

Ankara ayının Anyonik ve Noniyonik Yüzey Aktif Madde Kirliliğinin Araştırılması

Monitoring of Anionic and Nonionic Surfactants
in Ankara Stream

Nevin VURAL*

Yalçın DUYDU*

ÖZET

Ekim 1990 - Eylül 1991 süresince ayda bir kere Ankara ayı iftlik Köprüsü noktasından alınan su örneklerinde anyonik ve noniyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu tayin edilmiş ve kirlilik yükü hesaplanmıştır. Metilen mavisi yöntemi ile tayin edilen anyonik deterjan konsantrasyonu (0.88 mg/ 1-3.0mg/ 1) arasında yıllık ortalama değer 1.98 ± 0.83 mg MBAS/1, ortalama anyonik deterjan kirliliği ise 1463.42 ± 611.11 kg/gün olarak saptanmıştır. Özellikle anyonik deterjan kirliliği 1979-1980 döneminde yapılan araştırma sonuçlarına göre önemli derecede ($P < 0.001$) yüksek bulunmuştur.

Noniyonik yüzey aktif madde tayini nonilfenol etoksilat (NPE) eşdeğeri olarak potansiyometrik yöntemle yapılmıştır. Noniyonik deterjan konsantrasyonu $50.00 \mu\text{g}/1 - 110.2 \mu\text{g}/1$ arasında; ortalama konsantrasyon $76.14 \pm 21.79 \mu\text{g}/1$, ortalama kirlilik yükü ise 57.26 ± 19.86 kg/ gün olarak saptanmıştır.

SUMMARY

Anionic and nonionic surfactant concentrations have been determined in Ankara Stream at iftlik Bridge station during the period of October 1990-September 1991. Concentrations of anionic surfactants as MBAS were found between 0.88 mg /1 and 3.0 mg/1 with an average of 1.98 ± 0.83 mg / 1. Average anionic surfactant pollu-

Redaksiyona verildiği tarih: 26.5.1992

* A.Ü. Ecz. Fak. Farm. Toksikoloji Anabilim Dalı.

tion was estimated 1463.42 ± 611.11 kg/day. Our results were significantly high as compared with the anionic surfactant pollution monitored during the period of 1979-1980.

Nonionic surfactant concentration in the stream was determined by potentiometric method as nonil phenol etoxylate (NPE). Concentrations of nonionic surfatant were found between $50.00 \mu\text{g}/1$ and $110.2 \mu\text{g}/1$ with annual average of $76,14 \pm 21.79 \mu\text{g}/1$. Average nonionic pollution estijated as 57.26 ± 19.86 kg/day.

Anahtar kelimeler: Anyonik yüzey aktif madde, deterjan kirliliği, noniyonik yüksek aktif madde, su kirliliği.

Key words: Anionic surfactant, detergent pollution, nonionic surfactant, water pollution.

Yüzey aktif maddeler, endüstride ve evlerdeki çeşitli kullanımları yanında, deterjan, sabun ve temizlik maddelerinin ana bileşeni olarak da büyük önem taşırlar. Yüzey aktif maddeler anyonik, kationik, noniyonik ve amfoterik olarak sınıflandırılırlar. Anyonik yüzey aktif maddelerden linear alkilbenzen sulfonat (LAS) biyolojik parçalanabilir olduğu için 1960'lı yıllardan itibaren parçalanmayan dallanmış alkilbenzen sülfonatları (ABS) yerine kullanılmaya başlanmıştır (1,2). Noniyonik yüzey aktif maddelerden ise alkil lauril etoksilatlar, oksoalkol etoksilatlar ve alkil fenol etoksilatlar deterjan formülasyonları içinde bulunmaktadır (3,4).

Linear alkilbensensülfonatlar ve alkilfenol etoksilatlar (APEO) deterjan formülasyonlarında en çok bulunan iki sentetik yüzey aktif maddedir. Dünyada tüm yüzey aktif madde üretiminin % 28'ini LAS oluşturup 1990 yılında LAS üretimi 987.000×10^3 tona ulaşmıştır. APEO üretimi de son yıllarda gittikçe artmaktadır. 1990 yılında üretiminin 467.000×10^3 ton olduğu bildirilmektedir (1,3,4).

Yüzey aktif maddelerin, sentetik deterjanlar başta olmak üzere, temizlik madde formülasyonlarında dünyada yaygın bir şekilde kullanımları sonucu, gerek evsel gerekse endüstriyel atık sularla alıcı su ortamlarına ve çevreye önemli miktarda karbonlu atık madde katılmaktadır. Genelde parçalanabilir yüzey aktif maddeler arıtma tesislerinde uzaklaştırılabilmelerine rağmen, indirgenmiş konsantrasyonlarda atık sularla nehir ve çaylara (akar sulara) verilmektedir. Böylece sulama suyu olarak tarım alanlarında kullanılan sularla yüzey aktif maddelerin toprağı da kirlittiği gösterilmiştir (5-7). LAS'nın çevrede biyolojik parçalanma ve sorpsiyon olayı ile çevreden çabuk uzak-

laştırıldığı öngörölmekle beraber bu olayın LAS homologlarına ve karbon zinciri uzunluğuna bağlı olduğu da gösterilmiştir (8-10). Bu nedenle LAS'ın çevrede izlenmesi dñnyada halen yapılmaktadır (1).

Daha az olmakla beraber noniyonik yüzey aktif maddelerden APE grubu ile yapılan çalışmalar, biyolojik parçalanabilir olan bu maddelerin kiş aylarında arıtma tesislerinde uzaklaştırılmalarının zor olacağını ve alıcı su ortamlarında köpük oluşturacak düzeyde kalabileceklerini göstermiştir (11, 12).

Ülkemizde ise deterjanlarda dallanmış bir alkilbenzensülfonat olan tetrapropilen benzen sülfonat (TBS) kullanımına, diğer ölkelerde gözlenen evre sorunlarına bizde de neden olduğu ve bu sorunların git-tikçe artacağı yapılan araştırmalarla gösterilmesine rağmen, 1980'li yıllarda da devam edilmiştir (3). Ancak 1987 yılında deterjanlarda en az % 80 parçalanabilirlik standardı getirilmiş ve TBS kullanımını tüm yasaklanmıştır (13, 14). TBS yerine kullanılmak üzere ithal edilen LAS miktarı 1987'de 32231 ton iken bu miktar 1990'da 36.000 tona ulaşmıştır. Noniyonik yüzey aktif madde ithalatı ise 1 (bir) tona yaklaşmıştır (15).

Bu çalışmada 1987'de LAS kullanımına geçildikten sonra, Ankara ayının anyonik deterjan kirliliğinin araştırılması ve daha önce yapılan araştırma sonuçları (3) ile karşılaştırılması; ayrıca noniyonik deterjan kirliliğinin incelenmesi amaç edinilmiştir.

Materiyal

DENEL KISIM

Su örnekleri: Yüzey aktif madde konsantrasyonu tayin edilecek su örnekleri, Ankara ayından alınmıştır. Ankara kentinin evsel atıklarının % 90'ı ve ve endüstri atık sularının atıldığı Ankara ayı, 60-70 km. uzaklıkta Ova ayı ile birleşip Sakarya nehrine dökölmektedir (şekil 1). Numune yeri olarak Atatürk Orman iftliği yakınında bulunan iftlik Köprüsü seçilmiştir (şekil 1). 10 litrelik cam balonlara alınan su örnekleri hemen analiz için kullanılmıştır. Su örnekleri Ekim 1990 - Eylül 1991 döneminde ayda bir kere alınmıştır.

Su örneklerinin alındığı günlerde, numune yerindeki suyun debi değerleri Elektrik İşleri Etüt idaresi Genel Müdürlüğü'nden alınmıştır.

Yöntem

1. Anyonik yüzey aktif madde tayini: Metilen mavisi yöntemi kullanılmıştır. 100 ml su örneği 100 ml kloroform ve 30 ml metilen mavisi çözeltisi ile ekstrakte edilmiş, oluşan mavi renkli (metilen mavisi-anyonik aktif madde) kompleksinin (MBAS) absorpsiyonu 652 nm de kloroforma karşı spektrofotometrede okunmuştur. Anyonik yüzey aktif maddenin konsantrasyonu Standard LAS ile hazırlanan kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak okunmuştur (3). Sonuçlar mg MBAS / 1 su olarak verilmiştir.

2. Noniyonik aktif madde tayini: Su örneğinden izole edilerek etil asetat içinde toplanan noniyonik aktif madde modifiye Dragendorf reaktifi ile çöktürüldükten sonra, çöktürüldükten sonra, çöktürüldükten sonra, potansiyometrik yöntemle tayin edilmiştir (16).

Noniyonik yüzey aktif maddenin izolasyonu için standardize edilmiş izolasyon aparatı kullanılmıştır. (17). Aparata filtre kağıdından süzölmüş 4 litre su örneği ve ayırma işlemini kolaylaştırmak için 10 g NaHCO₃ ilave edilmiştir. Karışıma 200 ml etil asetat ilavesinden sonra, sistemden 90-100 ml/ dakika hızla azot gazı geçirilmiştir. Bu işlem sırasında fazların karışmamasına dikkat edilmiştir. Beşdakika gaz geçişinden sonra, noniyonik deterjanın toplandığı etilasetat fazı musluktan bir beherede alınmış ve işlem 200 ml etil asetat ile tekrarlanmıştır. Beherde birleştirilen etil asetat fazı su banyosunda uçurulduktan sonra, kalıntı 5 ml metanolde çözülmüştür. Çözeltideki noniyonik yüzey aktif madde, modifiye Dragendorf reaktifi ile (KBiI₄ + Ba Cl₂ + Asetik asit) çöktürülmüştür. İzole edilen çökelek amonyum tartarat çözeltisi ile çözülmüş ve pH 4.6'da 0.0005 N. pirolidinditiyokarbamat çözeltisi ile potansiyometrik olarak (platin / kolemel elektrot) titre edilmiştir (16). Noniyonik aktif madde miktarı titrasyonda kullanılan karbamat çözeltisi sarfiyatının (ml) 54 ile çarpılması sonucu nonilfenoletoksilat (NP 10) cinsinden µg / 1 olarak hesaplanmıştır (17).

3. Kirlilik yükünün hesabı: Yüzey aktif madde konsantrasyonu ve debi ölçümlerinden yararlanarak, Ankara Çayının numune alma yüzey aktif madde kirlilik yükü:

$$\text{Konsantrasyon mg / l} \times \text{debi m}^3 / \text{sn} \times 3600 \times 24$$

$$1000$$

formülü ile kg / gün olarak hesaplanmıştır.

SONUÇ ve TARTIŞMA

Ankara Çayı, Çiftlik köprüsünden (Şekil 1) 12 ay süre ile (Ekim 1990-Eylül 1991) alınan su örneklerinde tayin edilen anyonik ve noniyonik yüzey aktif madde (deterjan) konsantrasyonları, çayın kirlilik yükü ve debi değerleri Tablo 1 ve Tablo 2'de gösterilmiştir. Tablo 1' de görüldüğü gibi, çayın anyonik yüzey aktif madde (MBAS) konsantrasyonu 0.88 mg /1 ile 3.0 mg /1 arasında, kirlilik yükü ile 655.38 kg/ gün ile 3006.72 kg/gün arasında değişmektedir. Yıllık ortalama anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu 1.98 ± 0.83 mg MBAS / 1 ve ortalama anyonik deterjan kirliliği 1463.42 ± 611.11 kg/gün ve ortalama debisi ise 8.74 ± 1.61 m³/sn olarak saptanmıştır. Noniyonik yüzey aktif madde için bu değerler daha düşük olup, konsantrasyon 50.0 µg (mikrogram) / l ile 110.2 µg/l arasında değişmekte, yıllık ortalama 76.14 ± 21.79 µg / l; noniyonik kirlilik yükü ortalama 57.26 ± 19.86 kg/gün olarak bulunmuştur. Şekil 2'de Ekim 1990 - Eylül 1991 arasındaki aylık anyonik ve noniyonik deterjan konsantrasyonları ile Ekim 1979 - Eylül 1980 arasında saptanan aylık anyonik deterjan konsantrasyonları gösterilmiştir (3). Ankara Çayındaki saptadığımız anyonik deterjan konsantrasyonları, su kirliliği kontrol yönetmeliğine göre belirlenen IV.sınıf yani çok kirlenmiş sular sınıfına girmektedir (18). Şekil 2 ve 3'ün incelenmesinden anlaşılacağı üzere, 1987'den itibaren anyonik deterjanlarda LAS kullanımını zorunluluğu getirilmesine rağmen Ankara çayında saptanan anyonik

Tablo 1. Ankara Çayı Çiftlik Köprüsü noktasında anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu ve kirlilik yükü (Ekim 1990-Eylül 1991).

Aylar	Debi m ³ / sn	Anyonikler MBAS* mg/l	Anyonikler kg / gün
Ekim	9.92	0.88	754.24
Kasım	7.82	0.97	655.38
Aralık	9.16	2.38	1883.59
Ocak	10.34	0.99	884.44
Şubat	10.26	1.16	1028.30
Mart	6.77	1.64	959.28
Nisan	9.50	1.8	1477.44
Mayıs	11.60	3.0	3006.72
Haziran	7.82	2.99	1885.06
Temmuz	6.71	2.97	1692.85
Ağustos	7.10	2.67	1637.88
Eylül	7.82	2.51	1695.88
Ortalama	8.74 ± 1.61	1.98 ± 0.83	14.63 ± 611.11

* MBAS: Metilen mavisi aktif maddesi.

Tablo 2. Ankara Çayı Çiftlik Köprüsü noktasında noniyonik yüzey aktif madde konsantrasyonu ve kirlilik yükü (Ekim 1990-Eylül 1991).

Aylar	Debi m ³ / sn	Noniyonikler NP 10*, ug / l	Noniyonikler kg / gün
Ekim	9.92	53.7	46.03
Kasım	7.82	74.1	50.07
Aralık	9.16	93.2	73.76
Ocak	10.34	65.5	58.52
Şubat	10.26	50.0	44.32
Mart	6.77	50.0	29.25
Nisan	9.50	61.0	50.07
Mayıs	11.60	106.7	106.94
Haziran	7.82	68.1	46.01
Temmuz	6.72	82.3	47.71
Ağustos	7.10	110.2	67.60
Eylül	8.72	98.9	66.82
Ortalama	8.74 ± 1.61	76.14 + 21.79	57.26 ± 19.86

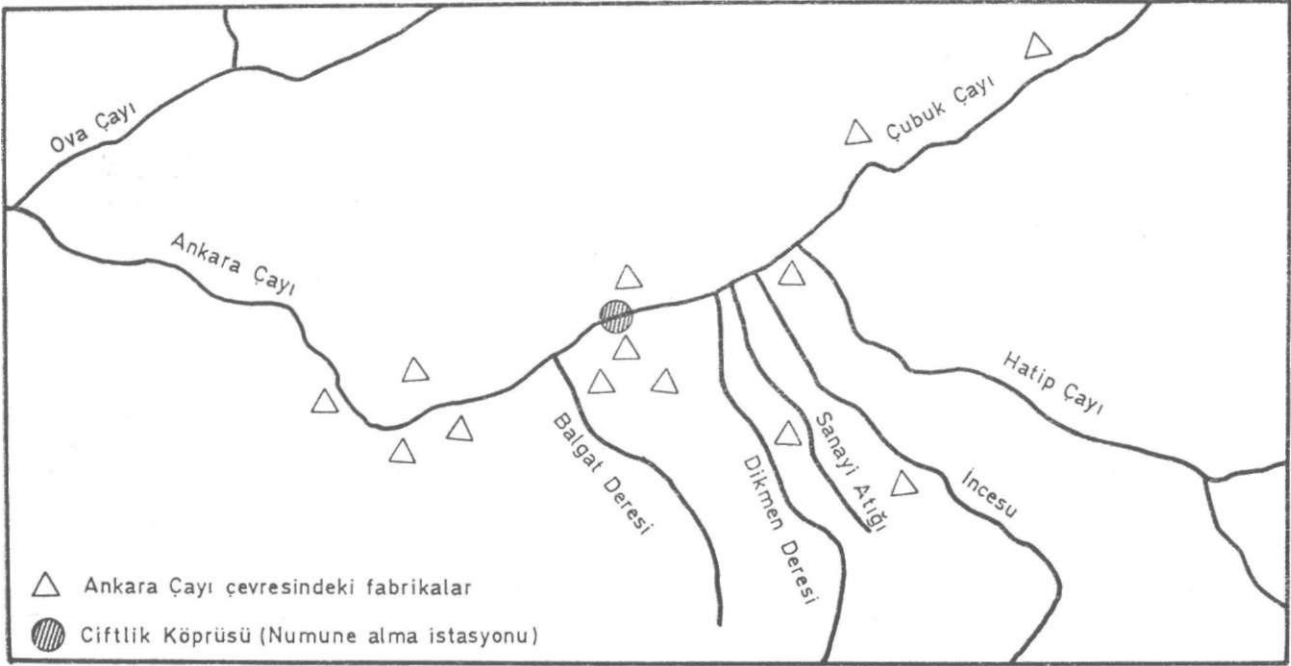
* NP 10: 10 Etilen oksitli nonilfenol.

deterjan kirlilik yükü 1979-1980 arasındaki değerlere göre yüksek olup, bu değerlerin istatistiksel olarak karşılaştırılması Tablo 3'de görülmektedir.

Tablo 3. 1990-1991 ve 1979-1980 dönemlerinde elde edilen ortalamaların karşılaştırılması.

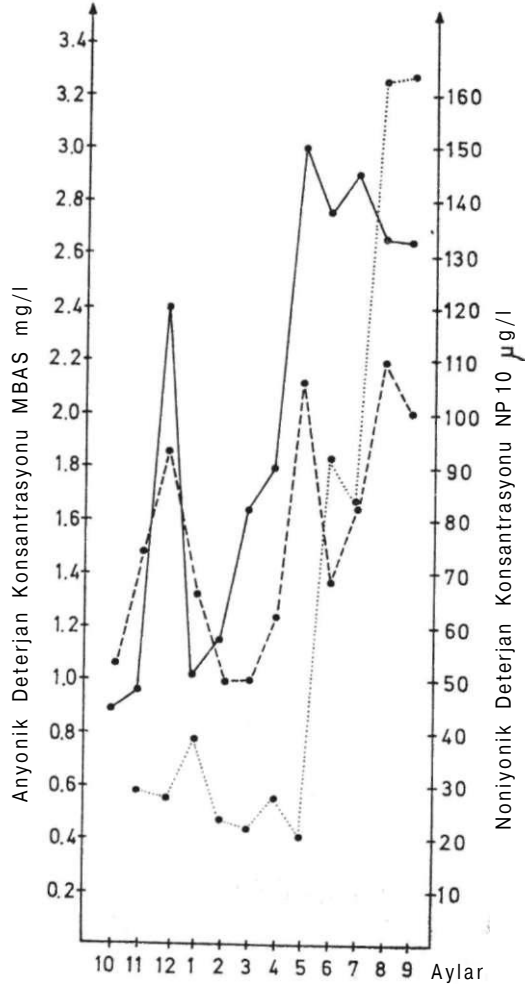
	1990-1991 dönemi	1979-1980 dönemi	Önem kont- rolü
Anyotik Deterjan Kirliliği Ortalaması (kg / gün)	1463.42 ± 611.11	452.84 ± 624.13	p < 0.001
Anyotik Deterjan Konsantrasyonu Ortalaması (mg/l)	1.98 ± 0.83	1.25 ± 1.10	p > 0.05
Debi Ortalaması (m ³ / sn)	9.74 ± 1.61	5.57 ± 3.2	p < 0.01

Araştırmada seçilen Çiftlik Köprüsü numune istasyonu, daha önceki çalışmalara göre Ankara Çayı'nın kirlilik göstergesi olarak seçilen noktadır (3). Ankara Çayının anyonik deterjan kirliliği 1979-1980 dönemine göre önemli derecede arttığı gözlenmiştir (P < 0.001). Debinin de aynı yönde ve önemli artışına (P < 0.01) rağmen, anyonik deterjan ionsantrasyonunda bir seyrelme olmayışı, çayın deterjan kirliliğinin, 1987'de parçalanabilir aktif maddelerin kullanıma girmiş olmasına rağmen, devam ettiğini göstermektedir. LAS kullanımının da bu

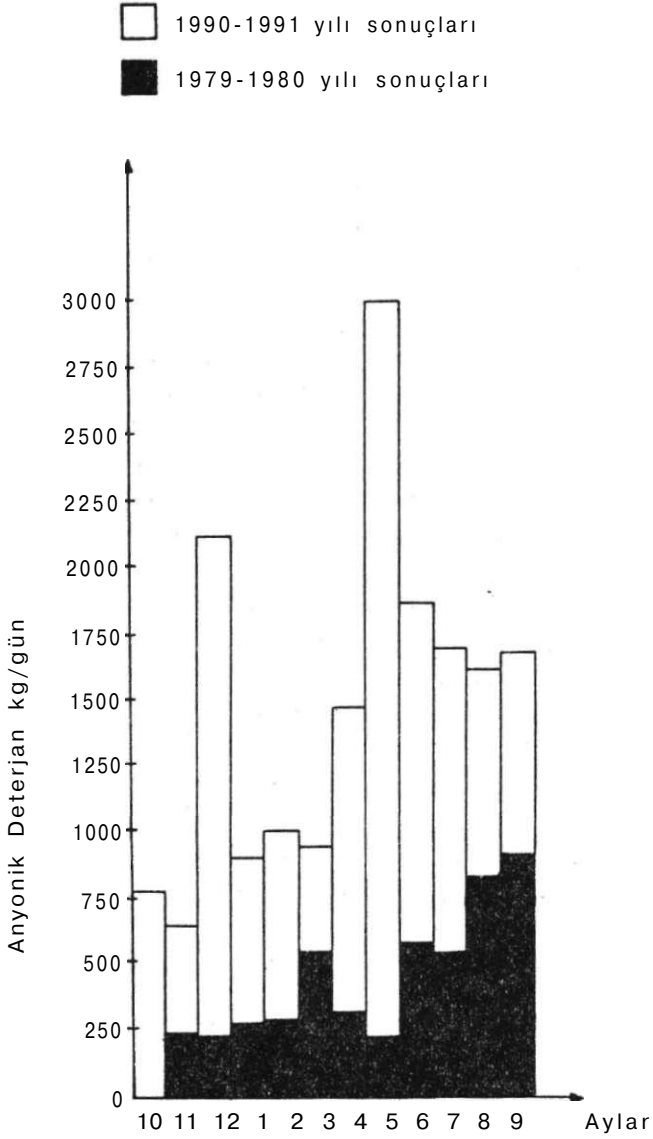


Şekil 1. Ankara Çayı ve çevresindeki fabrika ve kuruluşlar.

- Anyonik Deterjan MBAS mg/l (1979-1980)
- Anyonik Deterjan MBAS mg/l (1990-1991)
- - -•- - Noniyonik Deterjan NP 10 μ g/l (1990-1991)



Şekil 2. Aylara göre Anyonik ve Noniyonik yüzey aktif madde konsantrasyonları.



Şekil 3. 1979-1980 ve 1990-1991 dönemlerinde Anyonik deterjan kirliliği yüklerinin karşılaştırılması.

kirliliği olumlu yönde etkilememesi, Ankara Çayının toksik metaller açısından da kirli olması ve çözünmüş oksijen değerlerinin genelde çok düşük, yaz ve sonbahar aylarında 0 (sıfır) mg / l ye kadar düşmesi ile açıklanabilir (3). Toksik metaller ve çözünmüş oksijen azlığı (veya yokluğu) "parçalanabilir" olarak bilinen LAS'ın biyolojik parçalanabilirliğini azalttığı araştırmalarda gösterilmiştir (3). Bu nedenle halen Ankara Çayında devam eden anyonik deterjan kirliliği, çayın metal kirliliğinin ve çözünmüş O₂ konsantrasyonunun düşüklüğünün devam etmesi ile açıklanabilir.

Ankara Çayının ve ülkemiz alıcı su ortamlarında noniyonik deterjan kirliliği ile ilgili daha önce bir çalışmaya rastlamadığımız için elde edilen veriler karşılaştırılamamıştır. Ülkemizde noniyonik deterjan kullanımı 1987 yılından itibaren yaygınlaşmıştır (1 ton civarında). 1990-1991 döneminde noniyonik yüzey aktif madde ortalaması mikrogram düzeyinde $76.14 \pm 21.79 \mu\text{g} / \text{l}$ bulunmuştur. Deterjanlarda kullanılan noniyonik yüzey aktif madde miktarlarının genelde anyoniklere oranla çok daha düşük olması (18) ve parçalanma yarı ömrünün daha kısa olmaları nedeni ile (9,10,12) Ankara Çayındaki konsantrasyon ve kirliliğinin düşüklüğü doğal bir sonuçtur.

Bulgularımız, diğer ülkelerde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, nehir sularında bulunan değerlere göre Ankara Çayındaki anyonik deterjan konsantrasyonun çok yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin Amerika'da geniş ölçüde yapılan bir çalışmada ön arıtma sistemi olan nehirlerde LAS değerleri ppb (ng/l) düzeyinde saptanmıştır (1). Noniyonik deterjan konsantrasyonu ise Almanya'da yapılan bir çalışmaya göre büyük farklılık göstermemektedir (19).

Sonuç olarak Ankara Çayının daha önce de yapılan çalışmalarla gösterilen deterjan kirliliği (3) halen devam etmektedir. Çayın bu koşullarda sulama suyu olarak tarımda kullanılmasının zararlı olacağı tartışmasızdır. Eğer çayın tekrar kullanılabilir hale getirilmesi isteniyorsa gerek evsel atıkların ve gerekse çaya verilen endüstriyel atık suların ön arıtmadan geçirilmeden verilmemesi gerekir. Nitekim bazı büyük endüstriler Ankara Çayına sulu atıklarını vermeden önce ön arıtma yapmaktadırlar.

LİTERATÜR

1. Rapaport, A.A., Eckhoff, W.S., Monitoring Linear Alkyl Benzene Sulfonate in the Environment, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 1245-1257 (1990).
2. Larson, R.J., Fate of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) in Aquatic, Benthic, and Terrestrial Environments, *Welt-Tensid Kongress, Band IV, Paris (1988)*.

3. **Vural, N., Kumbur, H.**, Ankara ayında Mevcut Deterjanlar, Deterjanların Parçalanma Durumları ve Metallerin Kantitatif Analizi, *Doğa Vilim Dergisi, Müh. I ev.*, 6, (2), 61-77 (1982).
4. **Marcomini, A., Filipuzzi, F.**, Aromatic Surfactants in Laundry Detergents and Hard-Surface Cleaners: Linear Alkylbenzenesulphonates and Alkylphenol Polyethoxylates, *Chemosphere*, 17, (5), 853-863 (1938).
5. **Vural, N.**, Ekonomik ve Sıhhi Bakımdan Sentetik Deterjanlar, *Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası*, XVI, (I), 80-86 (19643).
6. **Vural, N.**, Sentetik Deterjanlar, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 165, (14), 9-11 (1983).
7. **De Henau, H., Hopping, W.D.**, Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) in Sewage Sludges, Soils and Sediments: Analytical Determination and Environmental Safety Considerations, *Intern. J. Environ.Anal.Chem.*, 26, 279-293 (1986).
5. **Swisher, R.D.**, The Chemistry of Surfactant Biodegradation, *The Journal of the American Oil Shemists Society*, 40, 648-656 (1963).
9. **Wickbold, R.**, Analytische Beitrage zum Biologischen Abbau von Tensiden, *Tenside-Detergents*, 11, (3), 137-144 (1974).
10. **Schöberl, P., Bock, K.J.**, Tensidabbau and Dessen Metaboliten, *Tenside*, 5, 262-266 (1980).
11. **Brown, D.**, Alkylphenol Ethoxylates: An Environmental Impact Assessment, 2 nd World Surfactant Congress, 352-359, Paris (1988).
12. **Schöberl, P., Kunkel, E.**, Vergleichende Untersuchungen Über den Mikrobiellen Metabolismus eines Nonylphenolu. eines Oxoalkohol-Ethoxylates, *Tenside*, 2, 64-72 (1981).
13. **Vural, N., Duydu, Y.**, Deterjan Aktif Maddelerinin evre Toksikolojisi Açısından Değerlendirilmesi, *Pharmacia-JITPA*, 30, (i), 26-34 (1990).
14. **Vural, N., Duydu, Y.**, TBS, LAS ve İNPE'in Biyolojik Parçalanabilirlik ve Akut Toksisitelerinin araştırılması, Beşinci Bilimsel ve Teknik evre Kongresi, 772-779, Adana (1989).
15. Altıncı Beş Yıllık Kalkınma Planı (DPT) 1990-1994 Syf. 170.
16. **Wickbold, R.**, Zur Analytischen Bestimmung Kleiner Menge Nichtionischer, *Tenside-Detergents*, 10, (4), 179-182 (1973).
17. **Wickbold, R.**, Zur Bestimmung Nichtionischer Tenside in Fluss-und Abwasser, *Tenside-Detergents*, 9, (4), 173-177 (1972).
18. Resmi Gazete, 19919, 4 Eylül (1988).
19. **Krings, P.**, İNichionegene Tenside für Spezial Waschmittel, *Fette Seifen-Anstrichmittel*, 116-119 (1973).
20. **Bock, K.J., Schöberl, P.**, Handbuch der Textilhilf smittel Chwalal Anger, 1060 (1977).