

**ÇEVRE SULARINDAN ARSENİK
UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN SÜPERMAKROGÖZENEKLİ
HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI**

**PREPARATION OF SUPERMACROPOROUS
HYDROGELS FOR ARSENIC REMOVAL OUT
OF ENVIRONMENTAL SOURCES**

HATİCE BEKTAŞ

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
ÇEVRE Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda**
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Danışman) :.....
Prof. Dr. A. Cemal Saydam

Üye (Eş Danışman) :.....
Prof. Dr. Adil Denizli

Üye :.....
Prof. Dr. Gülen Güllü

Üye :.....
Doç. Dr. Handan Yavuz Alagöz

Üye :.....
Doç. Dr. Sinan Akgöl

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Kocam Fırat, kızlarım Damla ve Doğa'ya

ÇEVRE SULARINDAN ARSENİK UZAKLAŞTIRILMASI İÇİN SÜPERMAKROGÖZENEKLİ HİDROJELLERİN HAZIRLANMASI

HATİCE BEKTAŞ

ÖZ

Doğal olarak çevrede yaygın olarak bulunan arseniğin insan sağlığı üzerindeki kronik toksikolojik etkilerinin kanıtlanması arseniği önemli çevre problemlerinin arasına sokmuştur. Böylece birçok otorite arseniğin içme suyunda bulunmasına izin verilen değeri 10 µg/L'ye indirmiştir. Arsenik, suda arsenat (As^{+5}) ve arsenit (As^{+3}) formlarında bulunmaktadır. N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) fonksiyonel monomeri kullanılarak çevre sularından As^{+3} ve As^{+5} uzaklaştırılması için arsenik baskılanmış kriyojel kolonlar hazırlanmıştır. MAC, arsenik iyonlarının sisteinin tiyol gruplarına olan yüksek afinitesi nedeniyle komplekleştirici fonksiyonel monomer olarak kullanılmıştır. As^{+3} ve As^{+5} 'e özgü boşluklar içeren iki farklı (As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP) arsenik baskılanmış kriyojel kolonun karakterizasyonu Fourier-transform Infrared (FTIR) spektroskopisi ve Raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM), yüzey alanı ölçümleri (35.6 m²/g), kriyojel şişme oranının belirlenmesi (% 92.5), elementel analiz (192.8 µmol MAC/g) gibi çeşitli yöntemlerle yapılmıştır. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojeller için sırasıyla pH 5.0 ve pH 8.0'da maksimum arsenik adsorpsiyon kapasiteleri 372.5 µg As^{+3} /g ve 189.4 µg As^{+5} /g olarak bulunmuştur. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin seçicilik katsayılarının belirlenmesi amacıyla PO_4^{-3} , SO_4^{-2} ve NO_3^{-} anyonları varlığında seçicilik deneyleri yapılmıştır. Çevre sularından arsenik uzaklaştırılması için yapılan çalışmalarda %95 oranında uzaklaştırma etkinliğine ulaşılmıştır. Son olarak, As -IIP kriyojellerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır ve adsorpsiyon kapasitelerinde kayda değer oranda bir azalma saptanmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Arsenik, Arsenik Uzaklaştırılması, Hidrojeller, İyon Baskılama

Danışman: Prof. Dr. A. Cemal Saydam, Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Beytepe-Ankara

Eş Danışman: Prof. Dr Adil Denizli, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Beytepe-Ankara.

PREPARATION OF SUPERMACROPOROUS HYDROGELS FOR ARSENIC REMOVAL OUT OF ENVIRONMENTAL SOURCES

HATİCE BEKTAŞ

ABSTRACT

Arsenic is a naturally occurring element that is present throughout the environment. The demonstration of its high toxicity and adverse effects on human health makes arsenic one of the most challenging environmental problems. Therefore, regulatory authorities revised their permissible limits of arsenic in drinking water to 10 µg/L. Arsenic is present in water mainly in the forms of arsenate (As^{5+}) and arsenite (As^{3+}). Arsenic imprinted cryogel columns were prepared for the removal of two species of arsenic (As^{3+} and As^{5+}) from environmental sources by the assistance of complexing monomer, N-methacryloyl-(L)-cysteine (MAC), due to the high affinity of arsenic towards thiol groups (-SH) of cysteine. As^{3+} and As^{5+} complexed with MAC monomer separately, to possess two different arsenic imprinted cryogel columns as As^{3+} -IIP and As^{5+} -IIP. The presence of MAC monomer in the cryogel structure and the success of complexation were confirmed by the elemental analysis (192.8 µmol MAC/g), FTIR and Raman spectroscopy. The specific surface area of the As-IIP cryogel was found to be 35.6 m²/g with a swelling ratio of 92.5 %. The maximum arsenic adsorption capacities of As^{3+} -IIP and As^{5+} -IIP cryogels were 372.5 µg As^{3+} /g at pH 5.0 and 189.4 µg As^{5+} /g at pH 8.0, respectively. The selectivity experiments of As^{3+} -IIP and As^{5+} -IIP cryogels in the presence of PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- anions were studied in order to determine the relative selectivity coefficients (K'). As^{3+} -IIP and As^{5+} -IIP cryogels were applied to environmental sources and arsenic removal efficiency were reported up to 95 %. Finally, As^{3+} -IIP and As^{5+} -IIP cryogels were used many times for the reusability experiments and the findings showed that there was a negligible decrease in adsorption capacity.

Keywords: Arsenic, Arsenic removal, Hydrogels, Ion Imprinting

Supervisor: Prof. Dr. A. Cemal Saydam, Hacettepe University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Beytepe-Ankara

Co-Supervisor: Prof. Dr Adil Denizli, Hacettepe University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Beytepe-Ankara.

TEŞEKKÜR

Bu tezin ortaya çıkmasında desteğini gördüğüm herkese teşekkür etmek istiyorum.

Bir gün işyerime TS EN ISO 14001 konusunda hazırladığı zilyon! tane dosyayı incelemem için getiren sevgili Dr. Zeynep Yöntem'in "Niye tecrübeni üniversiteye taşımıyorsun" demesiyle bu serüvene atıldım. Kendisine bu çalışmadaki önderliği, bana kattığı değerler ve arkadaşlığı için çok teşekkür ederim. Sonra ayda üç kez yapılan iş seyahatleri sırasında alınan dersler, hamile bir şekilde hazırlanılan ve geçilen yeterlilik sınavı sonrası biyokimya laboratuvarında yapılan tez çalışması...

Sevgili danışmanlarım Prof. Dr. Cemal Saydam ve Prof. Dr. Adil Denizli'ye tez çalışmamdaki tüm destekleri ve yolumu aydınlattıkları için çok teşekkür ederim.

Çok kıymetli hocam, arkadaşım Prof. Dr. Adil Denizli kendisi ile tanıştığım 1995 yılından beri insanlık, dostluk, barış, paylaşma, bilim insanlığı konusunda benim için bir lider olmaktadır. Gerçekten etrafında yarattığı sevgi, barış ve bilim atmosferi ile herkese örnek bir insandır. Bu tezin ortaya çıkmasındaki çok değerli rehberliği, gösterdiği sabır ve anlayış, profesyonel tavsiye, yapıcı eleştiri ve önerileri için Prof. Dr. Adil Denizli'ye minnettarım.

Değerli hocalarım Prof. Dr. Cemal Saydam ve Prof. Dr. Gülen Güllü'ye akademik vizyonuma kattıkları değer, yaptıkları tavsiye ve eleştirilerle tezime değerli katkıları için çok teşekkür ederim. Bu süreçte gösterdikleri barışçı ve olumlu yaklaşımları ile huzurlu çalışmamı sağlamışlardır.

Doç. Dr. Handan Yavuz Alagöz'e tez çalışmam sırasında her sorumu tatlı bir sevecenlikle yanıtlayıp bana yol gösterdiği için teşekkür ederim. Doç. Dr. Sinan Akgöl'e tez çalışmamda katkıları ve arkadaşlığı için teşekkür ederim.

Sevgili hocam Doç. Dr. Gaye Tuncer'e gülen yüzü ve bakış açımızı değiştiren görsellikte ders anlatımı için teşekkür ederim. Ayrıca Doç. Dr. Selim L. Sanin'e tez çalışmamda katkıları için teşekkür ederim.

Prof. Dr. Süleyman Patır'a tezime yaptığı bilimsel katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Başta Dr. Müge Andaç'a ve doktora öğrencisi Veyis Karakoç'a, pek az bildiğim biyokimya sularında yüzerken, öğretmenlikleri ve tezimin ortaya çıkmasına yaptıkları çok değerli bilimsel katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

Doç. Dr. Lokman Uzun, Yrd. Doç. Dr. Bora Garipcan ve Uzman Nilay Bereli'ye tez çalışmamdaki bilimsel katkıları için çok teşekkür ederim.

Dostlukları ve paylaşımları için Araştırma Görevlisi Gözde Baydemir, Doç. Dr. Handan Yavuz Alagöz, Dr. Müge Andaç ve doktora öğrencisi Bahar Ergün'e

kalbimin derinliklerinden teşekkür ederim. Beni tez çalışmasının stresinden uzaklaştırdıkları ve paylaştığımız anı eğlenceye çevirdikleri için. İyi ki varsınız.

Çevre Mühendisliği Bölümü'nden sevgili arkadaşlarım Dr. Ayla Bilgin, Araştırma Görevlisi S. Yeşer Aslanoğlu, Nihal Ceylan ve Gözde Yılmaz'a bu süreçteki paylaşımları için teşekkür ederim.

Biyokimya Bölümü'nden sevgili arkadaşlarım Semra Akgönüllü, Işık Perçin Demirçelik, Ali Derazshamshir, İlker Koç, Gülsu Şener, Yeşeren Saylan, Engin Bayram, Kıvılcım Çaktü, Alper Türkoğlu, Gizem Ertürk, Canan Armutcu, Erkut Yılmaz, Deniz Türkmen, Erdoğan Özgür, Sevgi Aslıyüce, Emel Tamahkar, Cemil Aydoğan, Ilgım Göktürk, Fatma Mutlu, Mehmet Emin Çorman, Duygu Çimen, Kazım Köse, Mitra Jalilzadeh, Fatma Kartal, Kemal Çetin, Tuğba Doğan, Senem Çulha, Monireh Bakhshpour, Recep Üzek, Esmâ Sari, Dilara Saçlıgil, Sabina Hüseyinli, Binnaz Demirci, Gizem Uzunoğlu, Mehmet Yola, Huma Sheikh, Seda Atay ve Ahmet Hamdi Demirçelik'e yardımları ve laboratuarda yarattıkları eşsiz çalışma ortamından dolayı teşekkür ederim.

Akademik bilgisi ve dostluğu ile bana hep destek olan Dr. Cemal Yıldızeli'ne çok teşekkür ederim.

Gurbetteki hayatımda bana ailemi aratmayan sevgili kayınpederim ve kayınvalidem Furuzan-Leyla Bektaş'a destekleri çok teşekkür ederim.

Sevgiyi, dostluğu, doğruyu, fedakarlığı, paylaşmayı öğreten sevgili anneciğim ve babacığım (nurlar içinde yat) her zaman yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Son olarak, sevgili kocam Fırat'a evde yarattığı huzurlu ortam, bana gösterdiği sabır ve sonsuz destek için minnettarım. Bu süreçte hep yanımda olup beni motive ettiği için tüm kalbimle teşekkür ederim. Hayatımın anlamı sevgili kızlarım Doğa ve Damla'ya çalışmamın bitmesini sabırla bekledikleri ve etrafımda kelebekler gibi uçuştukları için çok teşekkür ederim. Sizlere iyi bir örnek olmuş olmayı umuyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Arseniğin Özellikleri	3
2.2. Organik ve Anorganik Arsenik Bileşikleri	3
2.3. Arseniğin Sudaki Kimyası	5
2.4. Arsenik-Sistein Afinitesi	8
2.5. İçme Sularındaki Arsenik ve İzin Verilen Sınır Değerler	9
2.6. Arseniğin Çevrede Bulunuşu	11
2.6.1. Doğal arsenik kaynakları	13
2.6.2. Antropojenik arsenik kaynakları	14
2.7. Arseniğin Toksisitesi ve Sağlık Üzerindeki Etkileri	15
2.7.1. Toksisitesi	16
2.7.2. Metabolizması	17
2.7.3. Akut ve kronik etkileri	19
2.7.4. Akut ve kronik belirtileri	21
2.8. Arsenik Problemi	23
2.8.1. Dünya’da arsenik problemi	23
2.8.2. Türkiye’de arsenik problemi	27

2.8.3.	Türkiye’de 2008 sonrası durum ve arsenik problemi karşısında yapılan iyileştirmeler.....	35
2.9.	Arsenik Uzaklaştırma Yöntemleri	40
2.9.1.	Yükseltgenme (oksidasyon).....	41
2.9.2.	Koagülasyon/birlikte çöktürme	41
2.9.3.	Adsorpsiyon ve iyon değıştirciler	42
2.9.4.	Membran filtrasyonu	43
2.9.5	Türkiye’deki tez çalışmaları.....	45
2.10.	Moleküler Baskılama Teknolojisi	46
2.10.1.	Moleküler baskılama yöntemleri.....	49
2.11.	Kriyojeller.....	52
3.	KİMYASAL MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER.....	57
3.1.	Kimyasal Malzemeler	57
3.2.	DeneySEL Yöntemler.....	58
3.2.1.	N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) monomerinin sentezi.....	58
3.2.2.	MAC-As kompleksinin hazırlanması	58
3.2.3.	As baskılanmış süpermakrogözenekli kriyojelin hazırlanması	58
3.2.4.	Karakterizasyon çalışmaları	59
3.2.5.	Adsorpsiyon deneyleri.....	62
3.2.6.	Seçicilik çalışmaları.....	65
3.2.7.	Çevre suyu örneği ile çalışma	66
3.2.8.	Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik	66
4.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	67
4.1.	Süpermakrogözenekli As Baskılanmış (As-IIP) Kriyojeller	67
4.2.	Karakterizasyon Çalışmaları	68
4.2.1.	NMR çalışmaları	68

4.2.2.	FTIR ile yapı analizi	68
4.2.3.	Raman ile yapı analizi	70
4.2.4.	SEM ile yüzey görüntüleme	72
4.2.5.	Kriyojel veriminin ve şişme özelliklerinin incelenmesi	74
4.2.6.	Elementel analiz.....	75
4.2.7.	Yüzey alanı ölçümleri	75
4.3.	Sulu Çözeltilerden As Adsorpsiyonu	76
4.3.1.	pH'nın etkisi	76
4.3.2.	Akış hızının etkisi	78
4.3.3.	Başlangıç derişiminin etkisi	80
4.3.4.	Adsorpsiyon hızının etkisi	81
4.3.5.	Sıcaklığın etkisi	81
4.4.	Adsorpsiyon İzotermi.....	82
4.5.	Adsorpsiyon Kinetiği.....	87
4.6.	Seçicilik Deneyleri	90
4.7.	Çevre Suyu Örneği ile Çalışma	92
4.8.	Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik	93
4.9.	Literatür ile Karşılaştırma	94
5.	YORUMLAR	102
6.	KAYNAKLAR.....	105
	ÖZGEÇMİŞ	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. As-O ₂ - H ₂ O sisteminde suda As türlerinin Eh-pH diyagramı (25°C sıcaklık ve 1 bar toplam basınç). (Smedley and Kinniburgh, 2002).	6
Şekil 2.2. pH'ın (iyonik dayanımı yaklaşık 0.01 M) fonksiyonu olarak As ⁺³ türlerinin dağılımı (Redoks koşulları belirtilen yükseltgenme seviyesinde, her iki türün de baskın olduğu durumda seçilmiştir) (Smedley and Kinniburgh, 2002).	7
Şekil 2.3. pH'ın (iyonik şiddeti yaklaşık 0.01 M) fonksiyonu olarak As ⁺⁵ türlerinin dağılımı (Redoks koşulları belirtilen yükseltgenme seviyesinde, her iki türün de baskın olduğu durumda seçilmiştir) (Smedley and Kinniburgh, 2002).	7
Şekil 2.4. As ⁺³ adsorpsiyon mekanizmasının ve pH'ın etkisinin şematik gösterimi (Hao et. al., 2009a).	9
Şekil 2.5. Doğada arsenik döngüsü (Başkan ve Pala, 2009).	12
Şekil 2.6. Moleküler baskılanmış polimerin hazırlanması (1) fonksiyonel monomerler (2) çapraz bağlayıcı (3) hedef molekül, a) ön kompleksin oluşumu b) polimerleşme c) hedef molekülün sökölerek tanıma bölgesinin oluşturulması (Yan and Ramstrom, 2005).	48
Şekil 2.7. Kriyojelin sentezlenmesi (Plieva et al., 2005).	53
Şekil 2.8. Süpermakrogözenekli kriyojelin kompozisyonu (Plieva et al., 2005). ...	54
Şekil 2.9. Sephadex G-100, Sephakril S-1000 SF ve -12°C'de 5 mL şırınga içerisinde sentezlenmiş IDA kriyojele ait akış hızı (Plieva et al. 2005). ..	55
Şekil 2.10. İnsan kanının kriyojel kolondan akışı (Kumar and Srivastava; 2010)..	56
Şekil 3.1. Sürekli sistem düzeneği.	63
Şekil 3.2. As iyonuna ait kalibrasyon grafiği.	64
Şekil 4.1. MAC monomeri (A) ve As iyonları ile MAC monomeri arasındaki öngörülen etkileşim (B).	67

Şekil 4.2. MAC monomerinin ^1H -NMR spektrumu.	68
Şekil 4.3. As iyonlarının MAC monomeri ile oluşturduğu komplekslerin FTIR spektrumları.	69
Şekil 4.4. As-IIP kriyojelleri ve NIP kriyojeline ait FTIR spektrumları.	70
Şekil 4.5. MAC monomeri ile MAC-As $^{+3}$ ve MAC-As $^{+5}$ komplekslerinin farklı aralıklardaki karşılaştırmalı Raman spektrumları.	71
Şekil 4.6. (A) As $^{+5}$ -IIP (B) As $^{+3}$ -IIP ve (C) NIP kriyojelin SEM görüntüleri.	73
Şekil 4.7. As-IIP kriyojelin EDAX analizi. (A) İncelenen bölge (B) EDAX sonuç değerleri.	74
Şekil 4.8. pH'ın As $^{+3}$ -IIP ve As $^{+5}$ -IIP kriyojele As adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: akış hızı: 0.5 mL/dk, As derişimi: 500 $\mu\text{g/L}$, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.	77
Şekil 4.9. pH'ın (iyonik dayanımı yaklaşık 0.01 M) fonksiyonu olarak (A) As $^{+3}$ ve (B) As $^{+5}$ türlerinin dağılımı. (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'den yeniden düzenleme). Redoks durumları belirtilen yükseltgenme seviyesi türlere her durumda dominant olacak şekilde seçilmiştir. (Smedley ve Kinniburgh, 2002)	77
Şekil 4.11. İlk derişimin As $^{+3}$ -IIP ve As $^{+5}$ -IIP kriyojele As adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: Akış hızı: 0.5 mL/dk, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.	80
Şekil 4.12. Adsorpsiyon hızının As $^{+3}$ -IIP ve As $^{+5}$ -IIP kriyojele As adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: As derişimi: 500 $\mu\text{g/L}$, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, akış hızı: 0.5 mL/dk, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.	81
Şekil 4.13. Sıcaklığın As $^{+3}$ -IIP ve As $^{+5}$ -IIP kriyojellere As adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: As derişimi: 500 $\mu\text{g/L}$, çözelti hacmi: 50 mL, akış hızı: 0.5 ml/dk, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.	82

Şekil 4.14. As^{+3} -IIP (solda) ve As^{+5} -IIP (sağda) kriyojeller için Langmuir adsorpsiyon izotermlerinin lineer grafikleri.....	83
Şekil 4.15. As^{+3} -IIP (solda) ve As^{+5} -IIP (sağda) kriyojeller için Freundlich adsorpsiyon izotermlerinin lineer grafikleri.....	84
Şekil 4.16. As^{+3} -IIP (A) ve As^{+5} -IIP (B) kriyojellerin deneysel adsorpsiyon kapasitesi ($\mu\text{g/g}$) ile Langmuir ve Freundlich ile modellenen adsorpsiyon kapasiteleri.	86
Şekil 4.17. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin pseudo-birinci derece grafikleri.	88
Şekil 4.18. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin pseudo-ikinci derece grafikleri.....	89
Şekil 4.19. As^{+3} -IIP, As^{+5} -IIP ve NIP kriyojellere adsorplanan As^{+3} , As^{+5} ve yarışmacı anyon miktarları (mg/L). Başlangıç anyon derişimleri: 5 mg/L . Adsorpsiyon koşulları; akış hızı: 0.5 mL/dk , çözelti hacmi: 100 mL , T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g. ...	91
Şekil 4.20. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü. Desorpsiyon koşulları: başlangıç As derişimi: 500 $\mu\text{g/L}$; akış hızı: 0.5 mL/dk , çözelti hacmi: 50 mL , T: 25°C, pH 4.0, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g..	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Bazı önemli organik ve anorganik arsenik bileşikleri.	4
Çizelge 2.2. Arsenik kirliliği olan ülkeler ve izin verilen içme suyu sınır değerleri. 11	
Çizelge 2.3. Dünyadaki 6 farklı maden ocağında ölçülen arsenik derişimleri (Başkan ve Pala, 2009).	15
Çizelge 2.4. Yetişkin bireyler için arsenik bileşiklerinin öldürücü dozu.	16
Çizelge 2.5. Farklı bölgelerde arsenikle kontamine olmuş suyun alımında etkilenmiş insanların idrar, saç ve tırnaklarındaki arsenik derişimleri (Karim, 2000).	19
Çizelge 2.6. Akut ve kronik arsenik zehirlenmesinin belirtileri.	22
Çizelge 2.7. Dünya yer altı sularındaki doğal olarak ortaya çıkan As problemlerinin rapor edilmiş örnek olaylarının özeti (Smedley and Kinniburgh, 2002'den değiştirilerek).	24
Çizelge 2.8. Türkiye'de bölgelere göre su kaynaklarında arsenik derişimleri.	31
Çizelge 2.9. Türkiye'de bölgelere göre toprak ve kayada arsenik derişimleri.	34
Çizelge 2.10. İzmir ili, ilçe ve köylerin içme suyu arsenik değerleri.	38
Çizelge 2.11. Temel arsenik uzaklaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması.	44
Çizelge 2.12. Türkiye'de yapılan tez çalışmaları.	46
Çizelge 3.1. As iyonlarına ait kalibrasyon verileri.....	64
Çizelge 4.1. As-IIP ve NIP kriyojellerin şişme davranışları.	75
Çizelge 4.2. As-IIP kriyojelin elementel analiz sonuçları.	75
Çizelge 4.3. As-IIP ve NIP kriyojellerin yüzey alanı sonuçları.....	76
Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	85
Çizelge 4.5. As ⁺³ -IIP ve As ⁺⁵ -IIP kriyojeller için pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri (Denge derişimi: 0.5 mg/L).....	89

Çizelge 4.6. As^{+3} ve As^{+5} 'e göre sırasıyla As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin, yarışmacı anyonlar varlığında K ve K' değerleri.	90
Çizelge 4.7. As-IIP kriyojellerin çevre suyu örneğine uygulanması.	92
Çizelge 4.8. Arsenik arıtım teknolojilerinin maliyet raporlarının karşılaştırılması.	101

1. GİRİŞ

Arsenik, atmosferde, toprakta, kayalarda, doğal sularda ve organizmalarda bulunabilen bir elementtir. Hava reaksiyonları, biyolojik faaliyet ve volkanik emisyonlar gibi doğal süreçlerin yanında, madencilik, petrol arıtımı, güç santrallerinde fosil yakıtların yakılması ve arsenik içeren pestisit ve herbisit kullanılması gibi çeşitli insan kaynaklı faaliyetler aracılığı ile de yer değiştirebilmektedir. Özellikle yeraltı suyunun toprak ve kaya içerisinden geçerken arsenik gibi bazı bileşikler ve mineralleri çözmesinin bir sonucu olarak sularda arsenik bulunabilmektedir. Arsenik içeren bileşiklerin toksisitesi, nötral, 3 değerlikli veya 5 değerlikli olmalarına, organik veya anorganik formda bulunmalarına bağlıdır. Genellikle anorganik arsenik bileşikler organik arsenik bileşiklerinden daha toksiktir ve As^{+3} 'ün de, As^0 ve As^{+5} 'den daha toksik olduğu bilinmektedir (Yılmaz ve Ekici, 2004; Boreysza et. al., 2006; Başkan ve Pala, 2009). Genellikle arsenik, vücutta içme suyu ve arsenik ile kontamine olmuş yiyecek aracılığı ile birikir (Smedley and Kinniburgh, 2002). Özellikle As^{+3} , organizmada tiyol (-SH) grubu içeren enzimleri inhibe ederek toksik etkisini gösterir (Yağmur ve Hancı, 2002). Arseniğin uzun süreli içme suyu maruziyeti, deri, akciğer, mesane ve böbrek kanserine neden olmasının yanında diyabet, yüksek tansiyon, cildin renk değiştirmesi, deri kalınlaşması (hiperkeratoziz), nörolojik bozukluklar, kas zayıflıkları, iştah kaybı ve bulantıya da neden olur. İçme sularında bulunan arseniğin insan sağlığı üzerindeki kronik toksikolojik etkileri çevresel problemleri de beraberinde getirmiştir. Birçok otoritenin tavsiye ettiği ve yasal olarak belirlediği limitlerin düşürülmesi gerekmiştir. 1993'de Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki arsenik için üst sınırı 50 µg/L'den 10 µg/L'ye indirmiştir (WHO, 1993).

Çevre sularından arsenik uzaklaştırılması, farklı tekniklerle ve absorbanlarla sağlanmıştır. Yeraltı ve yerüstü sularından arsenik uzaklaştırma yöntemi sudaki arsenik derişimine, kullanım yeri ve amacına, maliyetine ve toksik atık oluşturmalarına göre seçilmektedir. Arsenik uzaklaştırılması için yükseltgenme/çöktürme, temel koagülasyon/birlikte çöktürme, adsorpsiyon ve iyon değiştiriciler, membran filtrasyonu, polimer ligand değiştiriciler gibi konvansiyonel yöntemler kullanılmaktadır. (Mohan and Pittman, 2007, Choong et al., 2007). Bununla beraber, bu yöntemler uzaklaştırılması istenilen analite (arsenik) yönelik

seçici değillerdir. İyon baskılama yöntemi, ilgilenilen analit (arsenik) için seçici tanıma bölgelerine sahip polimerlerin hazırlanmasında kullanılan, hedef moleküle yüksek seçicilik gösteren ve son yıllarda iyon uzaklaştırmada kolay uygulanabilir olması nedeniyle oldukça sık kullanılan yeni nesil bir teknolojidir (Say et al., 2003a; Andaç et al, 2004; Ersöz et al., 2004; Aşır et al., 2005; Yavuz et al., 2005; Andaç et al, 2006). Kriyojeller ise, birbiriyle bağlantılı makro gözeneklere sahip hidrojellerdir. Kriyojeller, sahip oldukları bu birbirleri ile bağlantılı makrogözenekleri sayesinde herhangi bir difüzyon sorunu olmaksızın kullanılabilirler.

Arsenik, suda arsenat (As^{+5}) ve arsenit (As^{+3}) formlarında bulunmaktadır. Bu nedenle, sunulan tez kapsamında hem As^{+3} 'e, hem de As^{+5} 'e özgü boşluklar içeren iki farklı (As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP) arsenik baskılanmış kriyojel kolon hazırlanmıştır. Bu amaçla, fonksiyonel monomer olarak N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) sentezlenmiştir ve As^{+3} ve As^{+5} ile ayrı ayrı kompleksleri oluşturularak, polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kontrol kriyojel olarak arsenik içermeyen baskılanmamış kriyojel (NIP kriyojel) hazırlanmıştır. Hazırlanan kriyojeller, nükleer manyetik rezonans (NMR), Fourier-transform Infrared (FTIR) ve Raman spektroskopileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey alanı ölçümleri, kriyojel şişme oranının belirlenmesi, elementel analiz gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Arsenik baskılanmış kriyojel ile sulu çözeltilerden arsenik adsorpsiyonu, karışım ortamında arsenik seçiciliği, çevre sularından arsenik uzaklaştırma etkinliği, arsenik desorpsiyonu ve son olarak kriyojel kolonun tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Arseniğin Özellikleri

Arsenik (As) adı kuvvetli metal olmayan element anlamına gelen, yunanca *arsenikon* kelimesinden türetilmiştir. Elementler çevrede farklı yükseltgenme seviyelerinde bulunurlar ve farklı türler oluşturlar (As , As^{+5} , As^{+3} , As^0 ve As^{-3} gibi). Yükseltgenmiş ortamlarda As en çok oksianyonları olarak bulunur (Choong et al., 2007). Atom numarası 33, atom ağırlığı 74.92 g/mol, yoğunluğu 5.75 g/cm³ olan bir ağır metaldir ve azot grubuna aittir (Henke, 2009). Oda koşullarında fiziksel hali katıdır. Erime ve kaynama noktası sırasıyla 614°C (887K, 1137°F) ve 817°C (1090K, 1503°F)'dir. En yaygın arsenik mineralleri; Arsenoprit ($FeAsS$), Realgar (As_4S_4), Orpiment (As_2S_3)' dir. As derişimi kayalarda ortalama 0.5-2.5 mg/kg'dır (Mohan and Pittman Jr., 2007; Choong et al., 2007). Arsenik toksik bir ağır metaldir ve anorganik formları organik olanlarından daha toksiktir.

2.2. Organik ve Anorganik Arsenik Bileşikleri

Saf arsenik, doğada nadiren bulunan gri renkli ve kırılgan bir metaldir. Arsenik aynı zamanda bir arada bulunduğu elementlerin türüne göre anorganik ve organik bileşikler olarak da sınıflandırılabilir. Arsenik oksijen, klor ya da sülfür ile birlikte bulunduğu **anorganik** arsenik, karbon ya da hidrojenle birlikte bulunduğu ise **organik** arsenik olarak adlandırılır (Smith, 2004; Kumaresan and Riyazuddin, 2001).

Anorganik arsenik terimi As^{+3} ve As^{+5} türlerinin ikisini de kapsar (Hung et. al., 2004). İnorganik arsenik türleri arsenat ve arsenit, organik türlerinden bazıları ise metillenmiş türleri olan monometil arsonik asit ve dimetil arsinik asittir. Çizelge 2.1'de bazı önemli arsenik bileşikleri ve asitlik sabiti (pKa) değerleri verilmiştir (Sun et. al., 2004; Mohan and Pittman, 2007).

Çizelge 2.1. Bazı önemli organik ve anorganik arsenik bileşikleri.

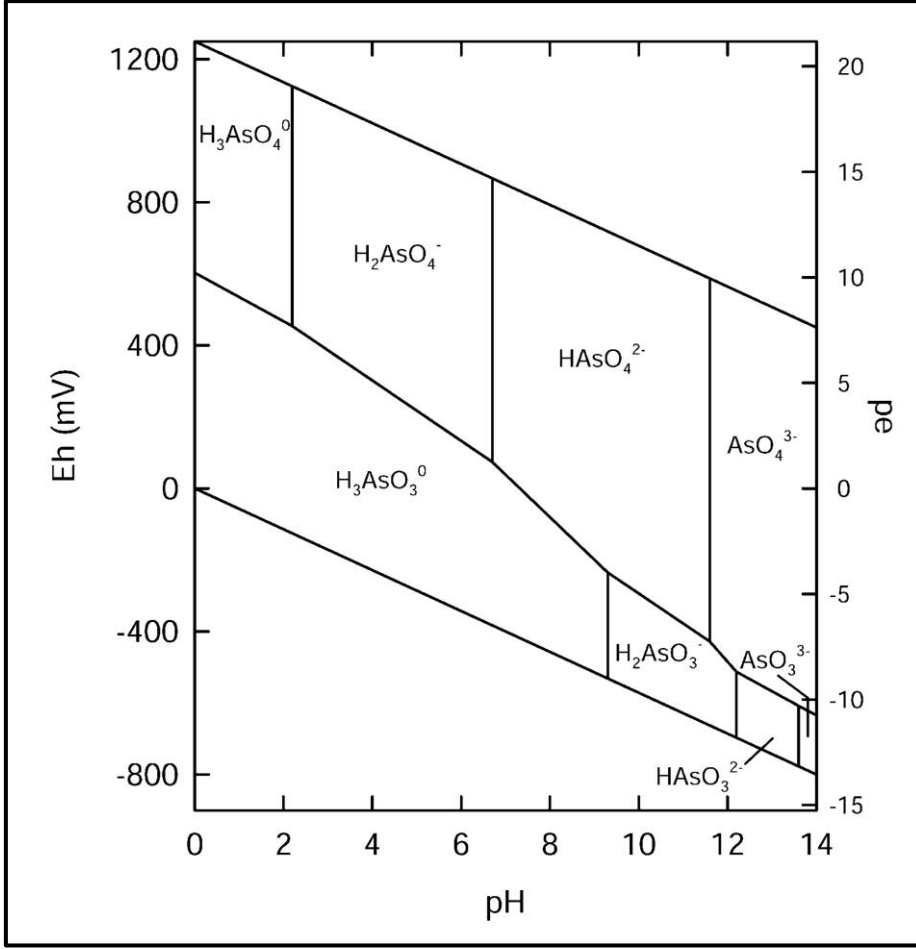
Tür	Kısaltma	Molekül Yapısı	Asitlik sabiti (pKa)
Arsenit	As^{+3}	$\begin{array}{c} OH \\ \\ As - OH \\ \\ OH \end{array}$	9.1
			12.1
			13.4
Arsenat	As^{+5}	$\begin{array}{c} OH \\ \\ O = As - OH \\ \\ OH \end{array}$	2.25
			6.77
			11.60
Monometil Arsonik Asit	MMA	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O = As - OH \\ \\ OH \end{array}$	3.6
			8.2
Dimetil Arsinik asit	DMA	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O = As - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	1.3
			6.2
Arseno Betain	AsB	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C - As^+ - CH_2 - C(=O)OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	2.18
Arsenokolin	AsC	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C - As^+ - CH_2 - CH_2 - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	-
Trimetil Arsin Oksit	TMAO	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C - As^+ - OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	3.6
Tetrametil Arsonyum İyonu	TMA s^+	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C - As^+ - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-

2.3. Arseniğin Sudaki Kimyası

Arseniğin kimyası pek çok forma sahip olması nedeniyle karmaşıktır. Doğada, +5 (arsenat), +3 (arsenit), 0, ve -3 yükseltgenme basamaklarında bulunur. -3 ve 0 değerlikli arsenik doğada nadiren bulunur (Bissen and Frimmel, 2003). Arsenik doğada kolay bir şekilde yükseltgenme basamağını ve kimyasal formunu değiştirir. Arseniğin değerliğini ve türünü suyun pH değeri, redoks potansiyeli, sülfür, demir ve kalsiyum gibi iyonların varlığı ve mikrobiyal aktivite etkilemektedir (EPA, 2002a).

Arsenik (III) güçlü bir asittir ve genellikle oksit ve nitrojen ile kompleksleşir. Aksine Arsenik (V) yumuşak asit gibi davranır, sülfidlerle kompleks oluşturur. Arseniğin anorganik formları sıklıkla su kaynaklarında bulunur. Arsenik güçlü metaloidler arasında, hem yükseltgenme hem de indirgenme koşullarında harekete geçmeye hassastır (pH 6.5-8.5). +5 değerlikli türleri oksijen bakımından zengin, aerobik çevrelerde baskın ve kararlıdır. +3 değerlikli arsenitler yeraltı suyu gibi yumuşak indirgen anaerobik çevrelerde baskındır (Mohan and Pittman, 2007).

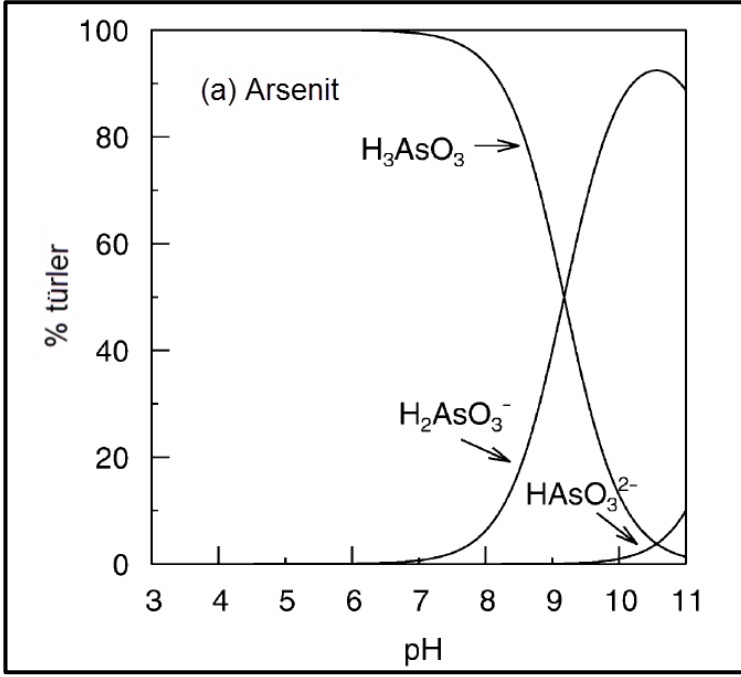
pH ve redoks potansiyeli, arsenik türünü kontrol eden en önemli parametrelerdir. Şekil 2.1'de anorganik arsenik için pH ve redoks potansiyeli grafiği görülmektedir. Yükseltgenme durumunda yani Eh pozitif iken arsenat baskındır. İndirgenme durumunda ise arsenit baskındır. Dolayısıyla arsenit daha çok yer altı suyunda, arsenat ise yüzeysel sularda bulunur (Smedley and Kinniburgh, 2002).



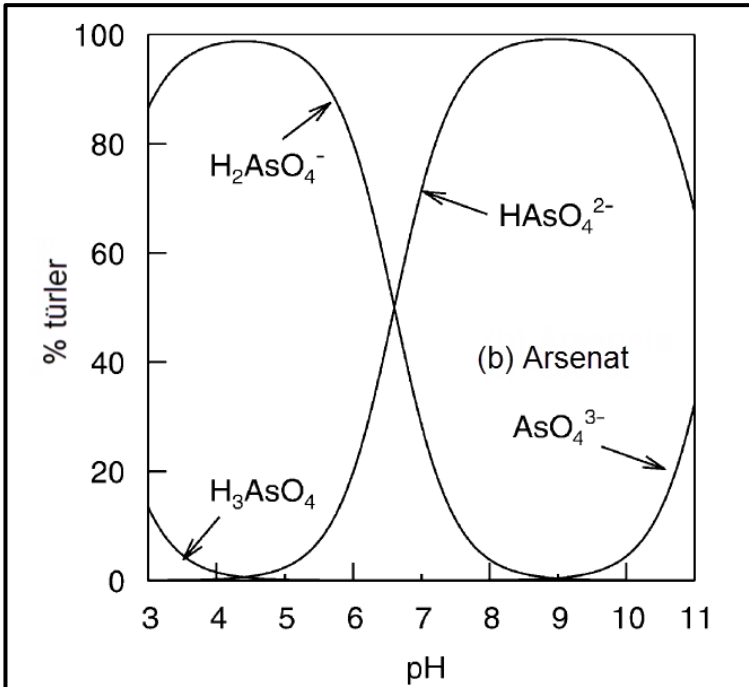
Şekil 2.1. As-O₂ - H₂O sisteminde suda As türlerinin Eh-pH diyagramı (25°C sıcaklık ve 1 bar toplam basınç). (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Arseniğin doğal sularda arsenit (AsO₃⁻³) ve arsenat (AsO₄⁻³) olarak iki formu yaygındır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi pentavalent (+5) arsenatın sulu çözeltilerdeki türleri AsO₄⁻³, HAsO₄⁻², H₂AsO₄⁻, H₃AsO₄⁰’tür. Trivalent (+3) arsenit türleri ise AsO₃⁻³, HAsO₃⁻², H₂AsO₃⁻, H₃AsO₃⁰’tür (Mohan and Pittman, 2007). Yükseltgenme durumunda, H₂AsO₄⁻ düşük pH’larda (6.9’dan daha düşük) baskın olan tür iken, daha yüksek pH’larda HAsO₄⁻² baskın duruma gelmektedir. H₃AsO₄ son derece asidik ve AsO₄⁻³ ise son derece bazik şartlarda bulunmaktadır. İndirgenme durumunda ise; pH’ın 9.2’den daha düşük olduğu durumlarda yüksüz olan H₃AsO₃ baskın durumdadır (Smedley and Kinniburgh, 2002).

Arsenat ve arsenit türlerinin dağılımı pH’ın bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

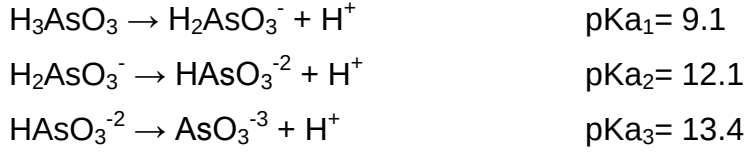


Şekil 2.2. pH'ın (iyonik dayanımı yaklaşık 0.01 M) fonksiyonu olarak As^{+3} türlerinin dağılımı (Redoks koşulları belirtilen yükseltgenme seviyesinde, her iki türün de baskın olduğu durumda seçilmiştir) (Smedley and Kinniburgh, 2002).

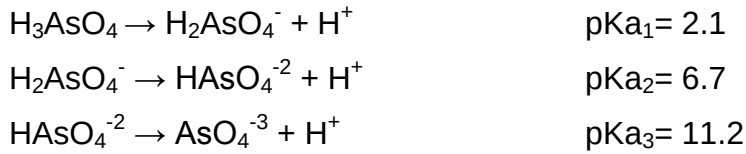


Şekil 2.3. pH'ın (iyonik şiddeti yaklaşık 0.01 M) fonksiyonu olarak As^{+5} türlerinin dağılımı (Redoks koşulları belirtilen yükseltgenme seviyesinde, her iki türün de baskın olduğu durumda seçilmiştir) (Smedley and Kinniburgh, 2002).

+3 değerlikli arseniğin (arsenitin), -3 değerlikli anyonuna (AsO_3^{-3}) dayalı asitlik türlerine (HAsO_3^{-2} , $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-}$, H_3AsO_3) ilişkin denklemler ve asitlik sabitleri (pKa) aşağıda verilmektedir (Mohan and Pittman, 2007).



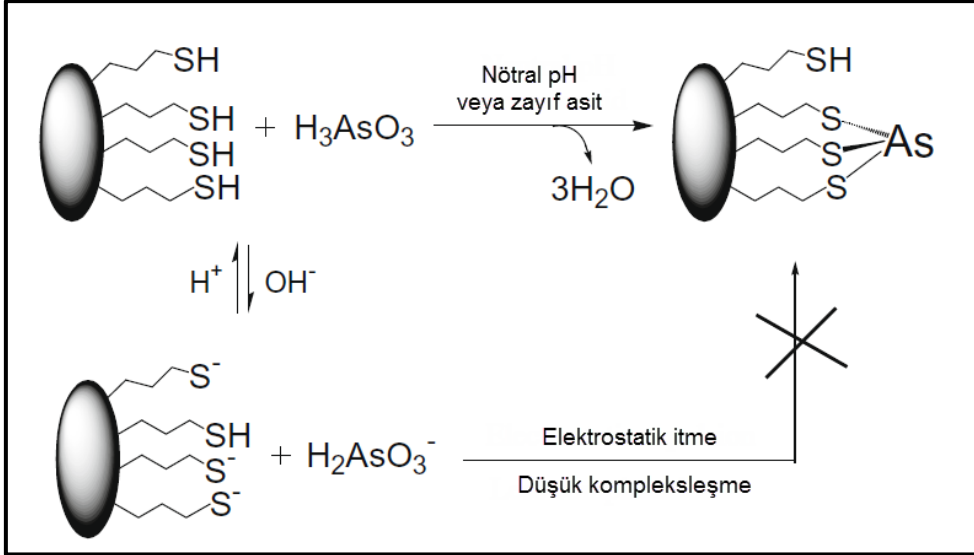
+5 değerlikli arseniğin (arsenat), yine -3 değerlikli anyonuna (AsO_4^{-3}) dayalı değişik asitlik türleri (HAsO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-}$, H_3AsO_4) için pKa değerleri ise aşağıda verilmektedir (Mohan and Pittman, 2007).



Aynı pH değerinde arseniğin sudaki türlerinin farklı dağılımı, +3 veya +5 değerlikli, arsenik uzaklaştırma yöntemlerinde önemli bir seçim kriteridir ve arıtma veriminde etkili olmaktadır (Henke, 2009).

2.4. Arsenik-Sistein Afinitesi

Sistein, proteinleri oluşturan 20 aminoasitten biridir ve yan zincirinde fonksiyonel bir tiyol grubu (-SH) bulundurur. Arseniğin sistein amino asidinin tiyol gruplarına olan afinitesi uzun zamandır bilinmektedir (Hao et. al., 2009a).



Şekil 2.4. As^{+3} adsorpsiyon mekanizmasının ve pH'ın etkisinin şematik gösterimi (Hao et. al., 2009a).

As^{+3} tiyol içeren moleküllerle kararlı kompleks oluşturmaktadır. Şekil 2.4'de görüldüğü üzere, optimize koşullar altında, her bir arsenik atomu ($-\text{SH}$) üzerinden üç sülfür atomuna bağlanır ve üç su molekülü serbest kalır. Yüksek pH'da, iyonize H_2AsO_3^- ve tiyolatlar arasındaki elektrostatik itmeden dolayı daha az yüzey kompleksleri oluşmuştur.

2.5. İçme Sularındaki Arsenik ve İzin Verilen Sınır Değerler

İçme suyundaki arseniğin kronik toksikolojik etkilerinin kanıtlanması ile birçok otoritenin tavsiye ettiği ve yasal olarak belirlediği limitlerin düşürülmesi gerekmiştir. 1993'te Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki arsenik için kılavuz değeri geçici olarak $50 \mu\text{g/L}$ 'den $10 \mu\text{g/L}$ 'ye indirmiştir. Tavsiye edilen yeni değer; arseniğin toksik olmasına, özellikle kanserojen olması konusunda, farkındalığın artmasına ve nicel olarak ölçülebilmesine dayanmaktadır (WHO, 1993). Bununla beraber, endüstriyel kimyasallara uygulanan risk değerlendirilmesi ile ilgili standart süreç arseniğe uygulandığında, izin verilen maksimum derişim daha aşağı olmaktadır. WHO'nun içme suyu için önerdiği izin verilebilir en yüksek arsenik sınır değeri, "*kabul edilebilir sağlık riski*" ile ilişkilidir ve yaşam boyu kanser olma riskinin 100.000 kişide 10 kişiyi geçmemesi olarak tanımlanır. ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) arsenik sınır değeri için $0.17 \mu\text{g/L}$ kadar düşük bir orandan söz etmektedir.

EPA 3 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L ve 20 µg/L için birer ekonomik değerlendirme yapmış ve 10 µg/L'lik arsenik sınır değerini halkın sağlıklı suya ödeyebileceği ücret ve su iyileştirme teknolojilerinin varlığı açısından en ekonomik değer olarak seçmiştir (Bu hesaplamada bir insanın yaşamının korunmasının bedeli 6.1 milyon USD olarak hesaplanmıştır). EPA, 2001'de bu değeri standart olarak kabul etmiş fakat uygulamaya Ocak 2006'da başlanmıştır. EPA, sularda arsenik limitinin 5 µg/l olmasını önermektedir. Ancak bu kural ABD su endüstrisine yüksek maliyet - tahminen yılda 200 milyon \$- getirdiği için yeniden gözden geçirilmiştir. Birçok ulusal otorite limitlerini WHO kılavuz değerine azaltmaya çalışırken, birçok ülke ve özellikle gelişmekte olan ülkeler, düşük derişimler için yeterli deney faaliyetleri olmamasından dolayı, hala 50 µg/L standardında çalışmaktadır. Örneğin; Çin, Nepal, Bangladeş gibi Asya Ülkeleri ile Şili, Arjantin, Meksika gibi Güney Amerika ülkeleri ise 50 µg/L arsenik limitini düşürmemiştir. Bu ülkelerde arıtım zorluğunun yanı sıra deney ve özellikle arıtım maliyetleri de limitleri düşürmekte etken olmaktadır (EPA, 2001; EPA, 2002b; Smedley and Kinniburgh; 2002; Choong et al., 2007; Öngür, 2008). Avrupa Birliği'nde içme suyunda maksimum kabul edilebilir derişim 10 µg/L olarak 01.01.2007'de uygulamaya başlamıştır (98/83/EC, 1998).

Arsenik kirliliği olan ülkeler ve izin verilen içme suyu sınır değerleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Mohan and Pittman, 2007).

Çizelge 2.2. Arsenik kirliliği olan ülkeler ve izin verilen içme suyu sınır değerleri.

Ülke	İzin verilen maksimum sınır değerler (µg/L)
Arjantin	50
Bangladeş	50
Kamboçya	50
Çin	50
Şili	50
Hindistan	10
Japonya	10
Meksika	50
Nepal	50
Yeni Zelanda	10
Tayvan	10
ABD	10
Vietnam	10

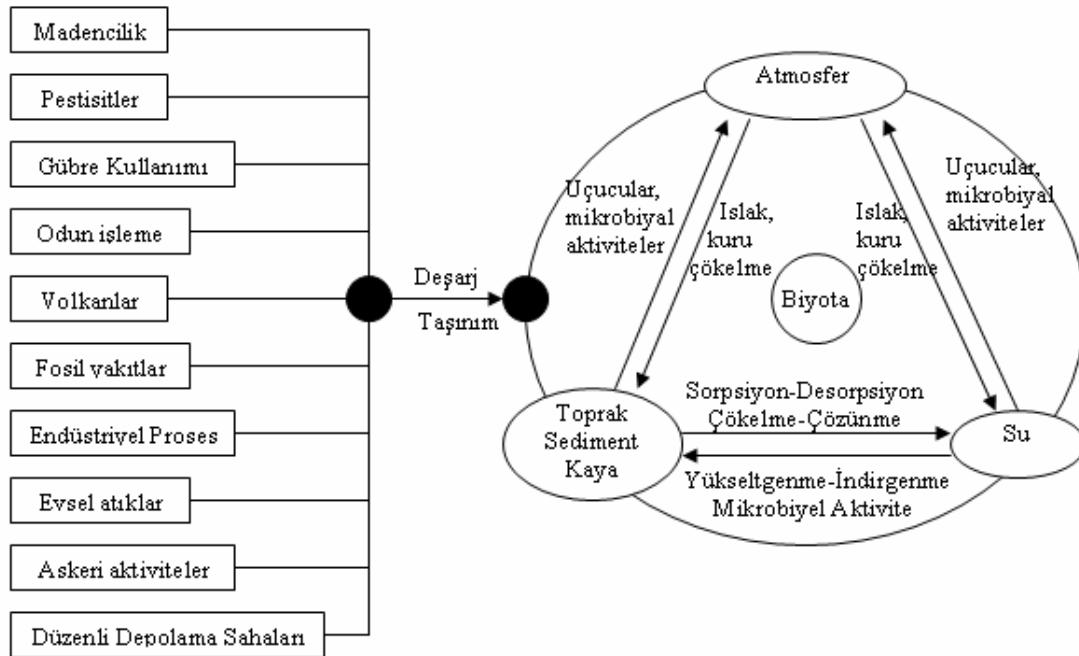
Ülkemizde ise içme ve kullanma sularında arsenik için izin verilen sınır değer 2005 yılına kadar 50 µg/L idi. Bu tarihten sonra “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik” gereği izin verilen sınır değer 10 µg/L’ye indirilmiş ve 3 yıllık bir geçiş süresi verilmiştir (R.G., 2005). Buna göre, Şubat 2008’den itibaren içme ve kullanma sularında ülkemizde izin verilen sınır değer 10 µg/L olarak uygulanmaktadır. Türk Standardları Enstitüsü tarafından yayınlanan TS 266 “Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular” standardında da arsenik sınır değeri 10 µg/L olarak belirlenmiştir (TS 266, 2005).

2.6. Arseniğin Çevrede Bulunuşu

Arsenik her yerde bulunabilen bir elementtir. Bulunduğu yerler arasında; atmosfer, toprak, kayalar, doğal sular ve organizmalar sayılabilir. Arsenik hava reaksiyonları, biyolojik faaliyet ve volkanik emisyonlar gibi doğal süreçlerin kombinasyonu dışında madencilik, demirsiz ergitme, petrol arıtımı, güç santrallerinde fosil yakıtların yakılması ve arsenik içeren pestisit ve herbisit kullanılması gibi çeşitli

insan kaynaklı (antropojenik) faaliyetler aracılığı ile de yer değiştirir (Smedley and Kinniburgh, 2002; Biswas et al., 2008).

Özellikle yeraltı suyunun toprak ve kaya içerisinden geçerken arsenik gibi bazı bileşikler ve mineralleri çözmesinin bir sonucu olarak sularda arsenik bulunabilmektedir. Yerkabuğunda en çok bulunan yirminci element olan arseniğin oluşumu, dağılımı ve nedeni üzerinde, özellikle son yıllarda daha çok durulmaya başlanmıştır. Şekil 2.5’de doğadaki oluşumu ve döngüsü görülen arsenik, doğada hem doğal hem insan kaynaklı olarak bulunabilir (Başkan ve Pala, 2009).



Şekil 2.5. Doğada arsenik döngüsü (Başkan ve Pala, 2009).

Bangladeş’de yapılan çalışma sonucunda arseniğin ortaya çıkış nedenleri üzerine iki teori ortaya çıkmıştır (Boreysza et al., 2006):

Jeojenik mekanizma:

- Demiroksitler ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) ile arseniğin desorpsiyonu
- Delta sedimanındaki pirit mineralleri (FeAsS)’nin yükseltgenmesi

Antropojenik mekanizma:

- Tarımda; gübre ve pestisit kullanımı
- Sanayide; eczane ürünleri, madencilik üretimi

2.6.1. Doğal arsenik kaynakları

Arsenik doğada yaygın bulunan bir elementtir. İçme sularının doğal kirleticisi olarak görünür. Yer kabuğunda, yer ve deniz sularında ve bunun yanında organik yaşamda bulunabilir (Biswas et al., 2008). Yer kabuğunun üst katmanında bulunan arseniğin ortalama 6 mg/kg ile toplam miktarının 4.01×10^{16} kg olduğu tahmin edilmektedir. Küresel arsenik çevriminde; okyanuslarda 3.7×10^6 kton, yeryüzünde (karada) 9.97×10^5 kton, sedimanlarda 25×10^9 kton ve atmosferde 8.12 kton bulunmaktadır. Volkanik hareketler, kayadan sızma ve doğal olarak görülen orman yangınları da arseniğin doğal kaynakları arasındadır. Ayrıca okyanuslarda gerçekleşen buharlaşma, odun veya petrol yakılması atmosferdeki arsenik emisyonunun diğer kaynaklarıdır. 17150 ton arsenik volkanlardan, 27 ton arsenik okyanuslardan ve 125-3345 ton arsenik odun ve petrol yakılması ile atmosfere salınmaktadır. İnsan faaliyetleri sonucu etkilenmeyen alanlarda ise havadaki arsenik derişimi sadece birkaç nanogram/ m^3 tür (Bissen and Frimmel, 2003; Choong et. al., 2007). Atmosferde bulunan arseniğin en büyük kaynağı volkanik hareketlerdir. Ayrıca, rüzgar erozyonu da atmosferde bulunan arseniğin önemli doğal kaynaklarından. Ortalama emisyon faktörü 6 mg/kg olan arsenikli toprak; rüzgar erozyonu ile yılda 300×10^6 ton partikülü atmosfere vererek yılda toplam 1980 ton arsenik emisyonu gerçekleştirir (Çakıroğlu, 2009). En çok çevresel arsenik problemleri doğal şartlar altında yer değiştirme sonucunda olur. Arsenik; doğal aşınma reaksiyonları, biyolojik faaliyet, jeokimyasal reaksiyonlar, volkanik emisyonlar ve diğer insan kaynaklı (antropojenik) faaliyetler ile harekete geçer. Toprak erozyonu ve sızma; sırasıyla 612×10^8 gr/yıl ve 2380×10^8 gr/yıl çözünmüş ve askıda formlarda arseniğin okyanuslarda oluşmasına neden olmaktadır (Mohan and Pittman 2007).

Doğal sularda arseniğin bulunması, arsenik içeren kayalar ve sedimanlardan sızma sürecine bağlıdır. Bu, genellikle göl kaynaklı-alüvyonlu-molozlu havza

birikintisi (alüvyonlu havza-dolgu yatakları), volkanik birikintiler, jeotermal kaynaklı girişimler, madencilik atıkları ve madencilikte toprak doldurma gibi jeokimyasal çevreler ile bağlantılıdır. Arsenik 300'ün üzerinde mineralin yapısında ve genellikle bakır, çinko, altın ve uranyum gibi içerisinde demir olmayan cevherlerin içinde bulunmaktadır. Arsenik belli başlı cevherlerin (örneğin; enarjit (bakır-arsenik-sülfür minerali) (Cu_3AsS_4)) yapısındadır ve diğer cevherlerde eser miktarda bulunmaktadır (Choong et al., 2007). Doğal sulara arsenik geçişi, akiferin jeolojik, hidrojeolojik ve jeokimyasal özelliklerine bağlıdır. Arseniğin doğadaki en önemli kaynağı sülfür mineralleridir (Bissen and Frimmel, 2003). FeAsS , FeAs_2 , NiAs , CoAsS gibi sülfür mineralleri dışında arseniğin diğer bir önemli kaynağı ise arsenik içeren demir oksitlerdir (Gülbaş, 2009).

2.6.2. Antropojenik arsenik kaynakları

Su, toprak ve havadaki arsenik kirliliği gibi doğal kaynakların yanı sıra antropojenik kaynaklar da çok çeşitlilik göstermektedir. Bunlar; madencilik faaliyetleri, fosil yakıtların yakılması, arsenik içeren pestisit, herbisit ve mahsul kurutucu kullanımı, hayvan yemi (özellikle tavuk çiftliği için) katkısı olarak arsenik kullanımı insan sağlığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Pestisit ve herbisit gibi arsenik içeren ürünlerin kullanımı son yıllarda önemli derecede azalmış olmasına rağmen, ahşap korumasında kullanımı hala yaygındır. Arsenik içeren bileşiklerin kullanımının çevre üzerindeki etkisinin, lokal olarak en azından, birkaç yıl daha kalacağı öngörülmektedir (Mohan and Pittman, 2007; Biswas et al., 2008). Örneğin, metal cevherlerinin ergitilmesi, arsenik içerikli pestisitlerin kullanılması ve ahşap koruyucu maddeler gibi önlem alınmayan insan faaliyetleri arseniği doğrudan çevreye salmaktadır (Choong et al., 2007).

Son zamanlara kadar arsenik, ülserin, tüberkülozun, frengi ve birçok başka hastalıkların tedavisi gibi farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Çok yakın zamana kadar, arsenik, haşere ilacı, mantar öldürücü ilaç, kemirgen ilacı ve ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. Arseniğin yaygın kullanımı; tarım ilaçları, ahşap koruyucular, nem tutucular, cam, alaşımlar, elektronik bileşenler (yarı iletken maddeler), pigmentler ve ilaçların üretimindedir (Choong et al., 2007). Seramik, çimento, kozmetik, boya, deri, kağıt/kağıt hamuru üretimi arsenik atıklarına neden

olan endüstriyel faaliyetler arasında yer almaktadır (Topal, 2009). Termik santrallerde ve evlerde kullanılan kömürün yakılması sonucu bacada yoğunlaşan As_4O_6 uçuşması sonucu arsenik emisyonu gerçekleşir (Çakıroğlu, 2009). Arsenik tarım sektöründe ise, tarım ilacı, ek besin ve gübre üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle, pamuk üretiminde zararlı ot ve böcek üremesini kontrol altına almak için kalsiyum arsenat formunda kullanılmaktadır. Yarı iletken malzemeler için elektronik sanayide, metalik arsenik formunda sarf edilmektedir. Cam endüstrisinde arsenik trioksit, renk giderme ve rafine ajanı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca orman endüstrisinde kereste koruyucusu olarak kromatlı bakır arsenat, amonyaklı bakır asetat gibi formlarda kullanılmaktadır (Topal, 2009).

Arsenik içeren pestisitlerin kullanımı arseniğin noktasal olmayan antropojenik kaynakları arasında yer almaktadır. Madencilik faaliyetlerine bağlı olarak oluşan arsenik derişimlerine örnek olarak dünyadaki farklı 6 maden ocağında yapılan ölçüm sonuçları Çizelge 2.3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi en düşük arsenik derişiminin ölçüldüğü maden ocağı türü, demir madeni iken, en yüksek arsenik derişimi kurşun-çinko madenciliğinde ölçülmüştür (Başkan ve Pala, 2009).

Çizelge 2.3. Dünyadaki 6 farklı maden ocağında ölçülen arsenik derişimleri (Başkan ve Pala, 2009).

Maden Ocağı Türü	Bölge	Derişim (mg/kg)
Bakır madeni	Murdochville, QC	500
Altın madeni	Musselwhite, ON	63
Bakır-çinko madeni	Val d'Or, QC	270
Demir madeni	Mont-Wright, QC	<0.70
Kurşun-çinko madeni	Bathurst, NB	2200
Altın madeni	Marathon, ON	270

2.7. Arseniğin Toksisitesi ve Sağlık Üzerindeki Etkileri

Arsenik, intihar ve zehirleyerek adam öldürmelerde kullanılan bir kimyasaldır. Orta çağda arsenik sözcüğü zehir sözcüğüyle eş anlamda kullanılmaktaydı. *Arsenik trioksit* (AsO_3), renksiz ve kokusuz olduğu için yiyecek ve içeceklerde fark

edilmemesi, zehirlenme belirtilerinin kansızlık ve kolera gibi hastalıklara benzemesi nedeniyle sık kullanılan bir zehirdir. Ancak analitik toksikolojideki zehirlenmenin kimyasal olarak tanımlanabilmesi ve diğer ilaçların da zehirlenme amaçlı kullanılması ile arsenikle zehirlenmeler azalmıştır (Yağmur ve Hancı, 2002).

2.7.1. Toksisitesi

Topraktaki arseniğin besinlere geçmesi ile yüksek miktarlarda arsenik besinlerde bulunabilir. Tarımda böcek ilacı olarak sık kullanılan arsenik ve arsenik bileşenleri, sebze ve meyvelerin iyi yıkanmaması sonucu zehirlenmeye yol açacak seviyede arseniğin vücutta birikmesine sebep olabilir. Ayrıca insanda arsenik zehirlenmesi, genellikle arsenik trioksit (arsenik anhidrit), bakır asetoarsenit, kalsiyum veya kurşun arsenat gibi arsenik bileşikleriyle hazırlanmış böcek ilaçlarının ağız veya teneffüs yoluyla alınmasından meydana gelir. Yiyecek ve içeceklerden toplam arsenik alımı genellikle 20-300 µg/gün aralığındadır (IARC-WG, 2009). Yetişkin bireyler için arsenik bileşiklerinin öldürücü dozu Çizelge 2.4'de verilmiştir (Bissen ve Frimmel, 2003; Topal, 2009).

Çizelge 2.4. Yetişkin bireyler için arsenik bileşiklerinin öldürücü dozu.

Arsenik bileşikleri	Öldürücü Doz
Arsenik trioksit	34.5 mg As / kg
Sodyum arsenit	4.5 mg As / kg
Sodyum arsenat	14-18 mg As / kg vücut ağırlığı

Arseniğin akut toksisitesi kimyasal formuna bağlıdır. Arsenik elementel, gaz (arsin), organik ve anorganik formlarda bulunur. Element halindeki arsenik toksik değildir, ancak arsenik bileşikleri arsenikten daha toksiktir ve bileşiğin formu önemlidir. En toksik formu gaz formudur. İnsan sağlığı üzerinde en olumsuz etkiyi yapan arsenik bileşiği solunum yolu ile alınan arsenik hidrür (AsH_3)'dür. Doğada yaygın olarak bulunan formu anorganik arsenik olan arsenik trioksittir (AsO_3) (Denizli ve Yavuz, 2001; Yağmur ve Hancı, 2002). Arsenik içeren bileşiklerin toksisitesi, nötral, 3 değerlikli veya 5 değerlikli olmalarına, organik veya anorganik

formda bulunmalarına ve adsorpsiyon ve giderimlerini etkileyen fiziksel durumlarına bağlıdır. Genellikle anorganik arsenik bileşikleri organik arsenik bileşiklerinden daha toksiktir ve As^{+3} 'ün de As^0 ve As^{+5} 'den daha toksik olduğu bilinmektedir (Yılmaz ve Ekici, 2004; Boreysza et. al., 2006; Başkan ve Pala, 2009).

Arsenik bileşiklerinin toksisite düzeyleri;

Arsenik hidrür gazı (AsH_3) > Anorganik (As^{+3}) > Organik (As^{+3}) > Anorganik(As^{+5}) > Organik (As^{+5}) > As^0 .

şeklindedir.

Elementel formdaki arsenik ve arsenik bileşikleri, Avrupa Birliği'nin 67/548/EEC sayılı direktifi Ek 1 listesine göre çevre için zehirli ve tehlikeli maddeler sınıfına dahil edilmiştir. Aynı listede bazı arsenik bileşikleri örneğin; arsenik trioksit, arsenik oksit, arsenik asidi ve tuzları kanserojen olarak da sınıflandırılmıştır. ABD'nin Çevre Koruma Ajansı (EPA) arseniği A sınıfı insan için kanserojen olarak sınıflandırmıştır. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) da arseniği 1. grup insan için kanser yapıcı bileşikler arasına almıştır (67/548/EEC, 1967; EPA, 2000a; IARC, 2012). Genelde Tayvana özgü kara ayak hastalığı alanında yetiştirilen balık ve kabuklu deniz hayvanlarının tüketimi ile anorganik arseniğin sindiriminden kaynaklanan sağlık riski üzerine yapılan çalışmada, beş ayrı su kültürü türünden (çiklet balığı (*Oreochromis mossambicus*), sütbalığı (*Chanos chanos*), kefal balığı (*Mugil cephalus*), deniztarağı (*Meretrix lusoria*) ve istiridye (*Crassostrea gigas*)) kaynaklanan kümülatif kanser risklerinin 10^{-6} ve 10^{-4} aralığında olduğu bulunmuştur. Toksikolojik olarak, bu su kültürü türlerinin yaşam boyu tüketimi ile yüksek oranda sindirimi insan sağlığına zararlı olabileceğini göstermektedir (Liang et. al., 2011).

2.7.2. Metabolizması

Arsenik bileşikleri insan vücuduna solunum ve sindirim yolları ile alınabilir. Ayrıca ciltle de emilebilir (Denizli ve Yavuz, 2001). Genellikle arsenik vücutta içme suyu ve arsenik ile kontamine olmuş yiyecek aracılığı ile birikir (Smedley and

Kinniburgh, 2002). As^{+5} proteinlere bağlanarak ATP sentezini bloke eder. As^{+3} ise, enzimlere bağlanarak doku büyümesine engel olur (Boreysza et. al., 2006).

Arsenik bir dereceye kadar yumuşak dokularda birikir. Arsenaminler kemiklerde, tüm arsenik bileşikleri ise saç ve tırnaklarda birikir. Tırnaklarda Mee çizgileri oluşturur. Maruz kalınmasından 6 hafta sonra bu çizgiler görülür. Tırnaklarda görülen bu beyaz bandın tırnak dibine olan uzaklığı ölçülerek maruziyet zamanı tayin edilebilir. Başlıca atılım yolu böbreklerdir. Organizmada arsenik böbrek, karaciğer, kalp, beyin gibi bütün yumuşak dokulara dağılır. Özellikle keratine zengin olan saç, tırnak, deri gibi dokularda birikir. Saç ve kılda toplanan arsenik yavaş bir şekilde idrarla atılır. Bu nedenle arsenik ile ölümlerde saç, kıl ve tırnak en önemli analiz örnekleridir. As^{+3} organizmada tiyol (-SH) grubu içeren enzimleri inhibe ederek toksik etkisini gösterir (Yağmur ve Hancı, 2002). Protein ve enzimlerin tiyol grupları ile etkileşimleri, hücrelerin içinde reaktif oksijen türlerinin artışı ve sonrasında hücre hasarına neden olduğu için arsenik (örn: arsenit) toksik olabilir. Arsenitin (As_2O_3) vücutta 200'den fazla enzimi inhibe ettiği bilinir ve arsenat (As_2O_5) fosfat ile benzer yapıya sahip olduğu için vücutta fosforun yerini alabilir, bu da birçok yıl boyunca kemikte fosfor ile yer değiştirmesine neden olabilir. Arsenat hücre içerisinde kolaylıkla hidrolize olduğu için; fosfatın geçişini, (adenozin difosfat (ADP)'den adenozin trifosfat (ATP)'ye) önler ve böylece hücrenin enerjisini tüketir. Arsin gazı (AsH_3), arsenik bileşiklerinin en toksikidir. Hemolitik anemiye neden olan kırmızı kan hücrelerinin alyuvar yıkımına (hemoliz) neden olur. Ayrıca böbrek yetmezliğinin gelişiminden sorumlu olduğu bilinir (Duker et. al., 2005; Coşkun, 2012). Arseniğin yüksek toksisitesi onun sülfür ile bağlarının kararlılığına bağlıdır (Crosby, 1998).

Farklı bölgelerde arsenikle kontamine olmuş suyun alımından etkilenmiş insanların saç, idrar ve tırnaklardaki arsenik derişim verileri Çizelge 2.5'de raporlanmaktadır (Karim, 2000; Choong et al., 2007). Bitkilerdeki arsenik oranı, bitkinin bulunduğu coğrafi konum, topraktaki arsenik miktarı ve çevresel etmene bağlı olarak farklılık gösterir (Yağmur ve Hancı, 2002).

Çizelge 2.5. Farklı bölgelerde arsenikle kontamine olmuş suyun alımında etkilenmiş insanların idrar, saç ve tırnaklarındaki arsenik derişimleri (Karim, 2000).

Bölge	İdrar (mg/L)	Saç (mg/kg)	Tırnak (mg/kg)
Fairbanks, Alaska	0.1783	1.0	4.0
Millard County, Utah	0.025 - 0.66	0.10 - 4.7	-
Antofagasta, Şili	0.025 - 0.77	4.0 - 83.4	-
Lassen County, Kaliforniya	-	0.01 - 2.0	-
Tayvan	0.0366 - 0.259	-	-
Batı Bengal, Hindistan	0.03 - 2.0	1.81 - 31.05	1.4 - 52.03
Bangladeş ^a	0.05 - 9.42	1.1 - 19.84	1.3 - 33.98

^aEtkilenmiş alanlarda bulunan az miktarda verinin ortalaması.

2.7.3. Akut ve kronik etkileri

Arsenik zehirlenmesi, ya bir kerede alınan yüksek dozda arsenikten (akut zehirlenme) veya küçük dozlarda ard arda alınmaktan (kronik zehirlenme) kaynaklanır. Akut zehirlenme için öldürücü doz 1-2 mg/kg vücut ağırlığıdır. Kronik zehirlenmede semptomlar maruziyetten 2-5 yıl sonra ortaya çıkmaktadır (Boreysza et. al., 2006). Arseniğin uzun süreli içme suyu maruziyeti deri, akciğer, mesane ve böbrek kanserine neden olmasının yanı sıra cildin renk değiştirmeleri, deri kalınlaşması (hiperkeratoziz), nörolojik bozukluklar, kas zayıflıkları, iştah kaybı ve bulantıya da sebep olur. Akut zehirlenmelerde farklı olarak kusma, yemek borusu ve karın ağrısı ile kanlı ishal görölmektedir (Mohan and Pittman, 2007).

Arseniğin ortaya çıkışı ve toksisitesi üzerine kapsamlı bir araştırma yapılmıştır. Arseniğin toksisitesi karmaşık bir olgudur ve genel olarak akut ve ikincil-akut (sub-akut) tipler olarak sınıflandırılır. Acil tıbbi bakım gerektiren akut arsenik zehirlenmesi genellikle kontamine yiyecek veya içeceğin sindiriminden ortaya çıkar.

Akut Belirti: Akut arsenik zehirlenmesinin en önemli erken bulguları ağızda ve boğazda yanma ve kuruluk, *dysphasia*, kolik tarzında anormal ağrı, fışkırtarak kusma, ağır ishal ve *hematuria*'yı kapsar. Susuzluğun sonucu olarak kas krampları, yüz ödemi ve kalp anomalileri, şok hızla oluşabilir (Choong et al., 2007).

Genel olarak, *arsenicosis* veya kronik arsenik zehirlenmesinin bilinen dört aşaması vardır (Choong et al., 2007):

Klinik öncesi (hastalık öncesi): Hasta semptom göstermez fakat arsenik idrarda veya vücut doku örneklerinde saptanabilir.

Klinik: Bu aşamada deride çeşitli etkiler görülebilir. En yaygın semptomu derinin koyulaşması (melanoz), sıklıkla avuç içlerinde gözlenir. Göğüs, sırt, bacaklarda ve diş etlerinde kara lekeler de rapor edilmiştir. Ödem de (el ve ayakların şişmesi) sıklıkla görülen bir semptomdur. En önemli semptomu sıklıkla avuç içi ve ayak tabanında görülen derinin sertleşmesidir (keratoz). WHO bu aşamanın 5-10 yıl arseniğe maruziyet gerektirdiğini tahmin etmektedir.

Komplikasyonlar: Klinik semptomlar daha fazla belirgin hale gelir ve iç organlar etkilenir. Karaciğer, böbrekler ve dalak büyümesi raporlanmaktadır. Bazı araştırmalar bu aşamada konjüktivit, bronşit ve şeker hastalığının arsenik maruziyeti ile bağlantılı olabileceğini göstermektedir.

Malignite (habis tümör): Tümör veya kanserler deriyi veya diğer organları etkiler. Etkilenmiş kişide kangren veya deri, akciğer veya mesane kanseri gelişebilir.

Arsenicosis terimi kronik arsenik tosisitesinin sağlık etkisini adlandırmak için uydurulmuştur ve sonra WHO tarafından insanlarda uzun süreli arseniğe maruziyetten oluşan kronik hastalık anlamında kullanılmıştır (Mazumder and Dasgupta, 2011).

2.7.4. Akut ve kronik belirtileri

Yüksek dozda (70-180 mg) arsenik alımı akut olarak ölüme neden olabilir. Arsenik alınır alınmaz 1 saat içinde belirti ve bulgular ortaya çıkar, bazen bu süre 12 saate kadar uzayabilir (Denizli ve Yavuz, 2001; Yağmur ve Hancı, 2002). Akut arsenik zehirlenmesinin santral belirtileri genellikle 2-3 gün içinde ortaya çıkar. Polinöropati, saç dökülmesi ve tırnaklarda Mee çizgilerinin ortaya çıkması gibi geç belirtilerse 1-3 hafta içinde ortaya çıkar. İnsanda kronik arsenik etkileri üzerine çok çalışılmış ve dokümanite edilmiştir. Arseniğin kronik belirtileri çoğunlukla arsenik içeren suları içen popülasyonlarda görülür. Deri lezyonları en baskın semptomu olup yaklaşık 5 yıl süresinde ortaya çıktığı bilinir (Duker et. al., 2005).

Bugüne kadarki güncel bulguların sonuçları; deri lezyonları, yüksek kan basıncı, nörolojik fonksiyon bozuklukları, şeker hastalığı, kronik hastalık ve tüm bu nedenlere bağlı bebek ve yetişkin hastalıkları ölüm oranı üzerinde As maruziyetinin ters etkilerinin olduğunu göstermektedir (Chen et. al., 2009; Yunus et al., 2011). Akut ve kronik arsenik zehirlenmesinin belirtileri Çizelge 2.6'da verilmiştir (Denizli ve Yavuz, 2001; Yağmur ve Hancı, 2002; Duker et. al., 2005; Choong et al., 2007; Tunçok, 2008; Mazumder and Dasgupta, 2011).

Arseniğin tedavisinde mide zaman geçirmeden yıkanmalı, genel tedavi prensipleri yanında karbonhidrat ve proteinden zengin yağdan fakir diyet verilmeli, gerekirse oksijen verilmeli, sistemik antidot olarak BAL (dimerkaprol) verilmelidir.

Çizelge 2.6. Akut ve kronik arsenik zehirlenmesinin belirtileri.

Akut Belirtiler	Kronik Belirtiler
Mide bulantısı	Bulantı
Kusma	Diş etlerinde kanama ve diş etlerinde siyah çizgi
İştahsızlık	İştahsızlık, zayıflık, yavaş yavaş güçten düşme
Kanlı ishal (mide-bağırsak iltihabı)	İshal ya da kabızlık
Beslenme eksikliği ve kansızlık	Kansızlık ve tırnaklarda tipik çizgiler belirmesi
Şiddetli karın ağrısı (bunu izleyen dolaşım ve kalp yetmezliği birkaç saat içinde ölüme neden olabilmektedir.)	Ciltte tümör gelişimi gösterebilen pullanma ve renk değişikliği
Ağız ve boğazda yanma	Yağ dokusunda bozulma
Nefeste arsenik kokusu (sarımsak kokusu), ağızda metalik tat	Sarımsak kokulu terleme
Ateş	Deri, akciğer, mesane kanseri
Bazen hafif sarılık	Karaciğer büyümesi, siroz, sarılık
Özellikle ellerde ve ayaklarda kızarma, ağrılı şişme	Ayakta kangren (kara ayak hastalığı)
Baş dönmesi, baş ağrısı	Alt göz kapağı ve ayak bileği ödemi
Felç, koma ve ölümle sonuçlanabilir	Felç ve bilinç bulanıklığıyla ortaya çıkan sinir sistemi bozukluğu
Çırpınma, titreme, sarsılma (merkezi ve çevresel sinir sistemine ait bozukluklar)	Sinir sistemi hastalığı (nöropati)
Soğuk ve ıslak bir cilt	Deriyle ilgili lezyonlar (hiperpigmentasyon, hiperkeratoz, saç dökülmesi)
Kalpte ritim bozuklukları gibi rahatsızlıklar	Periferik damar hastalığı
Düzensiz nabız, solgun yüz, gözlerde çökme	Kas güçsüzlüğü
	Mide ve bağırsak sistemi bozukluğu
	Boşaltım sistemi bozukluğu
	Böbrek fonksiyon bozukluğu

2.8. Arsenik Problemi

2.8.1. Dünya’da arsenik problemi

Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (UNDP)’nin açıkladığı “İnsani Gelişme Raporu 2006, Kıtılığın Eşliğinde, Güç, Yoksulluk ve Küresel Su Krizi” adlı raporda arıtılmamış suda bulunan doğal maddelerin milyonlarca insan için risk yarattığı, arıtılmamış yer altı suyunun içme amaçlı kullanılmasının yaklaşık 60 milyon insanın “arsenik zehirlenmesi”ne maruz kalabileceği, gelecek 50 yılda kanserden 300,000 ölüm ve 2.5 milyon arsenik zehirlenme vakasının insanları tehdit edeceği belirtilmektedir (UNDP, 2006). İlk yaygın arsenik zehirlenmesi olayı, yarım yüzyıl önce keşfedildi (Arjantin C’ordoba eyaletinde ve Tayvan’da (kara ayak hastalığı)) (Henke, 2009).

Doğal sulardaki arseniğin dünya çapında bir problem olduğu belirtilmiştir. Arsenik probleminin yakın zamanda ABD, Çin, Şili, Bangladeş, Tayvan, Meksika, Arjantin, Polonya, Kanada, Macaristan, Yeni Zelanda, Japonya ve Hindistan’da olduğu bildirilmiştir. 21 ülke arasında risk altındaki en büyük nüfusun, yer altı arsenik kontaminasyonu ile Bangladeş olduğu, onu Hindistan’daki Batı Bengal’in takip ettiğini belirtilmektedir (Mohan and Pittman, 2007).

Dünyanın çeşitli bölümlerindeki büyük akiferlerde, 50 µg/L’nin üzerinde derişimlerde As bulunması önemli problemlere neden olmaktadır. En dikkate değer olaylar Arjantin, Banladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan (Batı Bengal), Meksika, Romanya, Tayvan Vietnam’ın bölümlerinde ve ABD’nin birçok bölümünde, özellikle güneybatısında görülmüştür. Çizelge 2.7’deki rapor maden kaynaklarının yanında doğal kaynakların zenginleştirilmesini de içermektedir. Nepal, Myanmar ve Kamboçya’nın bölümleri gibi diğer bölgelerdeki yer altı su kalitesinin araştırmaları 50 µg/L’yi geçen bazı kaynaklardaki As derişimini daha fazla ortaya çıkarmıştır. Arjantin, Japonya, Yeni Zelanda, Şili, Kamçatka, İzlanda, Fransa, Dominik ve ABD’nin bölümlerindeki kaplıcalar dahil olmak üzere arsenik bulunan jeotermal sular birçok bölgede raporlanmaktadır (Smedley and Kinniburgh, 2002; Henke, 2009).

Arsenikle kontamine olmuş sudan kaynaklanan kronik arsenik toksitesi 1980'lerin başlarından beri Batı Bengal'in sekiz bölgesini etkileyen en kötü çevresel sağlık tehlikelerinden biri olmuştur. 248 hasta üzerinde yapılan detaylı klinik inceleme ve araştırmalar bu toksisitenin sürekli değişen klinik göstergelerini ortaya çıkarmıştır. Belirtiler, Hiperpigmentasyon ve keratozdan başka zayıflık, kansızlık, gözlerde yanma hissi, bacaklarda katı şişme, karaciğer fibrozisi, kronik akciğer hastalığı, ayak parmağının kangreni, nöropati ve cilt kanseridir (Choong et al., 2007). Arsenikle kontamine olmuş içme suyundan kaynaklanan arsenik zehirlenmesi hususundaki klinik tespitlerin sonuçları, arsenik klinik bulgusunun neredeyse her aşamasında varlığını gösterir. Arsenik zehirlenmesinin neden olduğu hastalıklar artık, dünya çapında rapor edilmektedir.

Çizelge 2.7. Dünya yer altı sularındaki doğal olarak ortaya çıkan As problemlerinin rapor edilmiş örnek olaylarının özeti (Smedley and Kinniburgh, 2002'den değiştirilerek).

Ülke/Bölge	Maruz kalan nüfus	Derişim aralıkları (µg/L)	Yer altı suyunun durumu	Kaynak
Bangladeş	3x10 ⁷	<0.5-2500	Güçlü indirgen, pH nötr, yüksek alkalinite, düşük yer altı suyu akış hızları	DPHE/BGS/MM L, 1999; BGS and DPHE, 2001
Batı Bengal	6x10 ⁶	<10-3200	Bangladeş ile benzer	CGWB, 1999; PHED/UNICEF, 1999
Çin Tayvan	5.6x10 ⁶	10-1820	Güçlü indirgen, artezyen koşulları	Kuo, 1968; Tseng et al., 1968
Red River deltası, Vietnam	10 ⁶	1-3050	İndirgen, yüksek Fe, Mn, NH ₄ , yüksek alkalinite	Berg et al., 2001

Çizelge 2.7. devam ediyor.

Macaristan, Romanya (Tuna havzası)	29000	2-176	İndirgen yeraltı suyu, biraz artezyen.	Varsanyi et al., 1991; Gurzau and Gurzau, 2001
Arjantin (Chaco-Pampean ovası)	2x10 ⁶	1-5300 (7500 bazı gözenek sularında)	Yükseltgen, nötrden yüksek pH'a, yüksek alkalinite. Yer altı suları sıklıkla tuzlu. As ⁺⁵ oranı ile B, V, Mo, U oranları yüksek. Bazı nehir sularında yüksek As derişimleri.	Nicolli et al., 1989; Sancha and Castro, 2001; Smedley et al., 2002
Antofagasta, Kuzey Şili	500000	100-1000	Genellikle yükseltgen. Kurak şartlar, yüksek tuzluluk, yüksek bor. yüksek As içeren nehir suları	Caceres et al., 1992, Karcher et al., 1999; Sancha and Castro, 2001
Güney-Batı ABD (toplam)	3.5x10 ⁵	-	-	Smith et al., 1992
Tulare Havzası, San Joaquin Valley, Kaliforniya	-	1-2600	İçten drenajlı havza. Karışık redoks koşulları. As ⁺³ oranı kuyu derinliği ile artar. Bazı sığ yer altı sularında yüksek tuzluluk. Yüksek Se, U, B, Mo.	Fujii and Swain, 1995

Çizelge 2.7. devam ediyor.

Güney Carson Çölü, Nevada	-	2600'e kadar	Büyük ölçüde indirgen, biraz yüksek pH. Buharlaşımdan dolayı biraz yüksek tuzluluk	Welch and Lico, 1998
Lagunera, Meksika	4×10^5	8-620	Yükseltgen, nötrden yüksek pH'a. As^{+5} oranı yüksek	Del Razo et al., 1990
Fairbanks, Alaska, ABD	-	10.000'e kadar	Altın madenciliği, arsenopirit, muhtemel <i>scorodite</i> ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)	Wilson and Hawkins, 1978; Welch et al., 1988

Antofagasta, Şili'de nüfusun %12'den fazlası yüksek arsenik içeren içme suyu nedeniyle arsenik ile ilgili dermatolojik bulgular göstermektedir. Tayvan'da içme suyu (yer altı suyu) yolu ile arseniğe maruz kalmanın "kara ayak hastalığı" olarak bilinen ve kangrene sebep olan ağır kan damarı hastalığına neden olduğu bildirilmiştir. Bazı tahminlere göre, içme suyundaki arsenik, sadece Bangladeş'te 200,000-270,000 kişinin kanserden ölümüne sebep olacaktır. Batı Bengal ve Hindistan arsenikle kontamine olmuş yer altı suyu probleminden dolayı uzun süredir sıkıntı çekmekte ve bunun dünyadaki en büyük felaket olduğu iddia edilmektedir (Choong et al., 2007). Özellikle Bangladeş'deki arsenik problemini WHO yakından takip etmekte olup, bu ülkedeki sığ su kuyularının %27'sinde yüksek düzeyde (0.05 mg/L) arsenik saptanmıştır. Yüz yirmi beş milyonluk Bangladeş nüfusunun 35-77 milyon kadarının kontamine içme suları nedeniyle risk altında olduğu tahmin edilmektedir (Choong et al., 2007).

2.8.2. Türkiye’de arsenik problemi

Küresel ısınma sonucu yaşanan iklim değişikliği Türkiye’de de kuraklıklara neden olmaktadır. Kuraklık nedeniyle içme suyu kaynağı olarak yeraltı suları kullanılmaya başlamıştır. Arsenik bilindiği üzere yaygın olarak yer altı yapılarından, doğal olarak veya madencilik gibi insan faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Son yıllarda, 2008 yılından başlayarak, özellikle ülkemizin batı bölgelerinde içme suyunda izin verilen sınır değerlerinden daha yüksek arsenik değerlerine ulaşılmıştır. Tüm dünyadaki bu genel durumun yanında, suyun kimyasal kalite unsurlarından birisi olan arsenik miktarının, 2008 yazında İzmir’in, hatta tüm Türkiye’nin gündemine oturan başlıca bir konu olduğu bildirilmiştir (Gizli ve Demircioğlu, 2009).

Türkiye genelinde bölgelere göre sudaki arsenik derişimleri belirlenmesi konusunda yapılan bazı çalışmalar aşağıdaki şekildedir;

Türkiye’nin zengin bor kaynaklarının olduğu **Hisarcık** alanındaki yeraltı suyu arsenik derişimleri tespit edilmiştir. Bu alan arsenik içerdiği bilinen bor madenlerinden kaynaklanan madencilik atığının çıktığı yerdir. Arsenik analizleri çeşme suyu, kuyu suyu ve yüzey sularında (akarsu, göl) yapılmıştır. Kuyu suları Hisarcık alanındaki konutlarca içme ve kullanma suyu olarak kullanılmaktadır. Hisarcık alanındaki sularda tespit edilen arsenik derişimleri; içme (çeşme) suyunda 1-760 µg/L (ort. 380), kuyu suyunda 1-300 µg/L (ort. 50), yüzey suyunda 10-3000 µg/L (ort. 510) olarak bulunmuştur (Çöl and Çöl, 2004).

İğdeköy-Emet, Kütahya’da bulunan kolemanit birikimlerinin toprak ve yeraltı sularındaki arsenik derişimlerine etkileri incelenmiştir. Çalışma alanında kolemanit madeni çevresinde yeraltı suyunda çok yüksek arsenik kontaminasyonu tespit edilmiştir (70-7754 µg/L). Emet/İğdeköy ve çevresinde yeraltı sularındaki arsenik kontaminasyonundan, kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) nodüllerinin içindeki realgar (AsS) ve orpiment (As_2S_3) gibi bazı arsenik minerallerini içeren Neojen borat- içeren kil birimi sorumludur. Borat bölgesinden doğal olarak arsenik sızmaktadır. Toprak analizleri, 0.01-7.11 mg/kg arasında değişen değerler göstermiştir. Çalışma alanındaki sular içme ve tarımsal amaçlı kullanılmaktadır. Analiz numunelerinin dördü yüzey sularından, diğerleri de kaynak ve kuyu sularından

alınmıştır. Arsenik derişimleri kaynağın akış yönü boyunca artmıştır. Yüzey sularında tesbit edilen arsenik derişimi 10-20 µg/L arasında bulunmuştur. Arseniğın etkilediğı yeraltı sularının pH'sı 7.35-8.4 arasındadır (Çolak et. al., 2003).

Bigadiç (Balıkesir) borat depositlerindeki (BBD) madencilik faaliyeti ile bağlantılı yer altı sularında arsenik ve bor derişimleri üzerinde bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışma dünyanın en büyük kolemanit ve uleksit rezervlerinin bulunduğu Bigadiç bölgesindeki borat madenlerinin çevresel etkileri üzerinedir. En önemli kirleticilerden arsenik, Bigadiç borat madenlerinin çevresindeki yer altı sularında yüksek miktarda tespit edilmiştir. Arsenik derişimi 33 ila 911 µg/L'dir. Yer altı suyunun pH değerleri 7.10-8.30 ve su sıcaklığı 8.00-15.00°C aralığında değişmektedir. Yer altı suyundaki arsenik doğal olarak kayanın yapısında bulunmakta ve su-kaya etkileşim süreci sonucundaki sızma, yer altı suyunun kalitesini etkilemektedir. Yer altı sularında arsenik zenginleşmesi, tuf ve kireçtaşı akifer kayalarından sızma ile doğrudan bağlantılıdır. Arsenik derişimleri Simav ve Günevi madenleri yakınlarında sistematik olarak artmaktadır. Fakat arsenik derişimleri çalışma alanının güneyinde azalmaktadır. Madencilik alanından geçen Simav Nehri'nden alınan su numunelerindeki arsenik derişimi 14.9-30.5 µg/L arasındadır. Nehir suyunun pH değerleri 8.20-8.40 ve su sıcaklığı 7.00-9.00°C aralığında değişmektedir. Maden çıkarırken atık sular göletlerde depolanır. Borat madeni alanındaki gölet suyunda arsenik derişimi 167 µg/L bulunmuştur. Göletin pH değeri 8.7 ve su sıcaklığı 8.00 °C'dir (Gemici et. al., 2008).

Balçova jeotermal sahası yer altı sularında kontaminasyon mekanizması analiz edilmiş ve bu sahadaki sularda arsenik yoğunluğu araştırılmıştır. Bu çalışmada ayrıca Balçova jeotermal sahasındaki arsenik içerikli sıcak suların, buradaki yer altı (soğuk yer altı suyu) ve yüzey sularına kirletici etkisi incelenmiştir. Balçova jeotermal suyunda arsenik derişimini 163.5-1419.8 µg/L arasında bulunmuştur. Ege Bölgesi'nin diğer jeotermal alanlarında benzer derişimler (1471 µg/L) gözlenmiştir. As derişiminin jeotermal sondaj kuyularının bulunduğu alanlarda yoğunlaşması arseniğın sıcak su kaynaklı olduğunu göstermektedir. Soğuk yer altı suyundaki arsenik derişimi 0,7-170,1 µg/L arasında bulunmuştur. Derinliği 20 m ve daha sığ olan kuyularda 20 µg/L altında As derişimi belirlenmiştir. Buna karşın, derinliği 60 m ve daha derin olan kuyulardan alınan numunelerde 170.1 µg/L As

elde edilmiştir. Sıcak suların, yüzey sularına olan etkilerinin belirlenmesi için Ilıca Deresi'nde yapılan analizlerde arsenik derişimi sıcak su karışımının olduğu noktalarda 63.7-182.4 µg/L arasında bulunmuştur. Ancak sıcak su karışımının olmadığı, jeotermal havzanın üst kesimlerden alınan numune noktasında As 1.5 µg/L gibi oldukça düşük bir değer vermiştir. Deniz suyundaki arsenik derişimi 231.0 µg/L bulunmuştur (Aksoy et. al., 2009).

Afyon'da bulunan Heybeli Spa'nın hidrojeokimyasal özelliklerini değerlendirme ve çeşitli standartlarla karşılaştırarak termal suların su kalitesinin belirlenmesi ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Su numunelerindeki arsenik derişimi 30-1471 µg/L ile içme suyu standartlarının üzerindedir. Afyon çevresindeki termal suların deşarjları az çok yer altı sularının kalitesini etkilemektedir. Heybeli Spa çevresindeki yer altı suları termal sulardaki kimyasal kirleticilerden az etkilenmektedir. Kimyasal bileşimlerine göre su örnekleri iki gruba ayrılmaktadır. Bu iki grubun jeografik yerleşimi de farklıdır. 1. grup sular sülfat alanına yakın ve arsenik derişimleri 1123 µg/L'nin üzerinde, 2. grup sular daha çok yer altı suyu karışan bölgede ve nispeten düşük deşarj sıcaklıklarındadır (Gemici and Tarcan, 2004).

Türkiye'nin batısındaki jeotermal sistemlerin jeolojik ve hidrojeokimyasal özelliklerine bağlı arseniğin kaynağı incelenmiştir. Türkiye'nin batısındaki termal suların birçoğunun arsenik derişimlerinin arttığı ve derişimlerinin 1-1419.8 µg/L arasında değiştiği görülmüştür. Bu alandaki jeotermal sistemlerden elde edilen genel veriler Çizelge 2.8'de verilmiştir. Türkiye'nin batısındaki kayalarda arsenik derişimlerini 200-40.000 mg/L arasında olduğu bildirilmiştir (Baba and Sözbilir, 2012).

Van yöresinde içme sularında arsenikle kirlenme düzeyleri belirlenmiştir. Analiz yaptıkları numunelerde arsenik içeriği 0.378-14.210 µg/L (ort. 5.027) arasında bulunmuştur. Su numuneleri Van Şehir Merkezi ve ilçe şebekelerinden, kır çeşmelerinden, kuyulardan ve köy çeşmelerinden toplanmıştır (Yılmaz ve Ekici, 2004).

Nevşehir ili İnallı ve Suvermez Belediyeleri içme suyu havzalarında içme suyunda arsenik derişimleri belirlenmiştir. Hasandağı ve Erciyes Dağı volkanizmasından

etkilendiği bazaltlardan oluşan havza kenarındaki akiferde yeraltı suyunda arsenik derişimlerinin İnallı'da 4-6 µg/L arasında ve Suvermez'de 8.7 µg/L olduğu bulunmuştur. Buna karşın fiziksel ve kimyasal alterasyona uğramış eski alüvyon olarak tanımlanan akifer özelliği taşıyan birim içerisinde alınan yer altı suyunda ise arsenik oranlarının Suvermez' de 11.8 µg/L, İnallı'da 31.0- 36.4 µg/L arasında olduğu tespit edilmiştir (Üzeltürk, 2009). **Nevşehir (Kozaklı)** alanında termal ve mineral sularda hidrojeokimyasal ve izotopik çalışmalar yürütülmüştür. Sular kuyu suyu, termal ve soğuk kaynak sularından 2006 yılında toplanmıştır. Su numunelerinde arsenik derişimleri 29.3-94.0 µg/L aralığında ve traverten numunelerinde 6.4-187.8 ppm aralığında bulunmuştur. Toplanan suların pH değerleri 6.7-7.6 ve su sıcaklığı 29.3-94.0°C aralığında değişmektedir. (Pasvanoğlu and Chandrasekharam, 2011).

Aksaray ili su kaynaklarında arsenik seviyeleri belirlenmiştir. Numuneler, içme ve kullanma suyu (tarım) amaçlı kuyu, kaynak ve nehir sularından toplanmıştır. Numuneler 2007-2008 arasında bir yıllık süreçte iki ayda bir alınmıştır. Ortalama arsenik derişimlerini içme amaçlı kuyu sularında 0.2-52.4 µg/L, sulama amaçlı kuyu sularında 1.3-72.7 µg/L, sulama sularında 1.2-13.3 µg/L, içme amaçlı kaynak sularında 1.3-17.7 µg/L, yüzey sularında (Karasu ve Melendiz nehirleri) 20.9 ve 54.6 µg/L ve dağıtım şebekesi suyunda 13.6 µg/L olarak tespit edilmiştir (Kuyu derinliği 30-160 m arasında değişiklik göstermektedir) (Altaş et. al., 2011).

Türkiye'de bölgelere göre su kaynaklarındaki tespit edilen arsenik derişimleri Çizelge 2.8'de gösterilmiştir. Bölgelerin çoğunda arsenik miktarının insan sağlığı için izin verilen 10 µg/L'nin üzerinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.8. Türkiye’de bölgelere göre su kaynaklarında arsenik derişimleri.

Bölge/il	Numune	As (µg/L)	Sıcaklık (°C)	pH	Derinlik	Yıl	Kaynak
Hisarcık/ Kütahya	içme (çeşme) suyu	1-760 (ort. 380)	-	-	-	2004	Çöl and Çöl, 2004
	kuyu suyunda	1-300 (ort. 50)	-	-	-	2004	
	yüzey suyu	10-3000 (ort. 510)	-	-	-	2004	
İğdeköy- Emet/ Kütahya	yeraltı suyu	70-7754	6-13	7.25- 8.40	-	2003	Çolak et. al., 2003
	yüzey suyu	10-20	9-12	8.20- 8.36	-	2003	
Bigadiç/ Balıkesir	yeraltı suyu	33-911	8.00- 15.00	7.10- 8.30	-	2008	Gemici et. al., 2008
	yüzey suyu (Simav Nehri)	14.9-30.5	7.00- 9.00	8.20- 8.40	-	2008	
	gölet suyu	167	8.0	8.7	-	2008	
Balçova/ İzmir	jeotermal suyu	163.5- 1419.8	90-136		20-80 m	2009	Aksoy et. al., 2009
	soğuk yeraltı suyu	0.7-170.1	-	-	20-80 m	2009	
	yüzey suyu (Ilica Deresi -sıcak)	63.7-182.4	-	-	-	2009	
	yüzey suyu (Ilica Deresi -soğuk)	1.5	-	-	-	2009	
	deniz suyu	231.0	-	-	-	2009	
Afyon	termal su (Heybeli spa çevresi)	1122-1471	42-48	6.34- 7.0	-	2004	Gemici and Tarcan, 2004
	termal su (Heybeli spa güney doğusu)	30-152	24-37	6.67- 6.9	-	2004	
	soğuk yeraltı suyu	<30	19	6.93	sığ kuyu	2004	

Çizelge 2.8. devam ediyor.

Van	içme suyu	0.378-14.210 (ort. 5.027)	-	-	-	2003	Yılmaz ve Ekici, 2004
	yeraltı suyu (volkanizma akiferi)	4-6	-	-	40-45 m	2009	
İnallı/ Nevşehir	yeraltı suyu (eski alüvyon akiferi)	31.0- 36.4	-	-	35-50 m	2009	Üzeltürk, 2009
	yeraltı suyu (volkanizma akiferi)	8.7	-	-	120 m	2009	
Suver-mez/ Nevşehir	yeraltı suyu (eski alüvyon akiferi)	11.8	-	-	113 m	2009	
Kozaklı/ Nevşehir	kuyu suyu, termal ve soğuk kaynak suları	29.3-94.0	15-96	6.7-7.6		2006	Pasvanoğlu and Chandras ekharam, 2011
	içme amaçlı kuyu sularında	0.2-52.4	15-27	6.3-8.2	30-136 m	2007-2008	
	sulama amaçlı kuyu sularında	1.3-72.7	14-21	6.1-7.2	20-152 m	2007-2008	
Aksaray	sulama sularında	1.2-13.3	18-25	7.0-9.6	-	2007-2008	Altaş et. al., 2011
	içme amaçlı kaynak sularında	1.3-17.7	12-20	6.7-7.7	72 m	2007-2008	

Çizelge 2.8. devam ediyor.

Aksaray	yüzey	20.9	ve	18 ve 23	7.9 ve -	2007-
	sularında	54.6			8.7	2008
	(Karasu ve					
	Melendiz nehirleri)					Altaş et. al., 2011
	dağıtım	13.6		24	7.1 -	2007-
	şebekesi					2008
	suyunda					
Biga	jeotermal	0.5-251.8		21-87	6.4-9.0	2007
Yarımadası	suyu					
Edremit	jeotermal	4.3		57.7	7.1-7.8	2007
grabeni	suyu					
Dikili-	jeotermal	maks. 690		46-65	6.5-7.3	2010
Bergama	suyu					
grabeni						
Bigadiç	jeotermal	1265.5		94.6	7.3	2007
	suyu					Baba and
Simav	jeotermal	90-1020		64-96	6.6-9.5	2006
grabeni	suyu					Sözbilir, 2012'den
Gediz	jeotermal	maks. 260		21-95	6.3-8.3	2010
grabeni	suyu					değiştiri-
						lerek
Büyük	jeotermal	maks.		33-231	6.7-8.9	2006
Menderes	suyu	1080				
grabeni						
Seferi-hisar	jeotermal	24-1419		37-129	6.3-7.8	1995-
bölgesi	suyu					2010
(Balçova dahil)						
Karaburun	jeotermal	24		-	-	2012
Yarımadası	suyu					

Türkiye genelinde bölgelere göre topraktaki arsenik derişimleri belirlenmesi konusunda yapılan bazı çalışmalar aşağıdaki şekildedir;

Çevre sağlığı açısından önemli olan arsenik derişiminin **Emet-Hisarçık** bölgesindeki topraklarda çok yüksek anomali değerleri gösterdiği tespit edilmiştir.

Magmatik aktivitenin neden olduğu hidrotermal getirimlerle arsenik mineralleri oluşmuştur. Arsenik anomali değerleri ise 2400 µg/L'ye kadar varan derişimlere ulaşmaktadır. Dünya toprak arsenik değerleri ortalaması (2 ppm), bu değerlerle karşılaştırıldığında arsenik derişiminin ciddi değerlerde olduğu görülür (Özkul vd., 2011). Türkiye'nin kuzeydoğusunda **Killik** volkanojenik som sülfid birikimleri ve toprakta kurşun-arsenik üzerine jeokimyasal yönden bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada alınan toprak numunelerindeki arsenik derişimi 7-1034 µg/L arasında bulunmuştur. Bu bölge eski madencilik alanı olduğundan bölgedeki madencilik atıkları esas kirlilik kaynağını oluşturmaktadır (Çiftçi et. al., 2005).

Türkiye'de bölgelere göre su kaynaklarındaki tespit edilen arsenik derişimleri Çizelge 2.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Türkiye'de bölgelere göre toprak ve kayada arsenik derişimleri.

Bölge/il	Numune	Derişim	Sıcaklık (°C)	pH	Derinlik	Yıl	Kaynak
İğdeköy- Emet/ Kütahya	toprak	0.01-7.11 (mg/kg)	-	-	-	2003	Çolak et. al., 2003
Emet- Hisarcık	toprak	<2400 µg/L	-	-	30 cm	2011	Özkul vd., 2011
Killik	toprak	7-1034 µg/L	-	<7	Ort. 20 cm	2005	Çiftçi et. al., 2005
Kozaklı/ Nevşehir	traverten	6.4-187.8 µg/L	-	-	-	2011	Pasvanoğ lu and Chandras ekharam, 2011
Türkiye' nin Batısı	kaya	200-40,000 µg/L	-	-	-	2010	Baba and Sözbilir, 2012

2.8.3. Türkiye’de 2008 sonrası durum ve arsenik problemi karşısında yapılan iyileştirmeler

Sağlık Bakanlığı tarafından yapılan çalışmalarda arsenik tespit edilen yerleşim alanlarından bazılarının; Niğde, Aksaray, Nevşehir, Kayseri, Kütahya, Van, Kars, İzmir, Soma (Manisa), Şarkışla (Sivas), Babaeski (Kırklareli), Ayvacık (Çanakkale) ve Afyon olduğu bildirilmiştir. Arsenik içeriği içme suları için belirlenen sınırı (10 µg/L) aşan yerlerde As içeriği düşük yeni kaynaklar bulunarak sorunun giderilmeye çalışıldığı belirtilmiştir (Üzeltürk, 2009).

Kütahya,

Yapılan tez çalışmasında Kütahya ili Çitgöl Belediyesi’nden temin edilen su numunesinde arsenik derişimi 26.2 µg/L olarak bulunmuştur (Özdemir, 2010). Diğer bir çalışmada arsenik derişimleri Emet’de içme sularında (şebeke ve çeşme suyu) 3.9-292.3 µg/L, yüzey sularında 130.0-204.9 µg/L ve Alpiniz kaynağında 2.0 µg/L; Hisarcık’da içme sularında (şebeke ve çeşme suyu) 0.8-4.9 µg/L, yüzey suyunda (Emet çayı) 10.2 µg/L ve kuyu suyunda 54.4 µg/L bulunmuştur (Atakuru, 2009). Sağlık Bakanlığı’nın, arsenik tespit edilen Emet (Kütahya)’da içme suyu amaçlı kullanılan kuyularda arsenik çıkması sonucu, yeni kuyular açılarak, arsenik sorunun çözüldüğü bildirilmiştir (Üzeltürk, 2009).

Balıkesir,

Balıkesir İl Çevre Durum Raporu’nda, arsenik kirliliğine değinilmemiştir. Raporda ilin yer altı sularına içilebilir raporu verilmiştir. DSİ tarafından içme suyu amaçlı kullanım belgesi verilmiş kuyular ve kaynaklar tablo halinde görölmektedir. Bigadiç Belediyesi’ne ait beş kuyunun da bu tabloda içilebilir nitelikte olduğu tespit edilmiştir (Balıkesir İl ÇDR, 2008).

İzmir,

2008 yılı, arsenik sorunu açısından İzmir ile gündeme gelmişti. Ancak, İzmir İl Çevre Durum Raporu’nda içme suyu arıtma tesisleri çıkış sularında arsenik değerleri; 01/12/2008 tarihinde Tahtalı Arıtma Tesisinde 0.00138 mg/L, 20/06/2008 tarihinde Balçova Arıtma Tesisinde 0.00115 mg/L, 02/09/2008 tarihinde Ürkmez Arıtma Tesisinde 0.00114 mg/L bulunmuştur ve sonuçların içme suyu standardına uygun olduğu rapor edilmiştir (İzmir İl ÇDR, 2008). İzmir ÇMO

Çevre Durum Raporu'nda İzmir'in su kaynaklarının çoğunluğunu oluşturan Sarıkız, Göksu, Menemen ve Halkapınar kuyularından sağlanan sularda, arsenik parametresinin sınır değerin üstünde olmasının kamuoyunun gündemine geldiği bildirilmiştir. İçme sularında sınır değerlerin üzerinde arsenik değerinin görülmesinin nedeni ise son yılların kurak geçmesi, yer altı su seviyesinin düşmesine bağlı olarak jeolojik formasyona bağlı oluşumlar ve çevresel faktörler olduğu rapor edilmiştir. Arsenik sorununun özellikle Gediz Havzasında bulunan yeraltı su kaynaklarında yaşanmış olması Gediz Nehri kirliliğinin ne kadar ciddi boyutlara ulaştığının en net göstergesi olduğu ve nehrin kirliliğinin havzada bulunan kuyuları tehdit eder durumda olduğu belirtilmiştir. Raporda bir çok altın, gümüş ve ağır metal madeni sahalarına sahip İzmir için Efem Çukuru Altın Madeni'nin doğrudan Tahtalı ve Çamlı Barajlarını etkileyeceği ve ciddi bir şekilde ağır metal, arsenik kirliliğine neden olacağı tahmin edilmiştir (İzmir ÇMO- ÇDR, 2009).

İzmir Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü (İZSU) 'nun açıklamalarına göre (<http://www.izsu.gov.tr/Pages/standartPage.aspx?id=224>; <http://www.izsu.gov.tr/Pages/standartPage.aspx?id=222>); İzmir'in arsenik sorununu üç büyük arsenik arıtma tesisi ile çözdüğünü bildirmiştir. Kuyulardan gelen hamsuya, arıtma tesisinde ön klorlamadan geçtikten sonra demir üç klorür ($FeCl_3$) koagülant maddesi enjekte edilerek, ardından özel minerallerden oluşan ve toplam 7 katman bulunduran Culligan multi medya filtrelerinden geçirilerek arsenikten arındırılarak kimyasal arıtma sağlanmaktadır. Göksu ve Sarıkız kuyularından gelen yeraltısuları **Göksu** içme suyu arıtma tesisinde (Mart 2009), Menemen ve Çavuşköy kuyularından gelen yeraltısuları **Menemen** içme suyu arıtma tesisinde (Mart 2009) ve Halkapınar kuyularından gelen yeraltısuları da **Halkapınar** içme suyu arıtma tesisinde (Ocak 2009) arsenikten arındırılarak kente verilmektedir. Bu tesislerin Mart 2009'da devreye alınması ve ayrıca son dönemde bol yağışlar ile yeraltı ve yüzey sularının da artmasıyla arsenik sorunu ancak çözümlenebilmiştir.

İZSU (<http://www.izmir.bel.tr/Details.asp?textID=9510>); toplam 166 köydeki analizler sonucunda arsenik, mangan ve demir değerlerinin üst sınırı aştığı belirlenen 20 köye paket arıtma sistemi kurmuştur. Türkiye'de ilk kez su içindeki arseniği tutan minerallerle arsenik gideriminin yapıldığı paket arıtma sistemi

İzmir'in köylerinde kullanıldığı bildirilmektedir. İl, ilçe ve köylere kurulan arıtma tesisleri ile İzmir'de arsenik sorunun çözülmüş olduğu, arsenik oranının İzmir'de Dünya Sağlık Örgütü'nün sınır değerinin çok çok altına indiği belirtilmiştir. Su kaynakları ve su kalitesi izleme ve denetim çalışmalarının İl Sağlık Müdürlüğü ile birlikte gerçekleştirildiği ve su kalite değerlerinin Valilik düzeyindeki koordinasyon toplantılarında değerlendirildiği bildirilmektedir.

İzmir ili, ilçe ve köylerin içme suyu dağıtım şebekesi içme suyu kalitesi ve arsenik değerleri İZSU tarafından sürekli izlenmekte ve yayınlanmaktadır (<http://www.izsu.gov.tr/Pages/WaterQualityCategory.aspx?b=6>). İncelenen tüm analizlerde parametre değerlerinin "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik"te verilen sınır değerlerin altında kaldığı görülmüştür. İncelenen analizler Çizelge 2.10'de verilmiştir.

Afyonkarahisar,

Afyon İl Çevre Durum Raporunda, Afyonkarahisar termomineral sularında, doğal olarak bulunan arsenik derişiminin 0.9-2.8 mg/L olduğu ve bazı kaplıca sularının arsenik içerdiği bilgisi verilmiş, ancak arsenik sorununun çözümüne ilişkin bilgi verilmemiştir (Afyon İl ÇDR, 2008). Türkiye Çevre Durum Raporu'nda, Afyonkarahisar İli'ndeki yeraltı sularında bulunan arsenik arıtmak amacıyla üç ilçe ve onüç belde belediyesine ait İçme Suyu Arsenik Arıtma Tesisleri yapılmakta olduğu bildirilmektedir (Türkiye ÇDR, 2011).

Van,

Van İl Çevre Durum Raporu'nda, kaynak ve sondaj kuyusu sularının çoğunun içilebilir özellikte olduğu bildirilmiştir. Raporda arsenik konusuna değinilmemiştir (Van İli ÇDR, 2009).

Nevşehir,

Nevşehir İl Çevre Durum Raporu, 2009'da, içme suyu sağlanan Suvermez Belediyesi'ne ait iki adet kuyudan Sağlık İl Müdürlüğünce alınan numunelerde arsenik düzeyi sınır değerin üzerinde (12.31 µg/L) çıktığı ve arıtma tesisi kurulacağı ve yeni kuyunun hizmete açılacağı bildirilmektedir (Nevşehir İli ÇDR, 2009). Nevşehir İl Çevre Durum Raporu, 2010'da ise, Suvermez Belediyesi'ne ait

bir adet kuyudan su verilmekte olduğu ve Sağlık İl Müdürlüğünün aldığı numunelerde arsenik düzeyinin sınır değerinin altında çıktığı (7.8 µg/L) bildirilmektedir. Aynı raporda Karaburna Belediyesi temiz suyunda arsenik parametresinin uygun olmadığı ve Tuzköy Belediyesi'ne ait iki adet kuyudan verilen içme suyundaki arsenik oranı yüksek çıktığı için 2010 yılında arsenik arıtma tesisi yapıldığı rapor edilmiştir (Nevşehir İli ÇDR, 2010).

Çizelge 2.10. İzmir ili, ilçe ve köylerin içme suyu arsenik değerleri.

Yerleşim Bölgesi	Numunenin Alındığı Yer	Arsenik Derişimi, µg/L	Analiz Tarihi
Balçova	dağıtım şebekesi	1.18	17.10.2012
Menemen	dağıtım şebekesi	1.64	11.09.2012
Halkapınar	dağıtım şebekesi	6.25	11.09.2012
Narlıdere	dağıtım şebekesi	3.30	17.10.2012
Bornova	dağıtım şebekesi	5.56	17.10.2012
Buca	dağıtım şebekesi	3.41	17.10.2012
Gaziemir	dağıtım şebekesi	2.46	11.09.2012
Urla	dağıtım şebekesi	2.8	05.07.2012
Güzelbahçe	dağıtım şebekesi	3.01	10.10.2012
Tahtalı Barajı	çıkış suyu	2.62	03.09.2012
Balçova Barajı	çıkış suyu	0.88	05.09.2012
Ürkmez Barajı	çıkış suyu	0.81	08.08.2012
Çavuş köyü/Menemen	köy kahvesi	9.6	08.03.2011
Göktepe köyü/Menemen	muhtarlık kahvesi	2.3	14.06.2012
Güzelhisar köyü/Aliağa	köy kahvesi	9.9	02.04.2012

Niğde-Aksaray ve **Nevşehir** ortak arsenik arıtma tesisinin ihalesi DSİ tarafından 26.09.2008 tarihinde gerçekleştirilmiş ve sözleşmesinin de 16.02.2009 tarihinde imzalanmıştır. Bunu takiben Avanos (**Nevşehir**) içme suyu arsenik arıtma tesisi

07.03.2009 tarihinde açılmış ve Sarıhıdır, Çökek (Ürgüp, **Nevşehir**) arsenik arıtma tesisi 21.10.2008 tarihinde açılmıştır ve Nevşehir merkez arsenik arıtma tesislerinin sonrasında açılacağı bildirilmişti (Üzeltürk, 2009).

Eşme (**Uşak**) arsenik arıtma tesisi de faaliyettedir. Sonrasında Ödemiş (**İzmir**), **Siirt** ve **Kilis** Belediyeleri arsenik arıtma tesislerinin açılacağı bildirilmişti (Üzeltürk, 2009).

Aksaray,

Aksaray İl Çevre Durum Raporu'nda, İl Sağlık Müdürlüğü tarafından içme ve kullanma sularının analizlerinin, bakteriyolojik, kimyasal ve bakiye klor ölçüm açısından yapıldığı bildirilmiştir. Ancak raporda arsenik kirliliği konusunda herhangi bir değerlendirme yapılmamıştır. Ayrıca, Melendiz ve Karasu Çayları'nın kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre (suyun sıcaklığı, pH, çözünmüş oksijen "DO", toplam çözünmüş iyon ve ağır metal içeriği vb. gibi) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin göre 1. sınıf kalite kriterlerine sahip olduğu rapor edilmiştir (Aksaray ÇDR, 2010).

Niğde,

Niğde İl Çevre Durum Raporu'nda, Sağlık Bakanlığı emirleri doğrultusunda, il merkezinde bulunan su depoları ve su depolarını besleyen kuyular ile su şebekesinden alınan numuneleri aylık arsenik araştırmasının yapılması için, Ankara Hıfzıssıhha Enstitüsü Başkanlığına periyodik olarak gönderilmekte olduğu belirtilmiştir. Raporda arsenik analiz sonuçlarına yer verilmemiştir (Niğde İl ÇDR, 2010).

Manisa,

Manisa ili ve ilçelerinde çeşme ve kuyu suları analizleri sonucu suda arsenik derişimi 1.1-18.4 µg/L aralığında tespit edilmiştir. 10 numuneden sadece birinde içme suyu sınır değerini aştığı belirtilmiştir (Öztürk, 2009). Manisa İl Çevre Durum Raporu'nda, arsenik kirliliği konusunda herhangi bir değerlendirme yapılmamıştır. Raporda genel olarak ildeki 77 Belediyenin içme suyu sorununun çözümlendiği, kentsel nüfusun yeterli ve sağlıklı içme suyuna kavuştuğu belirtilmiştir (Manisa İl ÇDR, 2010). **Manisa** arıtma tesisi 2007 yılında hizmete girmiştir. Ege Linyitleri İşletmesi (Eli) Müessesesi Müdürlüğü İçme Suyu Arsenik Arıtma Tesisleri

Manisa'nın Soma ilçesine sağlıklı içme suyu sağlamak için özel bir arıtma firması tarafından 2009 yılında yapılmıştır (Üzeltürk, 2009).

Ankara,

Ankara İl Çevre Durum Raporu'nda, Mürted Ovası'ndaki eski Halkavun çevresindeki yer altı sularında arsenik bulunabileceği ve Ankara'ya 75 km uzaklıktaki Kızılcahamam kaplıcası sularının arsenik içerdiği raporlanmaktadır (Ankara İl ÇDR, 2011). Ankara ÇMO Çevre Durum Raporu'nda, Ankara'da 2007 yazında ciddi bir su sıkıntısı yaşanmış, sonrasında Kızılırmak suyunun paçallanarak şebekeye verilmesiyle su kalitesi sorunu başlamış ve Kızılırmak suyunun Ankara İvedik İçme Suyu Arıtma Tesislerinde ne derece arıtılabileceği ciddi bir tartışma yaratmıştır. Kesikköprü Projesi'nin hızlıca başlaması ile Kızılırmak suyunda arsenik ve sülfat değerlerinin tartışmaların odak noktası olduğu bildirilmiştir. Raporda arsenik değerlerini, Ankara İvedik arıtma tesislerinde varolan koagülasyon-flokulasyon yöntemi ile düşürmenin mümkün olduğu bildirilmiştir (Ankara ÇMO-ÇDR, 2009).

İstanbul ve Çanakkale,

İllerine ait arsenik sorunu olduğuna dair bir bulgu bulunmamaktadır (İstanbul ÇMO-ÇDR, 2012).

2.9. Arsenik Uzaklaştırma Yöntemleri

Çevre sularından arsenik uzaklaştırma farklı tekniklerle ve absorbanlarla sağlanmıştır. Yeraltı ve yerüstü sularından arsenik uzaklaştırma yöntemi sudaki arsenik derişimine, kullanım yeri ve amacına, maliyetine ve toksik atık oluşturmasına göre seçilmektedir.

Arsenik uzaklaştırmada kullanılan konvansiyonel yöntemler şunlardır (Mohan and Pittman, 2007; Choong et al., 2007);

- Yükseltgenme/çöktürme
- Temel koagülasyon/birlikte çöktürme
- Adsorpsiyon ve iyon değıştiriciler
- Membran filtrasyonu

Ozon ile yükseltgenme, köpük yüzdürme, çözücü ekstraksiyonu biyoyileştirme ve elektrokimyasal arıtmalar gibi alternatif yöntemler de arsenik uzaklaştırmada kullanılmaktadır (Mohan and Pittman, 2007; Choong et al., 2007). Son zamanlarda ligand değiştirici polimerler de arsenik uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Say et al., 2003a).

Koagülasyon-flokulasyon, filtrasyon ve kireçle yumuşatma süreçleri yüksek debili içme suyu arıtımında kaynakta arsenik giderimi amacı ile de kullanılır. Küçük debilerde ve kullanım noktalarında ise adsorpsiyon, iyon değiştirme ile ters ozmos ve nanofiltrasyon gibi membran arıtma süreçleri uygulanabilir (İkizoğlu, 2008).

2.9.1. Yükseltgenme (oksidasyon)

Yer altı sularında mevcut +3 değerlikli arsenitin, +5 değerlikli arsenata yükseltgenmesi bazı süreçlerde arsenat giderimi daha kolay olduğu için uygulanır. Oksidasyon; klor, klor dioksit, ozon, hidrojen peroksit (H_2O_2) veya potasyum permanganat gibi yükseltgenlerin kullanımı ile gerçekleştirilir. Manganez oksitleri gibi bazı katılar da arseniği yükseltger. Klor hızlı ve etkin bir yükseltgendir fakat sudaki organik madde ile reaksiyona girebilir, yan ürün olarak toksik trihalometanları oluşturur. Kullanılan kimyasalların veya yan ürünlerinin toksik etkileri nedeni ile hava kullanılarak katalitik oksidasyon yöntemlerinin uygulanması ise üzerinde çok çalışılan konudur (Choong et al., 2007; İkizoğlu, 2008). Yükseltgenme, arseniği çözültiden tek başına uzaklaştırmaz ve bir uzaklaştırma prosesi (koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme gibi) ile birleştirilmelidir.

2.9.2. Koagülasyon/birlikte çöktürme

İçme sularından arsenik giderimi için en çok kullanılan yöntem koagülasyon yöntemidir. Koagülasyon, kirleticinin kimyasallar kullanarak önce çöktürülüp sonra süzme ve filtrasyon ile uzaklaştırıldığı bir arıtma yöntemidir (Choong et al., 2007; Çakıroğlu, 2009).

Arsenik beş değerlikli (pentavalent) formunda iken uzaklaştırılır. Arsenik çözültisinde koagulantların çözünmesi ile oluşan metal hidroksitler flokları

oluştururken diğer floklarla bütünleşirler. Floklar yeterli ağırlığa gelene kadar büyürler ve sonra çökerler. Çözünebilir arsenik türleri, flok oluşumu ve çökeltme sürecinde fiziksel olarak bu prosese dahil olur ve çözünmez metal hidroksitlerin dış yüzeylerine adsorbe olur ve sonra filtrasyon ile uzaklaştırılır. As^{+3} 'ün proses öncesinde yükseltgenmesi gerekir, genellikle yükseltgen olarak klor kullanılır. En çok kullanılan koagulantlar alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$), demir klorür ($FeCl_3$) ve demir sülfat ($FeSO_4$), demir tuzları genellikle daha iyi uzaklaştırma ajanlarıdır. $FeCl_3$ nisbeten büyük floklar oluşturur, küçük olanları $FeSO_4$ ile oluşturulur. Demir klorürün As^{+3} 'ü alüminden daha etkili biçimde gidermesinin nedeni ise, demir klorürün arseniti arsenata oksitlemesi ve oluşan arsenatı koagülasyonla gidermesidir. As^{+5} giderimi demir ya da alüminyum ile koagülasyonunda suyun kompozisyonuna pH 8.0'ın altında daha duyarlıdır. As^{+3} 'ün giderimi suda bulunan diğer iyonlardan daha az etkilendir. Demir klorür % 81-100, alüminyum ise % 85-92 arasında giderim sağlar (Topal, 2009; Litter et al., 2010).

2.9.3. Adsorpsiyon ve iyon değiştiriciler

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı çözeltilerden maddelerin uzaklaştırılması için katıların kullanıldığı bir prosedir. Adsorpsiyon yöntemi en çok doğal fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde etkindir. Endüstriyel uygulamalarda su ve atık suyun arıtımı için, adsorpsiyon işlemlerinde en yaygın kullanılan katılar aktif karbon, metal hidridleri ve sentetik reçinelerdir. Adsorpsiyon süreci bir maddenin bir fazdan ayrımını gerektirir. Bu da maddenin diğer yüzey üzerinde birikmesi veya değişmesi ile olur. Fiziksel adsorpsiyon adsorbat molekülleri ve atomları arasındaki elektrostatik ve van der Waals etkileşimleri ile meydana gelir. Bu nedenle adsorbanlar yüzey alanı ve polariteleri gibi yüzey özellikleri ile karakterize edilirler (Choong et al., 2007).

Adsorpsiyon arıtma yönteminde adsorbant bir kolon içerisine yerleştirilir. Arsenik içeren su kolondan geçerken kirlenici adsorbant yüzeyine fiziksel ve aynı zamanda kimyasal etkileşimler yardımıyla tutunur. Sudaki arsenik adsorbanttaki iyonlar ile yer değiştirir ve böylelikle sudan arsenik giderimi sağlanır. Sonunda reçine dolduğunda (eskidiğinde) rejenerasyon yapılır veya adsorbant yenisi ile değiştirilir. Adsorpsiyon yönteminde çok çeşitli sorbentler kullanılmıştır; zeolit, sulu demiroksit

minerali (FeO-OH), kil, kil minerali (hidratlı alüminyum silikat), aktif karbon, kitosan küre, hindistan cevizi kabuğu, kömür, uçucu kül, demir (+2 değerlikli), alüminyum, zirkonyum oksit, kırmızı çamur, petrol kalıntıları, pirinç kabuğu, insan saçı, talaş, mangan yeşilkum, portakal suyu kalıntıları (Choong et al., 2007; Tekçe, 2010).

2.9.4. Membran filtrasyonu

Membran filtrasyon yöntemi, suyun yarı geçirgen bir bariyer veya membrandan geçerek sudan kirleticilerin ayrıldığı bir prosestir. Membran bazı içerikleri geçmesine izin verirken diğerlerini de engeller. Membran prosesleri bir yürütücü kuvvete ihtiyaç duyar ve uygulanan güce göre sınıflandırılır. Genel olarak bileşiklerin membrana taşınımında basınç, derişim, elektriksel potansiyel ve sıcaklık kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, basınç uygulanan membran prosesleri sık sık arsenat giderimi için kullanılır. Basınç uygulanan membran prosesleri ayrıca gözenek boyutuna bağlı olarak dört kategoride sınıflandırılır; mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) (EPA, 2000b). Membranın gözenek boyutu uygulanan basınca bağlıdır. Diğerlerine göre küçük gözenek boyutuna ve yüksek basınç uygulamasına sahip nanofiltrasyon ve ters ozmoz öncelikle kimyasal difüzyon yoluyla bileşenleri giderir. Aksine, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonda nispeten daha düşük basınç uygulanır ve giderim fiziksel eleme yoluyla sağlanır (Choong et al., 2007). Yapılan çalışmalar sonucunda As^{+5} 'in bertaraf edilmesi As^{+3} 'e oranla daha fazla olduğu ve As^{+5} 'in giderme veriminin sıcaklığın artması ve pH değerinin azalması ile düştüğü görülmüştür (Çakıroğlu, 2009).

Temel arsenik uzaklaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması Çizelge 2.11'de yapılmıştır (Mohan and Pittman, 2007; Litter et al., 2010).

Çizelge 2.11. Temel arsenik uzaklaştırma yöntemlerinin karşılaştırılması.

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Temel yükseltgenme/çöktürme yöntemleri (Frank and Clifford, 1986; Bockelen and Nießner, 1992; Borho and Wilderer, 1996, Zaw and Emett, 2002; Leupin and Hug, 2005)		
Hava ile yükseltgenme	Oldukça basit, düşük yatırım maliyetli fakat yavaş proses. Yerinde arsenik uzaklaştırması. Sudaki diğer organik ve anorganik içerikleri de yükseltgemesi. Büyük su hacimlerine kolaylıkla uygulanabilmesi.	Esas olarak arsenik (V)'i uzaklaştırması ve yükseltgenme prosesini hızlandırır.
Kimyasal yükseltgenme	Diğer yabancı maddeleri de yükseltger ve mikropları öldürür. Oldukça basit ve hızlı proses. Minimum kalıntı kütlesi. Arsenit direk olarak birçok kimyasal ve/veya UV ışını ile yükseltgenebilir.	Verimli pH kontrolü ve yükseltgenme basamağı gereklidir.
Çöktürme	Elde edilen katı sedimentasyon ve filtrasyon yoluyla uzaklaştırılabilir	Katılar oldukça kararsızdır ve As-içeren sıvı kalıntı üreteceği için direk bertarafı uygun değildir
Temel koagülasyon/birlikte çöktürme yöntemleri (Gregor, 2001; Khan et al., 2002; Zouboulis and Katsoyiannis, 2002; Zouboulis, 2002; Han et al., 2002; Yuan et al., 2003; Altundoğan and Tümen, 2003; Kumar et al., 2006; Başkan and Pala, 2009)		
Alum koagülasyonu	Dayanıklı toz kimyasallar mevcuttur. Oldukça düşük sermaye ve işletme maliyeti. İşletmesi basit. Geniş pH aralığında etkin.	Toksik koagülasyon çamurunun bertarafı sorun olabilir. Düşük arsenik uzaklaştırma verimi. pH'ın ayarlanması gerekir. As ⁺³ için ön-yükseltgenme gerekebilir.
Demir koagülasyonu	Yaygın kimyasallar mevcuttur alum koagülasyonundan daha verimlidir.	Toksik koagülasyon çamurunun bertarafı sorun olabilir. pH'ın ayarlanması gerekir. Çökelme ve filtrasyon gerekir.
Kireç ile yumuşatma	Ticari olarak kimyasallar mevcuttur.	pH'ın tekrar ayarlanması gereklidir.

Çizelge 2.11. devam ediyor.

Temel sorpsiyon ve iyon-değiştirici yöntemleri (Huang and Fu, 1984; Huang and Vane, 1989; Driehaus et al.,1989; Maeda, et al, 1992; Kazuo and Toshio, 1998; Reed et al, 2000; Katsoyiannis and Zouboulis,2002; Osamu et al., 2002; Xu et al., 2002; Zeng, 2003; Jegadeesan, 2005; Başkan and Pala, 2011)		
Aktifleşmiş alumina	Nispeten iyi biliniyor ve ticari olarak mevcut.	Dört veya beş rejenerasyon sonrası değiştirilmesi gerekir.
Demir kaplanmış kum	Ucuz rejenerasyon gerekli değildir As ⁺³ ve As ⁺⁵ 'i her ikisini uzaklaştırır.	Standardize edilmemiş. Toksik katı atık üretir
İyon değiştirici reçine	İyi tanımlanmış ortam ve kapasite. pH'dan bağımsız. Arseniği uzaklaştırmak için iyon spesifik olmayan reçine.	Maliyeti yüksek ortam. Yüksek teknoloji işletme ve bakım rejenerasyon bir çamur bertaraf problemi yaratır. As ⁺³ uzaklaştırılması zordur. Reğinenin ömrü kısadır.
Temel membran yöntemleri (Waypa, 1998; Kang et al., 2000; Ning, 2002; Sato, 2002; Kořutić et al., 2005; Saitúa et al., 2005; Gholami et al., 2006;)		
Nano filtrasyon	İyi tanımlanmış ve yüksek uzaklaştırma verimi	Çok yüksek sermaye ve çalıştırma maliyeti, ön koşullama. Yüksek su kabul etmemesi.
Ters ozmoz	Toksik katı atık üretmez.	Yüksek teknoloji işletme ve bakım.
Elektrodiyaliz	Diğer kirleticileri uzaklaştırma kapasitesi.	Toksik atık su üretmesi.

2.9.5 Türkiye'deki tez çalışmaları

Arsenik uzaklaştırılmasına yönelik yapılan Türkiye'deki bazı tez çalışmaları Çizelge 2.12'de verilmiştir. Çizelgede 2008'den sonra arsenik artım yöntemleri üzerine çalışmaların arttığı görölmektedir.

Çizelge 2.12. Türkiye’de yapılan tez çalışmaları.

Numune	Yöntem/Malzeme	Bölge	Kaynak
İçme suyu	Alüminyum elektrotlar kullanılarak: elektrokoagülasyon	Gebze	Ulu, 2010
Arsenik çözeltisi	uçucu küller kullanılarak arseniğin adsorpsiyonu (kaynak:Afşin-Elbistan Termik Santrali)	Ankara	Tekçe, 2010
Atık su çözeltisi Ankara çayı Çeşme suyu	Fenton reaktifi ve demir sülfat / dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik giderilmesi	Ankara	Uğurlu, 2006
Arsenik çözeltisi	Doğal adsorbanlarla (mısır koçanı, çam kozalağı, pirina, kireç) ile adsorpsiyon	Manisa	Erekici, 2009
Arsenik çözeltisi	Manisa-Gördes’te çıkarılan zeolit ve Kula volkaniti ile adsorpsiyon	Manisa	Gülbaş, 2009
Arsenik çözeltisi	Demir oksitler ile adsorpsiyon (silikat katkılı ve katkısız demir oksihidroksitlerin (FeOOH))	İstanbul	Çakıroğlu, 2009
1 litrelik 60 – 70 ppm arsenit içeren şebeke suyu			
Arsenik çözeltisi	Nanofiltrasyon membranlar ile membran proses	İstanbul	Topal, 2009
Kütahya ili Çitgöl Belediyesi’den temin edilen arsenikli su numunesi	Demir (III) klorür ile çökeltme, membran kullanılarak ters osmos işlemi, Purolite Ferrix A33E arsenik giderim reçinesi Bayoxide® E33 ferrik oksit arsenik giderim ortamı kullanılarak	Kütahya	Özdemir, 2010

2.10. Moleküler Baskılama Teknolojisi

Moleküler baskılama, ilgilenilen analit için seçici tanıma bölgelerine sahip polimerlerin hazırlanmasında kullanılan bir yöntemdir. Moleküler baskılama yöntemi ile hazırlanan taşıyıcılar hedef moleküle yüksek seçicilik göstermesi nedeniyle oldukça önemlidir.

Moleküler baskılama yöntemi ilk defa 1972’de Günter Wulff ve arkadaşları tarafından polimerlerde fonksiyonel grupları kullanarak ilgilenilen hedef moleküle ait üç boyutlu ve seçici bağlanma bölgeleri elde etmek amacıyla kullanılmıştır. Moleküler baskılama, iyonların, ilaçların, herbisitlerin, aminoasitlerin ve türevlerinin, peptitlerin, proteinlerin vb. bileşiklerin seçici tanınma matrikslerin hazırlanması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Moleküler baskılama tekniği biyolojik sistemlerdeki moleküler tanıma temeli esas alınarak geliştirilmiş bir tekniktir (Wulff et al., 1977). Moleküler baskılamada ilgilenilen bir hedef molekül ile kovalent veya non kovalent olarak etkileşebilecek ve polimerleşebilen fonksiyonel monomere ihtiyaç vardır. Hedef molekülle fonksiyonel monomerin oluşturduğu kompleksin etrafında düzenlenen çapraz bağlayıcı ve diğer monomerlerin varlığında polimerleşme gerçekleştirilir. Polimerizasyondan sonra hedef molekül uzaklaştırılır ve bağlanma bölgeleri hedef moleküle büyüklük, şekil ve fonksiyonel grupların yerleşimi olarak tamamlayıcıdır. Böylece esas olarak hedef molekülü seçici olarak tekrar bağlayabilen polimer üzerine bir moleküler bellek baskılanmıştır. (Wei et al., 2005; Yavuz et al., 2007).

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP), kolay hazırlanabilir, kararlı, ucuz ve moleküler tanıma yeteneğine sahip olmaları gibi çekici özellikleriyle, yeni bir tür adsorbent olarak araştırmacıların gözdesi olmuştur. Elde edilen moleküler baskılanmış polimerler (MIP), yüksek seçicilik ve mekanik dayanıklılık gösterirler. Isıya, basınca olan dirençleri, asitler, bazlar, organik çözücüler gibi kimyasalların varlığında kararlılıkları nedeniyle de biyolojik benzerlerinden daha üstündürler (Wulff and Poll, 1987; Haupt and Mosbach, 2000; Ye and Haupt, 2004; Bereli et al., 2008).

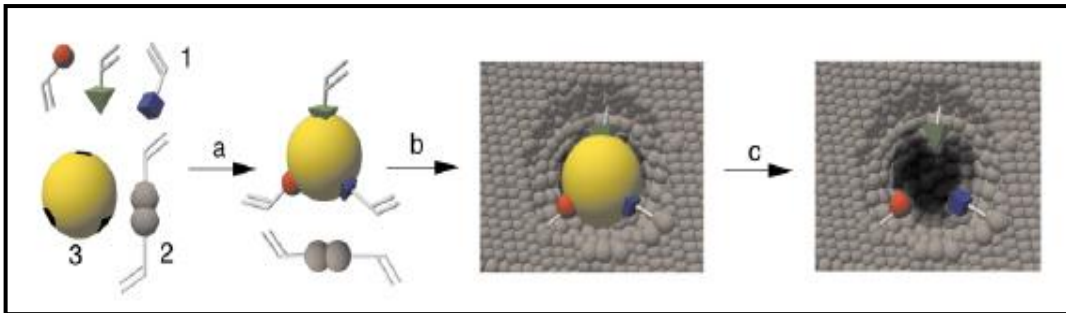
Kalıp olarak iyonların kullanıldığı iyon baskılanmış işlemlerde, polimerik adsorbentin seçiciliği, baskılanmış iyonun yükü, boyutu, koordinasyon sayısı ve geometrisine dayanır (Cormack and Mosbach, 1999). Metal iyonlarını adsorplamak için birçok çalışmada iyon baskılama metodu kullanılmıştır (Say et al., 2003a ; Ersöz et al., 2004; Yavuz et al., 2005, Andaç et al., 2007).

Metal iyonları ile biyolojik ligandlar arasındaki etkileşimler oldukça spesifiktir. Özellikle geçiş metalleri elektronca zengin (aromatik moleküller ve olefinler gibi)

gruplarla oldukça kararlı kompleksler oluşturabilirler ve iyon-dipol etkileşimleri ile O, S ve N içeren moleküllerle kompleksleşebilirler. Örneğin, proteinlerin histidin kalıntılarındaki imidazol grupları hedef alınıyorsa Cu(II) ve Fe(II) kullanılabilir veya Ni(II) ve Zn(II) iyonları fosforil gruplarıyla kararlı kompleksler oluşturabilir. Bir polimer matriksteki metal iyonlarının diğer metal iyonlarıyla yer değiştirmesi matriksin seçiciliğini ve bağlanma kinetiğini de değiştirir.

Elektrostatik ve hidrojen bağı etkileşimleri sulu ortamlarda zayıf kalırken metal-koordinasyon etkileşimleri çözücü ortamından etkilenmez. Çünkü, diğer non-kovalent etkileşimlerin tersine, metal merkezleri ile substrat arasında kararlı bir etkileşim oluşur, fazladan bağlanma grupları kullanmaya gerek yoktur ve non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşumu minimize edilir. Bu esneklik, çeşitli solventler içerisinde metal-koordinasyon etkileşimlerinin seçiciliği ve dayanıklılığı ile birleşince, kolaylıkla bozulabilen biyolojik merkezli substratların tanınması için vazgeçilmez bir bağlanma mekanizması ortaya çıkmıştır.

Moleküler baskılama yöntemi temelde üç basamaktan oluşmaktadır. Moleküler baskılanmış polimerin hazırlanması Şekil 2.6'da görülmektedir (Yan and Ramstrom, 2005).



Şekil 2.6. Moleküler baskılanmış polimerin hazırlanması (1) fonksiyonel monomerler (2) çapraz bağlayıcı (3) hedef molekül, a) ön kompleksin oluşumu b) polimerleşme c) hedef molekülün sökülerek tanıma bölgesinin oluşturulması (Yan and Ramstrom, 2005).

1) Ön-kompleksleşme: Uygun fonksiyonel gruba sahip ve polimerleşebilen monomer ilgilenilen analitle (hedef molekül/kalıp) kovalent veya kovalent olmayan

etkileşimlerle kompleks oluşturur. Bu etkileşimde hedef molekülün üç boyutlu yapısı ve kimyasal özellikleri önemlidir.

2) Polimerizasyon: Monomer-analit kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcı ve başlatıcı kullanılarak fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir.

3) Analit molekülünün uzaklaştırılması: Uygun çözücü veya çözücü karışımları kullanılarak polimerik yapıdan analit molekülü uzaklaştırılır. Baskılanan molekülün polimerden uzaklaştırılması sonucunda polimerde baskılanan moleküle kimyasal ve topolojik (büyüklük, şekil ve üç boyutlu yapı) olarak uygun seçici bellekler elde edilir ve bir karışımda baskılanan molekül polimere seçici olarak tekrar bağlanabilir.

2.10.1. Moleküler baskılama yöntemleri

Moleküler baskılama yöntemi temel olarak, fonksiyonel monomer ile kalıp molekül arasında oluşan bağın çeşidine göre ikiye ayrılır: Kovalent ve kovalent olmayan baskılama.

2.10.1.1. Kovalent baskılama

Kalıp molekül ile fonksiyonel monomer birbirlerine polimerizasyon işleminden önce kovalent bağlarla bağlanır. Polimerizasyon işleminden sonra kovalent bağlar kırılır ve kalıp oluşturmak amacıyla polimerden uzaklaştırılır. Böylelikle hedef molekül, baskılanmış polimerlerle etkileştirildiğinde aynı kovalent bağ yeniden oluşur (Alexander et al., 2006). Bu yöntemin avantajları; fonksiyonel gruplar sadece bağlanma bölgeleriyle etkileşir, monomer-kalıp molekül kompleksi oldukça kararlıdır. Konjugatlar kovalent bağlarla oluşturulduğu için polimerizasyon koşulları (yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH gibi) istenildiği gibi uygulanabilir. Ancak sınırlı sayıda bileşik bu yaklaşımla baskılanabilir (alkoller, aldehitler, ketonlar, aminler, karboksilik asitler gibi) (Alexander et al., 2006). Monomer-kalıp molekül konjugatının sentezinde sık sık sorunlar çıkabilir ve sentez işlemi pek ekonomik değildir. Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetikleri yavaştır. Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır.

Avantajları:

- Monomer-kalıp molekül kompleksi oldukça kararlıdır ve sitokiyometrik oranlarda gerçekleşir.

- Polimerizasyon koşulları (yüksek sıcaklık, yüksek veya düşük pH ve polar solventler gibi) istenildiği gibi uygulanabilir, çünkü konjugatlar kovalent bağlarla oluşturulmuştur ve oldukça kararlıdır.

Dezavantajları:

- Monomer-kalıp molekül konjugatının sentezinde sık sık sorunlar çıkabilir ve sentez prosesi pek ekonomik değildir.
- Hedef molekülün polimere tersinir olarak bağlanma sayısı sınırlıdır.
- Kovalent bağ oluşumu nedeniyle bağlanma kinetikleri yavaştır.

2.10.1.2. Kovalent olmayan baskılama

Fonksiyonel monomer ile kalıp molekülün bağlanması kovalent olmayan (hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler, dipol dipol etkileşimleri ve koordinasyon bağ oluşumu gibi) etkileşimlerle gerçekleşir. Polimerizasyondan sonra uygun çözücülerle kalıp molekül polimerden uzaklaştırılır. Hedef molekül ile baskılanmış polimerler kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanır. Metakrilik asit (Vlatakis et al., 1993), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) (Sreenivasan, 1997; Sreenivasan ve Sivakumar, 1999), akrilamit (Yu and Mosbach, 1998; Zhou et al., 1999; Zhang et al., 2001), vinil imidazol (Haginaka and Sanbe, 1999; Chen et al., 2000; Tarbin and Sharman, 2001), 4-vinil pirolidon (Haginaka and Sanbe, 1999) sıklıkla kullanılan monomerlerin sadece birkaçıdır. Bu yöntemin avantajları; kovalent monomer-kalıp konjugatının sentezine gerek yoktur. Kovalent olmayan etkileşimlerin zayıf olmasından polimerizasyondan sonra kalıp molekül polimerden kolayca uzaklaştırılabilir. Ayrıca hedef molekülün bağlanma kinetiği hızlıdır. Ancak bu yöntemde polimerizasyon koşulları, kovalent olmayan etkileşimleri arttırmak amacıyla sınırlıdır.

Moleküler baskılama işleminde; polimerizasyon için fonksiyonel monomer, analit (baskılanacak molekül veya iyon), çapraz bağlayıcı, çözücü ve başlatıcı kullanılır. Etkili bir baskılama elde edebilmek için bu parametrelerin optimizasyonu önemlidir.

Avantajları:

- Kovalent monomer-kalıp konjugatının sentezine gerek yoktur.

- Polimerizasyondan sonra kalıp molekül polimerden kolayca uzaklaştırılır, çünkü non-kovalent etkileşimler daha zayıftır.
- Hedef molekülün bağlanma kinetiği hızlıdır.

Dezavantajları:

- Polimerizasyon koşulları, non-kovalent etkileşimleri arttırmak amacıyla, sınırlıdır.
- Fonksiyonel monomerler bağ oluşum dengesini arttırmak amacıyla fazlaca kullanılır ve non-spesifik bağlanma bölgelerinin oluşumuna neden olabilir.

Görüldüğü gibi her iki yöntemin de birbirlerine göre üstünlükleri vardır. Yöntemin seçimi hedef molekülün çeşidine, yapısına, seçiciliğin derecesine, zamana ve maliyete göre değişmektedir.

1. Fonksiyonel Monomerler: Fonksiyonel monomerler baskılanmış bağlanma bölgelerinde bağlanma etkileşimlerinden sorumludur. Etkin bir baskılama işlemi için, fonksiyonel monomerin ve baskılanacak molekülün fonksiyonelliklerinin uyuşması çok önemlidir. Kovalent baskılamada, kalıp molekül vinil gruplarına kovalent olarak bağlanır. Akrilik asit amitleri ve esterleri veya metakrilik asit en sık kullanılan monomerlerdir. Kovalent olmayan baskılamada, uygun fonksiyonel gruplara bağlı vinil monomerleri kullanılır.

2. Çapraz Bağlayıcılar: Çapraz bağlayıcıların temel görevleri; kalıp molekül çevresinde sabit bir yapı oluşturmak, bu yapının morfolojisini kontrol etmek, baskılanmış molekülün veya iyonun bağlanma bölgelerinin kararlı olması sağlamak, polimer matrikse mekanik kararlılık kazandırmaktır. Etilen glikol dimetakrilat (EDMA) ve divinil benzen (DVB) yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcılardandır. Etkin bir baskılama için, çapraz bağlayıcılarla fonksiyonel monomerler uyum içinde olmalıdır. Aksi takdirde fonksiyonel monomerden veya çapraz bağlayıcıdan biri polimerizasyon sırasında baskın çıkar ve kopolimerizasyon gerçekleşmez. Eğer mol oranları çok büyük ise, çapraz bağlayıcılar fonksiyonel monomerlerle veya kalıp molekülle kovalent olmayan etkileşimler göstermesi sonucu baskılamanın etkinliği azalmaktadır. Çok küçük mol oranlarında ise, kalıp moleküllerin bağlanma bölgeleri birbirlerine çok yaklaşır.

Hedef molekülün bağlanma bölgeleri komşu bölgeler tarafından kapatılır ve yine etkin bir sonuç elde edilemez.

3. Çözücüler: Çözücüler, polimerizasyonda kullanılan tüm bileşenleri (baskılanacak molekül, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı) tek fazda bulunmasını, baskılanmış polimerin gözenekli bir yapıda olmasını ve hedef molekülün bağlanma hızının artmasını sağlar. Ayrıca polimerizasyon sırasında reaksiyon ısını eşit yayarak istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu engellemektir (Cormack and Elorza, 2004).

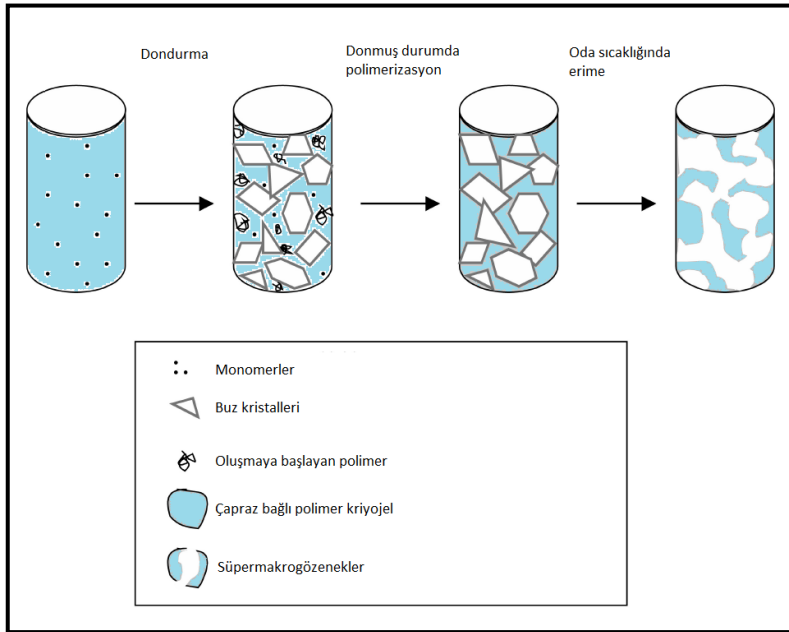
4. Başlatıcılar: Radikal polimerizasyon, radikal başlatıcıların ısı bozunmasıyla başlatılabilir. Genellikle 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN) ve 2,2'-azobis(2,4-dimetil valeronitril) (ADVN) kullanılır. Monomer ile kalıp molekül arasındaki kovalent olmayan etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkılamaz. Bu koşullarda, ısı bozunma yerine UV bozunma tercih edilmektedir.

2.11. Kriyojeller

Kriyojeller, birbiriyle bağlantılı makro gözeneklere sahip hidrojelldir. Eski Yunancada *kryos* buz olarak adlandırılır. Kriyojeller sahip oldukları bu birbirleri ile bağlantılı makrogözenekleri sayesinde herhangi bir difüzyon sorunu olmaksızın kullanılabilir. Makro gözenekli süngerimsi yapıya sahip monolitik kriyojel kolonlar, kısmen donmuş monomer veya polimer çözeltileri kullanılarak hazırlanan jel matrikslerdir. Hidrofilik yapıdaki kriyojeller makrogözeneklere sahiptirler ve sıfırın altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen polimerizasyon işlemi ile oluşturulurlar. Kriyojel oluşumu Şekil 2.7'de verilmektedir (Plieva et al., 2005).

Kriyojeller ilk olarak 1960'lı yıllarda rapor edilmiş ve biyoteknoloji potansiyelleri ise yeni keşfedilmiştir. Kriyojeller, düşük veya yüksek molekül ağırlığına sahip monomer çözeltilerinin donma noktalarının altında gerçekleştirilen kriyojenik uygulama yöntemi ile hazırlanmaktadır. Kriyojel oluşumu sırasında öncelikle monomerler su gibi uygun bir çözücü içerisinde çözünür. Çözücünün sıcaklığı donma noktasının altına getirilmesi ile, çözücü kısım donup birbirine bağlı buz

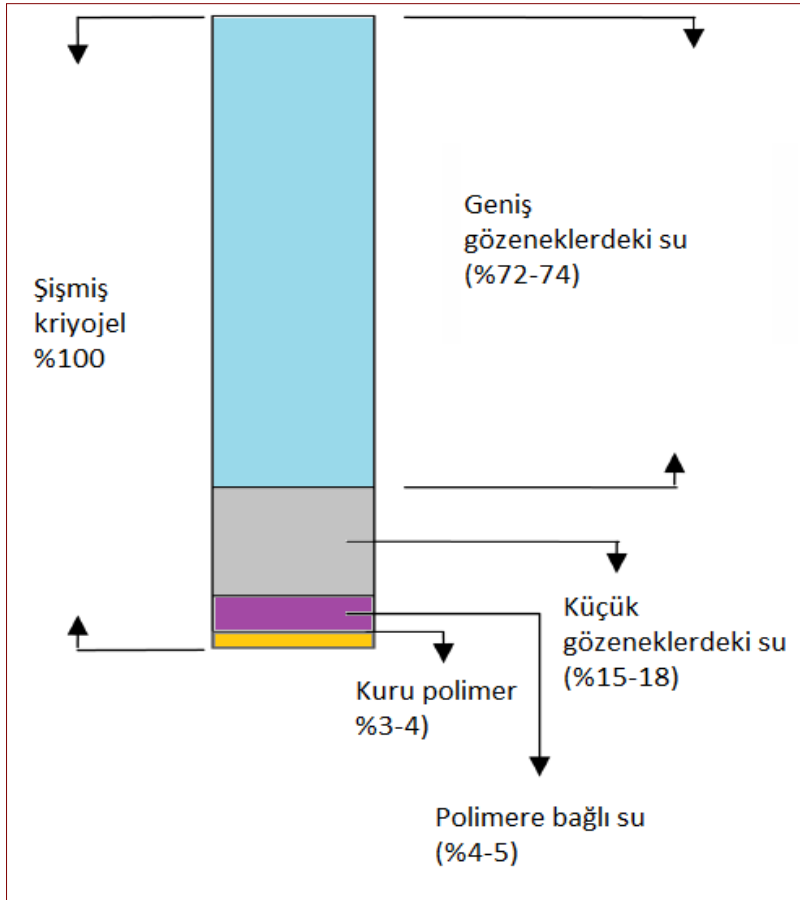
kristalleri oluştururken, donmamış kısımda bulunan organik monomerler polimerleşerek buz kristallerinin etrafında bir ağ yapı oluştururlar. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra donmuş karışım oda sıcaklığına getirildiğinde buz kristalleri erir ve “kriyojel” olarak adlandırılan gözenekli polimer ağ yapı elde edilir. Çözücü kristalleri, gözenek yapıcı ajan olarak işlev görmektedir. Gözenek duvarının etrafındaki çözücünün yüzey geriliminden dolayı buz kristallerinin erimesi, kriyojellerdeki gözeneklerin dairesel şekle sahip olmalarını sağlar. Gözeneklerin şekil ve boyutları, birçok faktöre bağlıdır; monomer derişimi ve polimerizasyonun gerçekleştiği sıcaklık en önemli etki eden faktörlerdir. Kriyojellerin polimerik fazında mikrogözenek oluşumları da gözlenmektedir. Dolayısı ile makrogözeneklerin yanı sıra kriyojel yapısında mikrogözenekler de bulunmaktadır (Lozinsky et al., 2003).



Şekil 2.7. Kriyojelin sentezlenmesi (Plieva et al., 2005).

Geniş birbirine bağlı gözenekli ağ yapısı, kriyojellerin temel yapısal karakteridir. Süngerimsi yapı içerisindeki gözenek sistemi analit moleküllerinin aktarımla taşınmasını kısıtlamamaktadır. Kriyojel içerisinde oluşturulan makrogözeneklerin boyutları 10-250 μm aralığında değişim göstermektedir. Geniş gözeneklerin oluşturduğu ağ yapısı kriyojellere nano-mikro aralığında ölçeğe sahip birçok biyomolekülün ayrılmasında destek malzemesi olma potansiyeli kazandırmaktadır.

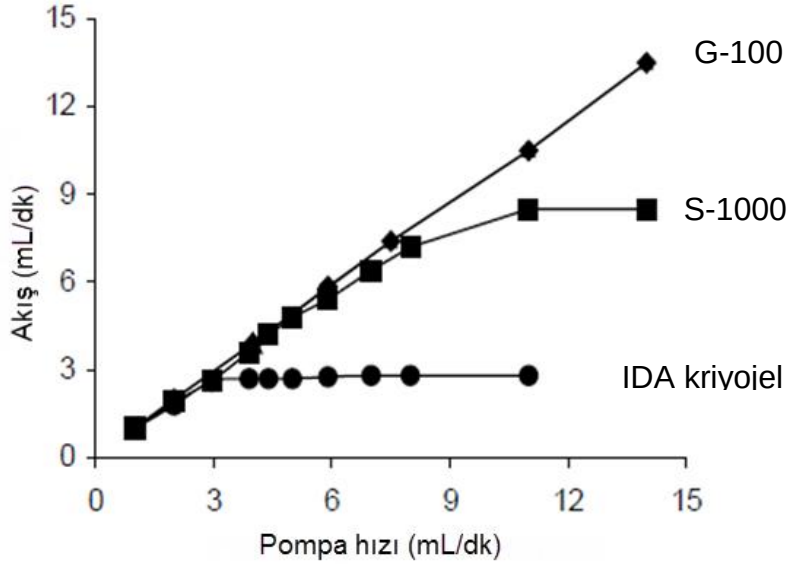
Kromatografik bir malzemenin gözenek hacmi çok önemlidir. Tamamen su ile şişmiş haldeki bir kriyojelin toplam ağırlığının ortalama olarak yalnızca %3-4'ü kuru polimer ağırlığıdır. Ağırlığın %4-5'i polimere bağlı sudan oluşur. Böylece geriye kalan kriyojel ağırlığının %90'ını gözeneklerdeki su oluşturur. Kriyojellerin esnek özelliği sayesinde geniş gözeneklerdeki suyun %70'i mekanik olarak sıkıştırılarak yapıdan uzaklaştırılabilir. Bu durum, kriyojel hacminin büyük bir kısmının birbiri ile bağlantılı gözeneklerden oluştuğunu gösterir, Şekil 2.8'de görülmektedir (Plieva et al., 2005).



Şekil 2.8. Süpermakrogözenekli kriyojelin kompozisyonu (Plieva et al., 2005).

Yüksek akış hızı kriyojellerin en önemli özelliğidir. Kriyojellerin sahip oldukları ve birbirleri ile bağlı boyutları 200 µm'ye varan makrogözenekleri sayesinde basınç düşmesi gözlenmeksizin akış gerçekleşmektedir. Kriyojellerde akış hızı 70 cm/saat'e kadar ulaşabilmektedir. Sephadex G-100, Sephakril S-1000 SF ve -12 °C'de 5 mL şırınga içerisinde sentezlenmiş IDA kriyojelle hazırlanmış kolonlarda

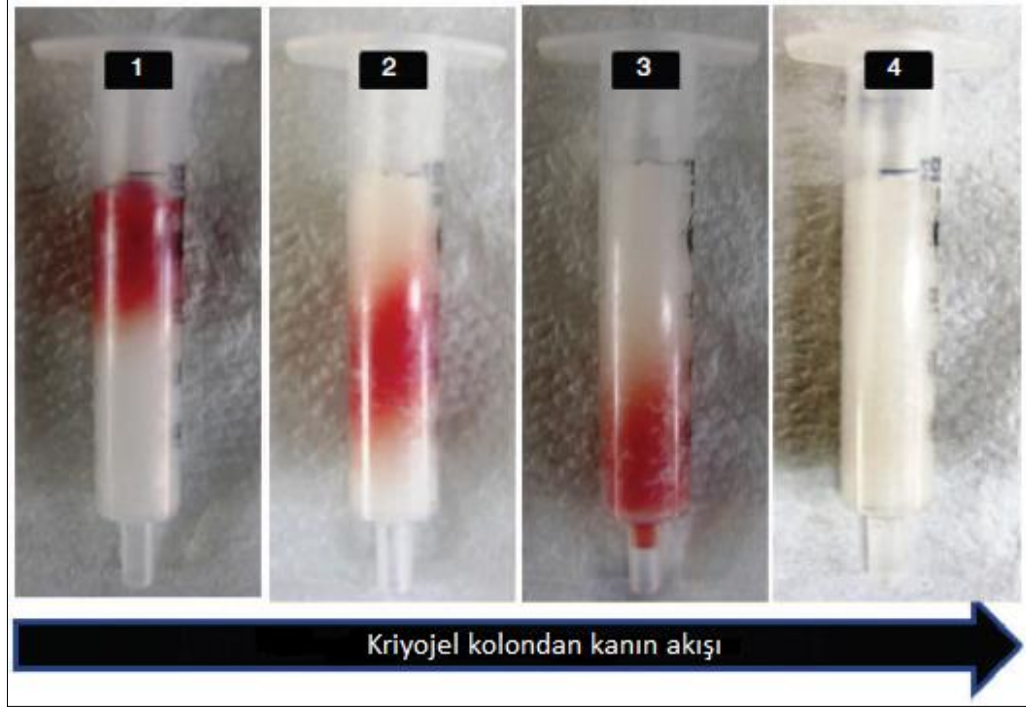
yapılan karşılaştırmada ticari kolonlarda akış hızı 3 ve 8 mL/dk olarak gerçekleşirken kriyojel kolonda 14 mL/dk hıza ulaşılmıştır, Şekil 2.9'da görülmektedir (Plieva et al., 2005).



Şekil 2.9. Sephadex G-100, Sephakril S-1000 SF ve -12°C'de 5 mL şırınga içerisinde sentezlenmiş IDA kriyojelle ait akış hızı (Plieva et al. 2005).

Kriyojellerin adsorpsiyon kapasitelerini ve kriyojellerin yüzey alanlarının artırmaya yönelik farklı teknikler uygulanmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip kompozit kriyojeller hazırlamaya yönelik “partikül gömme” yöntemi kullanılmaktadır. Partikül gömülü kriyojeller, değişik yöntemlerle sentezlenmiş mikro veya nano partiküllerin hazırlanan monomer çözeltisine eklenmesiyle oluşturulmaktadır. Hareketli faz akış esnasında gömülen bu partiküller ile etkileşmektedir. Kriyojeller klasik kolonlara göre basınç düşmesinin yanısıra makrogözenekleri sayesinde kan gibi oldukça viskoz sıvıların uygulanmalarına olanak sağlamaktadır. Kriyojellerin gözenek boyutlarının 10-250 μm aralığında değişim göstermesi, onların biyolojik makromoleküllerle çalışılırken herhangi bir difüzyon sorunu olmaksızın kullanımına olanak sağlamaktadır. Kriyojeller hücre organellerinin, virüslerin, plazmidlerin, mikroorganizmaların ve memeli hücrelerinin ayrılmasında kullanılabilir (Arvidsson et al., 2002; Arvidsson et al., 2003; Kumar et al., 2003). 2010 yılında Nature dergisinde yayınlanan çalışmada kriyojellerin hücrelerin ayrılması için uygun

malzemeler olduğu rapor edilmiştir. İnsan kanının kriyojel kolondan akışı Şekil 2.10'da görölmektedir (Kumar and Srivastava; 2010).



Şekil 2.10. İnsan kanının kriyojel kolondan akışı (Kumar and Srivastava; 2010).

3. KİMYASAL MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEMLER

Sunulan tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki başlıklar altında toplanmıştır:

- N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) monomerinin sentezi,
- Arsenik baskılanmış kriyojel kolonun hazırlanması ve karakterizasyonu,
- Arsenik baskılanmış kriyojel ile sulu çözeltilerden arsenik adsorpsiyonu,
- Karışım ortamında arsenik seçiciliğinin belirlenmesi,
- Çevre sularından arsenik uzaklaştırılması,
- Arsenik desorpsiyonu ve kriyojel kolonun tekrar kullanılabilirliğinin incelenmesi.

3.1. Kimyasal Malzemeler

Metakriloil klorür, L-sistein hidroklorür, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), amonyum persulfat (APS) ve N,N,N,N-tetrametildiamin (TEMED), Sigma (Sigma Chemical Co., ABD) firmasından temin edilmiş ve 4 °C'de muhafaza edilmiştir. As^{+3} ve As^{+5} iyonlarının kaynağı olarak sırasıyla $NaAsO_2$ ve $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ tuzları kullanılmış ve Merck (MERCK Co., Darmstadt, Almanya) firmasından satın alınmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve Merck (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan su, yüksek akışlı selüloz asetat membran (Barnstead D2731) ile ters ozmoz Barnstead (Dubuque, IA) ROpure LP® birimi ve ardından Barnstead D3804 NANOpure® organik/kolloid uzaklaştırma birimi ve iyon değiştirici dolgulu kolon sistemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Elde edilen deiyonize suyun iletkenliği 18.2 MΩ/cm'dir. Deneylerde kullanılan cam malzemeler bir gece boyunca 4.0 M nitrik asitte bekletilerek temizlenmiştir.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. N-metakriloil-(L)-sistein (MAC) monomerinin sentezi

Arsenik baskılanmış kriyojel hazırlanması için fonksiyonel monomer olarak MAC seçilmiştir (Denizli et al., 2003). MAC'ın sentezi için uygulanan deneysel yöntem aşağıda verilmiştir: 5.0 g L-sistein hidroklorür ve 0.2 g hidrokinon, 100 mL diklorometan içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti 0 °C'ye soğutulmuş ve 12.7 g trietilamin çözeltiye ilave edilmiştir. Metakriloil klorür (5.0 mL) yavaşça bu çözeltiye ilave edilmiş ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Kimyasal tepkime süresinin sonunda hidrokinon ve tepkimeye girmemiş metakriloil klorür %10'luk NaOH çözeltisiyle özütlenerek ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ayrılan sıvı faz döner buharlaştırıcıda buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma sonucu elde edilen katı faz (MAC), eter-sikloheksan karışımı içinde kristallendirilmiş ve daha sonra etil alkolde çözülerek +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

3.2.2. MAC-As kompleksinin hazırlanması

MAC-As ön kompleksinin hazırlanmasının ilk basamağında sentezlenen fonksiyonel MAC monomeri As iyonları ile 1/2 mol (As/MAC) oranında kompleksleştirilmiştir. MAC-As⁺³ kompleksi oluşturmak için sodyum arsenit (NaAsO₂) ve MAC-As⁺⁵ kompleksi oluşturmak için sodyum arsenat (Na₂HAsO₄.7H₂O) tuzları kullanılmıştır. MAC-As komplekslerinin hazırlanması için 1.0 mmol NaAsO₂ (0.129 g) ve 1.0 mmol Na₂HAsO₄.7H₂O (0.312g), 15 mL etil alkolde ayrı ayrı çözülmüştür. Bu karışımlara daha sonra 2.0 mmol katı MAC (0.380 g) yavaşça ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 3 saat süre ile manyetik karıştırıcıda sürekli olarak karıştırılmıştır. Oluşan metal-monomer kompleksleri çöktürülmüş, süzölmüş ve % 99'luk etil alkol (250 ml) çözeltisi ile yıkanarak vakum etüvünde 30 °C'da 24 saat süre ile kurutulmuştur. Bu yöntemle hem MAC-As⁺³ hem de MAC-As⁺⁵ kompleksleri ayrı ayrı hazırlanmıştır.

3.2.3. As baskılanmış süpermakrogözenekli kriyojelin hazırlanması

Süpermakrogözenekli kriyojel serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile şu şekilde hazırlanmaktadır; önce 1.3 mL HEMA monomeri ve 20 mg MAC-As kompleksi 5

mL deiyonize su içerisinde çözülür. Daha sonra 10 mL'lik deiyonize su içerisinde 0.283 g MBAAm çözülerek ikinci çözelti oluşturulur. Çözünme işlemlerinden sonra bu iki çözelti karıştırılır. Süpermakrogözenekli kriyojeller 25 µL TEMED (1 %, w/v) ve 20 mg APS (1 %, w/v) ilave edilerek 1 dakika karıştırılır ve çözeltiler vakit geçirilmeden 5 mL'lik altları kapatılmış plastik şırıngalara konularak -16 °C'da 24 saat donarak polimerleşmeye bırakılır. Donmuş polimer buz karışımı oda sıcaklığına getirilerek buzun erimesi sağlanır ve böylece süpermakrogözenekli As baskılanmış (As-IIP) kriyojel elde edilmiş olur. Hazırlanan kriyojel 200 mL su ile yıkanır, daha sonra 50 mM EDTA (pH 4.0) çözeltisi ile kriyojelden arsenik iyonları uzaklaştırılır. Böylece As iyonlarına özgü moleküler boşluklar elde edilir. As baskılanmamış (NIP) kriyojel, polimerizasyon ortamına As iyonları ilave edilmeden aynı koşullarda hazırlanmıştır. Sentezlenen süpermakrogözenekli kriyojeller % 0.02'lik sodyum azid (NaN_3) çözeltisi içerisinde +4 °C'de kullanılabilecek kadar muhafaza edilmiştir.

3.2.4. Karakterizasyon çalışmaları

3.2.4.1. NMR ile yapı analizi

MAC monomerinin proton NMR spektrumu, DMSO ve D_2O içerisinde Bruker 400-MHz UltraShield NMR cihazı (Bruker, Biospin AG, Fallenden, İsviçre) kullanılarak alınmıştır. Kimyasal kaymalar (δ) ppm cinsinden DMSO ve D_2O referans alınarak rapor edilmiştir.

3.2.4.2. FTIR ile yapı analizi

MAC monomerinin ve As-MAC komplekslerinin, As baskılanmış ve baskılanmamış kriyojellerin FTIR yapı analizleri FTIR 8000 Series, Shimadzu marka spektroskopi cihazı kullanılarak incelenmiştir (FTIR 8000 Series, Shimadzu, Shimadzu Corp., Tokyo, Japonya). Analizden önce monomer ve polimer numuneleri vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur. FTIR spektrumlarının elde edilmesi amacıyla, 2 mg numune 98 mg potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak havanda dövülmüş ve hidrolik preste 600 kg/cm^2 basınçta 10 dakika bekletilerek ince bir film haline

getirilmiştir. Hazırlanan filmin $4000-400^{-1}$ cm dalga sayısı aralığında FTIR spektrumu alınmıştır.

3.2.4.3. Raman ile yapı analizi

Arsenik ve MAC monomeri arasındaki kompleks oluşumunun belirlenmesi amacı ile Raman Spektrometresi ile $50-4000$ cm⁻¹ aralığında ölçüm yapılmıştır (Labram 800 HR Raman Spectrometer, Jobin Yvon, France). Raman Spektrometresi ile ölçüm yapılırken He-Ne lazer emisyon kaynağı 633 nm’de sabit tutulmuş CCD detektörü kullanılmıştır.

3.2.4.4. Yüzey morfolojisi

As-IIP ve NIP kriyojellerinin yüzey ve yığın yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu amaçla kriyojel polimer kesitleri iletken bir yapıştırıcıyla alüminyum SEM numune plakası üzerine tutturulmuştur. Daha sonra örnek yüzeyleri vakum altında 200 Å kalınlığında metalik altın ile kaplanarak yüzey iletken hale getirilmiştir. Hazırlanan numuneler SEM numune yuvasına yerleştirilerek çeşitli büyütme oranlarında fotoğrafları çekilmiştir (JEOL, JEM 1200 EX, Tokyo, Japonya). Aynı cihazda enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDAX) kimyasal karakterizasyon yöntemi kullanılarak As-IIP kriyojel yüzeyindeki As oranı belirlenmiştir.

3.2.4.5. Yüzey alanı ölçümleri

As-IIP ve NIP kriyojellerinin gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı civa porozimetresi ile belirlenmiştir (Carlo Erba Model 200, Milano, İtalya). Spesifik yüzey alanları çok noktalı BET yöntemi ile belirlenmiştir.

3.2.4.6. Kriyojel veriminin ve şişme özelliklerinin incelenmesi

Kriyojel oluşum verimi ve şişme özellikleri As-IIP ve NIP kriyojeller için ayrı ayrı ve birbiriyle eş en az 3 numune kullanılarak incelenmiştir.

Kriyojel oluşum veriminin belirlenebilmesi için öncelikle şişmiş kriyojel 55°C' daki etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru kriyojelin ağırlığı (M_K) ölçülmüş ve **Eşitlik 3.1** ile tanımlanan kriyojel oluşum verimi hesaplanmıştır.

$$\text{Kriyojel oluşum verimi (\%)} = (M_K / M_T) \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte M_T ; polimerizasyonda kullanılan monomerlerin toplam kütlesini (g), M_K ise kriyojelin kuru ağırlığını (g) ifade etmektedir.

Kriyojel denge şişme oranının belirlenmesi için kuru kriyojel numunesi ± 0.0001 duyarlılıkla tartılmış ve 50 mL saf su içeren kaba konulmuştur. Kap 24 saat süre ile sabit sıcaklıktaki su banyosunda tutulmuştur (25 ± 0.5 °C). Aynı kriyojel numunesi sudan alınmış, süzgeç kağıdı yardımı ile yüzeyindeki su uzaklaştırılarak tartılmıştır. Kuru ve ıslak kriyojelin ağırlığı ayrı ayrı kaydedilmiş ve **Eşitlik 3.2** kullanılarak su içeriği hesaplanmıştır.

$$\text{Denge şişme oranı (\%)} = [(M_S - M_K) / M_S] \times 100 \quad (3.2)$$

M_S ve M_K sırası ile kriyojelin şişmiş ve kuru ağırlıklarını (g) ifade etmektedir.

Kriyojel numunesi, şişme derecesinin hesaplanması için 50 mL deiyonize su içeren behere konulmuş ve tamamen yapısına su alarak şişmesi için beklenmiştir. Yapısındaki fazla su kurutma kağıdı üzerinde alınmış ve kriyojelin ağırlığı (M_S) ölçülmüştür. Daha sonra etüvde 55°C'da kurutulmuş ve kuru kriyojelin ağırlığı (M_K) tartılmıştır. Şişme derecesi **Eşitlik 3.3** ile hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme derecesi} = (M_S - M_K) / M_K \quad (3.3)$$

Makrogözeneklilik miktarının belirlenmesi için aşağıda verilen yöntem uygulanmıştır. İlk olarak denge şişme oranına ulaşmış olan kriyojel numunesi tartılmıştır. Daha sonra şişmiş kriyojel numunesi bir enjektör içerisine alınarak, makrogözeneklerinde bulunan suyun uzaklaştırılması için enjektör yardımıyla sıkılmış ve tartılmıştır. Kriyojel numunesinin sahip olduğu makrogözeneklilik **Eşitlik 3.4** kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Makrogözeneklilik (\%)} = [(M_{S1} - M_{SO}) / M_{S1}] \times 100 \quad (3.4)$$

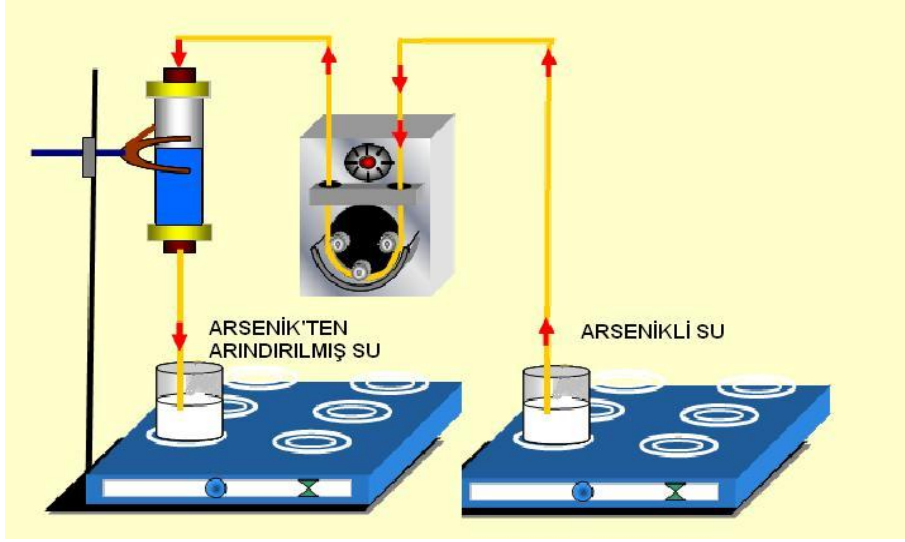
Bu eşitlikte M_{S1} denge şişme oranına ulaşmış kriyojelin ağırlığını (g) ifade ederken, M_{SO} denge şişme oranına ulaşmış kriyojelin sıkıldıktan sonraki ağırlığını (g) ifade etmektedir. Burada; kriyojelin süngerimsi yapısı, sıkılarak fazla suyunun atılmasına olanak vermektedir.

3.2.4.7. Elementel analiz

Sentezlenen As-IIP ve NIP kriyojellerindeki MAC miktarının belirlenmesi için, elementel analiz yapılmıştır. 1 mg kriyojel elementel analiz cihazının (Leco, CHNS-932, ABD) alüminyum hücrelerine yerleştirilerek ± 0.0001 g duyarlılıkla tartılmıştır. Tartılan kriyojel numunesi cihaza konulmuştur ve yakma işlemi sonucunda numunenin karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) oranları yüzde (%) olarak belirlenmiştir.

3.2.5. Adsorpsiyon deneyleri

As iyonu adsorpsiyon çalışmalarının gerçekleştirildiği sürekli sistem Şekil 3.1’de gösterilmiştir. As iyonu çözeltisi Ismatec SA labortechnic corporation (Glattbrugg, Zürih, İsviçre) marka peristaltik pompa kullanılarak kolona sürekli pompalanmıştır. Sulu çözeltilerden As iyonu adsorpsiyonu, süpermakrogözenekli As^{3+} -IIP ve As^{5+} -IIP, kriyojeli kullanılarak çalışılmıştır. Deneyisel çalışmalardan önce kriyojel kolon, 50 mL deiyonize su ile 30 dakika şartlanarak deneye hazır hale getirilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sırasında sürekli sistemde 50 mL’lik As çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesine, başlangıç As derişiminin, akış hızının, ortamın pH’sının, sıcaklığın ve adsorpsiyon süresinin, etkileri incelenmiştir. Başlangıç As derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, As derişimi 0.05-15 mg/L arasında değiştirilerek, akış hızının adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi 0.5-3.0 mL/dk arasında değişen farklı akış hızlarında, pH’nın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi, pH 4.0 ve 9.0 arasında, sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi 4.0 ve 40°C arasında incelenmiştir.



Şekil 3.1. Sürekli sistem düzeneği.

As-IIP kriyojel ile etkileşmeden önce ve sonraki As derişimleri belirlenerek, kriyojele adsoplanan As adsorpsiyon miktarı hesaplanmıştır (**Eşitlik 3.5**).

$$Q=[(C_o-C)V]/m \quad (3.5)$$

Burada, Q kriyojel birim ağırlığı üzerine adsorplanan As iyonu miktarını ($\mu\text{g/g}$); C_o ve C sırasıyla başlangıç ve son As derişimlerini (μg); V çözelti hacmini (mL) ve m ise As-IIP ve NIP kriyojelin ağırlığını (g) olarak ifade etmektedir.

Sulu çözeltilerdeki As derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir (Analyst 800, Perkin Elmer, ABD). Döteryum zemin düzeltmesi yapılmıştır ve spektral slit genişliği 0.7 nm'dir. Çalışma akımı/dalga boyu 10 mA/193.7 nm'dir. Cihazın duyarlılığı periyodik olarak standart As çözeltisi ile kontrol edilmiştir. Deneyler en az üç kez tekrar edilmiştir. Güven aralığı % 95 tutulmuştur. Her bir veri seti için ortalama değerler ve standart sapmayı hesaplamak üzere standart istatistiksel yöntemler uygulanmıştır. Tanık değerden farklılaştırılabilen sinyale karşılık gelen derişim, yöntemin tespit edebildiği en düşük derişimdir. Bir analitik yöntem, ne kadar düşük derişimi tespit edebiliyorsa o kadar yeterli görünmektedir. As tayininde tespit sınırı (LOD) ve kantitatif yorum sınırı (LOQ), sırasıyla **Eşitlik 3.6 ve 3.7** ile hesaplanmıştır.

Tespit sınırı, LOD,

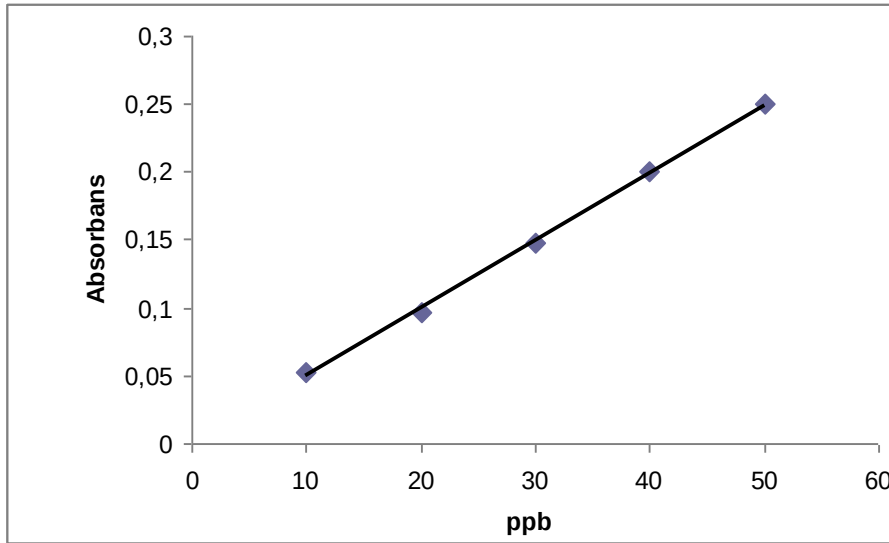
$$\text{LOD} = y_B + 3 s_B \quad (3.6)$$

Burada y_B , tanığın sinyali ve s_B , tanığın standard sapmasıdır.

Kantitatif yorum sınırı, LOQ,

$$\text{LOQ} = y_B + 10 s_B \quad (3.7)$$

Tanık değer olarak kalibrasyonun kesim noktası ve s_B olarak kalibrasyona ait artık standard sapma kullanılmaktadır. As iyonlarına ait kalibrasyon verileri Çizelge 3.1’de ve kalibrasyon grafiği Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. As iyonuna ait kalibrasyon grafiği.

Çizelge 3.1. As iyonlarına ait kalibrasyon verileri.

İyon	Kalibrasyon verileri		
As	$y = (0.005 \pm 8.33 \times 10^{-5})C - (8.00 \times 10^{-4} \pm 2.76 \times 10^{-3})$		N = 5
	$R^2 = 0.999$	SD = 0.00263	$S_{x0}^* = 0.526$
	CV** = % 1.75	LOD = 1.57 ppb	LOQ = 5.26 ppb

* S_{x0} = Yöntemin standart sapması

** CV = varyasyon katsayısı

3.2.6. Seçicilik çalışmaları

As-IIP kriyojelin seçiciliğini göstermek üzere yarışmalı adsorpsiyon deneyleri sulu çözeltide ve sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Yarışmacı anyon olarak NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} kullanılmıştır. Yarışmacı anyon karışımlarına, AsO_2^- ve HAsO_4^- oksi-anyonları ilave edilmiştir. As^{+3} -IIP, As^{+5} -IIP ve NIP kriyojeller için üç set halinde gerçekleştirilen seçicilik deneylerinde, 5 ppm (mg/L) derişimde anyon karışımı içeren çözeltiler ile (toplam hacim: 100 mL), 2 saat boyunca 1 mL/dakika akış hızında çalışılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda çözeltideki anyonların derişimi iyon sıvı kromatografisi ile (Dionex, ICS-1000, Dionex Corporation, ABD) ile HAsO_4^- ve AsO_2^- oksi-anyonları ICP-MS cihazı (Thermo Elemental X7, Thermo Elemental, Winsford, UK) ile tayin edilmiştir.

HAsO_4^- ve AsO_2^- oksi-anyonlarının sırasıyla, NO_3^- , PO_4^{3-} ve SO_4^{2-} anyonlarına göre göre dağılma ve seçicilik katsayıları aşağıdaki eşitliğe göre belirlenmiştir:

$$K_d = [(C_i - C_f) / C_f] \cdot V/m \quad (3.8)$$

Yukarıdaki eşitlikte, K_d dağılma katsayısını; C_i ve C_f anyon ve oksi-anyonların başlangıç ve sonuç derişimlerini (mg/L), V kullanılan çözelti hacmini (mL) ve m ise kullanılan kriyojelin kuru ağırlığını (g) ifade etmektedir.

Yarışmacı anyonlar varlığında bir oksi-anyonun bağlanması için seçicilik katsayısı **Eşitlik 3.9'** a göre denge bağlanma verilerinden elde edilir.

$$k = k_{\text{kalıp}}/k_{\text{yarışmacı}} \quad (3.9)$$

As-IIP ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının kontrol olarak ifade edilen NIP adsorpsiyon çalışmalarına oranı, As-IIP'nin bağıl seçicilik katsayısı hakkında yorum yapılmasına olanak verir. Bağıl seçicilik katsayısı ise **Eşitlik 3.10**;

$$k' = k_{\text{baskılanmış}}/k_{\text{kontrol}} \quad (3.10)$$

ile ifade edilir.

3.2.7. Çevre suyu örneği ile çalışma

Ankara yakınlarındaki bir madencilik alanından alınan çevre suyu örneği, sırasıyla seyreltilmiş nitrik asit ve deiyonize su ile temizlenmiş bir şişeye toplanmıştır. Kullanıma kadar +4°C'da muhafaza edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarından önce su örneği 0.2 µm'lik filtreden süzülerek pH değeri 5.0' a ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları için 100 mL'lik kısmı alınarak, As-IIP kriyojel ile, oda sıcaklığında 2 saat süre ile 1 mL/dakika akış hızında, muamele edilmiştir. Adsorpsiyon süresi başında ve sonunda, numune alınarak ICP-MS cihazına iyon analizi yapılmak üzere verilmiştir.

3.2.8. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik

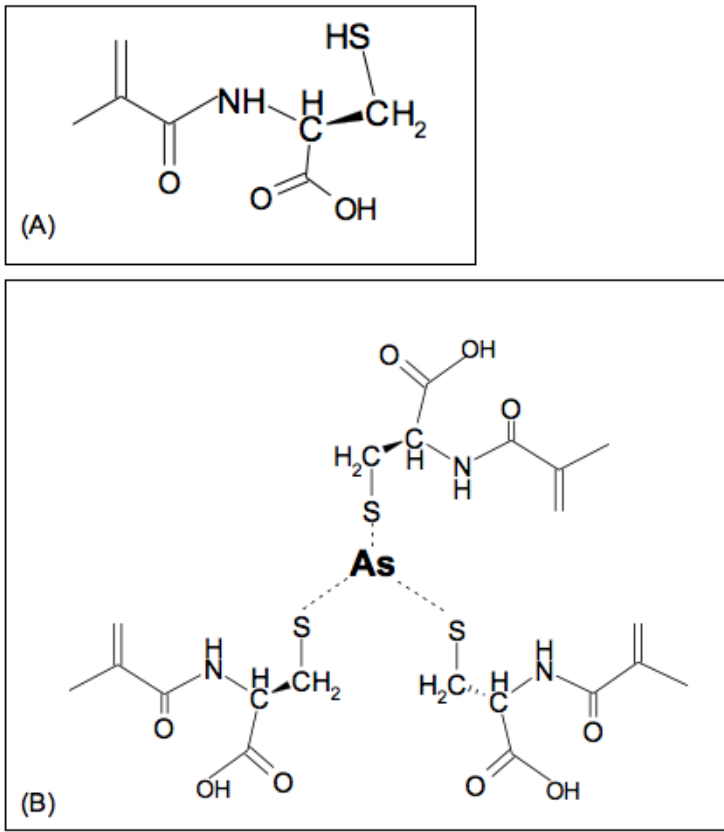
As-IIP kriyojele adsorplanan As iyonlarının desorpsiyonu için 50 mM EDTA (pH 4.0) çözeltisi, desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır. Desorpsiyon işlemine başlamadan önce As-IIP kriyojel, safsızlıklar ve diğer bağlanmamış kalıntıları uzaklaştırmak amacıyla önce deiyonize su ile yıkanmıştır. Bu koşullarda, As-IIP kriyojel 100 mL desorpsiyon çözeltisi ile 2 saat boyunca oda sıcaklığında desorbe edilmiştir. Desorpsiyon işleminden sonra kriyojelin tekrar sağlıklı bir şekilde kullanılabilmesi için deiyonize su ile yıkanmış ve As-IIP kriyojelin adsorpsiyon koşulları sağlanarak (pH, sıcaklık gibi) tekrar dengeye getirilmiştir. As-IIP kriyojel tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi aynı kriyojel kullanılarak en az 10 kez tekrar edilmiştir. As-IIP kriyojelin desorpsiyon oranı, kriyojellere adsorplanan ve desorplanan As miktarından, **Eşitlik 3.11** ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Desorpsiyon} = \frac{\text{Desorpsiyon ortamına salınan As}}{\text{Adsorplanan As}} \times 100 \quad (3.11)$$

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Süpermakrogözenekli As Baskılanmış (As-IIP) Kriyojeller

N-Metakriloil-(L)-sistein (MAC) monomeri sulardan seçimli As iyonlarının uzaklaştırılması için fonksiyonel monomer olarak seçilmiştir. As iyonlarını sulardan uzaklaştırmada bu iyonların MAC monomerindeki –SH (sülfidril) grubu ile şelasyon oluşturmamasından yararlanılmıştır. MAC'ın monomer olarak kullanımının avantajı; diğer sistein içeren yapılarda olduğu gibi ligand immobilizasyonu için aktivasyon gereksinimini ve ligand sızması sorunlarını ortadan kaldırmasıdır. Şekil 4.1, MAC monomeri (A) ile As iyonları arasında olduğu öngörülen kompleksin (B) yapısını göstermektedir. As iyonları, fonksiyonel monomer yapısındaki kükürt atomları ve oksijen ile koordinasyon bağı yapmaktadır.

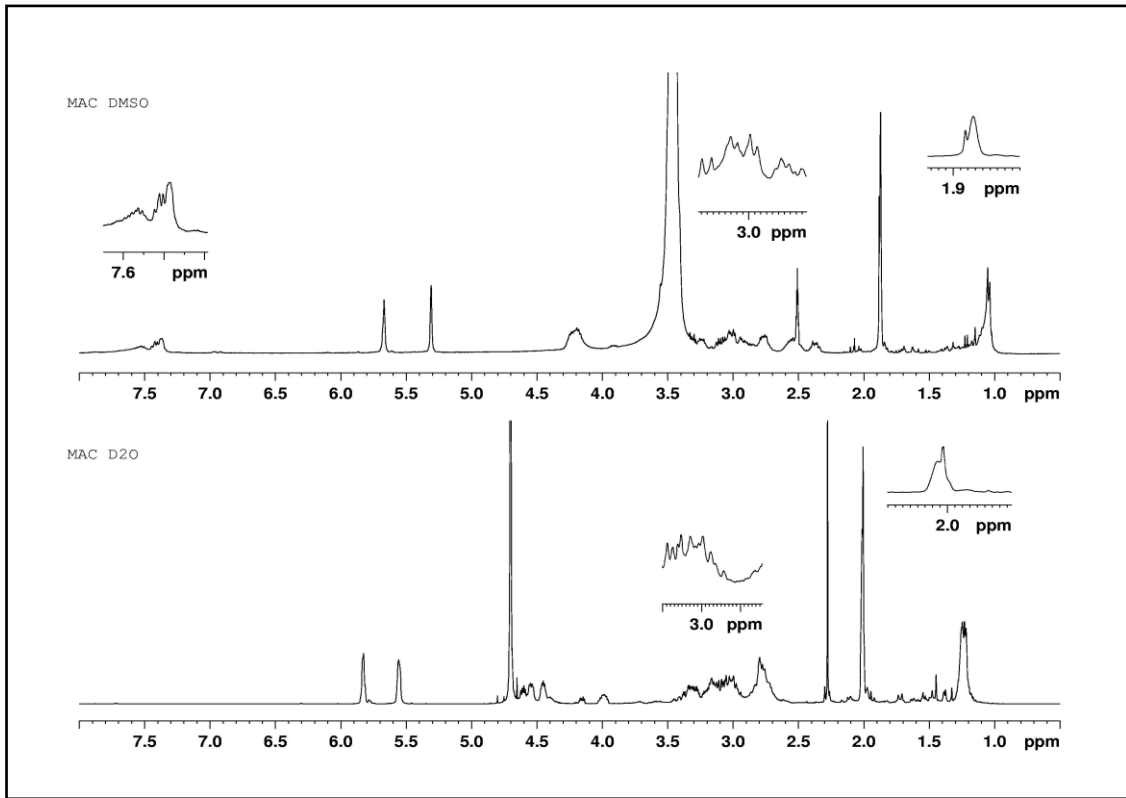


Şekil 4.1. MAC monomeri (A) ve As iyonları ile MAC monomeri arasındaki öngörülen etkileşim (B).

4.2. Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1. NMR çalışmaları

MAC monomerinin kimyasal yapısının belirlenebilmesi için ^1H -NMR (proton-nükleer manyetik rezonans) ölçümü yapılmıştır. Şekil 4.2, MAC monomerinin ^1H -NMR spektrumunu göstermektedir. MAC yapısında bulunan ilgili protonlara ait pikler spektrumda görülmektedir. MAC monomerine ait karakteristik pikler şunlardır: ^1H -NMR (DMSO): 7.67-7.36 ppm'deki pikler -SH and -NH protonlarına ait olan piklerdir. 1.9 ppm'deki pik (-C=C-CH₃) vinil metile aittir. 5.3-5.7 ppm'deki pik ise (-C=CH₂) etilene ait pikler olarak görülmüştür. NMR spektrumları polimerleşebilen ve sistein içeren MAC monomerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



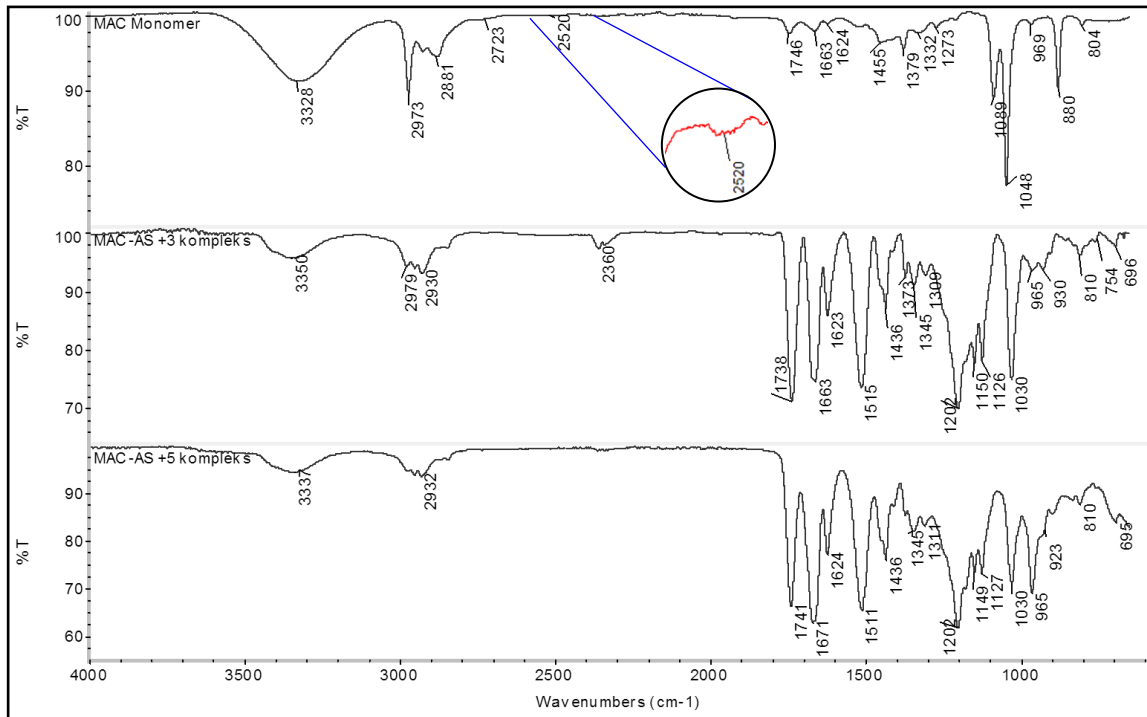
Şekil 4.2. MAC monomerinin ^1H -NMR spektrumu.

4.2.2. FTIR ile yapı analizi

MAC-As⁺³ ve MAC-As⁺⁵ komplekslerinin FTIR spektrum analizleri için 1 mmol As⁺³ ve As⁺⁵ tuzları ile 1 mmol MAC monomeri kullanılarak oluşturulan kompleksler

kullanılmıştır. Hazırlanan tabletin 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında spektrumu FTIR cihazında alınmıştır.

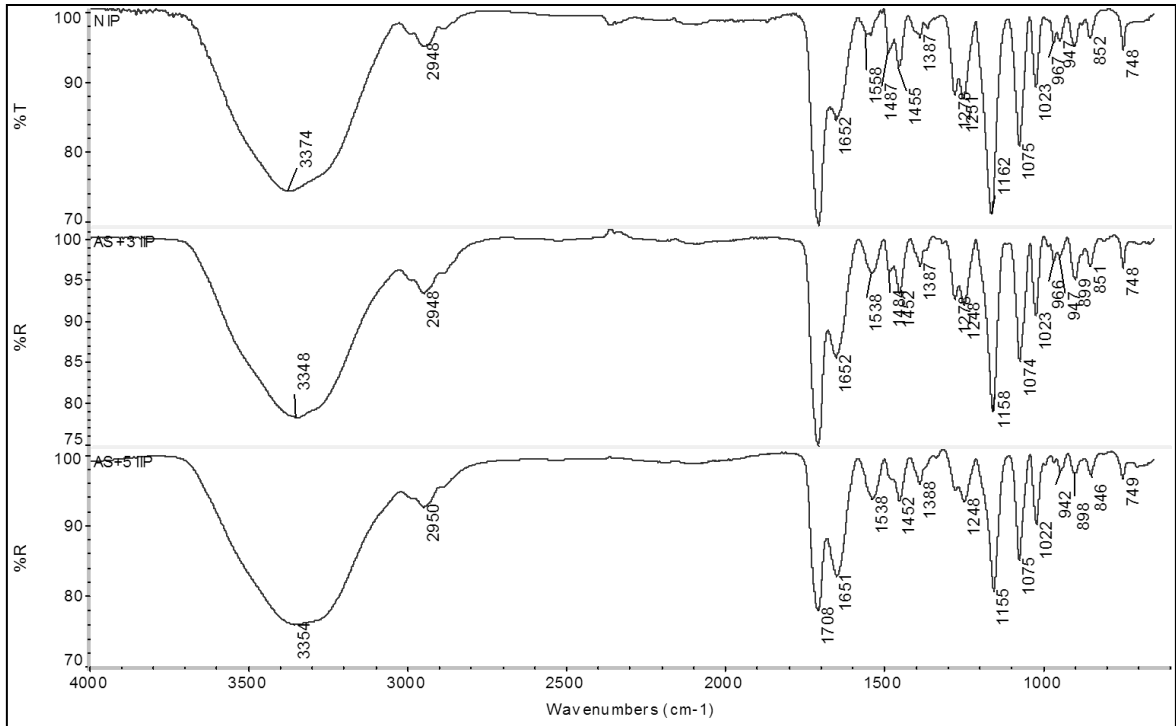
MAC monomerinin FTIR spektrumunda karakteristik karboksilik asit C=O gerilme bandı 1746 cm^{-1} 'de, amid I ve amid II absorpsiyon bantları 1663 cm^{-1} ve 1455 cm^{-1} 'de, zayıf S-H gerilme bandı 2520 cm^{-1} , 1089 cm^{-1} ve 969 cm^{-1} bulunmaktadır. As^{+3} -MAC ve As^{+5} -MAC komplekslerinin FTIR spektrumlarında, koordine kovalent bağ oluşumu nedeni ile MAC monomerinin 2520 cm^{-1} 'deki karakteristik S-H gerilme bandı şiddetinin kaybolduğu gözlenmektedir. Diğer 1127 cm^{-1} ve 965 cm^{-1} 'deki bantlarda da pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca MAC monomerindeki diğer piklerin şiddetlerinde oluşan kompleks nedeniyle elektron yoğunluğunun azalması sonucunda bazı piklerin daha yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. As iyonlarının MAC monomeri ile oluşturduğu komplekslerin FTIR spektrumları.

Şekil 4.4, sırasıyla, As baskılanmamış ve baskılanmış krijojellerin (NIP, As^{+3} -IIP, As^{+5} -IIP) FTIR spektrumlarını göstermektedir. As^{+3} -IIP kriyojel FTIR spektrumu, 3348 cm^{-1} civarında karakteristik hidrojen bağlı alkol, O-H, gerilme bandı, 1708 cm^{-1} 'de karbonil bandı, 2948 cm^{-1} 'de alifatik C-H bandı, 1652 cm^{-1} ve 1533 cm^{-1} 'de

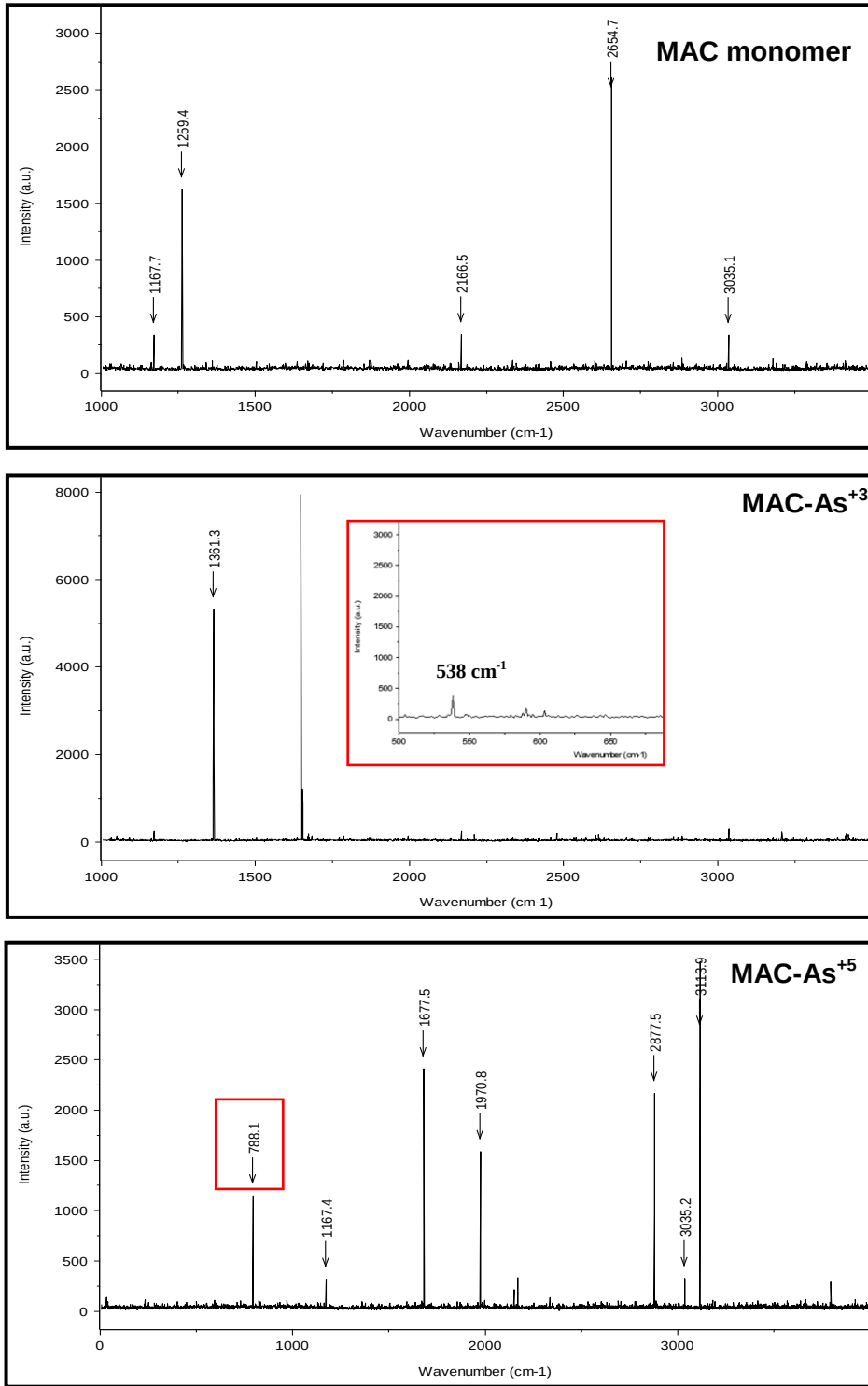
sırasıyla amid I ve amid II bantları bulunmaktadır. Aynı şekilde As^{+5} -IIP kriyojelin FTIR spektrumu, 3354 cm^{-1} civarında karakteristik hidrojen bağlı alkol, O-H, gerilme bandı, 1708 cm^{-1} 'de karbonil bandı, 2950 cm^{-1} 'de alifatik C-H bandı, 1651 cm^{-1} ve 1538 cm^{-1} 'de sırasıyla amid I ve amid II bantları bulunmaktadır. Sentezlenen kriyojellerin FTIR spektrumlarından da görüldüğü gibi polimerik yapıda bulunan pikler monomerdeki ve kompleksdeki piklere göre daha şiddetli ve keskindir. MAC monomerine ait olan 1162 cm^{-1} ve 967 cm^{-1} 'deki piklerin varlığı polimerik yapıya MAC monomerinin başarı ile girdiğinin göstergesidir.



Şekil 4.4. AS-IIP kriyojelleri ve NIP kriyojeline ait FTIR spektrumları.

4.2.3. Raman ile yapı analizi

As ve MAC monomeri arasındaki kompleks oluşumunun teyit edilmesi amacı ile Raman Spektrometresi ile $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçüm yapılmıştır. Şekil 4.5'de MAC monomeri ile $MAC-As^{+3}$ ve $MAC-As^{+5}$ komplekslerinin Raman spektrumları görülmektedir. MAC monomerine ait karakteristik S-H gerilme bandı 2654 cm^{-1} 'de oldukça belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.5. MAC monomeri ile MAC-As⁺³ ve MAC-As⁺⁵ komplekslerinin farklı aralıklardaki karşılaştırmalı Raman spektrumları.

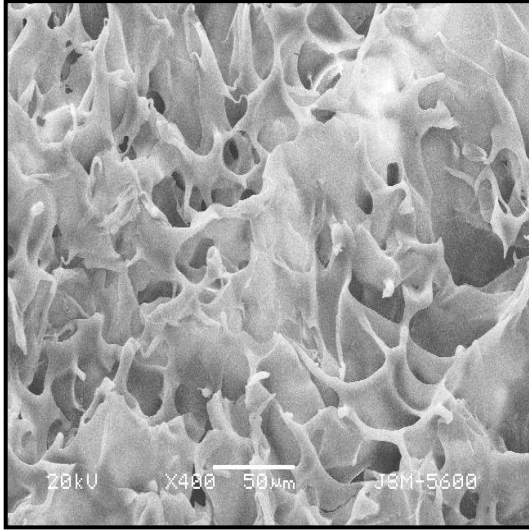
Bunun yanında, sistein amino asidine ait C-H titreşim bantları 3035 cm⁻¹'de yer almaktadır. 1259 cm⁻¹ ve 1167 cm⁻¹'de görülen güçlü gerilme bantları ise sırasıyla

CH₂-S ve C-S ye aittir. MAC-As⁺³ ve MAC-As⁺⁵ komplekslerinin oluşumundan sonra, 500-800 cm⁻¹ aralığında yeni açığa çıkan pikler As-S bağ oluşumunun bir göstergesidir. Aynı zamanda, As-S bağ oluşumu sonucunda MAC monomerine ait karakteristik S-H bandının kaybolduğu görülmektedir. Bu bulgular, MAC monomeri ile As⁺³ ve As⁺⁵'in sülfidril grupları üzerinden kompleks oluşturduğunu teyit etmektedir (Hao et al., 2009b, Teixeira et al., 2007).

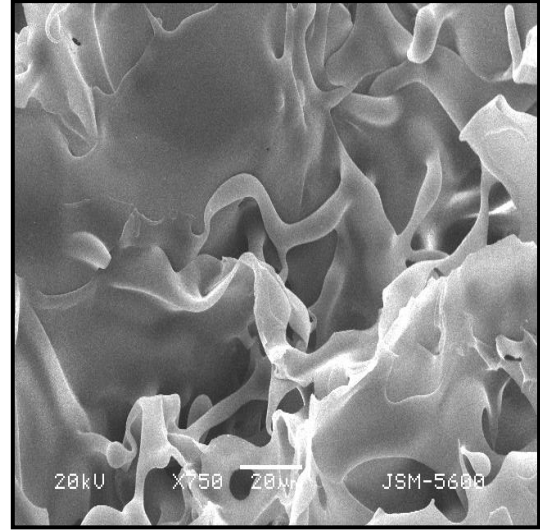
4.2.4. SEM ile yüzey görüntüleme

Sentezlenen As-IIP ve NIP kriyojellerin yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile belirlenmiş ve görüntüler Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu görüntüler, kriyojellerin oldukça makrogözenekli bir yapıya sahip olduklarını açıkça göstermektedir. Hazırlanan kriyojellerin pürüzsüz ve düzgün bir duvar yüzeyine ve birbirleriyle bağlantılı akış kanallarına sahip olduklarını göstermektedir. Makrogözeneklerin boyutu 10-100 µm aralığındadır ve kriyojellerin kolon akış dinamiğinin oldukça düzgün olmasını sağlamaktadır.

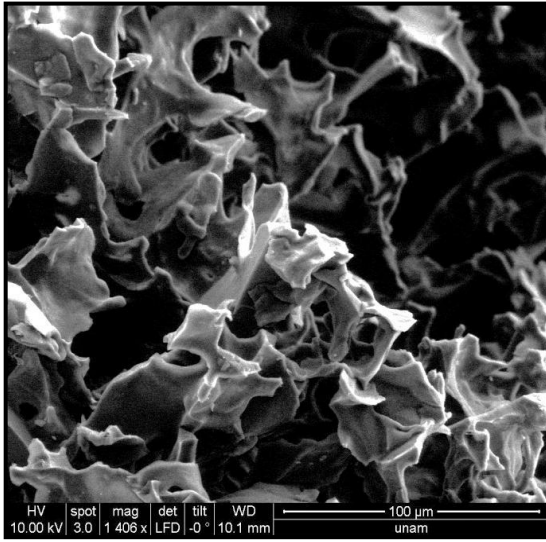
As kalıp iyonu uzaklaştırılmamış bir örnek kriyojel üzerinde yapılan enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDAX) çalışmasında, kriyojel yüzeyinin Şekil 4.7(A)'da gösterilen kırmızı ile işaretli bölgesi incelenmiştir. Seçilen bölgenin kimyasal karakterizasyonu sonucunda As miktarı belirlenmiş ve hazırlanan kriyojelin yaklaşık % 6.93 oranında As içerdiği hesaplanmış ve EDAX sonuç değerleri Şekil 4.7(B)'de görülmektedir. Bu sonuç, As-IIP kriyojelden As kalıp iyonu uzaklaştırmadan önce kriyojelin As içerdiğini göstermektedir. Aynı işlem, As-IIP kriyojelden 50 mM EDTA çözeltisi (pH 4.0) ile As kalıp iyonu uzaklaştırdıktan sonra tekrarlanmış ve polimerik yapıda As bulgusuna rastlanmamıştır.



(A)

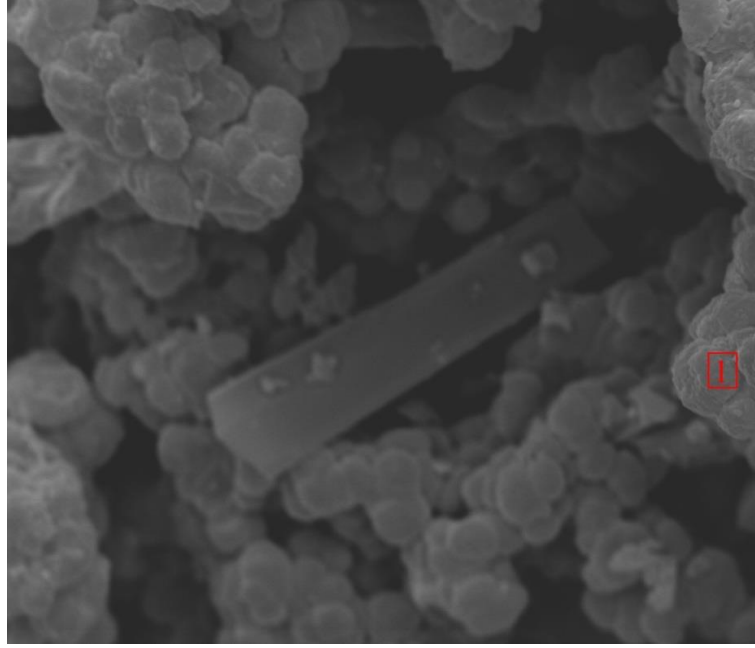


(B)

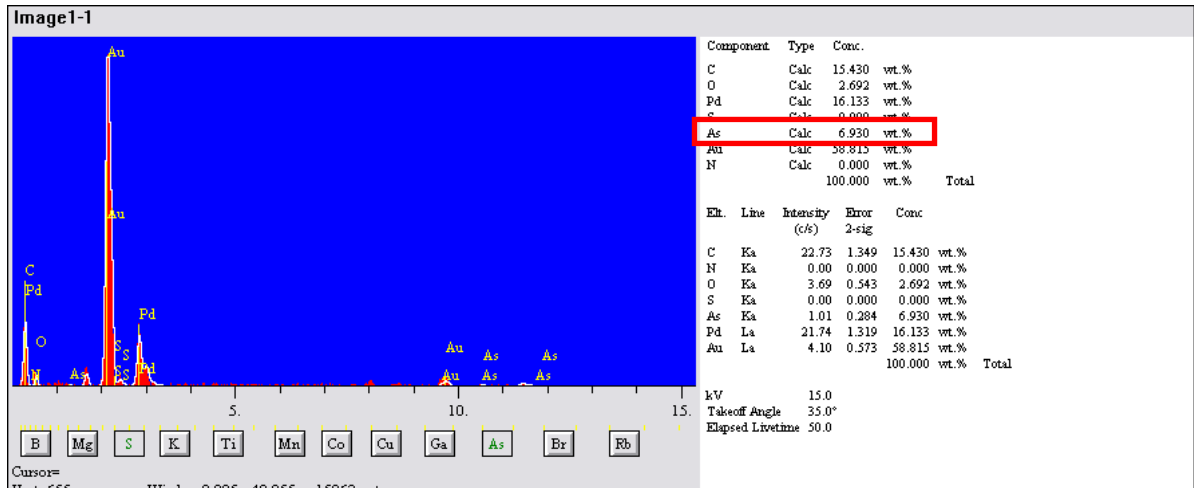


(C)

Şekil 4.6. (A) As^{+5} -IIP (B) As^{+3} -IIP ve (C) NIP kriyojelin SEM görüntüleri.



(A)



(B)

Şekil 4.7. As-IIP kriyojelin EDAX analizi. (A) İncelenen bölge (B) EDAX sonuç değerleri.

4.2.5. Kriyojel veriminin ve şişme özelliklerinin incelenmesi

Bu çalışmada hazırlanan As-IIP ve NIP kriyojellerin verimi ve denge şişme özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Her iki kriyojel de aynı koşullarda sentezlenmiş ve benzer şişme özelliklerine sahiptir. Kriyojeller oldukça yüksek verimle (yaklaşık % 90) sentezlenmiştir. As-IIP ve NIP kriyojeller birbiriyle bağlantılı makrogözeneklere sahip süngerimsi yapılardır. Bu durum, Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi denge şişme oranları ve şişme derecelerinin de yüksek olmasını

sağlamaktadır. Ayrıca makrogözeneklilik miktarı As-IIP ve NIP kriyojeller için sırasıyla % 65.5 ve 64 olarak belirlenmiştir. As-IIP ve NIP kriyojellere ait değerler birbirine yakın olmakla beraber, As-IIP şişme değerleri NIP kriyojele göre biraz daha yüksektir. Bunun nedeni; baskılanmış kriyojelde kalıp uzaklaştırıldıktan sonra oluşan moleküler boşlukların su molekülleri ile dolmasıyla açıklanabilir. Kriyojelden suyun akış hızı 0.01 MPa'a karşılık gelen 100 cm'lik su kolonu ile sabit su basıncı altında ölçülmüştür. Doğrusal akış direnci cm/h cinsinden hesaplanmıştır. Akış direnci incelendiğinde As-IIP ve NIP kriyojellerin akış direncinin sahip oldukları makrogözenekler sayesinde oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. As-IIP ve NIP kriyojellerin şişme davranışları.

	Verim (%)	Denge şişme oranı (%)	Şişme derecesi	Makrogözeneklilik (%)	Doğrusal Akış Direnci (cm/h)
As-IIP	91.2	92.5	10.1	65.5	75
NIP	90.3	90.5	9.7	64.0	86

4.2.6. Elementel analiz

Elementel analiz ile kükürt sitokiyometrisinden faydalanılarak As-IIP kriyojelin yapısına katılan % S oranı Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi 0.33 olarak ölçülmüştür. MAC miktarı 192.8 µmol/g kuru kriyojel olarak hesaplanmıştır. HEMA ve diğer polimerizasyon bileşenlerinin kükürt içermediği ve kriyojeldeki tek kükürt kaynağının MAC monomeri olduğu bilinmektedir. Elementel analizle belirlenen kükürt miktarı kriyojel yapısına katılan MAC gruplarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.2. As-IIP kriyojelin elementel analiz sonuçları.

	% C	% H	% N	% S
As-IIP	50.01	7.59	3.21	0.33

4.2.7. Yüzey alanı ölçümleri

Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı moleküler baskılanmış polimerlerde önemli parametrelerdir. Bu özellikler sıvı azot sıcaklığında azot absorpsiyon

desorpsiyon izotermi ve 0.05-1.0 arası bağıl basınçları (P/P_0) ile ölçülmüştür. Çizelge 4.3’de As-IIP ve NIP kriyojel için spesifik yüzey alanı verilmiştir. As-IIP ve NIP kriyojellerinin spesifik yüzey alanı çok noktalı BET yöntemi ile sırasıyla 35.6 m^2/g ve 24.2 m^2/g olarak hesaplanmıştır. As-IIP kriyojelin yüzey alanı kalıp iyon As’nin uzaklaştırıldıktan sonra oluşan boşlukları nedeniyle artmıştır.

Çizelge 4.3. As-IIP ve NIP kriyojellerin yüzey alanı sonuçları.

	Yüzey Alanı (BET) ^a (m^2/g)
As-IIP	35.6
NIP	24.2

^aÇok noktalı BET yöntemi ile hesaplanmıştır.

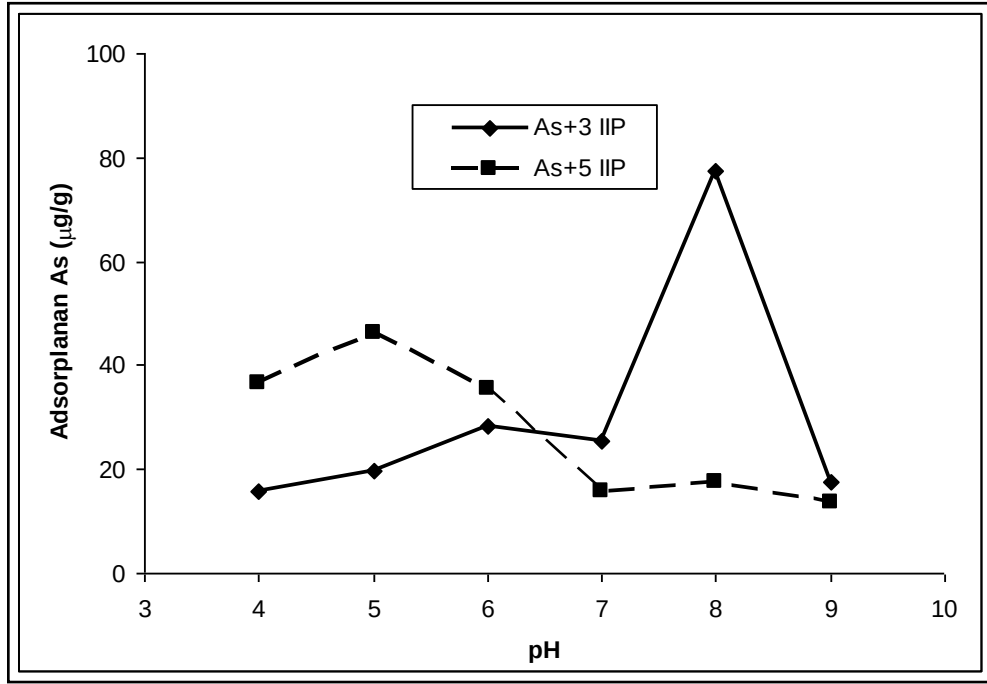
4.3. Sulu Çözeltilerden As Adsorpsiyonu

4.3.1. pH’nın etkisi

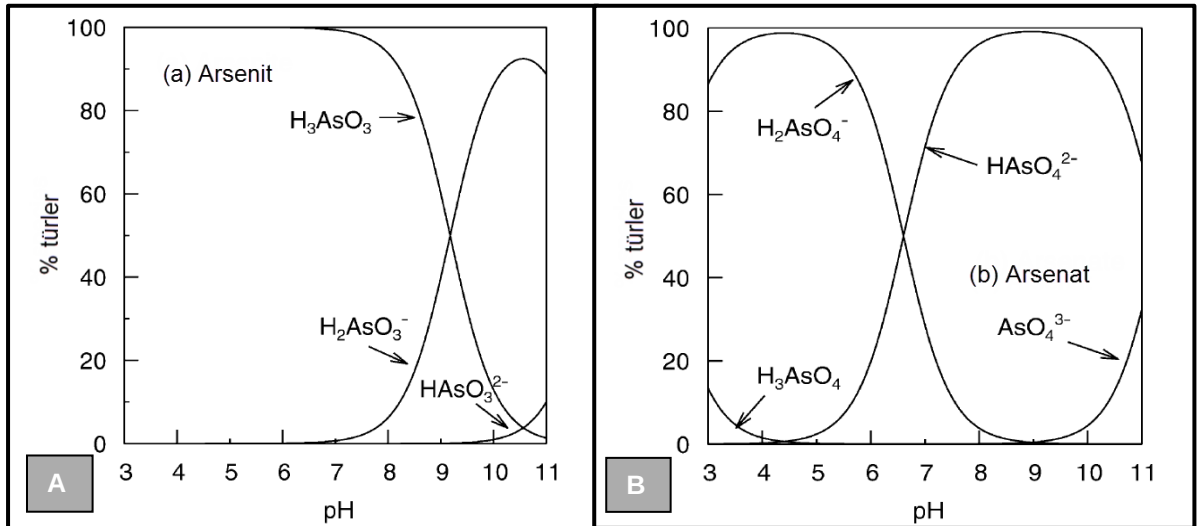
Şekil 4.8 farklı pH değerlerinde As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellere ait As adsorpsiyonunu göstermektedir. pH taraması deneylerinde 0.1 M HNO_3 ve 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak çözeltinin pH’ları istenen değere ayarlanmıştır. Bu pH aralığında, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojeller için maksimum adsorpsiyon miktarı, sırasıyla pH 8.0’ da 77.4 $\mu g As^{+3}/g$ kuru kriyojel ve pH 5.0’da 46.3 $\mu g As^{+5}/g$ kuru kriyojeldir.

As^{+3} -IIP kriyojelinin pH 8.0’da ve As^{+5} -IIP kriyojelinin pH 5.0’da maksimum değere ulaşması şu şekilde açıklanabilir: Şekil 4.9 A’da pH 6.0’dan sonra arsenit iyonunun (AsO_3^-) derişiminin arttığını göstermektedir (Smedley ve Kinniburgh, 2002). Yani arsenit anyonik forma geçmektedir. As^{+3} adsorpsiyon grafiğinde pH 5.0’dan sonra belirgin bir artış görülmektedir. Adsorpsiyon miktarındaki artış pH 8.0’a kadar devam etmektedir. Bu da, bu iki nokta arasında MAC monomeri ve ($H_2AsO_3^-$) oksianyonları arasındaki elektrostatik etkileşimlerinin yoğun olduğunu göstermektedir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: MAC monomerinin izoelektrik noktası 4.9, SH grubunun pKa noktası ise 8.3’dür. Yani MAC monomeri yaklaşık pH 5.0’da zwitter iyonik formda, SH grupları ise pH 8.3’den sonra sulu ortama bir hidrojen atomu vererek anyonik forma geçmektedir. Bu iki pH aralığında MAC

monomerinin SH grupları, arsenit (H_2AsO_3^-) iyonları ile elektrostatik etkileşime girmektedir.



Şekil 4.8. pH'ın As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojele As adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: akış hızı: 0.5 mL/dk, As derişimi: 500 µg/L, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.

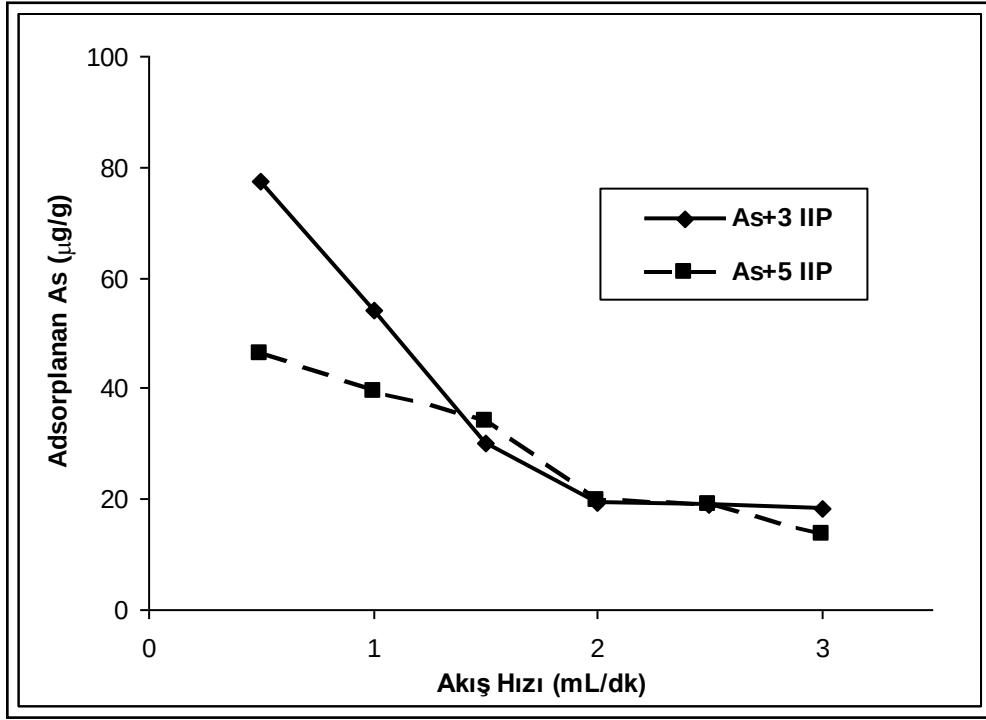


Şekil 4.9. pH'ın (iyonik dayanımı yaklaşık 0.01 M) fonksiyonu olarak (A) As^{+3} ve (B) As^{+5} türlerinin dağılımı. (Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'den yeniden düzenleme). Redoks durumları belirtilen yükseltgenme seviyesi türlere her durumda dominant olacak şekilde seçilmiştir. (Smedley ve Kinniburgh, 2002) .

Şekil 4.9 B’de görüldüğü gibi pH 4.0-5.0 aralığında arsenat oksianyonunun (H_2AsO_4^-) derişimi en yüksek düzeydedir. Yani arsenat anyonik formdadır. As^{+5} adsorpsiyon grafiğinde pH 5.0’dan sonra belirgin bir düşüş gözlenmektedir. Adsorpsiyon miktarındaki düşüş pH 7.0’a kadar devam etmektedir. Bu da, pH 4.0-5.0 aralığında MAC monomeri ve (H_2AsO_4^-) oksianyonları arasındaki elektrostatik etkileşimlerinin yoğun olduğunu, pH değeri 7.0’a doğru arttıkça arsenat iyonları derişiminin azalmasına bağlı olarak adsorpsiyonda da azalma olduğunu göstermektedir. Çünkü, MAC monomerinin SH grupları, daha önce de ifade edildiği gibi, arsenit/arsenat iyonları ile etkileşime girmektedir. Buna ek olarak, adsorpsiyon grafiğinde pH 7.0’dan sonra gözlemlenen hafif artış, arsenat iyonlarının bu pH’da (H_2AsO_4^-) formundan, (HAsO_4^{2-}) formuna geçmesiyle açıklanabilir. Bu durum şu şekilde ifade edilebilir: Arsenat iyonunun (HAsO_4^{2-}) formuna geçmesiyle, MAC monomerinin SH grupları (pKa: 8.3) ile etkileşimi artmaktadır. Bundan sonra gözlenen azalma, pH’ya bağlı olarak etkileşimlerin de azaldığını göstermektedir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlara göre, As adsorpsiyon çalışmalarının çözelti pH’sı, As^{+3} -IIP kriyojel için 8.0’da ve As^{+5} -IIP kriyojel için 5.0’da tutulmuştur.

4.3.2. Akış hızının etkisi

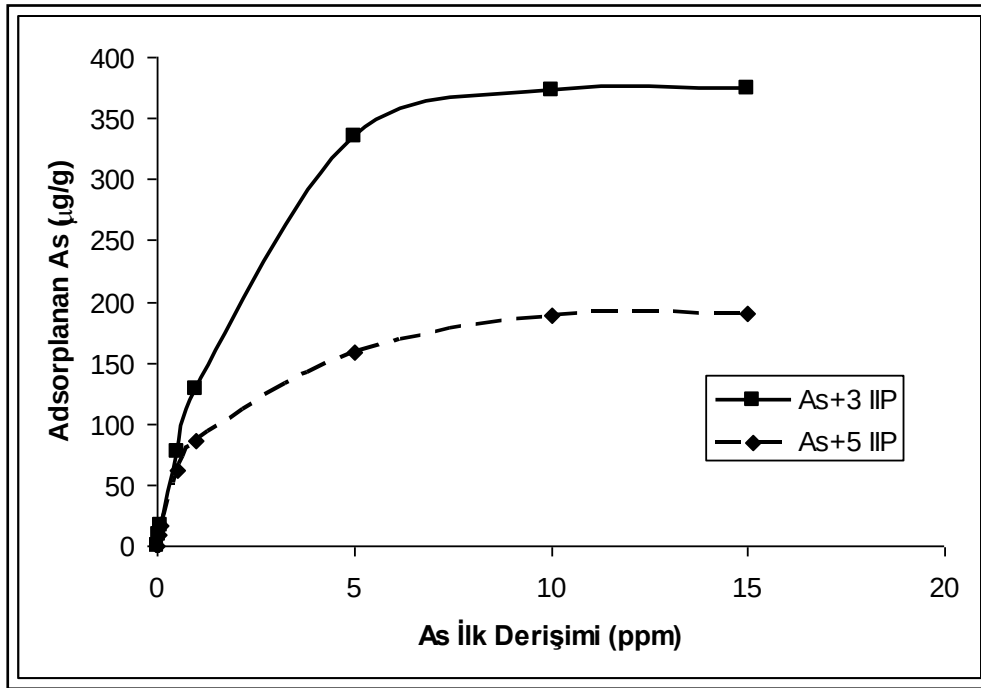
Şekil 4.10 farklı akış hızlarında As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojele As adsorpsiyonunu göstermektedir. 0.5-3.0 mL/dk akış hızı aralığında, maksimum As adsorpsiyon miktarı 0.5 mL/dk akış hızında As^{+3} -IIP için 77.4 $\mu\text{g As}^{+3}/\text{g}$ ve As^{+5} -IIP 46.3 $\mu\text{g As}^{+5}/\text{g}$ kuru kriyojeldir. Akış hızı arttıkça As adsorpsiyon miktarının azalmakta olduğu gözlenmiştir. Akış hızının 3.0 mL/dk’ya çıkarılmasıyla As adsorpsiyon miktarının As^{+3} -IIP için 18.4 $\mu\text{g As}^{+3}/\text{g}$ ve As^{+5} -IIP 13.8 $\mu\text{g As}^{+3}/\text{g}$ kuru kriyojel değerine düştüğü gözlenmiştir. Akış hızının artması, As^{+3} çözeltisi ile kriyojelin temas süresini azalttığı için adsorpsiyon miktarını da azaltmıştır. Sonuçta As iyonlarının As-IIP kriyojel ile etkileşim süresi ve bağlanma olasılığı azalacağından adsorpsiyon kapasitesinde bir düşme gözlenir. Bu deneyden elde edilen sonuca göre, diğer adsorpsiyon çalışmaları 0.5 mL/dk akış hızında yapılmıştır.



Şekil 4.10. Akış hızının As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojele As adsorpsiyonuna etkisi. DeneySEL koşullar: As derişimi: 500 µg/L, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.

4.3.3. Başlangıç derişiminin etkisi

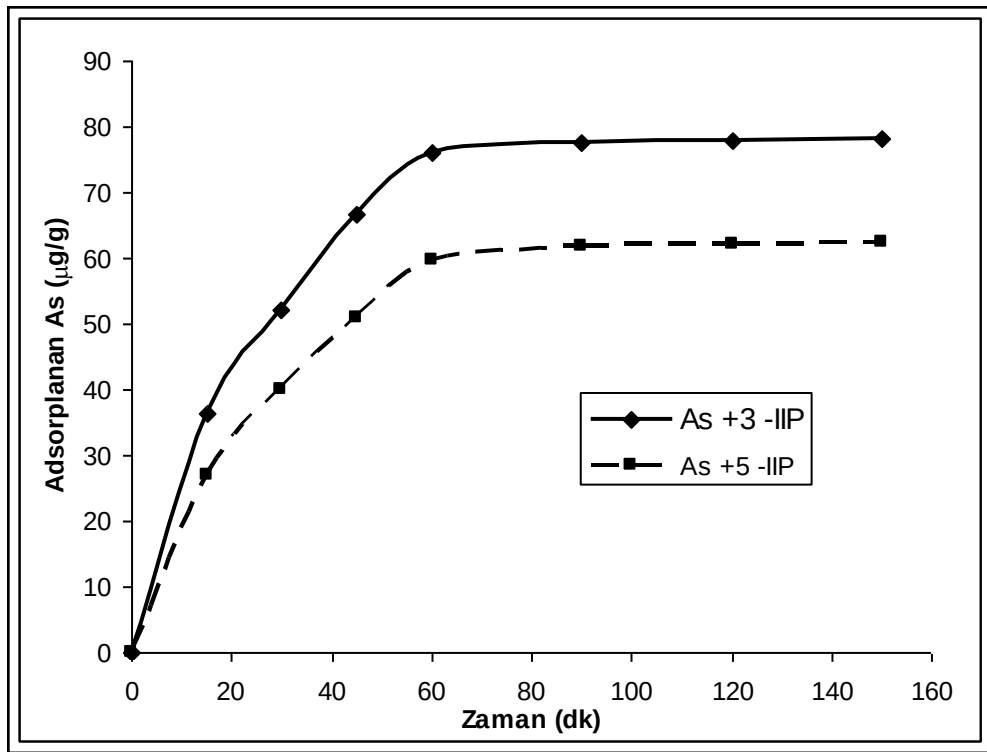
Şekil 4.11, As-IIP kriyojellere As adsorpsiyonunun, ortamdaki As ilk derişimi ile derişimini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi, çözeltideki As ilk derişiminin artmasıyla, birim As-IIP kriyojel başına adsorplanan As miktarı 5 ppm ilk As değerine kadar hızla artmış, As iyonlarının bağlanabileceği spesifik moleküler bölgelerin dolmasıyla yaklaşık 10 ppm As ilk derişim değerinde platoya ulaşılmıştır. Derişimin artması ile adsorpsiyon için sürücü kuvvet olan derişim farkı (ΔC) artmaktadır. Sürücü kuvvetin artması ile adsorpsiyon kapasitesinde de artış gözlenmektedir. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin 10 ppm As ilk derişim değeri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla $372.5 \mu g As^{+3}/g$ ve $189.4 \mu g As^{+5}/g$ kuru kriyojeldir. As-IIP kriyojelin As uzaklaştırma oranı 50 ppb'lik As çözeltisi için % 94 ($3 \mu g/L$) olarak kaydedilmiştir. Bu değer, EPA'nın belirlediği içme sularındaki arsenik limitinin ($10 \mu g/L$) de altında bir değerdir (EPA, 2002).



Şekil 4.11. İlk derişimin As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojele As adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: Akış hızı: 0.5 mL/dk, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.

4.3.4. Adsorpsiyon hızının etkisi

Şekil 4.12, As adsorpsiyonunu zamana bağlı olarak göstermektedir. Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Beklendiği gibi As iyonlarının adsorbent yüzeyinde bağlanabileceği kendine özel moleküler olarak kalıplanmış boşlukların dolması nedeni ile 60 dakikada adsorpsiyon kapasitesi platoya erişmiştir. Bu sürede, As^{+3} ve As^{+5} iyonları için sırasıyla maksimum adsorpsiyon miktarı 76.3 ve 60.1 $\mu g As^{3+}/g$ kuru IIP kriyojeldir. Baskılama işlemi ile As-IIP yapısında As iyonları için spesifik moleküler boşluklar oluşmuştur. As-IIP'deki bu As boşlukları, çözeltideki As iyonları için geometrik afiniteye sahip ve yüksek kompleksleşme özelliğindedir.

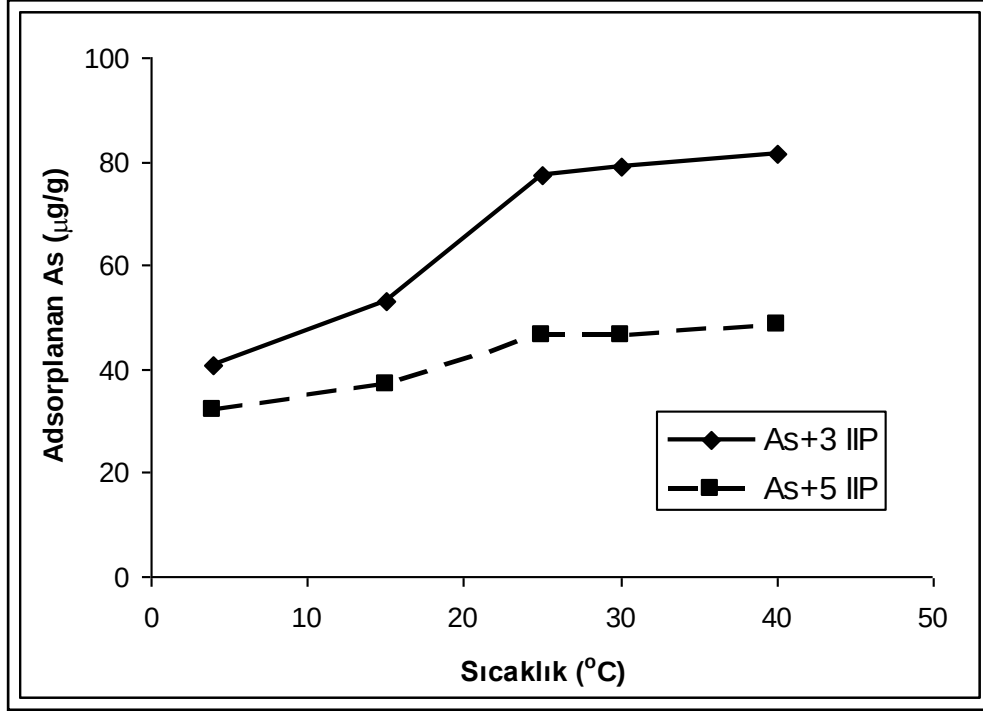


Şekil 4.12. Adsorpsiyon hızının As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojele As adsorpsiyonuna etkisi. DeneySEL koşullar: As derişimi: 500 $\mu g/L$, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, akış hızı: 0.5 mL/dk, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.

4.3.5. Sıcaklığın etkisi

Şekil 4.13 As-IIP kriyojellere As adsorpsiyonunun, farklı sıcaklıklardaki etkisini göstermektedir. Yapılan çalışmada, 4-40°C sıcaklık aralığında, maksimum adsorpsiyon miktarı 40°C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojeller

için bu değerler sırasıyla $81.3 \mu\text{g As}^{+3}/\text{g}$ ve $48.5 \mu\text{g As}^{+5}/\text{g}$ kuru kriyojeldir. Artan sıcaklık adsorbent ile As arasındaki etkileşimi arttırarak As adsorpsiyonunu da arttırmaktadır.



Şekil 4.13. Sıcaklığın As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellere As adsorpsiyonuna etkisi. Deneysel koşullar: As derişimi: $500 \mu\text{g/L}$, çözelti hacmi: 50 mL, akış hızı: 0.5 ml/dk, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.

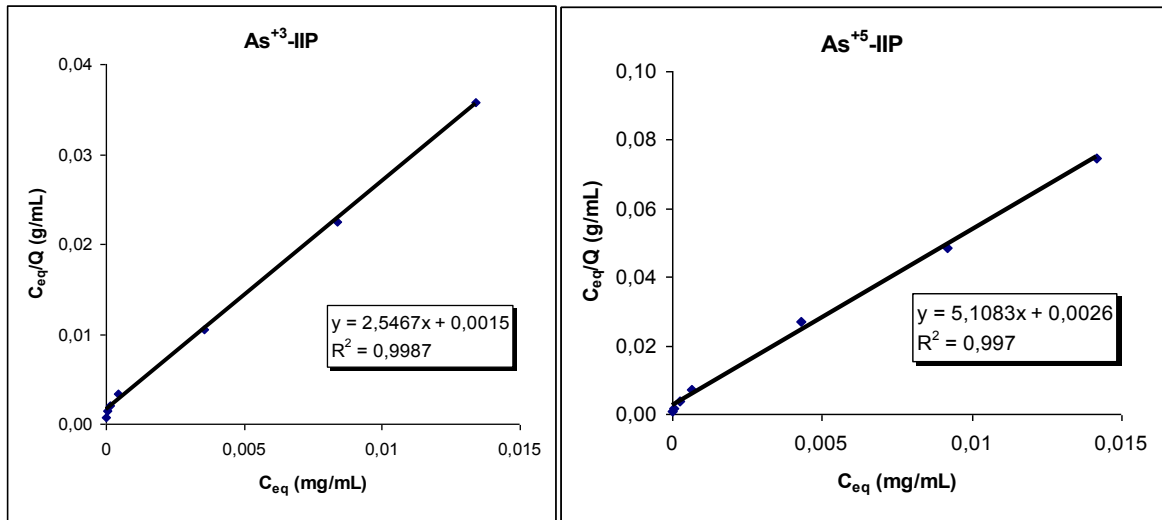
4.4. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri, denge halinde iken çözeltideki iyonların derişimi ile katı faza adsorplanan iyonların miktarı arasındaki bağlantıyı tanımlamak için kullanılan matematiksel ifadelerdir (Labrou and Colonis, 1995). Adsorpsiyon, adsorbent yüzeyinde biriken madde derişimi ve çözeltide kalan madde derişimi arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermeleriyle açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Langmuir ve Freundlich denklemleri en yaygın olarak kullanılan izotermelerdir.

Langmuir adsorpsiyon modeli moleküllerin belirli sayıda, her biri yalnızca tek molekül bağlayabilen bölgelere bağlandığını varsayar (Finette et al., 1997). Bu noktaların enerji bakımından da eşdeğer olduğu ve komşu bölgelerle adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığı kabul edilir. Langmuir adsorpsiyon izotermi **Eşitlik 4.1.** ile tanımlanmaktadır. Denge verilerinin eşitliğe uygulanmasıyla doğrusal bir grafik elde edilmesi, Langmuir modelinin bu sistemlere uygulanabileceğini göstermektedir.

$$C_{eq}/Q = 1/(Q_L \cdot b) + C_{eq}/Q_L \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte, Q , As-IIP kriyojelle bağlanan As miktarını (mg/g), C_{eq} çözeltideki denge As derişimi (mg/mL), b Langmuir sabitini (mL/mg) ve Q_L adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) göstermektedir. As adsorpsiyonu için deneysel verilerin lineer grafiğı Şekil 4.14' de verilmiştir.



Şekil 4.14. As^{+3} -IIP (solda) ve As^{+5} -IIP (sağda) kriyojeller için Langmuir adsorpsiyon izotermillerinin lineer grafikleri.

Freundlich eşitliği ise heterojen yüzey enerjisinin söz konusu olduğu durumlarda kullanılan bir diğer en çok kullanılan adsorpsiyon davranışını tanımlayan izotermidir (Umpleby et al., 2001). Langmuir adsorpsiyon izotermi gibi tek tabakalı adsorpsiyon ile sınırlı değildir. Freundlich eşitliği, adsorbente metal adsorpsiyon

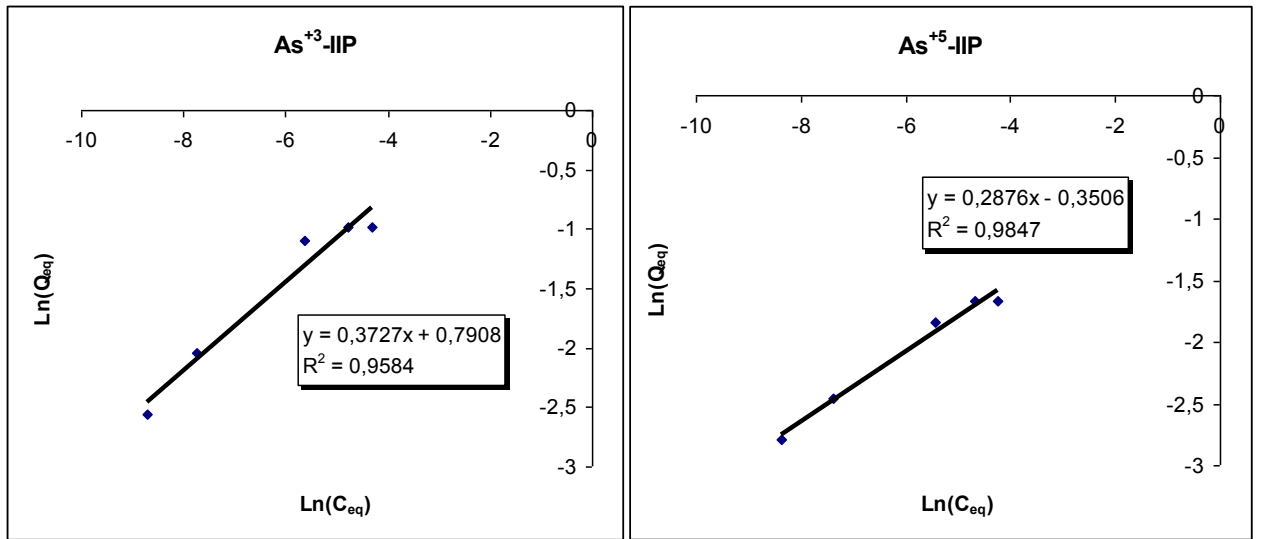
enerjisinin komşu bağlanma bölgelerinin dolu olup olmadığına bağlı olarak değiştiğini varsayar. Deneysel olarak **Eşitlik 4.2;**

$$Q_{eq} = Q_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (4.2)$$

ile ifade edilir.

Bu eşitlikte Q_{eq} adsorpsiyon miktarını (mg/g), C_{eq} çözeltideki adsorbent derişimini (mg/L), Q_F adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve $1/n$ ise sistemin heterojenitesini gösteren Freundlich katsayısını ifade eder. Q_F ve $1/n$ değerleri eşitliğin logaritması alınarak (**Eşitlik 4.3**) $\ln Q_{eq}$ ’ ye karşı $\ln C_{eq}$ lineer grafiğinin çizilmesiyle hesaplanır. Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin lineer grafikleri Şekil 4.15’de verilmiştir.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_F + 1/n \cdot \ln C_{eq} \quad (4.3)$$



Şekil 4.15. As⁺³-IIP (solda) ve As⁺⁵-IIP (sağda) kriyojeller için Freundlich adsorpsiyon izotermelerinin lineer grafikleri.

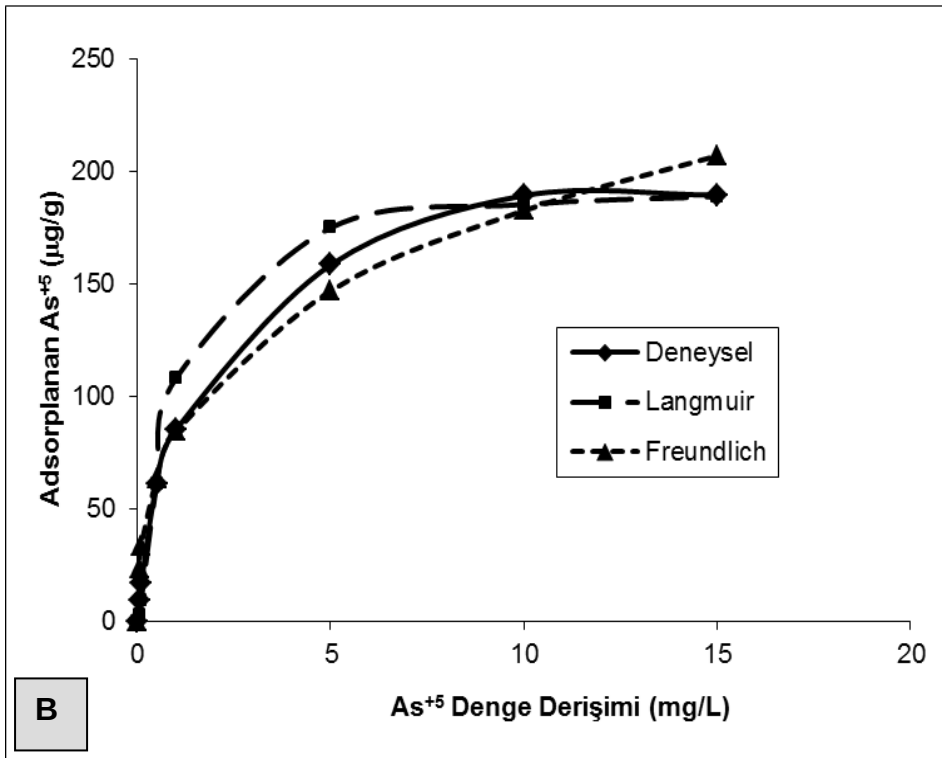
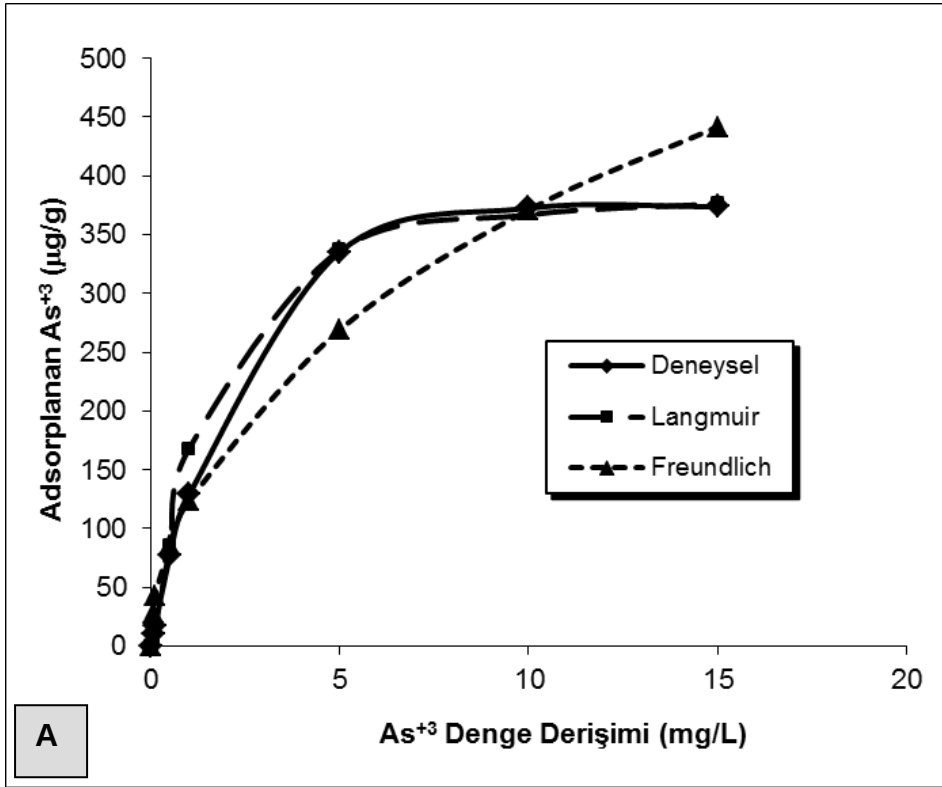
Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich izotermelerinin lineer grafiklerinden elde edilen sonuçları değerlendirmektedir. Deneysel verilerden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi As⁺³-IIP ve As⁺⁵-IIP kriyojeller için sırasıyla 0.372 ve 0.189

mg/g kuru kriyojeldir. Langmuir teorik adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla 0.392 ve 0.196 mg/g olarak hesaplanmıştır ve deneysel verilerle uyuşmaktadır. Langmuir korelasyon katsayıları Freundlich korelasyon katsayılarına göre daha yüksektir ($R^2 = 0.99$). Bu sonuç, Langmuir adsorpsiyon izoterminin bu sisteme daha uygun olduğunu göstermektedir. Bunlara ek olarak, Freundlich izotermi tersinir adsorpsiyonu tanımlar ve tek tabakalı oluşum ile sınırlı değildir. Sistemin homojenitesi arttıkça n değeri 1'e, heterojenitesi arttıkça n değeri sıfıra yaklaşır. Buna göre, Çizelge 4.4'de hesaplanan n değeri, hazırlanan As-IIP kriyojelin homojen bağlanma bölgelerinin olduğunu ifade etmektedir ki bu sonuç heterojen bağlanma bölgelerini ifade eden Freundlich adsorpsiyon izotermi ile uyuşmamaktadır.

Çizelge 4.4. Langmuir ve Freundlich sabitleri.

	Deneysel	Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
	Q_{deneysel} (mg/g)	Q_L (mg/g)	b (mL/mg)	R^2	Q_F (mg/g)	n	R^2
As⁺³-IIP	0.372	0.392	1697.8	0.998	2.21	2.68	0.958
As⁺⁵-IIP	0.189	0.196	1964.7	0.997	0.41	3.47	0.984

Şekil 4.16, As⁺³-IIP (A) ve As⁺⁵-IIP (B) kriyojellerin µg/g değerinden deneysel adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir ve Freundlich ile modellenen adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmaktadır. Şekillerde de görüldüğü gibi As⁺³-IIP ve As⁺⁵-IIP kriyojellere ait adsorpsiyon davranışı, Langmuir ile modellenen adsorpsiyon davranışı ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.16. As^{+3} -IIP (A) ve As^{+5} -IIP (B) kriyojellerin deneysel adsorpsiyon kapasitesi ($\mu\text{g/g}$) ile Langmuir ve Freundlich ile modellenen adsorpsiyon kapasiteleri.

4.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği ile etkin adsorbent-çözünen temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Kütle aktarımı ve kimyasal tepkime gibi adsorpsiyon işlemini kontrol eden mekanizmaların belirlenmesi için deneysel verilere birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanmıştır. Ölçülen derişimlerin adsorbentin yüzey derişimine eşit olduğu varsayılmıştır. Lagergren'in birinci derece hız eşitliği çözümlenenden çözünenin adsorpsiyonunda en çok kullanılan eşitliktir (Cheung et al., 2001). **Eşitlik 4.4** ile gösterilir;

$$\Delta Q_t/dt=k_1(Q_e-Q_t) \quad (4.4)$$

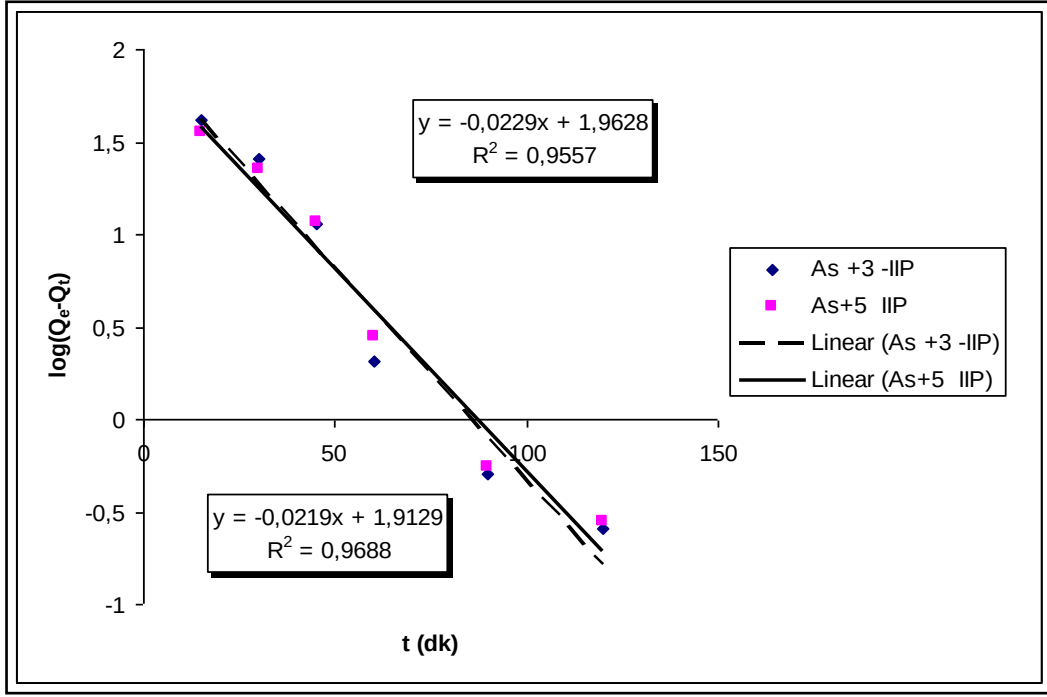
Eşitlikte, k_1 pseudo-birinci derece adsorpsiyon hız sabitini (dk^{-1}), Q_e ve Q_t sırasıyla denge zamanında ve herhangi bir t anında adsorplanan iyon miktarını (mg/g) ifade etmektedir. $t = 0$ 'da $Q_t = 0$ ve $t = t$ anında $Q_t = Q_t$ sınır koşulların uygulanıp integralinin alınması;

$$\log[Q_e/(Q_e-Q_t)] = (k_1 t)/2.303 \quad (4.5)$$

eşitliğini vermektedir. Eşitlik 4.5. tekrar düzenlenerek doğrusallaştırılırsa:

$$\log(Q_e-Q_t) = \log(Q_e) - (k_1 t)/2.303 \quad (4.6)$$

$\log(Q_e)$ 'ye karşı t grafiğinin doğrusallığı kinetik modelin uygulanabilirliğini göstermektedir. Gerçek birinci-derece işlemde $\log(Q_e)$, $\log(Q_e-Q_t)$ 'ye karşı t grafiğinin kesim noktasına eşit olmalıdır. Şekil 4.17 As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellere ait pseudo-birinci derece lineer grafikleri göstermektedir.



Şekil 4.17. As⁺³-IIP ve As⁺⁵-IIP kriyojellerin pseudo-birinci derece grafikleri.

Buna ek olarak, adsorpsiyon denge kapasitesine dayalı pseudo-ikinci derece eşitlik aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\Delta Q_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (4.7)$$

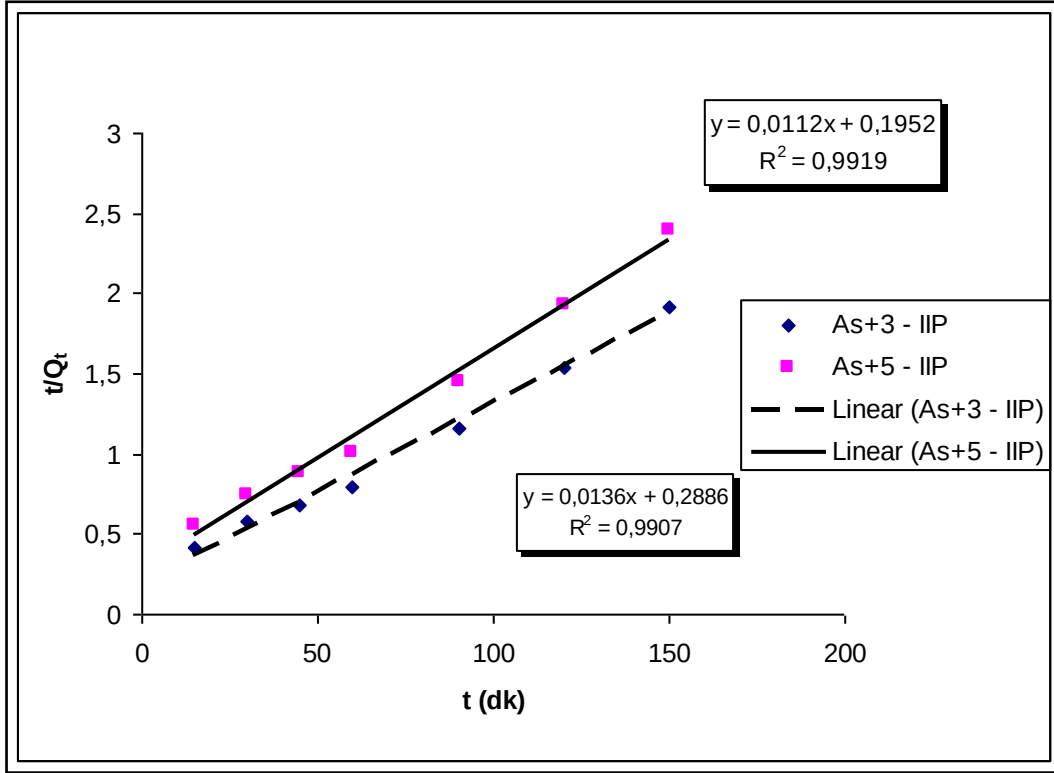
Eşitlikte k_2 pseudo-ikinci derece hız sabitidir ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Eşitlik 4.7'ye $t = 0$ da $Q_t = 0$ ve $t = t'$ de $q_t = q_t$ sınır koşullarının uygulanıp integralin alınması ile;

$$1/(Q_e - Q_t) = (1/Q_e) + k_2 t \quad (4.8)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin doğrusal hali:

$$(t/Q_t) = (1/k_2 Q_e^2) + (1/Q_e) t \quad (4.9)$$

ile ifade edilir. İkinci derece kinetiğin uygulanabilir olması için t/q_t 'ye karşı t grafiğinin doğrusal olması gereklidir. Hız sabiti (k_2) ve denge adsorpsiyonu (Q_e) sırasıyla kesim noktası ve eğimden elde edilebilir. Şekil 4.18 As⁺³-IIP ve As⁺⁵-IIP kriyojellere ait pseudo-ikinci derece lineer grafikleri göstermektedir.



Şekil 4.18. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin pseudo-ikinci derece grafikleri.

Çizelge 4.5. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojeller için pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri (Denge derişimi: 0.5 mg/L).

	Deneysel	1. Derece Kinetik			2. Derece Kinetik		
	Q_e (mg/g)	k_1 (1/min)	Q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	Q_e (mg/g)	R^2
As^{+3}-IIP	78.08	0.052	91.79	0.956	6.43×10^{-4}	89.28	0.992
As^{+5}-IIP	62.48	0.050	81.83	0.969	6.41×10^{-4}	73.52	0.990

As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin Pseudo-birinci ve ikinci derece kinetik sabitleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucunda, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerde sulu çözeltilerde As için ikinci derece kinetik modelin daha uygun olduğu görülmektedir. İkinci derece kinetik hesaplamalarda elde edilen teorik Q_e değerleri, deneysel Q_e değerlerine oldukça yakındır. Bu sonuçlar As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerde sulu çözeltilerde As için, adsorpsiyonun kimyasal kontrollü

gerçekleştirdiğini göstermektedir. Yani, pseudo-ikinci derece kinetik modele uyan adsorpsiyon davranışı difüzyon kısıtlamalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu, dolayısıyla kimyasal adsorpsiyonun yani MAC ile As arasındaki spesifik bağlanma tepkimesinin kinetik davranışı kontrol ettiğini göstermektedir.

4.6. Seçicilik Deneyleri

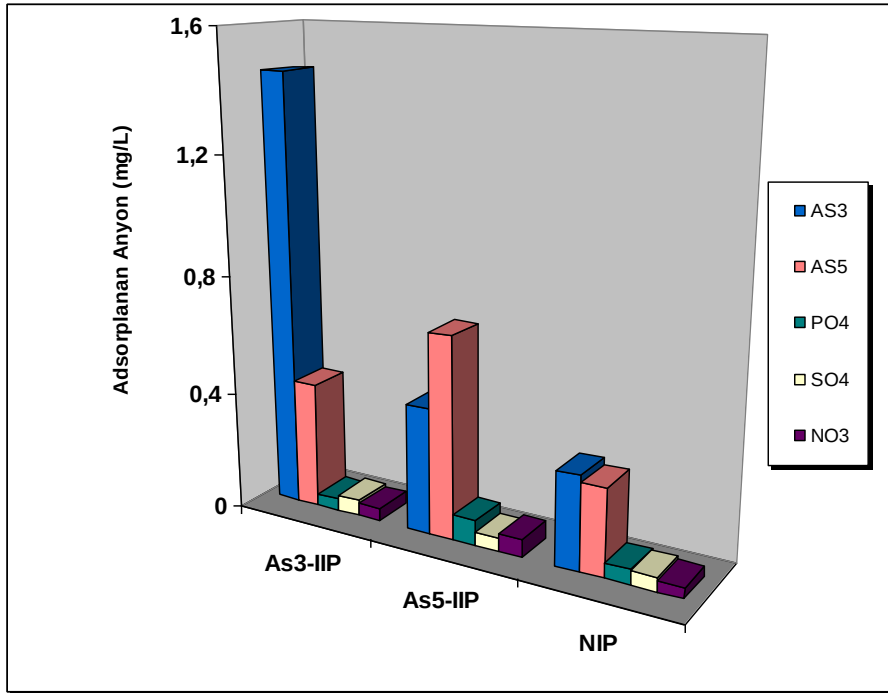
As-IIP kriyojelin seçiciliğini göstermek üzere yarışmalı adsorpsiyon deneyleri sulu çözeltide ve sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Yarışmacı anyon olarak PO_4^{-3} , SO_4^{-2} ve NO_3^- kullanılmıştır. Yarışmacı anyon karışımlarına, As^{+3} ve As^{+5} oksianyonları eklenmiştir.

Çizelge 4.6. As^{+3} ve As^{+5} 'e göre sırasıyla As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin, yarışmacı anyonlar varlığında K ve K' değerleri.

	As^{+3} -IIP	As^{+5} -IIP	NIP		As^{+3} -IIP	As^{+5} -IIP
	K ($K_{D \text{ As}}/K_{D \text{ Anyon}}$)		K (As^{+3})	K (As^{+5})	K' ($K_{\text{IIP}}/K_{\text{NIP}}$)	
As^{+3}	-	1.70	-	0.92	-	1.84
As^{+5}	4.37	-	1.08	-	4.03	-
PO_4^{-3}	49.43	9.12	6.50	6.00	7.60	1.52
SO_4^{-2}	37.41	16.86	7.00	6.46	5.35	2.61
NO_3^-	47.05	12.77	9.05	8.36	5.20	1.53

Çizelge 4.6. As^{+3} ve As^{+5} oksianyonlarının sırasıyla As^{+3} -IIP, As^{+5} -IIP ve NIP kriyojeller için seçicilik ve bağıl seçicilik katsayılarını (K ve K' değerleri) vermektedir. K değeri, baskılanmış iyonun dağılım katsayısının ($K_{D \text{ As}}$), yarışmacı anyonun dağılım katsayısına ($K_{D \text{ Anyon}}$) oranı ile hesaplanmaktadır. Yapılan analizler sonucunda, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin, yarışmacı anyonlar varlığındaki K değerlerinin, NIP kriyojelin K değerlerinden daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bağıl seçicilik katsayısı (K' değeri) As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin aktif bağlanma bölgelerinin NIP kriyojele göre seçiciliğini göstermektedir. Buna göre, As^{+3} -IIP kriyojelin As^{+5} 'e göre 4.03 kat; PO_4^{-3} , SO_4^{-2} ve NO_3^- anyonlarına göre sırasıyla 7.60, 5.35 ve 5.20 kat daha seçici olduğu görülmektedir. Bunun yanında, As^{+5} -IIP

kriyojelinin K' değerleri incelendiğinde, As^{+3} 'e göre 1.84 kat; PO_4^{-3} , SO_4^{-2} ve NO_3^{-} anyonlarına göre sırasıyla 1.52, 2.61 ve 1.53 kat daha seçici olduğu görülmektedir. NIP, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin seçicilik çalışmalarında, yarışmacı anyonların (PO_4^{-3} , SO_4^{-2} ve NO_3^{-}) ve As^{+3} ve As^{+5} oksi-anyonların başlangıç derişimleri 5 mg/L'dir. Bu yarışmacı anyonlar varlığında adsorplanan As^{+3} ve As^{+5} miktarları, Şekil 4.19'da görülmektedir. Bu sonuçlar incelendiğinde, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojeller, sırasıyla As^{+3} ve As^{+5} için diğer anyonlar varlığında yüksek seçicilik gösterirken, NIP kriyojele adsorplanan As^{+3} ve As^{+5} belirgin bir seçicilik göstermemektedir. Bununla beraber, As^{+3} -IIP, As^{+5} -IIP ve NIP kriyojellere adsorplanan yarışmacı anyonların miktarları ihmal edilebilecek düzeydedir. Bu sonuçlar, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin, çözelti ortamındaki diğer yarışmacı anyonların yanında yüksek seçicilik sağlaması açısından, As için oluşturulan aktif tanıma bölgelerinin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.19. As^{+3} -IIP, As^{+5} -IIP ve NIP kriyojellere adsorplanan As^{+3} , As^{+5} ve yarışmacı anyon miktarları (mg/L). Başlangıç anyon derişimleri: 5 mg/L. Adsorpsiyon koşulları; akış hızı: 0.5 mL/dk, çözelti hacmi: 100 mL, T: 25°C, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.

4.7. Çevre Suyu Örneği ile Çalışma

Çevre suyu örneği Ankara yakınlarındaki bir madencilik alanından alınmıştır ve sırasıyla seyreltilmiş nitrik asit ve deiyonize su ile temizlenerek bir şişeye toplanmıştır. Çizelge 4.7, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin çevre suyu örnek uygulamasının sonuçlarını göstermektedir. Çizelgede verilen iyonlar, ICP-MS ile analiz edilen ve çevre suyunda varlığı tespit edilen iyonlardır. Tespit edilen çevre suyundaki toplam As ilk derişimi ortalama 22 µg/L olarak belirlenmiştir. Bu değere göre, As^{+3} -IIP kriyojel ile yapılan çalışmada As uzaklaştırma oranı % 95 olarak, As^{+5} -IIP kriyojel ile yapılan çalışmada ise As uzaklaştırma oran % 90 olarak tespit edilmiştir. As-IIP kriyojelin diğer iyonlar için uzaklaştırma oranı % 1 ile % 48 arasında değişmektedir. Özellikle Au, Hg, Pb, Zn, Ga ve Se gibi iyonlar % 40-45 oranında bağlanma yüzdesi göstermekle beraber, bu etkileşimler seçici değildir. As-IIP kriyojeldeki MAC monomerinin sulfidril (-SH) gruplarının bu iyonlara olan afinitesi, bu duruma neden olabilmektedir.

Çizelge 4.7. As-IIP kriyojellerin çevre suyu örneğine uygulanması.

İyon çeşidi	As^{+3} -IIP			As^{+5} -IIP		
	İlk derişim (ppb)	Adsorplanan iyon miktarı (ppb)	Uzaklaştırma oranı (%)	İlk derişim (ppb)	Adsorplanan iyon miktarı (ppb)	Uzaklaştırma oranı (%)
As	21.3	20.2	95	21.5	19.4	90
Li	35.2	0.8	2	35.6	1.3	4
B	660.7	28.7	4	760.9	22.1	3
Al	69.1	6.0	9	69.3	10.3	15
Au	3.9	1.7	43	2.4	0.2	8
Hg	9.3	4.3	46	9.3	4.4	47
Pb	4.8	1.5	32	3.8	1.8	48
Fe	128.1	23.3	18	118.2	23.5	20
Zn	84.9	24.5	29	94.4	38.8	41
Ga	1.9	0.8	40	1.7	0.7	42
Ge	1.3	0.1	6	1.3	0.1	6
Se	3.8	1.1	29	2.7	1.1	41
Rb	2.9	0.2	8	2.7	0.0	1

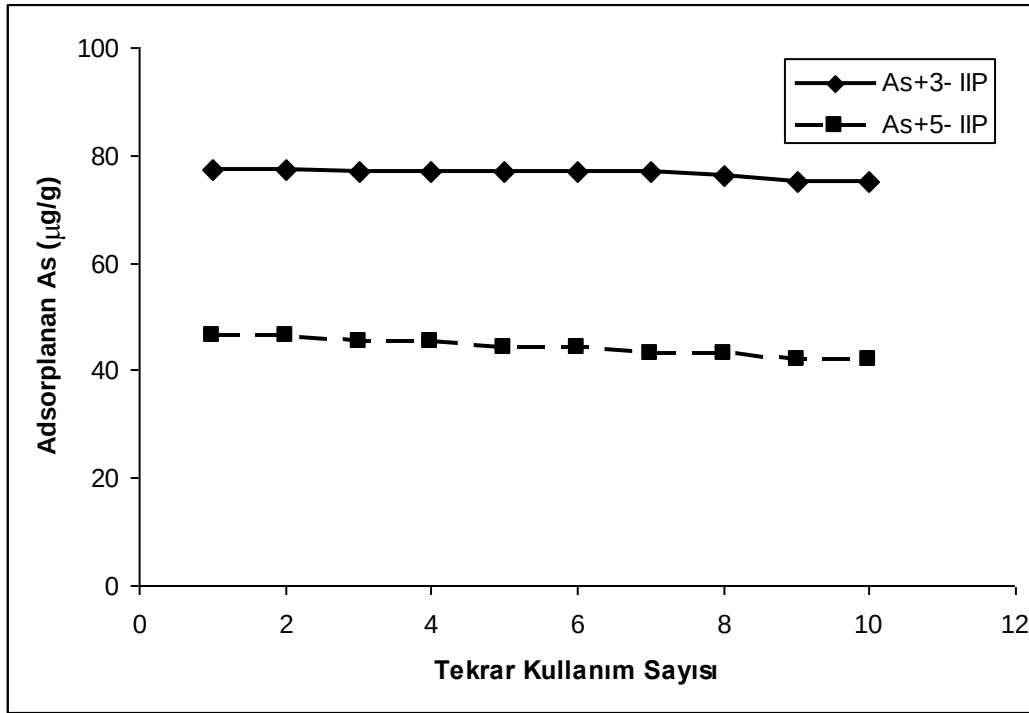
Çizelge 4.7. devam ediyor.

Sr	338.0	40.5	12	323.3	60.4	19
Mo	7.3	0.2	3	7.2	0.3	4
Pd	1.0	0.1	12	0.9	0.0	1
Sn	2.5	0.7	29	0.8	0.2	25
Ba	54.3	16.9	31	44.7	20.0	45

4.8. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik

As-IIP kriyojele adsorplanan As iyonlarının desorpsiyonu için 50 mM EDTA (pH 4.0) çözeltisi, desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır. As-IIP kriyojelin tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi aynı kriyojel kullanılarak en az 10 kez tekrar edilmiştir. As⁺³-IIP ve As⁺⁵-IIP kriyojellerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü Şekil 4.20’de verilmiştir. As⁺³-IIP ve As⁺⁵-IIP kriyojellerin en az 10 kez tekrarlanan adsorpsiyon çalışmasında, desorpsiyon oranı sırasıyla % 97 ve % 95 olarak kaydedilmiştir. Desorpsiyon oranı, bu kriyojeller için oldukça yüksektir ve As adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma görülmemiştir. Kriyojellerin birbiriyle bağlantılı süpermakrogözenekli yapısı desorpsiyonun da rahatlıkla gelişmesini sağlayan bir özelliktir. Buna bağlı olarak desorpsiyon 30 dakika içerisinde dengeye ulaşmıştır.

Arseniğin desorpsiyonundan elde edilen arsenik içeren atık sular Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’ne uygun olarak Kimya Bölüm Başkanlığı’nda uygulanan “Atık Yönetimi”ne uygun olarak bertaraf edilmiştir.



Şekil 4.20. As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin tekrar kullanılabilirliğini gösteren adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü. Desorpsiyon koşulları: başlangıç As derişimi: 500 µg/L; akış hızı: 0.5 mL/dk, çözelti hacmi: 50 mL, T: 25°C, pH 4.0, adsorpsiyon süresi: 2.0 saat, kuru kriyojelin ağırlığı: 0.217 g.

4.9. Literatür ile Karşılaştırma

Sulardan As^{+5} ve As^{+3} uzaklaştırılması için Zr^{+4} yüklenmiş “orange waste gel” hazırlanmıştır. Zr^{+4} yüklenmiş “orange waste gel”in maksimum adsorpsiyon kapasitesi As^{+5} için 88 mg/g ve As^{+3} için 130 mg/g olarak ölçülmüştür. Bununla beraber, adsorpsiyon ortamına klor, karbonat ve sülfat iyonları eklendiğinde arsenik adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi olmadığı kaydedilmiştir (Biswas et. al., 2008).

Sulardan arsenik uzaklaştırılması için zeolit volkanik kayaları kullanılmıştır. Zeolitik kaya tipine bağlı olarak su mineralizasyon derecesi ile arsenik uzaklaştırılması artış eğiliminde olduğu görülmüştür (Ruggire et. al., 2008).

Elektro-ultrafiltrasyon sistemi uygulayarak yer altı suyundan As^{+5} ve As^{+3} 'ün uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Bu yöntemle toplam arsenik uzaklaştırma oranı % 79 olarak tespit edilmiştir (Hsieh et al., 2008).

Demir oksit temelli sorbentler üzerine adsorpsiyon uygulayarak arsenat uzaklaştırılması için suyun kimyası ve akış hızının etkileri üzerine çalışılmıştır. Akış hızı arttıkça ve temas süresi azaldıkça, arsenik uzaklaştırma etkinliğinin azaldığını tespit etmişlerdir (Zeng et. al., 2008).

İçilebilir sulardan arsenik uzaklaştırması için iki yöntem karşılaştırılmıştır. Birinci yöntem, suyun ozonlanmasıdır; ozonun suya eklenmesi ve sonra filtrasyonu yöntemidir. İkinci yöntem ise plazma reaktöründe suyun arıtımı ve sonra filtrasyonudur. Süzüntüdeki (algılanma limitinin altında) düşük arsenik derişiminde ikinci yöntemin yüksek verimliliği kanıtlanmıştır (Manojlovic, et al., 2009).

Güçlü As^{+5} uzaklaştırma kapasitesine sahip rasyonel tasarlanmış kimyasal reaksiyon sisteminde kestane benzeri amorf-çekirdek/γ-faz-kabuk silsilesindeki nanoyapı (CAHN) ile magnetik adsorban demir oksit (Fe_2O_3) sentezlenmiştir (Mou et. al., 2011).

- Aşağıda arsenik uzaklaştırmada polimer temelli sorbentlerin kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir;

Sulardan arsenik uzaklaştırılması için molibdat içerikli (impregnate) kitosan (MIC) küreler hazırlanmıştır. Bu MIC kürelerin kolon uygulamaları atık sudan etkin olarak arsenik uzaklaştırılması için yapılmıştır. As^{+3} için % 95 ve As^{+5} için % 99 etkinlikte uzaklaştırma oranına ulaşılmıştır (Chen et. al., 2008).

Sephadex G-50 üzerine immobilize edilmiş canlı HeLa hücreleri inorganik arseniğin önderiştirme işlemi ve örneklendirilmesinde ortam olarak kullanılmıştır. pH 3.0'da hücreler arsenatı arsenite göre yüksek seçicilikle üzerine toplamışlardır: % 83.0 ± 1.3 oranında arsenat yüzeye tutunmuş, bu arada arsenitin tutulması % 2.1 ± 0.6 oranında ihmal edilebilir düzeyde olmuştur (Chen et. al., 2009).

Fonksiyonlandırılmış ultra-ince demir oksit nanopartiküller ile sulu çözeltilerden As^{+3} 'ün uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Kalsiyum aljinat kürelere demir oksit tutuklanmış, Fe_2O_3 içerikli kürelere As^{+3} adsorpsiyonu çalışılmıştır ve 0.3 mg/L'lik As^{+3} çözeltisinden % 98.2 kapasite ile As^{+3} uzaklaştırılmıştır (Goswami et. al., 2011).

Arsenik uzaklaştırılmasında atık metal hidroksit tutuklanmış kalsiyum aljinat küreler kullanılmıştır. Bu küreler ile yapılan çalışmada maksimum adsorpsiyon kapasitesi As^{+3} için 126.5 mg/g polimer ve As^{+5} için 41.6 mg/g polimere ulaşılmıştır (Escruder et. al., 2009).

Sulu ortamdan etkin olarak As^{+3} uzaklaştırmak için demir nanopartikül gömülü makrogözenekli polimer kompozit kriyojeller hazırlanmıştır. Sulu çözeltiden eser derişimlerde çok iyi As^{+3} uzaklaştırma kapasitesi elde edilmiştir (toplam kapasite 3 mg As/g nano partikül). SO_4^{-2} ve PO_4^{-3} gibi yarışmacı ajanların etkisi ihmal edilebilir düzeyde olduğu kaydedilmiştir (Savina, et. al., 2011).

İçme sularından arsenik uzaklaştırılması için lifli yapıda yeni bir hibrit (polimer/anorganik) sorbent kullanılmıştır. Lifli polimerik iyon değıştiricilere yüksek miktarda demir oksit hidrat (HFO) nanopartiküller yüklenmiştir. Bu lifli yapıdaki hibrit sorbent, anyon değıştirici olarak yüksek adsorpsiyon kapasitesi (yaklaşık 2.9 g As/kg) ile hem As^{+3} ve hem de As^{+5} türlerine karşı yüksek seçicilik göstermiştir. Bununla beraber, As^{+3} adsorpsiyon miktarı içme sularındaki anyonlardan etkilenmezken, As^{+5} adsorpsiyon miktarı ortamdaki fosfat anyonlarının miktarı arttıkça azalmıştır. (Vatutsina et al., 2007).

Sulu faz polimer temelli alıkonma ile ultrafiltrasyon membran tekniğı birleştirilerek sulu çözeltilerden arsenik türleri uzaklaştırılmıştır. Bu polimerik membranlar ile sulu çözeltilerden % 58 oranında (47.6 mg/L) arsenat uzaklaştırılması sağlanmıştır (Sanchez and Rivas, 2011).

Alüminyum içerikli mangan bakır ferrit nanokompozit polimerler kullanılarak sulu çözeltilerden arsenik uzaklaştırılması çalışılmıştır. Bu nanokompozitler ile

maksimum arsenik adsorpsiyon kapasitesi 0.053 mg/g polimer bulunmuştur (Malana et al.,2011).

Sulu çözeltilerden seçici olarak arsenik uzaklaştırılması için polimer/anorganik hibrit adsorbentler hazırlanmıştır. Mikroküre yapıdaki demir oksit hidrat yüklenmiş, bu hibrit adsorbent arsenik türlerine yüksek afinite göstermektedir (800 µg As⁺⁵/g hibrit polimer) (DeMarco et al., 2003).

Biyotemelli (selüloz triasetat (CTA)) nanokompozit membranlar kaynak sularındaki flor, arsenik, kalsiyum, sodyum ve magnezyum gibi iyonların filtrasyonunda kullanılmıştır. CTA nanokompozit membranlar ile % 25.4 arsenik uzaklaştırılması sağlanmıştır (Nevarez et al., 2011).

Bir başka çalışmada polimer membran içeren % 52.4 CTA ve % 47.6 Aliquat 336 kompozitler, arsenik türlerinin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Bu kompozit membranlar ile As⁺⁵ uzaklaştırılması pH 7.0'da 5 saatte gerçekleşirken As⁺³ için olan taşınım 25 saate kadar çıkmıştır (Güell et al., 2011).

Demir oksit hidrat içerikli hibrit anorganik/organik polimer kullanılarak arsenik türlerinin uzaklaştırılması için çalışılmıştır. As⁺⁵ için % 80 ve As⁺³ için % 20 oranında pH 7.0'da uzaklaştırma kapasitesine ulaşılmıştır (Işan et al., 2008).

Sulardan As⁺⁵ uzaklaştırılması için Fe⁺² yüklü pektin temelli hidrojel hazırlanmıştır. Hazırlanan hidrojellerin As⁺⁵ adsorpsiyonu pH ve sıcaklık değişimlerine duyarlıdır. pH 7.0-9.2 aralığında ve 35°C'de 126 mg/gr maksimum As⁺⁵ adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır (Kumar et al., 2009).

- Aşağıda metal/iyon baskılama tekniği ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir;

Sulu çözeltilerden Ni(II) iyonlarını uzaklaştırılması için Ni(II) baskılanmış monolitik kolonlar hazırlanmıştır. Bu monolitik kolonların hazırlanmasında, Ni(II) kompleksleştirici fonksiyonel monomer olarak MAH (N-Metakriloil-(L)-histidin) kullanılmıştır. Ni(II) baskılanmış poli(hidroksietil metakrilat-N-Metakriloil-(L)-

histidin) monolitik kolonlar Zn(II), Cu(II) ve Fe(II) iyonlarına karşı sırasıyla 268.8, 25.5 ve 10.4 kat seçicilik göstermişlerdir (Demiralay et al., 2010).

Sulu çözeltilerden alüminyum uzaklaştırılması için yüksek seçicilikte baskılanmış küreler kullanılmıştır. Bu çalışma için Al^{+3} iyonu baskılanmış polimerler hazırlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 122.9 $\mu\text{mol } Al^{+3}/\text{gr}$ küre elde edilmiştir. MIP küreler için Al^{+3} / Ni^{+2} , Al^{+3} / Cu^{+2} ve Al^{+3} / Fe^{+3} için rölatif seçicilik katsayılarını baskılanmamış matriksden sırasıyla 1427, 14.8 ve 6.2 kat daha fazla bulunmuşlardır (Andaç, et al., 2006).

Sulu çözeltilerden kurşunun katı faz ekstraksiyonu için yüksek seçicilikte Pb^{+2} iyonu baskılanmış partiküller kullanılmıştır. PHEMA- Pb^{+2} partikülünün adsorpsiyon kapasitesi literatüre kıyasla düşük bulunmuştur (2.01 mg/gr). Ancak, seçicilik deneylerinde Pb^{+2} / Ni^{+2} , Pb^{+2} / Cd^{+2} ve Pb^{+2} / Cu^{+2} için PHEMA- Pb^{+2} partiküllerinin rölatif seçicilik katsayılarını/oranlarını baskılanmamış (PHEMAC) partiküllerden sırasıyla yaklaşık 71, 117 ve 192 kat daha fazla bulunmuştur (Esen, et al., 2009).

- Aşağıda arsenik uzaklaştırmada polimer temelli sorbentlerin kullanımı ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir;

Sulu çözeltilerden As^{+3} uzaklaştırılması için $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içerikli As^{+3} baskılanmış kitosan küreler (As-IFICB) hazırlanmıştır. pH 5.0 ve 30°C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır (6.18 mg/g polimer). Denge adsorpsiyonuna 6 saatte ulaşılmıştır (Liu et. al., 2011).

Biyotemelli As^{+3} içeren kitosan reçine hazırlanmıştır. Bu kitosan reçine üzerine As^{+3} adsorpsiyon davranışı üzerine çalışmışlardır. pH 6.0 ve 40°C sıcaklıkta maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır (2.16 mg/g polimer). Denge adsorpsiyon zamanı ise 6 saattir (Liu et al., 2012).

- Aşağıda arseniğin biyosorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir;

Penicillium canescens mantarı kullanılarak ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Bu mantarın sulu çözeltilerde sadece As^{+3} olduğu ortamdaki

maksimum adsorpsiyon kapasitesi 26.4 mg/g'dır. Yarışmalı metallerle (Hg^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} gibi) adsorpsiyon kapasitesi ise maksimum 2.0 mg/g'dır (Say et al., 2003b).

Arsenik ve civa tutma deneyleri yapmak için *Poa annua* yetiştirilmiştir. *P. Annua*'da toplanan As ve Hg derişimlerinin, kontaminasyon maruziyetinin artması ile arttığını sonuçlar göstermiştir (Comino, et al., 2009).

Aspergillus flavus fakültatif deniz mantarı kullanılarak bu mantarın As^{+5} 'e karşı toleransı ve mantarda birikmesi üzerine bir araştırma yapılmıştır. Mantara farklı dozlarda arsenik yüklenmiştir As^{+5} kontaminasyonunda (50 mg/L) mantara 3 gün içerisinde 11.1773 mg/g arsenik bağlanmıştır. (Vala et al., 2010).

Fitoşelatin sentezinin *E.coli* üzerindeki arttırılmış arsenik birikimi, arseniğin taşınması arttırmaktadır Fitoşelatinin arseniğe olan yüksek afinitesi kullanılarak, arsenik taşınımı 18 kat arttırılmıştır (Singh et al., 2010).

Metal düzenleyici protein olan *ArsR* üreten bakteri (*Escherichia coli*) hücreleri hazırlanmıştır. Bu hazırlanan *E-Coli* ile arseniğin biyobirikimini arttırması amaçlanmıştır. *ArsR* proteini; arsenite yüksek afinite ve seçicilik göstermektedir. *ArsR* proteini geliştirilmiş hücre, arseniti biriktirme özelliğine sahiptir. Arsenat için 5 kat ve arsenit için 60 kat biriktirme özelliği tespit edilmiştir. Cd^{+2} ve Zn^{+2} birikimi ihmal edilebilir miktarda bulunmuştur. Bu geliştirilmiş hücrelerle kontamine sulardan 50µg/L derişimli arseniti %100 uzaklaştırma sağlanmıştır (Kostal et al., 2004).

Sulu çözeltilerden arsenitin biosorpsiyonu için *Aspergillus fumigatus*, biyokütle olarak kullanılmıştır. Bu biyokütle $FeCl_3$ ile muamele edilmiştir ve böylece maksimum As^{+3} adsorplama kapasitesi elde edilmiştir (0.538 mg/gr) (Sathishkumar et al., 2008).

Sulu çözeltilerden As^{+3} ve As^{+5} 'in biyosorpsiyonunda makromantar (*Inonotus hispidus*) biyokütle olarak kullanılmıştır. As^{+3} için optimum pH 6.0 ve As^{+5} için optimum pH 2.0'da, 30 dakika temas süresinde ve 20°C sıcaklıkta *I. Hispidus*'un

biyosorpsiyon kapasitesi As^{+3} ve As^{+5} için sırasıyla 51.9 mg/g ve 59.6 mg/g elde edilmiştir (Sarı and Tuzen, 2009).

İçme suyundan As^{+3} uzaklaştırılması için *Momordica charantia* bitkisinden elde edilen biyokütle kullanılmıştır. Arsenik adsorpsiyonu için elde edilen optimum pH 9.0'dır. M. Charantia'nın biyokütlesi As^{+3} uzaklaştırılması için etkin bulunmuştur; 0.5 mg/L derişimli As^{+3} çözeltisinde % 88 adsorpsiyon verimliliğinde ve bu tutulma kapasitesi 0.88 mg As^{+3} /g biyokütle'dir (Pandey et. al., 2009).

- Aşağıda arsenik uzaklaştırılmasının ticari ürünleri ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir;

Awwa Araştırma Kurumu (Awwa Research Foundation)'nın birikimli nanopatikül metal oksitleri ile arsenik uzaklaştırması konusunda yürüttükleri projede MetSorbG™ ve Adsorbsia GTO™ adında iki ticari ürün kullanmışlardır. MetSorbG™, organik bağlı TiO_2 biriktirilmiş nanopartikül ortamdır, Adsorbsia GTO™ ise anorganik bağlı TiO_2 biriktirilmiş nanopartikül ortamdır. Ticari olarak temin edilen birikimli TiO_2 ortamların arseniği (As^{+3} ve As^{+5}) yeraltı suyundan uzaklaştırma yeterliliğinde olduğu tespit edilmiştir (Westerhoff, 2006).

Özel bir firma tarafından arsenik giderimi için ferrik oksit medyası dizayn edilmiş ve SORB 33® arsenik giderim sistemi ve Bayroxide® E33 adsorbtif medya ticarileştirilmiştir. Bayroxide® E33 ferrik oksit adsorbtif medyası hem içme hem de atık sularda arsenik ve ağır metal gidermektedir. Dünyanın birçok yerinde, SORB 33® sisteminin uygulanması ile başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Ekoloji Teknik, 2009).

Türkiye'de çevre sularından arsenik gideriminde, İzmir (Göksu ve Sarıkız kuyuları), Manisa, Nevşehir gibi illerde Culligan® patentli özel arsenik filtrasyon sistemi uygulanmıştır. Bu çok katmanlı filtrasyon prosesinde özel mineral Culligan® kullanılmıştır (http://www.nemakimya.com.tr/Aritma_Sektorundeki_tamamlanan_projeler.php).

Çizelge 4.8’de arsenik arıtım teknolojilerinin maliyet raporlarının literatür ile karşılaştırılması verilmektedir (Ahuja, 2008). Bu tez kapsamında hazırlanan 1 g As-IIP kriyojelin maliyeti 0.88 TL olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.8. Arsenik arıtım teknolojilerinin maliyet raporlarının karşılaştırılması.

Teknoloji	Teknoloji Ömrü	Anaparanın Yıllık Gerikazanımı (\$)	Yıllık İşletme&Bakım Maliyeti (\$)	Su Arıtımı (m ³)	Birim Maliyeti (\$/m ³)
Alternatif su sistemleri					
Toplama	15	30	5	16.4	2.134
yağmur suyu					
Sondaj kuyusu	20	120	4	820	0.151
				4500	0.028 ^a
Yavaş kum	15	117	15	820	0.161
filtresi				2000	0.066 ^a
Siğ kuyu suyu	25	102	3	410	0.256
				1456	0.072 ^a
Geleneksel	20	2008	3,000	16400	0.305
arıtma					
Şebeke su	15	5872	800	16400	0.375
sistemi				73000	0.084
Arsenik arıtımı (küçük ölçek ev tipi)					
Koagülasyon–	3	5.0	25	16.4	1.70
Filtrasyon					
Demir	6	0.9	11	16.4	0.73
kaplanmış kum					
Metalik	5	3.0	1	16.4	0.24
demir/Demir					
granül					
Sentetik reçine	5	1.2	29	16.4	1.84
Aktive edilmiş	4	3.2	36	16.4	2.39
alümina					
Arsenik arıtımı (büyük ölçek)					
Koagülasyon–	10	44	250	246	1.21
Filtrasyon					
Granül Fe(OH)	10–15	500–600	450–500	820–900	1.20
/FeO					
Aktive Edilmiş	10–15	30–125	500–520	164–200	3.20
Alümina					
lyon değiştirme	10	50	35	25	3.40
Ters ozmoz	10	440	780	328	3.72
oksidasyon–	20	32000	7500	730000	0.054
filtrasyon ile					
As–Fe arıtımı					

^aSistemin tüm potansiyelinin geliştirilmesi

5. YORUMLAR

“Çevre sularından arsenik uzaklaştırılması için süpermakrogözenekli hidrojenlerin hazırlanması” başlıklı doktora tez çalışması, yapılan deneysel verilerin ışığında sonuçlanmıştır. Bu sonuçlara göre;

- ✓ MAC monomeri, L-sistein ve metakrilol klorür ile reaksiyonu sonucu başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen monomer NMR ve FTIR çalışmaları ile karakterize edilmiştir.
- ✓ MAC monomerinin sülfidril grupları ile As iyonları arasındaki yüksek afiniteye bağlı olarak, As^{+3} ve As^{+5} türleri için ayrı ayrı ön kompleksler oluşturulmuştur ve kompleksleşmenin SH grupları üzerinden gerçekleştiği FTIR ve Raman spektroskopileri ile teyit edilmiştir.
- ✓ As^{+3} ve As^{+5} ’e özgü boşlukların oluşması amacıyla her iki türe ait As-IIP kriyojeller ayrı olarak sentezlenmiştir. Kontrol kriyojel olarak yalnız As içermeyen (NIP) kriyojeller hazırlanmıştır.
- ✓ Hazırlanan As-IIP ve NIP kriyojellerin yapısı, FTIR spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu (SEM), yüzey alanı ölçümleri, kriyojel şişme oranının belirlenmesi, elementel analiz gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilerek, As-IIP ve NIP kriyojellerin başarıyla sentezlendiği sonucuna varılmıştır.
- ✓ As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin 10 ppm As ilk derişim değeri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla pH 8.0’da $372.5 \mu g As^{+3}/g$ ve pH 5.0’da $189.4 \mu g As^{+5}/g$ kuru kriyojel olarak bulunmuştur.
- ✓ Langmuir teorik adsorpsiyon kapasitesi ise sırasıyla $392 \mu g As^{+3}/g$ ve $196 \mu g As^{+5}/g$ olarak hesaplanmıştır ve deneysel verilerle uyumaktadır. Langmuir korelasyon katsayıları Freundlich korelasyon katsayılarına göre daha yüksektir ($R^2 = 0.99$). Bu sonuç, Langmuir adsorpsiyon izoterminin bu sisteme daha uygun olduğunu göstermektedir.

- ✓ Hesaplamalar sonucunda, As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerde sulu çözeltilerde As için ikinci derece kinetik modelin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. İkinci derece kinetik hesaplamalarda elde edilen teorik Q_e değerleri, deneysel Q_e değerlerine oldukça yakındır. Bu sonuçlar As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerde sulu çözeltilerde As için, adsorpsiyonun kimyasal kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.
- ✓ As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin bağıl seçicilik katsayısı (K' değeri) incelendiğinde, aktif bağlanma bölgeleri NIP kriyojele göre daha seçici olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonucta; As^{+3} -IIP kriyojelin As^{+5} 'e göre 4.03 kat; PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- anyonlarına göre sırasıyla 7.60, 5.35 ve 5.20 kat daha seçicidir. Bunun yanında, As^{+5} -IIP kriyojelinin K' değerleri, As^{+3} 'e göre 1.84 kat; PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ve NO_3^- anyonlarına göre sırasıyla 1.52, 2.61 ve 1.53 kat daha seçici olduğunu göstermektedir.
- ✓ As^{+3} -IIP kriyojel ile yapılan çevre suyu çalışmasında As uzaklaştırma oranı % 95 olarak, As^{+5} -IIP kriyojel ile yapılan çevre suyu çalışmasında ise As uzaklaştırma oran % 90 olarak tespit edilmiştir.
- ✓ As-IIP kriyojele adsorplanan As iyonlarının desorpsiyonu için 50 mM EDTA (pH 4.0) çözeltisi, desorpsiyon ajanı olarak kullanılmıştır.
- ✓ As^{+3} -IIP ve As^{+5} -IIP kriyojellerin en az 10 kez tekrarlanan adsorpsiyon çalışmasında, desorpsiyon oranları sırasıyla % 97 ve % 95 olarak kaydedilmiştir. Desorpsiyon oranı, bu kriyojeller için oldukça yüksektir ve As adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir azalma olmadığı sonucuna varılmıştır.
- ✓ Sonuç olarak; bu doktora tez çalışmasında, iyon baskılama teknolojisi ile As-IIP kriyojeller hazırlanarak, çevre sularından arseniğin yüksek seçicilik ve verim ile uzaklaştırılması başarıyla sonuçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ileride yapılacak çalışmalara yol göstericiliği açısından önemlidir. Bundan sonraki çalışmalarda;

- ✓ As^{+3} ve As^{+5} iyonu baskılanmış kriyojellerin daha büyük kolonlarda uygulanabilirliği araştırılabilir.
- ✓ Demir eklenerek As^{+3} ve As^{+5} iyonu baskılanmış kriyojellerin adsorpsiyon yüzey alanı arttırılabilir.
- ✓ As^{+3} ve As^{+5} iyonlarının birlikte baskılandığı kriyojeller sentezlenebilir. Bu çalışmadan elde edilen seçicilik özelliği kullanılarak arsenik tanıma/teşhis sistemleri oluşturulabilir.
- ✓ Desorpsiyon ajanı ve miktarı değiştirilerek farklı desorpsiyon yöntemleri uygulanabilir.

6. KAYNAKLAR

- 67/548/EEC, 1967, Council Directive 67/548/EEC of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances, The Council of the European Economic community, Belgium, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=DD:L:1967:31967L0548:EN:PDF>.
- 98/83/EC, 1998, Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, The Council of the European Economic community, Belgium, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>.
- Ahuja, S., 2008, Arsenic Contamination of Groundwater, Mechanism, Analysis, and Remediation, Ahuja, S. (eds.), A John Wiley & Sons, Inc. Pub., New Jersey, 404p.
- Aksoy N., Şimşek C., Gunduz O., 2009, Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: A case study of Balcova, Turkey, Journal of Contaminant Hydrology, 103, 13-28.
- Alexander, C., Andersson, H.S., Andersson, L.I., Ansell, R.J., Kirsch, N., Nicholls, I.A., O'Mahony, J., Whitcombe, M.J., 2006, Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003, J. Molecular Recognit., 19, 106–180.
- Altaş, L., Işık, M., Kavurmacı, M., 2011, Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey, Journal of Environmental Management, 92, 2182-2192.
- Altundoğan, H.S., and Tümen, F., 2003, As(V) removal from aqueous solutions by coagulation with liquid Phase of Red Mud, Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, A38, 1247-1258.
- Andaç, M., Özyapı, E., Şenel, S., Say, R., Denizli, A., 2006, Ion-Selective Imprinted Beads for Aluminum Removal from Aqueous Solutions, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 1780-1786.
- Andaç, M., Say, R., Denizli, A., 2004, Molecular recognition based cadmium removal from human plasma, Journal of Chromatography B, 811, 119–126.
- Arvidsson, P., Plieva, F. M., Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y., Mattiasson, B., 2003, Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent, Journal of Chromatography A, 986, 275-290.

- Arvidsson, P., Plieva, F. M., Savina, I. N., Lozinsky V. I., Fexby, S., Bulow, L., Galaev, I. Y., Mattiasson, B., 2002, Chromatography of microbial cells using continuous supermacroporous affinity and ion-exchange columns, *Journal of Chromatography A*, 977, 27-38.
- Aşır, S., Uzun, L. and Türkmen, D., Say, R, Denizli, A, 2005, Ion-selective imprinted superporous monolith for cadmium removal from human plasma, *Separation Sci. and Technol.*, 40, 3167-3185.
- Atakuru, İ., 2009, Emet ve Hisarcık bölgesi sularında arsenik ve bor tayini, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 59s.
- Baba A., Sözbilir H., 2012, Source of arsenic based on geological and hydrogeochemical properties of geothermal systems in Western Turkey, *Chemical Geology*, 334, 364-377.
- Başkan, M.B. and Pala, A., 2011, Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite, *Desalination* 281, 396-403.
- Başkan, M.B. ve Pala, A., 2009, İçme Sularında Arsenik Kirliliği: Ülkemiz Açısından Bir Değerlendirme, *PAÜ Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15, 69-79.
- Başkan, M.B., and Pala, A., 2009, Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 796-801.
- Bereli, N., Andaç, M., Baydemir, G., Say, R., Galaev, I.Y., Denizli, A., 2008, Protein recognition via ion-coordinated molecularly imprinted supermacroporous cryogels, *Journal of Chromatography A*, 1190, 18-26.
- Bissen, M. and Frimmel, F.H., 2003, Arsenic—A review Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31(1), 9-18.
- Biswas, B.K., Inoue, J-i., Inoue, K., Ghimire, K.N., Harada, H., Ohto, K., Kawakita, H., 2008, Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel, *Journal of Hazard. Mater.*, 154, 1066–1074.
- Bockelen A. and Nießner, R., 1992, Removal of arsenic from mineral water, *Wasser*, 78, 355-362.
- Boreysza, K., Fabritius, B., Laures, C., 2006, Arsenic pollution of ground water in Bangladesh, *Water Resources Engineering and Management-WAREM*, University of Stuttgart, Applied Hydrogeology, 642E.
- Borho, M., and Wilderer P., 1996, Optimized removal of arsenate(III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step, *Water Science Technol.* 34(9), 25–31.
- Chen, C-Y., Chang, T-H., Kuo, J-T., Chen, Y-F., Chung, Y-C., 2008, Characteristics of molybdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal from water and the application of a MICB-packed

- column to remove arsenic from wastewater, *Biosource Technology*, 99, 7487-7494.
- Chen, W., Liu, F., Li, K-A., Yang, Y-H., Tong, S-Y., 2000, A hydrochlorothiazide-imprinted polymer, *Analytical Letters*, 33, 809-818.
- Chen, X-W., Zou, A-M., Chen, M-L., Wang, J-H., Dasgupta, P.K., 2009, Live HeLa Cells Preconcentrate and Differentiate Inorganic Arsenic Species, *Analytical Chemistry*, 81, 1291-1296.
- Chen, Y., Parvez, F., Gamble, M., Islam, T., Ahmed, A., Argos, M., Graziano, J.H., Ahsan, H., 2009, Arsenic exposure at low-to-moderate levels and skin lesions, arsenic metabolism, neurological functions, and biomarkers for respiratory and cardiovascular diseases: Review of recent findings from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study (HEALS) in Bangladesh, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 239, 184–192.
- Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., 2001, Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Water Research*, 35(3), 605–612.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., 2007, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217, 139–166.
- Comino, E., Fiorucci, A., Menegatti, S., Marocco, C., 2009, Preliminary test of arsenic and mercury uptake by *Poa annua*, *Ecological Engineering*, 35, 343-350.
- Cormack, P.A.G, Elorza, A.Z., 2004, Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation, *Journal of Chromatography B*, 804, 173-182.
- Cormack, P.A.G., Mosbach, K., 1999, Molecular imprinting: recent developments and the road ahead, *Reactive and Funct. Polymers*, 41, 115-124.
- Coşkun, A., 2012, Arsenik ve Yaşam, *Bilim ve Teknik*, Tübitak yayını, 541, 66-70.
- Crosby, D.G., 1998, *Environmental Toxicology and Chemistry*. Birks, J.W. (eds.), Oxford University Press, New York, 165p.
- Çakıroğlu, M.E., 2009, Demir Oksitler İle İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 72s.
- Çiftçi E., Kolaylı H., Tokel S., 2005, Lead-arsenic soil geochemical study as an exploration guide over the Killik volcanogenic massive sulfide deposit, Northeastern Turkey, *Journal of Geochemical Exploration*, 86, 49–59.
- ÇMO Ankara Şubesi, Ankara Çevre Durum Raporu 2009, Ankara, 20s.
- ÇMO İstanbul Şubesi, İstanbul Çevre Durum Raporu 2012, İstanbul, 33s.

ÇMO İzmir Şubesi, İzmir Çevre Durum Raporu 2009, İzmir, 23s.

Çolak M., Gemici Ü., Tarcan G., 2003, The Effects Of Colemanite Deposits On The Arsenic Concentrations Of Soil And Groundwater In Igdeköy-Emet, Kütahya, Turkey, Water, Air, and Soil Pollution, 149, 127–143.

Çöl M. and Çöl C., 2004, Arsenic Concentrations in the Surface, Well, and Drinking Waters of the Hisarcik, Turkey, Area, Human and Ecological Risk Assessment: An international journal, 10, 461–465.

DeMarco, M.J., SenGupta, A.K., Greenleaf, J.E., 2003, Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, Water Research, 37, 164–176.

Demiralay, E.Ç., Andaç, M., Say, R., Alsancak, G., Denizli, A., 2010, Nickel(II)-Imprinted Monolithic Columns for Selective Nickel Recognition, Journal of Applied Polymer Science, 117, 3704-3714.

Denizli, A., Say, R., Garipcan, B., Emir, S., Karabakan, A., Patır, S., 2003, Metal-complexing ligand methacryloamidocysteine containing polymer beads for Cd(II) removal, Separation and Purification Technology, 30, 3-10.

Denizli, A., Yavuz H., 2001, Ağır Metal Toksikolojisi, Standard Ekonomik ve Teknik Dergi. 477, 76-82.

Driehaus, W., Jekel, M. and Hildebrandt, U., 1998, Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, J. Water Supply: Res. Technol., 47, 30–35.

Duker, A.A., Carranza, E.J.M, Hale, M, 2005, Arsenic geochemistry and health, Environment International. 31, 631-641.

Ekoloji Teknik, 2009, Sudan arsenik giderme, Ekoloji Teknik Dergi, 3, 22-28.

EPA, 2000a, Arsenic in Drinking Water Rule Economic Analysis, EPA 815-R-00-026, U.S. Environmental Protection Agency, USA, 257p, <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/arsenic/upload/arsenicdwrea.pdf>.

EPA, 2000b, Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, EPA 815-R-00-028, U.S. Environmental Protection Agency, USA, 284p, http://www.epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/treatments_and_costs.pdf.

EPA, 2001, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring; Final Rule (66 FR 6976), U.S. Environmental Protection Agency, USA, 174p, http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005_11_10_arsenic_ars_final_app_b.pdf.

EPA, 2002a, Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water, EPA/542/R-02/004, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, 132p, <http://epa.gov/nrmrl/wswrd/dw/arsenic/research.html>.

- EPA, 2002b, Implementation Guidance for the Arsenic Rule, U.S. EPA, USA, 83p, http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005_11_10_arsenic_ars_final_-mainguide_9-13.pdf.
- Erekici, M., 2009, Doğal adsorbanlarla (mısır koçanı, çam kozalağı, pirina, kireç) arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 79s.
- Ersöz, A., Say, R., Denizli, A., 2004, Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns, *Analytica Chimica Acta*, 502, 91-97.
- Escruder, C., Fiol, N., Villaescusa, I., Bollinger, J-C., 2009, Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 533-541.
- Esen, C., Andaç, M., Bereli, N., Say, R., Henden, E., Denizli, A., 2009, Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb²⁺ ions, *Materials Science and Engineering C*, 29, 2464–2470.
- Finette, G.M.S., Mao, Q-M, Hearn, M.T.W., 1997, Comparative studies on the isothermal characteristics of proteins adsorbed under batch equilibrium conditions to ion-exchange, immobilised metal ion affinity and dye affinity matrices with different ionic strength and temperature conditions, *Journal of Chromatography A*, 763 (1-2), 71-90.
- Frank P. and Clifford, D., 1986, Arsenic (III) oxidation and removal from drinking water, US Environ Protection Agency Report, EPA-600/S2-86/021.
- Gemici Ü., Tarcan G., 2004, Hydrogeological and Hydrogeochemical Features of the Heybeli Spa, Afyon, Turkey: Arsenic and the Other Contaminants in the Thermal Waters, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72, 1107–1114.
- Gemici Ü., Tarcan G., Helvacı C., Somay A. M., 2008, High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadic borate deposits (Western Turkey), *Applied Geochemistry*, 23, 2462-2476.
- Gholami, M.M., Mokhtari, M.A., Aameri, A., Alizadeh Fard, M.R., 2006, Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water, *Desalination*, 200(1–3), 725-727.
- Gizli N., Demircioğlu M., 2009, Suda Arsenik: Kimyası ve Uzaklaştırılması, TMMOB İzmir İl Koordinasyonu, TMMOB İzmir Kent Sempozyumu, 259-267, İzmir.
- Goswami, R., Deb, P., Thakur, R., Sarma, K.P., Basumallick, A., 2011, Removal of As(III) from aqueous solution using functionalized ultrafine iron oxide nanoparticles, *Separation Science and Technology*, 46, 1017-1022.
- Gregor, J., 2001, Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment, *Water Res.*, 35, 1659-1664.

- Güell, R., Anticó, E., Kolev, S.D., Benavente, J., Salvadó, V., Fontàs, C., 2011, Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species, *Journal of Membrane Science* 383, 88– 95.
- Gülbaş, G., 2009, Doğal materyallerle (Kula volkaniti ve zeolit) sulardan arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 71s.
- Haginaka, J., Sanbe, H., 1999, Uniform-sized molecularly imprinted polymers for bisphenol A, *Chemistry Letters*, 28, 757–758.
- Han, B., Runnells, T., Zimbron J., and Wickramasinghe, R., 2002, Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination*, 145, 293-298.
- Hao, J., Han, M-J., Meng, X., 2009b, Preparation and evaluation of thiol-functionalized activated alumina for arsenite removal from water, *Journal of Hazardous Material*, 167(1-3), 1215-1221.
- Hao, J., Han, M-J., Wang, C., Meng, X., 2009a, Enhanced removal of arsenite from water by a mesoporous hybrid material – Thiol-functionalized silica coated activated alumina, *Microporous and Mesoporous Materials*, 124, 1-7.
- Haupt, K., Mosbach, K., 2000, Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors, *Chemical Reviews*, 100, 2495-2504.
- Henke, K. 2009, Arsenic Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment. Henke, K. (eds.), John Wiley & Sons Ltd., Great Britain, 569p.
- Hsieh, L-H. C., Weng, Y-H., Huang, C-P., Li, K-P., 2008, Removal of arsenic from groundwater by electro-ultrafiltration, *Desalination*, 234, 402-408.
- Huang, C.P. and Fu, P.L.K., 1984, Treatment of arsenic (V) containing water by the activated carbon process, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 56, 233–242.
- Huang, C.P. and Vane, L.M., 1989, Enhancing As⁵⁺ removal by a Fe²⁺-treated activated carbon, *Research J. Water Pollut. Control Fed.*, 61, 1596-1603.
- Hung, D. Q., Nekrassova, O., Compton, R. G., 2004, Analytical methods for inorganic arsenic in water: A review, *Talanta*, 64, 269-277.
- IARC, 2012, Agents Classified by the IARC Monographs, International Agency for Research on Cancer, Volumes 1–106, 33p, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf>.
- IARC-Working Group, 2009, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 100, A Review of Human Carcinogens Part C: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts, WHO Press, France, 524p, <http://www.iarc.fr/en/publications/list/monographs/index.php>.

- Ilesan, C.M., Capat, C., Ruta, F., Udrea, I., 2008, Evaluation of a novel hybrid inorganic/organic polymer type material in the Arsenic removal process from drinking water, *Water Research*, 42, 4327-4333.
- İkizoğlu, E., 2008, Sularda arsenik, *Kimya Mühendisleri Odası Kimya Mühendisliği Dergisi*, 170, 28-30.
- Jegadeesan, G., Mondal, K., Lalvani, S.B., 2005, Arsenate remediation using nanosized modified zerovalent iron particles, *Environ. Prog.*, 24(3), 289-296.
- Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., Magara, Y., 2000, Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes, *Desalination*, 131, 293-298.
- Karim, M.D.M., 2000, Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh, *Water Research*, 34, 304-310.
- Katsoyiannis, I.A. and Zouboulis, A.I., 2002, Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials, *Water Research.*, 36, 5141-5155.
- Kazuo H. and Toshio, A., 1998, Development of activated alumina for water purification, *Sumitomo Kagaku*, 2, 4-10.
- Khan, M.M.T., Yamamoto, K., Ahmed, M.F., 2002, A low cost technique of arsenic removal from drinking water by coagulation using ferric chloride salt and alum, *Water Sci. Technol.*, 2(2), 281-288.
- Kostal, J., Yang, R., Wu, C. H., Mulchandani, A., Chen, W., 2004, Enhanced arsenic accumulation in engineered bacterial cells expressing ArsR, *Applied and Environmental Microbiology*, 70, 4582-4587.
- Košutić, K., Furač, L., Sipos, L. and Kunst, B., 2005, Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 42, 137-144.
- Kumar, A., Plieva, F.M., Galaev, I.Y., Mattiasson, B., 2003, Affinity fractionation of lymphocytes using a monolithic cryogel, *Journal of Immunological Methods*, 283, 185-194.
- Kumar, A., Srivastava, A., 2010, Cell separation using cryogel-based affinity chromatography, *Nature Protocols*, 5, 1737-1747. (Kumar and Srivastava; 2010?)
- Kumar, P.R., Chaudhari, S., Khilar, K.C., Mahajan, S.P., 2004, Removal of arsenic from water by electrocoagulation, *Chemosphere*, 55(9), 1245-1252.
- Kumar, R., Kumar, A., Chauhan, K., Gupta, R., Ahn, J.-H., Chauhan, G.S., 2009, Removal of As(V) from water by pectin based active hydrogels following geochemical approach, *Biosource Technology*, 100, 1474-1477.

- Labrou, N.E. and Clonis, Y.D., 1995, The interaction of candida boidinii formate dehydrogenase with a new family of chimeric biomimetic dye-ligands, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 316, 169-178.
- Leupin, O.X., Hug, S.J., 2005, Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron, *Water Res.* 39(9), 1729-1740.
- Liang, C-P., Liu, C-W., Jang, C-S., Wang, S-W., Le, J-J., 2011, Assessing and managing the health risk due to ingestion of inorganic arsenic from fish and shellfish farmed in blackfoot disease areas for general Taiwanese, *Journal of Hazardous Materials*, 186, 622-628.
- Litter, M.I., Morgada, M.E., Bunschuh, J., 2010, Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption, *Environmental Pollution*, 158, 1105–1118.
- Liu, B., Lv, X., Wang, D., Xu, Y., Zhang L., Li, Y., 2012, Adsorption Behavior of As(III) onto Chitosan Resin with As(III) as Template Ions *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 246-253.
- Liu, B., Wang, D., Li, H., Xu, Y., Zhang, L., 2011, As(III) removal from aqueous solution using α -Fe₂O₃ impregnated chitosan beads with As(III) as imprinted ions, *Desalination*, 272, 286-292.
- Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y., Plieva, F.M., Savina, I.N., Jungvid, H., Mattiasson, B., 2003, Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest, *Trends in Biotechnol.*, 21, 445-451.
- Maeda, S., Ohki, A., Saikoji, S., Naka, K., 1992, Iron(III) hydroxide-loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic(III) and arsenic(V), *Sep. Sci. Technol.* 27, 681-689.
- Malana, M.A., Qureshi, R.B., Ashiq, M.N., 2011, Adsorption studies of arsenic on nano aluminium doped manganese copper ferrite polymer (MA, VA, AA) composite: Kinetics and mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 172, 721–727.
- Manojlovic, D., Popara, A., Dojcinovic, B.P., Nikolic, A., Obradovic, B.M., Kuraica, M. M., Puric, J., 2009, Comparison of two methods for removal of arsenic from potable water, *Vacuum*, 83, 142-145.
- Mazumder, D.G., Dasgupta, U.B., 2011, Chronic arsenic toxicity: Studies in West Bengal, India, *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, 27, 360-370.
- Mohan D. and Pittman Jr. C.U., 2007, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Mou, F., Guan, J., Xiao, Z., Sun, Z., Shi, W., Fan, X-a., 2011, Solvent-mediated synthesis of magnetic Fe₂O₃ chestnut-like amorphous-core/ γ -phase-

- shell hierarchical nanostructures with strong As(V) removal capability, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 5414-5421.
- Nevárez, L.M., Casarrubias, L.B., Cantoa, O.S., Celzard, A., Fierro, V., Gómez, R.I., Sánchez, G.G., 2011, Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification, *Carbohydrate Polymers*, 86, 732– 741.
- Ning, R.Y., 2002, Arsenic removal by reverse osmosis, *Desalination*, 143(3), 237-241.
- Osamu, S., Yusuke, I. and Shinji, T., 2000, Removal of arsenic by activated alumina, *Suido Kyokai Zasshi*, 69, 22-29.
- Öngür T., 2008 Sudaki Arsenik, *Jeoloji Müh. Odası Haber Bülteni*, 2008/4, 83-91, http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/fbc40ba0c00c0a4_ek.pdf?dergi=HABER%20B%DCLTEN%DD.
- Özdemir, F., 2010, İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Sakarya, 97s.
- Özkul C., Tokel S., Savaş M., 2011, Emet (Kütahya) Neojen Havzası Topraklarında Saptanan Jeojenik Arsenik Ve Antimon Anomalileri, *Dumlupınar Üniv. Fen Bil. Ens. Dergisi*, 25, 91-102.
- Öztürk, R., 2009, Manisa ve Bazı İlçelerin Yeraltı ve İçme Sularında Arsenik Miktarının Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Manisa, 35s.
- Pandey, P.K., Choubey, S., Verma, Y., Pandey, M., Chandrashekhar, K., 2009, Biosorptive removal of arsenic from drinking water, *Biosource Technology*, 100, 634-637.
- Pasvanoğlu, S., Chandrasekharam, D., 2011, Hydrogeochemical and isotopic study of thermal and mineralized waters from the Nevşehir (Kozaklı) area, Central Turkey, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 202, 241–250.
- Plieva, F.M., Karlsson, M., Aguilar, M.R., Gomez, D., Mikhalovsky, S., Galaev, I.Y., 2005, Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels, *Soft Matter*, 1, 303-309.
- R.G., 2005, 25730 sayılı Resmi Gazete: İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, T. C. Başbakanlığı, Ankara.
- Reed, B.E., Vaughan R. and Jiang, L., 2000, As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon, *J. Environ. Eng.*, 126, 869-873.
- Ruggire, F., Marin, V., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J.L., Garcia-Valles, M., Gutierrez, L., 2008, Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal from water, *Engineering Geology*, 101, 245-250.

- Saitúa, H., Campderrós, M., Cerutti, S. and Pérez, A., 2005, Padilla effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane, *Desalination*, 172, 173-180.
- Sánchez, J., Rivas, B. L., 2011, Arsenate retention from aqueous solution by hydrophilic polymers through ultrafiltration membranes, *Desalination*, 270, 57–63.
- Sarı, A., Tuzen, M., 2009, Biosorption of As(III) and As(V) from aqueous solution by macrofungus (*Inonotus hispidus*) biomass: Equilibrium and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1372-1378.
- Sathishkumar, M., Binupriya, A. R., Swaminathan, K., Choi, J-G., Yun, S-E., 2008, Arsenite sorption in liquid-phase by *Aspergillus fumigatus*: adsorption rates and isotherm studies, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24, 1813-1822.
- Sato, Y., Kang, M., Kamei, T. and Magara, Y., 2002, Performance of nanofiltration for arsenic removal, *Water Res.*, 36, 3371-3377.
- Savina, I.N., English, C.J., Whitby, R.L.D., Zheng, Y., Leistner, A., Mikhalovsky, S.V., Cundy, A.B., 2011, High efficiency removal of dissolved As(III) using iron nanoparticle-embedded macroporous polymer composites, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 1002– 1008.
- Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T., Denizli, A., 2003a, Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads, *Analytica Chimica Acta*, 480, 251-258,.
- Say, R., Yılmaz, N., Denizli, A., 2003b, Removal of heavy metal ions using the fungus *penicillium canescens*, *Adsorption Science Technology*, 21(7), 643-650.
- Singh, S., Kang, S. H., Lee, W., Mulchandani, A., Chen, W., 2010, Systematic Engineering of Phytochelatin Synthesis and Arsenic Transport for Enhanced Arsenic Accumulation in *E. Coli*, *Biotech. and Bioengineering*, 105, 780-785.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17, 517– 568.
- Sreenivasan, K., 1997, On the feasibility of using molecularly imprinted poly(HEMA) as a sensor component, *Talanta*, 44, 1137–1140.
- Sreenivasan, K., Sivakumar, R., 1999, Imparting recognition sites in poly(HEMA) for two compounds through molecular imprinting, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1823–1826.
- T.C. Afyon Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Afyon İl Çevre Durum Raporu, Afyon 2008, 353s.

- T.C. Aksaray Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Aksaray Çevre Durum Raporu, Aksaray 2010, 284s.
- T.C. Ankara Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Ankara 2010 İl Çevre Durum Raporu, Ankara 2011, 915s.
- T.C. Balıkesir Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Balıkesir İl Çevre Durum Raporu, Balıkesir, 2008, 362s.
- T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 2011 Türkiye Çevre Durum Raporu, Çevresel Etki Değerlendirmesi İzin ve Denetim Genel Müdürlüğü, Ankara, 354s.
- T.C. İzmir Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, İzmir İl Çevre Durum Raporu, İzmir 2008, 477s.
- T.C. Manisa Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Manisa İl Çevre Durum Raporu, Manisa 2010, 673s.
- T.C. Nevşehir Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Nevşehir Çevre Durum Raporu, Nevşehir 2010, 134s.
- T.C. Nevşehir Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Nevşehir İli 2009 Yılı Çevre Durum Raporu, Nevşehir 2009, 133s.
- T.C. Niğde Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Niğde İl Çevre Durum Raporu, Niğde 2010, 363.
- T.C. Van Valiliği İl Çevre ve Orman Müdürlüğü, Van İli 2008 Yılı Çevre Durum Raporu, Van 2009, 356s.
- Tarbin, J.A., Sharman, M., 2001, Development of molecularly imprinted phase for the selective retention of stilbene-type estrogenic compounds, *Analytica Chimica Acta* 433, 71-79.
- Teixeira, M.C., Ciminelli, V.S.T., Dantas, M.S.S., Diniz, S.F., Duarte, H.A., 2007, Raman spectroscopy and DFT calculations of As(III) complexation with a cysteine-rich biomaterial, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315(1), 128-134.
- Tekçe, Ü., 2010, As(V) gideriminde uçucu küllerin kullanımının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Mühendisliği ABD, Ankara, 79s.
- Topal, F., 2009, İçme Sularından Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul, 83s.
- TS 266, 2005, Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular, TSE, Ankara.
- Tunçok, Y., 2008, İçme Suyunda Ağır Metaller ve İnsan Sağlığına Etkileri, Dokuz Eylül Üniv. Farmakoloji ABD, 38s.

- Uğurlu, G., 2006, Fenton reaktifi ve demir sülfat / dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik ve krom giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 62s.
- Ulu, F., 2010, İçme Sularından Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Elektrokoagülasyon ile Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 123s.
- Umpleby, R.J. 2nd, Baxter, S.C., Chen Y., Shah, R.N., Shimizu, K.D., 2001, Characterization of Molecularly Imprinted Polymers with the Langmuir-Freundlich Isotherm, *Analytical Chemistry*, 73, 4584-4591.
- UNDP, 2006, Human Development Report 2006 Beyond scarcity: Power, poverty and the global water crisis, published for the United Nations Development Programme (UNDP), NY/USA, 422p.
- Üzeltürk B., 2009, Nevşehir İli Belediyeleri, İçme Suyunda Arsenik Sorunu, 1.Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 30 Ekim–1 Kasım 2009, Ürgüp Bld., Kültür Merkezi, Ürgüp/
NEVŞEHİR,
http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/6150927fbaa6e3f_ek.pdf.
- Vala, A. K., Davariya, V., Upadhyay, R. V., 2010, An investigation on tolerance and accumulation of a facultative marina fungus *aspergillus flavus* to pentavalent arsenic, *J. Ocean Univ. China*, 9, 65-67.
- Vatutsina, O.M., Soldatov, V.S., Sokolova, V.I., Johann, J., Bissen, M., Weissenbacher, A., 2007, A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 184–201.
- Vlatakis, G., Andersson, L.I., Müller, R., Mosbach, K., 1993, Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting, *Nature*, 361, 645–647.
- Waypa, J.J., 1998, Separation of ionic species by polymeric nanofiltration membranes in crossflow membrane filtration: implications for arsenic removal, Ph.D. Thesis, University of California, Los Angeles.
- Wei, X., Samadi, A., Husson, S.M., 2005, Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymers for chromatographic separations, *Separation Science and Technol.*, 40, 109–129.
- Westerhoff, P., 2006, Arsenic Removal with Agglomerated Nanoparticle Media, Awwa Research Foundation and U.S. Dep. of Energy, WERC publication, New Mexico, U.S., 87p.
- WHO, 1993, Guidelines for Drinking Water Quality, Volume 1, Recommendations, 2nd ed., World Health Organization, Geneva,
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq2v1/en/.
- Wulff, G., Poll, H-G., 1987, Enzyme-analog built polymers, 23. Influence of the structure of the binding sites on the selectivity for racemic resolution, *Makromolecular Chem. and Phys.*, 188, 741-748.

- Wulff, G., Vesper, W., Grobe-Einsler, R., Sarhan, A., 1977, Enzyme-analog built polymers, 4. On the synthesis of polymers containing chiral cavities and their use for the resolution of racemates, *Makromolecular Chem. and Phys.*, 178, 2799–2816.
- Xu, Y., Nakajima, T. and Ohki, A., 2002, Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminium-loaded Shirasu-zeolite, *J. Hazard. Mater.*, 92, 275-287.
- Yağmur, F., Hancı, İ. H., 2002, Arsenik, *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi (sted)*, 11(7), 250-251, <http://www.ttb.org.tr/STED/sted0702/arsenik.pdf>.
- Yan, M. and Ramstrom, O., 2005, *Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 734p.
- Yavuz, H., Karakoç, V., Türkmen, D., Say, R., Denizli, A., 2007, Synthesis of cholesterol imprinted polymeric particles, *Int. J. Biol. Macromolecules*, 41, 8–15.
- Yavuz, H., Say, R., Denizli, A., 2005, Iron removal from human plasma based on molecular recognition using imprinted beads, *Materials Science and Engineering: C*, 25(4), 521-528.
- Ye, L., Haupt, K., 2004, Molecularly imprinted polymers as antibody and receptor mimics for assays, sensors and drug discovery, *Analytical and Bioanal. Chem.*, 378, 1887-1897.
- Yılmaz O., Ekici K., 2004, Van Yöresinde İçme Sularında Arsenikle Kirlenme Düzeyleri, *YYÜ Veteriner Fakültesi Dergisi*, 15 (1-2), 47-51.
- Yu, C., Mosbach, K., 1998, Insights into the origins of binding and the recognition properties of molecularly imprinted polymers prepared using an amide as the hydrogen-bonding functional group, *Journal of Mol. Recognition* 11, 69-74.
- Yuan, T., Luo, Q-F., Hu, J-Y., Ong, S-L., Ng, W-J., 2003, A study on arsenic removal from household drinking water, *J. Environ. Sci. Health, Part A-Toxic/Hazard. Subs. & Env. Eng.*, 38(9), 1731-1744.
- Yunus, M., Sohel, N., Hore, S.M., Rahman, M., 2011, Arsenic exposure and adverse health effects: A review of recent findings from arsenic and health studies in Matlab, Bangladesh, *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, 27, 371-376.
- Zaw, M., Emmett, M.T., 2002, Arsenic removal from water using advanced oxidation processes, *Toxicol. Lett.*, 133(1), 113-118.
- Zeng, H., Arashiro, M., Giammar, D. E., 2008, Effects of water chemistry and flow rate on arsenate removal by adsorption to an iron oxide-based sorbent, *Water Research*, 42, 4629-4636.

- Zeng, L., 2003, A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal, *Water Res.*, 37, 4351-4358.
- Zhang, T., Liu, F., Chen, W., Wang, J., Li, K., 2001, Influence of intramolecular hydrogen bond of templates on molecular recognition of molecularly imprinted polymers, *Analytica Chimica Acta*, 450, 53-61.
- Zhou, J., He, X., Li, Y., 1999, An acrylamide-based molecularly imprinted polymer for the efficient recognition of optical amino acid hydantoins, *Analytical Communications*, 36, 243-246.
- Zouboulis, A.I., Katsoyiannis, I.A., 2002, Removal of arsenates from contaminated water by coagulation-direct filtration, *Sep. Sci. Technol.*, 37(12), 2859-2873.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hatice Bektaş

Doğum Yeri : Çankırı

Doğum Yılı : 1970

Medeni Hali : Evli ve iki çocuk sahibi

Posta Adresi : TSE Necatibey Cad. No:112 Bakanlıklar, 06100 Ankara/TÜRKİYE

Telefon : +903124166429

e-posta : hbektas@tse.org.tr

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise :1985-1988 Antalya Lisesi, Matematik Bölümü, Antalya

Lisans :1988-1993 ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara

Lisans üstü :1996-2000 Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi :

1995.-... Çevre Yük. Mühendisi, Türk Standardları Enstitüsü, Standard Hazırlama Merkez Başkanlığı, Ankara