

MTBE’NİN ÇEVRESEL ETKİLERİ VE GİDERİMİNE YÖNELİK ARITMA TEKNİKLERİ

*Seval K. A. SOLMAZ**

*Gökhan E. ÜSTÜN**

*Tülay MORSÜNBÜL**

Özet: Bu çalışmada, yakıt katkı maddesi olarak kullanılan metil tersiyer bütül eter (MTBE)’in yeraltı depolama tanklarından sızması ve dökülmesi ile yüzey ve yeraltı suyu kaynaklarına karışması neticesinde oluşturacağı çevresel etkiler tanımlanmış ve MTBE’nin su ortamından giderimine yönelik günümüzde uygulanabilecek arıtma teknikleri değerlendirilmiştir. Geniş kapsamlı bir literatür çalışması şeklinde hazırlanmış bu makalede, toksik organik bir bileşik olan MTBE gideriminin çevre sağlığı yönünden önemi vurgulanmış ve MTBE ile kirlenmiş suların arıtılmasında geleneksel arıtma teknikleri yanında özellikle İOP’nin yaygın olarak tercih edilmesinin nedenleri belirtilmiştir. MTBE’nin gideriminde kullanılacak arıtma tekniklerinin özellikleri ve bu tekniklerin karşılaştırılması yapılarak bazı çözüm önerileri verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: MTBE giderimi, Toksikite, İleri oksidasyon prosesleri, Çevre sağlığı, Arıtma.

Environmental Effects and Treatment Methods of MTBE

Abstract: In this study the gasoline additive methyl tert-butyl ether (MTBE)’s environmental effects because of leaking and spilling from underground storage tanks were determined and several methods are currently used to remove MTBE from MTBE-contaminated groundwaters were reviewed. In this well rounded literature study, the importance of MTBE removal for environmental health has been emphasized and the reason why AOP’s are commonly preferred as well as conventional treatment methods in the refining of waters polluted with MTBE has been indicated. Currently used treatment methods were classified and suggestions about solving the existing problems were evaluated.

Key Words: MTBE removal, Toxicity, Advanced oxidation processes, Environmental health, Treatment.

1. GİRİŞ

Günümüzde araç teknolojisinin gelişmesine paralel olarak gelişen yakıt teknolojisiyle beraber çok çeşitli yakıt katkı maddeleri de kullanılmaya başlanmıştır. 1979 yılında kurşunsuz benzine alternatif olarak kullanılan ilk katkı maddesi MTBE olmuştur. 1990’lı yılların ortalarından itibaren MTBE, yeni formülasyonlu benzinlerde de katkı maddesi olarak kullanılmaya başlanmış ve kullanımı daha da yaygınlaşmıştır (Squillace ve diğ., 1997; Zogorski ve diğ., 2006). Benzinde kullanıldığı kadar kalorifer yakıtı ve dizel yakıtta da kullanılan MTBE’nin toplam yakıt türleri içinde kullanımı %80 mertebesindedir (Anonim, 2009). MTBE’nin potansiyel noktasal kaynakları benzin depolama tanklarından sızma, iletim borularından sızma, tanklardan taşarak yayılma ve çeşitli otomobil ve kamyon kazaları olarak sıralanabilir (Baker ve diğ., 2002; Deeb ve diğ., 2003).

Kimyasal stabilitesi ve diğer benzen, toluen, etilen, ksilen (BTEX) bileşiklerine oranla biyolojik ayrışmaya karşı dayanıklı olması nedeniyle çözünmüş MTBE, ekosistem üzerinde kalıcı olmakta ve çeşitli çevre ve sağlık sorunlarının ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Anonim, 2002; Pasteris ve diğ., 2002; Dakhel ve diğ., 2003). Benzin içeriğinde bulunan diğer hidrokarbonlara oranla çözünürlüğü yüksektir ve topraktaki organik materyal tarafından emiliminin düşük olması nedeniyle MTBE yeraltı sularına kolaylıkla ulaşabilmektedir. Yeraltı su kaynaklarına karıştığında su kaynağı içerisinde

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 16059, Görükle, Bursa.

hızlı ve geniş bir şekilde yayılabilme potansiyeline sahiptir (Keller ve diğ., 1999; Chan ve Lynch., 2003; Zogorski ve diğ., 2006). Kamusal ve evsel kullanım amacıyla açılmış çeşitli kuyularda yapılan analizler neticesinde MTBE'nin 0.2 µg/L değer seviyesi ile kuyu sularında en fazla bulunan uçucu organik maddelerden ikincisi olduğu tespit edilmiştir (Baker ve diğ., 2002). Bazı durumlarda atmosferden de yeraltı sularına MTBE geçişi söz konusu olmaktadır. MTBE geçişini tespit amacıyla, New Jersey'de yapılmış yeraltı suyu ve atmosfer ölçümleri, yeraltı suyundaki MTBE'nin olası kaynağının atmosfer olduğunu işaret etmektedir (Baehr ve diğ., 1999).

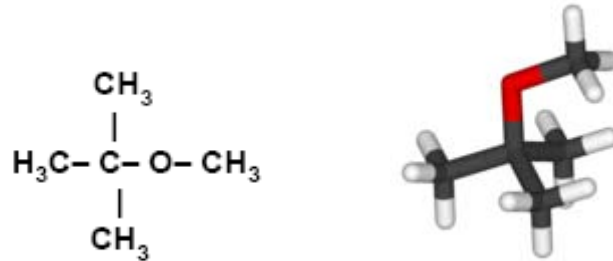
1997 yılında Environmental Protection Agency (EPA) tarafından, MTBE için bir içme suyu yönergesi yayınlanmış ve bu yönergede MTBE'nin potansiyel kanserojen bir madde olduğu belirtilmiştir. Aynı yönergede MTBE'nin sağlık açısından neden olacağı olumsuzlukları kontrol altına almak ve su kaynaklarında tat ve koku problemlerine maruz kalmamak için, içme sularında MTBE konsantrasyonunun 20-40 µg/L seviyesinin altında tutulması gerektiği vurgulanmıştır (Baker ve diğ., 2002; Anonim, 2009).

EPA; MTBE ile kirlenmiş toprak ve yeraltı sularının arıtımı çalışmalarına destek vermektedir (Lane ve diğ., 2002). Düşük konsantrasyonlardaki MTBE'nin arıtımı için geleneksel ve ileri su arıtma teknolojilerinin performansının belirlenmesi amacıyla pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir (Malley ve diğ., 1993; Kang ve Hoffmann 1998; Baus ve diğ., 2005; Baus ve diğ., 2007; Hu ve diğ., 2007). Bu konuda yapılan laboratuvar çalışmaları; havalandırma, granüle aktif karbon (GAC) adsorpsiyonu, biyolojik bozunma ve ileri oksidasyon proseslerini içermektedir.

Bu çalışma kapsamında; MTBE'nin özellikleri tanımlanmış ve MTBE kullanımını ile ortaya çıkan çeşitli çevre ve sağlık sorunları irdelenmiş, bu maddenin giderimine yönelik uygulanabilecek arıtma teknikleri ortaya konmaya çalışılmıştır.

2. MTBE'NİN PROFİLİ

MTBE moleküler formülü $C_5H_{12}O$ olan metanol ve izobütilenin kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan bir bileşiktir. Uçucu, kolay tutuşabilen, renksiz, suda çözünebilir bir sıvıdır (Baus ve diğ., 2005). MTBE, karakteristik bir kokuya sahip uçucu organik bir bileşik (VOC) olarak tanımlanmaktadır. Oda sıcaklığında renksiz bir sıvıdır. Isı, alev veya kıvılcıma maruz kaldığında yüksek derecede yanıcı ve parlayıcıdır. Buharının hava ile karışımı patlayıcı madde oluşturabilmektedir. Stabil olmayan (kararsız) bir asit solüsyonudur. Yandığında tahriş edici, korozyif veya toksik etkili gazlar üretebilmektedir (HSDB, 1997). Şekil 1'de MTBE'nin moleküler yapısı verilmiştir.

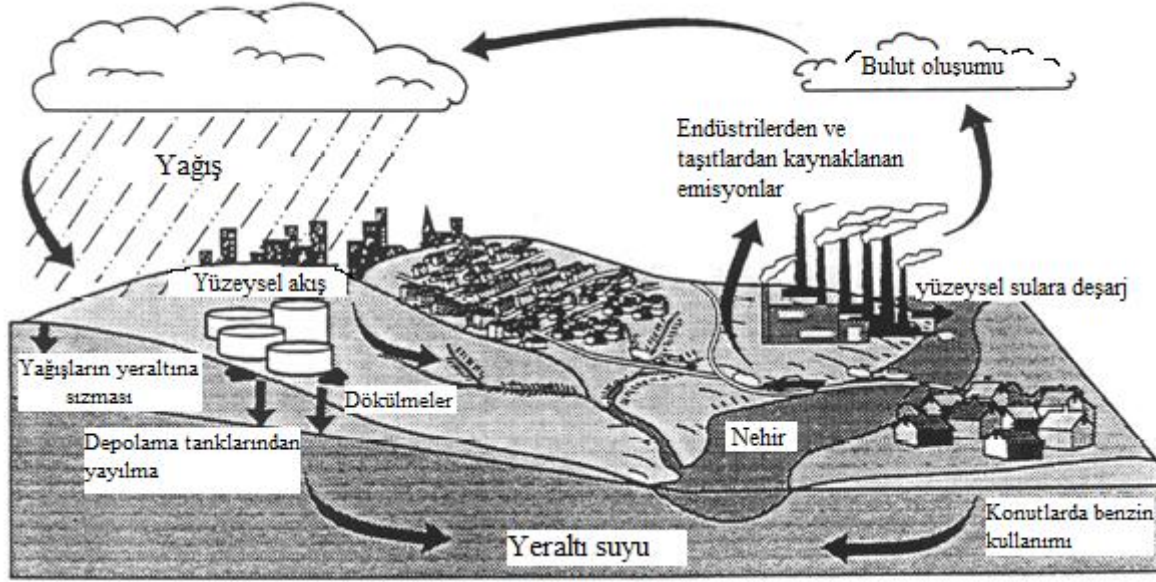


Şekil 1:
MTBE'nin Moleküler Yapısı (HSDB, 1997)

MTBE, benzin içerisinde karışabilir, su, alkol ve diğer eterler içerisinde çözünebilir özelliktedir. Moleküler ağırlığı 88.15 g/mol, 25 °C'deki buhar basıncı yaklaşık 245 mmHg, oktan sayısı 110, 25 °C'de sudaki çözünürlüğü yaklaşık 50 g/L, yoğunluğu 0.7404 g/cm³, erime noktası sıcaklığı -109 °C (164 °K, -164 °F), kaynama noktası sıcaklığı 52 °C (328 °K, 131 °F)'dir. MTBE, fiziksel herhangi bir karıştırma gereksinimi olmaksızın benzin ve su içerisinde eşit olarak dağılabilmektedir (Keller ve diğ., 2000; Chan ve Lynch, 2003; Hu ve diğ., 2007).

3. MTBE'NİN ÇEVRE VE ÇEVRE SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ

MTBE, kimyasal özellikleri nedeniyle su ve toprak arasında kolaylıkla geçiş yapabilmekte ve taşınabilmektedir. Yeraltı depolama tanklarından ve taşınım esnasında borulardan sızma yolu ile çevresel döngüye katılabilmekte ve canlılar için tehdit oluşturabilmektedir. MTBE'nin çevresel döngüdeki hareketleri ve olası kaynakları Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2:

MTBE'nin Çevresel Döngüdeki Hareketleri (Zogorski ve diğ., 1996)

İnsanlar günlük hayatta da MTBE'ye maruz kalmaktadır. Mesleki olmayan maruz kalmaların birincil kaynağı olarak; benzin istasyonlarında, trafikte, araç garajlarında kalınan süre içerisinde, benzin tüketiminden çevreye yayılan emisyonlar olarak gösterilebilir. Bu maruz kalmaların genellikle solunum yoluyla olduğu ve en sık olarak araçlara benzin doldurulurken meydana geldiği bildirilmiştir (Dourson ve Felter, 1997; Ahmed, 2001).

1999 yılında, Washington'da EPA bağlantılı benzin oksijenatları konulu Blue Ribbon panelinde, içme suyu kaynaklarının %5-%10'ununda tespit edilebilir seviyede MTBE olduğu ve %1 kadarının 20 µg/L limitini geçtiği bildirilmiştir (EPA, 1999; Ahmed, 2001).

Günlük hayatta kolaylıkla maruz kalınabilen MTBE'nin canlı sağlığına olan etkileri ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Bengtsson ve Tarkpea, 1983; Longo, 1995; Hockett, 1997a; Hockett, 1997b; Belpoggi ve diğ., 1998; Drottter ve diğ., 1998; Werner ve diğ., 2001; Naddafi ve diğ., 2008). Bu araştırmacılardan biri olan Hockett (1997a) tarafından, *Daphnia Magna* adı verilen bir tür tatlı su omurgasız 4 gün boyunca 57 mg/L'lik bir doza maruz bırakılmış ve araştırma neticesinde bu canlıların üremelerinde %25 oranında bir azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Aynı araştırmacının *Ceriodaphnia Dubia* isimli başka bir tür tatlı su omurgasız üzerinde yaptığı araştırmalar da ise, 5 gün boyunca 342 mg/L MTBE dozuna maruz bırakılan bu canlıların yeni doğanlarında %100'e varan bir azalma olduğu rapor edilmiştir (Hockett, 1997b; Werner ve diğ., 2001).

Balıklar üzerinde yapılan çeşitli araştırmalarda, *Lepomis Macrochirus* (Güneş Balığı, bir tür akvaryum balığıdır) ve *Alburnus Alburnus* (İnci Balığı, sazangiller ailesinin bir türüdür) için LC₅₀ (popülasyonun % 50'sinin öldüğü toksik madde konsantrasyonu) dozları sırasıyla 1054 mg/L ve 1000 mg/L'nin üzerinde tespit edilmiştir. (Bengtsson ve Tarkpea, 1983; Drottter ve diğ., 1998; Werner ve diğ., 2001).

Oryzias Latipes (Medaka Balığı, gelişim biyolojisinde kullanılan model bir organizmadır) isimli balık türünün embriyoları üzerinde 300-8800 mg/L arasında dozlar uygulanmış 2600mg/L dozda 1 günden büyük embriyoların gözlerinde ve kalp damarlarında doku hasarları meydana gelmiş, 1 günden küçük embriyoların ise daha hassas olduğu, 1932 mg/L'de yaşam şanslarının oldukça düştüğü ve 8800 mg/L'de popülasyonun %100'ünün öldüğü gözlemlenmiştir (Longo, 1995; Werner ve diğ., 2001).

Oncorhynchus Mykiss (Gökkuşluğu Alabalığı) isimli tür üzerinde yapılan bir araştırmada da 250, 500, 750, 1000 ve 1250 mg/L lik dozlar uygulanmıştır. 96 saat sonunda LC₅₀ için en düşük değer 773 mg/L olarak tespit edilmiştir (Naddafi ve diğ., 2008).

Fare ve sıçanlar üzerine yapılan kanser araştırmalarında 104 hafta boyunca haftada 4 gün, vücut ağırlığı başına 250 mg/L ve 1000 mg/L dozlarında MTBE verilen denek hayvanlarında kanser oranının artışıyla MTBE'ye maruz kalmanın ilişkili olduğu bildirilmiştir (Belpoggi ve diğ., 1998; Werner ve diğ., 2001). Kemirgen hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar ile MTBE'nin ciddi zehirleyici etkisinin 3.8-3.9 g/kg miktarında ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Farelerde yapılan deneylerde uzun süreli bu maddeye maruz kalınması neticesinde spesifik kanser türlerinin oluşumu belirlenmiştir (Baus ve diğ., 2005).

Wang ve diğ. (2008), tavşanlardan alınan soluk borusu epitel hücrelerinde MTBE'nin sitotoksik etkilerini gözlemek için 0.5, 50, 5000 ppm MTBE dozlarını uygulamış ve mitokondrideki fonksiyon bozukluğundan kaynaklanan hücre hasarları oluştuğunu gözlemlemiştir.

4 .MTBE GİDERİMİNE YÖNELİK UYGULANABİLİR ARITMA TEKNİKLERİ

Toksik organik bir bileşik olan MTBE'nin arıtımı amacıyla denenmiş olan yöntemler havalı sıyırıcılar, adsorbsiyon prosesleri ve ileri oksidasyon prosesleri olmak üzere 3 başlık altında toplanabilir.

MTBE'nin Henry sabiti değeri, benzen, toluen, etil benzen ve ksilenler gibi yaygın organik maddelere oranla oldukça düşüktür. Bu düşük değer; kirleticinin uçurulması prensibine dayalı havalı sıyırıcılar gibi yöntemlerle arıtılma ihtimalinin az olduğuna işaret etmektedir (Keller ve diğ., 2000, Chan ve Lynch., 2003; Hu ve diğ., 2007).

4.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon proseslerinde en yaygın olarak kullanılan absorbant Granül Aktif Karbon (GAC)'dur. Bu kömür benzeri madde çok yüksek yüzey alanına ve organik bileşiklere yüksek absorblama kapasitesine sahiptir. GAC, benzin bileşenlerini içeren suyun arıtıldığı adsorbsiyon sistemlerinde yaygın olarak kullanılmasına rağmen MTBE'nin sudaki çözünürlüğünün yüksek olması nedeniyle MTBE giderimi için kapasitesi nispeten düşüktür (Kinner, 2001). Malley ve diğ. (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, GAC ünitesini benzin ile kontaminasyona uğramış yeraltı suyunu arıtmak amacıyla kullanmış fakat GAC, MTBE ile doygunluğa ulaşmadan önce sadece iki hafta boyunca çalışabilmiş, doygunluk seviyesinden sonra arıtma yapılamamıştır. Tam doygunluk seviyesinde GAC'ı değiştirmek veya ısı oksidasyon ya da buharlı temizleme yöntemleriyle yenilemek zorunda kalmıştır. Bu sebeple GAC ile %99 oranında MTBE giderimi sağlanırken, kısa uygulama süresi ve GAC'ın sık sık yenilenmesi ve değiştirilmesi nedeniyle bu prosesin yüksek maliyetle sonuçlanması sorun yaratmıştır. MTBE'yi, daha fazla absorblama kapasitesine sahip olması nedeniyle GAC yerine Amber-sorb® gibi ticari sentetik sorbent kullanılmasının daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir. Bu yöntem genellikle her koşulda yüksek arıtım maliyeti getirmektedir (Baus ve diğ., 2005).

Düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir. Ayrıca yüksek konsantrasyonda NOM (natural organic matter, doğal sularda bulunur) ve çözünmüş organik bileşenlerin varlığı adsorpsiyon kapasitesinde ve hızında azalmaya yol açmaktadır (Lane ve diğ., 2002, Richardson, 2003).

GAC pek çok koşulda etkili olmasına rağmen oldukça masraflı bir alternatiftir ve havalandırmaya göre aktivitesi düşüktür. Biyolojik proseslerden önce uygulanarak bu proseslerin arıtma verimi artırılabilir (Sutherland ve diğ., 2004).

4.2. Havalı Sıyırıcı

Havalı Sıyırıcı sisteminin çalışma prensibi, su içerisinde hava kabarcıkları oluşturarak MTBE'in gaz faza transfer edilmesi veya MTBE'yi ince bir film tabakasına geçirilmesi şeklindedir. Havalı sıyırıcı, suda çözülmüş MTBE'den daha uçucu olan birçok benzin bileşeni için iyi sonuçlar vermektedir (Kinner, 2001). Malley ve diğ. (1993) tarafından yürütülen bir araştırmada çok büyük miktarlarda hava kullanıldığında (hava/su oranı 150/1 olduğunda) bile MTBE giderimi yalnızca %60 seviyelerinde kaldığı belirtilmektedir. MTBE'nin sudaki çözünürlüğünün yüksek olması sebebiyle havalı sıyırıcılar ile giderim verimleri düşüktür. Ayrıca MTBE'nin havalandırma yoluyla uzaklaştırılması çok masraflı olduğundan giderimin ekonomik olup olmayacağını araştırılması da önemlidir (Baus ve diğ., 2005).

Bir arıtma tesisinden alınan gerçek örneklerde havalandırma yöntemi ile 0.39 µg/L olan MTBE giriş konsantrasyonu işlem sonrasında 0.28 µg/L değerine düşmektedir. Bu yöntemle tam giderim gerçekleştirilememekte ancak yüksek MTBE konsantrasyonlarında küçük bir azalma gözlenmektedir (Baus ve diğ., 2005). Havalandırma su kalitesinden en az etkilenen yöntemdir. Yüksek KOİ ve alkaliniteye sahip sular için önerilmektedir (Sutherland ve diğ., 2004).

Aktif karbon adsorpsiyonunda olduğu gibi problemi kökünden çözmeden maddeyi bir fazdan diğere aktaran (Cater ve diğ., 2000) bu yöntem aktif karbon adsorpsiyonundan daha pahalıdır (Wilhelm ve diğ., 2002).

4.3. İleri Oksidasyon Prosesleri (İOP)

Çevrede birikebilme yeteneğine sahip, zor ayrışan toksik organik bileşiklerin, çevre ile uyumlu, sürdürülebilir, etkin enerji kullanımını sağlayabilen ve az maliyetli yöntemler ile giderilmesini sağlayabilmek için yeni sistemlerin geliştirilmesi zorunluluğu doğmuştur. İleri oksidasyon prosesleri (İOP), kontamine olmuş atık suların, yeraltı sularının detoksifikasyonu için kullanışlı ve ilgi çekici metodlar olmalarının yanı sıra, biyolojik olarak zor ayrışabilen ya da toksik organik maddeler içeren içme sularının arıtılması ve dezenfeksiyonunda da kullanılmaktadır (Kuburovic ve diğ., 2007).

İOP'ler MTBE'ye uygulandığında; CO₂ ve H₂O'ya kimyasal veya fiziksel oksidasyon gerçekleşir. Bu proseslerde kullanılacak oksidan çeşitleri, hidrojen peroksit (H₂O₂), Ultraviyole (UV) Işığı ve Ozon (O₃)'dur. MTBE ile kontamine olmuş suyun arıtımı için İOP'lerin kullanımı hakkında bazı araştırmalar %99'luk giderimin mümkün olabildiğini göstermektedir. İOP teknolojisindeki gelişmeler bu yöntemin MTBE arıtımında kullanımını arttırmaktadır (Kinner, 2001).

İOP'ler arasında en etkili olanlar, serbest hidroksil radikalleri üretenlerdir. Bu metodlar, O₃ ya da H₂O₂'nin suda fotoliz olması esasına dayanmaktadır. Ancak, hidroksil radikalleri yarı iletken maddelerin suda, doğal ya da yapay ışınımına maruz kalmaları ile de oluşabilmektedirler ve bu metod fotokataliz olarak isimlendirilmektedir (Robert ve Malato, 2002). Son 30 yıldır sıklıkla kullanılmakta olan fotokatalitik oksidasyon en önemli ileri oksidasyon proseslerinden biridir (Kuburovic ve diğ., 2007).

Fizikokimyasal yöntemler (filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, havalandırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir. İOP'ler, yeterli miktarda serbest radikaller oluşturan ve su ve atıksu arıtımında uygulanan etkin yöntemlerdir. Hidroksil radikali (indirgeme potansiyeli= 2,8 eV) sulu ortamda organik ve inorganik maddelerle reaksiyona giren oldukça agresif, reaktif ve güçlü bir oksidanttır (Birgül ve diğ., 2007, Solmaz ve diğ., 2009).

İOP'ler, verimli olmaları, seçici olmamaları ve geniş kullanıma sahip olmaları nedeniyle, ümit verici bir yöntem olarak görünmektedirler. Hidroksil radikalleri, suda bulunan birçok organik ve inorganik kimyasal madde ile seçici olmaksızın hızlı bir şekilde reaksiyona girerler. Bu nedenle, doğal sularda diğer proseslerle bozunmaya dayanıklı olan sentetik ve doğal organik bileşikler için kuvvetli oksidantlardır (Akbal ve Balkaya, 2002; Üstün ve diğ., 2007).

İOP'lerin etkinliği; başlangıç oksidan dozajı, pH gibi bazı fizikokimyasal parametrelere ve temas süresi, ışınlama şartlarına (örn. ışınlama dozu) bağlıdır. Yöntemin başlıca avantajları ise, kirleticilerin yüksek hızlarda oksidasyonu ve su kalite değişkenlerine karşı esnek oluşudur (Çokay ve Şengül, 2006).

Günümüzde kullanılmakta olan ileri oksidasyon teknolojileri arasında; O_3 ya da H_2O_2 gibi oksitleyici maddelerin, titanyum dioksit gibi yarı iletkenlerin UV ışığı ile birlikte kullanıldığı UV/oksidasyon teknolojileri ve demir tuzları ile H_2O_2 'nin birlikte kullanıldığı Fenton prosesi yer almaktadır (Akbal ve Balkaya, 2002).

4.4. Ozonlama (O_3)

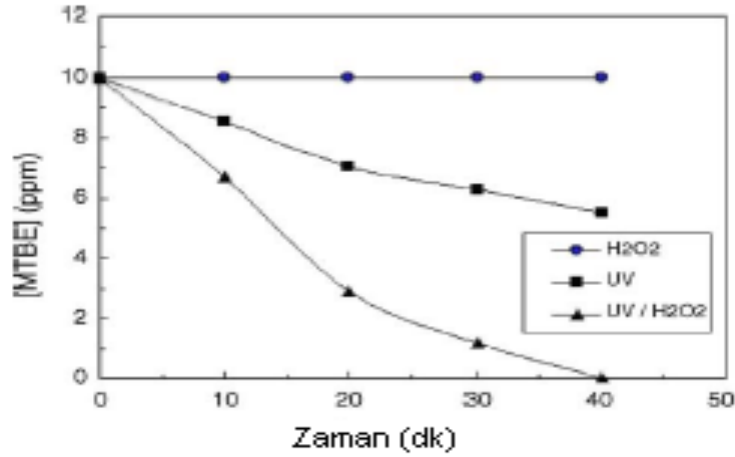
Ozonlama içme suyu arıtımında tat ve koku yapıcı bileşiklerin %50'sinden fazlasının giderimi için uygulanabilir bir yöntemdir (Peter ve Von Gunten, 2007) ancak, doğal sularda MTBE'nin arıtımı için ozonlama verimli değildir (Baus ve diğ., 2005).

Kang ve Hoffmann (1998) tarafından yapılan bir çalışmada; 1 mol MTBE başına 5.5 mol ozon kullanıldığında %80 MTBE giderimi sağlandığı gözlemlenmiştir.

MTBE giderimi için ozonlamayı ve aktif karbon filtrasyonunu kullanan bir su arıtım tesisinden alınan verilere göre; arıtılmamış su, 0.32 $\mu\text{g/L}$ MTBE içerirken, ozonlamadan sonra MTBE 0.19 $\mu\text{g/L}$ değerine düşmüştür. Daha sonra uygulanan aktif karbon filtrasyonundan sonra içme suyunda 0.11 $\mu\text{g/L}$ MTBE olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla bu arıtma basamakları MTBE'nin tamamen giderimi için yetersiz kaldığı tespit edilmiştir (Baus ve diğ., 2005).

4.5. UV

MTBE gideriminde UV kullanımı, tek başına yeterince etkin bir giderim sağlayamamaktadır. H_2O_2 'nin bulunmadığı ortamda oksidasyon hızı düşüktür. Şekil 3'te görüldüğü gibi MTBE giderimi için UV/ H_2O_2 prosesi daha verimlidir çünkü 40 dk sonunda UV/ H_2O_2 ile %100 giderim sağlanabilirken; UV ile bu oran %44 olmaktadır (Salari ve diğ., 2005).



Şekil 3:

MTBE Bozunmasında UV ve H_2O_2 'nin Etkisi (Salari ve diğ., 2005)

Kuburovic ve diğ., (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise; yoğunlaştırılmış UV ışınımı ile bozunma %99.17 oranında gerçekleştirilmiştir. Fotolitik ve biyolojik bozunma birlikte uygulandığında ise arıtım verimi %99.5 değerine çıkmaktadır.

4.6. UV/ H_2O_2 Prosesi

UV ışığı, oksidan bir molekülü parçaladığı zaman meydana gelen serbest radikaller daha enerjik oksidanlardır. H_2O_2 , UV ışınlaması altında fotokimyasal olarak kararsızdır ve çok sayıda kimyasal madde ile reaksiyona girdiği bilinen OH^\bullet oluşturmaktadır (Akbal ve Balkaya, 2002). Birçok organik kirleticinin içme suyu ve yeraltı suyundan giderimi için yaygın olarak kullanılan bu prosesin O_3 bazlı proseslere göre esas avantajı bromürün bromat iyonu formuna girmemesidir. UV/ H_2O_2 proseslerinde MTBE giderimi %99.99 seviyesine kadar artmaktadır (Siedlecka ve Stepnowski, 2007).

O₃ eklenmesinden önce H₂O₂ uygulanması eterler için hızlı ve kolay bir giderim gerçekleşmesini sağlar. Nötral pH değerleri ve yüksek alkalinite OH⁻ oluşumunu engellemektedir. Yüksek pH ve HCO₃⁻ gibi radikal temizleyicilerin ortamda bulunmaması radikal oluşumunu desteklemektedir (Kuburovic ve diğ., 2007).

UV/H₂O₂ yönteminde H₂O₂'nin başlangıç konsantrasyonu giderim verimini etkileyen önemli bir parametredir. Yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş ve askıda katı içeren yeraltı sularında hidroksil radikali oluşturmak için daha çok H₂O₂ miktarına ihtiyaç duyulduğundan arıtım maliyeti yükselmektedir. UV/H₂O₂'nin performansını H₂O₂ miktarına ek olarak, karbonat türlerinin varlığı, pH ve doğal organik maddeler de etkilemektedir. Doğal organik maddeler, nitrat ve Fe⁺² temel UV absorpları türlerdir ve UV ışığı ile H₂O₂'nin etkileşimini engellerler (Lia ve diğ., 2008).

Graham ve diğ. (2004) tarafından UV ve UV/H₂O₂ nin karşılaştırmalı olarak uygulandığı bir giderim araştırmasında, 1200 µg/L konsantrasyondaki MTBE 61 dakika sonunda 30.3 µg/L seviyesine, aynı sürede UV/H₂O₂ ile yapılan denemelerde ise 0.6 µg/L seviyesine düşmüştür. Kalan MTBE düzeyleri sırasıyla % 2.52 ve % 0.05 oranlarındadır.

4.7. UV/O₃ Prosesi

Bu metot MTBE'nin oksidasyonu için başarılı bir yöntemdir. O₃ gazı dozajı, UV şiddeti ve su kalitesi bu yöntemin verimini etkilemektedir (Garoma ve Gurol, 2008). O₃ gazı giriş miktarı sabit tutulup, UV ışığı şiddetinin artmasıyla MTBE giderim verimi artmaktadır. Benzer şekilde tersi de geçerlidir. O₃'un hidroksil radikalleri vermesi için izlenen zincir reaksiyonlarının H₂O₂ ile hızlandırılmasına dayanan bu yöntem reaksiyon ara ürünlerinin de bozunması gerçekleştiğinden tam mineralizasyon gerçekleştirilebilir (Garoma ve Gurol, 2006).

OH⁻ oluşumu yardımıyla eterlerin su ortamından uzaklaştırılması uygulanabilir bir yöntemdir. Bu nedenle O₃'a eşmolar miktarda H₂O₂ eklenmesiyle etkin bir giderim sağlanmaktadır. UV/H₂O₂'nin uygulamaları da yüksek giderim verimleri sağlamaktadır ancak, en iyi konsantrasyon azalması UV/O₃ ile başarılmaktadır. UV/O₃ prosesi ile %90 MTBE giderimi 5 dk'da gerçekleşirken 50mg/L başlangıç konsantrasyonu ile uygulanan UV/H₂O₂ prosesinin aynı etkiyi göstermesi 27 dk sürmektedir (Baus ve diğ., 2007).

4.8. O₃/H₂O₂ Prosesi

Bu proses de MTBE arıtımı için oldukça uygundur. O₃ ve H₂O₂'nin eş zamanlı kullanımıyla ilgili yapılan deneylerde 60 dakikalık reaksiyon süresi sonucunda TOC'de %75-100 arasında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Aynı reaksiyon şartlarında H₂O₂ kullanılmadan yapılan çalışmalarda mineralizasyon %35 azalmaktadır (Rosal ve diğ., 2008). UV/H₂O₂ ve O₃/H₂O₂ proseslerinde yüksek pH'larda giderim verimlerinin artış gösterdiği düşünülmektedir (Sutherland ve diğ., 2004).

Bu proses MTBE giderimi için UV/H₂O₂ yönteminden daha etkili ve daha az masraflıdır. UV/H₂O₂'nin uygulanmasıyla arıtım maliyeti %65 artmaktadır. Ayrıca reaksiyonun hızlı olmasından dolayı aynı kalitede arıtım için uygulama zamanı azalmaktadır (Safarzadeh-Amiri, 2001).

Kimyasal oksidasyon ile MTBE gideriminde O₃ ve O₃/H₂O₂ prosesi karşılaştırılacak olursa; bu yöntemlerde reaksiyonlar etkin biçimde pH'a bağlıdır. Düşük pH değerlerinde O₃ üstün gelebilmektedir. Ortam bazikleştiğinde O₃, OH radikallerine dönüştüğünden radikal mekanizması yani O₃/H₂O₂ prosesi önem kazanır. pH 11'de ise sadece radikal mekanizması yürümektedir (Baus ve diğ., 2005).

4.9. Fenton Reaktifi (H₂O₂/Fe⁺²) ile İleri Oksidasyon Prosesi

Fenton reaktifi ile ileri oksidasyon prosesi, işletme kolaylığı ve işletme maliyetinin ucuz olmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir (Birgül ve diğ., 2007).

Fenton reaktifinin başlangıç konsantrasyonunun [FR]₀, MTBE'nin başlangıç konsantrasyonuna [MTBE]₀ oranı giderim verimi açısından önemlidir. Aynı zamanda pH'da oksidasyon üzerine etkilidir. Fenton prosesi ile OH⁻'in seçici olmayan oksidasyon şartlarında ve pH=3'te gerçekleştirilen deneylerde, MTBE 1 saatlik reaksiyon süresinde %90-99 oranında giderilebilmektedir. Her koşulda MTBE'nin verimli bir şekilde bozunması reaksiyonun ilk 3-5 dk'sında gerçekleşmiştir. Mineralizasyon bütün denemelerde düşük olup %31.7'ye ulaşmıştır. Asidik pH'ta %90'ın üzerinde giderim verim-

leri elde edilmiştir. Nötral pH değerlerinde bozunma hızı önemli ölçüde azalmaktadır (Burbano ve diğ., 2005).

Başka bir çalışmada ise; çözelti pH'ına ve $[FR_0]/[MTBE_0]$ oranına bağımlı olarak MTBE bozunması %48.1 ile %99.1 arasında değişiklik gösterdiği gözlenmiştir. MTBE bozunması nötral ve nötrale yakın şartlarda %10 kadar düşmektedir. Düşük MTBE başlangıç değerlerinde etkin olan bu yöntem MTBE giderimi için başarılı olarak uygulanabilir ancak bozunma tam olarak gerçekleşmemektedir. Nötral ve nötrale yakın pH değerlerinde İOP'lerinin performansını artırıcı alternatiflere ihtiyaç duymaktadır (Burbano ve diğ., 2005; Siedlecka ve Stepnowski, 2007).

Siedlecka ve Stepnowski (2006), MTBE ve onun yan ürünlerini gidermek amacıyla Fenton ve Fenton-like proseslerinden yararlanmışlardır. Sonuç olarak her iki prosesin de MTBE gideriminde uygulanabileceğini fakat giderim veriminin inorganik iyonların varlığına duyarlı olduğunu belirtmişlerdir.

4.10. Yarı İletken Partiküllerin Fotolizi (UV/TiO₂)

UV ışığı ve yarı iletken partiküllerin varlığında kirleticilerin bozunması yani fotokatalitik bozunma, birçok organik kirletici ve toksik madde bozunmasında önemli bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem, bir çözücüde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Hidroksil radikalleri fotokatalitik bir sistemde başlıca oksidanlardır (Bahemann ve diğ., 1991). Bu yöntemin iki anahtar parametresi TiO₂ miktarı ve UV ışık şiddetidir (Zang ve Farnood, 2005).

OH radikali ile MTBE'nin fotokatalitik bozunması olan UV/TiO₂ ışınımı ilk başarılı çalışmalardan biridir (Siedlecka ve Stepnowski, 2007). Düşük enerjili ultraviyole lamba ışınımı ve yarı iletken fotokatalizör, kirleticilerin fotokatalitik bozulması için temel öğelerdir. Yarı iletkenlerde OH[•] oluşumu; valans bandı boşluklarının adsorblanan H₂O ya da yüzey OH⁻ grupları ile reaksiyonu yoluyla ve O₂⁻ 'den, H₂O₂ oluşumu yoluyla iki şekilde sağlanmaktadır (Akbal ve diğ., 2002). TiO₂ nin anataz formunu aktive etmek için 380 nm ve daha altında bir dalga boyuna sahip UV ışığına ihtiyaç vardır. Bu da güneş enerjisinin fotokatalitik proseslerde kullanımına olanak vermektedir (Kuburovic ve diğ., 2007). Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebin artışına paralel olarak fotokatalitik proseslerde de güneş enerjisinin kullanıldığı sistemler geliştirilmiştir. Sahle-Demessie ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada; güneş panelleri ile çalışan reaktörde %99 oranında MTBE gideriminin gerçekleştiği ve bu prosesin maliyet etkin ve efektif bir giderim yöntemi olduğu belirtilmiştir.

Kuburovic ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada; MTBE'nin fotokatalitik proses ile giderimi için 5, 0.5 ve 0.25 gr/L TiO₂ eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Bozunma ürünü olan CO₂ belli aralıklarda ölçülmüştür. Fotokatalitik bozunmada yüksek oranda MTBE azalması gözlenmiştir. En düşük fotokatalizör miktarında (0.25 g/L) MTBE'nin CO₂'ye dönüşümü en fazla olduğu belirtilmiştir. TiO₂ miktarı arttıkça reaksiyon hızı azaldığı, bunun nedenin bütün katalizör yüzeyine aynı şiddetteki ışığın uygulanmasındaki güçlük olduğu bildirilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise; 5 gr/L katalizör kullanıldığında ürün olarak MTBE giderimi 150 dakikada %91'e ulaşmıştır. MTBE'nin başlangıç konsantrasyonunu artması ile giderim verimi azalmaktadır. MTBE'nin fotokatalitik bozunması suda 100 mg/L'den düşük değerleri için uygulanabilir bir yöntem olarak görülmektedir (Kuburovic ve diğ., 2007; Hu ve diğ., 2007). UV/H₂O₂ ve UV/TiO₂ uygulaması karşılaştırılırsa optimum şartlarda MTBE'nin fotoboğunması sırasıyla %98 ve %80'e ulaşmaktadır. Her iki yöntemde de MTBE başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla bozunma azalmaktadır. Yüksek TiO₂ ve H₂O₂ miktarları bozunmada ters etki gösterebilmektedir (Hu ve diğ., 2007).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

MTBE, çeşitli araştırmalarla toksisitesi ve çevresel zararları kanıtlanmış bir bileşik olmakla beraber, EPA tarafından insanlarda kanserojen olma açısından şüphe duyulan (suspect human carcinogen) maddeler sınıfına konulmuş ve içme suyunda bulunma limitini 20-40 µg/L olarak öngörmüştür. Ayrıca Mayıs 2006'dan beri benzin katkı maddesi olarak kullanımı ABD'de, EPA tarafından yasaklanmış olup (Hu ve diğ., 2007), dünya üzerindeki diğer ülkelerde yaygın olarak kullanımına devam edilmektedir (Klauson ve diğ., 2008).

MTBE'nin mikrobiyal ayrışmaya dayanıklı olması ve adsorbsiyon gibi proseslerle sadece bir fazdan diğer bir faza transfer edilmesi nedeniyle problem çözülememektedir. Son yıllarda, "temiz" reaktiflerin ve akustik metotların kullanımı organik kirleticiler içeren suların detoksifikasyonunda başarıyla uygulanmakta ve aynı başarıyı MTBE gideriminde de göstermektedir (Selli ve diğ., 2004).

MTBE giderimi için geleneksel arıtım yöntemleri olan havalandırma ve granül aktif karbon adsorpsiyonu verimli ve maliyet bakımından uygulanabilir yöntemler değildir. MTBE'nin en iyi arıtımı için UV/H₂O₂, UV/O₃ ve O₃/H₂O₂ ileri oksidasyon prosesleri uygundur. Fakat en iyi arıtım UV/O₃ kombinesi ile elde edilmiştir. O₃/H₂O₂ yöntemi de toplam organik karbonda %75-100 oranında azalma sağlayabilmektedir (Rosal ve diğ., 2008). MTBE üzerinde uygulanabilen çeşitli yöntemlerin avantaj ve dezavantajları üzerine pek çok çalışma yapılmıştır (Keller ve diğ., 1998a; Keller ve diğ., 1998b; Kuburovic ve diğ., 2007; Peter ve Von Gunten, 2007; Siedlecka ve diğ., 2007; Lia ve diğ., 2008). Literatürde verilen avantaj ve dezavantajların karşılaştırılması Tablo I'de verilmiştir.

Tablo I. MTBE üzerinde uygulanan çeşitli arıtma yöntemlerinin karşılaştırılması

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Havali sıyırıcılar	*Yüksek ve düşük akım hızlarında kullanılabilir. *Farklı varyasyonlarda konsantrasyonlar varsa GAC prosesiyle kombine olarak kullanıldığında çıkış suyu standartlara uygun hale gelebilir.	*Çözünmüş demir ve kalsiyum kuledeki dolgu materyalini tıkayabilmektedir. *Dolgu materyali üzerindeki biyolojik büyüme giderimi etkileyebilmektedir.
GAC	*Yüksek mekanik güvenilirliğe sahip basit bir sistemdir. *Farklı akım ve konsantrasyonlarda kullanılabilir.	*Doğal organik maddelerin ve çözünmüş organik maddelerin GAC'a karşı olan ilgisi MTBE'den daha yüksektir *Benzen gibi diğer organiklerin atık suda ani artışları MTBE desorbsiyonuna yol açabilmektedir.
O ₃ /H ₂ O ₂	*MTBE tamamen giderilmekte, hava uygulamaları ve tehlikeli atık deşarjı (örneğin, harcanan GAC) gibi ek işlemlere gerek duyulmamaktadır. *İçme suyu olarak kullanım amacıyla MTBE giderimi uygulanan sularda klorlama masraflarını azaltabilmektedir.	*Oksidasyon ara ürünlerin, sağlık açısından önemle üzerinde durulmalıdır. *Yüksek organik yüklemeye giderim verimini etkilemektedir. *MTBE'nin oksidasyon prosesleri ile giderimi üzerine henüz yeterince çalışma yoktur.
O ₃	*İçme suyu arıtımında tat ve koku yapıcı bileşiklerin %50'sinden fazlasının giderimi için uygulanabilir bir yöntemdir.	*Doğal sularda verimli değildir. *MTBE'nin tamamen giderimi için yeterli değildir.
UV	*H ₂ O ₂ 'nin bulunmadığı ortamda oksidasyon hızı düşüktür.	*Yoğunlaştırılmış UV ışınımı ile bozunma prosesinde verim artmaktadır.
UV/ H ₂ O ₂	*Birçok organik kirliliğin içme suyu ve yeraltı suyundan giderimi için yaygın olarak kullanılan bu prosesin O ₃ bazlı proseslere göre ana avantajı bromürün bromat iyonu formuna girmemesidir.	*Yüksek konsantrasyonda çözünmüş ve askıda katı içeren yeraltı sularında hidroksil radikali oluşturmak için daha çok H ₂ O ₂ miktarına ihtiyaç duyulduğundan arıtım maliyeti artmaktadır.
UV/ O ₃	*MTBE giderimi için UV/H ₂ O ₂ yönteminden daha etkili ve daha az masraflıdır. *Reaksiyon ara ürünlerinin de bozunması gerçekleştiğinden tam mineralizasyon gerçekleştirilebilir	*MTBE'nin oksidasyon prosesleri ile giderimi üzerine henüz yeterince çalışma yoktur.
Fenton	*Basit ve düşük fiyatlı bir prosestir *Fe ⁺² 'nin sudan uzaklaştırılması kolaylıkla sağlanabilmektedir. *Zararlı reaksiyon ürünü oluşumu diğer İOP'lere göre azdır.	*Farklı tuzların varlığında MTBE'nin bozunma hızı etkilenmektedir.
UV/TiO ₂	*TiO ₂ geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığa sahiptir.	*MTBE başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla bozunma azalmaktadır. Yüksek TiO ₂ ve H ₂ O ₂ miktarları bozunmada ters etki gösterebilmektedir.

MTBE kirlenmesine karşı su kaynaklarının korunmasında ve maliyetlerin azaltılmasında uygulanabilecek bazı çözüm önerileri aşağıda sunulmuştur:

- Bir yeraltı suyu kaynağında MTBE kontaminasyonu olduğu bilindiğinde ya da şüphe duyulduğunda, kirlenme boyutu, içme suyu kaynağına olası etkileri hemen belirlenmeli, maliyet ve riskleri minimumda tutmak için gerekli iyileştirme faaliyetleri başlatılmalı,
- Yüzeysel su kaynakları için de en iyi yönetim uygulamaları belirlenmeli,

- MTBE içeren yeraltı sularının ve yüzeysel su kaynaklarının arıtılmasına yönelik çalışmalar ivedilikle başlatılmalı,
- Eski ve yüksek emisyonlu motorlu araçların trafikten çekilmesi ve bu işlemin hızlandırılması teşvik edilmeli,
- Motorlu su taşıtları için özel emisyon gereklilikleri tespit edilmeli ve bu gerekliliklerle uyum sağlayan taşıtlar için yasal yaptırımlar belirlenmeli ve uygulanmalı,
- Etanol gibi MTBE yerine kullanılacak diğer oksidanların tüm çevresel risk değerlendirilmeleri yapılmalı,
- MTBE ile ilgili daha önce yaşanan olayların sonucunda yaşam döngüsüne olan çevresel etkileri konusunda kapsamlı analizler yapılmalı ve yasa koyucular tarafından bu etkileri göz önünde tutarak gerekli düzenlemeler yapılmalı,
- Üniversiteler ve diğer araştırma kurumlarıyla MTBE üzerine, uzun vadeli giderim, toksisite araştırmaları ve alternatif yakıtların değerlendirilmesi ile ilgili araştırmalar teşvik edilmeli ve gerçekleştirilmelidir.

Günümüzde MTBE ile ilgili hala eksik kalmış çalışma konuları mevcuttur. Bu konular arasında analitik verilerin günümüze kadar olan geçerliliği önemli bir yer tutmaktadır. Her ne kadar analitik metotlarla ilgili çoğu problem halledilmiş olsa da, yeraltı suyu örneklerinin muhafazası sırasında eterin alkole hidrolizi ve asit kalıntıları hakkında bilinmeyen noktalar mevcuttur. Günümüzde, EPA metot 8260 kullanılarak muhafaza yöntemi HCl kullanımıyla standardize edilmiştir. Bir diğer bilgi eksikliği de MTBE giderim teknolojileri ile ilgilidir. Günümüzde kullanılan giderim teknolojileri MTBE gideriminde etkili olsalar da, yan ürün olan tersiyer bütil alkol (TBA) için etkin giderim sağlayamamaktadırlar. Biyodegradasyon TBA gideriminde etkin bir yöntem olsa da içme suları için kullanılamamaktadır. Ek olarak oksijenat kontaminasyonu üzerine de çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Sonuç olarak, MTBE kirliliği çevre ve canlı sağlığı açısından birçok riski barındırmakla beraber su kaynaklarını da önemli derecede tehdit etmektedir. Bu tehdit ve risklerin minimize edilmesi için etkin ve uygun maliyetli yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu konuda yapılacak araştırmaların, MTBE ve benzeri katkı maddelerinin çevresel risk değerlendirmelerinin bir an önce başlatılması, hızlandırılması ve gerekli denetim uygulamalarının faaliyete geçirilmesi gerekmektedir.

6. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, M2008/50 nolu Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında oluşturulmuş ve bu proje tarafından desteklenmiştir.

7. KAYNAKLAR

1. Ahmed, F.E. (2001) Toxicology and human health effects following exposure to oxygenated or reformulated gasoline, *Toxicology Letters*, 123; 89–113.
2. Akbal F., Balkaya N. (2002) Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, *YTÜD*, 2002/4, 47-55
3. Anonim (2002) Drinking Water and MTBE: A Guide for Private Well Owners (Brochure). Board of Regents of the University of Wisconsin System.
4. Anonim (2009) en.wikipedia.org
5. Baehr, A.L., Stackelberg, P.E., Baker, R.J. (1999) Evaluation of the atmosphere as a source of volatile organic compounds in shallow groundwater: *Water Resources Research*, v. 35, no. 1, p. 127–136.
6. Bahnemann D., Bockelman, D., Goslich, R. (1991) Mechanistic Studies of Water Detoxification inactivated TiO₂ Suspensions, *Solar Energy Materials*, 24, 564-583, 1991
7. Baker, R.J., Best, E.W., and Baehr, A.L. (2002) Used motor oil as a source of MTBE, TAME, and BTEX to ground water: *Ground Water Monitoring & Remediation*, v. 22, no. 4, p. 46–51.
8. Baus C, Hung H-W, Sacher F, Fleig M, Brauch H-J. (2005) MTBE in drinking water production - occurrence and efficiency of treatment technologies. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 33(2):118-132.

9. Baus C. Sona M. Brauch H. (2007) Ozonation and combined ozone/H₂O₂, UV/ozone and UV/H₂O₂ for treatment of fuel oxygenates MTBE, ETBE, TAME, and DIPE from water – a comparison of removal efficiencies *Water Science & Technology* 55 (12): 307–311
10. Belpoggi, F., Soffriti, M., Marltoni, C. (1998) Pathological characterization of testicular tumors and lymphomas-leukemias, and their precursors observed in Sprague-Dawley rats exposed to methyl tertiary-butyl ether (MTBE). *European Journal of Oncology* 3 (3), 201-206.
11. Bengtsson, B.E., Tarkpea, M. (1983) The acute aquatic toxicity of some substances carried by ships. *Marine Pollution Bulletin* 14 (6), 213-214.
12. Birgül A., Solmaz S.K.A. (2007) Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması *Ekoloji* 15, 62, 72-80
13. Burbano A., Dionysiou D., Suidan M., Richardson T. (2005) Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent *Water Research* 39, 107–118
14. Cater S., Stefan M., Bolton J., Safarzadeh-Amiri A. (2000) UV/H₂O₂ Treatment of Methyl *tert*-Butyl Ether in Contaminated Waters 34 (4) : 659–662
15. Chan, M.S., Lynch R.J. (2003) Photocatalytic degradation of aqueous methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) in a supported-catalyst reactor, *Environ Chem Lett.*, 1:157–160
16. Çokay E., Şengül F. (2006) Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi 8: 2 ,1-9
17. Dakhel, N., Pasteris, G., Werner, D., and Höhener, P. (2003) Small-volume releases of gasoline in the vadose zone—Impact of the additives MTBE and ethanol on groundwater quality: *Environmental Science & Technology*, v. 37, no. 10, p. 2127–2133.
18. Deeb, R. A., Chu, K.-H., Shih, T., Linder, S., Suffet, I., Kavanaugh, M. C., Alvarez-Cohen, L. (2003) MTBE and other oxygenates: environmental sources, analysis, occurrence, and treatment. *Environ.Eng. Sci.*, 20 (5), 433-447.
19. Dourson, M.L., Felter, S.P. (1997) Route-to-route extrapolation of the toxic potency of MTBE. *Risk Anal.* 17, 717–725.
20. Drottar, K.R., Mank, M.A., Palmer, S.J., Sulaiman, M.W., Springer, T.S., Krueger, H.O. (1998) Toxicity of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) to selected marine and freshwater organisms. Abstract, SETAC 19th Annual SETAC Meeting, 15-19 November 1998, Charlotte, NC, USA.
21. EPA (Environmental Protection Agency) (1999) Achieving Clean Air and Clean Water. The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline. US EPA 420-R-99-021. Washington, DC.
22. Garoma T., Gurol M.D. (2006) Oxidation of Methyl *Tert*-Butyl Ether in Aqueous Solution by an Ozone/UV Process *Journal of Environmental Engineering*, 132:11, 1404-1412
23. Garoma T., Gurol M.D. (2008) Comprehensive Kinetic Model for the Degradation of Methyl *tert*-Butyl Ether by an Ozone/UV Process *Ind. Chem. Res.*, 47 (20), 7654–7662
24. Graham, J. L., Striebich, R., Patterson, C. L., Radha Krishnan, E., Haight, R. C. (2004) MTBE oxidation by products from the treatment of surface waters by ozonation an UV-Ozonation. *Chemosphere.*, 54: 1011-1016
25. Hockett, J.R. (1997a). Acute Toxicity of MTBE to *Daphnia magna* Under Static-renewal Test Conditions (Study Number 0480-378-003-001). ENSR, Fort Collins, CO, USA.
26. Hockett, J.R. (1997b) Short-term Sub-chronic Toxicity of MTBE to *Ceriodaphnia dubia* Under Static-renewal Test Conditions (Study Number 0480-378-004-001). ENSR, Fort Collins, CO, USA.
27. HSDB (1997) Hazardous Substances Data Bank (HSDB): *t*-Butyl Methyl Ether. Last revised on April 23, 1997. Bethesda, Maryland: National Library of Medicine (NLM), National Toxicology Program (NTP).
28. Hu, Q., Zhang, C., Wang, Z., Chen, Y., Mao, K., Zhang, X., Xiong, Y., Zhu, M. (2007) Photodegradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂, *Journal of Hazardous Material*, 154(1-3):795-803
29. Kang J., ve Hoffmann M., (1998) Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Destruction of Methyl *tert*-Butyl Ether by Ultrasonic Irradiation in the Presence of Ozone *Environ. Sci. Technol.*, 32 (20), 3194–3199
30. Keller AA, Sandall OC, Rinker RG, Mitani MM, Bierwagen B, Snodgrass MJ. (2000) An evaluation of physicochemical treatment technologies for water contaminated with MTBE. *Ground Water Monitor Remed* 20:114–134
31. Keller, A.A., Froines J., Koshland C., Reuter J., Suffet I., Last J. (1998a) Health & Environmental Assessment of MTBE, Summary and Recommendations, in Health and environmental assessment of MTBE, vol. 1. UC Toxics Research and Teaching Program, UC. Davis.

32. Keller, A.A., Sirivithayapakorn, S., Kram, M. (1999) Remediation of MTBE contaminated water and soil. *Remed J* 10:55–68
33. Keller, AA, Sandall, OC, Rinker, RG, Mitani, MM, Bierwagen, B and Snodgrass, MJ. (1998b) Cost and Performance Evaluation of Treatment Technologies for MTBE-Contaminated Water. UC SR&TP Report to the Governor of California
34. Kinner N.E. (2001) Fate, transport ve remediation of MTBE. Bedrock: Bioremediation Center / Environmental Engineering University of New Hampshire Durham, NH. April 23. available at: <http://www.asce.org/pdf/kinnertestimony>
35. Klauson D., Portjanskaja E. , Preis S. (2008) Visible light-assisted photocatalytic oxidation of organic pollutants using nitrogen-doped titania *Environ Chem Lett* 6:35–39
36. Kuburovic, N., Todorovic, M., Raicevic, V., Orlovic, A., Jovanovic, L., Nikolic, J., Kuburovic, V., Drmanic, S., Solevic, T. (2007) Removal of methyl tert-butyl ether from wastewaters using photolytic, photocatalytic and microbiological degradation processes. *Desalination*, 213, 123-128.
37. Lane J., Eighmey C., Timmons T., Pate D. (2002) Technologies for Treating MTBE and Other Fuel Oxygenates University of Missouri - Rolla Final Report Comparative Treatment Study Of MTBE and Alternative Fuel Oxygenates
38. Lia K., Hokanson D., Crittenden J., Trussell R., Minakata D. (2008) Evaluating UV/H₂O₂ Processes For Methyl Tert-Butyl Ether And Tertiary Butyl Alcohol Removal: Effect Of Pretreatment Options and Light Sources *Water Research* 42 : 5045 – 5053
39. Longo, S.E. (1995) Effects of Methyl tert-butyl Ether and Naphthalene on the Embryo of the Japanese Medaka (*Oryzias latipes*). MS thesis, Graduate School-New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey and The Graduate School of Biomedical Sciences Robert Wood Johnson Medical School, NJ, USA.
40. Malley, J.P., Eliason P.A, Wagler J.L. (1993) Point-of-entry treatment of petroleum contaminated ground water. *Water Environment Research* 65(2): 119-128.
41. Naddafi, K., Nabizadeh, R., Baiggi A. (2008) Bioassay of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) toxicity on rainbow trout fish, *Journal of Hazardous Materials* 154; 403–406
42. Pasteris, G., Werner, D., Kaufmann, K., Höhener, P., (2002) Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds—A large scale lysimeter experiment: *Environmental Science & Technology*, v. 36, no. 1, p. 30–39.
43. Peter A., Von Gunten U. (2007) Oxidation Kinetics of Selected Taste and Odor Compounds During Ozonation of Drinking Water *Environ. Sci. Technol.*, 41 (2), 626–631
44. Richardson D. (2003) Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues *Anal. Chem.*, 75 (12), 2831–2857
45. Robert, D., Malato, S. (2002) Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci. Total Environ.*, 291, 85-97.
46. Rosal R., Rodriguez A., Perdigon-Melon J., Petre A., Garcia-Carva E. (2008) Oxidation of dissolved organic matter in the effluent of a sewage treatment plant using ozone combined with hydrogen peroxide (O₃/H₂O₂) *Chemical Engineering Journal* doi:10.1016/j.cej.2008.11.019
47. Safarzadeh-Amiri, A. (2001) O₃/H₂O₂ Treatment Of Methyl-Tert-Butyl Ether (MTBE) In Contaminated Waters *Wat. Res.* 35: 15, 3706–3714
48. Sahle-Demessie, E., Enriquez J., Gupta, E.G. (2002) Attenuation of methyl *tert*-butyl ether in water using sunlight and a photocatalyst: *Water Environment Research*, v. 74, no. 2, p. 122-130.
49. Salari D., Daneshvar N., Aghazadeh F., Khataee A.R. (2005) Application of artificial neural networks for modeling of the treatment of wastewater contaminated with methyl *tert*-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ process, *Journal of Hazardous Materials* 125: 205–21
50. Selli E., Bianchi C.L., Pirola C. Bertelli M. (2004) Degradation of methyl tert-butyl ether in water: effects of the combined use of sonolysis and photocatalysis *Ultrasonics Sonochemistry* 12: 395–400
51. Siedlecka E.M, Stepnowski P. (2006) Decomposition rates of methyl *tert*-butyl ether and its by-products by the Fenton system in saline wastewaters *Separation and Purification Technology* 52 : 317–324
52. Siedlecka E.M, Stepnowski P. (2007). Application of fenton and fenton-like process for the oxidation of MTBE and its by-products in saline wastewaters. September. Faculty of Chemistry, University of Gdansk, ul. Sobiesko 18, PL-80-952 Gdansk, Poland.
53. Siedlecka E.M, Wiechowska A., Stepnowski P. (2007) Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent *Journal of Hazardous Materials* 147 :497–502

54. Solmaz S.K.A., Üstün G.E., Birgül A., Yonar T. (2009) Advanced Oxidation Of Textile Dyeing Effluents: Comparison Of Fe^{+2}/H_2O_2 , Fe^{+3}/H_2O_2 , O_3 And Chemical Coagulation Processes (Basım aşamasındadır)
55. Squillace P.J, Pankow J.F, Korte N.E, Zogorski J.S. (1997) Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether (MTBE). J. Environ. Toxicol. Chemistry 16(9): 1836-1844. September.
56. Sutherland,J., Adams C., Kekobad J. (2004) Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters, Water Research 38:193–205
57. U.S. EPA (1997) Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE). December. Fact Sheet 4 pp. And Advisory 42 pp. EPA-822-F-97-009. ODW 4304. Health and Ecological Criteria Division, Office of Science and Technology, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C.: U.S. EPA.
58. Üstün G.E., Solmaz S.K.A., Birgül A. (2007) Regeneration of industrial district wastewater using a combination of fenton process and ion exchange-A case study” , Resources, Conservation and Recycling,52(2),425-440
59. Wang, Y., Chen, C., Wu T., Xu J., Han, X. (2008) Methyl tert-butyl ether (MTBE) induced Ca^{2+} -dependent cytotoxicity in isolated rabbit tracheal epithelial cells, Toxicology in Vitro 22 ; 1734–1741
60. Werner, I., Kogera, C.S., Deanovic, L.A., Hinton, D.E. (2001) Toxicity of methyl-tert-butyl ether to freshwater organisms, Environmental Pollution 111 83-88
61. Wilhelm, M.J., Adams,V.D, Curtis J.G, Middlebrooks E.J (2002) Carbon Adsorption and Air-Stripping Removal of MTBE from River Water J. Envir. Eng.128: 813-823
62. Zang Y., Farnood R., (2005) Photocatalytic decomposition of methyl *tert*-butyl ether in aqueous slurry of titanium dioxide Applied Catalysis B: Environmental Volume 57, Issue 4, 26 May 2005, Pages 275-282
63. Zogorski JS, Morduchowitz A, Baehr AL, Bauman BJ, Drew RT, Korte NE, Lephram WW, Pankow JF, & Washington ER. (1996) Fuel oxygenates and water quality: Current understanding of sources, occurrence in natural waters, environmental behavior, fate, and significance. Washington, DC, Office of Science and Technology Policy, 91 pp (Final report prepared for the Interagency Oxygenated Fuel Assessment).
64. Zogorski, J. S., Carter, J. M., Ivahnenko, T., Lapham, W.W., Moran, M.J., Rowe, B.L., Squillace, P.J., and Toccalino, P.L. (2006) The quality of our Nation’s waters -Volatile organic compounds in the Nation’s ground water and drinking-water supply wells. U.S. Geological Survey Circular 1292.

Makale 02.04.2009 tarihinde alınmış, 16.07.2009 tarihinde düzeltilmiş, 16.07.2009 tarihinde kabul edilmiştir. İletişim Yazarı: S. K. A. Solmaz (akal@uludag.edu.tr).