



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**ENDOSÜLFANIN KONVANSİYONEL İÇME  
SUYU ARITIMI PROSESLERİNDE  
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

**Mustafa YILMAZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ocak-2021**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Mustafa YILMAZ tarafından hazırlanan “Endosülfanın Konvansiyonel İçme Suyu Arıtımı Proseslerinde Gideriminin İncelenmesi” adlı tez çalışması 22/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

.....

#### Danışman

Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR

.....

#### Üye

Prof.Dr. Şükrü DURSUN

.....

#### Üye

Dr.Öğr.Üyesi Fatma KUNT

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 18401171 nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

## **DECLARATION PAGE**

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

Mustafa YILMAZ

Tarih: 05.01.2021

**ÖZET****YÜKSEK LİSANS TEZİ****ENDOSÜLFANIN KONVANSİYONEL İÇME SUYU ARITIMI  
PROSESLERİNDE GİDERİMİNİN İNCELENMESİ****Mustafa YILMAZ****Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman: Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR****2021, 66 Sayfa****Jüri****Dr.Öğr.Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR  
Prof.Dr. Şükrü DURSUN  
Dr.Öğr.Üyesi Fatma KUNT**

Yapılan tez çalışmasında endosülfanın konvansiyonel içme suyu arıtım yöntemleri ile giderimi ve metabolit oluşumu incelenmiştir. Çalışmada konvansiyonel arıtım yöntemlerinden koagülasyon-flokülasyon prosesi alüminyum sülfat kullanılarak ve dezenfeksiyon prosesi sodyum hipoklorit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Minitab programı kullanılarak Taguchi deney tasarımı ve ANOVA analizlerinden faydalanılmıştır. Koagülasyon-flokülasyon deneylerinde 3 parametre, 4 seviye seçilip Taguchi metodu ile sadece 16 deneyle analizler gerçekleştirilerek hem az sayıda deney yapılmış hem de giderime etkili olan faktör ve seviyeler belirlenmiştir. Dezenfeksiyon deneylerinde ise 4 parametre, 4 seviye seçilerek 16 deney ile analiz sonuçlarına kısa zamanda ulaşılmıştır. Koagülasyon-flokülasyon çalışmasında %65 ile en iyi giderim verimi başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat dozu 30 mg/L ve pH 7 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Diğer yandan Taguchi ile elde edilen analizlerde en etkili parametre seviyeleri endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat dozu 40 mg/L ve pH 8 seviyelerinde bulunmuştur. ANOVA sonuçlarından ise pH %58,16; başlangıç endosülfan konsantrasyonu %32,50; alüminyum sülfat dozu ise %1,34 modele olan katkı yüzdeleriyle deneye en etkin parametreler belirlenmiştir. Modelin güvenilirliği ise %92 olup oldukça yüksektir. Dezenfeksiyon deneylerinde başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, klor dozu 5 mg/L, pH 5, süre ise 45 dakika için %33 en iyi endosülfan giderimi gerçekleşmiştir. Taguchi metodu ile yapılan analizde ise başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, klor dozu 5 mg/L, pH 5, süre ise 30 dakika en iyi parametre seviyeleri belirlenmiştir. ANOVA sonuçlarından başlangıç endosülfan konsantrasyonu, klor dozu, pH ve süre sırasıyla %55,84; %21,25; %5,74 ve %3,48 modele olan katkıları belirlenmiştir. Modele olan güvenilirliği ise %86,31 olup oldukça yüksektir. Endosülfan giderimi esnasında endosülfan eter, endosülfan sülfat ve endosülfan laktan oluşumları da ANOVA analizleri ile değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Endosülfan, endosülfan metabolitleri, dezenfeksiyon, koagülasyon-flokülasyon,.

**ABSTRACT****MS THESIS****THE INVESTIGATION OF ENDOSULFAN REMOVAL IN CONVENTIONAL  
DRINKING WATER TREATMENT PROCESSES****Mustafa YILMAZ****Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Environmental Engineering****Advisor: Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR****2021, 66 Pages****Jury  
Asst.Prof.Dr. Sezen KÜÇÜKÇONGAR  
Prof.Dr. Şükrü DURSUN  
Asst.Prof.Dr. Fatma KUNT**

In this thesis study, endosulfan removal and metabolite formation by conventional drinking water treatment methods were examined. In the study, coagulation-flocculation and disinfection processes as conventional treatment methods were performed using aluminum sulfate and sodium hypochlorite. In addition, Taguchi experimental design and ANOVA analysis were used using the Minitab program. In coagulation-flocculation experiments, 3 parameters, 4 levels were selected and analyzes were performed with only 16 experiments using Taguchi method; thereby both a small number of experiments were performed and the factors and levels that affect the removal were determined. In disinfection experiments, 4 parameters, 4 levels were selected and the results of the analysis were reached in a short time with 16 experiments. In the coagulation-flocculation study, the best removal efficiency with 65% was achieved at initial endosulfan concentration 6 mg/L, aluminum sulfate dose 30 mg/L and pH 7. On the other hand, the most effective parameter levels were found at initial endosulfan concentration 6 mg/L, aluminum sulfate dose 40 mg/L and pH 8 in the analyzes obtained by Taguchi method. From the ANOVA results, the pH was 58.16%; the initial concentration of endosulfan was 32.50%; and aluminum sulfate dose was 1.34%. The reliability of the model is 92% and is quite high. In disinfection experiments, the initial endosulfan concentration was 6 mg/L, chlorine dose 5 mg/L, pH 5, while the best endosulfan removal was 33% for 45 minutes. In disinfection experiments, the initial endosulfan concentration was 6 mg/L, chlorine dose 5 mg/L, pH 5, while the best endosulfan removal was 33% for 45 minutes. In the analysis conducted by Taguchi method, the best parameter levels were determined for the initial concentration of endosulfan 6 mg/l, chlorine dose 5 mg/l, pH 5, and contact time 30 minutes. Initial endosulfan concentration, chlorine dose, pH and contact time were determined from the ANOVA results, respectively 55.84%; 21.25%; 5.74% and 3.48% contributions to the model. The reliability of the model is 86.31% and is quite high. Endosulfan ether, endosulfan sulfate and endosulfan lactone formation during endosulfan removal were also evaluated by ANOVA analyzes.

**Keywords:** Endosulfan, endosulfan metabolite, disinfection, coagulation-flocculation.

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bana yardım eden, kıymetli zamanını benim her türlü problemimde yanımda olarak ve destek vererek harcayan, kıymetli hocam Doktor Öğretim Üyesi Sezen KÜÇÜKÇONGAR ve Arş.Gör. Mehmet TÜRKYILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

HPLC cihazında analizlerin yapılmasında verdikleri maddi ve teknik desteklerden dolayı Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Prof.Dr. Mustafa TABAKCI, Arş.Grv.Dr. Farabi TEMEL ve Egemen ÖZÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 18401171 nolu proje ile destekleyen Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Mustafa YILMAZ  
KONYA-2021

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>2</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>3</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>4</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>5</b>
1.1. Tezin Amacı ve Önemi .....	6
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>8</b>
2.1. Pestisitler.....	8
2.2. Yasal Sınırlamalar.....	11
2.3. Pestisitlerin Sağlık Üzerine Etkileri.....	13
2.4. Endosülfan .....	14
2.5. Konvansiyonel Arıtım Yöntemleri .....	16
2.6. Deneysel Tasarım .....	18
2.7. Yapılan Çalışmalar .....	20
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>33</b>
3.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar .....	33
3.2. Kullanılan Deneysel Tasarım Yöntemi.....	34
3.2. Koagülasyon-Flokülasyon ve Dezenfeksiyon Deneyleri.....	36
3.2. Endosülfan Analizi .....	38
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA</b> .....	<b>40</b>
4.1. Endosülfan ve Metabolitlerinin Analiz Yöntemi.....	40
4.2. Endosülfanın İçme Suyu Arıtım Proseslerinde Giderimi ve Bozunumu .....	40
4.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesinde Endosülfan Giderimi ve Metabolit Oluşumu.....	40
4.2.2. Klor ile Dezenfeksiyon Prosesinde Endosülfan Giderimi ve Metabolit Oluşumu.....	47
4.3. Tartışma .....	52
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>56</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>58</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>66</b>

## 1. GİRİŞ

Hızlı kentleşme ve nüfus artışı sanayide, tarımda ve günlük yaşamda insan kaynaklı kimyasal madde miktarını arttırmaktadır. Dünya çapında artan kimyasal ürün tüketimi, insan sağlığı ve su yaşamı üzerinde büyük ölçüde bilinmeyen etkilerle yüzey ve yeraltı sularının kimyasal kirliliğinin artmasına neden olmuştur. Doğal suların binlerce kimyasal bileşik tarafından kirlenmesi ve bunların çoğunun çok düşük konsantrasyonlarında bile (pg/L–µg/L) önemli ekolojik sorunlar ortaya çıkarabilmesi dünyanın hemen hemen her yerinde endişe kaynağıdır (Lamers ve ark., 2011; Margot ve ark., 2015; Xu ve ark., 2018).

Deterjan, kişisel bakım ürünleri, ilaç kalıntıları ve metabolitleri, pestisitler, plastikleştiriciler ve alev geciktiriciler gibi ürünlerin bir kısmı evsel ve endüstriyel kullanımları sonrasında atıksulara karışarak arıtma tesislerine kadar ulaşabilmektedir. Belediye atıksuları aynı zamanda ağır metaller, pestisitler, hidrokarbonlar ile yağmur sularının binalar, yollar, park ve bahçelerden sızması sonucu kontamine olabilmektedir (Margot ve ark., 2015; Schäfer ve ark., 2017). Atıksular arıtıldıktan sonra bile çeşitli kirleticiler içerebilmekte ve bu atıksular yüzeysel sulara deşarj edilebilmektedir. İçme suyu elde edilen sular, kirleticilere maruz kalmış yüzeysel sulardan etkilenirler (Rodriguez-Mozaz ve ark., 2004).

Mikrokirleticiler içerisinde ayrı bir kategori olan kalıcı organik kirleticilerin doğada bozunmaya karşı mukavemetinin yüksek oluşu, canlılarda biyobirikim özelliği ve çevresel taşınımı nedeniyle, yasal kullanımlarının sınırlandırılması ve tamamen durdurulması hallerinde bile uzun bir süre çevresel örneklerde tayini mümkün olabileceğinden çevresel ortamlardaki mevcudiyetinin ve taşınım özelliklerinin ülkeler bazında incelenmesi önem arz etmektedir. Kalıcı organik kirleticilerin önemli bir kısmını pestisitler ve endüstriyel kimyasallar oluşturmaktadır. Özellikle pestisitler gibi kirleticilerden kaynaklı içme suyu kaynaklarının kirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Su kütlelerinde pestisitler her ne kadar düşük seviyelerde olsalar da çevreye zarar vermekte, besin zincirinde ve içme suyunda biriken kirlilik insan sağlığını olumsuz etkilenmesinin yanı sıra su arıtım maliyetlerini de arttırmaktadır (Schäfer ve ark., 2017; Li ve ark., 2018). Pestisit ile kirlenmiş suların arıtımı için birçok arıtım teknolojisi mevcuttur. Konvansiyonel içme suyu arıtım prosesleri bazı pestisit türlerinin gideriminde yetersiz kalabilmekte ve bazı ileri arıtım proseslerine ihtiyaç duyulabilmektedir. Son yıllarda içme suyu ve atıksu arıtma tesislerinde özellikle arıtım



hattı boyunca belirli organik kirleticilerin takibi ve arıtma sistemlerinin giderim verimlilikleri araştırılmaktadır. Oysaki söz konusu kirleticiler özellikle kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı dayanıklı ve uzun ömürlü kirleticiler ise mevcut konvansiyonel arıtım proseslerinin ana metaboliti gideriminden ziyade daha zararlı ve toksik olabilecek yan, ara ve son ürünlere dönüşebilme ihtimalinin yüksek oluşu ana metabolitin yanı sıra bozunma ürünlerinin takibinin de önemli olduğunu ve mevcut izleme ve taşınım çalışmalarındaki eksikliği tamamlayıcı özellikte olması açısından gereklidir.

### 1.1. Tezin Amacı ve Önemi

Su ortamının, özellikle de içme suyu kaynaklarının kirlenmesi, 21. yüzyılda küresel bir endişe kaynağı olmuştur. Günümüzde birçok sentetik organik kimyasal bileşiklerin içme suyu kaynaklarında bulunması mümkündür. Pek çok sentetik organik kirleticinin potansiyel toksisitesi, kanserojen ve mutajenite etkileri nedeniyle sularda izlenmesi ve giderimi önem arz etmektedir. Bunların arasında pestisitler sadece sucul sistem için değil, aynı zamanda insan dahil olmak üzere daha yüksek tropik seviyedeki organizmalara biyoakümülyasyon ve biyomagnifikasyon süreçleri yoluyla gıda zincirini işgal ederek (Taylor ve ark., 2006; Tutu ve ark., 2011) ekotoksikolojik bir tehdit oluşturan, özellikle önemi ve önceliği olan bir kirletici sınıfı oluştururlar (Relyea ve Hoverman, 2008; Kafilzadeh ve ark., 2012). Organoklorlu bir pestisit türü olan endosülfan dünya genelinde çay, tahıl, sebze ve meyveler gibi gıda ürünlerinde ve gıda olmayan tütün ve pamuk gibi ürünlerde ve ahşap koruyucu olarak kullanılmıştır (Li ve Macdonald, 2005). Endosülfan Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kategori II orta derecede tehlikeli, bununla birlikte Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) kategori Ib olan son derece tehlikeli pestisit olarak sınıflandırmıştır (Singh ve Singh, 2014). Yakın zamanda ise endosülfan kalıcı organik kirletici (KOK) olarak sınıflandırılmış ve 2011'de Stockholm Sözleşmesi'ne eklenerek üretimi ve kullanımı Türkiye'nin de içinde bulunduğu sözleşmeye üye ülkelerde yasaklanmıştır (Kong ve ark., 2016). Bu nedenle bu pestisit içme suyu arıtma tesislerinde farklı proseslerde gideriminin takip edilmesi ve araştırılması; çıkış suyunun istenilen kalitede olabilmesi, çevre ve halk sağlığı açısından önem arz etmektedir.

Pestisitler bozunma hızı yavaş ve kalıcı özelliklere sahip olan, canlı biyokütlesinde birikerek farklı etki ve hastalıklara neden olma ihtimali bulunan mikrokirleticilerdir. Bu nedenle pestisitlerin su ortamında taşınımının, bozunumunun, bozunma sonucu farklı metabolitlere dönüşümünün ve giderim mekanizmasının araştırılması önemlidir. Özellikle su ve atıksu arıtma tesislerinde farklı arıtım proseslerinin pestisitlerin gideriminde etkinliğinin araştırılması sucul ortamlarda dağılımları ve taşınımları ile ilgili bilgi verecektir. Bu tez çalışmasında konvansiyonel içme suyu arıtım sistemlerinde kullanılan koagülasyon-flokülasyon ve klor ile dezenfeksiyon proseslerinin organoklorlu bir pestisit türü olan endosülfanın gideriminde etkinliğinin incelenmesi hedeflenmiştir.



## 1. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Pestisitler

Pestisit genellikle bitki veya hayvanların haşere ve hastalıklarını kontrol etmek, ortadan kaldırmak ve istenmeyen diğer zararlıların yok edilmesi amacıyla kullanılan kimyasal maddeler olarak tanımlanabilir. Buradaki zararlılar sadece böcekler değil diğer yabancı bitkiler, mantarlar veya algler olabilir. Bu yüzden farklı pestisit türleri bulunmaktadır (EPA, 2004; Aragay ve ark., 2012).

Bunlar;

İnsektisitler- böceklere karşı

Herbisitler- bitkilere karşı

Rodentisitler- kemirgenlere karşı

Avisitler- zararlı kuşlara karşı

Fungisitler- mantarlara karşı

Nematositler- nematodlara karşı

Fumigantlar- mantar kontrolünde

Antimikrobiyaller- mikroskopik organizmalara karşı

Bitki büyüme düzenleyicileri- bitki büyümesini hızlandırıcı olarak

Böcek büyüme düzenleyicileri- böcek büyümesini geciktirici olarak

Biyopestisitler-doğal maddelerden oluşan koruyucu olarak

Pisistler-istenmeyen balıklara karşı

Mollusitler- salyangoz vs. karşı kullanılmaktadır (EPA, 2004).

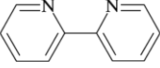
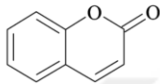
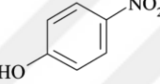
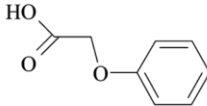

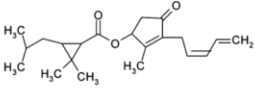

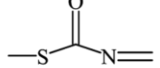
Dünya çapında %47,5 herbisitler, %29,5 insektisitler, %17,5 fungusitler ve %5 diğerleri şeklinde pestisit kullanımını temsil eder (Milan ve ark., 2015). Çizelge 2.1'de başlıca pestisit grupları verilmiştir.

Pestisitler içerdiği maddelere göre organoklorlu, organosülfürlü, organofosfatlı ve karbamat grubu olarak sınıflandırılabilir (Kong ve ark., 2016). Pek çok pestisit türünün özellikle kalıcılığı yüzünden kullanımı kısıtlanmış veya yasaklanmıştır (Hung ve Thiemann, 2002). Organoklorlular ise en toksik ve kalıcı organik kirletici (KOK) olarak bilinir ve esas olarak karbon, hidrojen, klordan oluşan sentetik kimyasal madde grubudur (Kong ve ark., 2016). Pestisitlerin bazıları kolayca bozunabilirken organoklorlu pestisitlerin uzun süreli yarı ömürleri, kalıcılığı ve birikme özellikleri

vardır (Abbasi ve Mannaerts, 2018). Bu bileşikler 9-116 yıl yarı ömre sahip olabilmektedir (Hung ve Thiemann, 2002). En önemlisi de organoklorlu pestisitler ortamdaki su kaynaklarına kadar ulaşır ve hem doğayı hem de insanları tehdit eder (Abbasi ve Mannaerts, 2018). Lipofilik yapıları nedeniyle hücre zarına daha kolay nüfuz eder. Bir su ortamına girdiklerinde canlılar tarafından alınır ve besin zincirinin bir parçası haline gelir. Ayrıca toprak katmanlarında kalıntı olarak kalır ve canlılar tarafından besin zincirine geçer. Organoklorlu pestisitler DDT, endrin, endosülfan, metoksiklor gibi çeşitlere ayrılırlar (Hung ve Thiemann, 2002).

Pestisitler; rüzgâr ve yağmur gibi doğal olaylarla atmosfere dağılması, yanlış kullanımı ya da hatalı kullanım, endüstriyel faaliyetler gibi nedenlerle doğaya yayılır. Pestisit uygulanırken rüzgârla etrafa dağılması uygulanan bitki ya da bölgenin dışında bulunan toprak ya da su kaynaklarına geçer. Tarımsal alanlarda yanlış kullanılması ya da hatalı kullanım ile etrafındaki toprak, yeraltı ve yüzeysel suların kirlenmesine yol açar. Bunlar püskürtücüler doldurulurken, depolar yıkanırken, püskürtücüler temizlenirken de yayılabilir. Pestisitler kanalizasyon ile arıtma tesisine buradan da tam arıtılmadan doğaya salınmaktadır (Gerecke ve ark., 2002). Ne yazık ki pestisitlerin fazla miktarda kullanımı da tarım ürünlerinin korunması anlamına gelmez. Aslında uygulanan pestisit sadece %0,1 gibi bir miktarı hedef zararlılara ulaşırken diğer kalanı ise çevreye yayılmaktadır (Arias-Estévez ve ark., 2008). Çok sayıda böcek, yabancı ot ve diğerleri tarım ürünlerine zarar vermeye devam etmektedir (Voinova ve ark., 2009). Pestisitlerin yarı ömürleri uzun olanlar birikme eğilimi göstererek standartların üzerindeki limitlere ulaşmaktadırlar (Arias-Estévez ve ark., 2008). Mutajen ve kanserojen etkiler sergileyebilen pestisitler insanlar tarafından gıdalarla alınır ve bu durum insan sağlığını tehdit eder (Kouras ve ark., 1998; Hung ve Thiemann, 2002). Bunlar endokrin bozucu, nörogelişimsel bozukluklar, sitotoksikite gibi etkilere neden olabilir. Pestisitlerin yararlarının yanı sıra oldukça zararlı olduğu da bilinmektedir. Pestisitler sadece akut zehirlenme değil aynı zamanda kanser gibi kalıcı veya ölümcül hastalıklara karşı riski arttırmaktadır (Calvert, 2016; Li ve ark., 2018).

Çizelge 2.1. Başlıca pestisit sınıfları (Aragay ve ark., 2012).

Kimyasal sınıf	Kod	Kimyasal Formül	Ticari grup	İnsan için tehlikeli risk	Belirtiler ve maruziyet
Arsenik bileşikleri	AS	$AsO_4^{3-}$	Fungisit İnsektisit Herbisit	Ia, Ib	Mide ağrısı, bulantı, kusma ve ishal
Bipyridylum türevleri	BP		Herbisit	II	Nörolojik etkiler, tahriş
Karbamatlar	C	(-OCNHCH <sub>3</sub> )	Akarisit Fungisit	Ia, Ib, II, U	Merkezi sinir sistemi etkileri
Kumarin türevleri	CO		Rodentisit	Ia, Ib	İç kanama
Bakır bileşikleri	CU	$CuO, CuS, Cu(OH)_2$	Fungisit Algisit İnsektisit	U	Cilt ve solunum yolu tahrişi
Civa bileşikleri	HG	İnorganik ve organik civa	Fungisit	Ia, Ib, II	Nörolojik etkiler
Nitrofenol türevleri	NP		Herbisit İnsektisit Fungisit Akarisit	Ib, II	Bulantı, kusma ishal
Organoklor bileşikleri	OC	-CH <sub>2</sub> Cl	Fungisit İnsektisit	Ia, U	Mide-bağırsak ve nörolojik etkiler
Organofosfor bileşikleri	OP	$R_2-O-P(=X)(R_1)-O-R_2$	Akarisit Fungisit Rodentisit	Ia, Ib, II, III	Merkezi sinir sistemi etkileri
Organotin bileşikleri	OT	$R_4Sn, R_3SnX, R_2SnX_2, RSnX_3$	Fungisit Herbisit	II	Mide-bağırsak tahrişleri
Fenoksiasetik asit türevleri	PAA		Herbisit	II, U	Cilt ve solunum yolu tahrişleri
Pirazol türevleri	PZ		İnsektisit	U	Sitotoksik ve mutajenik etkiler
Piretroidler	PY		Akarisit İnsektisit	Ib, II, III, U	Solunum tahrişi
Triazin türevleri	T		Herbisit	II, U	Mide bulantısı, kusma, ishal ve karın ağrısı
Tiyokarbamatlar	TC		Akarisit Fungisit	III, U	Tahriş

Ia: Aşırı derece tehlikeli, Ib: Son derece tehlikeli, II: Orta derece tehlikeli, III: Düşük derece tehlikeli, U: Akut tehlike gösterme olasılığı düşük.

Su ekosistemi ile toprak arasında, sediman-su, hava-su, suda yaşayan organizmalar ve dokular arasındaki su yüzeyleri arasında sürekli bir pestisit geçişi, değişimi söz konusudur. Bir bileşenin su, biyotik ve abiyotik içindeki dağılımı ekosistemdeki dinamikleri etkileyebilir (Navarro ve ark., 2004).

Yüzey sularının pestisitlerle doğrudan ve dolaylı olarak kirlenmesinin, bu kimyasalların tarımda, ormancılıkta ve diğer kullanımları sırasında havada taşınma, yüzey akışları veya kazara dökülme sonucu meydana gelmektedir. Ayrıca zararlı böcekler ve sucul yabancı otların kontrolü için birçok pestisit doğrudan su ekosistemlerine uygulanır (Navarro ve ark., 2004). Akarsulardaki pestisitler, akarsuyun içme suyu kaynağı olarak kullanılması, rekreasyon amaçlarında kullanıldığında veya akarsularda su yaşamı için de endişe vericidir (Gilliom ve ark., 1999).

Yeraltı sularında ise önemli olan içme suyu olarak kullanılmasıdır. Pestisitler yeraltı sularına sızmaya eğilimli olması veya enjekte edilmesi halinde karışmaktadır. Bunun yanı sıra jeolojik ve hidrojeolojik faktörler, pestisitlerin fiziksel-kimyasal özellikleri, bölge ve iklim faktörleri, pestisit kaynaklarındaki değişiklikler, antropojik etkenler gibi faktörler sonucu yeraltı suyu kalitesi etkilenir (Navarro ve ark., 2004).

Çoğu pestisit uygulamadan hemen sonra kimyasal ve biyolojik dönüşüm geçirir. Dönüşüm hızı fizikokimyasal özellikleri (buharlaşma basıncı, suda çözünürlüğü, vb.), sıcaklık, nem, pH, ortam ışık miktarı ve ortamda bulunan organik madde, fauna, mikro ve makroflora miktarları gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Navarro ve ark., 2004).

## 2.2. Yasal Sınırlamalar

Avrupa Su Çerçeve Direktifi (WFD European Water Framework Directive, 2000/60/EC) dahilinde 33 bileşik öncelikli su kirleticileri olarak sınıflandırılmıştır. 2008 yılında, Avrupa Parlamentosu su politikası alanında Çevre Kalite Standartları Direktifi'ni (EQS, Environmental Quality Standards) (EQSD, 2008/105/EC) kabul etmiştir. Bu direktif insan sağlığının yanı sıra su ortamındaki hayvan ve bitki organizmaları üzerindeki risklerin azaltılması için 41 tehlikeli kimyasal maddenin konsantrasyon limitlerini tanımlamaktadır. Öncelikli kirleticiler organometalik kirleticileri, klorobenzenleri, fenoller, kloroalkanlar ve pestisitleri kapsamaktadır (Fingler ve ark., 2017).

Kalıcı organik kirleticilerle (KOK) ilgili Stockholm Sözleşmesi, 22 Mayıs 2001'de İsveç'in Stockholm kentinde kabul edilmiştir. Sözleşme 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe girmiştir (UNEP).

Stockholm Sözleşmesi önleyici yaklaşım çerçevesinde insan sağlığını ve çevreyi uzun süre çevre içinde bozulmayan, coğrafi olarak geniş alana yayılmış, insan ve vahşi yaşamın yağ dokularında biriken, insan sağlığı ve çevre üzerinde zararlı etkileri olan kimyasallardan korumak için yapılmıştır (UNEP).

Kalıcı organik kirleticilere maruz kalma sonucu kanser, bağışıklık sorunları, hastalıklara karşı daha fazla duyarlılık ve merkezi sinir sistemine verilen zararlar gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir. Bu nedenle anlaşma taraflarının kalıcı organik kirleticilerin çevreye salınmasını azaltmak veya ortadan kaldırmak için tedbirler alması gerekmektedir. Türkiye ise sözleşmeyi 23 Mayıs 2001 tarihinde imzalamıştır. Türkiye ayrıca 2004-2008 yılları arasında kalıcı organik kirleticiler için kullanımı, depolanması, üretimi, envanteri, mevcut stok ve bertarafı gibi konularda eylem planı için Ulusal Uygulama Planı hazırlamıştır. Türkiye 30/09/2016 tarihli ve (EC) 850/2004 sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Tüzüğünü dikkate alarak kalıcı organik kirleticilerin insan sağlığına ve çevreye olan olumsuzluklarından korumak, üretimin, kullanımının, dağıtımının yasaklanması ve olabildiğince ortadan kaldırabilmek için Kalıcı Organik Kirleticiler Hakkında Yönetmelik hazırlamış olup 14 Kasım 2018 yılında Resmî Gazetede yayınlanmıştır (UNEP; URL-1; URL-2).

Ayrıca 2011 yılında Stockholm Sözleşmesine ek olarak teknik endosülfan (CAS No: 115-29-7), ilgili izomerleri (CAS No: 959-98-8 ve CAS No: 33213-65-9) endosülfan sülfat (CAS No: 1031-07-8) kalıcı organik kirletici olarak tanımlanmıştır (URL-1).

Türkiye'de 10 bakanlık KOK konusuyla ilgilendiğinden, hâlihazırda geçerli olan yönetmelikte, KOK'lara ilişkin yasal çerçeve farklı yönetmelikler kapsamında tanımlanmıştır. Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirilenmiş Sahalara Dair Yönetmeliğin Ek 1'inde toprakta bulunan aldrin, DDT, dieldrin, endosülfan, endrin,  $\alpha$ -HCH ve  $\beta$ - HCH, lindan, heksaklorobenzen, heptaklor, pentaklorobenze, PCB, toksafen ve PCDD gibi bazı KOK'lara ilişkin genel sınır değerleri yer almaktadır. Yüzeysel Sular ve Yeraltı Sularının İzlenmesine Dair Yönetmelik ve Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği kapsamında bazı KOK'lar (Heksaklorobenzen, Pentaklorobenzen, Endosülfan) izleneceği ifade edilmiştir. Yönetmelikte Tablo 4 (Yüzeysel Yerüstü Su Kalitesi Açısından Öncelikli Maddeler)'de endosülfan öncelikli

tehlikeli madde olarak belirtilmiştir. Tablo 5 (Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve Çevresel Kalite Standartları)'de yıllık ortalama ve maksimum izin verilebilir çevre kalite standartları sırasıyla nehirler-göller için (0.005-0.001 µg/L) ve kıyı-geçiş suları için ise (0.0005-0.004 µg/L) olarak belirlenmiştir. Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliğın Ek-2'sinde Daha Az Tehlikeli Maddeler başlığı altında endosülfan için kalite kriteri deniz, kıyı ve haliç sularında 0.0002 mg/L olarak belirlenmiştir. Yukarıda ifade edildiği üzere farklı bakanlıkların farklı mevzuatlarında endosülfan için farklı hükümler yer almaktadır.

### 2.3. Pestisitlerin Sağlık Üzerine Etkileri

Kirleticilere işyerleri, ev veya herhangi bir ortamda maruz kalınabilir. Özellikle kullanılan pestisitlerin çoğu hedef dışı ortamlara ulaşır ve çevreye yayılır. Tarım arazilerinden sızan su ile pestisitler su ortamına kolaylıkla geçer. Düşük konsantrasyonlarda insan sağlığına olumsuz etkisi olan pestisit içme sularında tehlikeli kirleticilerdendir. Bunun dışında pestisit kalıntısı içeren gıdaların tüketilmesi pestisit maruziyetinin diğer bir kaynağıdır. Gıda üzerinde bulunan pestisit kalıntıları depolama, nakil veya pestisit uygulamalarından kaynaklanır (Pham ve ark., 2013; Ye ve ark., 2017).

İnsanlar farklı yollarla pestisitlere maruz kalabilir ayrıca pestisit yoğunluklarına bağlı olarak da maruziyetleri değişebilir. Pestisit sanayinde çalışan işçiler ve kimyasalları taşıyan işçiler, meyve ve sebze satıcıları, tüketiciler farklı miktarlarda pestisitlere maruz kalırlar. Pestisitlere maruz kalma sonucunda Hodgkin hastalıkları, endokrin bozuklukları, solunum ve üreme sistemi rahatsızlıklarının ortaya çıktığı düşünülmektedir. Ayrıca kanser, aminleri içeren pestisit sonucu beyin tümörleri, dieldrin sonucu akciğer ve tiroit hastalıklarına sebep olur. Birtakım pestisitler 2002 yılında Dünya Sağlık Örgütü tarafından endokrin bozucu bileşikler olarak kabul edilmiştir. Bu organik ya da sentetik bileşikler endokrin sistemine müdahale ederek organizmalarda büyüme, gelişme ve üreme gibi fizyolojik faaliyetler üzerinde olumsuz etkilere neden olur (Sabarwal ve ark., 2018). Bu kirleticiler çok düşük dozlarda dahi etkili olduğu uzun vadede ortaya çıkabileceği unutulmamalıdır ve farklı kirleticilerin karışması ile oluşabilecek etkiler bilinmemektedir (Esteban ve ark., 2014).

Gelişmiş ülkelerdeki araştırmalar ve uygulamalar diğer gelişmekte olan ülkelerin çevre bilincinin genişlemesine yarar sağlar, fakat bu ülkelerde uygun sosyal, ekonomik

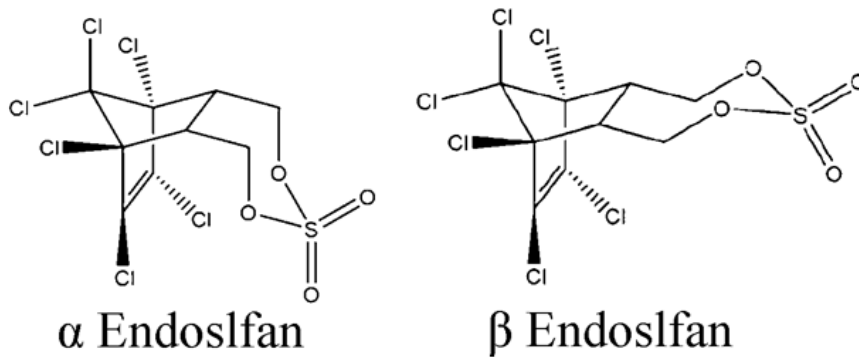


ve altyapı olmamasından dolayı uygulamalarda başarısız olmaktadır. Ayrıca çevresel sorunlar gittikçe daha belirgin hale gelmektedir. Bundan dolayı daha uyumlu uluslararası araştırmalar, uygulamalar ve uygun kimyasal kullanımı gereklidir (Rahman ve ark., 2009).

#### 2.4. Endosülfan

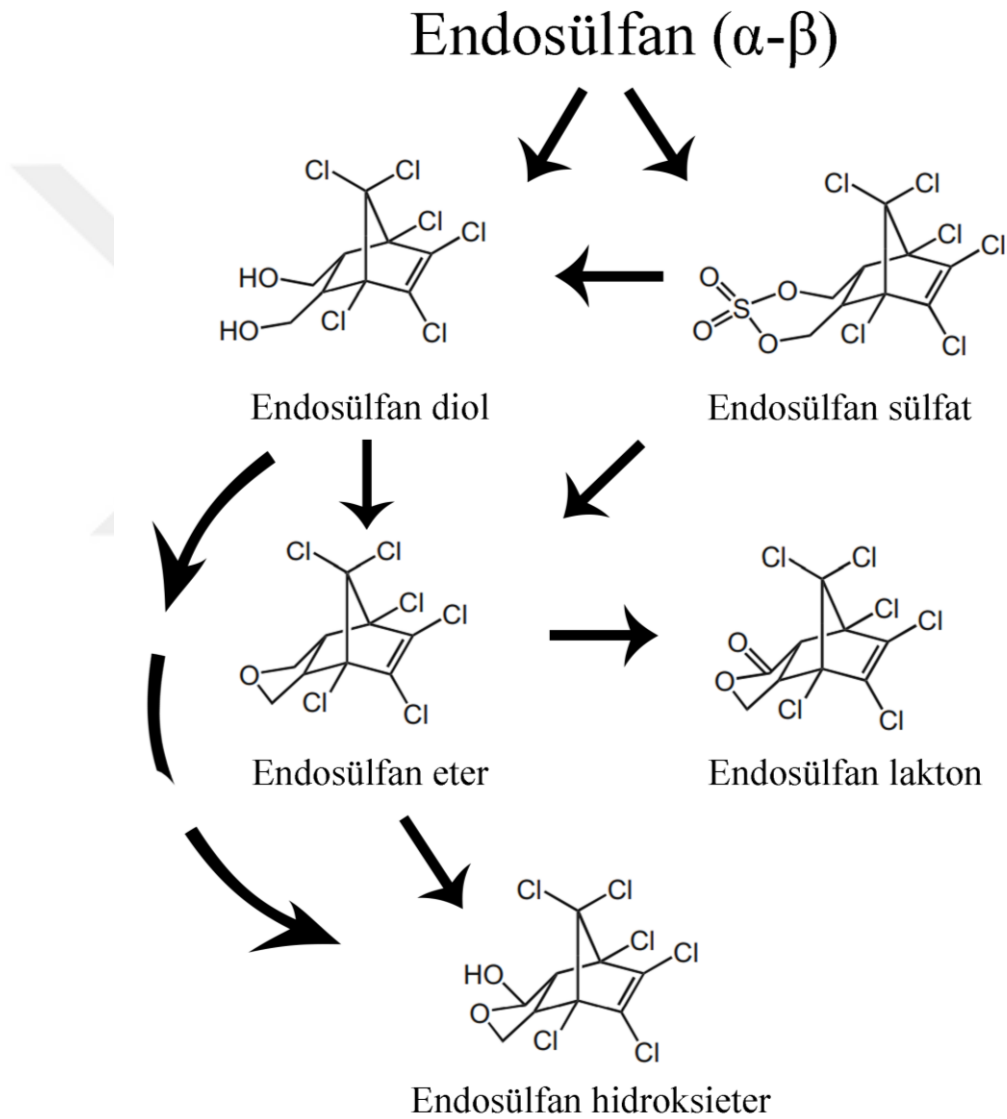
Endosülfan (6,7,8,9,10,10-hekzakloro-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-hekzahidro-6, 9-metano-2,3,4-benzo-dioksatiepin-3-oksit) çoğu bölgede böcek ilacı olarak kullanılan bir siklodien organoklorindir ve kalıntıları çevresel bir tehdit oluşturabilir. Endosülfan ilk kez 1954 yılında Hoechst AG ve FMC Corporation tarafından tanıtılmıştır. Endosülfan tahıllar, çay, meyve ve sebzeler gibi gıda ve gıda dışı ürünler olan tütün, pamuk üretiminde zararlıları kontrol etmek ayrıca ahşap koruyucu olarak kullanılmıştır. Endosülfan özellikle  $\alpha$  ve  $\beta$  formlarının karışımı olarak satılmaktadır. Teknik kalitede olan endosülfan bile en az %94 içeriğe sahip olup %70  $\alpha$  ve %30  $\beta$  izomerleri içerir. Pul veya kristal halde olabilirken rengi krem-kahverengi arası bir görünüme sahiptir (Rice ve ark., 1997; Miller, 1999; Li ve Macdonald, 2005; Shivaramaiah ve ark., 2005).

Yapılan çalışmalarla  $\alpha$  ve  $\beta$  endosülfana ait Şekil 2.1 gösterilen kimyasal yapıların birbirinden farklı olduğu ve bağ uzunları, toplam potansiyel enerji farkları da bulunmaktadır. Özellikle toplam potansiyel enerjinin  $\alpha$  endosülfanın (30.632 kcal/mol)  $\beta$  endosülfana (34.524 kcal/mol) göre daha az olması aralarında bulunan 70:30 oranları ile bağdaşmakta olup  $\alpha$  endosülfanın bu nedenle daha çok oranla kristalize olduğunu göstermiştir (Lee ve ark., 2019).



Şekil 2.1. Endosülfan kimyasal yapısı (Lee ve ark., 2019).

Endosülfan bilinen genel metabolitleri endosülfan sülfat, endosülfan diol, endosülfan eter, endosülfan laktona bozunarak (Şekil 2.2) dönüşür (Martens, 1977; Schneider ve Ballschmiter, 1995; Deger ve ark., 2003). Endosülfan sülfat özellikle canlılar için önemli derecede toksittir ve izomer ana bileşiklere göre daha kalıcıdır. Endosülfan diol ise sularda önemli derecede bulunmaktadır (Lee ve ark., 1997; Deger ve ark., 2003).



Şekil 2.2. Endosülfan genel metabolit bozunum yolları (Deger ve ark., 2003).

Endosülfana yalnızca temas ile maruz kalınabilir, bu ise yeme, içme, soluma ve cilt temasıyla gerçekleşebilir. Endosülfan atmosferde, topraklarda, yüzey ve yağmur sularında ve gıda maddelerinde hatta kuzey kutup bölgelerinde tespit edildiği açıkça

belirtmiştir (Gregor ve Gummer, 1989; Antonious ve Byers, 1997; Deger ve ark., 2003; Harner ve ark., 2005; Wang ve ark., 2017; Demir ve ark., 2019; Merga ve ark., 2020). Endosülfan özellikle havayı solumayla beraber ciğerlere yapışarak vücuda geçer. Diğer bir maruziyet ise cilt yoluyladır ve endosülfana dokunmanız durumunda bir miktarı vücut dokularına karıştığı söylenmektedir. Dahası cildiniz yağla veya yağlı losyonla kaplanmış olması durumunda vücuda daha hızlı geçmektedir. Yine yemek ve içme suları ile vücut doku ve yapısına endosülfan karışmaktadır. Vücuda geçen endosülfan metabolitlere de dönüşebilir ve birikim yaparak zehirlenmenin yanı sıra hastalıklara da sebep olur (Rice ve ark., 1997; Shivaramaiah ve ark., 2005).

## 2.5. Konvansiyonel Arıtım Yöntemleri

Su arıtımı işlemleri insanlar için suyun güvenli, kaliteli ve tüketilebilir hale getirilmesi konusunda yapılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerin tamamıdır. Bu işlem sonucunda algler, virüsler, evsel veya sanayi kullanımı sonucu oluşan kimyasal kirleticiler, tarım faaliyetleri ile oluşan kimyasallar gibi kirleticiler sulardan arındırılır veya arıtmaya çalışılır (Agudosi ve ark., 2018). Dünya genelinde içme suyu tesislerinde koagülasyon-flokülasyon, kum filtrasyonu ve bazılarında aktif karbon üniteleri bulunmaktadır (Thuy ve ark., 2008). Koagülasyon-flokülasyon, çökeltme ve hızlı kum filtresi konvansiyonel su arıtımı olarak bilinir (Au ve ark., 2011). Birçok içme suyu arıtım tesisinde koagülasyon-flokülasyon, çökeltme, kum filtresi ve dezenfeksiyon ünitelerinden oluşan konvansiyonel arıtım yapılmaktadır (Hladik ve ark., 2008; Pham ve ark., 2013).

Koagülasyon, kısaca küçük flok oluşması için koloidal maddelerin dengesinin bozulmasıdır. Ardından mikro flokların toplaşmaya başlaması ve Brownian hareketinden dolayı daha büyük floklar oluşmasına ise flokülasyon denir. Kimyasal koagülasyon genellikle demir veya alüminyum tuzlarının eklenmesi ile gerçekleştirilir ve metal hidroksitler olarak çökelirler. Koagülant maddenin her yere homojen bir şekilde dağıtılabilmesi için hızlı karıştırma uygulanmaktadır. Bu maddeler suya eklendiğinde askıda katı maddeler ve partiküllerin birbiri arasındaki itici güç azaltılarak birbirlerine yaklaşır flokların oluşması sağlanır. Bu olaya ise flokülasyon denilir ve yavaş bir şekilde karıştırma ile kimyasal yapısı bozulmuş olan kirleticilerin birbirine bağlanması sayesinde gerçekleşir. Floklar çökeltme tanklarında çökeltilerek toplanır ve

sudan ayrılması sağlanmış olur (Bolto, 1995; Thuy ve ark., 2008; Tak ve Vellanki, 2018).

Demir ve alüminyum tuzları koagülasyonda en yaygın kullanılan kimyasallar arasındadır. Alüminyum tuzlarında ticari olarak hazırlanmış alüminyum klorohidratlar ve polialüminyum klorürler gibi çeşitli ürünler bulunmaktadır (Budd ve ark., 2004).

Koagülasyon-flokülasyon kolloid gideriminde kullanılır, fakat organik kirleticiler kolloid partiküllere adsorbe olarak beraber giderilmesi sağlanır. Yüzey suları için koagülasyon-flokülasyon içme suyu arıtma tesislerinde kullanılabilir (Thuy ve ark., 2008). Koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme kolaylıkla renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı gibi parametreleri de giderebilir. Fizikokimyasal prosesler kolay kurulma, basit kullanımı, kullanışlı uygulamaları nedeniyle ön plana çıkartırken kimyasal maliyeti, kullanılan kimyasalın insanlara ve diğer canlılara olan zararları göz ardı edilmektedir (Liu ve ark., 2010).

Kirleticilerin partiküllere sorpsiyonu fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır ve bu hidrofobik maddelerin sorpsiyonu oktanol-su katsayısına (KOW) bakılarak tahmin edilir. Sorpsiyon katsayısı  $\log KOW < 2,5$  ise düşük sorpsiyon potansiyeli  $2,5 > \log KOW < 4,0$  ise orta sorpsiyon potansiyeli şeklinde genel bir kural uygulanabilir (Thuy ve ark., 2008). Bunun yanı sıra hidrofobik ve hidrofiliklerde koagülasyon konusunda hala belirsizlikler vardır ve birçok çalışma hidrofobiklerin hidrofiliklere göre daha yüksek seviyede arıtım sağladığını göstermektedir (Thuy ve ark., 2008; Tak ve Vellanki, 2018).

Çökeltme tankında giderilemeyen partiküller filtrasyon ile giderilebilir. Filtrasyon içme suyu arıtımda kullanılan en eski arıtma yöntemlerinden biridir ve hala içme suyu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılır. Kullanımı kolay, verimli ve maliyeti düşüktür. İçme suyunda filtrasyon sadece fiziksel olarak süzme işlemi değildir ve partiküllerin filtre ortamına bağlanmasının ilk hedefidir. Bu nedenle filtrasyon; filtre ortamı türü (boyut, malzeme vb.), su kimyası, partiküllerin yüzey kimyası, filtre ortamı yüzey kimyası gibi değişkenlere bağlı fiziksel ve kimyasal bir arıttır. Granül ortam filtrelerde ise arıtım öncesi koagülasyon önemli bir etkidir. Uygun koagülasyon olmadan verimli şekilde giderim sağlanamaz (El-Taweel ve Ali, 2000; Au ve ark., 2011).

Adsorpsiyon kirletici maddelerin katı yüzey üzerine adsorbe edildiği bir süreçtir. Temel olarak fiziksel kuvvetler ile gerçekleşir, bazen zayıf kimyasal bağlarla da

adsorpsiyon gerçekleşebilir. Katı yüzeye yapışan kirletici veya moleküle adsorbat ve katı yüzey ise adsorban olarak adlandırılır (Ali, 2012).

Adsorpsiyon sıcaklık, pH, kirletici konsantrasyonu, temas süresi, adsorbat ve adsorban özellikleri gibi parametreler adsorpsiyon veriminde etkilidir. Adsorbe olan ve su içerisinde bulunan kirletici miktarı arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi denir. Bu izoterm ile adsorpsiyon kapasitesi hesaplanabilir. Langmuir, Freundlich, Halsey, Henderson, Smith gibi izoterm modelleri vardır (Ali, 2012).

Dezenfeksiyon içme suyundaki mikroorganizma faaliyetlerinin durdurulması amacı ile yapılır. İçme suyunda dezenfektan olarak çoğunlukla klor, ozon ve UV ışınımı kullanılmaktadır. Klor uygun dozlarda uygulandığında su şebekeye verildikten sonra da etkili bir şekilde suda bulunarak dezenfeksiyona devam etmesi nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir. Bunun yanı sıra klor uygulaması kolay ve ekonomik açıdan uygun bir kimyasaldır. Klorlama ön ve son olarak ikiye ayrılır. Ön klorlama tesisin girişinde yapılırken son klorlama içme suyu arıtımı bittikten sonra yapılır. Organik madde miktarı yüksek olan sulara kanserojen etkilere sahip klorlu organik bileşikler oluşturmalarından dolayı ön klorlama yapılmamalıdır.

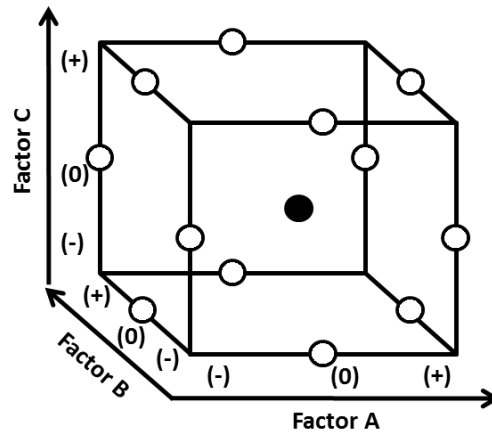
## 2.6. Deneysel Tasarım

Bilim insanları genellikle birden fazla faktörlü çalışmalarda, bir seferde bir faktör kuralı kullanarak, bir faktörü çalışırken diğerlerini sabit tutarlar. Bunun yanı sıra deneysel tasarımlarda aynı anda birkaç faktör değiştirilebilir ve iki ya da daha çok faktörle çalışırken daha etkilidirler. Çünkü az kaynakla (zaman, malzeme, deney sayısı, vb.) daha fazla bilgi elde edilir. Dahası faktörler arasındaki etkileşim deneysel tasarımlarla sistematik olarak tahmin edilebilir (Czitrom, 1999). Birden fazla faktör içeren bir deneydeki tüm olasılıkları belirleme ve araştırma tekniği deneysel tasarım olarak bilinir. Deneysel tasarım optimizasyonda önemlidir, çünkü hangi faktörlerin daha önemli olduğu belirlenebilir. Deneysel tasarım seçimi ve kullanımı hedefin türüne ve faktörlerin sayısına bağlıdır. Deneysel tasarımın özellikle karmaşık fiziksel süreçlerde kullanımı yararlıdır (Venkateshwaran ve ark., 2011).

Geleneksel deneysel tasarım yöntemleri genellikle karmaşıktır. Bu yöntemlerle yapılan tasarımlarda faktör sayısı arttıkça çok sayıda deney yapılması gerekir ve her zaman istenilen hedefe ulaşılamaz. Uygulanabilir tasarımı elde edene kadar teker teker veya rasgele denemeler yaparak deney optimizasyonu geliştirmek yaygın bir yöntemdir.

Bu yöntemi kullanmak çok uzun süre, malzeme ve emek harcamak gerektirebilir (Davidson ve ark., 2008; Rosa ve ark., 2009; Thorat ve ark., 2015). Son yıllarda, deney sayısındaki azalma ile birlikte daha az reaktif tüketimi ve daha az laboratuvar çalışması ile sonuçlanan deneylerin avantajları göz önünde bulundurulduğunda analitik yöntemlerin optimizasyonu için deneysel tasarımlar daha sık kullanılmaya başlanmıştır. Deneysel tasarım, deneylerin optimizasyon sürecinde pH, sıcaklık, süre gibi çalışma için önemli ve baskın faktörlerle önceden belirlenen sayıda deney ile yapılan ve faktörlerin değerlendirilmesi amacıyla oluşturulan bir deneme düzeneğidir. Bunun yanı sıra bu yöntemler ile çalışılan faktörlerin deney ile alaka düzeyi ve faktörler arasındaki etkileşimin de değerlendirilmesine izin verir. Deneysel tasarımlarda Box-Behnken, Taguchi gibi farklı tasarım yöntemi alternatifleri kullanılmıştır (Ferreira ve ark., 2007; Narendran ve ark., 2019).

Box-Behnken tasarımı, üç düzeyde tamamlanmamış faktör tasarımını içeren güncel ve verimli optimizasyon yöntemidir. Box-Behnken tasarımı 1960 yılında Box ve Behnken tarafından geliştirilmiştir. Box-Behnken, deney noktalarının bir küpün kenarlarının orta noktalarına ve merkezi noktalarına yerleştirildiği Şekil 2.3 gibi üç seviyeli kuadratik bir tasarım olarak etkili bir seçenektir. Tasarımın küresel bir doğaya sahip olması, dönebilir ve dönebilirlikten önemli ölçüde sapmaması önemli özelliklerindedir. Dönebilirlik, öngörülen cevabın tasarım alanının merkezinden gelen yöne bakılmaksızın eşit varyansla tahmin edilebileceği anlamına gelir (Box ve Behnken, 1960; Stalikas ve ark., 2009; Myers ve ark., 2016; Alinia ve ark., 2018; Narendran ve ark., 2019).



Şekil 2.3. Box-Behnken Tasarımı (Narendran ve ark., 2019).

Taguchi, en iyi bilinen tasarım yöntemlerinden biridir. Taguchi yaklaşımı, minimum sayıda deney ile elde edilen faktörlerin bireysel ve toplu olarak etkilerini kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesini sağlar (Chen ve Chen, 2007). Taguchi yöntemi, sınırlı sayıda deneyle tüm faktör alanını incelemeye izin veren özel ortogonal bir dizi kullanır, bu da geleneksel tasarımlara yeni bir boyut katmıştır (Rosa ve ark., 2009; Prasad ve ark., 2012). Taguchi yönteminin amacı kontrol edilemeyen faktörler veya gürültü seviyesi yüksek olan faktörlerin oluşturduğu değişimleri ihmal ederek diğer faktörlerin optimizasyonunu sağlamaktır (Prasad ve ark., 2012).

Taguchi yönteminde öncelikle optimize edilecek çalışma karakteristiği ve ardından gürültü faktörleri belirlenir. Gürültü faktörleri genellikle kontrol edilemeyen veya kontrol edilmesi çok zor olan faktörlerdir. Kontrol edilebilen faktörler düşük, orta, yüksek gibi farklı seviyelerde girilir. Matriks çıkarıldıktan sonra deneyler gerçekleştirilerek sonuçlar bulunur ve tahmin edilen optimum sonuç çıkarılır. Optimum faktör seviyelerine ait doğrulama deneyi yapılarak uygun olup olmadığı belirlenir (Karna ve Sahai, 2012; Thorat ve ark., 2015).

Taguchi yöntemi diğer yöntemlere göre daha kolay bir şekilde mühendislik ve bilim camiasında benimsenmiştir, çünkü sınırlı istatistik bilgisine sahip kullanıcılar için bile uygulaması kolaydır. Diğer avantajları ise daha az deney sayısı, daha az malzeme kullanımı, daha az zaman gereksinimi ile birlikte daha fazla bilgiye kolayca erişilebilmektedir (Czitrom, 1999; Davidson ve ark., 2008; Rosa ve ark., 2009; Karna ve Sahai, 2012; Thorat ve ark., 2015).

## 2.7. Yapılan Çalışmalar

Li ve ark. (2018) konvansiyonel arıtımda filtrasyon ünitesinin geri yıkama suyunun kirletici konsantrasyonuna etkisi ve konvansiyonel içme suyu arıtımı proseslerinde mikrokirletici giderimine etkisini incelemiş, mikrokirletici olarak 40 farklı pestisit seçilip, laboratuvarında koagülasyon-flokülasyon, çökeltme ve filtrasyon üniteleri simülasyonu oluşturmuş, Heihe su kaynağından alınan suya pestisitler eklenerek ilk olarak alüminyum sülfat ile koagülasyon- flokülasyon ardından çökeltme ve filtrasyon işlemleri gerçekleştirilmiş, toplanan su ile geri yıkama işlemi yapılmıştır. Arıtım öncesinde ham suya her bir pestisit konsantrasyonu 1000 ng/L olacak şekilde karışık stok çözelti eklenmiş ve elde edilen numuneyi koagülasyon tankına 2 L/saat debi ile aktarmış ve 120  $\mu\text{M}$  alum dozlayarak 70 s hidrolik bekleme süresi ve 850  $\text{s}^{-1}$  hız

gradyanı koşullarında işlemi gerçekleştirmiştir. Sonrasında flokülasyon tankına gelen numune 21 dakika boyunca 80, 60 ve 40 s<sup>-1</sup> hız gradyanlarında daha büyük flokların oluşması sağlanmış ve 60 dakika süre ile çökeltme işlemine tabi edilmiştir. Sonuçlara bakıldığında fizikokimyasal özelliklerine göre arıtım veriminin değişmekte olduğu gözlemlenmiştir. Diazinon, tolklofos-metil, profenofos ve klorpirifos gibi hidrofobik pestisitler %29-57 gibi arıtım verimi gösterse de diğer 10 hidrofobik pestisitlerin arıtım verimlerinin %21'den az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca siyanazin, pirimikarb, atrazin ve karbaril gibi hidrofilik pestisitlerin arıtım verimi %3 seviyesini geçememiştir. Bu çalışma önceki çalışmaları doğrulamış ve konvansiyonel arıtımın pestisitler için yetersiz olduğu belirlenmiştir. Filtrenin geri yıkanmasının pestisitlerin arıtımına önemli ölçüde etkisi olmamıştır (Li ve ark., 2018).

Pham ve ark. (2013) çalışmasında Vietnam'da tarım sektöründe yaygın olarak kullanılan diazinon, klorpirifos ve karbofuran pestisit türlerinin içme suyundan arıtımını incelemiştir. Koagülasyon, flokülasyon, çökeltme, hızlı kum filtresi ve granül aktif karbon (bitümlü kömür, bambu ve hindistan cevizi kabuğu ile yapılmış aktif karbon) filtrasyonu ile 30 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli pilot tesis Cam Giang içme suyu tesisinde oluşturulmuştur. Analizler için diazinon ve klorpirifos pestisitleri sıvı-sıvı ekstraksiyon ardından GC-MS ile ölçülmüş, karbofuran için ise HPLC kullanılmıştır. Çalışmada hem ticari olan aktif karbon ile diğerleri karşılaştırılmış hem de konvansiyonel arıtımın pestisit giderimine etkisi belirlenmiştir. Deneylerde su numuneleri Ghe nehrinden alınmış pH 7,2±1 olarak ölçülmüştür. Pestisitler 1-100 µg/L değer aralığında suya eklenmiştir. Koagülasyonda 60 s bekleme süresi ve 200 rpm karıştırma hızı uygulanırken flokülasyonda 20 dakika bekleme süresi ve 45 rpm karıştırma hızı uygulanmıştır. Flokların çökmesi için gereken süre ise 1,2 saat olarak belirlenmiştir. Koagülant olarak PAC kullanılmış ve dozları 10-30 mg/L aralığında belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında ise konvansiyonel arıtımın (koagülasyon, flokülasyon, çökeltme, hızlı kum filtresi) %5-17 seviyesinde kaldığı ve yetersiz olduğu açıkça görülmüştür. Pestisitlerin granül aktif karbon kullanılarak giderildiği belirlenmiştir (Pham ve ark., 2013).

Xu ve ark. (2018) Yangtze nehrinden alınan örneklerle bir konvansiyonel arıtım yapan temsili içme suyu tesisi ile ileri arıtım yapan temsili bir tesis arıtımını incelemiştir. Atrazin, simazin gibi 9 farklı pestisit üzerinde yapılan çalışmada sırasıyla konvansiyonel arıtım koagülasyon, flokülasyon, çöktürme, filtrasyon ve klorlama içerirken, ileri arıtım ön ozonlama, baffled ünitesi, çöktürme, filtrasyon,



ozonlama, aktif karbon filtresi, UV dezenfeksiyon, klorlama ünitelerini kapsamaktadır. Koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme ile pestisitlerin giderimi çok miktarda olmuş, hızlı filtrasyonda giderim %15 seviyesinde kalmıştır. Klorlama ile yine etkin bir giderim gözlenmemiştir. Ön ozonlama ve baffled reaktör ile metalaktil ve izoproturon tamamen giderilmiş diğer pestisitlerin giderimi %29'u geçememiştir. Hızlı filtrasyon, ozonlama ve aktif karbon uygulamalarında ise metolaklor ve prometrin tamamen uzaklaştırılmıştır. UV dezenfeksiyon ve klorlama ile ise giderim çok az gerçekleşmiştir. Kaynak suyunda 20 ng/L gibi az miktardaki pestisitlere rağmen bir giderim sağlanmış ve ileri arıtımı temsil eden tesisin giderimi konvansiyonel arıtımı temsil eden tesise göre atrazin ve simazin hariç daha iyi verim sağladığı gözlenmiştir. Bu arıtmalarda klor, aromatikler ve triazin gibi fonksiyonel gruplardan dolayı düşük giderim gözlenebilmektedir ve arıtmadan sonra atrazin, simazin, etoksikuin ve tebukonazol hala içme sularında bulunabilir (Xu ve ark., 2018).

Thuy ve ark. (2008) tarafından aldrin, dieldrin, atrazin ve bentazon pestisitleri ile koagülasyon çalışması yapılmış, jar testi deneyinde hem Dijle nehrinden alınan su hem de saf su kullanılarak uygulanan 0,1-100 µg/L pestisit konsantrasyonuna sahip numuler 1 L hacme sahip jar test ünitesine yerleştirilmiştir. Koagülant olarak alum kullanılmış ve dozu bir içme suyu tesisine oranla 0-300 mg/L aralığındaki dozlarla çok daha yüksek bir şekilde dozlanmıştır. Koagülasyon 1 dakika, flokülasyon 20 dakika ve çökmesi için 45 dakika bekleme süresi kullanmıştır, buna rağmen nehir suyunda kısmen arıtım gözlenirken, saf su ile pestisit arıtımı neredeyse ihmal edilecek derece bulunmuştur. Buradan anlaşılan pestisit gibi kirleticilerin koagülantla değil nehir suyunda bulunan askıda katılar ile oluşan floklar sayesinde kısmen giderilebilmiş ve alum ile koagülasyon pestisit gibi organik kirleticiler için sınırlı bir arıtmadır. Bu şekilde arıtım verimi %50 seviyesini geçememektedir ve koagülasyon hidrofobik pestisitler için etkili bir yöntemdir (Thuy ve ark., 2008).

Kong ve ark. (2016) tarafından Jiubin içme suyu arıtım tesisinde pestisit araştırılması yapılmıştır. Tesiste koagülasyon, çökeltme, filtrasyon ve dezenfeksiyon gibi konvansiyonel üniteler bulunmaktadır ve  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\delta$ -HCH, DDE, DDD, DDT, endosülfan gibi pestisitler incelemiştir. Numuneler tesis girişi, çökeltme, filtrasyon ve tesis çıkışından alınmıştır. Sonuçlara baktığımızda toplam organoklorlu pestisit giderimi koagülasyon ve çökeltme sonrasında %10 seviyelerini geçememiş, filtrasyonda ise %8 seviyelerinde kalmış, dezenfeksiyon ise arıtmada sınırlı kaldığı görülmüştür.  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ -HCH ve  $\delta$ -HCH arıtımı %14,5 seviyesini geçememiş,

endosülfan sülfat ise %23,5 seviyesinde kalmıştır. DDT ise her ne kadar standart sınırların altında tespit edilmiş olsa da %4 gibi bir arıtım verimi gözlenmiştir. Suda bulunan birçok organik kirletici giderimi hesaplanmış ve toplam organoklorlu pestisitlerin diğer organik kirleticilerden daha az giderildiği belirlenmiş ve konvansiyonel arıtmaların organoklorlular gibi mikro kirleticileri yeterince gideremediği belirlenmiştir. Bu sonuçlardan içme suyu arıtım tesisinin pestisitlerin arıtımında çok sınırlı kaldığı görülmektedir ve gelecek çalışmalarda organoklorlu pestisit giderimleri daha çok araştırılmalıdır (Kong ve ark., 2016).

Ormad ve ark. (2008) yaptığı çalışmada Ebro nehrinden alınan örneklerle İspanya'daki içme suyu arıtım tesisinde kullanılan klorlama, adsorpsiyon ve koagülasyon gibi arıtım teknikleri ile deneysel çalışmalar uygulanmıştır. Katı-sıvı ekstraksiyon EPA 525.2 metodu ile GC-MS cihazı kullanılarak pestisit analizleri yapılmıştır. Jar testi kullanarak 117-234-467 mg/L alum dozları numunelere uygulanmıştır. Koagülasyonda 3 dakika 200 rpm, flokülasyon 20 dakika 40 rpm ve çökeltmede 2 saat koşullarında, oksidasyon için NaClO kullanılarak 18 mg Cl<sub>2</sub>/L doz miktarı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Ozon ile dezenfeksiyon işlemi için ise 1195 mg O<sub>3</sub>/saat üreten jeneratör kullanılarak 1 L numune için 13 saatte 4,3 mg O<sub>3</sub>/L ozon uygulanmıştır. Tüketilen ozon miktarı ise 3 mg O<sub>3</sub>/L olarak belirlenmiştir. Endrin, metoksiklor, endosülfan sülfat, alfa-endosülfan gibi pestisitler üzerinde koagülasyon uygulaması tek başına %35 ortalama giderim sağlarken klor uygulaması ile ortalama %60 giderim elde edilmiş, sadece klorun endosülfan sülfat üzerinde etkisi %30 iken alfa-endosülfan %70 olmuştur. Adsorpsiyonda ise etkili bir materyal olan aktif karbon kullanılmış ve genel olarak %75 üzerinde verim elde edilmiştir. Klor ile birlikte adsorpsiyon ve koagülasyon kombine şekilde uygulandığında ise pestisitlerin genelinde %90 verim elde edilmiştir (Ormad ve ark., 2008).

Sultana ve ark. (2018) neonicotinoid insektisitlerin kalıcılığı ve çözünürlüğü nedeniyle bu bileşiklerin içme suyu kaynaklarını kirletebileceği için Ontario'da 6 adet içme suyu tesisinden ve kaynaklarından alınan örneklerle çalışmıştır. Tesisler konvansiyonel arıtım olan koagülasyon, filtrasyon, klorla dezenfeksiyon ünitelerini kullanmaktadır. Sonuçlara göre Thiamethoxam ve imidacloprid hem giriş suyunda hem de arıtılmış suda tespit edilmiş, clothianidin sadece giriş suyunda tespit edilmiş ve neonicotinoid insektisitlerin gideriminde konvansiyonel arıtımın tamamen etkili olmadığı görülmüştür (Sultana ve ark., 2018).

Klarich ve ark. (2017) Iowa üniversitesi içme suyu tesisi ve Iowa şehir içme suyu tesisi üzerinde neonicotinoid insektisitleri incelemişlerdir. Üniversite tesisinde kaynak suyu nehirden sağlanmakta ve kimyasal ön arıtım, kireçle yumuşatma, karbonlama, klorlama ve kum filtresi kullanılırken, şehir içme suyu tesisinde nehirden beslenen kuyular kullanılmakta ve havalandırma, kireçle yumuşatma, karbonlama, granül aktif karbon filtresi ve klorlama bulunmaktadır. Üniversite konvansiyonel tesisinde clothianidin ve imidacloprid tüm arıtım boyunca bulunurken thiamethoxam kısmen giderilmiştir. Sonuçlara göre şehir içme suyu tesisinde giderim %85-100 iken üniversite tesisinde %1-44 bulunmuştur. Bu dikkat çeken fark üniversite tesisinde kum filtresi varken şehir içme suyu arıtım tesisinde granül aktif karbon kullanılmasıdır. Buna ek olarak her iki tesiste de çıkış suyu clothianidin, imidacloprid ve thiamethoxam konsantrasyonları musluk suyu numunelerinde benzerlik göstermiştir. Kireç yumuşatmanın alkali koşulları baz katalizli hidroliz yoluyla kısmen tiyametoksamin dönüşümü olsa da clothianidin veya imidacloprid arıtımı konvansiyonel arıtımda ölçülebilir bir arıtım görülmez (Klarich ve ark., 2017).

Saraiva ve ark. (2013) yaptığı çalışmada endosülfan, etilentiyoüre ve 1,2,4-triazol pestisitleri kullanılarak konvansiyonel arıtım değerlendirmesi yapılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan numunelerde yapılan jar testi ve filtrasyon ile koagülasyon, flokülasyon, çökeltme ve filtrasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. 2 L cam kaplarda 30 mg/L alum dozu ile deneye başlamışlar, koagülasyon 5 s boyunca  $800 \text{ s}^{-1}$  hız gradyanı, flokülasyon 35 dakika  $70-10 \text{ s}^{-1}$  hız gradyanı, çökeltme hızı ise 1,74 cm/dakika koşullarında çalışma gerçekleştirilmiştir. Etilentiyoüre ve 1,2,4-triazol sırasıyla %11 ve %18 giderim gözlenirken endosülfanda ise %54 giderim sağlanmıştır. Sonuçlara göre konvansiyonel bir arıtım olan alüminyum sülfat kullanarak koagülasyon işleminin pestisit gideriminde uygun olmadığı belirtilmiştir (Saraiva Soares ve ark., 2013).

Hua ve ark. (2006) içme suyu tesisinde konvansiyonel arıtım ve pilot ölçekli konvansiyonel+ozon tesisinden alınan örneklerle atrazinin içme suyundan ozon ile arıtımını incelemiştir. Konvansiyonel arıtım koagülasyon (alum ve Magnaflok), çökeltme ve filtrasyondan oluşmaktadır. Pilot ölçekli sistem 8 L/dk debi ile çalışmaktadır. Sisteme giren ham su  $\text{CO}_2$  kullanılarak pH 7,5'a ayarlanmıştır. Ham suda bulunan atrazin konsantrasyonu 6,7-78,6 ng/L aralığında belirlenmiştir. Konvansiyonel arıtımda alüminyum sülfat 30-50 mg/L ve Magna-floc LT22 0,05-0,1 mg/L dozlarında, ozon jeneratör ile 1,5- 2 mg/L dozlarında uygulanmıştır. Sonuçlara bakıldığında konvansiyonel arıtım ile giderim olmazken, konvansiyonel+ozon arıtımında %66-96

seviyelerinde atrazin arıtımı gözlenmiştir. Bu çalışma ile koagülasyon ve filtrasyonun atrazin gideriminde etkisiz olduğu görülmüş ve ozon ile arıtımı daha etkili bir giderim sağlamıştır. Ozon uygulaması sadece birkaç tesiste uygulanmakta bu da içme suyu ile bu kirleticiye maruz insanların sağlığı için sorun olabileceği düşünülmektedir (Hua ve ark., 2006).

Kim ve ark. (2007) çalışmasında mikro kirleticilerin iki farklı içme suyu arıtım tesisinde arıtımı incelenmiştir. Birinde konvansiyonel arıtım olan koagülasyon, kum filtresi ve klorlama kullanılırken, diğesinde koagülasyon, ultrafiltrasyon ve granül aktif karbon kullanılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda mikro kirleticilerin konvansiyonel arıtımlarla yeteri miktarda giderilemediği ve ileri arıtım yöntemlerinin uygulanması gerektiği belirtilmiştir (Kim ve ark., 2007).

Westerhoff ve ark. (2005) pestisitlerinde içinde bulunduğu endokrin bozucu kirleticilerin arıtımının karşılaştırılması üzerine çalışma yapmış ve koagülasyon, kireçle yumuşatma, aktif karbon arıtımının yanı sıra klorlama ve ozonlama da incelenmiştir. Deney öncesi 3 farklı ham suya 10-250 ng/L konsantrasyonlarında kirleticiler eklenmiştir. Kimyasal arıtım jar testi ile 2 L hacimdeki cam haznelerde 1,5 L numuneler halinde gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon 1 dakika 100 rpm, flokülasyon 20 dakika 30 rpm ve 60 dakika çökeltme koşullarında 4,7-6,3 mg Al<sup>+3</sup>/L ve 9,8-13,1 mg Fe<sup>+3</sup>/L koagülant dozları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Klorlama sodyum hipoklorit stok (1200 mg/L) çözelti olarak hazırlanıp 1 L hacme sahip amber şişelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Klorlama için 2,8-6,75 mg Cl<sub>2</sub>/L aralığında klor dozu uygulanmış ve 24 saat sonra serbest kalıntı klor 1 mg/L olarak belirlenmiştir. Ozon işlemi için stok sıvı çözeltiler günlük olarak hazırlanmış, deney 1 L amber cam şişelerde 3-4 mg/L dozlarında ozon işlemi uygulanmıştır. Üç dakika sonra hedeflenen kalıntı ozon miktarı 0,2-0,3 mg/L belirlenmiştir. Kimyasal arıtımlarda çok düşük giderim verimleri gözlenmiştir. Toz aktif karbon eklenmesi ile kısmi olarak neredeyse tüm kirleticilerde bir giderim olmuş, klorlamada ise atrazin, DDT gibi pestisitlerde düşük arıtım gözlenirken ozonlamada ise giderim verimlerinin yükseldiği görülmüştür (Westerhoff ve ark., 2005).

Wang ve ark. (2015) içme suyu arıtımı simülasyonu ile sülfonilüre herbisitlerin giderimini incelemiştir. Zixia gölünden alınan su örnekleri alınıp filtre edildikten sonra beş farklı sülfonilüre ile numuneler sentezlenmiştir. Koagülasyon, toz aktif karbon ile adsorpsiyon ve klorlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon işlemi için alüminyum sülfat ve demir sülfat kimyasalları seçilmiş ve kimyasallar suya

uygulanmadan önce sülfirik asit ile pH'ları 5 ve 6 değerlerine ayarlanmıştır. Kimyasal dozu 10 mg alüminyum sülfat/ mg TOK olarak ayarlanmış ve demir sülfat dozu da buna eşdeğerdir. Deneyde koagülasyon 1 dakika 100 rpm, flokülasyon 30 dakika 30 rpm ve 60 dakika çökeltme koşullarında kimyasal arıtımı gerçekleştirmişlerdir. Jar testlerinden elde edilen sonuçlarda %10 giderim gözlenmiş, bu düşük giderimin herbisitlerin hidrofilik olması ve sülfonilüre herbisitlerin polar triazin kısımlar içermesinden dolayı koagülasyon ile tamamen bir giderim gerçekleştirilememiştir. Klorimuron-etil herbisit 5 mg/L aktif karbon dozu ile giderim %25 iken, 20 mg/L doz ile %65 giderim zorlukla gerçekleşmiştir. Klorosülfuron ise en verimsiz şekilde giderimi gözlenmiştir. Koagülasyona göre aktif karbon giderim verimi daha yüksek olmasına rağmen sülfonilüre herbisitlerin giderimi çok düşüktür. Bu herbisitlerin zayıf asit, depronlanmış anyonlar olması ve hidrofilik olmalarından dolayı aktif karbon ile giderimi etkisiz kalmıştır. Sülfonilüre klorlama işlemi sonrasında kısmen giderim gözlenir. Klorimuron-etil %40'dan az giderilebilirken diğerleri daha yüksek seviyelere ulaşmıştır, ama tamamen hiçbiri giderilemez. Koagülasyon ve klorlama tek başına sülfonilüre herbisitlerin giderimi sağlayamazken iki arıtım basamağı arasına aktif karbon arıtımı eklendiğinde tamamen giderim gözlemlenebilir. Bunun yanı sıra klorlama ile triazin yapılarında dolayı farklı yapılara dönüşür ve mevcut içme suyu arıtım prosesleri potansiyel riskleri ortadan kaldıramaz (Wang ve ark., 2015).

Padhye ve ark. (2014) çalışmasında içme suyu tesisinden alınan örneklerle arasında atrazin herbisitinin de bulunduğu endokrin bozucu maddelerin giderimi incelenmiştir. Tesiste ön ozonlama, koagülasyon, çökeltme, ozonlama, granül aktif karbon filtresi ve klorlama prosesleri bulunmaktadır. Genel olarak çoklu bariyer sisteminde %75 üzerinde bir giderim belirlenmiştir. Atrazin giderimi ortalama olarak ön ozonlama, koagülasyon, çökeltme için %39,6±16,4 iken, ozonlama sonrası %43±20 belirlenmiş, filtrasyon ve klorlama sonrası %45,9±29,8 iken tüm proses sonunda %70,4±32,1 olarak belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığında ise az miktarda da olsa bu kirletici maddeler içme suyunda tespit edilmiştir ve konvansiyonel arıtım veya yaygın kullanılan arıtım teknolojilerinin bu kirleticileri tamamen giderimi için yeterli olmayacağını göstermektedir. Kirleticinin sadece fizikokimyasal özellikleri değil kaynak suyu karakteristiği, işletim koşulları ve uygulanan arıtım teknolojilerine bağlı olduğu görülmüştür (Padhye ve ark., 2014)

Jiang ve Adams (2006) çalışmasında konvansiyonel arıtım ile klor-s-triazinlerin arıtımını incelemiştir. Missouri nehri numuneleri, saf su ve yeraltı suları kullanılarak

uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon, yumuşatma, adsorpsiyon, klorlama, ozonlama deneyleri uygulanmıştır. Deney 1 L hacimde, pH 6,8 ve her bir kirletici madde 3 µg/L konsantrasyona sahip olmak üzere yapılmıştır. Koagülant olarak kullanılan alüminyum sülfat 0, 20, 40, 64 ve 107 mg/L iken demir sülfat 0, 25, 42, 85, 127 ve 167 mg/L olarak belirlenmiştir. Kimyasal deneyde koagülasyon 1 dakika 100 rpm, flokülasyon 20 dakika 30 rpm ve 3 saat çökeltme koşullarında çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Klorlama 1 L hacme sahip kaplarda hipoklorit iyon eklenerek serbest klor 2 mg Cl<sub>2</sub>/L konsantrasyon ile sağlanmıştır. Ozonlama işleminde numune pH 6-9 aralığında 500 mL amber cam şişelerde 0-5 mg/L aralığında dozlar uygulanmıştır. Koagülasyon deneylerinde alum veya demir tuzları kullanılarak triazinler için uygun bir giderim elde edilememiş ve koagülasyonun etkili bir şekilde triazin gideremediğini ortaya koymuştur. Yumuşatma uygulamalarında yeraltı suları kullanılmış ve triazinler için yumuşatma arıtımının giderime önemli bir katkısı olmamış ve içme suyu tesislerinde önemli bir proses olarak görülmemektedir. İçme suyu tesislerinde tat ve koku kontrolü için kullanılan 1-2 mg/L aktif karbon dozları ile sınırlı miktarlarda triazin giderimi sağlanabilmektedir. Dolayısıyla aktif karbon ile kısmen triazin giderimi gerçekleştirilir. Klorlama işleminde ise triazinlerin bozunmadığı görülmüştür. Ozonlama ile ise yüksek ozon dozları gerektirmesi, bromat gibi yan ürünler oluşturmamasından dolayı atrazin giderimi için verimsiz sonucu çıkarılmıştır. Bu çalışma sonuçlarında triazinlerin konvansiyonel arıtım ile az miktarlarda giderildiği ve önemli miktarlarda sonuçlar elde edilemediği belirlenmiştir (Jiang ve Adams, 2006).

Hladik ve ark. (2008) 12 farklı içme suyu arıtım tesisinde herbisitler üzerine çalışmışlardır. Tesisler çoğunda konvansiyonel arıtım (koagülasyon/flokülasyon, kum filtrasyonu ve klorlama) kullanılmakta olup 6 tanesinde aktif karbon kullanılırken sadece bir tanesinde ozonlama yapılmaktadır. Sonuçlara bakıldığında aktif karbon arıtımının sonbaharda etkisiz, ilkbaharda daha etkili (ortalama %40) arıtım sağladığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra koagülasyon, kum filtrasyonu ve klorlama etkisiz kalmıştır. Sonbaharda kaynak suyu ile arıtılan su konsantrasyonları neredeyse aynı iken ilkbaharda aktif karbon etkili olmuştur. Ne ana herbisitler ne de metabolitleri konvansiyonel arıtımla verimli bir şekilde giderilebilmiştir (Hladik ve ark., 2008).

Jasim ve ark. (2006) çalışmasında iki ayrı pilot tesis oluşturulmuş birinde konvansiyonel arıtım olan koagülasyon ardından filtrasyon diğeri ise ozonlama, koagülasyon, ozonlama ardından filtrasyon işlemleri uygulanmıştır. Detroit nehrinde alınan numunelerde atrazin ve farklı kirleticiler tespit edilmiştir. Atrazin giderimi

konvansiyonel arıtım ile %0-13 aralığında iken ozonlama işlemleri ile %67-96 giderim gözlenmiştir. Konvansiyonel arıtıma göre ozonlama tesisin daha verimli olduğu açıkça görülmüştür (Jasim ve ark., 2006).

Thacker ve ark. (2008) yaptığı çalışmada Delhi'de 5 ayrı içme suyu arıtım tesisinden 2000-2005 yıllarında alınmış numuneler ile organoklorlu pestisitlerin takibi yapılmıştır ve tesislerde konvansiyonel arıtım yani koagülasyon, çöktürme, filtrasyon ve dezenfeksiyon bulunmaktadır. Numuneler suyun halka arzından hemen önce alınmış ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu takiben GC-ECD ile analizleri yapılmıştır. Analizlerde lindan, pp'-DDE, pp'-DDD, pp'-DDT, endosülfan I ve endosülfan II belirlenmiş, en çok lindan, pp'-DDE, endosülfan I ve endosülfan II kirleticileri tespit edilmiştir. Elde edilen verilere bakıldığında ise tesislerin pestisit kontaminasyonuna dayanıklı olduğu ve lindan, endosülfan ve DDT kirleticilerinin azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir (Thacker ve ark., 2008).

Rad ve ark. (2017) Ahvaz içme suyu 2 tesisinde endosülfan, HCH, heptaklor, metoksiklor gibi organoklorlu pestisitleri incelemiştir. Koagülasyon ve filtrasyondan alınan numunelerden alınan sonuçlara bakıldığında %20-80 organoklorlu pestisit giderimi sağlanmış, toplam %49 giderim görülmüştür (Rad ve ark., 2017).

Hladik ve ark. (2005) kloroasetamit herbisitlerin içme suyundan arıtımı için koagülasyon, dezenfeksiyon ve adsorpsiyon proseslerinin simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Koagülasyon jar testi üzerinde alüminyum sülfat ve demir klorür koagülant olarak 0, 10, 20, 30, 40 ve 50 mg/L dozlarında optimum dozu belirlemek için kullanılmıştır. Ham su 50 µg/L kirletici konsantrasyonuna sahip ve koagülasyon 2 dakika 100 rpm, flokülasyon 60 dakika 20 rpm ve 1 saat çökeltme koşullarında deney koşulları oluşturulmuştur. Klorlama %4-6 200 mg/L NaOCl stok çözeltisi ile 60 mL serum şişesinde 6 mg/L klorla gerçekleştirilmiştir. Klorlama ile serbest klor 2-3 mg/L oluşmuş ve içme suyu tesisi klorlamada genel olarak kullanılan miktarı aştığı görülmektedir. Ozonlama aynı şekilde 60 mL serum şişede, pH 7,1 ve 3 mg/L ozon dozu uygulanmıştır. Sonuç olarak koagülant dozu alüminyum sülfat 30 mg/L, demir klorür 20 mg/L olarak belirlenmiş ve koagülasyonda alum ve FeCl<sub>3</sub> ile optimum dozlarda %10 seviyesinde arıtım belirlenmiştir. Klorlama ile oksidasyonda ise asetanilid fonksiyonel gruba sahip olmayan asetoklor,alachlor ve metolaklor bozunmaları, incelenen koşullar altında %100 giderilmiş, asetanilid fonksiyonel grubunu ihtiva eden, ancak alkil yan zincirinden yoksun olan bozunmalar %0-16 oranında giderilebilmiştir. Ozonla giderimde ise 30 dakika boyunca 3 mg/L uygulanan ozonla %60-100

seviyesinde tüm bileşikler tanımlanmamış bileşiklere dönüştürmede başarılı olmuştur. Klor ve ozon uygulama dozları en yüksek limit olduğu için gerçek içme suyu arıtımında uygulanamayabilir (Hladik ve ark., 2005).

Boyd ve ark. (2003) çalışmasında bisfenol A'nın da içinde bulunduğu farklı kirleticiler ve iki farklı içme suyu arıtım tesisi ve iki farklı pilot tesis arıtım yöntemleri incelenmiştir. Jefferson Parish East Bank içme suyu arıtım tesisi koagülasyon, flokülasyon, çökeltme içeren konvansiyonel arıtım kullanır. Filtrasyon öncesi ve dağıtım öncesinde klorlama uygulanırken yüksek miktardaki organik kirleticilerin giderimi 2 mg/L dozunda toz aktif karbon ile kontrol edilmektedir. A.H. Weeks içme suyu arıtım tesisi ozonlama, konvansiyonel arıtım (koagülasyon, filtrasyon), dağıtım öncesinde klorlama uygulamaktadır. Ayrıca arıtım işlemlerinin test edilmesi amacıyla pilot tesis oluşturulmuş ve birinde konvansiyonel arıtım ardından iki ortamlı filtrasyon uygulanırken diğesinde ise ön ozonlama eklenerek gerçekleştirilmiştir. İçme suyu tesislerinden alınan numunelerin çoğunda bisfenol A ölçülememiş fakat saptanabilir seviyelerdedir. Bu nedenle daha fazla araştırma yapılması ve veriye ihtiyaç vardır. Bu çalışma sonuçları oksidasyon ve çift ortamlı sorpsiyon işlemleri giderimlerde etkili olabileceği görülmüştür. Yan ürünlerin oluşumunun incelenmesi için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir (Boyd ve ark., 2003).

Konvansiyonel arıtım, organik madde ve pestisitlerin giderimini, güvenli ve temiz su sınırlarını tek başına sağlayamaz. Özellikle ekonomik sorunları olan ülkeler için önemli bir konudur çünkü güvenli bir su için uygun arıtım maliyetleri yüksektir (Pham ve ark., 2013).

Islam ve ark. (2009) sulu çözüldüden organofosforlu pestisit olan quinalphos'un kullanılan çay yaprakları ile giderilebilirliğinin optimizasyonu üzerine çalışılmıştır. Farklı pH, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozuna sahip 10 mL pestisit sulu çözümleri 15 mL'lik polipropilen santrifüj tüpüne yerleştirilerek 300 dakika boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda numuneler 4200 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüjlenmiştir ve süpernatant kısım pipetle alınmıştır. Hekzan ile vorteks kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Numuneler 63Ni elektron yakalama detektörü (ECD) kullanılarak gaz kromatografi ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Box-Behnken tasarımı Design-Expert programı kullanılarak pH, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozu faktörleri ile pestisit giderimi incelenmiştir. Box-Behnken tasarımı üzerinde gerçekleştirilen optimizasyon faktörlerin deneye olan etkileri belirlenmiş ve giderimi istenilebilirlik özelliği ile %96,31 olacağı belirlenmiştir. Bu giderime bağlı



faktör değerleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir ve deneylerde sonuçlar Box-Behnken ile alınan sonuçlara yakın olduğu söylenmektedir. Bu da çay yaprakları ile quinalphos giderimi için Box-Behnken tasarımınnın kullanılabilceğini göstermiştir (Islam ve ark., 2009).

Habedank ve ark. (2020) yüzeysel sularda 43 organofosforlu pestisit üzerinde yaptığı çalışmada Taguchi yöntemi ile optimizasyon araştırılmıştır. Çalışmada sonikasyon süresi, tuz miktarı, ikili ekstraksiyon hacmi ve numune hacmi faktörleri kullanılmıştır. Deneysel tasarım sonikasyon süresi ve numune hacmi olan en önemli iki faktör arasındaki etkileşimin daha fazla araştırılmasına olanak sağlamıştır. Çalışmada tam faktöriyel yaklaşım için 81 deney gerekirken Taguchi ile sadece 9 deney gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle deneysel tasarım deney masraflarını %11'e kadar düşürebilmektedir. Deneysel tasarım sadece deney sayısında azalma değil aynı zamanda deneylerin daha yüksek istatikselsel güvenilirliği ve faktör etkileşimleri üzerinde maksimum bilgi edinmek gibi avantajlar sağladığı gözlemlenmiştir (Habedank ve ark., 2020).

Thorat ve ark. (2015) sürekli elektrodeiyonizasyon yöntemi ile ultra saf su elde etme performansını değerlendirmek ve deney sayısını azaltmak amacıyla Taguchi yöntemi ile optimizasyon yapmışlardır. Su girişi sağlandıktan sonra ters osmoz ünitesinden gelen su sürekli elektrodeiyonizasyona verilmektedir. Sürekli elektrodeiyonizasyon iyon değiştirme membranları, karışık yatak reçine ve elektrotları içermektedir. Optimizasyon için başlangıç konsantrasyonu, akış hızı ve elektrotlara uygulanan voltaj faktörleri seçilmiş ve 3 seviyede matriks oluşturularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Sadece 9 deneyle 35 ppm konsantrasyon, 8 L/saat ve 24 volt en uygun sonuçlar olarak belirlenmiştir (Thorat ve ark., 2015).

Shivaramaiah ve ark. (2005) endosülfanın suda bozunmasını ve endosülfan sülfat oluşumunu incelemişlerdir. Namoi Nehri suyu ve saf su cam numune şişesine 500 mL numuneler alınmış ve 5-50  $\mu\text{g}/\text{kg}$  endosülfan şişelere dozlanmıştır. Saf su pH'ı 5, 7 ve 9'a ayarlanmış, nehir suyunun ise pH'ı 8,3 tür. Elle çalkalanan şişeler 30<sup>0</sup>C sıcaklıkta inkübe edilmiştir. Farklı srelerde 100 mL eklenen diklorometan eklenen numuneler ekstraksiyona kadar +4<sup>0</sup>C sıcaklıkta bekletilmiştir. Ardından 1,1'-(2,2-dichloroethylidene-bis(4-chlorobenzene)) (5.7  $\mu\text{L}$ ) vekil standart (35 mg/kg) eklenerek ekstraksiyona kadar bekletilmiştir. Numune 20 g susuz sodyum sülfat yatağından geçirilerek evaporatör ile konsantre edilmiştir. Ni(550 MBq) ECD elektron yakalama dedektörüne sahip gaz kromatografisi ve DB 17 silika kapiler kolonu ile yapılan

deneylerde  $\alpha$ -endosülfan 23.05 dakikada,  $\beta$ -endosülfan 30.77 dakikada ve diğer metabolitler 50 dakika içinde ayrılmıştır. Sonuçlarda saf suda pH 5 iken endosülfan stabil, fakat pH arttıkça kaybolduğu görülmüştür. Endosülfan sülfatın artış gösterdiği görülmektedir. Diğer taraftan nehir suyu alkali olduğu için endosülfan hidrolize olmuş ve endosülfan diol ile endosülfan sülfata dönüştüğü söylenmiştir (Shivaramaiah ve ark., 2005).

Dalvie ve ark. (2003) Afrika'da bazı tarımsal bölgelerde yeraltı ve yüzeysel sulara pestisit kirliliğini belirlemek için endosülfan miktarlarını incelemiştir. Çalışmada Piketberg, Grabouw ve the Hex River Valley bölgeleri seçilerek numuneler toplanmıştır. Analizler EPA 3535 ve 8081A metotları ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlarda sürekli olarak düşük seviyede de olsa endosülfan kirliliği olduğu belirlenmiştir. Özellikle yağmur yağışı, sulama ve ilaçlamalar sonrası numunelerdeki endosülfan miktarında büyük bir artış gözlenmiştir. Bu bölgenin özellikle içme suyu sağladığı bölgeler arasında yer aldığı göz önünde bulundurulduğunda endişe verici olduğu açıkça görülmüş ve su kaynaklarında pestisit gözetleme mekanizmaları oluşturulması gerektiği belirtilmiştir (Dalvie ve ark., 2003).

Mutiya ve ark. (2011) yaptığı çalışmada Delhi'de bulunan kuyu sularında bulunan organoklorlu pestisitleri incelemiştir. Alınan örneklerden elde edilen verilerde endosülfan ve endosülfan sülfat da bulunmakta olup yasal sınırların altında kalmıştır, fakat bu tarz bir kirleticinin bulunduğu suyu sürekli olarak tüketmenin ciddi sağlık sorunları olabileceği açıkça belirtilmiştir (Mutiya ve ark., 2011).

Salama ve ark. (2020) alınan toprak ve drenaj suyu numuneleri ile yapılan çalışmada QuEChERS (hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam, güvenli metot) olarak ifade edilen ekstraksiyon metodu ve deneysel tasarım için Design Expert programı kullanılarak içinde endosülfanın da bulunduğu pestisitlerin geri kazanımı için optimizasyon ve analizler gerçekleştirilmiştir. Santrifüj tüpüne 10 mL drenaj numunesi alınıp, 12 mL asetonitril ilavesinden sonra 1,5 g susuz sodyum asetat, 6 g susuz magnezyum sülfat ve 1,5 g sodyum klorür eklenmiştir. Kuvvetlice çalkalanan numuneler 5 dakika boyunca 4000 rpm'de santrifüj edilmiştir. Ekstrakt kurutulup hekzan ile analize hazırlanmıştır. Çalışma sonucunda optimizasyon başarılı bir şekilde drenaj suyu için 12 mL asetonitril, 7 dakika çalkalama ve 1,5 g sodyum klorür ile sağlanmıştır (Salama ve ark., 2020).

Yang ve Toor (2015)'un yaptığı çalışmada fidanlıkta kullanılan suyun geri dönüştürüldükten sonraki su kalitesini belirlemek için pestisitler, tuzluluk, metaller ve

bakteriler gibi parametreler kontrol edilmiştir. Pestisitler arasında ise organoklorlu olan endosülfan, DDE, endrin gibi kirleticiler de bulunmaktadır. Numuneler organoklorlu pestisitler için amber cam şişelerde toplanmıştır. Organoklorlu pestisitlerin analizi EPA 3510C yöntemi kullanılarak, gaz kromatografisi ve elektron yakalama dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler ayırma hunisinde 60 mL metilen klorür ile üç kez ekstrakte edilmiş, ardından organik faz 3000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Ekstrakt evaporatör ile 1 mL hacme kadar ekstrakte edilmiş sonrasında florisil kartuşu ve 50 mL hekzan ile numuneler ayrıştırılmıştır. Ayrıştırılan ekstrakt 5 mL toplandıktan sonra GC-ECD ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak endrin aldehit 1.619 µg/L seviyelerine kadar belirlenirken endosülfan sülfat 0.157 µg/L seviyelerine kadar görülmüştür. Bununla birlikte kullanımı yasaklanan bu pestisitlerin hala sulara tespit edilmesi eskiden kullanılan pestisitlerin toprak parçalarından yüzeysel sulara ulaşması ve kalıcı olarak yüzeysel suları tehdit ettiği açıkça görülmektedir (Yang ve Toor, 2015).

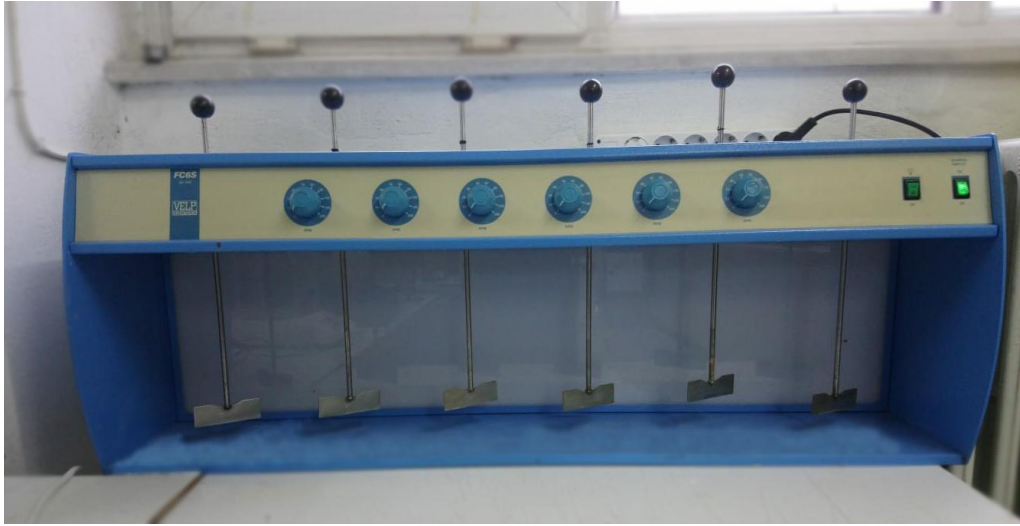
Pandey ve ark. (2011) Delhi'de bulunan Yamuna nehrinde yapılan araştırmada sediment örnekleri üzerinde organoklorlu pestisitleri incelemiştir. Pestisitler arasında endosülfan, DDT, endrin gibi kalıcı organik kirleticiler bulunmaktadır. Çalışmada EPA 3540 metodu ve GC-ECD kullanılmıştır. Sonuçlarda ise endosülfan sülfat, DDT, endrin aldehit gibi pestisitlerin önemli ölçüde tespit edildiği belirtilmiştir (Pandey ve ark., 2011).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Endosülfan izomer ve metabolitlerine ait analitik standartlar, pH ayarlama işlemleri için kullanılan sülfürik asit Sigma-Aldrich; koagülasyon-flokülasyon deneylerinde kullanılan alüminyum sülfat, klorlama işlemlerinde kullanılan sodyum hipoklorit Carloerba; n-hekzan Merck firmalarından temin edilmiştir. Kalıntı klor analizleri için kullanılan DPD serbest klor kimyasalı HACH Permachem Reagents firmasından temin edilmiştir.

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi (HPLC) analizleri için Shimadzu Prominence-i LC-2030 3D cihazı ve kolon olarak GL Science C18 250 mm Ters Faz Kolon (Reversed Phase Columns) kullanılmıştır. Santrifüj işlemlerinde ElektroMag M 4812 PII, vorteks uygulamalarında İsolab, jar test deneylerinde Velp FC6S marka/model cihazlar, saf su üretiminde mpMiniPure Dest, pH ölçümlerinde HACH Lange HQ40d, kurutma işlemlerinde Binder marka etüv kullanılmıştır (Şekil 3.1 ve 3.2). Klor analizlerinde HACH DR-2800 spektrofotometre kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Jar test düzeneği.



Şekil 3.2. a) pH metre, b) etüv, c) vorteks cihazı, d) saf su cihazı.

### 3.2. Kullanılan Deneysel Tasarım Yöntemi

Deneysel tasarım için Taguchi metodu seçilmiş ve Minitab® 19 programı kullanılarak çalışma gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon deneyleri için 3 parametre 4 seviye, klor ile dezenfeksiyon deneyleri için 4 parametre 4 seviye seçilmiş, deney tasarım yöntemi için Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’te verilen değerler kullanılmıştır. Koagülasyon-flokülasyon ve dezenfeksiyon prosesleri için alüminyum sülfat, klor dozları ve pH seviyeleri konvansiyonel içme suyu arıtma tesislerinde yaygınlıkla uygulanan seviyelerde seçilmiştir. Minitab programında Taguchi yöntemi için deney sayılarını, deneye ait parametrelerin seviyelerini gösteren tablolar oluşturulmuştur. Bu değerler Çizelge 3.3 ve 3.4’te verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Koagülasyon-flokülasyon deneyleri için kullanılan parametre ve seviyeleri

<b>Parametre</b>	<b>Seviye 1</b>	<b>Seviye 2</b>	<b>Seviye 3</b>	<b>Seviye 4</b>
Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L	3	4	5	6
Alüminyum Sülfat Dozu, mg/L	20	30	40	50
pH	5	6	7	8

**Çizelge 3.2.** Dezenfeksiyon deneyleri için kullanılan parametre ve seviyeleri

<b>Parametre</b>	<b>Seviye 1</b>	<b>Seviye 2</b>	<b>Seviye 3</b>	<b>Seviye 4</b>
Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L	3	4	5	6
Klor Dozu, mg/L	2	3	4	5
pH	5	6	7	8
Süre, dk	15	30	45	60

**Çizelge 3.3.** Koagülasyon-flokülasyon deneyleri için kullanılan ortogonal dizi

<b>Deney Sayısı</b>	<b>Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L</b>	<b>Alüminyum Sülfat Dozu, mg/L</b>	<b>pH</b>
1	3	20	5
2	3	30	6
3	3	40	7
4	3	50	8
5	4	20	6
6	4	30	5
7	4	40	8
8	4	50	7
9	5	20	7
10	5	30	8
11	5	40	5
12	5	50	6
13	6	20	8
14	6	30	7
15	6	40	6
16	6	50	5

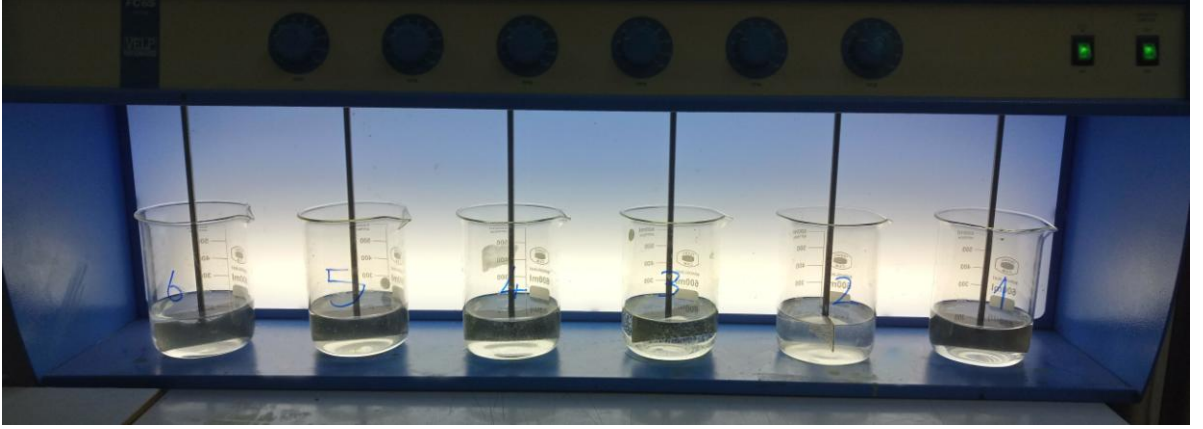
Çizelge 3.4. Dezenfeksiyon için kullanılan ortogonal dizi

Deney Sayısı	Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L	Klor Dozu, mg/L	pH	Süre, dk
1	3	2	5	15
2	3	3	6	30
3	3	4	7	45
4	3	5	8	60
5	4	2	6	45
6	4	3	5	60
7	4	4	8	15
8	4	5	7	30
9	5	2	7	60
10	5	3	8	45
11	5	4	5	30
12	5	5	6	15
13	6	2	8	30
14	6	3	7	15
15	6	4	6	60
16	6	5	5	45

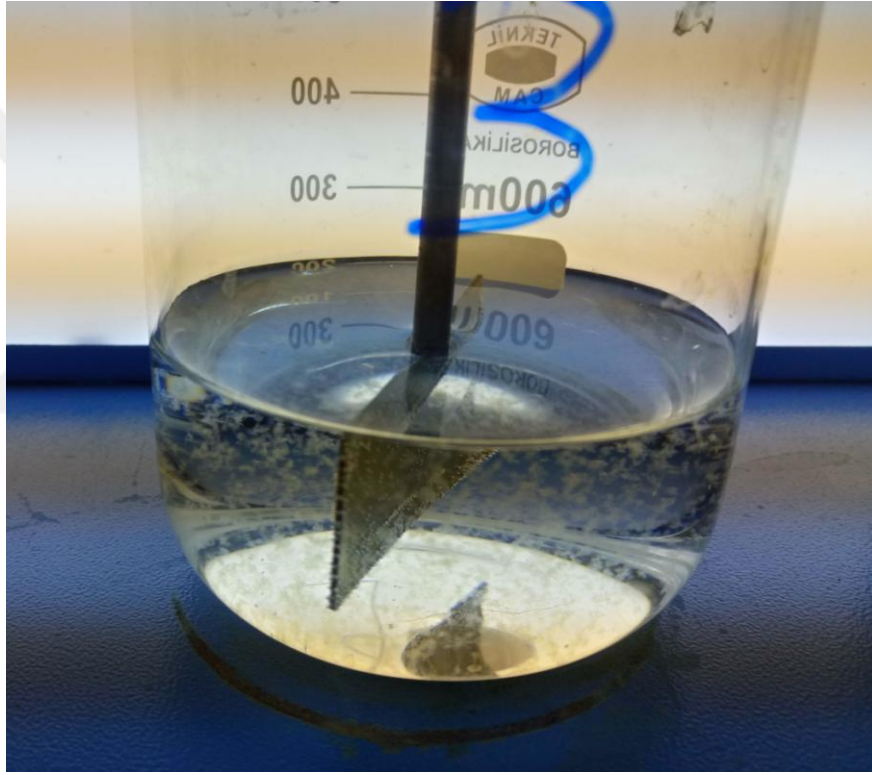
### 3.2. Koagülasyon-Flokülasyon ve Dezenfeksiyon Deneyleri

Deneyler için gerekli olan su numunesi Konya içme suyu arıtma tesisi ham su girişinden alınmıştır. Alınan su numuneleri deneyler gerçekleştirilinceye kadar +4<sup>0</sup> C’de muhafaza edilmiştir. Deneye başlamadan önce bütün malzemeler saf su ile temizlendikten sonra etüvde kurutulmuştur.

Koagülasyon-flokülasyon deneyleri için jar testi düzeneği (Şekil 3.3) kullanılmıştır. Her bir behere Çizelge 4’te belirtilen başlangıç değerleri doğrultusunda, pH değeri 5-8 aralığında ayarlanmış 200’er mL ham su numunesi konularak endosülfan dozları 3-6 mg/L aralığında stok çözültiden dozlanmıştır. 20-50 mg/L aralığında alüminyum sülfat dozlamaları yapılarak 3 dakika 150 rpm hızında hızlı karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Süreç sonunda 25 dakika 15 rpm devir hızında yavaş karıştırmaya bırakılarak flokların oluşması (Şekil 3.4) sağlanmıştır. Son olarak numuneler 60 dakika boyunca çökeltmeye bırakılmıştır. Çökeltme işlemi sonrası süpernatant bölümünden 10 mL su örneği alınarak endosülfan analizleri için ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.3. Jar test düzenneği



Şekil 3.4. Yavaş karıştırma işleminde flokların oluşumu.

Klor ile dezenfeksiyon deneylerinde 125 mL hacminde teflon kapaklı amber cam şişeler kullanılmıştır. Her bir klorlama şişesine Çizelge 3.4'de belirtilen şartlarda, pH değeri 5-8 aralığında ayarlanmış ham su örnekleri eklenmiş ve 3-6 mg/L aralığında endosülfan dozlanmıştır. %6-9 aktif klor içeren sodyum hipoklorit çözeltisinden seyreltilerek hazırlanan stok çözeltiden numune şişelerinde 2-5 mg/L seviyelerinde başlangıç klor seviyesi olacak şekilde hesaplanan klor dozlamaları yapılmış ve sonrasında şişe hava geçirmeyen teflon kapaklar ile hızlıca kapatılarak belirtilen süreler



boyunca karanlıkta bekletilmiştir. Çizelge 3.4'te belirtilen temas sürelerinin tamamlanmasının ardından her bir numune şişesinin kapağı açılarak, Standart Metotlar'da (2005) belirtilen 4500-C1 G. DPD kolorimetrik metoduna uygun olarak kalıntı klor analizi yapılmıştır. Klor analizi için 25 mL hacminde numuneye HACH Permachem Reagents firması tarafından üretilmiş olan DPD serbest klor kimyasalı (14070-28) eklenmiş ve 20 s çalkalama işleminden sonra HACH DR 2800 spektrofotometrede okuma işlemi yapılmıştır. Tespit edilen klor dozuna göre hesaplanan miktarda sodyum sülfid çözeltisi numune şişesine eklenerek endosülfan analizi öncesinde klorun aktivitesinin durması sağlanmıştır. Sonrasında şişelerden 10'ar mL numune alınarak endosülfan analizi için ekstraksiyon aşamasına geçilmiştir.

### **3.2. Endosülfan Analizi**

Endosülfan analizinde ekstraksiyon yöntemi olarak vorteks destekli sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon işleminde 10 mL hacminde alınan su numuneleri dibi konik santrifüj tüpüne konularak üzerine 200 mikrolitre n-hekzan eklendikten sonra 1 dakika boyunca el ile çalkalanmıştır. Çalkamala işlemi biter bitmez 3 dakika boyunca 3000 rpm hızında vorteks ile karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu işlemler sonrası santrifüj cihazına (Şekil 3.5) konularak 2 dakika boyunca 3000 rpm hızında santrifüj edilmiştir. Santrifüj işlemi sonrası faz ayrımı gerçekleşmiş ve tüpün üst kısmında ayrılmış olan solvent tek kullanımlık cam pastör pipeti ile alınarak 1,5 mL hacimli amber viallere aktarılmıştır.



Şekil 3.5. Santrifüj cihazı.

Endosülfan analizleri Shimadzu Prominence-i LC-2030 3D cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz 6000 p.s.i. basınç ve 10 mL/dk akış kapasitesine sahip ikili HPLC pompalarından oluşan bir sıvı kromatografi sistemidir. Bileşikler, inceltilmiş bir akış hücresi ile 190 ila 700 nm arasında çalışan ve bir uBondapak C18 (30 cm x 3.9 mm i.d.) kolon üzerinde ayrılan iki kanallı bir UV/VIS ikili absorban dedektörü kullanılarak izlenmiştir. Kolon sıcaklığı ortam sıcaklığı olarak belirlenmiş ve 20 µL enjeksiyon otomatik numune örnekleyicisi ile gerçekleştirilmiştir. Mobil faz, 1 mL/dk akış hızında, hacimce 70:30 olarak ayarlanmış asetonitril:su karışımından oluşturulmuştur. Endosülfan ve metabolitleri 214 nm'de tespit edilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Endosülfan ve Metabolitlerinin Analiz Yöntemi

$\alpha$ -endosülfan,  $\beta$ -endosülfan, endosülfan lakton, sülfat ve eter analitik standartları aseton içerisinde çözülerek stok çözeltileri hazırlanmış ve kalibrasyon deklemlerinin oluşturulabilmesi için belirli oranlarda seyreltilerek HPLC cihazına enjekte edilmiştir. Endosülfan ve metabolitlerine ait alıkonma süreleri, kalibrasyon denklemleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Endosülfan izomer ve metabolitlerinin cihaz analiz bilgileri

Endosülfan izomer ve metabolitler	Alıkonma süresi, dk	Kalibrasyon denklemleri	Korelasyon katsayısı ( $R^2$ )
Endosülfan lakton	9.087	$y=21973x$	0.9804
Endosülfan sülfat	11.801	$y=26301x$	0.9996
Endosülfan eter	14.994	$y=15349x$	0.9943
$\beta$ -endosülfan	17.305	$y=8520.4x$	0.9982
$\alpha$ -endosülfan	21.542	$y=13069x$	0.9929

### 4.2. Endosülfanın İçme Suyu Arıtım Proseslerinde Giderimi ve Bozunumu

#### 4.2.1. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesinde Endosülfan Giderimi ve Metabolit Oluşumu

Deney tasarım yöntemine göre belirlenen koagülasyon-flokülasyon deney şartları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Belirtilen başlangıç şartlarını sağlayacak şekilde endosülfan ve alüminyum sülfat dozlamaları ve pH ayarlaması yapılan su örneklerinde koagülasyon-flokülasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen endosülfan giderim yüzdeleri ve oluşan metabolitlere (endosülfan sülfat, endosülfan lakton, endosülfan eter) ait oluşum miktarları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Koagülasyon-flokülasyon deneylerinde endosülfan giderimi ve metabolit oluşumu

Deney Sayısı	Başlangıç Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L	Alüminyum Sülfat Dozu, mg/L	pH	Endosülfan Giderimi, %	Metabolit Oluşumu, mg/L		
					End.-Lakton	End.-Sülfat	End.-Eter
1	3	20	5	1	0,050	0,045	0,036
2	3	30	6	1	0,052	0,264	0,434
3	3	40	7	25	0,036	0,018	0,023
4	3	50	8	29	0,000	0,025	0,086
5	4	20	6	14	0,023	0,048	0,061
6	4	30	5	9	0,024	0,047	0,061
7	4	40	8	42	0,061	0,555	0,059
8	4	50	7	43	0,084	0,028	0,073
9	5	20	7	46	0,601	0,567	0,091
10	5	30	8	54	0,149	0,017	0,019
11	5	40	5	15	0,263	0,191	0,138
12	5	50	6	28	0,028	0,026	0,016
13	6	20	8	57	0,026	0,000	0,026
14	6	30	7	65	0,057	0,020	0,067
15	6	40	6	51	0,069	0,023	0,046
16	6	50	5	9	0,037	0,049	0,063

Bu deneysel çalışmada deney tasarım yöntemi olarak Taguchi metodu seçilmiştir ve koagülasyon için 3 parametre 4 seviyeli bir çalışma olup normal yöntemle 64 deney yapmak gerekirken Taguchi yöntemi ile 16 deney ile istenilen sonuçlara ulaşılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde %65 değeri ile en yüksek giderim pH 7, 30 mg/L alüminyum sülfat dozlaması ve 6 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonuna sahip olan su örneğinde elde edilmiştir. Koagülasyon-flokülasyon prosesi sonrasında giriş konsantrasyonu ile kıyasladığımızda oldukça düşük miktarlarda endosülfan metabolitlerinin oluştuğu görülmüştür. En yüksek metabolit oluşumu, pH 7, 20 mg/L alüminyum sülfat dozu, 5 mg/L başlangıç endosülfan konsantrasyonu bulunan su örneğinde tespit edilmiştir. Tüm sonuçları incelediğimizde bu numunede endosülfan lakton 0,601 mg/L, endosülfan sülfat 0,567 mg/L ve endosülfan eter 0,091 mg/L olarak belirlenmiştir.

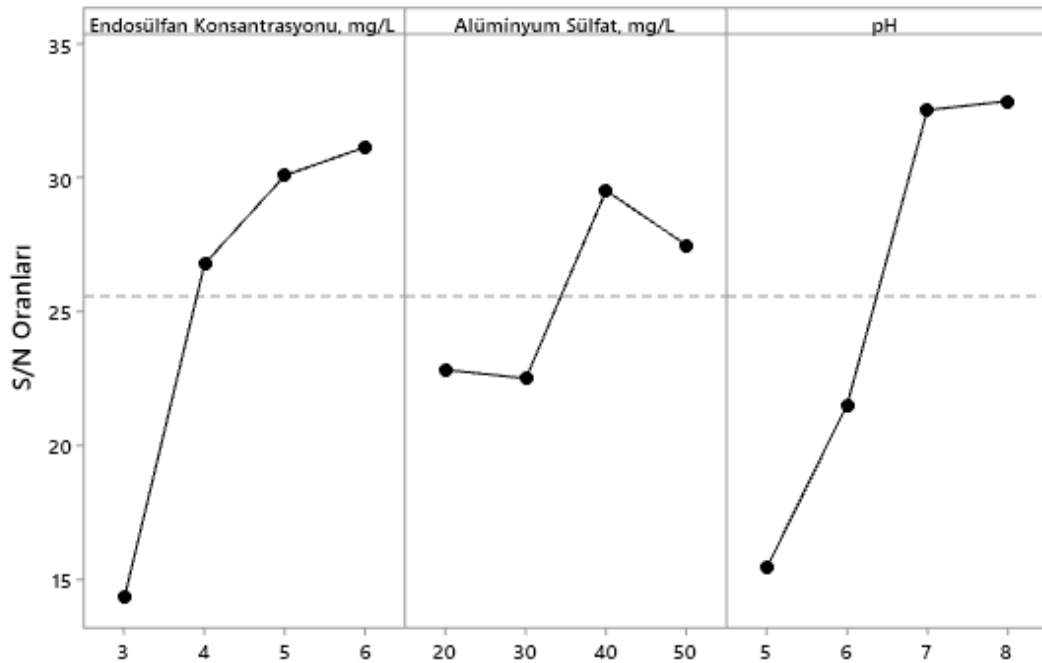
#### 4.2.1.1. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesinde Endosülfan Giderimi

S/N oranı yani sinyal gürültü faktörü olarak Taguchi yöntemi ile elde edilen değerler Çizelge 4.3'de görülmektedir. Çizelge 4.3 incelendiğinde pH faktörünün

deneye etkisi en fazla iken, endosülfan konsantrasyonunun deneye etkisinin ikinci sırada olduğu ve en son olarak da alüminyum sülfat dozunun etkisi olduğu görülmüştür. Diğer yandan Şekil 4.1’de görülen grafikte ve Çizelge 4.3’de S/N oranları en yüksek olan seviyelerin parametrelere ait en ideal seviyeler olduğu görülmektedir. Grafik incelendiğinde en yüksek S/N oranları başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat dozu 40 mg/L ve pH 8 için belirlenmiştir.

**Çizelge 4.3.** Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan giderimine ait parametrelerin S/N oranları

Seviye	Endosülfan Konsantrasyonu	Alüminyum Sülfat	pH
1	14,30	22,82	15,42
2	26,79	22,50	21,50
3	30,09	29,52	32,54
4	31,15	27,49	32,87
Delta	16,85	7,03	17,45
Etki	2	3	1



*S/N: Larger is better*

**Şekil 4.1.** Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan gideriminde parametreler ve S/N oranları

Minitab programı üzerinden ANOVA analizi yapıldığında ise modele ait en etkili parametrenin %58,16 ile pH olduğu, ardından endosülfanın %32,50 ile ikinci

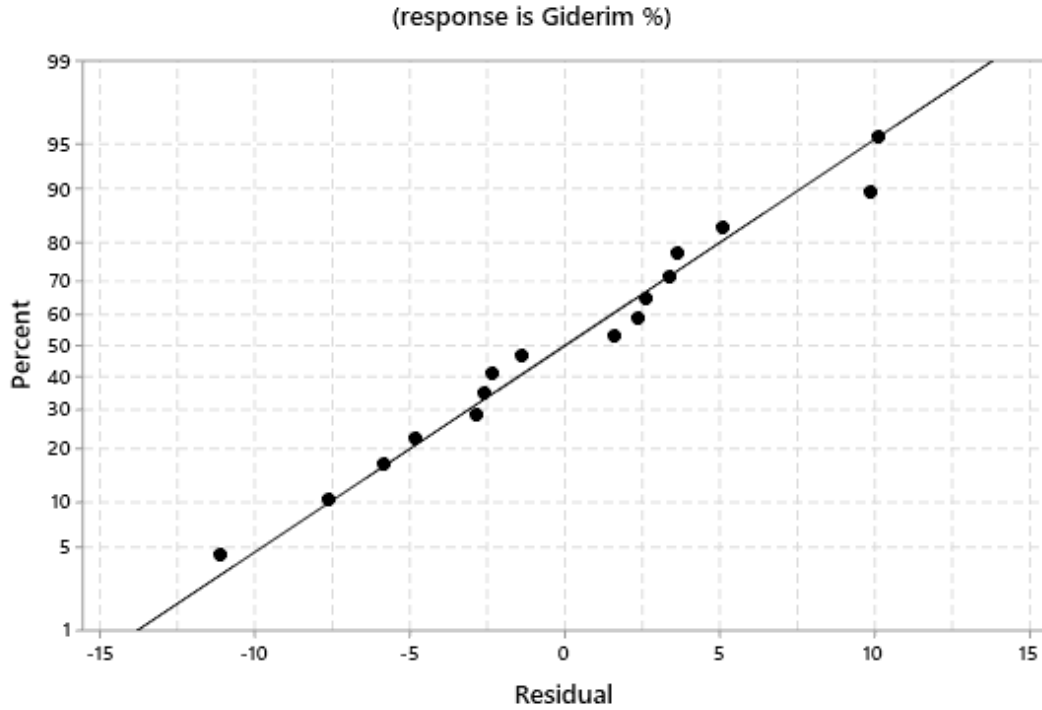
sırada yer aldığı görülmüştür. P değerine baktığımızda 0,05 değerinin altında olması durumunda parametrenin seviyeleri arasında anlamlı farkların olduğunu söyleyebiliriz. Çizelge 4.4’de ise pH ve endosülfan konsantrasyonu parametrelerine ait P değerlerinin 0,05 değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Buradan pH ve endosülfan konsantrasyonu parametrelerinin seviyeleri arasında anlamlı farklar olduğunu söyleyebiliriz. Çizelge 4.5’de görüldüğü üzere  $R^2$  değeri %92 çıkmıştır.  $R^2$  ne kadar büyük bir yüzdeye sahip olursa oluşturulan verilerin o kadar modele uygun olduğu bilinmektedir. Yine aşağıdaki grafikte (Şekil 4.2) lineer çizgiye ne kadar yakın olursa değerler o derece modelin güvenilir olduğu söylenebilir. Bizim sonuçlarımızda ise yine oldukça yakın olup güvenilir olduğunu söyleyebiliriz, bunu yine  $R^2$  değeri ile de görmüştük.

**Çizelge 4.4.** Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan giderimine ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F-Değeri	P-Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	2148,19	32,50%	2148,19	716,06	8,12	0,016
Alüminyum Sülfat	3	88,69	1,34%	88,69	29,56	0,34	0,801
pH	3	3844,19	58,16%	3844,19	1281,40	14,54	0,004
Hata	6	528,88	8,00%	528,88	88,15		
Toplam	15	6609,94	100,00%				

**Çizelge 4.5.** Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan giderimine ait ANOVA model özeti

S	$R^2$	$R^2$ (adj)	$R^2$ (pred)
9,38860	92,00%	80,00%	43,10%



Şekil 4.2. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan giderimine ait normal olasılık grafiği

Taguchi ve ANOVA yöntemlerine ait tahminlerde ise aşağıdaki çizelgelerde (Çizelge 4.6 ve 4.7) verildiği üzere, bulunan parametre ve seviyelere ait giderimin %61,37 olacağı beklenmektedir. Endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat dozu 30 mg/L, pH 7 parametrelerin seviyeleri optimum parametre seviyeleri olarak tahmin edilmiştir. Taguchi metoduna ait tahmini giderim verileri de Çizelge 4.8'de verilmiştir. Diğer yandan en ideal seviyeler olan başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat dozu 40 mg/L ve pH 8 için yapılan Taguchi metodu tahmini giderimi %63,12 olup, S/N oranı 42,38'dir.

Çizelge 4.6. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan giderimine ait tahmin edilen optimum parametre seviyeleri

Parametre	Seviye
Endosülfan Konsantrasyonu	6
Alüminyum Sülfat	30
pH	7

**Çizelge 4.7.** Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan giderimine ait tahmin edilen optimum parametre seviyeleri için sonuçlar

Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
61,375	7,42234	(43,2132; 79,5368)	(32,0900; 90,6600)

**Çizelge 4.8.** Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan giderimine ait Taguchi metodu tahmini

Deney Sayısı	Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L	Alüminyum Sülfat Dozu, mg/L	pH	Giderim %	Tahmini Giderim %
1	3	20	5	1	-9,125
2	3	30	6	1	8,625
3	3	40	7	25	30,875
4	3	50	8	29	25,625
5	4	20	6	14	18,875
6	4	30	5	9	6,625
7	4	40	8	42	44,625
8	4	50	7	43	37,875
9	5	20	7	46	48,875
10	5	30	8	54	52,375
11	5	40	5	15	16,375
12	5	50	6	28	25,375
13	6	20	8	57	59,375
14	6	30	7	65	61,375
15	6	40	6	51	41,125
16	6	50	5	9	20,125

#### 4.2.1.2. Koagülasyon-Flokülasyon Prosesinde Arıtım Sonucu Endosülfan Metabolitlerinin Oluşumu

Endosülfan giderimi esnasında Şekil 2.2’de de belirtilen bozunum metabolitleri oluşmaktadır. Koagülasyon işlemi uygunlandıktan sonra yaptığımız deneylerde en yüksek metabolit oluşum 9 nolu deneyde (Çizelge 4.2) olmuştur. En fazla oluşan metabolitlere ayrı ayrı baktığımızda ise endosülfan lakton 0,601 mg/L, endosülfan sülfat 0,567 mg/L, endosülfan eter 0,434 mg/L arıtım işlemi sonrası oluşmuştur.

Oluşumlara ilişkin yapılan ANOVA analizlerinden endosülfan laktone baktığımızda (Çizelge 4.9) parametrelere ait P değerleri 0,05’den büyük olup parametreler arasında farkın istatistiki olarak anlamlı seviyelerde olmadığı görülmektedir. Oluşuma ilişkin modele katkı yüzdelere ise endosülfan konsantrasyon miktarının %42,97 ile oldukça etkili olduğu görülmektedir. Çizelge 4.10’da endosülfan sülfat için P değerleri incelendiğinde parametreler arasında anlamlı



farklar yoktur. Endosülfan konsantrasyon etkisi burada da yüksek olup %14,91'dir. Endosülfan eter için ANOVA sonuçlarında (Çizelge 4.11) P değerlerinden yine anlamlı farklar olmadığı görülmüştür. Ayrıca parametrelerin modele katkılarına bakıldığında birbirlerine oldukça yakın olduğunu söyleyebiliriz. Endosülfan konsantrasyonu %15, alüminyum sülfat dozu %15,09 ile en etkili parametreler iken pH %13,07 değeri ile bir miktar daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan lakton oluşumuna ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F- Değeri	P- Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	141382	42,97%	141382	47127	3,12	0,109
Alüminyum Sülfat Dozu	3	41792	12,70%	41792	13931	0,92	0,485
pH	3	55351	16,82%	55351	18450	1,22	0,380
Hata	6	90534	27,51%	90534	15089		
Toplam	15	329060	100,00%				

Çizelge 4.10. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan sülfat oluşumuna ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F- Değeri	P- Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	77101	14,91%	77101	25700	0,43	0,736
Alüminyum Sülfat Dozu	3	66989	12,95%	66989	22330	0,38	0,773
pH	3	18267	3,53%	18267	6089	0,10	0,955
Hata	6	354906	68,61%	354906	59151		
Toplam	15	517262	100,00%				

Çizelge 4.11. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde endosülfan eter oluşumuna ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F- Değeri	P- Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	22145	15,00%	22145	7382	0,53	0,679
Alüminyum Sülfat Dozu	3	22278	15,09%	22278	7426	0,53	0,678
pH	3	19300	13,07%	19300	6433	0,46	0,720
Hata	6	83935	56,84%	83935	13989		
Toplam	15	147658	100,00%				

#### 4.2.2. Klor ile Dezenfeksiyon Prosesinde Endosülfan Giderimi ve Metabolit Oluşumu

Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan gideriminin incelendiği deneysel çalışmalarda deney tasarım yöntemi olarak Taguchi metodu seçilmiştir. 4 parametre 4 seviyeli bir çalışma tercih edilmiş olup normal yöntemle 256 deney yapılması gerekirken Taguchi metodu ile yapılan tasarımda 16 deney ile istenilen sonuçlara ulaşılmıştır. Çizelge 4.12’te görüldüğü gibi başlangıç değerleri olarak endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, klor dozu 5 mg/L, pH 5, süre ise 45 dakika seçildiğinde %33 endosülfan giderimi gerçekleşirken, endosülfan giderim sonucu oluşan metabolitler endosülfan lakton, sülfat ve eter için sırasıyla 0,029; 0,012; 0,013 mg/L değerleri tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. Klor ile dezenfeksiyon deneylerinde endosülfan giderimi ve metabolit oluşumu

Deney Sayısı	Başlangıç Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L	Klor Dozu, mg/L	pH	Süre, dk	Endosülfan Giderimi, %	Metabolit Oluşumu, mg/L		
						End.-lakton	End.-sülfat	End.-eter
1	3	2	5	15	16	0,004	0,010	0,013
2	3	3	6	30	5	0,010	0,011	0,012
3	3	4	7	45	3	0,009	0,011	0,019
4	3	5	8	60	8	0,006	0,012	0,015
5	4	2	6	45	6	0,015	0,013	0,016
6	4	3	5	60	4	0,013	0,011	0,018
7	4	4	8	15	1	0,014	0,015	0,030
8	4	5	7	30	13	0,019	0,014	0,016
9	5	2	7	60	20	0,015	0,012	0,015
10	5	3	8	45	19	0,000	0,012	0,021
11	5	4	5	30	11	0,000	0,014	0,024
12	5	5	6	15	16	0,029	0,015	0,021
13	6	2	8	30	18	0,000	0,014	0,023
14	6	3	7	15	13	0,000	0,012	0,021
15	6	4	6	60	18	0,033	0,012	0,018
16	6	5	5	45	33	0,029	0,012	0,013

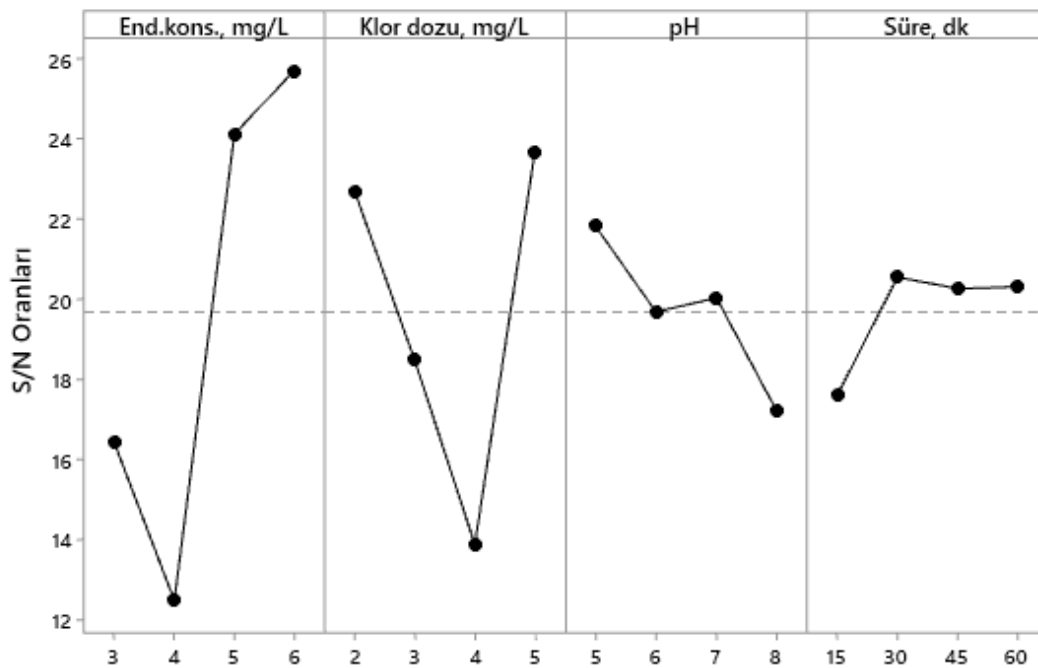
##### 4.2.2.1. Klor ile Dezenfeksiyon Prosesinde Endosülfan Giderimi

Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan giderimi deneyleri sonucu elde edilen parametrelere ait S/N oranları Çizelge 4.13’te verilmiştir. S/N oranları için en

büyük en iyidir tercihi seçilmiş olup, en etkili parametre endosülfan konsantrasyonu iken klor ikinci sırada, pH üçüncü, süre ise son sırada yer almıştır. Seviyelere bakıldığında başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, eklenen klor dozu 5 mg/L, pH 5, süre ise 30 dakika olduğu S/N oranlarından görülmüştür. Şekil 4.3'de S/N oranları ve parametrelerin etkinliği görülmektedir.

**Çizelge 4.13.** Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan giderimine ait parametre S/N oranları

Seviye	Endosülfan	Klor	pH	Süre
1	16,42	22,69	21,83	17,61
2	12,47	18,47	19,68	20,55
3	24,13	13,87	20,03	20,26
4	25,72	23,70	17,19	20,31
Delta	13,24	9,83	4,64	2,94
Etki	1	2	3	4



S/N: Larger is better

**Şekil 4.3.** Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan giderimi parametreleri ve S/N oranları

ANOVA sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 4.14) modele katkısı olan parametre en çok %55,84 ile endosülfan konsantrasyonu olup, klor dozunun etkisi ikinci sırada %21,25 olmuştur. P değeri incelendiğinde ise parametreler arasında farkın istatistik olarak anlamlı seviyede olmadığı görülmektedir. R<sup>2</sup> değeri %86,31 (Çizelge 4.15) olup

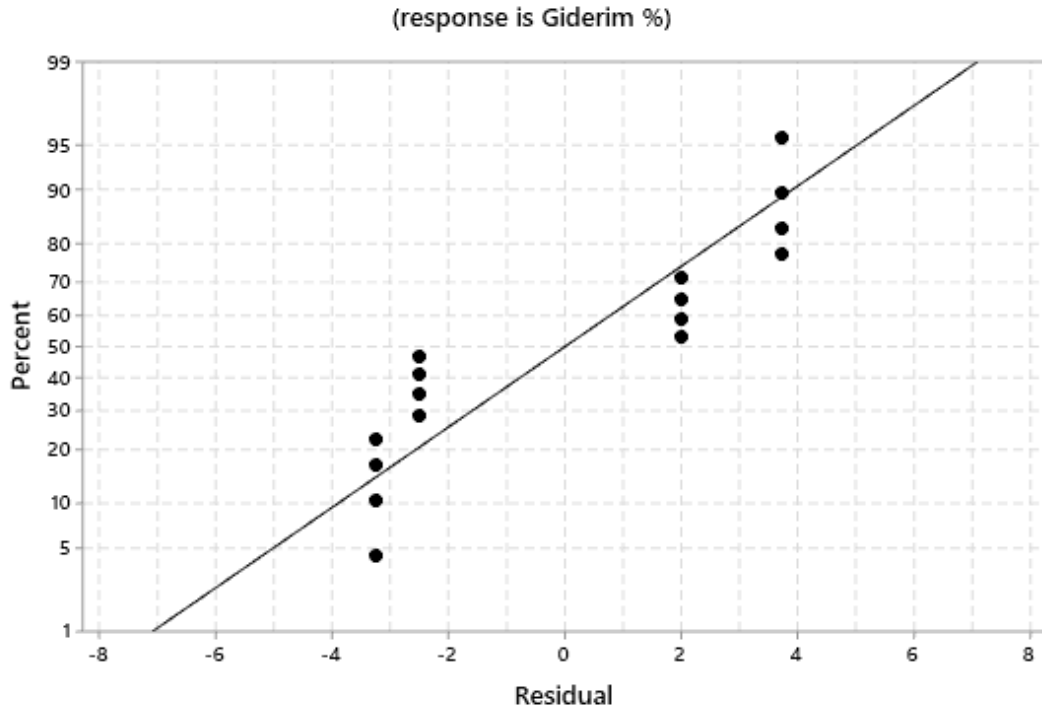
verilerin modele uyumluluğu yani güvenirliliği oldukça yüksektir. Normal olasılık grafiğinde (Şekil 4.4) lineer çizgiye yakın değerler olsa da normalden çıktığı ve kümelenmeler olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.14. Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan giderimine ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F-Değeri	P-Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	569,00	55,84%	569,00	189,67	4,08	0,139
Klor Dozu	3	216,50	21,25%	216,50	72,17	1,55	0,363
pH	3	58,50	5,74%	58,50	19,50	0,42	0,753
Süre	3	35,50	3,48%	35,50	11,83	0,25	0,855
Hata	3	139,50	13,69%	139,50	46,50		
Toplam	15	1019,00	100,00%				

Çizelge 4.15. Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan giderimine ait ANOVA model özeti

S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> (adj)	R <sup>2</sup> (pred)
6,81909	86,31%	31,55%	0,00%



Şekil 4.4. Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan giderimine ait normal olasılık grafiği

Aşağıdaki verilen Çizelge 4.16 ise Taguchi tahmin sonuçlarını göstermektedir. Taguchi metodu tahmininde klor ile dezenfeksiyonla endosülfan arıtımının başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, klor dozu 5 mg/L, pH 5 ve süre 45 dakika ile %31 olduğu görülmüştür. S/N oranları ile belirlenen en ideal seviyeler olan 6 mg/L endosülfan konsantrasyonu, klor dozu 5 mg/L, pH 5, süre ise 30 dakika için Taguchi tahmini ise %27,5 giderim ve S/N oranı 32,74 olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.16.** Klor ile dezenfeksiyon prosesinde endosülfan gideriminde Taguchi metodu tahmini

Deney Sayısı	Endosülfan Konsantrasyonu, mg/L	Klor Dozu, mg/L	pH	Süre, dk	Giderim %	Tahmini Giderim %
1	3	2	5	15	16	12,25
2	3	3	6	30	5	3,00
3	3	4	7	45	3	5,50
4	3	5	8	60	8	11,25
5	4	2	6	45	6	9,25
6	4	3	5	60	4	6,50
7	4	4	8	15	1	-1,00
8	4	5	7	30	13	9,25
9	5	2	7	60	20	18,00
10	5	3	8	45	19	15,25
11	5	4	5	30	11	14,25
12	5	5	6	15	16	18,50
13	6	2	8	30	18	20,50
14	6	3	7	15	13	16,25
15	6	4	6	60	18	14,25
16	6	5	5	45	33	31,00

#### 4.2.2.2. Klor ile Dezenfeksiyon Prosesinde Arıtım Sonucu Endosülfan Metabolitlerinin Oluşumu

Dezenfeksiyon ile endosülfan arıtımından sonra metabolitlerin oluştuğu belirlenmiş olup en çok oluşum 7 nolu (Çizelge 4.12) deneyde gerçekleşmiş ve endosülfan lakton, endosülfan sülfat, endosülfan eter sırasıyla 0,014; 0,015; 0,030 mg/L deney sonucunda belirlenmiştir. Herbirine ayrı ayrı baktığımızda ise en yüksek endosülfan lakton 0,033 mg/L, endosülfan sülfat 0,015 mg/L, endosülfan eter 0,030 mg/L miktarlarında olmuştur.

Metabolitlere ilişkin yapılan ANOVA analizinde endosülfan laktone ait sonuçlarda P değerlerinden parametreler arasında farkın istatistiki olarak anlamlı

seviyelerde olmadığı görülmektedir. Modele parametrelerin katkı yüzdesinde ise pH %33,20 ile en yüksek etkiye sahiptir. Endosülfan sülfat analiz sonuçlarında endosülfan konsantrasyonu, klor dozu, süre parametrelerinde P değeri 0,05'den düşük olduğu için aralarında anlamlı farkların olduğu görülmüştür. Diğer yandan endosülfan konsantrasyonu %40,54 ile en yüksek modele katkı sağlayan parametredir. Endosülfan eter ANOVA analizlerinde P değerlerinden parametrelerde anlamlılık yoktur ve modelen en yüksek katkı %30,70 ile klor dozuna aittir.

**Çizelge 4.17.** Dezenfeksiyon ile endosülfan arıtımında endosülfan lakton oluşumuna ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F-Değeri	P-Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	181,6	10,36%	181,6	60,53	0,61	0,653
Klor Dozu	3	503,6	28,73%	503,6	167,88	1,69	0,338
pH	3	582,0	33,20%	582,0	193,99	1,95	0,298
Süre	3	187,8	10,71%	187,8	62,60	0,63	0,643
Hata	3	298,0	17,00%	298,0	99,33		
Toplam	15	1753,0	100,00%				

**Çizelge 4.18.** Dezenfeksiyon ile endosülfan arıtımında endosülfan sülfat oluşumuna ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F-Değeri	P-Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	14,3120	40,54%	14,3120	4,7707	26,45	0,012
Klor Dozu	3	9,6062	27,21%	9,6062	3,2021	17,75	0,021
pH	3	4,2238	11,96%	4,2238	1,4079	7,81	0,063
Süre	3	6,6225	18,76%	6,6225	2,2075	12,24	0,034
Hata	3	0,5411	1,53%	0,5411	0,1804		
Toplam	15	35,3055	100,00%				

Çizelge 4.19. Dezenfeksiyon ile endosülfan arıtımında endosülfan eter oluşumuna ait ANOVA sonuçları

Kaynak	DF	Seq SS	Katkı Yüzdesi	Adj SS	Adj MS	F- Değeri	P- Değeri
Endosülfan Konsantrasyonu	3	78,10	22,77%	78,10	26,032	3,11	0,188
Klor Dozu	3	105,28	30,70%	105,28	35,095	4,20	0,135
pH	3	80,89	23,59%	80,89	26,963	3,22	0,181
Süre	3	53,54	15,61%	53,54	17,847	2,13	0,275
Hata	3	25,09	7,32%	25,09	8,365		
Toplam	15	342,90	100,00%				

### 4.3. Tartışma

İçme suyu arıtımında bulanıklık, renk ve kısmen organik madde gideriminde genellikle koagülasyon-flokülasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu arıtma işleminin kullanım amacı askıda katı madde gibi kirleticilerin olabildiğince az çamur üretimi ile giderilmesini sağlamaktır. Koagülasyon işlemi için genellikle alüminyum veya demir tuzları kullanılarak metal hidroksitler halinde çökmesi sağlanır (Thuy ve ark., 2008).

Bu tez çalışmasında ise alüminyum sülfat kullanılarak organoklorlu pestisit olan endosülfanın giderim ve bozunumu incelenmiştir. Yapılan koagülasyon deneylerine baktığımızda koagülasyon ile endosülfan giderimi en yüksek %65 olarak belirlenmiştir. Buna karşılık oluşan maksimum lakton, sülfat ve eter metabolitlerinin miktarı ise sırasıyla 0,601; 0,567 ve 0,434 mg/L olmuştur. Ayrıca suya eklenen endosülfan konsantrasyonu arttıkça giderimin yükseldiği görülmektedir. Bu nedenle içme suyu tesisine kalıcı organik kirletici olarak ve yasaklanmış bir kimyasal olduğunu bildiğimiz endosülfanın minimum seviyelerde ulaşması sonucu içme suyundan giderilemeyebilir. Diğer bir parametre olan pH özellikle alüminyum sülfat gibi metal bazlı koagülanların etkinliği için en önemli tek faktördür. Düşük pH değerlerinde alüminyum sülfat ile arıtım daha verimsizdir. Teorik olarak alüminyum sülfat için pH aralığı 5,5-7,7 arasındadır. Optimum aralığın dışındaki pH değerlerinde kararsızlaşmaktadır ve floklar birleşemez (Sillanpää ve ark., 2018).

Geneleksi içme suyu tesislerinde kullanılan koagülasyon yöntemi özellikle endosülfan gibi polar mikrokirleticilerin gideriminde etkisizdir. Endosülfanın izomerlerinin hidrofobik olması koagülasyonla tamamen giderilebileceği anlamına gelmemektedir. Saraiva ve ark. (2013) çalışmasında da bahsedildiği gibi mikrokirleticilerin hidrofobik olması koagülasyonla giderimi için etkili tek faktör

değildir. Endosülfanın yüksek derecede hidrofobik olması giderimi arttırmaktadır, fakat log Kow ile eser miktarda organik kirletici giderimi arasında elle tutulur bir ilişki olmadığını belirtmektedir (Saraiva Soares ve ark., 2013). Westerhoff ve ark. (2005) ise hidrofobik bazı pestisitlerin %25-50 arasında giderilebildiğini açıkça belirtmiştir. Bu nedenle yeni teknolojilerin geliştirilmesi veya daha aktif çalışmaların yapılması gereklidir (Westerhoff ve ark., 2005; Saraiva Soares ve ark., 2013). Li ve ark. (2018) çalışmasında hidrofobik ( $\log Kow > 3.8$ ) pestisitlerin konvansiyonel arıtım olan koagülasyonla gideriminin %29,1-57,5 aralığında olduğunu, daha az hidrofobik olanların %21'e kadar giderimlerinin düştüğünden bahsetmektedir. Diğer yandan hidrofilik ( $\log Kow < 2.6$ ) olan pestisitlerin koagülasyonla giderimi ise %3 ile sınırlı kalmıştır (Li ve ark., 2018).

Pestisitler ayrıca arıtmadan önce veya arıtım sırasında su kaynaklarında bulunan doğal organik kirleticiler, kil partikülleri veya daha büyük partiküllere adsorbe olabilir. Ardından koagülasyon gibi arıtım işlemleri sırasında floklarla beraber çökerek giderimi sağlanabilir. Li ve ark. çalışmalarında yüksek hidrofobik özelliğe sahip pestisitler ve bunların arıtımı sonrasında oluşan çamurları incelediklerinde diğer partiküllere pestisitlerin adsorbe olduğu görülmüştür. Bu sayede daha yüksek giderim yüzdelerine sahip olmuştur. Ayrıca ne kadar yüksek hidrofobiliteye sahipse o kadar çok diğer partiküllere adsorbe olurlar (Li ve ark., 2018).

Miltner ve ark. (1989) çalışmasında koagülasyonla pestisitlerin giderilemediği belirtilirken özellikle hidrofilik pestisitlerin partiküllere kuvvetli bir şekilde adsorbe olamadığı belirtilmiştir (Miltner ve ark., 1989).

Endosülfan ve metabolitlerine ait polarite sırası: endosülfan lakton > endosülfan eter > endosülfan sülfat >  $\beta$ -endosülfan > a-endosülfan şeklindedir. Buradan anlaşılacağı üzere izomerlere göre metabolitlerin daha çok suda çözünür olduğu ve endosülfan bozundukça içme sularında daha da kirletici hale gelebileceği görülmektedir. Bu nedenle metabolitlerin daha fazla araştırılması gereklidir (Deger ve ark., 2003).

Koagülasyon ile pestisit giderimi diğer arıtım yöntemlerine göre en az verime sahip yöntemdir. Diğer bir faktör olan koagülan miktarı giderimde sonuçları etkilememektedir veya %5 gibi küçük miktarlarda değişimler göstermektedir (Ormad ve ark., 2008).

Diğer bir çalışmada ise koagülan miktarının pestisit gideriminde istatistiksel bir anlamlılık ifade etmediği belirtilmektedir. Thuy ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada saf su ve nehirden alınan su ile koagülasyon deneylerinde saf su sonuçlarının giderim



verimleri daha düşük çıkmıştır. Çünkü pestisitler doğal sularda bulunan partiküllere adsorbe olarak giderilirken saf suda herhangi bir partikül bulunmadığından sadece koagülan madde vasıtası ile giderimi daha da güçleşmiştir ve bu sonuçlar diğer çalışmaları doğrular niteliktedir. Ayrıca koagülan madde olan alüminyum sülfat miktarı arttıkça bir miktar giderim artsa da tekrar düşüş gözlenmiş ve istatistiksel olarak anlamsız olduğu da belirtilmiştir. Koagülan maddenin artması ile giderimin artmasının beklenemeyeceği ayrıca büyük miktarda maliyet ve çamur oluşumdan dolayı içme suyunda kullanımının uygun olmadığı açıkça belirtilmiştir (Thuy ve ark., 2008). Bu sonuçlar bizim çalışmamızı da doğrular niteliktedir.

Xu ve ark. (2018) koagülasyonun pestisit gideriminde çok zayıf kaldığını etkin şekilde giderilebilen izoproturo ve prometrinin ise ancak klorlama işlemi ile gerçekleştiğini açıkça belirtmiştir. Çalışmada içme suyu tesis girişlerinde kirleticiler 20 ng/L değerinin altında olmasına rağmen tamamen giderim sağlanamamıştır. Klorlama ve ozonlama işlemleri karşılaştırıldığında ise ozonlama ile daha yüksek verimler elde edilirken polar fonksiyonel gruplara sahip kirleticilerde ozonlama sonrasında bile verimli bir giderime ulaşamamıştır. Bu nedenle membran yöntemleri gibi daha farklı yöntemlerin kullanılması gerektiği belirtilirken araştırılması da gereklidir (Thuy ve ark., 2008; Xu ve ark., 2018).

Endosülfanın dezenfeksiyonla gideriminde ise yaptığımız tez çalışmasında en yüksek %33 giderim elde edilmiştir. Endosülfan lakton, sülfat ve eter için oluşan maksimum miktarlar sırasıyla 0,033; 0,015 ve 0.030 mg/L değerlerindedir.

Miltner ve ark. çalışmasında 13 mg/L gibi çok yüksek miktarda klorlama uygulanmasına rağmen pestisit giderim verimlerini düşük elde etmiştir (Miltner ve ark., 1989). Klorla dezenfeksiyon bazı pestisitleri yüksek oranda bozunuma uğratabilmekte, fakat bazılarında verimli sonuçlar elde edilememektedir (Ormad ve ark., 2008). Klorlama işlemiyle pestisitler verimli bir şekilde giderilememektedir, bunun nedeni yapılan bir çalışmada pestisitlerin elektron çekici gruplara sahip olması ve bu nedenle klorla reaksiyona daha az girebilmesi şeklinde açıklanmıştır (Xu ve ark., 2018).

Konvansiyonel arıtım yöntemleri mikrokirletici gideriminde yeterli ve etkili olamayabilmektedir (Miltner ve ark., 1989; Kim ve ark., 2007). Organoklorlu pestisitlerden endosülfan kalıcı organik kirletici olmasından, insanlara ve diğer çevreye olan toksisitesinden dolayı öncelikli kirletici olarak sınıflandırılmıştır (Deger ve ark., 2003). Kullanımındaki kısıtlamalara rağmen endosülfan ve metabolitleri halen başta yüzey ve yeraltı sularında olmak üzere çevresel ortamlarda tespit edilebilmektedir

(Deger ve ark., 2003; Kafilzadeh ve ark., 2012; Merga ve ark., 2020). Endosülfan ve metabolitlerin uzak mesafeler ve bölgelerde tesbiti kalıcı olduğunu ve atmosferden dağılabildiğini göstermektedir (Deger ve ark., 2003).

İçme suyu kalitesinde Avrupa topluluğu direktiflerinde izin verilen maksimum pestisit miktarı sadece pestisit için değil hem pestisit hem de metabolitlerinin toplamı içinde tanımlanmıştır ve sonuç olarak hem pestisit hem de metabolitlerin giderilmesi ve analizi konularında daha çok çalışma yapılarak optimizasyonlarında gerçekleştirilmesi gereklidir (Deger ve ark., 2003).



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında içme suyu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerin endosülfan ve metabolitleri üzerindeki giderimi ve etkinliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Konya şehrinin su temininin yapıldığı Altınapa Baraj suyu kullanılarak daha gerçekçi sonuçların elde edilmesi planlanmıştır. Koagülasyon-flokülasyon deneyleri için alüminyum sülfat koagülan madde olarak kullanılmıştır. Dezenfeksiyon deneylerinde ise klorla çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada deneysel tasarım yöntemi olan Taguchi yönteminden faydalanılarak daha az miktarda malzeme kullanımı, daha az zaman ve daha az deney sayısı ile sonuçlara ulaşılmaya çalışılmıştır. Koagülasyon deneylerinde 3 parametre ve 4 seviye kullanılarak sadece 16 deney ile çalışma tamamlanmıştır. Dezenfeksiyon deneylerinde ise 4 parametre, 4 seviye seçilerek 16 deney ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Taguchi metodu için Minitab programı kullanılmış, Taguchi tahminleri ve ANOVA analizleri gerçekleştirilmiştir.

Koagülasyon-flokülasyon prosesiyle endosülfanın içme suyu numunesinden giderimi için yapılan deneylerde endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat dozu 30 mg/L ve pH 7 için %65 giderim elde edilmiş, metabolit olarak da endosülfan lakton 0,057 mg/L, endosülfan sülfat 0,020 mg/L ve endosülfan eter 0,067 mg/L değerinde oluşmuştur. Endosülfanın en ideal seviyeler olan başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat dozu 40 mg/L ve pH 8 için yapılan Taguchi tahmini giderimi %63,12 olup, S/N oranı 42,38'dir.  $R^2$  değerinin %92 olmasından dolayı modelin uygulanabilirliği oldukça yüksektir. Koagülasyon-flokülasyon prosesiyle endosülfan giderimi sonucu oluşan en az metabolit miktarı endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, alüminyum sülfat 20 mg/L ve pH 8 parametre seviyelerine sahiptir. Koagülasyon deneylerinde Taguchi metoduna baktığımızda endosülfan konsantrasyonu ve pH parametrelerinin önemli ölçüde çalışmaya etki ettiği görülmüştür. Özellikle önce de bahsettiğimiz gibi pH faktörünün önemi açıkça görülmüştür.

Endosülfanın klor ile dezenfeksiyonla gideriminde ise endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, klor 5 mg/L, pH 5 ve süre 45 dakika için %33 giderim sağlanmış, metabolit olarak da endosülfan lakton 0,029 mg/L, endosülfan sülfat 0,012 mg/L ve endosülfan eter 0,013 mg/L değerinde oluşmuştur. En ideal seviyeler olan başlangıç endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, klor konsantrasyonu 5 mg/L, pH 5, süre

ise 30 dakika için Taguchi giderim tahmini %27,5 ve S/N oranı 32,74 belirlenmiştir.  $R^2$  değeri %86,31 olup modelin uygulanabilirliği oldukça yüksektir. Dezenfeksiyonla arıtımda endosülfan konsantrasyonu 6 mg/L, klor 3 mg/L, pH 7 ve süre 15 dakika için en düşük metabolit oluşumu elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere konvansiyonel içme suyu arıtım proseslerinin endosülfanın gideriminde ortam şartlarından etkilenebildiği ve bazı durumlarda oldukça düşük giderim verimlerinin elde edilebildiği görülmüştür. Günümüzde yapılan çalışmalar uzun yıllar önce yasaklanmış olsa dahi yüzeysel su kaynaklarında özellikle kalıcı organik kirletici sınıfında bulunan pestisitler ve endüstriyel kimyasalların tespit edilebildiğini göstermektedir. Bu durum bu kimyasalların kolay giderilemeyen, uzun mesafeli taşınımına uygun ve biyobirikim özelliğine sahip maddeler olmalarından kaynaklanabilmektedir. Bu kirleticilerin bir kısmı belirli şartlar altında bozularak daha tehlikeli veya kalıcı ara/son ürünlere dönüşebilmektedir. Özellikle içme suyu arıtma tesislerinde bu maddelerin giderim ve bozunumlarının incelenmesi halk sağlığı açısından oldukça önemlidir. Konvansiyonel arıtma tesislerinde kullanılan prosesler bulanıklık, renk, organik madde, mikrobiyal kirlilik gibi genel parametrelerin giderimine odaklanarak tasarlanmakta ve mikro kirleticilerin gideriminde bu nedenle çok etkili olamayabilmektedir. Bu tez çalışmasında farklı metabolitlere dönüşümü mümkün olabilen bir kalıcı organik kirletici olan endosülfan model kirletici olarak seçilmiş ve incelenmiştir. Ancak bulunan sonuçlar literatür çalışmaları ile birleştirildiğinde her bir kirleticinin kimyasal yapısı, ortam şartları ve uygulanan arıtım prosesine bağlı olarak farklı davranışlar sergilediği görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda farklı kirleticilerin benzer şekilde sadece giderim değil, bozunum özelliklerinin de incelenmesi literatüre katkı sağlayacak ve içme suyu arıtım proseslerinde bir takım modifikasyonların yapılmasına sebep olabilecektir. Özellikle klasik koagülan maddeler yerine mikirleticilerin gideriminde daha etkin olabilen yeni nesil yüksek performanslı koagülanlar tercih edilmesi uygun olabilecektir. Bunun yanı sıra kombine proseslerin kullanılması sinerjik etki oluşturarak tesislerde kirleticilerin giderimine katkı sağlayabilecektir.

**KAYNAKLAR**

- Abbasi Y, Mannaerts CM, 2018, Evaluating organochlorine pesticide residues in the aquatic environment of the Lake Naivasha River basin using passive sampling techniques. *Environmental monitoring and assessment*, 190, 6, 349.
- Agudosi ES, Abdullah EC, Mubarak N, Khalid M, Pudza MY, Agudosi NP, Abutu ED, 2018, Pilot study of in-line continuous flocculation water treatment plant. *Journal of environmental chemical engineering*, 6, 6, 7185-91.
- Ali I, 2012, New generation adsorbents for water treatment. *Chemical reviews*, 112, 10, 5073-91.
- Alinia S, Khamedi R, Ahmadi I, 2018, The investigation and optimization of process parameters in warm deep drawing of ASS304 steel using Box behnken design and applying temperature gradient. *Experimental Techniques*, 42, 6, 645-57.
- Antonious GF, Byers ME, 1997, Fate and movement of endosulfan under field conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 16, 4, 644-9.
- Aragay G, Pino F, Merkoçi A, 2012, Nanomaterials for sensing and destroying pesticides. *Chemical reviews*, 112, 10, 5317-38.
- Arias-Estévez M, López-Periago E, Martínez-Carballo E, Simal-Gándara J, Mejuto J-C, García-Río L, 2008, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123, 4, 247-60.
- Au K, Alpert SM, Pernitsky DJ, 2011, Particle and natural organic matter removal in drinking water. *Operational Control of Coagulation and Filtration Processes-Manual of Water Supply Practices, M37*, 1-16.
- Bolto BA, 1995, Soluble polymers in water purification. *Progress in Polymer Science*, 20, 6, 987-1041.
- Box GE, Behnken DW, 1960, Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, 2, 4, 455-75.
- Boyd GR, Reemtsma H, Grimm DA, Mitra S, 2003, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of the total Environment*, 311, 1-3, 135-49.
- Budd GC, Hess AF, Shorney-Darby H, Neemann JJ, Spencer CM, Bellamy JD, Hargette PH, 2004, Coagulation applications for new treatment goals. *Journal-American Water Works Association*, 96, 2, 102-13.

- Calvert GM, 2016, Agricultural pesticide exposure and chronic kidney disease: new findings and more questions. *Occupational and environmental medicine*, 73, 1, 1-2.
- Chen D-C, Chen C-F, 2007, Use of Taguchi method to study a robust design for the sectioned beams curvature during rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, 190, 1-3, 130-7.
- Czitrom V, 1999, One-factor-at-a-time versus designed experiments. *The American Statistician*, 53, 2, 126-31.
- Dalvie MA, Cairncross E, Solomon A, London L, 2003, Contamination of rural surface and ground water by endosulfan in farming areas of the Western Cape, South Africa. *Environmental Health*, 2, 1, 1.
- Davidson MJ, Balasubramanian K, Tagore G, 2008, Experimental investigation on flow-forming of AA6061 alloy—a Taguchi approach. *Journal of materials processing technology*, 200, 1-3, 283-7.
- Deger A, Gremm T, Frimmel F, Mendez L, 2003, Optimization and application of SPME for the gas chromatographic determination of endosulfan and its major metabolites in the ng L<sup>-1</sup> range in aqueous solutions. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 376, 1, 61-8.
- Demir S, Tosunoğlu H, Deniz A, 2019, Natürel Sızma Zeytinyağlarında Bazı Pestisit Kalıntılarının GPC-GC Yöntemiyle Belirlenmesi. *Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi*, 22, 11-8.
- El-Taweel GE, Ali GH, 2000, Evaluation of roughing and slow sand filters for water treatment. *Water, air, and soil pollution*, 120, 1-2, 21-8.
- EPA USEPAOoPP, 2004, Overview of the ecological risk assessment process in the Office of Pesticide Programs, US Environmental Protection Agency endangered and threatened species effects determinations. . *DIANE Publishing*.
- Esteban S, Gorga M, González-Alonso S, Petrovic M, Barceló D, Valcárcel Y, 2014, Monitoring endocrine disrupting compounds and estrogenic activity in tap water from Central Spain. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 15, 9297-310.
- Ferreira SC, Bruns R, Ferreira H, Matos G, David J, Brandao G, da Silva EP, Portugal L, Dos Reis P, Souza A, 2007, Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica chimica acta*, 597, 2, 179-86.
- Fingler S, Mendaš G, Dvorščak M, Stipičević S, Vasilić Ž, Drevenkar V, 2017, Herbicide micropollutants in surface, ground and drinking waters within and near the area of Zagreb, Croatia. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 12, 11017-30.

- Gerecke AC, Schärer M, Singer HP, Müller SR, Schwarzenbach RP, Sägesser M, Ochsenein U, Popow G, 2002, Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants—current situation and reduction potential. *Chemosphere*, 48, 3, 307-15.
- Gilliom RJ, Barbash JE, Kolpin DW, Larson SJ, 1999, Peer reviewed: testing water quality for pesticide pollution. *Environmental science & technology*, 33, 7, 164A-9A.
- Gregor DJ, Gummer WD, 1989, Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian Arctic snow. *Environmental science & technology*, 23, 5, 561-5.
- Habedank F, Feldhusen F, Schulz-Bull D, Kanwischer M, 2020, Analysis of organophosphate pesticides in surface water—Comparison of method optimization approaches. *Journal of Chemometrics*, 34, 5, e3220.
- Harner T, Shoeib M, Kozma M, Gobas FA, Li SM, 2005, Hexachlorocyclohexanes and endosulfans in urban, rural, and high altitude air samples in the Fraser Valley, British Columbia: Evidence for trans-Pacific transport. *Environmental science & technology*, 39, 3, 724-31.
- Hladik ML, Bouwer EJ, Roberts AL, 2008, Neutral degradates of chloroacetamide herbicides: Occurrence in drinking water and removal during conventional water treatment. *Water research*, 42, 20, 4905-14.
- Hladik ML, Roberts AL, Bouwer EJ, 2005, Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. *Water research*, 39, 20, 5033-44.
- Hua W, Bennett ER, Letcher RJ, 2006, Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water research*, 40, 12, 2259-66.
- Hung DQ, Thiemann W, 2002, Contamination by selected chlorinated pesticides in surface waters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, 47, 4, 357-67.
- Islam MA, Sakkas V, Albanis TA, 2009, Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1, 230-8.
- Jasim SY, Irabelli A, Yang P, Ahmed S, Schweitzer L, 2006, Presence of pharmaceuticals and pesticides in Detroit river water and the effect of ozone on removal. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 6, 415-23.
- Jiang H, Adams C, 2006, Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water Research*, 40, 8, 1657-67.

- Kafilzadeh F, Shiva AH, Malekpour R, Azad HN, 2012, Determination of organochlorine pesticide residues in water, sediments and fish from Lake Parishan, Iran. *World journal of fish and marine sciences*, 4, 2, 150-4.
- Karna SK, Sahai R, 2012, An overview on Taguchi method. *International journal of engineering and mathematical sciences*, 1, 1, 1-7.
- Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ, Snyder SA, 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water research*, 41, 5, 1013-21.
- Klarich KL, Pflug NC, DeWald EM, Hladik ML, Kolpin DW, Cwiertny DM, LeFevre GH, 2017, Occurrence of neonicotinoid insecticides in finished drinking water and fate during drinking water treatment. *Environmental Science & Technology Letters*, 4, 5, 168-73.
- Kong Y, Kang J, Chen Z, Shen J, Zhao G, Fan L, Wu X, 2016, Occurrence of organochlorine pesticides from typical water sources in YiXing City, Taihu Upper-River Basin, East China. *RSC advances*, 6, 115, 114159-70.
- Kouras A, Zouboulis A, Samara C, Kouimtzis T, 1998, Removal of pesticides from aqueous solutions by combined physicochemical processes—the behaviour of lindane. *Environmental pollution*, 103, 2-3, 193-202.
- Lamers M, Anyusheva M, La N, Nguyen VV, Streck T, 2011, Pesticide pollution in surface-and groundwater by paddy rice cultivation: A case study from Northern Vietnam. *Clean–Soil, Air, Water*, 39, 4, 356-61.
- Lee H-K, Lee J, Lee J, Moon J-K, Kim J-H, 2019, X-ray crystal structure of endosulfan sulfate. *Applied Biological Chemistry*, 62, 1, 57.
- Lee N, Beasley HL, Kimber SW, Silburn M, Woods N, Skerritt JH, Kennedy IR, 1997, Application of immunoassays to studies of the environmental fate of endosulfan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 10, 4147-55.
- Li W, Liang X, Duan J, Beecham S, Mulcahy D, 2018, Influence of spent filter backwash water recycling on pesticide removal in a conventional drinking water treatment process. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4, 7, 1057-67.
- Li Y, Macdonald R, 2005, Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the total environment*, 342, 1-3, 87-106.
- Liu S, Wang Q, Zhai X, Huang Q, Huang P, 2010, Improved Pretreatment (Coagulation-Floatation and Ozonation) of Younger Landfill Leachate by Microbubbles. *Water environment research*, 82, 7, 657-65.



- Margot J, Rossi L, Barry DA, Holliger C, 2015, A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2, 5, 457-87.
- Martens R, 1977, Degradation of endosulfan-8, 9-14 C in soil under different conditions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 17, 4, 438-46.
- Merga LB, Mengistie AA, Alemu MT, Van den Brink PJ, 2020, Biological and chemical monitoring of the ecological risks of pesticides in Lake Ziway, Ethiopia. *Chemosphere*, 129214.
- Milan M, Ferrero A, Fogliatto S, Piano S, Vidotto F, 2015, Leaching of S-metolachlor, terbuthylazine, desethyl-terbuthylazine, mesotrione, flufenacet, isoxaflutole, and diketonitrile in field lysimeters as affected by the time elapsed between spraying and first leaching event. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 50, 12, 851-61.
- Miller LL, 1999, Toxicological profile for endosulfan.
- Miltner RJ, Baker DB, Speth TF, Fronk CA, 1989, Treatment of seasonal pesticides in surface waters. *Journal-American Water Works Association*, 81, 1, 43-52.
- Mutiyar P, Mittal A, Pekdeger A, 2011, Status of organochlorine pesticides in the drinking water well-field located in the Delhi region of the flood plains of river Yamuna. *Drinking Water Engineering and Science*, 4, 1, 51-60.
- Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM, 2016, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, John Wiley & Sons, p.
- Narenderan S, Meyyanathan S, Karri VVSR, 2019, Experimental design in pesticide extraction methods: A review. *Food chemistry*, 289, 384-95.
- Navarro S, Vela N, Giménez MJ, Navarro G, 2004, Effect of temperature on the disappearance of four triazine herbicides in environmental waters. *Chemosphere*, 57, 1, 51-9.
- Ormad MP, Miguel N, Claver A, Matesanz JM, Ovelleiro J, 2008, Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71, 1, 97-106.
- Padhye LP, Yao H, Kung'u FT, Huang C-H, 2014, Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. *Water research*, 51, 266-76.
- Pandey P, Khillare P, Kumar K, 2011, Assessment of organochlorine pesticide residues in the surface sediments of River Yamuna in Delhi, India. *Journal of Environmental Protection*, 2, 05, 511.

- Pham TT, Nguyen VA, Van der Bruggen B, 2013, Pilot-scale evaluation of GAC adsorption using low-cost, high-performance materials for removal of pesticides and organic matter in drinking water production. *Journal of Environmental Engineering*, 139, 7, 958-65.
- Prasad KS, Rao C, Rao DN, 2012, Application of design of experiments to plasma arc welding process: a review. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 34, 1, 75-81.
- Rad MHR, Nazari Z, Behfar A, Reissi G, Amirpoor R, Dadfar A, Majd SS, 2017, Effect of water treatment process on organochlorine pesticide residue levels in Ahvaz water treatment plant 2. *Ukrainian Journal of Ecology*, 7, 4, 349-52.
- Rahman M, Yanful E, Jasim S, 2009, Occurrences of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals in the aquatic environment and their removal from drinking water: Challenges in the context of the developing world. *Desalination*, 248, 1-3, 578-85.
- Relyea RA, Hoverman JT, 2008, Interactive effects of predators and a pesticide on aquatic communities. *Oikos*, 117, 11, 1647-58.
- Rice C, Chernyak S, McConnell L, 1997, Henry's law constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 6, 2291-8.
- Rodriguez-Mozaz S, de Alda MJL, Barceló D, 2004, Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction–liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1045, 1-2, 85-92.
- Rosa JL, Robin A, Silva M, Baldan CA, Peres MP, 2009, Electrodeposition of copper on titanium wires: Taguchi experimental design approach. *Journal of materials processing technology*, 209, 3, 1181-8.
- Sabarwal A, Kumar K, Singh RP, 2018, Hazardous effects of chemical pesticides on human health–Cancer and other associated disorders. *Environmental toxicology and pharmacology*, 63, 103-14.
- Salama G, El Gindy A, Abdel Hameed EA, 2020, The use of experimental design for optimisation of QuEChERS extraction of commonly used pesticides in Egyptian soil and drainage water and their determination by GC/MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-12.
- Saraiva Soares A, Leão M, Vianna Neto M, Da Costa E, De Oliveira M, Amaral N, 2013, Efficiency of conventional drinking water treatment process in the removal of endosulfan, ethylenethiourea, and 1, 2, 4-triazole. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 62, 6, 367-76.
- Schäfer AI, Stelzl K, Faghieh M, Sen Gupta S, Krishnadas KR, Heißler S, Pradeep T, 2017, Poly (ether sulfone) nanofibers impregnated with  $\beta$ -Cyclodextrin for

- increased micropollutant removal from water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 3, 2942-53.
- Schneider M, Ballschmiter K, 1995, Transformation experiments with two chiral endosulfan metabolites by soil microorganisms—CHIRAL HRGC on lipophilic cyclodextrin derivatives. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 352, 7-8, 756-62.
- Shivaramaiah H, Sanchez-Bayo F, Al-Rifai J, Kennedy I, 2005, The fate of endosulfan in water. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 40, 5, 711-20.
- Sillanpää M, Ncibi MC, Matilainen A, Vepsäläinen M, 2018, Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 190, 54-71.
- Singh V, Singh N, 2014, Uptake and accumulation of endosulfan isomers and its metabolite endosulfan sulfate in naturally growing plants of contaminated area. *Ecotoxicology and environmental safety*, 104, 189-93.
- Stalikas C, Fiamegos Y, Sakkas V, Albanis T, 2009, Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate microextraction. *Journal of Chromatography A*, 1216, 2, 175-89.
- Sultana T, Murray C, Kleywegt S, Metcalfe CD, 2018, Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada. *Chemosphere*, 202, 506-13.
- Tak S, Vellanki BP, 2018, Natural organic matter as precursor to disinfection byproducts and its removal using conventional and advanced processes: state of the art review. *Journal of water and health*, 16, 5, 681-703.
- Taylor RL, Maxwell BD, Boik RJ, 2006, Indirect effects of herbicides on bird food resources and beneficial arthropods. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 116, 3-4, 157-64.
- Thacker N, Bassin J, Deshpande V, Devotta S, 2008, Trends of organochlorine pesticides in drinking water supplies. *Environmental monitoring and assessment*, 137, 1-3, 295.
- Thorat PP, Desale G, Gajjal S, Patil SR. Optimisation of Parameters Affecting the Performance of Single Compartment CEDI Unit. 2015 International Conference on Computing Communication Control and Automation, 490-3.
- Thuy PT, Moons K, Van Dijk J, Viet Anh N, Van der Bruggen B, 2008, To what extent are pesticides removed from surface water during coagulation–flocculation? *Water and Environment Journal*, 22, 3, 217-23.
- Tutu AO, Yeboah P, Golow A, Denutsui D, Blankson-Arthur S, 2011, Organochlorine pesticides residues in the breast milk of some primiparae mothers in La Community, Accra, Ghana. *Res J Environ Earth Sci*, 3, 2, 153-9.

- UNEP, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, [online], <http://chm.pops.int/>, [Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2018].
- URL-1, Türkiye Cumhuriyeti Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, [online], <https://onceliklikimyasallar.csb.gov.tr/>, [Ziyaret tarihi: 20 Aralık 2018].
- URL-2, Resmî Gazete, [online], <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/11/20181114-4.htm>, [Ziyaret tarihi: 06 Aralık 2020].
- Venkateshwaran N, Elayaperumal A, Alavudeen A, Thiruchitrambalam M, 2011, Review of artificial neural network and taguchi application in polymer matrix composites. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 29, 100-3.
- Voinova O, Kalacheva G, Grodnitskaya I, Volova T, 2009, Microbial polymers as a degradable carrier for pesticide delivery. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 45, 4, 384-8.
- Wang B, Kong D, Lu J, Zhou Q, 2015, Transformation of sulfonylurea herbicides in simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5, 3847-55.
- Wang S, Wu X, Zou J, Chen A, Tao X, Cao Y, 2017, Survey of organochlorine pesticides in the atmosphere and soil of two typical landforms of Southern Anhui Province, China: Sources and air-soil exchange. *Atmospheric Pollution Research*, 8, 4, 619-27.
- Westerhoff P, Yoon Y, Snyder S, Wert E, 2005, Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental science & technology*, 39, 17, 6649-63.
- Xu C, Chen L, You L, Xu Z, Ren L-F, Gin KY-H, He Y, Kai W, 2018, Occurrence, impact variables and potential risk of PPCPs and pesticides in a drinking water reservoir and related drinking water treatment plants in the Yangtze Estuary. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20, 7, 1030-45.
- Yang Y-Y, Toor GS, 2015, Fate of nutrients, trace metals, bacteria, and pesticides in nursery recycled water. *Journal of Water Resource and Protection*, 7, 04, 293.
- Ye M, Beach J, Martin JW, Senthilselvan A, 2017, Pesticide exposures and respiratory health in general populations. *Journal of Environmental Sciences*, 51, 361-70.