

**ANYONİK VE KATYONİK YÜZEY AKTİF
MADDELERİN TOPRAK ORTAMINDA
PARÇALANABİLİRLİKLERİNİN TARLA
KOŞULLARINDA BELİRLENMESİ**

Dilek OKYAY ÇELTİKLİ

**Yüksek Lisans Tezi
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Füsun EKMEKYAPAR

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANYONİK VE KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN TOPRAK
ORTAMINDA PARÇALANABİLİRLİKLERİNİN TARLA KOŞULLARINDA
BELİRLENMESİ**

Dilek OKYAY ÇELTİKLİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Füsun EKMEKYAPAR

TEKİRDAĞ – 2013

Her Hakkı Saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Füsün EKMEKYAPAR danışmanlığında, Dilek OKYAY ÇELTİKLİ tarafından hazırlanan “Anyonik Ve Katyonik Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Ortamında Parçalanabilirliklerinin Tarla Koşullarında Belirlenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof. Dr. Süreyya MERİÇ PAGANO

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Füsün EKMEKYAPAR

İmza :

Üye : Doç. Dr. Temine ŞABUDAK

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANYONİK VE KATYONİK YÜZEY AKTİF MADDELERİN TOPRAK ORTAMINDA PARÇALANABİLİRLİKLERİNİN TARLA KOŞULLARINDA BELİRLENMESİ

Dilek OKYAY ÇELTİKLİ

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Füsun EKMEKYAPAR

Bu çalışmanın amacı yüzey aktif maddelerin topraktaki davranışlarının incelenmesidir. Bu amaçla iki tane farklı yapıdaki yüzey aktif madde, farklı konsantrasyonlarda toprağa uygulanmıştır ve zamana bağlı olarak bu malzemelerin topraktaki davranışları incelenmiştir. Birinci yüzey aktif madde LAS (Linear Alkil Benzen Sulfanate) olup, deterjan yapımında kullanılan anyonik bir yüzey aktif maddedir. İkinci yüzey aktif madde ise ticari ismi DEHYQUART AU-46 (Fattyacids, C10-20 and C16-18-unsatd., reaction products with triethanolamine, di-Mesulfate-quaternized) olan, çamaşır yumuşatıcısı üretiminde kullanılan katyonik bir yüzey aktif maddedir. Her iki yüzey aktif maddenin Çorlu bölgesinde atık olarak direkt suya, indirekt olarak arıtma çamurları ile toprağa salınımı oldukça yüksektir.

Varyans analiz sonuçlarına göre yüzey aktif madde uygulanan parseller ile kontrol parselleri karşılaştırıldığında anyonik yüzey aktif madde (LAS) ile katyonik yüzey aktif madde (DEHYDROQUART AU-46) arasındaki ortalama konsantrasyonlar arasındaki fark LSD testine göre $P < 0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Hem LAS hem de Dehydroquart'ın topraktaki konsantrasyonu zamanla azalma, doz artışı ile de artma göstermiştir. LAS konsantrasyonları 5.84 ila 19.6 mg kg⁻¹ arasında değişmekte, Dehydroquart konsantrasyonları ise 0.01 ila 0.27 mg kg⁻¹ arasında değişmektedir. Yüzey aktif madde çeşidinin toprak özellikleri (pH, EC, OM, KDK) üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli ($p < 0.01$) bulunmuş,

zaman faktörünün YAM konsantrasyonu üzerine etkisi ise istatistiksel olarak ($p<0.05$) düzeyinde önemli, EC, OM ve KDK üzerine etkisi ise ($p<0.01$) düzeyinde önemli bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Yüzey aktif madde, Lineer Alkilbenzen Sülfonat (LAS), DEHYQUART AU-46, toprakta parçalanabilirlik, toprak kirliliği.

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION OF ANIONIC AND CATIONIC SURFACTANTS DEGRADABILITY IN SOIL AT FIELD CONDITIONS

Dilek OKYAY ÇELTİKLİ

Namık Kemal Üniversitesi

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Main Science Division of Environmental Engineering

Supervisor : Assistant Professor Doctor Füsün EKMEKYAPAR

The aim of this study is to investigate the behaviours of surfactants in soils. For this aim two different surfactants are applied to the soil in different concentrations and time dependent behaviours of this surfactant will be examined. First surfactant is LAS (linear alkyl benzene sulfonate), an anionic surfactant, which is used for detergent production. Second surfactant is named as DEHYQUARD AU-46 (Fattyacids, C10-20 and C16-18-unsatd., reaction products with triethanolamine, di-Mesulfate-quaternized), a cationic surfactant, which is used as softening agent in textile industry. Both surfactants are given into directly water; indirectly soil as a waste in Çorlu area, with high amounts.

According to analysis of variance the difference between the average concentrations was significant ($P < 0.01$) when parcels applied surfactants compared to the control. Both concentrations of LAS and Dehydroquart AU-46 decreased over time in the soil. As the dose increased concentrations were increased. LAS concentrations ranged from 5.84 and 19.6 mg kg⁻¹ and Dehydroquart 0.01 and 0.27 mg kg⁻¹. The effects of type surfactant on soil characteristics (pH, EC, OM and CEC) statistically were significant ($p < 0.01$). The effect of time factor on surfactant concentrations statistically was significant ($p < 0.05$). The effect of time factor on pH, EC, OM, CEC statistically was significant ($p < 0.01$).

Key Words : Surfactant, Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS), DEHYQUART AU-46, degradability in soil, soil pollution.

2013, 62 Pages

TEŞEKKÜR

Bu araştırma s¼recinde;

Bana her t¼rl¼ desteği ve yardımı sağlayan, problem ç¼zme odaklı ve planlı çalışması ile örnek aldığım tez danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. F¼sun EKMEKYAPAR'a, laboratuvar analizlerinden elde etmiş olduğum verilere istatistiksel analizlerin yapılmasında desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Murat DEVECİ'ye,

Manevi desteğini benden esirgemeyen eşim Murat ÇELTİKLİ'ye, tez yazımı s¼resince teknik ve moral desteğini her zaman hissettiğim arkadaşım Aysel SARAN' a,

Teőekk¼r ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Deterjanlar Hakkında Genel Bilgiler.....	4
2.2 Yüzey Aktif Maddeler.....	4
2.3 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	8
2.3.1 Anyonk Yüzey Aktif Maddeler.....	10
2.3.1.1 Alkil Benzen Sülfonatlar.....	11
2.3.1.2 Alkil Eter Sülfat(Yağ Alkolü Eter Sülfatı).....	11
2.3.1.3 Alkil Sülfat (Yağ Alkolü Sülfatı).....	12
2.3.2 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	12
2.3.3 Naniyonik Yüzey Aktif Maddeler.....	13
2.3.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler.....	13
2.5 Linear Alkil Benzen Sülfonat (LAS).....	14
2.6 Dehyquart AU-46.....	15
2.7 Yüzey Aktif Maddelerin Doğada Biyolojik Parçalanması.....	15
2.7.1 LAS' ın Biyolojik Parçalanması.....	15
2.7.2 Katyonik Yüzey Aktiflerin Biyolojik Parçalanması.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	24
3.1 Materyal.....	24
3.1.1 Araştırmanın Yapıldığı Bölgenin Özellikleri.....	24
3.1.2 Araştırmada Kullanılan Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri.....	25
3.1.2.1 Linear Alkil Benzen Sülfonat (LAS).....	25

3.1.2.2 Dehyquart AU-46.....	25
3.2 Yöntem.....	26
3.2.1 Arazi Deneme Yöntemi.....	26
3.2.2 Toprak Numunelerinin Analize Hazırlanması ve Toprak Analiz Yöntemleri.....	28
3.2.2.1 pH Analizi.....	28
3.2.2.2 Elektriksel iletkenlik (EC) Analizi.....	28
3.2.2.3 Organik Madde İçeriği Analizi (OM).....	29
3.2.2.4 Katyon Değişim Kapasitesi (K.D.K me/100 g toprak) Analizi.....	29
3.2.2.5 Yüzey Aktif Madde Analizi.....	29
3.2.2.5.1 Deneye Tabi Tutulacak Toprak Numunelerinin Ön İşlemden Geçirilmesi.....	29
3.2.2.5.2 MBAS (SM 5540 C) Yöntemi İle Anyonik Yüzey Aktif Madde Analizi.....	30
3.2.2.5.3 DBAS (TS EN ISO 2871-2) Yöntemi İle Katyonik Yüzey Aktif Madde Analizi.....	31
3.2.5 İstatiksel Analiz Yöntemi.....	33
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	34
4.1 Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonlarının Zamana Bağlı Olarak Değişimi.....	34
4.2 Yüzey Aktif Maddelerin Toprak Özellikleri Üzerine Etkisi.....	35
4.2.1 pH Üzerine Etkiler.....	36
4.2.2 Elektriksel İletkenlik (EC) Üzerine Etkiler.....	36
4.2.3 Organik Madde Üzerine Etkiler.....	37
4.2.4 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) Üzerine Etkiler.....	38
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	39
6. KAYNAKLAR.....	41
7. EKLER.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Misel Yapısı.....	5
Şekil 2.2. Kritik Misel Konsantrasyonu.....	6
Şekil 2.3. Sabun Miseli.....	8
Şekil 2.4. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması.....	10
Şekil 2.5. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit.....	11
Şekil 2.6. Yumuşatıcı ve Dezenfektanların (en çok bilinen katyon aktifler) Kimyasal Yapısı.....	12
Şekil 2.7. LAS Molekülü.....	14
Şekil 2.8. LAS'ın Biyolojik Olarak Parçalanma Mekanizması.....	16
Şekil 2.9. LASın Toprak Emilimine pH'ın Etkisi.....	20
Şekil 3.1. LAS Molekülü.....	25
Şekil 3.2. Dehydroquart AU-46 Molekülü.....	26
Şekil 3.3.Çalışma Alanının Uzay Fotoğrafı.....	26
Şekil 3.4. Çalışma Alanını Gösteren Kroki.....	27
Şekil 4.1. Yüzey Aktif Madde Ortalama Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	34
Şekil 4.2. LAS Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	35
Şekil 4.3. Dehydroquart Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	35
Şekil 4.4. Yüzey Aktif Madde Uygulamalarının Toprak pH'ı Üzerine Etkisi.....	36
Şekil 4.5. Yüzey aktif madde uygulamalarının toprağın elektriksel iletkenliği (EC) üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.6. Yüzey aktif madde uygulamalarının toprak organik maddesi üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.7. Yüzey aktif madde uygulamalarının toprağın katyon değişim kapasitesi (KDK) üzerine etkisi.....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Arıtma çamurları ve atık sudaki LAS içeriği.....	17
Çizelge 2.2. Atık çamur ve gübrelerdeki LAS konsantrasyonu.....	19

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

LAS	Linear Alkil Benzen Sulfanat
EC	Elektriksel İletkenlik
OM	Organik Madde
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
YAM	Yüzey Aktif Madde
KMK	Kritik Misel Konsantrasyonu
MBAS	Metilen Mavisi Yöntemi
DBAS	Disülfın Mavisi Yöntemi
LSD	Asgari Önemli Fark
DHQ	Dehyquard AU-46

1. GİRİŞ

Günümüzde nüfus artışı ve ilerleyen teknolojik gelişmelere paralel olarak çevre kirliliği de ciddi boyutlara varmıştır. Ekosistemimize ve doğal kaynaklarımıza yabancı karakterde olan yüzlerce kimyasal madde insanoğlu tarafından üretilmekte, kullanılmakta ve böylece doğal denge bozularak çevre yıkımına neden olunmaktadır. Biyosferde; hava, su ve toprak karşılıklı olarak etkileşim halinde olduklarından; bunlardan birinde meydana gelen kirlenme diğerine de iletilmektedir.

Dünyada ve ülkemizde kullanılan kimyasalların başında yüzey aktif maddeler gelmekte, bu maddeler temizlik alanında oldukça başarılı sonuç vermesinin yanı sıra kullanım ürünlerinin çeşitli yollarla alıcı ortamlara (hava, su, toprak) karışması sonucu kirlenmeye neden oldukları bilinmektedir.

İnsanoğlu tarafından kullanılan pek çok kirleticinin son depolanma yeri topraktır. Dolayısıyla kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik parçalanma ortamı topraktır. Toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak kirleticiler değişen sürelerde toprakta parçalanırlar. Toprağın mikrobiyal kapasitesi, pH'sı ve tekstür gibi özelliklerine bağlı olarak kirleticiler ya parçalanarak veya yeraltı sularına sızarak ortamdan uzaklaşırlar. Evsel veya endüstriyel atık suların iletim ve taşınma alanlarında topraktan sızmalar yoluyla yer altı suları yüzey aktif maddelerle kirlenmektedir. Yine aynı alanlarda toprak da bu maddelerle kirlenmekte ve atık suların deşarj edildiği nehir, göl ve deniz gibi alıcı su ortamlarının kaliteleri bozulmaktadır.

Yüzey aktif maddelerin yüzeysel sular ve toprağa ulaşmaları özellikle kanalizasyon sisteminin bulunmadığı kırsal bölgelerde sık rastlanan bir durumdur. Atık suyu yerleşim bölgesinden uzağa taşıyan kanalizasyon sistemi yoksa deterjan içeren evsel ve endüstriyel atıksu, septik çukurlarından veya birikinti sularından toprağa sızmaktadır. Yer altı sularından yararlanmak için açılan kuyulardan da yüzey aktif maddeler insan, hayvan ve bitkilere ulaşabilmektedir. Yüzey aktif maddelerin toksik etkilerinin yanında sularda toksik dozun altında dahi bulunması biyolojik yaşam üzerinde birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır. Yüzey aktif maddeler, atık su ile sulama yapılması veya atık çamurun toprağa serilmesi gibi toprağın kirlenmesine farklı yollardan etki edebilirler (Carlsen ve ark. 2001). Bunun yanında pestisit formülasyonlarında deterjan emülgatör olarak kullanıldığı için, yüzey aktif maddeler pestisit kullanımı ile de toprağa karışırlar (Jensen, 1999). Anyonik yüzey aktif maddelerden

linear alkilbenzen sulfonat (LAS) biyolojik parçalanabilir olduğu için 1960'lı yıllardan itibaren parçalanmayan dallanmış alkilbenzen sülfonatları (ABS) yerine kullanılmaya başlanmıştır (Rapaport 1990).

Kısmen hidrofilik/hidrofobik özelliği ile yavaş ve kısmen biyolojik parçalanma gösteren yüzey aktif maddeler aerobik koşullarda ayrışabilirken, arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurlarına tutunan yüzey aktifler, anaerobik koşullara maruz kalacaklarından söz konusu çamur stabilizasyon ve ayrıştırma prosesleri sırasında bu maddelerin etkin bir şekilde ayrışmaları beklenmemektedir. Bu durumda, arıtma çamurlarının tarımsal alanlara, depolama alanlarına ve toprağa uygulanmaları sonrasında yüksek miktarlarda yüzey aktif madde içermeleri mümkündür. Genelde parçalanabilir yüzey aktif maddeler arıtma tesislerinde uzaklaştırılabilmelerine rağmen, indirgenmiş konsantrasyonlarda atık sularla nehir ve çaylara (akarsulara) verilmektedir. Böylece sulama suyu olarak tarım alanlarında kullanılan sularla yüzey aktif maddelerin toprağı da kirlettiği gösterilmiştir (Henau ve Hopping 1986).

Yüzey aktif maddelerin toprakta kirliliğe sebep olmasının birincil kaynağı evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması sonucu oluşan arıtma çamurlarıdır. 15 A.B. ülkesinde 1992 yılı verilerine göre 6,5 milyon ton kuru evsel arıtma çamuru oluşurken bu miktar 2005 yılında 9,8 milyon tona çıkmıştır. Yani çamur miktarı yaklaşık olarak %50 artmıştır. 27 A.B. ülkesinde ise bu miktar 10,9 milyon tondur. 2020 yılında bu miktarın 13 milyon ton olması beklenmektedir. 27 AB ülkesinde arıtma çamurlarının %19'u yakılmakta, %17'si depolanmakta, %12'si kompostlaştırılmakta ve %41'i tarımsal alanlarda kullanılmaktadır (Öztürk ve ark. 2013).

Ülkemizde ise, belediyeler tarafından işletilen arıtma tesislerinde yılda ortalama 600 milyon m³ atıksu arıtmakta ve oluşan çamur miktarı ise yaklaşık 500.000 ton kuru madde olmaktadır. Bu çamurun büyük kısmı düzenli depolama ile uzaklaştırılmakta, tehlikeli atık niteliğinde olan bir miktarı ise yakma yöntemiyle, İstanbul ve Kocaeli' de kurulmuş tesislerde yakılmakta, külleri de depolanarak uzaklaştırılmaktadır. Sanayi tesislerinden çıkan çamurların ise %40.69' u araziye boşaltılmakta, %21.99' u belediye çöplüğüne atılmakta, %7.02' si depolanmakta, %4.66' sı denize boşaltılmakta, %6.10' u tarımda kullanılmakta, %3.93' ü yakılmakta ve %15.63' ü diğer yöntemlerle uzaklaştırılmaktadır (Aydın 2004).

Bu çalışmanın yürütüldüğü Tekirdağ bölgesinde çeşitli sektörlerde faaliyet gösteren toplam 1284 adet sanayi işletmesi bulunmakta olup bu tesislerin büyük bir kısmı Çorlu, Çerkezköy ve Muratlı ilçelerinde faaliyet göstermektedir. Bu işletmeler içinde atıksu arıtma

tesisi bulunan işletme sayısı ise 287dir. Toplam bölgeden çıkan arıtma çamuru miktarı 10.911 ton/ay'dır. Günlük olarak ise ortalama 450 ton/gün arıtma çamuru oluştuğu söylenebilir (Keskinler ve ark. 2011).

Çalışmada anyonik yüzey aktif maddelere (LAS) ek olarak katyonik yüzey aktif maddelerin (DEHYQUARD AU-46) miktar ve parçalanabilirliklerinin tayini doğrultusunda aşağıdaki hedefler saptanmıştır:

- Anyonik yüzey aktif maddelerle katyonik yüzey aktif maddelerin parçalanabilirlik yönünden karşılaştırılmasının yapılması,
- Değişen dozlarda uygulanan yüzey aktif maddelerin parçalanabilirlikleri üzerine doz etkisinin saptanması,

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Deterjanlar Hakkında Genel Bilgiler

Deterjan terimi, “temizlemek” veya “tasfiye etmek” anlamına gelen “*deterge*” kelimesinden türemiştir (Salar ve ark. 2004).

Deterjan, genel temizleme işlerinde kullanılan ve içerisinde esas temizleyici olarak kullanılan alkil sülfat veya alkil aril sülfonat tipindeki anyonik yüzey aktif maddeler ve temizleme işlemine yardımcı diğer maddeler bulunan toz, granül, yumuşak kıvamlı veya sıvı haldeki karışımlara denir (Egemen 2000).

Larson, deterjanı, “suda çözünen, yüzey gerilimini azaltarak sulu çözeltilerin kapiler içine girmesini sağlayan (ıslatma etkisi), agglomera (yığın) teşkil eden partikülleri suya başka maddelerden daha iyi bağlayan (emülsiyon etkisi) bir maddedir” şeklinde tanımlamıştır (Salar ve ark. 2004).

Deterjanların üç önemli fonksiyonu vardır.

- Suyun yüzey gerilimini düşürerek, ıslanma sağlama özelliği,
- Kiri yüzeyden koparma (emülsiyon etme) özelliği,
- Kirin su içinde dağılmasını sağlama (disperse etme) özelliği (Gökalp ve Tanrıku 2003).

Deterjan kompozisyonunu oluşturan maddeler, yüzey aktif maddeler, yapısal maddeler, ağartıcılar (beyazlatıcılar) ve diğer yardımcı maddeler olarak dört bölümde incelenir.

2.2. Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler belli bir yüzey aktivitesine sahip olduklarından suda çözündüklerinde düşük konsantrasyonlarda bile olsalar içerisinde çözündükleri çözücülerin yüzey enerjisini ani olarak ve büyük ölçüde değiştirirler (çoğunlukla düşürürler). Çözücü sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini belirgin bir şekilde değiştirirler.

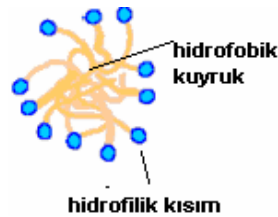
Yüzey aktif maddelerinin yüzey aktiviteleri, çeşitli yüzey özelliklerinin (yüzey gerilimi vb.) ölçülmesiyle belirgin hale getirilebilir. Yüzey aktif maddelerle diğer çözünmüş maddeler arasındaki fark, yüzey aktif maddelerin farklı bir koloidal çözelti tipi oluşturmasıdır. Seyreltik çözeltileri normal elektrolitler gibi davranırken, belli konsantrasyon değerinin

üzerinde fiziksel özelliklerinde (osmotik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi) ani değişim ve sapmalar gösterirler. Bu farklı davranışlar yüzey aktif madde moleküllerinin ve iyonlarının çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmasıyla açıklanabilir.

Yüzey aktif maddelerin çözücü içindeki konsantrasyonları belirli bir miktar aştığında, molekül veya iyon gruplarından veya agregatlarından oluşan miselleri oluştururlar. Misellerin şekli, misel içindeki moleküllerin dağılımı ve bir veya daha fazla misel tipinin olup olmadığı bir sonuca bağlanamamıştır. Misellerin moleküllerden oluşmasının tersinir bir reaksiyon olduğu kabul edilmiştir. Çözeltinin koloidal özellikler taşıması misellerin büyüklüğü ile ilgilidir. Yüzey aktif maddenin iyonize olduğu durumda misel özel bir yüke sahiptir ve çözelti iyi bir iletkenidir. İyonize olan yüzey aktif maddeler koloidal elektrolit olarak kullanılabilir (Arpapay 1992).

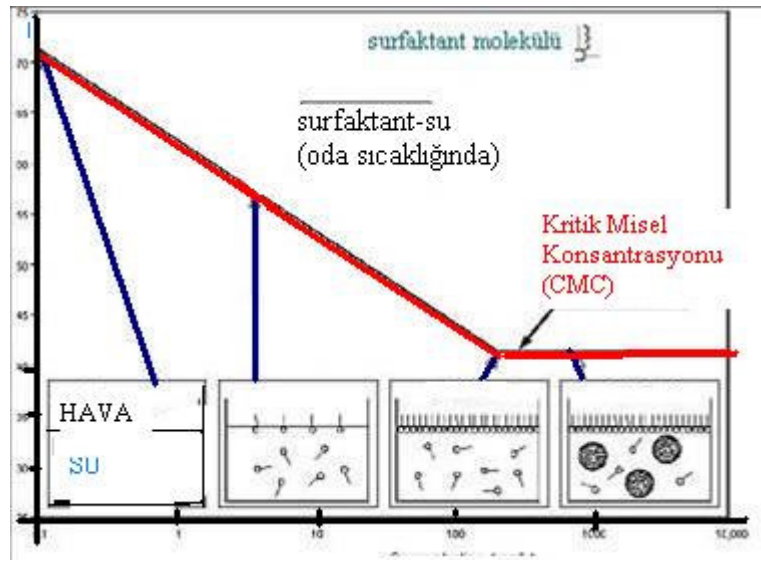
Belirli bir miktar su alalım ve suya ağır ağır yüzey aktif madde ekleyelim. Suyun yüzey gerilimi bir noktaya dek azalmaya devam eder ve o noktada azalma durur. Bu durma noktasında yüzey aktif madde molekülleri yüzeyi tam doldururlar. Yüzey geriliminin bu noktada minimum olduğu görülür. Yüzey aktif madde moleküllerinin konsantrasyonu artıp tüm yüzeyi kapladıktan sonra, bu fazla moleküller suda yer alırlar fakat düşük çözünürlükte dirler. Bir araya gelmeye ve daha büyük partiküller oluşturmaya başlarlar ki buna misel denir. Misel oluşumu; yüzey aktif madde çözeltilerinin yüzey gerilimi, tuzluluk, osmotik basınç, elektriksel iletkenlik değerleriyle alakalıdır. Agregasyonun olduğu konsantrasyon kritik misel konsantrasyonu adını alır (KMK). Yüzey aktif maddenin çözünürlüğü azaldıkça KMK düşer (Yüksel 2009).

Suda ve diğer polar çözücülerde, yüzey aktif maddeler çözeltinin serbest enerjisini düşürmek için birleşirler. Bu süreç sulu fazla yüzey aktif maddenin hidrofobik fazını ayıran bir ara yüzey oluşumunu içerir. Bu hidrofobik kısımlar sulu çözücünden hidrofilik gruplarla ayrılan bir yağ nano damlası oluştururlar.



Şekil 2.1. Misel Yapısı (Aydemir 2007)

Bir başka deyimle; yüzey aktif maddedeki hidrofobik kısımlar sulu fazdan uzaklaşma, hidrofilik kısımlar ise sulu faza yönelme eğilimindedirler. Bu nedenle yüzey aktif maddelerin molekülleri hidrofobik kısımla sulu fazın temasını engelleyecek şekilde çözelti içerisinde yerleşmeye çalışırlar. Bu şekilde misel adı verilen kümeleşmeler oluşur (şekil 2.1). Ancak misel oluşumu belli bir yüzey aktif madde konsantrasyonundan sonra meydana gelir. Yüzey aktif madde molekülleri artık yüzeyde adsorplanacak yer bulamadıkları için çözeltinin içine doğru ilerleyerek misel oluştururlar (şekil 2.2). Bu şekilde misel oluşumunun başladığı derişim kritik misel konsantrasyonu (KMK) olarak adlandırılır.

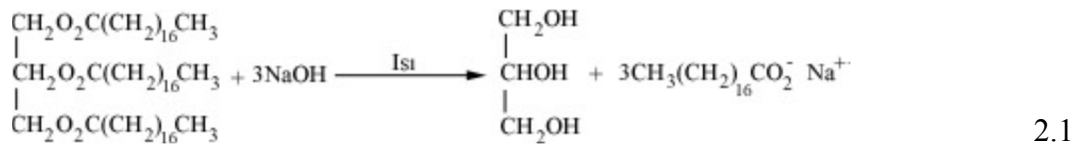


Şekil 2.2. Kritik Misel Konsantrasyonu

KMK, yüzey aktif maddenin birçok fiziksel özelliğın derişime karşı grafiğindeki kırılma noktalarından net olarak görülebilen bir değerdir. Bu fiziksel özelliklere örnek olarak; yüzey gerilimi, bulanıklık, difüzyon, iletkenlik, ozmotik basınç, çözünürlük verilebilir. Misellerin en bilindik tipi küresel miseller olmasına rağmen başka geometrilerde olmaları da mümkündür.

Yüzey aktif madde moleküllerinin başlıca fiziksel özellikleri yüzey gerilimi, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değışikliklerdir. Endüstriyel açıdan da önem taşıyan diğeri özellikleri ise ıslatma, deterjan etkisi, yayılma ve dağılma, hidrotropi (çözündürme), emülsiyon oluşturma (sıvı-sıvı karışımı) ve köpüklenme olarak sıralanabilir (Ece, 2005).

Sabunlar bilinen en eski yüzey aktif maddelerdir ve yağ asitlerinin alkali metal (özellikle sodyum) tuzlarıdır. Yüzey aktif maddeler bünyelerinde daha çok 16 ve 18 karbonlu (C16 ve C18) tuzları ve az miktarda da daha küçük molekül ağırlıklı karboksilatları barındırırlar. Sabunun birkaç bin yıl önce Eski Mısırlı'lar tarafından bulunduğu sanılmaktadır. Sabun 18. yüzyıla kadar tüm dünyada her alanda yaygın olarak kullanıla gelmiştir. Sabun, genelde yüzyıllar öncesinden beri kullanılmakta olan eritilmiş iç yağı yada diğer yağların sodyum hidroksit ile ısıtılması yöntemiyle elde edilmektedir. Reaksiyon sonunda sabun olarak adlandırılan gliserin ve yağ asitlerinin sodyum tuzu oluşur. Sabunlaştırma reaksiyonu aşağıdaki reaksiyon eşitliğinde gösterildiği gibidir.

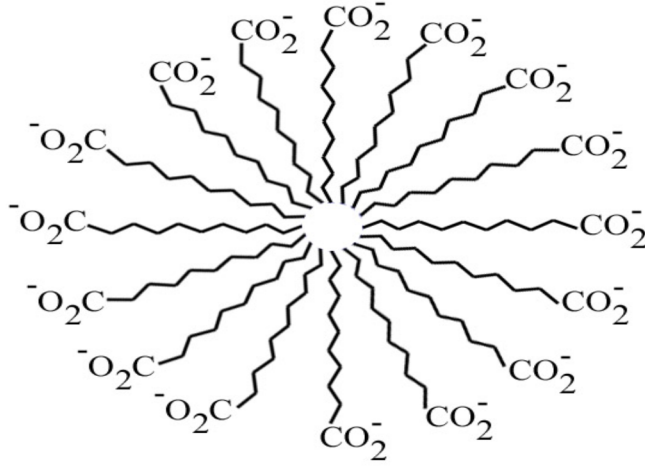


Yukarıda verilen sabunlaşma reaksiyonu tamamlandıktan sonra oluşan sabunu çöktirmek amacıyla ortama tuz eklenir. Gliserin içeren sulu faz ortamdandır ayrılır ve damıtılarak gliserin elde edilir. Gliserin, tütünün ve kozmetiklerin nemlendirilmesinde kullanılır (nemlendirici özelliği hidroksil gruplarının su molekülleri ile hidrojen bağları yaparak suyun buharlaşmasını önlemesinden ileri gelir).

Sabun, kalıntı (fazla) olan sodyum karbonat, tuz ve gliserini ortamdan uzaklaştırmak için sabun solüsyonu temiz su ile kaynatılarak saflaştırılır. Sıvılaştırılan sabun katı halde hal alması için kalıplara dökülür.

Bir sabun molekülü, uzun bir hidrokarbon kuyruk (zincir) ve iyonik bir kutuba sahiptir. Molekülün hidrokarbon kısmı hidrofobik (suyu sevmeyen) olup, apolar maddelerde çözünür. İyonik uç ise hidrofiliktir (suyu seven) ve suda çözünür.

Sabun molekülü barındırdığı hidrokarbon zinciri nedeniyle suda tam olarak çözünmez. Ancak suda miseller oluşturarak kolayca süspansiyon haline geçer. Misel, 5 ile 150 sabun molekülünün hidrokarbon kısmının bir araya geldiği ve iyonik ucun suya yöneldiği kümelerdir. Şekil 2.3'te sabun miseli görülmektedir (Ece, 2005).



Şekil 2.3. Sabun miseli

Sabunlar istenmeyen bazı özelliklere de sahiptir. Bunlardan en önemlisi sert sulardaki (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} vb içeren sular) iyonlarla bağ oluşturarak tortular halinde çökmesidir.

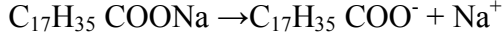


İkinci dünya savaşından sonra ise sentetik deterjanlar geliştirilmiştir. Deterjanlar uzun zincirli sülfonat veya sülfatların sodyum tuzlarıdır ($\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$ veya $\text{ROSO}_3^- \text{Na}^+$). Bunlara örnek olarak Sodyum dodesilsülfat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$) ve

Sodyum p-dodesilbensensülfonat ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) verilebilir (Ece, 2005).

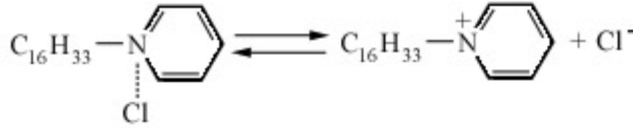
2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler, iki faz arasındaki yüzey gerilimini azalttıklarından temizlik işlerinde önemli görevler yaparlar. Yüzey aktif madde molekülü hidrofilik bir öncü ve hidrofobik bir kuyruktan ibarettir. Kuyruk genellikle bir hidrokarbon zincirinden oluşur. Eğer suyu seven öncü grup bir net elektrik yükü taşıyorsa, yüzey aktif madde iyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Genellikle iyonik lider gruplar sülfat veya amonyumdan oluşurlar. Örneğin sodyum stearat tipik bir anyonik yüzey aktif maddedir. Çözeltide Na^+ ve uzun stearat zincir anyonu ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-$) sodyum stearatı oluşturur ve burada anyonik kısım yüzey aktivitesinden sorumludur (Ece, 2005).



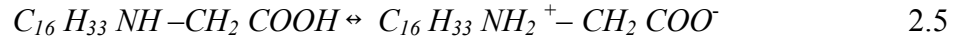
2.3

Eğer iyonik lider grubun yükü pozitif ise katyonik yüzey aktif madde olarak tanımlanır. Katyonik yüzey aktif maddelerde ise moleküllerin uzun zincirli olan kuyruk kısmı (ilgisi az olan kısmı) katyon bir öncü gruba bağlanmıştır. Katyonik gruba örnek olarak sulu çözeltilerinde aşağıdaki gibi iyonlaşan setil piridinyum klorür verilebilir.



2.4

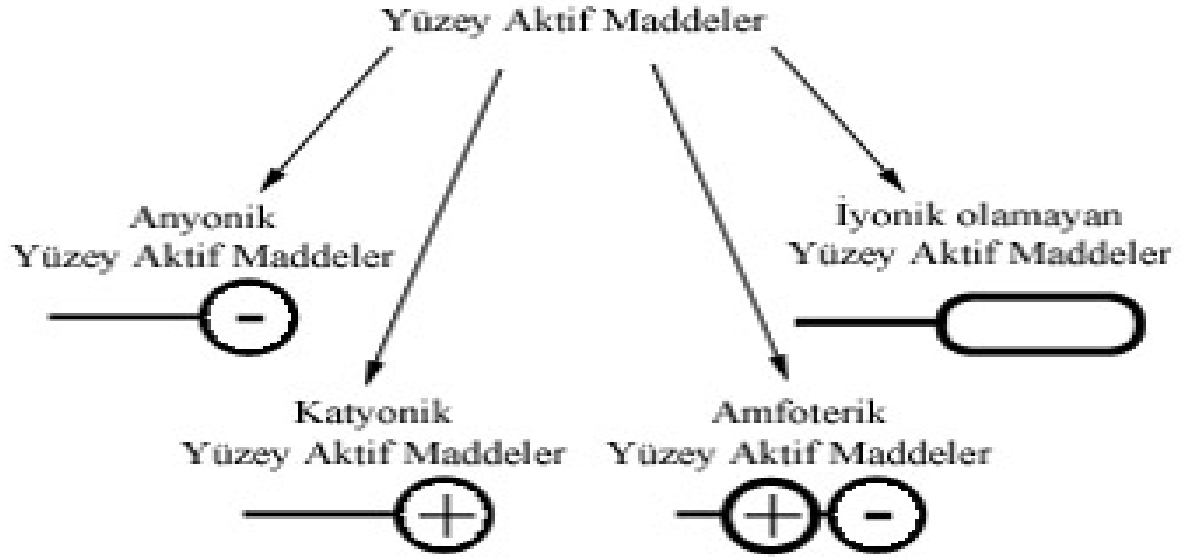
Aynı molekülde hem asidik hemde bazik grupları içeren bileşiklere amfoterik bileşikler denir ve bu maddeler ortamın pH'ına göre durum değiştirirler. Bu sınıfa örnek olarak setilaminoaset asidi verilebilir. Bu çözelti denge durumunda 2.5 nolu reaksiyon eşitliğinde gösterildiği şekilde çözünür.



2.5

Amfoterik maddeler, çözündükleri zaman bir tarafında pozitif, diğer tarafında negatif yük bulunan ve elektrik yükü bakımından nötral halde bulunan moleküllerdir. Bu tip iyonlar barındıran moleküllere dipol iyonlar denilmektedir. Çoğunlukla ayrı bir grup sayılmamalarına rağmen bu tanıma giren birçok madde vardır. Molekülün bir bütün olarak yükü ortamın pH değeri ile değiştiğinden amfoterik maddeler önemlidirler. Ortamın pH değerine bağlı olarak iyonik olmayan, anyonik ve katyonik biçimde davranabilirler. Öncü grup net bir yük taşıyorsa yüzey aktif madde iyonik değildir. Genel olarak iyonik olmayan öncü gruplar etoksilet (-CH-) birimlerinden oluşur. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımları suyu ararken (polar maddeleri), hidrofobik kuyrukları yağı arar (apolar maddeleri): bu zıt kuvvetler kirleticilerin (ve yağın) su içerisinde çözünmesini sağlarlar.

Yüzey aktif maddeler kuyruk ve öncü grup modeline göre açıklanılır: kuyruk hidrofobik grupları sembol etmekten, öncü grup hidrofilik grubu temsil eder. Çünkü deterjan grubuna giren yüzey aktif maddeler genellikle sulu ortamlarda kullanılırlar ve hidrofilik grubun kimyasal yapısı dikkate alınarak gruplandırılırlar



Şekil 2.4. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

Ancak hidrofobik kuyruğun yapısı yüzey aktif maddenin özelliğine etki etmektedir. Alkali zincirdeki küçük dallanmalar iyi temizleme etkisi gösterirken ıslanma özelliklerini düşürürler; yüksek dallanma gösteren yüzey aktif maddeler ise iyi şekilde ıslanma özelliği gösterirken temizleme etkileri azalmaktadır. Anyonik yüzey aktif maddeler için ıslanma veya performans özelliklerindeki değişim, iyonik olmayan yüzey aktif maddelere kıyasla daha önemlidir.

2.3.1. Anyonik yüzey aktif maddeler

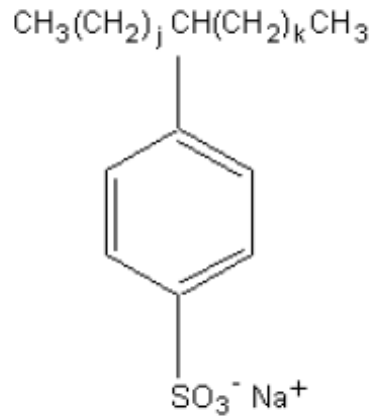
En çok kullanılan ve evlerde tüketilen deterjanlar bu gruba aittir. Sulu çözeltilerde negatif yüklü bir grup veya anyon verirler (R-OSO-3 gibi). R hidrofobik hidrokarbon zinciridir. Pozitif yüklü iyon veya katyon genellikle sodyumdur (Yaramaz 1984). Yağın hidrofobik zincirine negatif yüklü hidrofilik kısım bağlanmıştır. Deterjanların en büyük sınıfıdır ve 60 farklı grubu vardır. Bu maddeler;

- Sabunlar,
- Alkil benzen sülfonatlar
- İkincil alkan sülfonatlar
- Yağ alkolü sülfatları veya alkil sülfatlar

- Alfa sulfo yağ asidi metil esterleri
- Alkil eter sülfatlar
- Yağ esterleridir.

2.3.1.1. Alkil benzen sülfonatlar

En yaygın şekilde kullanılandır. Alkil benzen ve bunların sülfonatları ile ilgili olarak yapılan kısaltmalar DDB (dodesil benzen), ABS (alkil benzen sülfonat), LAS (lineer alkil sülfonat) ve LAB (lineer alkil benzen) şeklindedir. LAB köpürme özelliği yüksek ve çözünürlüğü fazla olan bir yüzey aktif maddedir. Fakat suyun sertliğinden etkilenmektedir. Yapıcı ile birlikte kullanıldığında çok iyi sonuçlar verir. LAB deterjan içinde LAB olarak kullanılmayıp LABSA (Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit) formuna dönüştürülerek kullanılmaktadır. Yani lineer alkil benzen sülfonik aside dönüştürülmektedir. LAB Türkiye’de üretilmemektedir. İthal edilip fabrikalardaki sülfonasyon ünitelerinde LABSA sekline dönüştürülmektedir (Minareci, 2007).



Şekil 2.5. Lineer Alkil Benzen Sülfonik Asit

2.3.1.2. Alkil eter sülfat (Yağ Alkolü Eter Sülfatı)

R-CH₂-CH₂-O-(CH₂-CH₂-O)_n-SO₃Na⁺ formülündeki alkil eter sülfatın R grubunda 10-12 arası C bulunmaktadır. n sayısı ise 1 ile 4 arasında değişmektedir. Su sertliğinden etkilenmez, yüksek çözünürlük gösterir. Sıvı formülasyonlarında düşük sıcaklıkta depolama kolaylığı vardır. Yün deterjanlarında, banyo köpüklerinde, sampuanlarda, bulasık makinesi deterjanlarında kullanılır.

2.3.1.3. Alkil sülfat (Yağ Alkolü Sülfatı)

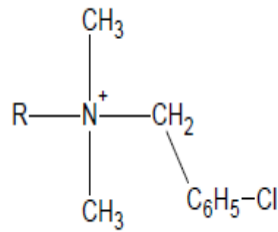
$R-CH_2-CH_2-O-SO_3Na^+$ formülündeki alkil sülfatın R grubunda 11 – 17 arası C bulunmaktadır. Hassas olmayan kumaşlarda kullanılır. Ağır is deterjanı üretmek amacıyla kullanılır (Salar ve ark, 2004).

Anyonik yüzey aktif maddelerin fonksiyonel grubu genelde sülfat veya sülfonatları içerir ve hidrokarbon zinciri düz olduğunda tümüyle biyolojik olarak parçalanırlar (Anonim, 2007).

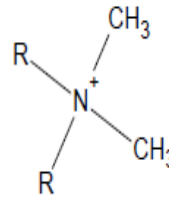
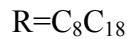
2.3.2. Katyonik yüzey aktif maddeler

Organik bazların tuzlarıdır. İyonize oldukları zaman pozitif yüklü hidrofob amonyum veya piridinyuma ve negatif yüklü hidrofil gruba ayrılırlar. Bu tip deterjanların bakteri öldürücü özelliği vardır. Bu deterjanlar, yiyecek fabrikaları, restoranlar ve otellerdeki eşyaları, mutfak kaplarını yıkamada, ayrıca eczacılıkta kullanılmaktadır (Yaramaz,1984).

Yağın hidrofobik zincirine pozitif yüklü hidrofilik grup bağlanmıştır. Katyonik yüzey aktiflerin en çok bilinenleri yumusaticı olarak kullanılan kuaterner amonyum bileşikler (dialkildimetilamonyumklorür) ile dezenfektan ve antistatik ajan olarak kullanılan kuaterner amonyum bileşikleridir. Her iki bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 2.6' da gösterildiği gibidir.



- dezenfektan ve antistatik ajan-



-yumusaticı –



Şekil 2.6. Yumuşaticı ve dezenfektanların (en çok bilinen katyon aktifler) kimyasal yapısı.

Katyonik deterjan bileşikler sınıfı, en azından pozitif yüklü azot atomuna direkt veya indirekt bağlanmış bir hidrofobik grup (R) içerir. Hidrofobik grup ya uzun zincirli yağ asitlerinden ya da petrokimyasallardan elde edilen uzun zincirli alkollerden üretilir (Salar ve ark, 2004).

2.3.3. Noniyonik yüzey aktif maddeler

Hidrofobik zincire yüksüz bir hidrofilik zincir ya da grup baslanmıştır. Düşük konsantrasyonlarda bile çok iyi etki gösterirler. Sentetik liflerde kirin tekrar çökmesini önleyici özellikleri vardır. R grubu, yağ alkoller, alkil fenoller ve oxo alkoller olmak üzere genel formülleri R-O-(CH₂-CH₂-O)_nH'dır.

Noniyonik deterjanların koloidal elektrolitler ve sulu çözeltilerinde iyonizasyonu oluşmaz. Kısmen hidrofobik ve kısmen hidrofilik kısımları diğer deterjanlara benzer. Hidrofilik kısımlar için hammaddeler başlıca hidroksietiloksijeni veya eter oksijeni bakımından zengindir. Noniyonik deterjanların sulu çözeltilerinin derecesi, bu maddelerin tüm çözünürlüğünün bu hidrofilik zincirin hidrasyonunun genişlemesine bağlı olmasından dolayı etkilidir. Su molekülleri hidrojen bağı ile eter oksijenini bağlar. Etilen oksit, propilen oksit, polialkilen glikoller, dietanolamin, gliserol, sorbitol ve sükröz hidrofilik kısım için kullanılan hammaddelerdir. Başlıca yağlardan elde edilen hidrofobik kaynaklar uzun zincirli asitler, alkoller, amitler ve aminlerdir.

Noniyonik deterjanların, anyonik deterjanlar için kimyasal ara ürünler, emülsiyon oluşturucular, köpük arttırıcılar ve çok sayıda ilaç uygulamaları da vardır. Özellikle modern sentetik kumaşlar ve düşük sıcaklıktaki etkisinden dolayı ağır amaçlı çamaşır makinelerinde iyonik deterjanların kullanımı daha önemlidir. Noniyonik deterjanlar sahip olduğu düşük kritik misel konsantrasyonlarında da epeyce düşük konsantrasyon kullanılmasına izin verir ve renk açma özelliklerinden dolayı tekstil sanayinde kullanılır (Salar ve ark, 2004).

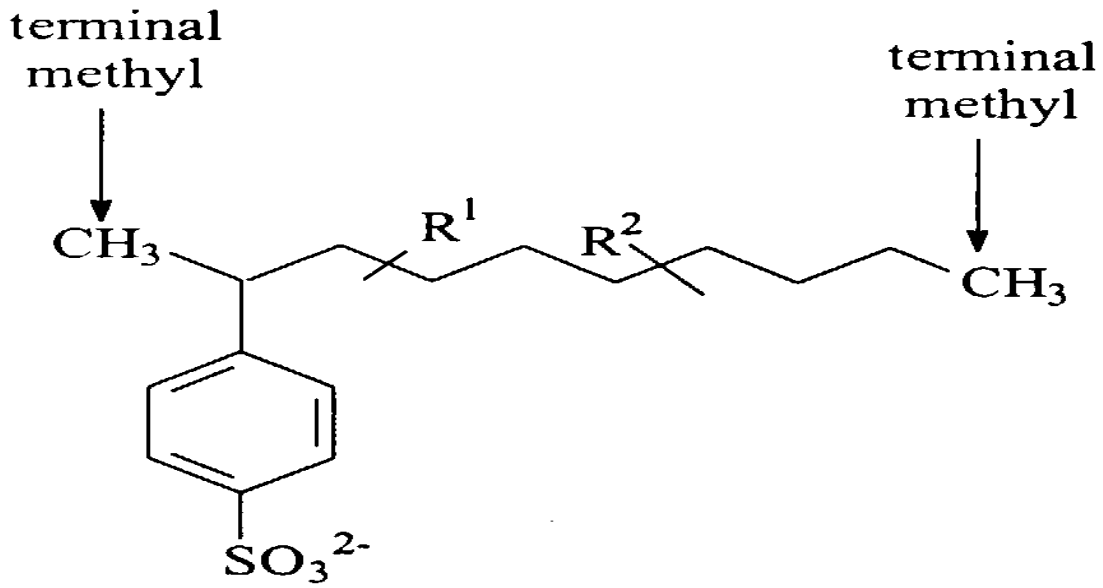
2.3.4. Amfoterik yüzey aktif maddeler

Hidrofobik yağ zincirine hem pozitif hem de negatif yüklü grup içeren hidrofilik grup bağlanmıştır. Örnek olarak alkil betain ve alkil sülfobetain verilebilir. Bu gruptaki yüzey aktif maddeler çok etkili, fakat çok pahalıdır. Yapıları ve üretimleri oldukça karışıktır.

Bu tip maddeler deterjan hammaddesi olarak çok yaygın bir şekilde kullanılmakla birlikte, hem anyonik deterjanların hem de katyonik elyaf yumuşatıcıların özelliklerine sahip oldukları için ilginçtirler, asidik ortamda katyonik, bazik ortamda anyonik olarak hareket ederler. Aynı molekülde hem anyonik hem de katyonik kısım vardır. Anyonik ve katyonik kısımlar molekülde denge halinde olduğu taktirde deriyi tahriş edici ve göz yakıcı özellikleri yoktur. Bu nedenle özel şampuan ve deriyi koruyucu preparatlarda kullanılırlar (Gökalp ve Tanrıkulu 2003).

2.5. Linear Alkil Benzen Sülfonat (LAS)

LAS anyonik bir yüzey aktif madde olup, deterjan üretiminde sıklıkla kullanılan bir malzemedir. Emsallerine göre düşük fiyatı, performansının iyi olması ve doğada parçalanabilirliğinin fazla olması sebebi ile kullanım miktarı fazladır. LAS molekülü para pozisyonda sülfolanmış aromatik bir halka içerir, bir linear alkil zincirine terminal karbon hariç herhangi bir noktadan bağlanmıştır.



Şekil 2.7. LAS molekülü

Başlangıç maddesi olan LAB (Linear Alkil Benzen), hidrojen florür(HF) ya da alüminyum florür(AlCl_3)katalizörlüğünde, benzenin n-parafin ile alkilasyonu ile elde edilir. LAS ise LAB'ın oleum ile sülfanasyonu sonucu elde edilir. Elde edilen LAS daha sonra istenilen tuza nötralize edilir (sodyum, amonyum, kalsiyum, potasyum).

LAS toz ve sıvı çamaşır deterjanları, bulaşık deterjanları, yer temizleme deterjanları üretiminde ana temizleyici yüzey aktif madde olarak dünyada en çok kullanılan yüzey aktif maddedir. Ortalama deterejanlardaki kullanım oranı %25' tir.

2.6. Dehyquart AU-46 (Fattyacids, C10-20 and C16-18-unsatd., reaction products with triethanolamine, di-Mesulfate-quaternized)

Ticari ismi Dehyquart AU-46 olan, yumuşatıcı üretiminde ana hammadde olarak kullanılan katyonik bir yüzey aktif maddedir. Katyon aktif madde içeriği ortalama % 46'dır. Yağ asitlerinin karışımından elde edilerek üretilmektedir ve biyolojik parçalanma oranı yüksektir.

2.7. Yüzey Aktif Maddelerin Doğada Biyolojik Parçalanması

Yüzey aktif maddelerin mikrobiyal aktivite ile parçalanması doğada meydana gelen ilk dönüşümdür. Biyolojik parçalanma süresince mikroorganizmalar yüzey aktif maddeleri enerji ve besin maddesi için substrat olarak kullanırlar. Yüzey aktif maddelerin biyolojik parçalanmasını etkileyen birçok kimyasal ve çevresel faktör bulunmaktadır. En önemli faktörler kimyasal yapı ve yüzey aktif maddenin doğadaki fizikokimyasal durumudur. Farklı tipteki yüzey aktif maddelerin doğada farklı parçalanma davranışları sergiledikleri görülmüştür. Birçok yüzey aktif madde mikroorganizmalar tarafından parçalanabilirken, LAS anaerobik ortamlarda kalıcılık gösterebilmektedir. (Ying 2006)

2.7.1. LAS in Biyolojik Parçalanması

LAS doğada aerobik bakteriler tarafından parçalanabilmektedir (VanGinkel 1996; Yadav ve ark. 2001; Takada ve ark.1994). LAS'ın biyolojik parçalanmasının ara ürünleri alkil zincirinin terminal karbonunun oksidasyonu sonucu oluşan mono ve di karboksilik sülfonil asitleridir (SPC). (Di Corcia ve Samperi 1994; Yadav ve ark. 2001; Navas ve ark. 1999). Bazı çeşit SPC'lerde 4 ile 13 arasında uzunluğu olan alkil zincirleri tespit edilmiştir. Alkil zincirinin oksidasyonu ve benzen halkasının bölünmesi için moleküler oksijene ihtiyaç duyulmaktadır; sonuç olarak anaerobik ortamlarda bu şekilde parçalanma meydana gelemez. LAS'ın anaerobik olarak parçalanabildiği herhangi bir kanıt bulunmamaktadır (De Wolf ve Feijtel 1998; Krueger ve ark. 1998).

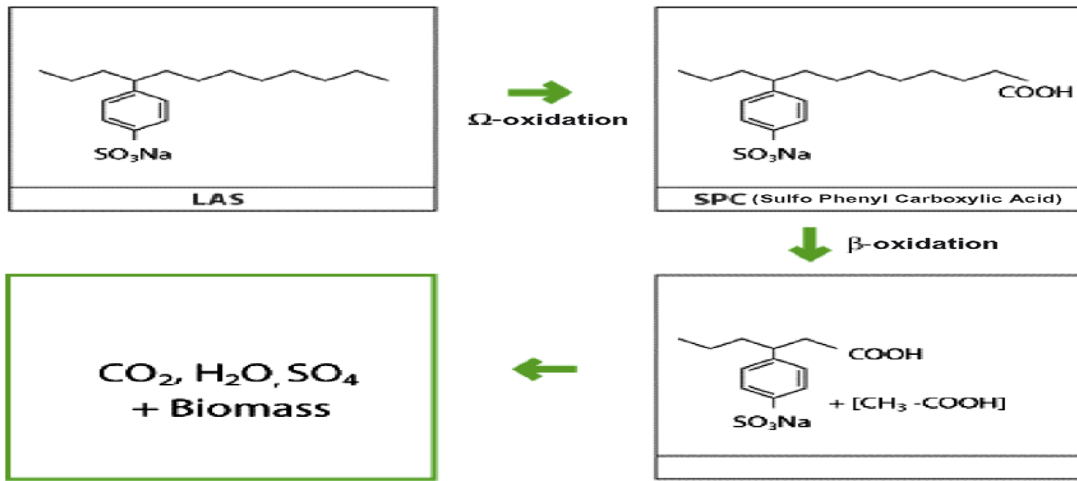
LAS'ın nehir sularındaki aerobik parçalanma süresi ortalama 3 gündür (Larson ve Payne 1981). 7 °C'de bile nehirin doğal mikrobiyal florası ile LAS'ın %99'u biyolojik olarak parçalanabilir (Perales ve ark. 1999). Ancak denizlerde LAS'ın parçalanması mikrobiyal aktiviteye bağlı olarak daha yavaş gerçekleşmektedir (Gonzalez-Mazo ve ark.1997). Atıksu kontaminasyonuna mağruz kalmış topraklarda ise LAS'ın parçalanma hızı ortamdaki çözünmüş oksijen miktarına bağlı olarak artış göstermektedir ancak düşük oksijen

konsantrasyonlarında (1 mg/L'den az) LAS'ın biyolojik parçalanması tam olarak gerçekleşemez (Krueger ve ark. 1998).

Atıksu arıtma çamurlarında yüksek oranda LAS bulunmaktadır. Aerobik bir ortama maruz bırakılan arıtma çamurları işlem sonunda 100-500 mg/kg LAS içerirken; anaerobik ortama maruz bırakılan arıtma çamurlarının işlem sonunda 5000-15000 mg/kg LAS içerdiği tespit edilmiştir (Jensen 1999). McEvoy and Giger (1985) anaerobik parçalanma öncesi ve sonrasında çamurdaki LAS konsantrasyonunu ölçmüşler ve anaerobik parçalanma sırasında LAS miktarında hiçbir değişimi gözlemlemişlerdir.

Aerobik bir ortamda LAS ortalama 7 ila 33 gün arasında parçalanabilmektedir. LAS toprağa uygulandıktan sonra ortamdaki aerobik bakteriler tarafından parçalanmakta ve toprakta birikme oluşturmamaktadır (Berna ve ark. 1989; Figge and Schöberl, 1989; Holt ve ark. 1989; Marcomini ve ark. 1989; Waters ve ark. 1989).

LAS'ın biyolojik parçalanmasına ait süreçler Şekil 2.8' de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. LAS'ın biyolojik olarak parçalanma mekanizması (Federle ve Itrich, 1997; Rittman ve ark. 2001).

2.7.2. Katyonik Yüzey Aktiflerin Biyolojik Parçalanması

Katyonik yüzey aktif maddeler aerobik ortamlarda doğada parçalanabilmektedirler. Dörtlü amonyum bileşikler (QAC) çamaşır yumuşatıcılarında ve dezenfektanlarda kullanılan katyonik yüzey aktif maddelerdir. Katyonik aktif maddelerin alkil zincir uzunluğu sadece

yüzey aktifin fiziksel-kimyasal yapısını belirlemekle kalmaz, aynı zamanda doğadaki davranışını da etkiler. Aerobik ortamlarda katyon aktif maddelerin biyolojik olarak parçalanması non-metil alkil gruplarının (örn., $R_4N^+ < R_3MeN^+ < R_2Me_2N^+ < RMe_3N^+ < Me_4N^+$; Me=methyl radikali) sayısı arttıkça artış gösterir (Swisher 1987).

Anerobik ortamlarda katyon aktif maddelerin parçalanabilirliği çok düşüktür (Garcia ve ark. 1999a, 2000b). Aerobik ortamda ditalow dimethyl ammonium chloride (DTDMAC) için hiç parçalanma gözlenmemişken; diethyl ester dimethyl ammonium chloride (DEEDMAC) hem anaerobik hem de aerobik ortamda %99 parçalanmıştır. DEEDMAC etil ve kuyruk zincirleri arasında DTDMAC'da bulunmayan iki ester bağına sahip olduğu için, bu ester bağları malzemenin parçalanabilirliğine olanak tanımıştır (Giolando ve ark. 1995).

Küchler ve Schnaak (1997) işlenmiş kumlu bir toprak tipinde LAS' in emilimini ve parçalanabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışma için farklı özelliklerdeki arıtma çamuru ve tek tip bir atık suyu toprağa uygulamışlardır, kullandıkları arıtma çamuru ve atık suyun özellikleri Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Çizelge 2.1. Arıtma çamurları ve atık sudaki LAS içeriği (Küchler ve Schnaak 1997).

Aritma çamuru 1	Aritma çamuru 2	Atık su
mg/kg	mg/kg	mg/l
16,2	198	3,05

Çalışma 1 yıl sonunda tamamlanmıştır; uygulama yapılan arazi eni 6 metre, boyu ise 3 metre olan 10 eşit parçaya ayrılmış, 2 parça kontrol parçaları olarak bırakılmıştır. Arıtma çamuru1 üç farklı bölgeye, arıtma çamuru2 iki farklı bölgeye ve atık su ise üç farklı bölgeye uygulanmıştır. Uygulamanın başlangıcında 7şer gün aralıklarla ve uygulamanın sonunda 3er ay aralıklarla toplamda 12 kere topraklardan numune alınmıştır. Her bölgeden 0-10; 10-20; 20-30 cm derinliklerden 5er numune alınmış ve alınan numuneler homojen olarak karıştırılarak her bölgeden tek seferde 3 numune (3 farklı derinlikte) alınmıştır.

1 yıllık çalışmanın sonucunda alınan numunelerdeki LAS miktarı HPLC yöntemi ile analiz edilmiş ve 1 numaralı arıtma çamuru uygulanan bölgelerdeki toprakta 0-10 cm

derinlikten alınan numunelerde 18 gün içerisinde 1.1 mg/kg olan LAS miktarı tamamen yok olmuştur. 10-20 cm den alınan numunelerde başlangıçta hiç LAS tespit edilmemiş, 7 günün sonunda LAS miktarı 0,35 mg/kg'a ulaşmış ve 21 günün sonunda hiç LAS bulunmamıştır. 20-30 cm derinliğinde de benzer bir durum söz konusudur; başlangıçta LAS tespit edilmemiş, 7 günün sonunda 0,2 mg/kg bulunmuş, 18 günün sonunda ise LAS tamamen yok olmuştur.

2 numaralı arıtma çamuru uygulanan toprakta ise 0-10 cm derinlikte ilk uygulamadan sonra 8,2 mg/kg LAS tespit edilmiş olup 28 günün sonunda hiç LAS görülmemiştir. 10-20 cm derinlikte ilk uygulamada hiç LAS tespit edilmemiş, 7. Ve 14. Günlerde 1 mg/kg tespit edilmiş ve 28.gün sonunda LAS tamamen yok olmuştur. 20-30 cm derinlikte ise LAS tespit edilmiş olup ancak bu değer neredeyse 0'a yakın bir değerdir.

Atık su uygulanan bölgede 0-10 cm derinlikte ilk uygulamadan sonra 0,8 mg/kg LAS tespit edilmiş ve 18. günün sonunda bu miktar tamamen yok olmuştur. 10-20 cm derinlikte ilk uygulamadan sonra 0,7 mg/kg LAS tespit edilmiştir, bu durum suda çözülmüş LAS'ın toprakta çok daha hızlı ilerlediğini göstermektedir. Aynı şekilde bu derinlikte de 1.günün sonunda hiç LAS görülmemiştir. 20-30 cm derinliğinde ilk uygulamadan sonra hiç LAS görülmemiş olup, 18.gün sonunda tamamen yok olmuştur.

Bu çalışmanın sonucunda, LAS'ın toprakta hareket ederek ilerleyebilen bir madde olduğu tespit edilmiştir. Ancak maksimum 28 gün sonunda uygulanan toprak parçalarında tespit edilmediği sonucuna dayanarak, Kuchler ve Schnaak (1997) LAS'ın toprakta parçalanabildiği sonucuna varmışlardır.

Carlsen ve ark. (2001) Danimarka'da yedi farklı bölgedeki farklı özelliklerdeki toprak numunelerinde LAS miktarını tayin etmişlerdir. Toprak numunelerinin özellikleri aşağıda sıralandığı gibidir;

1. 50-100 yıldır ekilmemiş, korunmuş alan
2. 40 yıldır ekolojik olarak ekilen alan
3. 5 yıldır ekolojik tarım için gübrenilmiş alan
4. Suni gübre kullanılarak geleneksel olarak ekilmiş alan
5. Orta seviyede çamur döşenmiş, ekilen alan
6. 25 yıldır yüksek seviyede çamur döşenmiş, ilk numune alımından 6 yıl önce suni gübreye geçilmiş, inek otlatmak için kullanılan alan

7. Çamur depolama bölgesinin geçişinde bulunan inek otlatmak için kullanılan çayırılık alan

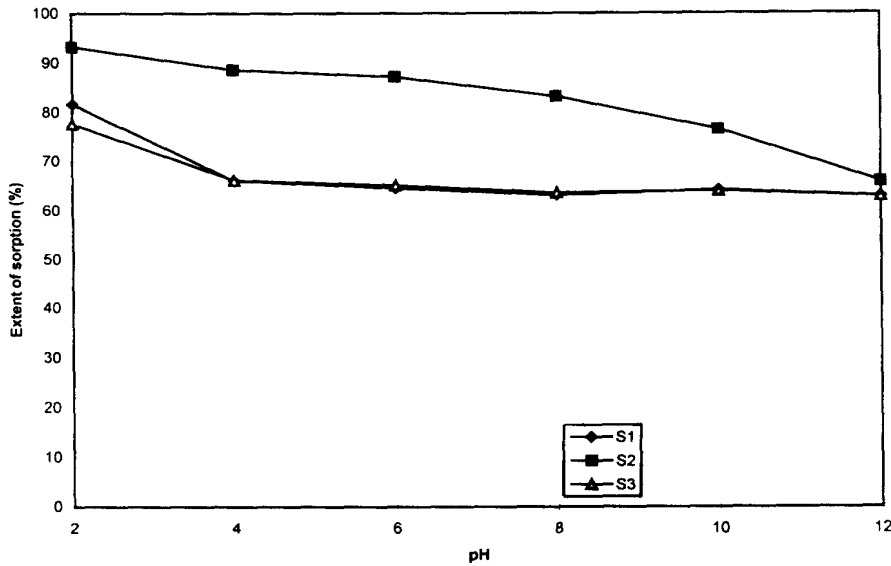
Tüm toprak çeşitlerinden 5 farklı derinlikte 2şer adet numune alınmış, sadece 6 numaralı topraktan 2 yıl ara ile 2 kere numune alınmıştır. Alınan numuneler HPLC cihazı ile analiz edilmiş ve içerdikleri LAS miktarları tespit edilmiştir. Her numune alımında 2 kez numune alınmış, her iki numune de analiz edilmiş ve çıkan sonuçların ortalaması alınarak, son değerler tespit edilmiştir. Bazı durumlarda iki numuneden birinin LAS konsantrasyonu sıfır çıkmıştır, bu durumun LAS'ın toprak içerisinde oluşmuş ceplerde birikmiş olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

6 ve 7 numaralı toprak alanları dışındaki alanlardan alınan numunelerde LAS miktarı 1 mg/kg'ın altında tespit edilmiştir ki, Danimarka Çevre Bakanlığı'na göre 5 mg/kg altındaki LAS miktarı toprakta toksik bir etki meydana getirmemektedir. Analiz sonuçları, Danimarka'nın tipik topraklarında düşük oranda da olsa LAS bulunduğunu göstermiştir. 1 numaralı toprak numunesinde hiç LAS bulunmaması beklenirken, bir miktar tespit edilmiştir; bu durumun sebebi ise içerisinde LAS bulunan pestisitlerin rüzgarla beraber bu alan üzerine taşınmış olmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmada, LAS'ın yarı ömrünün yaklaşık 28 gün olduğu belirlenerek tüm toprak numunelerinde LAS tespit edilmiştir. Araştırmanın sonucunda suni ya da doğal gübrelerin toprakta LAS kontaminasyonuna sebep olmadığı tespit edilmiştir. LAS kontaminasyonuna sebep olan faktör atık çamurlar olarak tespit edilmiştir. Çizelge 2.2'de gübre ve çamurlarda buluna LAS miktarı görülmektedir.

Çizelge 2.2. Atık çamur ve gübrelerdeki LAS konsantrasyonu (Carlsen ve ark. 2001)

Malzeme	Derinlik(cm)	LAS(mg/kg)
Islak çamur	0-10	3335
Kuru çamur	0-10	16,95
Kuru çamur	40-50	865
İnek gübresi		2,73
Suni gübre		2,69

Fytianos ve ark. (1998), LAS'ın farklı topraklardaki pH ve organik maddeye bağlı olarak emilimini araştırmışlardır. Bu araştırma kapsamında pH özellikleri farklı olan Yunanistan'ın farklı üç bölgesindeki toprak numuneleri ile çalışmışlardır. Bu çalışmada LAS direkt olarak söz konusu toprak numuneleri ile muameleye maruz bırakılmıştır. Her bir toprak numunesinin 2,5 gramı, 50 ml 10 ppm LAS çözeltisi eklenmiş ve NaOH ve HCL çözeltileri kullanılarak numunelerin pH'ları 2, 4, 6, 8, 10 ve 12' ye ayarlanarak ayrı kaplarda depolanmıştır. Daha sonra bu farklı pH'lardaki numuneler 4 saat süre ile çalkalanma işlemine tabi tutulmuştur. LAS'ın emilimi ilk baştaki çözelti içindeki LAS miktarı ile çalkalama işlemi sonundaki ölçülen LAS miktarı arasındaki fark hesaplanarak tespit edilmiştir. Farklı pH'lardaki LAS emilim miktarları incelendiğinde LAS'ın toprakta emiliminin ortamın pH' ı ile doğrudan ilgili olduğu görülmüştür. pH arttıkça topraktaki LAS emilimi düşmektedir. Bu durum her üç toprak numunesinde de aynı olarak tespit edilmiştir. Asidik ortamda emilimin fazla olmasının sebebinin, asidik ortamda kolloidal yüzeylerdeki + yükün fazla bulunmasından kaynaklanabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca düşük pH'larda LAS'ın ayrışmamış olacağı ve beraberinde yüksek pH'lara göre daha az hidrofilik olacağı, sonuç olarak düşük pH'larda emilimin daha yüksek olacağı tespit edilmiştir.



Şekil 2.9. LAS'ın toprak emilimine pH'ın etkisi

Toprak ortamına bulaşan yüzey aktif maddeler toprağın kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerine etkili olup onları değiştirebilmektedirler. Sanchez-Peinado ve ark. (2009) Lineer Alkilbenzen Sülfonatın (LAS) tarım topraklarındaki enzim aktivitesi üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmalarında toprağa 10-50 mg/L konsantrasyonunda LAS uygulayarak etkisini incelemişlerdir. Sonuç olarak toprakta fosfataz ve arilsülfataz enzim aktivitesini artırdığını, dehidrojenaz aktivitesi ve fosforun topraktaki yayırlılığını ise azalttığını ortaya koymuşlardır. Bu araştırma kapsamında 800 gram toprağa 21 gün süre ile LAS (10-50 mg/L) uygulamışlar; diğer tarafta aynı miktardaki toprağa aynı sürede sadece su uygulamasında bulunmuşlardır. 21 gün sonundaki değerlendirmeler göstermiştir ki, LAS toprakta fosfataz ve arilsülfataz enzim aktivitesini arttırmakta topraktaki biyolojik parçalanma aktivitesini düşürmektedir.

Pinhua Rao ve Ming He (2005), anyonik bir yüzey aktif madde ve non-iyonik bir yüzey aktif maddenin karışımının topraktaki adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Deney kapsamında her iki yüzey aktif madde ayrı ayrı olarak ve karışım olarak iki farklı uygulama ile toprağa verilmiştir. Sonuç olarak her iki yüzey aktif maddenin karışım oranları; toprağa verilmiş sıraları ve ortamın pH'nın adsorpsiyona etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki noniyonik aktif madde toprağa uygulandıktan sonra anyonik aktif madde uygulandığında, topraktaki adsorpsiyon artış göstermektedir. Karışım olarak uygulandığında ise; karışımdaki non-iyonik aktif miktarı azaldıkça iyonik aktif maddenin adsorpsiyonunda artış görülmüştür. Son olarak karışım olarak uygulamalarda pH azaldıkça adsorpsiyonda artış tespit edilmiştir.

Kloepper-Sams ve ark. (1996)' a göre risk değerlendirmelerinin iki bileşeni vardır; bir kimyasalın potansiyel çevresel konsantrasyonlarının değerlendirilmesi ve kimyasalın çevresel etkilerinin değerlendirilmesi. Atıksu arıtma sistemlerinin su ile gelen yüzey aktif maddelerin bir kısmını arıttığını ancak kalan kısmın arıtma çamuru ile toprağa karışarak çevresel kirlenme açısından risk teşkil ettiğini savunmaktadırlar. Yaptıkları literatür çalışmasına göre LAS' ın omurgasız hayvanlar ve bazı bitkiler üzerinde toksik etki bıraktığını belirtmektedirler. Yüzey aktif maddelerin çevrede ortaya çıkma şekillerinin (sulama suyuna karışma yoluyla, arıtma çamurunun toprağa karışması yoluyla) ve toprak çeşitlerinin toksisite test sonuçlarını önemli bir şekilde etkilediğini ve risk değerlendirme yapılırken tüm bunların göz önünde bulundurulması gerektiğini savunmaktadırlar.

Rodríguez-Cruz ve ark. (2007), bir toprağa katyon aktif bir yüzey aktif madde (octadecyltrimethylammoniumbromide (ODTMA)) uygulanmasının, kendi doğal ortamında

ve doğal yeri dışında bir ortamda pestisitlerin birikimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Araştırma kapsamında kendi doğal ortamında ve doğal olmayan ortamında killi bir toprak katyonik yüzey aktif maddeye maruz bırakılmıştır. Çalışma sonunda pestisitlerin bir kısmının modifiye edilmiş (doğal olmayan) toprakta uygulanan katyon aktif sonrası hareketsizleştiği; bir kısmının da süzülme kinetiklerinin arttığı görülmüştür.

Gündoğdu (1995), Sinop ili çevresindeki kıyılarda 4 farklı istasyonda anyon aktif madde, pH, elektriksel iletkenlik, çözülmüş oksijen ve tuzluluk analizi yapmıştır. Çalışması 8 ay devam etmiş ve ayda bir kez 0 metre, 2,5 metre, 5 metre ve 10 metre derinliklerden numune alarak spektrofotometre ile anyon aktif tayini yapmıştır. Çözülmüş oksijen miktarında en düşük değer ekim ayında kirliliğin en fazla olduğu istasyonda; en yüksek değer ise ocak ayında kısmen temiz sayılabilecek bir istasyonda tespit edilmiştir. Anyonik yüzey aktif miktarının ise istasyonlar, aylara ve derinliklere göre farklılık gösterdiği görülmüştür. Anyonik aktif madde miktarlarının istasyonlar, aylar ve derinlikler arasında önemli bir farklılık taşıyıp taşımadığını saptamak amacıyla varyans analizi uygulanmış, analiz sonucunda aktif madde düzeylerinin istasyonlar, aylar ve derinlikler arasındaki farklılıkları önemli bulunmuş ve bu farklılıkların hangi istasyonlar/aylar/derinlikler arasında önemli olduğunu belirlemek için Duncan Testi yapılmıştır. Elde edilen tüm veriler değerlendirildiğinde anyonik aktif madde miktarı istasyonlara göre ortalama 0,75 – 1,1 mg/L arasında tespit edilmiş, çalışma süresince en yüksek değer 3,21 mg/L olarak tespit edilmiş, bunun sebebinin ise söz konusu istasyonun yakın çevresinde plaj olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Genel olarak yüksek değerlere sonbahar-kış aylarında rastlanmıştır ve bunun sebebi olarak bu aylarda evsel atıkların denize deşarj edilmesi olarak gösterilmiştir.

Duydu (1989), LAS'ın biyolojik olarak parçalanabilirliğini balıklar üzerinde araştırmıştır. Çalışma kapsamında, Ankara Çay'ından alınan nehir suyunun bulunduğu bir akvaryum içerisine farklı konsantrasyonlarda LAS çözültisi ve 10ar adet balık koymuş, ve balıkların ölüm oranına göre LAS'ın biyolojik parçalanması hakkında yorum yapmıştır. Hem oksijen konsantrasyonu üzerinden hem de miktar tayini yöntemi ile biyolojik parçalanma hesabı yapmıştır. Oksijen konsantrasyonu hesabı ile LAS'ın %91,61 oranında parçalanırken; miktar tayini yöntemi ile %56,27 parçalandığını tespit etmiştir. Sonuç olarak LAS'ın nehir suyunda büyük oranda parçalandığı kanısına varmıştır.

İzgören (1992), Melez Çayı'nda deterjan kirliliğini 5 farklı istasyondan numune alarak 1 yıl süren bir çalışma sonrasında incelemiştir. Bir ay ara ile her istasyondan numune almış ve

aldığı numunelerde anyon aktif analizini metilen mavisi yöntemi ile yapmıştır. Aynı numunelerde çözünmüş oksijen ve fosfat miktarını da tayin etmiştir. Çalışma bulgularını değerlendirdiğinde sudaki çözünmüş oksijen miktarı ile anyon aktif madde miktarı arasında ters orantı olduğunu tespit etmiştir. Bunun sebebi anyon aktif maddelerin biyolojik parçalanma sırasında ortamdaki çözünmüş oksijeni kullanmalarıdır. Analiz sonuçlarına göre Melez Çayı'nda anyon aktif madde aralığı 0,00-6,928 mg/L olarak saptamıştır. Yapılan deney kapsamında bazı istasyonlardaki anyon akti madde miktarının düşük çıkmasının sebebini anyon aktif maddenin biyolojik parçalanmaya uğraması ve kil minerallerine adsorpsiyonla sedimente çökmesi olarak tespit etmiştir. Su numunelerinde fosfat ve anyonik aktif madde miktarı arasında ters orantı saptamıştı ki, bunun sebebinin de derelerdeki fosfat kaynağının sadece aktif madde kirliliğinden kaynaklanmadığı için olduğunu savunmuştur.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Araştırmanın yapıldığı bölgenin özellikleri

Tekirdağ İli, Türkiye'nin Trakya toprakları üzerinde 40°36' kuzey enlemleri ile 26°43' ve 28°08' doğu boylamları arasında Marmara Denizinin kuzey sahil bandı üzerinde 6218 km² yüzölçümü içerisinde yer almaktadır. Doğuda İstanbul, batıda Edirne ve Çanakkale, kuzeyde Kırklareli illeri ile komşu sınırlar içerisinde yer almaktadır.

Tekirdağ topraklarının büyük bir bölümü geniş düzlükler ve alçak tepelerden oluşmuş bir plato görünümündedir. İlin güney, doğu ve batı kesimlerini kaplayan dağlar arasında kalan orta kesimler geniş platolardan oluşur. Bu platolar, güneyde kıyıya paralel olarak uzanan Tekirdağ dağlarına, batıda bu dağların uzantılarına ve doğuda Istranca Dağları'na kadar uzanır. Bir bölümü Ergene Nehri ile bu akarsuyun kolları olan Çorlu ve Hayrabolu dereleriyle sulanan bu toprakların büyük bölümünde kuru tarım yapılır.

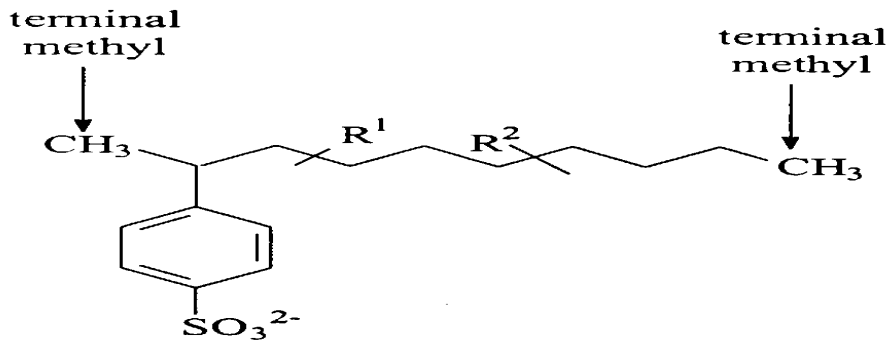
Tekirdağ il sınırları içerisinde kalan tarım topraklarının büyük çoğunluğu (yaklaşık % 83'ü) bölge topraklarının genel karakterinde olduğu gibi tınlı ve killi tınlı özelliktedir. Toprakların 33.000 ha'ı asit, 80.000 ha'ı hafif asit, 245.000 ha'ı nötr ve 85.000 ha'ı ise bazik özelliktedir. İl topraklarının yaklaşık % 90'ı, % 5'ten daha az kireç içermektedir. Tekirdağ İli topraklarının yakın gelecekte en çok sorun olacak olan niteliği, giderek düşen organik madde içerikleridir. İşlemli tarıma uygun arazilerden I, II ve III sınıf araziler, toplam 502609 ha alana yayılım göstererek; il yüzölçümüne göre % 80.83'ünü kapsamaktadır. İlin verimli bir araziye sahip oluşu nedeniyle Türkiye genelinde önemli bir tarım merkezi durumunda olmasına karşın, çeşitli sanayi kuruluşlarının plansız olarak yörede faaliyete geçmeleriyle verimli tarım arazileri gün geçtikçe elden çıkmaktadır. Bu itibarla, ilin tarım potansiyelinin sanayi potansiyeline dönüşümü ile Tekirdağ tarım ve sanayinin bir arada yürüdüğü il durumuna gelmiştir.

Tekirdağ'da Akdeniz ikliminin etkisi görülür. Yazlar sıcak geçer. İl merkezinde en sıcak ay ortalaması 23.6⁰, en soğuk ay ortalaması 4.6⁰ ve yıllık ortalama sıcaklık ise 13.8⁰'dir. (Tekirdağ İl Çevre Müdürlüğü 2010).

3.1.2. Araştırmada kullanılan yüzey aktif maddelerin (YAM) özellikleri

3.1.2.1. Linear alkil benzen sulfonat (LAS)

LAS anyonik bir yüzey aktif madde olup, deterjan üretiminde sıklıkla kullanılan bir malzemedir. Emsallerine göre düşük fiyatı, performansının iyi olması ve doğada parçalanabilirliğinin fazla olması sebebi ile kullanım miktarı fazladır. LAS molekülü para pozisyonda sülfolanmış aromatik bir halka içerir, bir linear alkil zincirine terminal karbon hariç herhangi bir noktadan bağlanmıştır (Şekil 3.1).



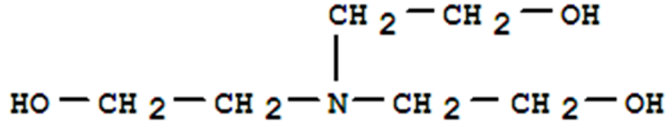
Şekil 3.1. LAS molekülü

Başlangıç maddesi olan LAB (Linear Alkil Benzen), hidrojen florür(HF) ya da alüminyum florür(AlCl_3)katalizörlüğünde, benzenin n-parafin ile alkilasyonu ile elde edilir. LAS ise LAB'ın oleum ile sülfasyonu sonucu elde edilir. Elde edilen LAS daha sonra istenilen tuza nötrale edilir (sodyum, amonyum, kalsiyum, potasyum).

LAS toz ve sıvı çamaşır deterjanları, bulaşık deterjanları, yer temizleme deterjanları üretiminde ana temizleyici yüzey aktif madde olarak dünyada en çok kullanılan yüzey aktif maddedir. Ortalama deterjanlardaki kullanım oranı %25' tir.

3.1.2.2. Dehyquart AU-46 (Fattyacids, C10-20 and C16-18-unsatd., reaction products with triethanolamine, di-Mesulfate-quaternized)

Ticari ismi Dehyquart AU-46 olan, yumuşatıcı üretiminde ana hammadde olarak kullanılan katyonik bir yüzey aktif maddedir. Katyon aktif madde içeriği ortalama % 46' dır. Yağ asitlerinin karışımından elde edilerek üretilmektedir ve biyolojik parçalanma oranı yüksektir. Şekil 2.10' da Dehyquart AU-46'nın moleküler yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Dehyquart AU-46 Molekülü

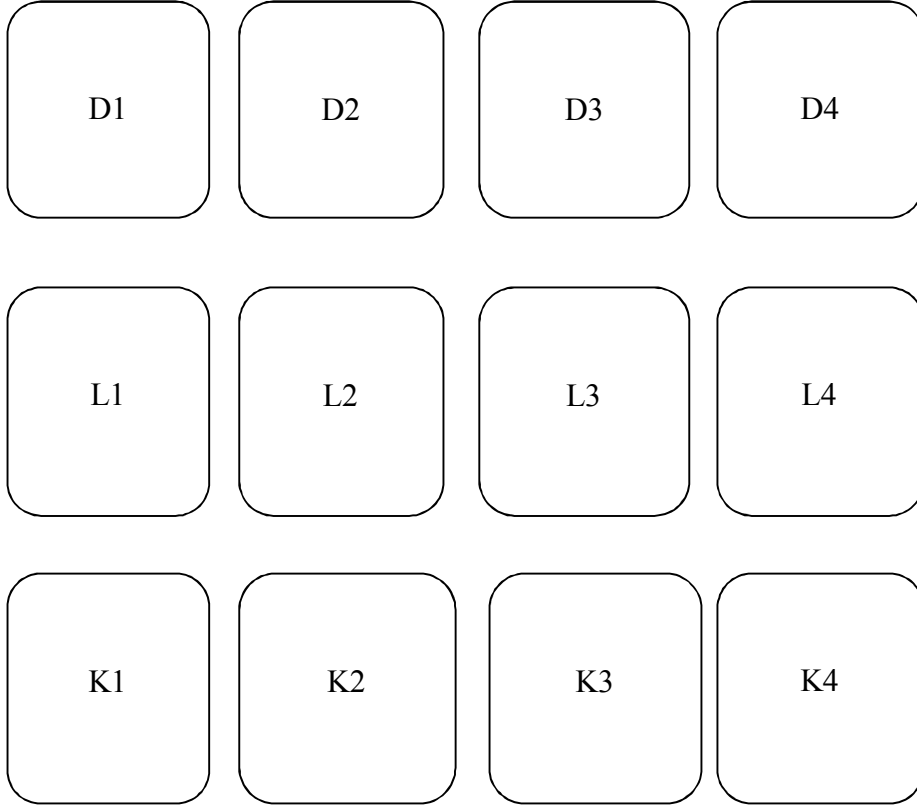
3.2. Yöntem

3.2.1. Arazi deneme yöntemi

Araştırma 10 Mayıs 2012 tarihinde, Çorlu Mühendislik Fakültesi'ne ait boş kırsal alanda başlatılmıştır. Çalışmanın yapıldığı bölge 41°10'54'' doğu boylamı ile 27°49'02'' kuzey enlemi arasında yer almakta olup, uzay fotoğrafı Şekil 3.3'de görülmektedir. 2X1 m ölçülerinde hazırlanan 2 m²'lik parsellerde kurulan deneme, şansa bağlı tesadüf bloklar deneme planına göre, 3 tekerrürlü olacak şekilde yürütülmüştür. Çalışılan alan 12 eşit parsel olarak kodlandırılmıştır. Çalışma alanının krokisi Şekil 3.4'te sergilenmektedir.



Şekil 3.3.Çalışma alanının uzay fotoğrafı



Şekil 3.4. Çalışma alanını gösteren kroki

Deneme parsellerine 2, 4, 6, 8 kg/ha yüzey aktif madde olacak şekilde hesaplanmış ve distile suda çözülerek hazırlanmıştır. Daha sonra püskürtme aparatlarına alınan çözeltiler toprak yüzeyine eşit dağılacak şekilde püskürtülmüştür. Laboratuarda LAS ve Dehyquart AU-46'nın sırasıyla % 0,1; % 0,2; % 0,3 ve % 0,4'lük çözeltileri hazırlanmıştır. LAS numunesi %95'lik; Dehyquart numunesi de %46'lık olduğu için hazırlanan çözeltilerde kullanılan su ve aktiflerin miktarları aşağıdaki gibidir:

$$L_1 = 0,105 \text{ g LAS} + 499,895 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,1$$

$$L_2 = 0,210 \text{ g LAS} + 499,790 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,2$$

$$L_3 = 0,316 \text{ g LAS} + 499,684 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,3$$

$$L_4 = 0,421 \text{ g LAS} + 499,579 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,4$$

$$D_1 = 0,217 \text{ g Dehyquart AU-46} + 499,783 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,1$$

$$D_2 = 0,434 \text{ g Dehyquart AU-46} + 499,566 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,2$$

$$D_3 = 0,651 \text{ g Dehyquart AU-46} + 499,349 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,3$$

$D_4 = 0,868 \text{ g Dehyquart AU-46} + 499,132 \text{ g saf su} \rightarrow \% 0,4$

Parsellere homojen püskürtme şeklinde yapılan uygulamadan 24 saat (T_1), 48 saat (T_2), 96 saat (T_3) ve 30 gün sonra (T_4) toprak numuneleri (500 g) alınmış etiketlenerek laboratuara taşınmıştır.

3.2.2. Toprak numunelerinin analize hazırlanması ve toprak analiz yöntemleri

Toprak numuneleri, 0-20 cm derinlikten alınarak plastik poşetlere konulup etiketlenerek laboratuara getirilmiştir. Havada kurutulan toprak örnekleri öğütüldükten sonra 2 mm' lik elekten eilenmiştir. Eleğin altında kalan kısımlar analizleri yapılmak ve ekstraksiyon işlemlerinde kullanmak üzere koyu renkli plastik saklama kaplarında saklanmıştır (Kacar 1996).

Deneme yapılan alan toprağının kimyasal özelliklerinin yüzey aktif maddelerin parçalanabilirliği üzerine etkisini ortaya çıkarmak ve çalışılan toprağın kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla toprak örneklerinde kimyasal analizlerden pH, elektriksel iletkenlik, organik madde, kation değişim kapasitesi ve yüzey aktif madde analizleri yapılmıştır.

3.2.2.1. pH analizi

20 g havada kurutulmuş toprak örneği alınmış, üzerine 50 mL distile su ilave edildikten sonra mekanik çalkalayıcı ile 2 saat çalkalanmıştır. Toprak süspansiyonu kendi haline terk edilerek toprak zerreciklerinin çökmesi beklenmiştir. Üstte kalan berrak çözeltide (eluat) pH ölçümü yapılmıştır (Kacar 1996).

3.2.2.2. Elektriksel iletkenlik (EC) analizi

20 g havada kurutulmuş toprak örneği alınmış, üzerine 50 mL distile su ilave edildikten sonra mekanik çalkalayıcı ile 2 saat çalkalanmıştır. Toprak süspansiyonu kendi haline terk edilerek toprak zerreciklerinin çökmesi beklenmiştir. Üstte kalan berrak çözeltide (eluat) EC ölçümü yapılmıştır (Kacar 1996).

3.2.2.3. Organik madde içeriği (OM) analizi

0.5 mm'lik elekten geçecek şekilde ezilen toprak örneğinden, 1 g'dan az olacak şekilde örnek alınarak 500 mL'lik erlenmayere konulmuştur. Üzerine 10 mL potasyum dikromat çözeltisi ve 20 mL sülfürik asit ve gümüş sülfat karışımı ilave edilerek çalkalanmıştır. 1 dakika süre ile 150 °C olacak şekilde ısıtılmıştır. Isıtma sırasında erlenmayer çalkalanmış ve daha sonra soğumaya bırakılmıştır. Üzerine 200 mL distile su ve 4-5 damla ferroin indikatörü ilave edilerek rengin yeşilden kırmızıya dönmesi için demir sülfat ile titre edilmiştir. İlave edilen potasyum dikromat çözeltisi ve titre edilirken sarf edilen demir sülfat çözeltisi kullanılarak hesaplama yapılarak sonuç % cinsinden bulunmuştur (Kacar, 1996).

3.2.2.4. Katyon değişim kapasitesi (K.D.K me/100g toprak) analizi

2.5 g havada kurutulmuş ve 0.250 mm'lik elekten geçirilmiş toprak örneği alınmış, üzerine 25 mL 0.1 N HCl katılmış, 10 dakika çalkalama makinasında çalkalanmış ve yüksek devirde 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üstteki berrak çözelti atılmış üzerine 25 mL 0.1 N HCl çözeltisi konmuş 10 dakika çalkalama makinasında çalkalanmış ve yüksek devirde 5 dakika santrifüjlenmiştir. Üstteki berrak çözelti atılmış ve aynı işlem 25 mL distile su ile tekrarlanmıştır. Aynı işlemler 3 kez 25 mL triethanolamin tampon çözeltisi ve 2 kez 25 mL distile su ile tekrar edildikten sonra iki kez de metil alkol ile yıkama yapılmıştır. Daha sonra santrifüj tüpünde kalan numuneye 25 mL nötr amonyum asetat (NH₄OAc) çözeltisi katılmış ve 10 dakika çalkalayıcıda 5 dakika yüksek devirli santrifüjde çalkalanmıştır. Üstteki berrak çözelti 100 mL'lik cam balona alındı amonyum asetat (NH₄OAc) çözeltisi ile derecesine tamamlanarak alev fotometresinde (fleym-fotometre) baryum okuması yapılmıştır (Kacar,1996).

3.2.2.5. Yüzey aktif madde analizi

3.2.2.5.1. Deneye tabi tutulacak toprak numunelerinin ön işlemden geçirilmesi

25 g havada kurutulmuş toprak örneği alınmış, üzerine 100 ml distile su ilave edildikten sonra mekanik çalkalayıcı ile 4 saat çalkalanmıştır. Toprak süspansiyonu kendi haline terk edilerek toprak zerrelerinin çökmesi beklenmiştir. Üstte kalan berrak çözelti (eluat) Whatman N0:42 filtre kağıdından süzülerek saklama kaplarına alınmış ve yüzey aktif madde analizleri yapılana kadar buzdolabında saklanmıştır. Metilen mavisi yöntemi (MBAS)

ve disülfin mavisi yöntemi (DBAS) ile konsantrasyon olarak ölçümü yapılan sonuçlar mg/kg birimine çevrilmiştir.

3.2.2.5.2. MBAS (SM 5540 C) yöntemi ile anyonik yüzey aktif madde analizi

Bu metot, metilen mavisinin anyonik yüzey aktif maddelerle reaksiyona girdiğinde mavi renkli tuz veya iyon çifti oluşturması prensibine dayanır. Metilen mavisinin, anyonik deterjanlarla reaksiyonu sonucu oluşan mavi renkli tuz, kloroformda çözüldü ve oluşan mavi rengin şiddeti spektrofotometrede 652 nm'de ölçüldü.

Bilinen hacimde numune, gerekirse nötralleştirilerek, 250 mL'lik ayırma hunisine alındı. Numuneye, 10 mL tampon çözeltisi (NaHCO₃-Na₂CO₃), 5 mL nötral metilen mavisi çözeltisi ve 15 mL kloroform ilâve edildi. Karışım, çok şiddetli olmamak kaydıyla, 1 dakika süreyle düzenli bir şekilde çalkalandı. Faz ayrılmasından sonra, kloroform tabakası, içinde 110 mL deiyonize su ve 5 mL asidik metilen mavisi çözeltisi bulunan ikinci bir ayırma hunisine alındı. Karışım 1 dakika süreyle düzenli bir şekilde tekrar çalkalandı. Kloroform tabakası, önceden temizlenmiş ve kloroform ile ıslatılmış bulunan bir cam pamuk yerleştirilmiş huniden geçirilerek ölçülü balona alındı ve kloroformla balon 50 mL çizgisine tamamlandı. Kloroform çözeltisinin absorbansı, 1-5 cm optik yollu hücrelere sahip fotometre ile 652 nm dalga boyunda kloroforma karşı ölçüldü.

Kalibrasyon grafiği, potasyum tuzu ile sabunlaştırıldıktan sonra standart madde dodesil benzen sülfonik asit metil esteri (tetrapropilen tipinde, molekül ağırlığı=340) standart çözeltisinden bir kalibrasyon çözeltisi hazırlandı. Kalibrasyon grafiğinin hazırlanabilmesi için, standart çözeltiden 1 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL ve 8 mL'lik kısımlar alındı ve her biri deiyonize su ile 100 mL'ye seyreltilir ve daha sonra spektrofotometrede ölçüldü.

Bu standart çözeltinin 1 mL'sinde, $\frac{Ex1,023}{20000}$ mg MBAS bulunur.

E: mg cinsinden numunenin ağırlığıdır.

Sonuçların hesaplanması

Numunelerin anyonik yüzey aktif madde (MBAS) miktarı kalibrasyon grafiğinden okundu. Numunenin MBAS içeriği aşağıdaki gibi hesaplandı:

$$\frac{mgMBAS \times 1000}{V} = MBAS \text{ mg/L} \quad \text{Burada;}$$

V: Kullanılan numunenin mL cinsinden hacmidir.

3.2.2.5.3. DBAS (TS EN ISO 2871-2) yöntemi ile katyonik yüzey aktif madde analizi

Bu metod numunedeki katyon aktif maddenin, anyonik ve katyonik boya karışımı bir indikatör varlığında, bir standart anyonik yüzey aktif maddeye karşı, iki fazlı (sulu kloroform çözeltisi) bir sistemde titre edilmesi prensibine dayanır. Numunedeki katyonik yüzey aktif madde ilk olarak anyonik boya ile reaksiyona girerek kloroform tabakasında çözünen bir tuz oluşturur ve bu oluşum kloroform tabakasına mavi bir renk verir. Titrasyon süresince anyonik yüzey aktif madde anyonik boya ile yer değiştirir ve en son noktada kloroform tabakasına küllü gri renk vererek katyonik boya ile bir tuz oluşturur.

- **Sodyum lauryl sülfatın saflığının tayini**

1 mg hassasiyet ile 5g±/ 0,2 g sodyum lauryl sülfat 250 mL yuvarlak tabanlı deney tüpüne tartıldı. Tam olarak 25 mL standart faktörlü sülfirik asit çözeltisi eklendi (c(H₂SO₄) = 1 mol/l) ve su yoğunlaştırucu kullanarak yoğunlaştırıldı. Yoğuşuma işlemine 90 dakika devam edildi.

Yoğuşurma işlemi bittikten sonra, birkaç damla fenolfitaleyn çözeltisi (konsantrasyon : 10 g/l) damlatıldı, ve çözelti sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edildi (c(NaOH)= 1 mol/l).

Molaritesi 1 mol/l olan 25 mL sülfirik asit solüsyonunu molaritesi 1 mol/l sodyum hidroksit solüsyonu ile titre ederek kör test uygulandı.

Aşağıdaki formül kullanılarak sodyum lauryl sülfatın saflığını (τ) kütledeki yüzde (%) cinsinden hesaplandı.

$$\tau = \frac{28,84 (V_1 - V_0) c_0}{mL}$$

V₀ : kör test için kullanılan 1 mol/l lik sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi (mL)

V₁ : sodyum lauryl sülfatlı karışım için kullanılan 1 mol/l lik sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi (mL)

c_0 : kullanılan sodyum hidroksit çözeltisinin tam konsantrasyonu (mol NaOH/l)

mL : kullanılan sodyum lauryl sülfatın ağırlığı (g)

- **Standart faktörlü sodyum lauryl sülfat çözeltisinin hazırlanması**

1 mg hassasiyetle 1,14 g il 1,16 g arasında sodyum lauryl sülfat tartıldı ve 200 mL suda çözüldü. Bu çözelti 1000 mL lik bir balon jojeye aktarıldı ve su ile 1000 mL çizgisine kadar seyreltildi.

Aşağıdaki formülü kullanarak çözeltinin tam konsantrasyonunu (c_2) hesaplandı (birim : moles of $C_{12}H_{25}NaO_4S/l$)

$$\frac{m_2\tau}{288,4 * 100}$$

m_2 : çözeltiyi hazırlamak için kullanılan sodyum lauryl sülfatın ağırlığı (g)

τ : sodyum lauryl sülfatın saflığı

- **Stok çözeltisinin hazırlanması**

50 ml lik bir behere 1 mg hassasiyet ile 0,5 g +/-0,005 g dimidium bromür (4.3.1.2) ve ikinci bir 50 mL lik behere 0,25 g +/- 0,005 g asit mavisi tartıldı.

Her bir behere 20 mL ile 30 mL arası %10 (volume fraction) etanol eklendi.

Çözünene kadar karıştırıldı ve çözeltiler 250 mL lik balon jojeye aktarıldı; beherleri etanol ile çalkalandı ve bu çalkalanan miktar da balon jojeye döküldü, ve 250 mL çizgisine kadar etanol eklendi.

- **Asit çözeltisi hazırlanması**

500 mL lik bir balon jojeye 20 mL stok çözeltisi alındı ve üzerine 200 mL su eklendi. Yaklaşık 245g/L 'lik sülfirik asit çözeltisinden 20 mL eklendi, karıştırıldı ve su ile 500 mL çizgisine kadar seyreltildi.

Analizi yapılacak olan numune 1000 mL lik bir balon jojeye aktarıldı, 1000 mL çizgisine kadar su ile seyreltildi ve karıştırıldı. Bir pipet yardımı ile bu çözeltinin 25 mL 'si 250 mL lik bir balon jojeye aktarıldı. 10 mL karışık indikatör çözeltisi, 15 mL kloroform ve 25 mL su

eklendi ve iyi bir şekilde karıştırıldı. Büreti sodyum lauryl sülfat çözeltisi ile dolduruldu ve hazırladığımız karışıma titrasyon yapıldı. İl başta oluşan mavi renk pembe renge dönene kadar titrasyona devam edildi. Aşağıdaki formül kullanılarak % olarak kation aktif madde miktarı hesaplandı.

$$\frac{VcMr * 1000 * 100}{25 * 1000 m_0} = \frac{4VcMr}{m_0}$$

V : titrasyonda kullanılan sodyum lauryl sülfat çözeltisinin hacmi (mL)

c : sodyum lauryl sülfat çözeltisinin gerçek konsantrasyonu (moles of C₁₂H₂₅NaO₄S / l)

Mr : kation aktif maddenin ortalama bağıl molekül kütlesi

m₀ : numune miktarı (g)

3.2.5. İstatistiksel analiz yöntemi

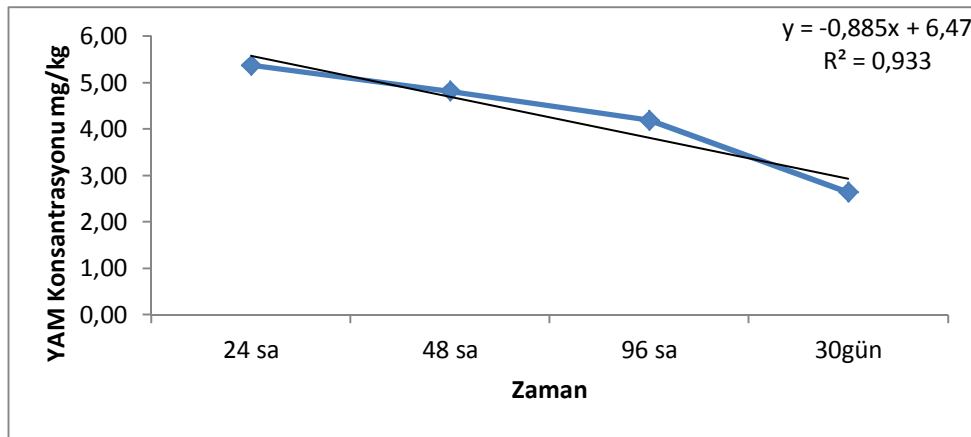
Deney sonuçlarının değerlendirilmesinde LSD (Asgari Önemli Fark) Yöntemi, MSTAT bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonlarının Zamana Bağlı Olarak Değişimi

Varyans analiz sonuçlarına göre yüzey aktif madde uygulanan parseller ile kontrol parselleri karşılaştırıldığında farklılık LSD testine göre $P < 0.01$ düzeyinde önemli bulunmuştur. Anyonik yüzey aktif madde (LAS) ile katyonik yüzey aktif madde (DEHYDROQUART) arasındaki konsantrasyon farkları ve ortalama değerler EK 1’de çizelge şeklinde sunulmaktadır.

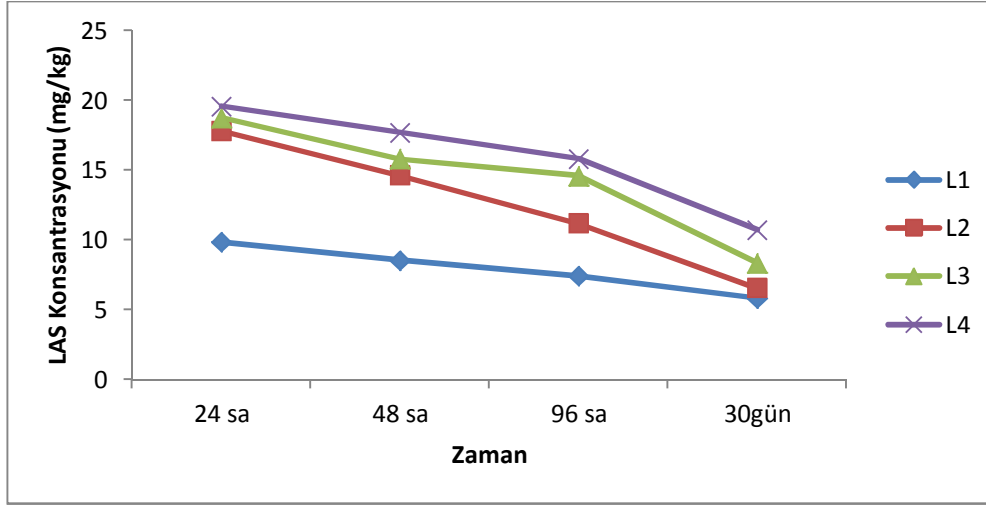
Hem LAS hem de Dehydroquart’ın topraktaki konsantrasyonu zamanla azalma, doz artışı ile de artma göstermiştir. Ortama YAM konsantrasyonlarının numune alım zamanı (24 sa, 48 sa, 96 sa ve 30 gün) içerisindeki dağılımı Şekil 4.1’de sunulmaktadır.



Şekil 4.1. Yüzey aktif madde ortalama konsantrasyonlarının zamanla değişimi (n=3)

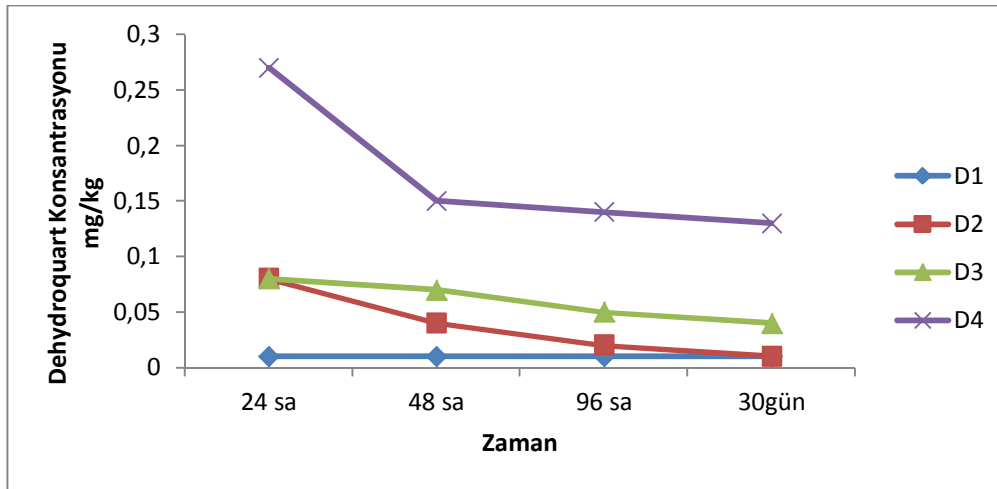
Bununla birlikte LAS uygulaması yapılan parsellerde konsantrasyon, Dehydroquart uygulanan parsellere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durum ; katyonik yüzey aktif maddelerin aynı iklim ve toprak koşullarında anyonik yüzey aktif maddelerden daha kolay parçalandığını göstermektedir.

LAS konsantrasyonları 5.84 ila 19.6 mg kg⁻¹ arasında değişmektedir (Şekil 4.2). Buna göre, en yüksek LAS konsantrasyonu 24 saatin sonunda L₄ dozunda 19.6 mg/kg olarak belirlenmiş, en düşük LAS konsantrasyonu 30. gün sonunda L₁ dozunda 5.84 mg/kg olarak saptanmıştır.



Şekil 4.2. LAS konsantrasyonlarının zamanla değişimi (n=3)

Dehydroquart konsantrasyonları ise 0.01 ila 0.27 mg kg⁻¹ arasında değişmektedir (Şekil 4.3). Buna göre, en yüksek Dehydroquart konsantrasyonu 24 saatin sonunda D₄ dozunda 0.27 mg/kg olarak belirlenmiş, en düşük Dehydroquart konsantrasyonu 30. Gün sonunda D₁ dozunda 0.01 mg/kg olarak saptanmıştır.



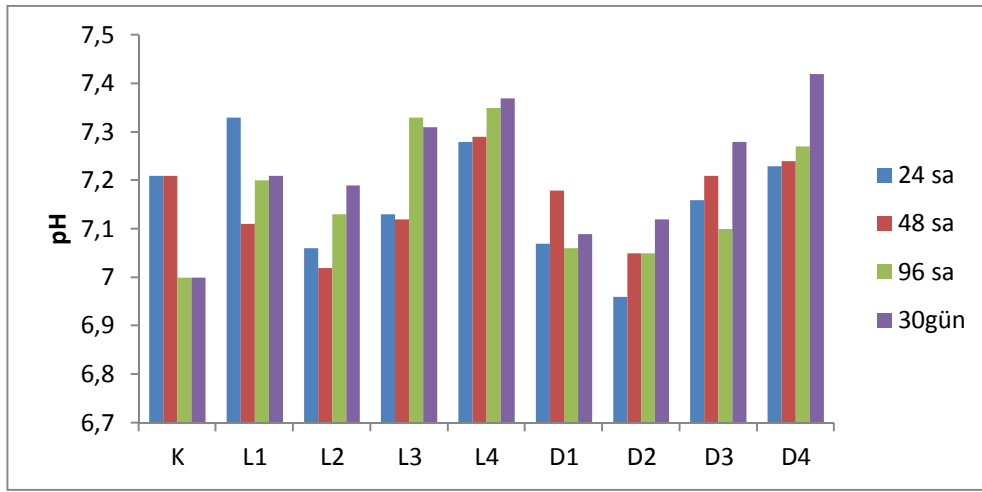
Şekil 4.3. Dehydroquart konsantrasyonlarının zamanla değişimi (n=3)

4.2. YüzeY Aktif Maddelerin Toprak Özellikleri Üzerine Etkisi

YüzeY aktif madde çeşidinin toprak özellikleri (pH, EC, OM, KDK) üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli (p<0.01) bulunmuştur. Zaman faktörünün YAM konsantrasyonu üzerine etkisi ise istatistiksel olarak (p<0.05) düzeyinde önemli bulunurken EC, OM ve KDK üzerine etkisi (p<0.01) düzeyinde önemli bulunmuştur. YAM konsantrasyonlarının zamana bağılı olarak toprak özellikleri üzerine etkisi EK 2’de çizelge şeklinde sunulmuştur.

4.2.1. pH üzerine etkiler

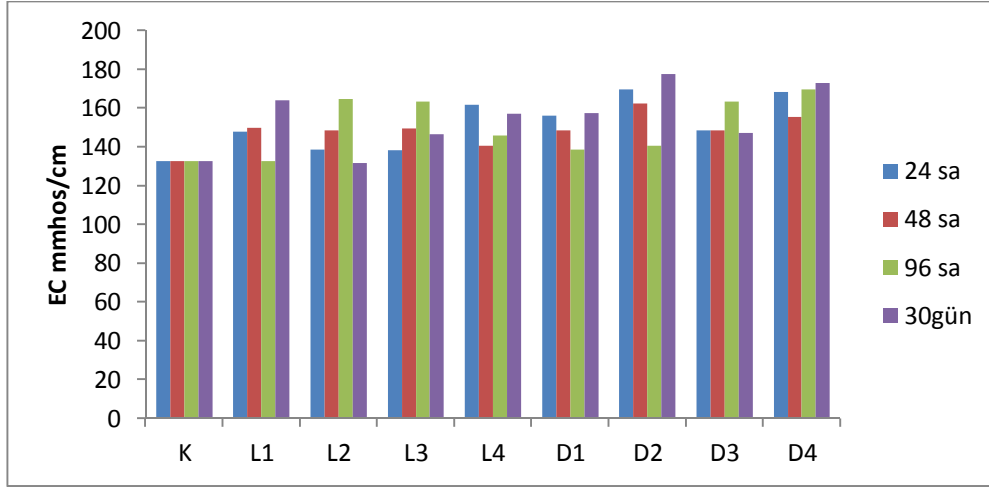
Şekil 4.4. incelendiğinde toprak pH'nın kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında genel olarak artma eğilimi gösterdiği, topraktaki yüzey aktif madde miktarı arttıkça toprak pH'nın artmakta olduğu görülmektedir (L1, L2, L3 ve L4 parselleri ve D1, D2, D3 ve D4 parselleri kendi aralarında karşılaştırıldığında). Aynı parsel içerisinde değerlendirme yapıldığında ise yüzey aktif miktarı azaldıkça pH'ın arttığı görülmektedir.. Özellikle hem LAS'da (7.37) hem de Dehydroquart'da 30. Günün sonunda pH'ın en yüksek (7.42) değerini aldığı görülmektedir.



Şekil 4.4. Yüzey aktif madde uygulamalarının toprak pH'ı üzerine etkisi (n=3)

4.2.2. Elektriksel iletkenlik (EC) üzerine etkiler

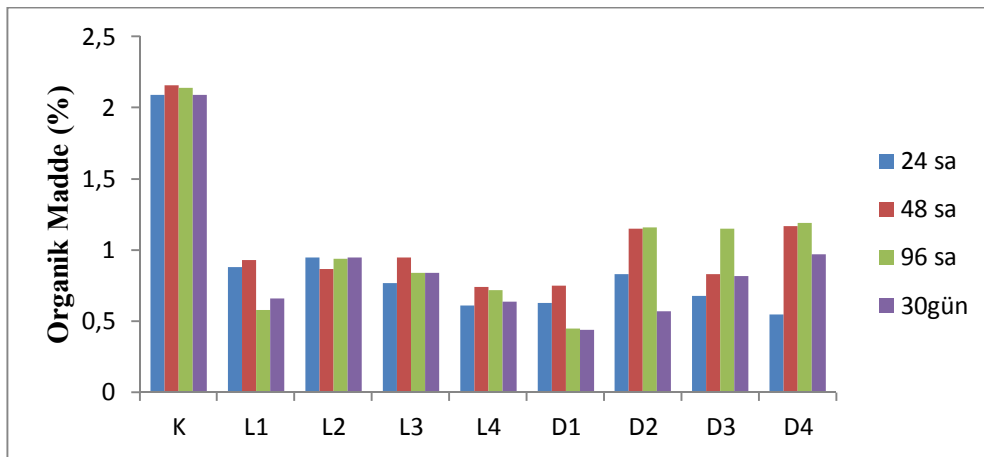
Yüzey aktif maddelerin toprağın EC'si üzerine olan etkisi Şekill 4.5'de sunulmaktadır. Buna göre, kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında YAM'ler toprağın EC'sini artırmıştır. Ancak bu artış YAM dozları arttıkça düzenli bir artış olarak seyretmemiştir (Şekil 4.4). En yüksek EC, 30. Günün sonunda Dehydroquart'ın D₂ dozunda 173.1 mmhos/cm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Yüzey aktif madde uygulamalarının toprağın elektriksel iletkenliği (EC) üzerine etkisi (n=3)

4.2.3. Organik madde üzerine etkiler

Şekil 4.6’da YAM’lerin toprak organik maddesi üzerine etkisi gösterilmektedir. Buna göre, kontrol numuneleri ile karşılaştırıldığında YAM’ler toprak OM’ni azaltmış görünmektedir. Bu azalmanın özellikle LAS uygulamalarında daha fazla olduğu görünmektedir. LAS ile Dehydroquart karşılaştırıldığında ise LAS uygulamalarında toprak OM’si Dehydroquart’dan daha düşüktür. En düşük toprak organik maddesi ise 30. günün sonunda, D₁ dozunda % 0,44 olarak elde edilmiştir. Bu değer 30. Günün sonunda ölçülmüş olması normaldir. Çünkü toprak organik maddesi zaman içerisinde yağış ve sıcaklık arttıkça parçalanır ve azalma özelliği gösteren bir madde niteliğindedir. Bu durum, ilk numunenin alındığı 11 Mayıs 2012 tarihinden son numune alım tarihi olan 11 Haziran 2013 tarihleri arasında yağmur, hava ve toprak sıcaklığının artmasına bağlıdır.

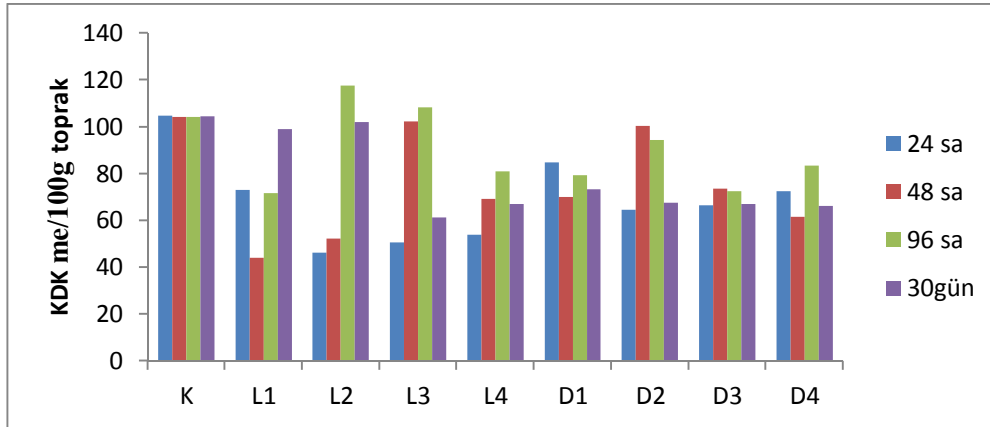


Şekil 4.6. Yüzey aktif madde uygulamalarının toprak organik maddesi üzerine etkisi (n=3)

4.2.4. Katyon değişim kapasitesi (KDK) üzerine etkiler

YAM'lerin toprağın KDK'sı üzerine olan etkisi Şekil 4.7.'de sunulmaktadır. Bu Őekle göre YAM'lerin genel olarak numune alım zamanı içerisinde toprağın KDK'sını azalttığı görünmektedir. Ancak KDK konsantrasyonu, 48 saat ve 96 saatin sonunda artmıő, 30. güne doğru azalma yönünde bir etki göstermiştir. Bu süre içerisinde toprakta bulunan ve toprağa katyonik etki gösteren Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ gibi iyonların, 48 saat ve 96 saat içerisinde artış göstermekle birlikte, 30.güne yaklaőtıkça yaęıőlarla topraktan yıkanarak uzaklaőtıęı için KDK azalmıőtır.

En düşük KDK konsantrasyonu 24 saatin sonunda L_2 dozu uygulamasında 46.4 me/100g toprak olarak llmőtir. En yüksek KDK konsantrasyonu L_2 dozu uygulamasında ve 96 saatin sonunda saptanmıştır.



Şekil 4.7. Yüzey aktif madde uygulamalarının toprağın katyon değişim kapasitesi (KDK) üzerine etkisi (n=3)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yüzey aktif maddelerin toprakta kirliliğe sebep olmasının birincil kaynağı evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılması sonucu oluşan arıtma çamurlarıdır. Bu çalışmanın yürütüldüğü Tekirdağ bölgesinde çeşitli sektörlerde faaliyet gösteren toplam 1284 adet sanayi işletmesi bulunmakta olup bu tesislerin büyük bir kısmı Çorlu, Çerkezköy ve Muratlı ilçelerinde faaliyet göstermektedir. Bu işletmeler içinde atıksu arıtma tesisi bulunan işletme sayısı ise 287dir. Toplam bölgeden çıkan arıtma çamuru miktarı 10.911 ton/ay'dır. Günlük olarak ise ortalama 450 ton/gün arıtma çamuru oluştuğu söylenebilir (Keskinler ve ark. 2011).

Tekirdağ bölgesinde bulunan kozmetik ve tekstil fabrikalarının atıksularında ve beraberinde arıtma çamurlarında yüzey aktif madde içeriğinin yüksek olması sebebi ile araştırma kapsamında iki farklı yüzey aktif maddenin topraktaki parçalanabilirliği incelenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda toprakta YAM'lerin ortalama konsantrasyonları 0.01 ila 12.69 mg/kg olarak belirlenmiştir. LAS konsantrasyonları 5.84 ila 19.6 mg kg⁻¹ arasında saptanmıştır. Dehydroquart konsantrasyonları ise 0.01 ila 0.27 mg kg⁻¹ arasında değişmektedir. Literatürde yapılan araştırmaların çoğu arıtma çamurları ile muamele edilmiş topraklardaki YAM konsantrasyonlarını vermektedir ve çalışmaların tamamına yakını sadece anyon aktif madde üzerinedir. Bu çalışma ile yüzey aktif maddenin sulu çözelti şeklinde toprağa direkt uygulamadaki parçalanabilirliği incelenmiş ve literatüre yeni bir bakış açısı getirecek olan katyon aktif bir malzemenin topraktaki davranışı incelenmiştir.

Küchler ve Schnaak (1997) arıtma çamuru uyguladıkları toprakta, ilk uygulamadan sonra 8,2 mg/kg olarak tespit ettikleri LAS konsantrasyonunun, 28 günün sonunda tamamen kaybolduğunu tespit etmişlerdir. Bizim çalışmamızda ise %0,1 lik LAS çözeltisi uyguladığımız toprakta ilk uygulama sonrasındaki değer 9,85 mg/kg iken, 30 günün sonunda bu değer 5,84 mg/kg'dır. Bu durum, iki çalışma arasındaki farkın toprak tipi ve özelliklerindeki kaynaklandığını göstermektedir ve bundan sonraki yürütülecek çalışmalarda farklı toprak tiplerinde LAS'ın parçalanabilirliğinin incelenmesi gerektiğinin bir göstergesidir.

Jensen ve ark, (2007) arıtma çamuru uygulanmış topraklarda LAS konsantrasyonunun <5mg/kg olduğunu belirtmektedir. Araştırmamızda ise yüzey aktif maddeler yüksek dozlarda direkt su içerisinde çözerek uygulanmıştır. Sözü edilen araştırma ile karşılaştırıldığı zaman bu çalışmada bulunan konsantrasyonlar normal sınırlar içerisinde görünmektedir. Benzer şekilde

direkt toprağa püskürtülen topraklarda LAS konsantrasyonu 0.65-102.7 mg/kg olarak, arıtma çamuru uygulanan topraklarda ise, 2 ila 90 mg/kg olarak bulunduğu Krogh ve ark, (2007) tarafından belirtilmiştir.

Çalışma kapsamında yüzey aktif madde çeşidinin toprak özellikleri (pH, EC, OM, KDK) üzerine etkisi incelenmiş ve sonuç olarak bu etki istatistiksel olarak önemli ($p < 0.01$) bulunmuştur. Yüzey aktif madde miktarı azaldıkça, toprak pH'nın artmakta olduğu görülmektedir. Fytianos ve ark, (1998) LAS'ın parçalanabilirliğinde pH etkisini araştırmışlardır ve toprağın pH'ı arttıkça LAS'ın parçalanabilirliğinin azaldığını tespit etmişlerdir. Yüzey aktif maddeler toprağın elektriksel iletkenliğini arttırırken, organik madde içeriğini düşürmektedir.

Sonuç olarak, ülkemizde araziye/toprağa yıllık yüklenebilecek arıtma çamuru miktarları ile yıllık yüklenecek ağır metal miktarları “*Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği(KAKY)*” ve “*Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY)*” “*Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik*” gibi yasalarla belirlenmiş olmasına rağmen arıtma çamurlarında bulunabilecek Dehydroquart konusunda bir belirsizlik bulunmaktadır. Bu konuda hazırlanan yasalar bu araştırma ile yapılan benzeri çalışmaların sonuçları doğrultusunda yeniden yapılandırılmalıdır. Bilhassa arıtma çamuru uygulamaları ile yapılacak yeni YAM araştırmalarına gereksinim vardır. Bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda bu çalışmadan farklı olarak, toprak çeşidi ve özelliğinin YAM parçalanabilirliği üzerine etkisi, farklı sanayi kurumlarından alınmış farklı konsantrasyonlarda YAM içeren arıtma çamurları uygulandığında parçalanabilirliğin incelenmesi araştırılabilir ve bu çalışmadaki direk püskürterek uygulanan YAM sonuçları ile karşılaştırılabilir. Ülkemiz topraklarında bu araştırmanın ilk örneklerden biri olması, bundan sonraki çalışmalara ışık tutacaktır. LAS ve Dehydroquart gibi yüzey aktif maddelerin toprak ve su canlılarına olan toksik etkileri nedeniyle bu konu üzerinde çok dikkatli olunmalı, özellikle arıtma çamuru uygulaması yapılacak veya vahşi/düzenli depolama yapılacak arazilerde ve yer altı sularında sınır değerlerin aşılmasına özen gösterilmelidir.

6. KAYNAKLAR

- Aydın S (2004). Atıksu Arıtma Tesisi Çamurlarının Değişik Amaçlarla Kullanımının Araştırılması. Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Arpapay M (1992). Yüzey Aktif Maddeler ve Sanayide Kullanımı. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Aydemir F (2007). Redoks Aktif Katyonik Yüzey Aktif Madde Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Berna JL, Ferrer J, Moreno A, Prats D, Bevia FR (1989). The fate of LAS in the environment. *Tenside Surfactants Deterg*, 26 : 101-7.
- Carlsen L, Metzton M, Kjelsmark J (2001). Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment. *Elsevier*, 280 : 225-230.
- De Henau, H, Hopping W.D (1986). Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in Sewage Sludges, Soils and Sediments: Analytical Determination and Environmental Safety Considerations. *Intern. J. Environ.Anal.Chem.* 26 : 279-293.
- De Wolf W, Feijtel T (1998). Terrestrial risk assessment for linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils. *Chemosphere*, 36 : 1319-43.
- Di Corcia A, Samperi R (1994). Monitoring aromatic surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography. *Environ Sci Technol*, 28 : 850-8.
- Duydu Y (1989). Deterjan Aktif Maddelerinin Biyolojik Parçalanabilirlik ve Akut Toksikiteilerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Farmasötik Toksikoloji Ana Bilim Dalı, Ankara.
- Ece M (2005). Yüzey Aktif Maddelerin Kimyasal Oksidasyon Sürecinde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Isparta.
- Egemen Ö (2000). Çevre ve Su Kirliliği, 3. Baskı, Yayın No:42. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Bornova – İzmir.
- Federle, T.W, Itrich N.R (1997). Comprehensive methodology for assessing the kinetics of primary and ultimate biodegradation of chemicals in activated sludge: application to linear alkylbenzene sulfonate. *Environ. Sci. Technol.* 31 : 1178–1184.
- Figge K, Schöberl P (1989). LAS and the application of sewage sludge in agriculture *Tenside Surfactants Deterg*, 26 : 122–8.
- Fvtianos K, Voudrias E, Papamichali A. (1998). Behavior and fate of linear alkylbenzene sulfonate in different soils. *Elsevier Science Ltd*, 36 : 2741-2746.
- Garcia MT, Campos E, Sanchez-Leal J, Ribosa I (1999)a. Effect of the alkyl chain length on the anaerobic biodegradability and toxicity of quaternary ammonium based surfactants. *Chemosphere*, 38 : 3473–83.

- Garcia MT, Campos E, Sanchez-Leal J, Ribosa I (2000)b. Anaerobic degradation and toxicity of commercial cationic surfactants in anaerobic screening tests. *Chemosphere*, 41 : 705– 10.
- Giolando St, Rapaport RA, Larson RJ, Federle TW, Stalmans M, Masscheleyn P (1995). Environmental fate and effects of DEEDMAC: a new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric softeners. *Chemosphere*, 30(6) : 1067–83.
- Gonzalez-Mazo E, Honing M, Barcelo D, Gomez-Parra A (1997). Monitoring long-chain intermediate products from the degradation of linear alkylbenzene sulfonates in the marine environment by solid-phase extraction followed by liquid chromatography/ion spray mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 31 : 504–10.
- Gökalp A, Tanrikulu E (2003). Deterjanlar. Lisans Tezi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Muradiye – Manisa.
- Gündoğdu A (1995). Sinop ili sahilinde anyonik deterjan kirliliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, 19 Mayıs Üniversitesi, Sinop.
- Holt MS, Matthijs E, Waters J (1989). The concentrations and fate of linear alkylbenzene sulphonate in sludge amended soils. *Water Res*, 23 : 749–59.
- ISO 7875-1, 1996. Water quality. Determination of Surfactants. Part 1: Determination of Anionic Surfactants by Measurement of the Methylene Blue Index (MBAS). ISO/TC 147.
- ISO 2871-2, 1999. Surface active agents-Detergents-Determination of cationic-active matter content-Part 2: Cationic-active matter of low molecular mass (between 200 and 500).
- İzğören S (1992). Melez Çayı’nda Deterjan Kirliliği ve Nutrientlerle Korelasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Ana Bilim Dalı, İzmir.
- Jensen J (1999). Fate and effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment. *Sci Tot Environ*. 266 : 93-111.
- Jensen J, Krogh P, Smith S, Versteeg D, Temara A (2007). European risk assessment of LAS in agricultural soil revisited: Species sensitivity distribution and risk estimates. *Science Direct*, 69 : 880-892.
- Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi: 14/03/1991, Resmi Gazete Sayısı: 20814
- Klopper-Sams P, Torfs F, Feijtel T, Gooch J (1996). Effects assessments for surfactants in sludge-amended soils: a literature review and perspectives for terrestrial risk assessment. *Elsevier*, 185 : 171-185.
- Kacar B (1996). Toprak Analizleri, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim Araştırma Geliştirme Vakfı Yayını, Ankara.
- Keskinler B, Hız H, Kara S, Dizge N (2011). Tekirdağ İli Arıtma Çamurlarının Karakterizasyonunun ve Uygun Bertaraf Yöntemlerinin Belirlenmesi Projesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı.

- Krueger CJ, Radakovich KM, Sawyer TE, Barber LB, Smith RL, Field JA (1998). Biodegradation of the surfactant linear alkylbenzenesulfonate in sewage-contaminated groundwater: a comparison of column experiments and field tracer tests. *Environ Sci Technol*, 32 : 3954–61.
- Küchler T, Schnaak W (1997). Behaviour linear alkylbenzen sulphonates (LAS) in sandy soils with low amounts of organic matter. *Elsevier Science Ltd.*, 35 : 153-167.
- Larson R, Payne A (1981). Fate of the benzene ring of linear alkylbenzene sulfonate in natural waters. *Appl Environ Microbiol*, 41 : 621– 7.
- Minareci O (2007). Gediz Nehrinde Deterjan Kirliliğinin Araştırılması. Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- McEvoy J, Giger W (1985). Accumulation of linear alkyl benzenesulphonate surfactants in sewage sludges. *Naturwissenschaften*, 72 : 429– 31.
- Marcomini A, Capel PD, Lichtenseiger TH, Brunner PH, Giger W (1989). Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills. *J Environ Qual*, 18 : 523– 8.
- Navas JM, Gonzalez-Mazo E, Wenzel A, Gomez-Parra A, Segner H (1999). Linear alkylbenzene sulfonates and intermediate products from their degradation are not estrogenic. *Mar Pollut Bull*, 38(10) : 880–4.
- Öztürk M, Yıldız B, Buran Y, Duymuş B (2013). Ergene Havzasında Entegre Arıtma Çamuru Yönetimi Projelendirme Çalışması. MNE Çevre Mühendislik ve Müşavirlik LTD. ŞTİ. Tekirdağ Valiliği Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü.
- Perales JA, Manzano MA, Sales D, Quiroga JA (1999). Biodegradation kinetics of LAS in river water. *Int Biodeterior Biodegrad*, 43 : 155– 60.
- Rapaport R.A, Eckhoff, W.S (1990). Monitoring linear alkylbenzene sulfonate in the environment: 1973-1986, *Environ.Toxic.Chem*, 9: 1245-2565.
- Rodríguez-Cruz M, Sánchez-Martín M, Andrades M, Sánchez-Camazano M (2007). Retention of pesticides in soil columns modified in situ and ex situ with a cationic surfactant. *Science Direct*, 378 : 104108.
- Rao P, He M (2005). Adsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures from synthetic detergents on soils. *Chemosphere*, 63 : 1214-1221.
- Rittman B.E, Tularak P, Lee K-C, Federle T.W, Itrich N.R, Kaiser S.K, JShi J, McAvoy D.C (2001). How adaptation and mass transfer control the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate by activated sludge biodegradation 12 : 31–37.
- Salar A, Kızmaz A, Arda A (2004). Deterjanlar, deterjan analizleri, deterjanların çevreye ve insan sağlığına etkileri. Lisans tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Muradiye – Manisa.
- Sanchez-Peinado M, Rodelas B, Martí'nez-Toledo M, Gonza'lez-Lo'pez J, Pozo C (2009). Response of soil enzymes to Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) addition in soil microcosms, *Elsevier*, 41 : 69-76.

- Swisher RD (1987). Surfactant biodegradation. Surfactant Science Series, vol. 18. New York, Marcel Dekker.
- Takada H, Mutoh K, Tomita N, Miyadzu T, Ogur N (1994). Rapid removal of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) by attached biofilm in an urban shallow stream. *Water Res*, 28 : 1953–60.
- Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Resmi Gazete Tarihi : 14.03.2005, Resmi Gazete Sayısı : 25755.
- VanGinkel CG (1996). Complete degradation of xenobiotics surfactants by consortia of aerobic microorganisms. *Biodegradation*, 7(2):151–64.
- Waters J, Holt MS, Matthijs E (2989). Fate of LAS in sludge amended soils. *Tenside Surfactants Deterg* , 26 : 129– 35.
- Yaramaz Ö (1984). İzmir Körfezinde Evsel ve Endüstri Atıklarının Neden Olduğu Deterjan ve Bor Kirliliğinin Araştırılması. Doktora tezi. Ege Üniversitesi Hidrobiyoloji ve Su Ürünleri Araştırma Uygulama Merkezi, Urla – İzmir.
- Yadav JS, Lawrence DL, Nuck BA, Federle TW, Reddy CA (2001). Biotransformation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by *Phanerochaete chrysosporium*: oxidation of alkyl side-chain. *Biodegradation*, 12:443– 53.
- Ying G (2006). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Science Direct*, 32 : 417-431.
- Yüksel E (2009). Elektrofenton Yöntemiyle Yüzey Aktif Madde İçeren Atıksuların Arıtılması. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi.

EK1

Yüzey aktif madde çeşitleri ve dozlarına bağlı olarak elde edilen YAM konsantrasyonları (n=3)

						Ortalama
		T1	T2	T3	T4	
		24 sa	48 sa	96 sa	30 gün	mg kg⁻¹
	K	0 ^e	0 ^e	0 ^e	0 ^e	0
YAM Çeşidi	LAS	16.5 ^a	14.16 ^b	12.26 ^c	7.87 ^d	12.69
(p<0.01)	DHQ	0.09 ^e	0.07 ^e	0.06 ^e	0.06 ^e	0.07
	K₁	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0
	K₂	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0
Kontrol	K₃	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0
	K₄	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0 ^m	0.0
	L₁	9.85 ^h	8.53 ¹	7.42 ^J	5.84 ¹	7.91
	L₂	17.78 ^c	14.61 ^e	11.17 ^f	6.55 ^k	12.53
LAS	L₃	18.76 ^b	15.81 ^d	14.6 ^e	8.35 ¹	14.38
	L₄	19.6 ^a	17.7 ^c	15.83 ^d	10.75 ^g	15.97
	D₁	0.01 ^m	0.01 ^m	0.01 ^m	0.01 ^m	0.010
	D₂	0.08 ^m	0.04 ^m	0.02 ^m	0.01 ^m	0.038
DHQ	D₃	0.08 ^m	0.07 ^m	0.05 ^m	0.04 ^m	0.060
	D₄	0.27 ^m	0.15 ^m	0.14 ^m	0.13 ^m	0.173
Zaman Ort.						
	mg kg⁻¹	5.38 ^a	4.82 ^b	4.19 ^c	2.64 ^d	4.26
	(p<0.01)					

EK 2

Yüzey aktif madde çeşitleri ve dozlarının toprak özellikleri üzerine etkisi (n=3)

						Ortalama	
		Dozlar	T1	T2	T3	30	
		kg ha⁻¹	24 sa	48 sa	96 sa	gün	
						mg kg⁻¹	
pH (p<0.05)	Kontrol		7.21	7.21	7	7	7.11
		L ₁	7.33	7.11	7.2	7.21	7.21
		L ₂	7.06	7.02	7.13	7.19	7.1
	LAS	L ₃	7.13	7.12	7.33	7.31	7.22
	(p<0.01)	L ₄	7.28	7.29	7.35	7.37	7.32
		D ₁	7.07	7.18	7.06	7.09	7.1
		D ₂	6.96	7.05	7.05	7.12	7.05
	DHQ	D ₃	7.16	7.21	7.1	7.28	7.19
	(p<0.01)	D ₄	7.23	7.24	7.27	7.42	7.29
		Kontrol		132.77	132.67	132.63	132.7
C (mmhos/cm)		L ₁	147.8	149.83	132.83	164.23	148.672
		L ₂	138.57	148.43	164.7	131.67	145.842
	LAS	L ₃	138.23	149.63	163.37	146.6	149.457
	(p<0.01)	L ₄	161.67	140.53	145.8	157.23	151.307
		D ₁	156.3	148.7	138.63	157.37	150.25
		D ₂	169.57	162.33	140.5	177.5	162.475
	DHQ	D ₃	148.7	148.53	163.33	147.23	151.947

	(p<0.01)	D ₄	168.47	155.5	169.73	173.1	166.7	
		Kontrol	2.09	2.16	2.14	2.09	2.12	
		L ₁	0.88	0.93	0.58	0.66	0.762	
		L ₂	0.95	0.87	0.94	0.95	0.927	
		LAS	L ₃	0.77	0.95	0.84	0.84	0.85
OM (%)	(p<0.01)	L ₄	0.61	0.74	0.72	0.64	0.677	
(p<0.01)		D ₁	0.63	0.75	0,45	0.44	0.567	
		D ₂	0.83	1.15	1,16	0.57	0.927	
		DHQ	D ₃	0.68	0.83	1.15	0,82	0.87
	(p<0.01)	D ₄	0.55	1,17	1.19	0.97	0.97	
		Kontrol	104.67	104.13	104.23	104.53	104.39	
		L ₁	73.21	44.05	71.84	99.07	72.042	
		L ₂	46.4	52.34	117.63	102.13	79.625	
		LAS	L ₃	50.63	102.27	108.37	61.26	80.632
KDK	(p<0.01)	L ₄	53.92	69.14	81.14	67.16	67.84	
(me/100 g toprak)		D ₁	84.76	70.12	79.26	73.24	76.845	
(p<0.01)		D ₂	64.56	100.43	94.43	67.66	81.77	
		DHQ	D ₃	66.54	73.62	72.47	67.15	69.945
	(p<0.01)	D ₄	72.56	61.52	83.44	66.2	70.93	

ÖZGEÇMİŞ

Dilek Okyay ÇELTİKLİ 23.01.1980 Ankara/Nallıhan' da doğmuştur. İlk ve orta öğrenimi Kdz.Ereğli' de tamamladıktan sonra, Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2004 senesinde mezun olmuştur. Mezun olduktan sonra sırasıyla tekstil, biyodizel ve kozmetik sektörlerinde çalışmıştır.

Aynı zamanda C sınıfı İş Güvenliği Uzmanı olan Dilek Okyay ÇELTİKLİ evlidir ve Çorlu'da yaşamaktadır.