıvı fazdaki moleküler oksijenle oksidasyonunu içermektedir (Mishra ve diğ., 1995). Bu metotla pestisit degradasyonu konusundaki çalışma sayısı çok sınırlıdır. Ultrasonik metot ise paration (Kotronou ve diğ., 1992), atrazin ve alaklor dekompozisyonunda başarı ile kullanılmıştır. Ancak bu tür metotların pratik olarak kullanılması ile ilgili hala bir çok uygulama zorlukları mevcuttur (Serge ve diğ., 2000).

2.1.2 Adsorpsiyon

İçme suyu arıtımında adsorpsiyon, genel olarak mikrokirleticiler olarak sınıflandırılan, uçucu organikler, pestisitler ve trihalometan grubu kimyasalların arıtılmasında kullanılmaktadır. Aktif karbon, polar bir özellik göstermemesi ve suyla olan girişiminin ihmal edilebilir seviyede olması nedeniyle adsorpsiyon amacıyla en yaygın olarak kullanılan maddedir (Weber ve diğ., 1986; Scow ve diğ., 1995; Sawyer ve diğ., 1994; Xu and Schwartz, 1994; Alberty, 1987; Balkaya, 1996).

Laboratuvar ortamında aktif karbonla pestisit giderimi üzerine yapılan farklı çalışmalardan elde edilmiş sonuçlar Tablo 2.1’de verilmiştir. Bu çalışmalar genel olarak sentetik numuneler ve deiyonize su kullanılarak yapıldığından, doğal sulardaki pestisit giderim verimleri % 50-93 oranından daha düşük olmaktadır.

Tablo 2.1 Bazı pestisitlerin toz aktif karbonla giderimi (Vighi ve Funari, 1995)

Pestisitler	Başlangıç konsantrasyonu (µg/L)	Denge konsantrasyonu (µg/L)	PAC dozu (mg/L)
Alaklor ^a	10.0	1.0	0.10
Atrazin ^a	10.0	1.0	0.24
Atrazin ^b	4.43	2.61	11.0
Atrazin ^b	8.11	1.86	18.0
Dieldrin ^a	10.0	1.0	3.0
Endrin ^a	10.0	1.0	1.8
Paration ^a	10.0	1.0	2.5
Simazin ^a	10.0	1.0	0.3

^a Laboratuvar testleri son denge konsantrasyonlarına ulaşmak için uzun tutulmuştur (gün mertebesinde)

^b Veriler normal kontak süreli, gerçek arıtma tesisi değerleridir.

Adsorpsiyon yöntemi ile endosülfan gideriminde en uygun absorban maddenin bulunması amacıyla yapılan bir çalışmada, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, aktif karbon için 2,145 mg/g, odun kömürü için 1.773 mg/g, *sojar caju* fungusu için 1.575 mg/g, kimberlite parçacıkları için 0.8821 mg/g ve silicat için 0.3231 mg/g olarak bulunmuştur (Sudhakar ve Dikshit, 1999).

2.1.3 Membranla ayırma

Membranla ayırma yöntemleri içinde pestisit giderimi amacıyla en sık kullanılan yöntemlerden biri ters osmoz yöntemidir (Berg ve diğ., 1997). Bu yöntem su ve atıksulardaki organik ve inorganik materyalin geri kazanımı ve atıksu hacminin azaltılmasında uygun bir metottur. Ters osmoz işleminin etkili bir şekilde sürdürülebilmesi için iyi kalitede bir giriş suyu gerekmektedir. Membran

gözeneklerini tıkaması nedeniyle bulanıklığa neden olan askıda katı maddelerin membran öncesinde giderilmesi gerekir (Peavy ve diğ., 1985; Metcalf and Eddy, 1991; Balkaya, 1996). Yatırım ve işletme maliyeti, arıtılacak atıksuyun içindeki pestisit ve diğer madde muhtevasına bağlıdır. Membran tıkanması, ters osmos işleminde önemli bir problemdir (Weber ve diğ., 1986). Ayrıca filtrasyon çıkış suları tam bir giderim için çoğu zaman ilave bir arıtma gerektirmektedir (Serge ve diğ., 2000).

Membran filtreleri çalışma şekillerine göre, basınçla çalışan filtreler (Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon) ve elektrikle çalışan filtreler (Elektrodiyaliz) olmak üzere 2'ye ayırmak mümkündür. Pestisit arıtımında sadece basınçla çalışan filtreler kullanılabilir.

4 farklı tür pestisitlerin pilot ölçekli bir nanofiltrasyon membran ile giderimi üzerine yapılan bir araştırmada, atrazinin %80-93, simazinin %63-93, diuronun % 43-87 ve bentazonun % 96-99 oranında giderildiği görülmüştür (Hoffmann ve diğ., 1992). Bu sonuçlar fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan geçmiş atıksulardan elde edilmiştir. Buna rağmen birkaç günlük işletme sonucunda önemli oranda membran tıkanıklığı problemi ortaya çıkmıştır. Hoffman ve diğ., (1997), çok düşük basınçla çalışan ters osmoz membranlarla organik fosforlu pestisitlerin yüksek oranda (% 95) giderildiğini belirtmektedir.

2.1.4 Fotokatalitik oksidasyon

Fotokatalitik oksidasyon sulu çözeltideki yarı iletken bir fotokatalizörün, UV ile oksitlenmesi ve organik kimyasalların toksik olmayan bileşiklere dönüşmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntemde, diğer ileri oksidasyon işlemlerinde olduğu gibi hidroksil radikalleri ($\text{OH}^\bullet$) organik kirleticilerin ayrışmasında önemli rol oynamaktadır. Yüksek hızlarda kirletici oksidasyonunun sağlanması, su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşu ve küçük boyutlarda ekipman kullanılması ile kullanılan katalizörlerin ucuz oluşu ve yeniden kullanılabilirlikleri bu yöntemin avantajları arasındadır. Bu yöntemde ışık kaynağı olarak yapay ışık (genellikle yüksek civa basınçlı veya ksenon arc lambası) veya doğal güneş ışığı kullanılmaktadır. Fotokatalizör olarak ise; TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SrTiO_3 , In_2O_3 , $\text{K}_4\text{NbO}_{17}$, WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , SiC ve ZnFe_2O_4 gibi değişik katalizörler

kullanılabilmektedir. Ancak TiO_2 toksik olmaması, düşük maliyeti, suda çözünmemesi, aşındırıcı olmaması, kararlı olması ve sterilizasyon etkisi gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir (Malati, 1995; Haarstrick ve Kut, 1996; Balkaya, 1996; Kim and Anderson, 1994; Manilal et al, 1992; Matthew, 1986).

Bu metotların çoğunda, yüksek enerji fotonlarıyla uzun süreli arıtma periyotları gerekmekte olup kirletici maddenin tam degradasyonuna nadir olarak ulaşılmaktadır. Bir kirleticinin UV ışığı ile muamelesi sonucu gözlenen en genel reaksiyonlar deklorinizasyon, klor atomlarının hidroksil grupları ile yer değiştirmesi ve radikal türlerin oluşumudur.

Bu metotla pestisit degradasyonu fotokimyasal arıtma proseslerinin degradasyon etkinliği, homojen veya heterojen fotokatalizörlerin kullanılması ile önemli oranda artma göstermektedir. Heterojen prosesler katalizör olarak yarı iletken parçacıkları (TiO_2/UV , ZnO/UV) kullanırken, homojen prosesler ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV) tek fazlı sistemlerde kullanılmaktadır. Fotokimyasal ileri arıtma prosesleri ışıkla meydana gelen ve yarı iletken veya oksidant madde katılması ile hidroksil radikallerinin oluşmasına bağlı olan reaksiyonlardır. Vakum ultrafiltrasyon fotolizi yöntemi bu yöntemin bir istisnasıdır (Serge ve diğ., 2000).

2.1.5 Asit baz hidrolizi

Pestisit gideriminde kullanılmakta olan diğer bir giderim mekanizması ise, bir ester bağına su ilave edilmesiyle gerçekleştirilen hidroliz işlemidir. Bu reaksiyon alkali veya asidik şartlarda, enzimatik veya non-enzimatik olarak gerçekleştirilmektedir.

Asit veya baz hidrolizi yüksek toksisiteye sahip organik fosforlu ve karbamatlı pestisitler için kullanılmaktadır. Bu pestisitler, özellikle alkali şartlar altında süratle ayrıştırılabilirler. Bu sırada ortaya çıkan substitute fenoller ile diğer degradasyon ürünleri, genellikle söz konusu pestisit molekülünden daha az toksisiteye sahiptir. Bu yöntemde pestisit giderim hızı, pestisitinin sudaki çözünürlüğünü azaltacak katkı maddeleri kullanılarak artırılmaktadır (Munnecke, 1979; Balkaya, 1996).

Hidroliz yoluyla endosülfan giderimi için yapılan bir çalışmada (Hengpraprom, 2000), endosülfanın iki izomerinin de alkali hidroliz yoluyla önemli ölçüde ayrıştırılabildiği ve ayrışmanın sıcaklıkla doğru orantılı olduğu belirtilmektedir.

2.1.6 İyon değiştiriciler

Genellikle tekstil ve kağıt endüstrisi atıksularından renk ve fenol giderimi amacıyla kullanılan iyon değiştiriciler, düşük miktarlarda (ppm seviyesinde) pestisit içeren suların arıtılmasında da oldukça etkilidir (Weber ve diğ., 1986). Giriş suyunun fazla miktarlarda askıda katı madde içermesi, iyon değiştirici yataklarının tıkanmasına dolayısıyla aşırı yük kaybına ve işletme veriminin düşmesine neden olabilmektedir (Metcalf and Eddy, 1991). Bundan dolayı pestisit içeren suların ön arıtmadan geçirilerek reğineye verilmesi gerekir. İyon değiştiricilerde kullanılan reğinelerin rejenerasyonu için gereken kimyasallar ve kullanılan rejenerantın yapısı sistemin maliyetinin arttıran faktörlerdir (Weber ve diğ., 1986; Balkaya, 1996).

2.1.7 Çözücü ekstraksiyonu

Pestisit içeren sulara çözücü madde ilavesiyle, giderilmesi istenen bileşenlerin ayrılması işlemidir. Çözücü olarak benzol, butil asetat, izopropil eter gibi çözücüler kullanılmaktadır. Bu proses özellikle, giderilmesi istenen bileşiklerin tekrar kullanımı amaçlanıyorsa tercih edilmektedir. Çok sayıda organik kirleticinin bu yöntemle ayrıştırılması mümkün olmasına rağmen yaygın olarak kullanılmayan bir yöntemdir. Atıksudaki düşük çözünürlüğe sahip olan pestisitlerin organik çözücü ekstraksiyonu kullanılarak etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmesi mümkündür. Ekstraksiyon, kesikli veya sürekli sistem olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Organik kirleticinin ve çözücünün geri kazanılması, sıyırma veya distilasyonla sağlanmaktadır. Atık ve çözücü akışlarının teması arttıkça, organik kirleticilerinin giderim verimi, dolayısıyla geri kazanılabilirliği artmaktadır. Pestisit endüstrisi atıksularının ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler, genellikle defalarca kullanılabilir. Bu çözücüler daha sonra ya distilasyonla geri kazanılmakta veya yakma fırınlarında yakılabilmektedir. (Munnecke, 1979; Balkaya, 1996)

2.1.8 Aktif çamur

Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında yaygın kullanım alanına sahip olan aktif çamur sistemleri, pestisit atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır. Bu yöntem atıksu içerisindeki pestisitlerin, aktif çamur mikroorganizmalarını toksifiye

etmesi nedeniyle direk olarak kullanılamamaktadır. Bu gibi durumlarda atıksuyun ileri oksidasyon yöntemleri ile kısmen okside edilip, biyolojik olarak daha kolay ayrıştırılabilir bileşiklere dönüştürülmesi uygun olmaktadır (Lai ve diğ., 1995; Praire, ve diğ., 1995; Somich ve diğ., 1990). Bu amaçla UV/O₃, UV/H₂O₂ gibi fotokimyasal metotlar, TiO₂/UV ve Photo-Fenton's Reagent gibi fotokatalitik metotlar, O₃, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺ gibi kimyasal oksidasyon metotları gibi bir çok oksidasyon metodu kullanılabilmektedir.

Simazin ve atrazinin oksidasyon ara ürünlerinden olan didealkil atrazin, ammeline, amelide ve siyanür asidin biyolojik olarak giderilmesi incelenmiş ve bu ürünlerin biyolojik ayrışma yoluyla tamamen giderilebildiği görülmüştür. Sisodia ve diğ., (1996), ortamda yeterli miktarda azotun olmaması durumunda bu ürünlerin mikrobiyolojik gelişme için azot kaynağı olarak kullanılabileceğini belirtmiştir.

Laboratuar ölçekli deneylerde ve bazı endüstriyel ölçekli testlerde güzel sonuçlar elde edilmesine rağmen kimyasal oksidasyonla detoksifikasyon henüz yaygınlaşmamıştır.

Pestisit atıksuları için arıtma maliyetinin arıtılacak pestisit kimyasal özelliklerine bağlı olarak 0.5 \$/m³ veya 150 \$/m³ arasında değişeceği tahmin edilmektedir. Aktif çamur sisteminden sonra aktif karbon adsorpsiyonu da kullanılacaksa, bunun 0.1-0.2 \$/m³ arasında değişen ek bir maliyet getireceği tahmin edilmektedir (Munnecke, 1979).

2.1.9 Enzimatik arıtım

Bu yöntem mikroorganizmalar ve serbest hücre enzim preparatlarının kullanımı ile gerçekleştirilmektedir (Nannipieri ve Bollag, 1991). Mikrobiyal kültürlerden türetilen serbest hücre enzim preparatları, organofosfatlı, fenil karbamat ve fenil üre, fenoksi asetat ve anilid türevi gibi bazı pestisit türlerini hidrolizleyebilmektedir (Balkaya, 1996). Yapılan çalışmalar organofosfatlı, fenoksiasetatlı ve fenil karbamatlı pestisitlerin, serbest hücre mikrobiyal enzimler kullanılarak giderilebileceğini göstermiştir. Enzimatik hidroliz hızları yavaş olmasına rağmen mikrobiyal enzimlerin bazı organofosfatlı insektisitleri, 0.1 N NaOH çözeltisiyle sağlanan kimyasal hidrolizden 2500 defa daha hızlı bir şekilde hidrolizleyebileceğini

göstermiştir (Munnecke, 1979).

Atıksulardan pestisit gideriminde mikroorganizmalar ve enzimlerinin kullanılmasının bir çok avantajları bulunmaktadır. Çoğu metabolizma inhibitörlerinden etkilenmemeleri, geniş aralıktaki uç çevre koşullarında kullanılabilimleri, düşük pestisit derişimlerinde etkili olmaları, toksinlerin varlığında aktif kalabilmeleri, mikroorganizmalara göre verilen substrat üzerinde seçici olmamaları enzimlerin avantajları arasındadır (Nannipieri ve Bollag, 1991). Reaksiyon ara veya son ürünlerinin toksitesi genellikle daha düşüktür. Buna karşılık enzim ekstraksiyonu ve saflaştırılması zaman alıcı ve pahalıdır. Ayrıca, hücrelerden ekstrakte edilen enzimler matrikslere immobilize edildikten sonra bile kararsız kalabilmekte, kofaktör gerektiren enzimlerin temini güç olmakta ve enzimlerle kirleticiler arasındaki etkileşim difüzyonun engellemesi sonucu sınırlanabilmektedir (Nannipieri ve Bollag, 1991). Enzimatik arıtım spesifik endüstriyel uygulamalar için faydalı olabilmesine karşın, günümüzde atık arıtımında yaygın olarak kullanılmamaktadır (Balkaya, 1996).

2.2 Pestisit Uzaklaştırma Yöntemleri

2.2.1 Fiksasyon

Fiksasyon, pestisit içeren endüstriyel çamurların ve zararlı atıkların istenmeyen bileşenlerini immobilize etmek için kullanılan bir yöntemdir. Fiksasyon prosesi, arıtılmış veya arıtılmamış sıvının çimento, sodyum silikat, puzolan (ince taneli silikat) ile karıştırılmasından ibarettir (Metcalf and Eddy, 1991). Fiksasyonda, atığı katılaştırmak için kimyasal veya fiziksel bir proses ile bir katılaştırma ajanı kullanılmaktadır. Bu proseste kullanılan kimyasallar silikat-çimento, kireç, termoplastik ve organik polimerlerdir. Yöntemin yatırım ve işletme maliyeti, atığın tipine, istenilen son ürüne, atığın hangi şekilde fıkse edileceğine ve atık jeneratörünün maliyetine bağlı olarak değişmektedir. Diğer giderim yöntemlerine göre oldukça pahalıdır. Fiksasyon işleminden sonra atık materyal bir katı atık depolama alanına gömülerek saklanabilir (Munnecke, 1979).

2.2.2 Yakma

Bu yöntem, pestisit ve pestisitlerle ilgili atıkların uzaklaştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılan, güvenilir bir metottur. Bu amaçla kullanılan yakma fırınlarında pestisit kaplarının yanı sıra pestisitler ve pestisit uygulama araçları ile pestisitlerle bulaşmış diğer malzemeler de yakılabilir. Sistem oldukça kararlı ve emniyetlidir. Zararlı yanma ürünleri içeren çıkış gazları hava kalitesi standartlarını sağlamak için, gaz yıkama sistemlerinde ayrılabilir (Munnecke, 1979). Klorlu organik bileşiklerden ortaya çıkan hidroklorik asit, azot içeren pestisitlerden ortaya çıkan siyanür ve kükürt, fosfor içeren pestisitlerden ortaya çıkan kükürt dioksit ve fosgen gibi zararlı gazların giderilmesi için gaz yıkama işlemi gerekir. Yakma 1100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşirse, çıkış gazındaki azot oksitler minimuma indirilebilir. 20 değişik pestisit formülasyonu ile gerçekleştirilen bir çalışmada tam yanma olabilmesi için 1000 °C'lik sıcaklıklar gerektiği belirlenmiştir. Yakma öncesi klor içeren organik atıkların seyreltilmesi durumunda, hidroklorik asitin sebep olduğu korozyon problemleri ortadan kaldırılabilir. Bu yöntemin maliyeti atık tipine bağlı olarak 3 \$/ton ile 100 \$/ton arasında değişmektedir. Sıvı atıkların yakılması için ortalama maliyetin 20 \$/ton ile 50 \$/ton arasında olduğu belirtilmektedir (Munnecke, 1979; Balkaya, 1996).

2.2.3 Derin kuyu enjeksiyonu:

Pestisitlerin ve diğer zararlı atıkların uzaklaştırılmasında yaygın kullanım alanına sahip bir yöntem de derin kuyu enjeksiyonudur (Masters, 1991; Munnecke, 1979). Derin kuyu enjeksiyonunda atıksular, yeraltı suyu veya mineral kaynaklardan izole edilmiş alttan veya üstten geçirimsiz yüzey altı tabakası ile çevrelenmiş yeraltı tabakalarına ve içme suyu kaynaklarından mümkün olduğu kadar uzak noktalara (en az 1/4 mil) enjekte edilirler . Bu amaçla geçirgen kaya oluşumları (genellikle kireç veya dolomit) veya büyük yeraltı mağaraları kullanılır (Peavy ve diğ., 1985). Atıksuyun enjekte edildiği bölgeyi çevreleyen kaya oluşumlarının sağlam olmasının yanı sıra, sıvı atıkları adsorplayabilecek kadar da geçirgen olmasına dikkat edilir . Bu iş için en uygun alanlar sedimanter kayalar, kum taşları, kireç taşları, dolomit ve konsolide olmamış kum içeren zeminlerdir (Balkaya, 1996).

Pestisit atıksularının enjekte edileceği kuyu derinlikleri 100 m ile 4600 m arasında

olabilmektedir. Kuyu kapasiteleri ise 40 ile 7550 l/dak arasında değişebilmektedir (Eckenfelder ve Wesley, 1989). Enjekte edilecek atığın tipi, enjeksiyonun ne kadar derine yapılacağı konusunda oldukça etkilidir. Bir enjeksiyon kuyusunun maliyeti, enjeksiyon kuyusunun derinliği, kaya oluşum tipi, coğrafi konum, atık hacmi, gerekli ön arıtım sistemi ve enjeksiyon basıncı gibi çok sayıdaki faktörün etkisi altındadır (Eckenfelder and Wesley, 1980).

Pestisit atıksuları için derin kuyu enjeksiyonunun maliyeti, jeolojik faktörlere, enjekte edilecek atıksu hacmine ve gerekli olacak ön arıtmaya bağlı olarak 0.57 \$ /m³ - 15 \$ /m³ arasında değişmektedir. (Munnecke, 1979).

2.2.4 Düzenli depolama

Düzenli depolama alanları, evsel ve endüstriyel atıklarda olduğu kadar pestisitler ve pestisit atıklarının uzaklaştırılmasında da kullanılan bir yöntemdir. Pestisitlerin düzenli depolama alanlarıyla uzaklaştırılması çevresel ve halk sağlığıyla ilgili sorunların ortaya çıkmasına sebep olabileceğinden gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir. Kurak bölgelerde inşa edilen depolama alanları genellikle problemsizken, yağışlı bölgelerde yeraltı suyu tablasının yüzeye yaklaşması ihtimali olduğundan sızıntı suyu kalitesi kontrol altında tutulmalıdır. Pestisitlerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan düzenli depolama alanları, kil veya granit gibi doğal taban astarları veya polietilen, çimento ve asfalttan oluşan sentetik bariyerler kullanılarak projelendirilebilir. Sızıntı suyunun önlenmesi için alınan tedbirlere ek olarak, depolama alanlarının sel sularının ve yüzeysel yağmur suyu akışlarının ulaşamayacağı bir alanda kurulmaları gerekmektedir. Pestisitlerin düzenli depolama ile uzaklaştırılmasının maliyeti 2 \$/ton ila 13 \$/ton arasında değişmektedir ve pestisit ve pestisit atıkları için en ucuz giderim yöntemlerinden biridir (Munnecke, 1979; Balkaya, 1996).

2.2.5 Toprakla karıştırma

Bu yöntem, biyolojik olarak parçalanabilen pestisit atıklarının arıtımında kullanılan ve toprak yüzeyinde gerçekleşen biyolojik, kimyasal ve fiziksel işlemlerin yer aldığı aerobik bir atık uzaklaştırma yöntemidir. Arazide arıtma olarak da adlandırılabilen bu yöntemde arıtılacak atıklar toprağın en üst tabakalarına yayıldığı gibi toprak

yüzeyinin altına da enjekte edilebilir. Ancak mikroorganizma yoğunluğu nedeniyle genellikle en üst toprak tabakası kullanılır. Pestisit içeren atıksu toprağa yayıldıktan bir süre sonra atıksudaki bileşenler ayrışmakta ve suda çözünebilen pestisit bileşenleri sızarak daha alt tabakalara gitmektedir. Ayrışan pestisitlerin bir kısmı da buharlaşarak atmosfere karışmaktadır. Toprakta kalan ve ayrışan bu moleküller toprak mikroorganizmalarınca kullanılmakta ve ortamdaki uzaklaştırılmaktadır (Peavy ve diğ., 1985).

Ucuz ve etkili bir yöntemin dezavantajları ise yüksek bekletme süresi, düşük ayrışma hızı, mikrobiyolojik olarak toksik etkilere yol açması, pestisitlerin ve diğer kirleticilerin topraktan sızarak yağmur suyu akışlarıyla sürüklenmeleridir (Munnecke, 1979; Balkaya, 1996)

2.3 Pestisitlerin Ozonla Oksidasyonu

Bu bölümde önce pestisitlerin ozonla oksidasyonu ile ilgili genel bilgiler verilmiş, daha sonra ise bu konuda yapılmış olan çalışmalar pestisit gruplarına göre ayrı ayrı ele alınmıştır. Genel olarak çalışmalarda uygulanan ozon dozu, ozonlama süresi, pestisit konsantrasyonları, oksidasyon verimleri ve belirlenebilen oksidasyon ara veya son ürünleriyle ilgili bilgiler verilmiştir.

2.3.1 Pestisitlerin ozonla oksidasyonun temel esaslar

2.3.1.1 Ozonlama işlemi

Ozonun pestisitlerle olan kinetik davranışını 2 adımda incelemek mümkündür. Başlangıç adımında, yüksek olan reaksiyon hızı, ozon-su kütle transferiyle sınırlıdır. Bu adımda sıvı ortam ozonla doymun hale gelene kadar reaksiyon sıfırıncı derece kinetiğine uyar. İkinci adımda, oksidasyona bağlı olarak gerçekleşen degradasyonun hız değeri farklı reaksiyon çeşitleri ile sınırlandırılmış olup, daha uzun reaksiyon süreleri ile karakterize edilirler.

Reaksiyonun etkinliği artan oranda uygulanan ozon dozuna bağlıdır. Tipik ozon dozları pestisit konsantrasyonuna bağlı olarak 3-15 mg/L arasında değişmektedir.

Sıvı ortamda serbest radikallerin ortaya çıkmasını arttırmak için pH artırılabilir.

Ozon su içerisinde düşük çözünürlüğe sahip olduğu için, çoğu ozonla arıtma deneyinde ozonun suya kütle transferi en önemli sınırlayıcı faktör olarak tanımlanmıştır. Bu problem ozonun reaktördeki bekleme süresini arttırarak veya reaktördeki basıncı yükselterek çözülebilir. Pestisitlerin ozonla giderilme verimleri, genellikle pestisitlerin ve ozonun sudaki çözünürlükleri ile doğrudan ilgilidir. Çok etkili bir oksidant olan hidrojen peroksitin, ozonun sudaki çözünürlüğünü arttırdığı görülmüştür (Buesche ve diğ., 1964; Lamarre, 1997; Masten ve Davies, 1994; Rice ve diğ., 1981; Shimazaki ve diğ., 1995; Serge ve diğ., 2000).

2.3.1.2 Ozonla oksidasyon derecesinin belirlenmesi

Oksidasyon esnasında ulaşılan mineralizasyonun derecesini değerlendirmek için genellikle Toplam Organik Karbon (TOK) kullanılmaktadır. Klorür, nitrat, fosfat ve amonyum iyonlarının ölçülmesi de pestisit degradasyonu hakkında bir bilgi verebilmektedir. Ancak oksidasyonu incelenen pestisit konsantrasyonunun bu parametrelerin analitik olarak ölçülebileceği limitlerden daha düşük olmaması gerekmektedir.

Yüksek organik içeriğe sahip olan ve pestisit içeren atıksular içinse, bu parametreler kirlетici maddenin gerçek bozunmasından ziyade, reaksiyonun genel gidişatı ile ilgili bir fikir verebilir. Eğer bir atıksu içindeki pestisitlerin kısmi degradasyonu söz konusu ise, bu durumda toksisite testleri ile de sonuç alınabilmektedir (Manilal ve diğ., 1992). Pestisit toksisite değerlendirmeleri klasik yöntemlerle birlikte, hızlı ve pahalı olmayan bir test olan Microtoks testi ile de gerçekleştirilebilir (Weideborg ve diğ., 1997).

2.3.1.3 Ara ürünlerin belirlenmesi

Oksidasyon işlemlerine genel olarak tam mineralizasyona ulaşıncaya kadar devam edilmesi, maliyet açısından uygun görülmemektedir. Bu bakımdan ileri oksidasyon proseslerinde ara ürünlerin oluşumu kaçınılmaz hale gelmektedir. Ara ürünlerin tespiti toplam proses etkinliği açısından çok önemlidir. Özellikle hidroksil radikali seçici olarak davranmadığından bir çok ara ürün oluşumuna sebep olmaktadır.

Oluşan ara ürünler yeteri kadar uçucu ise GC-MS tekniği ile, değilse atmosferik basınçlı iyonizasyon ara birimli LC-MS tekniği ile ölçülmektedir. Ancak birbirine benzer kimyasal yapılara sahip olan pestisit ara ürünlerinin tanımlanmaları bu metotlarla da kolay bir şekilde yapılamamaktadır (Serge ve diğ., 2000).

2.3.2 Klorlu hidrokarbon grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları

Klorlu hidrokarbonlular grubu pestisitlerin oksidasyonlarında, kullanılan ozon miktarları ile ilgili literatürdeki değerler büyük farklıklar göstermektedir. Bazı pestisitler için hem çok düşük hem de çok yüksek miktarlarda ozon kullanımları kaydedilmiştir. Ancak heptaklor için düşük ozon tüketiminden bahsedilmektedir.

Genel olarak, moleküler ozonun, çok sayıda klor atomu ihtiva eden pestisitlere karşı etkisiz olduğu bulunmuştur (Yao ve Haag, 1991). Pestisit molekülü üzerinde doymamış zincirlerin bulunması durumunda ozonun daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak kinetik sabitler, sadece ozonun kullanılması ile bazı durumlarda yeterli degradasyona ulaşılamadığını göstermektedir (Haag ve Yao, 1992). Prados ve diğ. (1995b)'nin çalışmasında, Lindan, O_3/H_2O_2 kullanılarak kısmen giderilebilmiş ve tanımlanabilen ara ürünler, dehidroklorinasyon olayını ana reaksiyon olarak göstermişlerdir. Diğer bir araştırmada ise, pentaklorofenol'ün ozona karşı çok reaktif olarak davrandığı ifade edilmektedir ($k_{O_3} > 3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Hoigne ve Bader, 1983b)

Aldrin

Yapılan çalışmalarda aldrinin ozonlamaya karşı hızlı bir reaksiyon verdiği görülmüştür. 1-4 mg/L dozlarında uygulanan ozonun, % 89-100 oranında tüketildiği bulunmuştur. Ancak bazı literatürlerde ozonla aldrin arasında önemli bir reaksiyonun olmadığı ileri sürülmektedir.

Ozonun aldrinle reaksiyonu sonucu ortaya çıkan ürünler henüz tam olarak belirlenememiştir. Kimyasal yapısına göre, ozonun, aldrin molekülünün klorlu olmayan tarafındaki karbon-karbon çift bağını bozduğu ve daha toksik olan dieldrine dönüştürdüğü tahmin edilmektedir (Reynolds ve diğ., 1989).

DDT

DDT'nin ozona karşı düşük hızlı bir reaksiyon verdiği bir çok kaynakta ifade edilmektedir. Bazı kaynaklarda ise % 94 oranında ozon kullanımından bahsedilmektedir (Reynolds ve diğ., 1989). Yapılan çalışmalarda DDT'nin ozonlama sonucu oluşan yan ürünleri tanımlanamamıştır.

Dieldrin

Dieldrin'in ozona karşı olan reaksiyonu ile ilgili olarak literatürde çok farklı sonuçlar görülmüştür. Brower (1966) hiç ozon kullanılmadığını belirtirken, bazı araştırmacılar % 99 oranında ozon kullanıldığını ileri sürmektedir. Ancak genel olarak 1.3-210 µg/L pestisit konsantrasyonları ve 1-36 mg/L ozon uygulamalarında, ortamdaki ozonun % 15-90 mertebesinde kullanıldığını belirtilmektedir (Reynolds ve diğ., 1989). Bu çalışmalarda reaksiyon ürünleri belirlenmemiştir.

Heptaklor

Ozonla heptaklor arasında, 4 mg/L ozon dozu ve 2 mg/L pestisit konsantrasyonunda önemli derecede oksidasyon gerçekleşmiştir. Yüksek saflıkta su yerine musluk suyu kullanılması durumunda % 19 ile % 40 oranında ozon tüketimi olduğu görülmüştür. Ancak ozon dozu ve pestisit konsantrasyonu ile ilgili verilerde eksiklikler olduğu görülmüştür.

Bazı kaynaklarda heptaklorun ozonla oksidasyonu sonucunda heptaklor epoksit oluştuğu belirtilmektedir (Reynolds ve diğ., 1989).

Lindan

Lindanın ozona karşı olan reaksiyonu ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda farklı sonuçlar alınmıştır. Bazı çalışmalarda hiçbir reaksiyon olmadığı belirtilirken, bazılarında % 100'e varan reaksiyonlardan söz edilmektedir. Ancak yapılan çalışmalarda genel olarak 1.3 µg/L - 20 mg/L konsantrasyonlarında ve 1-38 mg/L ozon dozlarında % 10 ile % 75 arasında ozon tüketimleri kaydedilmiştir (Reynolds ve diğ., 1989).

Bu çalışmalarda lindanın ozonla reaksiyonunun ara ürünleri tanımlanamamıştır.

2.3.3 Organik fosforlular grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları

Genel olarak organik fosforlu pestisitlerin organik klorlulara göre daha kolay okside oldukları gözlenmiştir. İncelenen pestisitlerden diemetoat ve diazinonun tamamen okside oldukları görülmüştür (Meijers ve diğ., 1995). Aynı şekilde monokrotofosun da 20 dakikalık O_3/H_2O_2 oksidasyonu sonucunda tamamına yakınının ($> \% 95$) okside olduğu görülmüştür (Ku ve Wang, 1997).

Organik fosforlu pestisitlerin oksidasyon ürünleri genel olarak tanımlanmış ve bunların okson ve fosforik asit türevleri olduğu görülmüştür (Reynolds ve diğ., 1989).

Diazinon

Ku ve diğ. (1998), diazinonun 60 dakika içerisinde tamamen okside olduğunu ve oksidasyon hızının, pH, alkalinite ve çözeltinin sıcaklığından bağımsız olduğunu bulmuştur. Oksidasyon hızı ozon giriş dozunun artmasıyla birlikte artmaktadır. Ancak ozon kullanımı nispeten bu dozdan bağımsız olarak gerçekleşmiştir.

Diklorvos

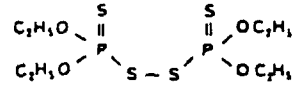
Koga ve diğ., (1992) 0.5 $\mu g/L$ diklorvos içeren nehir suyunu 1, 2.5 ve 5 mg/L ozon dozlarında okside etmiş ve sırasıyla % 17, % 43 ve % 72 'lik giderme verimlerine ulaşmıştır. Ozon + H_2O_2 sistemi için ise 1, 2.5 ve 5 mg/L ozon dozları ile $H_2O_2 = O_3 \times 0.5$ konsantrasyonlarında sırasıyla % 53, % 60 ve %76 oksidasyon verimi sağlamıştır.

DDTP (0,0-Diethylphosphorodithoate)

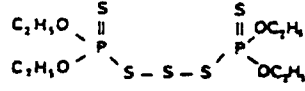
DDTP ile ozonun reaksiyonu ile ilgili detaylı bilgiler mevcut olmamakla beraber, Laplanche ve diğ. (1984), bis-(0,0-diethylthionophosphoryl) disulfide ve trisulfide isimli iki tane ara üründen bahsetmektedir (Şekil 2.1) (Reynolds ve diğ., 1989).

Dimefoks

Ozonun dimefoks ile olan oksidasyonu ile ilgili detaylı bilgi mevcut olmamakla beraber Laplanche ve diğ. (1984) başlıca reaksiyon mekanizmasının florür atomu



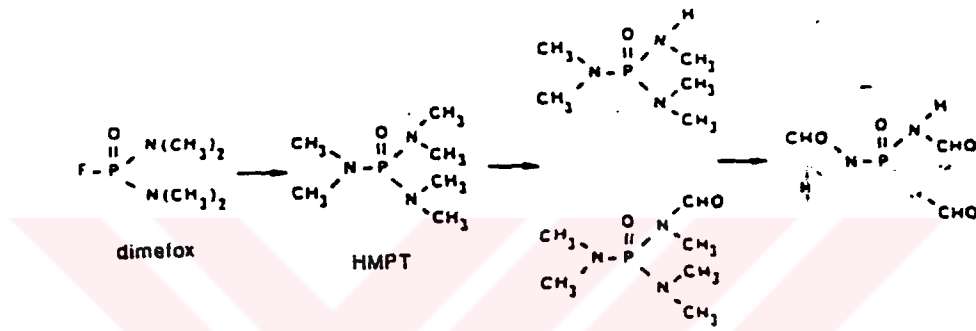
bis-(o,o diethyl-thionophosphoryl) disulphide



bis-(o,o diethyl-thionophosphoryl) trisulphide

Şekil 2.1. DDTP'nin ozonla oksidasyon ürünleri (Laplanche ve diğ., 1984)

yerine dimetilamino grubunun geçerek HMTP ve onun oksidasyon ürünlerini oluşturması olarak tanımlamıştır (Şekil 2.2) (Reynolds ve diğ., 1989).



Şekil 2.2. Dimefoksun ozonla oksidasyon ürünleri (Laplanche ve diğ., 1984)

Fenitrothion

Laplanche ve diğ. (1984), 120 µg/L konsantrasyonundaki fenitrothionun 1-5 mg/L ozon dozlarında oksitlenmesinde % 40-96 arası bir ozon tüketimi olduğunu belirtmektedir (Reynolds ve diğ., 1989).

Koga ve diğ. (1992) doğal sularda 34.4 ng/L konsantrasyonundaki fenitrothionun 1-5 mg/L ozon dozlarında % 20 ile % 57 arasında giderildiğini, Ozon + H₂O₂ kullanılması durumunda bu giderimin % 60 ile % 100 arasında gerçekleştiğini bildirmiştir.

Fention

2.45 mg/L konsantrasyonundaki fentionun 149 mg/L dozundaki ozonla tamamen giderildiği tespit edilmiştir (Reynolds ve diğ., 1989). Ara ürünler belirlenememiştir.

İzoprotiolon

Koga ve diğ. (1992) nehir suyunda 129 ng/L konsantrasyonundaki izoprotiolonun 1, 2.5 ve 5 mg/L ozon dozlarında % 43 ile % 100 arasında giderildiğini, oksidasyon sistemine ozon konsantrasyonunun yarısı oranında hidrojen peroksit eklenmesi durumunda giderim veriminin değişmediğini belirtmektedir.

Malation

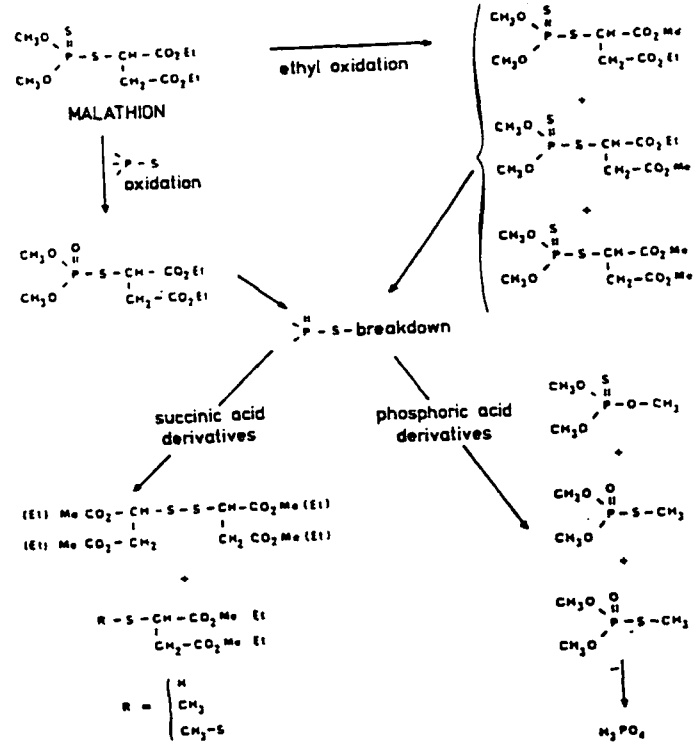
Yaklaşık olarak 5 mg/L ozon dozunun 160 µg/L konsantrasyonundaki malationun % 75'ini giderdiği bulunmuştur (Laplanche ve diğ. 1984; Richard ve Brener, 1978). 10 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda, ozon dozunun biraz artırılarak oldukça yüksek oranda malation giderdiği tespit edilmiştir (Reynolds ve diğ., 1989). Roche ve Prados (1995) pH'ın 8.3 olduğu ortamda yapılan ozonlama sonucunda, malationun % 99'dan daha fazlasının giderildiğini tespit etmişlerdir.

Laplanche ve diğ. (1984) malationun oksidasyon ürünlerini 3 ayrı grupta toplamış ve bu ürünleri malation yapısındaki bileşikler ile saksinik ve fosforik asit türevleri olarak tanımlamıştır (Şekil 2.3). Malation'un diğer tespit edilebilen ara ürünleri, malaokson ve fosforik asit olarak belirlenmiştir (Richard ve Brener, 1978).

Paration

Parationla ozon arasında yüksek hızlı bir reaksiyon olduğu bir çok araştırmacı tarafından belirtilmektedir. 5 mg/L ozon dozu ve 100 µg/L paration konsantrasyonunda pestisitinin tamamına yakını okside olmuştur (Reynolds ve diğ., 1989).

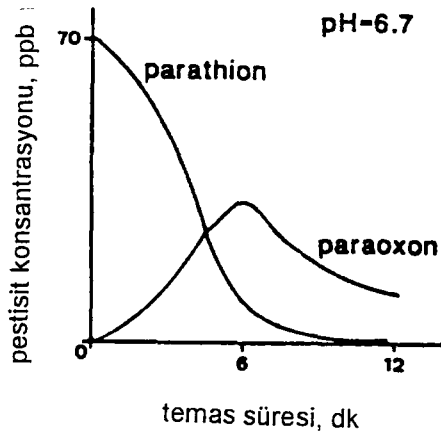
Gunther ve diğ. (1970) paraokson ve sülfatı, parationun oksidasyon ürünü olarak bulmuşlardır. Bu araştırmacılar parationun içindeki sülfürün oksijen ve/veya ozonla okside olarak sülfata dönüştüğünü ve bunun sonucu olarak çözeltideki sülfat konsantrasyonunun arttığını belirlemişlerdir. Laplanche ve diğ. (1984) de paraoksonu reaksiyon ürünü olarak bulmuş (Şekil 2.4) ve paraoksonun daha sonra 2,4-Dinitrofenol, pikrik asit ve fosforik asite dönüştüğünü ortaya koymuşlardır. Laplanche ve diğ. (1984), oluşan ürünler için Şekil 2.5'deki reaksiyon şemasını önermişlerdir.



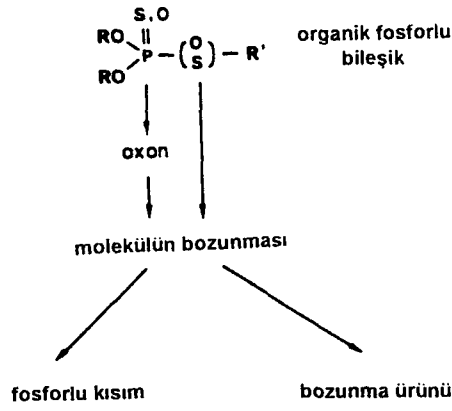
Şekil 2.3. Malationun ozonla oksidasyon ürünleri (Laplanche ve diğ. 1984)

Metil-Paration

0.32 mg/L ozon kullanımında ve nötre yakın pH şartlarında, % 90-95'lik bir oksidasyonun söz konusu olduğunu bildirilmiştir. Nötr ve hafif asidik şartlarda metil paraokson oluşumu gözlenirken, yüksek pH'da (pH=10.4) oksonun hızlı hidrolitik ayrışması sonucu paraokson bulunamamıştır (Reynolds ve diğ., 1989). Roche ve Prados (1995) pH'ın 8.3 olduğu ortamda yapılan ozonlama sonucunda, metil parationun % 91.2 oranında giderildiğini bulmuştur.



Şekil 2.4. Parationun oksidasyonu ve paraokson oluşumu (Laplanche ve diğ., 1984)

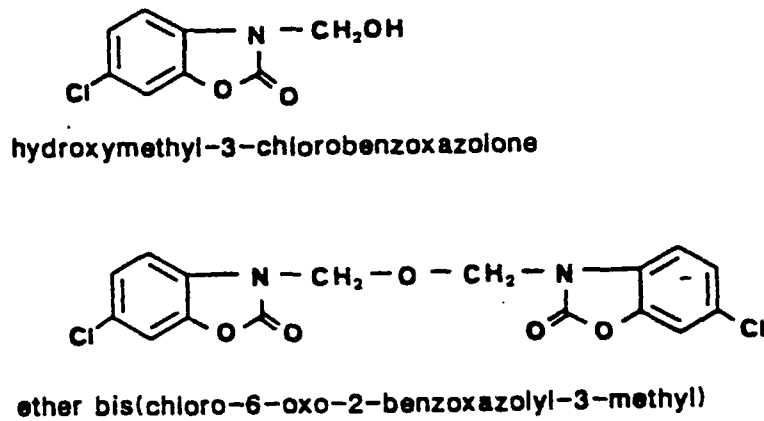


Şekil 2.5. Parationun ozonlanmasının reaksiyon şeması (Laplanche ve diğ.1984)

Fosalon

Fosalon ile ozon reaksiyonu ile ilgili verilerde eksiklikler bulunmakla beraber, bazı ozonlama ürünleri tanımlandığı görülmüştür. (Laplanche ve diğ.1984), P-S-R bağındaki kopmadan dolayı oluşan bis(chlor-oxo-2-benzoxazolyl-3-methyl) ether, hydroxymethyl 1-3-chlorobenzoxazolone (Şekil 2.6) ve fosforik asit olmak üzere 3 tane ürün oluştuğunu bulmuş, Richard ve Brener (1978) de bu sonuçları doğrulamıştır.

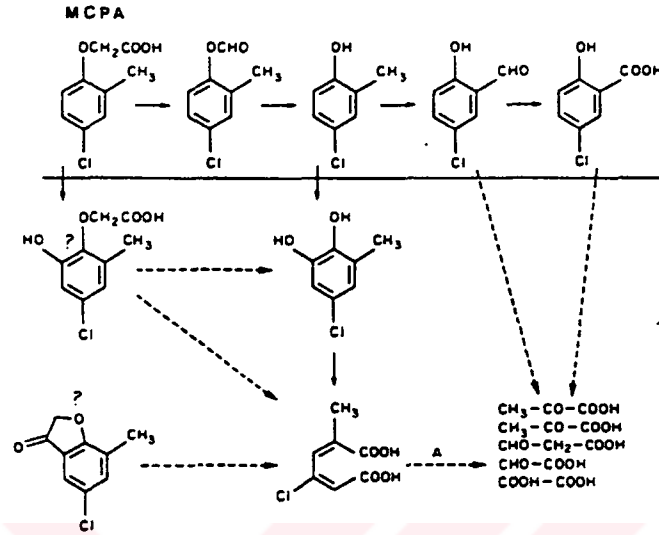
Laplanche ve diğ. (1984) Fosalon oksidasyonu için yeni ürünler tanımlamıştır. Bu ürünler, bis(chlor-oxo-2-benzoxazolyl-3-methyl) ether'i de içeren benzoxazolone



Şekil 2.6. Fosalonun ozonla oksidasyonu sonucu oluşan ürünler (Laplanche ve diğ. 1984)

MCPA'nin yarı ömrünün deneysel şartlara bağlı olmakla beraber genel olarak 4.20 ile 300.00 saat arasında olduğunu belirtmiştir.

Reaksiyon ürünleri olarak kısa zincirli alifatik asit bileşikleri ile bazı aromatik bileşikler tanımlanmıştır (Şekil 2.8) (Reynolds ve diğ., 1989).



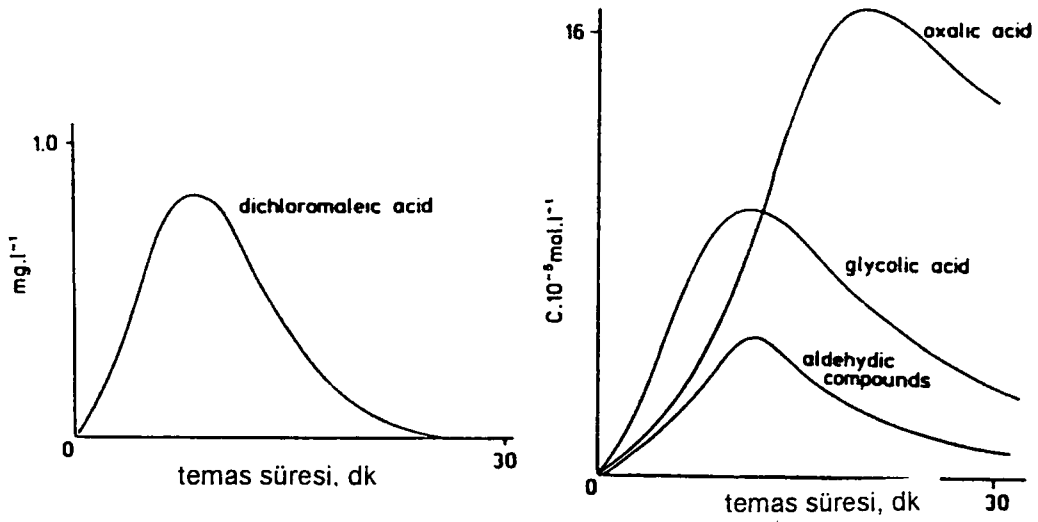
Şekil 2.8. MCPA'nin ozonlama ürünleri (Dore ve diğ., 1980; Benoit-Guyot ve diğ., 1986)

MCPB [4-(4-Chloro-o-tolyloxy)butyric acid]

MCPB'nin, 32 dakikalık reaksiyon sonunda, düşük ozon dozlarında tamamen okside olduğu görülmüştür (Struif ve diğ., 1978). Aynı araştırmacı reaksiyon ürünleri olarak, karbon dioksit, oksalik asit, glikolik asit, klorür ve aldehit bileşiklerini tanımlamıştır.

2,4,5-T [(2,4,5-Trichlorophenoxy)acetic acid]

Yapılan içme suyu arıtma çalışmalarında % 34'lük bir 2,4,5-T giderimine ulaşılmıştır (Struif ve diğ., 1978). Reaksiyon ürünleri olarak, karbon dioksit, oksalik asit, glikolik asit, klorür iyonu, dikloromaleik asit ve aldehit bileşiklerini tanımlanmıştır. Reaksiyon ürünlerinin, sırasıyla dikloromaleik asit, glikolik asit, aldehit bileşikleri ve oksalik asit olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.9). Daha sonra konsantrasyonun ozonlama ile azaldığı görülmüştür. Reaksiyon hızı pH'nın artmasıyla birlikte artmıştır (Reynolds ve diğ., 1989).



Şekil 2.9. 2,4,5-T'nin ozonla oksidasyonu sonucu oluşan ürünler (Reynolds ve diğ., 1989).

2.3.5 Karbamatlılar grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları

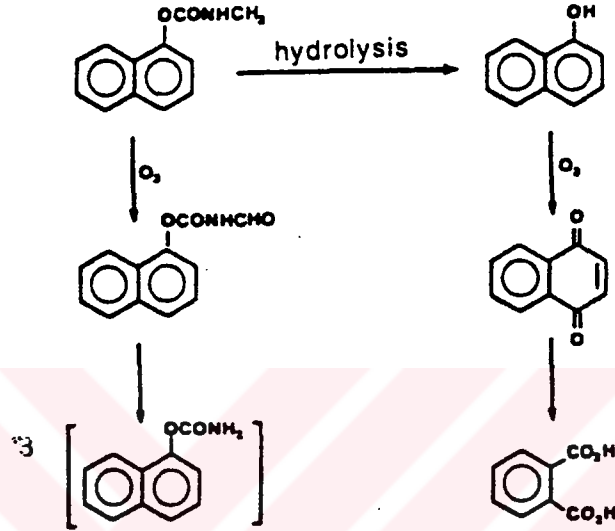
Mason ve diğ. (1990) ozonlama ile dezenfeksiyon aşamasında karbamat grubu pestisitlerinden aldikarp, metomil, karbaril ve propoksur'un oksidasyonunu incelemiştir. Aldikarp ve metomil'in diğerlerine göre daha hızlı degrade olduğu görülmüştür. Aldikarp tiyosülfat, tiyokarbamat grubunun ara ürünlerinden biri olmuştur. Oksidasyon mekanizması, ozonun sülfür atomları üzerindeki elektrofilik etkisi ile açıklanmıştır. Bu sonuçlar, aldikarbin ozonla oksidasyonu için hız sabitini ($k_{O_3}=4.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) tanımlayan ve sülfür atomunun ana oksidasyon bölgesi olduğunu bildiren Yao ve Haag (1991) tarafından da desteklenmiştir. Diğer taraftan, oksamil için hız sabiti oldukça düşük ($k_{O_3}=620 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) bulunmuştur. Doğal olarak bu bileşikler OH radikaline karşı oldukça hızlı reaksiyon vermişlerdir (aldikarp için $k_{OH}=8.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, oksamil için $k_{OH}=2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Haag ve Yao, 1992).

Aldikarp

Beltran ve diğ. (1995) yaptıkları çalışmada, aldikarp oksidasyonunun, ortamda tertbuthanol gibi radikal reaksiyonlarını engelleyen bileşiklerin bulunması nedeniyle ozonun direk reaksiyonu ile gerçekleştiğini ve reaksiyon hız sabitinin $k = 3.18 \times 10^{11} \exp(-6000/T) \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğunu belirtmektedir.

Karbaril

Ozon : karbaril molar konsantrasyon oranının 5:1 olarak bulunduğu bir çalışmada ozonun tamamen tüketildiği görülmüştür. 1-Naphthol, naphthoquinone, phtalic anhydrid ve N-formylcarbamate, carbaril ozonlamasının son ürünleri olmuştur (Martin ve diğ., 1983). Bulunan bu ürünler, ozonun direk olarak N-formylcarbamate oluşumuna sebep olması veya karbamat grubunun hidrolizi ile 1-naphthol oluşması şeklinde açıklanmıştır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Karbarilin ozonla oksidasyon ürünleri

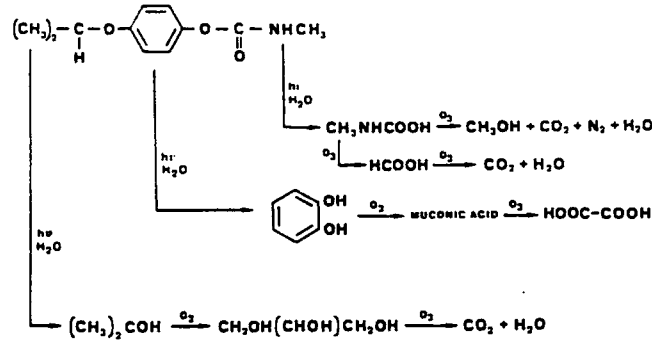
Fenmedifam

5 dakika süre sonunda, 12 mg/L pestisit konsantrasyonunda ve 2.65 mg/L ozon dozunda yapılan oksidasyon çalışmalarında % 80 fenmedifam giderildiği görülmüştür. Tam giderim ise 1 mg fenmedifam için 5 mg ozon kullanılması durumunda gerçekleşmiştir. Fenmedifam'ın giderilmesinden sonra çözeltinin ozon kullanması reaksiyon ürünlerinin de okside olmakta olduğunu göstermektedir. Reaksiyon ürünleri tanımlanamamıştır (Reynolds ve diğ., 1989).

Propoksur

Prengle ve Mauk (1978), 15 dakikalık ozonlama sonucunda propoksur'un % 99'unu gidermişlerdir. Bu reaksiyon sonrasında daha az hızlı bir toplam organik karbon giderimi ve pH'da bir azalma söz konusu olmuştur. Reaksiyon ürünleri belirlenememesine rağmen Prengle ve Mauk (1978) çeşitli reaksiyon mekanizmaları

önermişlerdir (Şekil 2.11). Şekle göre ilk reaksiyonlar ozon+UV radyasyonu ile gerçekleşmiştir. Ancak UV'nin olmadığı durumlarda da propoksur'un hızlı bir giderimi gerçekleşmektedir.



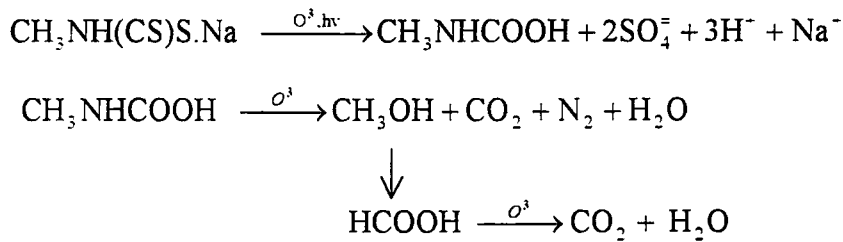
Şekil 2.11. Propoksurun ozon oksidasyonu mekanizması (Prengle ve Mauk, 1978)

EPTC

EPTC'nin ozonla oksidasyonunun derecesi ile ilgili ayrıntılar bilinmemekle beraber, di-n-propylamin ara ürün olarak belirlenmiştir. Alkali çözeltide ve 1:8 pestisit, ozon oranında, % 85 civarında aminin karbon dioksit'e dönüştüğü gözlenmiştir. Bu şartlar altında uçucu karboksilik asit ve nitrothions reaksiyon ürünleri olarak belirlenmiştir (Reynolds ve diğ., 1989).

SMDC [Sodium Metilditocarbamate]

Mauk ve diğ. (1976) 30-60 dakikalık bir temas sonucunda SMDC'nin tamamen giderildiğini belirtmiştir. pH'ın azalması ve reaksiyonun 15. dakikasında sülfat oluşması, reaksiyonun ilk aşamalarında sülfürün okside olduğunu göstermektedir. Ozonlamanın devam etmesiyle toplam organik karbon miktarında bir azalma (3 saat sonunda % 31-48 arasında) görülmesi, ara ürünlerin de okside olduğunu göstermiştir. Tahmin edilen reaksiyon mekanizması ise şu şekilde olmuştur.



Terbukarb

Koga ve diğ., (1992) tarafından yapılan bir çalışmada 265 ng/L terbukarb içeren nehir suyu 1, 2.5 ve 5 mg/L ozon dozlarında okside edilmiş ve % 37 ile % 100 arasında değişen giderme verimlerine ulaşılmıştır. Ozon + H₂O₂ oksidasyon sistemi için oksidasyon veriminde herhangi bir değişiklik görülmemiştir.

Zinep

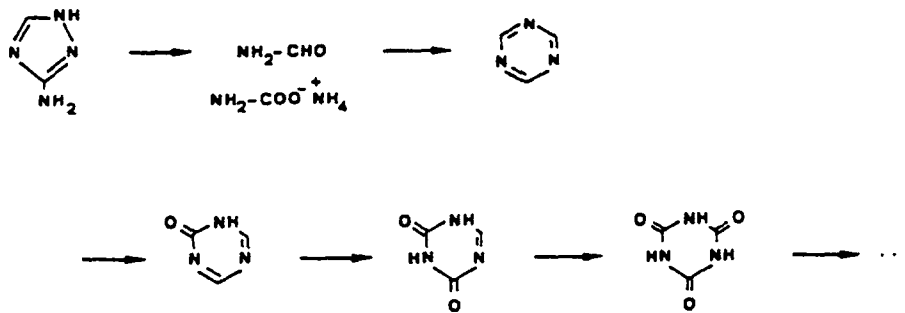
1 mg zinep başına 1-2 mg ozon kullanılması durumunda zinepin tamamen okside olduğu belirtilmiştir. Etylen thiourea, reaksiyon ürünü olarak belirlenmiştir. Artan ozon dozlarında tam mineralizasyon görülmüştür. Son ürün olarak sülfat oluşmuştur (Reynolds ve diğ., 1989)

2.3.6 Triazinler grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları

Triazinlerin moleküler ozonla oksidasyonunun sırasıyla, simazin (11.9 M⁻¹s⁻¹) > terbutilazin (8.9 M⁻¹s⁻¹) > atrazin (7.9 M⁻¹s⁻¹) şeklinde gerçekleştiği ileri sürülmektedir. pH=1'de muhtemelen triazinlerin protonasyonuna bağlı olarak hiçbir reaksiyon görülmemiştir (Brambilla ve diğ., 1995; Legube ve diğ., 1987; Prados ve diğ., 1995a).

Amitrol

Amitrolün ozona karşı son derece reaktif olduğu ve 16 mg/L konsantrasyonundaki amitrolün, 24 mg/L ozon dozunda tamamen okside olduğu bildirilmiştir (Legube ve diğ., 1987). Reaksiyon ürünleri olarak, formamid ve karbamik asit, 1,3,5-triazin ve okside olmuş triazinler gibi formamid türevleri tanımlanmıştır. Tahmini oksidasyon mekaniği Şekil 2.12'de verilmiştir.

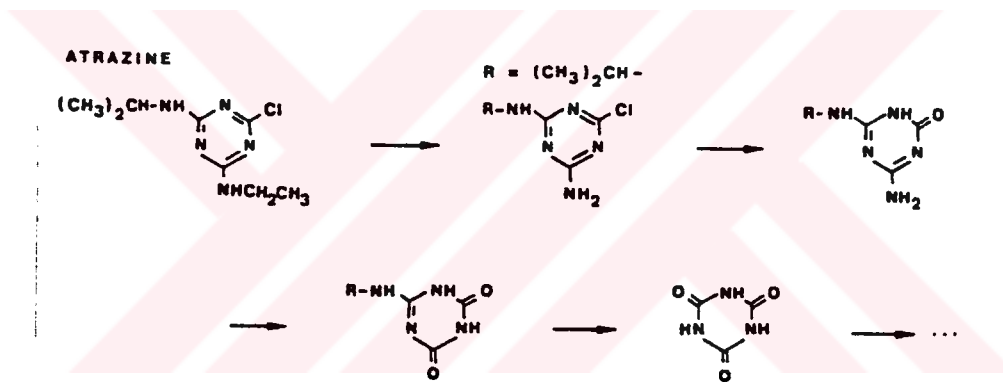


Şekil 2.12. Amitrolün ozonlanması

Atrazin

6 zincirli olan atrazinin, 5 zincirli amitrole göre ozona karşı önemli derecede düşük hızlı reaksiyon verdiği görülmüştür. Bununla beraber 20 mg/L konsantrasyonunda ki atrazinin 24 mg/L dozundaki ozonla 1-2 saat reaksiyonu sonucunda tamamen giderildiği belirtilmektedir (Legube ve diğ., 1987).

Reaksiyon ürünlerinden yola çıkılarak, ozonun amino gruplarından birinin üzerindeki N atomlarını etkilediği, daha sonra tahminen C=N çift bağını parçalayarak Şekil 2.13’de verilen ara ürünleri oluşturduğu iddia edilmiştir. Bazı araştırmacılar tarafından ise atrazin ve ozon arasında, yüksek derece saf su ortamında, önemli derecede bir reaksiyon olduğu ancak içme suyunda herhangi bir reaksiyon görülmediği ifade edilmiştir. Bu olay, ozonun içme suyunda bulunan organik ve/veya humik maddelerle reaksiyona girerek pestisitlerin oksidasyonunu engellenmesi şeklinde açıklanmıştır (Reynolds ve diğ., 1989).



Şekil 2.13. Atrazinin ozonla oksidasyon mekaniği (Legube ve diğ., 1987)

87.6 ng/L atrazin içeren nehir suyu, 1, 2.5 ve 5 mg/L dozlarında ozonla okside edilmiş ve sırasıyla % 7, % 40 ve % 85 'lik giderme verimlerine ulaşmıştır. Ozon + H₂O₂ sistemi için ise 1, 2.5 ve 5 mg/L ozon dozları ve (O₃ × 0.5) hidrojen peroksit konsantrasyonlarında sırasıyla % 51, % 82 ve % 100 giderim verimi sağlanmıştır (Koga ve diğ., 1992).

Siyazanazin

Montiel ve Welte (1992), siyanazin ve terbutilazinin içme suyu arıtma tesisindeki yumaklaştırma ve çöktürme metotları ile giderilmesini incelemiş ancak herhangi bir giderim bulamamıştır. Siyanazin düşük hızlı kum filtresi ile tamamen giderilmiştir.

Ozonlama, siyanazin gideriminde etkili olmamış ancak terbutilazinin % 40'nın oksitlenmesine sebep olmuştur.

Terbutilazin

Terbutilazinin içme suyu arıtma tesisindeki yumaklaştırma ve çöktürme metotları ile giderilmesini incelenmiş ancak siyanazinde olduğu gibi herhangi bir giderim sağlanmamıştır. Ozonlama ise terbutilazinin % 40'nın oksitlenmesine sebep olmuştur (Montiel ve Welte, 1992).

Simazin

410 ng/L simazin içeren nehir suyunun 1, 2.5 ve 5 mg/L ozon dozlarında oksidasyonunda sırasıyla % 5, % 53 ve % 85 'lik giderme verimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca Ozon + H₂O₂ oksidasyonunda, 1, 2.5 ve 5 mg/L ozon dozları ile (O₃ × 0.5) H₂O₂ konsantrasyonlarında sırasıyla % 54, % 82 ve % 100 oranında giderim sağlanmıştır (Koga ve diğ., 1992)

2.3.7 Üre bileşikleri grubu pestisitlerin ozonla oksidasyonları

N-aryl-N', N'-dimethyl ureas grubuna ait olan fenuron, diuron ve flometuron'un ozonla olan reaksiyonlarının ortamın pH' ına önemli ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. pH'ın artmasıyla ozona karşı olan ilginin arttığı belirtilmiştir. Asidik ve nötral şartlarda, yüksek ozon dozlarında bile % 18-25 oksidasyon gerçekleşirken, pH'ın 9-12 olduğu durumlarda, tam oksidasyonun 20 dakikalık temas süresi içinde gerçekleştiği kaydedilmiştir.

Bazı araştırmacılar ise ozon ve içme suyunda çözünmüş monuron arasında herhangi bir reaksiyonun olmadığını, buna karşılık yüksek saflıkta çözünmüş olan monuron için yüksek oranda oksidasyon gerçekleştiğini bildirmiştir. Bunun sebebinin içme suyunda bulunan organik maddelerin, monuronun oksitlenmesini engellemesi olduğu ileri sürülmüştür (Reynolds ve diğ., 1989).

2.3.8 Fenolik bileşikler grubu pestisitlerin ozonla reaksiyonları

Fenolik pestisitlerin ozonlama sonucunda tamamen giderilebildiği görülmüştür. Genel olarak reaksiyon ürünü olarak sadece nitrate ve klorür gibi inorganik anyonlar

tanımlanabilmiştir. Dinobuton ve dinokap için ise dinitrophenol ve alcohol reaksiyon ürünü olarak bulunmuştur.

PCP (Pentachlorophenol)

15 dakika temas süresi sonunda 70 mg/L konsantrasyonundaki PCP'nin tamamen okside olduğu görülmüştür (Mauk ve diğ., 1976). Bunu takiben pH'da büyük bir düşüş ve klorür iyonunda büyük bir artış gözlenmiştir. Toplam organik karbon miktarında da görülen önemli bir azalma, ara ürünlerin de okside olduğunu göstermiştir (Tablo 2.2). Klorür dışında diğer ürünler belirlenememiştir.

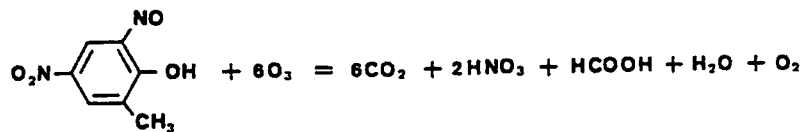
Dinitrofenoller

10 dakikalık ozonlama sonucunda nitrafen konsantrasyonunun tamamen okside olduğunu belirtilmiştir. 10 mg/L konsantrasyonundaki pestisit mg'ı başına 2.6-3.0 mg ozon kullanıldığı görülmüştür (Reynolds, ve diğ., 1989).

Tablo 2.2. PCP konsantrasyonundaki düşüş ve ozonlama boyunca diğer ilgili parametrelerdeki değişim

Süre (dk.)	TOK (mg/L)	O ₃ (mg/L)	pH	Sıcaklık (°C)	PCP (mg/L)	Klorür (mg/L)
0	31.7	0	10.15	31.0	71	3
15	18.7	9.0	3.70	31.3	<0.5	30
240	11.0	9.0	3.35	35.0	-	43

Vakulenko ve diğ. (1985) ise, nitrafenin bir parçası olan 2,4-dinitro-6-methyl phenol'ün (DNMP) ozona karşı olan reaksiyonunu incelemiştir. DNMP miktarı başına 1 mg O₃ kullanılması durumunda 20-99 mg/L konsantrasyonlarındaki pestisit tamamen okside olduğunu bildirmiştir. Yamamoto ve diğ., (1979), oksidasyon ürünü olarak formik asidin oluştuğunu bildirmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. DNMP'nin ozonla olan reaksiyon mekanizması

Nötr ortamda, 10-20 mg/L dozundaki ozonla, 1-2 mg/L konsantrasyonlarındaki dinobuton ve dinokap arasında önemli bir reaksiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir (Vakulenko ve diğ., 1985). Reaksiyon hızının pH'a önemli derecede bağlı olduğu, asidik şartlarda çok düşük, alkali şartlarda ise nispeten daha hızlı reaksiyonların meydana geldiği bildirilmiştir. Pestisit ana yapısının bozulmasından sonra bile ozon kullanımı (pestisit molü başına 10-12 mol) gözlenmiştir.

Reaksiyon esnasında geçici olarak klasik alkol kokusunun varlığı belirlenmiş ve bunun aromatik halkanın alkil bileşenlerinin oksidasyonu sonucu oluşan alkolik ara ürünler olduğu kanaatine varılmıştır.

2.4 Pestisit Oksidasyon Yöntemleri Literatür Sonuçları

Pestisitlerin ozonla oksidasyonlarında genel olarak başarılı sonuçların alındığı görülmektedir. Ozonla beraber diğer ilave oksidasyon sistemlerinin kullanılması bu verimi daha da arttırmaktadır. Genel olarak ozonun oksidasyon verimini arttıran faktörlerden ozon dozunun ve pH'ın artırılması da oksidasyon verimini arttırmaktadır. Ancak hangi oksidasyon sistemi kullanılırsa kullanılsın, deneysel şartlara ait parametrelerin ve reaktör dizaynının belirleyici faktörler olduğu görülmüştür. Bu faktörlerden UV kaynağı veya ozon jeneratörünün özellikleri, arıtılacak su hacmi, başlangıçtaki pestisit konsantrasyonu ile analitik işlemler ve malzemeler özellikle etkili olmaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunda bu parametrelerden sadece bir kısmı ile ilgili bilgiler verildiği için kullanılan teknolojilerin verimlerinin birbirlerine göre kıyaslanması zor olmaktadır. Bu bakımdan farklı kimyasal oksidasyon sistemlerinin aynı deneysel yaklaşımların kullanılarak birbiriyle kıyaslanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Diğer taraftan kinetik çalışmalarla ilgili toplu bilgilere nadir olarak rastlanmaktadır. Genel bir kural olarak bir pestisit grubuna ait temsil edici bir tür seçilerek metot performansları denenmektedir. Aynı gruba ait çok sayıda türün sistematik olarak denenmesi yaklaşımı pek kullanılmamaktadır. Özellikle türlerin ve/veya grupların karışık olarak bulunmasının performansı nasıl etkileyeceği ile ilgili çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır.

Oksidasyon prosesinin etkinliğini etkileyen diğ er bir faktörde, kullanılan suyun kimyasal yapısı ile ilgilidir. Bilindiğı gibi karbonat iyonları ve     n     organik madde, hidroksil radikallerini s    r  c  etki yapmakta, böylece oksidasyon hızını azaltmaktadır. Yapılan çalışmalarda genellikle distile su ve saf bileşikler kullanılmaktadır. Arazi şartlarında ise pestisit formülasyonları katkı maddeleri ile birlikte daha farklı kimyasal özellikte ve miktarda bulunduğundan, bu çalışmalardan elde edilen sonuçların ham su ve arazi şartlarında ne ölçüde kullanılabileceğinin ortaya konması gerekmektedir.



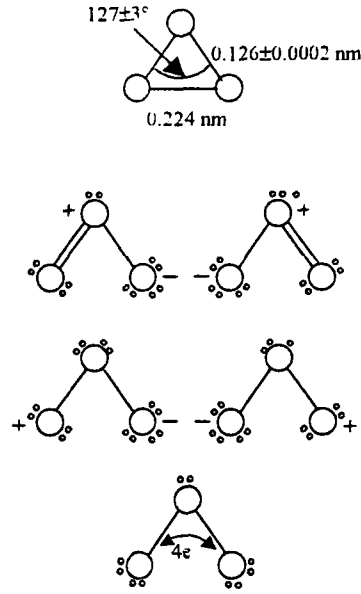
3. OZON OKSİDASYONU

3.1 Ozonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Ozon, oksijenin bir allotropu olup genellikle oksijen veya hava ile karışık halde bulunur. Normal sıcaklıkta mavi renge sahiptir. Ancak düşük konsantrasyonlarda ve belli bir tabaka kalınlığının altında rengi fark edilemez. Sıvı ozonun ışık geçirgenliği düşüktür ve mavimsi-siyah bir renge sahiptir, kristalleri ise mor mavi renktedir. Fosfor ve kükürt dioksiti hatırlatan kendine has ve keskin bir kokusu vardır ve bu kokusundan dolayı ismini, Grek dilinde kokan anlamına gelen *ozein* kelimesinden almıştır. Koku alma duyusu ozona karşı son derece hassastır ve $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ /m³ (0.01—0.05 ppm, hacimsel) konsantrasyonundaki ozonu hissedebilir. Ozonun atmosferdeki 0. 1 ppm'in üzerindeki konsantrasyonu insan sağlığına zararlıdır.

Elektron difraksiyon ölçümleri, gaz halindeki ozonun en yaygın formundaki üç oksijen atomunun, tepe açısı $127 \pm 3^\circ$ olan bir ikizkenar üçgen oluşturduğunu göstermiştir. İkizkenarlar 0.126 ± 0.0002 nm ve diğer kenar da 0.224 nm uzunluğundadır (Şekil 3.1). Tabandaki her iki oksijen atomu arasında herhangi bir bağ yoktur (Horvath ve diğ., 1985).

Kararsız bir gaz olan ozon, oksijen molekülünün oksijen atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu meydana gelir. Oksijen molekülünü ayırmak için gerekli enerji kaynağı yapay olarak üretilebildiği gibi tabii olaylarla da oluşur. Ozon, elektrolizle, fotokimyasal ve, radyokimyasal reaksiyonlarla veya oksijenin bulunduğu gaz ortamına elektrik deşarj edilmesiyle elde edilebilir. Ultraviyole ışık, güneş ışığı ve şimşek çakması tabii olarak ozon oluşumuna yol açabilecek kaynaklardır. Tabii olarak 1 atmosfer basınç ve 273 °K sıcaklıkta ozon oluşumunun entalpileri;



Şekil 3.1 Ozonun geometrisi ve bağları (Horvath ve diğ., 1985; Sevimli, 2000)



olarak verilmektedir. Eğer sıcaklık artırılırsa oluşumun entalpisi de artar, örnek olarak 373 °K sıcaklıkta;



olmaktadır. Oluşumun entalpisi patlama enerjisi ile tanımlanır (Horvath ve diğ., 1985). Ozonun bazı mekanik ve termodinamik özellikleri Tablo 3.1 'de verilmiştir.

Sıvı veya gaz ortamında bulunan ozon oksijene dönüşme eğilimindedir. Isının artışı bozunma ivmesini artırır. Sıcaklık 270 °C civarına çıkarıldığında bu dönüşüm bir anda olur. Nem, gümüş, platin, mangan dioksit, sodyum hidroksit, sodyum bikarbonat, brom, klor, azot pentaoksit vb maddeler dekompozisyon olayında katalizör etkisi yaparlar. Ozon ayrıca fotokimyasal reaksiyonlarla da dekompoze olur.

Tablo 3.1 Saf ozonun özellikleri (EPA, 1986)

Moleküler Ağırlık, g	48.0
Erime Noktası, °C	-192.5±0.4
Kaynama Noktası, °C	-111.9±0.3
Kritik Sıcaklık, °C	-12.1
Kritik Basınç, atm	54.6
Kritik Hacim, cm ³ /mol	111

Sıvı ozonun yoğunluğu ve buhar basıncı

<u>Sıcaklık, °C</u>	<u>Yoğunluk, g/cm³</u>	<u>Buhar Basıncı, Torr</u>
-183	1.574	0.11
-180	1.566	0.21
-170	1.535	1.41
-160	1.504	6.73
-150	1.473	24.8
-140	1.442	74.2
-130	1.410	190.0
-120	1.378	427.0
-110	1.347	865.0
-100	1.316	1065.0

Katı ozonun yoğunluğu, g/cm ³ (77.4 °K)	1.728
Sıvı ozonun viskozitesi, cP (77.6 °K)	4.17
Sıvı ozonun viskozitesi, cP (90.2 °K)	1.56
Yüzey Gerilimi, dyn.cm (77.2 °K)	43.80
Yüzey Gerilimi, dyn.cm (90.2 °K)	38.40
Paraklor, (90.2 °K)	75.7
Dielektrik sabiti, sıvı, (90.2 °K)	4.7
Dipole Momenti, debye	0.55
Buharlaştırma Isısı, kcal/mol, (-111.9 °C'de)	3410
Buharlaştırma Isısı, kcal/mol, (-183 °C'de)	3650

Oluşumun Isı ve Serbest Enerjisi

	<u>ΔH_f, kcal/mol</u>	<u>ΔG_f, kcal/mol</u>
Gaz, (298.15 °K)	34.15	38.89
Sıvı, (90.15 °K)	30.00	
Hipotetik Gaz, (0 °K)	34.74	

Ozonunyoğunluğu oksijenin 1.5 katı ve suda çözünürlüğü bazı şartlara bağlı olarak 10 kat daha fazladır (Evans, 1972).

Ozonun kimyasal reaksiyonları moleküler yapısıyla yakından ilgilidir. Ozonun oksijen atomlarından birisi kolayca ayrılabilir ve ayrılan oksijen atomu kararlı halde değildir, yani başka bir oksijen atomu ile birleşme eğilimindedir. Bu durum ozonu pratik olarak güçlü bir oksitleyici yapar. Hemen hemen bütün organik maddelerle

reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de muhafaza eder. Ozonun sularda oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır (Ertaş ve Talınlı, 1998; Horvath ve diğ., 1985; Sevimli, 2000; Tünay, 1996; Tünay ve diğ., 1996; Yurteri ve Gürol, 1987; Yurteri ve Gürol, 1989).

Tablo 3.2’de ozon ve diğer oksidantların redoks potansiyelleri verilmiştir. Buna göre ozon, gaz halindeki floridan (F_2) ve serbest hidroksil radikalinden ($\text{OH}^\bullet$) sonra en güçlü oksidanttır (Horvath ve diğ., 1985; Tünay, 1996). Örnek olarak, iki değerlikli demiri üç değerlikli demire, mangan dioksiti mangan veya permanganata, kromu kromat veya dikromata, sülfiti sülfata ve nitriti nitrata dönüştürür, $-\text{SH}$, $=\text{S}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{OH}$ (fenoller) ve $-\text{CHO}$ gibi gruplar da ozon tarafından kolay bir biçimde oksitlenebilir (Langlais ve diğ., 1991). Ozon organik maddelerde karbon bağlarını kolayca parçalar hatta aromatik halkayı kırar. Bazı organik maddeleri ise kısmen oksitleyebilir ve oksitlenen ara ürünler ozonla daha fazla okside olamazlar.

Tablo 3.2 Ozon ve diğer bazı oksidanlar ile oksidasyon potansiyelleri, (Sevimli, 2000)

Oksidantlar	Oksidasyon Potansiyeli Volt/NHE*
Flor (gaz halinde)	3.06
Serbest Hidroksil Radikali	2.80
Ozon	2.07
Hidrojen Peroksit	1.78
Hidroperoksil Radikal	1.70
Permanganat ($3 \leq \text{pH} \leq 11.5$)	1.69
Permanganat ($3 < \text{pH}$)	1.51
Hipoklorik Asit	1.49
Klor	1.36
Hipobromik Asit	1.33
Klor Dioksit	1.27
Oksijen (asit ortam)	1.23
Oksijen (bazik ortam)	0.40
Hipido Asit	0.99
Brom (sıvı)	1.07
İyot	0.54

*NHE: Hidrojen elektroduna göre

3.2 Ozonun Dekompozisyonu

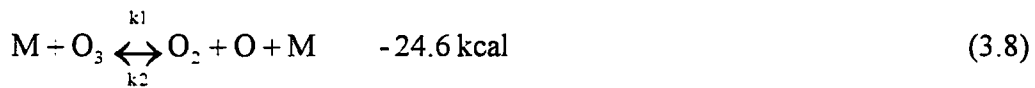
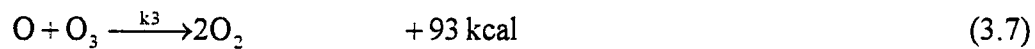
Çözünmüş ozonun stabilitesi. pH, ultraviyole ışık (UV) ve su ortamında bulunan OH radikali süpürücüleri (scavengers)'nden çok kolay etkilenmektedir (Ku ve diğ., 1996; Staehelin ve Hoigne, 1982). Ortamda aşırı miktarda radikal süpürücülerin varlığı durumunda dekompozisyon hız ifadesi aşağıdaki şekilde pseudo 1. derece kinetik eşitliği şeklinde yazılabilir.

$$-\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{pH} = k'[O_3] \quad (3.5.)$$

$$-\left(\ln \frac{[O_3]}{[O_3]_0}\right)_{pH} = k' t \quad (3.6)$$

k' : Verilen pH derecesi için pseudo 1. derece hız sabiti

Gaz halindeki ozon ise kalıcı olmayan ve yavaş bir şekilde oksijene dönüşen bir yapıdadır. Bu dönüşüm oda sıcaklığında ve düşük ozon gazı konsantrasyonunda yavaş bir şekilde seyrederken, sıcaklığın artmasıyla büyük bir ivme kazanarak hızlanır (Gürol ve Singer, 1992; Gürol ve Singer, 1993). Gaz halindeki ozonun sıcaklığa bağlı olarak bozunmasının reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



M, gaz fazda mevcut olan ozon dahil bütün maddeleri göstermektedir. Bu maddeler O_2 , N_2 , CO_2 veya ozon içinde mevcut olan diğer yabancı maddeler olabilir. Bu gazların her birisi ozonun aktivasyonu veya deaktivasyonunda farklı kinetik etkilere sahiptir. Ozonun oksijen içindeki seyreltilmiş çözeltisinde, ozonun çözünme hız denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{-d(O_3)}{dt} = \frac{2k_1.k_3(O_3)^2}{k_2(O_2)} \quad (3.9)$$

Eşitlikten görüleceği gibi daha fazla seyreltilmiş olan ozon daha yavaş olarak çözünecektir.

Axworthy ve Benson (1959), atmosferik oksijen içinde % 5 oranındaki ozonun oda sıcaklığında 2 ay sonra ancak % 4 seviyesine indiğini göstermişlerdir. Bununla beraber ozonun sudaki bozunmasının mekanizması ve kinetiği belirsizliğini korumaktadır. bazı araştırmacılar, ozonun sudaki bozunmasının alkaliliğin artmasına bağlı olarak hızla artması dolayısıyla ozonun bozunma reaksiyonunun ilk adımının aşağıdaki gibi olduğunu varsaymıştır.



Daha sonraki adımlar ise aşağıdaki gibidir.



Bu denklemlere göre ozonun bozunma oranının, ozon konsantrasyonuna bağlı olarak 3/2 oranında olduğu hesaplanmıştır. Bazı araştırmalarda ise bozunmanın ozon konsantrasyonuna bağlı olarak birinci derece kinetiğine uyduğu belirterek aşağıdaki mekanizma ileri sürülmüştür (Peleg, 1976).





Ozonun suda bozunmasıyla ilgili diğer kinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlar Tablo 3.3'de özetlenmiştir.

Tablo 3.3. Ozonun suda bozunmasının kinetiği ile ilgili çalışmalar (Peleg, 1976)

Literatür	pH	Sıcaklık (°C)	Ozona göre reaksiyon derecesi
Rotmunt & Burgstaller, 1913	2 → 4	0	2
Sennewald, 1933	5.3 → 8	0	2
Weiss, 1935	2 → 8	0	3/2
Adle ve Hill, 1950	1 → 2.8	0 → 27	1
Stumm, 1954	7.6 → 10.4	1.2 → 19.8	1
Kilpatrick ve diğ., 1956	0 → 6.8	25	3/2
Kilpatrick ve diğ., 1956	13	25	2
Rankas ve diğ., 1962	5.4 → 8.5	5 → 25	3/2
Heves ve Davidson, 1971	2 → 4	30 → 60	2
Heves ve Davidson, 1971	6	10 → 50	3/2 → 2
Heves ve Davidson, 1971	8	10 → 20	1
Czapski, 1968	10 → 13	25	1
Rogozhkin, 1970	9.6 → 11.9	25	1
Merkulova ve diğ., 1971	0.22 → 1.9	5 → 40	1 veya 2

3.3 Ozonun Suda Çözünürlüğü

Suda çözünmüş ozon miktarı, ozonla oksidasyonun performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ozon suda çözünürlüğü, Henry kanununa göre kısmi basınca bağlı olduğundan, teorik olarak 20 °C'de, 1 litrede 570 mg ozon çözdürmek mümkündür. Ancak ozon pratikte suda az çözünen bir maddedir. Ozonun su içerisindeki çözünürlüğünün, sıcaklık, pH, karıştırma ve ozon dozu gibi

parametrelerin değiştirilmesi ile artırılması mümkündür. Çözünürlüğün, ozon dozu ve karıştırma hızının artırılması ile arttığı, sıcaklık ve pH'ın artması ile azaldığı görülmüştür. Tablo 3.4'te farklı sıcaklık ve ozon dozlarında çözünen ozon miktarları verilmiştir (Sotelo ve diğ., 1989; EPA., 1986).

Tablo 3.4. Ozonun su içindeki çözünürlüğü

Su Sıcaklığı °C	Henry sabiti atm/mol	Ozon konsantrasyonu mg/L	ppm-hacim	Çözünen ozon mg/L
0	1.940	12.07	6.044	8.31
5	2.180	12.07	6.044	7.39
10	2.480	12.07	6.044	6.50
15	2.880	12.07	6.044	5.60
20	3.760	12.07	6.044	4.29
25	4.570	12.07	6.044	3.53
30	5.980	12.07	6.044	2.70
0	1.940	18.11	9.069	12.47
5	2.180	18.11	9.069	11.09
10	2.480	18.11	9.069	9.75
15	2.880	18.11	9.069	8.40
20	3.760	18.11	9.069	6.43
25	4.570	18.11	9.069	5.29
30	5.980	18.11	9.069	4.04
0	1.940	24.14	12.088	16.62
5	2.180	24.14	12.088	14.79
10	2.480	24.14	12.088	13.00
15	2.880	24.14	12.088	11.19
20	3.760	24.14	12.088	8.57
25	4.570	24.14	12.088	7.05
30	5.980	24.14	12.088	5.39
0	1.940	36.21	18.132	24.92
5	2.180	36.21	18.132	22.18
10	2.480	36.21	18.132	19.50
15	2.880	36.21	18.132	16.79
20	3.760	36.21	18.132	12.86
25	4.570	36.21	18.132	10.58
30	5.980	36.21	18.132	8.09

3.4 Ozonun Suyu Difüzyonu

Ozon taşınımı, sıvı faza oranla gaz fazda daha hızlı olduğundan, ozonun suya transfer hızı, sıvı faz tarafından belirlenmektedir. Gaz transfer hızı, genellikle gazın sudaki denge konsantrasyonu ile mevcut konsantrasyonu arasındaki farkla orantılı

olarak değişmektedir (Sevimli, 2000). Bu bağıntının ifadesi aşağıdaki şekilde formüle edilebilir.

$$r = K_g A_G (C_s - C) = \frac{V dC}{dt} \quad (3.19)$$

r: Birim alan başına kütle transfer hızı

K_g : Gaz için difüzyon sabiti

A_G : Gaz difüzyonunun meydana geldiği alan

C_s : Gazın sıvı içerisindeki doymunluk konsantrasyonu

C: Gazın sıvıdaki konsantrasyonu

V: Transferin gerçekleştiği reaktör hacmi

Yukarıdaki denklem konsantrasyondaki değişime bağlı olarak yazılırsa

$$N_{O_3} = K_g \frac{dC}{dt} = K_g \frac{A_G}{V} (C_s - C) \quad (3.20)$$

Denklemdaki $K_g(A_G/V)$ terimi yerine, mevcut şartlara bağlı olan bir orantılılık faktörü ($k_L a$) kullanılmaktadır. Buna göre yukarıdaki denklem yeniden yazılırsa;

$$N_{O_3} = k_L a (C_s - C) \quad (3.21)$$

N_{O_3} : Ozon absorpsiyon hızı, $M \text{ sn}^{-1}$

$k_L a$: kütle transfer katsayısı, s^{-1}

Denklem (3.21) integre edilirse;

$$\frac{C_s - C_t}{C_s - C_0} = e^{-(k_L a)t} \quad (3.22)$$

elde edilir. Bu denklem ozon için yazılırsa;

$$\frac{[O_3^*] - [O_3]}{[O_3^*]} = e^{-(k_L a)t} \quad (3.23)$$

Ozonun suya difüzyonunda diğer gazlarda olduğu gibi sıcaklığın da etkisi söz konusu olmakta ve sıcaklığın artması ile birlikte difüzyon katsayısıda artmaktadır. Farklı sıcaklıklarda ozon için hesaplanmış difüzyon katsayıları Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5. Ozonun sıcaklığa bağlı olarak hesaplanmış difüzyon katsayıları (Matrozov ve diğ., 1976)

Sıcaklık	Ozonun difüzyon katsayısı, $m^2 \cdot sec^{-1}$
18.5 °C	1.19×10^{-9}
20.5 °C	1.26×10^{-9}
25.2 °C	1.47×10^{-9}
30.4 °C	1.64×10^{-9}

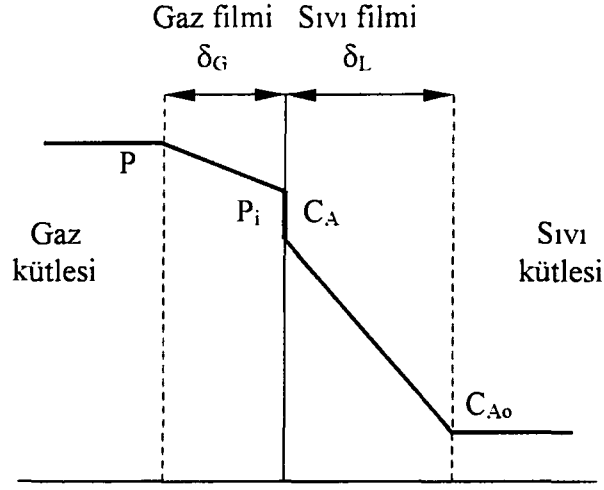
3.4.1 Çift Film Teorisi

Çift film teorisi, gazların sıvı içerisindeki absorpsiyonunu açıklamak için yaygın olarak kullanılan basit bir teoridir. Bu teoride, gazla bitişik halde olan sıvı yüzeyinde, δ_L kalınlığında durağan bir film tabakasının olduğunu ve bu tabakanın altındaki sıvının kompozisyonunun değişmediği kabul edilmektedir. Çözünmüş haldeki gaz sadece moleküler difüzyon yoluyla yayılmaktadır. Film tabakasındaki gaz konsantrasyonu, ara yüzeydeki C_A^* konsantrasyonundan film tabakasının iç yüzeyinde yani sıvı kütlelerinde (liquid bulk) C_{Ao} konsantrasyonuna düşer (Şekil 3.2). Çift film teorisine göre, gaz fazda kütle transferine karşı herhangi bir rezistans yoktur ve absorpsiyona karşı rezistans gaz-sıvı arakesit yüzeyinde gerçekleşmektedir. Hızlı bir kinetik rejime sahip olan reaksiyonlar için reaksiyonun tamamı gaz-sıvı arakesit yüzeyinde meydana gelir ve sıvı fazda çözünmüş ozona genellikle rastlanmaz. Yavaş kinetik rejime sahip reaksiyonlarda ise reaksiyonun çoğu sıvı fazda ve çözünmüş ozon ile meydana gelir. (Beltran ve diğ., 1998; Evans, 1972; Charpentier, 1981; Sevimli, 2000; Sotelo ve diğ., 1989).

Bu modele birim alan başına ortalama gaz transfer hızı;

$$r = (D_A / \delta_L) (C_A^* - C_{Ao}) \quad (3.24)$$

olarak bulunabilir.



Şekil 3.2 Film teorisine göre kütle transferi

$$k_L = D_A / \delta_L \quad (3.25)$$

Burada

r : Birim alan başına ortalama gaz transfer hızı

D_A : Sıvı içerisinde çözünmüş gazın difüzyon katsayısı

δ_L : Sıvı film tabakasının kalınlığı

k_L : Sıvı faz kütle transfer katsayısı

C_A^* : Ara yüzeydeki gaz konsantrasyonu

C_{Ao} : Sıvı kütleindeki gaz konsantrasyonu

dur. Absorpsiyon hızı ise aşağıdaki şekilde bulunabilir:

$$N_{O_3} = r \cdot a = k_{Ga} (p - p_i) = k_{La} (C_A^* - C_{Ao}) \quad (3.26)$$

N_{O_3} : Gaz (ozon) absorpsiyon hızı

a : Sıvı ile gaz arasındaki ara kesit yüzey alanı

k_{Ga} : Gaz fazı kütle transfer katsayısı

k_{La} : Sıvı faz toplam kütle transfer katsayısı

p: Gaz fazdaki çözünmüş gazın kısmi basıncı

p_i : Ara yüzeydeki çözünmüş gazın kısmi basıncı

Bu model çok gerçekçi olmasa bile çok basit bir modeldir. Özellikle kimyasal reaksiyonun bulunduğu reaksiyonlar için bu modelle yapılan tahminlerin, çok daha karmaşık yapıları modellerle yapılan tahminlerle uygunluk gösterdiği görülmüştür.

3.4.2 Hatta sayısı

Hatta sayısı (Ha), film teorisine göre reaksiyonların kinetik rejimi hakkında bilgi veren boyutsuz bir sayıdır. Ha², film tabakası üzerindeki kimyasal reaksiyonun maksimum dönüşüm hızı ile film tabakası içerisinde difüzyon yoluyla meydana gelen maksimum fiziksel absorpsiyon hızı arasındaki oranı ifade eder (Benitez ve diğ., 1991; Benitez ve diğ., 1995). Birinci dereceden geri dönüşü olmayan bir reaksiyon için;

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{O_3} k C_B}}{k_L} \quad (3.27)$$

D_{O₃} : Ozon için difüzyon katsayısı, m².sn⁻¹

k : Reaksiyon hız sabiti, s⁻¹

C_B : Reaksiyona giren B maddesinin (endosülfan) konsantrasyonu, M

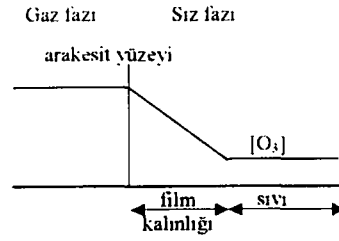
k_L : sıvı faz kütle transfer katsayısı, m.sn⁻¹

Film teorisine göre, 0.3'ten düşük Ha değerleri reaksiyonun sıvı kütlesi içinde gerçekleştiğini (yavaş kinetik rejim), 0.3-3 arasındaki değerler reaksiyonun difüzyon filmi ile sıvı kütlesi arasında geçtiğinin (orta derecede hızlı rejim), 3'ten büyük değerler de reaksiyonun tamamen sıvı film tabakasında geçtiğini (hızlı kinetik rejim) göstermektedir (Şekil 3.3).

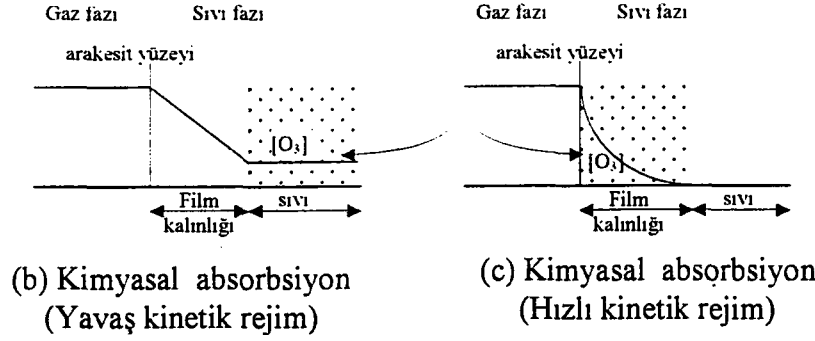
Hatta sayısının 0.3'ten küçük olduğu durumlar için ozon absorpsiyon hızı ;

$$N = k_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}) \quad (3.28)$$

şekline dönüşür.



(a) Fiziksel absorpsiyon



(b) Kimyasal absorpsiyon
(Yavaş kinetik rejim)

(c) Kimyasal absorpsiyon
(Hızlı kinetik rejim)

Şekil 3.3. Ozonun absorpsiyon esnasındaki konsantrasyon profili (Sotelo ve diğ., 1989)

$C_{O_3}^*$: Suda çözünabilen ozon konsantrasyonu

C_{G3} : Suda çözünmüş ozon konsantrasyonu

Bu durumda ozon absorpsiyon hızı, suda çözünen ozonun birikme hızı ve kimyasal reaksiyonla beraber ifade edilebilir.

$$N = r + \frac{dC_{O_3}}{dt} \quad (3.29)$$

Eğer $Ha \geq 3$ ise, reaksiyon hızlıdır ve ozon absorpsiyon hızı;

$$N = k_L A [O_3^*] E \quad (3.30)$$

olur.

E : maksimum fiziksel absorpsiyonu arttıran kimyasal reaksiyon faktörü

E faktörü, kimyasal reaksiyonlarla oluşan absorpsiyon hızının maksimum fiziksel absorpsiyona bölünmesiyle elde edilir.

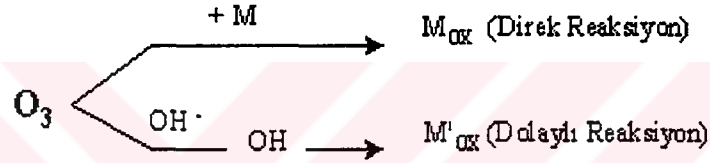
3.5 Ozonun Reaksiyonları

Ozon elektrokimyasal oksidasyon potansiyeli çok yüksek olan (2.07) kuvvetli bir oksidanttır ve çözünmüş organik madde ile 2 türlü reaksiyonu vardır.

- Düşük pH derecelerinde gerçekleşen yüksek oranda seçicilik gösteren moleküler ozonla gerçekleşen reaksiyonlar
- Ozonun bozunmasıyla ortaya çıkan ve seçicilik özelliği olmayan serbest radikallerle gerçekleşen reaksiyonlar

Bu tip reaksiyonlarda pH ayarlamaları ile ilave serbest radikaller üretilmekte veya Ozon diğer oksidantlar (H_2O_2 gibi) veya yüksek basınçlı civalı lambalarla ile beraber kullanılabilir.

Bu 2 reaksiyon tipi Şekil 3.4'te verilmiştir.



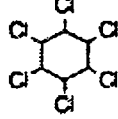
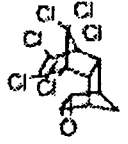
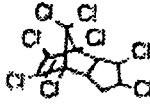
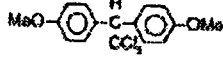
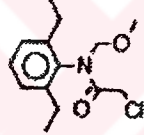
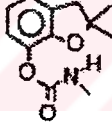
Şekil 3.4. Ozonun sulu çözeltilerdeki reaksiyonları

Direk reaksiyonlarda, ozonun molekülü genel olarak daha seçici davranmakta ve moleküler ozonun oksidasyon gücü daha düşük olmaktadır. Buna karşın OH radikali ile gerçekleşen indirek reaksiyonlarda, reaksiyon hızı çok yüksek, seçicilik ise çok düşük seviyede olmaktadır (Hoigne ve Bader, 1983a, Hoigne ve Bader, 1985). Tablo 3.6'da bazı pestisitlerin moleküler ozon ve $OH^\bullet$ radikali ile olan direk ve indirek reaksiyonları karşılaştırılmıştır.

Ozonun direk reaksiyonları 3 farklı etki mekanizması şeklinde ortaya çıkmaktadır.

1. *Halka eklenmesi (Creigee mekanizması)* : Ozon molekülü, dipolar yapısından dolayı organik maddenin doymamış bağları üzerine birincil ozonür oluşumu (I) yoluyla 1-3 dipolar halka eklenmesine neden olabilmektedir. Su gibi protonik çözücüler içerisinde, bu birincil ozonür karbonlu bileşiklere (aldehit ve ketonlar) ve zwitterion'a dönüşür (II). Oluşan bu madde, kısa bir süre içinde hidroxy-

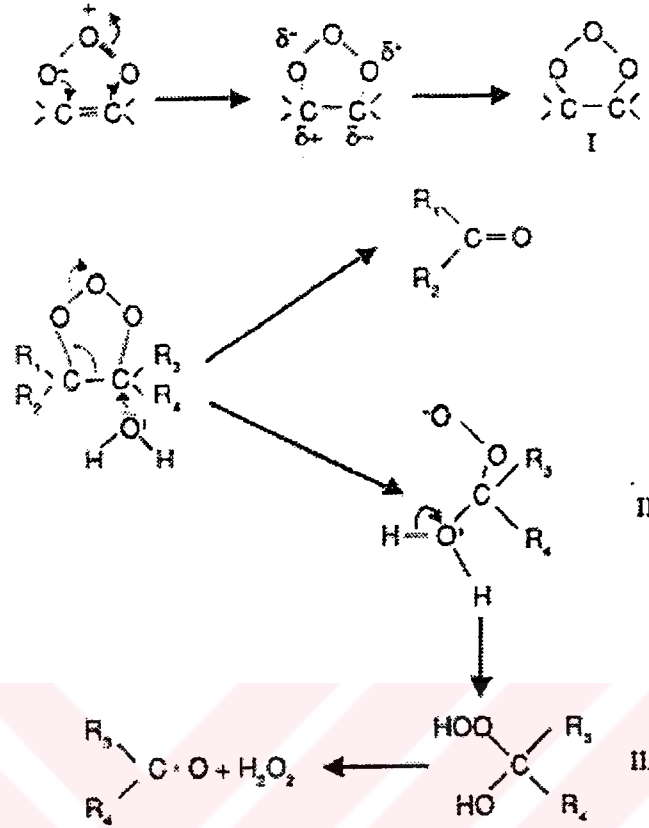
Tablo 3.6. Bazı pestisitler için moleküler O₃ ve OH radikali ile gerçekleşen reaksiyon hız sabitlerinin karşılaştırılması (Yao and Haag, 1991; Haag and Yao, 1992)

Bileşiğin ismi	Organik yapısı	Ölçülen k _{O₃} (M ⁻¹ s ⁻¹)	Ölçülen k _{OH•} (M ⁻¹ s ⁻¹)	T (°C)
Lindane		< 0.04	(5.8±1.9) X 10 ⁸	23 ±2
Toxaphene		< 1.3	(1.2.-8.1) X 10 ⁸	21
Endrin		< 0.2	(9.2±0.4) X 10 ⁸	23±3
Chlordane		< 0.04 - > 300	(6-170) X 10 ⁸	19±2
Methoxychlor		270±80	2 X 10 ¹⁰	24±1
Alachlor		3.8±4	7 X 10 ⁹	21
Carbofuran		620±60	7 X 10 ⁹	21
Aldicarb		(4.4±0.1) X 10 ⁴ (4.3±0.1) X 10 ⁵	(8.1±1.1) X 10 ⁹	0.08

hydroperoxide formuna yol açarak (III) karbonlu bileşiklerin ve hidroperoxidin oluşmasına sebep olur.

2. Elektrofilik reaksiyon : Elektrofilik reaksiyonlar güçlü elektron yoğunluğuna sahip moleküller ve özellikle bazı aromatik bileşikler için geçerlidir. OH, NH₂ ve benzer bileşikler gibi elektron veren gruplara sahip aromatikler ortho ve para durumundaki karbonların üzerinde yüksek elektronik yoğunluğa sahiptirler ve bu durumda ozona karşı bir hayli reaktiftirler. Buna karşılık -COOH ve -NO₂ gibi

elektron çeken gruplara sahip olan aromatikler zayıf bir şekilde ozonla reaksiyonlara girmektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Ozonun reaksiyon mekanizmaları (Langlais ve diğ., 1991)

3. Nükleofilik reaksiyonlar : Bu tip reaksiyonlar lokal olarak elektron azlığı gösteren moleküler taraflarda ve daha sık olarak elektron çeken gruplar taşıyan karbonlular üzerinde bulunmaktadır.

3.5.1 Ozonun inorganik maddelerle reaksiyonları

Ozonun su içinde bulunan inorganiklerle olan reaksiyonları genel olarak ozona ve okside olan maddeye göre 1. derece kinetiğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Bu durumda ozonun bozunma denklemi aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{O_3} [O_3][M] \quad (3.31)$$

M: Çözünen (okside olan) madde

Burada hız sabiti olan k_{O_3} pH'a göre değişmektedir.

Ozon pratik olarak demir, mangan, nitrit, amonyak, sülfür ve siyanür oksidasyonunda kullanılmaktadır. 2 değerlikli demir ozonla aşağıdaki reaksiyonu vermektedir.



Bu reaksiyona göre 1 mg Fe^{2+} 'nin oksidasyonu için 0.43 mg O_3 tüketilmektedir.

Mangan oksidasyonu da benzer şekilde gerçekleşmekte ancak bu reaksiyonda Fe^{2+} 'ye göre daha fazla oksidant madde tüketilmektedir.



Amonyak ve nitritin oksidasyon reaksiyonları ise aşağıda sırasıyla verilmiştir.

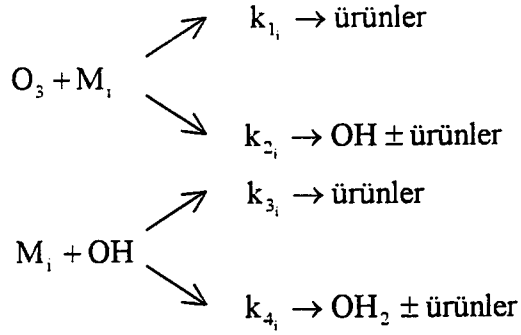


Amonyakın oksidasyonu özellikle düşük pH değerlerinde oldukça yavaş gerçekleşirken nitrit çok hızlı bir şekilde okside olmaktadır ($k=3.3\text{-}3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) (Langlais ve diğ., 1991).

3.5.2 Ozonun organik maddelerle reaksiyonları

Ozon, içme suyu ve atık sularda yeralan çok farklı türdeki doğal ve sentetik organik maddelerinin oksidasyonunda etkili rol oynamaktadır. Ozon günümüzde pratik olarak alifatik hidrokarbonların, aromatik bileşiklerin, fenol ve türevlerinin, amin ve türevlerinin, pestisitlerin, yüzey aktif maddelerin ve boyaların oksidasyonu amacıyla yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Langlais ve diğ., 1991). Ozonun organik maddelerle olan reaksiyonları, inorganiklerle olan reaksiyonlarına göre çok daha fazla kompleks bir yapıdadır. Genel olarak ilk ozon reaksiyonları, organik maddenin, çift bağlarında ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$, $-\text{C}=\text{C}-\text{X}$) veya negatif yük taşıyan atomlarında (N, P, O, S ve nükleofilik karbonlar) gerçekleşmektedir. Bu sebeple OH, CH_3 veya

OCH₃ içeren orto-activated aromatikler için yüksek bir reaktivite beklenirken, NO₂, CO₂H ve CHO gruplar için daha zayıf bir reaksiyon söz konusu olmaktadır. Seçici olmayan OH radikali ise oluşan ilk oksidasyon yan ürününe göre reaksiyona devam etmektedir (Hoigne ve Bader, 1976; Hoigne ve Bader, 1983 a). Ozonun çözünmüş haldeki organik maddeyle (M_i) olan reaksiyonun hızı aşağıdaki şekilde yazılabilir.



O₃ : Çözünmüş ozon konsantrasyonu

M_i : i organik maddesinin konsantrasyonu

Bu reaksiyonlara göre kinetik ifade aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{d[M_i]}{dt} = (k_{1i} + k_{2i})[O_3][M_i] + (k_{3i} + k_{4i})[OH][M_i] \quad (3.36)$$

4. MATERYAL VE METOT

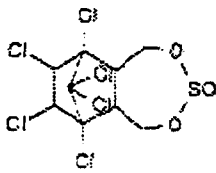
4.1 Materyal

Ozonlama deneylerinde materyal olarak endosülfan ve ozon kullanılmıştır. Ozonla ilgili bilgiler Bölüm 3'te verilmiş olduğundan bu bölümde sadece endosülfanla ilgili bilgiler sunulmuştur.

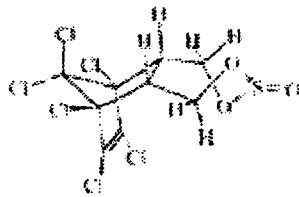
Açık ismi *1,2,3,4,7,7-hexachlorobicyclo- (2,2,1)-hepten-2-3-bisoxymethylene 5,6-sulfite* olan endosülfan, geniş spektrumlu bir pestisitir. Meyve, sebze ve diğer tarla bitkilerinde zararlı olan böceklerle ve kırmızı örümceklere karşı kimyasal mücadele amaçlı olarak kullanılmaktadır. 1954 yılında ilk defa Frensh ve Goebel tarafından bulunan bu insektisit, 1956 yılında W. Finkenbrink tarafından sentezlenmeye başlamıştır. Hoechst ilaç firması (yeni ismi AgrEvo GMBH) tarafından piyasaya sürülen bu pestisit, Thiodan ticari ismiyle satılmaktadır.

4.1.1 Endosülfanın fiziksel ve kimyasal özellikleri

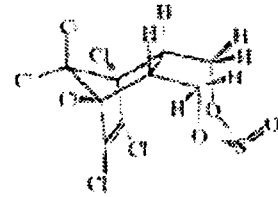
Kimyasal olarak hexachlorocyclopentadiene ve cis-butene-diol-1,4 karışımına thionylchloride eklenmesiyle elde edilmektedir. Teknik endosülfan α ve β -endosülfan olmak üzere 2 izomerden oluşmaktadır (Şekil 4.1. ve 4.2). Herbir



Endosülfan



alfa – endosülfan



beta- endosülfan

Şekil 4.1 Endosülfan izomerleri



izomerin erime noktası, suda çözünürlüğü ve buhar basıncı gibi fiziksel özellikleri birbirinden farklı olabilmektedir.

4.1.2 Toksikolojik özellikleri

60

Tablo 4.1 Endosülfanın genel kimyasal ve fiziksel özellikleri (Tomlin, 1998)

Genel İsmi	Endosülfan
Ticari İsimleri	Thiodan, Hektionex, Sulfanex, Thiosulfan, Sulfaron, Endofan, Thiosol
CAS (Chemical Abstract Name)	6,7,8,9,10,10-hexaclaro-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,4,3-benzodioxathiepine 3-oxide
CAS Numarası	Endosülfan (115-29-7)
Kompozisyonu	Endosülfan alfa endosülfan ve beta endosülfan isimli 2 izomerden oluşur. Oran olarak endosülfanın, % 64-67'sini alfa endosülfan,, % 29-32 sini ise beta endosülfan oluşturur.
Molekül ağırlığı	406,9
Molekül formülü	$C_9H_6Cl_6O_3S$
Formu	Renksiz kristal
Erime noktası	Teknik endosülfan : $\geq 80^\circ C$, α -endosülfan : $109.2^\circ C$; β -endosülfan : $213.3^\circ C$
Buhar Basıncı	0.83 mPa ($20^\circ C$), 2: 1 oranındaki α ve β izomerleri için.
K_{ow} log P	(α için) 4.74; (β için), 4.79 (her ikisi için pH 5'de)
Henry Sabiti	(α için) : $1.48 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$; (β için) $0.07 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Suda Çözünürlüğü	(α için): 0.32 mg/L; (β için): 0.33 mg/L (her ikisi için $22^\circ C$ 'de) Ethyl asetat, dichloromethan ve toluende 200 g/L, ethanolde 65 g/L, hexanda 24 g/L ($20^\circ C$)
Stabilitesi	Güneş ışığına dayanıklıdır. Asit ve alkali çözeltilerde yavaşça hidrolize olur, diol ve sülfür dioksit oluşturur.

üzere farklı formülasyonlarda satılmaktadır. Diğer pestisitlerden dimetoat, malation, metomil, monokrotofos, pirimikarp, triazofos, fenoprop, paration, paration metil ve amitraz gibi pestisitlerle karıştırılarak da kullanılabilir.

Akut, oral LD_{50} değeri, fareler için 70 mg(sulu çözeltide) /kg, 110 mg teknik saflıkta (yağda)/kg, alfa izomeri için 76 mg/kg, beta izomeri için 240 mg/kg, köpekler için 77 mg(teknik saflıkta)/kg olarak verilmektedir. Deri ve göz için LD_{50} değeri, tavşanlarda 359 mg(yağda)/kg, erkek farelerde $>4000 \text{ mg/kg}$, dişi farelerde 500 mg/kg'dır. Solunum için LC_{50} (4 saatlik) değeri, erkek farelerde 0.0345 mg/L , dişi

Tablo 4.2. Endosülfanın ölçülen ve hesaplanan Henry katsayıları ($\text{Pa m}^3/\text{mol}$) (Rice ve diğ., 1997b; Suntio ve diğ., 1998).

	Ölçülen		Hesaplanan
	Deniz suyu	Distile su	
Alfa endosülfan	5.29×10^{-3}	2.72×10^{-3}	2.74×10^{-4}
Beta endosülfan	0.87×10^{-3}	3.6×10^{-3}	2.53×10^{-5}
Alfa - beta endosülfan	5.43×10^{-3}	2.65×10^{-3}	1.2×10^{-3}

farelerde 0.0126 mg/L olarak ölçülmüştür. Etki görülmeyen doz (NOEL)'la ilgili deneylerde, fareler için 2 yıl boyunca 15 ppm'lik besleme, köpekler için 1 yıl boyunca 10 ppm'lik besleme dozlarında etkisi görülmemiştir. Günlük alınabilir maksimum doz (ADI) 0.006 mg/kg'dır. Toksisite özelliği açısından WHO tarafından 2. derece, EPA tarafından 1. derece toksik olarak sınıflandırılmıştır. Kuşlar için akut oral LD_{50} değeri 205 -1000 mg/kg, balıklar için LC_{50} değeri 0.002 mg/L su, 96 saat'dir. Arazi şartlarında, 1.6 L/ha (560 gr endosulfan/ha) dozlarında arılara toksik değildir (Tomlin, 1998).

4.1.3 Endosülfanın toksik etkileri

Endosülfan toksikolojik özelliği itibariyle Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ya göre Kategori II (orta derece zehirli), Amerikan Çevre Koruma Teşkilatı (EPA)'ya göre ise Kategori 1b (Yüksek derecede tehlikeli) sınıfındadır. Kısa dönem zehirlilik özelliği genel olarak yüksek olup içinde çözündüğü çözücülere ve diğer katkı maddelerine göre değişiklikler arz etmektedir.

Endosülfan vücut içerisine mide, teneffüs ve deri yoluyla kolayca girebilmektedir. Bu bakımdan endosülfan, uygulama alanı yakınındaki havanın teneffüs edilmesi, bu pestisiti içeren içme sularının içilmesi ve gıdaların yenilmesi, endosülfanla bulaşık topraklara ve eşyalara temas edilmesi ve endosülfan kalıntısı içeren bitkilerin kullanılması sonucu vücut içerisine alınmaktadır.

Akut etkileri

Endosülfanın akut toksisitesi merkezi sinir sisteminin uyarılması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Zehirlenme belirtileri ise hiperaktivite, nefes alma hızının azalması,

titreme, aşırı tükürük salgılanması, kansızlık, ayakta durmanın güçleşmesi, kusma, bilincin azalması ve ishal şeklindedir. Protein diyeti yapan insanlar endosülfanın toksik etkilerine karşı aşırı hassaslaşmaktadır.

İlaçlanmış tarlalarda otlayan küçük ve büyükbaş hayvanlarda körlük vakalarına rastlanmıştır.

Kronik etkileri

Hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde uzun dönem düşük endosülfan dozlarında böbrek ve karaciğerlerde bazı etkilerin görülmüştür. Diğer organik klorlu pestisitler gibi endosülfanın erkeklerde sperm kalitesini düşürdüğü, testis ve prostat kanserine kadınlarda ise göğüs kanserine sebep olduğu gözlenmiştir (Hengpraprom, 2000; Tomlin, 1998).

4.1.4 Çevresel Davranışları

Endosülfan hayvanlarda vücuttan genel olarak dışkı ile atılmaktadır. Dışarı atılma miktarı alınan doza ve izomerin çeşidine bağlı değildir. Bitkilerdeki metaboliti, hayvanlarda olduğu gibi endosülfan sülfat'tır. Hayvanların ve insanların yağ dokularında birikerek biyoakkümülyasyon özelliği göstermektedir (Hengpraprom, 2000).

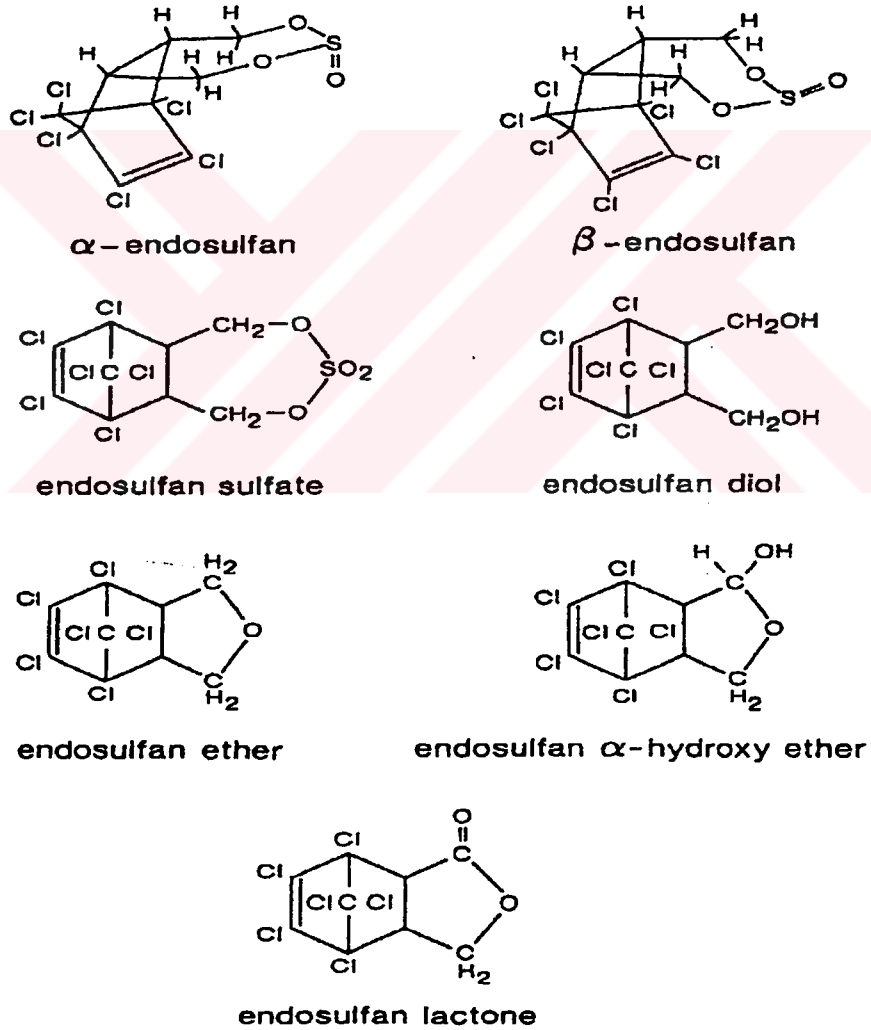
Endosülfanın alfa ve beta izomerleri toprakta 30 ile 70 gün arasında ayrışmaktadır. Endosülfan izomerleri ile metabolitinin toprak şartlarında tamamen yok olma süresi 5 - 8 ay arasındadır. Toprak içinde sızmaya meyilli değildir. K_{oc} değeri 3 000 - 20 000 arasındadır (Tomlin, 1998).

4.1.5 Endosülfanın çevre bileşenleri arasındaki taşınma ve dağılım özellikleri

Endosülfan hafif uçucu özelliğe sahiptir ve su içerisinde fazla çözünmemektedir. Oktanol fazında suya göre daha fazla çözündüğü görülmüştür. Sorpsiyon endosülfan için en önemli tutulma mekanizması olup uçuculuk, hidroliz ve biyodegradasyon sorpsiyona göre daha az önemlidir (Capel ve diğ., 1989). Toprak mikroorganizmaları tarafından yavaş bir şekilde okside olduğundan dolayı, topraktaki ortalama yarılanma ömrü 50 gündür ve orta derecede kalıcı olarak sınıflandırılmaktadır (Wauchope ve diğ., 1992). Nötral şartlar altında α -endosülfanın yarılanma ömrü 88 gün iken, β -

endosülfanını 40 gündür. Bu iki izomer asidik şartlar altında daha uzun süre kalıcılık göstermektedir.

Endosülfan degradasyonunun 5 tane bilinen ara ve son ürünü vardır (Şekil 4.3). Bunlardan en önemlisi endosülfan sülfattır. Endosülfan sülfat suda çok az çözünmekte ve genel olarak kolloidlere ve su içerisindeki katı maddelere bağlı olarak bulunmaktadır. Endosülfan ve metabolitleri hidrofobik bir özellik gösterdiğinden yağ dokularında daha fazla çözünmektedirler. Bu özelliğinden dolayı endosülfan biyoakkümülyasyon özelliği göstermekte ve beslenme zincirindeki bir organizmadan diğerine geçerek birikme yapabilmektedir. Endosülfanın biyoakkümülyasyonuna hayvanlarda olduğu kadar insanlarda da rastlanmıştır (Hengpraprom, 2000).

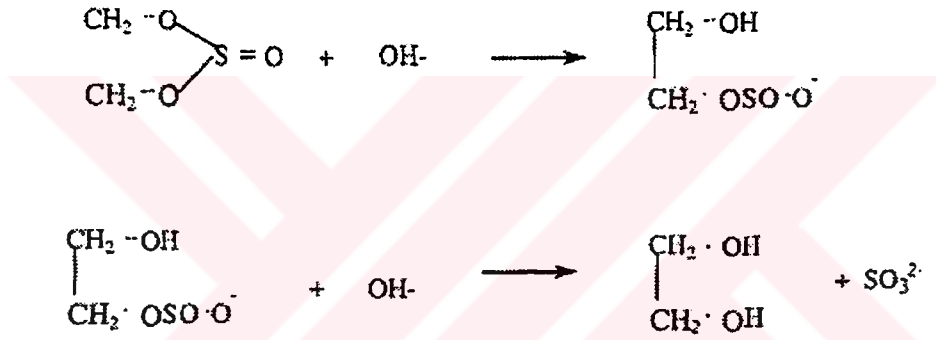


Şekil 4.3. Endosülfanın önemli metabolitleri

4.1.6 Endosülfanın bozunması

Endosülfanın çevre bileşenleri içersindeki bozunması genel olarak 2 şekilde olmaktadır. Oksidasyon yoluyla daha toksik olan endosülfan sülfata dönüşmekte veya hidroliz yoluyla daha az toksik olan endosülfan diol dönüşmektedir. Hidroliz su büyük ölçüde pH'a bağlı olmak şartıyla su ortamındaki en önemli degradasyon prosesidir.

Endosülfanın her 2 izomeri de alkali şartlardaki hidrolize karşı son derece hassastır. Kuvvetli bazik şartlarda endosülfanın yarı ömrü yaklaşık olarak 1 gündür. Endosülfanın kimyasal yapısına benzerlik gösteren 5 veya altı üyeli halkalı esterler veya açık zincirli ester halkalı esterler gibi basit organik sülfidlerin alkali şartlar altındaki hidroliz mekanizmaları Şekil 4.4.'te verilmiştir.

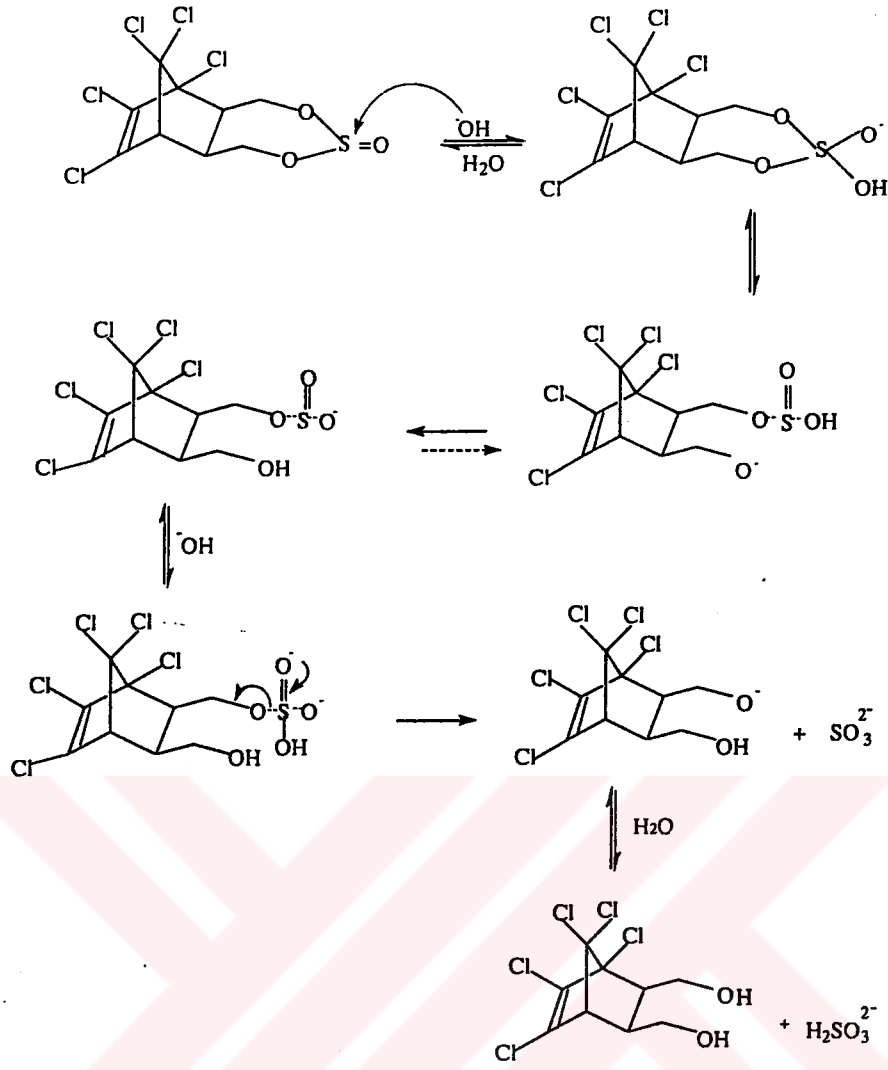


Şekil 4.4. Etilen sülfidin alkali şartlar altındaki hidroliz mekanizması

Şekil 4.4' ten görüldüğü gibi ilk aşamada sülfür atomundaki hidroksit iyonu tarafından gerçekleştirilen bir nükleofilik atak söz konusudur. Daha sonra S-O bağı hızla koparak inorganik sülfid ve diol oluşumuna sebep olmaktadır.

Alkali şartlar altında endosülfanın hidroliz mekanizması ile ilgili önerilen mekanizma ise Şekil 4.5.'te verilmiştir (Hengpraprom, 2000).

Su içerisinde toprağa göre endosülfanın hidroliz hızı daha da artmaktadır (Kaur ve diğ., 1998). Tablo 4.3'de Singh ve diğ. (1991) tarafından ölçülen hidroliz hız sabitleri verilmiştir. Tablo 4.4' te ise sulu ortamlarda endosülfan izomerlerinin yarı ömürleri özet olarak verilmiştir.



Şekil 4.5. Endosülfan için alkali şartlar altında önerilen hidroliz mekanizması

Tablo 4.3. Tamponlanmış çözeltide endosülfanın hidroliz özellikleri (30°C, I=0.5 M)

Bileşik	PH	Ortam	k (gün ⁻¹)	Yarı ömür (gün)
α-endosülfan	4.5	S	0.00743	93.3
α-endosülfan	7.0	S	0.0252	27.5
α-endosülfan	7.0	N	0.0976	7.1
α-endosülfan	9.5	S	39.800	0.017
β-endosülfan	4.5	S	0.0079	87.8
β-endosülfan	7.0	S	0.0295	23.5
β-endosülfan	7.0	N	0.0950	7.3
β-endosülfan	9.5	S	48.500	0.014

S: sterilize tampon; N: sterilize olmayan tampon

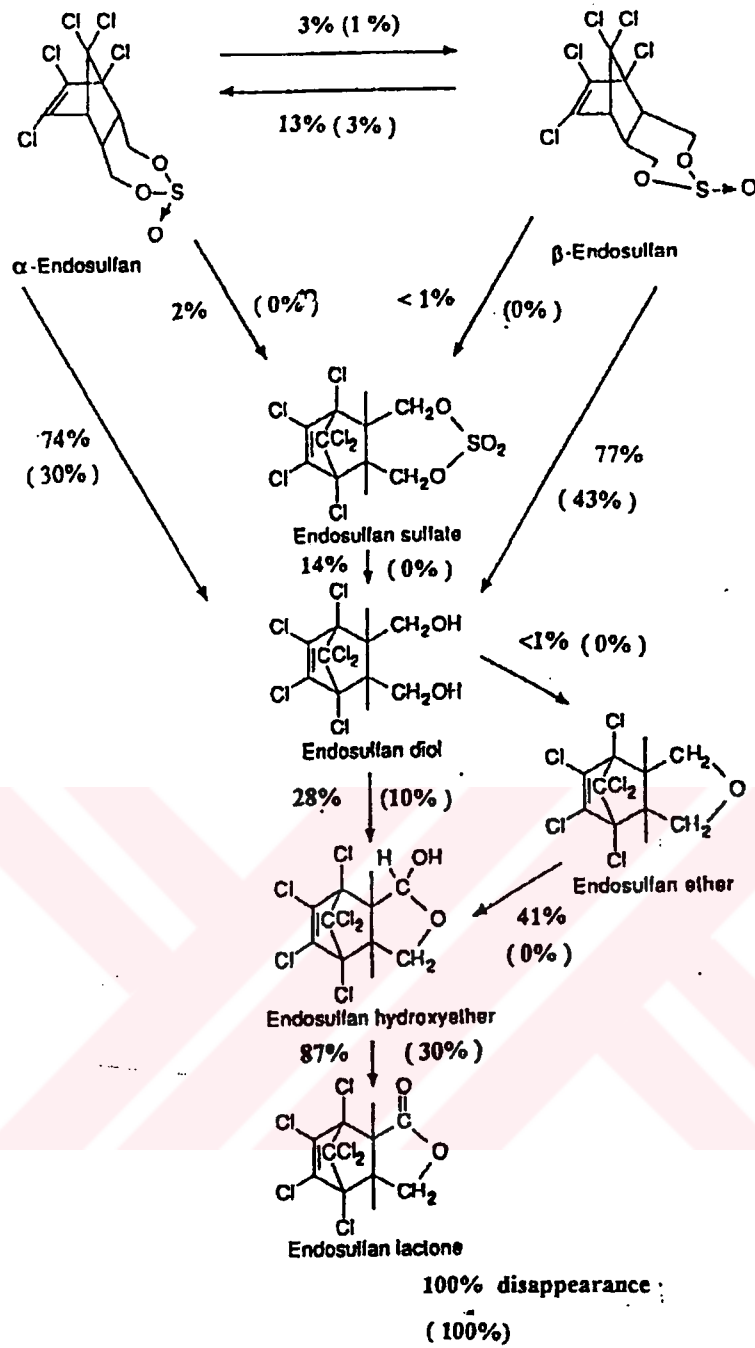
Tablo 4.4 Sulu ortamlarda endosülfan izomerlerinin yarı ömürleri
(Hengpraprom, 2000)

Ortam	pH	Sıcaklık, °C	Yarılanma ömrü, gün	
			α - endosülfan	β - endosülfan
Göl suyu	5.5	20	105	-
Distile su	5.6	20	11.3	11.8
Göl suyu	7.0	20	35	-
Deniz suyu	8.0	20	4.9	2.2
Distile su	8.0	20	5.3	5.0
Nehir suyu	7.2	Oda sıcaklığı	3.6	1.7
Distile su	5.6	30	9.8	10.6
Distile su	6-7	25	5.2	4.2
Distile su	4.5	30	93.3	87.7
Distile su	7.0	30	27.5	23.5
Distile su	7.0	30	157	90
Distile su	9.5	30	0.043	0.036

Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'e göre her iki izomer için yüksek pH'larda yarılanma ömrü önemli derecede kısalmaktadır. Steril olmayan koşullardaki kısa yarılanma ömürleri, muhtemel biyolojik dönüşümlerden kaynaklanmaktadır.

Yüksek sıcaklık endosülfanın hidroliz hızını arttıran diğer önemli parametredir. Peterson ve Batley (1993), nehir suyunda pH=7.2'de ve 25°C'de α ve β endosülfanın yarı ömürlerini sırasıyla 3.6 ve 1.7 gün olarak bulmuştur. Singh ve diğ. (1991) ise 30 °C'de ve pH=7'deki distile suda α ve β endosülfanın yarılanma ömürlerini, 27.5 ve 23.5 gün olarak ölçmüştür.

Toprak, sediment ve su ortamında, endosülfan degradasyonunda biyolojik faktörler de önemli rol oynamaktadır. Bakteri ve mantarlar endosülfanı endosülfan diol ve endosülfan sülfat formuna çevirmektedirler. Endosülfan sülfat en kalıcı, endosülfan diol ise en az kalıcı olan endosülfan metabolitidir (Guerin and Kennedy, 1992). Miles and Moy (1979) karışık kültürlü toprak mikroorganizmaları tarafından gerçekleştirilen endosülfan degradasyonunu Şekil 4.6'daki şema ile açıklamaktadır.



Şekil 4.6 Endosülfanın karışık kültür toprak mikroorganizmaları tarafından degradasyonu (parantez içindekiler steril ortamdaki oranları göstermektedir)

Kulman ve Matsumura (1996) tarafından yapılan bir çalışmada endosülfanın beyaz çürükcül mantar türlerinden olan *Phanerochaete chrysosporium* tarafından besinli (ligninolytic) ve besinsiz (nonligninolytic) ortamlarda metabolizması incelenmiştir. Her iki ortamda da endosülfanın hızla ayrıştığı görülmüştür. Ancak ayrışma

ürünlerinde farklılıklar görülmüştür. Önemli ayrışma ürünleri endosülfan sülfat, endosülfan diol, endosülfan hydroxyether ile endosülfan dialdehyde olmuştur.

4.1.7 Endosülfan izomerlerinin birbirlerine dönüşümleri

Endosülfan izomerlerinin birbirlerine dönüşümleri ile ilgili bir çok araştırma yapılmıştır. Miles and Moy (1979), karışık kültür bir bakterinin su içerisinde 20 hafta sonunda beta-endosülfanı % 13 oranında alfa-endosülfana dönüştürdüğünü belirtmektedir. Her iki izomer önce endosülfan diol formuna dönüşmüştür. Chopra and Mahpouz (1977) tütün yaprakları üzerinde α ve β -endosülfanın birbirlerine dönüştüğünü bulmuştur. Ayrıca endosülfan sülfatın da α -endosülfana dönüşebildiğini, ancak genellikle direk hidroliz yoluyla endosülfan diole dönüştüğünü belirtmiştir. Rice ve diğ. (1997a) hava-su ara yüzeyinde β endosülfanın α -endosülfana dönüştüğünü belirtmektedir. β formunun α formuna dönüşme oranları 20 °C'de gaz ve su fazında sırasıyla 8:92 ve 97:3 olmuştur

4.1.8 Kimyasal analiz metotları

Ürünlerdeki kalıntı analizleri, spektrometre veya GC ile AOAC 1995-983.08 nolu metodu ile veya GC ile (Pesticide Analytical Methods'da geçen 201-A, 201-G, 201-I nolu metotlarla yapılmaktadır. İçme ve doğal sulardaki analizi ise Gaz Kromatografi cihazı ile EPA 508 ve AOAC 1995-990.06 nolu metotlarla gerçekleştirilmektedir (Vidal ve diğ., 1997).

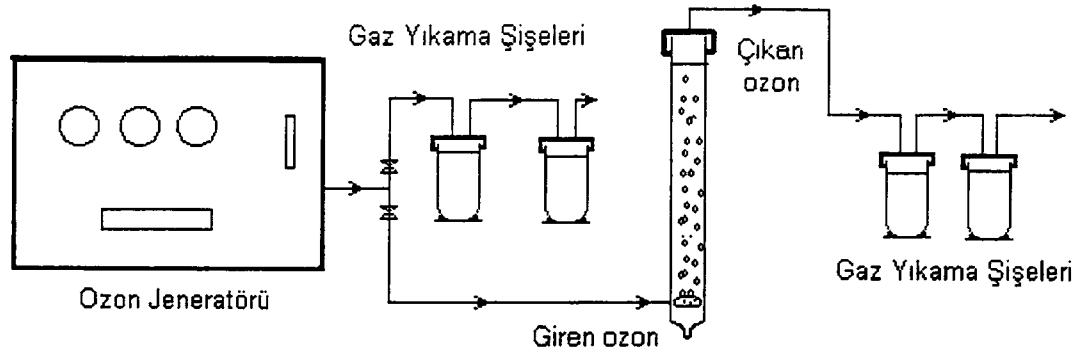
4.2 Metotlar

4.2.1 Deney düzeneği

Deney düzeneği, PCI marka, GL-1 model, laboratuvar ölçekli bir ozonatör ile 40 mm çapında ile 1100 mm yüksekliğinde bir cam reaktör, gaz yıkama şişeleri ve bağlantı elemanlarından oluşmaktadır (Şekil 4.8).

Ozonatör hem hava hem oksijenle çalışabilmektedir. Yapılan deneylerde hava kullanılarak ozon üretilmiştir. Kullanılan ozonatör, AP-05 model bir kompresör ile

Puregas marka PHF300A106-011 model 150 PSIG (15.56 kg/cm²) basınca dayanıklı kurutucu/soğutucu ve besleme gazındaki partikülleri tutan filtre olmak üzere 2



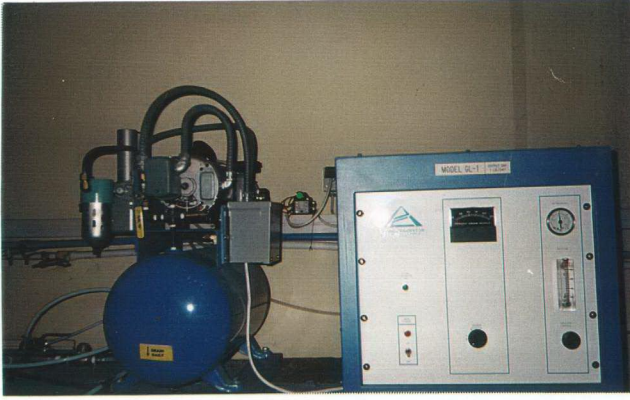
Şekil 4.8. Oksidasyon deneylerinin yapıldığı deney düzeneği

üniteden oluşmaktadır. Kompresör vasıtasıyla ortamdan alınan hava filtre edilip nemi alındıktan sonra soğutularak ozonatöre gönderilmekte ve burada 8000 voltluk bir gerilim içerisinde geçip atomlarından ayrılarak kararsız bir gaz olan ozon gazını oluşturmaktadır.

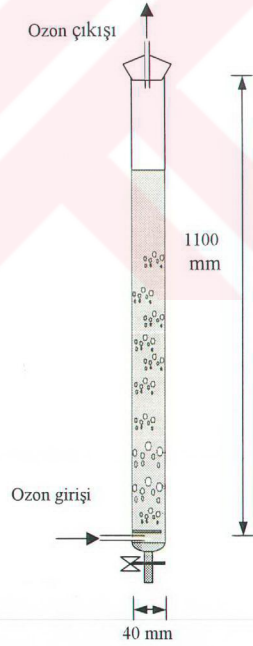
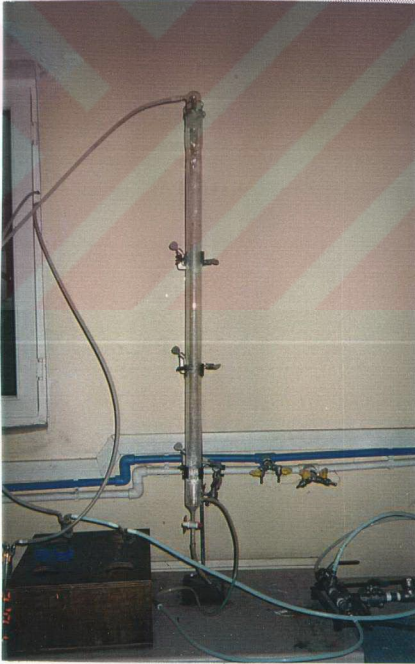
Ozonatör hava ile besleme yapılması durumunda 0.454 kg/gün, oksijenle besleme yapılması durumunda ise 1.135 kg/gün ozon üretebilmektedir. Ozonatörden çıkan karışımın içinde ozon yüzdesi havalı ve oksijenli besleme şartlarına göre sırasıyla % 2 ve % 3'tür (Şekil 4.9).

Deneylerde çapı 40 mm ve yüksekliği 1100 mm olan bir cam reaktör kullanılmıştır (Şekil 4.10). Reaktörün alt kısmından yaklaşık 80 mm yükseklikte yer alan bir difüzör vasıtasıyla ozon gazı reaktöre verilmektedir. Reaktörün en altında ise numune alma musluğu bulunmaktadır. Numune reaktöre konulduktan sonra üst kapağı takılarak reaktörün sızdırmazlığı sağlanmıştır. Ozonatörden çıkan gaz hattı 2'ye ayrılmaktadır. 1. hat reaktöre girecek olan ozon miktarının ölçülmesi amacıyla kullanılan birbirine seri olarak bağlı 250 ml'lik 2 gaz yıkama şişesinden oluşmaktadır. 2. hat ise reaktöre seri olarak bağlı olup reaktörden geçen fazla ozonun ölçümü için kullanılmaktadır. Her 2 şişe de taze olarak hazırlanmış KI çözeltisi içermektedir.

Deneylerde paslanmaz çelik ve teflondan yapılan boru ve bağlantı elemanları kullanılmıştır.



Şekil 4.9 Deneylerde kullanılan PCI marka ozon jeneratörü



Şekil 4.10 Deneylerde kullanılan cam reaktör

4.2.2 Deneylerin planlanması

Endosülfan ozonlaması deneylerinde oksidasyonu etkilemesi beklenen parametrelerden pH, ozon dozu, ve ozonlama süresi gibi parametrelerinin oksidasyon verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla: 5, 6 ve 7 pH derecelerinde, 25, 30 ve 35 °C sıcaklıklarda, 4, 8, 12 mg/dk ozon dozlarında ve 10, 20 30, 40, 50, 60 dk ozonlama sürelerinde deneyler yapılmıştır. Bazı çözeltilerde 1, 2.5, 5 dakikalarda da ölçümler yapılmıştır.

Deneylerde deiyonize su ve içme suyu olmak üzere 2 farklı su, analitik ve teknik olmak üzere 2 farklı endosülfan standardı kullanılmıştır. Analitik endosülfan yurtdışından Riedel firmasından temin edilmiş olup % 99 saflıktadır. Analitik endosülfan alfa endosülfan, beta endosülfan ve alfa+beta endosülfan (67:33) olmak üzere ayrı ayrı temin edilmiştir. Teknik endosülfan ise % 95 saflıkta ve alfa+beta endosülfan (67:33) kompozisyonunda olup yurtiçinden HEKTAŞ Gebze Pestisit Üretim Tesisleri'nden temin edilmiştir. Bütün endosülfan standartları, katı madde halinde olup su içerisinde çözülürerek, çözeltileri hazırlanmıştır.

4.2.2.1 Çözeltilerin hazırlanması

Çözeltiler 2x5 litrelik cam kaplarda hazırlanmıştır. Endosülfanın suda çözünürlüğü çok düşük olduğu için, standartlar 35 derece sıcaklıktaki su içerisine katılarak 15 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra 25 dereceye soğutulan çözelti 0.45 mikron filtrelerden geçirilerek çözünmemiş kısmı alınmıştır. Alfa, beta, alfa+beta (analitik) ve alfa+beta (teknik) endosülfan standartlarının ayrı ayrı 20'şer mg'ı 10 litre suda çözülerek yaklaşık 300 ppb konsantrasyonundaki çözeltiler elde edilmiştir. Alfa + beta (analitik ve teknik) endosülfan standardı ise alfa ve beta miktarları arasındaki 67:33 oranının korunması açısından 5 mg'ı 10 litrede çözülürerek hazırlanmıştır.

Deiyonize su kullanılan çözeltilerin normal pH'ı 6 civarındadır. İstenilen pH ayarları için çok düşük konsantrasyonlarda (0.05 N) ve miktarlarda (10-30 ml) asit (H_2SO_4) veya baz (NaOH) kullanılmıştır. Oksidasyonlarda deiyonize su ve çok düşük konsantrasyonlarda endosülfan kullanıldığı için tampon çözelti kullanmaya gerek kalmamıştır.

4.2.2.2 Ozonlama

Her ozonlama setinde 0, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 dakikalık ozonlama süreleri olmak üzere 7 farklı deney yapılmıştır. Her deneyde 1'er litrelik endosülfan çözeltileri kullanılmıştır.

Ozon jeneratörünün üzerinde, üretilen ozon miktarını oran olarak gösteren bir gösterge bulunmakla beraber cihazdan çıkan ozon miktarında zamana bağlı olarak bir takım değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple her ozonlama seti başlangıcında, üretilen ozon miktarı iyodometrik metotla ölçülerek hesaplamalarda bu değerler kullanılmıştır.

Ozonlama işlemi başlangıcında ve her deney arasında boş reaktörden 10 dakika hava geçirilerek reaktörde ve ozon iletim hatlarında kalabilecek ozonun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra reaktör deiyonize suyla 2 defa yıkanarak yeni çözeltilerin oksidasyonuna geçilmiştir. Reaktör, 1 litre endosülfan çözeltisi ile doldurulmuş ve ozon geçirilmeye başlanmıştır. Ozon üretimine başlanmasıyla birlikte kronometre çalıştırılmış ve istenilen ozonlama süresi sonunda ozon kapatılmış ancak borularda kalabilecek ozonun geçmesi için 1,5 dakika süresince hava geçirilmeye devam edilmiştir. Daha sonra hava geçişi de kapatılarak reaktörün içeriği 1 litrelik behere alınmıştır.

Alınan 1 litrelik çözeltilerden;

300 ml → endosülfan ölçümleri için

100 ml → çözülmüş ozon ölçümleri için,

200 ml → sıcaklık, pH ve iletkenlik ölçümleri için kullanılmıştır.

Her ozon deneyinde reaktörden çıkan ozon miktarı, reaktöre seri olarak bağlı olan gaz yıkama şişelerindeki KI çözeltisinin titrasyonu ile hesaplanmıştır. Reaktörde çözülmüş olan ozon ise, her deney sonrasında kolorimetrik yöntemle ölçülmüştür.

4.2.2.3 Analizler

Deneylerdeki bütün ozon ölçümleri Standard Methods (1995)'e göre yapılmış olup ölçülen parametreler, kullanılan metotlar ve ölçüm cihazları aşağıda verilmiştir:

- Reaktöre giren ozon miktarı (Standart Metotlar 2350 E)
- Reaktörden çıkan ozon miktarı (Standart Metotlar 2350 E)
- Reaktörde çözünmüş ozon miktarı (Standart Metotlar 4500 O₃-B)
- Alfa ve beta endosülfan (EPA 508)
- Sıcaklık (AGB 1001 Laboratory Data sıcaklık ölçer)
- İletkenlik (AGB 1001 Laboratory Data iletkenlik ölçer)
- PH (Orion SA 720 pHmetre)

Reaktörden alınan çözeltide, pH, sıcaklık, çözünmüş ozon ve iletkenlik ölçümleri hemen gerçekleştirilmiştir. Endosülfan analizleri için numuneler ısı izolasyonlu kaplarla İSKİ Su Kalite Kontrol Laboratuvarı'na götürülerek en geç 24 saat içerisinde ekstraksiyonları yapılmıştır. Ekstraksiyonu yapılan numuneler kromatografik analize kadar buzdolabında saklanmıştır. Numunelerin toplanması ve saklanması Standard Methods (1995)'teki 1060 (Collection and Preservation of Samples) nolu metodun öngördüğü kriterlere göre yapılmıştır. Bu metoda göre pestisit numuneleri kapalı cam kaplarda muhafaza edilmek şartıyla ekstraksiyona kadar 7 gün, ekstraksiyon sonrasında ise 40 güne kadar buzdolabında saklanabilmektedir.

Ekstraksiyon sonrasında 1 mL'lik viallere konulan pestisit numuneleri GC-MS cihazının otomatik numune alıcısına yerleştirilmiş ve analize geçilmiştir. Tamamen bilgisayar kontrollü olarak çalışan GC-MS cihazı, gerekli ayarları yapıldıktan sonra çalıştırılmış ve yaklaşık 40 dakika süren analizler sonucunda konsantrasyon cinsinden pestisit miktarları alınmıştır.

4.2.3 Gaz Ozon Ölçümü

Gaz formundaki ozon ölçümleri, Standard Methods (1995)'deki 2350 E nolu iyodometrik metoda göre yapılmıştır. Metodun esasını iyodürün ozon oksidasyonu ile iyodata yükseltgenmesi ve asidik ortamda tiyosülfatla geri titrasyonu oluşturmaktadır. Ozon ve iyodürün ozonla reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



2 reaksiyonun toplu ifadesi aşağıdaki şekildedir :



Buna göre 1 g O_3 ile 6.92 g I^- oksitlenmektedir.

Tiyosülfatla geri titrasyon denklemi ise aşağıda verilmiştir.



Bu denkleme göre ise 0.1 N 1 mL tiyosülfat 2.4 mg O_3 'e karşılık gelmektedir (APHA ve diğ., 1995).

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve hazırlanış prosedürü ise şu şekildedir:

KI Çözeltisi :

KI çözeltisi, her deney setinin başlangıcında reaktöre giren ve her deneyden sonra ise reaktörden çıkan ozon miktarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Bunun için 250 mL'lik gaz yıkama şişelerine kullanılacak ozonun miktarına bağlı olarak % 2 ile % 5 arasındaki oranlarda çift distile su ile hazırlanan KI çözeltisi konulmuştur.

0.1N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi :

25 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ kaynamış çift distile suda çözülürerek 0.1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti 2 hafta süreyle içerisindeki mevcut bisülfit iyonlarının okside olabilmesi için saklanmıştır. Bakteriyel bozunmanın minimize edilmesi için içerisine 1-2 ml $CHCl_3$ katılmıştır.

Standardizasyon :

Sodyum tiyosülfatın normalitesinin kontrolü amacıyla, 0.1 N potasyum dikromatla standardizasyon yapılmıştır. 100 mL’lik behere konulan 80 mL çift distile su sabit şekilde karıştırılırken 1 mL konsantre sülfürik asit ve 10 mL 0.1 N potasyum dikromat ilave edilmiş ve üzerine 1 g KI konularak karanlık bir ortamda 6 dakika bekletilerek nişasta indikatörü vasıtasıyla sodyum tiyosülfatla titre edilmiştir. Sodyum tiyosülfatın normalitesi, harcanan titrantın 1’e bölünmesi ile hesaplanmıştır.

$$\text{Normalite (Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1 / \text{harcanan titrant (mL)} \quad (4.5)$$

Ozon konsantrasyonlarının hesabı :

Ozon üretim cihazından alınan çıkış gazı seri olarak bağlanmış KI (potasyum iyodür) içeren gaz yıkama şişelerinden 10 dakika süre boyunca geçirilmiştir. Şişelerdeki KI konsantrasyonu (en az 200 mL) % 2 olarak tutulmuştur. Her iki şişe içeriği behere alınarak üzerine 10 mL 2N H₂SO₄ ilave edilmiş ve 0.1 N Na₂S₂O₃ ile sarı iyot rengi kaybolana kadar titre edilmiştir. Daha sonra çözelti tekrar 1-2 mL nişasta indikatörü katılarak mavi renk kaybolana kadar titre edilmiştir.

Ozon dozu aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Ozon dozu (mg / dk)} = \frac{A \times N \times 24}{T} \quad (4.6)$$

Burada;

A: Şişelerdeki titrant miktarı, mL

N: Na₂S₂O₃’ün normalitesi, N

T_{O3}: Ozonlama süresi, dk

dır (APHA, 1995; Sevimli, 2000).

4.2.4 Çözünmüş Ozon Ölçümü

Bu ölçümler Standard Methods (1995)’deki 4500 O₃-B numaralı metotla yapılmıştır. Bu metot asidik çözeltilerde ozonun indigo rengini hızlı bir şekilde gidermesi

prensibine dayanmaktadır. Absorbansdaki azalma ozon konsantrasyonu ile lineer bir şekilde ters orantılıdır. Metot kantitatif, seçici ve basit bir metottur ve içme sularından başka sertlik derecesi çok yüksek yeraltısularında, mangan ihtiva eden yeraltısularında ve biyolojik arıtmadan geçmiş atıksularda da kullanılabilir.

Bu metotta potasyum indigo trisülfonat 1 litrelik distile su içerisinde çözündürülerek stok çözelti hazırlanmakta, ve tutulması beklenen ozon miktarına göre değişen oranlarda seyreltme yapılarak spektrometre yardımı ile ölçüm yapılmaktadır. 600 nm dalga boyunda, numune ile distile suyun absorbanslarının karşılaştırılması suretiyle numunede bulunan çözünmüş ozon miktarı hesaplanmaktadır (APHA, 1995).

Çözünmüş ozon miktarı hacimsel olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Ozon miktarı (mg } O_3 / L) = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V_s} \quad (4.7)$$

ΔA : Numune ile distile su absorbansları arasındaki fark

b: hücre uzunluğu, cm

V_s : Numune hacmi, mL (normalde 90 mL)

f: 0.42

4.2.5 Katı faz ekstraksiyonu

Ozonlanmış ve ozonlanmamış pestisit çözeltilerindeki endosülfanın GC-MS cihazı ile ölçülebilmesi için katı veya sıvı faz ekstraksiyon yöntemlerinden biri ile zenginleştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada EPA 525.2 nolu katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Ekstraksiyon, Altech firması tarafından üretilen ve EPA tarafından uygunluğu onaylanmış kartuşlar ve katı faz ekstraksiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon cihazı 12 kartuşla aynı anda ekstraksiyon yapabilecek şekilde dizayn edilmiş olup bir manifold ve vakum pompasından oluşmaktadır. Kartuş olarak klorlu hidrokarbon grubu pestisitlerin ekstraksiyonunda kullanılan C-18 türü kartuşlar kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonucunda 100 ml çözelti 1 ml'ye konsantre edilerek

100 kat bir yoğunlaştırma gerçekleştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyon metodunun ayrıntıları EK A'da verilmiştir.

4.2.6 Kromatografik analizler

Deneylerde HP 6890 marka Gaz Kromatografi cihazı ile HP 5973 marka Kütle Spektrometresi cihazı kullanılmıştır. Numuneler HP 6890 Series automatic sampler cihazı ile otomatik olarak cihaza enjekte edilmiştir. Her enjeksiyon miktarı 2 µL'dir. Pestisit ayırımı 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm ölçülerindeki HP-5MS kapiler kolonla yapılmıştır. Giriş basıncı 15.5 psi'dir. Metoda ait ısıtıcı programı Tablo 4.5'te, kütle spektrometresine ait özellikler ise Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.5 EPA 608 nolu metoda ait ısıtıcı programı

Artış miktarı	Sıcaklık	Bekleme süresi
0 °C/dk	70 °C	2 dk
25 °C/dk	150 °C	0 dk
3 °C/dk	200 °C	0 dk
8 °C/dk	280 °C	10 dk

Tablo 4.6 Kütle spektrometresine ait özellikleri

<u>MSD parametreleri</u>	
Veri elde etme modu	Scan (35 – 550 amu)
EM voltu	200 rel
Solvent gecikmesi	3.20 dk
Eşik seviyesi	150
Tarama / saniye	2.86
Sıcaklıklar	Transfer line = 280 °C
	MS quad = 150 °C
	MS source = 230 °C

Gaz kromatografik analizlerden alınan örnek kromatogram ile alfa ve beta endosülfana ait kalibrasyon eğrileri EK B'de verilmiştir.

4.2.7 Kütle transfer katsayılarının hesaplanması

4.2.7.1 Sıvı faz kütle transfer katsayısının (k_L) hesaplanması

Sıvı faz kütle transfer katsayısının hesaplanmasında bir çok formül kullanılmaktadır. Bu çalışmada (Masschelein, 1982) tarafından geliştirilen metot kullanılmıştır (Langlais ve diğ., 1991). Buna göre ozonun havayla karışık olarak verildiği ve kimyasal reaksiyonun olmadığı kabul edilen kabarcıklı bir kolon reaktör için;

$$k_L = 1.13 \sqrt{D_{O_3} \times U_{SG} / d_B} \quad (4.8)$$

şeklinde hesaplanabilir.

k_L : Sıvı faz kütle transfer katsayısı, $m.sn^{-1}$

D_{O_3} : Ozonun difüzyon katsayısı, $m^2.sn^{-1}$

U_{SG} : yüzeysel gaz hızı, $m.sn^{-1}$

d_B : kabarcık çapı, m

$$U_{SG} = Q_G / A_r \quad (4.9)$$

Q_G : gaz debisi, m^3/sn

A_r : reaktörün kesit alanı, m^2

Bu formül genel olarak fiziksel absorpsiyonun hesaplanması amacıyla kullanılmaktadır. Reaktörde ayrıca bir kimyasal reaksiyon olması durumunda ise k_L reaksiyon hız sabitine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Reaksiyon hız sabitinin $10^4 sn^{-1}$ ve daha yüksek olması durumunda yukarıda hesaplanan k_L değeri 2-3'le çarpılmakta, hız sabitinin $10^2 sn^{-1}$ olması durumunda ise 1 veya 2 ile çarpılmaktadır. Reaksiyon hız sabitinin $1 sn^{-1}$ olduğu durumlarda, k_L yukarıda hesaplandığı şekilde alınmakta ve herhangi bir çarpanla çarpılmaktadır (Langlais ve diğ., 1991). Bu çalışmadaki bütün reaksiyonlar için hız sabiti $1 sn^{-1}$ 'den küçük olduğu için k_L hesaplarında eşitlik (4.9) kullanılmıştır.

4.2.7.2 Özel ara yüzey alanının (a) hesaplanması

Özel ara yüzey alanının (a) (specific interfacial area) hesaplanması için literatürde fiziksel ve kimyasal olmak üzere 2 başlık altında bir çok metot bulunmaktadır. Fiziksel metotlar olarak fotoğraf tekniği, elektriksel iletkenlik metotları ve ışık yansımaları gibi metotlar kullanılmaktadır. Kimyasal metotlarda ise genel olarak, bir A gazının, bir sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan B maddesi ile reaksiyonunu ifade eden aşağıdaki denklem yardımıyla a ve k_L değerleri hesaplanabilmektedir.



Bu metotla, uygun bir çözünürlüğe, konsantrasyona sahip ve yeteri kadar hızlı bir reaksiyon veren bir B maddesi seçimi ile toplam absorpsiyon hızının hesaplanması ve buradan da k_L ve a'nın hesaplanması mümkün olmaktadır (Langlais ve diğ, 1991).

Bu çalışmada a'nın hesaplanmasında fotoğraf tekniği kullanılmıştır. Reaktörde oluşan kabarcıkların fotoğrafları çekilerek çapları bulunmuş ve reaktörde artan su yüksekliğinden toplam kabarcık hacmi ve kabarcık sayısı bulunarak özel ara yüzey alanı hesaplanmıştır. Bu metot karıştırma işlemi yapılmayan ve hacim artmasını hassas olarak ölçebilecek kadar uzun reaktörler için kullanılabilmektedir.

$$a = \frac{\sum_{y=0}^s A_y}{V_r} \quad (4.11)$$

a : Özel ara yüzey alanı, m^{-1}

A_y : Kabarcık yüzey alanı, m^2

V_r : Toplam reaktör hacmi, m^3

s : Kabarcık sayısı

4.2.8 Yarılanma ömrünün hesaplanması

Birinci derece reaksiyonlar için reaksiyon hız denklemi;

$$\frac{dC}{dt} = ka \quad (4.12)$$

olarak yazılır ve denklemin integrali alınırsa

$$\ln(a_0/a) = kt \quad (4.13)$$

elde edilir.

Bir reaksiyonun yarı ömrü reaksiyona giren maddenin % 50'sinin tüketilmesi için gerekli olan süreye eşit olduğundan, denklem (4.13)'te $a = a_0/2$ değişimi yapılarak reaksiyonun yarı ömrü hesaplanabilir.

$$\ln [(a_0/2)/a_0] = -kt_{1/2} \quad (4.14)$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (4.15)$$

$t_{1/2}$: Yarılanma ömrü, dk

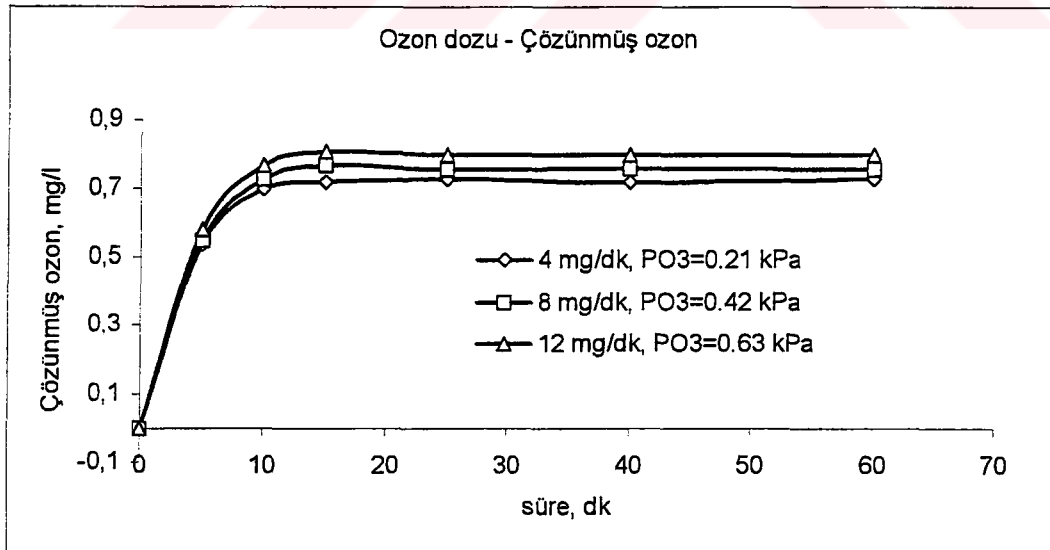


5. ENDOSÜLFAN OKSİDASYONU DENEY SONUÇLARI

Bu bölümde farklı kimyasal şartlar altında ve farklı sularda çözünmüş alfa ve beta endosülfanın ozonlama sonuçları verilmiştir. Oksidasyon deneyleri öncesinde kullanılan ozon miktarları hesaplanmış yapılmış ve stokiyometrik ozon dozları bulunmuştur. Daha sonra oksidasyon verimleri ve verimi etkileyen pH, sıcaklık ve ozon dozu gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir.

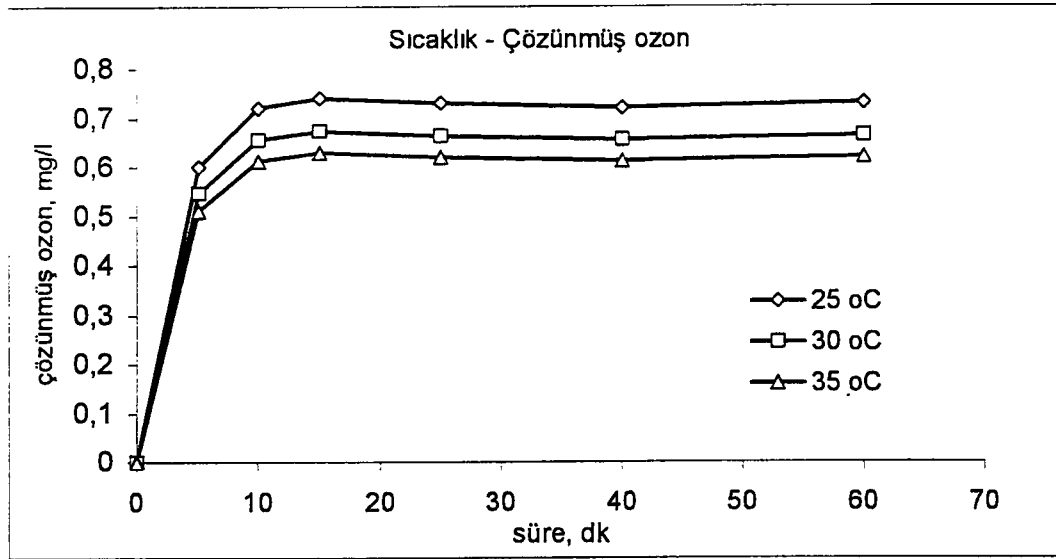
5.1 Çözünmüş Ozon Miktarları

Ozonla oksidasyonun hızını etkileyen en önemli faktörlerden birisi, reaktör içerisindeki çözünmüş ozon konsantrasyonudur. Çoğu oksidasyon çalışmalarında reaksiyon hızının, çözünmüş ozon konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu bakımdan ozonla oksidasyon kinetiğinin belirlenmesinde, çözünmüş ozon miktarlarının bilinmesi gerekmektedir. Bu bölümde oksidasyon deneylerinde uygulanan deneysel şartlar altındaki çözünmüş ozon miktarları, grafikler halinde verilmiş ve sonuçlar mevcut literatür bilgileri ile karşılaştırılmıştır. (Şekil 5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4)



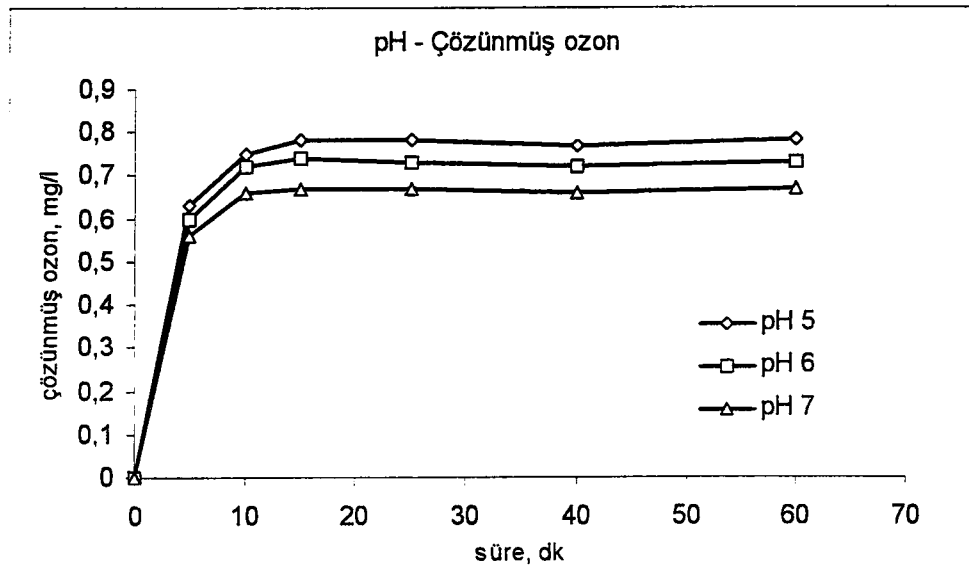
Şekil 5.1 Uygulanan ozon dozu ile çözünen ozon konsantrasyonu arasındaki ilişki
(Deiyonize su, sıcaklık : 25 °C, pH:6)

Şekil 5.1'den görüldüğü gibi çözünen ozon miktarı, uygulanan ozon dozuna bağlı olarak artış göstermektedir. Ayrıca 15. dakikadan itibaren çözünmüş ozon konsantrasyonu doygunluk seviyesine gelmekte ve bu dakikadan sonra çözünmüş ozon konsantrasyonu değişmemektedir.



Şekil 5.2 Çözünen ozon konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi (Deiyonize su, ozon dozu: 4mg/dk, pH:6, P_{O_3} : 210 Pa)

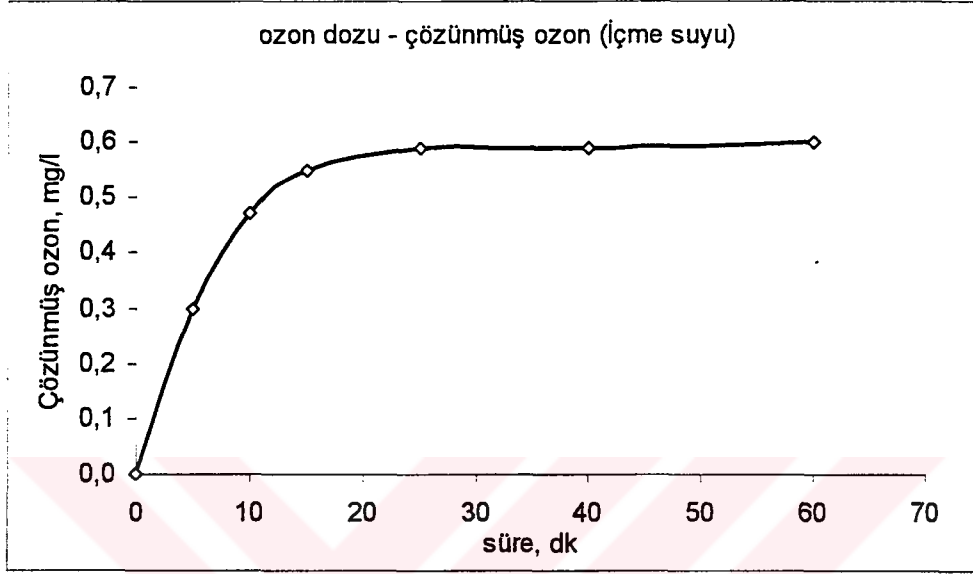
Şekil 5.2'de çözünen ozon konsantrasyonunda, su sıcaklığının artışına bağlı olarak bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum mevcut literatür bilgileri (Sotelo ve diğ., 1989) ile uyumluluk göstermekte olup, gazların sıcaklıkla birlikte çözünürlüklerinin azalması prensibi ile açıklanmaktadır.



Şekil 5.3 Çözünmüş ozon konsantrasyonu - pH ilişkileri (Deiyonize su, ozon dozu: 4 mg/dk, sıcaklık: 25 °C, P_{O_3} : 210 Pa)

Şekil 5.3'te görüldüğü gibi artan pH değerleri, çözülmüş ozon miktarını azaltmaktadır. Bu durum mevcut literatür bilgilerine (Sotelo ve diğ., 1989) benzerlik göstermektedir.

Sularda çözünen ozon miktarı, suyun içerisindeki çözülmüş madde konsantrasyonunun artması ile birlikte bir azalış göstermektedir (Sotelo ve diğ., 1989). Bu durum içme suyuyla yapılan ozonlama deneylerinde (Şekil 5.4) görülmektedir.



Şekil 5.4. İçme suyu içerisindeki çözülmüş ozon miktarının değişimi (Ozon dozu: 4 mg/dk, sıcaklık 25 °C, EC:393 mmhos-cm, P_{O_3} : 210 Pa)

Şekil 5.4'e göre, içme sularında çözünen ozon miktarı, aynı şartlar altında deiyonize suda çözünen ozon miktarına göre % 15-20 civarında daha düşük olarak gerçekleşmiştir.

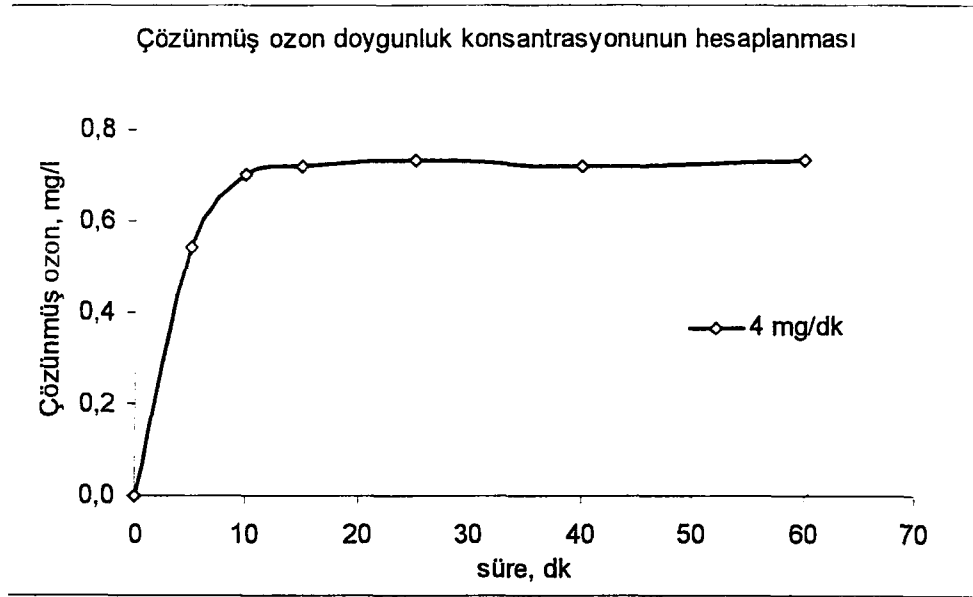
Çözülmüş ozon konsantrasyonlarının hesaplanması ile ilgili ayrıntılı bilgiler EK C'de verilmiştir.

5.2 Kullanılan ozon miktarının hesaplanması

5.2.1 Mol cinsinden kullanılan ozon miktarının belirlenmesi

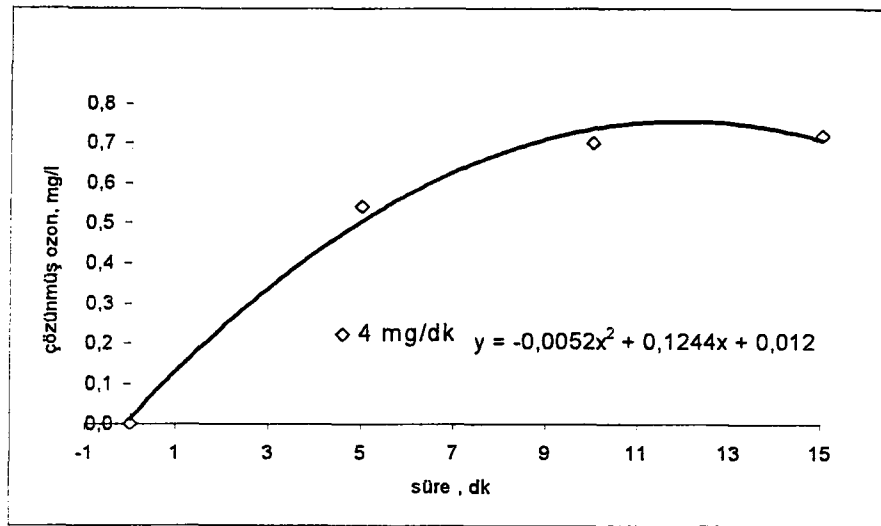
Kullanılan ozon dozunun hesaplanmasında, oksidasyon verimini belirlemek için yapılan deneyler öncesinde her deneysel şart için, içinde endosülfan bulunmayan deiyonize veya içme suyu bulunan reaktörden ozon geçirilerek çözülmüş ozon zaman grafikleri çizilmiş ve ozon doygunluk konsantrasyonları, $[C_s]$, belirlenmiştir.

Şekil 5.5'te 4 mg/dk ozon dozlaması deneyi için çizilen grafik örnek olarak verilmiştir.



Şekil 5.5 Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonunu hesaplanması (Deiyonize su, sıcaklık : 25 °C, pH:6)

60 dakikalık toplam konsantrasyonlar grafiğın alanının integrali alınarak hesaplanmıştır. Şekil 5.5'teki grafiğın ilk 15 dakikasının 2.dereceden bir denkleme, 15-60 dakika arası grafiğın de doğrusal bir denkleme benzediğı görölmektedir. Bu bakımdan grafiklerin ilk 15 dakikalık bölümü ile 15. ile 60. dakika arasındaki bölümünün grafiklerinin ayrı ayrı ele alınıp denklemlerinin çıkarılmasının daha doğru sonuç vereceğı (~% 98) görölmüş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır (Şekil 5.6).ve (Şekil 5.7).

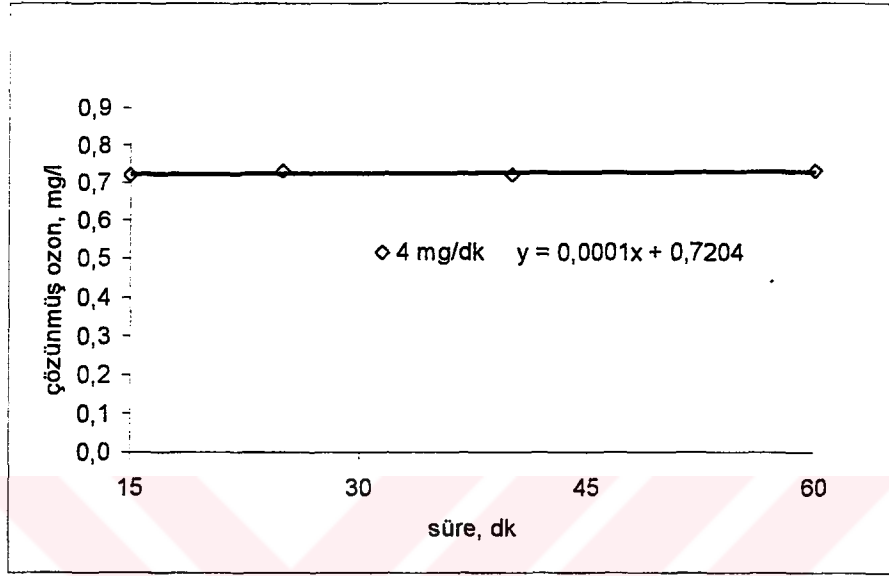


Şekil 5.6 Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonunu hesaplanması (ilk 15 dakika)

$$A_1 = \int_0^{15} (-0,0052x^2 + 0,1244x + 0,012)dx$$

$$A_1 = \left. \frac{-0,0052x^3}{3} \right|_0^{15} + \left. \frac{0,1244x^2}{2} \right|_0^{15} + \left. 0,012x \right|_0^{15}$$

$$A_1 = 8.325 \text{ mg/l}$$



Şekil 5.7 Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonunu hesaplanması (15 – 60 dakika arası)

$$A_2 = \int_{15}^{60} (0,0001x + 0,7204)dx$$

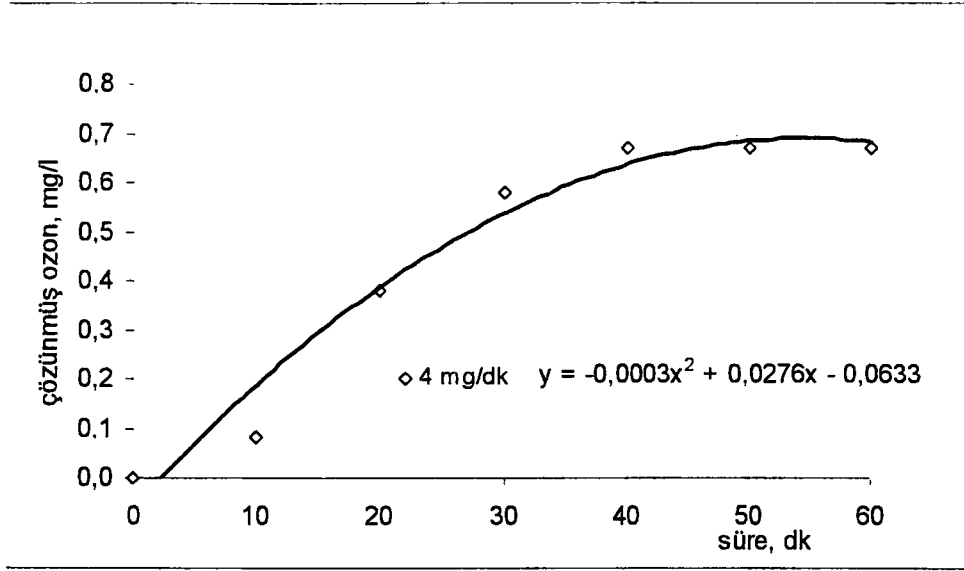
$$A_2 = \left. \frac{0,0001x^2}{2} \right|_{15}^{60} + \left. 0,7204x \right|_{15}^{60}$$

$$A_2 = 32,62 \text{ mg/l}$$

$$\text{Çözünmüş ozon toplamı} = A_T = A_1 + A_2$$

$$\text{Çözünmüş ozon toplamı} = 40,95 \text{ mg/l}$$

Daha sonra her deneyde 10'ar dakika arayla alınan çözeltilerde çözünmüş ozon konsantrasyonları belirlenerek 60 dakikalık grafikleri çizilmiştir. Örnek olarak 4 mg/dk ozon dozunda gerçekleştirilen deney esnasındaki çözünmüş ozon konsantrasyon değişimi grafiği Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8 Deneyler sonrasında reaktörde ölçülen ozon konsantrasyonu

$$A_3 = \int_0^{60} (-0,0003x^2 + 0,0276x + 0,0633) dx$$

$$A_3 = \left. \frac{-0,0003x^3}{3} + \left. \frac{0,0276x^2}{2} + \left. 0,0633x \right|_0^{60} \right|_0^{60}$$

$$A_3 = 24,28 \text{ mg/l}$$

Deneyler sonrası ölçülen ozon konsantrasyonu toplamı (A_3) toplam çözünmüş ozon miktarından (A_T) çıkarılarak kullanılan ozon miktarı belirlenmiştir.

Kullanılan ozon miktarı, $C_k = A_T - A_3$

$$C_k = 18,9 \text{ mg/l} = 3,47 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Çözelti hacmi 1 litre olduğu için 4 mg/dk ozon dozundaki 60 dakikalık reaksiyon boyunca kullanılan toplam ozon miktarı 18.9 mg'dır. Diğer deneyler için kullanılan ozon miktarları Tablo 5.1.'de, hesapların ayrıntıları ise EK C'de verilmiştir.

5.2.2 Stokiyometrik ozon kullanma oranının belirlenmesi

Stokiyometrik ozon kullanma oranı, giderilmesi istenen maddenin için harcanan ozon miktarını gösteren ve ozona karşı direncin bir göstergesi olarak kullanılan bir orandır.

Tablo 5.1. Endosülfan oksidasyonlarında kullanılan ozon miktarları

	Kullanılan ozon miktarı, mol	
	alfa	beta
<u>pH</u>		
5	$3,85 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^{-4}$
6	$3,51 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-4}$
7	$2,89 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-4}$
<u>Sıcaklık</u>		
25 °C	$3,17 \times 10^{-4}$	$3,07 \times 10^{-4}$
30 °C	$2,68 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$
35 °C	$2,33 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-4}$
<u>Ozon dozu</u>		
4 mg/dk	$3,47 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$
8 mg/dk	$3,67 \times 10^{-4}$	$3,66 \times 10^{-4}$
12 mg/dk	$3,94 \times 10^{-4}$	$3,82 \times 10^{-4}$
<u>Su ortamları</u>		
Deiyonize alfa+beta	$2,71 \times 10^{-4}$	
Deiyonize teknik	$3,01 \times 10^{-4}$	
İçme suyu teknik	$3,20 \times 10^{-4}$	

$$z = \frac{C_k}{C_E} \quad (5.1)$$

C_E : Giderilen endosülfan miktarı, mol

4 mg/dk ozon dozunda alfa endosülfan için hesaplanan stokiyometrik oran aşağıdaki gibidir.

$$C_k : 3,47 \times 10^{-04} \text{ mol}$$

$$C_E : 6,36 \times 10^{-07} \text{ mol}$$

$$z = \frac{3,47 \times 10^{-04}}{6,36 \times 10^{-07}} = 545,96$$

Tüm oksidasyon reaksiyonları için hesaplanan stokiyometrik oranlar Tablo 5.2.'de verilmiştir.

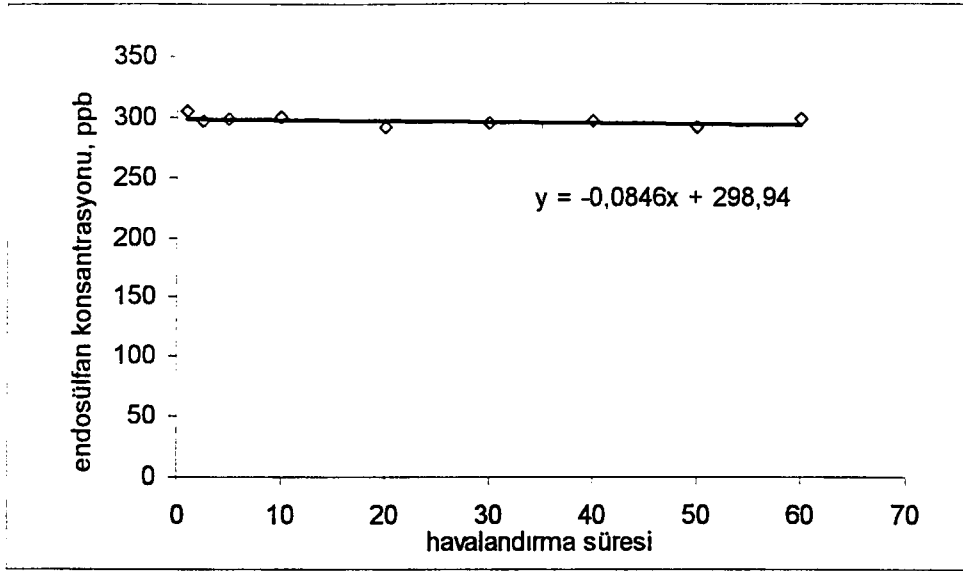
Tablo 5.2. Endosülfan oksidasyonu için hesaplanan stokiyometrik ozon miktarları

Parametreler	Kullanılan ozon miktarı		Giderilen endosülfan		Stokiyometrik ozon miktarı	
	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
<u>pH</u>						
5	$3,85 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^{-4}$	$6,81 \times 10^{-7}$	$6,96 \times 10^{-7}$	566,1	531,8
6	$3,51 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-4}$	$6,36 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$	552,2	505,7
7	$2,89 \times 10^{-4}$	$2,81 \times 10^{-4}$	$5,70 \times 10^{-7}$	$6,34 \times 10^{-7}$	507,6	443,2
<u>Sıcaklık</u>						
25 °C	$3,17 \times 10^{-4}$	$3,07 \times 10^{-4}$	$6,36 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$	498,7	450,8
30 °C	$2,68 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$6,59 \times 10^{-7}$	$6,93 \times 10^{-7}$	407,1	361,4
35 °C	$2,33 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-4}$	$6,71 \times 10^{-7}$	$7,15 \times 10^{-7}$	346,6	228,9
<u>Ozon dozu</u>						
4 mg/dk	$3,47 \times 10^{-4}$	$3,39 \times 10^{-4}$	$6,36 \times 10^{-7}$	$6,80 \times 10^{-7}$	546,0	498,8
8 mg/dk	$3,67 \times 10^{-4}$	$3,66 \times 10^{-4}$	$6,54 \times 10^{-7}$	$7,05 \times 10^{-7}$	561,9	518,6
12 mg/dk	$3,94 \times 10^{-4}$	$3,82 \times 10^{-4}$	$6,96 \times 10^{-7}$	$7,05 \times 10^{-7}$	565,8	541,5
<u>Su ortamları ve pestisit çeşitleri</u>						
Deiyonize alfa+beta	$2,71 \times 10^{-4}$		$5,09 \times 10^{-7}$	$2,73 \times 10^{-7}$	533,6	
Deiyonize teknik	$3,01 \times 10^{-4}$		$5,68 \times 10^{-7}$	$2,88 \times 10^{-7}$	529,5	
İçme suyu teknik	$3,20 \times 10^{-4}$		$5,09 \times 10^{-7}$	$2,73 \times 10^{-7}$	628,3	

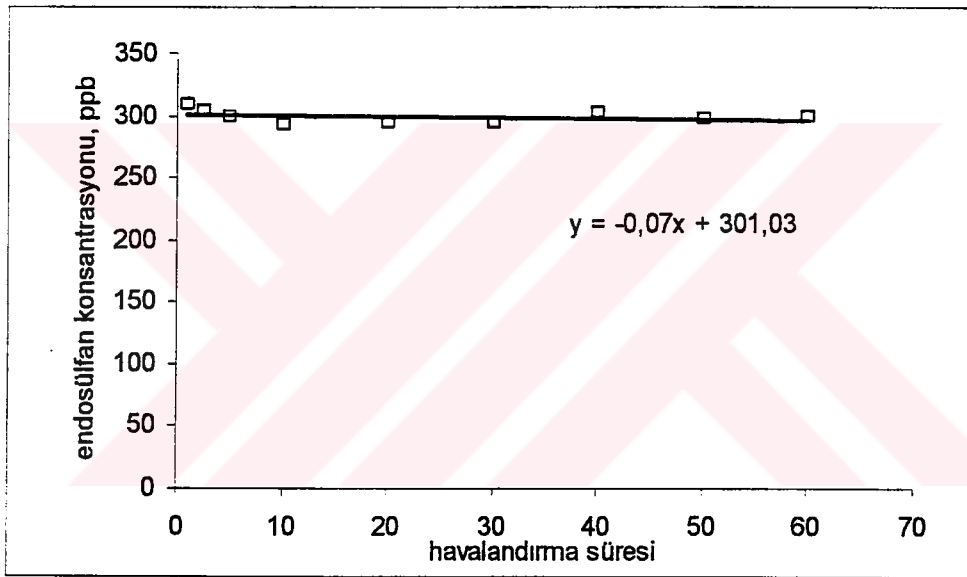
5.3 Havalandırmanın Ozon Oksidasyonuna Etkisi

Endosülfan oksidasyonunda kullanılan ozon üreticisi, havayla karışık halde ozon üretmekte ve bu karışım okside edilecek madde ile temas ettirilmektedir. Oksidasyonu incelenecek madde üzerinde ozonun etkisinin net olarak ortaya konulabilmesi için, öncelikle ozonla birlikte verilen havanın herhangi bir oksidasyon veya sıyırma etkisinin olup olmadığının tespit edilmesi gerekir. Bu amaçla, oksidasyon deneyleri öncesinde alfa ve beta endosülfan çözeltilerinden 1 saat boyunca deneylerde kullanılan debiye eşit miktarda hava geçirilerek havalandırmanın etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir.

Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'dan görüldüğü gibi 1 saat boyunca yapılan havalandırma sonucunda alfa endosülfan için % 1.9, beta endosülfan içinse % 3.2 oranında bir azalma görülmüştür. Bu sebeple alfa ve beta endosülfan oksidasyonlarında havalandırmadan kaynaklanan kayıplar ihmal edilmiştir.



Şekil 5.9. Havalandırmanın alfa-endosülfan oksidasyonu üzerine etkisi
(hava debisi = 1 L/dk, Sıcaklık=25 °C, pH=6, deiyonize su)



Şekil 5.10. Havalandırmanın beta-endosülfan oksidasyonu üzerine etkisi
(hava debisi = 1 L/dk, Sıcaklık=25 °C, pH=6, deiyonize su)

5.4 Deiyonize Suda Çözülmüş Alfa - Endosülfan Ozonlaması

Bu bölümdeki deneysel şartlara ait ayrıntılı bilgiler EK D’de, boyutsuz oksidasyon grafikleri ve denklemleri ise EK E’de verilmiştir.

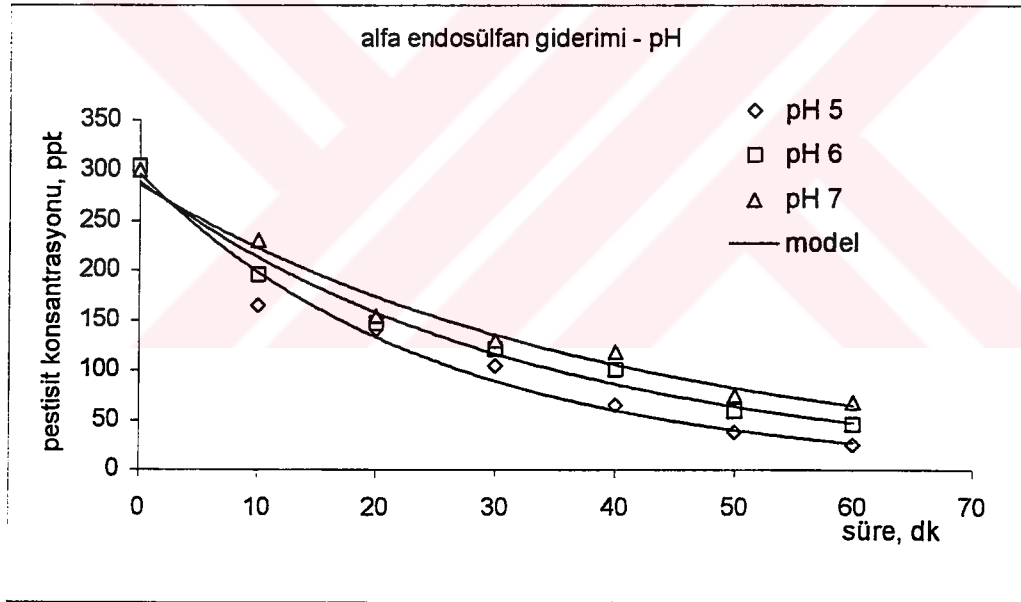
5.4.1 PH’nın etkisi

Alfa endosülfanın ozonla oksidasyonu üzerinde pH’nın etkisini incelemek üzere 5, 6 ve 7 pH derecelerinde oksidasyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel şartlara ait bilgiler Tablo 5.3’te verilmiştir.

Tablo 5.3. pH'a bağılı alfa ve beta endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar

pH	5	6	7
Ozon dozu, mg/dk	4	4	4
Çözünmüş ozon, mg/l	0,78	0,73	0,67
İletkenlik, μ mhos/cm	6,28	6,21	5,68
Hava + ozon debisi, l/dk	1	1	1
Sıcaklık, °C	25	25	25
Ozonun kısmi basıncı, kPa	0.21	0.21	0.21

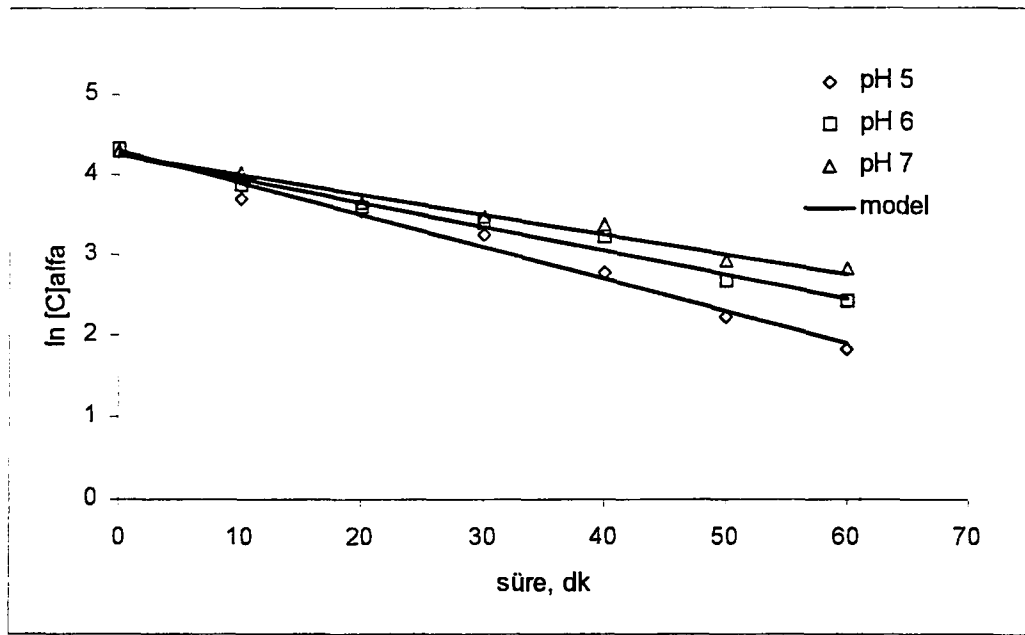
Gerçekleştirilen oksidasyonun sonuçları Şekil 5.11'de verilmiştir. Reaksiyon sonuçlarına göre alfa endosülfan oksidasyonunun genel olarak 5, 6 ve 7 pH dereceleri aralarında çok önemli bir farklılık göstermemekle beraber en yüksek giderme veriminin pH 5'de gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum düşük pH derecelerinde ozonun çözünürlüğünün artması ve buna bağlı olarak reaksiyona giren ozon miktarının daha yüksek olmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.11 Alfa endosülfan oksidasyonuna pH'ın etkisi

Ancak ozon oksidasyon deneylerinde pH'nın 8'den yüksek olması halinde reaksiyon hızlarının arttığı bilinmektedir. Bu durum, yüksek pH'larda ozonun daha yüksek reaksiyon hızına sahip indirek oksidasyonunun (OH radikali oksidasyonu) söz konusu olması ile açıklanmaktadır.

Oksidasyon reaksiyonların derecesini tespit etmek için çizilen grafikler Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.12 Alfa endosülfan oksidasyonu – pH ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması

Çizilen yarı-logaritmik verim grafiklerin doğrusal olması reaksiyonun birinci derece kinetiğine uyduğunu göstermektedir.

Reaksiyonlara ait kinetik katsayılar ve hesaplanan kütle transfer katsayıları ise Tablo 5.4 ve Tablo 5.5’te verilmiştir.

Tablo 5.4. pH’a bağlı alfa endosülfan oksidasyonu için bulunan kinetik değerler

	pH	5	6	7
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}		$6,9 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-4}$
Yarılanma ömrü, dk		16,69	21,96	28,02
Giderim yüzdesi, %		91,72	84,95	77,33

Kinetik katsayılar bakıldığında her 3 pH derecesi için hız sabitlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Bu durum endosülfanın ozon oksidasyonuna karşı nisbeten dayanıklı bir kimyasal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. pH 5’de elde edilen % 92’lik oksidasyon yüzdesi, yürütülen deneyler içerisindeki en yüksek oksidasyon verimlerinden biri olmuştur.

Tablo 5.5. pH'a bağılı alfa endosülfan ozonlaması için kütle transfer katsayıları

pH	Ozonun difüzyon katsayısı, $m^2 sn^{-1}$	Ha	k_L , $m \cdot sn^{-1}$	a, m^{-1}	$k_L a$, sn^{-1}
5	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$5,22 \times 10^{-4}$
6	$1,47 \times 10^{-9}$	$9,65 \times 10^{-6}$	$3,49 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$5,22 \times 10^{-4}$
7	$1,47 \times 10^{-9}$	$8,47 \times 10^{-6}$	$3,49 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$5,22 \times 10^{-4}$

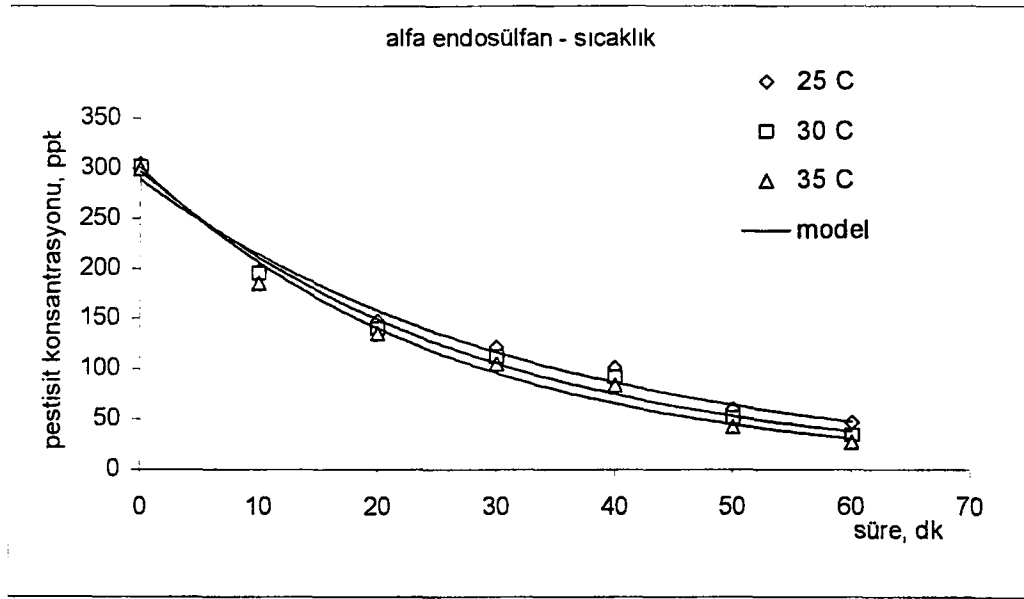
PH'a bağılı olarak yürütülen tüm deneylerde, k_L ; a ve $k_L a$,nın aynı olarak bulunması, kütle transfer katsayılarının endosülfan oksidasyonu için pH ile çok yakın bir ilişkisinin olmadığı sonucunu çıkarmaktadır. Ancak Hatta sayılarının farklılık göstermesi, Hatta sayısının reaksiyon hız sabiti ile doğrudan ilişkili olmasından kaynaklanmıştır. Oksidasyonun kinetik rejimi ile ilgili bilgi veren Hatta sayıları genel olarak çok düşük bulunmuştur. Hatta sayısının 0.3'ten düşük olması, çift film teorisine göre reaksiyonun tamamen sıvı tarafında gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum düşük hızlı kinetik rejim olarak adlandırılmaktadır (Charpentier, 1981). Alfa ve beta endosülfan oksidasyon deneylerindeki bütün sonuçlar reaksiyonların düşük hızlı kinetik rejime uyduğunu göstermektedir.

5.4.2 Sıcaklığın etkisi

Alfa endosülfan ozonlaması üzerine çözelti sıcaklığının etkisini incelemek üzere 25, 30 ve 35 derece sıcaklıklarda yapılan oksidasyon deneylerine ait bilgiler Tablo 5.6.'da, oksidasyon sonuçları ise Şekil 5.13'da verilmiştir.

Tablo 5.6. Sıcaklığa bağılı alfa ve beta endosülfan oksidasyonu için deneysel şartlar

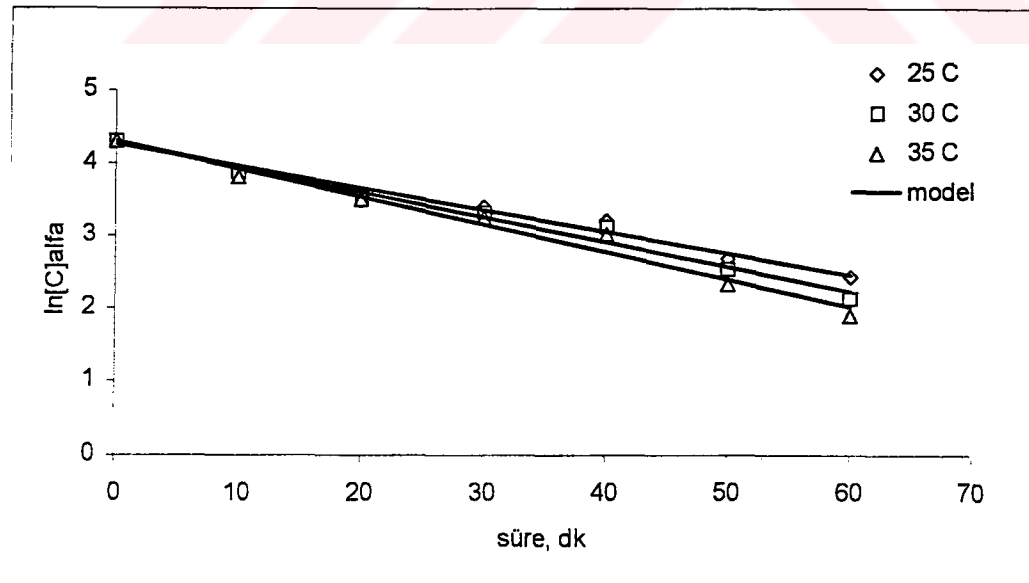
Sıcaklık, °C	25	30	35
Ozon dozu, mg/dk	4	4	4
Çözünmüş ozon, mg/l	0,73	0,66	0,62
İletkenlik, $\mu mhos/cm$	6,03	6,27	5,73
Hava + ozon debisi, l/dk	1	1	1
pH	6	6	6
Ozonun kısmi basıncı, kPa	0.21	0.21	0.21



Şekil 5.13 Alfa endosülfan oksidasyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 5.13'e göre çözelti sıcaklığının artması ile endosülfan giderim veriminde bir artış olduğu ve en yüksek oksidasyon hızının 35 derecede gerçekleştiği görülmektedir. Ozonun çözünürlüğünün yüksek sıcaklıklarda daha düşük olmasına rağmen oksidasyon hızının artması, artan çözelti sıcaklığının kütle transfer katsayılarını artırarak reaksiyon hızını arttırması sonucu ortaya çıkmaktadır..

Alfa endosülfan oksidasyonu – sıcaklık ilişkisinin birinci derece kinetiğine göre grafiği Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 5.14 Alfa endosülfan oksidasyonu – sıcaklık ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması

Şekil 5.14'dan görüleceği gibi sıcaklık- alfa endosülfan giderim verimi birinci derece kinetiğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyona ait birinci derece hız sabitleri ve diğer kinetik değerler Tablo 5.7'de, kütle transfer katsayılarına ait sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.7. Sıcaklığa bağlı alfa endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler

Sıcaklık, °C	25	30	35
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}	$5,26 \times 10^{-4}$	$6,07 \times 10^{-4}$	$6,69 \times 10^{-4}$
Yarılanma ömrü, dk	21,96	19,04	17,27
Giderim yüzdesi, %	84,95	88,74	91,00

Kinetik katsayılar, pH deneylerinde olduğu gibi çok düşük olarak bulunmuştur. Ancak yapılan alfa endosülfan ozonlamalarındaki en yüksek kinetik sabitlere ve giderim verimlerine 35 derecede gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde ulaşılmıştır.

Tablo 5.8. Sıcaklığa bağlı alfa endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları

PH	Ozonun difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$	Ha	$k_L, \text{m} \cdot \text{sn}^{-1}$	a, m^{-1}	k_{La}, sn^{-1}
25	$1,47 \times 10^{-9}$	$9,65 \times 10^{-6}$	$7,89 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
30	$1,64 \times 10^{-9}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$8,33 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,25 \times 10^{-2}$
35	$1,81 \times 10^{-9}$	$1,08 \times 10^{-5}$	$8,75 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,31 \times 10^{-2}$

Alfa endosülfan oksidasyonunun hesaplanan kütle transfer katsayılarına göre, en yüksek kütle transferinin 35 derecede gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç kütle transfer katsayısının bir çarpanı olan ozon difüzyon katsayısının, yüksek sıcaklıklarda artması sonucu ortaya çıkmıştır. Yapılan tüm deneylerdeki en yüksek ikinci kütle transferi hızı 35 derecede gerçekleşmiştir. Hatta sayıları pH deneylerinde olduğu gibi düşük bulunmuştur. Buna göre reaksiyonun tamamen sıvı kütle (bulk) içerisinde gerçekleştiği ve reaksiyonun düşük hızlı bir kinetik rejime uyduğu ortaya çıkmaktadır.

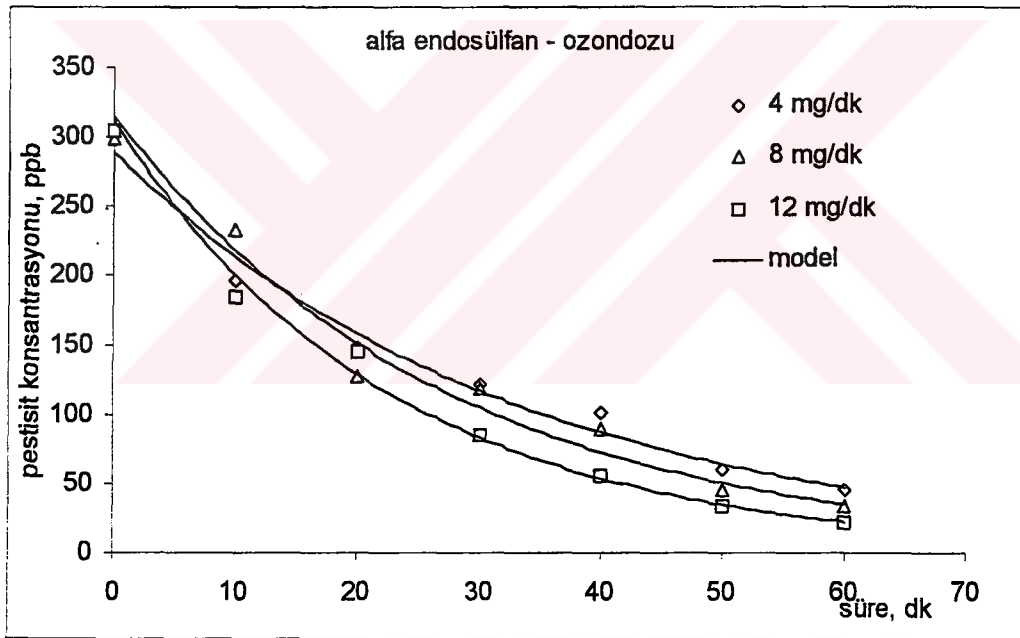
5.4.3 Ozon dozunun etkisi

Ozonla oksidasyon deneylerinde çözünmüş ozon dozunu arttırması sebebiyle reaksiyon hızını arttıran önemli bir faktör de uygulanan ozon dozudur. Alfa

endosülfan oksidasyonuna ait deneysel şartlar Tablo 5.9'da, endosülfan oksidasyon - süre grafiği de Şekil 5.15'te verilmiştir.

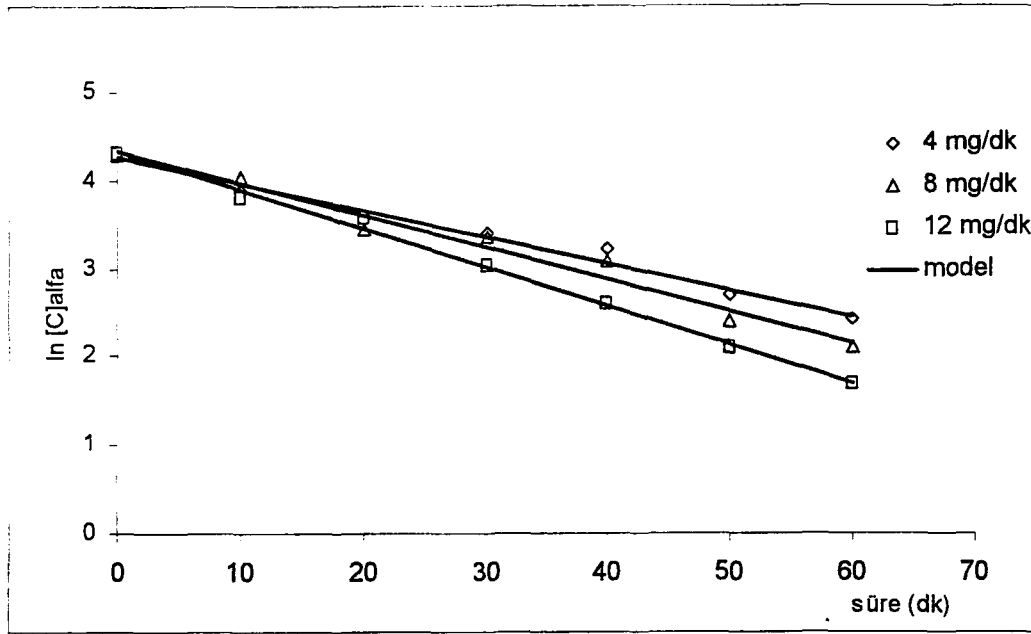
Tablo 5.9. Ozon dozuna bağlı alfa ve beta endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar

Ozon dozu, mg/dk	4	8	12
Ozon dozu, mg/dk	4	4	4
Çözünmüş ozon, mg/l	0,73	0,76	0,80
İletkenlik, $\mu\text{mhos/cm}$	5.73	5.43	5.14
Hava + ozon debisi, l/dk	1	1	1
Sıcaklık, °C	25	25	25
pH	6	6	6
Ozonun kısmi basıncı, kPa	0.21	0.42	0.63



Şekil 5.15 Alfa endosülfan oksidasyonuna ozon dozunun etkisi

Şekil 5.15'e göre ozon dozunun artmasıyla beklenildiği gibi oksidasyon hızı ve giderim verimi de artmıştır. 12 mg/dk ozon dozunda gerçekleştirilen oksidasyonunda, tüm alfa endosülfan oksidasyon deneyleri içerisinde en yüksek reaksiyon hızına ulaşılmıştır ($K_a=7.30 \times 10^{-4}$). Reaksiyon hızlarının kinetik derecesini bulmak için çizilen yarı logaritmik konsantrasyon-zaman grafiği Şekil 5.16'da verilmiştir.



Şekil 5.16 Alfa endosülfan oksidasyonu – ozon dozu ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması

Şekil 5.16'dan görüleceği gibi ozon dozu - alfa endosülfan oksidasyonu ilişkisi birinci derece kinetiğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyonlara ait birinci derece hız sabitleri, giderim verimleri ve yarı ömürler Tablo 5.10'da, kütle transfer katsayılarına ait sonuçlar ise Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.10. Ozon dozuna bağlı alfa endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler

Ozon dozu, mg/dk	4	8	12
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}	$5,26 \times 10^{-4}$	$6,12 \times 10^{-4}$	$7,30 \times 10^{-4}$
Yarılanma ömrü, dk	21,96	18,87	15,82
Giderim yüzdesi, %	84,95	88,96	92,79

Tablo 5.11. Ozon dozuna bağlı alfa endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları

Ozon dozu, mg/dk	Ozonun difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$	H_a	k_L , m-sn^{-1}	a , m^{-1}	k_{La} , sn^{-1}
4	$1,47 \times 10^{-9}$	$9,65 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
8	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
12	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,14 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$

Kinetik katsayılar, literatürdeki benzer pestisit çalışmalarına göre düşük olarak bulunmuştur. Ancak yapılan alfa endosülfan ozonlamalarındaki en yüksek kinetik

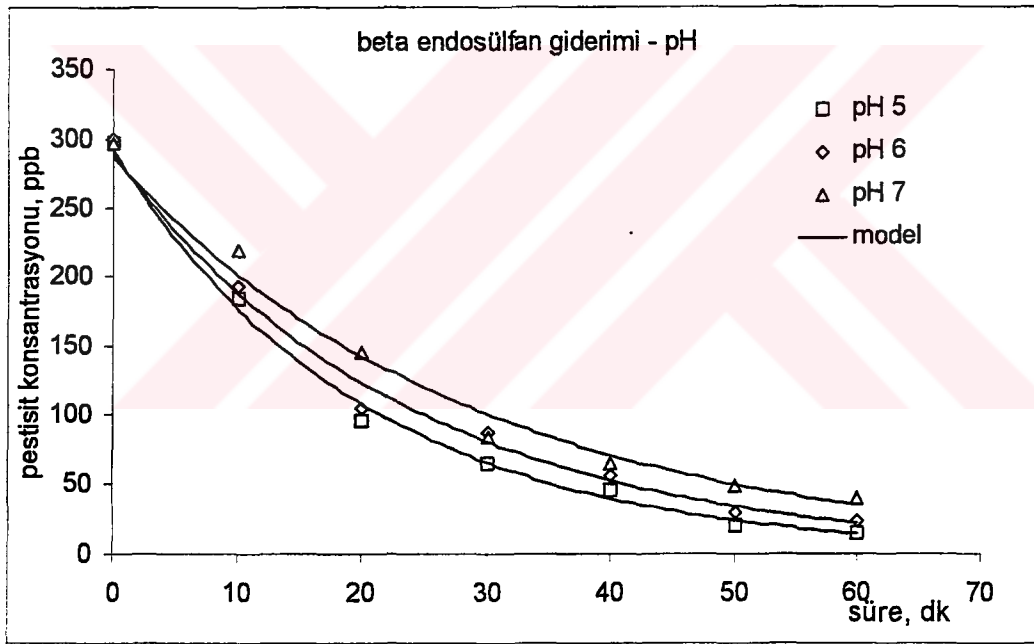
sabitlere ve giderim verimlerine 12 mg/dk ozon dozlarında gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde ulaşılmıştır.

Tablo 5.11'e göre alfa endosülfan oksidasyonunun hesaplanan kütle transfer katsayıları uygulanan ozon dozundan bağımsız olarak gerçekleşmektedir. Hatta sayılarına bakıldığında ise artan dozlarında hatta sayısının arttığı ancak bu artışın reaksiyonun kinetik rejimini değiştirmedeği görülmektedir. Reaksiyonlar düşük hızlı kinetik rejime uymaktadır.

5.5 Deiyonize Suda Çözünmüş Beta - Endosülfan Ozonlaması

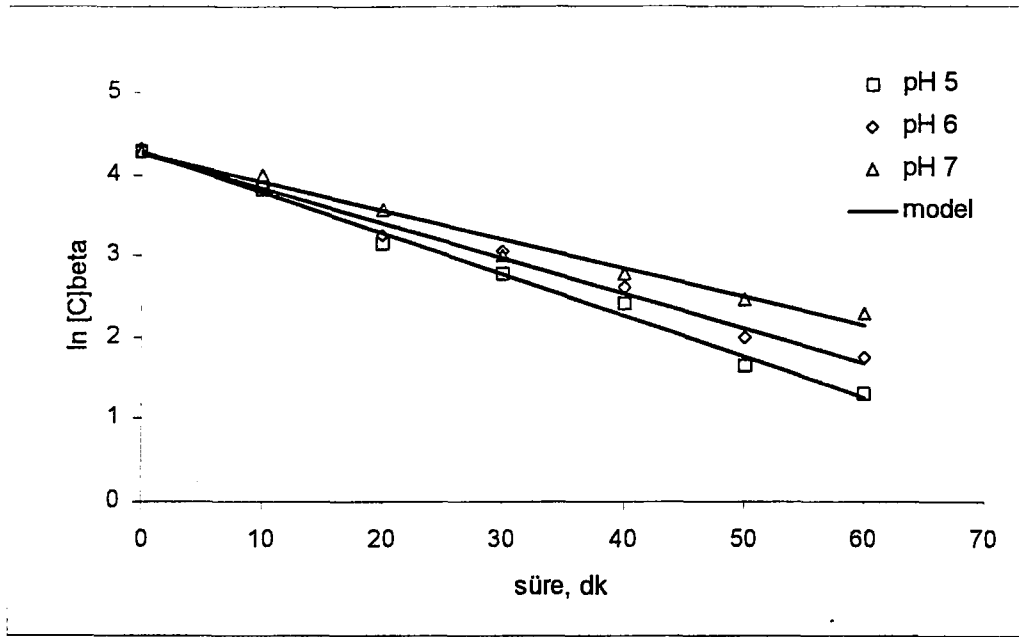
5.5.1 PH'nın etkisi

5, 6 ve 7 pH derecelerinde yapılan oksidasyon sonuçlarına ait deneysel şartlar Tablo 5.3'te, oksidasyon-süre ilişkisi ise Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.17 Beta endosülfan oksidasyonuna pH'nın etkisi

Buna göre beta endosülfan için en yüksek giderme verimi alfa endosülfan için olduğu gibi pH 5'de gerçekleşmiştir. Çözünmüş ozon konsantrasyonunun pH 5'de daha yüksek olması bu sonuca sebep olmuştur. Reaksiyonların derecesini tespit etmek için çizilen grafik ise Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Beta endosülfan oksidasyonu – pH ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması

Çizilen logaritmik verim grafiklerin doğrusal olması reaksiyonun birinci dereceden olduğunu göstermektedir. Reaksiyonlara ait kinetik katsayılar ve hesaplanan kütle transfer katsayıları ise Tablo 5.12 ve Tablo 5.13’te verilmiştir.

Tablo 5.12. pH’a bağlı beta endosülfan oksidasyonu için bulunan kinetik değerler

	pH	5	6	7
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}		$8,3 \times 10^{-4}$	$7,1 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$
Yarılanma ömrü, dk		13,91	16,28	20,71
Giderim yüzdesi, %		94,97	92,22	86,58

Kinetik katsayılar bakıldığında çalışılan bütün pH derecesi için hız sabitlerinin düşük olduğu görülmektedir. Ancak beta endosülfanın alfa endosülfana göre hız sabitlerinin ve oksidasyon yüzdelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca beta endosülfan için pH 5’de gerçekleştirilen oksidasyon hızı tüm deneyler içerisindeki en yüksek ikinci hız değeri olmuştur ($K_B = 8,3 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{sn}^{-1}$). Bu deney setinde reaksiyona giren beta endosülfanın bir saat sonunda % 95’inin giderildiği görülmüştür.

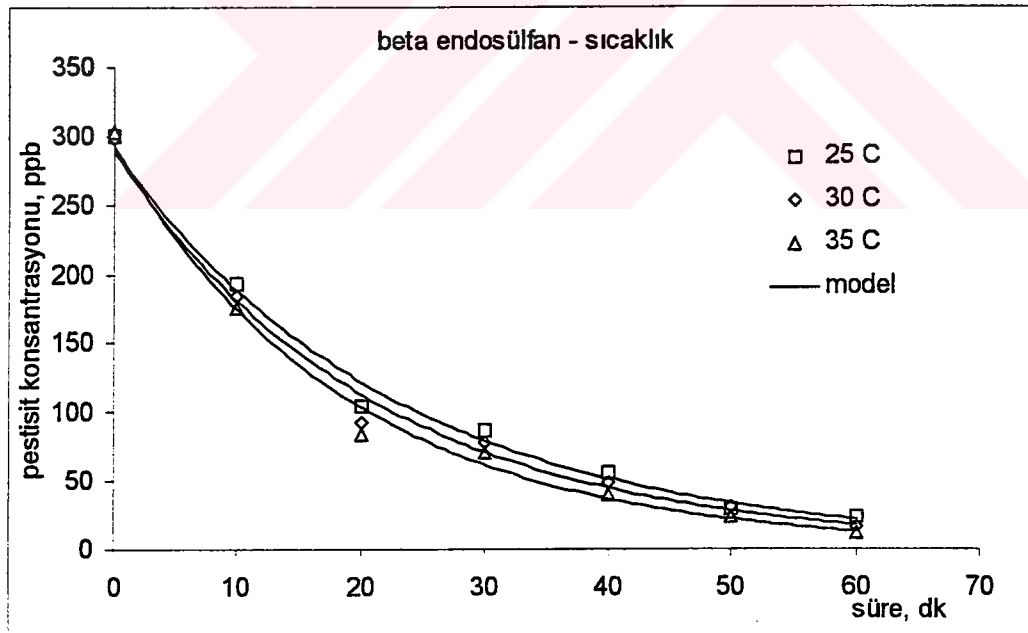
Tablo 5.13. pH'a bağılı beta endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları

PH	Ozonun difüzyon katsayısı, $m^2 sn^{-1}$	Ha	k_L , $m \cdot sn^{-1}$	a, m^{-1}	$k_L a$, sn^{-1}
5	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,20 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$5,22 \times 10^{-4}$
6	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$5,22 \times 10^{-4}$
7	$1,47 \times 10^{-9}$	$9,82 \times 10^{-6}$	$3,49 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$5,22 \times 10^{-4}$

Yürütülen deneylerde, k_L , a ve $k_L a$ değerleri alfa endosülfan deneylerindeki değerlerle aynı olarak gerçekleşmiştir. Ancak beta endosülfan için hesaplanan Hatta sayıları farklılık göstermiştir. Bu durum Hatta sayısının reaksiyon hız sabiti ile ilişkili olmasından kaynaklanmıştır. Hatta sayısının çok düşük olması, çift film teorisine göre reaksiyonun tamamen sıvı kütle içerisinde gerçekleştiği sonucunu göstermektedir.

5.5.2 Sıcaklığın etkisi

Ozonlama üzerine çözelti sıcaklığının etkisini incelemek üzere 25, 30 ve 35 derece sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bu deneylere ait veriler Tablo 5.6'da, oksidasyon sonuçları Şekil 5.19'da verilmiştir.

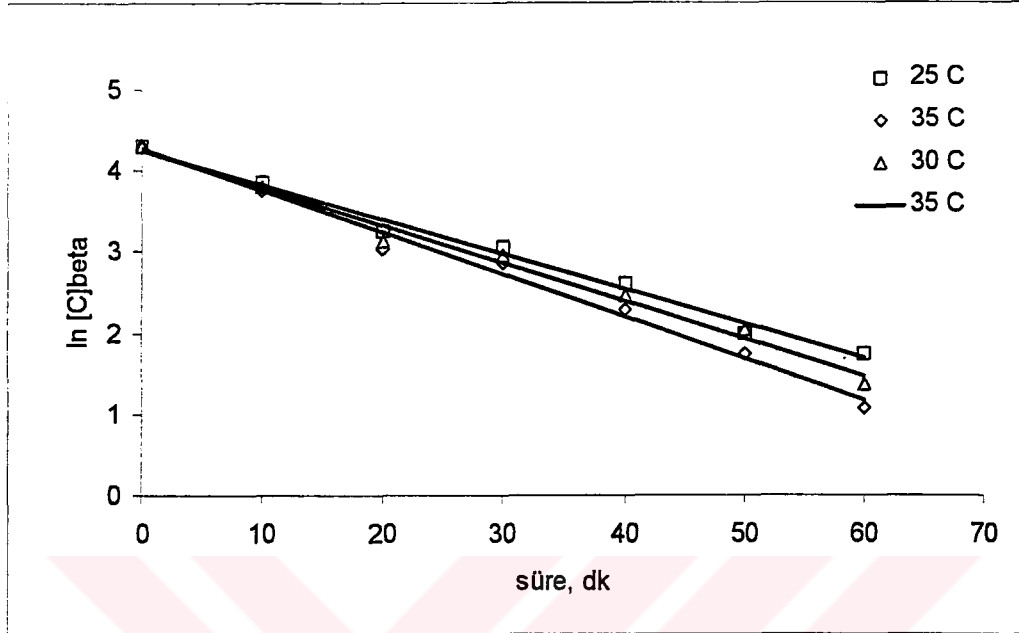


Şekil 5.19. Beta endosülfan oksidasyonuna sıcaklığın etkisi

Şekil 5.19'a göre alfa endosülfan oksidasyonunda olduğu gibi çözelti sıcaklığının artması ile endosülfan giderim veriminde bir artış olmuştur. Bu durum endosülfan oksidasyonunda çözelti sıcaklığının, çözünmüş ozon konsantrasyonunu düşürmesine

rağmen, kütle transfer katsayısını artırması dolayısıyla da reaksiyon hızını artırması şeklinde açıklanabilir.

Beta endosülfan oksidasyonu – sıcaklık ilişkisinin birinci derece kinetiğine göre grafiği Şekil 5.20’de verilmiştir.



Şekil 5.20 Beta endosülfan oksidasyonu – sıcaklık ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması

Şekil 5.20’de gördüğü gibi sıcaklık- beta endosülfan oksidasyon verimi ilişkisi birinci derece kinetiğine uygun olarak gerçekleşmektedir. Reaksiyona ait birinci derece hız sabitleri ve diğer kinetik değerler Tablo 5.14’te, kütle transfer katsayılarına ait sonuçlar Tablo 5.15’te verilmiştir.

Tablo 5.14. Sıcaklığa bağlı beta endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler

Sıcaklık	25	30	35
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}	$7,09 \times 10^{-4}$	$8,12 \times 10^{-4}$	$8,97 \times 10^{-4}$
Yarılanma ömrü, dk	16,28	14,22	12,88
Giderim yüzdesi, %	92,22	94,63	96,04

Tez kapsamında yapılan alfa ve beta endosülfan ozonlamalarındaki en yüksek kinetik sabitlere ve giderim verimlerine 35 derecede gerçekleştirilen oksidasyon deneylerinde ulaşılmıştır. Buna göre reaksiyona giren toplam beta endosülfan miktarının % 96’sı 1 saatlik reaksiyon sonunda giderilebilmiştir. En yüksek kinetik

hız sabiti ve en düşük yarılanma ömrü de aynı şekilde 35 °C'de yapılan deneylerde elde edilmiştir.

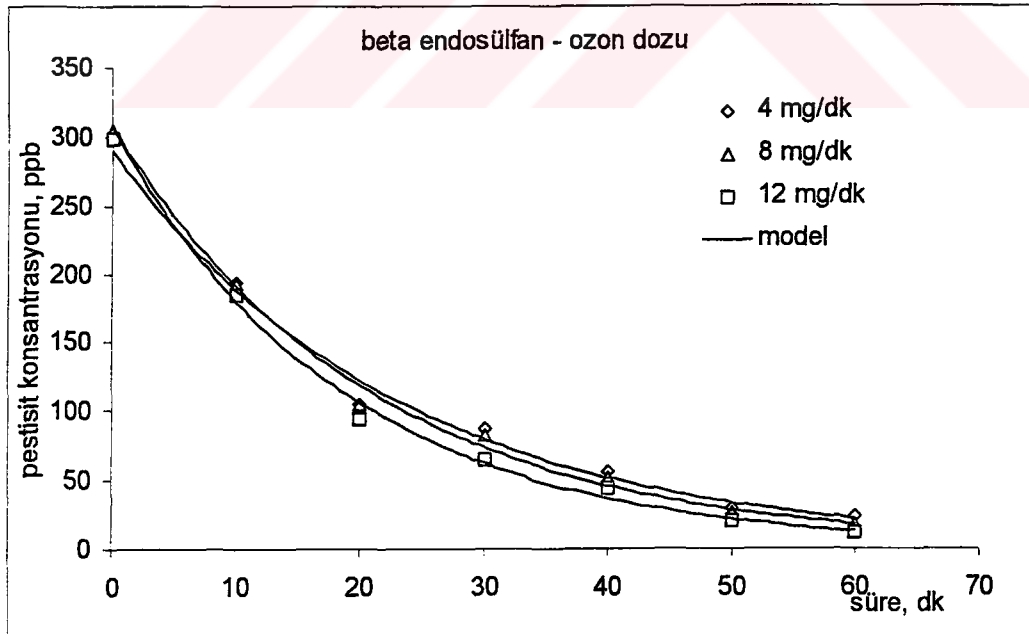
Tablo 5.15. Sıcaklığa bağlı beta endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları

pH	Ozonun difüzyon katsayısı, $m^2 sn^{-1}$	Ha	k_L , $m \cdot sn^{-1}$	a, m^{-1}	$k_L a$, sn^{-1}
25	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$7,89 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
30	$1,64 \times 10^{-9}$	$1,19 \times 10^{-9}$	$8,33 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,25 \times 10^{-2}$
35	$1,81 \times 10^{-9}$	$1,26 \times 10^{-9}$	$8,75 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,31 \times 10^{-2}$

Tablo 5.15'e göre, en yüksek kütle transferinin 35 derecede gerçekleştiği görülmektedir. Yapılan tüm deneylerdeki en yüksek kütle transfer hızına, beta endosülfanın 35 derecede gerçekleştirilen ozonlaması esnasında ulaşılmıştır. Hatta sayıları ise diğer deneylere nispeten daha yüksek olmasına rağmen, reaksiyonların düşük hızlı kinetik rejime uyduğunu göstermektedir.

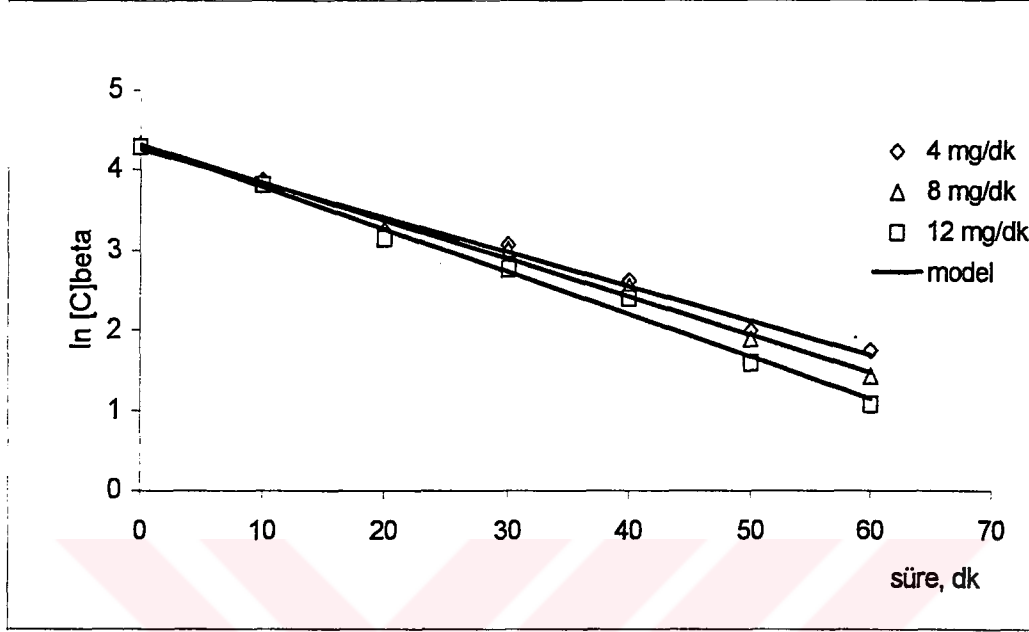
5.5.3 Ozon dozunun etkisi

Beta endosülfan oksidasyonu üzerindeki uygulanan ozon dozunun etkisini belirlemek üzere gerçekleştirilen deneylere ait bilgiler Tablo 5.9'da oksidasyon grafiği ise Şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.21. Beta endosülfan oksidasyonu üzerinde uygulanan ozon dozunun etkisi

Buna göre ozon dozunun artırılması beta endosülfan oksidasyonunu da artırmaktadır. 12 mg/dk ozon dozunda gerçekleştirilen oksidasyonunda, beta endosülfan oksidasyon deneyleri içerisinde en yüksek ikinci reaksiyon hızı değerine ulaşılmıştır ($K_b=8.93 \times 10^{-4}$). Reaksiyonun kinetik derecesini belirlemek için çizilen yarı logaritmik konsantrasyon-zaman grafiği Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.22 Beta endosülfan oksidasyonu –ozon dozu ilişkisinin birinci derece kinetiğine uygulanması

Şekil 5.22’de reaksiyonun birinci derece reaksiyonlarına uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir. Reaksiyonlara ait birinci derece hız sabitleri, oksidasyon verimleri ve yarı ömürler Tablo 5.16’da, kütle transfer katsayılarına ait sonuçlar ise Tablo 5.17’de verilmiştir.

Tablo 5.16. Ozon dozuna bağlı beta endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler

Ozon dozu, mg/dk	4	8	12
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}	$7,09 \times 10^{-4}$	$8,01 \times 10^{-4}$	$8,93 \times 10^{-4}$
Yarılanma ömrü, dk	16,28	14,42	12,93
Giderim yüzdesi, %	92,22	94,41	95,99

Kinetik katsayılar ve oksidasyon verimleri beklenildiği şekilde ozon dozunun artmasına bağlı olarak yükselmekte, yarılanma ömürleri de buna paralel olarak azalmaktadır. Hatta sayıları ise artan ozon dozlarında yükselmekte ancak reaksiyonlar düşük hızlı kinetik rejime uymaktadır.

Tablo 5.17. Ozon dozuna bağı beta endosülfan ozonlaması için hesaplanan kütle transfer katsayıları

Ozon dozu, mg/dk	Ozonun difüzyon katsayısı, $m^2 sn^{-1}$	H_a	$k_L, m-sn^{-1}$	a, m^{-1}	k_{La}, sn^{-1}
4	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,11 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
8	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,19 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
12	$1,47 \times 10^{-9}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$

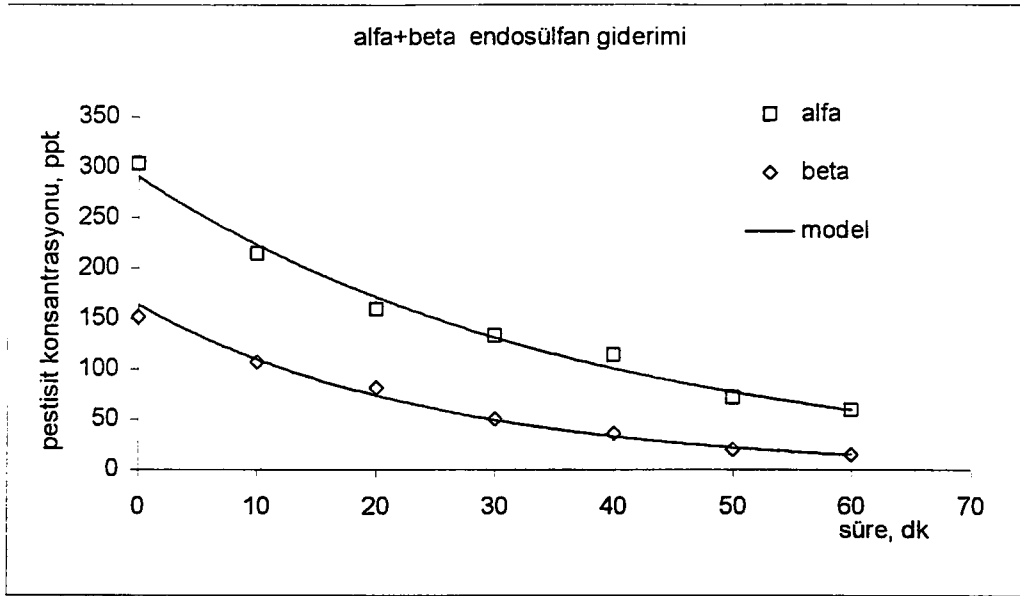
5.6 Deiyonize Suda Çözünmüş Alfa + Beta - Endosülfan Ozonlaması

Tarımsal amaçlı olarak satılan endosülfan, alfa ve beta endosülfanın %67-%32 karışımı şeklinde satıldığından, endosülfan oksidasyon deneylerinde iki izomerin de birlikte bulunduğu deneyler yapılarak oksidasyon kinetikleri incelenmiştir. Deneylere ait şartlar Tablo 5.18’de, oksidasyon grafikleri ise Şekil 5.23’te verilmiştir.

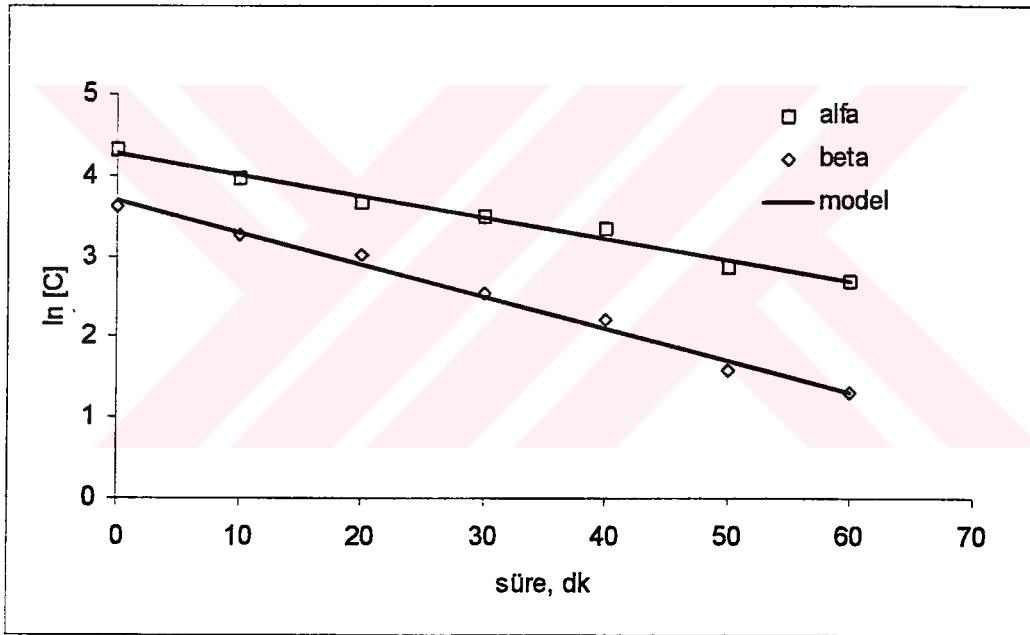
Tablo 5.18. Deiyonize suda alfa + beta endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar

Ozon dozu, mg/dk	4
Çözünmüş ozon, mg/l	0,73
İletkenlik, $\mu mhos/cm$	6,21
Hava + ozon debisi, l/dk	1
Sıcaklık, °C	25
Ozonun kısmi basıncı, kPa	0.21
pH	6

Deiyonize suda alfa + beta endosülfanın oksidasyon grafiğine bakıldığında, alfanın beta endosülfana göre reaksiyon öncesinde daha fazla çözündüğü ve (alfa:beta=67:33) oranına yakın bir oranda reaksiyona girdiği görülmektedir. Bu durum alfa+beta karışımlarının oksidasyon deneylerinin tamamında gözlenmiştir. Oksidasyon grafiklerinden de görüldüğü gibi beta izomeri alfaya göre daha hızlı bir şekilde okside olmaktadır. Oksidasyon reaksiyonlarının derecesini tespit etmek için çizilen grafikler Şekil 5.24’te verilmiştir.



Şekil 5.23 Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan oksidasyonu



Şekil 5.24 Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan oksidasyonunun birinci derece kinetiğine uygulanması

Çizilen yarı-logaritmik verim grafiklerin doğrusal olması, alfa+beta oksidasyonun da birinci derece kinetiğine uyduğunu göstermektedir.

Reaksiyonlara ait kinetik katsayılar ve hesaplanan kütle transfer katsayıları ise Tablo 5.19 ve Tablo 5.20’de verilmiştir.

Tablo 5.19. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler

	alfa	beta
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}	$4,51 \times 10^{-4}$	$6,43 \times 10^{-4}$
Yarılma ömrü, dk	25,63	17,96
Giderim yüzdesi, %	80,26	90,13

Kinetik katsayılar, alfa+beta oksidasyonunun alfa veya beta oksidasyonlarına göre daha düşük hızla gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum beklenildiği gibi izomerlerin birim molü başına düşen ozon miktarının azalması sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 5.20. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan için hesaplanan kütle transfer katsayıları

	Ozonun difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$	Ha	k_L , $\text{m} \cdot \text{sn}^{-1}$	a, m^{-1}	$k_L a$, sn^{-1}
Alfa	$1,47 \times 10^{-9}$	$8,92 \times 10^{-6}$	$7,89 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
Beta	$1,47 \times 10^{-9}$	$7,53 \times 10^{-6}$	$7,89 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$

Kütle transfer katsayılarında herhangi bir değişiklik gözlenmezken Hatta sayılarının azalması aynı şekilde birim izomer ozon molü başına düşen ozon miktarının azalması ve buna bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin azalması sonucunda ortaya çıkmıştır. Reaksiyon diğer deneylerde olduğu gibi düşük hızlı kinetik rejime uymaktadır.

5.7 Deiyonize Suda Çözünmüş Teknik Endosülfan Ozonlaması

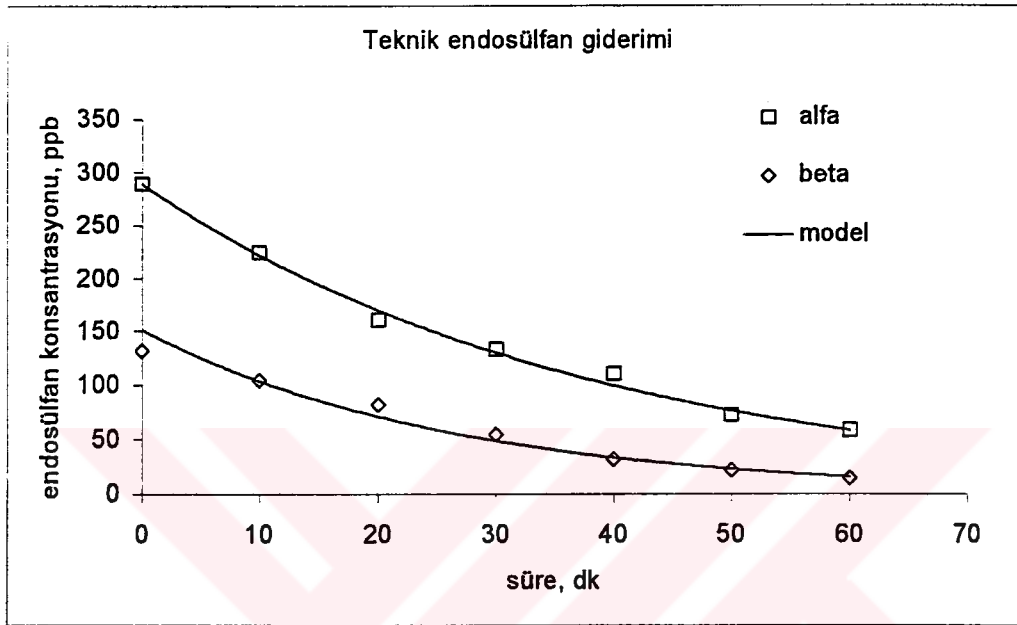
Deneylerde kullanılan endosülfan standartları, analitik hassasiyette olup, % 99 saflıkta hazırlanmaktadır. Ancak teknik endosülfan olarak isimlendirilen ve tarımsal amaçlı olarak kullanılan endosülfan, % 95 saflıkta kullanılmaktadır. Deiyonize suda çözünmüş teknik saflıkta endosülfan oksidasyonu ile daha gerçekçi bir standart kullanılarak pratik olarak daha anlamlı bir sonuç elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu deneylere ait şartlar Tablo 5.18’de, oksidasyon grafikleri ise Şekil 5.25’te verilmiştir.

Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu grafiğinde, başlangıç konsantrasyonlarının beklenildiği gibi daha düşük olduğu ve analitik endosülfanda olduğu gibi beta izomerinin alfaya göre daha kolay okside olduğu görülmektedir.

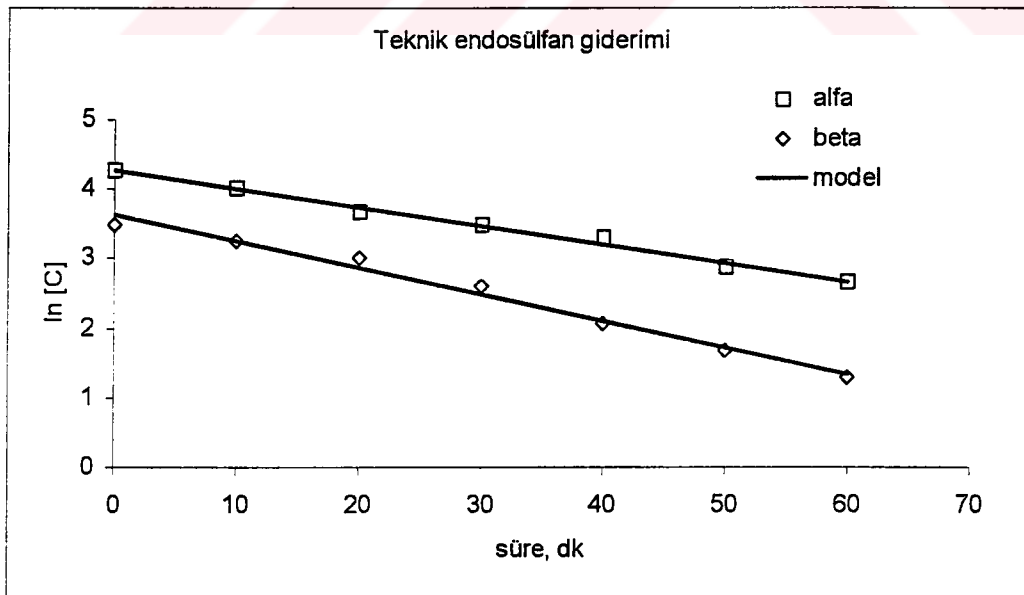
Oksidasyon reaksiyonlarının derecesini tespit etmek için çizilen grafikler Şekil 5.26'da verilmiştir.

Şekil 5.26'da çizilen yarı-logaritmik verim grafiklerinin doğrusal olması, teknik endosülfan oksidasyonunun da birinci derece kinetiğine uyduğunu göstermektedir.

Reaksiyonlara ait kinetik katsayılar ve hesaplanan kütle transfer katsayıları Tablo 5.21 ve Tablo 5.22'de verilmiştir.



Şekil 5.25 Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu



Şekil 5.26 Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonunun birinci derece kinetiğine uygulanması

Tablo 5.21. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler

	alfa	beta
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}	$4,46 \times 10^{-4}$	$6,04 \times 10^{-4}$
Yarılma ömrü, dk	25,90	19,12
Giderim yüzdesi, %	79,93	88,64

Kinetik katsayılar, teknik endosülfan oksidasyonunun, analitik endosülfan oksidasyonuna göre çok farklı olmadığını göstermektedir. Kinetik katsayılar arasındaki farklılıklar % 1-2 düzeyindedir.

Tablo 5.22. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan için hesaplanan kütle transfer katsayıları

	Ozonun difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$	Ha	k_L , m-sn^{-1}	a, m^{-1}	$k_L a$, sn^{-1}
Alfa	$1,47 \times 10^{-9}$	$8,65 \times 10^{-6}$	$7,89 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
Beta	$1,47 \times 10^{-9}$	$6,80 \times 10^{-6}$	$7,89 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$

Kütle transfer katsayılarında herhangi bir değişiklik gözlenmezken Hatta sayılarının azalması aynı şekilde birim izomer ozon molü başına düşen ozon miktarının azalması ve buna bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin azalması sonucunda ortaya çıkmıştır. Reaksiyon diğer deneylerde olduğu gibi düşük hızlı kinetik rejime uymaktadır.

5.8 İçme Suyunda Çözünmüş Teknik Endosülfan Ozonlaması

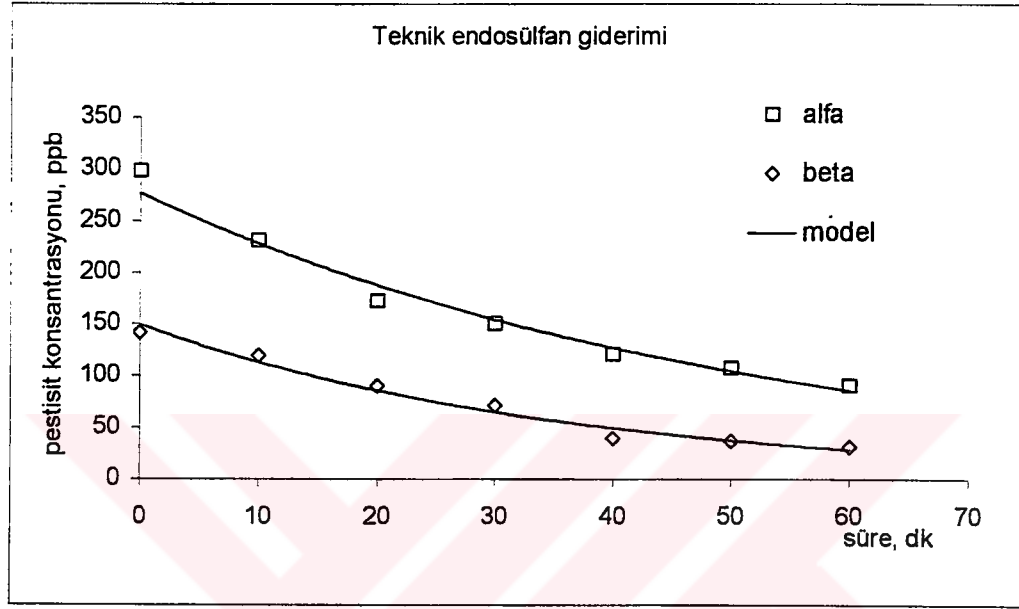
Endosülfan ozonlaması deneylerinde son olarak içme suyunda çözdürülen teknik endosülfanın oksidasyonu incelenmiştir. Bulunan sonuçlar deiyonize sudaki oksidasyon deneyleri ile karşılaştırılmış ve pratik sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan içme suyu kalitesi EK F’de, Deneylere ait şartlar Tablo 5.23’te, oksidasyon grafikleri ise Şekil 5.27’de verilmiştir.

Tablo 5.23. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu için uygulanan deneysel şartlar

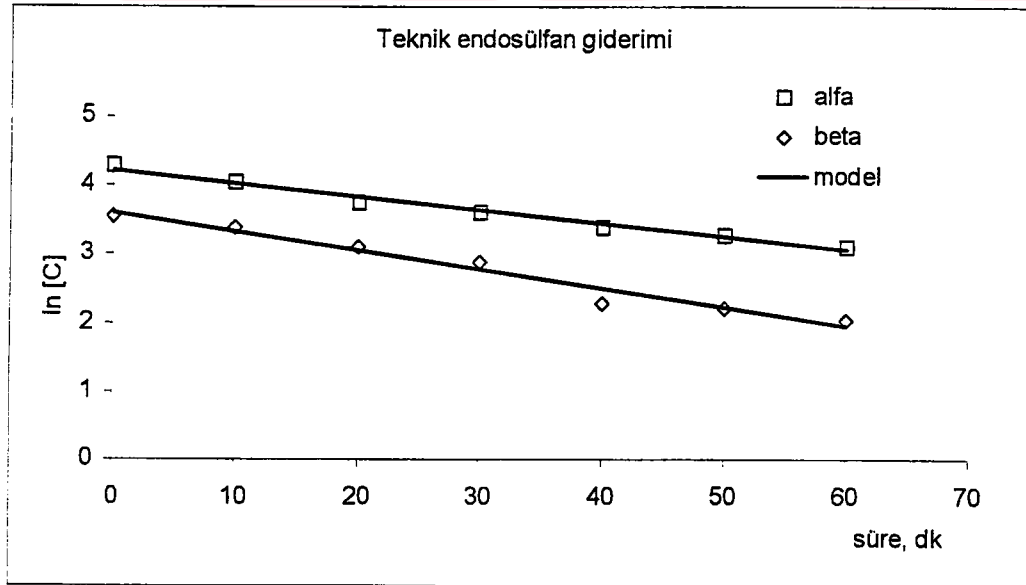
Ozon dozu, mg/dk	4
Çözünmüş ozon, mg/l	0,60
İletkenlik, mmhos/cm	393,6
Hava + ozon debisi, l/dk	1
Sıcaklık, °C	25
Ozonun kısmi basıncı, kPa	0.21
pH	6

İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyon hızının deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan hızına göre daha düşük olduğu Şekil 5.28’de görülmektedir. Bu durum içme suyunda çözünmüş ozon konsantrasyonunun deiyonize suya göre % 15-20 civarında daha düşük olması ve içme suyunda ozonu tüketen organik ve inorganik maddelerin varlığı ile açıklanabilir.

İçme suyunda çözündürülen teknik endosülfan oksidasyonunun kinetik derecesini gösteren grafik Şekil 5.28’de verilmiştir.



Şekil 5.27 İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonuna ozon dozunun etkisi



Şekil 5.28 İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonunun birinci derece kinetiğine uygulanması

Çizilen yarı-logaritmik oksidasyon grafiğinin doğrusal olması, içme suyunda teknik endosülfan oksidasyonun da birinci derece kinetiğine uyduğunu göstermektedir.

Reaksiyonlara ait kinetik katsayılar ve hesaplanan kütle transfer katsayıları Tablo 5.24 ve Tablo 5.25'te verilmiştir.

Tablo 5.24. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonu için hesaplanan kinetik değerler

	alfa	beta
Kinetik hız sabiti, sn^{-1}	$3,30 \times 10^{-4}$	$4,23 \times 10^{-4}$
Yarılanma ömrü, dk	35,06	27,33
Giderim yüzdesi, %	69,46	78,17

Tablo 5.25. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan için hesaplanan kütle transfer katsayıları

	Ozonun difüzyon katsayısı, $\text{m}^2 \text{sn}^{-1}$	Ha	k_L , $\text{m} \cdot \text{sn}^{-1}$	a, m^{-1}	$k_L a$, sn^{-1}
Alfa	$1,47 \times 10^{-9}$	$7,55 \times 10^{-6}$	$7,89 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$
Beta	$1,47 \times 10^{-9}$	$5,90 \times 10^{-6}$	$7,89 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$

Kinetik katsayılar, içme suyunda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonunun, deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan oksidasyonuna göre daha düşük bir hızla gerçekleştiğini göstermektedir. Bu azalış alfa endosülfan için % 25 beta endosülfan için % 30 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Yapılan tüm deneylerde en düşük giderim verimleri en yüksek yarılanma ömürlerine, içme suyunda çözünmüş teknik endosülfan deneylerinde ulaşılmıştır. Reaksiyon diğer deneylerde olduğu gibi düşük hızlı kinetik rejime uymaktadır.

5.9 Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

Çoğu kimyasal reaksiyonun hızının, reaksiyona giren madde konsantrasyonu ile birlikte sıcaklığa bağlı olarak da önemli ölçüde değiştiği görülür. Deneysel çalışmalar sonucunda reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebildiği görülmüştür.

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \text{ (Arrhenius denklemi)} \quad (5.2)$$

A : Deneysel olarak bulunan katsayı, s^{-1}

E : Aktivasyon enerjisi, kJ/mol

R : Gaz sabiti, J/K

T : Sıcaklık, K

Bu denklem yardımıyla sıcaklıkla herhangi bir ilişkiye sahip bir reaksiyon için herhangi bir T anındaki kinetik hız sabiti bulunabilmektedir.

Aktivasyon enerjisinin deneysel olarak hesaplanabilmesi için yukarıdaki eşitliğin her iki tarafın e tabanına göre logaritması alınırsa;

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (5.3)$$

elde edilir. Deneysel verilere göre $\ln k - 1/T$ grafiğinin eğimi E/R oranını verecektir. R , gaz sabiti (8,315 j / K.M) olduğundan aktivasyon enerjisi (E) buradan hesaplanabilmektedir. Daha sonra bilinenler yerine konularak A katsayısı hesaplanabilir (Pilling ve Seakins, 1995).

5.9.1 Alfa endosülfan için sıcaklığa bağlı kinetik denklemin çıkarılması

Alfa ve beta endosülfan için aktivasyon enerjisi hesabı için gerekli veriler Tablo 5.26'da verilmiştir.

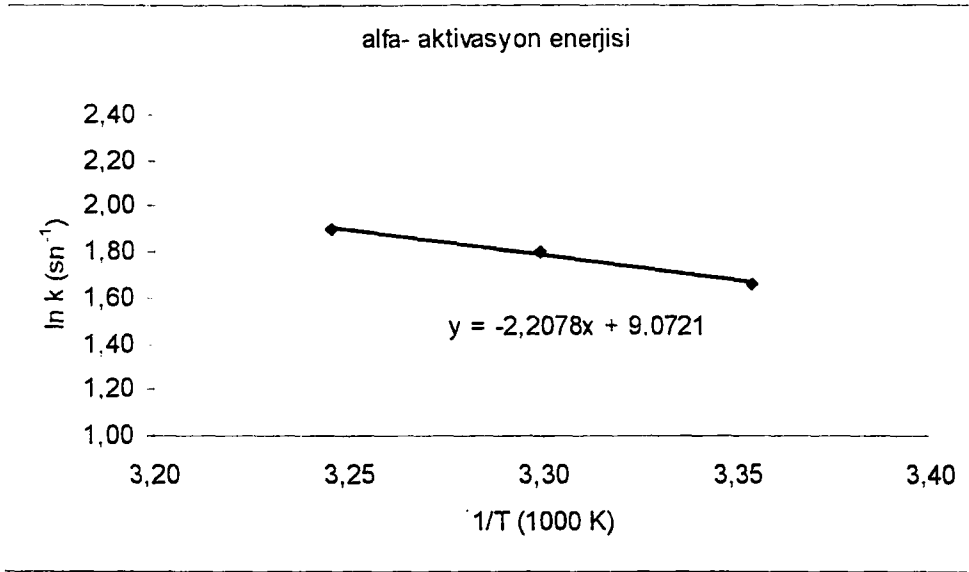
Tablo 5.26. Alfa ve beta endosülfan için aktivasyon enerjisi hesabı için gerekli veriler

Sıcaklık (°C)	1/T x(1000) (K)	Kinetik sabitler		alfa	beta
		k (alfa) (s-1)	k (beta) (s-1)	$\ln k \times (10^4)$	$\ln k \times (10^4)$
25	3,35	$5,26 \times 10^{-9}$	$7,09 \times 10^{-9}$	1,66	1,96
30	3,30	$6,07 \times 10^{-9}$	$8,12 \times 10^{-9}$	1,80	2,09
35	3,25	$6,69 \times 10^{-9}$	$8,97 \times 10^{-9}$	1,90	2,19

Alfa ve beta endosülfanın E/R oranını hesaplamak için çizilen $\ln k - 1/T$ grafikleri Şekil 5.29 ve Şekil 5.30'da verilmiştir.

Şekil 5.29'daki eğrinin eğiminden;

$$E/R = 2,21 \times 10^3$$



Şekil 5.29. Alfa endosülfan için aktivasyon enerjisinin hesaplanması

olarak bulunur. Buradan $R = 8,315 \text{ J/K.M}$ olduğu için Aktivasyon enerjisi;

$E = 1,84 \times 10^4 \text{ J/mol} = 18,38 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanır.

A katsayısını hesaplamak için

$$\ln k = -7,41$$

$k = 6,07 \times 10^{-4}$ olarak bulunur.

$\ln A = \ln k + E/RT$ eşitliğinden

$$\ln A = -1,17 \times 10^{-1} \text{ ve}$$

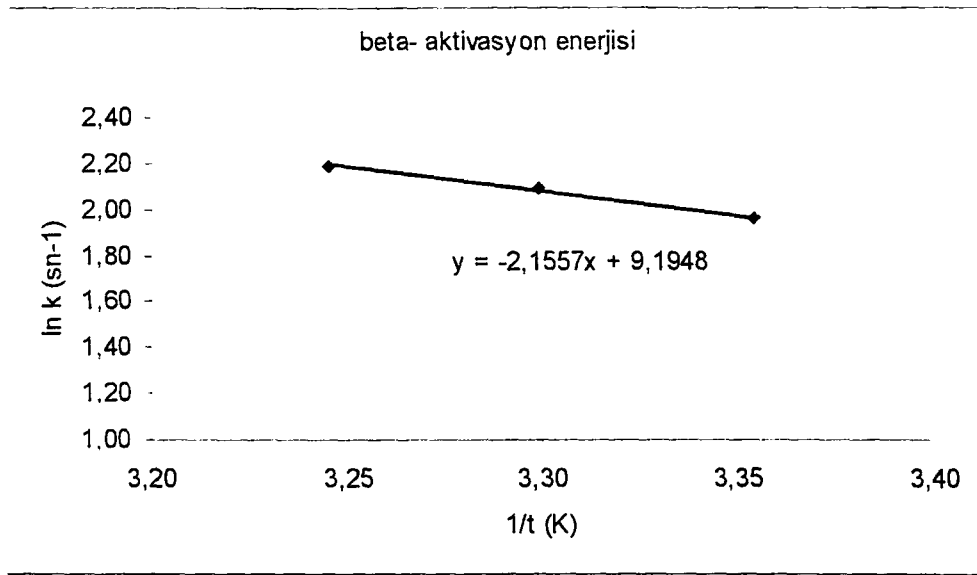
$A = 0,889 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanır.

Buradan alfa endosülfan için genel Arrhenius denklemini aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$k = 0,889 e^{(-2,21E - (0,31/T))}$$

5.9.2 Beta endosülfan için sıcaklığa bağlı kinetik denklemin çıkarılması

Beta endosülfan için aynı işlemler yapılarak Şekil 5.30'un eğiminden



Şekil 5.30. Beta endosülfan için aktivasyon enerjisinin hesaplanması

$$E/R = 2,16 \times 10^3$$

$$E = 1,79 \times 10^4 \text{ J/mol} = 17,92 \text{ kJ/mol} \text{ olarak bulunur.}$$

$$\ln k = -7,12$$

$$\ln A = -6,87 \times 10^{-3}$$

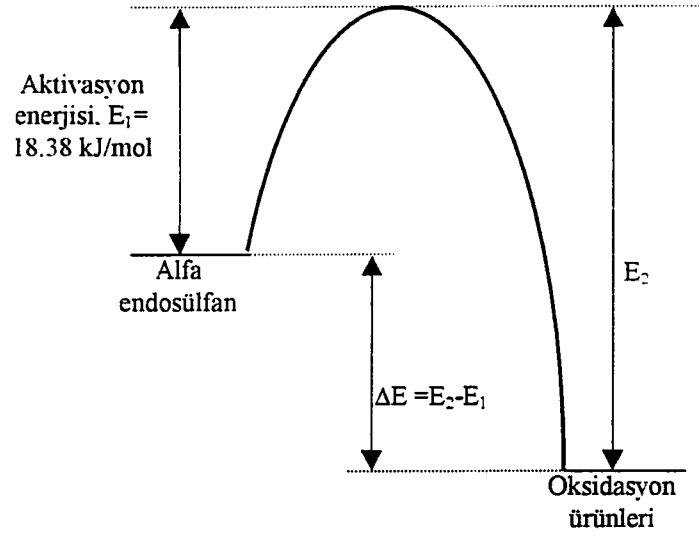
$$A = 0,993 \text{ s}^{-1}$$

Beta endosülfan için Arrhenius denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.

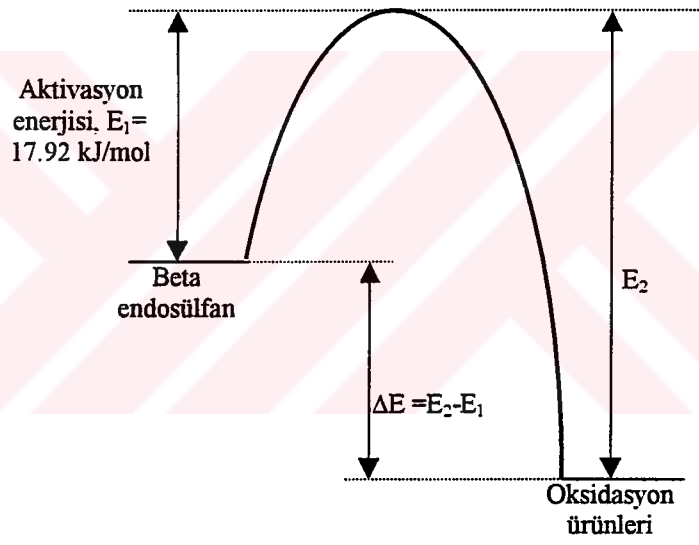
$$k = 0,993 e^{(-2,16 \times 10^3 / T)}$$

Alfa ve beta endosülfan için şematik reaksiyon profilleri Şekil 5.31 ve Şekil 5.32'de verilmiştir.

Şekil 31 ve Şekil 32'den görüldüğü gibi alfa ve beta endosülfanın Arrhenius denkleminde göre reaksiyona başlamaları için aşmaları gereken enerji bariyeri sırasıyla 18.38 kJ/mol ve 17.92 kJ/mol'dür.



Şekil 5.31 Alfa endosülfan oksidasyonu için reaksiyon profili



Şekil 5.32 Beta endosülfan oksidasyonu için reaksiyon profili

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Türkiye’de tarımsal mücadele amaçlı olarak yaygın olarak kullanılan endosülfanın, içme suyu ve doğal sulardan ozon oksidasyonu ile giderilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada, endosülfanı oluşturan alfa ve beta izomerlerinin oksidasyonları incelenmiştir. Ozon oksidasyon verimini etkilemesi beklenen parametrelerden sıcaklık, pH ve ozon dozunun etkileri, laboratuvar ölçekli bir reaktörde yapılan deneylerle tespit edilmiş ve değerlendirme sonuçları aşağıda sunulmuştur.

Ozon oksidasyonunun hızını birinci derecede etkileyen faktörlerden olan çözünmüş ozon konsantrasyonları için doygunluk konsantrasyonu, uygulanan şartlara bağlı olarak 0.30 - 0.80 mg/l arasında değişmiştir. Yüksek ozon konsantrasyonlarında beklenildiği gibi yüksek oksidasyon hızlarına ulaşılmıştır. Çözünmüş ozon doygunluk konsantrasyonunun ozon dozlarının artışı ile arttığı, ancak sıcaklık ve pH’nın artmasıyla azaldığı görülmüştür. Ayrıca içme suyunda çözünen ozon miktarı deiyonize sudakine göre daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Çözünmüş ozon konsantrasyonlarının bütün deneylerde 15. dakikadan sonra doygunluk değerine ulaştığı gözlemlenmiştir.

Çözünmüş haldeki endosülfanın ozonatörden gelen hava+ozon karışımı içindeki hava konsantrasyonunda herhangi bir reaksiyon vermediği ve konsantrasyonunda azalma görülmediği belirlenmiştir. Bu sebeple havalandırmanın etkisi ihmal edilmiştir.

Endosülfan ozonlaması deneylerine ait sonuçlar toplu olarak Tablo 6.1’de verilmiştir.

Alfa ve beta endosülfanın pH, sıcaklık ve ozon dozu gibi faktörlere karşı benzer reaksiyonlar sergiledikleri görülmüştür. Ancak beta endosülfanın alfa endosülfana göre % 25’lere varan oranlarda daha hızlı oksidasyon verdiği belirlenmiştir.

Oksidasyon deneyleri pH=5, 6 ve 7 derecelerinde gerçekleştirilmiş, alkali şartlarda endosülfanın yarılanma ömrünün çok düşük olması (dakika mertebesinde) nedeniyle daha yüksek pH değerlerinde çalışmaya gerek duyulmamıştır.

Tablo 6.1. Endosülfanın ozonla oksidasyonuna ait kinetik katsayılar

İncelenen parametreler	Hız sabiti. sn^{-1}		Yarı ömürler (dk)		Oksidasyon verimleri, %	
	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
pH	(Ozon dozu: 4 mg/dk, sıcaklık: 25°C, deiyonize su ortamı)					
5	$6,92 \times 10^{-4}$	$8,30 \times 10^{-4}$	16,69	13,91	91,72	94,97
6	$5,26 \times 10^{-4}$	$7,09 \times 10^{-4}$	21,96	16,28	84,95	92,22
7	$4,12 \times 10^{-4}$	$5,58 \times 10^{-4}$	28,02	20,71	77,33	86,58
Sıcaklık	(Ozon dozu: 4 mg/dk, pH: 6, deiyonize su ortamı)					
25	$5,26 \times 10^{-4}$	$7,09 \times 10^{-4}$	21,96	16,28	84,95	92,22
30	$6,07 \times 10^{-4}$	$8,12 \times 10^{-4}$	19,04	14,22	88,74	94,63
35	$6,69 \times 10^{-4}$	$8,97 \times 10^{-4}$	17,27	12,88	91,00	96,04
Ozon dozu	(pH: 6, sıcaklık: 25°C, Deiyonize su ortamı)					
4 mg/dk	$5,26 \times 10^{-4}$	$7,09 \times 10^{-4}$	21,96	16,28	84,95	92,22
8 mg/dk	$6,12 \times 10^{-4}$	$8,01 \times 10^{-4}$	18,87	14,42	88,96	94,41
12 mg/dk	$7,30 \times 10^{-4}$	$8,93 \times 10^{-4}$	15,82	12,93	92,79	95,99
Su ortamı ve standart çeşidi	(Ozon dozu: 4 mg/dk, sıcaklık: 25°C, pH: 6)					
Deiyonize su, analitik	$4,51 \times 10^{-4}$	$6,43 \times 10^{-4}$	25,63	17,96	80,26	90,13
Deiyonize su, teknik	$4,46 \times 10^{-4}$	$6,04 \times 10^{-4}$	25,90	19,12	79,93	88,64
İçme suyu, teknik	$3,30 \times 10^{-4}$	$4,23 \times 10^{-4}$	35,06	27,33	69,46	78,17

Reaksiyon sırasında deiyonize su ve çok düşük konsantrasyonda endosülfan kullanıldığı için tampon çözelti kullanmaya gerek kalmamıştır. Deneylerin her aşamasında pH ölçümü yapılmış ve oksidasyon esnasında ve sonrasında pH'da bir değişimin olmadığı görülmüştür. Bu da uygulanan deneysel şartlar altında, endosülfan oksidasyonunun tamamen ozonun direk oksidasyonu ile gerçekleştiğini ve ozonun indirek reaksiyonunun ($\text{OH}^\bullet$ radikali) söz konusu olmadığını göstermiştir.

Artan pH derecelerinde, çözünmüş ozon konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak alfa ve beta endosülfanın oksidasyon hızının azaldığı görülmüş ve en yüksek giderim verimi her iki izomer için pH = 5' de gerçekleşmiştir.

Sıcaklığın oksidasyon verimi üzerindeki etkisini incelemek maksadıyla 25, 30 ve 35 °C'de deneyler yapılmıştır. 25 °C'nin altında endosülfan çözünürlüğünün azalması dolayısıyla deneyler yapılmamıştır. Deneylerde en yüksek oksidasyon veriminin, en yüksek sıcaklık olan 35 derecede gerçekleştiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda

çözünmüş ozon konsantrasyonunun azalmasına rağmen oksidasyonun artması, sıcaklık faktörünün endosülfan oksidasyonunu hızlandırıcı bir etkisi olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bu sonuç sıcaklığın artışının ozonun difüzyon katsayısını ve dolayısıyla oksidasyon hızını arttırması şeklinde yorumlanabilir.

Artan ozon dozlarının çözünmüş ozon miktarını arttırması dolayısıyla, endosülfan giderim veriminin de doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. En yüksek giderim verimi en yüksek ozon dozu olan 12 mg/dk'da gerçekleşmiştir.

Deiyonize suda çözünen analitik ve teknik alfa+beta endosülfan çözeltilerinin oksidasyonları arasında önemli sayılacak bir fark (< % 4) bulunamamıştır. Ancak içme suyunda çözdürülen teknik endosülfan oksidasyonunda % 30'lara varan bir giderim düşüklüğü görülmüştür. Bu durum içme suyunda çözünen ozon konsantrasyonunun azalması ile beraber, içme suyu içerisinde az da olsa bulunan okside olabilecek inorganik ve organik maddelerin, ozonun bir kısmını kullanması ile açıklanabilir.

Alfa endosülfan ozonlamasında giderim verimleri % 69 - % 93 arasında değişmiş ve en yüksek verim 12 mg/dk ozon dozunda, en düşük verim ise içme suyunda teknik endosülfan oksidasyonunda gerçekleşmiştir. Beta endosülfan içinse, giderim verimleri % 78- % 96 arasında gerçekleşmiş, en yüksek verim 35 °C sıcaklıkta, en düşük verim ise alfa izomerinde olduğu gibi içme suyunda teknik endosülfan oksidasyonunda alınmıştır.

Oksidasyon sonucu yarılanma ömürleri, alfa izomeri için 15.82 ile 35.06 dakika arasında, beta izomeri içinse 12.88 ile 27.33 dakika arasında değişmiştir.

Alfa izomeri için ortalama kinetik hız sabiti $5.44 \times 10^{-4} \text{ sn}^{-1}$ olurken beta izomeri için bu değer $7.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Diğer pestisit oksidasyonları ile karşılaştırıldığında, alfa ve beta endosülfanın, diğer organik klorlu pestisitler gibi ozona karşı düşük hızlı bir reaksiyon verdiği görülmüştür. Bu durumun, çevresel şartlar altında ayrışmaya karşı yüksek dayanıklılık gösteren ve yarılanma ömürleri çok uzun olan organik klorlu pestisitlerin genel organik yapılarından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Deneylere ait hesaplanmış kütle transfer katsayıları toplu olarak Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. Alfa ve beta endosülfan ozonlaması deneyleri için hesaplanmış kütle transfer katsayıları

Ozon difüzyon										
Ozon dozu	pH	sıcaklık	katsayısı, m^2/sn	P_{O_3} , kPa	k_L , m/sn	a, l/m	$k_{t,a}$, l/sn	H_a , alfa	H_a , beta	
Deiyonize su	4 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$9,65 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$
Deiyonize su	8 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,42	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-5}$
Deiyonize su	12 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,63	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-5}$
Deiyonize su	4 mg/dk	5	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$
Deiyonize su	4 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$9,65 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$
Deiyonize su	4 mg/dk	7	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$8,47 \times 10^{-6}$	$9,82 \times 10^{-6}$
Deiyonize su	4 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$9,65 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$
Deiyonize su	4 mg/dk	6	30 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$8,3 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,25 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-5}$
Deiyonize su	4 mg/dk	6	35 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$8,8 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,31 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-5}$
Deiyonize su, analitik	4 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$8,92 \times 10^{-6}$	$7,53 \times 10^{-6}$
Deiyonize su, teknik	4 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$8,65 \times 10^{-6}$	$6,80 \times 10^{-6}$
İçme suyu, teknik	4 mg/dk	6	25 °C	$1,5 \times 10^{-9}$	0,21	$7,9 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^2$	$1,18 \times 10^{-2}$	$7,55 \times 10^{-6}$	$5,90 \times 10^{-6}$

Sıcaklık dışındaki pH ve ozon dozu gibi diğer deney şartları kütle transfer katsayılarını değiştirmemiştir. En yüksek kütle transferine 35 °C'de yapılan oksidasyon çalışmalarında ulaşılmıştır. Kullanılan reaktörde herhangi bir karıştırma yapılmadığından, spesifik ara yüzey alanı bütün deneyler için aynı kalmıştır. Ulaşılan kütle transfer katsayılarının literatürde yer alan az sayıdaki pestisit çalışmalarındaki katsayılara benzer olduğu görülmüştür. Herhangi bir karıştırma işlemi yapılmadan yüksek transfer katsayılarına ulaşılmasında, kullanılan reaktörün geometrisinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca uygulanan ozon dozları ve reaktör hacminin de uygun olarak seçildiği kanaatine varılmıştır.

Oksidasyon reaksiyonlarının kinetik rejimlerinin belirlenmesinde kullanılan Hatta sayısı, genel olarak 1×10^{-5} civarında bulunmuş ve bütün reaksiyonlar düşük hızlı kinetik rejime uygunluk göstermiştir. Hatta sayısı, endosülfanın ozon oksidasyonuna karşı nispeten daha dayanıklı olması nedeniyle, diğer pestisit çalışmalarına göre daha düşük seviyede bulunmuştur.

Alfa ve beta endosülfanın ozonla oksidasyonunun hem ozon hem de endosülfan için birinci derece kinetiğine uyduğu görülmüştür.

$$\frac{dC}{dt} = k[O_3][C_{\text{endosülfan}}] \quad (6.1)$$

Çözünmüş ozon konsantrasyonun sabit olduğu kabul edilirse;

$$k' = k[O_3] \quad (6.2)$$

k' : yalancı birinci derece reaksiyon hız sabiti

yazılabilir.

Böylece genel reaksiyon ifadesi yalancı birinci derece reaksiyonuna dönüştürülerek

$$\frac{dC}{dt} = k'[C_{\text{endosülfan}}] \quad (6.3)$$

şeklinde yazılabilir.

Endosülfanın alfa ve beta izomerleri için sıcaklığa bağlı olarak bu çalışmada geliştirilen genel reaksiyon ifadeleri ise aşağıda sunulmuştur.

$$k_{\text{alfa}} = 0,889 \exp(-2,21 \times 10^{-3}/T) \quad (6.4)$$

$$k_{\text{beta}} = 0,993 \exp(-2,16 \times 10^{-3}/T) \quad (6.5)$$

Sonuç olarak, alfa ve beta endosülfanın ozona karşı düşük hızlı reaksiyon vermelerine rağmen doğal sularda rastlanan maksimum konsantrasyonları dikkate alındığında 1 saat süreyle yapılacak 12 mg/dk'lık ozonlama ile içme sularında istenilen 0.1 ppb seviyesine düşürülebileceği görülmüştür.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda aşağıdaki noktaların dikkate alınması uygun olacaktır.

1. Oksidasyon verimi bir kimyasalın sudan uzaklaştırılması ile ilgili her zaman yeterli bilgiyi vermemektedir. Oksidasyon verimi çok yüksek görünen bir pestisit daha toksik olan ara ürünlere dönüşebileceği için, pestisitlerin giderim verimi ile ilgili en doğru sonucu pestisit mineralizasyon hızı vermektedir. Bu bakımdan pestisitlerin oksidasyonu ile beraber pestisit ara ürünlerinin oluşumunun da takip edilmesi gerekmektedir. Endosülfan için de muhtemel oksidasyon ara ürünlerinin tespiti ve bu ürünlerin oksidasyona karşı reaksiyonlarının belirlenerek oksidasyon kinetiğine olabilecek etkilerinin ortaya konmasının faydalı ve orijinal bir araştırma konusu olacağı düşünülmektedir.
2. Ozona karşı nispeten yavaş reaksiyon veren endosülfan için farklı oksidasyon kombinasyonları denenerek (Ozon+UV, Ozon+H₂O₂ gibi) aynı deneysel şartlar altında verimlerinin karşılaştırılması, en ekonomik ve verimli oksidasyon prosesinin seçimi açısından faydalı olacaktır.
3. Ham içme sularında genel olarak diğer kimyasallar veya pestisitlerle karışım halinde bulunan endosülfanın, bu tür ortamları yansıtacak deneylerle oksidasyon performansının belirlenmesi, çevresel açıdan daha pratik sonuçlara ulaşılmasını sağlayacaktır.

7. KAYNAKLAR

- Alberty, R.A., 1987. Physical Chemistry, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Singapore.
- APHA, AWWA and WEF, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edn, Washington DC, USA.
- Axworthy A.E., Benson, S.W. 1959. Mechanism of gas phase decomposition of ozone, *Advances in Chem. Ser.* **23**, 388-397
- Balkaya, N., 1996. Pestisit Gideriminde Alternatif Yöntem Araştırması, *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Beltran F.J., Encinar J.M. Alonso M.A., 1998. Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. 1. single ozonation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**(1), 25-31
- Beltran, F.J., Alvarez, P. M., Legube, B., Allemane, H., 1995. Chemical degradation of aldicarb in water using ozone, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **62** (3), 272-278
- Benitez F.J., Beltran-Heredia J. and Gonzáles T., 1991. Kinetic of the reaction between ozone and MCPA, *Water Research*, **25**(11), 1345-1349
- Benitez, F. J., Beltran-Heredia J.; Gonzalez, T., 1995. Degradation of Propoxur by ozone, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **30** (2), 365-378.
- Benoit-Guyot, J.L., Crosby, D.G. and Bowers, J.B., 1986. Degradation of MCPA by ozone and Light, *Water Research*, **20** (1), 67-72.
- Berg, P., Hagmeyer, G. and Gimbel, R., 1997. Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration, *Desalination*, **113**, 205-208
- Bouwer, H., 1989. Agricultural contamination: Problems and solutions, *Water Environment & Technology*, October 1989, 292-297
- Brambilla A., Bolzacchini E., Meinardi S., Orlando M., Polesello S. and Rindone B., 1995 Reactivity of organic micropollutants with ozone:

A kinetic study. *Proceedings of the 12th Ozone World Congress*, Lille, France, 15-18 May, Vol. 1, pp 43-52

- Bridgewater, A.V., Mumford, C.J.**, 1979. Waste Recycling and pollution Control Handbook, George Goldwin Limited, New York.
- Brower, G.R.**, 1966. Ozonation reactions of selected pesticides, *PhD Thesis*, Washington University.
- Buesche, C.A., Dougherty, J.H., Skrinde, R.T.**, 1964. Chemical oxidation of selected organic pesticides, *Journal of Water Pollution Control Federation*, **35**, 1005-1014.
- Burgoyne, T.W., Hites, R.A.**, 1992. Effect of temperature and the wind direction on the atmospheric concentration of α -endosulfan. *Environmental Science and Technology*, **26**, 266-275.
- Camel, V., Bermond, A.**, 1998. The use of ozone and associated oxidation process in drinking water treatment, *Water Research*, **32** (11), 3208-3222.
- Çapalov, L.**, 1996. Pestisit Atıklarının Ozonla Oksidasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Capel, P.D., Giger, W., Reichert, P., Wanner, O.**, 1989. Accidental input of pesticides into the Rhine River, *Environmental Science and Toxicology*, **22**, 992-997.
- Charpentier, J.C.**, 1981. Mass transfer rates in gas liquid absorbers and reactors, in *Advances in Chemical Engineering*, Eds. Drew, T. B., Cokelet, G.R., Hoopes, J.W., Vermeulen, T., Academic Press, New York, Vol.11.
- Chopra, N.M., Mahfouz, A.M.**, 1977. Metabolism of endosulfan I, endosulfan II and endosulfan sulfate in tobacco leaf, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **25**: 32-36.
- Dore, M., Legube, B., Langlais, B.**, 1980. Mechanisme de l'ozonation des herbicides derives de l'acide phenoxyacetique : 2,4-D et MCPA, *Water Research*, **14**, 767-773
- Eckenfelder, J.R. and Wesley, W.**, 1980. Principles of Water Quality Management, CPI Publishing Company, Boston.
- Eckenfelder, J.R. and Wesley, W.**, 1989. Industrial Water Pollution Control, Second Edition, McGraw Hill, New York.

- EPA**, 1986. Design Manual, Municipal Wastewater Disinfection, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/625/1-86/021, Washington.
- EPA**, 2001, Removal of Endocrine Disruptor Chemicals Using Drinking Water Treatment Processes, Document no:625/R-00/015, USEPA Office of Research and Development Washington, DC 20460
- Ertaş T.T., Talınlı İ.**, 1998. Siyanürün ozonla oksidasyonu ve kinetiği, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, **8**(2), 19-25
- Ertaş, T.T.**, 1997. Zararlı Atıkların Ozonla Oksidasyonu, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Evans, F.L.**, 1972. Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ann Arbor Science Publisher Inc., Michigan.
- Extoxnet**, 2001. <http://www.extoxnet.com>
- George, F.A, Matthew, E.B.**, 1997. Fate and movement of endosulfan under field conditions, *Environmental and Toxicological Chemistry*, **16** (4), 644-649.
- Guerin, T.F., Kennedy, I.R.**, 1992. Distribution and dissipation of endosulphane and related cyclodiens in sterile aqueous system: Implications for studies on biodegradation, *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **40**, 2315-2323.
- Gunther, F.A., Ott, D.E., Ittig, M.**, 1970. The oxidation of parathion to paraoxon. II. By use of ozone, *Bull. Environ. Contamination and Toxicol.*, **5** (1), 87-94.
- Gürol M.D and Singer C.**, 1982. Kinetic of ozone decomposition: A dynamic approach, *Environmental Science & Technology*, **16**(7), 377-383
- Gürol M.D and Singer C.**, 1983. Dynamics of the ozonation of phenol-II: Mathematical simulation, *Water Research*, **17**(9), 1173-1181
- Haag W.R. and Yao C.C.D.**, 1992. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology*, **26**, 1005-1013
- Haarstrick, A. Kut, O.M.**, 1996. TiO₂ assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using novel fluidized bed reactors, *Environmental Science and Technology*, **30**, 817-824.

- Hengpraprom, S.,** 2000. Temperature dependence of the hydrolysis of endosulphane, *Master Thesis*, Graduate School of Clemson University, USA.
- Hoff, R.M., Muir, D.C. and Grift, G.N.P.,** 1992. Annual cycle of polychlorinated biphenyls and organohalogen pesticides in air in Southern Ontario, *Environmental Science and Technology*, **26**, 266-275.
- Hoffman J., Noji, H.M., Schippers, J.C.,** 1992. Removal of pesticides and other organic micropollutants with membrane filtration, *Proceedings of the IWSA Specialized Conference (AQUATEC92)*, Amsterdam, Holland.
- Hofmann, J.A.M.H., Beerendonk, E.F., Folmer, H.C., Kruithof, J.C.,** 1997. Removal of pesticides and other micropollutants with cellulose-asetate, polyamide and ultra-low pressure reverse osmosis membranes, *Desalination*, **113**, 209-214.
- Hoigne J., Bader H.,** 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, **10**, 377-386
- Hoigne J., Bader H.,** 1983a. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - I. Non-dissociating organic compounds. *Water Research* **17**, 173-183
- Hoigne J., Bader H.,** 1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water - II. Dissociating organic compounds. *Water Research* **17**, 185-194
- Hoigne J., Bader H.,** 1985. Rate constant of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water: Inorganic compounds and radicals, *Water Research*, **19** (8), 993-1004
- Horvath M., Bilitzky L., Hüttner J.,** 1985. Ozone, Elsevier Science Publishers
- Kaur, I., Mathur, R.P., Tandon, S.N., Dureja, P.,** 1998. Persistence of endosulfan (technic) in water and soil, *Environmental Technology*, **19**: 115-119.
- Kim, D.H., Anderson, M.A.,** 1994. Photocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin film electrode, *Environmental Science and Technology*, **28**, 479-483.
- Koga, M., Kadokami, K., Shinohara, R.,** 1992. Laboratory-scale ozonation of water contaminated with trace pesticides, *Water Science and Technology*, **26**, (9-11) 2257-2260.

- Kotronou A., Mils, G., Hoffman M.R., 1992.** Decomposition of parathion in aqueous solution by ultrasonic radiation, *Environmental Science and Technology*, **29**, 1460-1467.
- Ku Y., and Wang W., 1997.** The decomposition kinetics of monocrotophos in aqueous solutions by H₂O₂/O₃ process. In *Proceedings of the 13th Ozone World Congress*, Kyoto, Japan, 26-31 October, Vol 1, pp.325-330
- Ku Y., Su W.J., Shen Y.-S., 1996.** Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 3369-3374
- Ku, Y., Chang, J.L., Shen, Y.S., Lin, S.Y., 1998.** Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation, *Water Research*, **32** (6), 1957-1963.
- Lai M-S., Jensen J.N. and Weber A.S., 1995.** Oxidation of simazine: Ozone, ultraviolet and combined ozone/ultraviolet oxidation, *Water Environment Research*, **67**(3), 340-346
- Lamarre L., 1997.** A fresh look at ozone, *EPRI Journal*, **22**(4), 6-10.
- Langlais, B., Reckhow, D.A., Brink, D.R., 1991.** Ozone in Water Treatment: Application and Engineering, American Water Works Association Research Foundations: Compaigne Generale de Aux, Lewis Publishers. Michigan, USA.
- Laplanche, A., Martin, G., Tonnard, F., 1984.** Ozonation schemes of organophosphorus pesticides. Application in drinking water treatment, *Ozone: Science and Engineering*, **6**, 207-219.
- Legube, B., Guyon, S., Dore, M., 1987.** Ozonation of aqueous solution of nitrogen heterocyclic compounds: Benzotriazols, atrazine and amitrole, *Ozone: Science and Engineering*, **9** (3), 233-346.
- Legube, B., Langlais, B. and Dore, M., 1980.** Reactions of ozone with aromatics in dilute aqueous solution, Reactivity and biodegradability of oxidation products, *Prog. Water Tech.*, **12**, 553-570.
- Malati, M., 1995.** The Photocatalysed removal of pollutants from water, *Environmental Technology*, **15**, 1003-1009.
- Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R. and Surrender, G.D., 1992.** Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: Toxicity of photodegradation products, *Water Research*, **26** (8), 1035-1038

- Martin, G., Laplanche, A., Morwan, J., Wei, Y., Le Cloirec, C., 1983.** Action of ozone on organonitrogen products, *Proceedings of Symposium on Ozonation: Environmental Impact and Benefit*, Paris, France, 1983, 379-393.
- Mason Y., Choshen E., Rav-Acha C. 1990** Carbamate insecticides: Removal from water by chlorination and ozonation, *Water Research* **24**, 11-21
- Masten, S.J.; Davies, S.H.R., 1994.** Use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters, *Environmental Science and Technology*, **28** (4), 180A-185A
- Masters, G.M., 1991.** Introduction to Environmental Engineering and Science, New Prentice Hall, New Jersey.
- Matrozov, V., Katchtunov, S., Stepanov, A., Teginov, B., 1976.** Experimental determination of the molecular coefficient of ozone in water, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **49**, (5), 1070-1073
- Matthew, R.W., 1986.** Photooxidation of Organic Material in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, *Water Research*, **20** (5), 569-578.
- Meijers, R.T., Odeward-Muller E., J., Nuhn P.A.N.M., Kruithof J.C. 1995.** Degradation of pesticides by ozonation and advanced oxidation, , *Ozone: Science and Engineering*, **17**, 673-686.
- Metcalf and Eddy, 1991.** Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse, McGraw Hill, Singapore.
- Miles, J.R.W., Moy, P., 1979.** Degradation of endosulfan and its metabolites by a mixed culture of soil microorganisms, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **23**, 13-16.
- Mishra V.S., Mahayan, V. Ve Joshi, C.B., 1995,** Wet air oxidation, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **34**, 2-48
- Montiel, A., Welte, B., 1992.** Alternative options for atrazine: Incidence on water treatment device, *Water Science and Technology*, **25** (11), 103-110.
- Munnecke, D.M., 1979.** Chemical, physical and biological methods for the disposal and detoxification of pesticides, *Residue Reviews*, **70**, 1-26.
- Nannipieri, P., Bollag, J.M., 1991.** Use of enzymes to detoxify pesticide contaminated soils and waters, *Journal of Environmental Quality*, **20**, 510-517.

- Peavy, H.S., Rowe, D.R. and Tchobanoglous, G., 1985. Environmental Engineering, McGraw Hill, Singapore.
- Peleg, M., 1976. Review Paper; The chemistry of ozone in the treatment of water, *Water Research*, **10**, 361-365
- Peterson, S.M., Batley, G.E., 1993. The fate of endosulfan in aquatic systems. *Environmental Pollution*, **82**: 143-152.
- Pilling, M.J., Seakins, P.W., 1995, Reaction Kinetics, Oxford University Press, Oxford.
- Prados M., Paillard H., Roche P., 1995a. Hydroxyl radical oxidation processes for the removal of triazine from natural water, *Ozone Science and Engineering* **17**, 183-194
- Prados, M., Roche, P. and Allemane, H., 1995b. State-of-the-art in the pesticide oxidation field. *Proceedings of 12th Ozone World Congress*, Lille, France, 15-18 Mayis, Vol. 1, 99-113
- Praire M.R., Evans, L.R., Stange, B.M. ve Martinez, S.L., 1993. An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environmental Science and Technology* **27**, 1776-1781.
- Prengle, H.W., Mauk, C.E., 1978. Ozone/UV oxidation of pesticides in aqueous solution, in *Ozone/Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, pp. 302-320, Eds. R.G. Rice & J.A. Contruvo, Int., Ozone Assoc., Norwalk.
- Rapid Communications, 1997. Structure and asymmetry in the isomeric conversion of beta to alfa endosulfan, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45** (4), 1023-1026.
- Reynolds G., Graham, N., Perry, R., Rice R.G., 1989. Aqueous ozonation of pesticides: A Review, *Ozone Science and Engineering*, **11**, 339-382
- Rice, C.P., Cherniyak, S.M., Hapeman, C.J., Bibouliau, S., 1997a. Air-water distribution of endosulfan isomers, *Journal of Environmental Quality*, **26** (i4): 1101-1106.
- Rice, C.P., Cherniyak, S.M., McConnell, L.L., 1997b. Henry's law constant for pesticides as a function of temperature and salinity, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **45**, 2291-2298.

- Rice, R.G., Robson C.M., Miller G.W. and Hill A.G., 1981. Uses of ozone in drinking water treatment, *Journal of American Water Work Association (AWWA)*, 73(1), 44-57
- Richard, Y., Brener, L., 1978. Organic materials produced upon ozonation of water, in *Ozone-Chlorine Dioxide Oxidation Products of Organic Materials*, pp. 169-188, Eds. R.G. Rice & J.A. Contruvo, Int., Ozone Assoc., Norwalk.
- Robeck, G.G., Dostal, K.A., Cohen, J.M., Kreisl, J.F., 1965. Effectiveness of water treatment processes in pesticide removal, *J. Amer. Water Works Assoc.*, 57(2), 181-200.
- Roche P., Prados M. 1995. Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide/ozone, *Ozone Science and Engineering*, 17, 657-672
- Sawyer, C.W., McCarthy, P.L. ve Parkin, C.F., 1994. Chemistry for Environmental Engineering, Fourth Edition, McGraw Hill, Singapore.
- Scow, K.M., Fan, S., Johnson, C., Ma, G.M., 1995. Biodegradation of sorbed chemicals in soil, *Environmental Health Perspectives*, 103, 32-44.
- Serge C., Amadeo, F.A., Antonio, R., Eloy G., 2000. Review Paper, Pesticide Chemical oxidation : State-of-the-art, *Water Research* 34 (2), 366-377
- Sevimli, F., 2000. Tekstil atıksularından ozonlama ile renk giderimi ve ozonlamanın biyolojik arıtılabilirliğe etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Shimazaki H., Tsugura H., Tsukiashi K., Watanabe T., Iwata A., 1995. Removal characteristics of chemical substances such as 2-MIB and pesticides by ozonation, *Proceedings of 12th Ozone World Congress*, Lille, France, 15-18 Mayıs, Vol. 1, 679-690
- Simonich S. L., Hites, R. A., 1995. Global distribution of persistent organochlorine compounds, *Science*, 269 (5232), 1851-1854
- Singh, N.C., Dasgupta, T.P., Roberis, E.V., 1991. Dynamics of pesticide in tropical conditions. 1) Kinetic studies of volatilization 2) Hydrolysis and photolysis of aldrin and both isomers of endosulphane, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 23, 13-16
- Sisodia, S. S., Weber, A. S., Jensen, J. N., 1996. Continuous culture biodegradation of simazine's chemical oxidation products, *Water Research*, 30 (9), 2055-2064.

- Somich C.J., Muldoon, M.T., Kearney, P.C., 1990, *Environmental Science and Technology*, **24**, 745-749.
- Sotelo J.L., Beltran, F.J., Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., 1989. Henry's law constant for the ozone-water system, *Water Research*, **23**, 1239-1246.
- Staehelin, J., Hoigne, J., 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, **16**, 676-681
- Struif, B., Weil, L., Quentin, K-E., 1978. Verhalten herbizider phenoxy-alkan-carbonsauren bei der wasseraufbereitung mit ozon, *Zeit Für Wasser und Abwasser-Forschung*, **3**(4), 118-127.
- Su Kirliliği Kontrolu Yönetmeliği, 1988. TC. Çevre Bakanlığı, Ankara
- Sudhakar, Y. and Dikshit, A.K., 1999. Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment, *Journal of Environmental Science and Health*, **B34** (1), 97-118
- Sujatha, C.H., Nair, S.M., Chacko, J., 1999. Determination and distribution of endosulfan and malathion in an Indian estuary, *Water Research*, **3** (1), 109-114.
- Suntio, L.R., Shiou, W.Y., Mackay, D., Sieber, J.N., Glotfelty, D., 1998. Critical review of Henry's law constants for pesticides, *Residue Review*, **103**, 1-14.
- Tomlin, C., 1998. The Pesticide Manual CD, British Crop Protection Council, UK.
- Tünay O., 1996. Çevre Mühendisliğinde Kimyasal Prosesler, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, Sayı:1582, İstanbul.
- Tünay O., Kabdaşlı I., Eremektar G. and Orhon D., 1996. Color removal from textile wastewaters, *Water Science & Technology*, **34**(11), 9-16
- Ün, Z.B., 2000. Fate and Reactions of Organic Chemicals in Aquatic Environment, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vakulenko, V.F., Taran, P.N., Shevchenko, M.A., 1985. Detoxification of DNMP in water by ozone, *Soviet J. Water Chem. Technol.*, **7**(1), 73-76.
- Vidal, J.L.M, Gonzalez, F.J.E., Glass, C.R., Galera, M.M., Cano, M.L.C., 1997. Analysis of lindane, alfa endosulfan sulphate in green house air by gas chromatography. *Journal of Chromatography*, **A. 765**, 99-108.
- Vighi, M., Funari, E., 1995. Pesticide Risk in Groundwater, Lewis Publishers

- Wauchope, R.D., Buttler, T.M., Hornsby, A.G., Augustine, B., Burt, J.P., 1992. Pesticide properties database for environmental decision-making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **123**, 1-157.
- Weber, W.J., Smith, Jr. and Edward, H., 1986. Removing dissolved organic contaminants from water, *Environmental Science and Technology*, **20**, 10-19.
- Weideborg, M., ArctanderVick, E., Ojford, G.D., Kjonno, O., 1997, Comparison of three marine screening tests and four Oslo and Paris Commission procedures to evaluate toxicity of offshore chemicals, *Environmental Toxicological Chemistry* **16**, 384-389.
- Xu, Y., Schwartz, F.W., 1994. Sorption of Zn^{+4} and Cd^{+2} on hydroxyapatite surface, *Environmental Science and Technology*, **26**, 1472-1480.
- Yamamoto, J, Niki, E., Skiokawa, H., Kamija, Y., 1979. Ozonation of organic compounds. 2. ozonation of phenol in water, *Journal of Organic Chemistry* **44** (13), 2137-2142.
- Yao C.C.D., Haag W.R. 1991 Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Water Research*, **25**, 761-773.
- Yazgan, M.S., 1999, An Investigation on the Factors Increasing Pesticide Pollution In Turkey, *Abstracts of 10th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region*, October 2-6, 1999, Spain
- Yurteri C. and Gürol M.D., 1987. Removal of dissolved organic contaminants by ozonation, *Environmental Progress*, **6**(4), 240-245
- Yurteri C. and Gürol M.D., 1989. Evaluation of kinetic parameters for the ozonation of organic micro pollutants, *Water Science & Technology*, **21**, 465-476

EK A. Katı Faz Ekstraksiyonu

Bu bölümde ozonla oksidasyon işleminden geçmiş olan endosülfan çözeltilerinin kromatografik analiz öncesinde konsantrasyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla yapılan katı faz ekstraksiyonu ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

1. Ekstraksiyon cihazının (Şekil A.1) üzerindeki kapağın üzerine numune sayısı kadar C-18 kartuş yerleştirilir.
2. Kartuşları numuneye hazırlamak için her birinin üzerine 6 ml. metanol eklenir (Şekil A.2).
3. Vakum pompası çalıştırılır. (Kartuşun içindeki Metanolün aşağıya süzülmesi beklenir).
4. Kartuş içindeki metanol aşağıya süzüldükten sonra kartuşun üzerine 6 ml deiyonize su eklenir.
5. Kartuşun içindeki deiyonize su aşağıya geçene kadar beklenir. Kartuşa tutunmuş suyun da aşağıya geçebilmesi için 2 dakika daha beklenir.
6. 100 ml numune kartuşun üzerine eklenir.
7. Azot gazı açılır.
8. Kartuşlar 5 dakika kurumaya bırakılır. Azot gazı vanası kapatılır.
9. Vakum kapatılır ve vakum sisteminin altındaki sıvı boşaltılır.
10. Vakum sistemindeki kartuşların altına numune tüpleri konularak 1 nolu kapak kapatılır.
11. Kartuşların üzerine 2 ml. etil asetat eklenir ve 2 dakika daha vakum çalıştırılmadan beklenir.
12. Vakum çalıştırılır ve kartuştaki etil asetatın numune tüplerine akması beklenir.
13. Azot gazı verilerek numune şişelerindeki sıvı kuruyuncaya kadar beklenir. Azot gazı borusu üzerindeki vana kapatılır.
14. Vakum kapatılır ve numune tüpleri vakum sisteminden çıkartılır.
15. Alınan tüplerin üzerine 1 ml. metanol eklenir.
16. Çözelti 0.22 mikron filtrelerden süzülerek GC numune şişesine (vial) boşaltılır.
17. Şişe GC-MS cihazının otomatik numune alıcısına yerleştirilir.

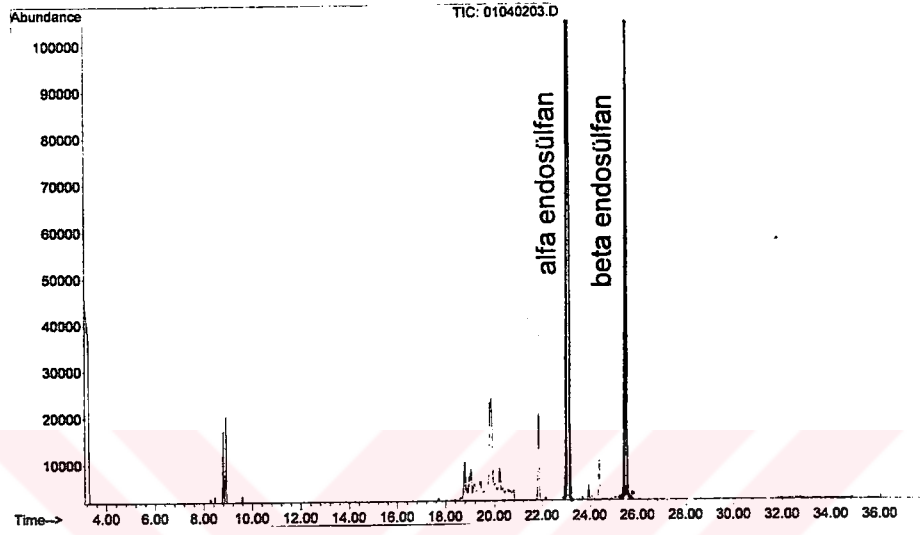


Şekil A.1. Katı faz ekstraksiyon cihazı ve vakum pompası

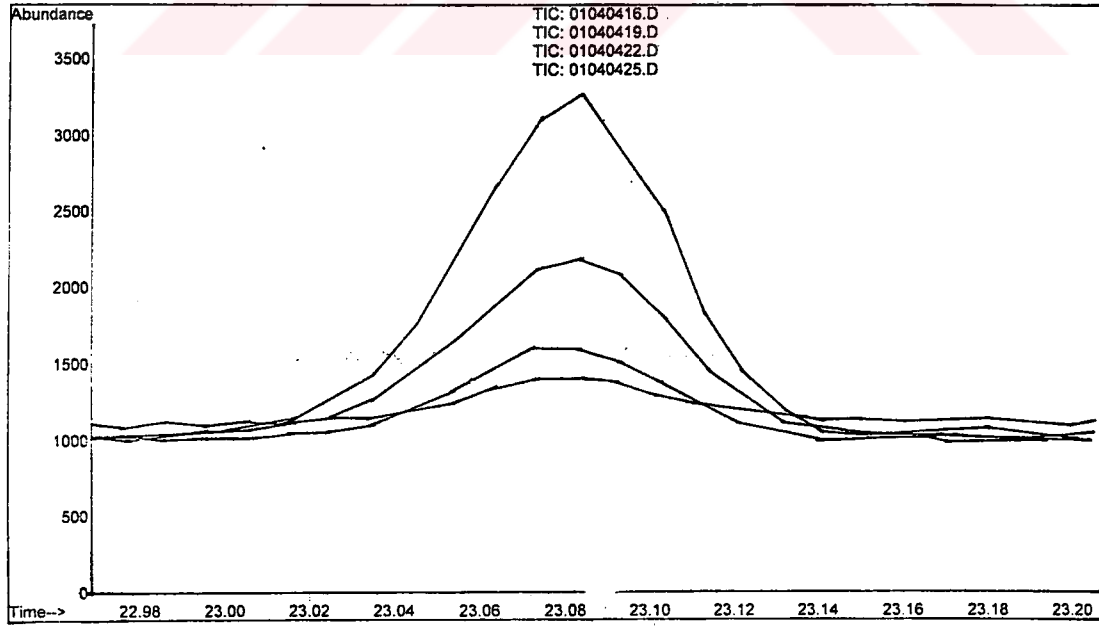


Şekil A.2. Kartuşların üzerine otomatik b retlerle metanol eklenmesi

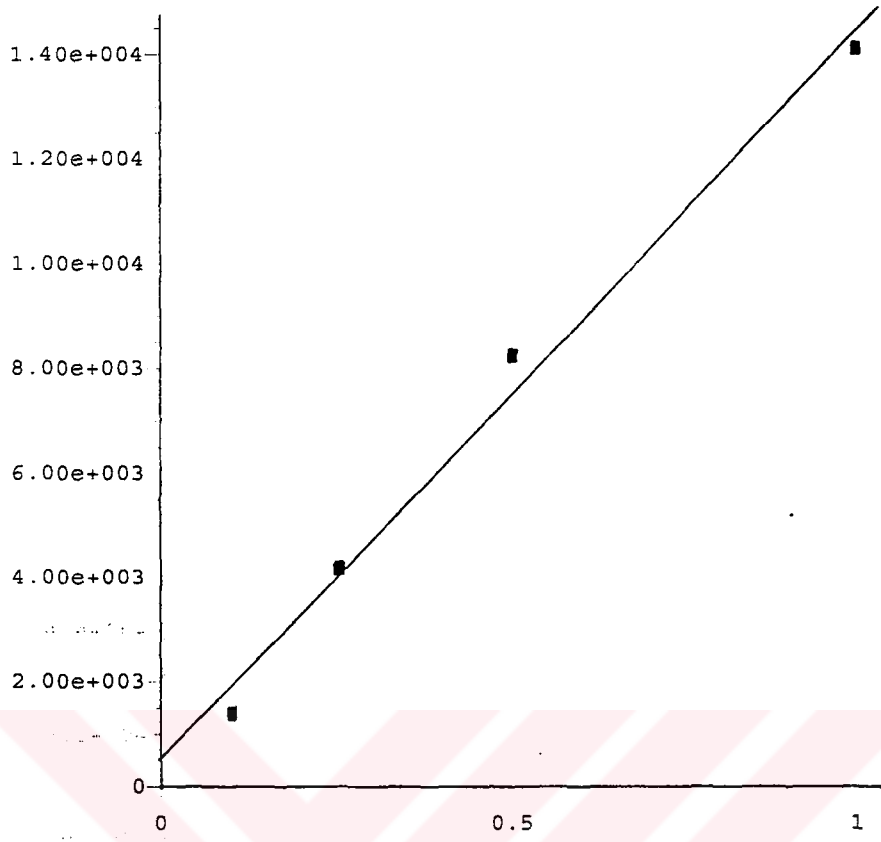
EK B. Gaz Kromatografik Analizlere Ait Kromatogramlar



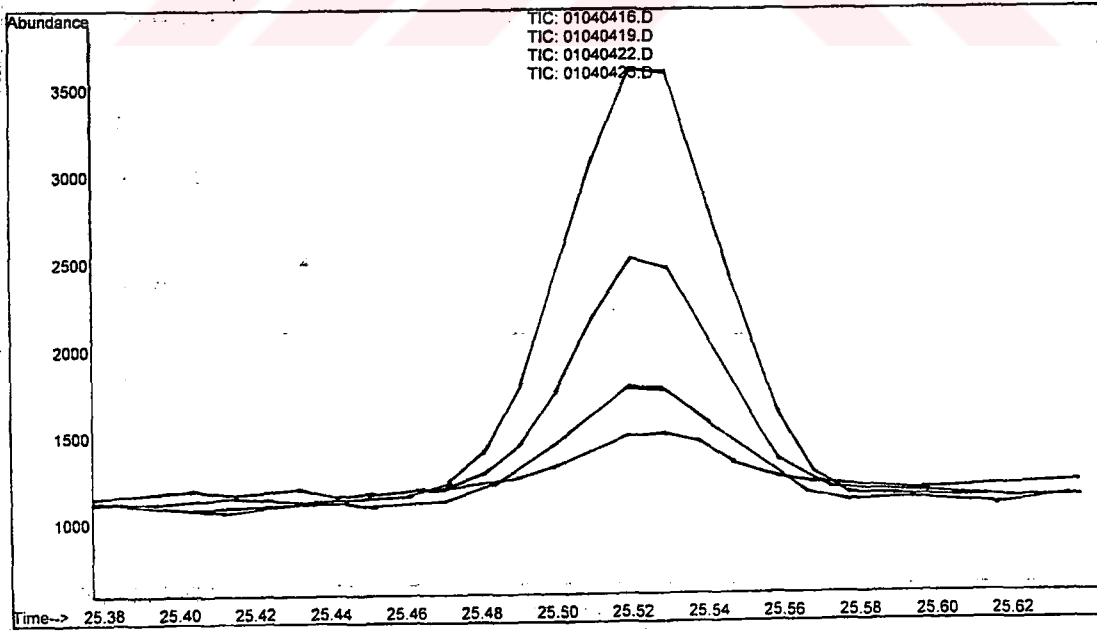
Şekil B.1. Ozonlanmış alfa ve beta endosulfan çözeltisinden alınan örnek kromatogram



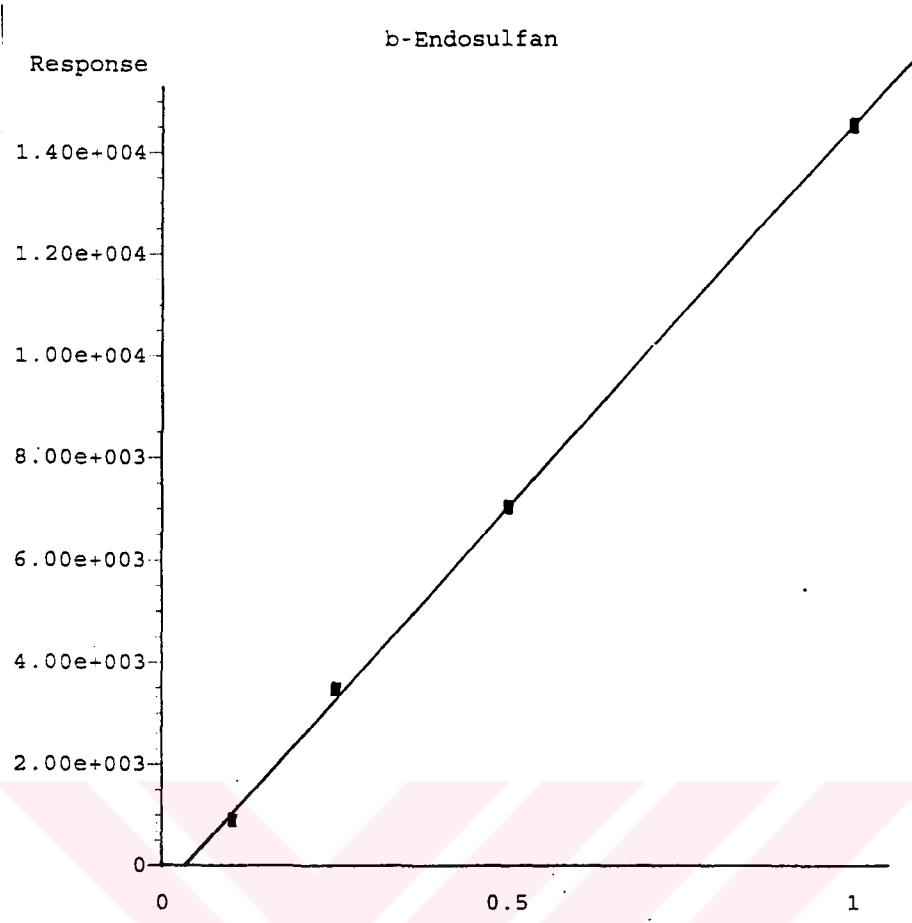
Şekil B.2. Farklı konsantrasyonlarındaki alfa endosulfan analiz sonuçları



Şekil B.3. Alfa endosülfan için kalibrasyon eğrisi



Şekil B.4. Farklı konsantrasyonlarındaki beta endosülfan analiz sonuçları



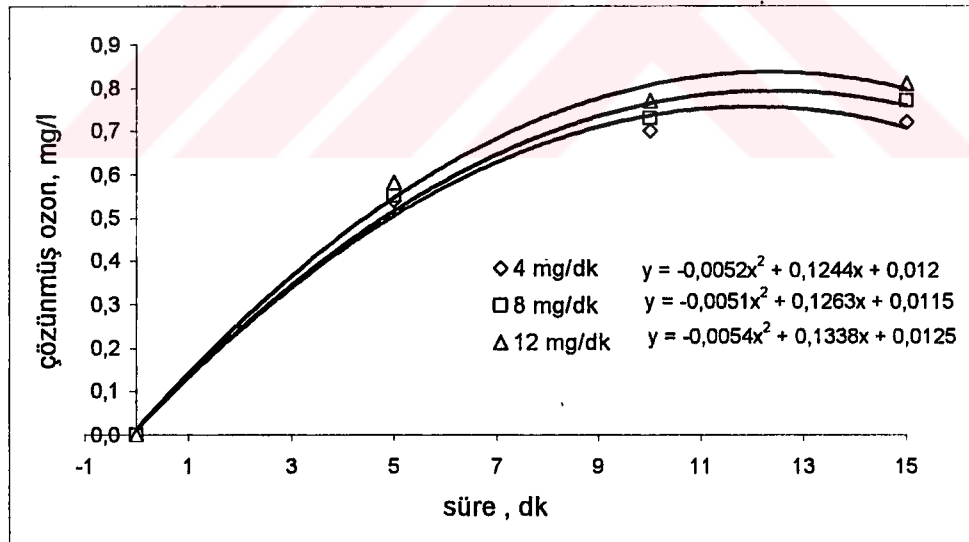
Şekil B.5. Beta endosülfan için kalibrasyon eğrisi

EK C. Çözünmüş Ozon Hesapları

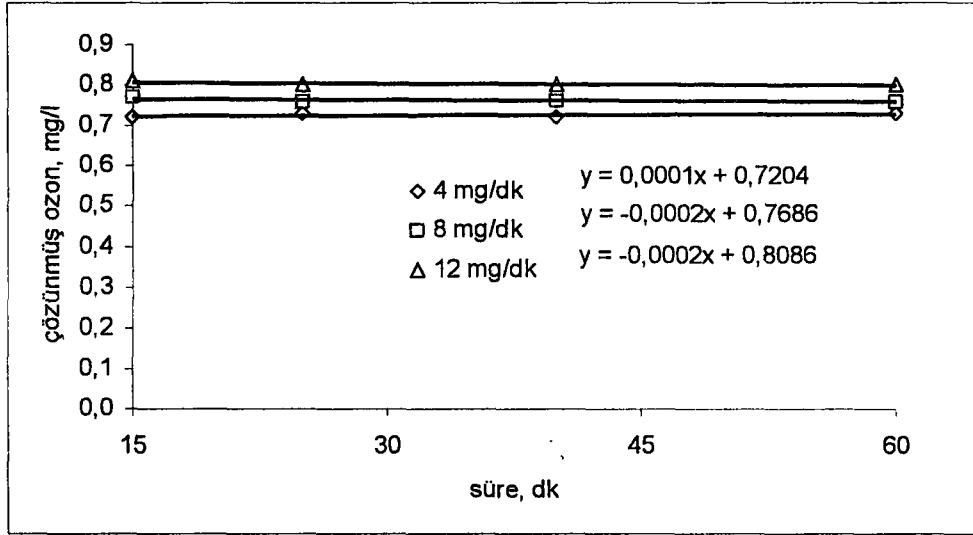
C.1. Ozon dozlarına ait çözünmüş ozon hesapları

Tablo C.1 Farklı ozon dozlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (25°C, pH=6, $P_{O_3}=0,21$ (4mg/dk); 0,42 (8 mg/dk); 0,63 (12 mg/dk))

Süre, dk	Ozon dozları	Çözünmüş ozon konsantrasyonu, mg/l		
		4 mg/dk	8 mg/dk	12 mg/dk
0		0,0	0,0	0,0
5		0,54	0,55	0,58
10		0,70	0,73	0,77
15		0,72	0,77	0,81
25		0,73	0,76	0,80
40		0,72	0,76	0,80
60		0,73	0,76	0,80



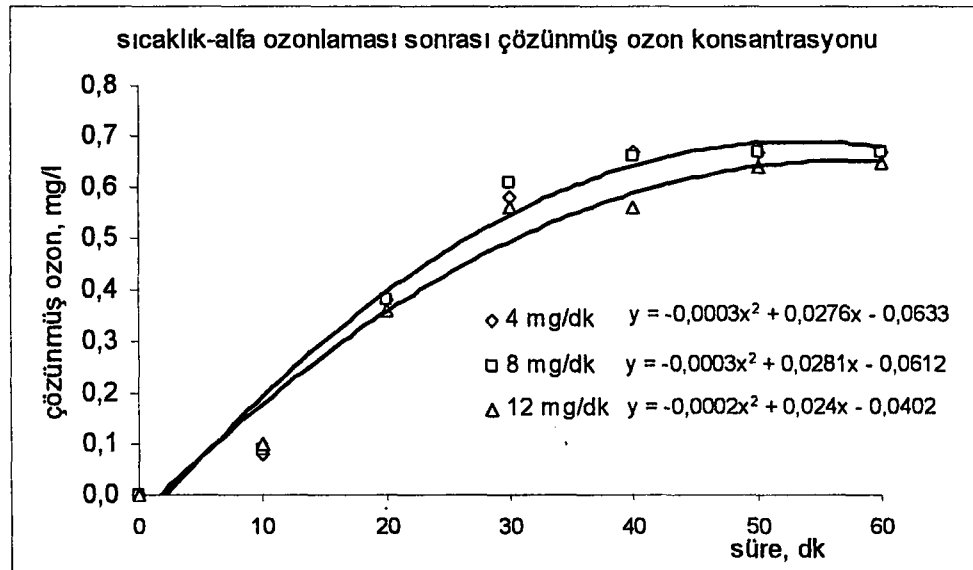
Şekil C.1. Farklı ozon dozlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 15 dakika)



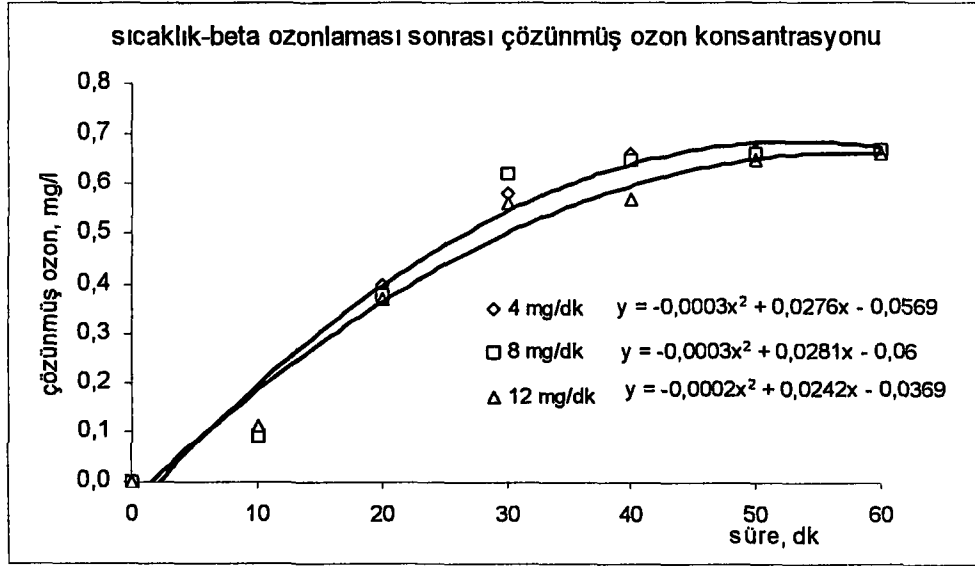
Şekil C.2. Farklı ozon dozlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (15-60 dakika arası)

Tablo C.2. Farklı ozon dozlarındaki oksidasyonlar sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları, mg/l

Ozon dozu	4 mg/dk		8 mg/dk		12 mg/dk	
Süre, dk	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,11
20	0,38	0,40	0,38	0,38	0,36	0,37
30	0,58	0,58	0,61	0,62	0,56	0,56
40	0,67	0,66	0,66	0,65	0,56	0,57
50	0,67	0,67	0,67	0,66	0,64	0,65
60	0,67	0,67	0,67	0,67	0,65	0,66



Şekil C.3. Farklı ozon dozlarındaki alfa endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri

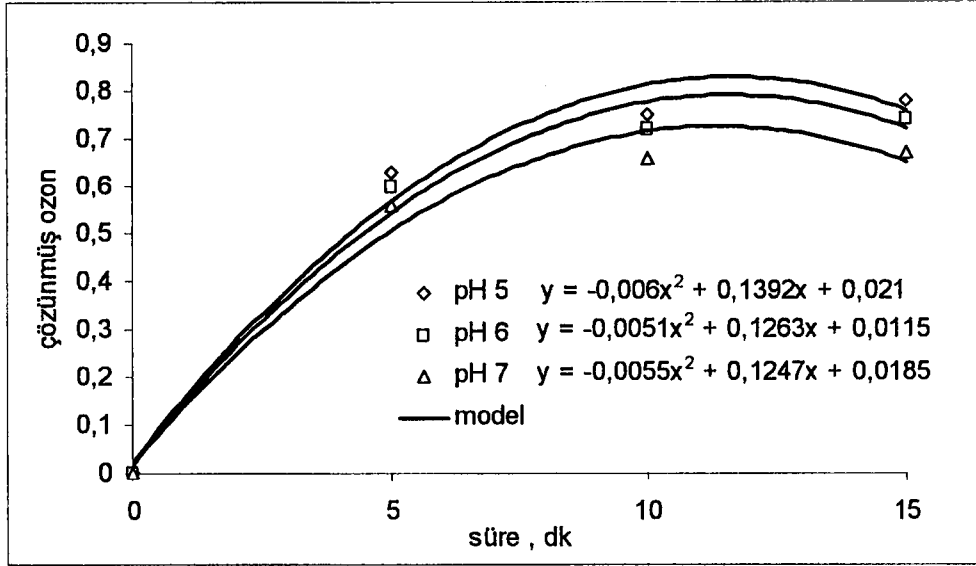


Şekil C.4. Farklı ozon dozlarındaki beta endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri

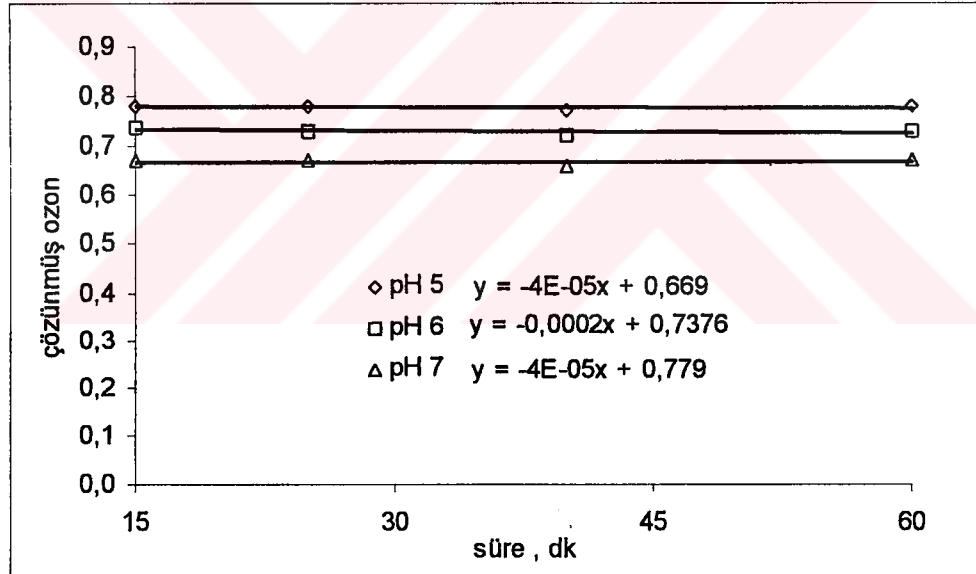
C.2. pH deneylerine ait çözünmüş ozon hesapları

Tablo C.3. Farklı pH derecelerindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (25°C, Ozon dozu= 4 mg/dk, $P_{O_3}=0,21$)

Süre, dk	pH	Çözünmüş ozon konsantrasyonu, mg/l		
		5	6	7
0		0	0	0
5		0,63	0,60	0,56
10		0,75	0,72	0,66
15		0,78	0,74	0,67
25		0,78	0,73	0,67
40		0,77	0,72	0,66
60		0,78	0,73	0,67



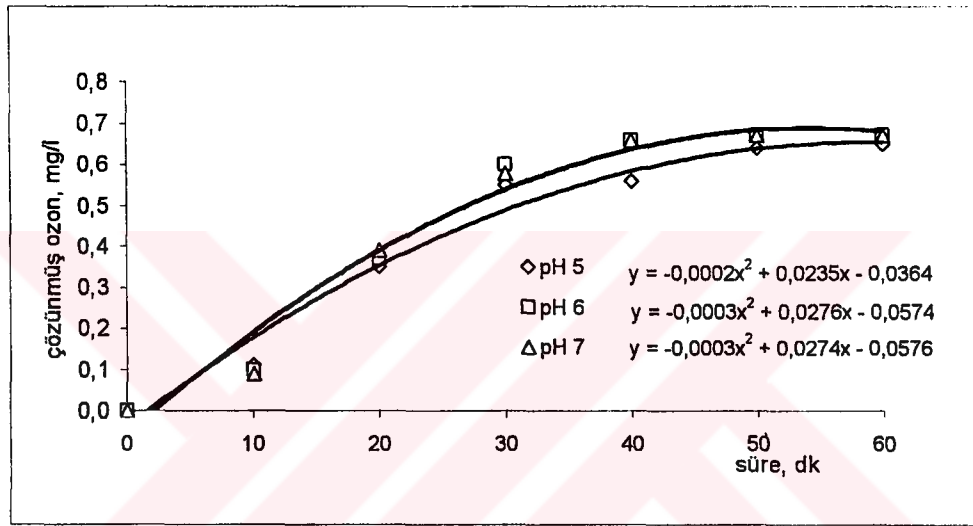
Şekil C.5. Farklı pH'larda çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 15 dakika)



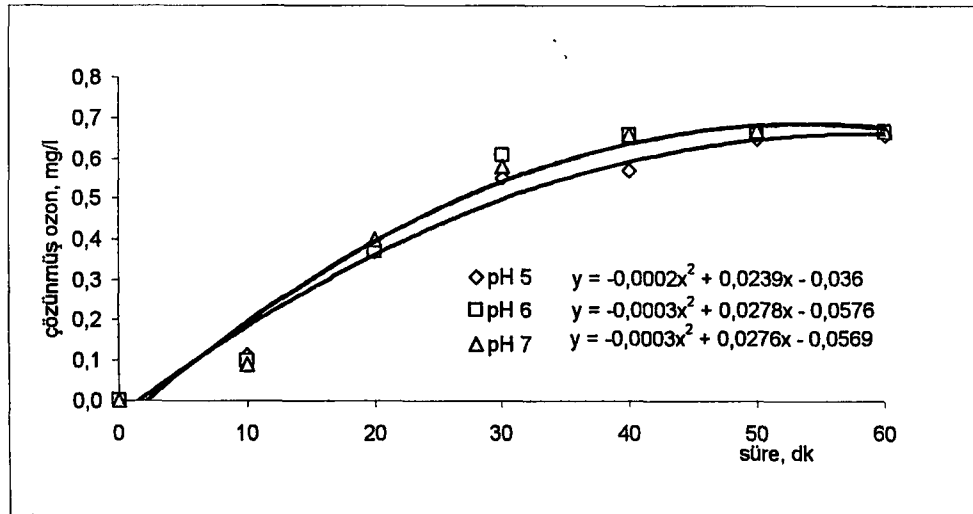
Şekil C.6. Farklı pH derecelerindeki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (15–60 dakika arası)

Tablo C.4. Farklı pH derecelerindeki oksidasyonlar sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları, mg/l

pH	5		6		7	
Süre, dk	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,11	0,11	0,10	0,10	0,09	0,09
20	0,35	0,37	0,37	0,37	0,39	0,40
30	0,55	0,55	0,60	0,61	0,58	0,58
40	0,56	0,57	0,66	0,66	0,66	0,66
50	0,64	0,65	0,67	0,66	0,67	0,67
60	0,65	0,66	0,67	0,67	0,67	0,67



Şekil C.7. Farklı pH derecelerindeki alfa endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri

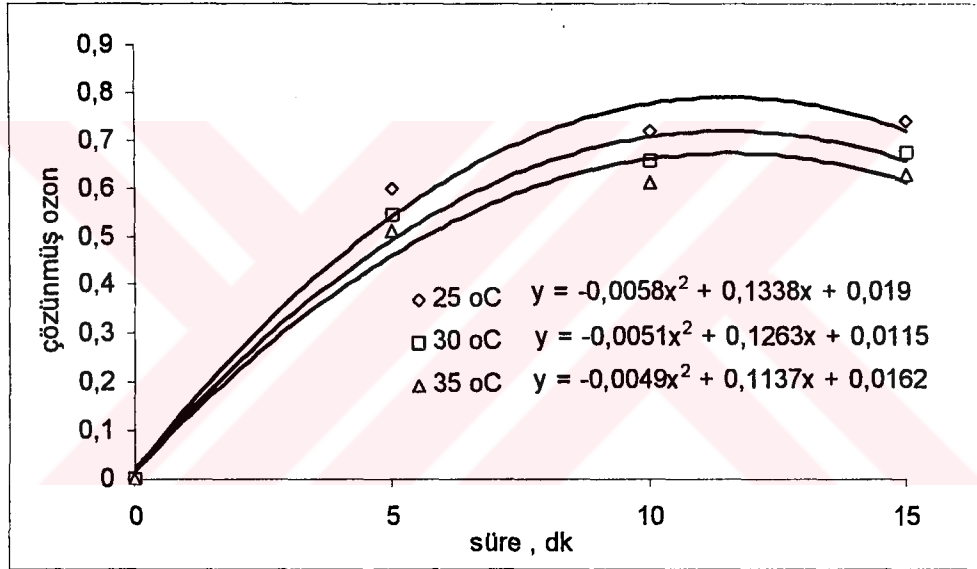


Şekil C.8. Farklı pH derecelerindeki beta endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri

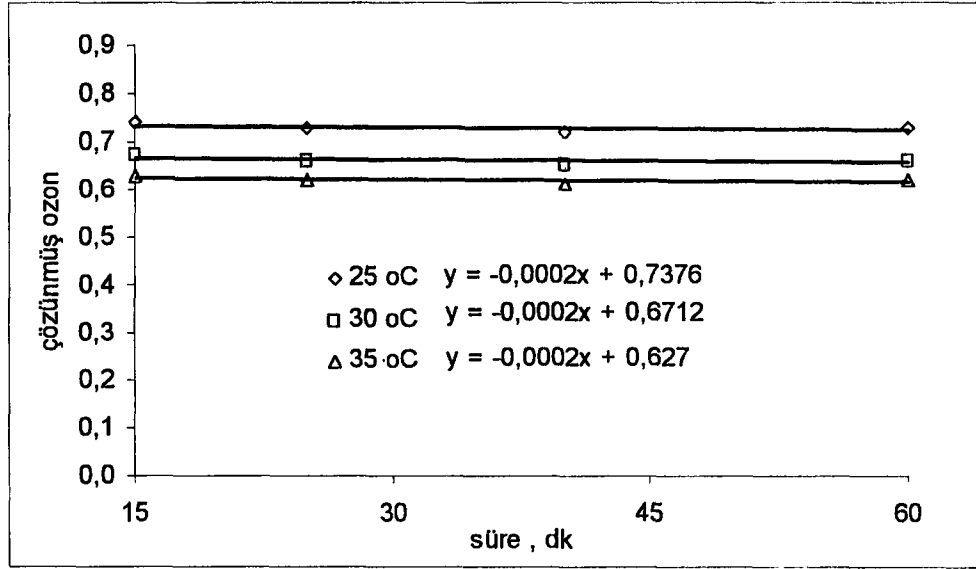
C.3. Sıcaklık deneylerine ait çözülmüş ozon hesapları

Tablo C.5. Farklı sıcaklık derecelerindeki çözülmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (pH=6, $P_{O_3}=0,21$, ozon dozu=4 mg/dk)

Süre, dk	Sıcaklık, °C	Çözülmüş ozon konsantrasyonu, mg/l		
		25	30	35
0		0	0	0
5		0,60	0,55	0,51
10		0,72	0,66	0,61
15		0,74	0,67	0,63
25		0,73	0,66	0,62
40		0,72	0,66	0,61
60		0,73	0,66	0,62



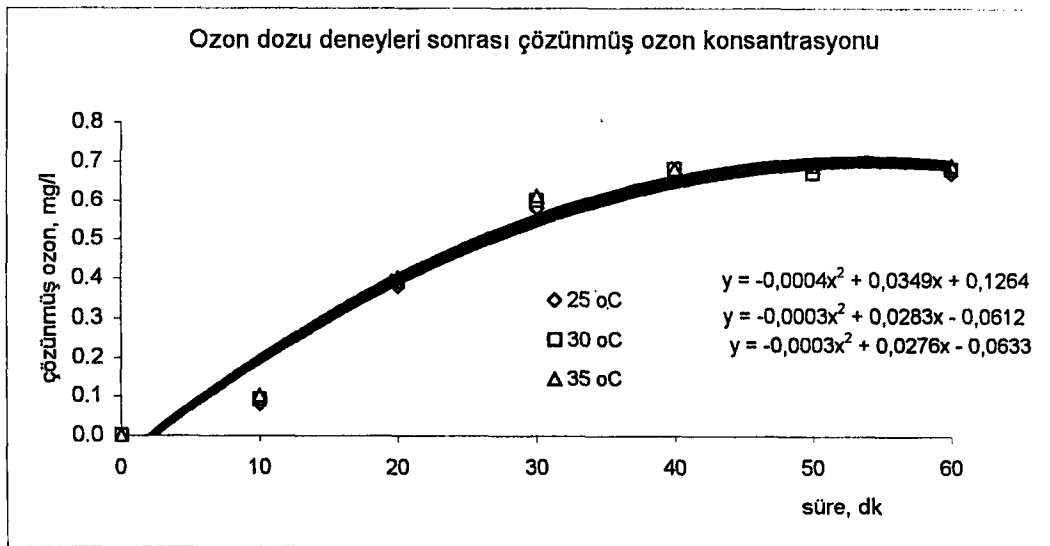
Şekil C.9. Farklı sıcaklık derecelerindeki çözülmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 15 dakika)



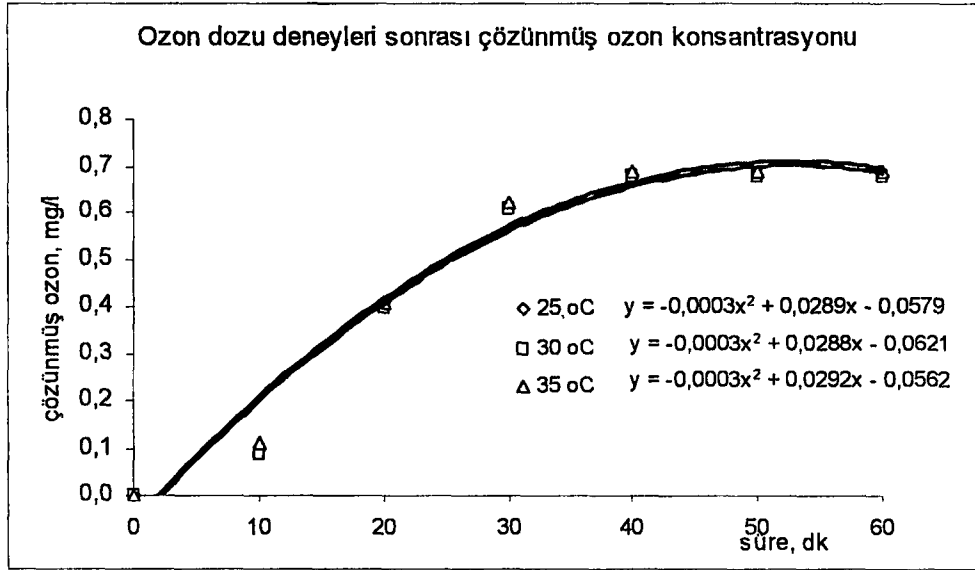
Şekil C.10. Farklı sıcaklıklardaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (15-60 dakika arası)

Tablo C.6. Farklı sıcaklıklardaki oksidasyonlar sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları, mg/l

Sıcaklık, 25 °C	25		30		35	
Süre, dk	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,08	0,10	0,09	0,09	0,10	0,11
20	0,38	0,41	0,39	0,40	0,40	0,41
30	0,58	0,61	0,60	0,61	0,61	0,62
40	0,67	0,68	0,68	0,68	0,68	0,69
50	0,67	0,68	0,67	0,68	0,69	0,69
60	0,67	0,68	0,68	0,68	0,69	0,69



Şekil C.11. Farklı sıcaklık derecelerindeki alfa endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri

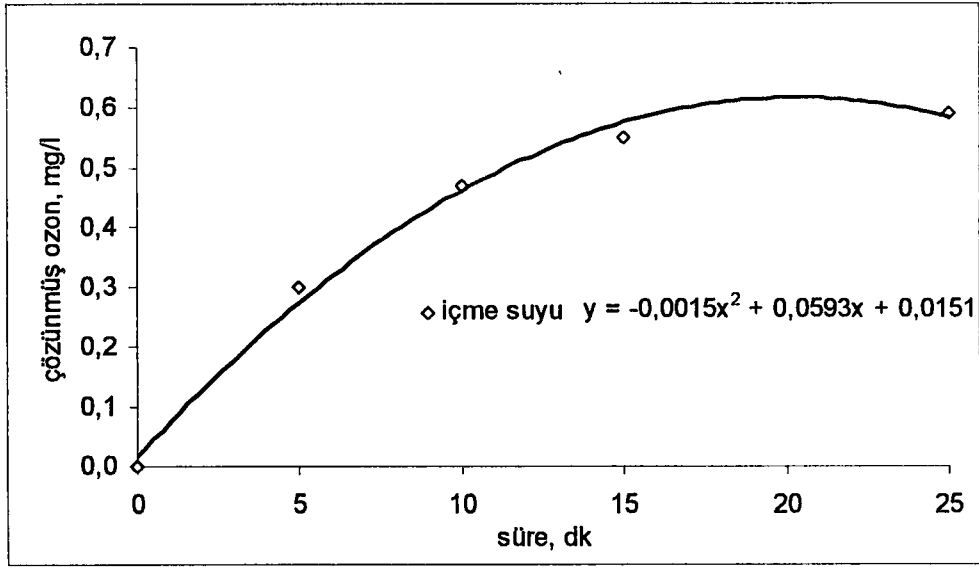


Şekil C.12. Farklı sıcaklık derecelerindeki beta endosülfan oksidasyonu sonrasında ölçülen çözünmüş ozon konsantrasyonları ve denklemleri

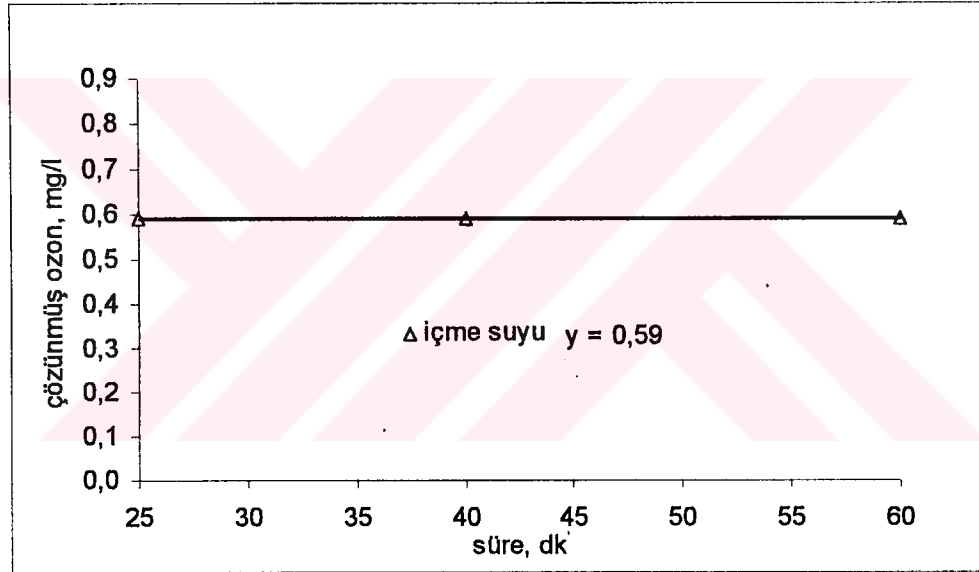
C.4. İçme suyu deneylerine ait çözünmüş ozon hesapları

Tablo C.7. İçme suyu şartlarındaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimi (25°C, pH=6, $P_{O_3}=0,21$)

Süre, dk	Çözünmüş ozon konsantrasyonu, mg/l
0	0,0
5	0,30
10	0,47
15	0,55
25	0,59
40	0,59
60	0,59



Şekil C.13. İçme suyunda çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimleri (ilk 25 dakika)



Şekil C.14. İçme suyundaki çözünmüş ozon konsantrasyonu değişimi (25–60 dakika arası)

EK D. Oksidasyon deneylerindeki deneysel şartlar ve giderim sonuçları

Tablo D.1.Farklı ozon dozu uygulaması deneysel şartları ve sonuçları

Ozon dozu	süre, dk	pH	sıcaklık oC	iletkenlik µmhos-cm	hava debisi L/dk	P _T kPa	P _{O3} kPa	alfa endosülfan ppb	beta endosülfan ppb
4 mg/dk	0	6,00	25,0	6,50	0	0,00	0,00	305	300
	10	6,00	24,8	6,30	1	103,42	0,21	197	194
	20	6,00	24,6	5,90	1	103,42	0,21	148	105
	30	6,00	24,4	5,77	1	103,42	0,21	121	87
	40	6,00	24,2	5,23	1	103,42	0,21	101	56
	50	6,00	24,0	5,13	1	103,42	0,21	60	30
8 mg/dk	60	6,00	23,6	5,25	1	103,42	0,21	46	23
	0	6,00	25,0	6,20	0	0,00	0,00	299	304
	10	6,00	24,9	5,80	1	103,42	0,42	233	192
	20	6,00	24,6	5,50	1	103,42	0,42	128	105
	30	6,00	24,5	5,65	1	103,42	0,42	118	83
	40	6,00	24,3	5,23	1	103,42	0,42	89	52
12 mg/dk	50	6,00	24,0	4,98	1	103,42	0,42	45	27
	60	6,00	23,8	4,65	1	103,42	0,42	33	17
	0	6,00	25,0	5,20	0	0,00	0,00	305	299
	10	6,00	24,8	5,20	1	103,42	0,63	185	185
	20	6,00	24,5	5,50	1	103,42	0,63	145	95
	30	6,00	24,4	5,65	1	103,42	0,63	85	65
	40	6,00	24,0	5,23	1	103,42	0,63	55	45
	50	6,00	23,8	5,00	1	103,42	0,63	33	20
	60	6,00	23,5	4,20	1	103,42	0,63	22	12

Tablo D.2. Farklı pH dereceleri uygulaması deneysel şartları ve sonuçları

pH	süre, dk	pH	sıcaklık oC	iletkenlik µmhos-cm	hava debisi L/dk	P _T kPa	P _{O₂} kPa	alfa endosülfan ppb	beta endosülfan ppb
5	0	5,00	25,0	6,90	0	0,00	0,00	302	298
	10	5,00	24,9	6,50	1	103,42	0,21	165	185
	20	5,00	24,7	6,30	1	103,42	0,21	141	95
	30	5,00	24,4	6,20	1	103,42	0,21	105	65
	40	5,00	24,1	6,25	1	103,42	0,21	65	45
	50	5,00	23,9	5,90	1	103,42	0,21	38	21
	60	5,00	23,7	5,90	1	103,42	0,21	25	15
6	0	6,00	25,0	7,80	0	0,00	0,00	305	300
	10	6,00	24,8	6,50	1	103,42	0,21	197	194
	20	6,00	24,6	6,80	1	103,42	0,21	148	105
	30	6,00	24,4	5,90	1	103,42	0,21	121	87
	40	6,00	24,3	5,20	1	103,42	0,21	101	56
	50	6,00	24,1	5,30	1	103,42	0,21	60	30
	60	6,00	23,9	5,25	1	103,42	0,21	46	23
7	0	7,00	25,0	6,20	0	0,00	0,00	300	298
	10	7,00	24,9	7,20	1	103,42	0,21	230	220
	20	7,00	24,5	5,75	1	103,42	0,21	155	145
	30	7,00	24,4	5,65	1	103,42	0,21	130	83
	40	7,00	24,1	5,22	1	103,42	0,21	119	65
	50	7,00	23,8	5,02	1	103,42	0,21	75	48
	60	7,00	23,6	4,75	1	103,42	0,21	68	40

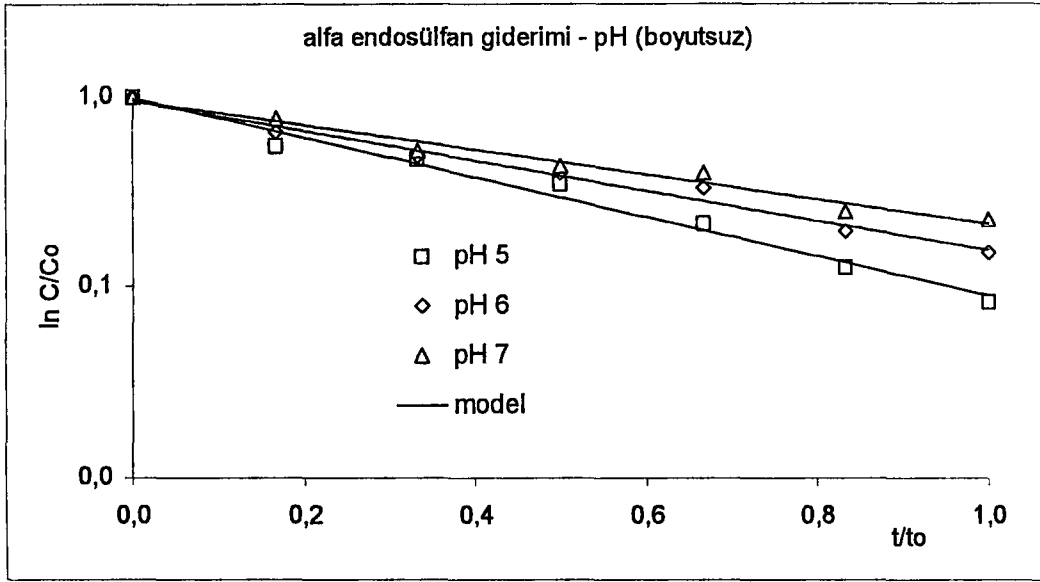
Tablo D.3. Farklı sıcaklık dereceleri uygulaması deneysel şartları ve sonuçları

Sıcaklık °C	süre, dk	pH	sıcaklık oC	iletkenlik µmhos-cm	hava debisi L/dk	P _T kPa	P _{O₂} kPa	alfa endosülfan ppb	beta endosülfan ppb
25	0	6,00	25,0	7,20	0	0,00	0,00	305	300
	10	6,00	24,9	6,50	1	103,42	0,21	197	194
	20	6,00	24,7	6,60	1	103,42	0,21	148	105
	30	6,00	24,4	5,80	1	103,42	0,21	121	87
	40	6,00	24,1	5,50	1	103,42	0,21	101	56
	50	6,00	23,9	5,30	1	103,42	0,21	60	30
30	60	6,00	23,7	5,30	1	103,42	0,21	46	23
	0	6,00	30,0	7,00	0	0,00	0,00	302	298
	10	6,00	29,8	6,30	1	103,42	0,21	195	185
	20	6,00	29,5	6,20	1	103,42	0,21	140	93
	30	6,00	29,2	6,20	1	103,42	0,21	112	78
	40	6,00	28,7	6,10	1	103,42	0,21	92	48
35	50	6,00	28,2	6,10	1	103,42	0,21	51	31
	60	6,00	27,7	6,00	1	103,42	0,21	34	16
	0	6,00	35,0	6,90	0	0,00	0,00	300	303
	10	6,00	34,6	6,40	1	103,42	0,21	185	176
	20	6,00	34,2	6,30	1	103,42	0,21	135	84
	30	6,00	33,7	6,10	1	103,42	0,21	105	71
40	40	6,00	33,3	5,20	1	103,42	0,21	84	40
	50	6,00	32,9	5,00	1	103,42	0,21	42	23
	60	6,00	32,4	4,20	1	103,42	0,21	27	12

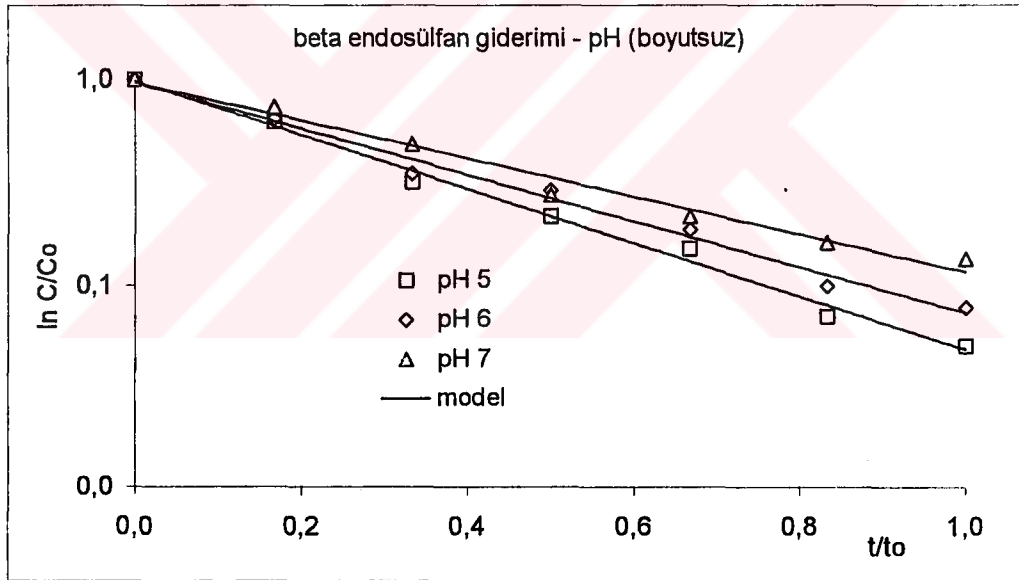
Tablo D.4. Farklı su ortamları ve endosülfan standartları uygulaması deneysel şartları ve sonuçları

Su ortamı ve endosülfan çeşidi	süre, dk	pH	sıcaklık oC	iletkenlik µmhos-cm	hava debisi L/dk	P _T kPa	P _{O3} kPa	alfa endosülfan ppb	beta endosülfan ppb
deiyonize su (analitik endosülfan)	0	6,00	25,0	5,20	0	0,00	0,00	304	152
	10	6,00	24,8	6,20	1	103,42	0,21	214	108
	20	6,00	24,5	5,10	1	103,42	0,21	160	82
	30	6,00	24,1	5,30	1	103,42	0,21	134	51
	40	6,00	24,0	5,10	1	103,42	0,21	114	37
	50	6,00	23,8	5,00	1	103,42	0,21	72	20
deiyonize su (teknik endosülfan)	60	6,00	23,7	5,20	1	103,42	0,21	60	15
	0	6,00	25,0	7,20	0	0,00	0,00	289	132
	10	6,00	24,9	5,20	1	103,42	0,21	224	105
	20	6,00	24,7	6,10	1	103,42	0,21	160	82
	30	6,00	24,6	5,20	1	103,42	0,21	133	55
	40	6,00	24,4	7,70	1	103,42	0,21	110	32
içme suyu (teknik endosülfan)	50	6,00	24,0	5,20	1	103,42	0,21	72	22
	60	6,00	23,8	6,70	1	103,42	0,21	58	15
	0	7,22	25,0	418	0	0,00	0,00	298	142
	10	7,22	24,7	400	1	103,42	0,21	231	120
	20	7,22	24,5	395	1	103,42	0,21	172	91
	30	7,22	24,2	389	1	103,42	0,21	150	72
	40	7,22	24,0	382	1	103,42	0,21	121	40
	50	7,22	23,8	386	1	103,42	0,21	108	37
	60	7,22	23,6	385	1	103,42	0,21	91	31

EK E. Endosülfan için boyutsuz oksidasyon grafikleri ve denklemleri



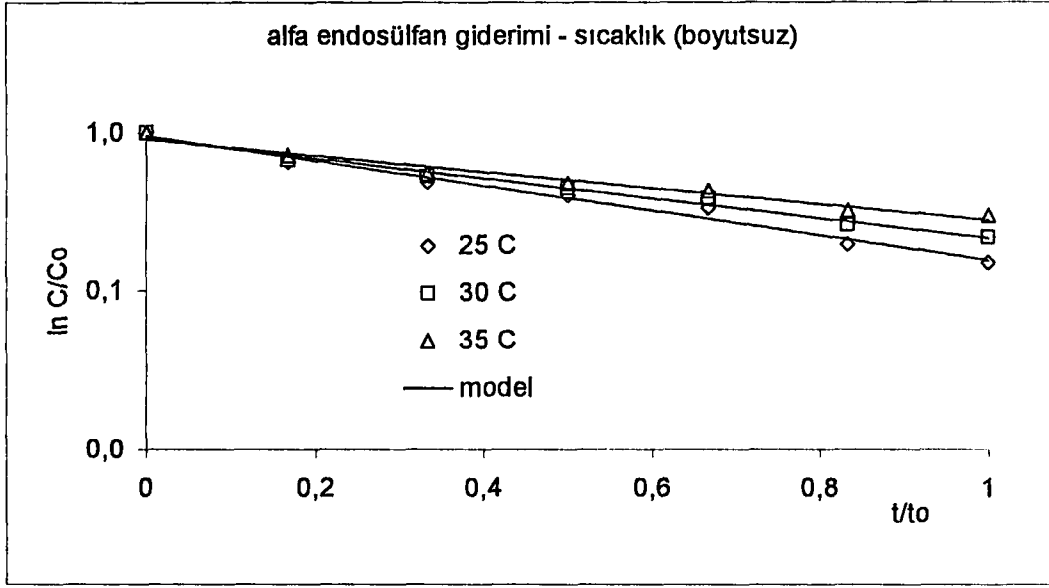
Şekil E.1. Alfa endosülfan oksidasyonunun pH ile ilişkisinin boyutsuz grafiği



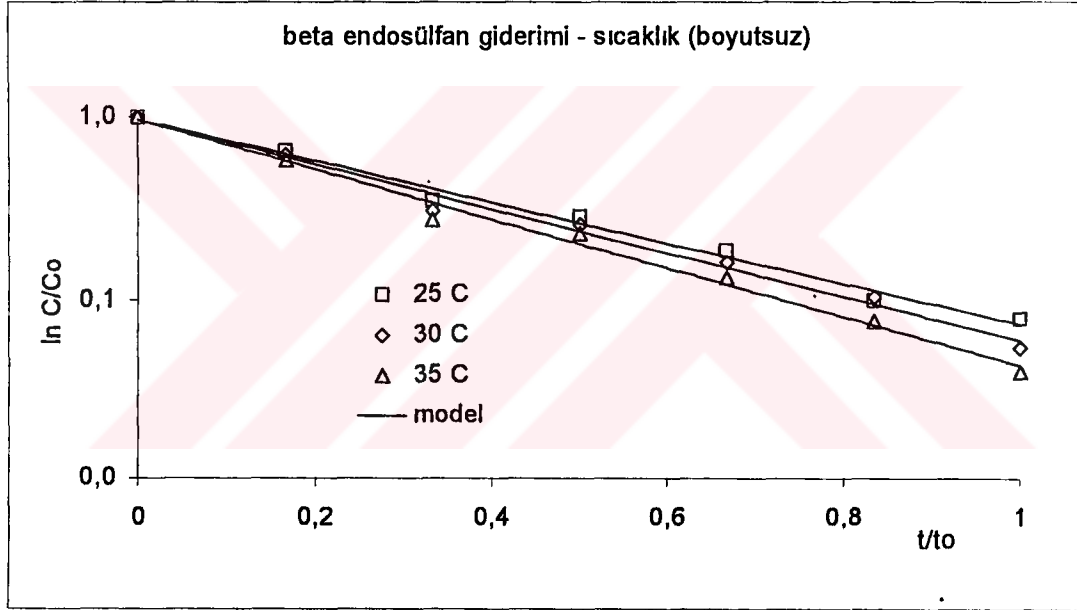
Şekil E.2. Beta endosülfan giderimi – pH ilişkisinin boyutsuz olarak gösterimi

Tablo E.1. Alfa ve beta endosülfan için boyutsuz zaman parametresine bağlı oksidasyon denklemleri

Zamana bağlı boyutsuz oksidasyon denklemleri		
pH	Alfa	Beta
5	$\ln (C/C_0) = 0,9813e^{-2,3969(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 0,9647e^{-2,1154(t/t_0)}$
6	$\ln (C/C_0) = 0,9476e^{-1,8101(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 0,966e^{-2,5792(t/t_0)}$
7	$\ln (C/C_0) = 0,9531e^{-1,4911(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 0,9828e^{-3,0141(t/t_0)}$



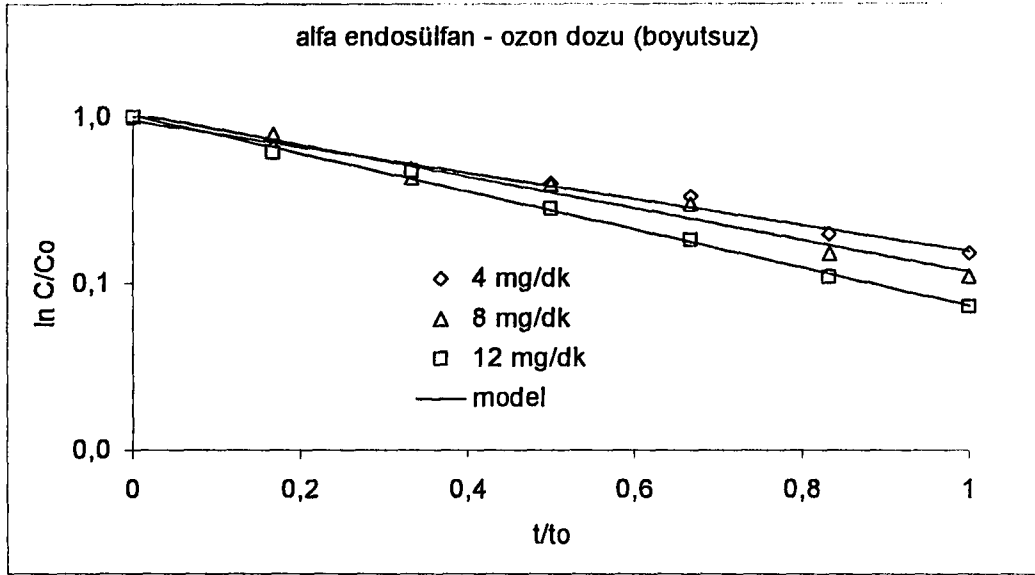
Şekil E.3. Alfa endosülfan oksidasyonu – sıcaklık ilişkisinin boyutsuz grafiği



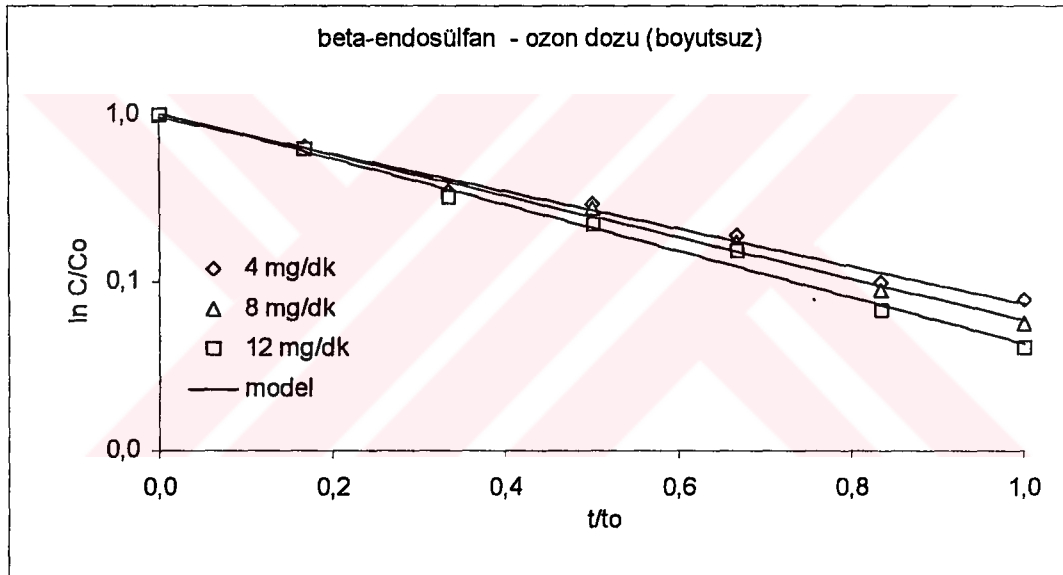
Şekil E.4. Beta endosülfan giderimi – sıcaklık ilişkisinin boyutsuz olarak gösterimi

Tablo E.2. Alfa ve beta endosülfan için boyutsuz sıcaklık parametresine bağlı oksidasyon denklemleri

Sıcaklık	Sıcaklığa bağlı boyutsuz oksidasyon denklemi	
	Alfa	Beta
25 °C	$\ln (C/C_0) = 0,9476e^{-1,8101(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 0,966e^{-2,579(t/t_0)}$
30 °C	$\ln (C/C_0) = 0,917e^{-1,4612(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 0,9669e^{-2,787(t/t_0)}$
35 °C	$\ln (C/C_0) = 0,9004e^{-1,1811(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 0,9665e^{-3,1068(t/t_0)}$



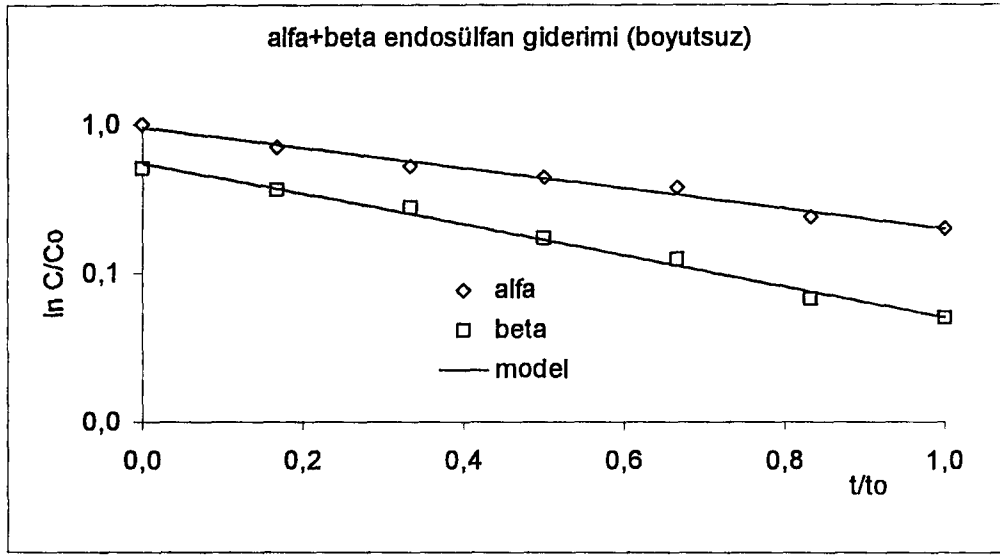
Şekil E.5. Alfa endosülfan oksidasyonu - ozon dozu ilişkisinin boyutsuz grafiği



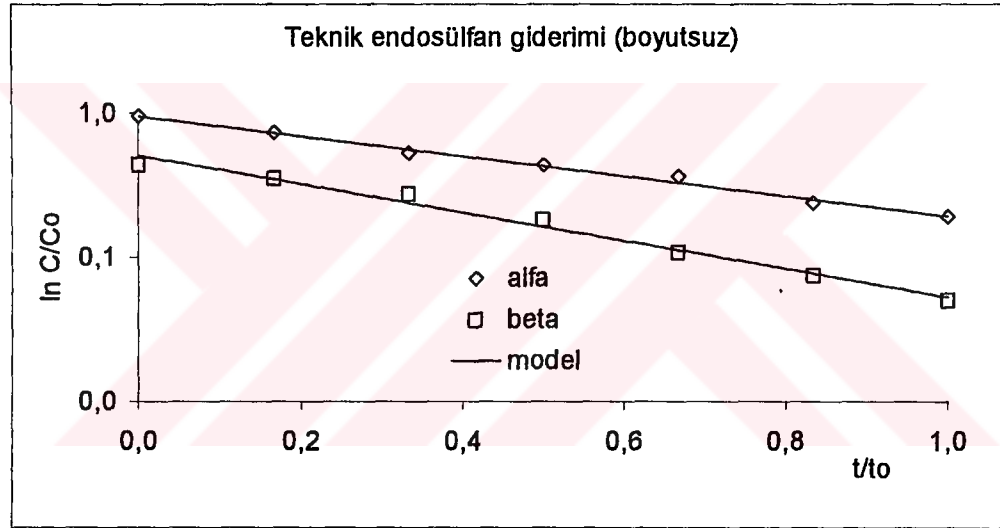
Şekil E.6. Beta endosülfan giderimi – ozon dozu ilişkisinin boyutsuz olarak gösterimi

Tablo E.3. Alfa ve beta endosülfan için boyutsuz ozon dozu parametresine bağlı oksidasyon denklemleri

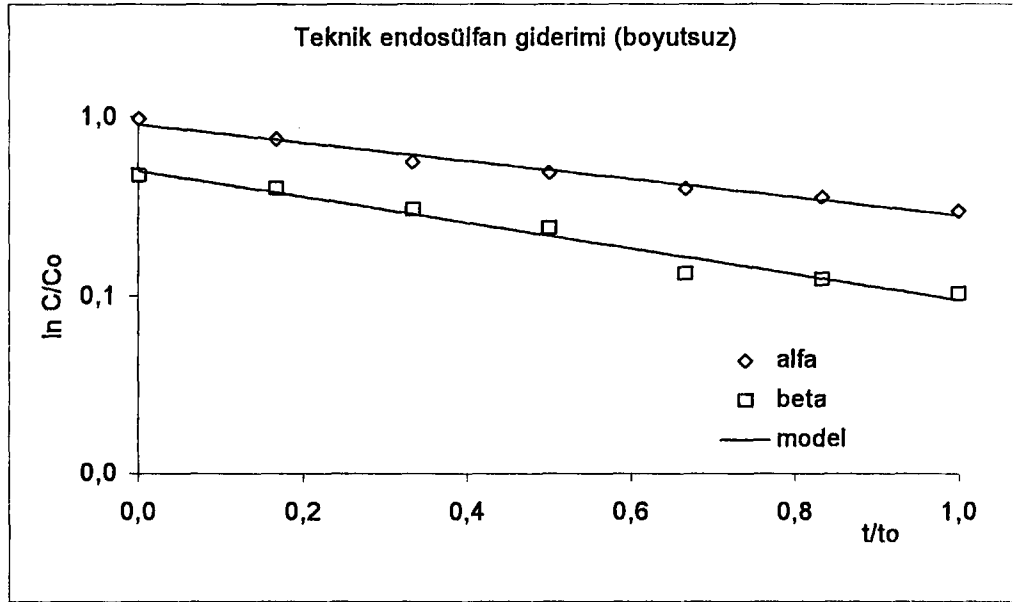
Ozon dozuna bağlı boyutsuz oksidasyon denklemleri		
Ozon dozu	Alfa	Beta
4 mg/dk	$\ln (C/C_0) = 0,9476e^{-1,8101(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 0,966e^{-2,5792(t/t_0)}$
8 mg/dk	$\ln (C/C_0) = 1,0527e^{-2,1994(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 1,0097e^{-2,8452(t/t_0)}$
12 mg/dk	$\ln (C/C_0) = 1,0198e^{-2,6368(t/t_0)}$	$\ln (C/C_0) = 1,0237e^{-3,1807(t/t_0)}$



Şekil E.7. Deiyonize suda çözünmüş alfa+beta endosülfan gideriminin boyutsuz olarak gösterimi



Şekil E.8. Deiyonize suda çözünmüş teknik endosülfan gideriminin boyutsuz olarak gösterimi



Şekil E.9. İçme suyunda çözünmüş teknik endosülfan gideriminin boyutsuz olarak gösterimi

Tablo E.4. Alfa ve beta endosülfan ozonlamasında farklı su ortamı ve endosülfan standartları için boyutsuz oksidasyon denklemleri

Su ortamı	Boyutsuz oksidasyon denklemi	
	Alfa	Beta
Deiyonize su, analitik endosülfan	$\ln (C/C_o) = 0,9534e^{-1,5826(t/t_o)}$	$\ln (C/C_o) = 0,5467e^{-2,302(t/t_o)}$
Deiyonize su, teknik endosülfan	$\ln (C/C_o) = 0,95e^{-1,5991(t/t_o)}$	$\ln (C/C_o) = 0,5063e^{-2,2695(t/t_o)}$
İçme suyu, teknik endosülfan	$\ln (C/C_o) = 0,9078e^{-1,1638(t/t_o)}$	$\ln (C/C_o) = 0,4999e^{-1,8587(t/t_o)}$

EK F. Deneylerde kullanılan içme suyu kalite değerleri

Tablo F.1. İçme suyunda endosülfan ozonlaması deneylerinde kullanılan su kalite değerleri

Parametre	Konsantrasyon, mg.l ⁻¹
pH	7,3
Florür	0,05
Nitrat	1
Klorür	45
Sülfat	45
Demir	0,005
Mangan	0,005
Kalsiyum	46
Sodyum	28,2
Magnezyum	7,5
Potasyum	4
Toplam Çözünmüş Madde	226
Sertlik (CaCO ₃)	145