

**SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ENDOKRİN BOZUCU
KİMYASALLARIN UV/H₂O₂-OZON PROSESLERİ İLE
UZAKLAŞTIRILMASI**

**REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING CHEMICALS IN
AQUEOUS SOLUTIONS BY UV/H₂O₂-OZONE PROCESSES**

MASOOMEH MEHRNIA

PROF.DR.DİLEK ŞOLPAN ÖZBAY

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmenliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2016

MASOOMEH MEHRNIA' nın hazırladığı “Sulu Çözeltilerdeki Endokrin Bozucu Kimyasalların UV/H₂O₂-OZON Prosesleri ile Uzaklaştırılması” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI' nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Dursun SARAYDIN
Başkan



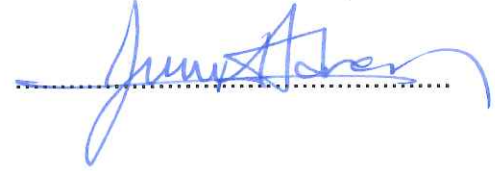
Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY
Danışman



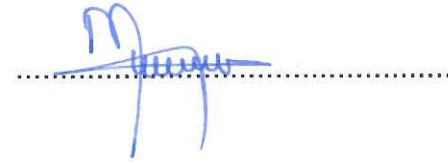
Prof. Dr. Günay KİBARER
Üye



Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL
Üye



Doç. Dr. Murat TORUN
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından DOKTORA TEZİ olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Salih Bülent ALTEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere ve normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum tüm eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.

15/08/2016

MASOOMEH MEHRNIA

ÖZET

SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ENDOKRİN BOZUCU KİMYASALLARIN UV/H₂O₂-OZON PROSESLERİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

MASOOMEH MEHRNIA

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

Ağustos 2016, 195 sayfa

Endokrin bozucular organik bileşikler olup çevreye yayılmış ve yeryüzündeki canlıların bazı üretken fonksiyonlarını etkilemekte olan maddelerdir. İleri oksidasyon proseslerinin (AOP's) endokrin bozucuların bozunması üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. UV, UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/O₃, UV/O₃/H₂O₂, Gama, Gama/H₂O₂ proseslerinde organik kirleticilerin, endokrin bozucuların, hızlı bir şekilde bozunmasına yolaçacak hem yükseltgen (hidroksil) hemde indirgen (hidrate elektron) türleri oluşturmak mümkündür.

Bu çalışmada, endokrin bozucu olan ftalik asit ester (PAE's) ailesinden olan dimetil ftalatın (DMP) sulu çözeltideki bozunması hidrojen peroksit kullanılarak ve çeşitli koşullar altında incelenmiştir. DMP'nin bozunması, UV ışınları ile hidrojen peroksit varlığında (UV/H₂O₂) ve ozon varlığında (UV/O₃), gama ışınlaması ile hidrojen peroksit varlığında (gama/H₂O₂), ozonlama (O₃) ve hidrojen peroksit varlığında ozonlama (O₃/H₂O₂) prosesleri incelenmiştir. DMP'nin başlangıç derişimi 25 mg/L'dir. 25 mg/L DMP 20, 40, 60, 80, 120, 180 ve 240 dakika süre ile 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda, UV lambası (254 nm dalga boyunda maksimum emisyon yapan 16 W gücünde) ile ve DMP sulu çözeltileri 0,026

kGy/saat doz hızına sahip gammacell 220 ⁶⁰Co-gama kaynağında ışınlanmıştır. DMP'nin bozunması sonucunda oluşan araürünlerin toksik olma ihtimaline karşı bu araürünler ve DMP'nin tamamının bozunması amacıyla oksitleyici hidroksil radikallerin kaynağı olan H₂O₂ ve ozon kullanılmış ve sinerjik etkileri incelenmiştir.

Ozonlama işlemi değişik zamanlarda (30-600 s) ve hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda yapılmıştır. H₂O₂ derişiminin DMP üzerinde etkisini görmek amacıyla farklı hidrojen peroksit derişimlerinde (0,6-4,8 mM) çalışılmış ve optimum H₂O₂ derişimi 4,8 mM olarak belirlenmiştir. DMP'nin bozunması ışınlama ya da ozonlama süresinin fonksiyonu olarak takip edilmiş ve UV-GB spektrofometresi, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak % bozunma ve bozunmadan geriye kalan DMP miktarları tespit edilmeye çalışılmıştır. DMP çözeltilerinde formaldehit oluşumu, toplam asitlikteki değişiklik, çözünmüş oksijen ve pH değerleri H₂O₂ varlığında ışınlama dozu (UV ile) veya ozonlama süresinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. DMP'nin bozunmasından dolayı oluşan araürünlerin analizi için Thermo trace 1300 markası olan gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılmıştır. GC koşulları EPA yöntemine göre belirlenmiştir. Oluşan alifatik asitler iyon kromatografisi (IC) yöntemi ile analiz edilmiştir.

UV ışınlamasıyla DMP'nin tamamen bozunması için gerekli ışınlama süresi (ışınlama dozu) hidrojen peroksit varlığında düşüktür. 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ve 20 dakika UV ışınlamasıyla DMP'nin % 99,44'ü bozunmuştur. Hidrojen peroksit derişiminin DMP'nin bozunmasında önemli etkiye sahiptir. DMP'nin sadece UV ile ışınlaması durumunda % bozunma çok düşüktür. Sadece hidrojen peroksit varlığında DMP'nin ancak % 10'unun bozunduğu tespit edilmiştir. UV/H₂O₂ işleminde oluşan hidroksil radikallerinin güçlü oksitleme etkisinden dolayı DMP'nin daha fazla bozunduğu görülmüştür. Sonuçlar DMP'nin % bozunma değerinin H₂O₂ derişimine ve UV ışınlama süresine bağlı olduğunu göstermiştir.

DMP'nin bozunması gama-ışınlamasında ışınlama dozunun artmasıyla artmıştır. Işınlama dozunun artmasıyla DMP'nin sulu çözeltilerinde pH değerlerinde azalma gözlenmiş, 25 mg/L derişimindeki DMP'nin tamamen bozunması için gerekli

ışınlama dozunun hidrojen peroksit varlığında daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ve 1,7 kGy ışınlama dozunda DMP'nin %100'ü bozunmuştur. H_2O_2 derişimi DMP'nin bozunmasında etkilidir. Sonuçlar DMP'nin % bozuma değerinin H_2O_2 derişimi ve ışınlama dozuna bağı olduğunu göstermiştir. Işınlama sonucunda benzen halkasının parçalanmasından dolayı toplam asitlik değeri artmıştır.

Sadece ozonlama ve ozon/ H_2O_2 prosesleri karşılaştırıldığında ozonun daha etkili olduğu sonucu elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Endokrin bozucular, dimetilftalatın bozunması, İleri oksidasyon prosesleri (AOP's), ftalikasit esterleri (PAEs), (UV/ H_2O_2), (UV/ O_3), (gama/ H_2O_2).

ABSTRACT

REMOVAL OF ENDOCRINE DISRUPTING CHEMICALS IN AQUEOUS SOLUTIONS BY UV/H₂O₂-OZONE PROCESSES

MASOOMEH MEHRNIA

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

August 2016, 195 pages

Organic compounds called endocrine disruptors have spread over the environment and influenced the generative function of some kinds of living things on the earth. Homogeneous advanced oxidation process (AOP's) employing hydrogen peroxide with UV-light has been found to be very effective in degradation of endocrine disruptors. In UV, UV/H₂O₂, O₃, O₃/H₂O₂, UV/O₃, UV/O₃/H₂O₂, Gamma, Gamma/H₂O₂ processes, it is possible to generate effective oxidizing species, hydroxyl radicals, and reducing species, hydrated electrons, can oxidize a broad range of organic pollutants, endocrine disruptors, quickly and non-selective.

In this study, phthalate acid esters (PAE's) type of endocrine disruptors were chosen as model compounds and the degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution was investigated under a variety of reaction conditions using

hydrogen peroxide. The degradation of DMP was investigated by using ultraviolet radiation (UV), ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) and ozonation (O₃), and O₃ combined with hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂) ultraviolet radiation combined with ozone (UV/O₃), gamma irradiation, gamma irradiation combined with hydrogen peroxide (Gamma/H₂O₂). Degradation study of DMP in aqueous solution by exposure to UV and gamma light in the presence and absence of H₂O₂ and ozone was examined. Initial concentration of DMP was 25 mg/L. Prepared 25 mg/L DMP were irradiated at UV source (a 16 W UV lamp with wavelength of 254 nm) in the presence and absence of 4.8 mM hydrogen peroxide for 20, 40, 60, 80, 120, 180, and 240 minutes. Aqueous solutions of DMP was irradiated in gammacell 220 ⁶⁰Co gamma-source with a dose rate of 0.026 kGy/h. In order to increase the efficiency of degradation of DMP and intermediates which may be toxic, H₂O₂ was used as hydroxyl radical (oxidizing agents) sources in addition to water radiolysis products.

Ozonation process was used at different times (30-600 s). To examine the effect of hydrogen peroxide concentration to decompose DMP, different hydrogen peroxide concentrations (0.6-4.8 mM) was performed and as a result of the findings obtained from the comparison of the results, 4.8 mM hydrogen peroxide was determined to provide the optimum condition for decomposition of 25 mg/L DMP solution. The degradation of DMP was followed by using UV-Vis spectrophotometer and high performance liquid chromatography (HPLC) as a function of irradiation or ozonation time. Residual DMP concentration and % removal efficiency values were calculated. The formation of formaldehyde, change in the total acidity, amount of dissolved oxygen and pH value as a function of the irradiation time was studied in DMP solutions in the presence of H₂O₂. DMP residues were analyzed by gas chromatography (GC-MS) method using Thermo Trace 1300 gas chromatograph. The GC conditions were determined according to EPA method. Consisting aliphatic acids were analyzed by ion chromatography (IC) method.

With UV irradiation it was found that the time required to completely degrade of DMP was lower in the presence of hydrogen peroxide. 99.44% of DMP can be removed during 20 min UV radiation time in the presence of 4.8 mM hydrogen peroxide. The concentration of hydrogen peroxide is effective in the degradation of DMP. Relatively low DMP degradation was observed during UV radiation alone,

on the other hand DMP was not oxidized by H_2O_2 alone. In contrast, the combined UV/ H_2O_2 process could effectively degraded DMP, which is attributed to the strong oxidation strength of hydroxyl radical produced. Results show that DMP degradation rate was affected by H_2O_2 concentration and UV radiation time.

Additionally it was found that the degradation of DMP was increased with the irradiation dose. The decrease in the pH of these aqueous solutions of DMP with the irradiation dose was observed. The irradiation doses necessary for complete degradation of 25 mg/L required to completely decay of DMP was lower in the presence of hydrogen peroxide. 100 % of DMP can be removed at the 1.7 kGy irradiation dose in the presense of 4.8 mM hydrogen peroxide. The concentration of hydrogen peroxide is effective in the degradation of DMP. The combined gamma/ H_2O_2 process could effectively degraded DMP, which is attributed to the strong oxidation strength of hydroxyl radical produced. Results show that DMP degradation rate was affected by H_2O_2 concentration and irradiation dose. Acid formation due to the benzene ring degradation was determined as total acidity and it increases with irradiation.

In compare that ozon with ozon/ H_2O_2 procesess it show that ozon were more effective alone.

Keywords: Endocrine disruptors, degradation of dimethyl phthalate, advanced oxidation process (AOP's), phthalate acid esters (PAEs), (UV/ H_2O_2), (UV/ O_3), (Gamma/ H_2O_2).

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bilgi, deneyim ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, her anımda ailem gibi yanımda olan ve destek çıkan değerli hocam, tez danışmanım, **Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY**'a tüm katkılarından, ilgi ve emeğinden dolayı teşekkür ederim.

Değerli fikir ve düşünceleriyle çalışmalarım boyunca yanımda olan **Doç. Dr. Murat TORUN**'a ayırdığı zaman ve sağladığı destek için teşekkür ederim.

Bilgi ve fikirleriyle yol gösteren **Prof. Dr. Olgun GÜVEN**'e teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne, verdikleri destekten dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarımın boyunca yanımda olan ve manevi ve fiziksel desteğini gördüğüm büyüğüm **Hüseyin ÖZBAY**'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım **Sinem DEMİR**, **Oya BAL** ve arkadaşlarım **Matin YAZDANI** ve **Araz NOROUZ** ' a yardımları için, her konudaki destekleri için teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her konuda beni maddi manevi olarak destekleyen canım **AİLEME** ve biricik ablam **Leila MEHRNIA**'ya sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELERDİZİNİ.....	xxiv
KISALTMALAR.....	xxvi
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1.Su	4
2.1.1.Su Kaynakları	4
2.1.2.Yeraltı Suları.....	4
2.1.3.Su Kirliliği.....	4
2.1.4.Radyasyon ve Çeşitleri.....	8
2.1.4.1.İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon	8
2.1.4.2.İyonlaştırıcı Radyasyon	8
2.1.5.Radyasyon ve Çevre	9
2.1.6.Suyun Radyolizi.....	10
2.1.6.1.Suyun Radyoliz Mekanizması	11
2.1.7.O ₂ Etkisi	12
2.1.8.H ₂ O ₂ Etkisi	13
2.1.9.İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP's)	14
2.1.10.Ozon ve Ozonlama.....	15
2.1.11.Endokrin Bozucu Kimyasallar (EDCs)	17
2.1.11.1.Endokrin Bozucuların Etki Mekanizmaları	18
2.1.11.2.Endokrin Bozucuların Sınıflandırılması.....	19
2.1.11.3.Endokrin Bozucuların Ergenlik Üzerine Etkileri	19
2.1.12.Ftalatlar,Kullanım Alanları ve Sağlık Üzerindeki Etkileri	19
2.1.13.Ftalatların Toksik Etkileri	21
2.1.14. İnsanlar ve Hayvanların Endokrin Bozucu Kimyasallara (EDCs) Maruz KalmaYolları	21

2.1.15.Ftalatların Bozunması.....	23
2.1.16.Fenolik Bileşikler	23
2.1.17.Ekstraksiyon	25
2.1.17.1.Katı Faz Ekstraksiyonu(SPE)	25
2.1.17.2.Apolar Etkileşimler.....	27
2.1.17.3.Polar Etkileşimler.....	27
2.1.18.AnalitikYöntemler	28
2.1.18.1.Kromatografi.....	28
2.1.18.2.Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Yöntemi.....	29
2.1.18.2.1.Yüksek Vakum Sistemi	31
2.1.18.2.2.Turbomoleküler Pompa	32
2.1.18.2.3.Örnek Verme Sistemi	32
2.1.18.2.4.İyon Kaynakları.....	33
2.1.18.2.5.Dedektör.....	34
2.1.18.3.Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi(GC-MS)	35
2.1.19.Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	35
2.1.20.İyon Değişirme Kromatografisi (İyonKromatografisi) (IC)	36
3.MATERYAL VE METOD	37
3.1.Kullanılan Kimyasallar	37
3.2.Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi.....	38
3.3.Türevlendirme Çözeltilisinin Hazırlanması	38
3.4.Cihazlar ve Analitik Yöntemler.....	39
3.4.1.Kobalt-60 Gama Kaynağı	39
3.4.2.UV Fotoreaktör	40
3.4.2.1.Uvlamba	40
3.4.3.UV-GB Spektrofotometresi	45
3.4.4. İyon kromatografisi	46
3.4.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	47
3.4.6.Gaz-Kromatografisi/KütleSpektrometresi (GC-MS) ve GC-MS Analizleri	47
3.4.6.1.Vakum Manifold ve Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)	49
3.4.6.2. Türevlendirme	50
3.4.7. Ozon Jeneratörü.....	52
3.4.8. Çözünmüş Oksijen Ölçüm Cihazı.....	54
3.4.8.1. Çözünmüş Oksijen	54

3.4.8.2. Sularda Çözünmüş Oksijen Ölçümü.....	54
3.4.9. Formaldehit Tayini.....	55
3.4.10. Toplam Asitliğin Belirlenmesi.....	56
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	57
4.1. DMP'nin Bozunmasına UV, UV/H ₂ O ₂ Proseslerinin İncelenmesi	58
4.1.1.UV-GB Spektrumlarının Değerlendirilmesi	58
4.1.2. DMP'nin Bozunmasına H ₂ O ₂ Etkisinin İncelenmesi.....	59
4.1.3. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi.....	62
4.1.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini	64
4.1.5. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmesi..	72
4.1.6. Formaldehit Tayini.....	84
4.1.7. Toplam Asitlik Tayini.....	87
4.1.8. Alifatik Asitlerin Tayini.....	88
4.2. DMP'nin Bozunmasına O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ Proseslerinin İncelenmesi	97
4.2.1. UV-GB Spektrumlarının İncelenmesi.....	97
4.2.2. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi.....	99
4.2.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini	102
4.2.4. Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	107
4.2.5. Formaldehit Tayini.....	120
4.2.6. Toplam Asitlik Tayini.....	121
4.2.7. Alifatik Asitlerin Tayini.....	121
4.3. DMP'nin Bozunmasına UV/O ₃ , UV/O ₃ /H ₂ O ₂ Proseslerinin İncelenmesi	129
4.3.1. UV-GB Spektrumlarının İncelenmesi.....	130
4.3.2. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi.....	130
4.3.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini	132
4.3.4. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmes.	136
4.4. DMP'nin Bozunmasına Gama Işınlama Prosesinin İncelenmesi	140
4.4.1. UV-GB Spektrumlarının Değerlendirilmesi	141

4.4.2. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi.....	144
4.4.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini	146
4.4.4. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmesi	152
4.4.5. Formaldehit Tayini.....	165
4.4.6. Toplam Asitlik	166
4.4.7. Alifatik Asitlerin Belirlenmesi.....	167
4.5. DMP'nin Değişik Proseslerdeki Bozunma Mekanizmaları	174
4.5.1. UV/H ₂ O ₂ Prosesindeki Bozunma Mekanizması	174
4.5.2. Ozonlama Prosesindeki Bozunma Mekanizması	174
4.5.3. Ozon/ H ₂ O ₂ Prosesindeki Bozunma Mekanizması	175
4.5.4. UV/Ozon Prosesindeki Bozunma Mekanizması	175
4.5.5. Gama/H ₂ O ₂ Prosesindeki Bozunma Mekanizması	176
5. SONUÇLAR	183
KAYNAKLAR.....	186
ÖZGEÇMİŞ	195

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Su çevriminin genel şeması	6
Şekil 2.2. Dünya'daki suyun küresel dağılımı	7
Şekil 2.3. Radyasyon çeşitlerine göre soğurulma.	9
Şekil 2.4. Suyun radyolizinin üç aşaması esnasında oluşan ana reaksiyonlar	12
Şekil 2.5. Hidroksil radikal oluşumuna yolaçan İleri Oksidasyon Prosesleri	14
Şekil 2.6. Suyun ozonlanması sırasındaki organik bileşiğin farklı pH'lardaki oksidasyon reaksiyonları	16
Şekil 2.7. Endokrin bozucuların hücre reseptörlerine etkisi	17
Şekil 2.8. Bazı ftalatlar ve kimyasal yapıları	22
Şekil 2.9. Fenolik bileşikler ve kimyasal yapıları	24
Şekil 2.10. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) kartuşu	25
Şekil 2.11. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) yöntemi	26
Şekil 2.12. Apolar etkileşimler	27
Şekil 2.13. Polar etkileşimler	28
Şekil 2.14. Kütle analizörü	30
Şekil 2.15. Kütle spektrometresi blok diyagramı	31
Şekil 2.16. Turbomoleküler pompa	32
Şekil 2.17. Elektron darbeli iyonlaştırma kaynağının (EI) şematik gösterimi	34
Şekil 2.18. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazının şematik görüntüsü	35
Şekil 2.19. İyon Kromatografisi (IC) cihazının şematik görüntüsü	36
Şekil 3.1. Dimetil ftalat (DMP)'nin kimyasal yapısı	38
Şekil 3.2. ⁶⁰ Co-gama kaynağı	39
Şekil 3.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan UV reaktörü ve şematik görünümü ..	41
Şekil 3.4. UV ışınlarının etkisi	42
Şekil 3.5. UV lambaların 254 nm dalgaboylu UV ışın üretimi	42
Şekil 3.6. Monokromatik UV lambaların ışın spektrumu	43
Şekil 3.7. UV ışın yoğunluğunun su içinde ilerlerken azalışı	44
Şekil 3.8. UV-GB spektrofotometresi	45
Şekil 3.9. İyon kromatografisi	46
Şekil 3.10. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi	48

Şekil 3.11. Vakum manifold C18 kartuşlar	49
Şekil 3.12. Araürünler için türevlendirme reaksiyonun genel gösterimi	51
Şekil 3.13. Ozon jeneratörü	53
Şekil 3.14. 400 mL 25 mg/L DMP çözeltisi içerisindeki çözünmüş ozon miktarının ozonlama süresi ile değişimi (Ozonlama hızı: 10 g/saat.....)	54
Şekil 3.15. Oksijenmetrenin genel şeması	55
Şekil 4.1. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM.....	58
Şekil 4.2. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,6 mM.....	59
Şekil 4.3. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 1,2 mM.....	60
Şekil 4.4 Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 2,4 mM.....	60
Şekil 4.5. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	61
Şekil 4.6. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak değişik hidrojen peroksit derişimlerinde DMP çözeltilerinin absorbansındaki değişim	62
Şekil 4.7. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda DMP çözeltilerindeki DO değişimi. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	64
Şekil 4.8. Işınlanmamış DMP çözeltisinin HPLC kromatogramı (alikonma süresi: 17,94 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM.....	65
Şekil 4.9. DMP standart çözeltisi için alan-derişim arasında kalibrasyon doğrusu ve denklemi	65
Şekil 4.10. DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı) (alikonma süreleri: 18,10, 17,90, 17,80 dk) (a) Işınlanmamış, (b) 20 dk, (c) 80 dk ışınlanmış. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	67
Şekil 4.11. DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (aynı kromatogramda) (alikonma süreleri: 18,10, 17,90, 17,80 dk) (a) Işınlanmamış, (b) 20 dk, (c) 80 dk ışınlanmış. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	67
Şekil 4.12. DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı) (a) Işınlanmamış, (b) 2 dk, (c) 10 dk, (d) 20 dk ışınlanmış. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	68

Şekil 4.13. Işınlanmamış, 20, 80 ve 180 dakika ışınlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları aynı kromatogramda. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM ..	68
Şekil 4.14. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri.....	70
Şekil 4.15. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri.....	71
Şekil 4.16. (a) Işınlanmamış 25 mg/L DMP'nin gaz kromatogramı, (b) Kütle spektrumu (12,25 dk.....	73
Şekil 4.17. (a) 5 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	74
Şekil 4.17. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 5 dakika UV ile ışınlanmış 25 mg/L	
DMP	
için	
olası	
araürünler	
.....	75
Şekil 4.18 (a) Olası araürün propanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 5,20 dk	76
Şekil 4.18. (b) Olası araürün hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,49 dk	76
Şekil 4.18. (c) Olası araürün metil 3- hidroksi 2-fenil propanoatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 15,79 dk	77
Şekil 4.18. (d) Olası araürün hidroksi (4-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,19 dk	77
Şekil 4.18. (e) Olası araürün 2,4 dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 24,50 dk	78
Şekil 4.18. (f) Olası araürün 3,4,5-trihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,62 dk	78
Şekil 4.18 (g) Olası araürün dimetil 4,5-dihidroksibenzen-1,2-dikarboksilatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 29,61 dk.....	79
Şekil 4.19. (a) 20 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	79
Şekil 4.19. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 20 dakika UV ile ışınlanmış 25 mg/L	
DMP	
için	
olası	
araürünler	

.....	80
Şekil 4.20. (a) Olası araürün propanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 5,18 dk	80
Şekil 4.20. (b) Olası araürün hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk	81
Şekil 4.20. (c) Olası araürün metil 3- hidroksi 2-fenil propanoatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 15,75 dk	81
Şekil 4.20. (d) Olası araürün hidroksi (4-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,14 dk	82
Şekil 4.20. (e) Olası araürün 2,4 dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 24,50 dk	82
Şekil 4.20. (f) Olası araürün 3,4,5-trihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,62 dk	83
Şekil 4.20. (g) Olası araürün dimetil 4,5-dihidroksibenzen-1,2-dikarboksilatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 29,61 dk.....	83
Şekil 4.21. 60 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	84
Şekil 4.22. Formaldehit kompleksi ($\lambda_{maks}=412$ nm) ve aldehit kompleksinin UV-GB spektrumları (her bir standart 4 mg/L	85
Şekil 4.23. Işınlama süresi ile formaldehit derişimindeki değişim. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	86
Şekil 4.24. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak toplam asitlikteki değişim. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	87
Şekil 4.25. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak pH değerindeki değişim. [DMP]: 25 mg/L	88
Şekil 4.26. Standart alifatik asitlerin iyon kromatogramı (herbiri 25 mg/L).....	89
Şekil 4.27. 2 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	90
Şekil 4.28. 40 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	91
Şekil 4.29. 240 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	92

Şekil 4.30. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerindeki ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan asetik asidin derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	93
Şekil 4.31. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerindeki ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan formik asidin derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	94
Şekil 4.32. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan maleik asidin derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	95
Şekil 4.33. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan okzalik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.	96
Şekil 4.34. Ozonlanmış ve ozonlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM.....	98
Şekil 4.35. Ozonlanmış ve ozonlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.....	99
Şekil 4.36. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak çözünmüş oksijen değışimi. [DMP]: 25 mg/L	100
Şekil 4.37. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak pH değışimi. [DMP]: 25 mg/L.....	101
Şekil 4.38. (a) Ozonlanmamış, (b) 30 s, (c) 120 s, (d) 450 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı) (alikonma süresi 18,10 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	102
Şekil 4.39. Ozonlanmamış, 30 s, 120 s, 450 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (aynı kromatogramda) (alikonma süresi 18,10 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	103
Şekil 4.40. (a) Ozonlanmamış, (b) 30 s, (c) 120 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı)(alikonma süresi 17,75 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	104
Şekil 4.41. Ozonlanmamış, 30 s, 120 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (aynı kromatogramda) (alikonma süresi 17,75 dk), [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	104

Şekil 4.42. Ozonlama süresinin fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri. [DMP]: 25 mg/L	105
Şekil 4.43. Ozonlama süresinin fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri. [DMP]: 25 mg/L	106
Şekil 4. 44. (a) 30 s ozonlanan DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	107
Şekil 4.44. (b) 30 s ozonlanan DMP için olası ara ürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	108
Şekil 4.45. (a) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 11,48 dk.....	108
Şekil 4.45. (b) 2,4-dihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 24,51 dk	109
Şekil 4.45. (c) 3,4,5-trihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 29,65 dk	109
Şekil 4.46. (a) 300 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	110
Şekil 4.46. (b) 300 s ozonlanan DMP için olası ara ürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	110
Şekil 4.47. (a) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 11,48 dk.....	111
Şekil 4.47. (b) 2,4-dihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 24,51 dk	111
Şekil 4.47. (c) 3,4,5-trihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 29,65 dk	112
Şekil 4.48. (a) 600 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	112
Şekil 4.48. (b) 600 s ozonlanan DMP için ara ürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	113
Şekil 4.49. (a) 2-hidroksipropanoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 4,96 dk	113

Şekil 4.50. (a) 30 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	114
Şekil 4.50. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 30 s ozonlanan DMP için olası ara ürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM.	114
Şekil 4.51. (a) 2-hidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk	115
Şekil 4.51. (b) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,15 dk	115
Şekil 4.51. (c) (2E)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-enoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 21,55 dk	116
Şekil 4.52. (a) 300 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı, [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	116
Şekil 4.52. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 300 s ozonlanan DMP için olası ara ürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	117
Şekil 4.53. (a) 5-hidroksipentanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,47 dk	117
Şekil 4.53. (b) 4-metilbenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 22,50 dk	118
Şekil 4.53. (c) 3,4,5-trihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 29,65 dk	118
Şekil 4.54. (a) 600 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	119
Şekil 4.54. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 600 s ozonlanan DMP için olası ara ürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	119
Şekil 4.55. 2-hidroksipropanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 4,96 dk)	120
Şekil 4.56. Ozonlama süresi ile formaldehit derişimindeki değişim. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	120
Şekil 4.57. Ozonlama süresinin fonksiyonu olarak toplam asitlik değişimi. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	121
Şekil 4.58. 30 s ozonlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	122
Şekil 4.59. 120 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	123

Şekil 4.60. 300 s ozonlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	124
Şekil 4.61 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan ftalik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	125
Şekil 4.62 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan maleik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	126
Şekil 4.63 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan asetik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	127
Şekil 4.64 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan formik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	128
Şekil 4.65 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan okzalik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	129
Şekil 4.66. 30 s ozonlanmış ve (20-240 dk) UV ile ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0mM.....	130
Şekil 4.67. 30 s ozonlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV ile ışınlama süresinin fonksiyonu olarak çözünmüş oksijen değışimleri	131
Şekil 4.68. 30 s ozonlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV ile ışınlama süresinin fonksiyonu olarak pH değışimleri.....	132
Şekil 4.69. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak ozonlanmamış ve 30 s ozonlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinden bozunmadan geriye kalan DMP derişim değışimleri	135
Şekil 4.70. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak ozonlanmamış ve 30 s ozonlanmış 25 mg/L sulu DMP çözeltilerinde % bozunma değeri.....	135
Şekil 4.71. (a) 30 s ozonlanan ve 2 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltisinin gaz kromatogramı	136
Şekil 4.71. (b) 30 s ozonlanan ve 2 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP için olası araürünler	136
Şekil 4.72. (a) 4-hidroksibutanoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 11,49 dk)	137

Şekil 4.72. (b) 2,4-dihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 24,43 dk)	137
Şekil 4.73. (a) 30 s ozonlanan ve 40 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltisinin gaz kromatogramı	137
Şekil 4.73. (b) 30 s ozonlanan ve 40 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP için olası araürünler	138
Şekil 4.74. 4-hidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alikonma süresi 21,53 dk)	138
Şekil 4.75. 30 s ozonlanan ve 240 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltisinin gaz kromatogr	139
Şekil 4.76. Işınlanmamış ve 0,07kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	141
Şekil 4.77. Işınlanmamış ve ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	142
Şekil 4.78. Işınlanmamış ve ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	143
Şekil 4.79. Hidrojen peroksit içermeyen ve ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinde ışınlama dozu ile DO değişimi. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	145
Şekil 4.80. Hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak pH değişim	146
Şekil 4.81. (a) Işınlanmamış, (b) 0,07, (c) 0,52, (d)1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (alikonma süresi 17,94 dk), [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	147
Şekil 4.82. (a) Işınlanmamış, (b) 0,07 , (c) 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (alikonma süresi 17,75 dk), [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	148
Şekil 4.83. Işınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri	150
Şekil 4.84. Işınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri	150

Şekil 4.85. Standart karışımın (25 mg/L) HPLC kromatogramı.....	151
Şekil 4.86. (a) 0,07 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	153
Şekil 4.86. (b) 0,07 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	153
Şekil 4.87. (a) Metil 3- hidroksi 2-fenil propanoatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 15,75 dk).....	154
Şekil 4.87. (b) 3- hidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 21,51 dk)	154
Şekil 4.88. (a) 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	155
Şekil 4.88.(b) Hidrojen peroksit içeren ve 0,52 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler [DMP]:25mg/L,[H ₂ O ₂]:4,8mM	155
Şekil 4.89. (a) Hidroksi (3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,49 dk).....	156
Şekil 4.89. (b) Metil hidroksi (4-hidroksi fenil) asetatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,08 dk).....	156
Şekil 4.89. (c) Dimetil 4,5-bis(trimetilsiloksi) ftalatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,60 dk).....	157
Şekil 4.89. (d) 2,3-dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,88 dk)	157
Şekil 4.90. (a) 0,89 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	158
Şekil 4.90. (b) 0,89 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	158
Şekil 4.91. (a) Hidroksi (3-hidroksifenil) asetik asidin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk).....	159
Şekil 4.91. (b) Dimetil 4,5-dihidroksi benzen esterinin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,59 dk).....	159
Şekil 4.91. (c) 2,3-dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,87 dk)	160
Şekil 4.92. (a) 0,89 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	161

Şekil 4.92. (b) 0,89 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	161
Şekil 4.93. (a) Hidroksi (3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk)	162
Şekil 4.93. (b) Hidroksi benzoik asidin kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,09 dk)	162
Şekil 4.93. (c) Dimetil 4,5-dihidroksi benzenin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,59 dk)	163
Şekil 4.93. (d) 2,3-dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,87 dk)	163
Şekil 4.94. 1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	164
Şekil 4.95. Hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda ışınlama dozu ile formaldehit derişimideki değışim. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	166
Şekil 4.96. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak toplam asitlik değışimi. [DMP]: 25 mg/L	167
Şekil 4.97. 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltilisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	168
Şekil 4.98. 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltilisinin iyon kromatogramı (alıkonma süresi 17,19 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	169
Şekil 4.99. 1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltilisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0mM	170
Şekil 4.100. 1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltilisinin iyon kromatogramı (alıkonma süresi 5,58, 17,5). [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 4,8 mM	171
Şekil 4.101. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak oluşan maleik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	172
Şekil 4.102. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak oluşan formik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L	173
Şekil 4.103. UV/H ₂ O ₂ prosesinde suda çözülmüş DMP'nin bozunma mekanizması	177
Şekil 4.104. Ozon varlığında suda çözülmüş DMP'nin bozunma mekanizması	178

Şekil 4.105. Ozon/H ₂ O ₂ prosesinde suda çözünmüş DMP'nin bozunma mekanizması	179
Şekil 4.106. UV/Ozon prosesinde suda çözünmüş DMP'nin bozunma mekanizması	180
Şekil 4.107. Gama/H ₂ O ₂ prosesinde suda çözünmüş DMP'nin bozunma mekanizması	181



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Suyun radyolizi sonucu oluşan radikal ve moleküler türlerin radyoliz verimleri (G,molJ-1	10
Çizelge 2.2. Bazı ftalatlar ve kullanım alanları.....	20
Çizelge 2.3. USEPA (United Stated Environmental Protection Agency)'ya göre 2002 ve 2014'te su ve organizmalardaki DMP'nin sınır değerleri	21
Çizelge 2.4. Farklı sistemlere göre örnek verme tipleri.....	32
Çizelge 3.1. Dimetil ftalat (DMP)'nin kimyasal özellikleri	37
Çizelge 3.2. İyon Kromatografi cihazı kullanılarak organik alifatik asitlerin tespit edilmesinde kullanılan standartlar	37
Çizelge 3.3. Formaldehit ve toplam asitlik tayininde kullanılan kimyasallar	39
Çizelge 3.4. İyon Kromatografi (IC) cihazının analitik parametreleri.....	46
Çizelge 3.5. HPLC cihazının analitik parametreleri	47
Çizelge 3.6. GC/ MS çalışma koşulları	48
Çizelge 4.1. Işınlama süresi ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlerine hidrojen peroksit etkisi.....	63
Çizelge 4.2. Hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinin (0-240 dk) ışınlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma oranları	69
Çizelge 4.3. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve (2-240 dk) bekletilen DMP çözeltilerinde geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri	69
Çizelge 4.4. Standart alifatik asitler ve alıkonma süreleri	89
Çizelge 4.5. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 2 dakika UV ile ışınlanmış DMP'nin bozunması sonucu oluşan alifatik asitlerin alıkonma süreler	90
Çizelge 4.6. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 40 dakika UV ile ışınlanmış DMP'nin bozunması sonucu oluşan alifatik asitlerin alıkonma süreleri.....	91
Çizelge 4.7. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 240 dakika UV ile ışınlanmış DMP'nin bozunması sonucu oluşan alifatik asitlerin alıkonma süreleri.....	92
Çizelge 4.8. Ozonlama süresi ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlere hidrojen peroksit etkisi	100

Çizelge 4.9. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen sulu DMP çözeltilerinin (0-600 s) ozonlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri	105
Çizelge 4.10. 30 saniye ozonlanmış DMP çözeltilerinden oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri	122
Çizelge 4.11. 120 saniye ozonlanmış DMP çözeltisinden oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	123
Çizelge 4.12. 300 saniye ozonlanmış DMP çözeltisinden oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri. [DMP]: 25 mg/L, [H ₂ O ₂]: 0,0 mM	124
Çizelge 4.13. Işınlama süresi ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlerine ozonlamanın etkisi	131
Çizelge 4.14. Ozonlanmayan ve 30 saniye ozonlanan DMP çözeltilerinin (0-240 dk) ışınlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma oranları	134
Çizelge 4.15 (0-600 s) ozonlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma oranları	134
Çizelge 4.16. Su radyolizinde önemli olan bazı reaksiyonlar	140
Çizelge 4.17. Işınlama dozu ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlerine hidrojen peroksit etkisi.....	144
Çizelge 4.18. Hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinin gama ışınlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri	149
Çizelge 4.19. Standartların alıkonma süreleri.....	151
Çizelge 4.20. 0,52 kGy ışınlanmış DMP'den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri	168
Çizelge 4.21. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 0,52 kGy ışınlanmış DMP'den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri	169
Çizelge 4.22. 1,42 kGy ışınlanmış DMP'den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri.....	170
Çizelge 4.23. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 1,42 kGy ışınlanmış DMP'den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri	171
Çizelge 4.24. Proses türüne göre optimum koşullardaki DMP'nin % Bozunma değerleri	182

KISALTMALAR

Ag	Gümüş
AOP's	İleri Oksidasyon Prosesleri
API	Atmosferik Basınç İyonlaştırma
BBP	Benzilbütiftalat
BSTFA	N,Obis(trimetilsilil)trifluoroasetamid
BSA	N,O-Bis(trimetilsilil) asetamid
CI	Kimyasal İyonlaştırma
DCM	Diklorometan
DBP	Dibütiftalat
DEP	Dietiftalat
DDT	Dikloro Difenil Trikloroetan
DMP	Dimetiftalat
ECD	Elektron Yakalama Dedektörü
EDCs	Endokrin Bozucu Kimyasallar
EI	Elektron Darbeli İyonlaştırma Kaynağı
EPA	Environmental Protection Agency
e^-_{aq}	Hidrate Elektron
FAB	Hızlı Atom Bombardımanı
FID	Alev İyonizasyon Detektörü
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
•H	Hidrojen Radikali
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HMDS	Hekzametildisilazan
IC	İyon Değiştirme Kromatografisi (İyon Kromatografisi)
MSTFA	N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroasetamid
MTBSTFA	N-Tersiyerbutilsilil-N-metiltrifluoroasetamid
NCI	Negatif Kimyasal İyonlaştırma
NPD	Nitrojen Fosfor Dedektörü
•OH	Hidroksil Radikali
O ₃	Ozon

PAEs	Ftalikasit Esterleri
Pb	Kurşun
PCB	Poliklorlu Bifeniller
PCI	Pozitif Kimyasal İyonlaştırma
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinil Klorür
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
TBDMCS	Tersiyerbutildimetilklorsilan
TBDMSCI	Tersiyerbutildimetilsilil Klorür
TBDMSIM	N-Tersiyerbutildimetilsililimidazol
TCD	Termal İletkenlik Dedektörü
TMBS	Trimetilbromosilan
TMCS	Trimetilklorosilan
TMS	Trimetilsilan
TMSDEA	N-Trimetilsilildietilamin
TMSIM	Trimetilsililimidazol
USEPA	United Stated Environmental Protection Agency

1.GİRİŞ

Su canlıların yaşamı çok önemli olduğundan, su kaynaklarının kirlenmemesi önemlidir. Endüstride değişik amaçlarla kullanılan halojenli bileşikler, endokrin bozucu içeren atıklar ve gübre, tarım ilaçları, dünyanın pek çok yerinde içme suyu kalitesinin kötüleşmesine sebep olur [1]. Su arıtma tesislerinde filtrasyon ve klorlama gibi işlemler kullanılmaktadır. Bu işlemler, ftalatlar gibi kirleticilerin giderilmesi için pek etkin değildir [2]. Çeşitli yöntemlerle organik bileşiklerin bozunması sonucu toksik araürünler ve diğer zararlı maddeler oluşabilmektedir. Bu sebeple kirleticilerin tamamen bozunması ve mineralleşmesi (CO_2 ve anorganik maddelerin oluşumu) için ileri oksidasyon prosesleri gibi detaylı araştırmalar gerekmektedir [3-5]. Dimetilftalat (DMP) bir endokrin bozucu bileşiktir. DMP gıdalar, oyuncaklar, oje, plastik malzemeler, yapıştırıcı ve ilaç eldesinde kullanılan maddedir ve suda ve toprakta kolaylıkla bozunmadığı için yeraltı ve yüzey sularında kirliliğe yol açmaktadır [6].

İleri oksitlenme prosesleri (AOP's) reaktivliği yüksek hidroksil radikaller kullanımıyla organik kirleticiler maddelerin oksitleme yöntemleri olarak tanımlanır. UV, gama-ışınları ya da yüksek enerjili elektronlar, UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , Fenton tepkimesi ileri oksidasyon yöntemlerinden örneklerdir [7]. İleri oksidasyon prosesleri atıksu veya içme suyu içerisindeki biyolojik olarak zor parçalanabilen organikleri okside etmek için kullanılır. İleri oksidasyon sırasında çoğu zaman CO_2 'ye kadar oksidasyon gözlenmez. İleri oksidasyon sırasında oldukça yüksek oksidasyon özelliklerine sahip hidroksi radikaller ($\bullet\text{OH}$) oluşur. Oluşan hidroksil radikalının standart indirgenme potansiyeli 2,8 V olup, basit organikler hariç (asetik asit, okzalik asit, aseton gibi) bütün organikleri oksitleme potansiyeline sahiptir. Basit organikler (asetik asit, okzalik asit, maleik asit) oksidasyondan sonrasında oluşan yan ürünler olup biyolojik olarak kolayca parçalanabilmektedirler.

Yapılan alışmalarda UV ışınlatma ile organiklerin oldukça verimli bir şekilde oksitlendiği bulunmuştur [8]. Hidrojen peroksit (H_2O_2) etkili ve kullanımı kolay bir oksidandır. Fakat H_2O_2 yalnız başına mükemmel bir oksidan değildir. Bu nedenle hidrojen peroksit, genellikle ozon ve UV gibi oksidanlar ile birleştirilerek kullanılır.

Fenton prosesi hidrojen peroksit ile demir iyonları arasında elektron transferi sonucu olur ve demir iyonları homojen kataliz olarak davranarak hidrojen peroksitin oksidasyon özelliğini artırır. Bu metot ilk defa 1894 yılında Fenton adlı bir bilim adamı tarafından bulunmuştur [9].

İleri oksidasyon proseslerindeki oluşan oksidasyon mekanizmaları ile ilgili birçok ayrıntı hala bilinmemektedir ve araştırmalar bu konuyla ilgili devam etmektedir. Oksidasyon mekanizmaları AOP's tekniklerinin kullanım sürecine bağlıdır. Bu konuda birçok araştırmada radyasyon ve ozonun sinerjik etkisini incelemek için yapılmıştır [10].

Ozon da güçlü oksitleyici maddedir ve bu nedenle içme suyu ve atık suların arıtılması için büyük ölçekte kullanılan bir tekniktir [11-14]. Sudaki organik bileşikler ile moleküler ozon (O_3) direkt yükseltgenmeye yolaçarak ve/veya ozonun parçalanma ürünü olan hidroksil radikalleri ile yükseltgenerek iki farklı mekanizma ile reaksiyona girmektedir.

İyonlaştırıcı radyasyon doğal ve atık sularda organik kirleticilerin radyolitik bozunması için son yıllarda kullanılmaktadır [15-17]. Bu teknolojinin kullanımı içme suyunun arıtımı için ve sudaki humik maddelerinin giderimi için Andayami ve Bagyo tarafından rapor edilmiştir [17].

AOP's tekniklerinin ftalatların giderimi için kullanılması birçok araştırmacı tarafından denenmiştir. Vincenzo Belgiorno ve arkadaşları [18] atık sulardaki endokrin bozucuların giderilmesi için ileri oksidasyon teknikleri, ultrasonik radyasyon ve fotoliz teknikleri kullanmışlar, N.Bolonga ve arkadaşları [19] ise endokrin bozucuların canlıların üzerinde etkileri ve onların giderilmesi için nanofiltrasyon yöntemlerini kullanmışlardır.

Li ve çalışma grubu Dibutilftalatı TiO_2 filmi ile ozonlama metodu kullanarak yapısındaki bozunmayı ayrıca dietilftalat ve dimetilftalatla ilgili yapılan çalışmalarda ise UV/Ozon etkisini ftalatların yapılarının bozunması üzerinde incelenmiştir [20]. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü'nde ise tekstil ve boya endüstrisi atıksularının tekrar kullanılabilir veya ortama deşarj edilebilme standartlarına getirilebilmesi konusunda gama-radyasyon tekniği kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. Boya derişimi, ışınlama dozu, doz hızı, çözelti pH'ı gibi boyanın radyolizini etkileyen faktörler çalışılmıştır. Boya türüne göre, boyanın moleküler yapısına göre değişik sonuçlar elde edilmiştir [21-23]. Laboratuvarlarımızda boya çözeltilerinin renginin giderilmesi, boyanın yapısının bozunması ve ortamdan farklı bozunma ürünleri sonucu uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Literatürde gama ışınları kullanarak DMP'nin bozunması üzerinde çok çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, klasik yöntemlerle parçalanamayan ve ortamdan uzaklaştırılamayan endokrin bozuculardan bir ftalat olan DMP'nin, UV ve gama ışınlama tekniği ile hidrojen peroksit ve/veya ozon varlığında ve yokluğunda bozunması, bozunma ürünlerinin tayini ve ortamdan uzaklaştırılmaları yapılmıştır. Çalışmanın amacı, DMP' nin çeşitli deneysel faktörler, H_2O_2 ve O_3 varlığı gibi türlerin sinerjik etkisiyle radyolitik bozunmasını incelemek ve oluşan araürünleri tespit etmektir. Ayrıca bu çalışmada DMP'nin ışınlama veya ozonlama işlemleri mineralleşme gerçekleşene kadar takip edilmeye çalışılmıştır.

ışınlama ve ozonlama işlemleri yapıldıktan sonra analizler için kromatografik çalışmalar yapılmıştır. Kromatografik yöntemler seçici ve çok hassas algılama avantajlarına sahip olduklarından dolayı en yaygın analitik, ayırma, tanımlama ve su dahil olmak üzere farklı ortamlarda ftalat kalıntılarının belirlenmesi için kullanılan yöntemlerdir. Genel olarak DMP'nin bozunması sonucunda oluşan araürünlerin kromatografik yöntemler ile analiz yapmadan önce katı faz ekstraksiyonu (SPE) uygulanmıştır. Bu yöntem az miktarda olan araürünlerin deriştirilmesi ve onları sulu faz ortamından organik faz ortamına almak amacıyla yapılması gereken bir işlemdir [24].

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Su

Su, canlıların yaşamı için temel bir madde insan ve doğa ilişkisinde de en önemli faktörlerden birisidir. Doğa bir “beden” olarak düşünülürse, bu bedene can veren varlığın dolaşımındaki de su olmalıdır. Su konulu yapılan tartışmaların önemli bir boyutu sağlık temellidir [25].

2.1.1. Su Kaynakları

Su kaynaklarının sürekli olarak tüketilmesi, iklim değişiklikleri, kaynaklardaki doğal değişiklikler ve insan faaliyetlerinden kaynaklı etkenler nedeniyle su tüketimi çözülecek gereken bir sorundur [26,27]. Şekil 2.1’de su çevriminin şeması verilmiştir. Su kaynaklarının durumunu değerlendirmek için su döngüsünün buzulların erimiş suyu gibi farklı parçalarının rolünün anlaşılması gerekmektedir. Şekil 2.2’de Dünya’daki suyun küresel dağılımı görülmektedir. Su kalitesinin düşük olması ve su kaynaklarının sınırsız kullanımı bir ülkenin ekonomik gelişiminde olumsuz etkileyebilir, sağlığa zarar verebilir ve kaynaklarını kısıtlayabilir [28, 29]. Günümüzde ise suyun tekrar kullanılması için tuzunun giderilmesi ve yağış ürünlerinin toplanması gibi yöntemler geliştirilmektedir [29].

2.1.2. Yeraltı Suları

Yeraltı suları, yüzeysel suların yanında önemli diğer bir kaynaktır. Zamanla bağlı kuraklık ve su kaynaklarının kirlenme tehditleri sonucu su miktarı azalmaktadır. Bu nedenle yüzey su kaynaklarındaki gibi, yeraltı su kaynaklarının seviyesi ve içeriği düzenli olarak tespit edilmesi ve takip edilmelidir [27].

2.1.3. Su Kirliliği

Suların fiziksel ve kimyasal olarak arıtılması ve sağlık açısından niteliğinin yükseltilmesi hastalık risklerinin azalmasında yardımcı olacaktır. Su pekçok bileşik için iyi bir çözücü olduğundan kaynağından kullanım aşamasına kadar en kolay kirlenen maddedir. Bu nedenlerden dolayı, yüzeysel ve kirlenmesi kolay kaynakların kirletilmesini engellemek çok önemlidir.

Su kirliliğine neden olan bazı endokrin bozucu kimyasalların letal doz değerleri (LD₅₀) değerleri verilmektedir:

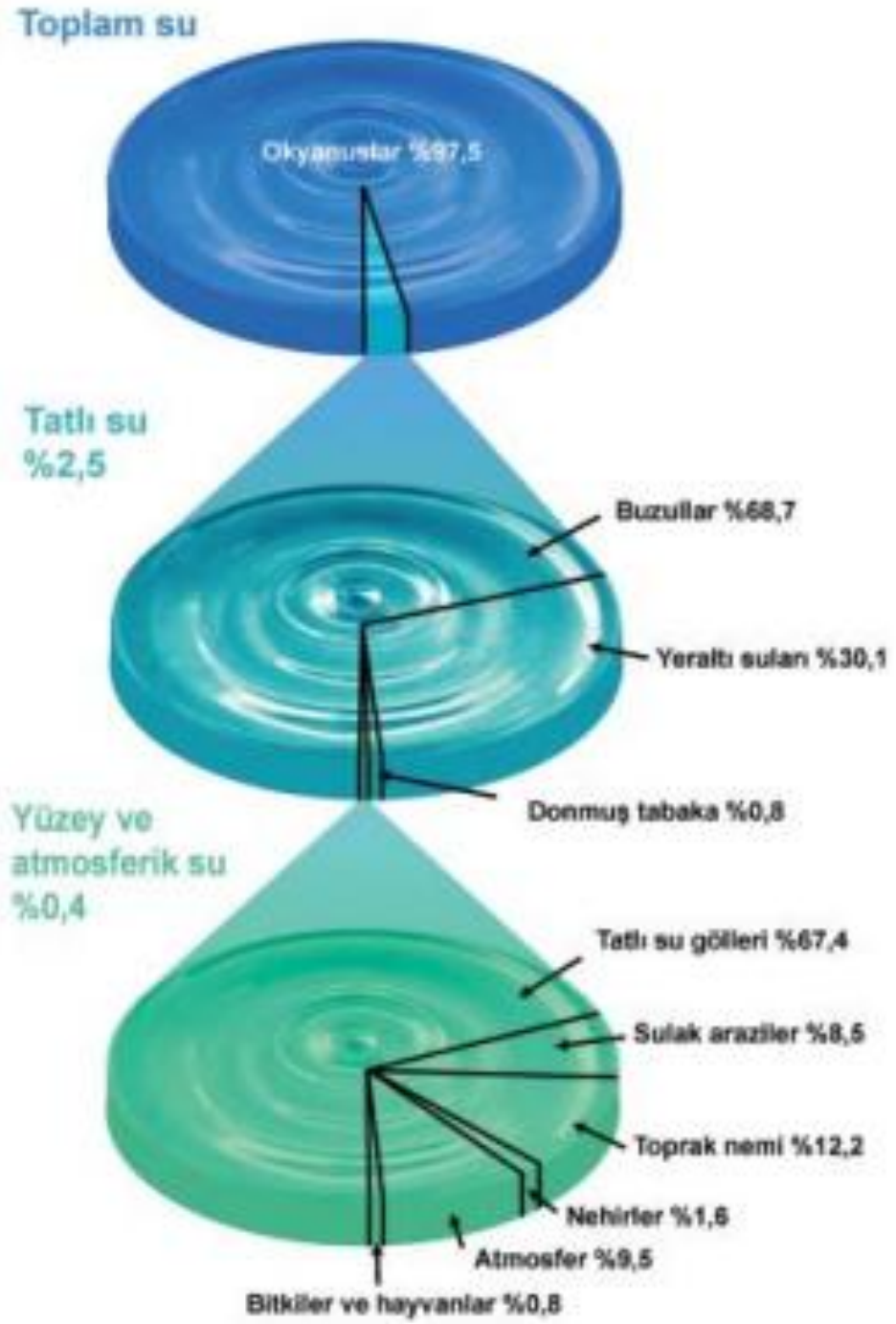
Botulin : 0,00003 (µg/kg), Tetanos-toksini: 0,0001 (µg/kg), Difteri-toksini: 0,3 (µg/kg), Paly toksini: 0,45 (µg/kg), 2.3.7.8-TCDD: 1 (µg/kg), Tetrodoksine: 15 (µg/kg), Aflatoksin: 600 (µg/kg), Nikotin: 1000 (µg/kg), Paration: 3000 (µg/kg), Siyanür: 10000 (µg/kg), DDT: 113000 (µg/kg), Cıva: 120000 (µg/kg).

Suyun berrak olması içilebilir olduğunu göstermez. Etrafında koruma alanı olmayan bir kaynak suyu kolayca kirlenebilir. Üretim ve tüketim arttıkça, kirlenmenin boyutu da artmaktadır. Su kirlenmesinde nüfus artışının rolü önemlidir. Kısaca su kirliliğinin sınıflandırılması aşağıdaki gibi özetlenebilir [27, 30] :

- Sanayi atıkları
- Kimyasal kirlenme
- Fiziksel kirlenme
- Fizyolojik kirlenme
- Biyolojik kirlenme
- Radyoaktif kirlilik.



Şekil 2.1. Su çevriminin genel şeması.



Şekil 2.2. Dünya'daki suyun küresel dağılımı.

2.1.4. Radyasyon ve Çeşitleri

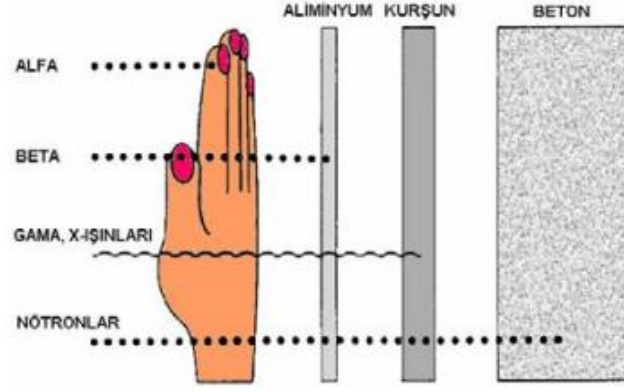
Radyasyon terimi genellikle nükleer değişime uğrayan sistemlerle ilişkili olarak meydana gelen çok çeşitli ışınları kapsar. **Radyasyon** veya **Işınım**, elektromanyetik dalgalar veya parçacıklar biçimindeki enerji yayımı ya da aktarımıdır. "Radyoaktif maddelerin alfa, beta, gama gibi ışınları yayması"na veya "Uzayda yayılan herhangi bir elektromanyetik ışını meydana getiren unsurların tamamı"na da radyasyon denir. Bir madde atom çekirdeğindeki nötronların ve protonların sayısına göre, kararsız bir yapı gösterebilir ve kararlı hale ulaşabilmek için nötron veya proton sayılarını azaltacak şekilde alfa, beta, gama gibi çeşitli ışınlar yayabilir. Çevresine bu şekilde ışın saçarak parçalanarak maddelere radyoaktif madde denir. Radyasyon türleri, iyonlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olmayan radyasyon olarak iki sınıfta incelenmektedir [31].

2.1.4.1. İyonlaştırıcı Olmayan Radyasyon

İyonlaştırıcı olmayan radyasyon iyonlaştırıcı radyasyondan daha az enerjiye sahiptir; ve dolayısıyla iyonları üretmek için yeterli enerjiye sahip değildir. İyonlaştırıcı olmayan radyasyon için görünür ışık, kızıl ötesi ışık, radyo dalgaları, mikrodalgalar, ve güneş ışığı örnek verilebilir.

2.1.4.2. İyonlaştırıcı Radyasyon

İyonlaştırıcı radyasyon; maddesel ortamdan geçerken madde ile etkileşerek iyon çiftleri oluşturabilen yüklü parçacıklar, ağır iyonlar ve serbest nötronlar gibi tanecik karakterli ışınımlardır. Alfa, beta parçacıkları, gama ve X ışınları, kozmik ışınlar atomları iyonlaştırabilecek enerjiye sahip olan radyasyon türleridir. Serbest nötronlarda iyonlaştırıcı radyasyon olarak tanımlanır. İyonlaştırıcı radyasyon, doğal ve yapay radyoaktif maddelerden oluşmaktadır. Farklı tipteki radyasyon ışınlarının soğurulması Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3. Radyasyon çeşitlerine göre soğurulma.

2.1.5. Radyasyon ve Çevre

Son yıllarda, nüfus artışı, daha yüksek yaşam standartları, artan şehirleşme ve gelişmiş sanayi faaliyetleri doğal kaynakların tüm dünyada giderek azalmasına neden olmuştur. Fosil yakıtlar, kömür, doğal gaz, petrol, ısı ve elektrik enerjisinin birincil ana üretim kaynakları olarak tüketildiğinden ve dolayısıyla kirleticileri (karbon, hidrojen, kükürt ve azot bileşikler, metaller, farklı eser elementler, ağır metaller içeren uçucu bileşenler, kül, SO_2 ve SO_3 , SO_x olarak, uçucu organik bileşikler (VOC), NO_2 ve NO dahil NO_x) çok sayıda ve miktarda sanayiden, egzoz gazları, enerji santralleri, konut ısıtma sistemleri ve araçlar yolu ile atmosfere yayılmaktadır. Bu partiküller ve diğer kirleticiler sadece atmosferik ortamı değil, aynı zamanda su ve toprak kirlenmesine de neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı çağımızda enerji üretimi için yeni ve temiz teknolojilere ihtiyaç duymaktayız. Radyasyon bu ihtiyaçların giderilmesinde yardımcı olan kaynaklardan biridir [31]. Çevre sorunlarını çözmek için radyasyonun kullanıldığı alanlardan bazıları aşağıdaki gibidir:

- Doğal suların arıtılmasında
- Atık suların arıtılmasında
- Baca gazlarının temizlenmesinde
- Hastane, havaalanı atıkları ve kontamine toprak arıtmalarında.

2.1.6. Suyun Radyolizi

Suda renk ve kokuya neden olan organik bileşikler ve insan sağlığına zararlı olan mikroorganizmaların ortamdaki uzaklaştırılması gereklidir. Bilinen arıtım yöntemleri dezenfeksiyon, çökeltme, filtrasyon, klorlama, ozonlama ve pH ayarlamasını içerir. Standart arıtma yöntemlerinde kirlenimler tamamen bozunmadığından dolayı, iyonlaştırıcı radyasyonun kullanılması organik kirlenimlerin bozunması için de uygundur. Yüksek enerji kaynağı olarak en çok kullanılan radyasyon kaynakları ^{60}Co ve ^{137}Cs gibi radyoizotoplardan yayılan elektromagnetik (gama) radyasyon ile elektron hızlandırıcıları tarafından üretilen elektron demetleridir. Sulu çözeltilerin ışınlaması sonucunda serbest radikaller (e^-_{aq} , $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$) ve moleküler türler (H_2 , H_2O_2) oluşur. Ayrıca ışınlama sonrası oluşan ürünler indirgeyici (e^-_{aq} , $\bullet\text{H}$) ve yükseltgeyici ($\bullet\text{OH}$, H_2O_2) grupları olarak da iki gruba ayrılabilirler. Işınlama sonrası ortaya çıkan H_2 reaksiyona girmez ve çoğu zaman sistemden gaz olarak çıkar. Görüldüğü gibi iyonlaştırıcı radyasyon aynı anda hem indirgeyici hem de yükseltgeyici reaktif türleri oluşturmalarından dolayı diğer bir çok ileri yükseltgeme proseslerine (Advanced Oxidation Processes, AOP's) göre daha avantajlıdır [32]. Suyun radyoliz mekanizmasını incelemek için teorik ve deneysel araştırmalar yapılmıştır. Suyun radyolizi sonucu oluşan birincil ürünleri ve pH 3-11 aralığındaki radyoliz verimleri (G , molJ^{-1}) aşağıda özetlenmiş ve Çizelge 2.1'de ise farklı pH aralıklarındaki radyoliz verimleri verilmiştir. G , radyoliz verimidir ve absorblanan 100 eV enerji başına oluşan molekül sayısıdır.



Çizelge 2.1. Suyun radyolizi sonucu oluşan radikal ve moleküler türlerin radyoliz verimleri (G , molJ^{-1}).

pH	e^-_{aq}	$\bullet\text{H}$	$\bullet\text{OH}$	H_2	H_2O_2
3-11	$2,7 \times 10^{-7}$	$0,57 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$0,47 \times 10^{-7}$	$0,7 \times 10^{-7}$
0,46	0	$3,8 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$	$0,41 \times 10^{-7}$	$0,8 \times 10^{-7}$

Sulu çözeltilerde oluşan radyoliz ürünleri arasında en reaktif olanlar yükseltgeyici hidroksil radikali ($\cdot\text{OH}$) ile indirgeyici hidrate elektron (e^-_{aq}) ve hidrojen atomu ($\cdot\text{H}$)'dır.

2.1.6.1. Suyun Radyoliz Mekanizması

Radyolitik reaksiyonlar farklı zaman aralıklarında gerçekleşen üç ana aşamada meydana gelmektedir [33] ;

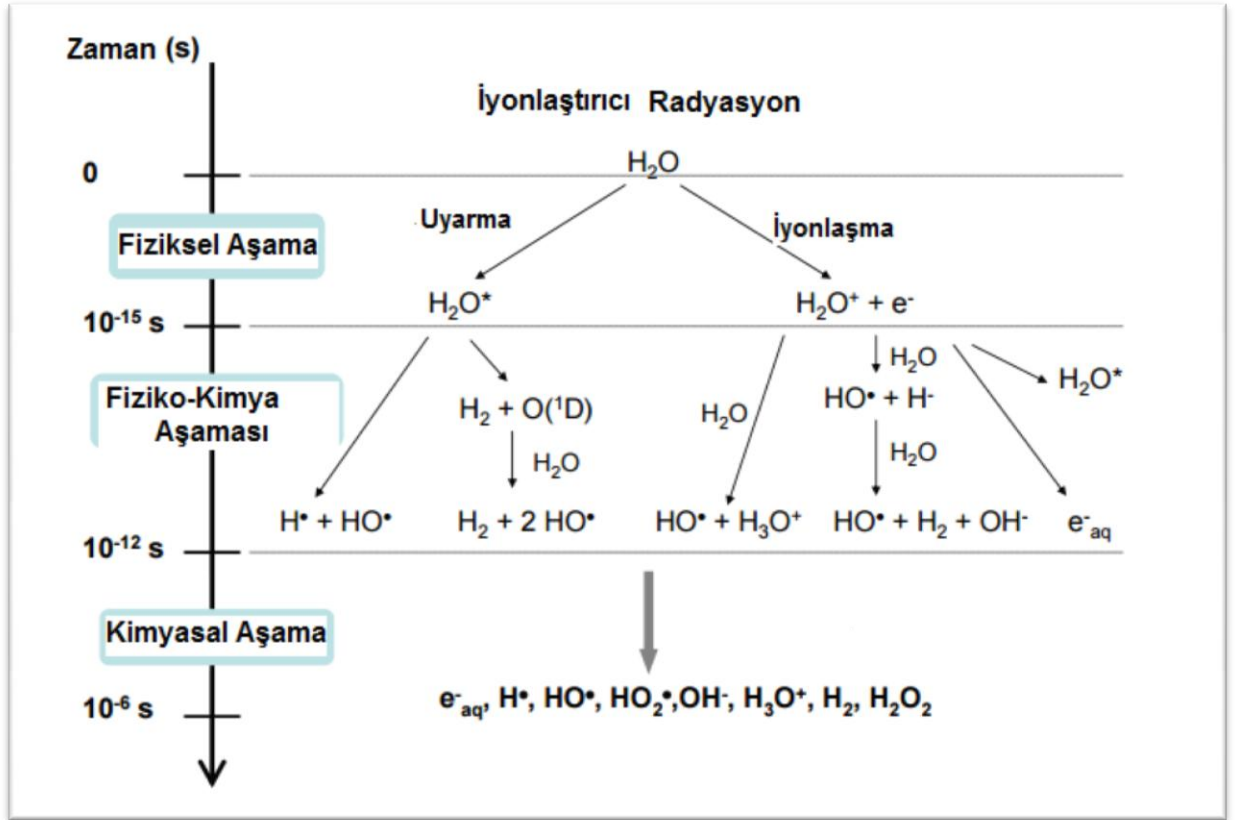
Fiziksel Aşama: Madde (su) - iyonlaştırıcı radyasyon etkileşmesinden 1 fs sonra gerçekleşen bu aşama hızlı relaksasyon proseslerini takiben enerji depolanmasını içerir. Bu aşama ise uyarılmış ve iyonlaşmış suyun ve uyarılmış elektronların (H_2O^+ , H_2O^* , e^-) oluşumuna sebep olmaktadır.

Fiziko-Kimyasal Aşama: (10^{-15} - 10^{-12} s) arasında gerçekleşen fiziko-kimyasal aşama esnasında, iyon-molekül reaksiyonlarını (2.2), uyarılmış türün homolitik ayrışmasını (2.3), uyarılmış türlerin iyonlaşmasını, uyarılmış elektronların solvasyonunu (2.4) içeren çok sayıda proses gerçekleşmektedir.



Kimyasal Aşama: (10^{-12} - 10^{-6} s) arasında gerçekleşen kimyasal aşama esnasında, fiziksel ve fiziko-kimyasal aşama sonucu oluşan türler radyasyon izinde (track) tepkime verirler ve çözeltiliye difüzyonlanır. Birbirleriyle tepkime verebildikleri gibi çözünenlerde (varsa) tepkime verirler. Taneciklerin izi radikallerin difüzyonu ve de sonraki kimyasal reaksiyonlardan dolayı genişler. Şekil 2.4'de suyun radyolizinin üç aşaması esnasında oluşan ana reaksiyonlar verilmiştir [34].

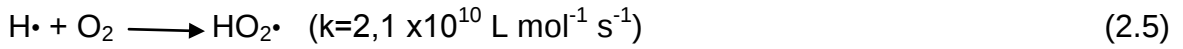
Sulu çözeltilerde bulunan kirleticiler ışınlamanın dozuna bağlı olarak molekül ağırlığı büyük türler parçalanarak daha küçük molekül ağırlığında molekül, iyon ya da radikallere dönüşür. Oluşan kararsız yapılar kararlı hale gelmek için ortamdaki diğer kararsız iyon yada radikallerle birleşerek kararlı yapıları meydana getirirler [35].



Şekil 2.4. Suyun radyolizinin üç aşaması esnasında oluşan ana reaksiyonlar.

2.1.7. O₂ Etkisi

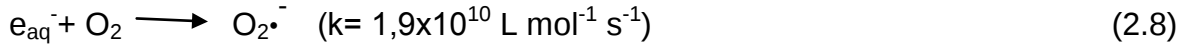
Oksijen hidrojen atomlarıyla tepkimeye girerek hidroperoksil radikallerini oluşturmakta ve hidrojen radikallerini süpürebilmektedir. Işınlanmış sulu çözeltilerde, çözünmüş oksijenin çözeltide kaldığı durumda bu tür reaksiyonlar oluşabilmektedir [36].



Hidroperoksil radikalleri hidrojen atomları kadar reaktif türler değildir. Ayrıca bu radikaller hidroksil radikalleriyle tepkimeye girip oksijen oluşumuna neden olabilmektedirler. Hidrojen peroksitin oluşum verimi oksijen varlığında aşağıdaki tepkimeye göre daha fazladır.



Ayrıca oksijen e_{aq}^- ile aşağıdaki reaksiyonu vererek harcanmaktadır.



Aynı zamanda oksijen serbest radikalik türlerle tepkimeye girerek aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi peroksi radikallerini oluşturmaktadır,



Oluşan peroksi radikalleri eşitlik 2.10 ve 2.11 reaksiyonlarına göre hidroperoksitlere dönüşebilmektedir,

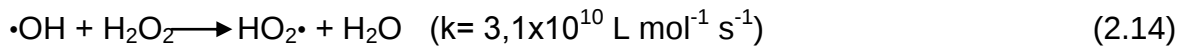


Oksijen varlığında bazı diğer reaksiyonlar da oluşabilmektedir



2.1.8. H₂O₂ Etkisi

Su arıtma işlemlerinde organik kirleticilerin bozunma oranını ve hızını artırmak ve daha iyi sonuçlar elde etmek için hidrojen peroksidin optimum derişimini belirlemek büyük bir öneme sahiptir. Belli bir H₂O₂ derişimine kadar (optimum derişim) bozunma hızı ve oranı artar, ancak optimum hidrojen peroksit derişiminden fazla miktardaki hidrojen peroksidin ortamda bulunması, oluşan hidroksil radikallerini daha az reaktif radikallere ve türlere dönüştürür. Bu nedenden dolayı optimum hidrojen peroksit derişiminin bulunması ileri oksidasyon prosesleri için önemlidir. Aşağıda hidrojen peroksit varlığında oluşan bazı tepkimeler verilmektedir [37];

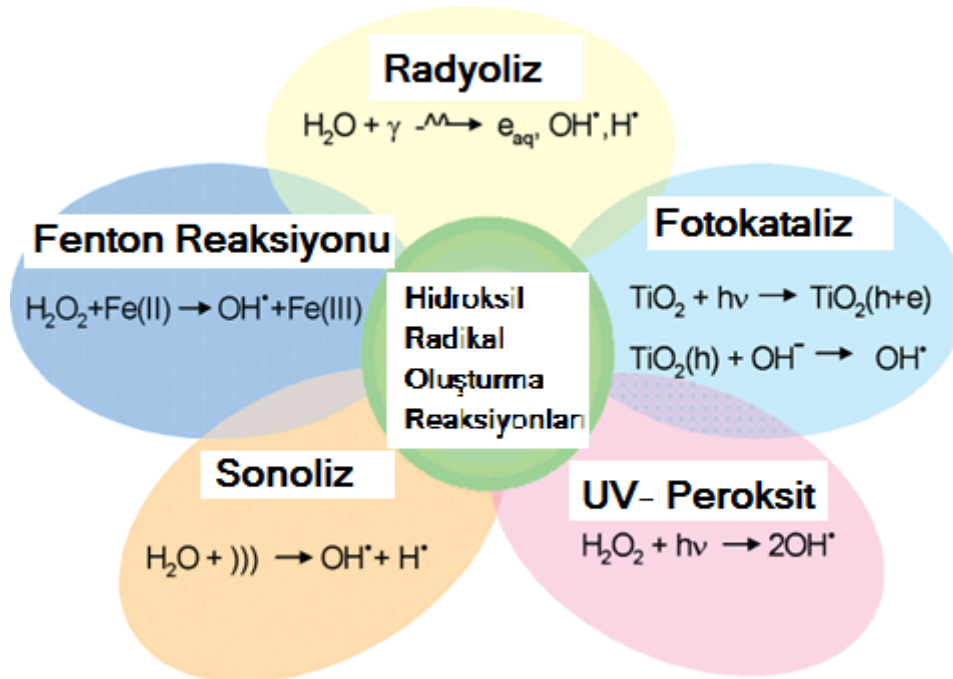


2.1.9. İleri Oksidasyon Prosesleri (AOP's)

Adsorpsiyon ve klasik su arıtma yöntemlerinde sudaki kirlilikler bir ortamdan diğer ortama değiştirilerek aktarılır, ancak bu değişik ortamdan kirliliklerin giderilmesi ek işlemler gerektirmektedir. İleri oksidasyon prosesleri sırasında üretilen radikaller organik kirleticilerin çok sayıda yeni türlere dönüşmesine yol açabilir. Kirleticilerin bozunması için kullanılacak olan hidroksil radikal oluşumuna yolaçan prosesler genel olarak, "İleri (gelişmiş) oksidasyon prosesleri" (AOP's) olarak adlandırılır [7]. AOP's tam bir mineralleşmenin göstergesi olan CO₂, H₂O ve mineral asitlerin oluşumunu sağlayacak olan çevre sıcaklığında oksidatif hidroksil radikallerinin üretilmesiyle karakterize edilir.



İleri Oksidasyon Prosesleri tek bir arıtım yönteminin hidrojen peroksit, ozon gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi katalizörlerin varlığında ve yokluğunda, ultrasonik ışınlama, elektron demeti ile ışınlama, gama ışınlaması, Fenton prosesleri ile biraraya getirilerek geliştirilebilir-çeşitlendirilebilir [38], olası prosesler Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Hidroksil radikal oluşumuna yolaçan İleri Oksidasyon Prosesleri [7].

(UV/H₂O₂) Prosesi: Hidrojen peroksit kuvvetli bir kimyasal oksidandır. Hidrojen peroksit UV ışınlanması sonucunda fotokimyasal olarak parçalanır. UV ışığı ile hidrojen peroksit içeren çözeltinin ışınlanması sonucunda diğer proseslere göre daha fazla sayıda •OH radikali oluşmaktadır [39]. H₂O₂ tarafından UV radyasyonunun maksimum absorpsiyonu yaklaşık 220 nm'de olmaktadır [39]. H₂O₂ UV ışınlarına maruz kaldığında •OH radikal oluşumu aşağıdaki reaksiyonda görülmektedir.



(UV/O₃) prosesi: Ozon varlığında UV ile ışınlanan sulu çözeltilerde aşağıda verilen reaksiyonlarla sulu çözeltilerde hidrojen peroksit ve oksijen oluşmaktadır.



ya da



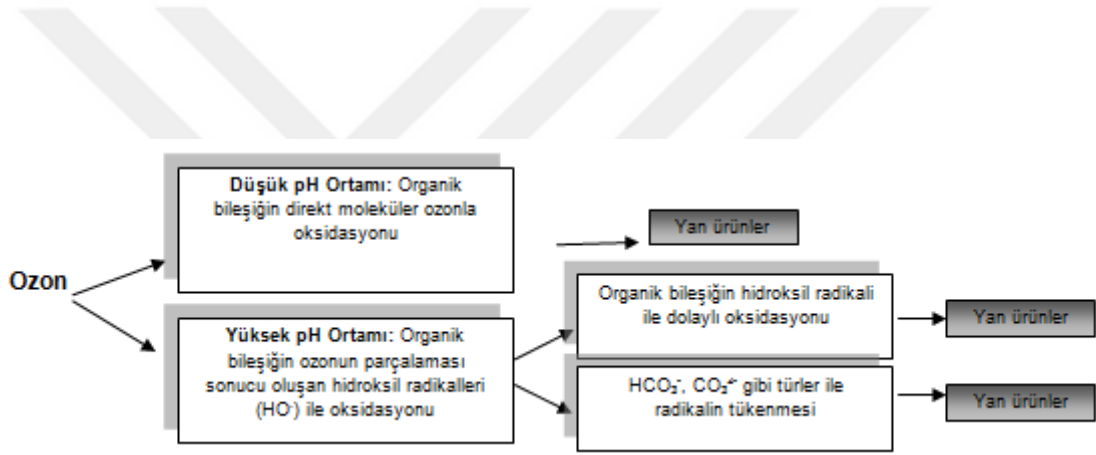
2.1.10. Ozon ve Ozonlama

Ozonun diğer proseslere göre avantajları etkili olması, organizmalara zararlı etki yapmaması, toksik veya atık bir yan ürün oluşturmamasıdır. Fotolitik ozon prosesi toksik bileşiklerin oksidasyonu için oldukça etkili bir yöntemdir. Basit olarak ozon ile doyurulmuş atık su, 254 nm dalgaboyundaki UV ışınlarına maruz bırakıldığında, ozonun UV ışınını absorplama katsayısı hidrojen peroksitten daha yüksek olup, ozonun UV ışınını absorplaması daha verimlidir. Ozonun bozunma hızı ise hidrojen peroksitten daha yüksektir [40].

Ozon (O₃) oda koşullarında renksiz ve keskin kokulu bir gazdır. Hem gaz halde hem de çözeltide oldukça reaktif ve güçlü bir yükseltgen olan ozonun sudaki çözünürlüğü 20 °C'de 570 mg/L'dir. Yine bir dezenfektan olarak kullanılan klor gazının sudaki çözünürlüğü ise ozondan 12 kat fazladır [41].

Şekil 2.6'da gösterildiği gibi ozonun yükseltgen özelliği ortamın pH'ına bağlıdır. Hidroksil radikali, moleküler ozona göre daha yükseltgen olup yarılama ömrü daha kısadır ve sudaki miktarı 10^{-12} M'ı geçemez [41].

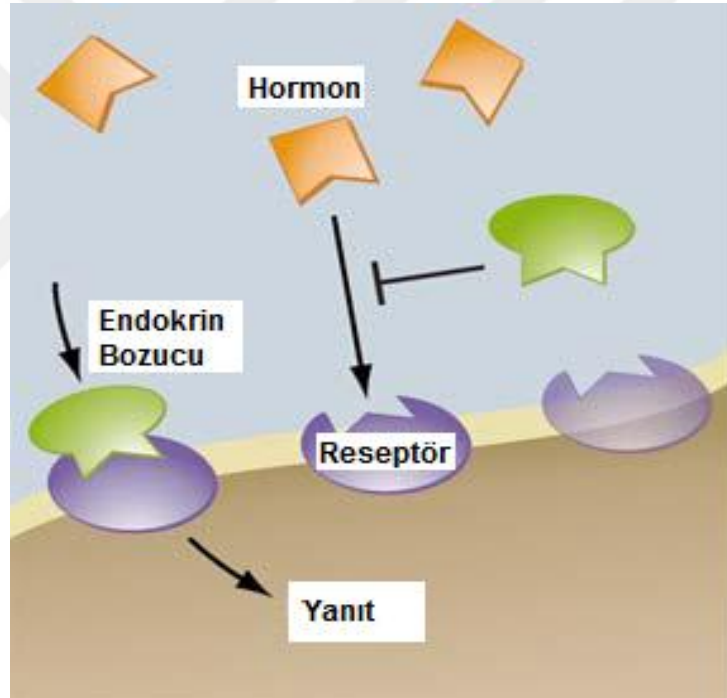
Çözünmüş ozon içeren yeraltı suyu UV ışınlamasına maruz kalırsa radyasyon sadece ozon tarafından absorplanır, serbest radikal $\bullet\text{OH}$ için tek kaynak ozonun kendi bozunmasıdır. Eğer çözünmüş ozon içeren yeraltı suyu e-beam ışınlamasına maruz kalırsa radyasyon sadece su tarafından absorplanır. Serbest $\bullet\text{OH}$ radikali için iki kaynak vardır, suyun iyonlaşması ve ozonun kendisinin bozunması.



Şekil 2.6. Suyun ozonlanması sırasındaki organik bileşiğin farklı pH'lardaki oksidasyon reaksiyonları [41].

2.1.11. Endokrin Bozucu Kimyasallar (EDCs)

Endokrin bozucular endokrin sistemin gelişimini ve fonksiyonunu değiştiren maddelerdir [42]. EDC'ler endojen hormonları taklit edebilirler veya endokrin sisteminin normal hormonal aktivitesini engellerler [42]. Bu kimyasallar doğal çevrede bulunabildiği gibi, endüstriyel işlemler sonucunda oluşabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar endokrin bozucu kimyasalların endokrin sisteminin fonksiyonlarını etkileyerek, organizmada bazı hastalıkların görülme sıklığını artırdığı bilinmektedir. Endokrin bozucu kimyasallar hormonları taklit edip vücuttaki hücre reseptörlerini etkileyerek hormonların aktivitesini bozabilmektedir (Şekil 2.7) [43].



Şekil 2.7. Endokrin bozucuların hücre reseptörlerine etkisi.

Litratürde EDC'lerin sperm sayısının düşmesine, cinsiyet oranının değişmesine, meme kanseri vakalarının artışına neden olmasıyla alakalı çalışmalar bulunmaktadır [44]. Doğal bir hormon olan 17 β -estradiolün 1 ng/L gibi düşük bir derişiminin bile erkek alabalıkta dişilere özgü bir protein olan vitellogenin oluşumuna neden olduğu belirtilmiştir [45]. Bir “Avrupa Birliği” çalışmasına göre 118 madde potansiyel endokrin bozucu kimyasal olarak sınıflandırılmıştır [46].

Endokrin bozucular ile ilgili ilk defa, 1962’de biyolog Rachel Carson’un ‘Silent Spring’ isimli kitabında kuşlar üzerindeki zararlı etkileri hakkındaki inceleme verilmiştir [47]. 1970’lerde Sullivan ve Bardlow, çevredeki bu kimyasal maddelerin insanlar üzerindeki zararlı etkilerini araştırmıştır [48]. 1988’de Finkelstein ve ark. ‘Bir cenaze hazırlayıcısının gizemi’ başlıklı makalelerinde, 50 yaşındaki bir cenaze hazırlayıcısı erkekte; tedrici libido kaybı, testislerde küçülme, sakal büyümesinde yavaşlama, jinekomasti şikayetlerinin endokrin bozucu ile ilişkili olduğunu saptamışlardır [49]. Hasta serumunda, bilinmeyen bir maddenin radyoaktif etiketlenmiş östrojen ile yer değiştirdiği ve maddenin kaynağının devamlı kullanılan mumya kremi olduğu saptanmıştır. Krem kullanımı kesilince, şikayetler düzelmiştir. Colborn 1993’de tıbbi açıdan, çevredeki kimyasal maddelerin endokrin sistem üzerine etkilerinden bahsetmiştir [50].

2.1.11.1.Endokrin bozucuların etki mekanizmaları:

Endokrin bozucuların etki mekanizmaları şunlardır:

1. Vücudun salgıladığı hormon miktarını arttıran veya azaltan etkiler
2. Hormonların taşınmasını değiştiren etkiler
3. Hormonların metabolizmasını arttıran veya azaltan etkiler
4. Hormonların atılımı üzerine arttırıcı veya azaltıcı etki
5. Hormonların hedef hücredeki etkisine benzer veya ters etki

Endokrin bozucuların organizmaya etkisinde rol oynayan faktörler is şu şekildedir. Endokrin bozucuların etkileri; endokrin bozucu ile karşılaşma yaşına, süresine, miktarına, tek veya karışım madde ile karşılaşma durumuna göre değişebilir. Hamilelikte endokrin sistemin işlevini bozan çeşitli kimyasal maddelerle karşılaşma; fötusun endokrin sistemini etkileyerek, çok sayıda gelişme bozukluğuna sebep olmaktadır. Bu kimyasal maddelerin çoğu plesentada etkisiz

hale getirilemezler. Kimyasal maddelerin miktarı ne kadar fazla olursa, ortaya çıkan gelişim bozukluğunun derecesi de o kadar ağır olmaktadır.

2.1.11.2. Endokrin bozucuların sınıflandırılması:

Endokrin bozucu bileşikler iki ana başlık altında incelenir:

1. Doğal hormonlar

2. İnsan yapımı maddeler:

A.Sentetik yapıda üretilen hormonlar

B. İnsan yapımı kimyasallar

Şimdiye kadar endokrin sistemi bozduğu bilinen maddeler aşağıda verilmiştir:

1. Poliklorlu bifeniller (PCB), dioksin ve benzopren

2. Plastik ile ilişkili ürünler

3. Pestisidler

4. Sıradan günlük ürünler

5. Ağır metaller

2.1.11.3. Endokrin Bozucuların Ergenlik Üzerine Etkileri:

Son 40 yıl içindeki gözlemler endokrin bozucuların üreme sisteminde endişe verici düzeyde değişimler yarattığını ortaya koymuştur. Vos ve ark. kuşlar, balıklar, sürüngenler ve memelilerde yumurtlama yeteneğinde ve erkek cinsi yönünde gelişimde azalma olduğunu gözlemlemişlerdir [51].

2.1.12. Ftalatlar, Kullanım Alanları ve Sağlık Üzerindeki Etkileri

Ftalikasit esterleri (PAEs) yaygın olarak kauçuk, selüloz filmi, stiren, yapıştırıcılar, kaplamalar, kağıt hamuru ve kağıt üretimi ve polivinil klorür esaslı plastik üretiminde plastikleştiriciler olarak kullanılmaktadır [52]. Aynı zamanda PAEs pestisit formülasyonu, noniyonik yüzey aktif maddeler, inşaat malzemeleri, vinil döşeme, masa örtüleri ve duş perdeleri, özellikle plastik reçinelerde esneklik ve yumuşaklık gibi mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılır [53]. Ftalatlar büyük evsel ve endüstriyel amaçlar (diş çıkarma halkaları, emzik, yumuşak oyuncaklar, plastik şişeler, gıda kapları ve tıbbi ekipman gibi) için kullanılan plastik bileşenlerdir [52]. Her yıl küresel olarak, ftalat esterleri milyonlarca miktarda üretilir ve polivinil

klorür (PVC) esaslı plastiklerin üretiminde birincil katkı maddesi olarak kullanılır [43]. Ftalat esterlerin üretim ve dağıtım süreçleri, kullanım ve bertarafı sırasında çevreye atık olarak geçerler [43]. Ftalatlar çevremizde her yerde vardır, önemli olan insanın maruz kalabileceği bir kaç ftalat Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı ftalatlar ve kullanım alanları.

Ftalat türü	Kullanım alanı
Di-2-etil-hekzil-ftalat	kan saklama torbaları, tıbbi cihazlar, gıda ambalajında, plastik oyuncaklar, duvar kaplamaları, masa örtüleri, duş perdeleri, bahçe hortumları, yağmurluk, bebek pantolonu, bazı oyuncaklar, ayakkabılar, tel ve kablolar için döşemelik ve üstleri, çarşaf ve kılıf
Dietil ftalat	kozmetik, oje, deodorant, parfüm/kolonya, losyonlar, ilaç, böcek ilaçları
Dibütil ftalat	tırnak cilası, makyaj ürünleri, parfüm, ilaçlar, eldiven
Di-n-oktil ftalat	oyuncaklar
Bütil benzil ftalat	vinil döşeme, yapıştırıcılar, gıda paketlenme, mobilya döşeme, yapay deri
Dimetil ftalat	böcek öldürücüler, yapıştırıcılar, şampuanlar

2.1.13. Ftalatların Toksik Etkileri

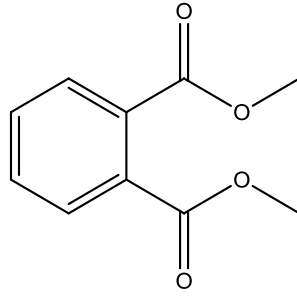
Ftalatların toksikolojik araştırmalarının birçoğu fare ve diğer kemirgenler üzerinde yapılmıştır. Bu hayvan türlerinde insanlardan daha çok ftalat toksik etki duyarlılığı görönmektedir. Ftalatların akut toksisite etki göstermesi nedeniyle yüksek miktarda üretimde ftalatların kontrol edilmesi önemlidir. USEPA (United States Environmental Protection Agency) tarafından ftalatların çevreye ve insan sağlığına zararlı olduğu bildirilmiş ve öncelikli kirleticiler listesine alınmışlardır [54]. Çizelge 2.3’de USEPA’ya göre DMP’nin su ve organizmalardaki sınır değerleri görölmektedir. Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar su ve topraktaki mikroorganizmalar için akut ve kronik toksisiteye sahiptirler ve çözünürlükleri arttıkça toksik etkileri artar. Ayrıca ftalatların bitkiler için de toksik etkilerinin olduğu bildirilmiştir [55].

Çizelge 2.3. USEPA (United States Environmental Protection Agency)’ya göre 2002 ve 2014’te su ve organizmalardaki DMP’nin sınır değerleri.

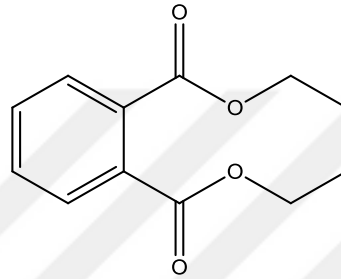
	2002	2014
Su ve Organizmalarda	270,000 µg/L	50,000 µg/L
Sadece Organizmalarda	1,100,000 µg/L	4,000,000 µg/L

2.1.14. İnsanlar ve Hayvanların Endokrin Bozucu Kimyasallara (EDCs) Maruz Kalma Yolları

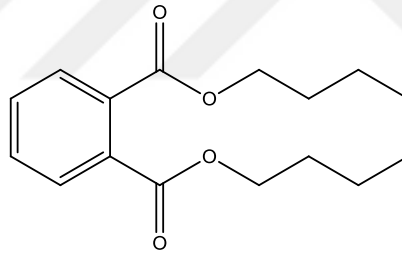
İnsan su, hava, toprak ya da gıda yoluyla endokrin bozucu kimyasallara maruz kalabilmektedir [56,57]. Hayvanlar da hava, su ve gıdalar vasıtasıyla EDCs’a maruz kalabilmektedirler [58]. EDCs ler deri, solunum yoluyla hayvan organlarına girer ve lipitte çözünür olduğundan EDCs hayvanın yağ dokularında birikme eğilimi gösterir [56]. Suda yaşıyan kuşların vücut dokusunda, kirletici derrişim oranı genellikle çevredeki suya göre 100 kez daha fazladır. İnsan vücudu üzerinde EDCs ler kanser, fizyolojik doğum kusurları, gen mutasyonu, hücre hasarı veya akut sağlık etkilerine neden olabilmektedir [57]. Şekil 2.8’de bazı ftalatların kimyasal yapıları verilmektedir.



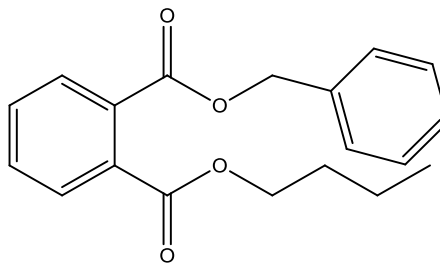
Dimetil ftalat (DMP)



Dietil ftalat (DEP)



Dibutil ftalat (DBP)



Butil benzil ftalat (BBP)

Şekil 2.8. Bazı ftalatlar ve kimyasal yapıları.

Esterlerin sudaki çözünürlüğü düşük olup, zincir uzunluğu artıkça diğer bir ifadeyle molekül ağırlığı arttıkça çözünürlükte azalmaktadır. DMP ve DBP gibi kısa alkil gruplara sahip ftalatların suda çözünürlüğü uzun zincirli ftatlardan daha fazladır [58, 59].

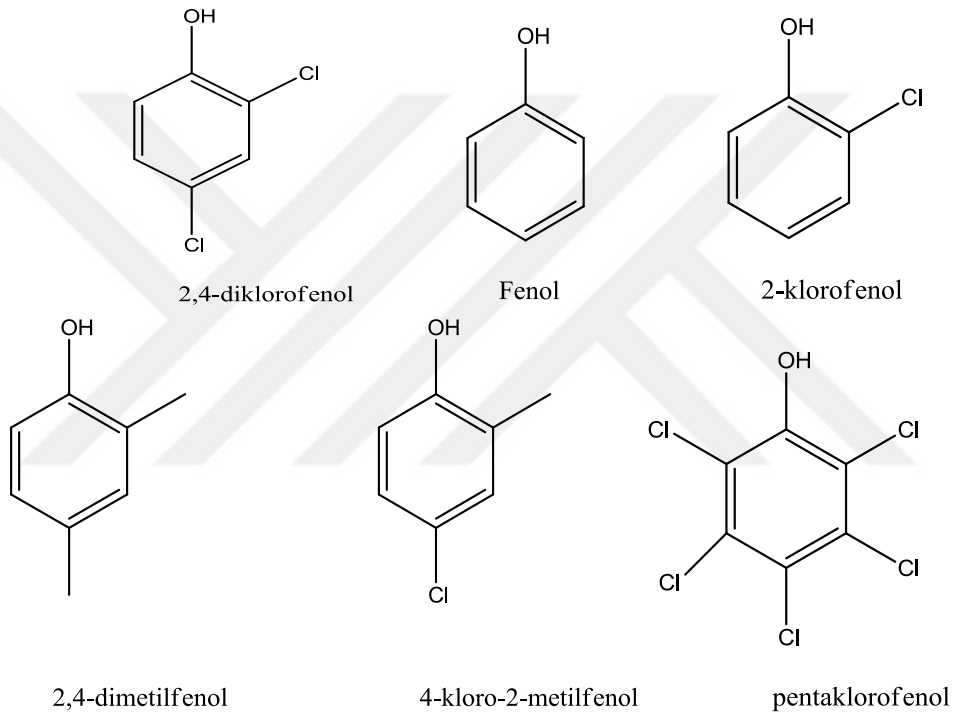
2.1.15. Ftalatların Bozunması

Ftalatlar esas olarak buharlaşarak çevreye salınırlar. Ftalatlar asidik ortam içerisinde bile oldukça kararlıdır [46]. Biyolojik bozunmaları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Diesterler gibi ftalatlar ya aerobik veya anaerobik olarak alkoller ve ftalik asite iki basamakta hidrolize edilebilmektedirler. Pekçok araştırmada ftalatların bozunmasından geriye kalan kısmı ölçülerek birincil bozulmalar incelenmiştir, hatta karbon dioksit oluşumuna kadar olan bozulma reaksiyonları da araştırma inceleme konusu olmuştur. Sonuçlar çok farklılık gösterse de aerobik şartlar ve yanı sıra anaerobik şartlar altında uzun zincirli ftalatların indirgenerek bozunma eğilimlerinin olduğu tespit edilmiştir. Bozunmanın oksijen varlığında sınırlı olduğu görülmüştür. Toprakta DEHP'nin topraktaki bozunması için yarı süre bir kaç gün ve birkaç ay arasında değişir [46].

2.1.16. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler ftalatların olası bozunma araürünleri olup benzen halkasına bağlanmış hidroksil (OH), metil (CH₃), amin (NH₂), amid (CONH₂) ya da sülfonik grubu içeren aromatik moleküllerdir [60]. Fenolik bileşikler yaygın olarak çevrede ve bitkilerin temel yapılarında mevcuttur [61]. Fenolik bileşikler doğada yapraklar ve ahşapların bozunması ve yanı sıra su arıtma süreçleri gibi insan faaliyetleri ile de oluşmaktadır [62]. Fenol ve onun metil türevleri katı matriksler üzerine adsorblanmakta güçlü eğilim göstermektedir, ayrıca fenolik bileşiklerin bazı balıkların sudaki yaşamları için toksik etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir [62]. Bu bileşikler, doğrudan sanayi atıkları ile veya dolaylı olarak doğal veya sentetik kimyasallar aracılığıyla nehirler, yeraltı suları ve toprağa aktarılır [63]. Fenolik bileşikler endokrin bozucu veya kanserojen etkiler göstererek önemli çevresel risklere neden olmaktadır [64]. Ancak endüstriyel alanda, fenolik bileşikler ve türevleri çeşitli yararlı ürünler olarak da kullanılmaktadır. Fenolik bileşikler ahşap

koruyucu madde, herbisitler, antioksidanlar, yapıştırıcılar, plastik ve sentetik ara ürün, böcek ilaçları, patlayıcı maddeler, boyalar gibi kimyasallar üretmek için kullanılmaktadır [64]. Dünya genelinde, fenolik bileşiklerin üretimi yılda 300000 tonun üzerindedir [63]. Ayrıca fenolik bileşikler ilaç sanayisinde bazı ilaçların eldesinde olduğu gibi aspirin üretimi için de kullanılmaktadır [64]. Atık su içinde fenolik bileşiklerin yüzde altmışı östrojenik bozunma ürünleri şeklinde (% 85) çevreye salınır [64]. Şekil 2.9'da bazı fenolik bileşikler ve kimyasal yapıları verilmiştir.



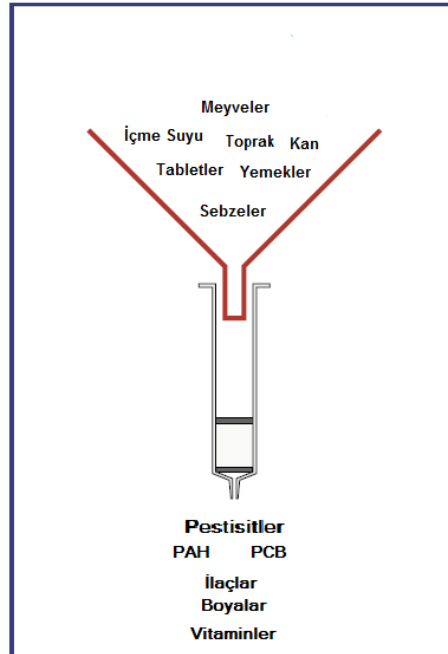
Şekil 2.9. Fenolik bileşikler ve kimyasal yapıları.

2.1.17. Ekstraksiyon

Katı örnekler çoğunlukla etil asetat ve çözücü olarak genellikle saf su veya diklorometan ile ekstrakte edilir. Ayrıca hekzanın başka çözücülerle karışımı da ekstraksiyon için kullanılmaktadır. Diklorometan (DCM) insanlarda kanserojen etkiler göstermekte ve su kirleticisi olarak bilinmektedir. Yakın gelecekte klorlu hidrokarbonların kullanımını önlemek amacıyla bu konuda sınırlamaların uygulanması beklenmektedir [65]. Etil asetat daha az zehirli, kanserojen özelliği yok ve kolayca parçalanabilmektedir. Bu nedenle etil asetat kullanımı klorlu bir çözücünün kullanımından daha uygun görünmektedir.

2.1.17.1. Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

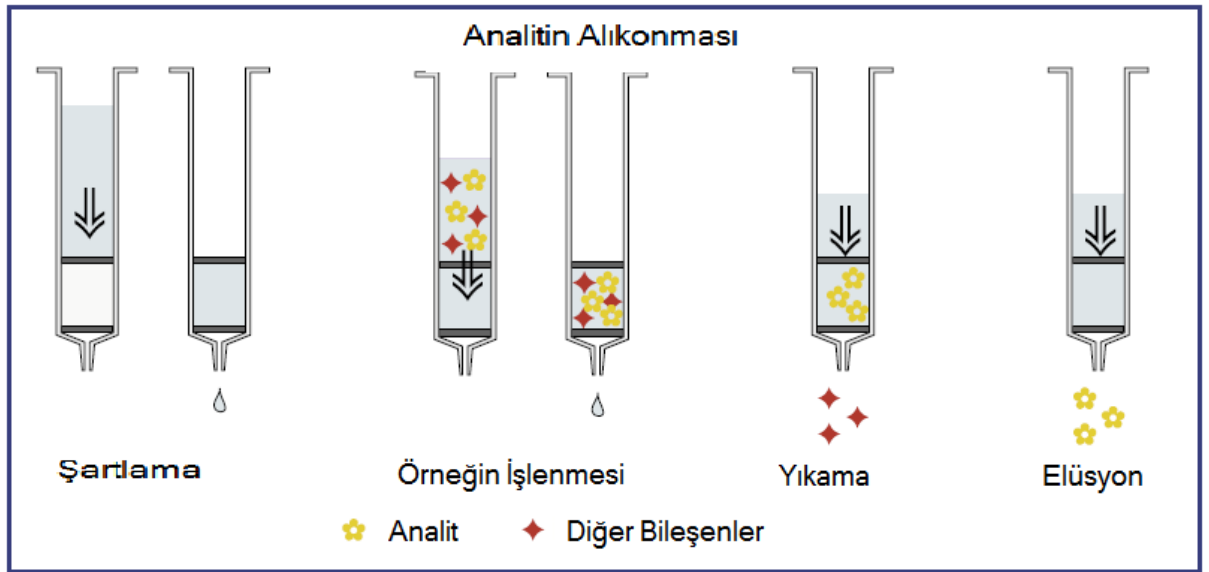
Katı faz ekstraksiyonu (SPE) numune hazırlama için etkili bir yöntemdir ve daha çok kromatografi tekniklerini içeren yöntemlerde kullanılmaktadır. Uygulama, çevre analizleri, ilaç ve biyokimyasal analizler, organik kimya ve gıda analizleri gibi geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kartuş şekil 2.10'da verilmiştir [66].



Şekil 2.10. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) kartuşu.

SPE, sıvı-sıvı ekstraksiyon ile karşılaştırıldığında düşük miktarda çözücü tüketimi, çok büyük zaman tasarrufu ve otomasyon için potansiyel olması avantajlarına sahiptir. Hazırlanan örnekler ise HPLC, GC, UV veya IR spektroskopisi ve daha birçok analitik yöntem için kullanılabilir. Duyarlı bir kromatografik analiz için örneğin mükemmel hazırlanması esastır. Örnek ne kadar mükemmel hazırlırsa yani analit yanısıra başka bileşenler ne derece uzaklaştırılırsa, kromatografik çalışmada kullanılan kolonlar o derece korunmuş olur. Kolay, ekonomik ve hassas analizler için bu yüzden seçici ve spesifik örnek hazırlama bir önkoşuldur.

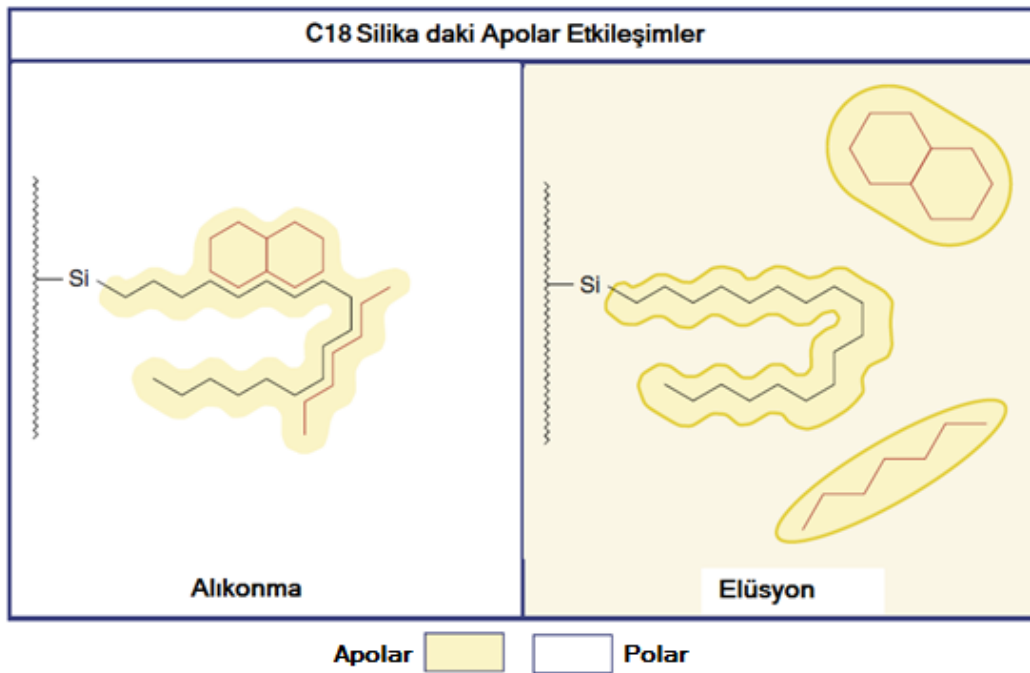
Şartlandırmadan sonra örnek kartuştan geçirilir ve analit molekülleri adsorbent üzerinde tutulur. Daha sonra istenmeyen bileşenleri uzaklaştırmak için adsorbent uygun bir çözücü ile yıkanır. Son olarak örnek adsorbent üzerinden uygun bir çözücü ile yıkanarak alınır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) yöntemi [66].

2.1.17.2. Apolar Etkileşimler

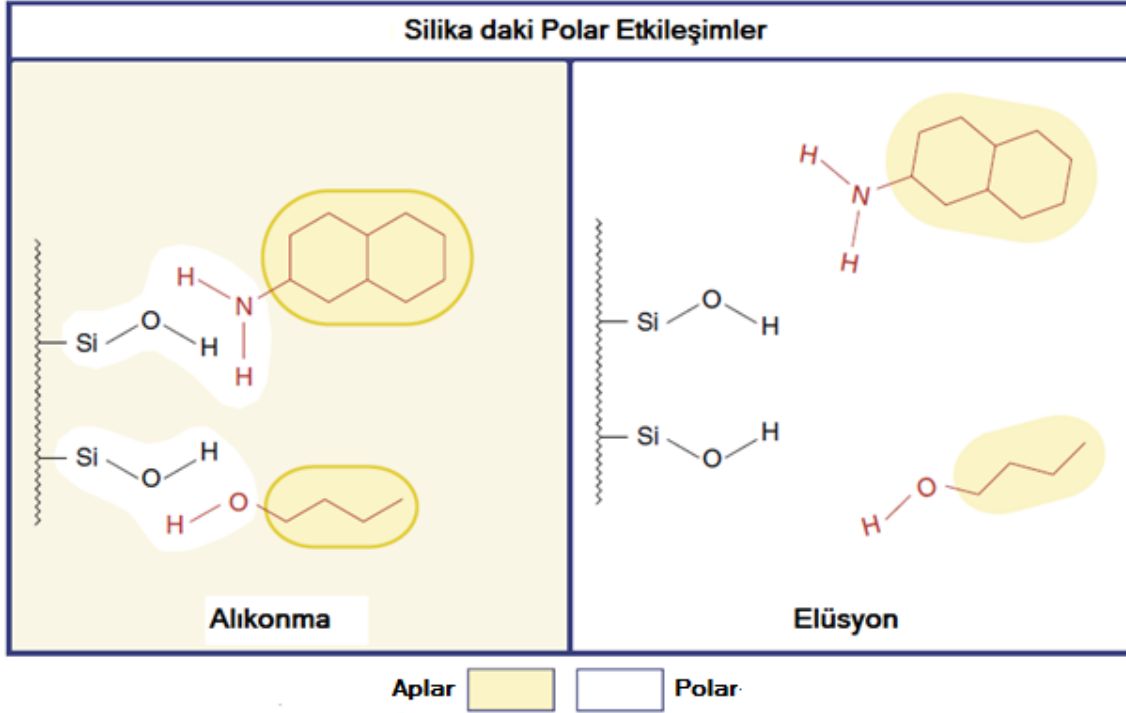
Apolar etkileşimler adsorbent ile hidrokarbon kalıntıları arasında meydana gelmektedir. Çoğu organik bileşikler, polar olmayan bir yapıya sahip olduğundan, van der Waals kuvvetleri ile polar olmayan adsorbentlerin üstüne adsorbe edilebilmektedir. Apolar adsorbentlere sahip olan tipik kartuş örnekleri C8, C18 ve silika ile modifiye edilmiş C18 kartuşları sayılmaktadır. Bu kartuşların fonksiyonel grupları, alkil sübstitüentlerine sahip olmakta ve bu gruplar hemen hemen tüm apolar analitler ile etkileşebilmektedir [67]. Şekil 2.12’de apolar etkileşimler verilmiştir.



Şekil 2.12. Apolar etkileşimler.

2.1.17.3. Polar Etkileşimler

Polar etkileşimler adsorbent ile analitlerin fonksiyonel grupları arasında oluşabilen dipol-dipol , π - π etkileşimleri ve hidrojen bağlarını içerir. Polar etkileşimler için tipik olarak adsorbentler modifiye olmamış silika ve CN, NH₂, OH (diol) ile modifiye olmuş silika bilinmektedir. Genel olarak, polar bileşikler kolayca polar olmayan ortamdan bir polar adsorbent yüzeyine adsorbe olur ve bir polar çözücüye alınır. Ters polar olmayan bileşikler için geçerlidir. Elüsyon daha düşük polariteli çözücülerle elde edilir.



Şekil 2.13. Polar etkileşimler.

2.1.18. Analitik Yöntemler

2.1.18.1. Kromatografi

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. İlk kez Polonyalı botanikçi Mikhail Tsvett (1903) tarafından geliştirilen bir yöntemdir [68]. Kromatografik yöntemler:

1. Ayrılma mekanizmalarına göre
2. Uygulama biçimine göre
3. Faz tiplerine göre sınıflandırılabilir.
4. Ayrılma mekanizmalarına göre

- a. Adsorpsiyon kromatografisi
- b. Partisyon kromatografisi
- c. İyon değiştirme kromatografisi
- d. Jel filtrasyon (Moleküler eleme) kromatografisi
- e. İyon çifti kromatografisi
- f. Afinite kromatografisi

Uygulama biçimine göre

- a. Düzlemsel kromatografi
- b. Kağıt kromatografisi
- c. İnce tabaka kromatografisi
- d. Kolon kromatografisi
- e. Gaz kromatografisi
- f. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

Faz tiplerine göre

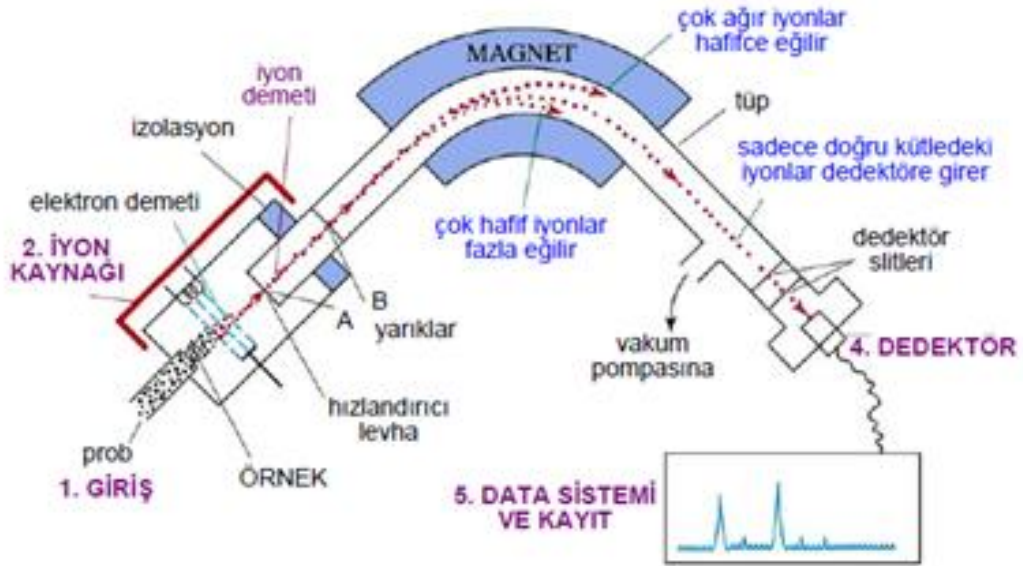
- a. Sıvı kromatografisi
- b. Sıvı-Katı kromatografisi
- c. Sıvı-Sıvı kromatografisi
- d. Gaz kromatografisi
- e. Gaz-Katı kromatografisi
- f. Gaz-Sıvı kromatografisi kullanılmaktadır.

2.1.18.2. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Yöntemi

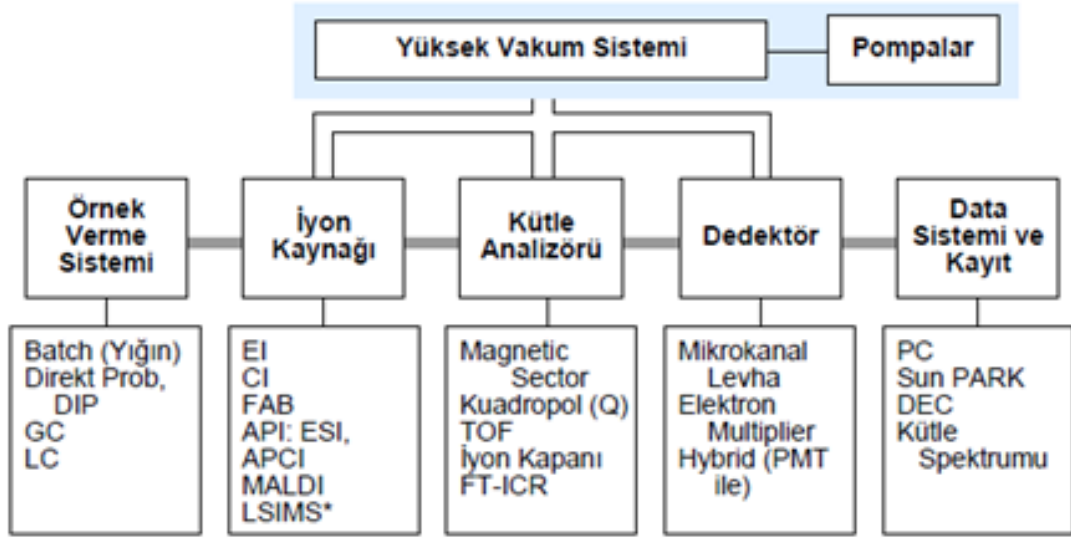
Ftalatlar için kullanılan en yaygın ayırma tekniği kapiler kolonlu gaz kromatografisidir. Bunun bir nedeni kapiler kolonların ayırma gücünün çok olması, ve GC dedektörlerin kütle analizi yapma özelliğidir [69].

Hidroksil gruplu EDC'lar GC analizi için türevlendirilir [62,64]. Hidroksilli bileşiklerin türevlendirme prosedürleri yüksek sıcaklığa ihtiyacı olan prosedürlerdir. Fenolik bileşiklerin, polariteleri yüksek olduklarından dolayı GC-MS ile tanımlanabilir [67,70]. Sililasyon türevlendirme metodu doğruluk, tekrarlanabilirlik, hassasiyet ve çözünürlük gibi avantajlara sahiptir [71].

Kromatografi bir hareketli faz ve bir sabit fazdan oluşan farklı maddelerin farklı alıkonma sürelerine göre bir analitik yöntemdir. Kütle spektrumu ise örnekteki bileşiklerin iyonlara dönüştürülmesi kütle/yük oranına göre sıralanması esasına kurulmuştur [72, 73]. Şekil 2.14'de bir GC-MS analizörünün genel şeması verilmektedir. Şekil 2.15'de ise bir kütle spektrometresinin temel kısımları görülmektedir. Hassas vakum sistemleri kütle spektrometrelerinin en önemli kısmıdır.



Şekil 2.14. Kütle analizörü.



Şekil 2.15. Kütle spektrometresi blok diyagramı.

Çalışmada aşağıdaki sıra izlenir.

- Yüksek Vakum Sistemi
- Turbomoleküler Pompa
- Örnek Verme Sistemi
- İyon Kaynakları
- Dedektör

2.1.18.2.1. Yüksek Vakum Sistemi

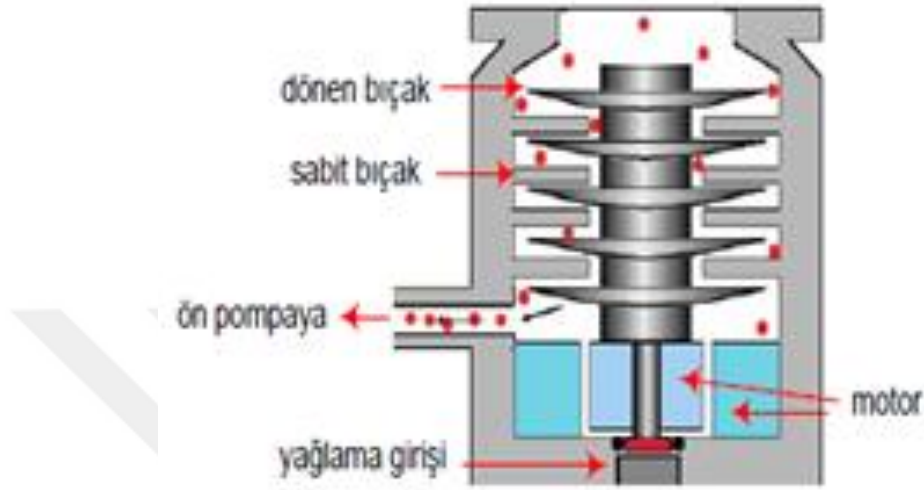
Kütle spektrometresinde ortalama serbest yolunu yüksek olabilmesi için sistemin vakum altında tutulması gerekiyor. Ortalama serbest yol, iyonize moleküllerin, diğer iyon ve moleküllerle çarpışmalarından önceki yolculuğu olarak tanımlanmaktadır. Yüksek bir ortalama serbest yol, tekrarlanabilir fragmentasyon, yüksek hassasiyet ve güvenilir bir kütle analizi yapılmasını sağlamaktadır [69].

Vakumda olan iki pompa:

- Rotari Pompa (10^{-2} - 10^{-4} torr) vakum sağlamak için
- Difüzyon Turbomoleküler (10^{-5} torr) vakum sağlamak için

2.1.18.2.2. Turbomoleküler Pompa

Turbomoleküler pompa bir dizi bıçak veya kanata sahiptir. Dezavantajları ise kullanım süresinin kısa olması ve gürültülü çalışmasıdır (Şekil 2.16) [69].



Şekil 2.16. Turbomoleküler pompa.

2.1.18.2.3. Örnek Verme Sistemi

Örnek verme sisteminin amacı, bir örneğin düşük basınçta gaz haline getirebilmektir. Örneklerin tiplerine göre cihaza verme aşamasında birkaç sistemin olması gerekmektedir (Çizelge 2.4) [69].

Çizelge 2.4. Farklı sistemlere göre örnek verme tipleri.

Örnek verme sistemi	Örnek tipi	Örnek miktarı	Özellikler	İyonlaşma metodu
Yığın	gaz, sıvı, düşük erime noktalı katı	<1 mg	örnek akışı kararlıdır, uzun süreli	EI, CI
Direkt prob giriş	az uçucu örnek	<1 µg	örnek akışı prob sıcaklığına göre değişir	EI, CI, DI
Membran	karışım çözelti	<10 ⁻⁶ M	sadece buharlar	EI, CI
Kromatografi GC, SFC	karışım çözelti	<1 µg	çok uçucu bileşikler	EI, CI
Kromatografi	karışım çözelti	<1 µg	az uçucu bileşikler	SI

2.1.18.2.4. İyon Kaynakları

Molekülleri gaz iyonlar şekline dönüştürmesi için bazı iyonlaşma kaynakları:

-Uçucu bileşikler için:

Elektron Darbeli İyonlaştırma Kaynağı (EI).

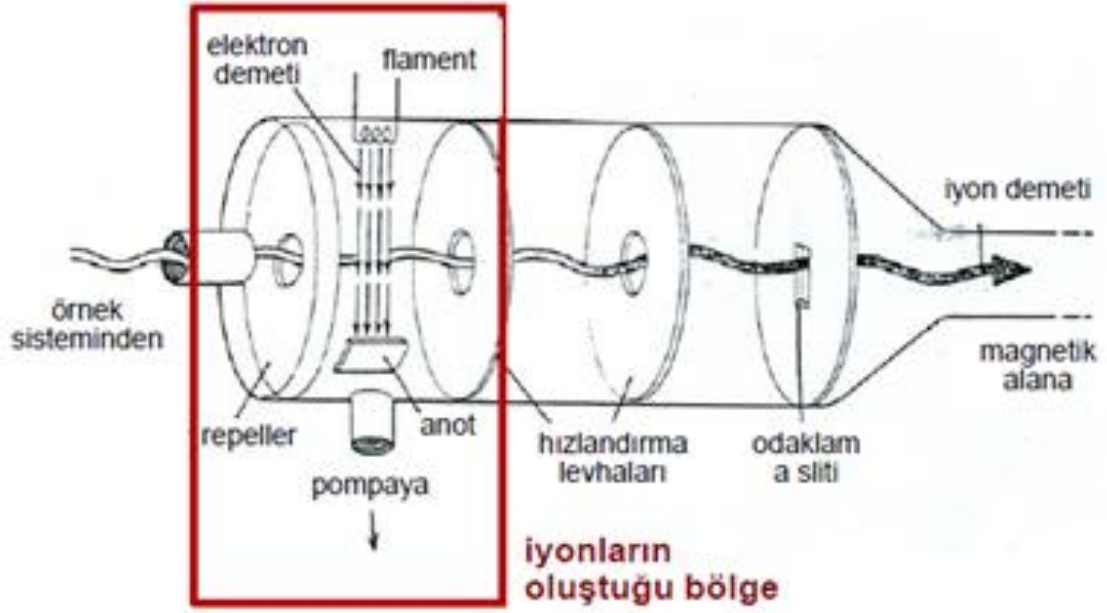
Kimyasal İyonlaştırma (CI): Pozitif Kimyasal İyonlaştırma (PCI), ve Negatif Kimyasal İyonlaştırma (NCI) kaynakları.

-Uçucu olmayan bileşikler için:

Hızlı Atom Bombardmanı (FAB); Atmosferik Basınç İyonlaştırma (API); MALDI

Elektron Darbeli İyonlaştırma Kaynağı (EI) : Elektron darbeli iyonlaştırma yöntemi (şematik gösterimi Şekil 2.17’de verilmiştir), 10^{-5} torr yüksek vakum altında çalışan ve “sert” iyonlaştırma tekniği olarak tanımlanmaktadır. Kütle spektrumunun alınabilmesi için aşağıdaki verilen iyonlaştırma işlemi yapabilecek minimum miktarda bir elektron demeti enerjisine gerek duyurulur [69].





Şekil 2.17. Elektron darbeli iyonlaştırma kaynağının (EI) şematik gösterimi.

2.1.18.2.5. Dedektör

Kromatografik kolonla elde edilen ayrılmayı bir buhar dedektörü takip eder ve numune bileşenlerine karşılık gelen bir dizi pikten kromatogram oluşmaktadır. GC'de kullanılan değişik dedektör türleri aşağıdaki gibidir:

- İnfrared Analiz Cihazı, (GC-FT-IR)
- Yüzey Potansiyeli Dedektörü,
- Kütle Spektrometresi, (GC-MS)
- Deşarj Dedektörü,
- Alev İyonizasyon Dedektörü (FID),
- Beta Işını İyonizasyonu Dedektörü (Elektron Yakalama Dedektörü) (ECD)
- Termal İletkenlik Dedektörü. (TCD),
- Nitrojen Fosfor Dedektörü (NPD)

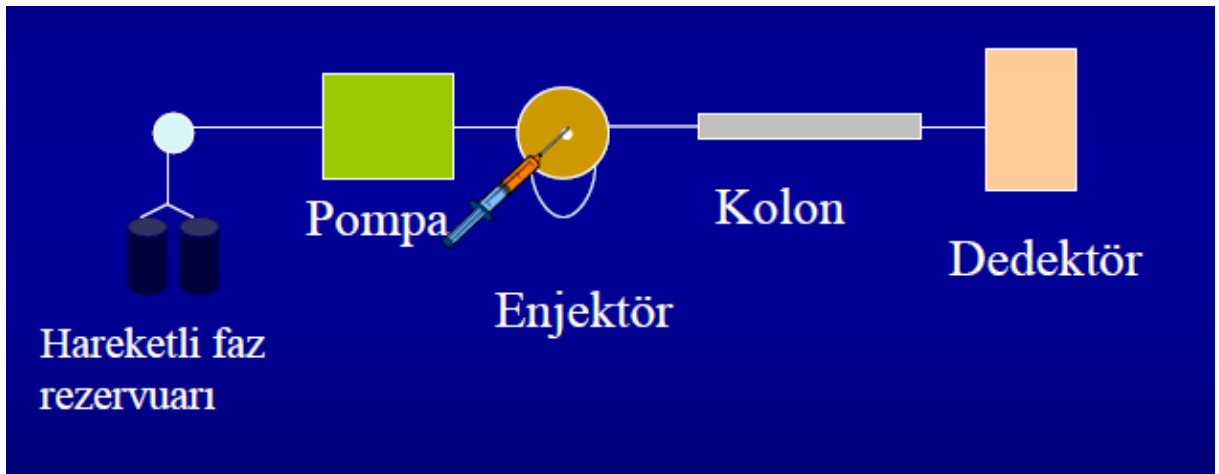
2.1.18.3. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Kütle spektrometrisi ile birleştirilmiş gaz kromatografisi (GC-MS) iyonizasyon ve kütle analizden önce tek bir bileşen halinde kompleks karışımların ayrılmasını sağlar. Bu teknik eser miktarda olan bileşiklerin türevlerini analiz edilebilmesi için yararlı bir yöntem olarak bilinmektedir [74].

2.1.19. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan HPLC yönteminde, sabit faz olarak kullanılan dolgu maddelerinin tanecik boyutunun küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği artırılmış olur. Şekil 2.18’de HPLC cihazının şematik görüntüsü verilmiştir.

- HPLC kolonunda rejenerasyon gerekmediğinden bir çok kez kullanılabilir.
- HPLC tekniği kullanıcının kullanma maharetine daha az bağımlıdır ve tekrarlanabilirlik daha yüksektir.
- Nicel analizler için kullanılabilir.
- Analiz süresi kısadır.
- Duyarlık yüksektir.



Şekil 2.18. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) cihazının şematik görüntüsü.

2.1.20. İyon Değişirme Kromatografisi (İyon Kromatografisi) (IC)

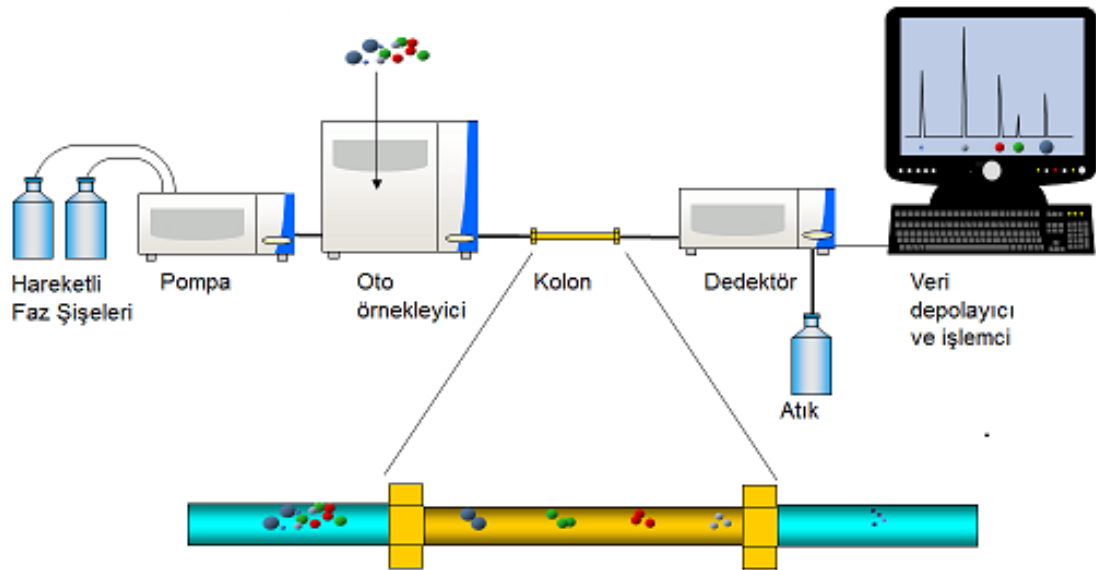
İyon değişirme kromatografisi, kullanılan iyon değiştiricinin anyon veya katyon aktarmasına göre sırasıyla anyon değişirme kromatografisi veya katyon değişirme kromatografisi olarak adlandırılır [75]. Cl ve I karışımının nitrat bağlanmış anyon değiştirici RNO_3 ile bileşenlerine ayrılmasında geçerli dengeler aşağıda verilmektedir:



R: Çözünmeyen Matriks

RNO_3 : Anyon Değiştirici

Şekil 2.19'da İyon Kromatografisi (IC) cihazının şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.19. İyon Kromatografisi (IC) cihazının şematik görüntüsü.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasallar

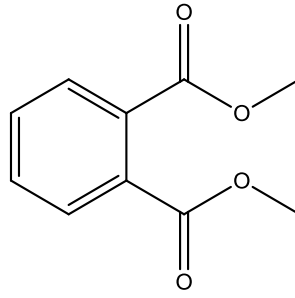
Bu çalışmada %99,7 saflıkta olan dimetil ftalat (DMP)'den (Fisher) 25 mg/L sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Hidrojen peroksit (H_2O_2) (%30 w/w) Haen (Seelze, Germany) den temin edilmiştir. Çalışmada çeşitli yöntemlerle moleküler yapısının bozunması ve sulu çözelti ortamından giderilmesi amaçlanan DMP'nin bazı kimyasal özellikleri ve kimyasal yapısı Çizelge 3.1'de verilmiştir. İyon kromatografi cihazı ile saptanabilen organik alifatik ve küçük molar kütleli iyonik türlerin saptanması için kullanılan standartlar Çizelge 3.2 ve formaldehit ve toplam asitlik tayinleri amaçlı kullanılan kimyasallar ise Çizelge 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.1'de ise DMP'nin kimyasal yapısı görülmektedir.

Çizelge 3.1. Dimetil ftalat (DMP)'nin kimyasal özellikleri.

Adı	Saflık (%)	Molar Kütle (g/mol)	Marka	Densite (g/mL)
Dimetil ftalat (DMP)	99,7	194,19	Fisher Scientific Company (New Jersey, USA)	1,19

Çizelge 3.2. İyon Kromatografi cihazı kullanılarak organik alifatik asitlerin tespit edilmesinde kullanılan standartlar.

Adı	Saflık (%)	Marka
Asetik Asit	% 99,7	Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)
Formik Asit	% 90,0	Sigma-Aldrich(Steinheim, Germany)
İtakonik Asit	% 99,0	Fluka (Steinheim, Germany)
Malik Asit	% 99,0	Fluka (Steinheim, Germany)
Malonik Asit	% 99,0	Fluka (Steinheim, Germany)
Maleik Asit	% 99,0	Merck (Darmstadt, Germany)
Okzalik Asit-dihidrat	% 99,0	Sigma-Aldrich(Steinheim, Germany)



Dimetil ftalat (DMP)

Şekil 3.1. Dimetil ftalat (DMP)'nin kimyasal yapısı.

Çizelge 3.3. Formaldehit ve toplam asitlik tayininde kullanılan kimyasallar.

Adı	Safılık (%)	Marka
Asetilaseton	%98,0	BDH (Poole, England),
Amonyum Asetat	%98,0	Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany)
Sodyum Hidroksit	%97,0	Merck (Darmstadt, Germany)

3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi

Katı faz ekstraksiyonu sisteminde Varian 20 vakum manifoldu kullanılmıştır. Numune hazırlama için Varian'dan temin edilen ve 500 mg adsorbent içeren tek kullanımlık 10 mL'lik oktadesil (C18) kartuşlar kullanılmıştır.

3.3. Türevlendirme Çözeltilisinin Hazırlanması

Türevlendirme ajanı olarak N-metil-N-(trimetilsilil)trifloroasetamid (MSTFA), katı faz ekstraksiyon sistemi olarak Varian (Varian 20 Vakum Manifold) sistemi, örnek hazırlamak için Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) kartuşları (C18) kullanılmıştır.

3.4. Cihazlar ve Analitik Yöntemler

3.4.1. Kobalt-60 Gama Kaynağı

DMP'nin sulu çözeltileri 25 mg/L derişiminde hazırlanmış ve 0,023 kGy/saat doz hızına sahip Gammacell 220 tipi kobalt-60 gama kaynağında (Şekil 3.2) oda sıcaklığında ve hava ortamında ışınlanmıştır. DMP çözeltileri (0,07-3,90) kGy doz arası ışınlanmıştır. DMP'nin sulu çözeltilerinde moleküler yapısının bozunmasına H_2O_2 ve O_3 'ün etkilerini incelemek için, DMP sulu çözeltileri H_2O_2 ve O_3 varlığında ışınlanmıştır. Işınlandıktan sonra DMP çözeltileri uygun hacim/hacim (v/v) oranlarında methanol ile ekstrakte edilerek, türevlendirme işlemi yapıldıktan sonra Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.2. ^{60}Co - γ kaynağı.

3.4.2. UV-Fotoreaktör

Fotokimyasal oksidasyon çalışmaları, oda sıcaklığında 2 L hacminde dışı cam ve içi ise kuartzdan yapılmış fotoreaktörde yapılmıştır.

Düşük basınçlı monokromotik civa lambası 16 W gücünde ve 254 nm dalgaboyunda maksimum emisyon yapmakta olup çalışmalarımızda ışınlama kaynağı olarak yer almıştır. UV lambası fotoreaktörde quartz cam tüpün içerisinde ve dikey olarak yerleştirilmiştir.

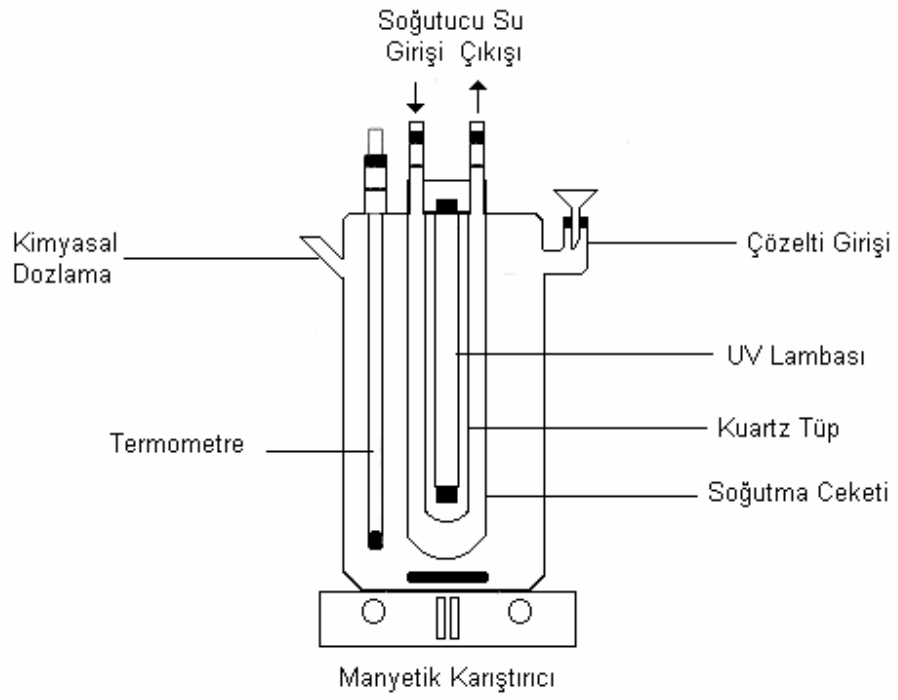
Fotoreaktörün etrafında ısınmayı engellemek amaçlı sıcaklığı oda sıcaklığında muhafaza etmek için su soğutma ceketı yer almaktadır. Fotoreaktörün yüksekliği 380 mm ve çapı 15 mm'dir.

Sabit hızda karışımı sağlamak için fotoreaktörün altına manyetik karıştırıcı çözeltinin sabit hızda karışmasını sağlamak için konulmuştur. Fotoreaktörün üst kısmında numune koyma ve alma yeri, sıcaklık ölçümü ve soğutma suyu giriş ve çıkışları yer almaktadır. Düzenneğin şematik görünümü Şekil 3.3'de verilmiştir.

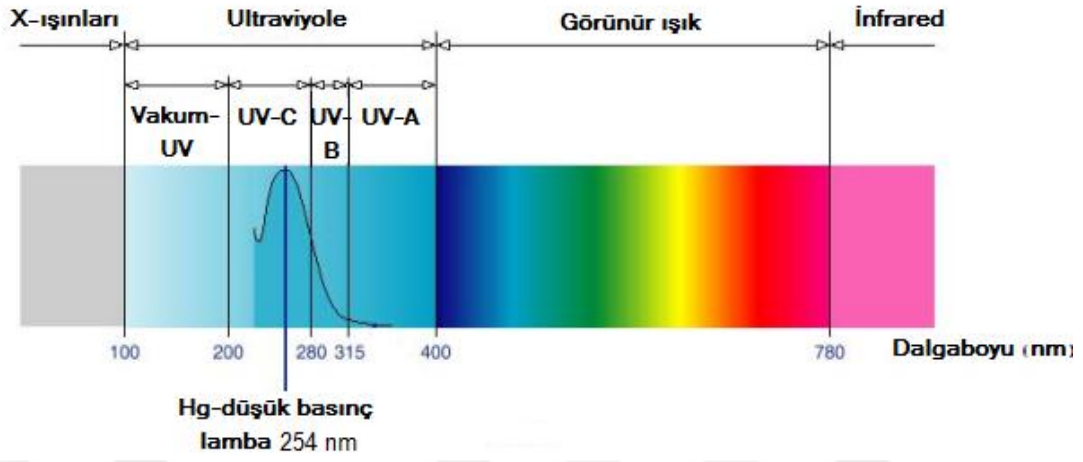
3.4.2.1. UV Lamba

UV radyasyonu görünür (yaklaşık 10-400 nm) arası dalga boyunda olan bir elektromanyetik radyasyondur [76,77]. UV radyasyonu dalga boyuna göre; uzak-UV (10-200 nm) yakın-UV (200-380 nm) olmak üzere ikiye ayrılabilir. Yakın-UV, UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm), UVC (200-280 nm) olarak üç bölümde incelenebilir (Şekil 3.4).

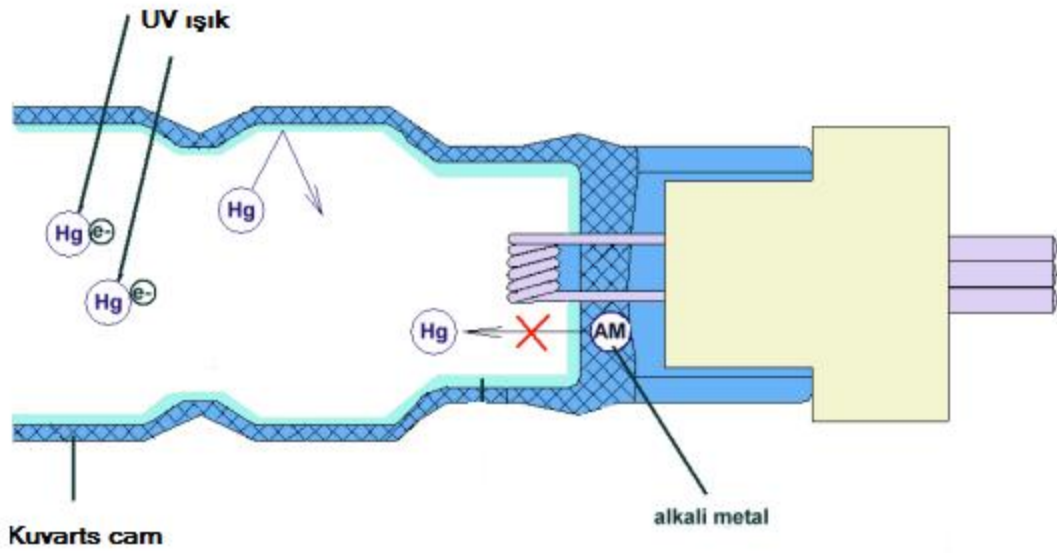
Şekil 3.5'de 254 nm' de civa lambasında UV ışınlarının nasıl oluştuğu gösterilmiştir. UV lambanın yaydığı ışının spektrumu "monokromatik", sadece 254 nm dalgaboyunda ışınlar olmalıdır (Şekil 3.6).



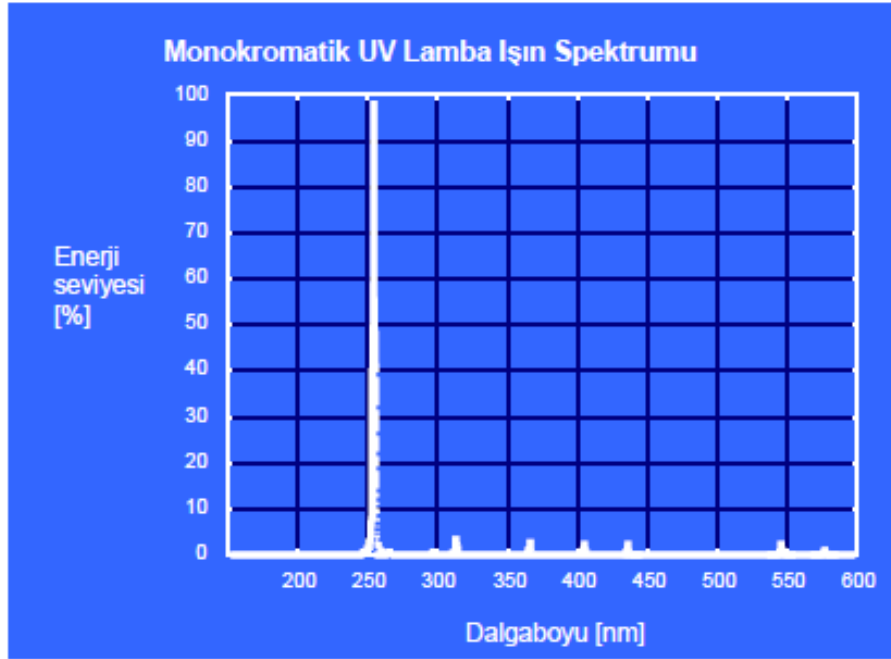
Şekil 3.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan UV reaktörü ve şematik görünümü.



Şekil 3.4. UV ışınlarının etkisi.



Şekil 3.5. UV lambaların 254 nm dalgaboyu UV ışın üretimi.



Şekil 3.6. Monokromatik UV lambaların ışın spektrumu.

Ultraviyole Lambada Radyasyon Dozunun Hesabı:

“UV radyasyon dozu” iki parametre ile hesaplanır:

$$\text{UV dozu [Joule/m}^2\text{]} = \text{UV ışın yoğunluğu [Watt/m}^2\text{]} \times \text{Temas süresi (saniye)}$$

UV dozu birimi $\text{J/m}^2 = 0,1 \text{ mJ/cm}^2 = 100 \text{ mikrowatt-s/cm}^2$ olarak değişik birimde verilebilir. UV kaynağından bellibir alana verilen ışık enerjisi mW olarak ölçülmektedir. Enerjinin hesaplaması aşağıda verilmiştir.

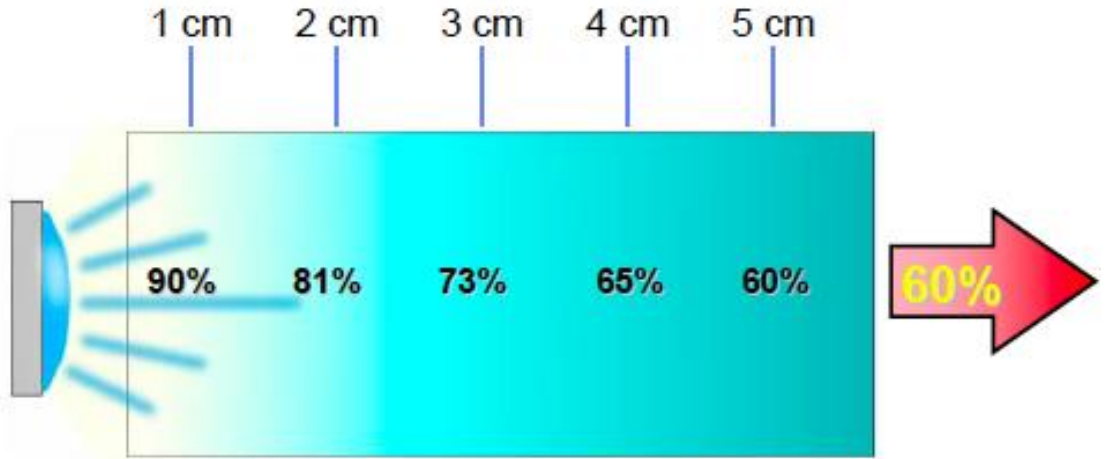
$$\text{UV-doz (mWs/cm}^2\text{)} = \text{Şiddet (mW/cm}^2\text{)} \times \text{Zaman (s)}$$

UV-C lambası ışınlarının etkinliği lambanın yüzeyine olan uzaklığa bağlıdır. Bu faktör “**Şiddet Faktörü**” olarak isimlendirilir.

Kullandığımız UV lambası için UV-lambasından olan uzaklığa göre şiddet faktörü değerleri aşağıdaki gibidir:

UV-lambasından uzaklık (inç)	0	1	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	39,96 (1m)
Şiddet faktörü	354	127	69	32	20	14	14	6	4	3	2	1,4	1

UV lambadan yayılan ışının yoğunluğu koruyucu kuvars cama kadar sabittir. Fakat ışınların su içerisinde ilerlerken gücünde ne oranda değişim olacağı suyun UV-T(1cm) değerine bağlıdır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. UV ışın yoğunluğunun su içinde ilerlerken azalışı.

25 mg/L DMP'nin sulu çözeltilerindeki bozunması H_2O_2 ve O_3 , H_2O_2/O_3 varlığında UV ışınlarına maruz bırakılarak incelenmiştir. Hidrojen peroksitin DMP'nin bozunmasına etkisini incelemek için ışınlamalar değişik hidrojen peroksit derişimlerinde (0,6-4,8 mM) gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 25 mg/L derişimindeki dimetil ftalat çözeltileri 16 Watt gücünde 254 nm'de maksimum emisyon yapan UV lambası ile 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda 20, 40, 60, 80, 120, 180, 240 dakika ışınlanmıştır. Belirlenen maksimum DMP bozunmasının gerçekleştiği hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda ozonlamanın etkisini incelemek için değişik ozonlama sürelerine (30-600 saniye) maruz bırakılmıştır. Ozonlama süresi 30 saniye ve değişik UV ile ışınlama sürelerinde (20-240 dakika) DMP'nin bozunması incelenmiştir. 25 mg/L DMP derişiminde, optimum hidrojen peroksit derişimi, optimum ozonlama süresi ve optimum UV ışınlama süreleri koşulunda da DMP'nin bozunması araştırılmıştır.

3.4.3. UV-GB Spektrofotometresi

Deneylerde Carry 100 model, 200-800 nm dalga boyları arasını tarayabilen UV-GB spektrofotometresi kullanılmıştır. Sulu çözeltilerinde DMP'nin bozunması ışınlamadan önce ve sonra DMP sulu çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları Carry 100 model UV-GB spektrofotometresi ile kaydedilerek takip edilmiştir. Absorblanan dozun fonksiyonu olarak maksimum absorbansın gözleendiği dalga boyundaki değişiklikler belirlenmiştir. UV-GB spektrofotometresinin görünümü Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8. UV-GB spektrofotometresi.

3.4.4. İyon kromatografisi

Organik alifatik asitlerin tayini DX-3000 model Dionex marka İyon Kromatografisi (IC) ile gerçekleştirilmiştir. İyon kromatografi ile ilgili analitik parametreler Çizelge 3.4'de ve cihazın görüntüsü Şekil 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.4. İyon Kromatografi (IC) cihazının analitik parametreleri.

Marka ve Model	Dionex-DX3000
Yazılım	Chromeleon 6.80 SP2 Build 2284
Detektör	İletkenlik
Enjeksiyon hacmi ve Akış hızı	500 µL ve 1.0 mL dk ⁻¹
Supressor	ASRS-300, 4mm
Analitik Kolon	IonPac AS9-HC (4x250mm) ve IonPac AG9-HC koruma kolonu (4x50mm)



Şekil 3.9. İyon kromatografisi.

3.4.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir [73]. DMP'nin HPLC cihazında analiz ve miktar tayini için birçok yöntem denenmiş ve en uygun yöntem, C18 kolon içerisinde mobil faz olarak asetat tampon ve metil alkol-su bazlı gradient sistem kullanılması tercih edilmiştir. Örneklerin ekstraksiyonu ve analizleri esnasında oluşabilecek kayıpları önlemek için suda çözünen 25 mg/L DMP ışılandıktan hemen sonra, HPLC cihazına enjekte edilmiş ve alıkonma süresi ve pik alanları belirlenmiştir. HPLC ile ilgili analitik parametreler Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. HPLC cihazının analitik parametreleri.

Kolon	Acclaim® C18 (150nm x 4,6nm; 3µm gözenek çaplı)
Kolon Sıcaklığı	30 °C
Hareketli Faz	A. 25 mM HAc/ 25 mM NH ₄ Ac (1,45 : 1 , v/v) B. CH ₃ OH
Akış Hızı	0,7 mL/dk
Dedektör	Deuterium-UV

3.4.6. Gaz-Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve GC-MS Analizleri

Gaz Kromatografisi ve Kütle spektrometresi çalışma koşulları uygun Environmental Protection Agency (EPA) yöntemleri kullanılarak tespit edilmiştir. Sulu fazdaki bozunmuş ve bozunmamış DMP, olası ara ürünler GC-MS'de analiz edilebilmek için organik faza katı faz ekstraksiyon yöntemi ile alınmıştır. DMP'nin bozunması sonucunda oluşan ara ürünlerin belirlenmesi ve tanımlanması "Thermo Trace 1300" marka Gaz Kromatografisi, buna bağlı "ISQ LT Single Quadrapol" Kütle Spektrometresinde gerçekleştirilmiştir. DMP'nin ayrımı TG-SQC kapiler kolon (15m x 0,25mm x 0,25µm) kullanılarak yapılmıştır. Enjeksiyon splitless modda yapılmıştır. Enjektör sıcaklığı 270°C, cihazın sıcaklık programı ise 80°C'de 1 dakika beklemeden sonra dakikada 7°C artarak 150°C'ye ulaşma, ardından dakikada 7°C artarak 200°C'ye, daha sonra 200°C'den 275°C'ye çıkış ve bu sıcaklıkta 5 dakika sabit kalacak şekilde ayarlanmıştır. Cihaza enjekte edilen örnek miktarı 1µL'dir. Helyumun akış hızı 1 mL/dk'dır. GC-MS ile ilgili çalışma koşulları Çizelge 3.6'da ve cihazın görüntüsü Şekil 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.6. GC/ MS çalışma koşulları.

Cihaz	Thermo Trace 1300” Gaz Kromatografisi ve ISQ LT Single Quadrapol Kütle Spektrometresi
Kolon	TG-SQC kapilar kolon (15m x 0.25mm x 0.25µm)
Enjeksiyon	Splitless
Sıcaklık programı	80°C’de 1 dakika, 7°C /dk artış hızıyla 80°C’den 150°C’ye, 7°C/dk artış hızıyla 150°C’den 200°C’ye , 200°C’den 275°C’ye çıkış ve 5 dakika sabit kalış
Enjektör	Split/splitless
Enjeksiyon hacmi	1 µL
İyonlaşma	Elektron iyonlaşma (EI)
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz	1 mL/dk
Dedektör	Quadrapol



Şekil 3.10. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi.

3.4.6.1. Vakum Manifold ve Katı Faz Ekstraksiyonu (SPE)

Katı Faz Ekstraksiyon (SPE) yöntemi, temel olarak küçük, tek kullanımlık ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme) deriştirme ve ileriki analiz aşamaları için örnek matriks yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla (manual) gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları yardımıyla da yapılabilir. Çalışmalarımızda ekstraksiyon için vakum manifold ve 10 mL hacimdeki C18 kartuşlar (Şekil 3.11) kullanılmıştır. Kartuşlar ilk önce 6 mL hekzan, 12 mL metil alkol ve 10 mL saf su ile şartlandırılmıştır. 100 mL örnek kartuşlardan geçirildikten sonar kurutulan kartuşlarda tutunmuş örnek 1 µL metanolün içine alınmıştır. Örnekler cam vialler içinde GC-MS analizleri için depolanmıştır.



Şekil 3.11. Vakum manifold C18 kartuşlar.

3.4.6.2. Türevlendirme

Sıvı kromatografisinde örneklerin cihaza direkt enjekte edilmesi ve uygun hareketli faz vasıtasıyla kolondan geçerken ayrımının yapılması mümkündür. Gaz kromatografisinde, örneğin analizi ancak örneğin uçucu hale getirilmesi ile mümkündür. Bu amaçla türevlendirme işlemi yapılmaktadır [70]. Türevlendirme OH, NH, SH gibi polar gruplardaki H'nin elimine edilmesiyle türevlendirme O, N, S ve P grupları üzerinden yapılabilir.

Türevlendirme üç değişik yöntemler vardır. Bunlar; sililasyon, alkilleme ve açillemedir. Türevlendirmedeki reaktifler;

N,O-Bis(trimetilsilil) asetamid (BSA),

N,O-Bis(trimetilsilil)trifloroasetamid (BSTFA),

Etildimetilsilil klorür,

Hekzametildisilazan (HMDS),

Isopropildimetilsilil klorür,

N,O-(bis) sililasetamid,

N-metil-N-(trimetilsilil)trifloroasetamid(MSTFA),

Tersiyerbutildimetilklorsilan (TBDMCS),

N-Tersiyerbutilsilil-N-metiltrifloroasetamid (MTBSTFA),

Tersiyerbutildimetilsilil klorür (TBDMSCI),

N-Tersiyerbutildimetilsililimidazol (TBDMSIM),

Trimetilbromosilan (TMBS), Trimetilklorosilan (TMCS),

N-Trimetilsilildietilamin (TMSDEA),

Trimetilsililimidazol (TMSIM)'dır.

DMP'nin bozunması sonucu oluşan olası araürünleri türevlendirmede kullanılan MSTFA'nın verdiği genel türevlendirme reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (Şekil 3.12).

Alkilleme: Türevlendirerek moleküldeki aktif hidrojen, bir alkil veya bir aril grubu ile yer değiştirmesi ile alkilleme ile sağlanmaktadır. Metilleme, bir alkilleme tekniğidir.

Asetilleme: Alkol ve fenol gibi hidroksil grubu içeren maddeler ya da primer veya sekonder amin grubu içeren maddeler asetilleme ile türevlendirebilir.

Sililleme: Sililleme türü türevlendirmede

trimetilklorosilan (TMCS),

hekzametildisilan (HMDS),

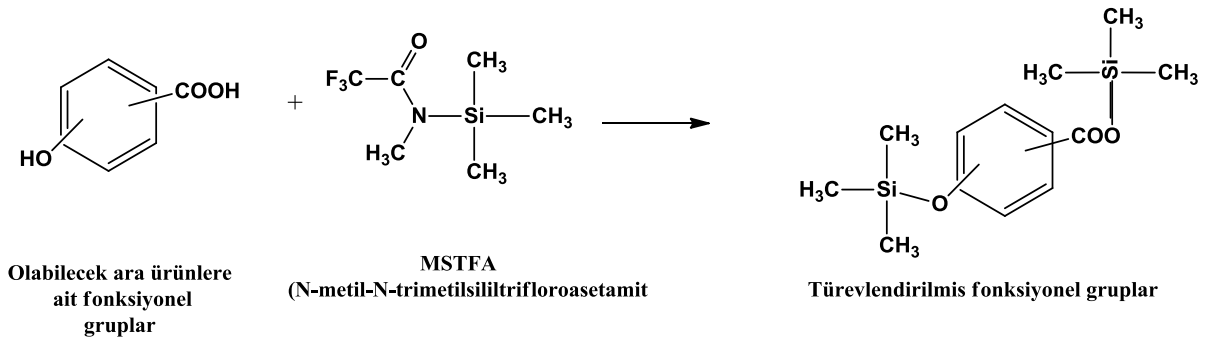
trimetilsilildietilamin (TMSDEA),

N,Obis(trimetilsilil)trifluoroasetamid (BSTFA)

N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroasetamid (MSTFA) kullanılır.

Silil türevleri diğer türevlendirmelere göre tekrarlanabilirliğinin yüksek olması, yan tepkime vermemesi, türevlendirme tepkimesinin kolay olması gibi avantajlara sahiptir. Sililleme tepkimesinin gerçekleşmesi için nemsiz bir ortam gerekmektedir.

Bu çalışmada katı faz ekstraksiyonu yapılmış ve metanolde çözünmüş olarak bulunan bozunmamış DMP ve olası araürünleri içeren örneklerden 100 µL alınmış ve azot gazının varlığında kurutulduktan sonra 100 µL MSTFA eklenerek sıcaklığı 60°C olan saf su içerisinde 15 dakika bekletilip soğuduktan sonra GC-MS cihazına enjekte edilmiştir.



Şekil 3.12. Araürünler için türevlendirme reaksiyonun genel gösterimi.

3.4.7. Ozon Jeneratörü

Bir oksidant olarak ozon; su arıtımında en çok kullanılan oksidantlardan biridir ve sulu çözeltilerde iki farklı mekanizma yaygın olarak kullanılmaktadır ve sözkonusudur [41]. Ozon molekülü olefinler gibi doymamış bileşiklere karşı 1,3-dipol duyarlılığı vardır ve kararsız yan ürünler oluşabilir [78]. Ozon sadece dezenfektan olarak değil aynı zamanda suyun rengini ve kokusununda gidermek amaçlı kullanılır. Termodinamik olarak ozon oluşumu aşağıdaki denklemle ifade edilmiştir [79].



Yaklaşık olarak 143 kJ/mol enerjiye sahip olan ozon, oksijenin sahip olduğu enerjiden daha fazla bir enerji içermektedir. Ozon kararlı oksijen molekülünün parçalanması ile oluşur ve oksijen atomları ozon oluşturmak üzere moleküler oksijenle tepkime verir.



Parçalanmış oksijenin ortamda bulunmasından dolayı ozon oldukça reaktif bir maddedir. Bu çalışmada, ozon, OGN 20 model Opal Ozon jeneratörü kullanılarak üretilmiştir. 400 mL 25 mg/L DMP çözeltileri hazırlanmış ve farklı sürelerde 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ve hidrojen peroksit yokluğunda ozonlanmıştır. Ozon jeneratörünün görüntüsü Şekil 3.13'da verilmiştir.

OGN 20 model Opal Ozon jeneratörünün teknik özellikleri:

Ozonlama için suyun maksimum sıcaklığı: 30 °C

Ozon çıkışı: 10 g ozon/saat

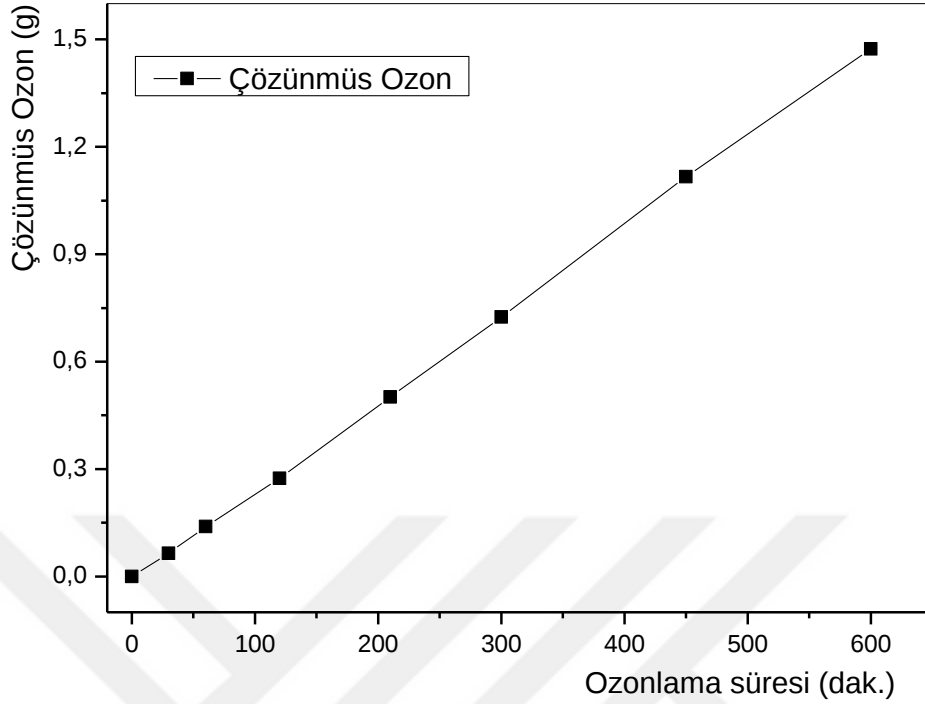
Elektrik tüketimi: 3000 W/saat

Güç gereksinimleri: 220 Volt, 50 Hz



Şekil 3.13. Ozon jeneratörü.

Sulu DMP çözeltilerinin ozonlanmasında ozon çıkışının saatte 10 gram ozon üretiminin olduğu modda DMP çözeltilerinde çözünmüş ozon miktarı önemlidir. 400 mL 25 mg/L DMP çözeltisi içerisindeki çözünmüş ozon miktarının ozonlama süresi ile değişimi Şekil 3.14’de verilmiştir. Çalışma boyunca bu değişim kullanılmıştır.



Şekil 3.14. 400 mL 25 mg/L DMP çözeltisi içerisindeki çözünmüş ozon miktarının ozonlama süresi ile değişimi (Ozonlama hızı: 10 g/saat).

3.4.8. Çözünmüş Oksijen Ölçüm Cihazı

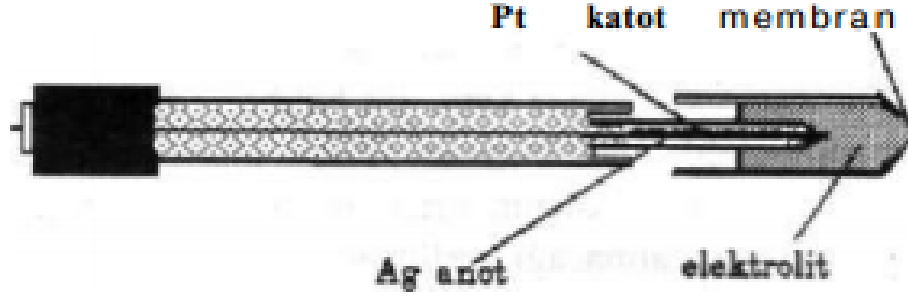
3.4.8.1. Çözünmüş Oksijen

Oksijen gazı sulu ortamda serbest haldedir. Oksijenin harcanması soluma yapan canlıların ve kimyasal olarak buzunan organik-inorganik maddelerin oksitlenmesiyle gerçekleşir. Fizikokimyasal olarak çözünmüş oksijenin derişimi sıcaklığa, basınca (Henry yasası) ve sudaki değişik iyonların derişimlerine bağlıdır.

3.4.8.2. Sularda Çözünmüş Oksijen Ölçümü

Son yıllarda Clark tipi oksijen elektrotlarının geliştirilmesi ile doğru, duyarlı, basit, hızlı ve sürekli ölçüm yapma olanağı ortaya çıkmıştır [80]. Şekil 3.15'de bir oksijenmetrenin genel şeması verilmektedir.Çözünmüş oksijen iki tip oksijenmetre ile ölçülebilmektedir:

1. Polarografik hücreler kullanan membran tipli elektrodlar:
2. Galvanik hücre kullanan membran tipli elektrodlar



Şekil 3.15. Oksijenmetrenin genel şeması

Bu çalışmada UV ve gama ışınlarına maruz kalmadan önce ve sonra çözeltilerin pH değerleri JENWAY 3010 model pH metre ile, çözünmüş oksijen (DO) miktarları ise, WTW Mikroprosesör Oksimetre 3000 (Galvanik hücre kullanan membrane tipli elektrodla) ile ölçülmüştür. Ayrıca 4,8mM hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda (30-600) s arası farklı sürelerde ozonlama yapıp ozonlama önce ve sonrası çözünmüş oksijen ve pH değerleri takip edilmiştir.

3.4.9. Formaldehit Tayini

Formaldehit Hantzsch yöntemi [81] ile saptanmıştır. Oluşan formaldehit miktarı, formaldehidin kompleksine dönüştürülerek, $\lambda_{max}=412$ nm'de spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. Elde edilen verim, bir kalibrasyon eğrisi ile hesaplanmıştır.

3.4.10. Toplam Asitliğin Belirlenmesi

Işınlama veya ozonlama yapıldıktan sonra ortamın toplam asitlik değerleri, standart okzalik aside karşı 0,0092 M NaOH ile fenolftalein indikatörü kullanılarak titrasyonla tayin edilmiştir. Toplam asitlik değerleri, ışınlama dozu, ozonlama süresi ve hidrojen peroksit derişiminin fonksiyonu olarak takip edilmiştir.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Su arıtma yöntemleri karşılaştırıldığında seçilen en uygun yöntemin daha ekonomik , hızlı ve çevreye daha az zararlı olması gerekmektedir. arıtma yöntemlerinin arasında en uygun yöntem ileri oksidasyon prosesleridir. İleri oksidasyon sırasında çoğu zaman CO₂'e kadar oksidasyon gözlenmez. İleri oksidasyon sırasında oldukça yüksek oksidasyon özelliklerine sahip hidroksil radikalleri ($\cdot\text{OH}$) oluşur. Oluşan hidroksil radikalının standart indirgenme potansiyeli 2,8 V olup, küçük organik moleküller hariç (asetik asit gibi) bütün organikleri oksitleme potansiyeline sahiptir. Küçük organik moleküller (asetik asit, okzalik asit, maleik asit) oksidasyondan sonra oluşan yan ürünler olup ortamda kolayca parçalanabilmektedirler [82].

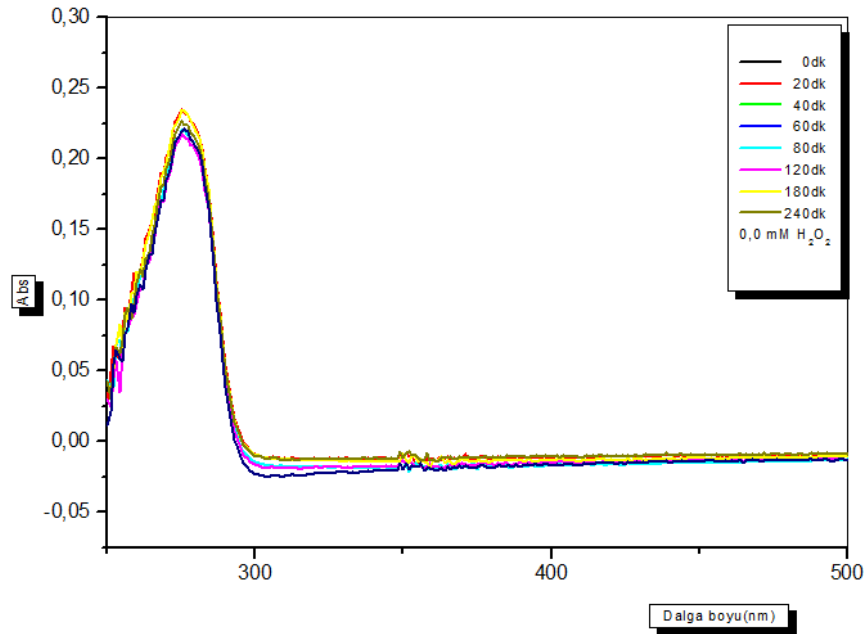
İleri oksidasyon prosesleri kullanarak dimetilftalatın (DMP) bozunmasıyla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır [83, 84]. Sudaki birçok kirleticinin giderilmesi için iyonlaştırıcı radyasyon kullanılsada, DMP'nin gama radyasyonu kullanılarak bozunması ile ilgili çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmada ilk defa gama ışınları ile DMP'nin bozunması UV, UV/hidrojen peroksit, UV/ozon, UV/hidrojen peroksit/ozon, ve gama, gama/hidrojen peroksit sinerjik etkileri incelenmiştir. DMP'nin bozunmasını takip etmek için UV-GB spektroskopisi, DMP'nin % bozunma ve bozunmadan geriye kalan DMP miktar tayinleri ve oluşan araürünlerin analizi için GC-MS ve HPLC yöntemi kullanılmıştır. Farklı ışınlama süreleri (ışınlama dozları) sonunda oluşan anyonik ve diğer iyonik türlerin takip ve tayini için İyon kromatografi (IC) yönteminden yararlanılmıştır.

4.1. DMP'nin Bozunmasına UV, UV/H₂O₂ Proseslerinin İncelenmesi

4.1.1.UV-GB Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Endokrin bozucuların herhangi bir ortamda olup olmadığı ve ne kadar bulunduğunun bilinmesi bu türlerin ortamdaki uzaklaştırılması için çok önemlidir.

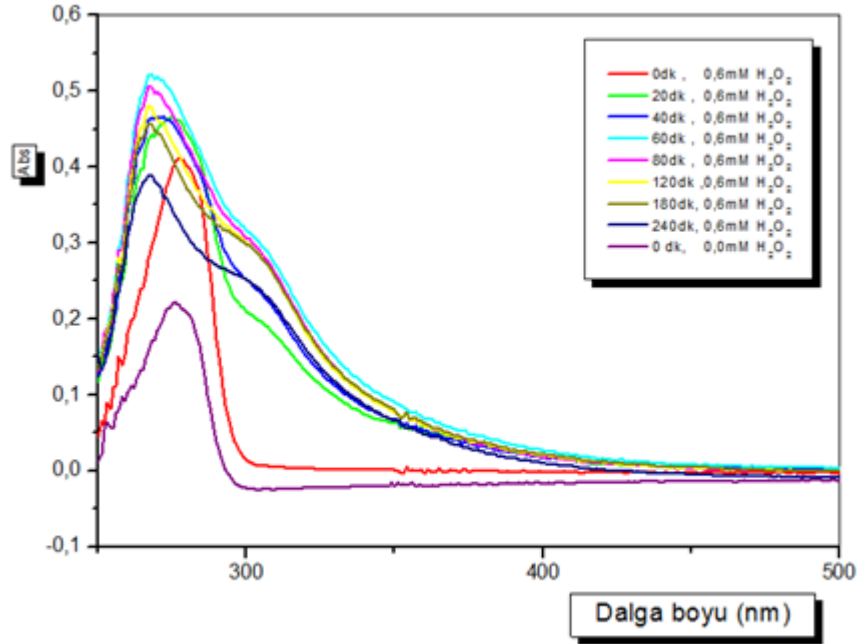
Şekil 4.1'de ışınlatma süresinin fonksiyonu olarak peroksit içermeyen DMP çözeltilerinin UV-GB spektrumları görülmektedir. DMP'nin maksimum absorptans yaptığı dalga boyu şekilden de görüldüğü gibi UV bölgesinde $\lambda_{maks}=276$ nm olup, $n \rightarrow \pi^*$ (C=O) geçişine karşılık gelmektedir. Çözeltilerin 190-500 nm arasında UV-GB spektrumları alındığında, $\lambda_{maks}=276$ nm dalga boyundaki absorptans değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle UV ışınlatmasının tek başına, DMP'nin bozunması için yeterli olmadığı sonucuna karar verilmiştir [85].



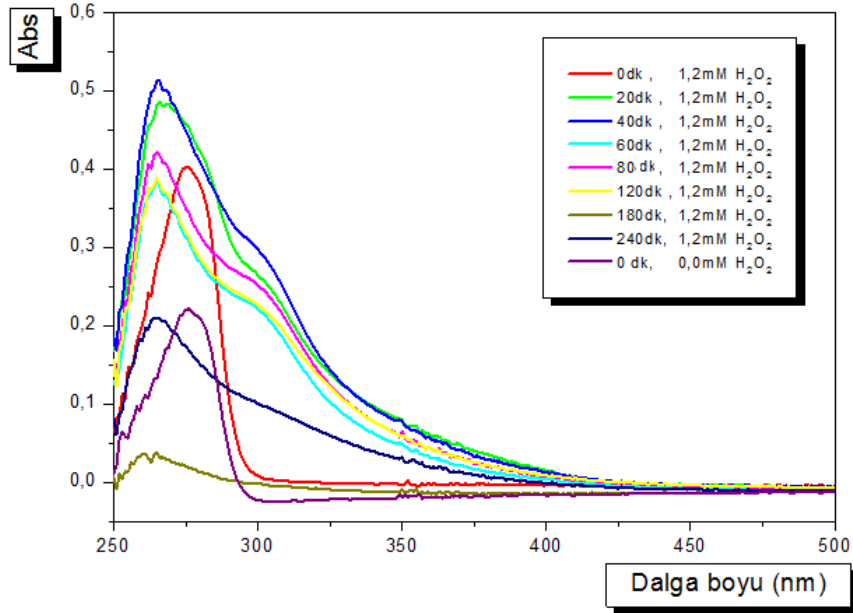
Şekil 4.1. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

4.1.2. DMP'nin Bozunmasına H₂O₂ Etkisinin İncelenmesi

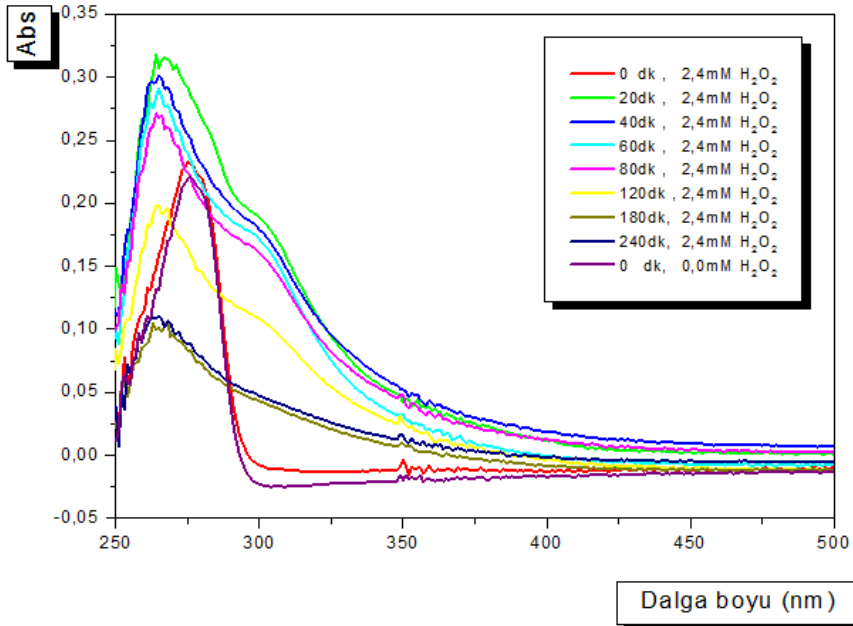
DMP'nin bozunmasına H₂O₂'nin etkisini incelemek amacıyla 25 mg/L dimetilftalat (DMP) çözeltilerinin ışınlanması 16 Watt gücünde 254 nm de max absorbans yapan UV lambası ile hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda 20, 40, 60, 80,120,180, 240 dakika ışınlanarak gerçekleştirilmiştir. Işınlamadan önce ve sonra çözeltilerin UV-absorbans değişimleri, pH ve çözünmüş oksijen değerleri takip edilmiştir. Hidrojen peroksitin DMP'nin bozunmasına etkisini incelemek için ışınlamalar değişik hidrojen peroksit (0,6 mM, 1,20 mM, 2,40 mM, 4,8 mM) derişimlerinde yapılmıştır. Ara ışınlama süreleri (dozları) ve son ışınlama süresinde (dozunda) oluşan ara ürünler ve nihai bozunma ürünleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Hidrojen peroksit etkisinin incelenmesi amacıyla değişik miktarda hidrojen peroksit ortamında yapılan ışınlamalar sonucu 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV-GB spektrumları Şekil 4.2-4.5'de verilmiştir.



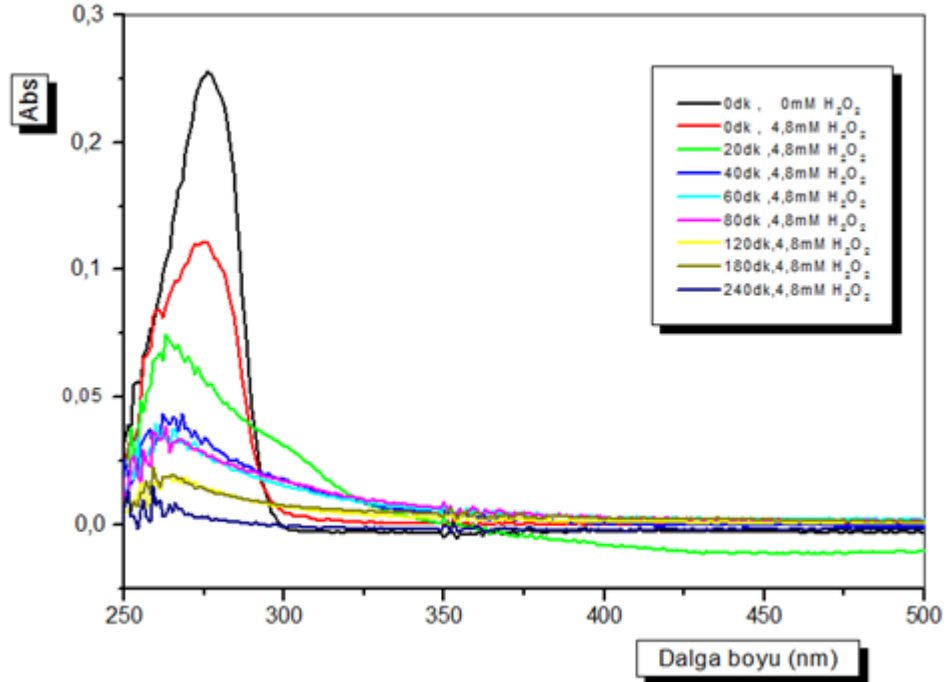
Şekil 4.2. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,6 mM.



Şekil 4.3. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.
[DMP]: 25 mg/L, [H_2O_2]:1,2 mM.

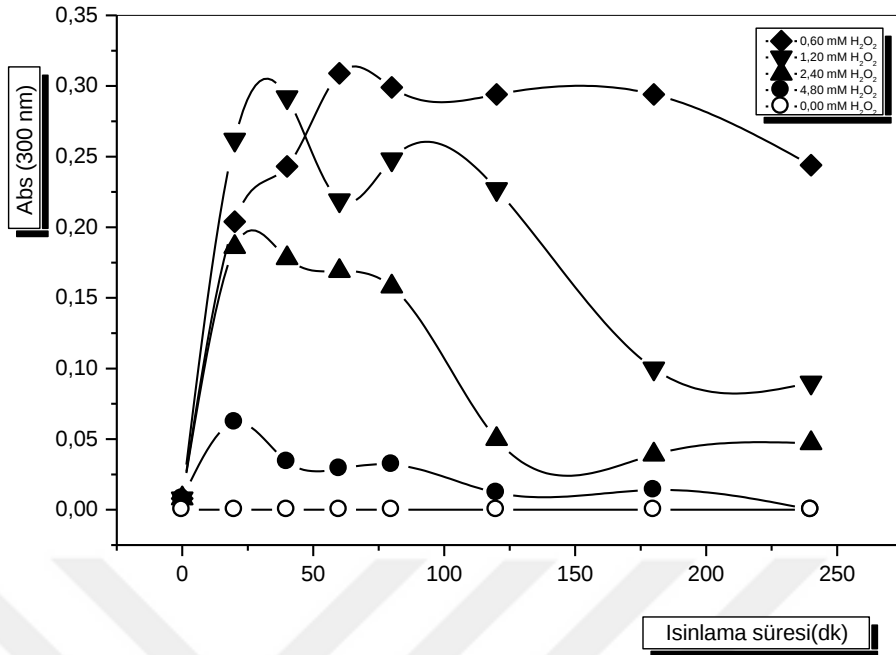


Şekil 4.4 Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları.
[DMP]: 25 mg/L, [H_2O_2]: 2,4 mM.



Şekil 4.5. Işınlanmış ve ışınlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

Optimum hidrojen peroksit derişimini belirlemek için değişik hidrojen peroksit derişimlerinde (0,6 – 4,8 mM), farklı sürelerde (20-240 dk) ışınlanan DMP çözeltilerine ait UV-GB spektrumlarının karşılaştırılması sonucunda 25 mg/L DMP çözeltisinin bozunmasında 4,8 mM hidrojen peroksit derişiminin en etkili olduğu görölmüştür. 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında DMP'nin çok fazla araürün oluşturmada bozunduğu düşünölmüştür. Şekil 4.6'da ışınlama süresinin fonksiyonu olarak farklı hidrojen peroksit derişimlerinde DMP çözeltilerinin 300 nm'deki absorbans değişimleri görölmektedir.



Şekil 4.6. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak değişik hidrojen peroksit derişimlerinde DMP çözeltilerinin absorbansındaki değişim.

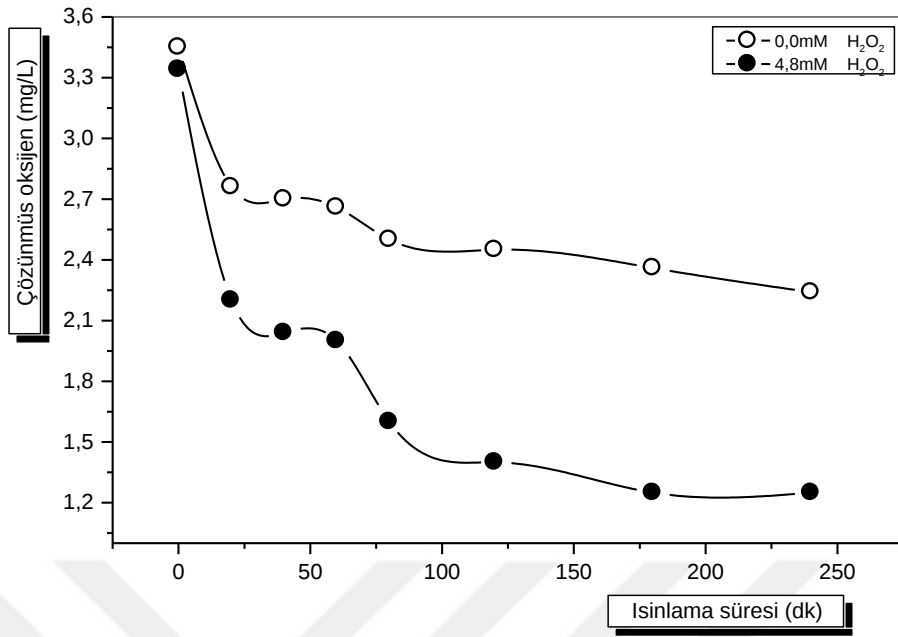
4.1.3. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi

4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltileri 20, 40, 60, 80, 120, 180, 240 dakika UV ışınlarına maruz bırakılarak, ışınlamadan önce ve sonra pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerleri değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir ve görüldüğü gibi 4,8 mM hidrojen peroksit derişiminde, çözünmüş oksijen ışınlama süresi ile azalmaktadır. DO değerlerinin azalmasının nedeninin ışınlama esnasında ortamda bulunan oksijenin radikalik türlerle birleşerek sudaki DMP'nin parçalanması için kullanılmış olmasından kaynaklanmaktadır [80]. pH değişikliği ise ışınlama sonucunda oluşan araürünlerin türüne bağlıdır. Araürünlerin saptanması için gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve HPLC yöntemi ve iyon kromatografisi (IC) ile araürün tespiti ve miktar analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Işınlama süresi ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlerine hidrojen peroksit etkisi.

Işınlama süresi (dk)	0,0 mM H ₂ O ₂		4,8 mM H ₂ O ₂	
	pH	DO	pH	DO
0	9,13	3,45	5,76	3,34
20	7,99	2,76	3,12	1,20
40	7,89	2,70	2,86	2,04
60	7,82	2,67	2,70	2,00
80	8,09	2,50	2,40	1,60
120	8,04	2,45	2,35	1,40
180	7,34	2,36	2,29	1,25
240	5,14	2,24	2,20	1,25

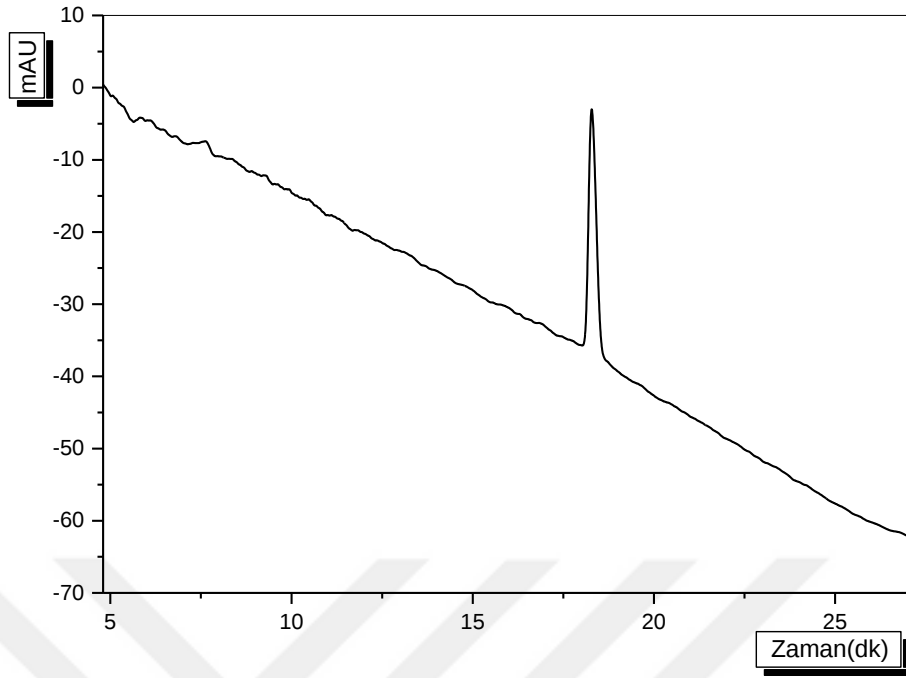
Şekil 4.7'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin ışınlama süresinin fonksiyonu olarak çözünmüş oksijen değişimleri verilmiştir. Şekil 4.7'den görüldüğü gibi 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ışınlama süresi arttıkça çözünmüş oksijen değerindeki azalma hidrojen peroksit içermeyen DMP çözeltilerine göre daha belirgindir. Bu azalmanın, hidrojen peroksit varlığında DMP'nin daha çok bozulması, daha fazla çözünmüş oksijenin tüketilerek oksitlenmenin ve mineralleşmenin daha fazla oranda gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır [86].



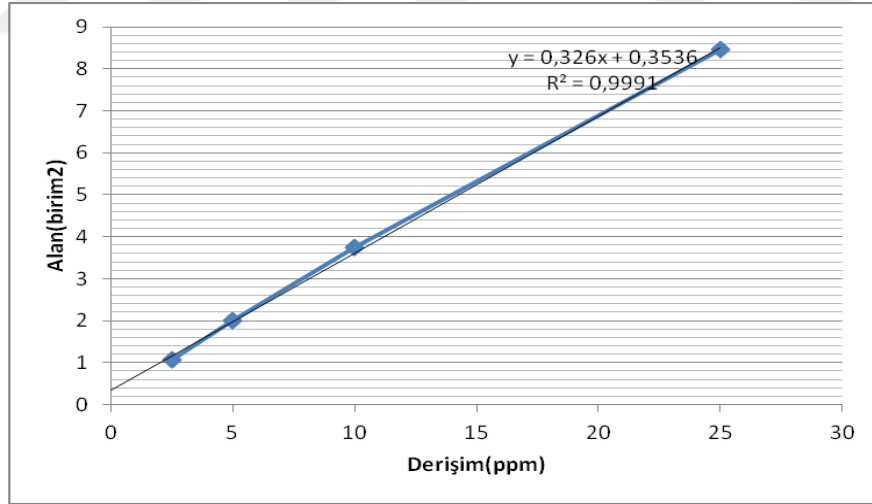
Şekil 4.7. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda DMP çözeltilerindeki DO değişimi. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

4.1.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini

DMP'nin HPLC cihazında analiz ve miktar tayini için olası çalışma parametreleri denenmiş ve en uygun yöntemin, C18 kolon içerisinde mobil faz olarak metil alkol-su bazlı gradient kolon programının kullanılması tercih edilmiştir. Örneklerin ekstraksiyonu ve analizleri esnasında oluşabilecek kayıpları önlemek için 25 mg/L DMP çözeltisi ışıladıktan hemen sonra, HPLC cihazına enjekte edildi ve alıkonma süresi ve pik alanları belirlenmiştir. DMP bileşiğinin HPLC kolonunda alıkonma sürelerini belirlemek ve nicel analizini yapmak üzere farklı derişimlerde (2,5, 5, 10, 25 mg/L) standart çözeltileri hazırlanmıştır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi analiz sonucunda DMP'nin alıkonma süresinin 17,94 dakika olduğu tespit edilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon doğrusuna göre (Standart DMP çözeltilerinin derişimlerine (2,5-25,0 mg/L) karşı pik alanları) ışınlanan çözeltilerde bozunmadan kalan DMP'nin miktar tayini yapılmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.8. Işınlanmamış DMP çözeltisinin HPLC kromatogramı (alınma süresi: 17,94 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

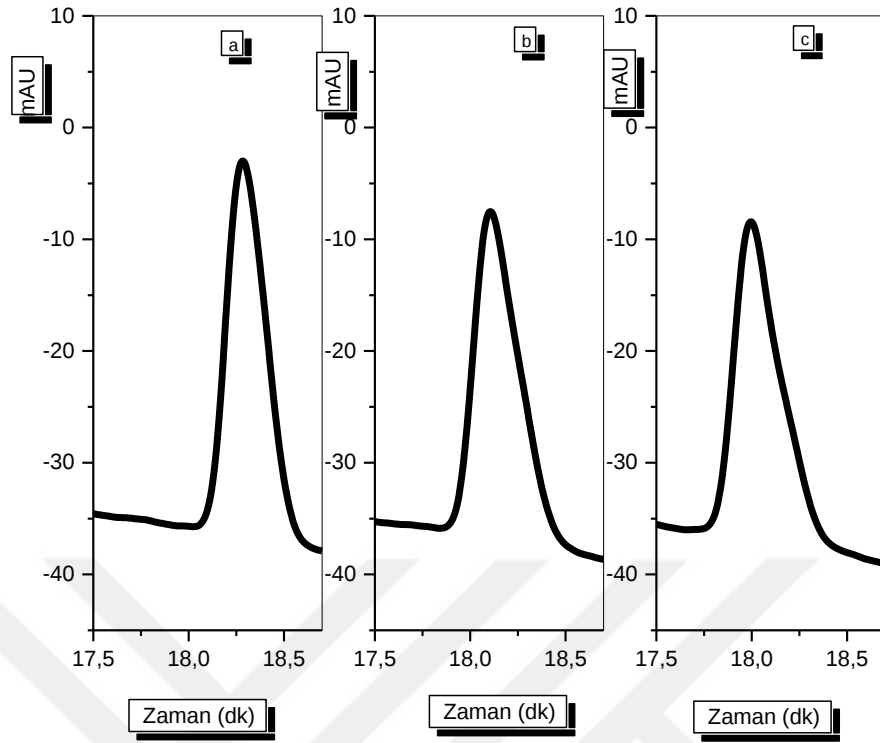


Şekil 4.9. DMP standart çözeltisi için alan-derişim arasında kalibrasyon doğrusu ve denklemleri.

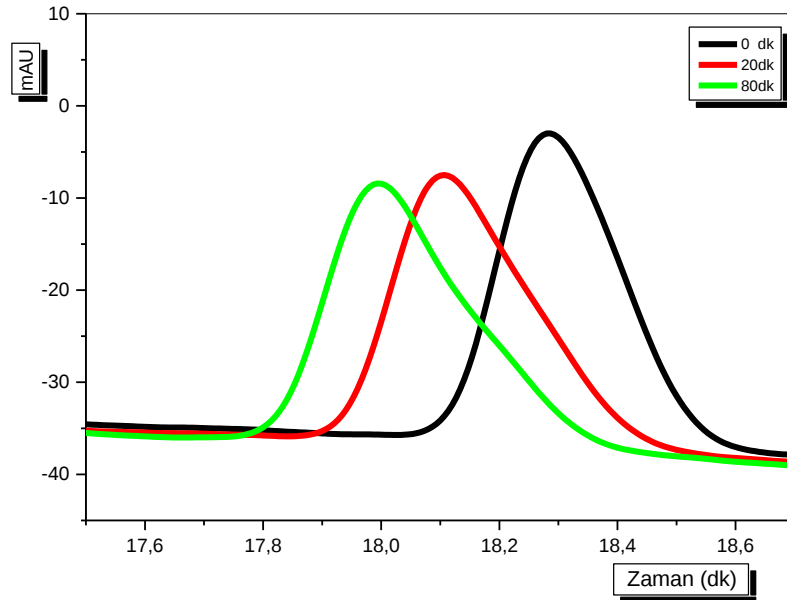
Hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP çözeltileri farklı sürelerde (20-240 dk) UV ışınlarına maruz bırakıldı ve ışınlamadan sonraki HPLC kromatogramları kaydedildi. Bu kromatogramlar kullanılarak, ışınlama sonrası bozunmadan geriye kalan DMP'nin miktarı ve % bozunmalar tayin edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Şekil 4. 10'da ayrı ayrı ve Şekil 4.11'de kıyaslamalı olarak ışınlanmamış ve 20, 80 dakika ışınlanmış hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerine ait HPLC kromatogramları verilmiştir.

Hidrojen peroksit derişiminin DMP'nin bozunması üzerindeki etkisini incelemek amacıyla 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin farklı sürelerde (20-240 dk) UV ışınlarına maruz bırakıldı ve HPLC kromatogramları kaydedildi. Şekil 4.12' de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin 2, 10, 20 dk ve Şekil 4.13'de ise 20, 80 ve 180 dakika UV ışınlamasına maruz bırakıldıktan sonra kaydedilen HPLC kromatogramları verilmektedir.

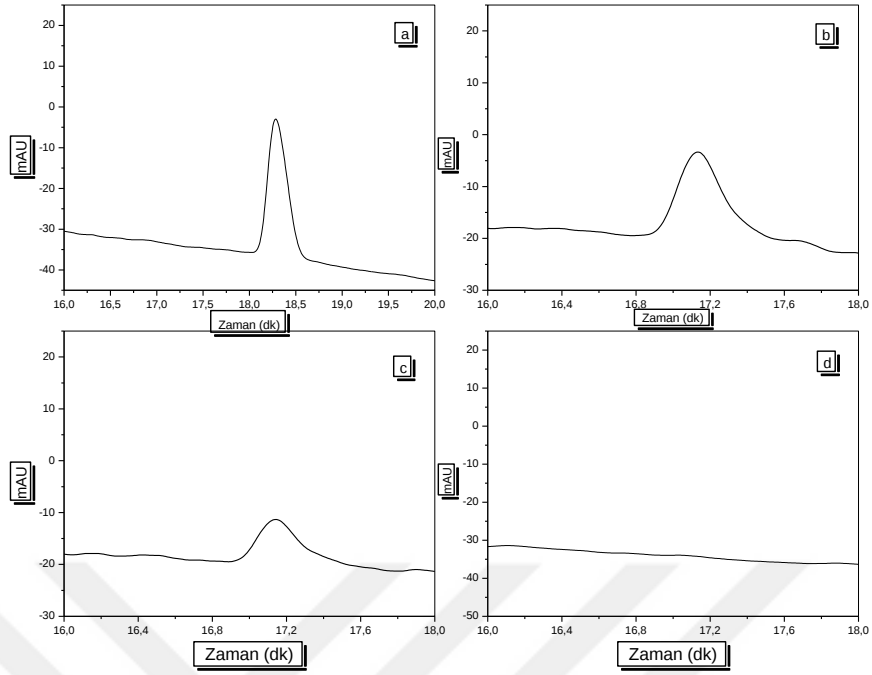
Elde edilen HPLC kromatogramlarından, ışınlama süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinin ışınlama sonrasında geriye kalan DMP derişimleri ve hesaplanan % bozunma değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.3'de ise 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ışınlanmamış ancak (2-240 dk) ışınlama süresince bekletildikten sonra DMP çözeltilerinde geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri belirlenmiştir. 4,8 mM hidrojen peroksitin DMP'nin en fazla %10'unun bozunmasında etkili olduğunu göstermiştir.



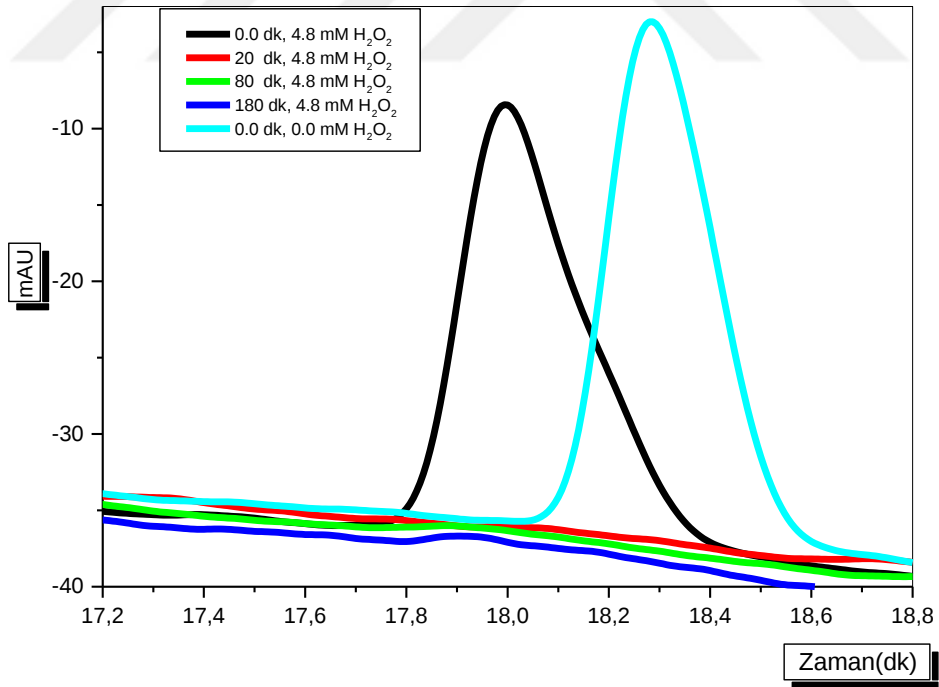
Şekil 4.10. DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı) (alınma süreleri: 18,10, 17,90, 17,80 dk) (a) Işınlanmamış, (b) 20 dk, (c) 80 dk ışınlanmış. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



Şekil 4.11. DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (aynı kromatogramda) (alınma süreleri: 18,10, 17,90, 17,80 dk) (a) Işınlanmamış, (b) 20 dk, (c) 80 dk ışınlanmış. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



Şekil 4.12. DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı) (a) Işınlanmamış, (b) 2 dk, (c) 10 dk, (d) 20 dk ışınlanmış. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



Şekil 4.13. Işınlanmamış, 20, 80 ve 180 dakika ışınlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları aynı kromatogramda. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

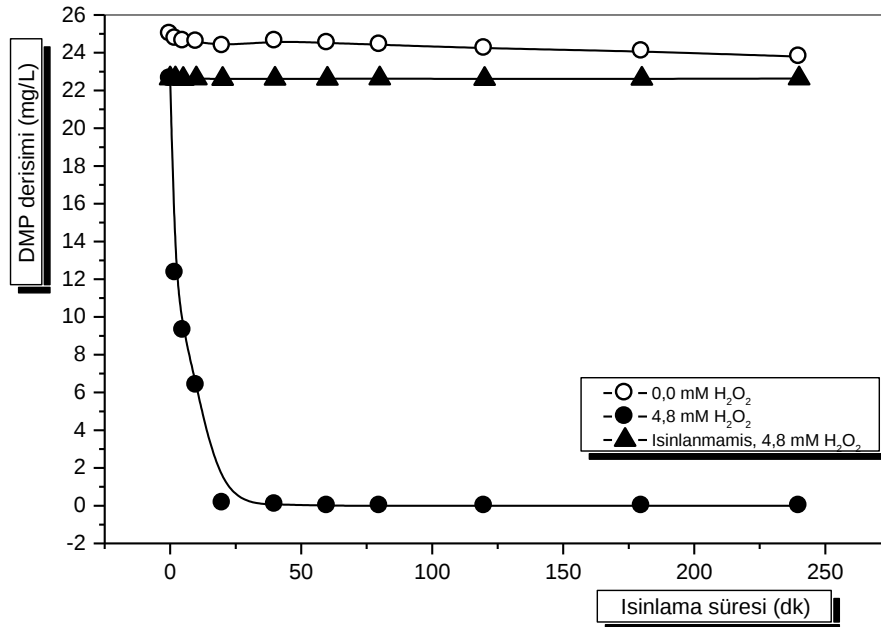
Çizelge 4.2. Hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinin (0-240 dk) ışınlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma oranları.

Işınlama süresi (dk)	0,0 mM H ₂ O ₂		4,8 mM H ₂ O ₂	
	Derişim(mg/L)	%Bozunma	Derişim(mg/L)	%Bozunma
0	25,00	0,00	22,63	9,48
2	24,76	0,96	12,34	50,64
5	24,62	1,52	9,29	62,84
10	24,60	1,60	6,38	74,48
20	24,37	2,57	0,14	99,44
40	24,62	1,52	0,07	99,72
60	24,52	1,92	0,00	100,00
80	24,43	2,28	0,00	100,00
120	24,23	3,04	0,00	100,00
180	24,08	3,70	0,00	100,00
240	23,79	4,87	0,00	100,00

Çizelge 4.3. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve (2-240 dk) bekletilen DMP çözeltilerinde geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri.

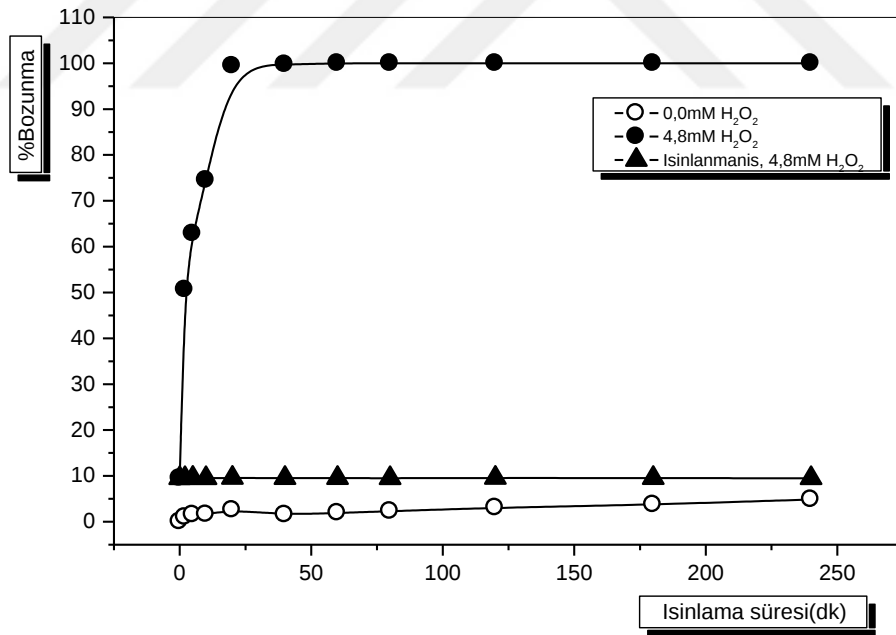
Bekletilen süre (dk)	4,8 mM H ₂ O ₂	
	Derişim(mg/L)	%Bozunma
0	22,63	9,48
2	22,63	9,48
5	22,61	9,56
10	22,63	9,48
20	22,61	9,56
40	22,62	9,52
60	22,62	9,52
80	22,63	9,48
120	22,61	9,56
180	22,62	9,52
240	22,63	9,48

Şekil 4.14'de ışınlatma süresinin fonksiyonu olarak (0-240 dk) ışınlanan hidrojen peroksit içermeyen, 4,8 mM hidrojen peroksit içeren (0-240 dk) ışınlanan ve ışınlanmayan 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ancak (0-240 dk) bekletilen 25 mg/L DMP çözeltilerinde geriye kalan DMP derişimleri ve değışimler görölmektedir. Göröldüğü gibi DMP çözeltilisinde hidrojen peroksit olmaması durumunda DMP'nin derişiminin azaldığı yani DMP'nin bozunduğu görölmektedir, ancak bozunmadan geriye kalan DMP miktarı önemlidir. Halbuki 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilisinde ise bozunmadan geriye kalan DMP derişimi belli bir ışınlatma süresi sonunda 0'dır. 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında 20 dk ışınlanan DMP çözeltilisinde DMP'nin derişimi 25 mg/L den 0,14 mg/L'ye düşmekte iken, aynı ışınlatma süresi sonunda hidrojen peroksit içermeyen çözeltilide ise DMP'nin derişimi 25 mg/L den 24,37 mg/L'ye düşmektedir. Bunlara ilave olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve ışınlanmamış fakat (ışınlatma süresi kadar) 20 dakika bekletilen DMP çözeltilisinde ise DMP'nin derişimi 25 mg/L den 22,61 mg/L'ye düşmektedir. Bu sonuç ise DMP'nin bozunmasına UV ışınlarının etkisine ilave olarak hidrojen peroksitin sinerjik etkisiyle UV/Hidrojen peroksit prosesinin daha etkin olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.14. Işınlatma süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri.

Şekil 4.15'de ışınlatma süresinin fonksiyonu olarak (2-240 dk) ışınlanan hidrojen peroksit içermeyen, 4,8 mM hidrojen peroksit içeren (2-240 dk) ışınlanan ve ışınlanmayan 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ancak (0-240 dk) bekletilen 25mg/L DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri görülmektedir. Hidrojen peroksit içermeyen 80 dk UV ışınlatması sonucunda DMP'nin sadece %2,28'si, 240 dk ışınlatma sonucunda ise DMP'nin %4,87'si bozunmaktadır. HPLC yöntemi ile hesaplanan sonuçlar daha önceki UV-GB deki kaydedilen spektrumlarından elde edilen sonuçları teyit etmektedir ve sadece UV ışınlarının DMP'nin % bozunmasına etkisi düşüktür. Hidrojen peroksit (4,8 mM) varlığında 20 dakika UV ışınlatmasına tabii tutulan 25 mg/L DMP çözeltisinde DMP'nin %99,44'ü bozunmaktadır. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve ışınlatma süresi kadar bekletilmeyen DMP çözeltilerinde DMP'nin %9,48'i bozunmaktadır. Bu % bozunma değeri 240 dakika bekletilen örneklerde de aynıdır ve zamanla sabit kalmaktadır, dolayısıyla tek başına hidrojen peroksitin DMP'nin bozunması üzerinde etkisinin yaklaşık %10 değerinde olduğu görülmektedir.

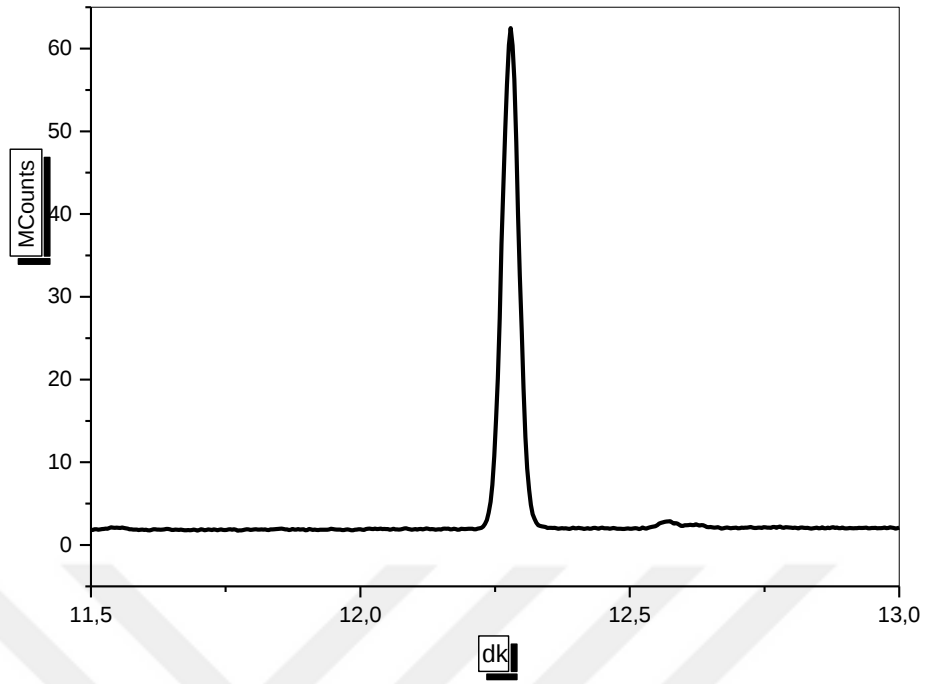


Şekil 4.15. Işınlatma süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri.

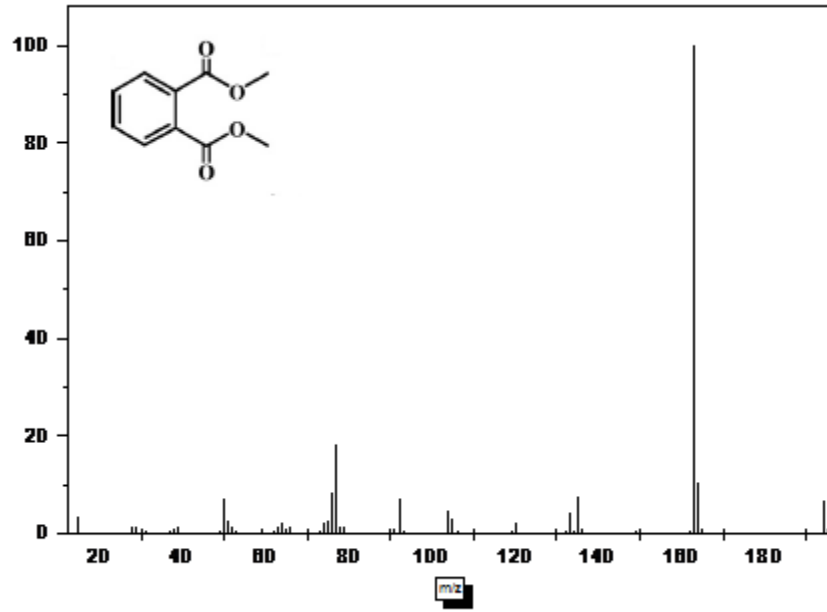
Bu sonuçlar karşılaştırıldığında DMP'nin tamamen bozunması için gereken ışınlama süresi hidrojen peroksit varlığında daha düşük bulunmuştur. Hidrojen peroksit derişimi etkin olarak bozunmayı artırmakta ve hızlandırmaktadır [87]. Ayrıca hidrojen peroksit varlığında, hidroksil radikalleriyle, organik maddelerin radikalik bozunması daha etkindir [82]. Hidrojen peroksit, $\bullet\text{H}$ ($k_{(20^\circ\text{C})} = 2,4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ve e^-_{aq} ($k_{(20^\circ\text{C})} = 1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ile de tepkimeye girebilir [82]. UV radyasyonun seçimli olmasından dolayı sadece UV ışınları DMP'nin bozunması için yetersiz kaldığı söylenebilir. Ayrıca hidrojen peroksit varlığında UV ışınlaması sonucu, ortamda oluşan hidroksil radikallerinin fotoliz veriminin daha fazla olması nedeni ile DMP'nin daha fazla parçalanması ve bozunma yüzdesinin arttığı görülmüştür. UV ışınları hidrojen peroksiti fotokimyasal olarak parçalayarak hidroksil radikali oluşumuna neden olmaktadır. Dolayısıyla ortamda daha fazla hidroksil radikalleri oluşmaktadır. Oluşan hidroksil radikalleri de DMP'nin bozunmasını sağlamaktadır [87]. Böylece ortamda daha fazla hidroksil radikallerinin oluşumu ve bu radikallerin UV ışınlarıyla aktif hale gelmesi sonucu DMP'nin bozunma yüzdesi artar.

4.1.5. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

200 mL 25 mg/L DMP örnekleri UV ışınlarına maruz bırakıldıktan sonra, ekstrakte edilip 2 mL metil alkolün içine alınarak deriştirilmiş, azot atmosferi altında kurutulduktan sonra GC-MS analizi için hazırlanmıştır. GC-MS analizleri sonucu olası bozunma ara ürünleri saptanmış ve GC kromatogramı ile kütle spektrumu Şekil 4. 16'da verilmiştir.



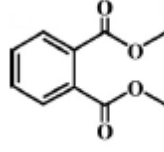
(a)



(b)

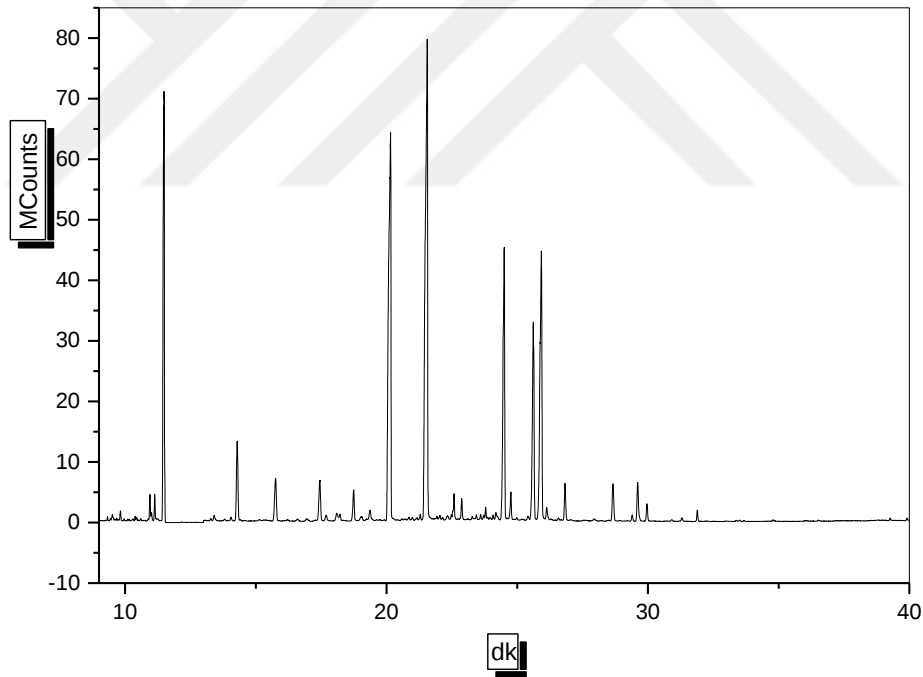
Şekil 4.16. (a) Işınlanmamış 25 mg/L DMP'nin gaz kromatogramı, (b). Kütle spektrumu (12,25 dk).

DMP'nin molar kütlesi 194,18 g/mol'dür ancak bozunma sonucunda (muhtemelen H₃CO kopması) oluşan ürünün 163 m/z de pik verildiği görünmüştür.

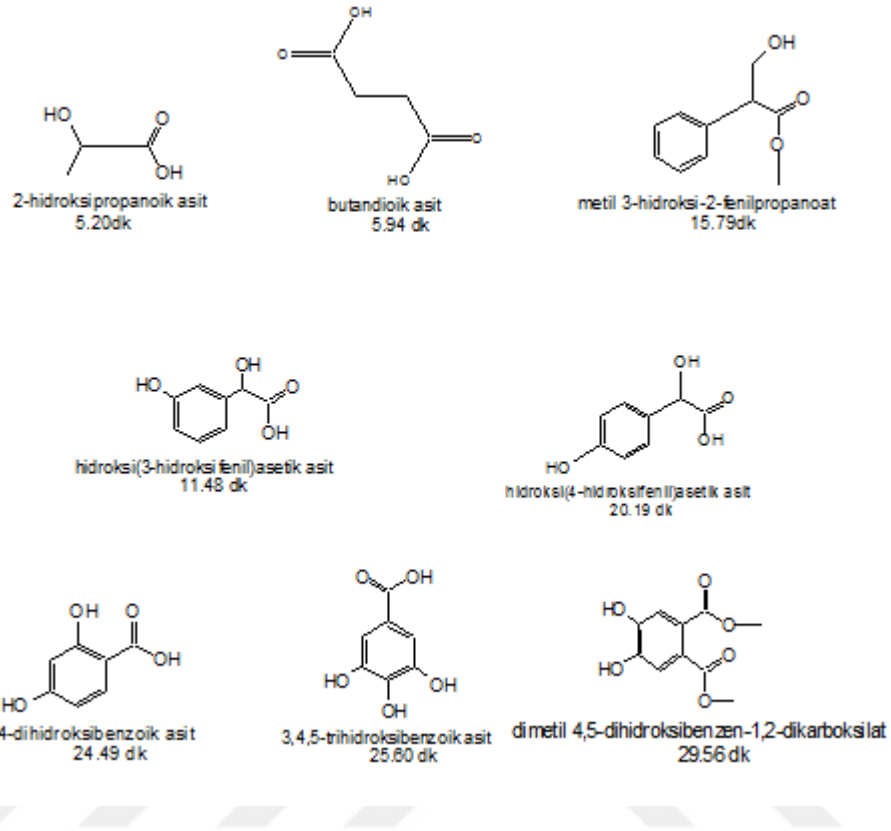


m/z = 194,18 g/mol

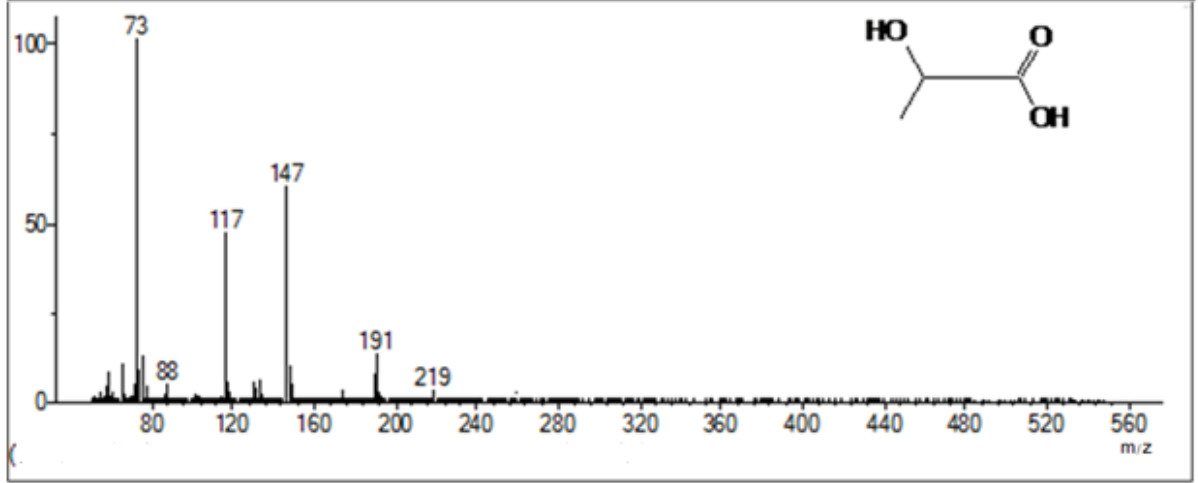
UV ışınlarına maruz kalan DMP çözeltilerinde oluşan araürünlerin tür tayini için GC-MS analizleri yapılmıştır. Sadece UV ışınlarına maruz kalan sulu DMP çözeltilerinde herhangi bir araürüne rastlanmamıştır. Şekil 4.17-4.20'da hidrojen peroksit içeren 5 ve 20 dakika UV ile ışınlanan DMP çözeltilerinden kaydedilen GC kromatogramı ve saptanan muhtemel araürünlerin silisli ester yapılarına ait kütle spektrumları verilmiştir.



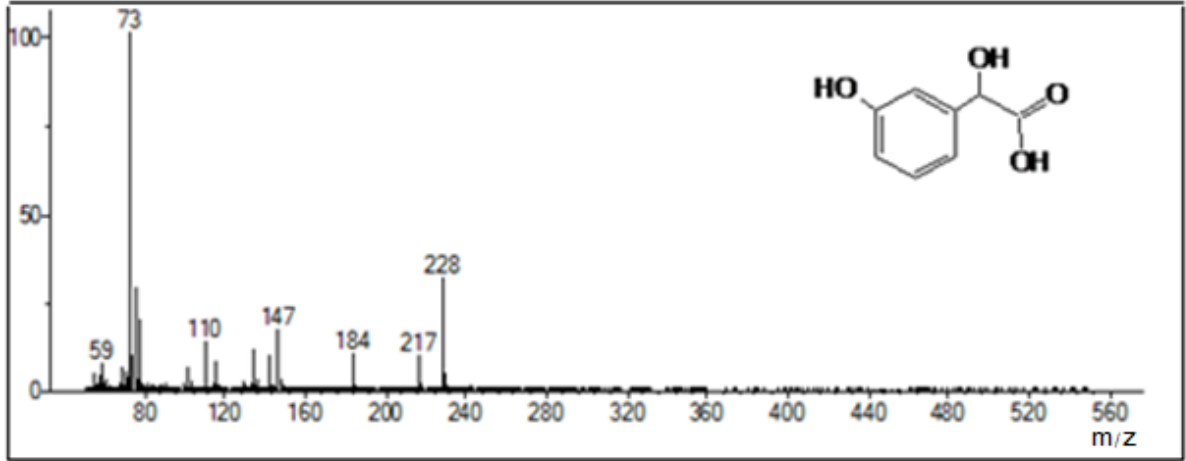
Şekil 4.17. (a) 5 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



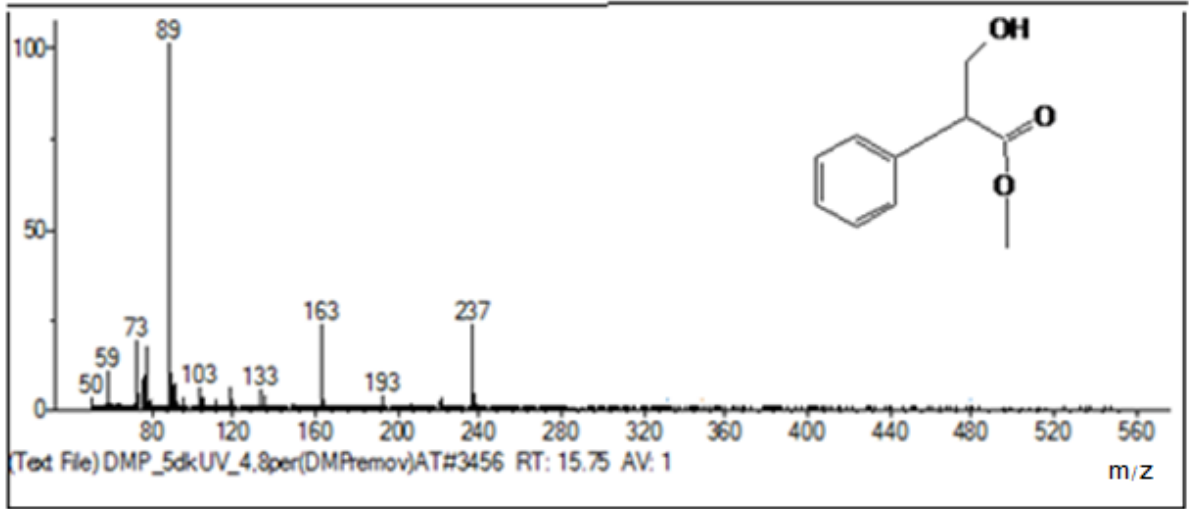
Şekil 4.17. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 5 dakika UV ile ışınlanmış 25 mg/L DMP için olası araürünler.



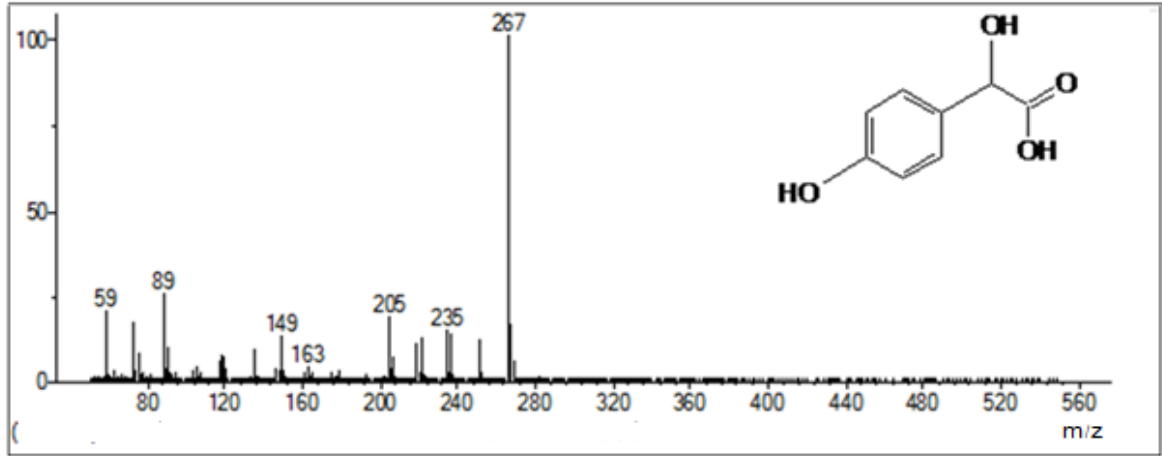
Şekil 4.18 (a) Olası araürün propanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 5,20 dk).



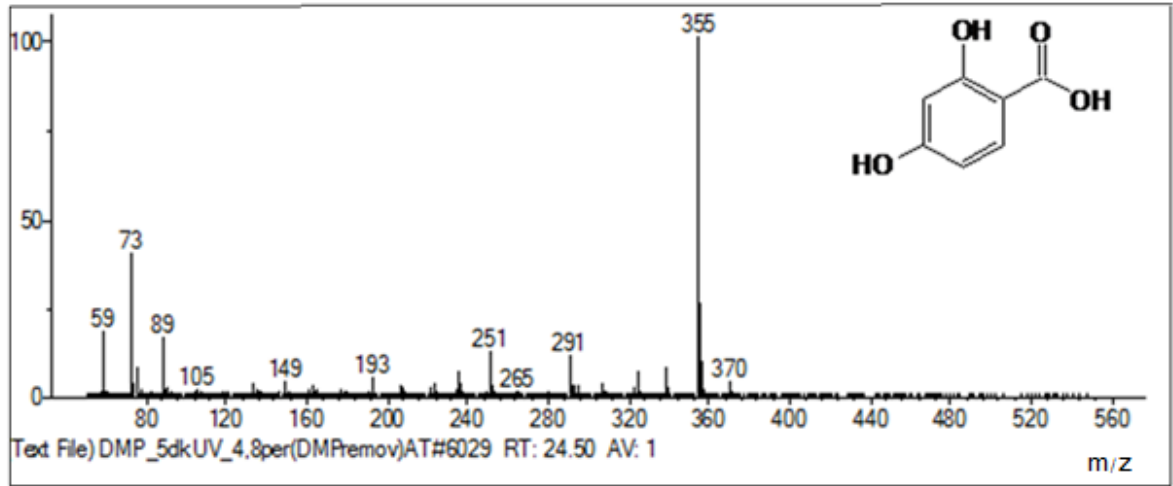
Şekil 4.18. (b) Olası araürün hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,49 dk).



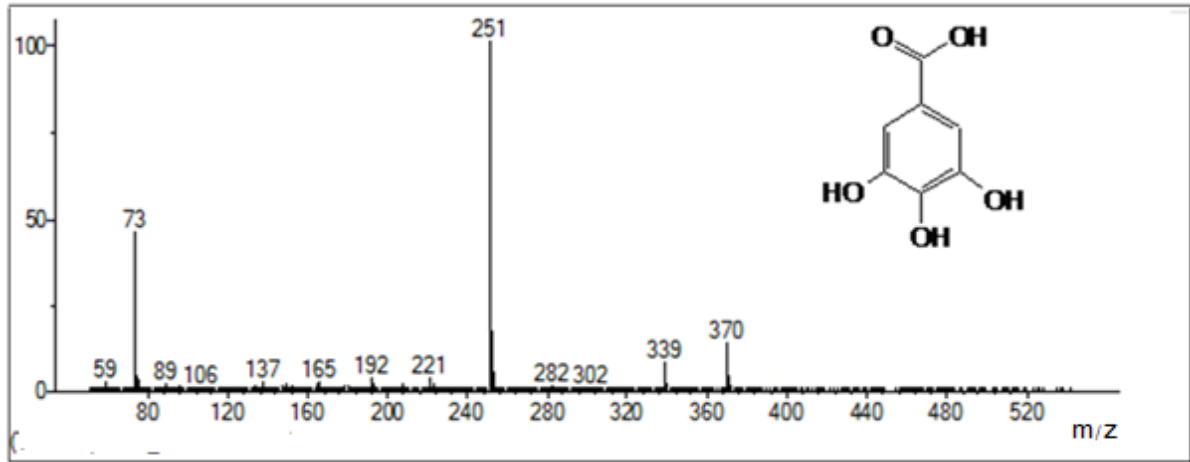
Şekil 4.18. (c) Olası araürün metil 3- hidroksi 2-fenil propanoatın kütle spektrumu (alıklonma süresi 15,79 dk).



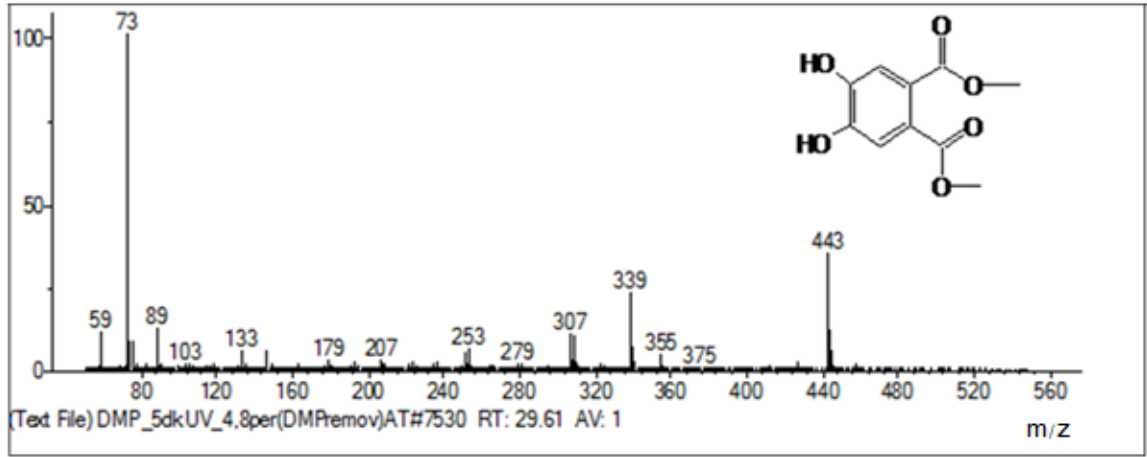
Şekil 4.18. (d) Olası araürün hidroksi (4-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıklonma süresi 20,19 dk).



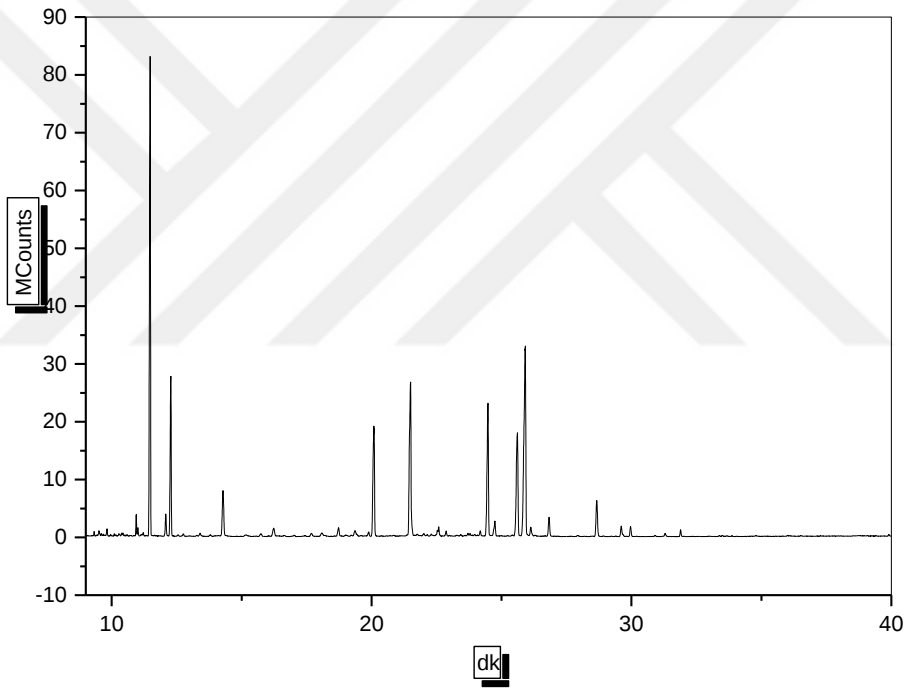
Şekil 4.18. (e) Olası araürün 2,4 dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 24,50 dk).



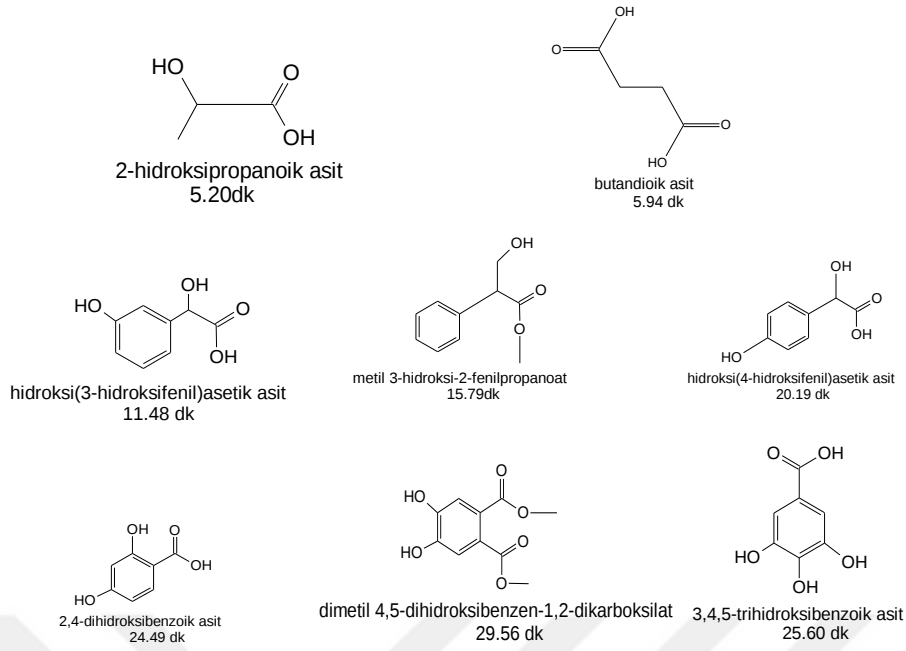
Şekil 4.18. (f) Olası araürün 3,4,5-trihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,62 dk).



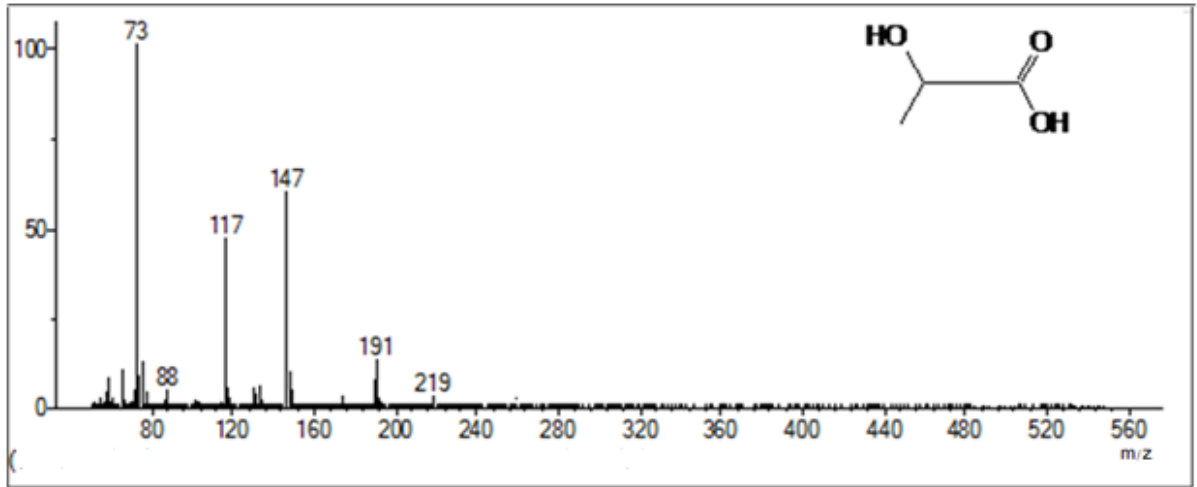
Şekil 4.18 (g) Olası araürün dimetil 4,5-dihidroksibenzen-1,2-dikarboksilatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 29,61 dk).



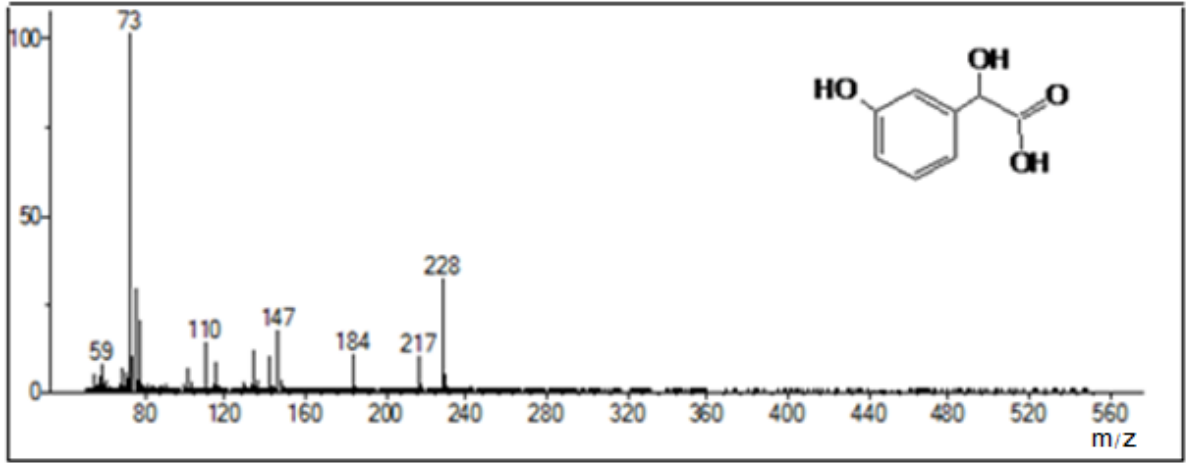
Şekil 4.19. (a) 20 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



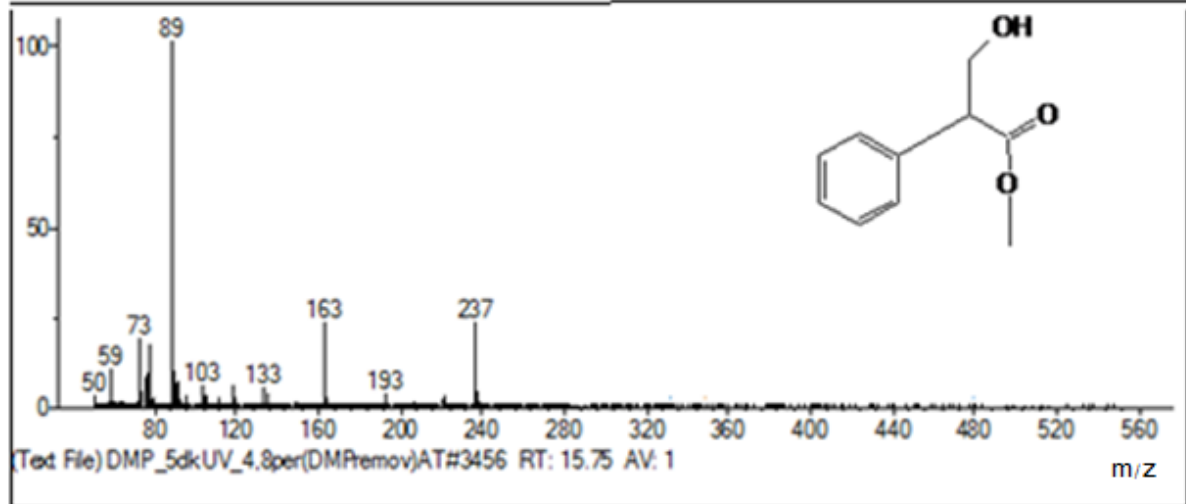
Şekil 4.19. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 20 dakika UV ile ışınlanmış 25 mg/L DMP için olası araürünler.



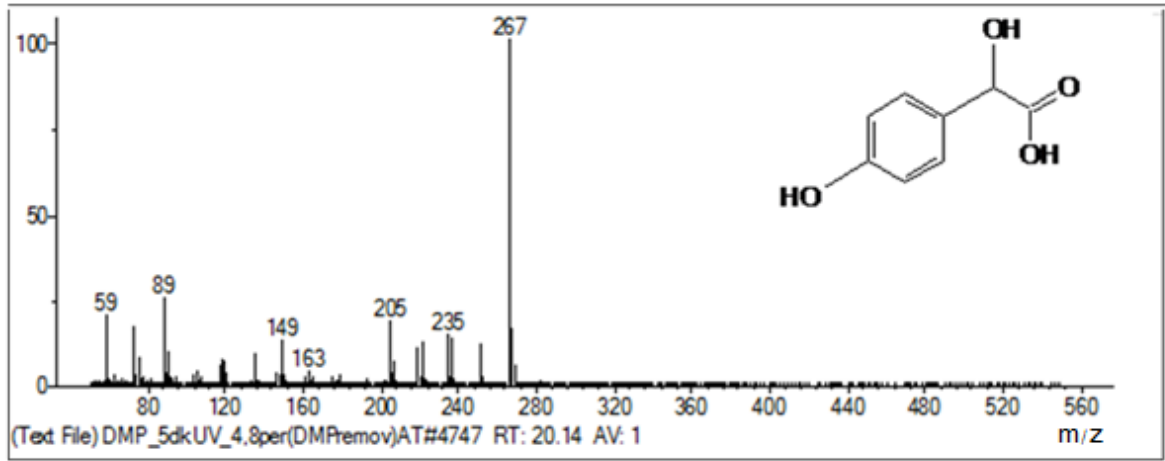
Şekil 4.20. (a) Olası araürün propanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 5,18 dk).



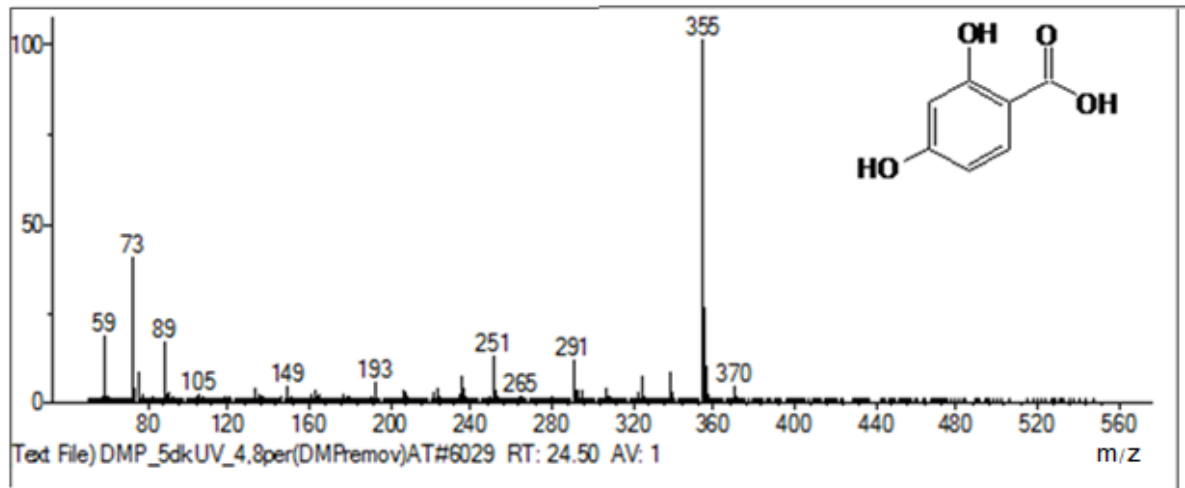
Şekil 4.20. (b) Olası araürün hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk).



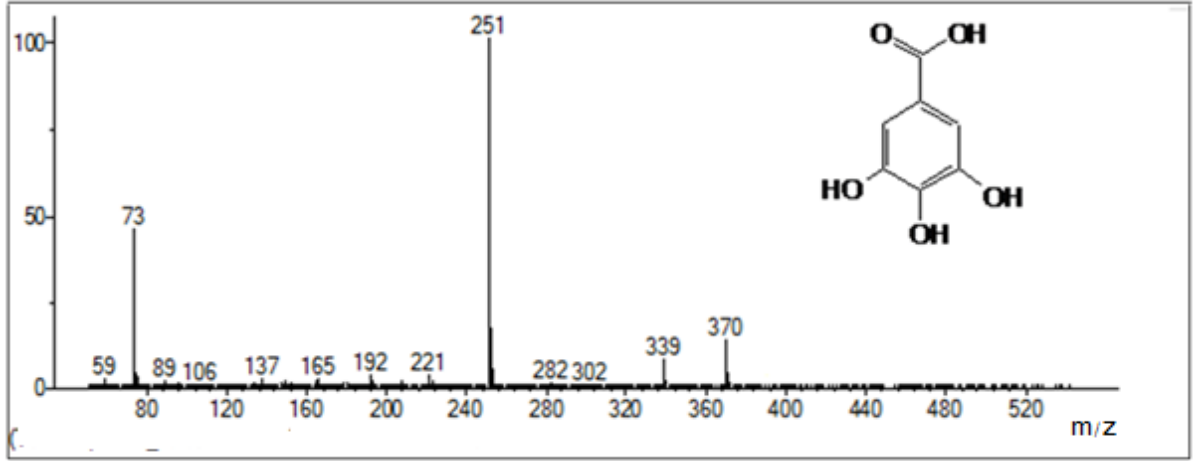
Şekil 4.20. (c) Olası araürün metil 3- hidroksi 2-fenil propanoatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 15,75 dk).



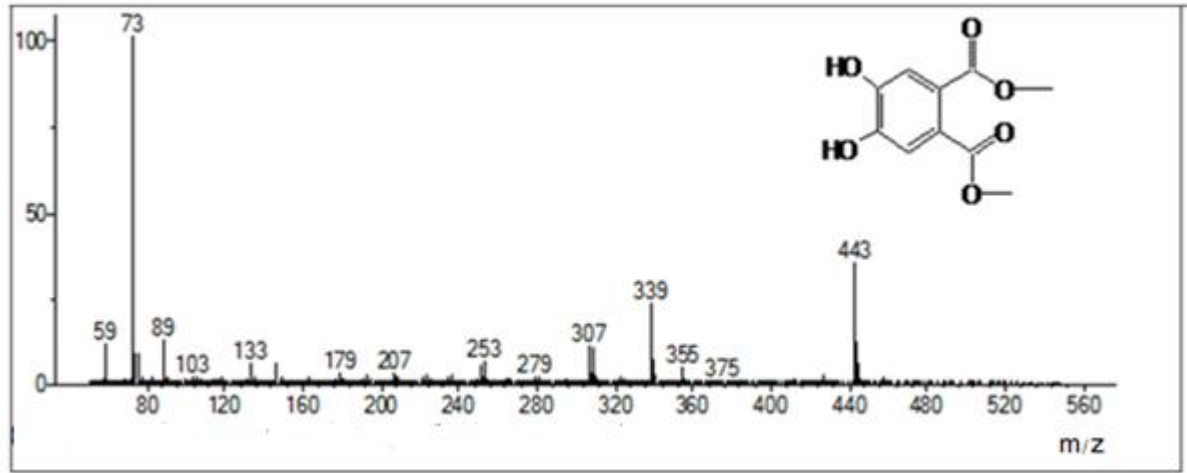
Şekil 4.20. (d) Olası araürün hidroksi (4-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,14 dk).



Şekil 4.20. (e) Olası araürün 2,4 dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 24,50 dk).

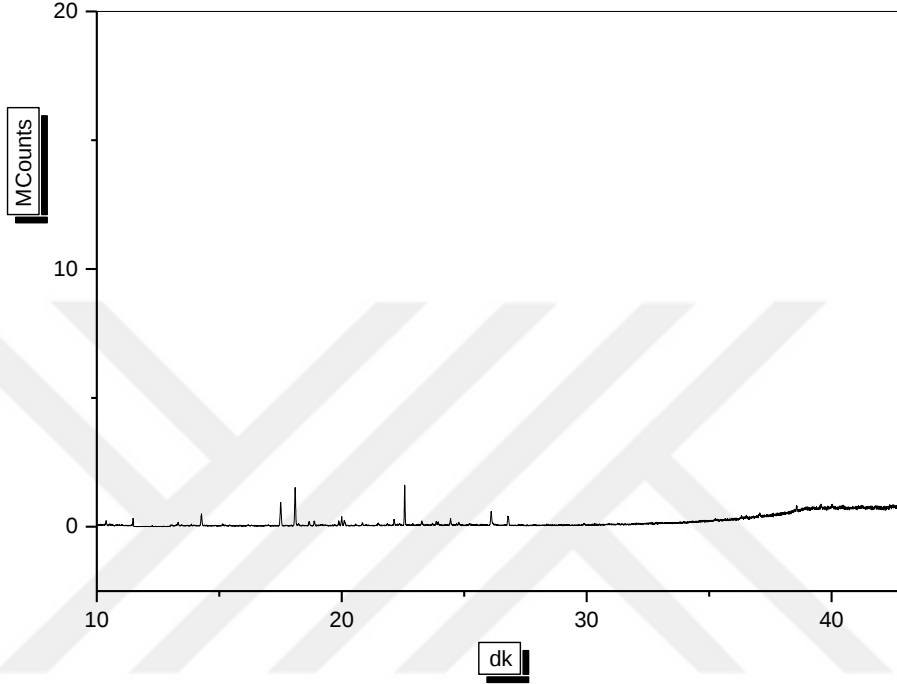


Şekil 4.20. (f) Olası araürün 3,4,5-trihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,62 dk).



Şekil 4.20. (g) Olası araürün dimetil 4,5-dihidroksibenzen-1,2-dikarboksilatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 29,61 dk).

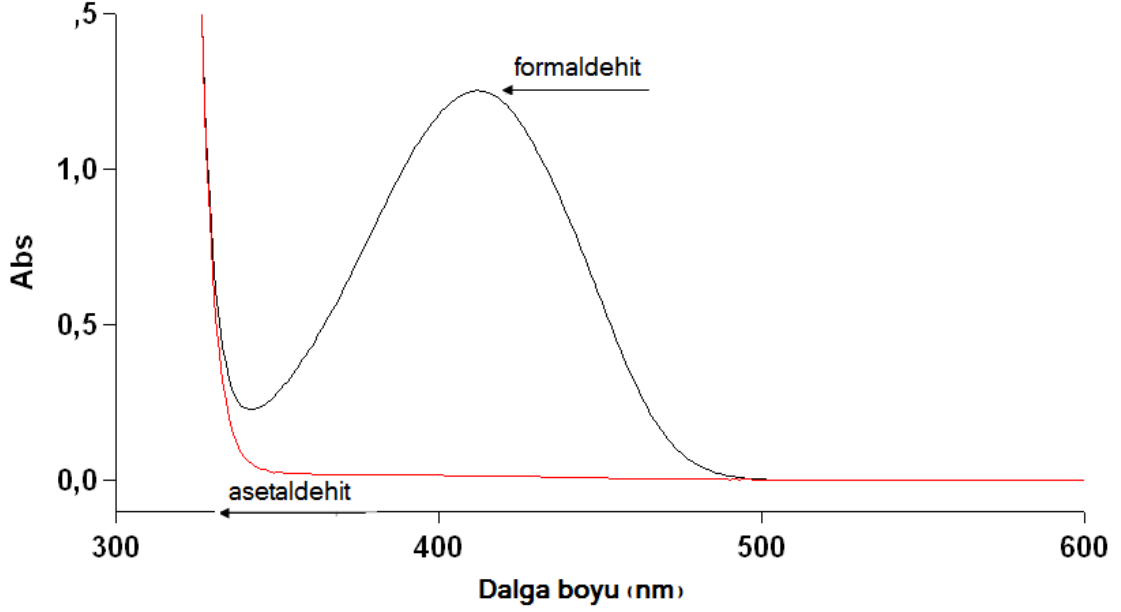
Hidrojen peroksit (4,8 mM) içeren 60 dakika UV ile ışınlanan DMP çözeltisinin GC kromatogramı Şekil 4.21’de verilmiştir. DMP’nin tamamen bozunduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. 60 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

4.1.6. Formaldehit Tayini

Formaldehit miktarı Hantzsch yöntemi ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [88]. Formaldehit oluşumu spektrofotometrik yöntem ile $\lambda_{maks}=412$ nm de nicel ve nitel olarak tayin edilmiştir. Formaldehitin asetat tamponunda asetil aseton varlığında oluşturulan kompleksi 412 nm’de maksimum absorbands göstermesine karşın, asetaldehit aynı koşullarda bir absorbands vermemektedir [81]. Dolayısıyla, bu yöntemde sadece formaldehit miktarı saptanabilmektedir ve herhangi bir aldehit girişime neden olmamaktadır. Şekil 4.22’de formaldehit ve asetaldehit komplekslerinin UV absorpsiyon spektrumları görülmektedir.



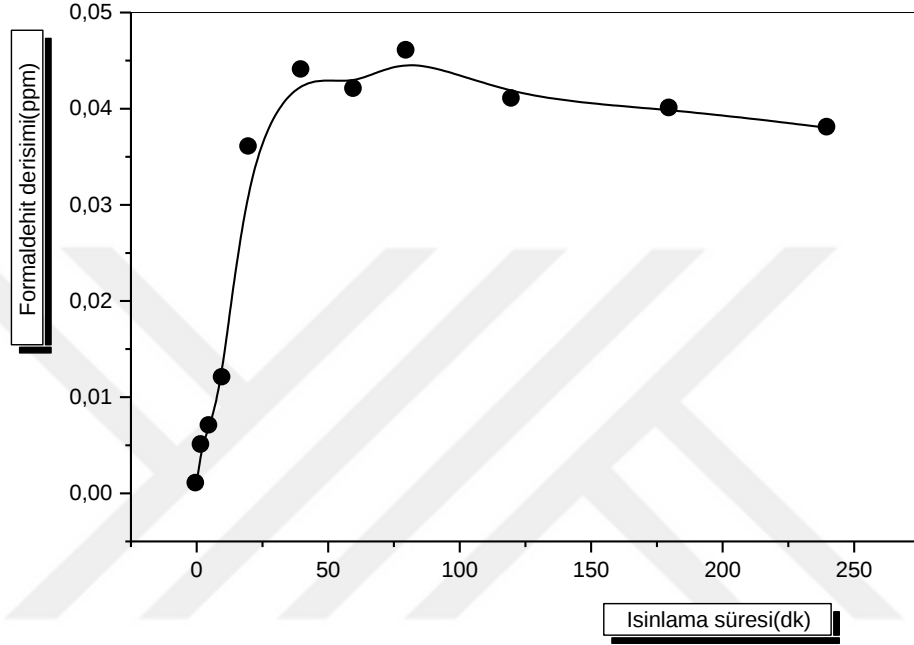
Şekil 4.22. Formaldehit kompleksi ($\lambda_{maks}=412$ nm) ve aldehit kompleksinin UV-GB spektrumları (her bir standart 4 mg/L).

Formaldehit, oksijenin benzen halkasına saldırısı sonucunda oluşan, bir radyolitik veya fotolitik parçalanma ürünüdür [89]. Işınlama dozu veya süresi arttıkça formaldehit ışınlama sırasında veya ışınlama sonrasında, formik aside dönüşebilir. Formaldehit, formik asit oluşumundan bir önceki basamakta oluşmaktadır [89]. Aldehitler alkollerin dehidrojenasyonundan oluşabilirler, toksiktirler ve insan sağlığı için tehlikelidirler. Yüksek ışınlama dozunda aldehitler karboksilik asitlere ve ışınlama süresince kalan aldehitler, karbondioksitide dönüşebilmektedir:



Işınlama süresinin, formaldehit oluşumunun üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, Şekil 4.23'de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV ışınlama süresinin fonksiyonu olarak formaldehit derişimindeki değışimler verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ışınlama süresi arttıkça formaldehit miktarı artmakta ancak daha yüksek ışınlama sürelerinde formaldehit

miktarı çok azalma göstermiştir. Bunun nedeni ise formaldehidin ışınlama sırasında veya sonrasında formik aside dönüşmesidir. Bu durumun teyidi için destekleyici analizler iyon kromatografisi ile yapılmış ve sonuçlar daha ileri bölümlerde verilmiştir.



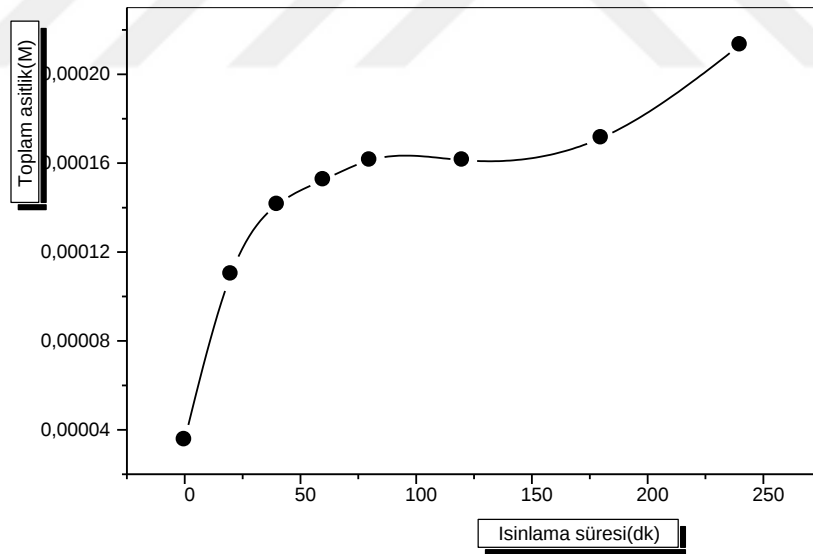
Şekil 4.23. Işınlama süresi ile formaldehit derişimindeki değışim. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

UV ile ışınlama sonucunda ortamda küçük yapıllı karboksilik asitler (formik asit, oksalik asit, asetik asit gibi) oluşur [90]. Asetik asit ve formik asit en son basamakta yani araürünlerin karbon diokside dönüşümünden önceki adımda, diğer asitler ise benzen halkasının parçalanması sonucunda oluşurlar. Okzalik asit oluşan nihai ara ürünlerden biridir ki CO₂ ve karbonata dönüşür [90].

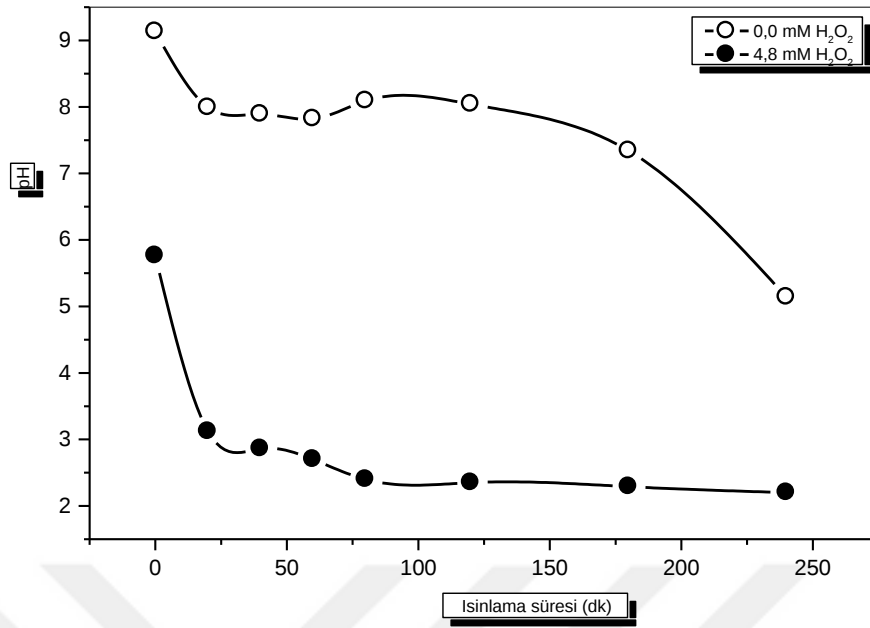


4.1.7. Toplam Asitlik Tayini

UV ile ışınlamadan sonra ortamın toplam asitlik değerleri, 0,0092 M NaOH (okzalik asit dihidrat ile standartlaştırılmış) ile fenolftalein indikatörü kullanılarak titrasyonla tayin edilmiştir. Toplam asitlik değerleri, ışınlama süresinin fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Şekil 4.24'de ışınlama süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltisinin toplam asitliğindeki artışı göstermektedir. Hidrojen peroksit varlığında ve ışınlama sonucunda farklı bozunma mekanizmalarıyla yürüyen ve sonuçta ortamda oluşan küçük yapıli asitlerin (hekzanoik asit, pentanoik asit, okzalik asit, formik asit, mukonik asit, asetik asit vb) ortamda bulunması nedeniyle çözeltinin toplam asitlik değeri artmıştır. Bu asitler daha çok benzen halkasının parçalanmasından dolayı oluşurlar. Oluşan asitlerden dolayı ortamın pH'ı düşer (Şekil 4.25). Dolayısıyla ölçülen pH değerleri elde edilen toplam asitlik değerleri ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4.24. Işınlama süresinin fonksiyonu olarak toplam asitlikteki değişim. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



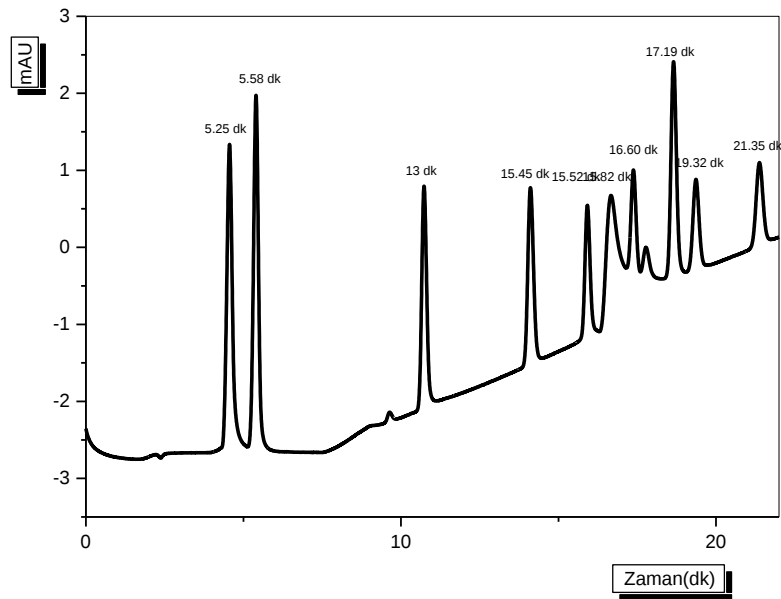
Şekil 4.25. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak pH değerindeki değişim. [DMP]: 25 mg/L.

4.1.8. Alifatik Asitlerin Tayini

İyon Kromatografisi (IC), karışımlardaki kimyasal bileşiklerin ayrılması, tanınması ve tayini için kullanılan bir analitik metottur. Bu yöntemde çalışma düzeneği temel olarak sabit faz ve hareketli (mobil) fazdan oluşur. Mobil fazın içerisinde yer alan bileşenler, sabit faza ait dolgu maddesiyle etkileşimleri sebebiyle bir süre alıkonulurlar. Bu tutulma, örnekteki farklı bileşenler için farklı derecelerde ve sürelerde olur. Böylece bileşenler sabit fazın sonlarına doğru, farklı hızlarda ilerledikleri için, birbirinden ayrılmış vaziyette sabit fazı farklı zamanlarda terk ederler. Bu şekilde sabit fazdan çıkan bileşenlerin derişimleri uygun bir biçimde ölçülür. Farklı alifatik asit içeren organik ve inorganik anyonlar iyon kromatografi yöntemi ile tespit edilmiştir (IC Dionex DX3000). Bu yöntem ile inorganik anyonlar ve alifatik karboksilik asitlerin anyonları tanımlanabilmektedir. Öncelikle, bilinen alifatik asit standartlarının iyon kromatogramları kaydedilmiştir. Bu standartlara ait alıkonma süreleri Çizelge 4.4'de ve iyon kromatogramları Şekil 4.26'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Standart alifatik asitler ve alıkonma süreleri.

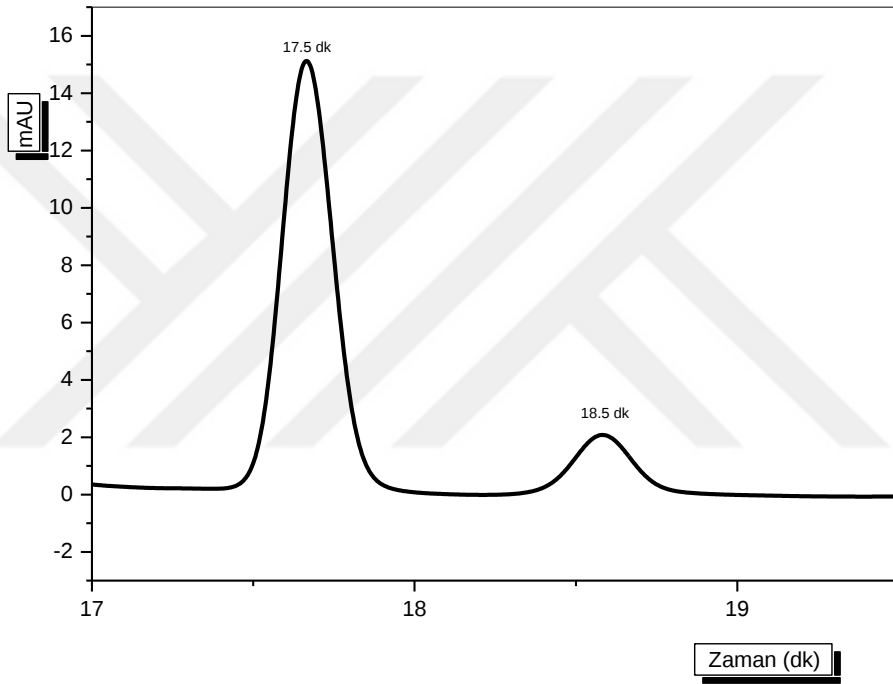
Alıkonma süresi (dk)	Standard
4,75	Asetik Asit
5,25	Propionik Asit
5.58	Formik Asit
15,45	Adipik Asit
15,52	Glutarik Asit
15,82	Malik Asit
15,91	Süksinik Asit
16,46	Tartarik Asit
16,60	Malonik Asit
16,92	İtakonik Asit
17,19	Maleik Asit
18,59	Okzalik Asit
18,76	Fumarik Asit
19,32	t,t-Mukonik Asit
21,35	c,c-Mukonik Asit



Şekil 4.26. Standart alifatik asitlerin iyon kromatogramı (herbiri 25 mg/L).

Hidrojen peroksit (4,8 mM) varlığında DMP'nin bozunması sonucu oluşan ara ürünleri tespit etmek amacıyla 25 mg/L DMP çözeltileri farklı sürelerde (20-240 dk) UV ışınlarına maruz bırakılarak iyon kromatogramları kaydedilmiştir. Sadece UV ışınlarına maruz kalan DMP çözeltilerinde DMP'nin bozunması sonucu herhangi bir ara ürün tespit edilememiştir.

Şekil 4.27'de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltisinin 2 dk UV ışınlamasına maruz bırakıldıktan sonra kaydedilen iyon kromatogramı verilmiştir.

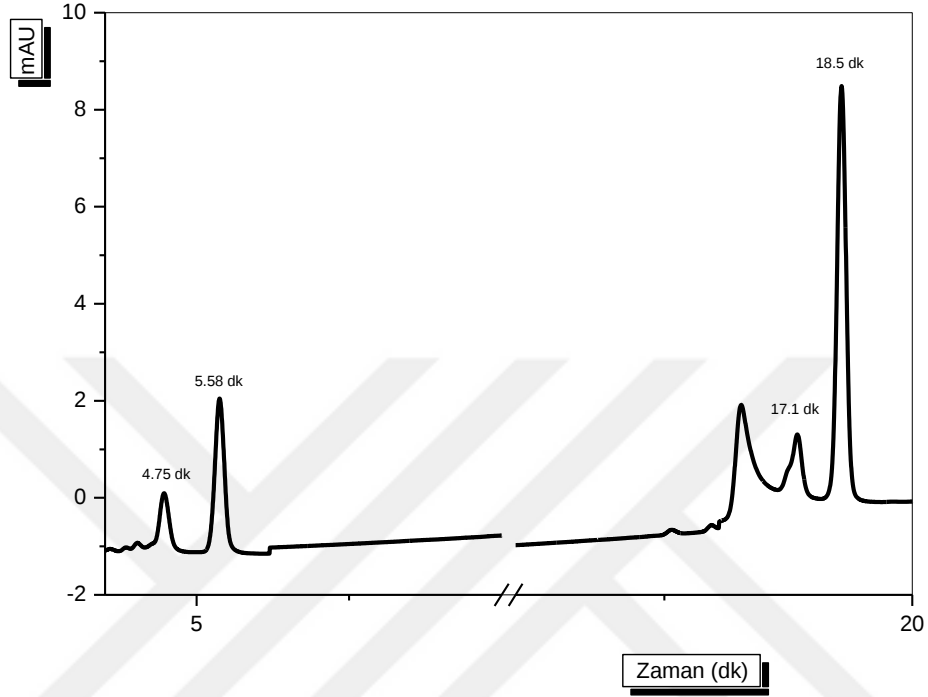


Şekil 4.27. 2 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

Çizelge 4.5. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 2 dakika UV ile ışınlanmış DMP'nin bozunması sonucu oluşan alifatik asitlerin alıkonma süreleri.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
17,50	Maleik asit
18,50	Okzalik asit

Şekil 4.28'de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin 40 dk UV ışınlanmasına maruz bırakıldıktan sonra kaydedilen iyon kromatogramı verilmiştir.

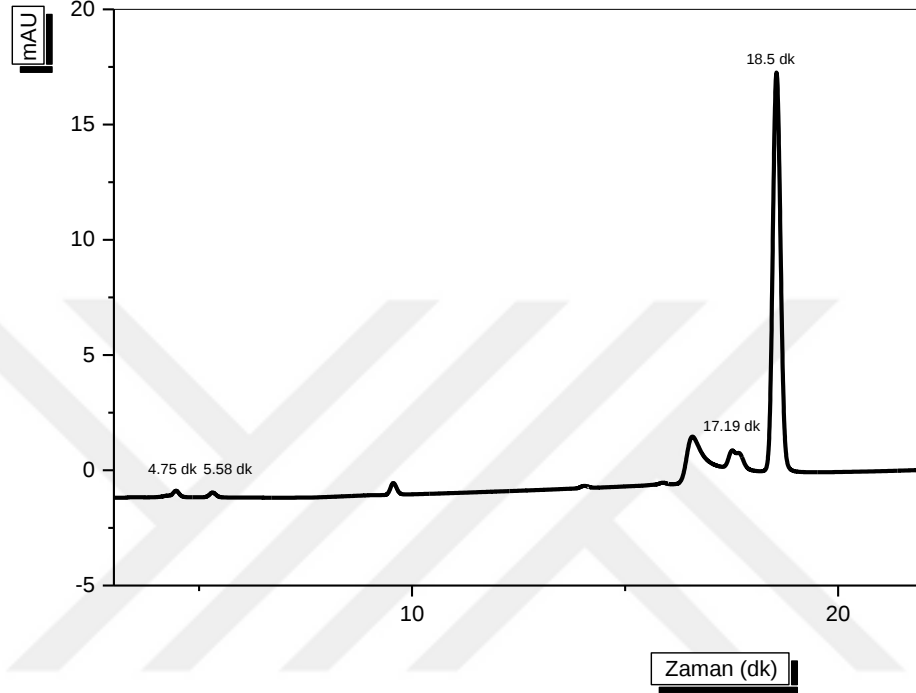


Şekil 4.28. 40 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı, [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

Çizelge 4.6. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 40 dakika UV ile ışınlanmış DMP'nin bozunması sonucu oluşan alifatik asitlerin alıkonma süreleri.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
4,75	Asetik asit
5,58	Formik asit
17,19	Maleik asit
18,50	Okzalik asit

Şekil 4.29'da 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin 240 dk UV ışınlamasına maruz bırakıldıktan sonra kaydedilen iyon kromatogramı verilmiştir.



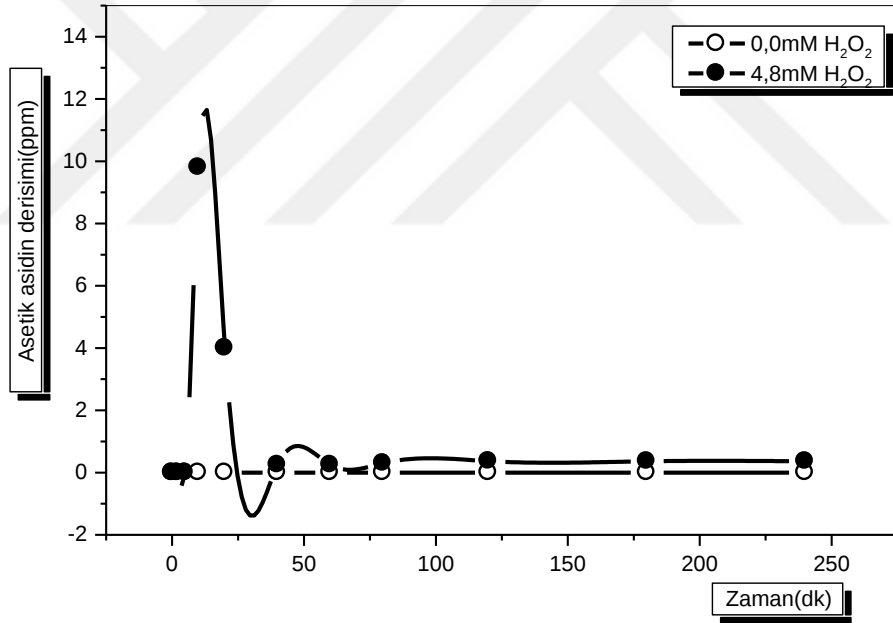
Şekil 4.29. 240 dakika UV ile ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

Çizelge 4.7. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 240 dakika UV ile ışınlanmış DMP'nin bozunması sonucu oluşan alifatik asitlerin alıkonma süreleri.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
4,75	Asetik asit
5,58	Formik asit
17,19	Maleik asit
18,50	Okzalik asit

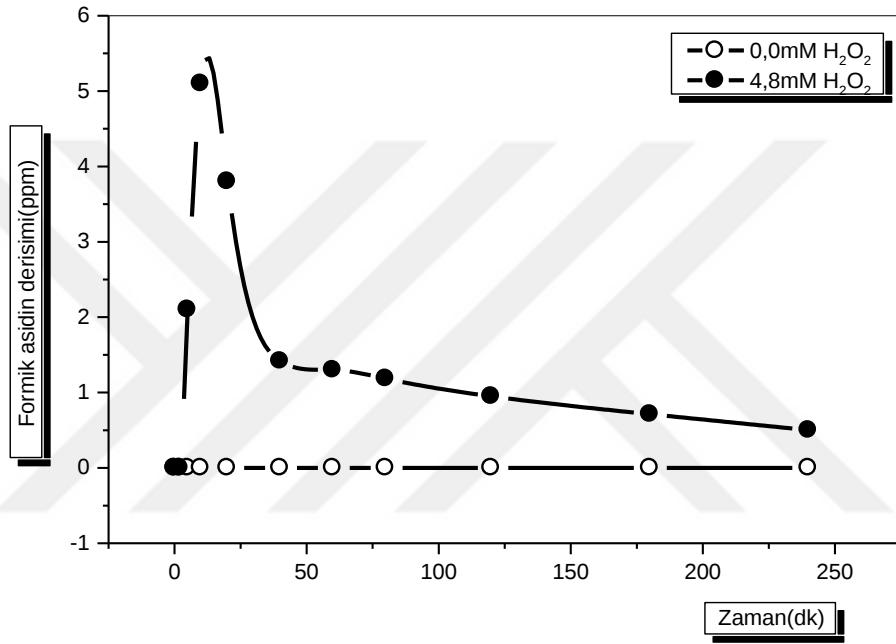
Şekil 4.30'da hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan asetik asit derişimindeki değışimler verilmiştir . Hidrojen peroksit varlığında UV ışınlamasına maruz kalan örneklerde asetik asit oluşumu gözlenmiştir. Hidrojen peroksit içermeyen örneklerde DMP daha az oranda bozunduğundan dolayı UV ile ışınlanması sonucunda herhangi bir ara ürün oluşumuna rastlanılmamıştır. Hidrojen peroksit varlığında ortamda daha fazla OH radikali oluşmaktadır ve buda DMP'nin daha fazla bozunmasına sebep olmaktadır.

Şekil 4.30'da görüldüğü gibi hidrojen peroksit (4,8 mM) içeren çözeltilerde 2 dakika ışınlama sonucu ortamda asetik asit oluşup 20 dakika ışınlama sonrası asetik asit miktarı düşmüş ve sabit kalmıştır.



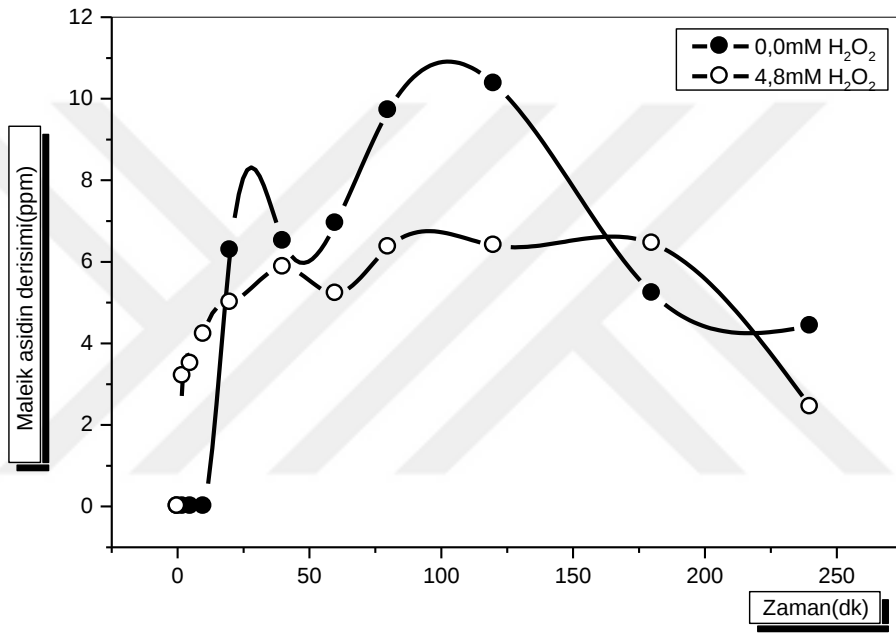
Şekil 4.30. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan asetik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

Şekil 4.31'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan formik asit derişimindeki değışimler verilmiştir. Formik asit oluşumu formaldehidin bir sonraki dönüşüm basamağıdır. Şekilden de görüldüğü gibi hidrojen peroksit içeren çözeltilerde 2 dakika ışınlama sonucu ortamda formik asit oluşup 10 dakika ışınlama sonrası formik asit miktarı düşmektedir.



Şekil 4.31. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerindeki ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan formik asidin derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

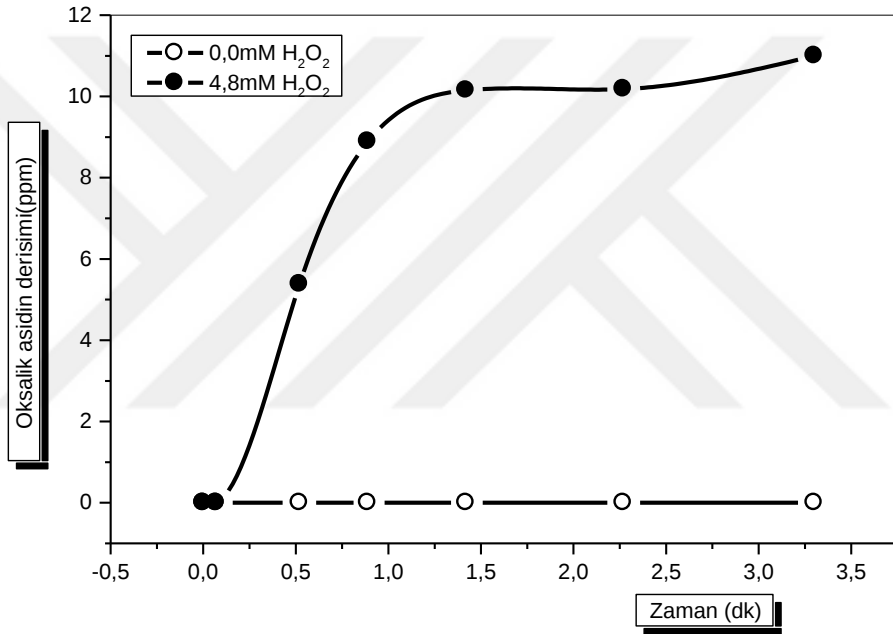
Şekil 4.32'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve UV ışınlamasına maruz kalan DMP çözeltilerinde, maleik asit derişimleri ışınlama süresinin fonksiyonu olarak gösterilmiştir. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerde daha fazla miktarda maleik asit oluşmaktadır. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama süresi arttıkça maleik asit oluşumu gözlenmiştir. Hidrojen peroksit içeren çözeltilerde 120 dakika ve hidrojen peroksit içermeyen çözeltiler de ise 180 dakika ışınlama sonrası maleik asidin ışınlama ile derişimi azalmaktadır.



Şekil 4.32. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan maleik asidin derişimindeki değişimler. [DMP]: 25 mg/L.

Şekil 4.33'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve UV ışınlamasına maruz kalan DMP çözeltilerinde, okzalik asit derişimleri ışınlama süresinin fonksiyonu olarak verilmiştir. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerde daha yüksek derişimde okzalik asit oluşmuştur. Hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinde ışınlama süresi arttıkça okzalik asit oluşumu artmıştır.

Hidrojen peroksit içermeyen çözeltilerde ise herhangi bir okzalik asit oluşumuna rastlanmamıştır. Okzalik asit degradasyonun son basamaklarında oluşan bir ara üründür. Okzalik asitin daha sonra CO₂ ve karbonat türlerine parçalanma olasılığı vardır [91].



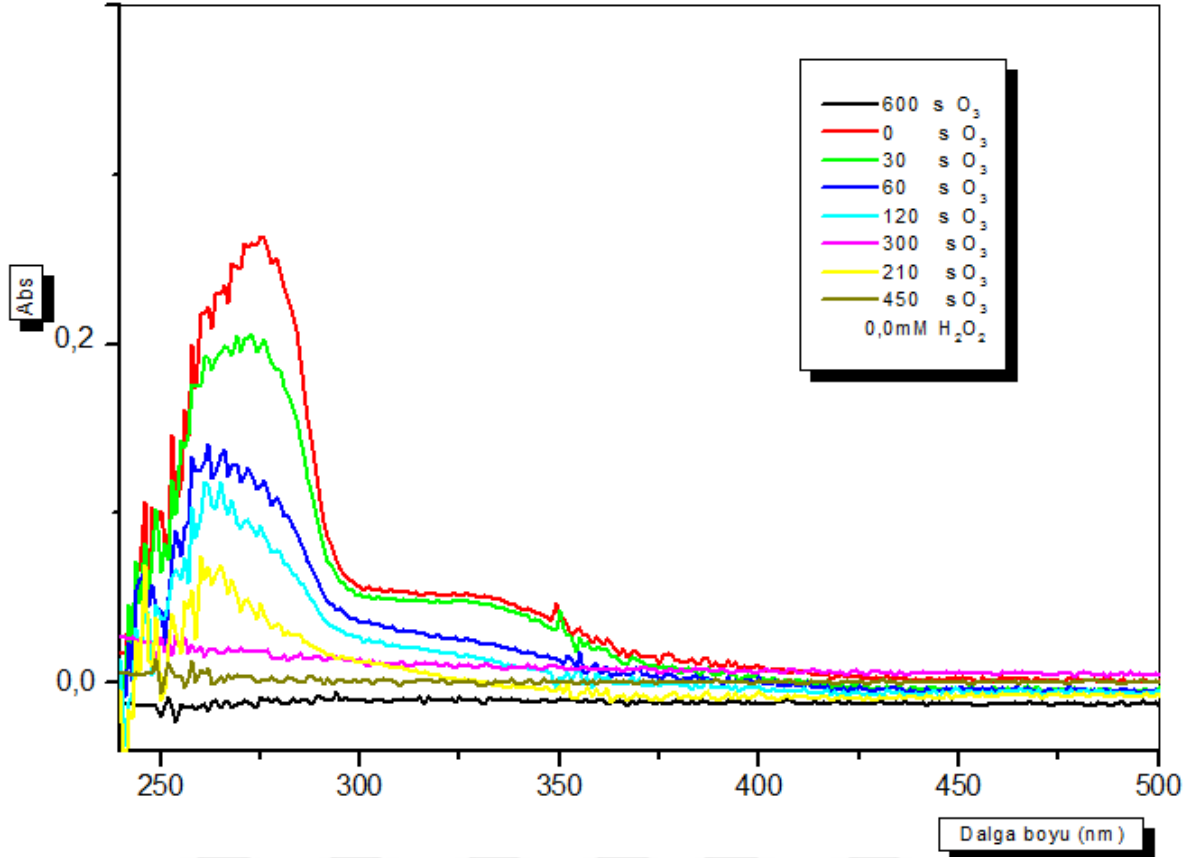
Şekil 4.33. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ışınlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan okzalik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

4.2. DMP'nin Bozunmasına O₃, O₃/H₂O₂ Proseslerinin İncelenmesi

Büyük ölçekli ozon jeneratörlerinin gelişmesiyle birlikte ozonun bir oksidan olarak atıksu arıtımında toksik organik bileşiklerin oksidasyonu amacıyla kullanımı artmıştır. Ozonun diğer proseslere göre bir çok avantajı vardır. En önemlileri ise; etkilidir, organizmalara zararlı etki yapmaz, toksik veya atık bir yan ürün oluşturmaz. Ozon içme suyunda bakteri dezenfeksiyonu, organik maddelerin oksidasyonu, bakteriyel giderimi, koku giderimi amacıyla yaygın bir kullanıma sahiptir. Prosesi daha ekonomik yapmak için ozonlama toksik maddelerin klasik yolla arıtımı için bir ön arıtım basamağı veya klasik yollarla arıtmadan sonra bir son basamak olarak kullanılır. Fotolitik ozon prosesi toksik bileşiklerin oksidasyonu için oldukça etkili bir yöntemdir. Basit olarak ozon ile doyurulmuş atık su, 253,7 nm dalgaboyundaki UV ışığına maruz bırakılır. Ozonun absorpsiyon katsayısı hidrojen peroksitinkinden daha yüksek olup, ozonun UV absorplaması daha verimlidir. Ozonun bozunma hızı ise hidrojen peroksitten daha yüksektir [92]. Dimetilftalatın sulu çözeltilerinin ozona maruz bırakılması sonucunda, aromatik yapıya bağlı yan grupların ayrılması daha olasıdır [93]. Ozon ortamında ftalik asit (PA) daha küçük yapıli asitlere dönüşür. Ancak oluşan küçük yapıli alifatik asitler ozonlamayla kolayca bozunmazlar [94].

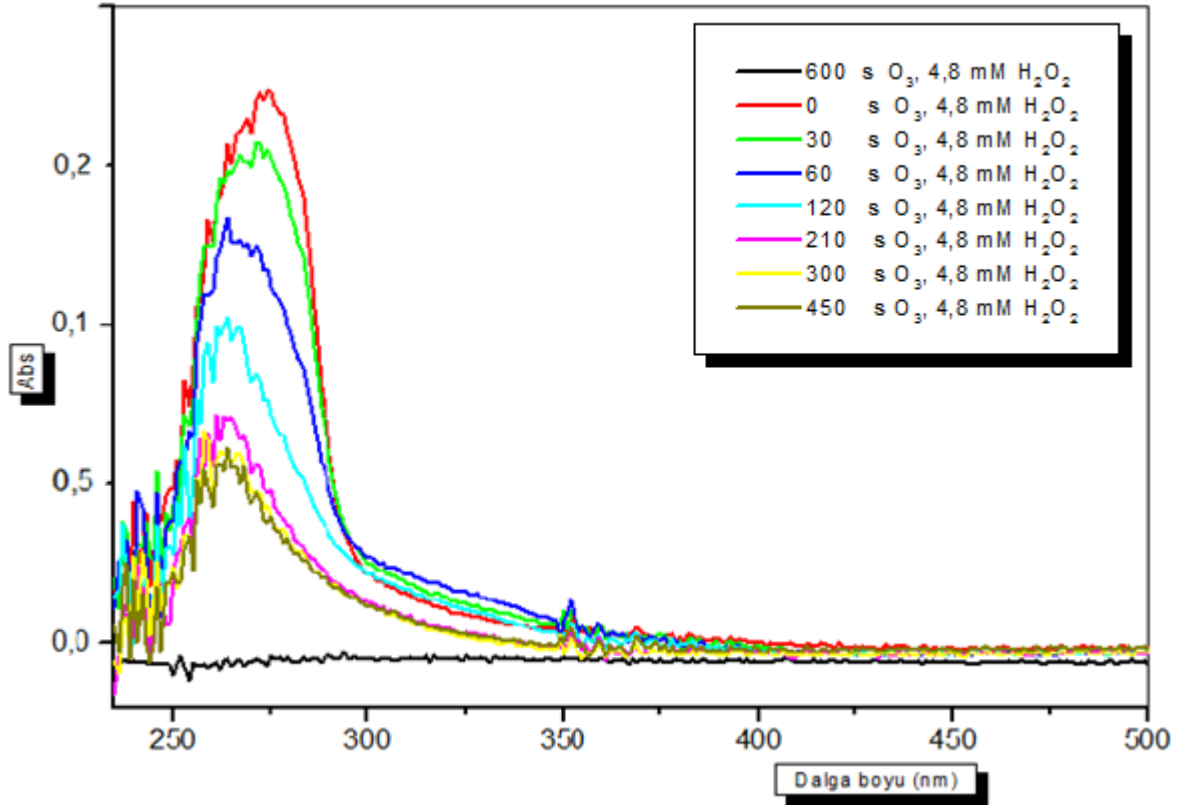
4.2.1. UV-GB Spektrumlarının İncelenmesi

Şekil 4.34'de görüldüğü gibi farklı ozonlama sürelerinde (0 s, 30 s, 60 s, 120 s, 210 s, 300 s, 450 s, 600 s) 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV-GB spektrumları kaydedildi. Ozonlama süresi arttıkça DMP'a ait pikte ($\lambda_{maks}=276$ nm) önemli miktarda azalma gözlenmektedir. Yoshida tarafından yapılan çalışmalarda (300-360) nm arasındaki değişimler daha çok benzen halkasındaki kırılmalardan dolayı ortaya çıktığı önerilmektedir [95]. Ancak bozunma mekanizmanın saptanması için destekleyeci analizler gerekmektedir.



Şekil 4.34. Ozonlanmış ve ozonlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Şekil 4.35'de ise 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında farklı sürelerde ozonlama neticesinde kaydedilen UV-GB spektrumları verilmektedir. Görüldüğü gibi 4,8 mM hidrojen peroksit derişiminde ozonlanan örneklerin UV-GB'deki 325 nm değerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuca göre hidrojen peroksit varlığında DMP'nin bozunma mekanizması hidrojen peroksit içermeyen çözeltilere göre farklı mekanizma üzerinden yürümesi ve dolayısıyla farklı araürünlerin oluşması şeklinde düşünülmektedir.



Şekil 4.35. Ozonlanmış ve ozonlanmamış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

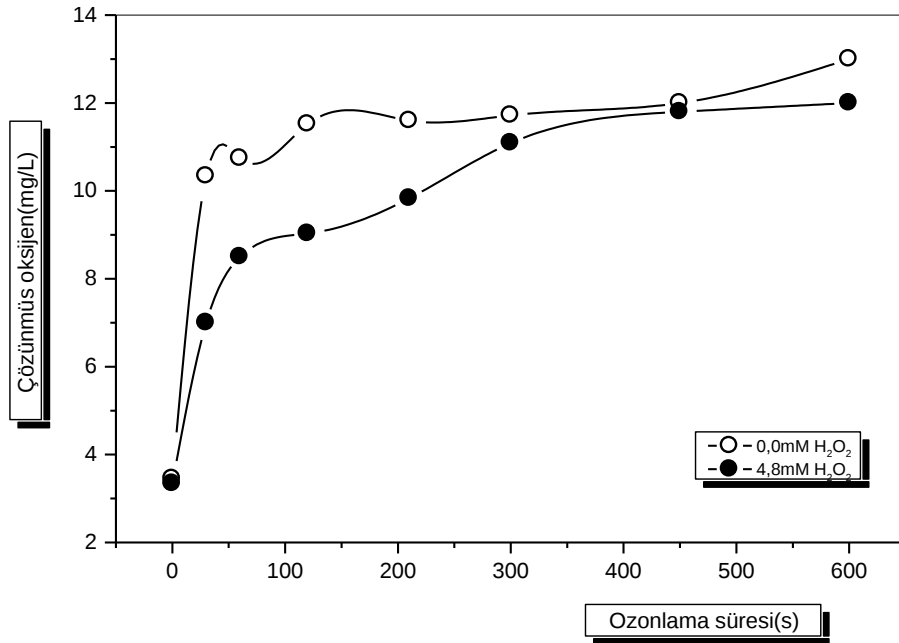
4.2.2. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi

DMP çözeltileri ozonlanınca çözelti ortamında bulunan oksijen ozonun bozunmasından dolayı artar. Oluşan hidroksil radikalleri ve suyun ozonoliz ürünleri DMP'ye saldırarak ortamda farklı araürünler ve küçük yapıli asitler oluşturarak çözeltinin pH'ını düşürür. Çözünmüş oksijen miktarında ise tam tersi özellikle ozonlama süresinin artması ile hidrojen peroksit varlığındaki çözünmüş oksijen değerleri hidrojen peroksit olmayan ortama göre biraz daha düşüktür. Sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Ozonlama süresi ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlere hidrojen peroksit etkisi.

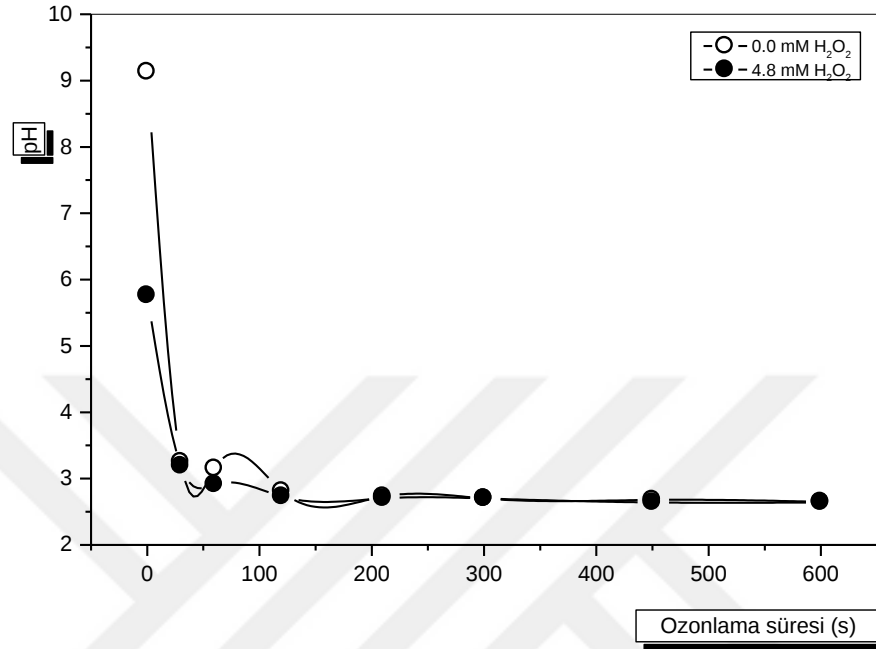
Ozonlama süresi (s)	0,0 mM H ₂ O ₂		4,8 mM H ₂ O ₂	
	pH	DO	pH	DO
0	9,13	3,45	5,76	3,34
30	3,25	10,34	3,19	7,00
60	3,15	10,74	2,91	8,50
120	2,81	11,52	2,73	9,03
210	2,73	11,60	2,70	9,83
300	2,70	11,72	2,70	11,09
450	2,68	12,00	2,64	11,80
600	2,65	13,00	2,64	12,00

Şekil 4.36'da hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren değişik sürelerde (30-600 s) ozonlanan 25 mg/L dimetilftalat çözeltilerinin ozonlama süresinin fonksiyonu olarak DO değişimleri verilmiştir.



Şekil 4.36. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak çözünmüş oksijen değişimi. [DMP]: 25mg/L.

Şekil 4.37'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren değişik sürelerde (30-600 s) ozonlanan 25mg/L DMP çözeltilerinin ozonlama süresinin fonksiyonu olarak pH değişimleri verilmektedir.

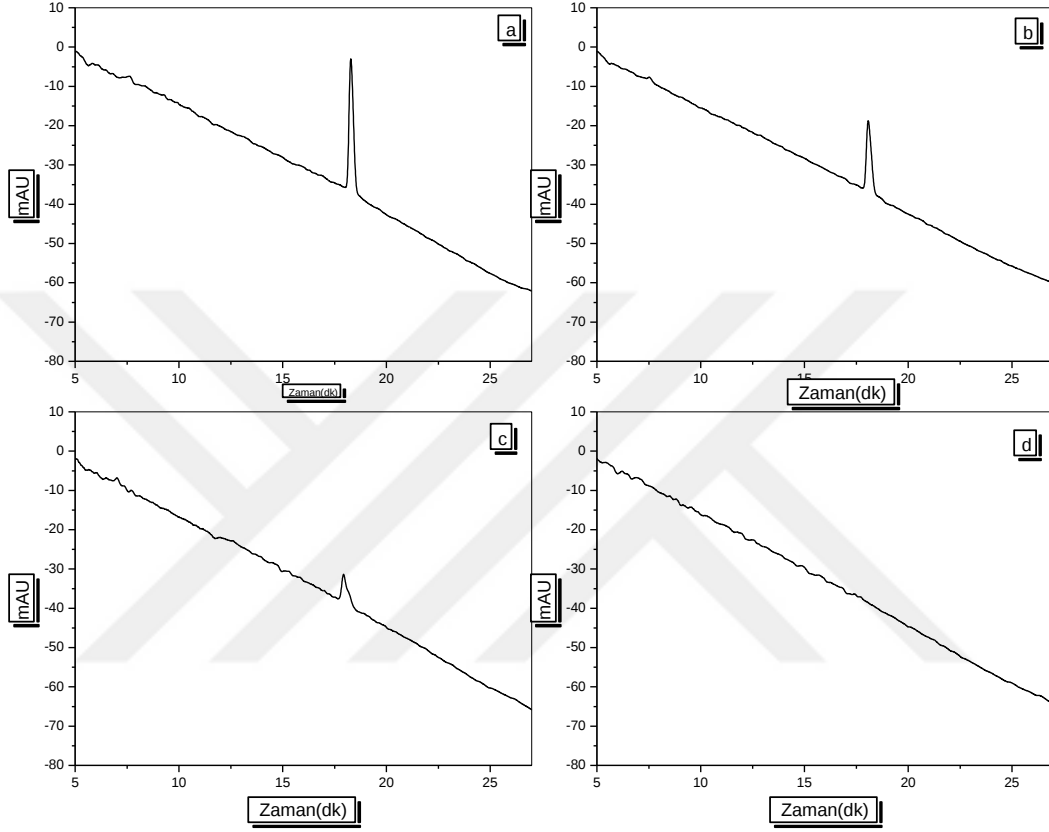


Şekil 4.37. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak pH değişimi. [DMP]: 25 mg/L.

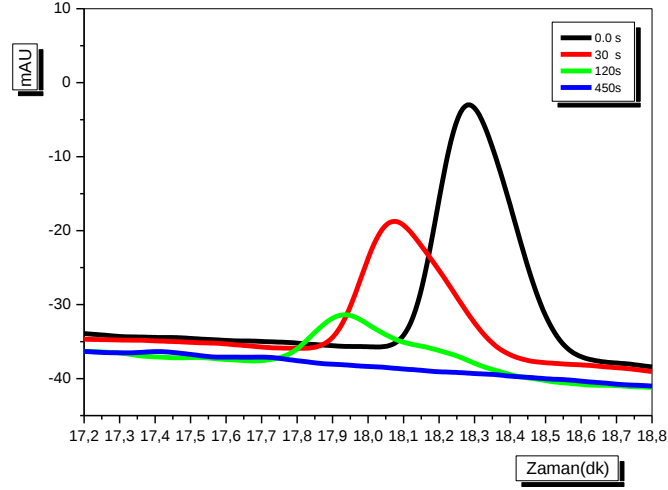
Şekil 4.37'de görüldüğü gibi ozon veya 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında oluşan hidroksil radikalleri ve suyun ozonoliz ürünleri DMP'ye saldırarak ortamda farklı ara ürünler ve küçük yapıli asitler oluşturarak çözeltinin pH'ını düşürmüştür.

4.2.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini

Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da 30, 120, 450 s ozonlanmış hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP'ye ait HPLC kromatogramları verilmiştir.



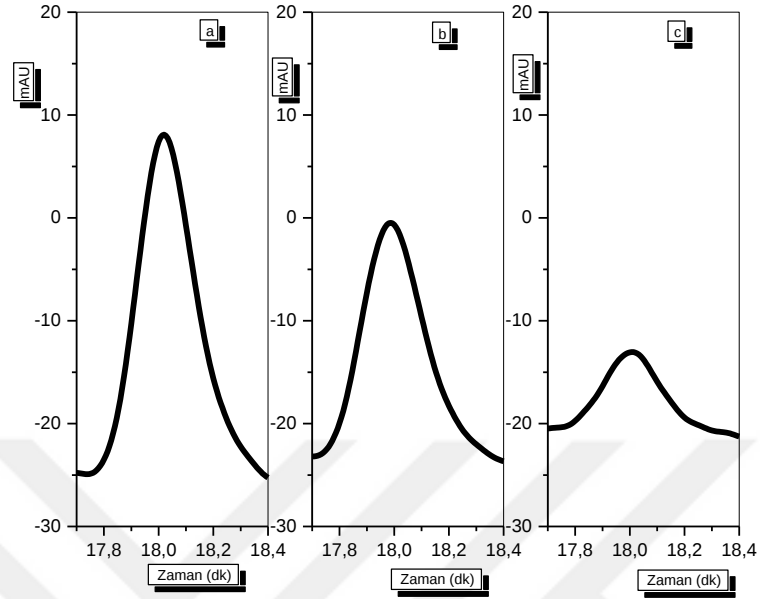
Şekil 4.38. (a) Ozonlanmamış, (b) 30 s, (c) 120 s, (d) 450 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı) (alınma süresi 18,10 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



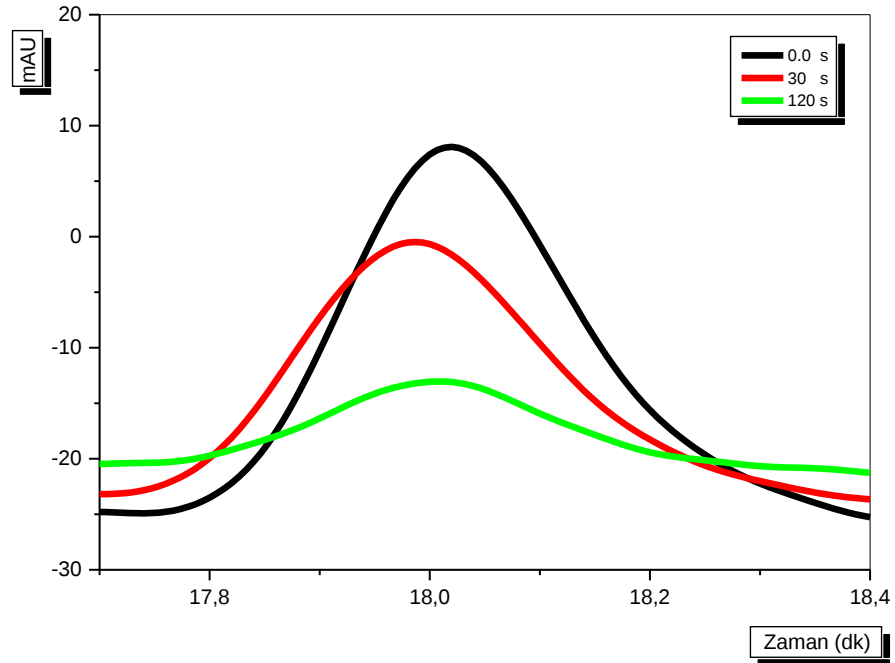
Şekil 4.39. Ozonlanmamış, 30 s, 120 s, 450 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (aynı kromatogramda) (alınma süresi 18,10dk). [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Hidrojen peroksitin ozonlama üzerinde etkisini incelemek amacıyla çalışmaların devamında değişik sürelerde (30-600 s) ozonlanan ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerin HPLC kromatogramları alınıp karşılaştırıldı.

Şekil 4.40 ve 4.41’de 30 ve 120 s ozonlanmış 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP’ye ait HPLC kromatogramları verilmiştir.



Şekil 4.40. (a) Ozonlanmamış, (b) 30 s, (c) 120 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (ayrı ayrı) (alınma süresi 17,75 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



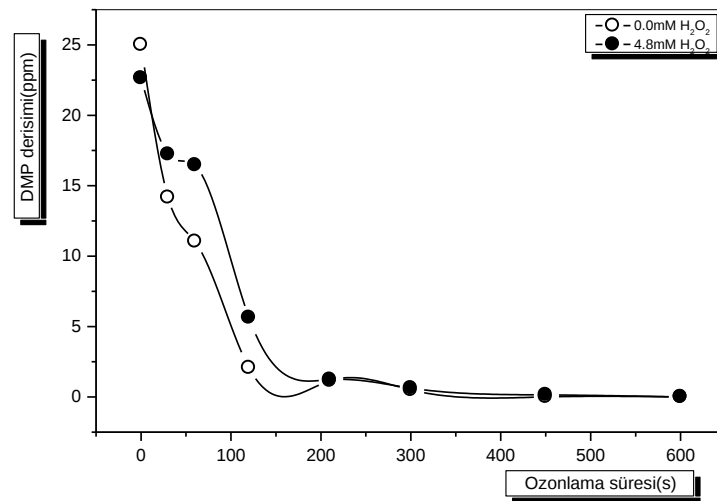
Şekil 4.41. Ozonlanmamış, 30 s, 120 s ozonlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (aynı kromatogramda) (alınma süresi 17,75 dk), [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

Çizelge 4.9'da ozonlama süresinin fonksiyonu olarak hidrojen peroksitsiz ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin % bozunma ve ışınlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri verilmektedir.

Çizelge 4.9. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen sulu DMP çözeltilerinin (0-600 s) ozonlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri.

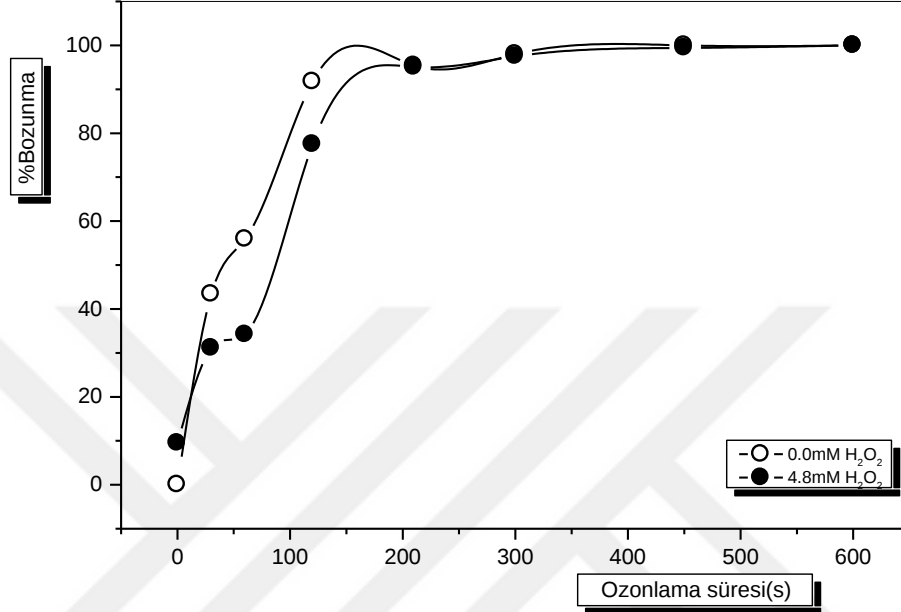
Ozonlama süresi (s)	0,0 mM H ₂ O ₂		4,8 mM H ₂ O ₂	
	Derişim (mg/L)	%Bozunma	Derişim (mg/L)	%Bozunma
0	25,00	0,00	22,63	9,48
30	19,16	23,36	17,22	31,12
60	11,03	55,88	16,46	34,16
120	2,07	91,72	5,63	77,48
210	1,15	95,40	1,23	95,08
300	0,50	98,00	0,63	97,48
450	0,00	100,00	0,15	99,40
600	0,00	100,00	0,00	100,00

Şekil 4.42'de ozonlama süresinin fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri verilmektedir.



Şekil 4.42. Ozonlama süresinin fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri. [DMP]: 25 mg/L.

Şekil 4.43'de ozonlama süresinin fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri görülmektedir.



Şekil 4.43. Ozonlama süresinin fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri. [DMP]: 25 mg/L.

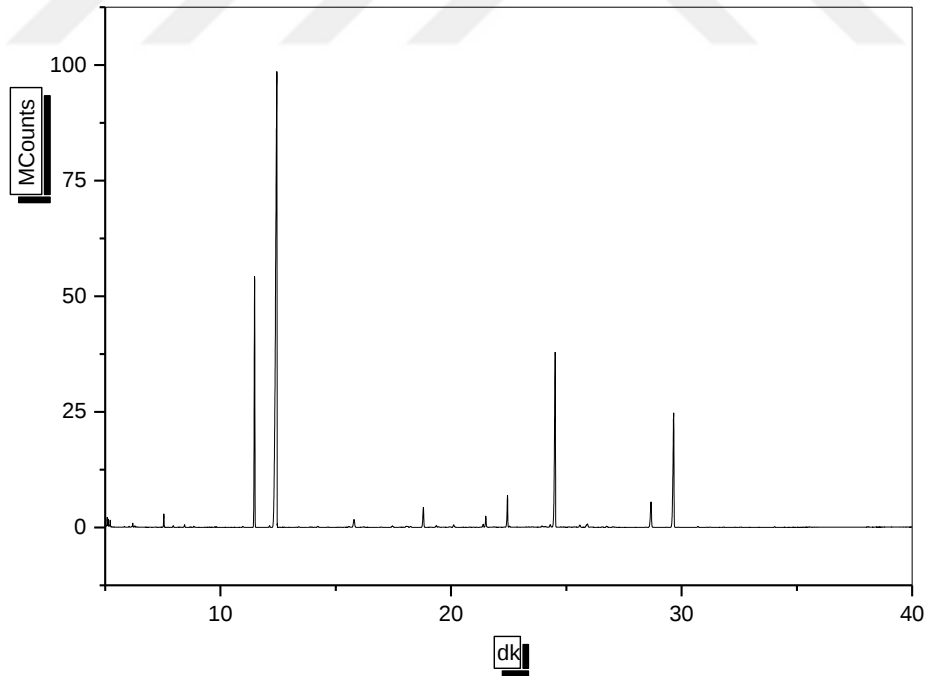
30 saniye ozonlama sonucunda peroksitsiz çözeltilerde DMP'nin %43,36'sı bozunurken 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında, % 31,12'si bozunmaktadır. Hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinde 450 saniye ozonlama sonucunda DMP'nin %100'ü bozunurken, 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında 450 saniye ozonlama sonucunda DMP'nin % 99,40'ı bozunmaktadır. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerde DMP'nin bozunma kinetiğinin farklı olduğu görülmektedir. $\cdot\text{OH}$ radikalleri, O_3 'ün bozunması sonucu oluşur. Ozon, oluşan bazı radikalik türler ile de tepkimeye girebilmektedir [78] :



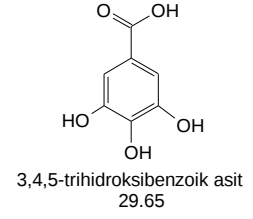
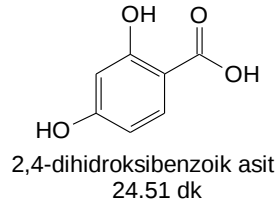
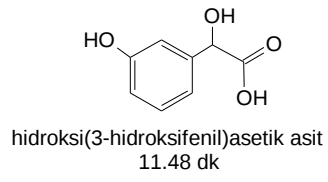
UV ışınlarıyla hidrojen peroksit veya ozon kullanıldığında bu ışınların etkisi ile hidrojen peroksit ve ozonun parçalanmasından dolayı daha fazla hidroksil radikalleri oluşur ve bu radikallerin UV ışınlarıyla aktif hale gelmesi sonucunda ortamın pH ve hidrojen peroksit derişimine bağılı olarak DMP'nin bozunma yüzdesi artmaktadır [96]. Ozon ve hidrojen peroksit birlikte kullanıldığında hem ozonun hem de hidrojen peroksitin bozunması sonucunda oluşan hidroksil radikal miktarının fazla olmasından dolayı bu radikaller birbirleri veya DMP'nin parçalanmasından dolayı ortaya çıkan araürünlerle tepkimeye girip süpürölmektedirler ve böylece DMP'nin bozunma yüzdesi düşmektedir .

4.2.4. Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

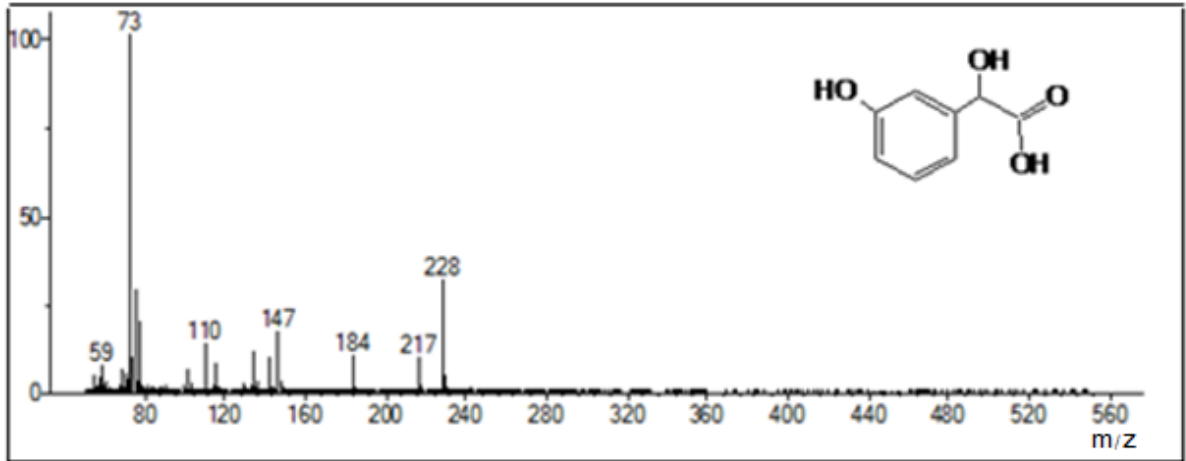
Şekil (4.44-4.55) 30 s, 300 s ve 600 s ozonlanan DMP çözeltilerinden kaydedilen gaz kromatogramı ve saptanan muhtemel araürünlerin yapılarına ait kütle spektrumları verilmiştir.



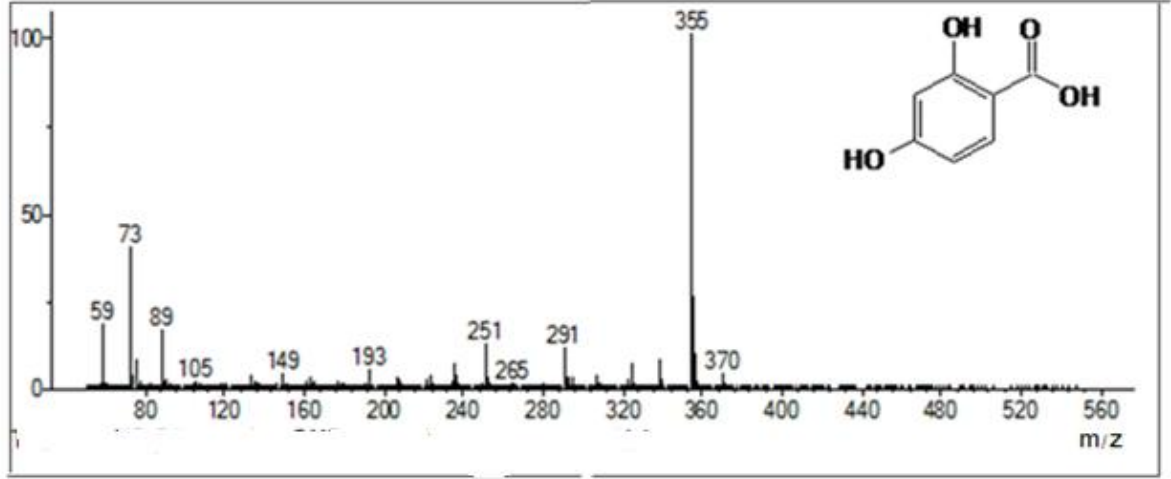
Şekil 4. 44. (a) 30 s ozonlanan DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



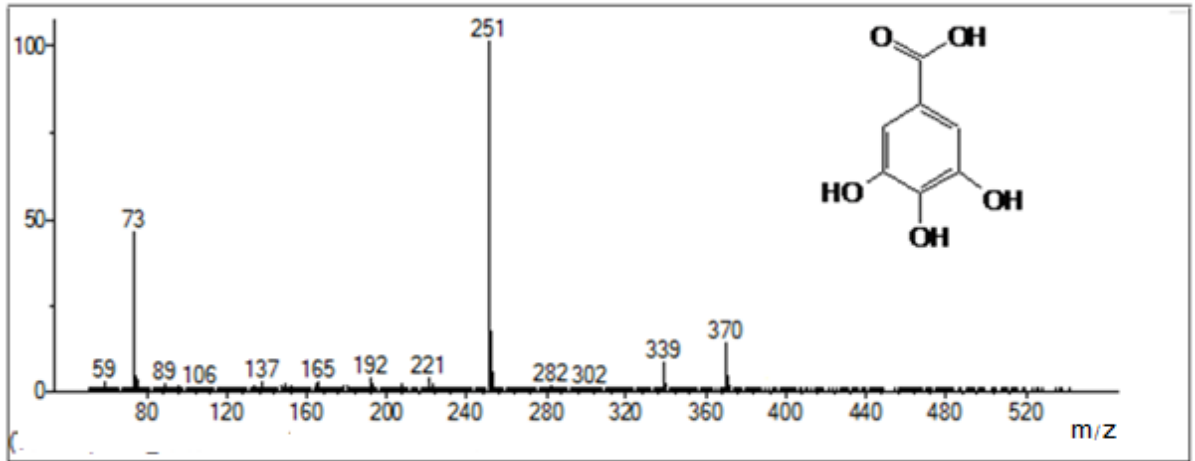
Şekil 4.44. (b) 30 s ozonlanan DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



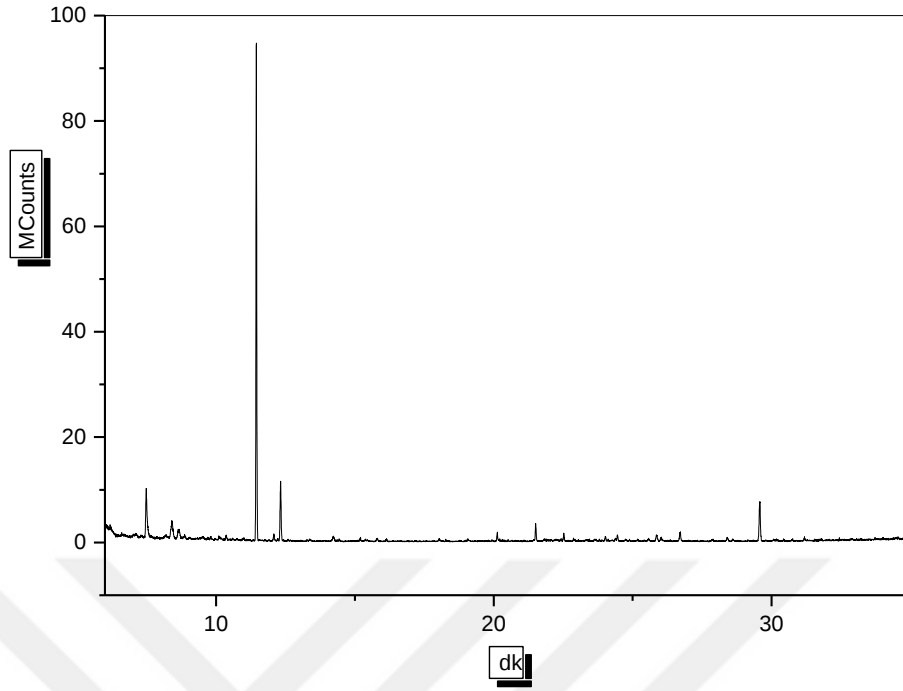
Şekil 4.45. (a) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 11,48 dk).



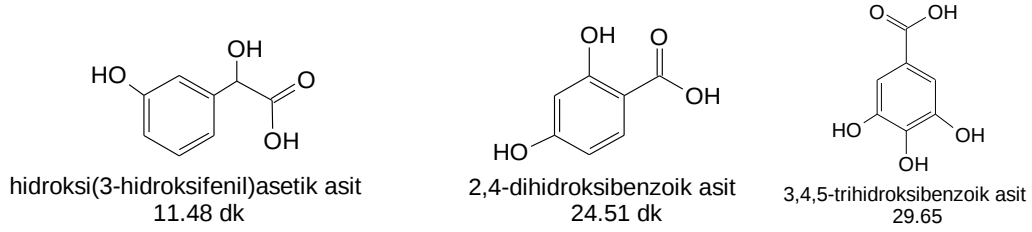
Şekil 4.45. (b) 2,4-dihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 24,51 dk).



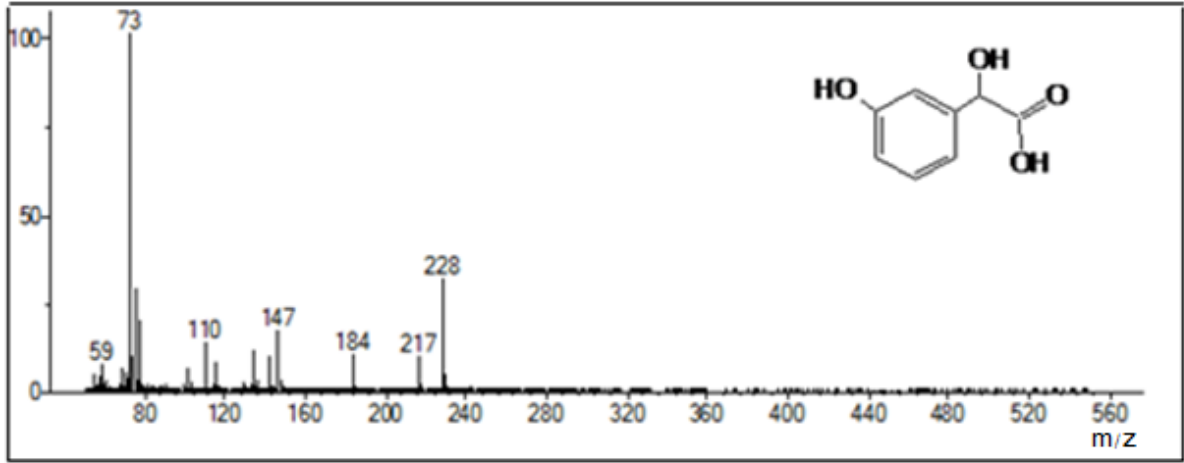
Şekil 4.45. (c) 3,4,5-trihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 29,65 dk).



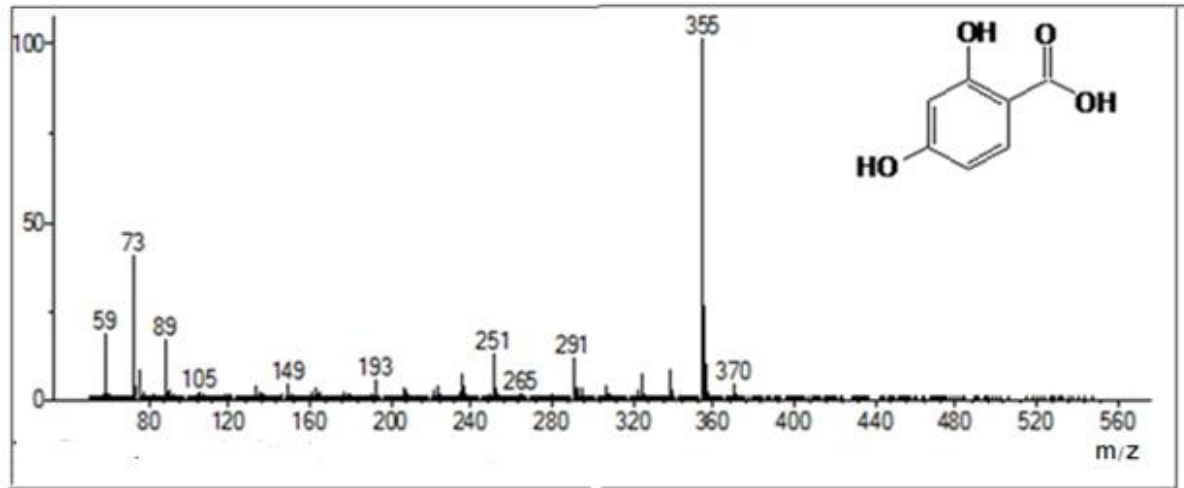
Şekil 4.46. (a) 300 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



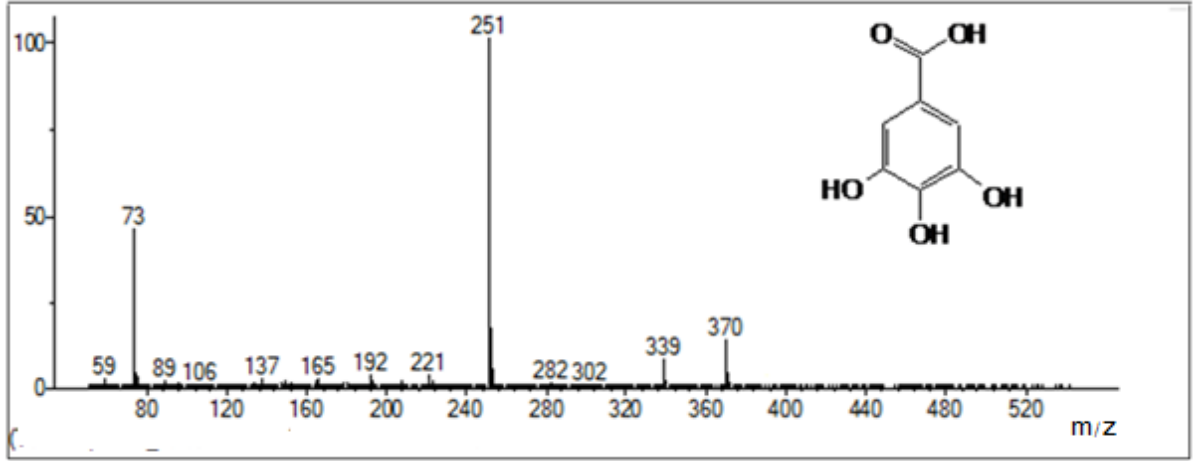
Şekil 4.46. (b) 300 s ozonlanan DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



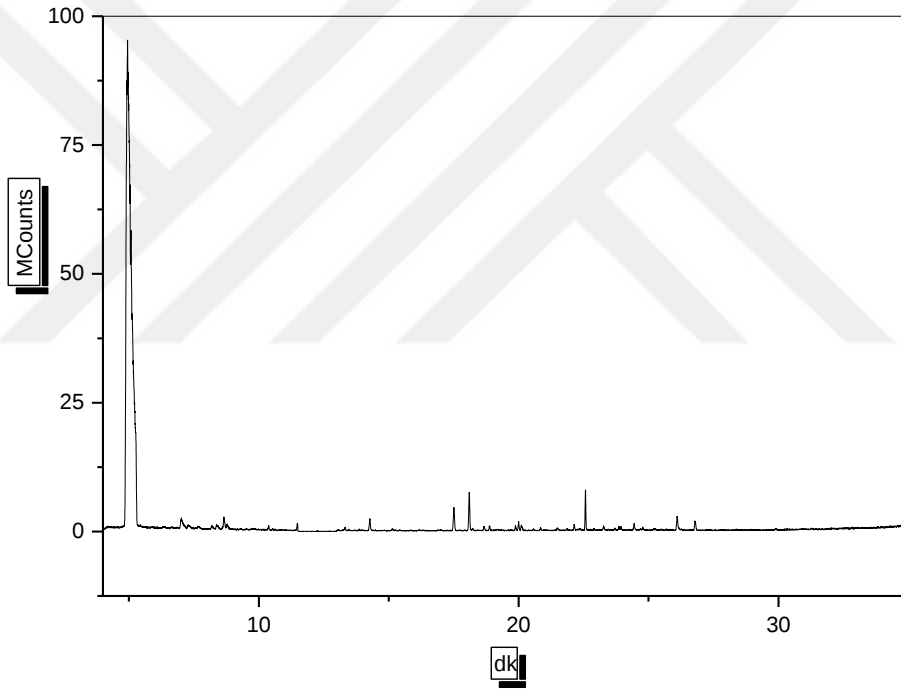
Şekil 4.47. (a) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk).



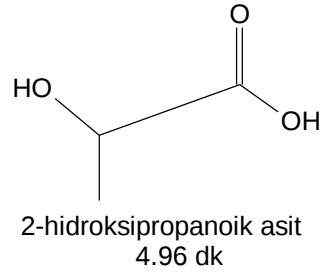
Şekil 4.47. (b) 2,4-dihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 24,51 dk).



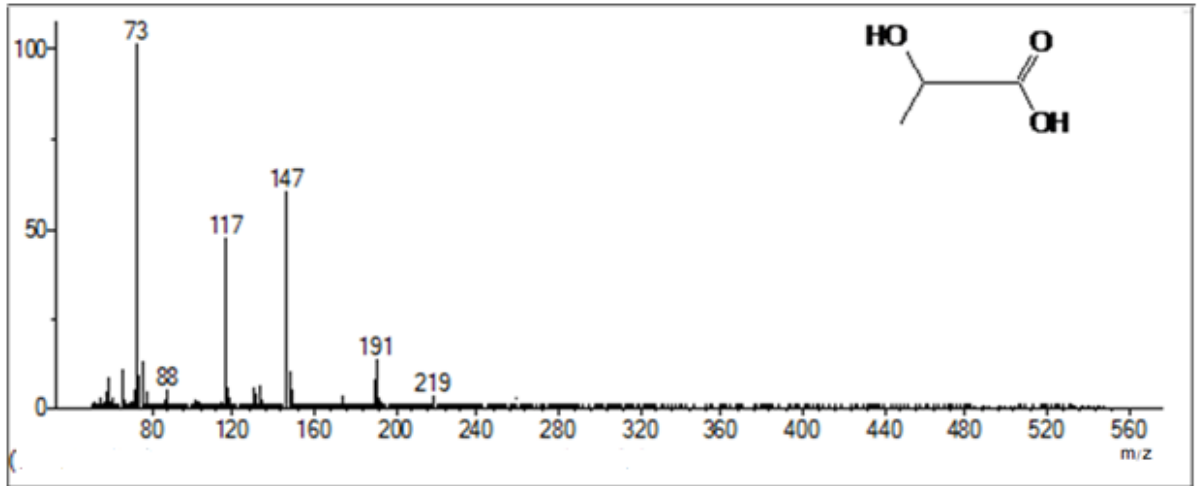
Şekil 4.47. (c) 3,4,5-trihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 29,65 dk).



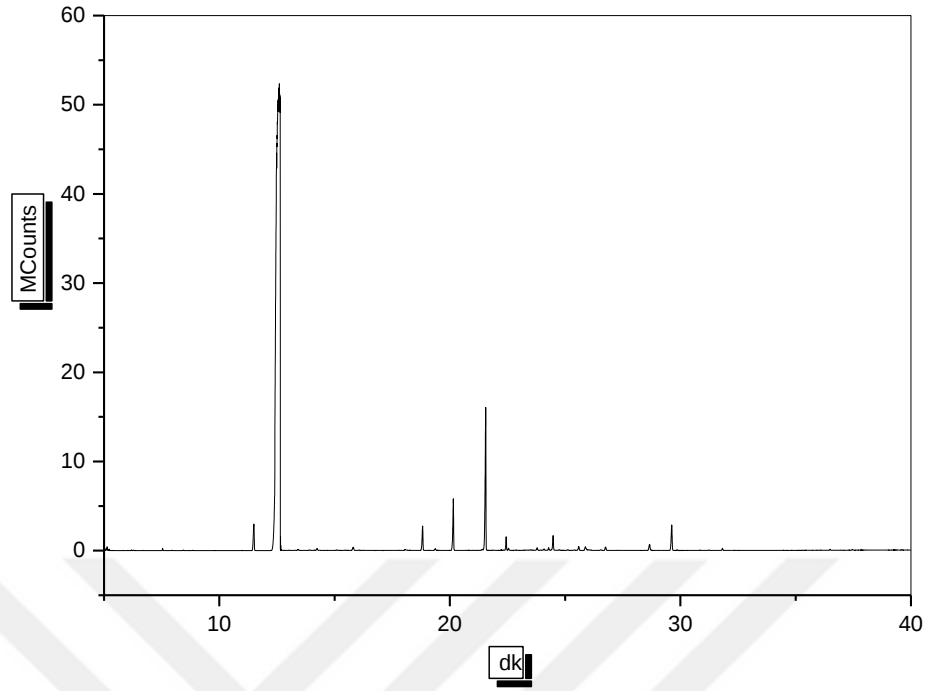
Şekil 4.48. (a) 600 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



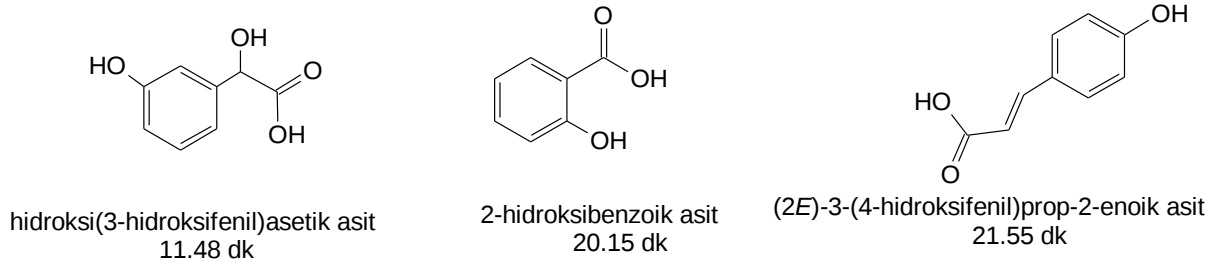
Şekil 4.48. (b) 600 s ozonlanan DMP için araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



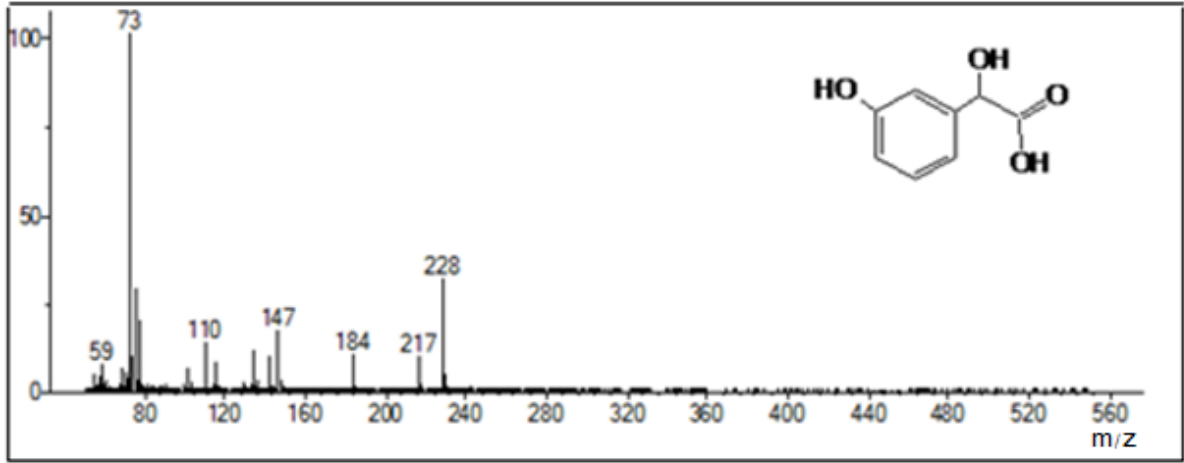
Şekil 4.49. (a) 2-hidroksipropanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 4,96 dk).



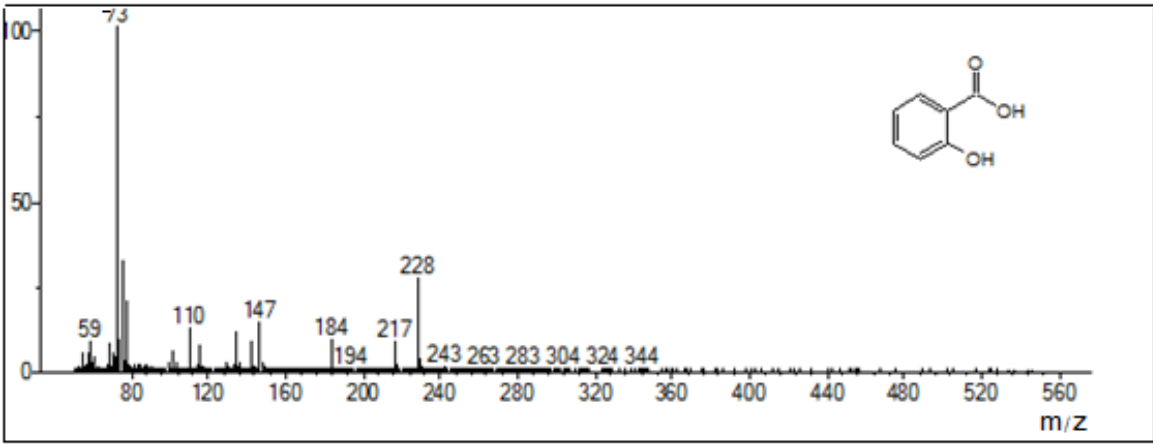
Şekil 4.50. (a) 30 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



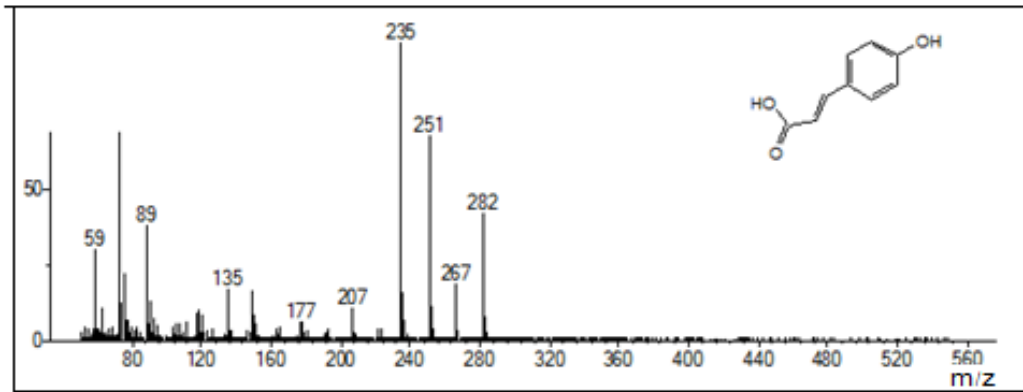
Şekil 4.50. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 30 s ozonlanan DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



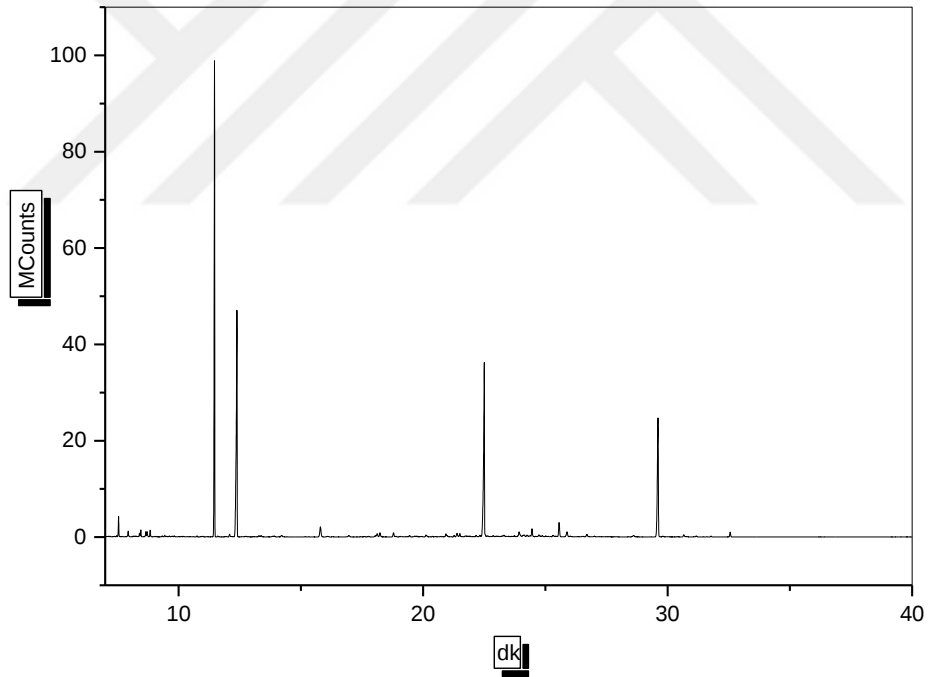
Şekil 4.51. (a) 2-hidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk).



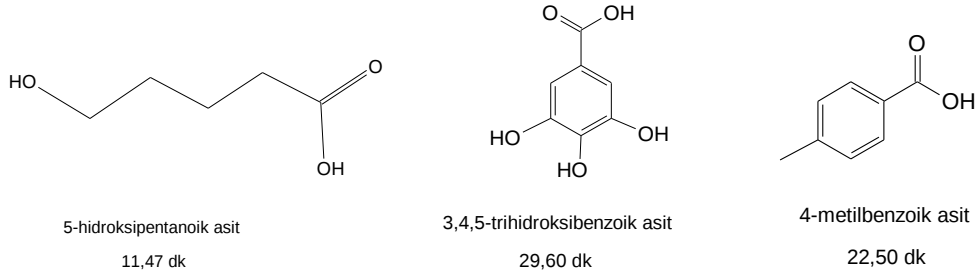
Şekil 4.51. (b) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,15 dk).



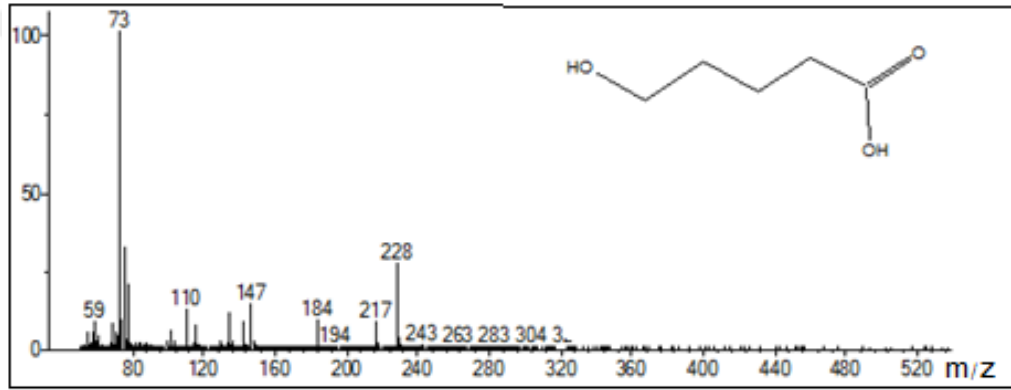
Şekil 4.51. (c) (2E)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-enoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 21,55 dk).



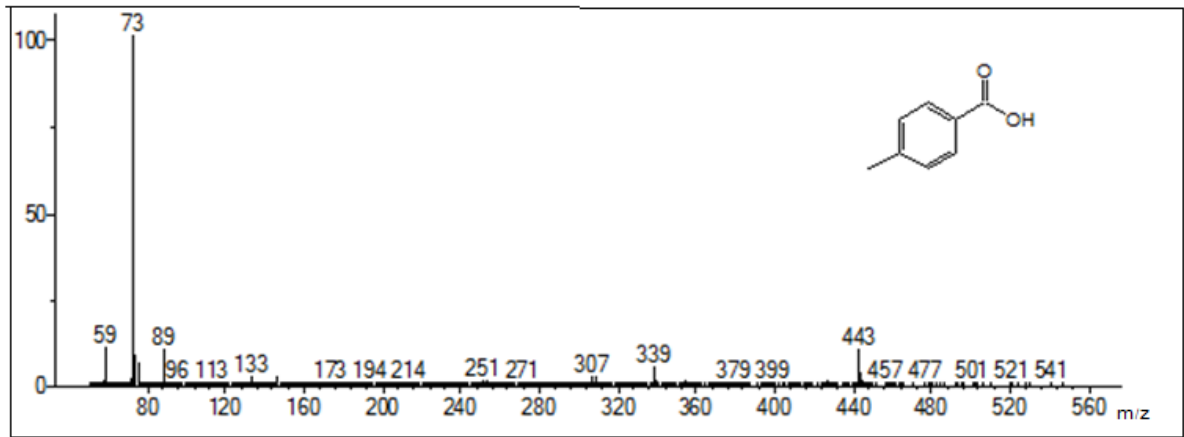
Şekil 4.52. (a) 300 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı, [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



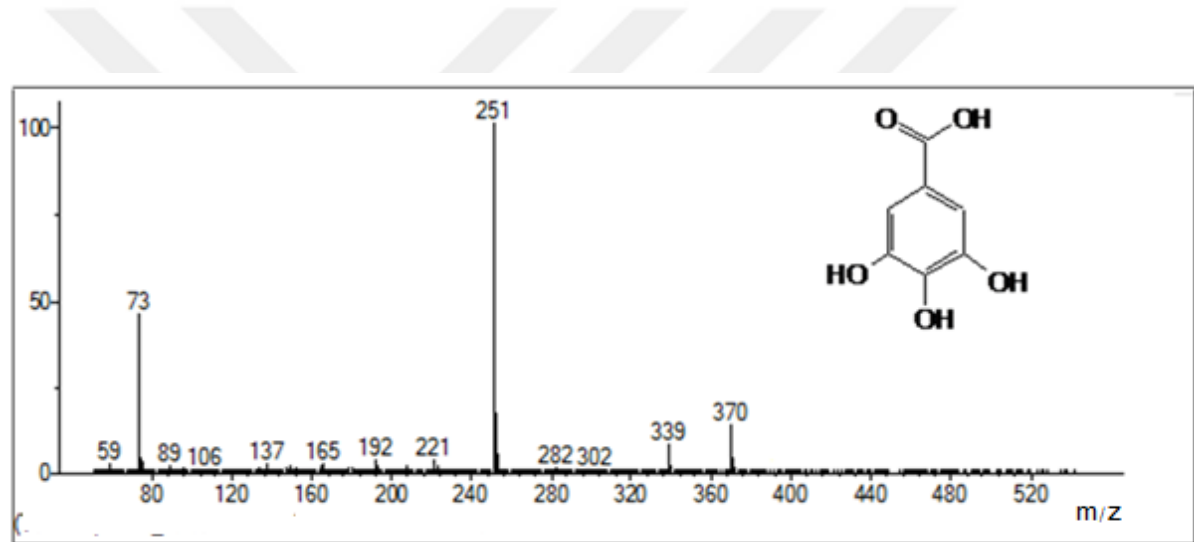
Şekil 4.52. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 300 s ozonlanan DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



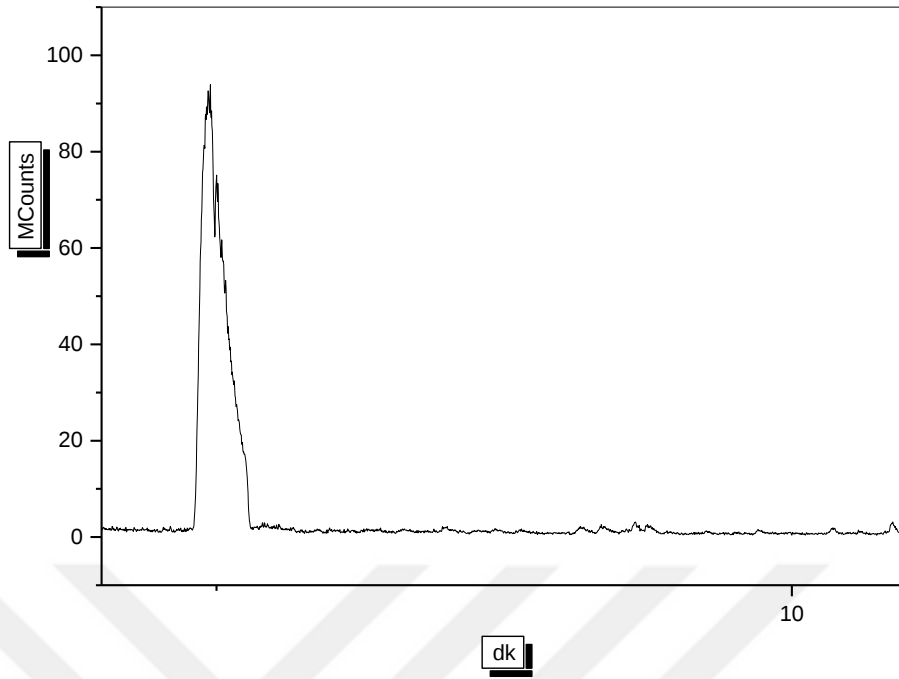
Şekil 4.53. (a) 5-hidroksipentanoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 11,47 dk).



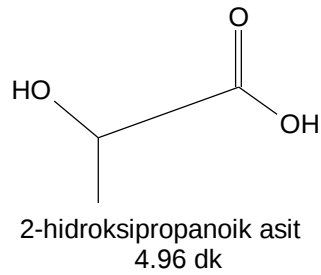
Şekil 4.53. (b) 4-metilbenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 22,50 dk).



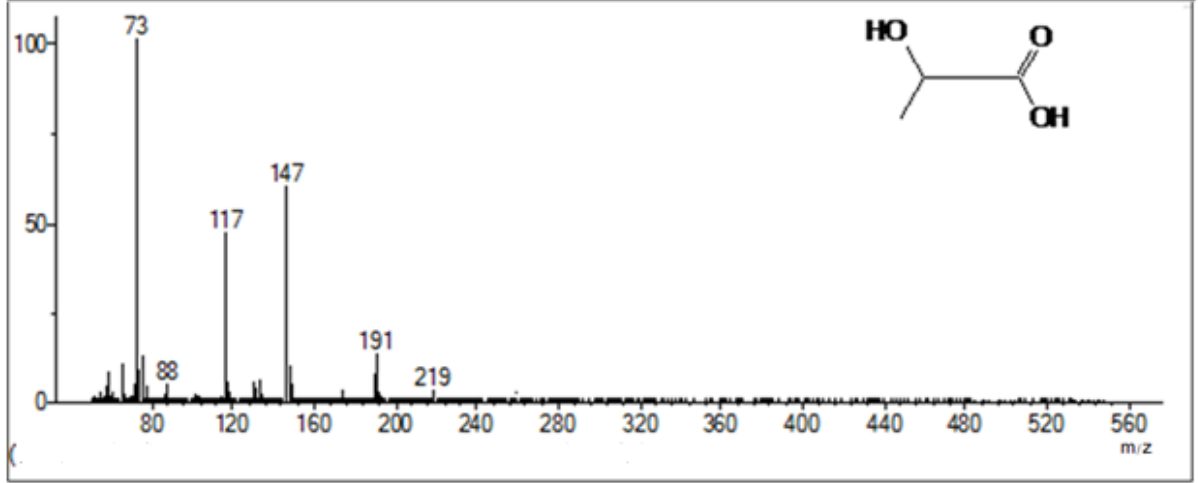
Şekil 4.53. (c) 3,4,5-trihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 29,65 dk).



Şekil 4.54. (a) 600 s ozonlanan DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



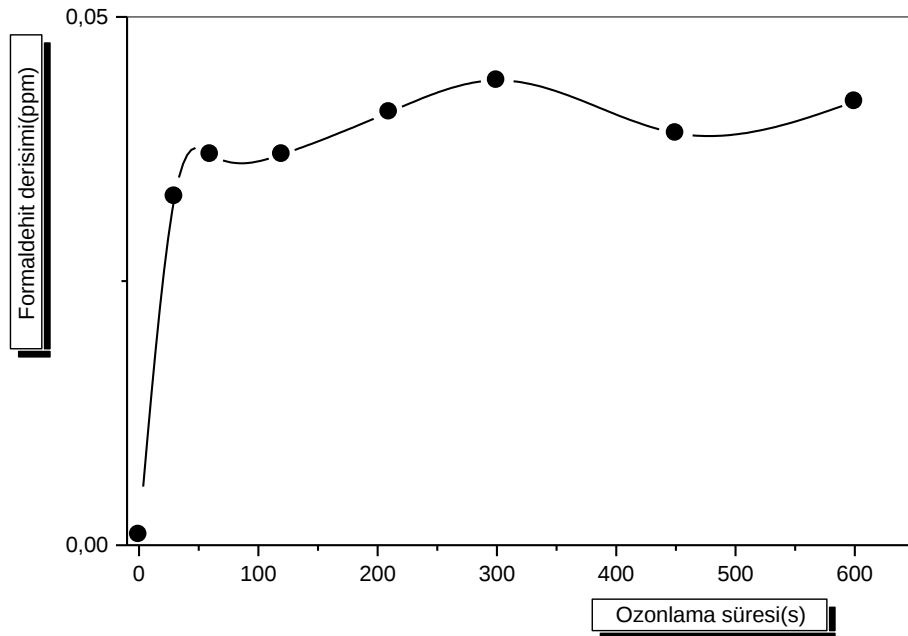
Şekil 4.54. (b) 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 600 s ozonlanan DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



Şekil 4.55. 2-hidroksipropanoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 4,96 dk).

4.2.5. Formaldehit Tayini

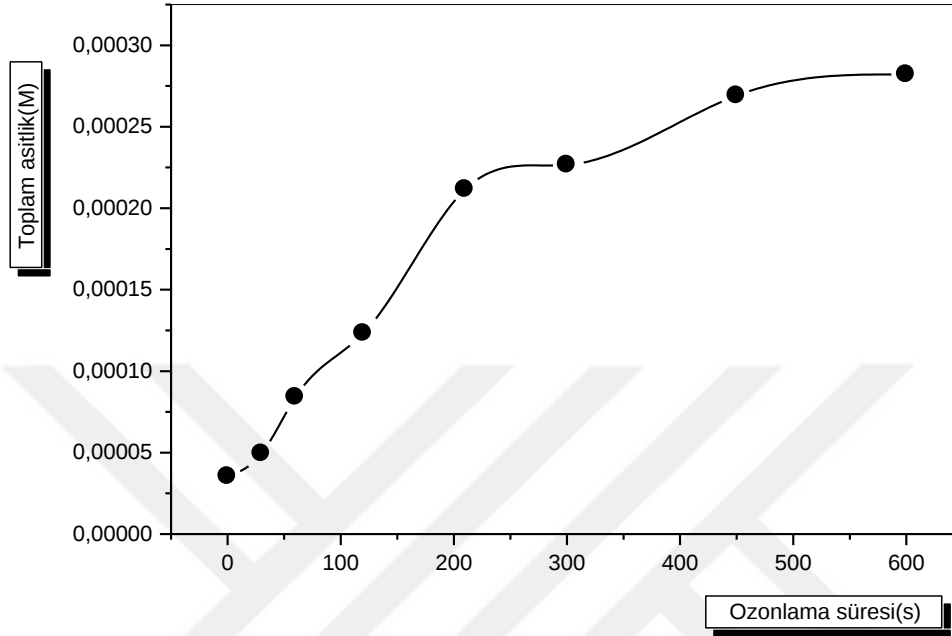
Şekil 4.56'da ozonlama süresinin, formaldehit oluşumunun üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltileri ozonlandıktan sonra oluşan formaldehit miktarları incelendi ve benzer sonuçlara rastlandı.



Şekil 4.56. Ozonlama süresi ile formaldehit derişimindeki değişim. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

4.2.6. Toplam Asitlik Tayini

Şekil 4.57'de ozonlama süresinin fonksiyonu olarak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltinin toplam asitliğindeki artış gözlenmektedir.

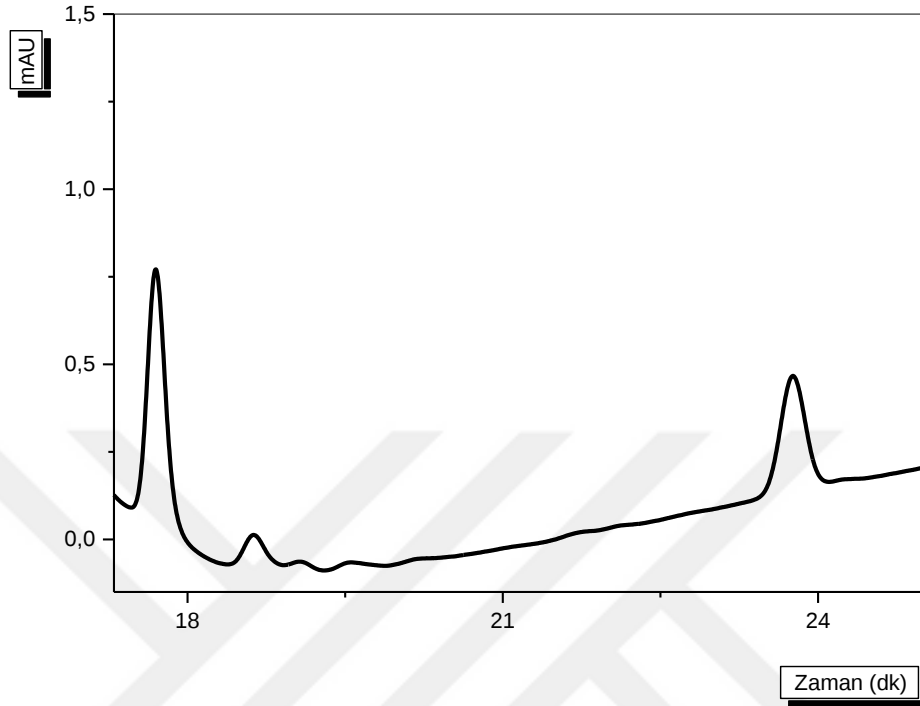


Şekil 4.57. Ozonlama süresinin fonksiyonu olarak toplam asitlik değişimi. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

4.2.7. Alifatik Asitlerin Tayini

Ozon güçlü bir oksitleyeci olup sudaki büyük miktarda organik kirleticileri degrade edebilmektedir. Ozon çözelti ile doğrudan oksitlenme ya da dolaylı olarak çözelti ile reaksiyona girebilmektedir [97]. Doğrudan ozonlama reaksiyonları çift bağlara karşı son derece seçicidir. Belli pH değerinin üzerinde (genellikle pH>6), [•]OH radikalleri baskın oksidan olarak davranır. Ozonlama ve kuvvetli oksitleyici koşullar altında DMP'nin bozulması sonucu olarak alifatik asitler karışımı meydana geldiği gözlenmiştir. Ozonlama süresinin fonksiyonu olarak toplam asitlik verimi ve pH değerindeki azalma takip edilmiştir. Buna ek olarak ozonlama süresinin fonksiyonu olarak sadece ozon sisteminde ftalik asit ve maleik asit O₃/H₂O₂ sisteminde ise asetik asit, formik asit ve okzalik asit için verimler saptanmıştır. Şekil 4.58'de hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinin 30 saniye ozonlandıktan sonra kaydedilen iyon kromatogramları verilmiştir. Çizelge 4.10'da

ise 30 saniye ozonlanmış DMP çözeltilerinde oluşan alifatik asit ve alıkonma süreleri görülmektedir.

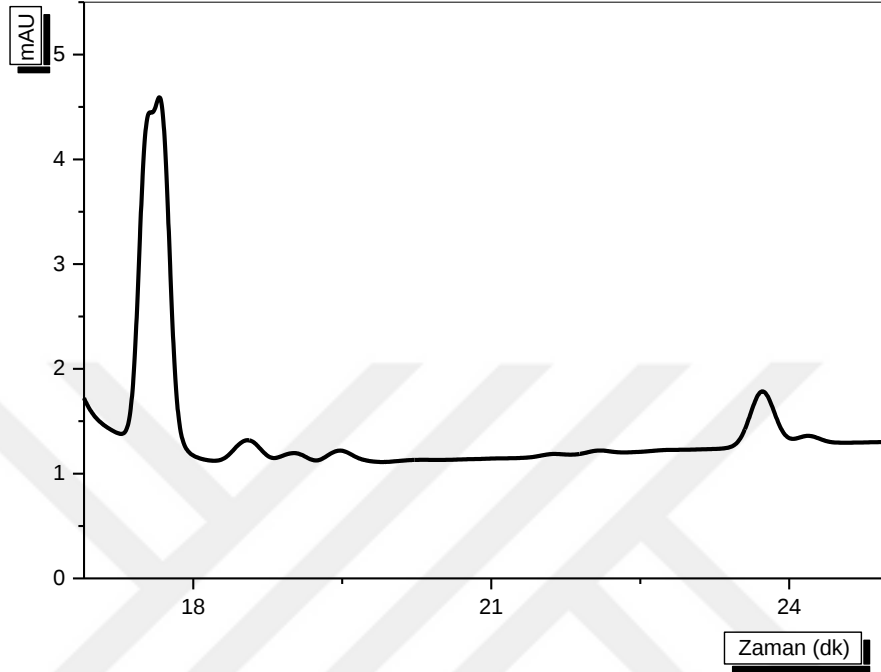


Şekil 4.58. 30 saniye ozonlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Çizelge 4.10. 30 saniye ozonlanmış DMP çözeltilerinininden oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
17,19	Maleik asit
23,40	Ftalik asit

Şekil 4.59' da hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP çözeltilerinin 120 saniye ozonlandıktan sonra kaydedilen iyon kromatogramı verilmiştir.

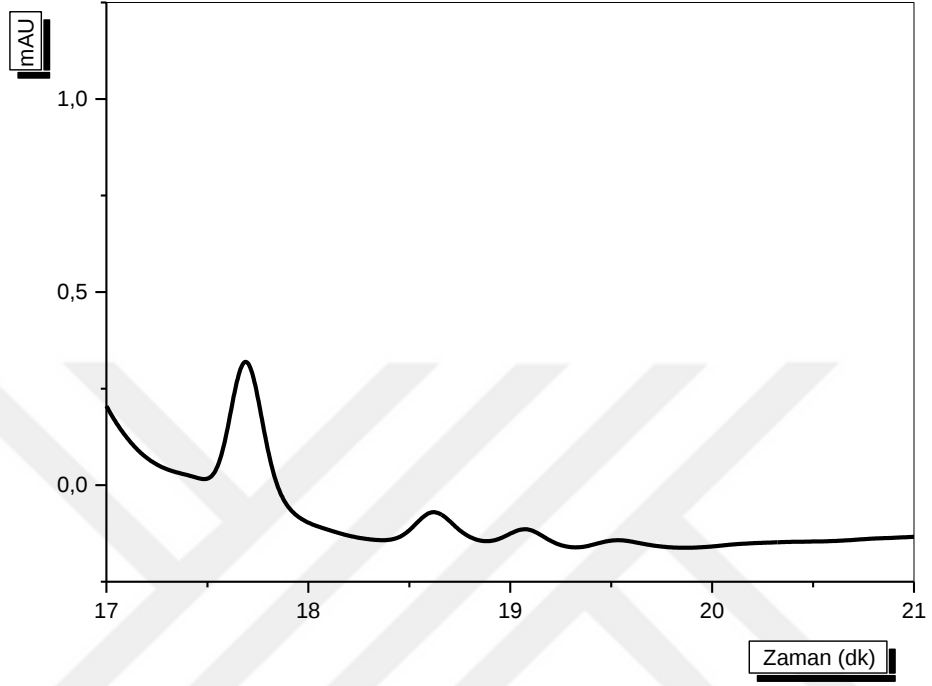


Şekil 4.59. 120 saniye ozonlanmış DMP çözeltilerinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Çizelge 4.11. 120 saniye ozonlanmış DMP çözeltisinden oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
17,19	Maleik asit
23,60	Ftalik asit

Şekil 4.60'da hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP çözeltisinin 300 saniye ozonladıktan sonra kaydedilen iyon kromatogramı verilmiştir.

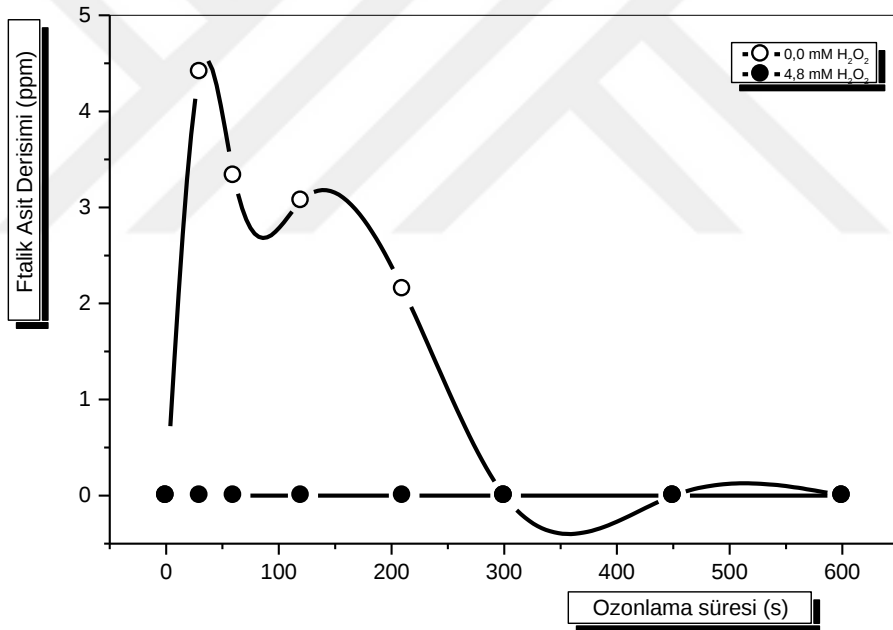


Şekil 4.60. 300 saniye ozonlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Çizelge 4.12. 300 saniye ozonlanmış DMP çözeltisinden oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

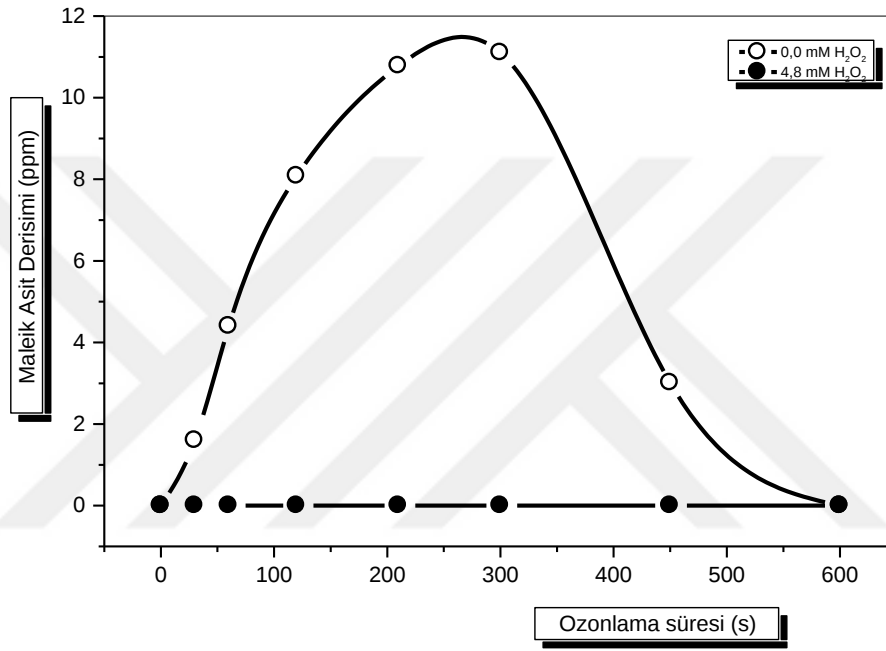
Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
17,19	Maleik asit

Şekil 4.61’de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan ftalik asit derişimindeki değışimler görölmektedir. Hidrojen peroksit içermeyen ve ozonlamaya maruz kalan örneklerde ftalik asit oluşumu gözlenirken hidrojen peroksit içeren örneklerde ozonlama sonucunda herhangi bir ftalik asit oluşumuna rastlanmamıştır. Bu sonuca göre hidrojen peroksit içeren ve içermeyen ve ozonlanan DMP çözeltilerinde bozunma mekanizmasının farklı mekanizmayla yürüdüğü önerilebilir. Hidrojen peroksit varlığında ortamda daha fazla $\cdot\text{OH}$ radikali oluşmaktadır ve aromatik halkanın açılma olasılığı daha yüksek olduğundan dolayı hidrojen peroksit içeren çözeltilerde ftalik asidin oluşumu gözlenmemiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 30 saniye ozonlama süresinden sonra ftalik asit derişimi düşmektedir.



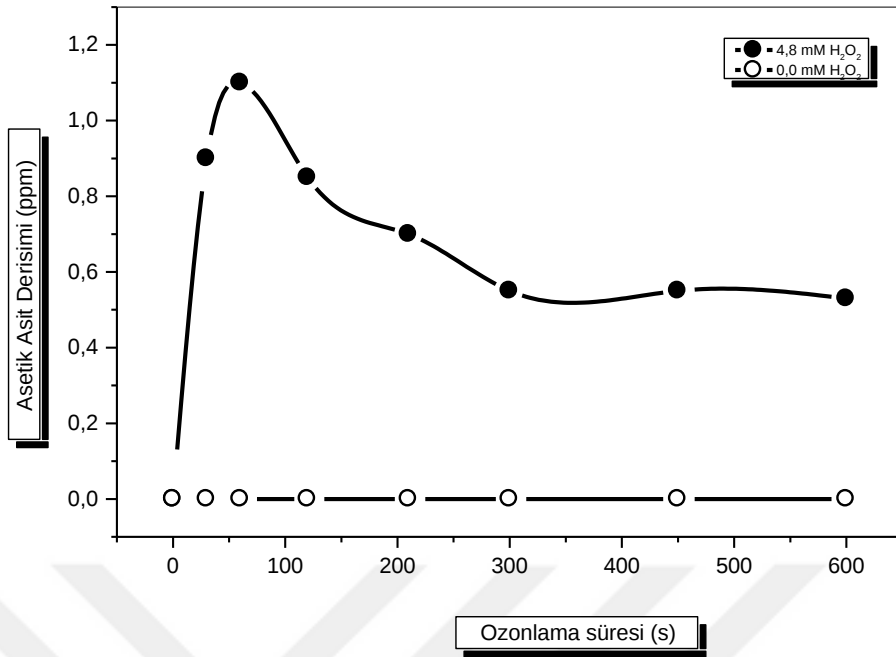
Şekil 4.61 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan ftalik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

Şekil 4.62’de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan maleik asit derişimindeki değışimler verilmiştir. Hidrojen peroksit içermeyen ve ozonlanan DMP çözeltilerinde maleik asit oluşumu gözlenmiştir. Maleik asidin oluşumu takip edildiğinde hidrojen peroksit içeren örneklerin ozonlama sonucunda herhangi bir maleik asit oluşumuna rastlanılmamıştır. Maleik asit derişimi 300 saniye ozonlamadan sonra tekrar düşmüştür.



Şekil 4.62 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan maleik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

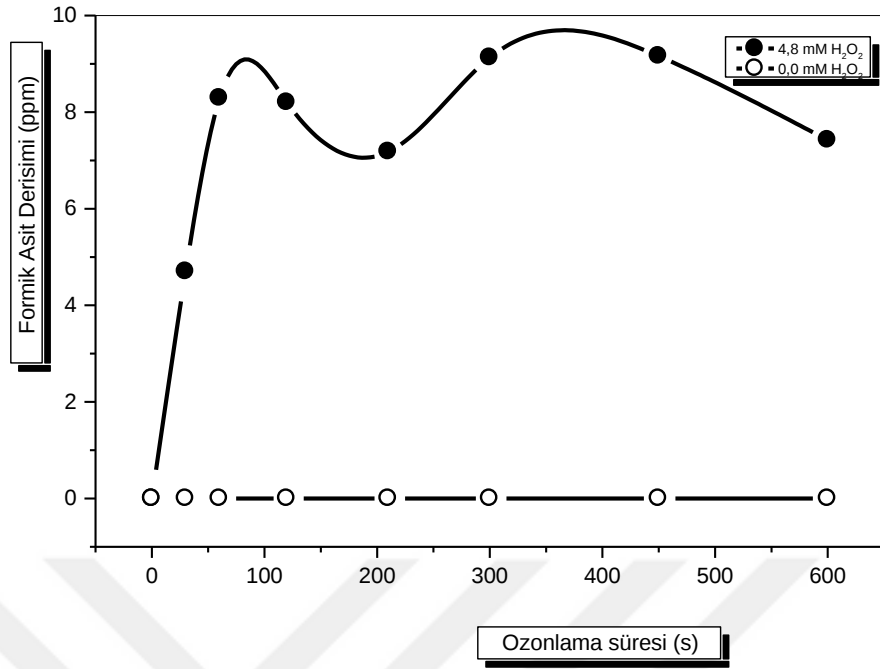
Şekil 4.63’de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında 25 mg/L DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan asetik asit derişimindeki değışimler gösterilmiştir. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve ozonlamaya maruz kalan örneklerde asetik asit oluşumu gözlenmiştir. Asetik asit oluşumu takip edildiğinde hidrojen peroksit içermeyen örneklerin ozonlanması sonucunda asetik asit oluşmamıştır. 60 saniye ozonlandıktan sonra oluşan asetik asit derişimi düşmektedir.



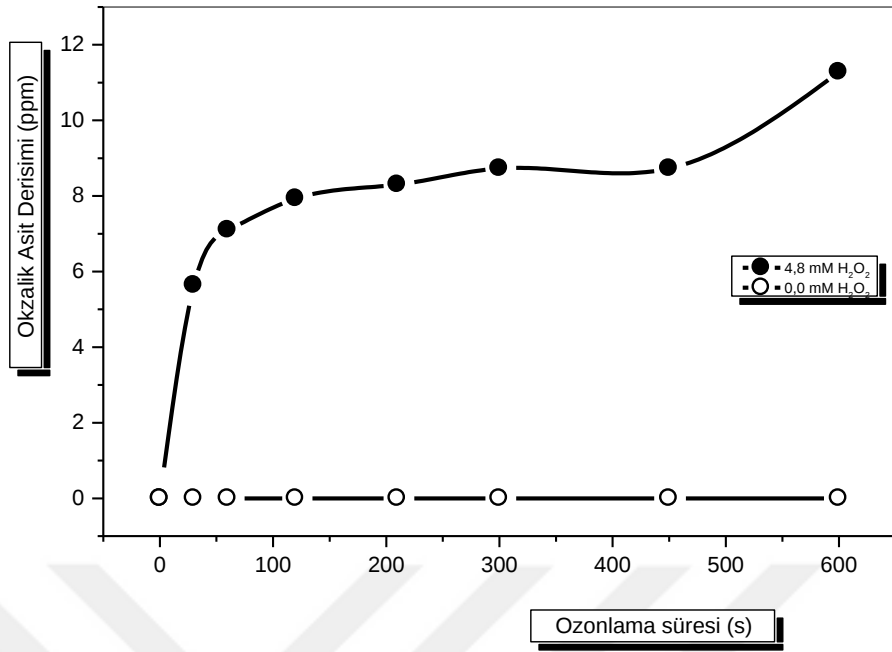
Şekil 4.63 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan asetik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

Şekil 4.64'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan formik asit derişimindeki değışimler görölmektedir. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve ozonlamaya maruz kalan örneklerde formik asit oluşumu gözlenmiştir. Formik asidin oluşumu takip edildiğinde hidrojen peroksit içermeyen örneklerin ozonlanması sonucu formik asit oluşmamıştır. 300 saniye ozonladıktan sonra oluşan formik asit derişimi ise 300 saniye ozonlama sonunda düşmüştür.

Şekil 4.65'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan okzalik asit derişimindeki değışimler verilmiştir. O₃/H₂O₂ sisteminde okzalik asit ozonlama sürecinde oluşup derişiminde artış olmuştur.



Şekil 4.64 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan formik asit derişimindeki değişimler. [DMP]: 25 mg/L.



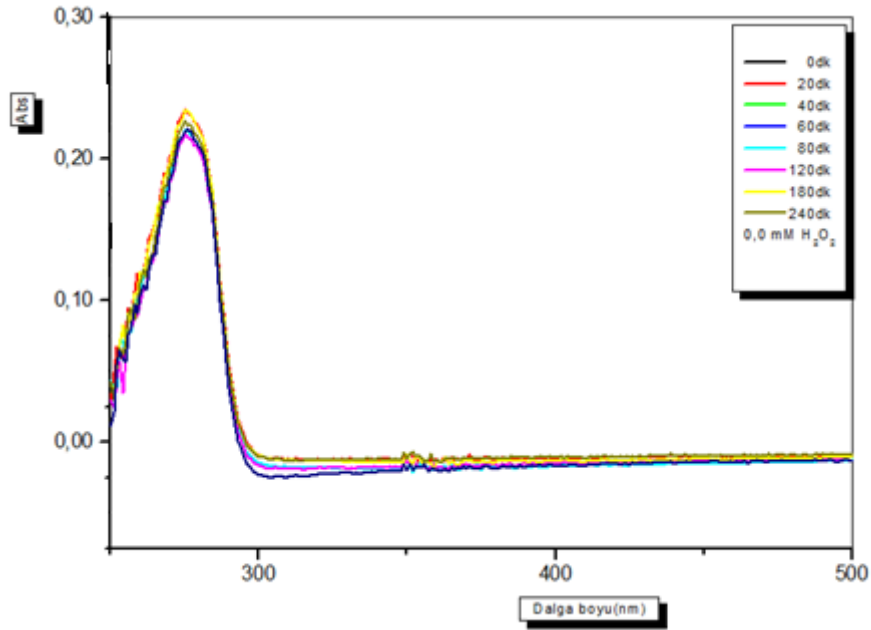
Şekil 4.65 Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ozonlama süresinin fonksiyonu olarak oluşan okzalik asit derişimindeki değişimler. [DMP]: 25 mg/L.

4.3. DMP'nin Bozunmasına UV/O₃, UV/O₃/H₂O₂ Proseslerinin İncelenmesi

Ozon ve UV ışınlarının birlikte DMP'nin bozunmasını nasıl etkileyeceğini incelemek için ozon varlığında 25 mg/L DMP çözeltileri farklı sürelerde (20-240 dk) UV ışınları ile ışınlanmıştır. Işınlamadan önce ve sonra pH ve DO değerleri ölçölüp UV-GB spektrumları kaydedilerek karşılaştırılmıştır. Daha sonra HPLC yöntemi kullanılarak miktar tayinleri yapılmıştır, ara ürünlerin tayini için GC-MS analizleri yapılmış ve formaldehit ve alifatik asit oluşumları ışınlama süresinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sadece ozonlama ile alifatik asitler bozunmamakta ancak UV/O₃ ile birlikte kullanıldığında alifatik asitler bozunmaktadır [98].

4.3.1. UV-GB spektrumlarının incelenmesi

Şekil 4.66'da görüldüğü gibi 30 s ozonlanan ve farklı ışınlama sürelerinde (20-240 dk) 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV-GB spektrumları kaydedildi. Işınlama süresi arttıkça DMP'ye ait pikte ($\lambda_{maks}=276$ nm) önemli miktarda azalma gözlenmemektedir.



Şekil 4.66. 30 s ozonlanmış ve (20-240 dk) UV ile ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

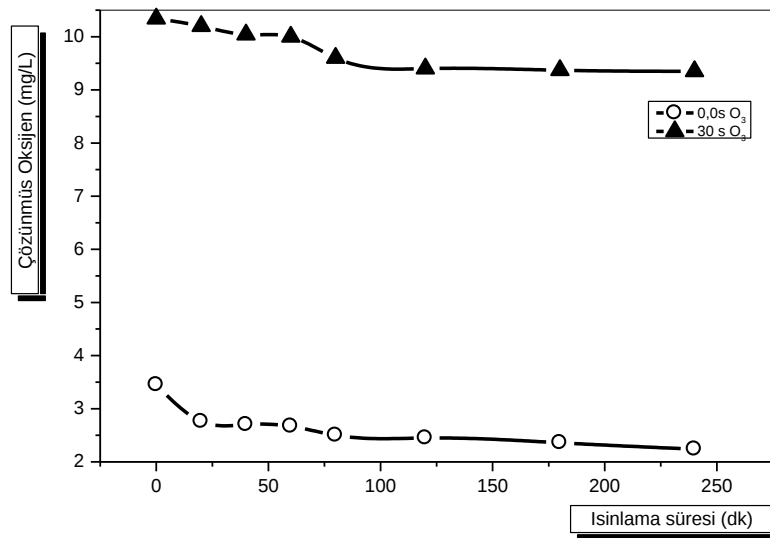
4.3.2. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi

30 s ozonlanan DMP çözeltileri 20, 40, 60, 80, 120, 180, 240 dakika UV ışınlarına maruz bırakılmış ve çözünmüş oksijen, pH değerleri ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 4.13'de verilmiştir.

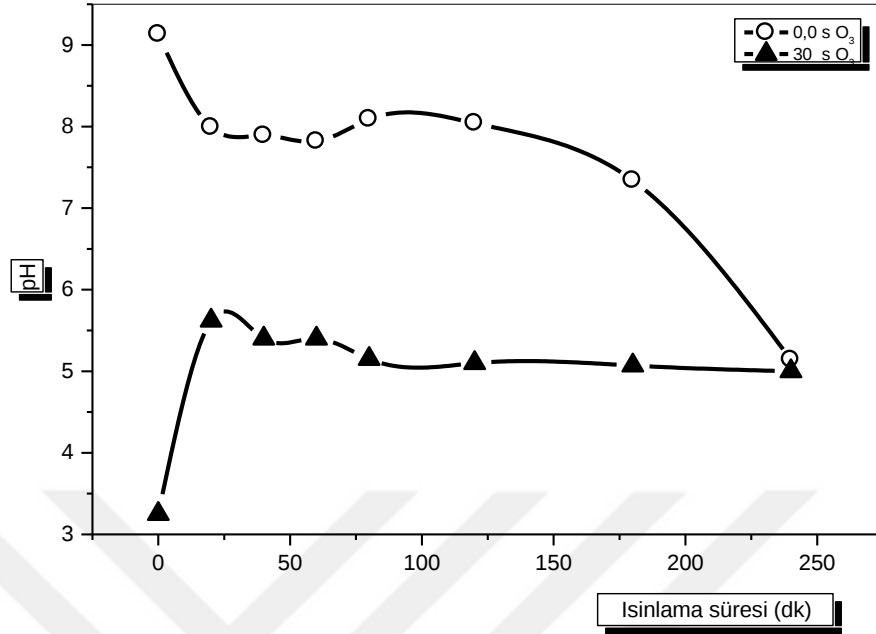
Çizelge 4.13. Işınlama süresi ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlerine ozonlamanın etkisi.

Işınlama süresi (dk)	UV		UV/O ₃	
	pH	DO	pH	DO
0	9,13	3,45	3,25	10,34
20	7,99	2,76	5,62	10,20
40	7,89	2,70	5,40	10,04
60	7,82	2,67	5,40	10,00
80	8,09	2,50	5,15	9,60
120	8,04	2,45	5,10	9,40
180	7,34	2,36	5,07	9,37
240	5,14	2,24	5,00	9,35

Şekil 4.67' ve Şekil 4.68'de sadece UV ile ışınlanan ve 30 s ozonlanan 25 mg/L DMP çözeltilerinin ışınlama süresinin fonksiyonu olarak çözünmüş oksijen ve pH değişimleri verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi ozon varlığında ışınlama süresi arttıkça çözünmüş oksijen ve pH değerlerinde küçük bir değişim görülmektedir.



Şekil 4.67. 30 s ozonlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV ile ışınlama süresinin fonksiyonu olarak çözünmüş oksijen değişimleri.



Şekil 4.68. 30 s ozonlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinin UV ile ışınlama süresinin fonksiyonu olarak pH değişimleri.

4.3.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini

Hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP çözeltileri farklı süreler (20-240 dk) UV ışınlarına maruz bırakılmış ve ışınlamadan sonraki HPLC kromatogramları kaydedilmiştir. Bu kromatogramları kullanarak, ışınlama sonrası geriye kalan DMP'nin miktarı ve % bozunmalar tayin edilmiştir, sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmiştir. Şekil 4. 10'da ışınlanmamış ve 20, 80 dk ışınlanmış hidrojen peroksit içermeyen 25 mg/L DMP ye ait HPLC kromatogramları daha önce verilmiştir.

Elde edilen HPLC kromatogramlarından, ışınlama süresinin fonksiyonu olarak 30 s ozonlanan ve ozonlamadan UV ile farklı sürelerde ışınlanan (20-240 dk) 25 mg/L DMP çözeltilerinin ışınlama sonrasında geriye kalan DMP derişimleri ve hesaplanan % bozunma değerleri verilmiştir.

Ayrıca Çizelge 4.15’de kıyaslamak amacıyla sadece ozonlanan örneklerle ait değerlerde verilmektedir. 30 saniye ozonlanan DMP çözeltileri UV ile ışınlama süresi kadar bekletilip DMP derişimlerindeki değişim ve % bozunmalar ozonun beklemeye çok kısa sürede etkisini kaybettiği için yapılamamıştır.

Şekil 4.69 ve Şekil 4.70’de ozonlanmamış ve ışınlama süresinin fonksiyonu olarak (0-240 dk) ışınlanan, 30 s ozonlanıp (0-240 dk) ışınlanan ve ışınlanmayan (0-600 s) ozonlanan 25 mg/L DMP çözeltilerinde geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi UV ile ışınlanan ve UV/O₃ işlemi gören örneklerde DMP’nin derişiminde fazla değişim görülmemektedir.

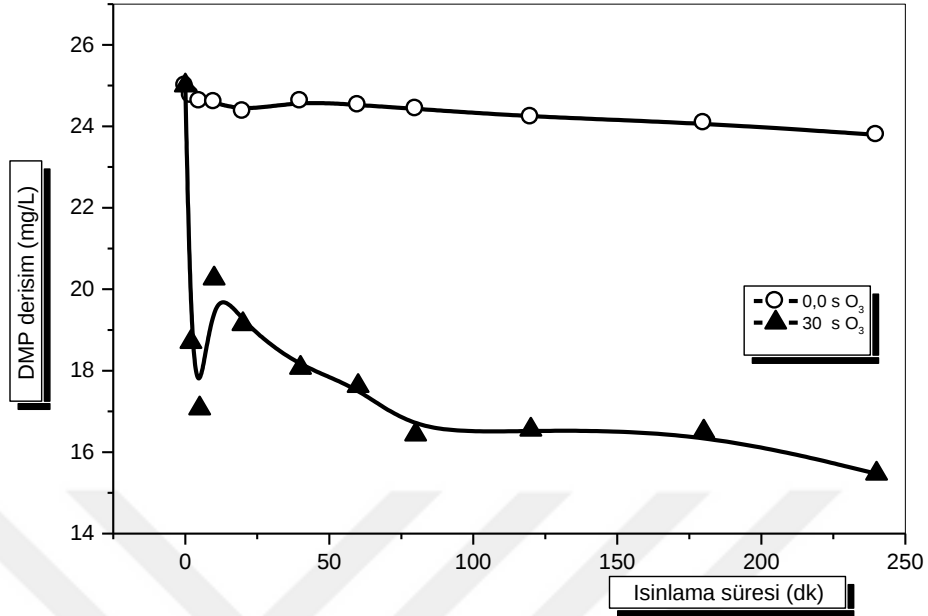
İşinlanmayıp sadece 30 s ozonlan çözeltide DMP’nin derişimi 25 mg/L den 14,16 mg/L’ye düşmekte iken, aynı ozonlama süresi sonunda ve 2 dakika ışınlanan çözeltide ise DMP’nin derişimi 25 mg/L den 18,70 mg/L’ye düşmektedir. Sadece UV ile 2 dakika ışınlanan DMP çözeltisinde ise DMP’nin derişimi 25 mg/L den 24,76 mg/L’ye düşmektedir. Bu sonuç UV ışınlarının tek başına DMP’nin bozunması üzerindeki etkisinin az olduğunu ve ozon ve UV/O₃’ün sinerjik etkisinin DMP’nin bozunması üzerinde daha çok olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. Ozonlanmayan ve 30 s ozonlanan DMP çözeltilerinin (0-240 dk) ışınlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma oranları.

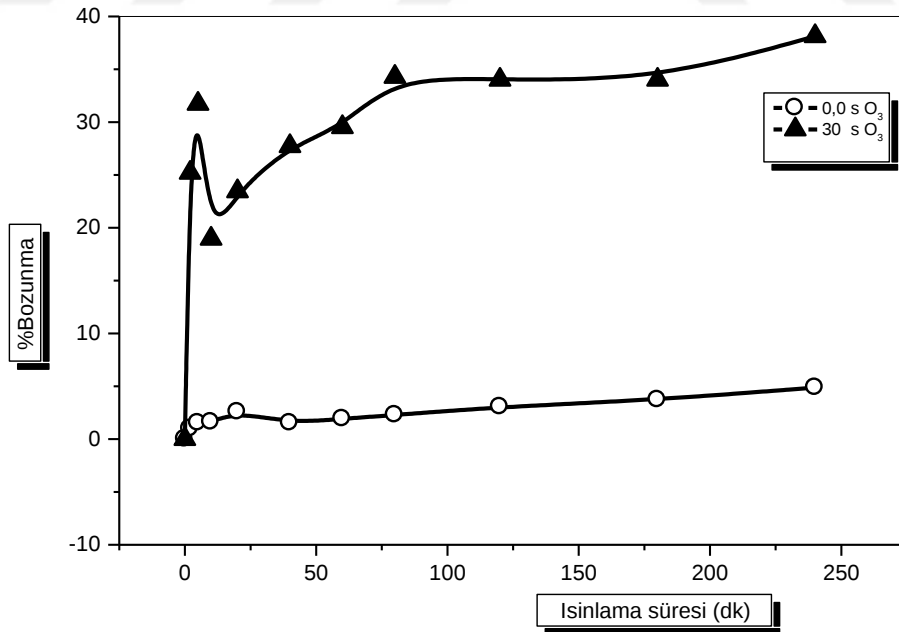
Işınlama süresi (dk)	UV		UV/O ₃	
	Derişim(mg/L)	%Bozunma	Derişim(mg/L)	%Bozunma
0	25,00	0,00	25,00	0,00
2	24,76	0,96	18,70	25,20
5	24,62	1,52	17,07	31,72
10	24,60	1,60	20,26	18,96
20	24,37	2,57	19,14	23,44
40	24,62	1,52	18,07	27,72
60	24,52	1,92	17,62	29,52
80	24,43	2,28	16,43	34,28
120	24,23	3,04	16,55	34,00
180	24,08	3,71	16,50	34,00
240	23,79	4,87	15,47	38,12

Çizelge 4.15 (0-600 s) ozonlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma oranları.

Ozonlama süresi (s)	0,0 mM H ₂ O ₂	
	Derişim (mg/L)	%Bozunma
0	25,00	0,00
30	19,16	23,36
60	11,03	55,88
120	2,07	91,72
210	1,15	95,40
300	0,50	98,00
450	0,00	100,00
600	0,00	100,00



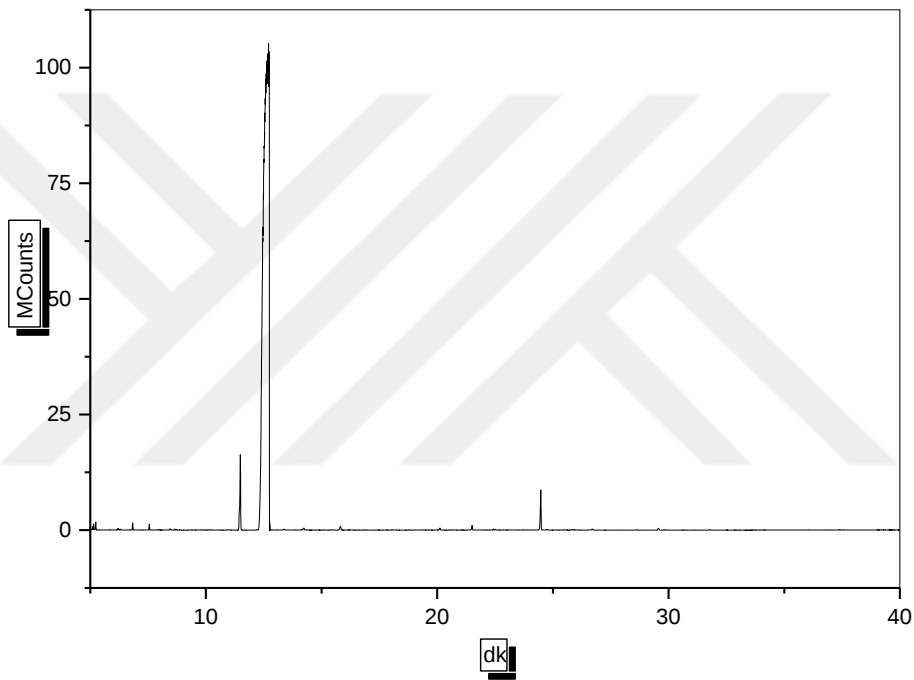
Şekil 4.69. Isinlama süresinin fonksiyonu olarak ozonlanmamış ve 30 s ozonlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinden bozunmadan geriye kalan DMP derişim değışimleri.



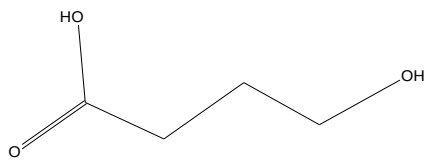
Şekil 4.70. Isinlama süresinin fonksiyonu olarak ozonlanmamış ve 30 s ozonlanmış 25 mg/L sulu DMP çözeltilerinde % bozunma değeri.

4.3.4. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

UV/O₃ yöntemi DMP'nin bozunmasında çok etkili olmaması nedeniyle GC-MS analizlerinde çok fazla ara ürün tespit edilmemiştir. Şekil 4.71-4.75'de 30 s ozonlanan ve (2, 40, 240 dk) ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltilerine ait kromatogramlar ve kütle spektrumları verilmiştir. İyon kromatografi analizlerinde de UV/O₃ prosesinde DMP örneklerinden herhangi bir alifatik asit türünde araürün tespit edilmemiştir.

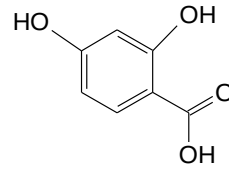


Şekil 4.71. (a) 30 s ozonlanan ve 2 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltisinin gaz kromatogramı.



4-hidroksibutanoik asit

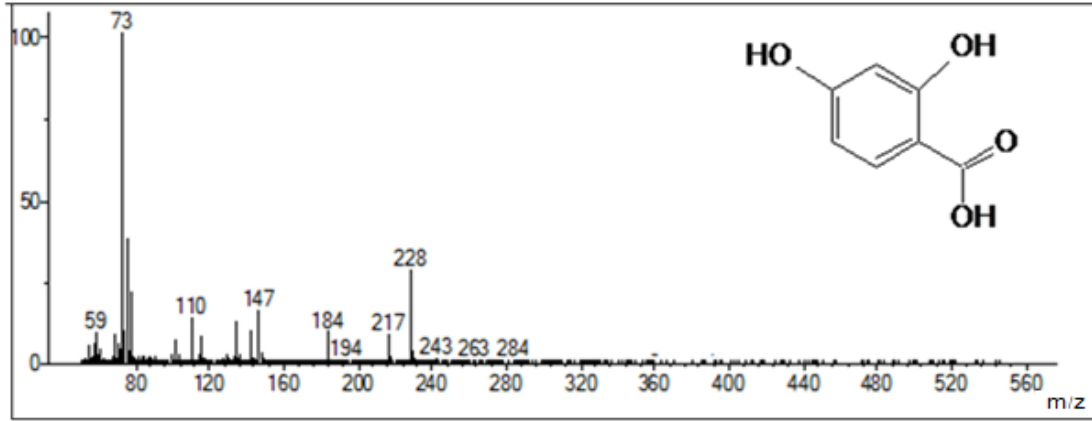
24,48dk



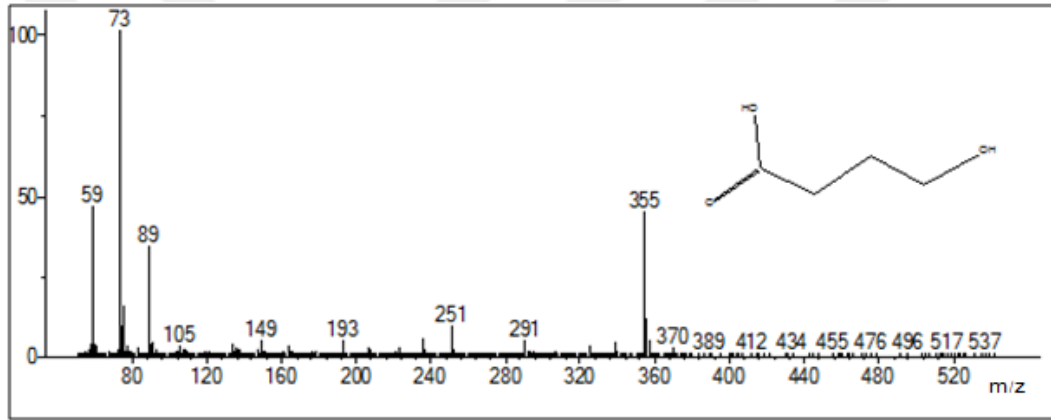
2,4-dihidroksibenzoik asit

11,49dk

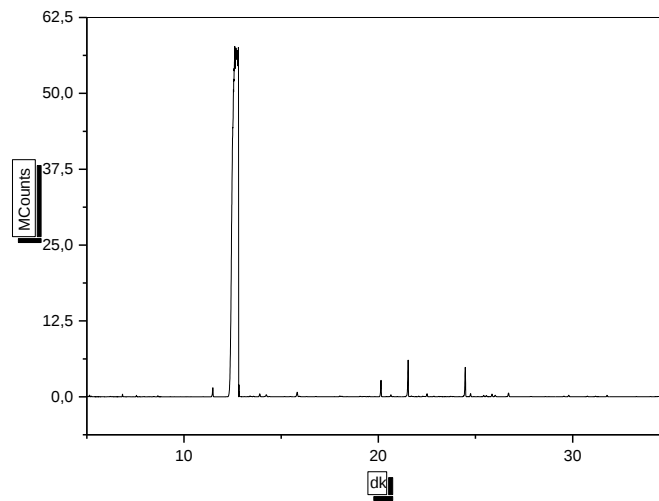
Şekil 4.71. (b) 30 s ozonlanan ve 2 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP için olası araürünler.



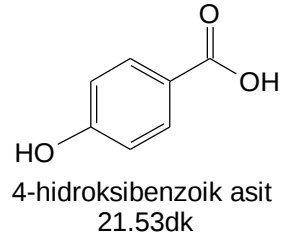
Şekil 4.72. (a) 4-hidroksibutanoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,49 dk).



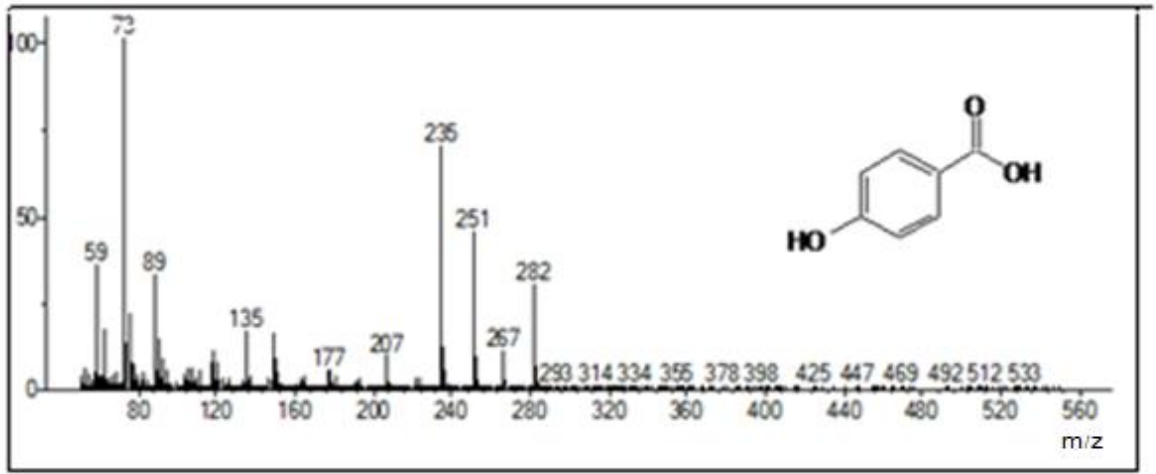
Şekil 4.72. (b) 2,4-dihidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 24,43 dk).



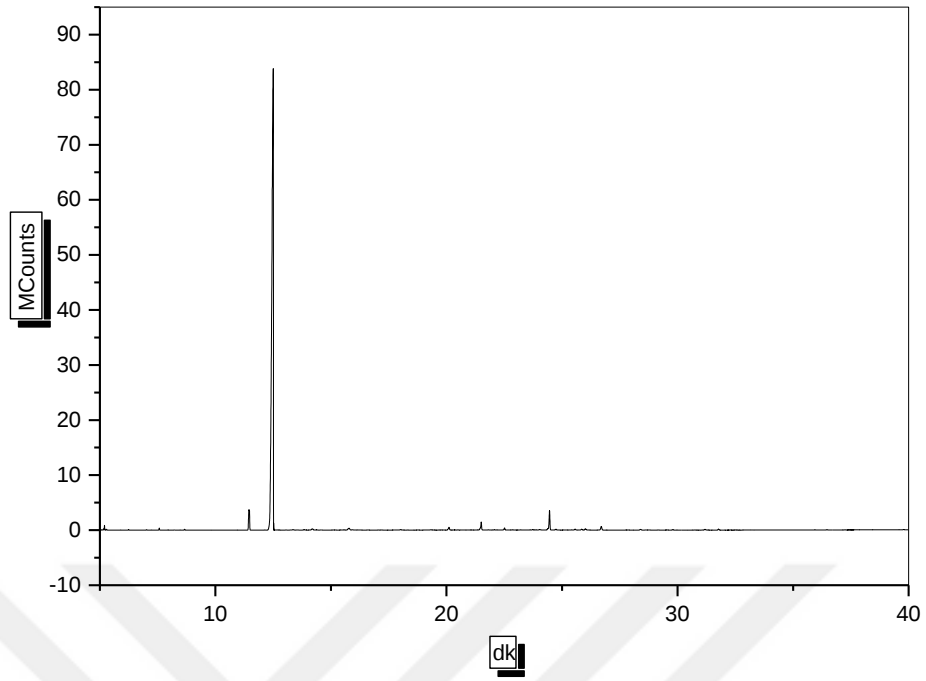
Şekil 4.73. (a) 30 s ozonlanan ve 40 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltisinin gaz kromatogramı.



Şekil 4.73. (b) 30 s ozonlanan ve 40 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP için olası araürünler.



Şekil 4.74. 4-hidroksibenzoik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 21,53 dk).



Şekil 4.75. 30 s ozonlanan ve 240 dakika UV ile ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltisinin gaz kromatogramı.

4.4. DMP'nin Bozunmasına Gama Işınlama Prosesinin İncelenmesi

İyonlaştırıcı radyasyon (elektron, gama ışınları) ve su arasındaki etkileşmelerin sonucu aktif radikaller ($\cdot\text{OH}$, e_{aq}^- , $\text{H}\cdot$) ve diğer ürünler (H_2 , H_2O_2) oluşabilmektedir. Çizelge 4.16'da yukarıda bahsedilen türlerin oluşumuna ait su radyolizinde önemli olan bazı birincil reaksiyonlar verilmiştir [99].

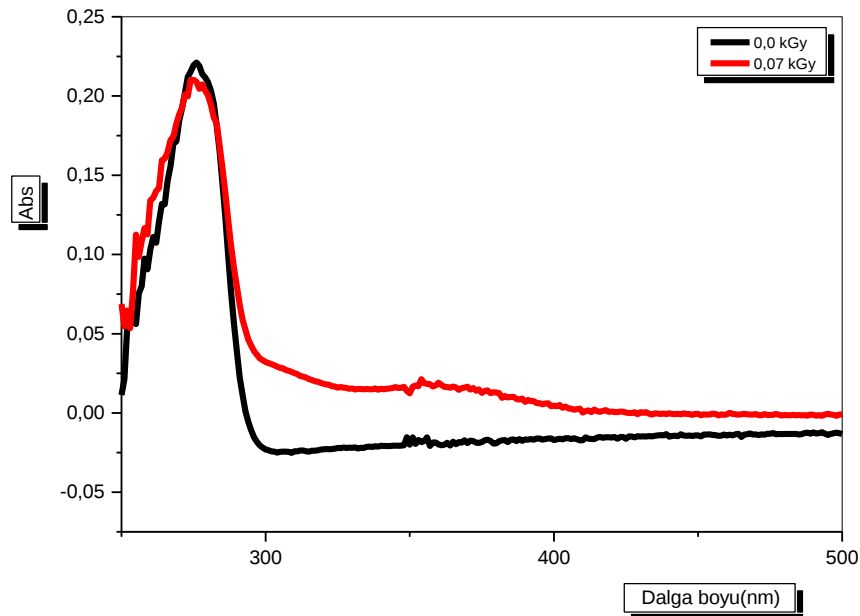
Çizelge 4.16. Su radyolizinde önemli olan bazı reaksiyonlar.

Reaksiyon	Reaksiyon hız sabiti (k) ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) veya pK
$\text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{OH}_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k = 1,4 \times 10^{11}$
$\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$	$k = 1,0 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$k = 2,5 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}_{\text{aq}}^-$	$k = 2,0 \times 10^{10}$
$\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k = 6,0 \times 10^9$
$\text{OH}\cdot + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{OH}_{\text{aq}}^-$	$k = 2,5 \times 10^{10}$
$e_{\text{aq}}^- + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}_{\text{aq}}^-$	$k = 3,0 \times 10^9$
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_{\text{aq}}^+ \rightarrow \text{H}\cdot$	$k = 2,3 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{OH}_{\text{aq}}^- \rightarrow e_{\text{aq}}^-$	$k = 2,5 \times 10^7$
$\text{OH}\cdot \rightleftharpoons \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{O}\cdot_{\text{aq}}$	$\text{pK} = 11,90$
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{HO}_{2\text{aq}}^-$	$\text{pK} = 11,65$
<i>Oksijen varlığında</i>	
$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot$	$k = 2,1 \times 10^{10}$
$e_{\text{aq}}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-}$	$k = 1,9 \times 10^{10}$
$\text{HO}_2\cdot \rightleftharpoons \text{H}_{\text{aq}}^+ + \text{O}_2^{\cdot-}$	$\text{pK} = 4,8$
<i>Hidrojen peroksit varlığında</i>	
$e_{\text{aq}}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{OH}_{\text{aq}}^-$	$k = 1,5 \times 10^7$
$\text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$k = 2,4 \times 10^{10}$

Sudaki birçok kirleticinin giderilmesi için iyonlaştırıcı radyasyon kullanılmaktadır, ancak DMP'nin gama radyasyonu ile bozunması ile ilgili literatürde çalışma bulunmamaktadır. Yoshida ve arkadaşları sudaki dibutilftalatın (DBP) giderilmesi için gama ışınlamasını kullanmışlardır [95]. Bu çalışmada, 750 Gy dozunda ışınlanan 17 ppm DBP içeren sulu çözeltideki DBP'nin %97'si bozulmuştur.

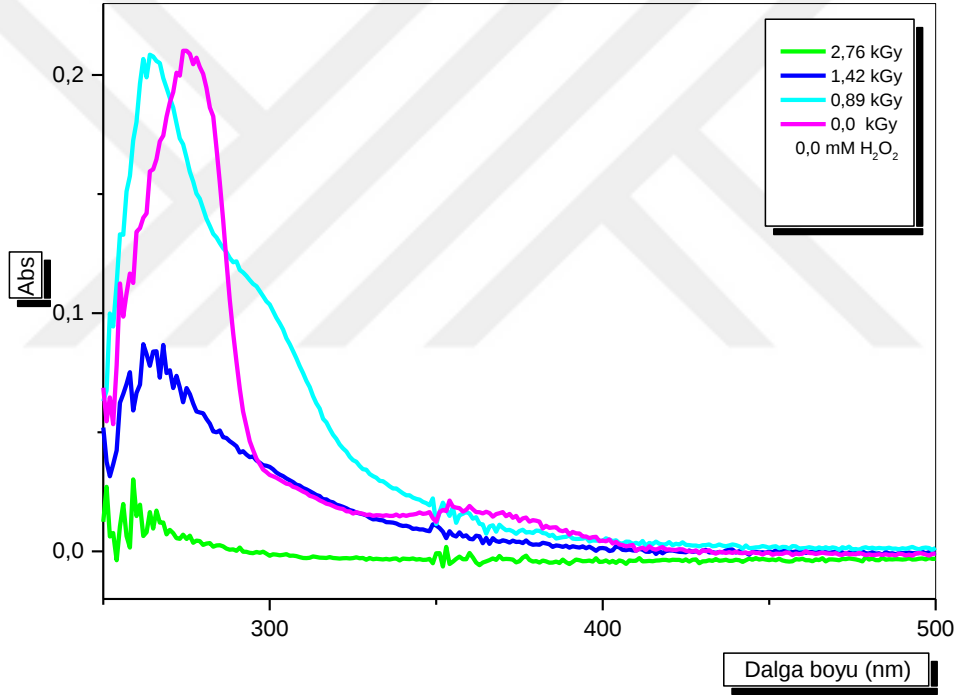
4.4.1. UV-GB Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.76'da ışınlanmamış ve 0,07 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorbansındaki değişim görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi dimetilftalatın $\lambda_{maks}=276$ nm'deki absorbans değerinde bir değişim gözlenmedi. Ayrıca $\lambda=359$ nm de değişiklik gözlemlendi. HPLC ile yapılan miktar tayininde 0,07 kGy ışınlama dozunun, DMP'nin tamamen bozunması için yeterli olmadığı görüldü. $\lambda=359$ nm'deki pikin oluşma nedeninin ise DMP'nin parçalanmasından dolayı, ortaya çıkan bir araüründen kaynaklandığı düşünülmektedir [95]. Bu ara ürünün saptaması için GC-MS analizleri ile tür tayinleri yapılmıştır.



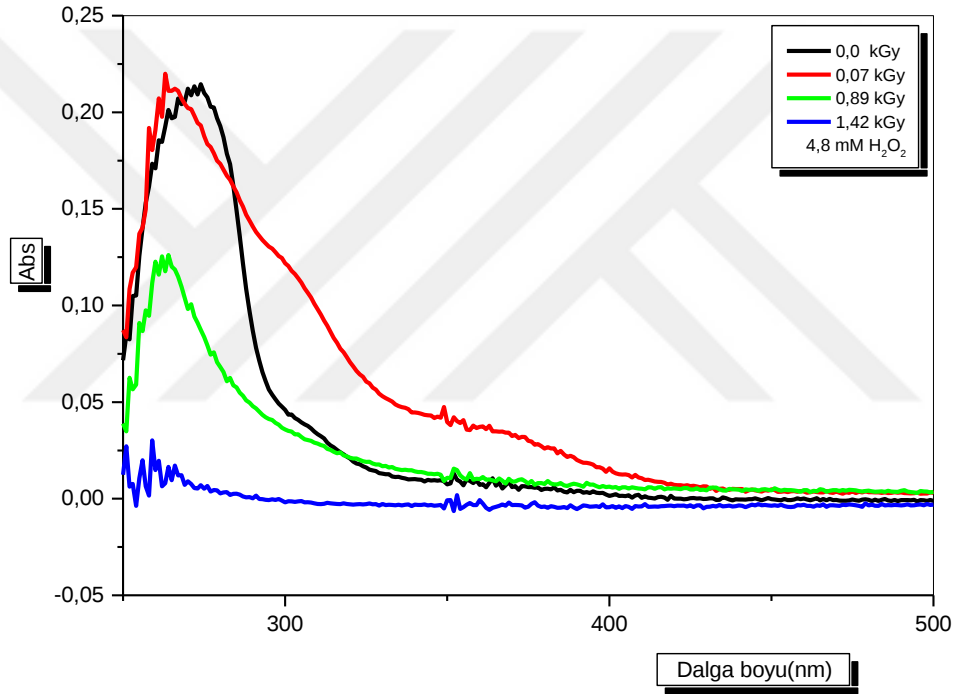
Şekil 4.76. Işınlanmamış ve 0,07 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Şekil 4.77'de ise ışınlatma dozunun fonksiyonu olarak ışınlanmamış ve (0,89, 1,42 ve 2,76) kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorbansındaki değişim görülmektedir. Işınlatma sonrası HPLC'de yapılan miktar tayininden, bulunan sonuçlara göre ışınlatma dozu arttıkça DMP'nin büyük bir kısmı bozulmaktadır. 0,89 kGy dozunda ışınlanmış DMP çözeltisinin UV-GB spektrumundaki $\lambda_{maks}=276$ nm'deki pike ait değişim ise DMP'nin bozunması sonucunda ortamda oluşan ara ürün veya ara ürünlerden kaynaklı olması düşünülmektedir. UV-GB analizleri bu araürün veya araürünlerin saptaması için yetersiz kalmaktadır. Araürünlerin tespiti için için GC-MS ve IC analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.77. Işınlanmamış ve ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Şekil 4.78'de ışınlama dozunun fonksiyonu olarak ışınlanmamış ve (0,07, 0,89, 1,42) kGy ışınlanan ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinin absorbansındaki değişim görülmektedir. Hidrojen peroksit varlığında da benzer sonuçlara rastlanmıştır ancak hidrojen peroksitin etkisi ile DMP daha düşük ışınlama dozunda ve dolayısıyla daha kısa sürede bozunduğu görülmüştür. Ayrıca ışınlama dozu arttıkça ortamda oluşan araürünlerin bozunduğu da düşünülmektedir. Araürünlerin tür tayini için destekleyeci analizler (GC-MS, IC) yapılmıştır.



Şekil 4.78. Işınlanmamış ve ışınlanmış DMP çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

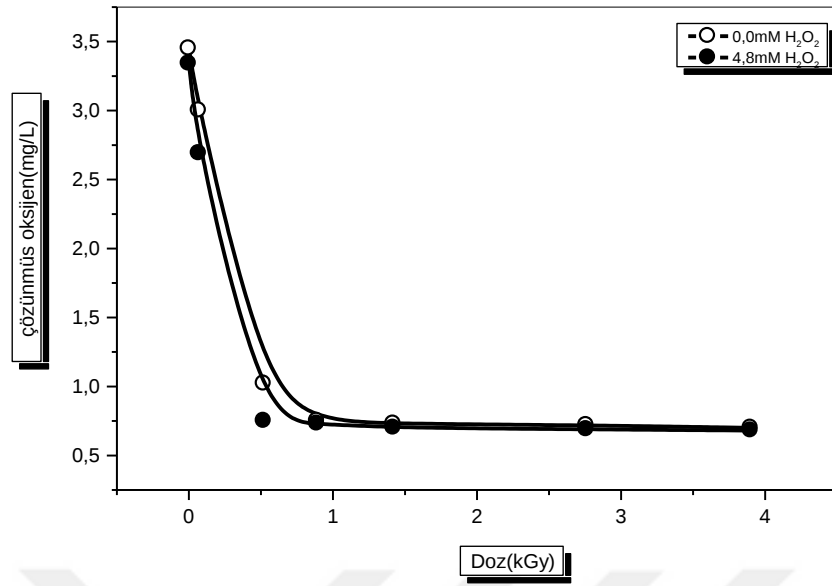
4.4.2. pH ve Çözünmüş Oksijen (DO) Değişiminin İncelenmesi

25 mg/L derişiminde hazırlanan DMP çözeltileri, ışınlama dozunun etkisini incelemek amacıyla değişik ışınlama dozlarında (0,07-1,42 kGy) ışınlanmıştır. Işınlama öncesi ve sonrası pH ve DO değerleri ve UV-GB spektrumları kaydedilmiştir. Örneklerde formaldehit tayini yapılmış ve toplam asitlik değeri tayin edilmiştir. Işınlama sonrası örnekler direkt HPLC cihazına enjekte edilerek miktar tayinleri yapılmıştır. Aynı işlemler 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L derişimindeki DMP çözeltileri içinde yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.17'de 25 mg/L DMP çözeltilerinin ışınlama öncesi ve sonrası pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.17. Işınlama dozu ile DMP (25 mg/L) çözeltilerinin pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerlerindeki değişimlerine hidrojen peroksit etkisi.

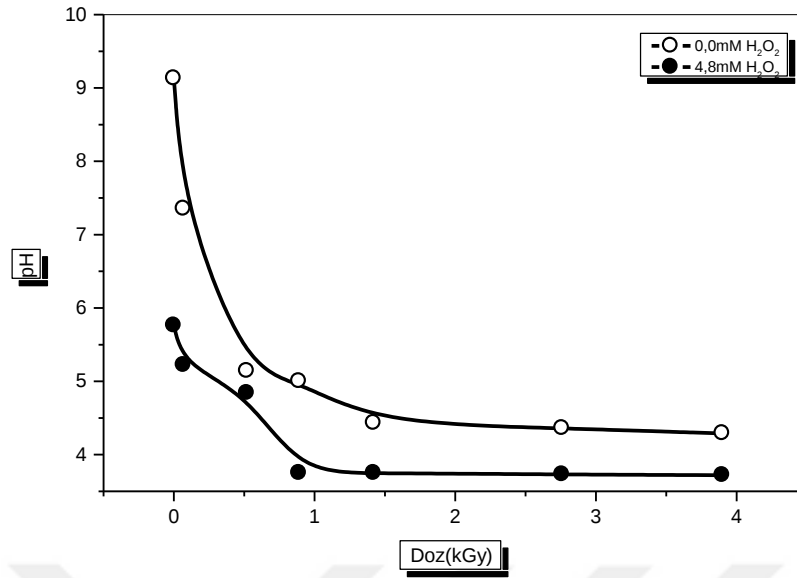
Doz (kGy)	0,0 mM H ₂ O ₂		4,8 mM H ₂ O ₂	
	pH	DO	pH	DO
0,00	9,13	3,45	5,76	3,34
0,07	7,35	3,00	5,22	2,69
0,52	5,14	1,02	4,84	0,75
0,89	5,00	0,75	3,75	0,73
1,42	4,43	0,73	3,75	0,70
2,76	4,36	0,72	3,73	0,69
3,90	4,29	0,70	3,72	0,68

Şekil 4.79'da hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin ışınlama dozunun fonksiyonu olarak çözünmüş oksijen değişimleri görülmektedir. Hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda ışınlama dozu arttıkça DO değeri azalmaktadır. Çözünmüş oksijen (DO) değerlerinin azalmasının nedeni; ışınlama esnasında ortamda bulunan oksijenin radikalik türlerle birleşerek sudaki DMP'nin parçalanmasında kullanılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.79. Hidrojen peroksit içermeyen ve ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinde ışınlama dozu ile DO değişimi. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

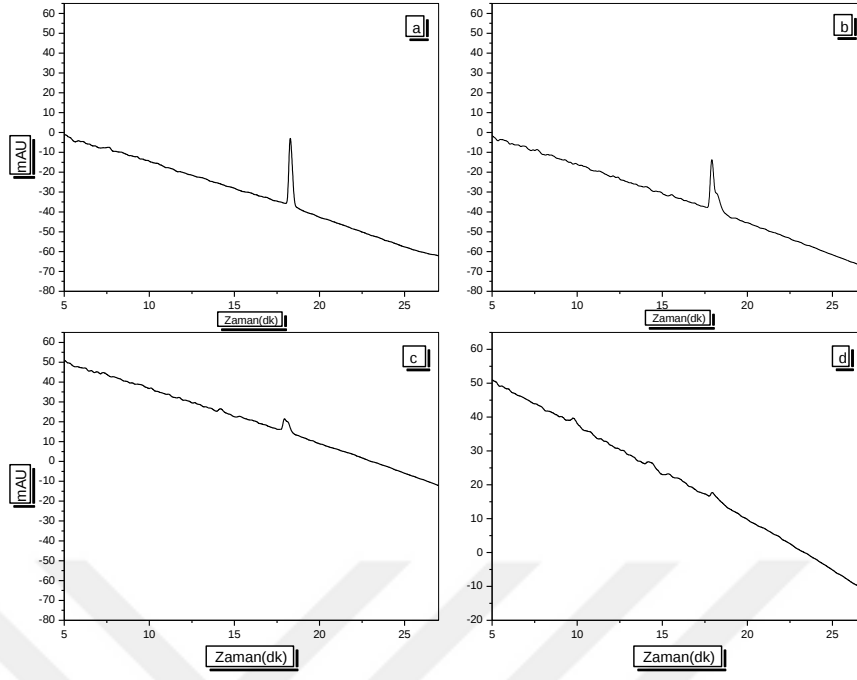
Şekil 4.80'de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak pH değişimleri gösterilmiştir. Farklı dozlarda ışınlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinin pH değerlerinde de azalma gözlenmiştir. pH değerlerindeki azalma ortamda asidik türlerin oluşumundan kaynaklanmaktadır.



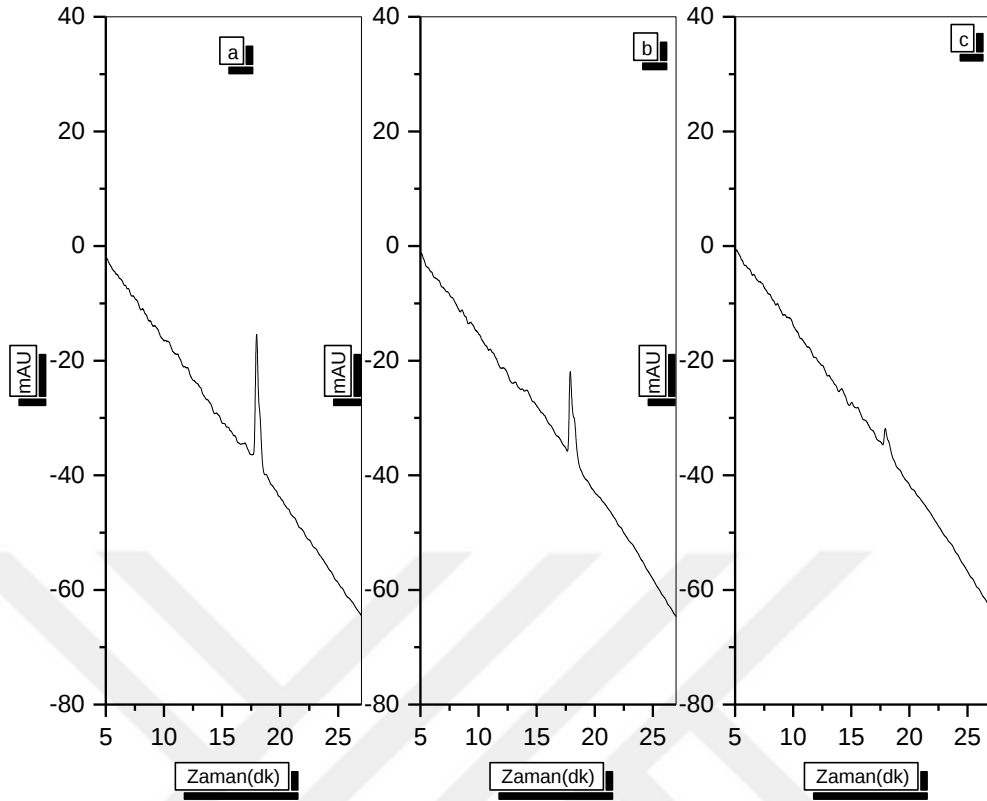
Şekil 4.80. Hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak pH değişimi.

4.4.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Yöntemi Kullanılarak DMP Miktar Tayini

Şekil 4.81'de ışınlanmamış ve hidrojen peroksit içermeyen ve 0,07, 0,52, 1,42 kGy ışınlama dozunda ışınlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları verilmiştir. Şekil 4.82'de hidrojen peroksit içermeyen ışınlanmamış ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 0,07, 0,52 kGy ışınlama dozunda ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları görülmektedir.



Şekil 4.81. (a) Işınlanmamış, (b) 0,07, (c) 0,52, (d)1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (alıkonma süresi 17,94 dk), [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



Şekil 4.82. (a) Işınlanmamış, (b) 0,07 , (c) 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin HPLC kromatogramları (alınma süresi 17,75 dk), [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

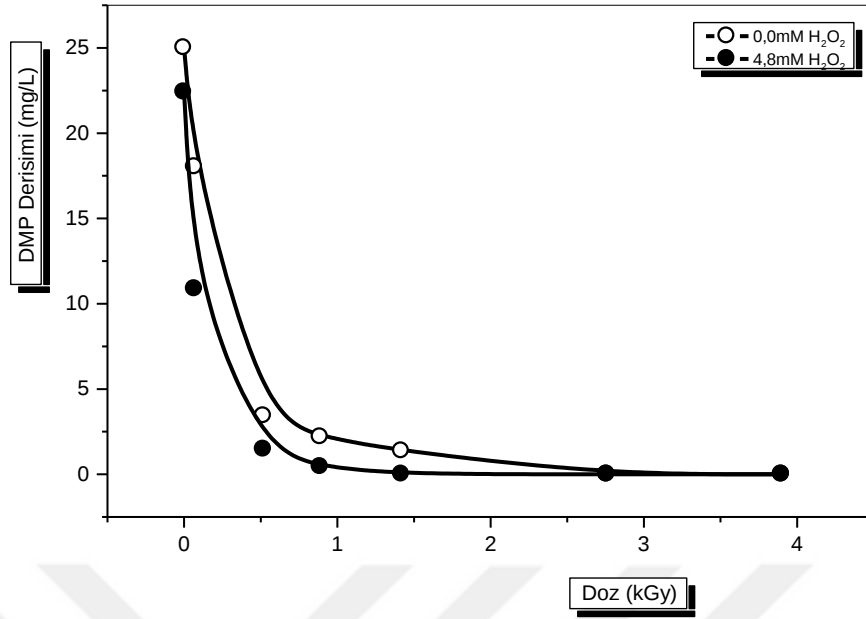
HPLC kromatogramlarından, ışınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksitsiz ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinin ışınlama sonrası bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri ve %bozunma değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir. 1,42 kGy ışınlama dozunda, 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerdeki DMP'nin %100'ü bozunmaktadır. Hidrojen peroksitsiz DMP çözeltilerinde 2,76 kGy ışınlama dozunda DMP'nin tamamı bozunmaktadır. Ortamda başka türlerin oluşup oluşmayacağını veya oluşan araürünlerin bozunmasını tespit etmek amacıyla DMP çözeltileri 3,9 kGy'e kadar ışınlanmıştır.

Çizelge 4.18. Hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinin gama ışınlama sonrası geriye kalan DMP derişimleri ve % bozunma değerleri.

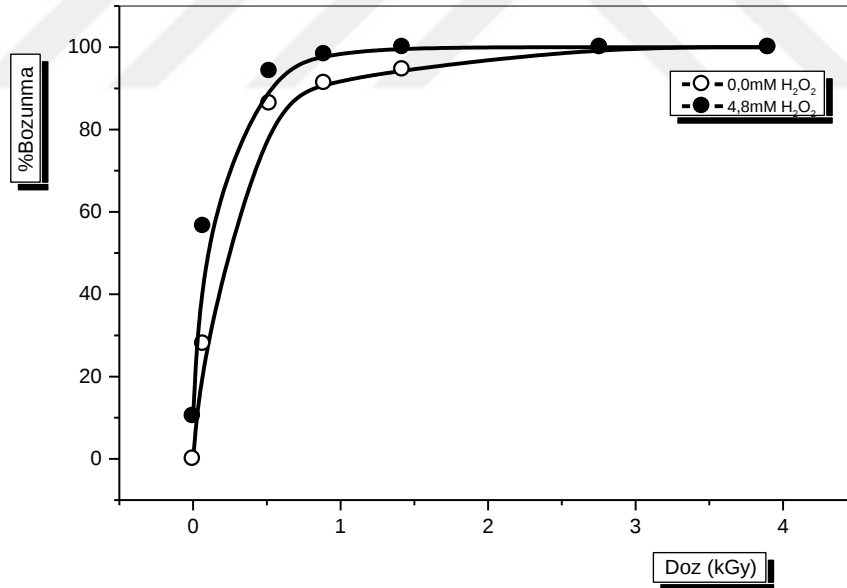
Doz(kGy)	0,0 mM H ₂ O ₂		4,8 mM H ₂ O ₂	
	Derişim(mg/L)	%Bozunma	Derişim(mg/L)	%Bozunma
0,00	25,00	0,00	22,41	10,36
0,07	18,02	27,92	10,87	56,52
0,52	3,42	86,32	1,46	94,16
0,89	2,19	91,24	0,44	98,24
1,42	1,36	94,56	0,00	100,00
2,76	0,00	100,00	0,00	100,00
3,90	0,00	100,00	0,00	100,00

Şekil 4.83'te DMP'nin bozunmasına hidrojen peroksitin etkisini incelemek amacıyla ışınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri verilmektedir. 1,42 kGy ışınlama dozunda hidrojen peroksit içermeyen çözeltilerde DMP'nin derişimi 25 mg/L'den 1,36 mg/L'ye düşmüştür. Aynı ışınlama dozunda ışınlanan ancak 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerde ise DMP'nin tamamı bozunmaktadır.

Şekil 4.84'de ışınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri verilmektedir. 0.07 kGy ışınlanan hidrojen peroksit içermeyen çözeltide DMP % 27,92 bozunurken aynı ışınlama dozun 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerde % 56,52'si bozunmaktadır.

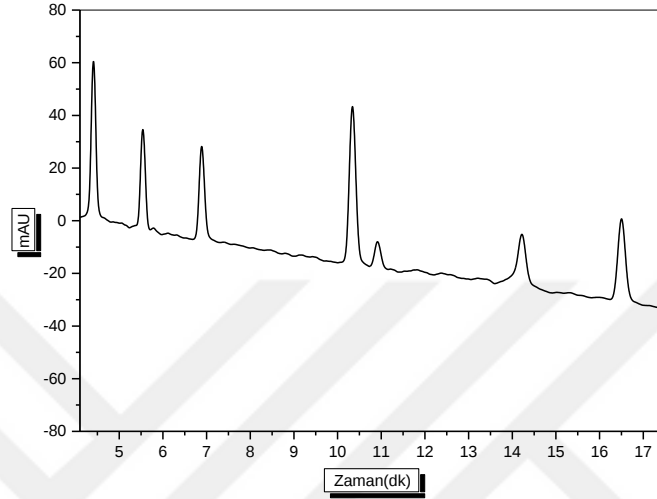


Şekil 4.83. Işınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde bozunmadan geriye kalan DMP derişimleri.



Şekil 4.84. Işınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltilerinde % bozunma değerleri.

HPLC yöntemi kullanılarak DMP'nin bozunması sonucunda oluşan araürünlerin analizi yapılarak DMP'nin parçalanması sonucunda oluşması beklenen araürünler, standart olarak HPLC kolonuna enjekte edilerek standartların alıkonma süreleri belirlenmiştir (Çizelge 4.19). Şekil 4.85'de nitel analiz için kullanılan standartların HPLC kromatogramları görülmektedir.



Şekil 4.85. Standart karışımın (25mg/L) HPLC kromatogramı.

Çizelge 4.19. Standartların alıkonma süreleri.

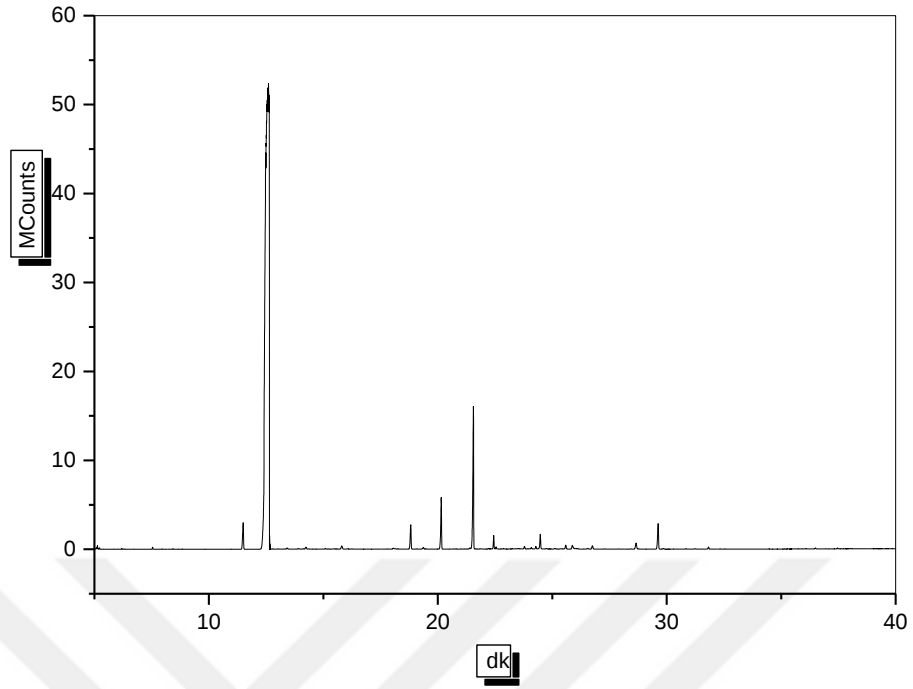
Alıkonma süresi (dk)	Standart
4,0	Hidrokinon
5,2	Rezorsinol
6,5	Katekol
10,0	Benzoik asit
10,6	Fenol
14,0	Benzaldehit
16,3	Asetofenon

Işınlama, ozonlama vb işlemleri yapıldıktan sonra çözeltiler tür tayini için HPLC kolonuna enjekte edilmiş ancak Çizelge 4.19'daki standartlara ait alıkonma sürelerinde herhangi bir pike ve dolayısıyla türe rastlanmamıştır. Araürünlerin az miktarda oluşabileceği olasılığına karşın daha hassas bir yöntem olan GC-MS kullanılmıştır.

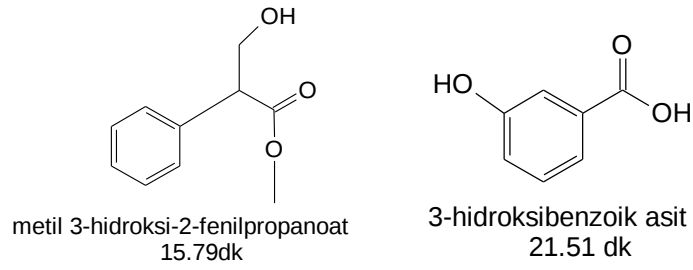
4.4.4. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çeşitli sektörlerin gelişmesi dünya nüfusunun artmasının bir sonucu olarak, çevre kirlenmesi, özellikle su kaynaklarının kirlenmesine sebep olmaktadır. Modern tarım vb gübre, pestisit kullanımı, su kirliliğinin başlıca sebeplerindendir [89]. Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar su ve topraktaki mikroorganizmalar için akut ve kronik toksisiteye sahiptirler ve çözünürlükleri arttıkça toksik etkileri artar. Ayrıca ftalatların bitkiler için de toksik etkilerinin olduğu bildirilmiştir. USEPA (United Stated Environmental Protection Agency) tarafından ftalatların çevreye ve insan sağlığına zararlı olduğu bildirilmiş ve öncelikli kirleticiler listesine alınmışlardır [100]. İleri oksidasyon prosesleri atıksu veya içme suyu içerisindeki kimyasal olarak zor parçalanabilen organikleri okside etmek için kullanılır. İleri oksidasyon sırasında oldukça yüksek oksitleme özelliklerine sahip hidroksil radikaller ($\cdot\text{OH}$) oluşur. Oluşan hidroksil radikalının standart indirgenme potansiyeli 2,8 V olup, küçük organik moleküller hariç (asetik asit gibi) bütün organikleri oksitleme potansiyeline sahiptir [101]. Gama ışınlaması sonucunda suda hem hidroksil radikalleri hem de solvate elektronlar oluşmaktadır ve bu sebepten dolayı gama-ışınları suda serbest radikalik türlerin hem oksitlenme ve hem indirgenmesine neden olabilmektedir. DMP'yi yüksek verimle ekstrakte etmek (sulu fazdan organik faza alınması) için katı faz ekstraksiyonu yapılmıştır.

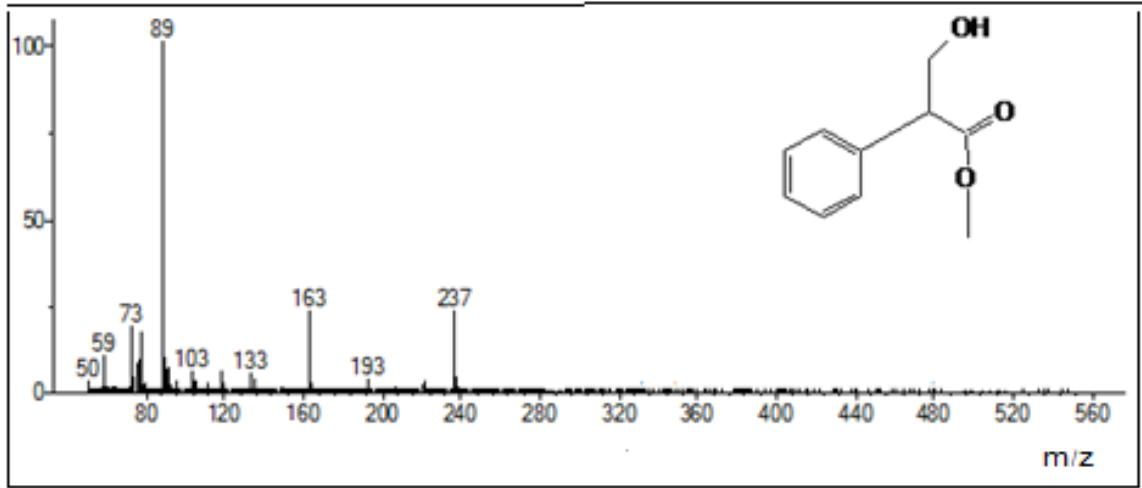
Şekil 4.86'da 0,07 kGy ışınlama dozunda ışınlanılan DMP için sonraki kaydedilen gaz kromatogramı ve kütle spektrumları verilmiştir. Şekil 4.87'de ise ilgili türlerin kütle spektrumları verilmiştir. Şekil 4.88-4.94'de ise değişik ışınlama dozlarına ait GC kromatogramları ve olası araürünler ile ilgili türlere ait kütle spektrumları görülmektedir.



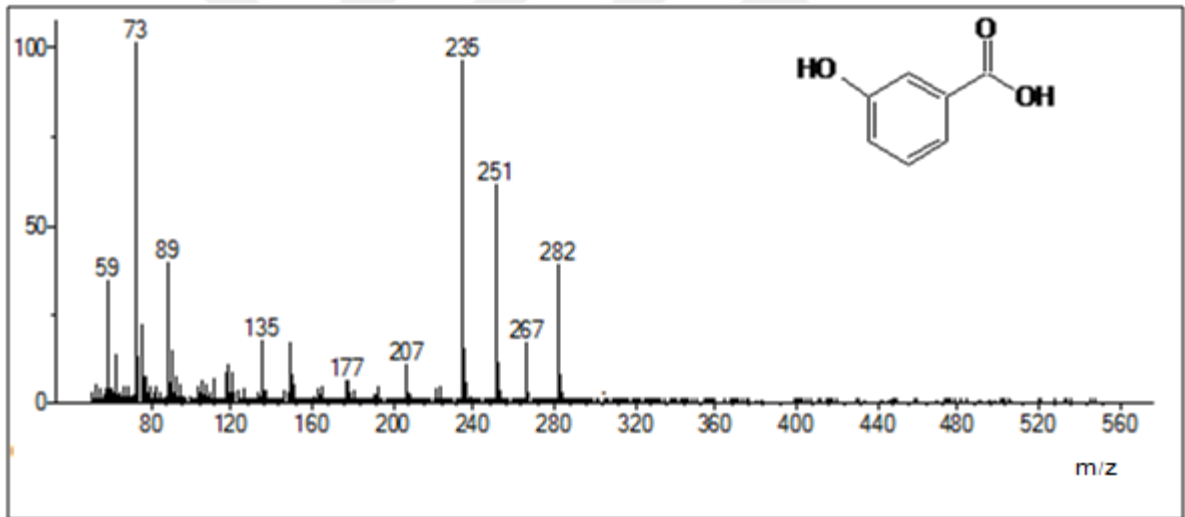
Şekil 4.86. (a) 0,07 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



Şekil 4.86. (b) 0,07 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

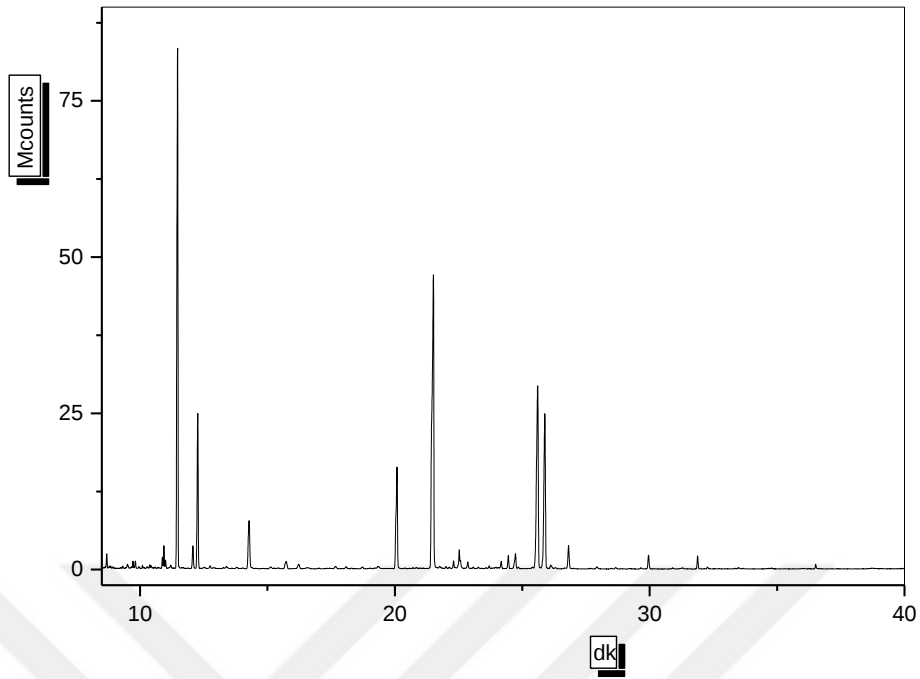


Şekil 4.87. (a) Metil 3- hidroksi 2-fenil propanoatın kütle spektrumu (alınma süresi 15,75 dk).

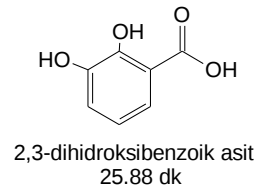
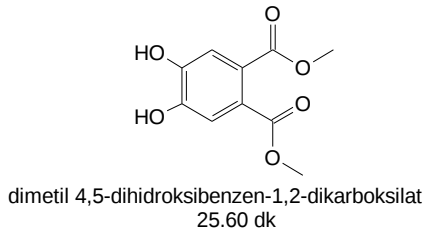
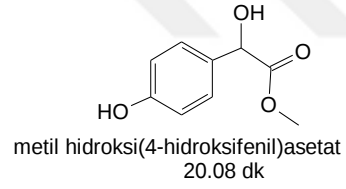
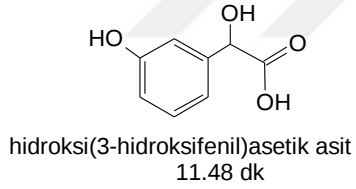


Şekil 4.87. (b) 3- hidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 21,51 dk).

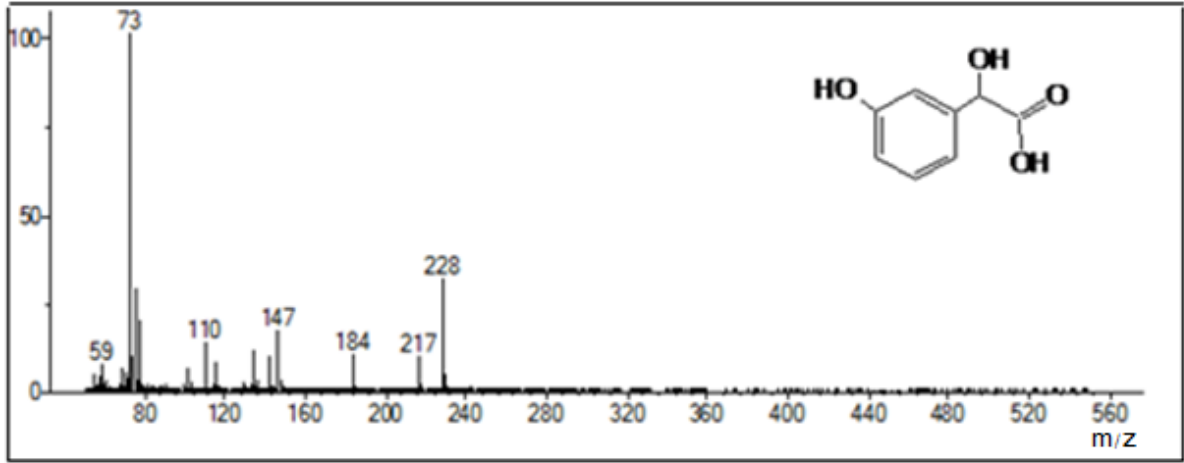
Şekil 4.88'de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı ve kütle spektrumları (Şekil 4.89) gösterilmektedir.



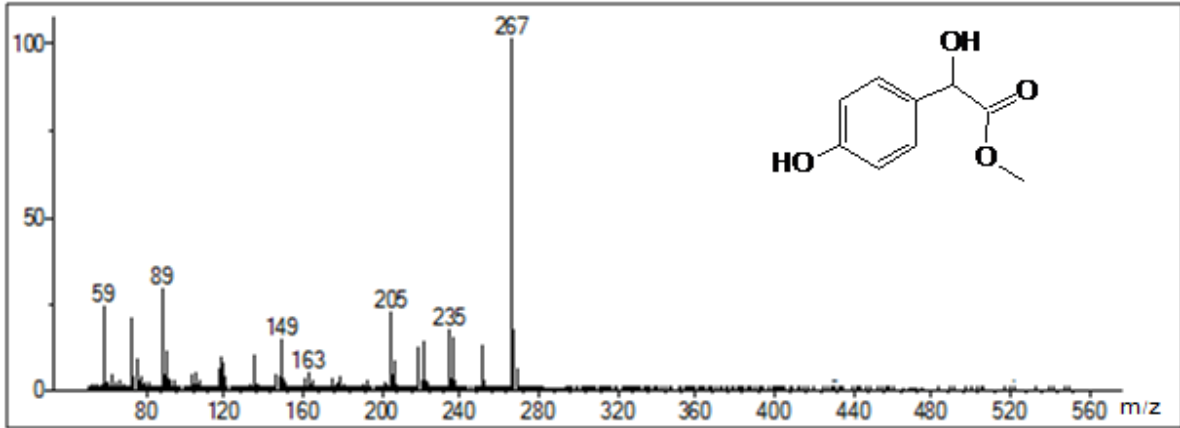
Şekil 4.88. (a) 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



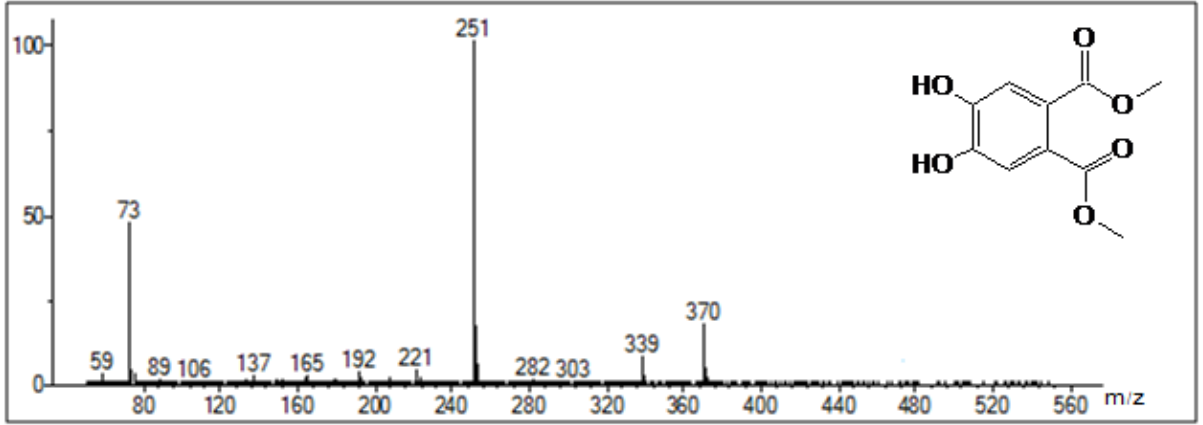
Şekil 4.88. (b) Hidrojen peroksit içeren ve 0,52 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



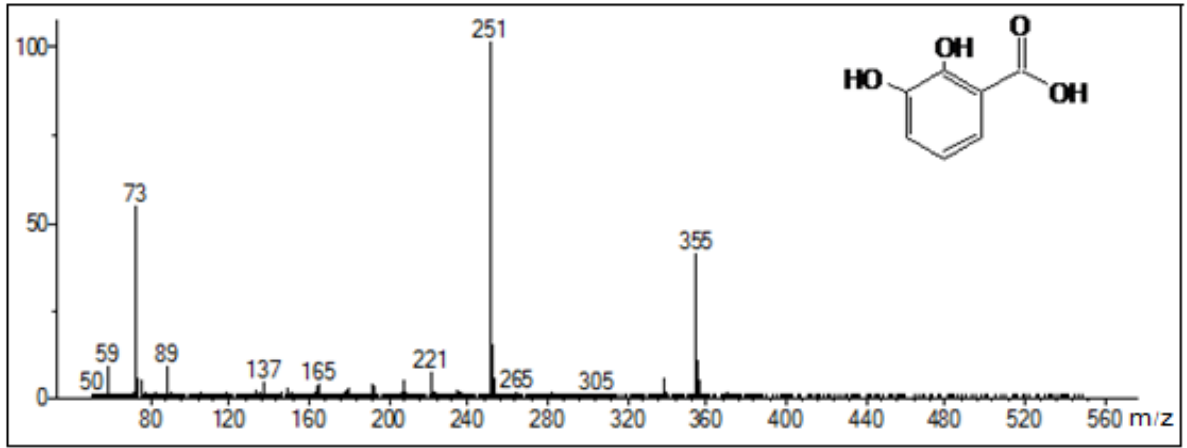
Şekil 4.89. (a) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,49 dk).



Şekil 4.89. (b) Metil hidroksi(4-hidroksi fenil) asetatın kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,08 dk).

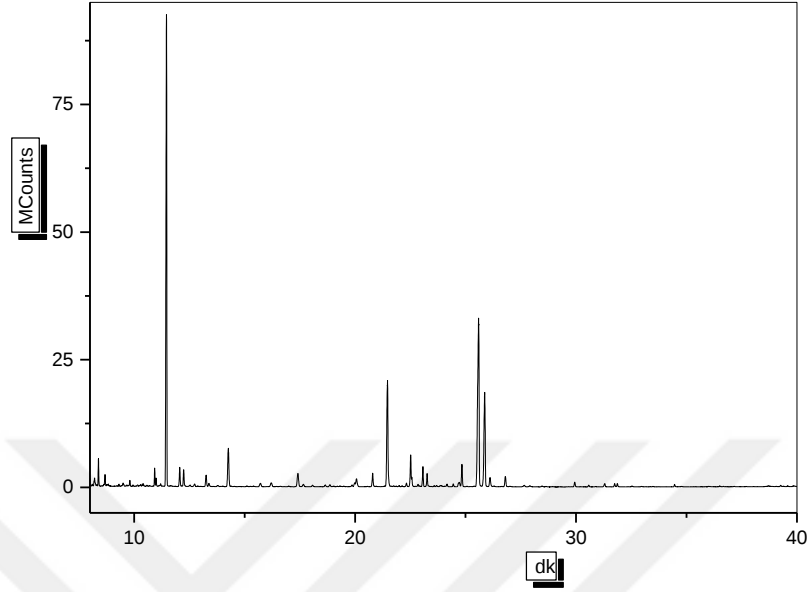


Şekil 4.89. (c) Dimetil 4,5-bis(trimetilsiloksi) ftalatın kütle spektrumu (alınma süresi 25,60 dk).

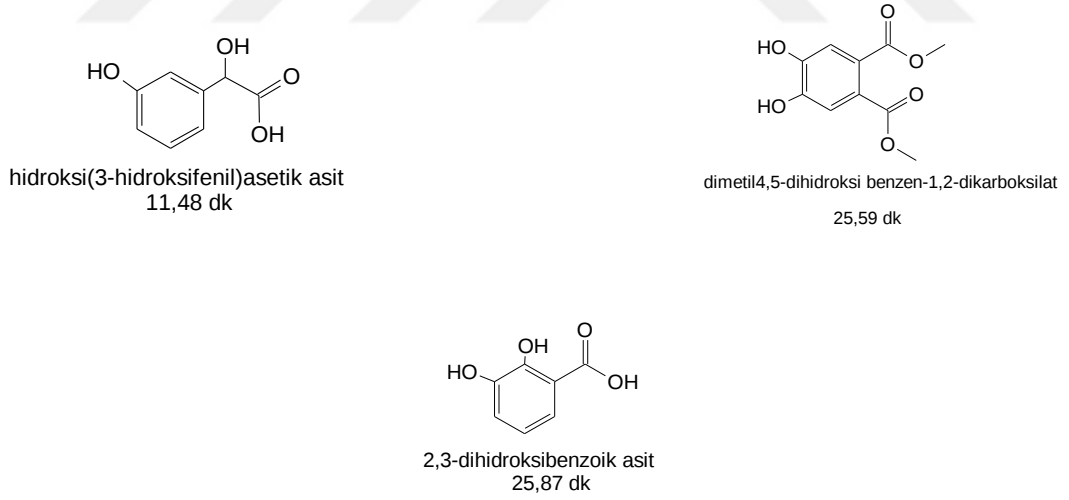


Şekil 4.89. (d) 2,3-dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 25,88 dk).

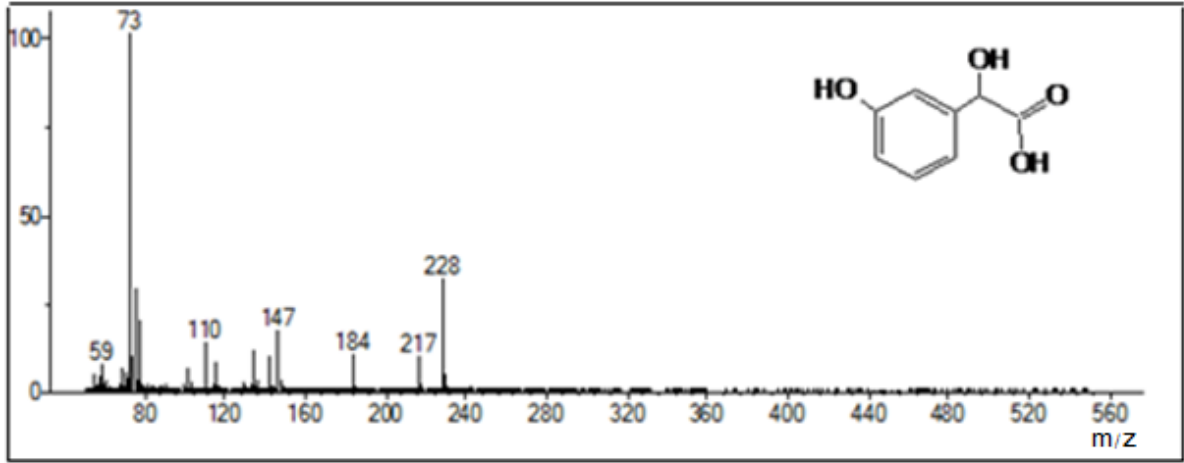
Şekil 4.90'da 0,89 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı ve kütle spektrumları gösterilmiştir.



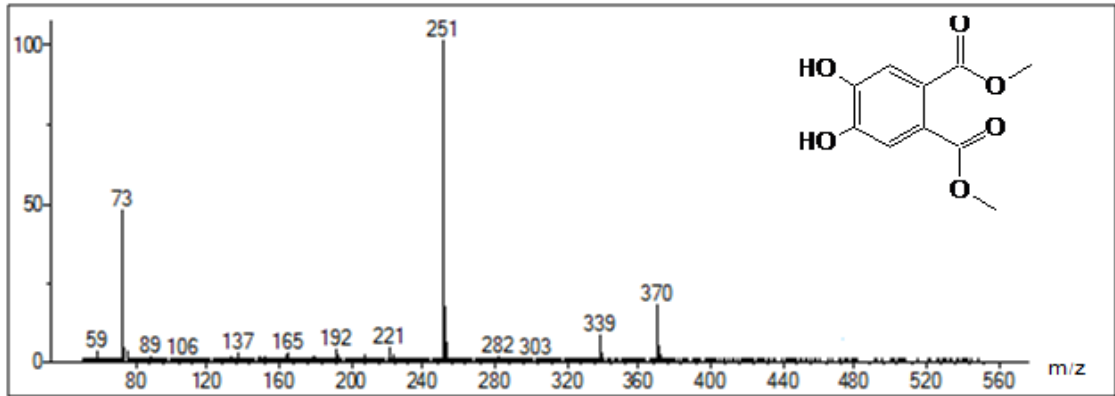
Şekil 4.90. (a) 0,89 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



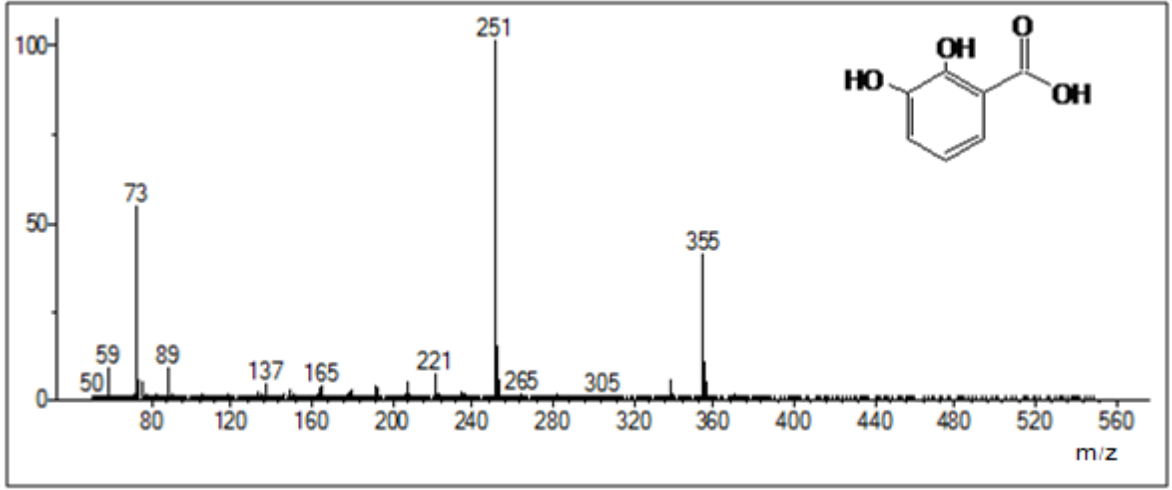
Şekil 4.90. (b) 0,89 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.



Şekil 4.91. (a) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asidin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk).

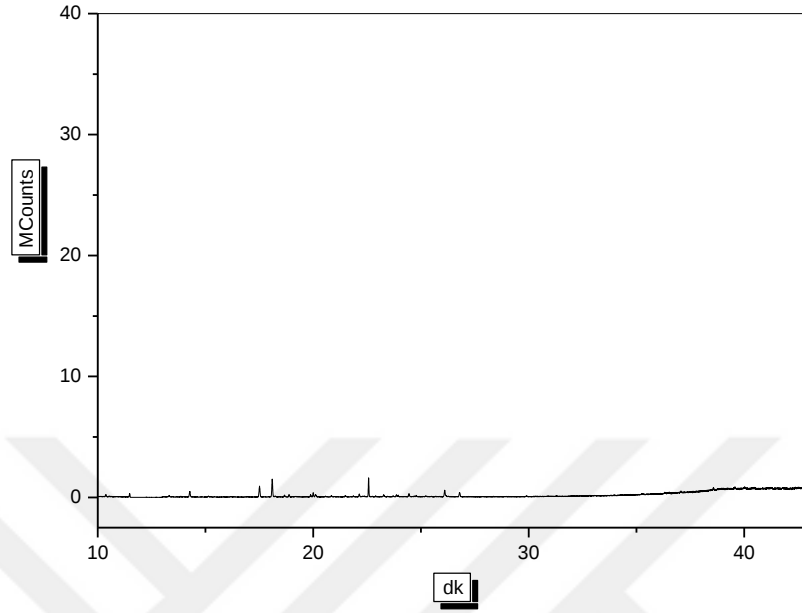


Şekil 4.91. (b) Dimetil 4,5-dihidroksi benzen esterin kütle spektrumu (alıkonma süresi 25,59 dk).

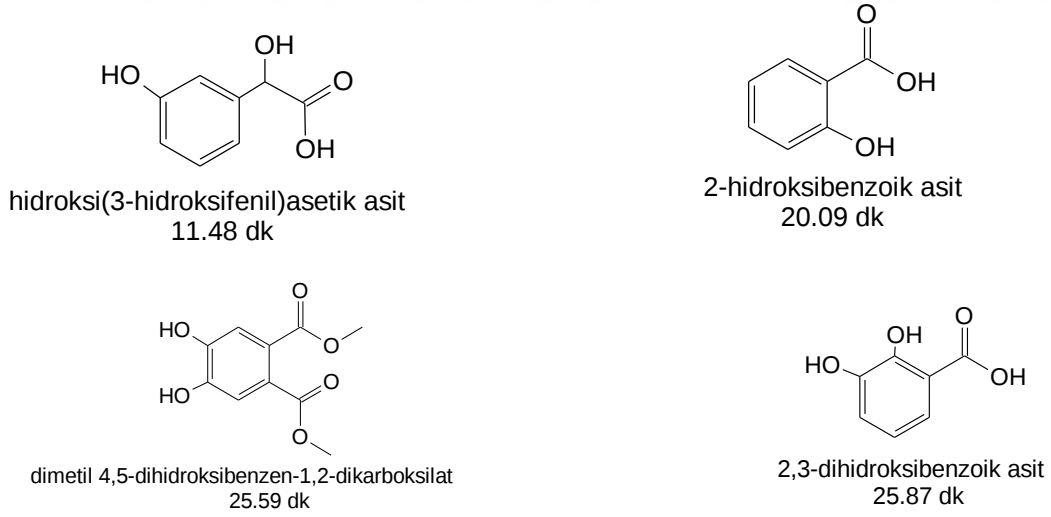


Şekil 4.91. (c) 2,3-dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 25,87 dk).

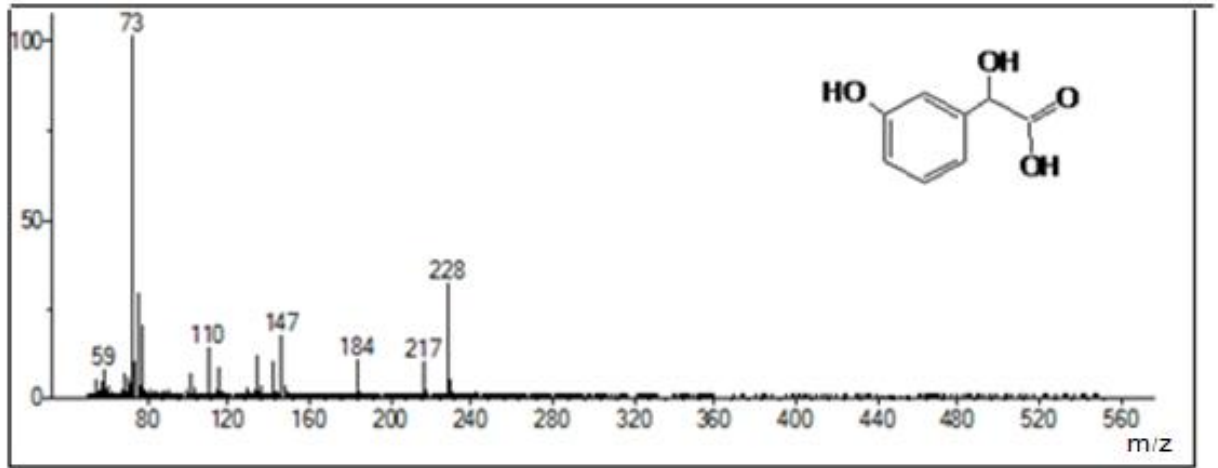
Şekil 4.92'de 0,89 kGy ışınlanmış ve 4,8mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı ve kütle spektrumları gösterilmektedir.



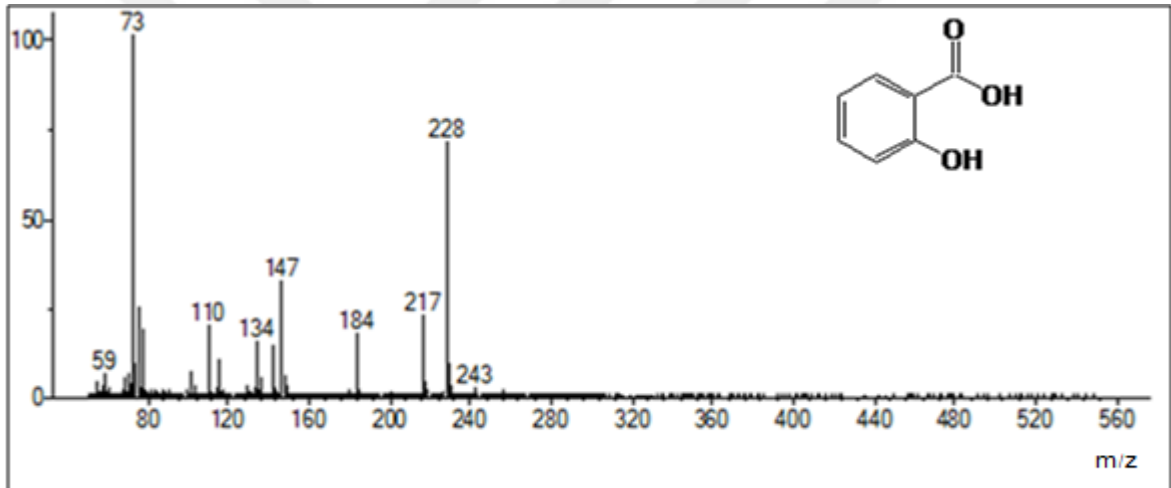
Şekil 4.92. (a) 0,89 kGy ışınlanmış DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25mg/L, [H₂O₂]:4.8mM.



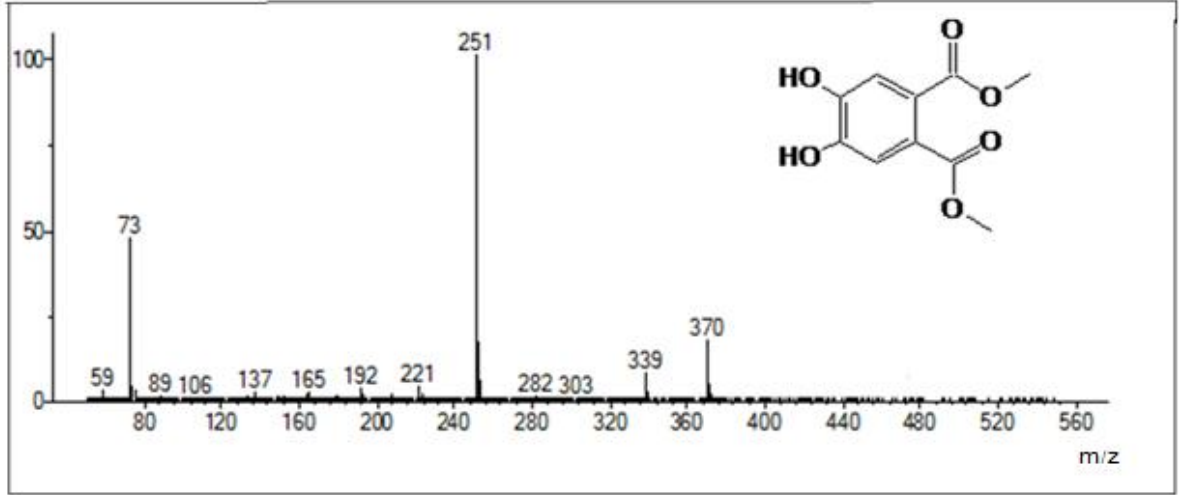
Şekil 4.92. (b) 0,89 kGy ışınlanmış DMP için olası araürünler. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.



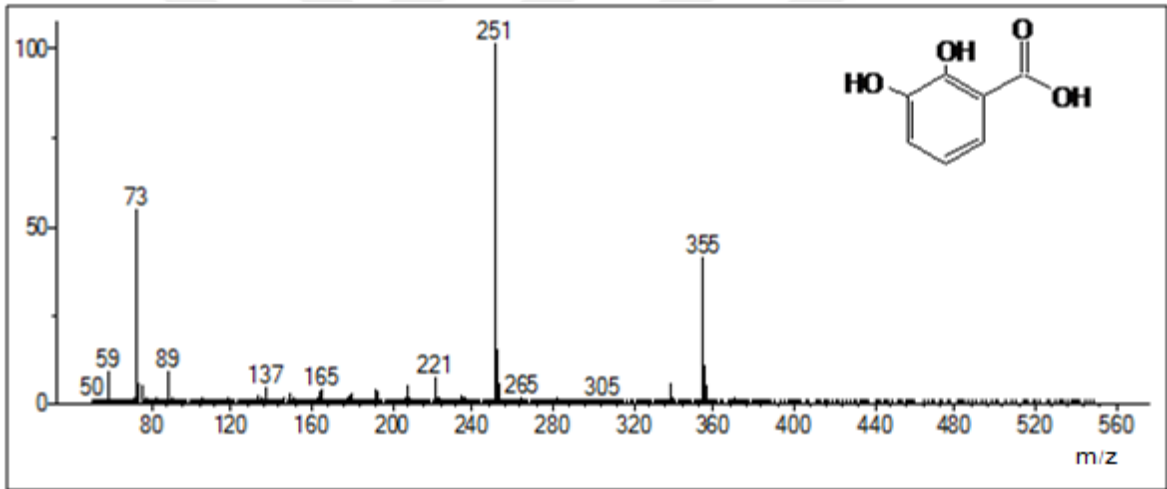
Şekil 4.93. (a) Hidroksi(3-hidroksifenil) asetik asitin kütle spektrumu (alıkonma süresi 11,48 dk).



Şekil 4.93. (b) Hidroksi benzoik asidin kütle spektrumu (alıkonma süresi 20,09 dk).

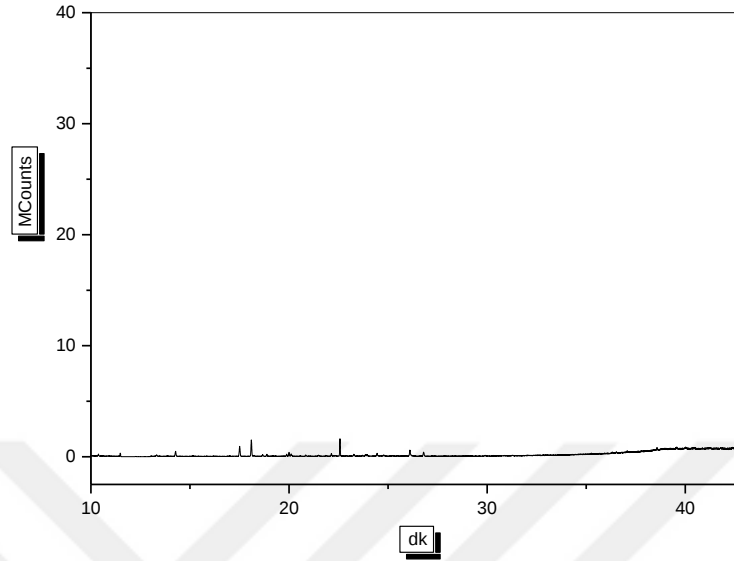


Şekil 4.93. (c) Dimetil 4,5-dihidroksi benzenin kütle spektrumu (alınma süresi 25,59 dk).



Şekil 4.93. (d) 2,3-dihidroksi benzoik asitin kütle spektrumu (alınma süresi 25,87 dk).

Şekil 4.94'de 1,42 kGy dozda ışınlanan ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinin gaz kromatogramı verilmiştir.



Şekil 4.94. 1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin gaz kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L [H₂O₂]: 4,8 mM.

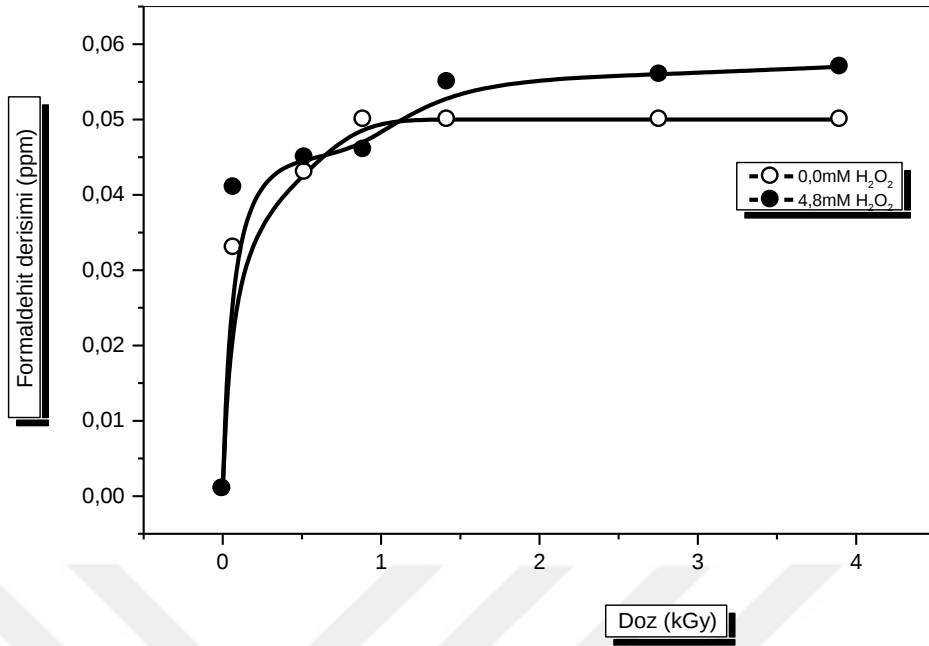
GC-MS ile nitel analiz yapılabilir. Kromatogramdaki herhangi bir pikin veya bütün piklerin kütle spektrumları sistem bilgisayarında yüklü kütüphanedeki spektrumlarla karşılaştırılır [102]. Bilinmeyen örnek için yapılan kütüphane araştırması eğer o madde kütüphanede varsa ve temiz bir kütle spektrumu almayı olanaklı kılacak ölçüde etkili bir gaz kromatografi ayırması yapıldıysa doğru sonuca götürebilir [103]. (GC-MS) ten saptanan araürünler DMP'nin gama ışınlarıyla bozulma mekanizmasıyla ilgili fikir vermektedir. Su içinde ftalat artıklarının analizi tipik olarak gaz kromatografisi ile yapılmıştır. DMP'nin bozulma verimi hidroksil radikallerin varlığında artmaktadır. Farklı ışınlama dozlarında ışınlanan DMP çözeltisinin ışınlama sonrası elde edilen GC kromatogramlar ve oluşan araürünler Şekil (84-94)'de gösterilmiştir. Hidrojen peroksit içermeyen çözeltilerde 3,90 kGy ışınlama dozunda ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerde ise 2,76 kGy ışınlama dozunda oluşan tüm araürünlerin bozunması görülmektedir. Bu araürünlerden yola çıkarak gamayla ışınlanan DMP'nin bozunma mekanizması tespit edilmiştir.

4.4.5. Formaldehit Tayini

4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltiler de DMP'nin daha düşük ışınlama dozunda (1,42 kGy) bozunduğu tespit edilmiştir. Hidrojen peroksit varlığında % bozunma değeri artmaktadır. Hidrojen peroksitli çözeltilerde ortamda daha fazla hidroksil radikalleri bulunmaktadır. Hidrojen peroksit varlığında, hidroksil radikalleriyle, organik maddelerin radikalik bozunması daha muhtemeldir [104].

Formaldehit oluşumuna hidrojen peroksit etkisini incelemek amacıyla, hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren 25 mg/L DMP çözeltileri farklı ışınlama dozlarında gama-ışınlarına maruz bırakılarak formaldehit derişimleri takip edilmiştir.

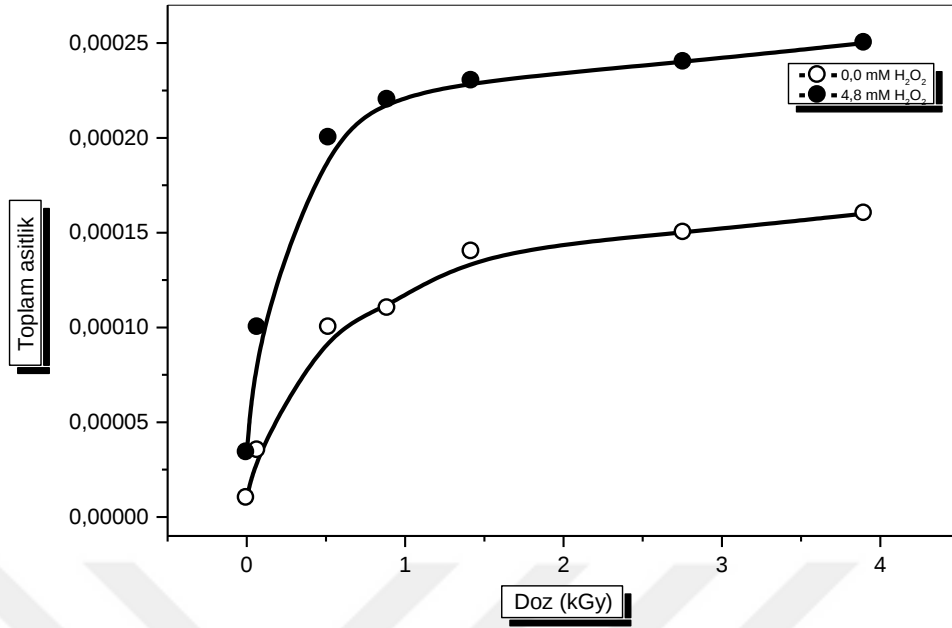
Şekil 4.95'te 25 mg/L hidrojen peroksit içermeyen ve hidrojen peroksit içeren DMP çözeltileri gama ışınlamasına maruz kalınca (0,07-3,90 kGy), ışınlama dozunun fonksiyonu olarak ortamda oluşan formaldehit derişimlerinin değışimi gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ışınlama dozu arttıkça formaldehit miktarı artmaktadır. Hidrojen peroksit varlığında, DMP'nin bozunma oranının artmasından dolayı, ortamda daha fazla formaldehit oluşur. Hidrojen peroksit içermeyen örneklerde ise formaldehit miktarı 0,89 kGy ışınlama dozundan sonra sabit kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.95. Hidrojen peroksit varlığında ve yokluğunda ışınlama dozu ile formaldehit derişimindeki değişim. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

4.4.6. Toplam Asitlik

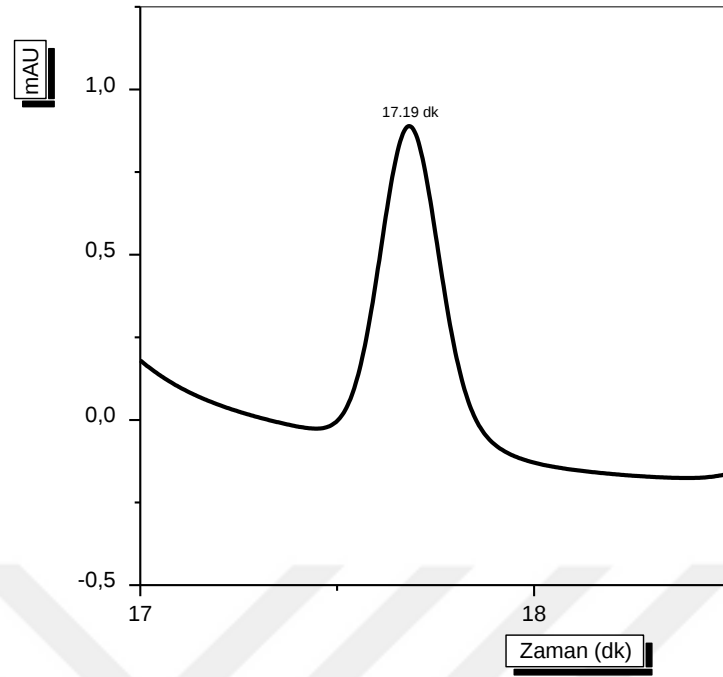
Şekil 4.96'da ışınlama dozunun fonksiyonu olarak hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerin toplam asitliğindeki artış gösterilmiştir. Ortamda hidrojen peroksit yokken 0,07 kGy ışınlanan örnekte toplam asitlik değeri $0,3 \times 10^{-3}$ M iken ortamda 4,8 mM hidrojen peroksit eklendiğinde aynı dozda ışınlanan örnekte toplam asitlik değeri $0,1 \times 10^{-2}$ M'dır. Bu sonuca göre ışınlama dozu arttıkça asidik türlerin oluşumundan dolayı ortamın asitliği artmakta ve dolayısıyla pH azalmaktadır. Bu sonucu Çizelge 4.17'deki verilen pH değerleri teyit etmektedir.



Şekil 4.96. Hidrojen peroksit içermeyen ve içeren DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak toplam asitlik değişimi. [DMP]: 25 mg/L.

4.4.7. Alifatik Asitlerin Belirlenmesi

Hidrojen peroksit içeren çözeltilerde 0,89 kGy ve hidrojen peroksit içermeyen çözeltiler de ise 1,42 kGy ışınlama sonucunda DMP'nin tamamı bozunmaktadır. Hidrojen peroksit içermeyen ve sadece gama ışınlamasına maruz kalan 25 mg/L DMP çözeltilerinde, maleik asidin oluşumu iyon kromatografisi kullanarak saptanmıştır. Hidrojen peroksit içeren ve gamma ışınlamasına maruz kalan örneklerde ise formik asit ve maleik asidin oluşumu tespit edilmiştir. Şekil 4.97'de 0,52 kGy ışınlama dozunda ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltilerinin iyon kromatogramı ve Çizelge 4.20'de ise oluşan alifatik asitlerin alıkonma süreleri verilmiştir.

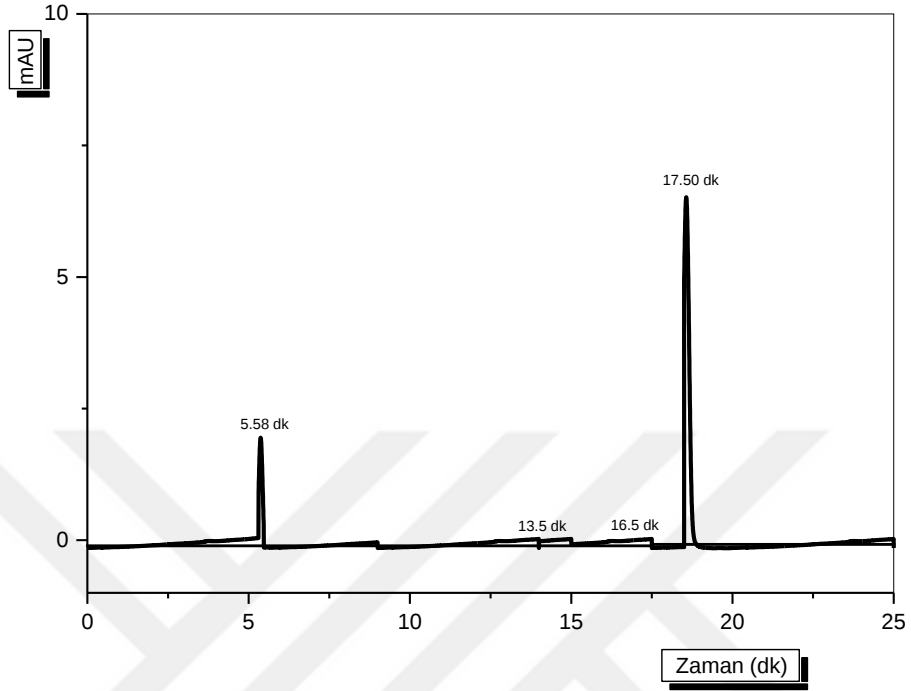


Şekil 4.97. 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Çizelge 4.20. 0,52 kGy ışınlanmış DMP' den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
17,19	Maleik asit

Şekil 4.98'de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 0,52 kGy ışınlanmış 25 mg/L DMP çözeltilerinin iyon kromatogramı verilmiştir.

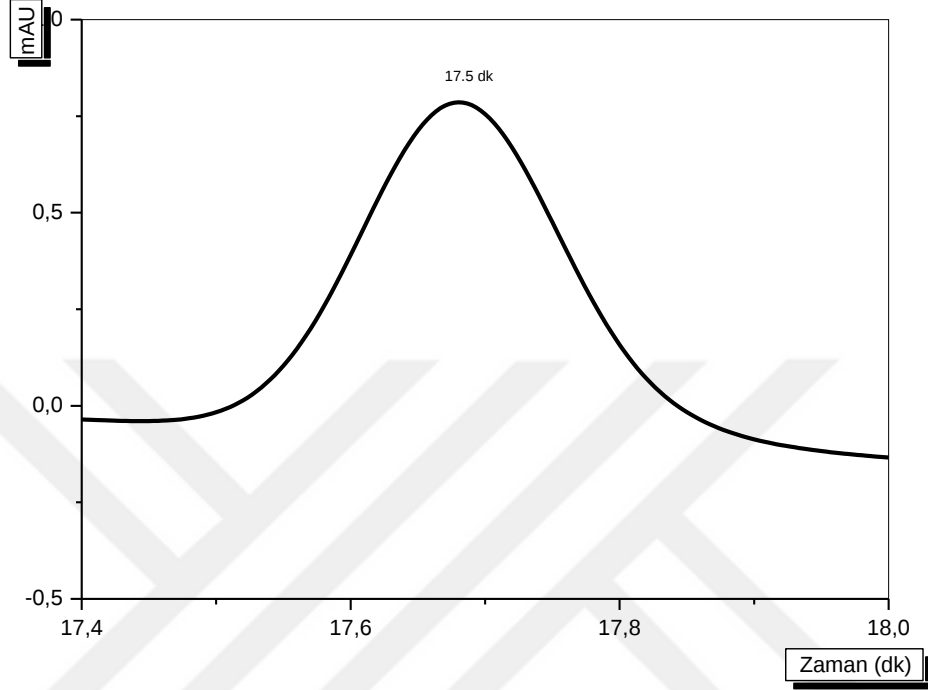


Şekil 4.98. 0,52 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı (alıkonma süresi 17,19 dk). [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

Çizelge 4.21. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 0,52 kGy ışınlanmış DMP'den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
5,58	Formik asit
17,17	Maleik asit

Şekil 4.99'da 1,42 kGy ışınlanan 25 mg/L DMP çözeltilerinin iyon kromatogramı verilmektedir.

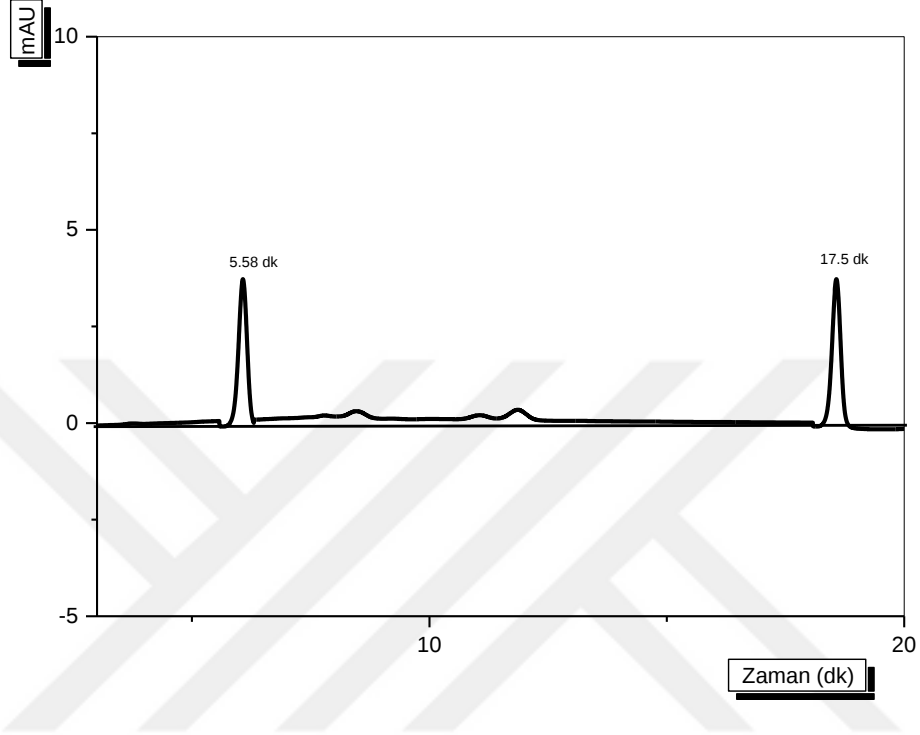


Şekil 4.99. 1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı. [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 0,0 mM.

Çizelge 4.22. 1,42 kGy ışınlanmış DMP'den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri.

Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
17,50	Maleik asit

Şekil 4.100'de 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 1,42 kGy ışınlanmış 25 mg/L DMP çözeltisinin iyon kromatogramı verilmektedir.

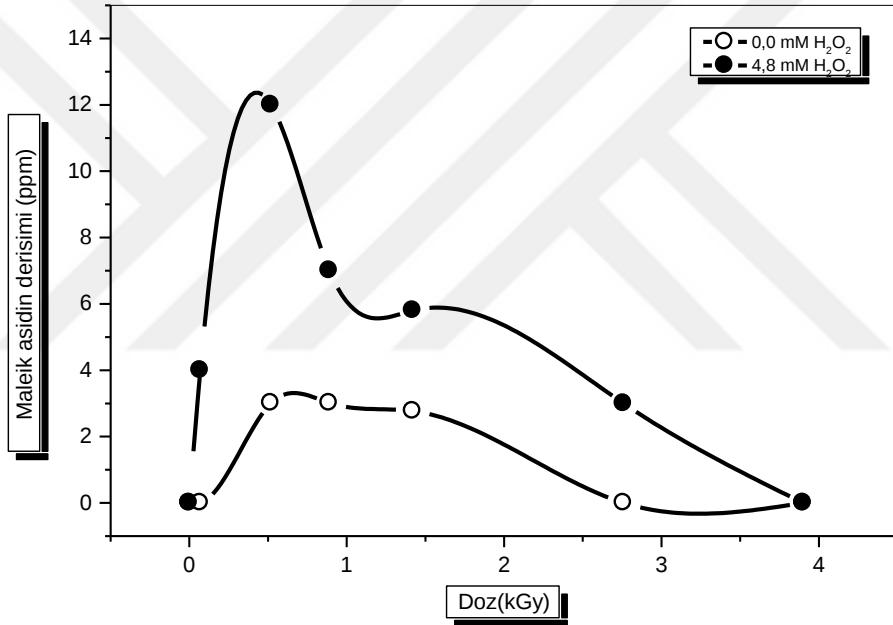


Şekil 4.100. 1,42 kGy ışınlanmış DMP çözeltisinin iyon kromatogramı (alıkonma süresi 5,58, 17,5). [DMP]: 25 mg/L, [H₂O₂]: 4,8 mM.

Çizelge 4.23. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve 1,42 kGy ışınlanmış DMP'den oluşan alifatik asitler ve alıkonma süreleri.

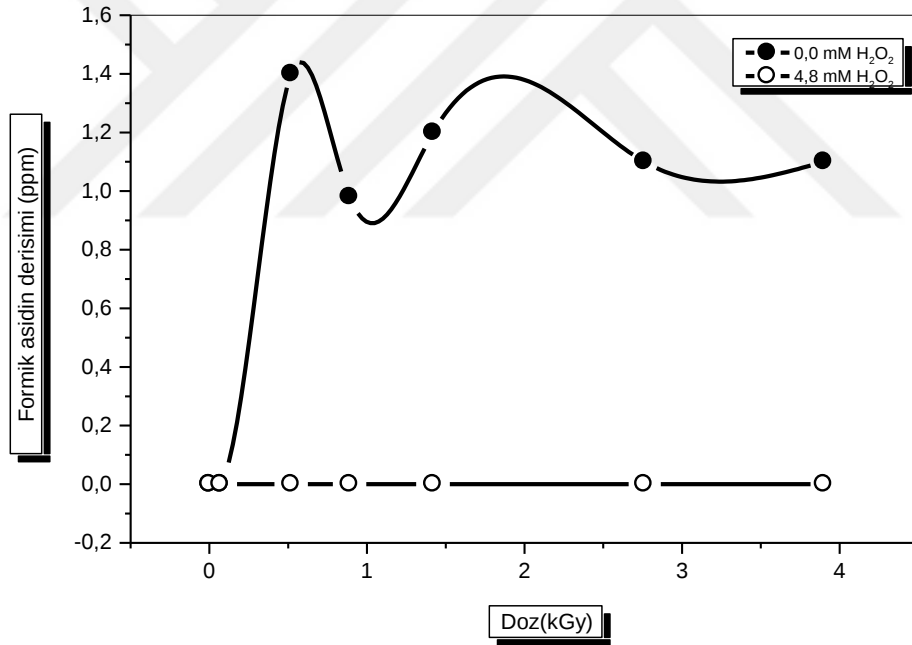
Alıkonma süresi (dk)	Alifatik asit
5,58	Formik asit
17,19	Maleik asit

Şekil 4.101'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit içeren ve gama ışınlamasına maruz kalan DMP çözeltilerinde, maleik asit derişimleri ışınlama dozunun fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Hidrojen peroksit varlığında gamma ışınlamasına maruz kalan örneklerde ise formik asit oluşumu gözlenmiştir. Öncelikle, bilinen alifatik asit standartların iyon kromatogramları kaydedilmiştir. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren çözeltilerde daha fazla derişimde maleik asit oluşmaktadır. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama dozu yükseldikçe maleik asit oluşumu gözlenmektedir ancak 0,52 kGy ışınlama dozundan sonra oluşan maleik asidin ışınlama ile derişimi düşmektedir.



Şekil 4.101. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak oluşan maleik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

Şekil 4.102'de hidrojen peroksit içermeyen ve 4,8 mM hidrojen peroksit varlığında 25 mg/L DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak oluşan maleik asit derişimindeki değışimler gösterilmektedir. Hidrojen peroksit varlığında gama ışınlamasına maruz kalan örneklerde formik asit oluşumu gözlenmiştir. Formik asidin oluşumu takip edildiğinde hidrojen peroksit içermeyen örneklerin ışınlaması sonucunda formik asit oluşumuna rastlanmamıştır. Hidrojen peroksit varlığında ortamda daha fazla $\cdot\text{OH}$ radikali oluşmaktadır ki buda DMP'nin daha fazla bozunmasına sebep olmaktadır. 4,8 mM hidrojen peroksit içeren DMP çözeltilerinde bazı ışınlama dozlarında (0,89 kGy ışınlama dozunda 8,83 ppm, 2,76 kGy ışınlama dozunda 10 ppm derişiminde) okzalik asit oluşumu da gözlenmiştir.



Şekil 4.102. Hidrojen peroksit içeren ve içermeyen DMP çözeltilerinde ışınlama dozunun fonksiyonu olarak oluşan formik asit derişimindeki değışimler. [DMP]: 25 mg/L.

Sulu sistemlerde $\cdot\text{OH}$ radikallerinin çok güçlü oksitleyici oldukları ve aromatik yapıların parçalanmasında için önemli bir rol aldıkları bilinmektedir. Oksijenli ortamda peroksil radikaller oluşur ki buda halka açılmasına yol açar. Bu reaksiyonlar sonucu, aldehitler, karboksilik asitler ve diğer birçok ürün elde edilmektedir [11, 90]. Işınlama sırasında ortamın pH ve DO değeri düşmektedir. Bu sonuç ortamdaki DMP'nin bozunması ve karboksilik asitlerin oluşumunu göstermekte ve teyit etmektedir. Format anyonları organik maddelerin tam mineralizasyonundan bir önceki adımda oluşmaktadır. Asetik asit hariç diğer alifatik asitler benzen halkasının tipik radyolitik parçalanma ürünleridir [89].

4.5. DMP'nin Değişik Proseslerdeki Bozunma Mekanizmaları

4.5.1. UV/H₂O₂ Prosesindeki Bozunma Mekanizması

DMP'nin UV ışınlarına maruz bırakılması sonucunda en etkin yükseltgen hidroksil radikalleridir. UV ışınları ile oluşan hidroksil radikalleri DMP'ye saldırarak dimetil. 4,5-dihidroksibenzen-1,2-dikarboksilat, 3,4,5-trihidroksi benzoik asit, 2,4,5-dihidroksi benzoik asit, metil-3-hidroksi-2-fenilpropanoat, hidroksil (4-hidroksifenil)asetik asit oluşmaktadır. Bu yapılar UV ışınlama ile halka açılması sonucunda 2-hidroksi propanoik asit ve bütandioik asite dönüşmekte, ileri ışınlamalarda ise formik asit, asetik asit, formaldehit ve formik asite dönüşür. Formaldehit formik asite yükseltgenir ve mineralleşmeden önceki son ara ürün olan oksalik asit üzerinden karbondioksit ve su oluşur. Hidrojen peroksit varlığında DMP'nin UV ışınları ile bozunma mekanizması Şekil 4.103'de verilmiştir.

4.5.2. Ozonlama Prosesindeki Bozunma Mekanizması

Ozonlama ile DMP'nin bozunmasına iki reaktif tür etki eder; görece miktarı az olan kuvvetli yükseltgen hidroksil radikallerinin yanına diğer bir yükseltgen olan çift bağa duyarlı moleküler ozon. DMP'ye hidroksil radikallerinin saldırması sonucunda hidroksil (3-hidroksifenil)asetik asit, 2,4-dihidroksi benzoik asit ve 3-hidroksi benzoik asit oluşur. Ozonun DMP'ye saldırması sonucunda DMP'nin ozonoliz türü oluşur.

Bu türlere hem ozon hemde hidroksil radikallerinin saldırması sonucunda bu türler küçük yapıli alifatik asitler olan formik asit, asetik asit, formaldehit ve formik asite dönüşür. Formaldehit formik asite yükseltgenir ve mineralleşmeden önceki son ara ürün olan okzalik asit üzerinden karbondioksit ve su oluşur. Ozon varlığında DMP'nin bozunma mekanizması Şekil 4.104'de verilmiştir.

4.5.3. Ozon/ H₂O₂ Prosesindeki Bozunma Mekanizması

Hidrojen peroksit varlığında ozonlanan DMP çözeltisi sadece ozonlamaya göre daha fazla araürün türü içermektedir. Bunun nedeni, hidrojen peroksitten gelen ortamdaki hidroksil radikalının de bozunmaya katkısıdır. Hidrojen peroksit varlığında ozonlama ile DMP'nin bozunmasına iki reaktif tür etki eder; kuvvetli yükseltgen hidroksil radikallerinin yanına diğeri bir yükseltgen olan çift bağa duyarlı moleküler ozon. Bu durumda, ortamda sadece ozonlamaya göre görece daha fazla hidroksil radikali vardır. Hidroksil radikallerinin saldırması sonucunda 3,4,5-trihidroksi benzoik asit, hidroksi (3-hidroksifenil)asetik asit, (2E)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-enoik asit, 4-metil benzoik asit ve 2-hidroksi benzoik asit oluşur. Yine ozonun DMP'nin çift bağına saldırması sonucunda DMP'nin ozonoliz ürünün oluşur. Oluşan bu aromatik yapılara ozon ve hidroksil radikallerinin saldırması sonucunda açılan aromatik yapılar 2-hidroksi propanoik asit ile 5-hidroksi pentanoik asite dönüşür. Hidrojen peroksit varlığında ozonlama sonucunda bu türler küçük yapıli alifatik asitler olan formik asit, asetik asit, formaldehit ve formik asite dönüşür. Formaldehit formik asite yükseltgenir ve mineralleşmeden önceki son ara ürün olan okzalik asit üzerinden karbondioksit ve su oluşur. Ozon/H₂O₂ prosesinde DMP'nin bozunma mekanizması Şekil 4.105'de verilmiştir.

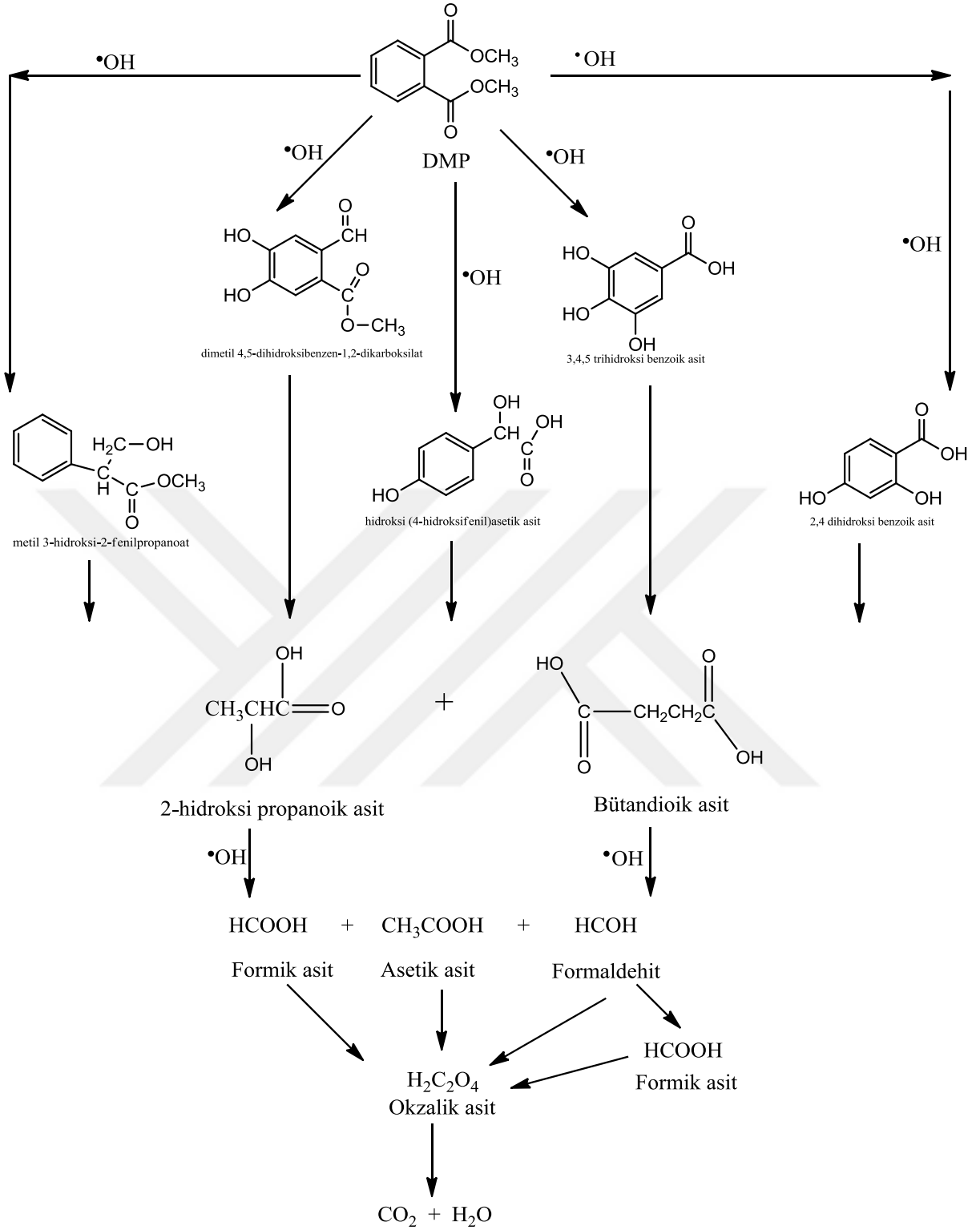
4.5.4. UV/Ozon Prosesindeki Bozunma Mekanizması

DMP'nin ozon varlığında UV ışınlarına maruz bırakılması sonucunda hidroksil radikallerinin DMP'ye saldırısı sonucunda 3,4,5-trihidroksi benzoik asit, hidroksi (3-hidroksifenil)asetik asit, (2E)-3-(4-hidroksifenil)prop-2-enoik asit, 4-metil benzoik asit, 2-hidroksibenzoik asit oluşmaktadır. Ortamda bulunan az miktardaki moleküler ozon (UV ışınları altında daha az reaktif türlere dönüşmekte) duyarlı olduğu DMP'nin çift bağlarına saldırarak ozonoliz ürününü oluşturmaktadır. Ozon diğeri aromatik araürünlerede saldırarak ozonoliz ürünlerinin oluşmasına neden olabilir. Hidroksil radikalının bu aromatik yapılara saldırması sonucunda aromatik

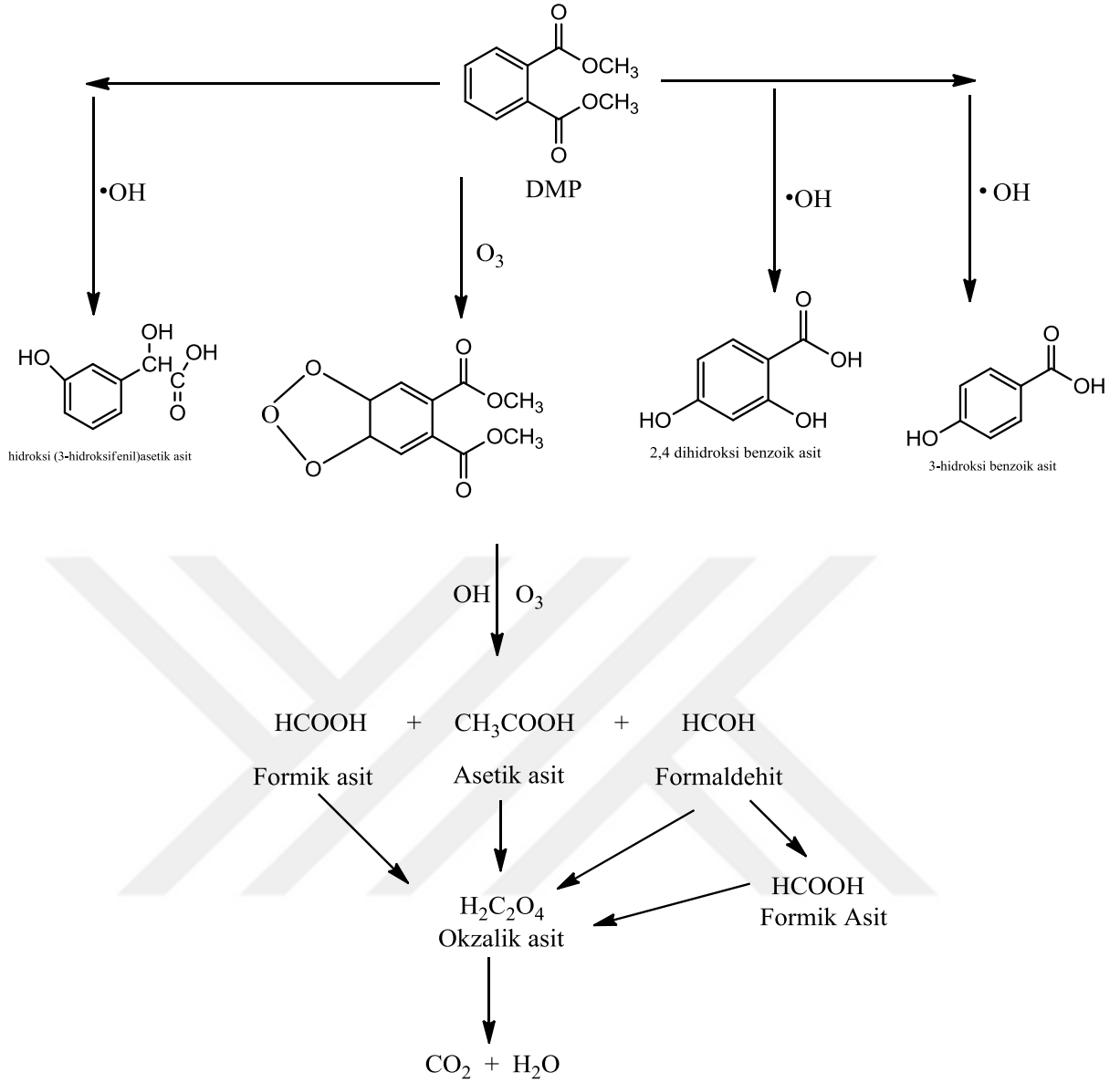
halka açılır ve 2-hidroksi propanoik asit ile 5-hidroksi pentanoik asit oluşur. UV-ışınları ile ışınlama sonucunda bu türler küçük yapıli alifatik asitler olan formik asit, asetik asit, formaldehit ve formik asite dönüşür. Formaldehit formik asite yükseltgenir ve mineralleşmeden önceki son ara ürün olan okzalik asit üzerinden karbondioksit ve su oluşur. UV/Ozon prosesinde DMP'nin bozunma mekanizması Şekil 4.106'de verilmiştir.

4.5.5. Gama/H₂O₂ Prosesindeki Bozunma Mekanizması

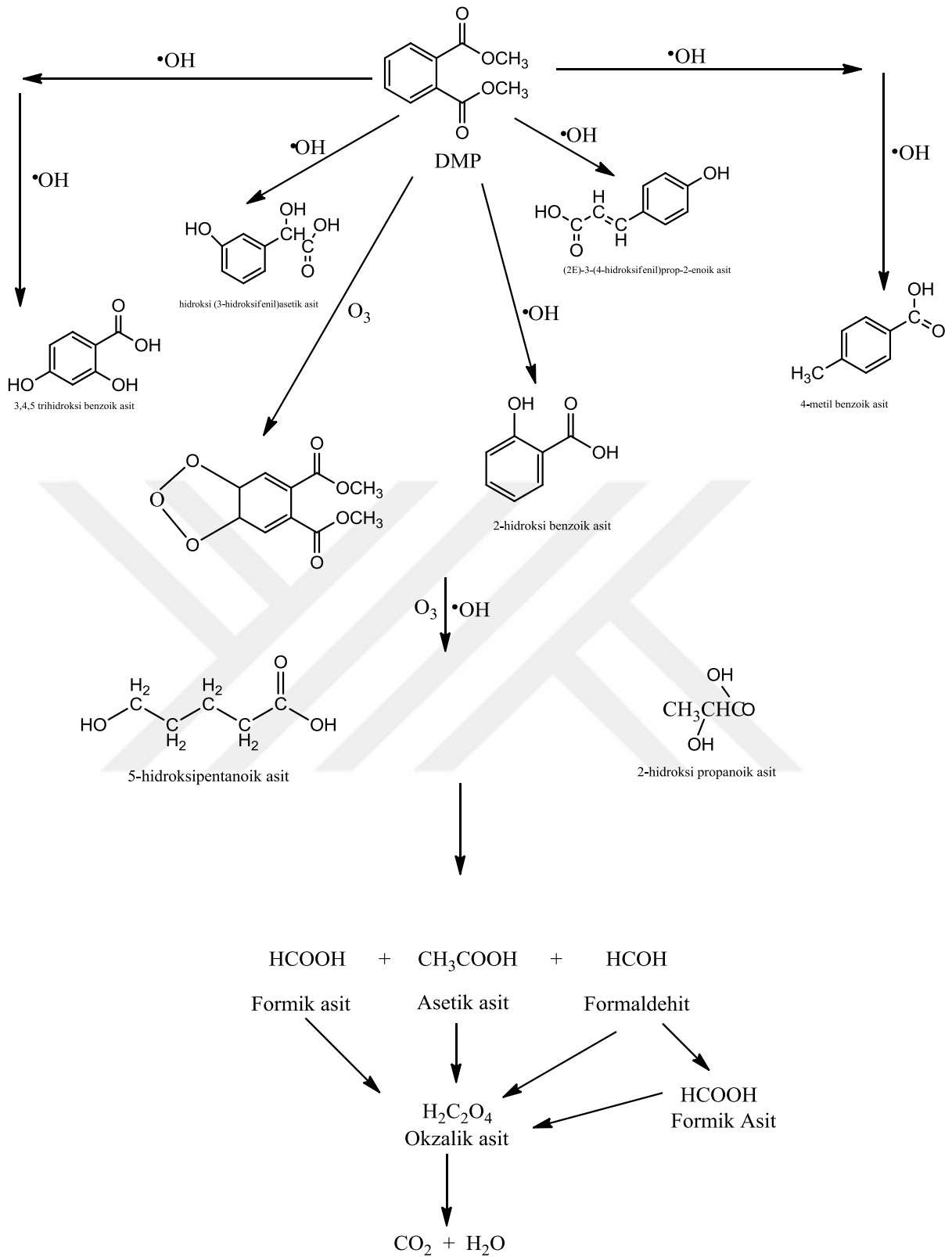
DMP'nin gama-ışınları ile bozunmasında ağırlıklı olarak [•]OH radikallerinin etkisi gözlenmiştir. DMP'ye hidroksil radikallerinin saldırması sonucunda ilk olarak metil-3-hidroksi-2-fenilpropanoat, 2,3-dihidroksi benzoik asit, 3-hidroksi benzoik asit, hidroksi (3-hidroksifenil)asetik asit, 2-hidroksi benzoik asit, dimetil 4,5-dihidroksibenzen-1,2-dikarboksilat, metil hidroksi (4-hidroksifenil)asetik asit türlerinin oluştuğu GC/MS sistemiyle tespit edilmiştir. Bu türlerle hidroksil radikalleri ve perhidroksil radikalleri ile tepkimeye girerek aromatik yapıların halka açılması mekanizmasına uğramasına neden olur ve halka açılması ürünü olan mukonik asit oluşur. Işınlama sonucu hidroksil radikalleri varlığında mukonik asit küçük yapıli alifatik asitler olan formik asit, asetik asit, formaldehit ve formik asite dönüşür. Formaldehit formik asite yükseltgenir ve mineralleşmeden önceki son ara ürün olan okzalik asit üzerinden karbondioksit ve su oluşur. Gama/H₂O₂ prosesinde DMP'nin bozunma mekanizması Şekil 4.107'de verilmiştir.



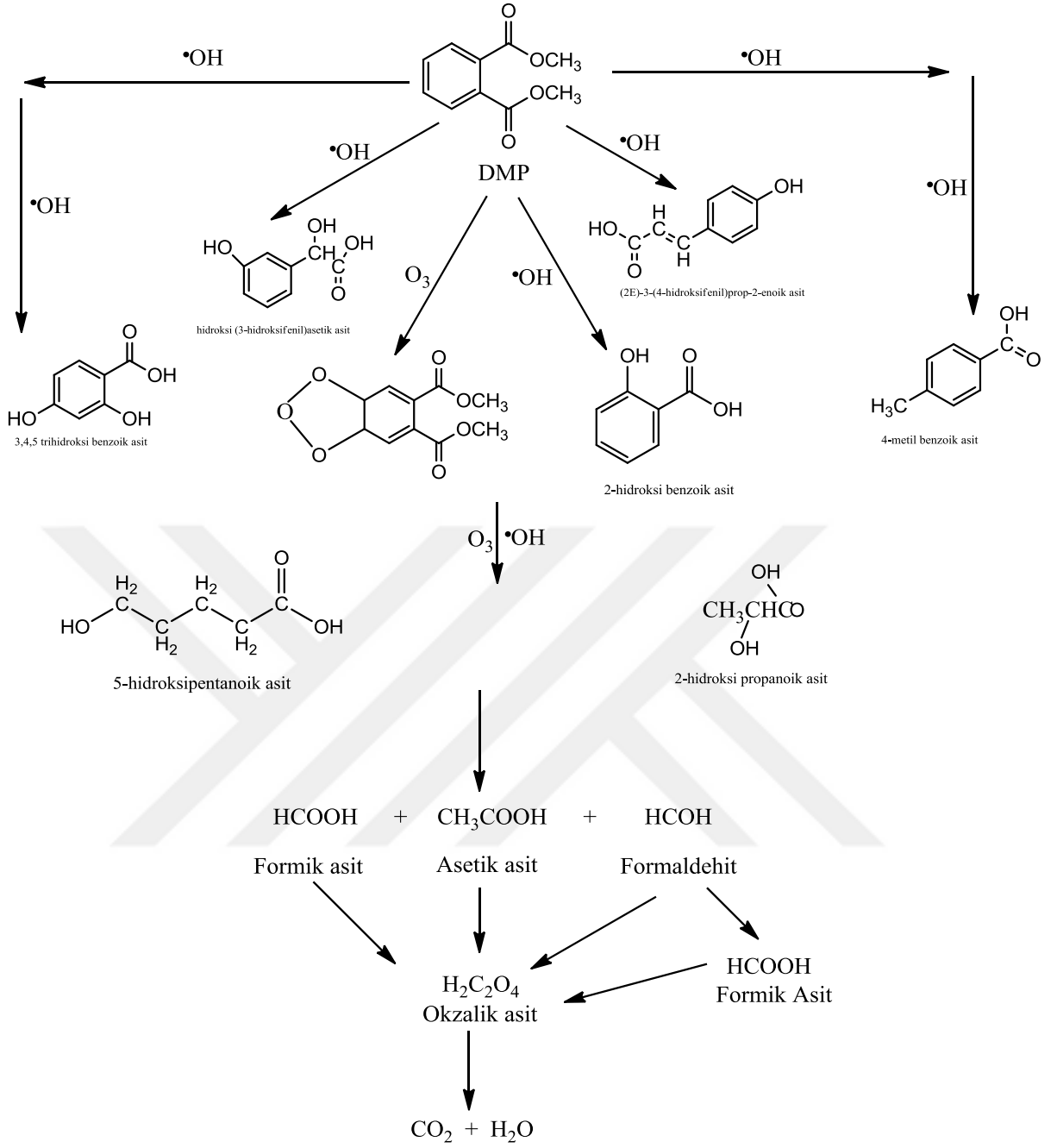
Şekil 4.103. UV/H₂O₂ prosesinde suda çözülmüş DMP'nin bozunma mekanizması.



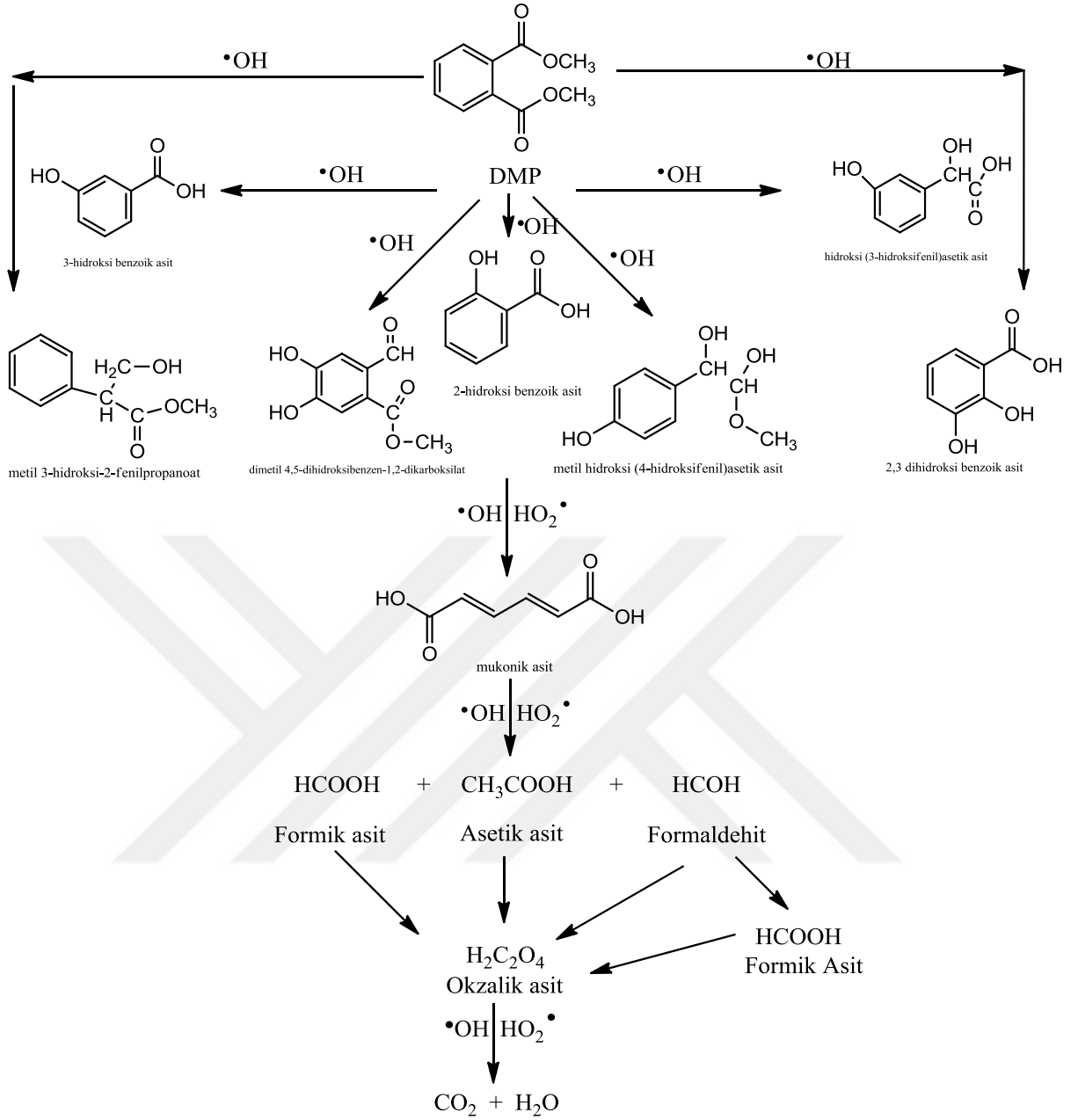
Şekil 4.104. Ozon varlığında suda çözünmüş DMP'nin bozunma mekanizması.



Şekil 4.105. Ozon/ H_2O_2 prosesinde suda çözülmüş DMP'nin bozunma mekanizması.



Şekil 4.106. UV/Ozon prosesinde suda çözünmüş DMP'nin bozunma mekanizması.



Şekil 4.107. Gama/ H_2O_2 prosesinde suda çözünmüş DMP'nin bozunma mekanizması.

Sonuç olarak optimum koşullarda proses türüne göre DMP'nin % Bozunma değerleri Çizelge 4.24'de verilmiştir ve UV ve gama ışınlamasıyla farklı ortamlardaki bozunma farklı ara ve nihai ürünler oluşturarak yürümektedir. Endokrin bozucular için genel olarak bozunma mekanizmasını açıklamak üzere yapılan bu çalışmada, DMP model bileşik olarak seçilmiştir. Ancak proses türüne ve ışınlama kaynağına göre farklı bozunma mekanizmaları ile DMP'nin bozunduğu tespit edilmiştir. Her endokrin bozucu için bu proseslerin hepsinin denenmesi gerekmekte sonucuna ulaşılmıştır, bu da çalışmamızda kullanılan yöntemlerin avantajlarının yanında bir dezavantajdır.

Çizelge 4.24. Proses türüne göre optimum koşullardaki DMP'nin % Bozunma değerleri.

Proses (optimum koşullarda)	Süre (UV ile Işınlama süresi veya Ozonlama süresi)/ Doz (Işınlama dozu, gama prosesinde)	%Bozunma
UV	60 dk	1,92
UV/H ₂ O ₂	60 dk	100,00
O ₃	450 s	100,00
O ₃ /H ₂ O ₂	600 s	100,00
UV/O ₃	60 dk	29,52
γ	2,76 kGy	100,00
γ /H ₂ O ₂	1,42 kGy	100,00

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, çeşitli koşullarda Türkiye ve dünyada yaygın olarak kullanılan DMP'nin sulu ortamdan uzaklaştırılması ve bozunması ile ilgili çalışılmıştır.

25 mg/L sulu çözeltide DMP'nin bozunması için Gama, UV-ışınlaması ve toksik maddeler ve araürünlerin bozunma verimini arttırmak için, su radyoliz ürünlerine ek olarak hidroksil radikali kaynakları olan H_2O_2 ve O_3 kullanılmıştır. Ayrıca bu oksidanların ışınlamayla nasıl bir sinerjik etkisi oluşturabileceğini incelemek için γ/H_2O_2 , UV/ H_2O_2 ve UV/ O_3 ile DMP'nin bozunması ışınlama dozu ve süresinin bir fonksiyonu olarak takip edilip UV-GB spektrumları kaydedilmiştir.

Sadece UV-ışınlaması DMP'nin bozunmasında fazla etkili olmadığından dolayı ve DMP'nin bozunmasını artırmak amacıyla farklı H_2O_2 derişimlerinde (0,6-4,8 mM) UV-ışınlaması yapıp optimum H_2O_2 derişimi 4,8 mM olarak belirlenmiştir. pH ve çözünmüş oksijen (DO) değerleri toplam asitlik ve formaldehit derişimleri ışınlama ve ozonlama öncesinde ve sonrasında kaydedilmiştir. DMP'nin bozunmasından dolayı çözünmüş oksijenin harcanması ve aynı zamanda oluşan alifatik asitlerin oluşumu nedeniyle bozunma gözlenen DMP çözeltilerinde pH ve DO değerlerinde azalma ve toplam asitlik değerinde artma gözlenmiştir.

Sadece H_2O_2 'nin DMP'nin bozunmasına etkisini incelemek için 4,8 mM H_2O_2 içeren DMP sulu çözeltileri değişik UV ışınlama sürelerinde (0-240 dk) bekletildikten sonra bozunmadan geriye kalan DMP'nin derişimleri ve % bozunma değerleri tespit edilmiştir.

H_2O_2 yokluğunda ozonlama (0-600 s) ve 4,8 mM H_2O_2 varlığında ozonlama işlemi yapılmıştır. Ozonlanan DMP çözeltilerinde çözünmüş ozon derişimleri geri titrasyon yöntemini kullanarak tayin edilmiştir.

UV ile ışınlanmamış ve ışınlanmış (0-240 dk) DMP'nin bozunması O_3 yokluğunda ve varlığında ışınlama süresinin bir fonksiyonu olarak çeşitli koşullar altında incelenmiştir.

Bozunmadan geriye kalan DMP derişiminin zenginleştirilmesi ve oluşan araürünlerin tespiti için katı faz ekstraksiyon yöntemi (SPE) kullanılmıştır.

Oksidanlar (H_2O_2 , O_3) varlığında ve yokluğunda ışınlama sonrası geriye kalan DMP ve oluşan araürünlerin kalitatif tayinleri için EPA yöntemlerine uygun olarak GC-MS, HPLC ve IC analizleri yapılmıştır.

Alifatik asitler ve iyonik türlerin standartlarını içeren karışımın iyon kromatogramı ve alıkonma süreleri kalitatif ve kantitatif tayini iyon kromatografisi (IC) kullanılarak kaydedilmiştir.

25 mg/L DMP sulu çözeltilerinde H_2O_2 yokluğunda 60 dakika UV ışınlaması sonucunda DMP'nin % bozunması %1,92 iken, 4,8 mM H_2O_2 varlığında ve 60 dakika UV ışınlaması sonucunda ortamda DMP'nin % bozunması %100 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, DMP'nin bozunması ile ilgili olarak UV/ H_2O_2 'nin sinerjik etkisinin daha etkin olduğunu göstermiştir.

Sadece 4,8 mM H_2O_2 varlığında, H_2O_2 'nin zamanla (0-240 dk) DMP'nin bozunması üzerindeki katkısı %9,48 olarak belirlenmiştir.

Ozonlanan 25 mg/L DMP çözeltilerinde 450 s ozonlama sonucunda DMP'nin %100'ü bozunmuştur ve ortamda 4,8 mM H_2O_2 varlığında 600 s ozonlama sonucunda DMP' nin %100'ü bozunmuştur. Bu sonuçlar sadece O_3 'ün O_3/H_2O_2 prosesinden daha hızlı ilerlediğini göstermiştir.

DMP'nin bozunması H_2O_2 varlığında ve yokluğunda gama ile ışınlamada ışınlama dozunun bir fonksiyonu olarak çeşitli parametreler altında incelenmiştir. H_2O_2 içermeyen ortamda 25 mg/L DMP'nin tamamen bozunması için gerekli ışınlama dozu 2,76 kGy ve 4,8 mM H_2O_2 varlığında 1,42 kGy olarak belirlenmiştir. Oluşan araürünlerin toksik olabileceği ihtimali ve bu araürünlerin tamamen bozunması için ışınlamalar 3,90 kGy 'e kadar devam edilmiştir.

UV ile (0-240 dk) ışınlanıp 30 s ozonlanan DMP çözeltilerinde fazla bozunma gözlenmemiştir.

DMP'nin bozunması sonucunda oluşan araürünler GC-MS ve IC kullanılarak tespit edilip bu araürünlerden yola çıkarak DMP'nin bozunma mekanizmaları verilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Rook, J. J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treatment*, **23**, 234–243, **1979**.
- [2] Nikolaou, A. D., Golfinopoulos, S. K., Arhonditsis, G. B., Kolovoyiznnis, V. Lekkas, T. D., Chemosphere, Modeling the formation of chlorination by-products in river waters with different quality, *Journal of Environmental Science Technology*, **55**, 3, 409-420, **2004**.
- [3] Peller, J., Wiest, O., Kamat, P.V., Synergy of Combining Sonolysis and Photocatalysis in the Degradation and Mineralization of Chlorinated Aromatic Compounds, *Journal of Environmental Science Technology*, **37**, 1926-1932, **2003**.
- [4] Stock, N. L.; Peller, J.; Vinodgopal, K.; Kamat, P. V., Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *Journal of Environmental Science Technology*, **34**, 1747-1750, **2000**.
- [5] Hwang, S.J., Petucci, C., Raftery, D., In Situ Solid-State NMR Studies of Trichloroethylene Photocatalysis: Formation and Characterization of Surface-Bound Intermediates, *J. Am. Chem. Soc*, **120**, 4388-4397, **1998**.
- [6] Ge, J., Li, M., Lin, F., Zhao, J., Dai, X., Comparative Studies on Toxicokinetics and Residues of Dimethyl Phthalate (DMP) in Tilapia at Different Water Temperatures Introduction, *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **11**, 253-259, **2011**.
- [7] Peller, J., Wiest, O., and Kamat, P.V., 2004, Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), *Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 10925-10933, **2004**.
- [8] Hancı, Tç, İmren, C., Alaton, A., Kabadaşlı, I., Tünay, O., H₂O₂/UV-C oxidation of potential endocrine disrupting compounds: a case study with dimethyl phthalate, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **5**, 620–627, **2009**.
- [9] Kun Zhao, X., Peng Yang, G., Jue Wang, Y., Chi Gao, X., Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **161**, 215–220, **2004**.
- [10] Winarno, E. K., Getoff, N., Photo-Induced Decomposition of 2-Chloroaniline in Aqueous Solution, *Z. Naturforsch*, **57**, 512-515, **2002**.
- [11] Getoff, N., Peroxyl radicals in the treatment of waste solutions, *Peroxyl Radicals, Chichester*, **8**, 483–506, **1997**.

- [12] Hoigné J., and H. Bader, 1983a, Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-I Non-dissociating Organic Compounds, *Water Res*, 17,173-183, **1983**.
- [13] Yao, C.C.D., Haag, W.R., Rate Constants for Direct Reactions of Ozone with Several Drinking Water Contaminants, *Water Research*, 25, 761, **1991**.
- [14] Rice, R.G., Applications of Ozone for Industrial Wastewater Treatment – a Review, *Ozone Science and Engineering*, 18, 6, 477-515, **1996**.
- [15] Gehringer, P., Fiedler, H., Design of a Combined Ozone Electron Beam Process for Waste Water and Economic Feasibility of the Process. *Radiation Physics Chemistry*, 52, 345–353, **1998**.
- [16] Gehringer, P., Proksch, E., Eschweiler, H., Szinovatz, W., Remediation of groundwater polluted with chlorinated ethylenes by ozone-electron beam irradiation treatment, *Applied Radiation and Isotopes*, 43, 9, 1107-1115, **1992**.
- [17] Getoff, N., Advancements of Radiation Induced Degradation of Pollutants in Drinking and Waste Water, *Applied Radiation and Isotope*., 7, 585-594, **1989**.
- [18] Belgiorno, V., Rizzo, L., Fatta, D., Rocca, C.D., Lofrano, G., Nikolaou, A., Naddeo, V., Meriç, S., Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse, *Desalination*, 215, 166–176, **2007**.
- [19] Bolonga, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal 239, 229–246, **2009**.
- [20] Li, L., Zhu, W., Chen, L., Zhang, P., Chen, Z., Photocatalytic Ozonation of Dibutyl Phthalate over TiO₂ film, *Journal of Photochemistry and Photobiology Chemistry*, 175, 172–177, **2005**.
- [21] Torun, M., Şolpan, D., Güven, O., Treatment of Water Contaminated with Chlorinated Organic Herbicide 2,4-D by an Ozone/Gamma Process, *Ozone Science and Engineering*, 33, 50-56, **2011**.
- [22] Şolpan, D., Torun, M., The removal of chlorinated organic herbicide in water by gamma-irradiation, *Radioanal Nucl Chem*, 293, 21-38, **2012**.
- [23] Şolpan, D., Torun, M., Güven, O. Effect of gamma-irradiation on aqueous solutions of Apollon dyes, *Nukleonika*, 52(3):109–113, **2007**.

- [24] Lambropoulou DA, Albanis TA Headspace Solid Phase Microextraction Applied to the Analysis of Organophosphorus Insecticides in Strawberry and Cherry Juices, *Journal of Agric Food Chem.* 50: 3359-3365, **2002**.
- [25] Ankara Tabip Odası, *Su ve Yaşam*, 1.Baskı, Alrı Tanıtım Yayıncılık, Ankara, **2012**.
- [26] Yılmaz, M. L., Peker, H. S., Su Kaynaklarının Türkiye Açısından Eko-Politik Önemi Ekseninde Olası Bir Tehlike: Su Savaşları, *Çankırı Karatekin Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi dergisi*, 1, 57-74, **2013**.
- [27] Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., Su Kirliliği, 1.Baskı, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No 12, **1994**.
- [28] Başçiftçi, F., Durduran, S. S., İnal, C., Konya Kapalı Havzasında Yeraltı Su Seviyelerinin Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) ile Haritalanması, *Harita Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5, 1-15, **2013**.
- [29] Meriç, B.T., Su Kaynakları Yönetimi ve Türkiye, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 28, 27-38, **2004**.
- [30] Üçpırtı, H., İleri, R., Çerezci, O., Nükleer Atıklar, Meydana Getirdiği Çevre Sorunları ve Bertaraf Edilmesinde Amerika Örneği, *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2, 145-150, **1997**.
- [31] Boncukoğlu, R., Radyoaktif Atıkların Arıtılması, A.Ü. Yayını, Erzurum, **2002**.
- [32] Swallow, A.J., Applications of Pulse Radiolysis to the study of aqueous organic systems, "The study of fast processes and transient species by electron pulse radiolysis, J.H.Baxendale and F.Busi (eds.), D. Reidel Publishing Company; Boston, USA, 289-315, **1982**.
- [33] Dessouki, A.M., Aly, H.F., Sokker, H.H., The use of gammaradiation of removal of pesticides from waste water, *Czech. J. Phys*, 49, 521–533, **1999**.
- [34] Le Caër, S., Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation, *Water*, 3, 235-253, **2011**.
- [35] Snguanmith, S., Low-linear Energy Transfer Radiolysis of Liquid Water at Elevated Temperatures up to 350 °C: Monte-Carlo Simulations, Master Thesis, Quebec, **2012**.
- [36] Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E., Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Wat. Res.* 34, 366–377, **2000**.

- [37] Getoff, N., Factors influencing the efficiency of radiation-induced degradation of water pollutants, *Radiation Physics and Chemistry*, 65, 437-446, **2002**.
- [38] Yalılıkılıç, M., Kestioğlu, K., Endüstriyel Atıksuların Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 13, 67-80, **2008**.
- [39] Sun, Y., Pignatello, J. J., Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV, *Environmental and Science Technology*, 27, 2, 304-310, **1993**.
- [40] Lian, Z., Photolysis of organic pollutants in wastewater with 206 nm UV irradiation, *Chinese Chemical Letters*, 20, 706–710, **2009**.
- [41] Uzun, S., Su Kalitesinin İyileştirilmesinde Ozon Kullanımı ve Kimyasal Etkileri, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 68, 105-113, **2011**.
- [42] Çetinkaya, S., Endokrin çevre bozucular ve ergenlik üzerine etkileri, *Dicle Tıp Dergisi*, 36, 59-66, **2009**.
- [43] Olujimi, O., Fatoki., Odendaal, J., Okonkwo, J., Endocrine Disrupting Chemicals (Phenol and Phthalates) in The South African Environment: a Need for More Monitoring, *Water SA*, 36, 671-682, **2010**.
- [44] Baeza, A.C., *Removal of Pharmaceutical and Endocrine Disrupting Chemicals by Sequential Photochemical and Biological Oxidation Processes*, PhD Thesis, North Carolina State University, Raleigh, **2008**.
- [45] Teilmann, G., Juul, A., Skakkebaek, N.E., Toppari, J., Putative Effects of Endocrine Disrupters on Pubertal Development in the Human, *Best Practice & Research Clin Endocrinol Metabol*, 16, 105-12, **2002**.
- [46] EPA, Phthalate Strategy, Environmental Project Report, No 1488, Copenhagen K, **2013**.
- [47] Carson R. Silent Spring. In: Lear L, Wilson EO, eds. 40th ed. Boston: Houghton Mifflin Company, **2002**.
- [48] Sullivan F.M., Barlow S.M., Congenital malformations and other reproductive hazards from environmental chemicals. *Proc R Soc Lond B Biol Sci*, 205, 91-110, **1979**.
- [49] Finkelstein J.S., McCully W.F., MacLaughlin D.T., Godine J.E., Crowley W.F., The mortician's mystery. Gynecomastia and reversible hypogonadotropic hypogonadism in an embalmer. *N Eng J Med*, 318:961-5, **1988**.

- [50] Colborn T., vom Saal F.S., Soto A.M., Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environ Health Persp* ,101,378-84, **1993**.
- [51] Vos JG, Dybing E, Greim HA, et al. Health effects of endocrine-disrupting chemicals on wildlife, with special reference to the European situation. *Crit Rev Toxicol*, 30 71-133, **2000**.
- [52] Barcelo, D., Kettrup, A., Endocrine Disruptors, *Anal, Bioanal. Chem*, 378 547-548, **2004**.
- [53] Yeşilkaya,E., Endokrin Bozucular, *Güncel Pediatri*, 6, 76-82, **2008**.
- [54] Burger, A.E., Moolman, A.P.,First Phase of an Endocrine Research Programme for South African Water Systems. *Water Pract Technolgy*, 1, 1- 8, **2006**
- [55] Barnhoorn, I., Bornman, M., Pieterse, G., Van Vuren, J.H., Histological Evidence of Intersex in Feral Sharptooth Catfish (*Clarias gariepinus*) from an Estrogen-Polluted Water Source in Gauteng, *South Africa Environment Toxicol*, 19, 603-608, **2004**.
- [56] Falconer ,I.R., Champan, H.F., Moore, M.R., Ranmuhtugala, G., Endocrine-Disrupting Compounds: A review of their challenge to sustainable and safe water supply and water, **2006**.
- [57] Alatraste, F., Mondragon, F., Iranpourbr, B.K., Ahringa,B.K ., Toxicity of di-(2-ethylhexyl) Phthalate on the Anaerobic Digestion of Wastewater Sludge. *Water Res*, 37, 1260-1269, **2003**.
- [58] Aneckhahn, N.H., Bornman, M.S., De jager, C., Oestrogenic Activity in Drinking Waters from Rural Area in the Waterberg District, Limpopo Province, South Africa. *Water SA*, 35, 245-252, **2009**.
- [59] Adeniyia, M., Dayomi, M., Siebep,O., Okedeyi, O., an Assessment of the Levels of Phthalate Esters and Metals in the Muledane Open Dump, Thohoyandou, Limpopo Province, South Africa *Chemestry Center*, 2, 2-9, **2008**.
- [60] Mcneely, R.N., Neimanis, V.P., Dwyer ,L., Water Quality Source Book: A Guide to Water Quality Parameters, Water Quality Branch, Inland Waters Directorate, *Environment Canada*, Ottawa,Canada. 88 pp,**1979**.
- [61] Baltussen, E., David, F., Sandra, P., Janssen, H., Cramers, C., Automotive Sorptive Extraction ThermalDesorption-Gas Chromatography Mass Spectrometry Analysis: Determination of Phenols in Water Samples, *Microcolumn Sep*. 11, 471-474, **1999**.

- [62] Bagheri, H. S., Mousavi, A., Immersed Solvent Microextraction of Phenol and Chlorophenols from Water Samples Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *Chromatogr*, 1046, 27-33, **2004**.
- [63] Czaplicka, M., Determination of Phenols and Chlorophenols in Bottom Sediments, *Suppl.* 53 470-473, **2001**.
- [64] Baldwin, D.A., Debowski, J.K., Determination of Phenols by HPLC to PPT Levels, *Chromatographia* 26 186-190, **1988**.
- [65] Ardistoğlu, A., Vousta, D., Determination of Phenolic and Steroid Endocrine Disrupting Compounds in Environmental Matrices, *Environmental Science*, 15, 228-236, **2008**.
- [66] Cai, Y., Jiang, G., Liu, J., Solid-phase Extraction of Several phthalate esters from Environmental Water Samples on Column Packed with Polytetrafluoroethylene Turning, *Anal Science*. 19, 1491-1494, **2003**.
- [67] Rosenfeld, J.M., Solid-Phase Analytical Derivatization: Enhancement of sensitivity and selectivity of analysis. *Journal of Chromatography* 1999, 843, 19–27, **1999**.
- [68] https://en.wikipedia.org/wiki/Mikhail_Tsvet
- [69] Skoog, D.A., Holler, J. ve Nieman, T. ,*Principles of instrumental analysis*, Çeviri Editörleri ; Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., (5. bs.). Ankara: Bilim Yayıncılık Ltd. Şti, **2000**.
- [70] Güner, S., Özgen, M., Gülbahar, D., Menç, D., Özer, E., Güçer, Ş., *Zeytin ve Zeytin Yağlarındaki Fenolik Bileşenlerin Gaz Kromatografisi ile Tayininde Kullanılan Örnek hazırlama Metodları*, I.Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi, 17-18 Mayıs , Edremit-Balıkesir, **2008**.
- [71] Montedoro G., Servili M., Baldioli M., Miniati E., Simple and Hydrolyzable Phenolic Compounds in Virgin Olive Oil. 1.Their Extraction, Separation, and Quantitative and Semiquantitative Evaluation by HPLC, *Agric. Food Chem*, 40:1571-1576, **1992**.
- [72] Grob, R.L., *Modern practice of gas chromatography* (4. bs.), New Jersey: Wiley-Interscience, **2004**.
- [73] Gündüz, T., *İnstrümental Analiz* (10. bs.), Ankara: Gazi Kitabevi, **2007**.
- [74] Shettima, A.Y., Karumi, Y., Sodipo, O.A., Usman, H., Tijjani, M.A., GasChromatography–Mass Spectrometry (GC-MS) Analysis of Bioactive Components of Ethyl acetate Root Extract of Guiera, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 3 , 146-150, **2013**.

- [75] Omana D.A., Wang, J., Wu, J.. Co-extraction of egg white proteins using ion-exchange chromatography from ovomucin-removed egg whites. *Journal of Chromatography* ,878, 1771-1776, **2010**.
- [76] Vural T. Bakterilerin yaşam siklusu ve üremelerinin kontrolü. Ustaçelebi Ş (editör). Temel ve Klinik Mikrobiyoloji. Ankara Güneş Kitabevi, 35-44,**1999**.
- [77] Lesavoy G, Peccia J. Air decontamination. Whole Building Desing Guide. 2006.(http://www.wbdg.org/desing/air_decon.php)
- [78] Oğuz,E., Çelik, Z.,Suların Ozonlamasındaki Gelişmeler, *Mühendislik Bilimleri Dergisi*,7,367-372, **2001**.
- [79] Musschelein, W. J.,Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment, Compagnie Intercommunal Bruxelloise Des Eoux, Belgium, **1982**.
- [80] Türkdemir, H.,Yüzey Sularında Çözünmüş Oksijen Ölçümü ,*Ekoloji Çevre Dergisi*,19,9-12,**1996**.
- [81] Nash, T. The colorometric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch method, *Journal of Biochem.* 55, 416-421, **1973**.
- [82] Torun, M., The Removal Of Chlorinated Organic Pesticides in Ground And Surface Waters by Gamma-Irradiation,Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2008**.
- [83] Li,H., Shi,Y., Studies on Degradation of Phthalate by Ozonation and Ozonation Combined with Ultraviolet Radiation Using Capillary Electrophoresis, *IEEE*, 60, 1-5, **2009**.
- [84] Chena, Y.H., Shang, N.C., Hsieh, D.C., Decomposition of Dimethyl Phthalate in an Aqueous Solution by Ozonation with High Silica Zeolites and UV Radiation, *Hazardous Materials*, 157, 260-8, **2008**.
- [85] Manilal, V.B., Haridas, A., Alexander, R., et al., Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products, *Water Research*, 26, 8, 1035-1038, **1992**.
- [86] Malati, M.A., The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water, *Environmental and Technology*, 15, 1093-1099, **1995**.
- [87] Suri, R.P.S, Liu, J., Hand, D.W., et al., Heterogenous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water", *Water and Environment,Res.*, 65, 665-673, **1993**.
- [88] Hansch, C., Hoekman , L.A., Exploring QSAR — Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, Washington DC, *American Chemical Society*, 6, 354–360 **1995**.

- [89] Sanchez, M., Wolfger, H., Getoff, N., Radiation induced degradation of 4-chloroaniline in aqueous solution, *Radiation Physics and Chemistry*, 65, 611-620, **2002**.
- [90] Schuchmann, M.N., Zegota, H., von Sonntag C., γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions, *Z. Naturforsch*, 40, 215-221, **1985**.
- [91] Draganic, Z.D., Draganic, I.G., Kosanic, M.M., *Journal of Physical Chemistry*, 70, 1418, **1966**.
- [92] Sedlak, D. L., Andren, A. W., Aqueous-Phase Oxidation of Polychlorinated Biphenyls by Hydroxyl Radicals, *Environment Science and Technology*, 25,1419-1427,**1991**.
- [93] Topudurti, K.V., Lewis, N.M., Hirs, S.H., "The Applicability of UV/Oxidation Technologies Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, 12, 54-60,**1993**.
- [94] Coleman, H. M., Vimonses, V., Leslie, G.,Amal, R., "Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes." *Journal of hazardous materials* 146, 496-501, **2007**.
- [95] Yoshida,T., Tanabe,T., Chen,A., Method for the degradation of dibutyl phthalate in water by gamma-ray irradiation, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 255, 265-267, **2003**.
- [96] Hyun Ju, C., *UV/H₂O₂, Odorant, Disinfection byproduct, Advanced oxidation process*, PhD Thesis, faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, **2008**.
- [97] Arslan, I., Balcioglu, A.,Effect of Common Reactive Dye Auxiliaries on the Ozonation of Dyehouse Effluents Containing Vinylsulphone and Aminochlorotriazine Ring, *Desalination*, 130, 61-71, **2000**.
- [98] Oh, B.S., Jung, Y.J., Oh, Y.J., Yoo, Y.S., Kang, J.W., Application of Ozone, UV and Ozone/UV Processes to reduce Diethyl Phthalate and its Estrogenic Activity, *Science of the Total Environment*, 681–693, **2006**.
- [99] Getoff, N., 1996, Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants, State of the art, *Radiation Physics and Chemistry*, 47, 4, 581-593, **1996**.
- [100] Drew, R. and Frangos, J., The concentration of no toxicological concern: a risk assessment screening tool *J. Toxiol. Environ*,122: 81-91 **2007**.
- [102] Segura J., Ventura, R., Jurado, C. (1998). Derivatization procedures for gas chromatographic–mass spectrometric determination of xenobiotics in biological samples, with special attention to drugs of abuse and doping agents, *Journal of Chromatography B*, 713, 61–90, **1998**.

- [101] Esplugas, S., Bila, D.M., Krause, L.G.T., Dezotti, M., Ozonation and Advanced Oxidation Technologies to Remove Endocrine Disrupting chemicals (EDCs) and Pharmaceuticals and Personal care Products (PPCPs) in Water Effluents, *Hazardous Materials*, 149, 631–642, **2007**.
- [103] Willet, J., Gas chromatography analytical chemistry by open learning (5. bs.), Kealley, D. (Ed), London, 65-73, **1991**.
- [104] Bojanowska-Czajka, A., Drzewicz, P., Zimek, Z., Nichipor, H., Nalecz-Jawecki, G., Sawicki, J., Kozyra, C., Trojanowicz, Radiolytic degradation of pesticide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA)- Experimental data and kinetic modeling, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1806-1814, **2007**.



ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Masoomeh Mehrnia

Doğum Yeri : İran

Doğum Tarihi : 26.04.1984

Medeni Hali : Bekar

E-posta : mehr.saye@yahoo.com

Adres : Ankara

Eğitim

Lisans : Urmieh Üniversitesi Kimya Bölümü (2002-2006)

Yüksek Lisans : Ardabil Azad Üniversitesi Kimya Bölümü (2006-2008)

Doktora : Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2010-2016)

Yabancı Dil ve Düzeyi

Türkçe : Çok iyi seviyede

Farsça : Çok iyi seviyede

İngilizce : Orta seviyede

İş Deneyimi

-

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

“Removal of endocrine disrupting chemicals in aqueous solutions by gamma irradiation”,M. Mehrnia, S. Demir, M. Torun, D. Şolpan, Sayfa: , O131“1st International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies”(ITWCCST-2015)27 October 02-November,Sarajevo,BOSNIA-HERZEGOVINA,2015.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA. ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 19/08/2016

Tez Başlığı / Konusu: **"SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ENDOKRİN BOZUCU KİMYASALLARIN UV/H₂O₂-OZON PROSESLERİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI"**

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez/çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler ve d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam **186** sayfalık kısmına ilişkin, **19/08/2016** tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % **9** 'dur.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

19/08/2016

Adı Soyadı: **MASOOMEH MEHRNIA**
Öğrenci No: **N10144926**
Anabilim Dalı: **KİMYA**
Programı: **DOKTORA**
Statüsü: ☐ Y.Lisans ☒ **Doktora** ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof.Dr.Dilek ŞOLPAN ÖZBAY