T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİNDE MEMBRAN FİLTRASYON İLE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ

Hazırlayan
Emine Büşra ÇOLAKOĞLU

Danışman
Doç. Dr. Nuray ATEŞ
II. Danışman
Doç. Dr. Niğmet UZAL

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2019
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİNDE MEMBRAN FİLTRASYON İLE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Emine Büşra ÇOLAKOĞLU

Danışman
Doç.Dr. Nuray ATEŞ
II. Danışman
Doç. Dr. Niğmet UZAL

Bu çalışma; 115Y013 kodlu TÜBİTAK projesi ve FYL-2018-7852 kodlu Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Haziran 2019
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Emine Büşra ÇOLAKOĞLU



"Evsel Atıksu Arıtma Tesisinde Membran Filtrasyon İle Mikrokirletici Giderimi" adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi' ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan
Emine Büşra ÇOLAKOĞLU

Danışman
Doç.Dr. Nuray ATEŞ

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Başkanı
Prof. Dr. Oktay ÖZKAN

Doç.Dr. Nuray ATEŞ ve Doç.Dr. Niğmet UZAL danışmanlığında Emine Büşra ÇOLAKOĞLU tarafından hazırlanan **"Evsel Atıksu Arıtma Tesisinde Membran Filtrasyon ile Mikrokirletici Giderimi"** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

13/06/2019

JÜRİ:

Danışman	: Doç.Dr. Nuray ATEŞ	.....
Üye	: Doç.Dr. Filiz DADAŞER ÇELİK	.....
Üye	: Doç.Dr. Okan Tarık KOMESLİ	.....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 25/06/2019 tarih ve 2019/186-14 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

25/06/2019

Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca bilimsel katkılarıyla beni aydınlatan, yardımlarını esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Nuray ATEŞ'e teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorlukları aşmamda yardımlarından dolayı Doç. Dr. Niğmet UZAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında gösterdikleri yardımlardan ötürü Dr.Öğr.Üyesi Hamdi MIHÇIOKUR, Doç.Dr. Serkan ŞAHAN, Uzman Mehmet ÇADIR'a ve aynı laboratuvarı paylaştığımız sevgili çalışma arkadaşım Melek PEKDOĞAN'a, beni bu süreçte destekleyen sevgili arkadaşlarım Şüheda BİLİCİ, Şeyma CAN, Nuriye DAŞKESEN ve Selin EREGÜLER'e en içten duygularımla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (Proje No 115Y013) ve Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (Proje No: FYL-2018-7852) tarafından desteklenmiştir. 115Y013 Proje No'lu TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak çalışmama olanak sağlayan proje yürütücüsü Prof.Dr. Ülkü YETİŞ'e teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca beni destekleyen ve tez çalışmam süresince büyük bir sabır ve anlayış göstererek maddi, manevi yardımlarını benden esirgemeyen, tüm hayatım boyunca beni destekleyerek bugünlere gelmemi sağlayan canım anneme ve babama, sevgili abime sonsuz teşekkürler.

Emine Büşra ÇOLAKOĞLU

Haziran 2019, KAYSERİ

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİNDE MEMBRAN FİLTRASYON İLE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ

Emine Büşra ÇOLAKOĞLU

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2019
Danışman: Doç.Dr. Nuray ATEŞ
II. Danışman: Doç.Dr. Niğmet UZAL

ÖZET

Bu çalışmada, Yeşilırmak havzasında endüstriyel kirlilik oluşturan iki farklı mikrokirletici olan tribütil fosfat (TBP) ve flutriafol'ün (FTF) ters ozmoz (RO) prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Tez çalışmasında öncelikle, mikrokirleticiler dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLMME) yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiştir ve gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) cihazında analiz yöntemi optimize edilmiştir. RO prosesi ile giderim çalışmaları için 3 farklı membran (AD, BW30 ve SW30) seçilmiş ve bu membranlarla giderim çalışmaları iki farklı basınçta (10 ve 20 bar) gerçekleştirilmiştir. TBP ve FTF mikrokirleticilerinin giderimi iki farklı konsantrasyon (100 ve 500 µg/L) için test edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu 500 µg/L TBP olan testlerde %98 (BW30), %99 (AD) ve %99 (SW30) giderim verimi elde edilmiştir. Diğer taraftan, 100 µg/L TBP içeren atıksularda giderim verimleri ise %76 (BW30), %74 (AD), %67 (SW30) olarak gözlenmiştir. FTF giderim çalışmasında, 100 µg/L FTF içeren atıksuda %100 (BW30), %81 (AD), %100 (SW30) giderim sağlanmıştır. RO filtrasyonunda basınç değişiminin pestisit giderimine etkisini olmadığı anlaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikrokirletici, tribütil fosfat, flutriafol, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, ters ozmoz.

MICROPOLLUTANT REMOVAL BY MEMBRANE FILTRATION IN DOMESTIC WASTEWATER TREATMENT PLANT

Emine Büsra COLAKOGLU

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
Master Thesis, June, 2019
Supervisor: Assoc. Prof.Dr. Nuray ATES
Co-Advisor: Assoc. Prof.Dr. Nigmet UZAL

ABSTRACT

In this study, the removal of tributylphosphate (TBP) and flutriafol (FTF), which are two different micropollutants contributing the industrial pollution in Yeşilırmak Basin, were investigated by reverse osmosis (RO) process. Firstly, micropollutants were extracted using dispersive liquid-liquid microextraction (DLMME) method and the analysis methods was optimized for analysis in gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). In the study, 3 different membranes (AD, BW30 and SW30) were selected for removal for removal of pesticides and removal tests were carried out under two different pressures (10 and 20 bar). The removal performances were tested using treated wastewater by spiked TBP (100 and 500 µg/L) and FTF (100 µg/L). While 98% (BW30), 99% (AD) and 99% (SW30) removal efficiencies were obtained at the initial concentration of 500 µg/L TBP, the removal of TBP in 100 µg/L initial concentration were 76% (BW30), 74% (AD) and 67% (SW30). In the FTF removal tests, 100% (BW30), 81% (AD) and 100% (SW30) performances were achieved. It was found that pressure change in RO filtration had no effect on pesticide removal.

Keywords: Micropollutant, tributyl phosphate, flutriafol, dispersive liquid-liquid microextraction, reverse osmosis.

İÇİNDEKİLER

EVSEL ATIKSU ARITMA TESİSİNDE MEMBRAN FİLTRASYON İLE MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ..... **i**

YÖNERGEYE UYGUNLUK ..... **i**

TEŞEKKÜR ..... **iv**

ÖZET ..... **v**

ABSTRACT ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR VE SİMGELER ..... **ix**

TABLOLAR LİSTESİ ..... **x**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **xi**

GİRİŞ **1**

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Mikrokirleticinin Tanımı **3**

1.2. Mikrokirleticileri Analiz Yöntemleri **3**

1.3. Mikrokirleticileri Arıtma Yöntemleri **6**

1.4. Sucul Ortamlarda Mikrokirleticiler **9**

1.5. Yeşilırmak Havzasının Genel Özellikleri **12**

1.5.1. Sanayi Durumu **13**

1.5.2. Çevresel Baskı Oluşturan Faktörler **14**

1.6. Mikrokirleticiler **15**

1.6.1. Tribütil Fosfat (TBP) **15**

1.6.2. Flutriafol (FTF) **17**

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Materyal 19

2.1.1. Atıksu 19

2.1.2. Kimyasallar 19

2.2. Yöntem 20

2.2.1. Ekstraksiyon Yönteminin Geliştirilmesi 20

2.2.1.1. TBP 20

2.2.1.2. FTF 21

2.2.2. GC-MS Analizleri 21

2.2.3. Membran Filtrasyon Düzeneği 24

2.2.4. Temas Açısı, SEM ve AFM analizleri 27

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. TBP 29

3.2. FTF 34

4. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER 39

KAYNAKÇA 41

ÖZGEÇMİŞ 49

KISALTMALAR VE SİMGELER

Sembol	Anlamı
CAS	Chemical Abstracts Service
DDT	Dikloro Difenil Trikloroethan
EC_{50}	Etkin Konsantrasyon
EDC	Endokrin Bozucu Kimyasallar
FTF	Flutriafol
GAC	Granüler Aktif Karbon
KOW	Oktanol su dağılım katsayısı
LC_{50}	Letal Konsantrasyon
MWCO	Moleküler ağırlık engelleme sınırı (Molecular Weight Cut-Off)
NSAID	Non-steroidal anti-inflamatuar ilaçlar
PAC	Toz Aktif Karbon
PCB	Poliklorlu Bifenil
PCP	Phencyclidine (Fensiklidin)
REACH	Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması
TBP	Tribütil fosfat
TCEP	Tri(2-karboksietil) fosfin
TCPP	Tri(2-kloroetil) fosfat

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. Sucul ortamdaki mikrokirletici türleri ve kaynakları 10
Tablo 2. İllere göre sanayi sektörleri 13
Tablo 3. İllere göre sanayi sektörleri-2 14
Tablo 4. Havzada baskı oluşturan faktörler 14
Tablo 5. Havzalardaki ÇKS değerlerinin aştığı deşarj sayısı 15
Tablo 6. İzlenen AAT'lerde tespit edilen kirletici konsantrasyonlarının ÇKS aşım katları 15
Tablo 7. Ham atıksu karakterizasyonu 19
Tablo 8. TBP'nin ekstraksiyonu için kullanılan solventler 20
Tablo 9. Kullanılan membranlar ve uygulanan basınçlar 26
Tablo 10. Membran filtrasyon çalışmasında kullanılan membranların özellikleri 26
Tablo 11. Membran filtrasyon işletme koşulları 27
Tablo 12. TBP deneyinde (500 µg/L) kullanılan BW30, SW30 ve AD membranlarının saf su ve atıksu akı değerleri 32
Tablo 13. TBP deneyinde kullanılan membranların temas açısı değerleri 32
Tablo 14. TBP deneyinde (100 µg/L) kullanılan BW30, AD ve SW30 membranlarının saf su ve atıksu akı değerleri 33
Tablo 15. FTF deneyinde kullanılan BW30, AD ve SW30 membranlarının saf su ve atıksu akı değerleri 37
Tablo 16. FTF deneyinde kullanılan membranların temas açısı değerleri 37

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. TBP'nin alıkonma süresi 22
Şekil 2. TBP'nin m/z iyonları 22
Şekil 3. FTF'nin alıkonma süresi 22
Şekil 4. FTF'nin m/z iyonları 23
Şekil 5. TBP için elde edilen standart kalibrasyon grafiği 23
Şekil 6. FTF için elde edilen standart kalibrasyon grafiği 24
Şekil 7. Laboratuvar ölçekli membran sisteminin şematik görünümü 24
Şekil 8. Temas açısı cihazı 28
Şekil 9. BW30, AD, SW30 membranlar ile TBP (500 µg/L) arıtımında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişimleri (10-20 bar) 30
Şekil 10. Membranların AFM ve SEM görüntüleri 30
Şekil 11. Membranların AFM ve SEM görüntüleri. 31
Şekil 12. Membranların AFM ve SEM görüntüleri 31
Şekil 13. BW30, AD, SW30 membranlar ile TBP (100 µg/L) arıtımında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişimleri (10-20 bar) 34
Şekil 14. BW30, AD, SW30 membranlar ile FTF (100 µg/L) arıtımında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişimleri (10-20 bar) 35
Şekil 15. Membranların AFM ve SEM görüntüleri 35
Şekil 16. Membranların AFM ve SEM görüntüleri 36
Şekil 17. Membranların AFM ve SEM görüntüleri 36

GİRİŞ

Son yıllarda farklı yerlerdeki çeşitli su kaynaklarında bulunan mikrokirleticiler, hem su ortamı hem insan sağlığı açısından potansiyel bir endişe yaratmaktadır. Bu kirleticilerin büyük bir çoğunluğu insan faaliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar arasında ilaçlar, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonları, endüstriyel kimyasallar, pestisitler ve poliaromatik karbonlar bulunmaktadır (Nas vd., 2017). Mikrokirleticiler su ortamı için toksiktirler ve mikroorganizmalar veya ışık aracılığıyla bozulmadan su içinde kalırlar (Cho vd., 2014). Suda genel olarak ng/L'den µg/L'ye kadar değişen oranlarda eser miktarlarda bulunmaktadırlar (Luo vd., 2014).

Dünya'daki çoğu atıksu arıtma tesisi özellikle mikrokirleticilerin giderilmesi için tasarlanmamıştır. Mikrokirleticiler, farklı fiziksel ve kararlı yapıları nedeniyle tamamen giderilmeden su kaynaklarına girebilmektedir (Nas vd., 2017). Bu yüzden, atıksu arıtma tesislerinden arıtılmadan deşarj edildiği için su kaynaklarının büyük miktarlarda mikrokirleticiye maruz kaldığı düşünülmektedir (Cho vd., 2014). Dolayısıyla bu bileşiklerin birçoğu su ortamına girebilir, yaban hayatına yönelik tehditler oluşturabilir ve içme suyu endüstrisinde sorunlara neden olabilmektedir (Luo vd., 2014).

Genel olarak, mikrokirleticilerin özellikleri farklı olduğu için belirli bir arıtma yöntemi bulunmamaktadır. Mikrokirleticilere uygulanan alternatif arıtma yöntemleri; koagülasyon-flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu (PAC ve GAC), ozonlama ve ileri oksidasyon işlemleri (AOP), membran proseslerdir (Nas vd., 2017). Bu konuda dünyada atıksu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin giderimine yönelik ek alternatif yöntemleri eklenerek yapılan sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Ülkemizde ise bu alanda farmasötik ilaçlardan kaynaklanan mikrokirleticilerin arıtılması hakkında az sayıda çalışmalar bulunmaktadır.

Orman ve Su İşleri ve Bakanlığı (OSİB) tarafından yürütülmekte olan Su Çerçeve Direktifi (SÇD) uyumu çalışmalarında, çeşitli nehir havzaları için nehir havzaları yönetim planları hazırlanmaktadır. Bu kapsamda, Yeşilırmak Havzası'nda su kirliliğine yol açan noktasal ve yayılı kirlilik kaynaklarının, Yeşilırmak'ta "iyi durum" hedefine yönelik olarak yönetilmesi için TÜBİTAK tarafından desteklenen 115Y013 nolu proje çalışmaları yürütülmektedir. Projenin amacı OSİB'e teknik destek sağlayacak bir şekilde Yeşilırmak Havzası'nda SÇD uyum çalışmalarının yürütülmesi ve Yeşilırmak Havzası için yönetim planı hazırlanmasına temel teşkil etmek üzere, tüm su kütlelerinde noktasal ve yayılı kirletici kaynakların yönetimi için bir strateji geliştirilmesidir. Proje kapsamında, Yeşilırmak Havzasında belirlenen noktalarda yapılan örneklemelerde 81 mikrokirletici 3 yıl boyunca izlenmiştir. Bu mikrokirleticiler arasında ÇKS değerlerini aşan kirleticilerden tribütil fosfat (TBP) ve flutriafol (FTF) bu tez çalışması kapsamına alınmıştır. Havzada, tribütil fosfat 5 arıtma tesisinin, flutriafol ise 3 arıtma tesisinin çıkışında tespit edilmiştir. Tribütil fosfat ÇKS değerlerini 1 kat ve 10 kat aşarken, flutriafol ise ÇKS değerini 1 kat aştığı tespit edilmiştir.

Tezin Amacı: Tez çalışmasının amacı, Yeşilırmak Havzası'nda ÇKS değerlerini aşan mikrokirleticilerden TBP ve FTF'nin ters ozmoz prosesi (RO) ile giderimini araştırmaktır. Çalışma kapsamında 3 farklı RO (AD, BW ve SW) iki farklı basınçta (10 ve 20 bar) işletilmiş ve membran proses verimi ortaya konmuştur.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Mikrokirleticinin Tanımı

Yeni görülen/ortaya çıkan kirleticiler (emerging contaminants) olarak da bilinen mikrokirleticiler, son 25 yılda, sadece sanayileşmiş bölgelerde değil, aynı zamanda daha uzak ortamlarda ve doğal sularda ng/L'den birkaç μg/L'ye kadar değişen konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Bu mikrokirleticiler arasında farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, yangın geciktiriciler, nano partiküller, steroid hormonları, endüstriyel kimyasallar, pestisitler ve diğer birçok yeni bileşik (Tablo 1) içermektedir. (Sauvé vd., 2014; Luo vd., 2014). Bu kirleticilerin bazıları hiç bozunmaya uğramamıştır (DDT, lindane, PCB gibi kalıcı organik kirleticiler). Bu nedenle, su veya hava yoluyla, kaynaklarından yüzlerce hatta binlerce kilometre uzakta konumlara taşınabilirler. Kalıcı olmayan kirleticilerin ise bozunması ve yayılması da ayrıca sorun teşkil etmektedir. (Luo vd., 2014; Schwarzenbach vd., 2006). Bu yüzden mikrokirleticilerin canlı organizmalar ve ortamlar üzerindeki toksik etkileri bilinmemektedir.

1.2. Mikrokirleticileri Analiz Yöntemleri

Mikrokirletici analizleri, numune hazırlama (ekstraksiyon), aletsel analiz ve elde edilen verilerin değerlendirilmesi temel adımlarını içermektedir. Yöntemler ve analizler kirleticilere göre değişmektedir. Ayrıca bu yöntem ve analizler kirleticilere göre geliştirilip, uygulanabilmektedir. Ekstraksiyon endüstride; altın, ilaç, petrol, kozmetik, gıda gibi birçok alanda kullanılan, alkol, su, organik çözücüler kullanılarak bitkisel, hayvansal veya sentetik hammaddelerin saflaştırılması ve bileşenlerinin arındırılmasında verimli bir ayırma işlemidir. (Geankoplis, 1992; Perry vd., 1985). Ekstraksiyon yöntemi, organik çözücüler kullanılarak blender veya santrifüj cihazı yardımıyla kirleticilerin polar olmayan örneklerden ayrılmasıdır. En çok kullanılan

organik çözücüler; asetonitril, aseton, etil asetat ve metanol gibi çözücülerdir. Ekstraksiyon yöntemlerinden son yıllarda en çok kullanılan yöntem ise katı faz ekstraksiyonu (solid phase extraction, SPE)'dur. SPE, ekstraksiyon ve temizleme amacıyla kullanılan ve başarıyla uygulanan bir örnek hazırlama yöntemidir (Yavuz vd., 2016).

Başka bir ekstraksiyon çeşidi olan sıvı-sıvı ekstraksiyon (liquid-liquid extraction, LLE), homojen sıvı çözeltilerin bileşenlerini (çözünenleri) ayırmak için önemli bir yöntemdir. Bu ayırma işleminde, karışıma karışmayan veya kısmen karışabilen ikinci sıvı çözücü eklenir ve karışımın çözeltileri iki faz arasında dağıtılır (Dahal vd., 2016). Bununla birlikte, emülsiyon oluşumu, büyük örnek hacimleri ve toksik organik çözücülerin kullanılması çok miktarda kirletici madde oluşumuna ve LLE yönteminin pahalı, zaman alıcı olmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı başka yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonudur (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME). Rezaee vd. (2006) tarafından geliştirilen bu yöntem, uygun bir ekstraksiyon solventi kullanımına dayanan basit ve hızlı bir mikroekstraksiyon tekniğidir. Klororobenzen, kloroform veya karbon disülfid gibi organik çözücüler ekstraksiyon solventi olarak kullanılmaktadır. Yüksek yoğunluklu, hem ekstraksiyon solventi hem de sulu fazlarla karışabilen metanol, asetonitril veya aseton da dispersif solventler olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde, numune içine ekstraktan faz ve dispersif karışımı hızla enjekte edildiğinde yüksek bir türbülans oluşur. Bu türbülanslı rejim, sulu örnek boyunca dağılmış küçük damlacıkların oluşumuna neden olur. Emülsiyonlaştırılmış damlacıklar ara yüzey alanına sahiptir. Bulutlu çözeltinin oluşmasından sonra, ekstraksiyon solventi ile sulu numune arasındaki yüzey alanı çok büyüktür, bu yüzden denge durumu hızlı bir şekilde elde edilir ve bu nedenle ekstraksiyon süresi çok kısadır. Bu durum, DLLME'nin temel avantajıdır. Bulutlu çözeltinin santrifüjlenmesinden sonra, konik bir tüpün tabanında çökelmiş bir faz alınır ve analiz edilir. DLLME'nin diğer avantajları arasında işlem kolaylığı, hızlılık, düşük maliyet, yüksek geri kazanım, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevre dostu olması vardır (Rezaee vd., 2010).

Numunelerde aranan kirleticilerin ekstraksiyonundan sonra analiz aşamasında hedef kirleticilerin tespiti için analitik yöntemler ve cihazlar kullanılmaktadır. Kullanılan cihazlar kirleticinin özelliklerine göre değişebilmektedir. Bu yöntemlerden biri olan

kromatografik yöntemler içerisinde hareketli faz olarak kullanılan gazlar olan helyum veya azotun kullanıldığı gaz kromatografisi (GC) yöntemi, pestisitlerin ve birçok kirleticinin analizi amacıyla kullanılan ilk yöntemlerdendir ve günümüzde de ve çeşitli detektörlerle birçok pestisit türünü analizi yapılmaktadır. GC detektörleri çok iyi hassasiyet yanında, son derece basit örnek hazırlama ve temizleme sonrasında bile yüksek hassaslıkta analiz olanağı sağlamaktadır. Bunlar içinde Alevli İyonlaştırma Detektörü (Flame Ionization Detector), Elektron Yakalama Detektörü (Electron Capture Detector, ECD), Azot-Fosfor Detektörü (Nitrogen-Phosphorus Detector) gibi detektörler bulunmaktadır (Yavuz vd., 2016).

Çoklu kalıntı analizleri için son zamanlarda en çok kullanılan detektör, kütle spektrometredir (mass spectrometry, MS). Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS), analitin fragmentlerine ayırarak, kütle spektrumundaki standart maddelerle veya kütüphanedeki verilerle karşılaştırarak kullanılan etkili bir yöntemdir. Kütüphane taraması sayesinde çok geniş alandaki kirleticilerin hassas bir şekilde tespitinde kullanılmaktadır (Villaverde vd., 2016; Malik vd., 1999). GC-MS'te analitleri yüksek hassaslıkta tespit etmeye yarayan iyonizasyon teknikleri vardır. Bunlardan biri olan elektron çarpışma (EI) yönteminde, madde vakum altında elektron bombardımanına maruz bırakılmaktadır. Ancak, moleküler iyonların her zaman EI spektrumunda olmaması nedeniyle kimyasal iyonizasyon yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde, elektron çarpışmasında iyonizasyona uğrayan iyonlar reaktif bir gazla ile yüklenir ve ilave iyonların oluşması sağlanır. Maddenin moleküler ağırlığına ilişkin kesin bilgi veren bu iyonlar sanal iyonlardır. Uygulamalarda, bu yönteme gerek kalmadan, EI iyonizasyon ve seçilmiş iyon-izleme (selected ion-monitoring, SIM) modu ile yeterli seçicilikte ve hassasiyette sonuçlar elde edilebilmektedir (Villaverde vd., 2016; Andreu vd., 2004). Bahsedilen GC-MS modları iki şekilde gerçekleşmektedir. SIM modunda, aranan maddelerin iyonları bilinmekte ve seçilmiş bu iyonların yüksek hassasiyetle belirlenmesi sağlanabilmektedir. İyon yapısının bilinmemesi durumunda ise tarama (full scan) mod kullanılmakta, seçicilik ve hassasiyet SIM moduna göre daha düşük kalmaktadır (Yavuz, vd., 2016).

1.3. Mikrokirleticileri Arıtma Yöntemleri

Çeşitli özelliklere sahip olan mikrokirleticilerin giderimini sağlamak için özel bir arıtma yöntemi henüz mevcut değildir. Bu yüzden, geleneksel arıtma yöntemleri ve bu yöntemler iyileştirilerek mikrokirleticilerin giderimi yapılmaktadır. Koagülasyon-flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu (PAC ve GAC), ozonlama ve ileri oksidasyon işlemleri (AOP), membran prosesler gibi alternatif arıtma yöntemleri kullanılarak mikrokirleticilerle kontamine olmuş atıksular arıtılmaktadır (Nas vd., 2017).

Koagülasyon-flokülasyon, partikül maddeleri, kolloidleri ve bazı çözünmüş maddeleri uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Genel olarak, mikrokirleticiler koagülasyon-flokülasyon işlemi ile arıtıldığında düşük verimler elde edilmektedir. Yapılan bir çalışmada ikincil atıksudaki mikrokirleticiler, koagülasyon-flokülasyon işlemi ile uzaklaştırmaya çalışılmıştır. Bunların arasında, ketoprofen <%90, diklofenak %78, naproxen %41, galaxolide %26, tonalide %38 ve tribütil fosfatta %3 giderim gözlenmiştir (Matamoros vd., 2013). Başka bir çalışmada hastane atıksularında aynı mikrokirleticilerin giderimi (galaxolide, tonalide ve oktilfenol) yaklaşık %80 bulunmuştur. Ayrıca atıksuda bulunan diğer bileşikler diklofenak %46, naproxen %42 ve ibuprofen %23 oranlarında giderilmiştir (Suarez vd., 2009).

Aktif karbonlarla adsorpsiyon, içme suyundaki tat ve kokuyu kontrol etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik ayrıca ikincil atıkların arıtımı için büyük bir potansiyele sahiptir ve mikrokirleticilerin koagülasyon-flokülasyon işlemi ile giderimi karşılaştırıldığında daha etkili olduğu kanıtlanmıştır (Choi vd., 2008). Hem toz aktif karbon (PAC) hem de granüler aktif karbon (GAC), adsorpsiyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada iki günlük bir alıkonma süresinde PAC kullanılarak MBR ile arıtılan bir hastane atığındaki mikrokirleticilerin giderimi araştırılmıştır. 8, 23 ve 43 mg/L'lik PAC dozları ve 2 günlük tutulma süresi ile, PAC reaktörü mikrokirleticilerin çoğunu (ilaç, metabolit ve endüstriyel kimyasallar) yaklaşık %86 oranında gidermiştir (Kovalova vd., 2013). GAC ile yapılan bir çalışmada ilk GAC kolonuna (düşük akışlı) aerobik çıkış suyu, ikinci GAC kolonuna gerçek konsantrasyonları 40 ng/L ile 7,9 μg/L olan mikrokirleticiler ve aerobik çıkış suyu eklenmiştir. İlk durumdaki kolonda atıksudaki tüm bileşiklerin uzaklaştırılması genellikle %67 civarında, özellikle etil-, propil-, bütilparaben, triklosan ve kafein için

%60 civarında giderim sağlanmıştır. İkinci durumda, çoğu bileşik de etkili bir şekilde giderilmiştir. Spesifik olarak, tonalid ve nonilfenol'ün giderim verimleri %50, galaxolide ise %90'dan fazla bulunmuştur (Hernandez-Leal vd., 2011).

Bazı mikrokirletici maddelerin ısıya dayanaklı olması nedeniyle, geleneksel fizikokimyasal ve biyolojik prosesler bu bileşiklerin yeterli şekilde giderimini sağlayamamaktadır. Sorunun üstesinden gelmek için ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri (AOP) alternatif olarak düşünülebilmektedir. Ozonlama ve AOP'ler, yüksek bozunma oranları ve seçicilik gibi geleneksel arıtma yöntemlerine göre üstünlük gösteren verimli redoks teknolojileridir. Ozon, kirletici maddeleri doğrudan ve dolaylı olarak indirgeyebilmektedir (temel olarak daha güçlü ve daha az seçici oksitleyici madde, •OH). Bazı mikrokirleticiler hem ozon hem de AOP'lara (naproksen ve karbamazepin) karşı hassastır, bazıları ise sadece OH'ye (örneğin atrazin ve meprobamat) maruz kalır ve bazıları her iki oksidasyon formuna (TCEP ve TCPP) karşı dayanıklıdır (Gerrity vd., 2011)

Ozonla yapılan bir çalışmada, 5 mg/L'lik düşük ozon dozu ile hedeflenen mikrokirletici maddelerin çoğunda yüksek giderim verimi bulunmuştur. Karbamazepin, diklofenac, indometasin, sülfirid ve rimetoprim %95'ten fazla oranda azalmıştır. Buna karşılık bezafibrat, ozonlamaya çok dirençli olduğu için %14 oranında bir azalma göstermiştir (Sui vd., 2010).

Membran proseslerinde mikrokirletici maddelerin tutulması genellikle membran üzerine adsorpsiyon ve yük itme şeklinde gerçekleşmektedir. Bu uzaklaştırma mekanizmaları, büyük ölçüde membrana uygulanan işlem tipi, membran karakteristikleri, çalışma koşulları, mikrokirletici özellikleri ve membran kirlenmesi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Schäfer vd., 2011).

Mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF), bulanıklığı etkin bir şekilde ortadan kaldırmak için kullanılan işlemler olmasına rağmen, mikrokirletici maddeler, UF ve MF sırasında etkin bir şekilde uzaklaştırılamaz, çünkü membran gözenek boyutları, mikrokirleticilerin moleküler boyutlarından çok daha büyüktür. Düşük giderim verimliliği nedeniyle, tek başına MF veya UF mikrokirletici giderimi için uygun değildir. Bu nedenle, MF veya UF'nin diğer membran prosesleri ile (nanofiltrasyon: NF veya ters ozmoz: RO) kombinasyonu, farklı mikrokirletici maddelerin daha yüksek

verimle giderilmesi için gereklidir. Bir çalışmada belediye atıksu yeniden kullanımı için mikrokirletici maddelerin uzaklaştırılması için MF, RO ile birleştirmiştir. MF'nin di-2-etilhekzil ftalat gibi bazı bileşiklerin konsantrasyonlarını %50'den fazla azalttığı bulunmuştur. RO'nin dahil edilmesiyle, çoğu mikrokirletici madde için (ibuprofen ve nonilfenol hariç) %65 ile %90 arasında giderim verimliliğini elde edilmiştir (Garcia vd., 2013).

MF ve UF ile karşılaştırıldığında, NF ve RO çok daha sıkı gözeneklere sahiptir. NF ve RO, yüksek oranda kirletici giderim verimliliği nedeniyle suyun yeniden kullanımı endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Steinle-Darling vd., 2010). Bir çalışmada, AAT suyundan ilaçların uzaklaştırılması için iki farklı tip NF düz tabaka modülü kullanılmıştır. Naproksen ve diklofenac (%60), karbamazepine kıyasla daha fazla tutunmuştur. pH 7 ve 8'de, naproksen ve diklofenac (sırasıyla pKa değerleri 4,2 ve 4,15) deprotonize edilirken karbamazepin (pKa = 13,9) olmamıştır. Bu nedenle, naproksen ve diklofenac negatif yüklü membran yüzeyi tarafından reddedilebilirken, karbamazepin uzaklaştırılamamıştır (Röhrict vd., 2009).

RO genellikle mikrokirleticileri kısmen ya da önemli ölçüde uzaklaştırma da büyük potansiyel gösterir. Yapılan bir çalışmada CAS-UF (geleneksel aktif çamur + ultrafiltrasyon) ve MBR işlemlerinden sonra RO uygulanarak mikrokirletici giderimi yapılmıştır. CAS-UF/RO ve MBR/RO sistemlerinde benzer giderim verimleri bulunmuştur. Makrolidler, farmasötikler, kolesterol ve bisfenol A için %99, diklofenak için %95, sülfametoksazol için %97 ve sülfametazin ve trimetoprim için %93 oranında yüksek giderim verimlilikleri bulunmuştur. Son derece etkili bir RO arıtımına rağmen, her iki ünitedeki permeatlarda 28-2223 ng/L'lik ibuprofen, diklofenak, salisilik asit, kolesterol ve bisfenol A kalıntıları tespit edilmiştir. Sonuçlar RO'nun mikrokirleticiler için mutlak bir bariyer olmadığı ve mikrokirleticilerin tamamen ortadan kaldırılması için RO'ya yardımcı arıtma süreçlerinin göz önünde bulundurulması gerektiğini göstermektedir (Sahar vd., 2011). Bundan dolayı literatürde RO ile birleştirilip hibrit sistemler kurularak mikrokirletici giderimi ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır.

Bir çalışmada geleneksel atıksu arıtma tesisindeki UV radyasyon ile yapılan üçüncül arıtma sistemine rağmen mikrokirleticilerin giderim verimi düşük olduğu için üçüncül bir alternatif arıtma olarak MF-RO sistemi ile pilot tesisi çalışması yapılmıştır.

Çalışmanın sonucunda MF-RO sistemi denenmiş ve %98-99 oranında giderim verimi elde edilmiştir (Rodriguez-Mozaz vd., 2015).

Başka bir çalışmada geleneksel aktif çamur prosesi ile çalışan bir atıksu arıtma sistemine mikrofiltrasyon ve RO eklenerek iki aşamalı (Atıksu arıtma tesisi + İleri atıksu arıtma tesisi) bir sistem kurulmuştur. Bu sistemle geri kazanılmış sudaki toplam giderim verimliliği %97'nin üzerinde ve çoğu mikrokirleticinin konsantrasyonu 0,1 ng/L'den daha düşük seviyede bulunmuştur (Al-Rifai vd., 2011).

Laboratuvar şartlarında 3 tane ince film kompozit membran üretilerek RO ve FO (ileri ozmoz) prosesleri ile organik mikrokirletici giderilmeye çalışılmıştır. Ayrıca 2 tane ticari RO membranı ile de deneyler gerçekleştirilerek karşılaştırma yapılmıştır. Sonuç olarak laboratuarda yapılan membranlarda, her iki proseste de (FO ve RO) ticari membranlara (RO) göre daha yüksek verimler (bazı mikrokirleticiler <%72) elde edilmiştir (Cui vd., 2016).

İspanya'daki atıksu arıtma tesisinin biyolojik arıtması ve mikrokirletici giderimi için MBR-UF/RO sistemi tasarlanmıştır. MBR ile biyolojik arıtmadan sonra MBR-UF ve MBR-RO sistemleri kullanılarak ile mikrokirleticiler etkili bir şekilde giderilmiştir (Cartegana vd., 2013).

1.4. Sucul Ortamlarda Mikrokirleticiler

Belirli bir bileşiğin bir kirletici olup olmadığının değerlendirilmesi, maruz kalma süresine, tanımlanmış bir sistemdeki girdisine, dağılımına ve ortamdaki durumuna ve bileşiğin insanlar da dahil olmak üzere organizmalar üzerindeki etkisine bağlıdır. Bu değerlendirme, çeşitli çevresel bölümlerden (su, tortu, toprak, hava, besin zincirindeki farklı trofik seviyelerin organizmalarından) alınan numunelerde, tek kimyasal bileşiklerin veya toplu parametrelerin (toplam organik halojenler) analitik ölçümlerine dayanmaktadır (Schwarzenbach vd., 2006).

Çevrede bulunan mikrokirleticilerin kaynakları çeşitlidir (Tablo 1) ve bunların birçoğu kitlesel üretilen malzemeler ve mallardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 1. Sucul ortamdaki mikrokirletici türleri ve kaynakları (Luo vd., 2014)

Kategori	**Alt Kategoriler**	**Ana Kaynaklar**	
		Noktasal	**Noktasal Olmayan**
Farmasötikler	NSAID, Uyarıcılar, Antibiyotikler vb.	Evsel Atıksu (Dışkı), Hastane çıkış suları	Bu kategorilere özgü olmayan kaynaklar şunları içerir: Endüstriyel atıksu (ürün imalat atıklarından) Depolama sahası sızıntısı (kullanılmış, hatalı veya süresi dolan eşyaların uygun olmayan şekilde imha edilmesinden)
Kişisel Bakım Ürünleri	Parfümler, Dezenfektanlar, UV filtreleri ve Böcek Kovucular	Evsel Atıksu (Banyo, tıraş, püskürtme, yüzme vb.)	
Steroid Hormonlar	Östrojenler	Evsel Atıksu (Dışkı), Hayvan besleme ve su ürünleri yetiştiriciliğinden	
Yüzey Aktif Maddeler	İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler	Evsel Atıksu (Banyo, tıraş, püskürtme, yüzme vb.) Endüstriyel atıksu (Endüstriyel temizlik deşarjları)	
Endüstriyel Kimyasallar	Yoğunlaştırıcılar, Alev Geciktiriciler	Evsel Atıksu (malzemelerden süzülen)	
Pestisitler	Böcek öldürücüler, Yabani ot öldürücüler, Mantar öldürücüler	Evsel atıksu (temizlik, bahçeler, karayolları) Tarımsal akıntı	

Yüzeysel ve içme sularındaki mikrokirleticilerin kaynağı genel olarak ATT'lerdir. Hâlihazırda, aktif çamur ve biyofiltrasyon gibi geleneksel biyolojik arıtma prosesleri, evsel atıksu arıtımı için ATT'lerin çoğu tarafından kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu geleneksel proseslerle arıtılmaya çalışılan mikrokirleticilerin giderim verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda geleneksel biyolojik arıtma atıksudaki bazı farmasötikleri (Huerta-Fontela vd., 2008; Le-Minh vd., 2010; Pérez vd., 2007) kısmen giderdiği bulunmuştur. İbuprofen, naproksen ve triklosanın (Lishman vd., 2006) ortalama %90'ından daha fazla giderilmesi durumunda bile, hala çok sayıda PCP ve EDC, ATT''lerin atıksuları aracılığıyla yüzeysel olarak boşaltılarak uzun süreli ve aktarılabilir bir kontaminasyona neden olmaktadır (Ashton vd., 2004; HaiB vd., 2006). ABD'de, yüzlerce ng/L'ye kadar olan konsantrasyonlarda musluk suyunda 15 tip mikrokirletici tespit edilmiştir (Benotti vd., 2009).

AAT'lerdeki arıtma işleminden sonra mikrokirleticiler doğal olarak (yüzey suyunda seyrelme, askıda katılar ve sedimentlere sorpsiyon, doğrudan ve dolaylı fotoliz ve aerobik bozunma) azalmaya devam etmektedir. Yapılan bir çalışmada PCP'nin, nehir suyu seyreltmesi ve katı maddelere sorpsiyon olarak azaldığı görülmüştür (Gómez vd., 2012) Ayrıca, nehir suyu seyreltmesi yağıştan etkilenebilmektedir. Kuru hava koşullarında mikrokirletici oluşum seviyelerinde tutarlı artış ve ıslak hava koşullarında belirgin azalma bildirilmiştir. Yapılan başka bir çalışmada yaz ve kış mevsimlerinde alınan numunelerde, yaz mevsimi numunelerindeki farmasötiklerin seviyesinin kış mevsiminde alınan numunelerden daha az olduğu bulunmuştur. Bunun nedenleri arasında, farmasötiklerin daha sıcak havalarda biyolojik bozunmasının artması ve yaz aylarındaki yağış ile seyrelmesi sayılabilir. Bununla birlikte, yağış her zaman salınan mikrokirletici konsantrasyon seviyelerini düşürmemiştir. Bazı durumlarda, yağış, mikrokirleticileri taşıyarak yüzey suyu emisyonunun artmasına sebep olmuştur. Bazı çalışmalar, yapı malzemelerinde (kaldırım malzemeleri, cepheler ve çatı resimleri) kullanılan kimyasalların (Bisfenol A ve biyositler) yağış sırasında süzülebildiğini ve çatı akıntısında kayda değer seviyelere birikebildiğini ve daha sonra yüzey suyuna taşındığını ortaya çıkarmıştır (Luo vd., 2014).

Yüzey sularına kıyasla, yeraltı suyunun mikrokirleticilerle daha az kirletildiği bulunmuştur (Vulliet vd., 2011a). Yeraltı suyunun mikrokirletici kirlenmesi temel olarak depolama sahası sızıntısı, yeraltı suyu-yüzey suyu etkileşimi, tarım arazisinden kirlenmiş suyun sızması veya fosseptiklerin ve kanalizasyon sistemlerinin sızmasından kaynaklanmaktadır. Yapılan bir çalışmada çöp ve fosseptik sızıntısı mikrokirleticilerin konsantrasyonlarının genellikle 10-10^4 ng/L arasında değiştiğini söylemektedir (Lapworth vd., 2012). Ayrıca mikrokirletici maddelerin fizikokimyasal özellikleri, bileşiklerin yeraltı sularına aktarılması için önemlidir. Örneğin, oktanol-su ayırma katsayısı (K_{OW}), alt yüzeyde kirletici hareketliliğine işaret eder, burada K_{OW}<1.5 küçük ise bileşikler (rimethoprim and TCEP) çözünmüş fazda (daha fazla hareketlilik) kalmaya ve yeraltı sularında olma olasılığı daha yüksektir (Karnjanapiboonwong vd., 2011; Dougherty vd., 2010).

İçme suyunda ise mikrokirleticilerin bulunması ile ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Vulliet vd., 2011b). Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalar, içme suyu arıtma tesislerinden çıkan içme suyunda bulunan kirleticilerin tespit limitinin altında kaldığını

göstermiştir. Bu yüzden, içme suyu arıtımı, mikrokirleticilerin içme suyundan arındırılmasında önemli bir rol oynamaktadır. Çoğu mikrokirleticinin maksimum konsantrasyonlarının, karbamazepin ve kafein haricinde, 100 ng /L'nin altında olduğu bildirilmiştir (Benotti vd. 2009; Huerta-Fontela vd.,2011; Kleywegt vd., 2011; Wang vd., 2011). Bununla birlikte, 600 ng/L'yi aşan bir konsantrasyonda karbamazepin gözlemlenmiştir (Kleywegt vd., 2011). Bunun nedeni, karbamazepin yüksek konsantrasyonlarda olduğundan dolayı kalıcılığı artmıştır.

1.5. Yeşilırmak Havzasının Genel Özellikleri

Yeşilırmak Havzası, Anadolu'nun kuzey kesiminde, sularını Yeşilırmak şebekesi ile Karadeniz'e boşaltan alanı kapsamaktadır. Doğudan itibaren Canik, Giresun, Gümüşhane, Pulur, Çimen, Kızıldağ, Köse, Tekeli, Yıldız, Çamlıbel, Akdağlar, Karababa, İnegöl, Kunduz Dağı doruklarından geçen su bölüm çizgisi ve Karadeniz ile çevrilmiştir.

Sivas ili, Su Şehri İlçesi'nin güneybatısındaki Köse Dağları'ndan doğan Yeşilırmak, 519 km uzunluğundadır. Havzanın en dar yeri Koyulhisar civarında olup genişliği 30,5 km, en geniş yeri ise Ladik-Zile-Akdeğirmenli yönünde ve genişliği 170 km2dir. Doğduğu Köse Dağlarından itibaren batıya doğru akan Yeşilırmak, Tokat ve Turhal Ovalarından geçerek Amasya Ovası'ndan itibaren kuzeye yönelir, Canik Dağları'nı yararak Topuzlu ve Eğrikiraz Dağları arasından Çarşamba Ovası'na açılır. Bu ova içinden geniş bir delta yapan Yeşilırmak, Çatlı burnundan denize dökülür.

Havza alanı yaklaşık olarak 3.873.280 hektardır. Havzanın Türkiye alanına oranı %5'dir. Tokat, Samsun, Amasya, Çorum, Sivas, Yozgat, Gümüşhane, Giresun, Erzincan, Ordu ve Bayburt olmak üzere 11 havza sınırları içerisindedir. Havza içerisinde 4 il merkezi (Tokat, Samsun, Amasya, Çorum), ile birlikte, 194 belediye/belde (nüfusu 2000'in üzerinde olan yerleşim yerleri ile belediye teşkilatı olan yerleşim yerleri) bulunmaktadır. 2009 nüfus sayımı sonuçlarına göre havza nüfusu (havzada yer alan tüm belediyeler ve nüfusu 2000 kişi üzeri olan tüm köylerin nüfusu) 1.866.200 kişidir. Yeşilırmak Havzası nüfus açısından Türkiye'nin %3'ünü oluşturmaktadır.

Havzanın arazi yapısı oldukça engebelidir. Yeşilırmak'ın önemli kolları, Çekerek Irmağı, Kelkit Çayı, Tersakan Çayı, Destek Çayı, Deli Çay ve Kuru Çay'dır. Yeşilırmak Havzası yağış alanı 36.129 km^2'dir. Yıllık ortalama yağış, m^2'ye düşen yağış 646 mm'dir. Ortalama yıllık akış 5,80 km^3 olup ortalama havza verimi 5,1 L/s/km²'dir.

Yeşilırmak Havzası sınırları içinde Tokat, Samsun, Amasya, Çorum, Sivas, Yozgat, Gümüşhane, Giresun, Erzincan, Ordu ve Bayburt illeri yer almaktadır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) tarafından gerçekleştirilen 2009 yılı adrese dayalı nüfus sayımı sonuçlarına göre Yeşilırmak Havzası'nın nüfusu (havzada yer alan tüm belediyeler ve nüfusu 2000 kişi üzeri olan tüm köylerin nüfusu) 1.866.200 kişidir (YHKEP, 2018).

1.5.1. Sanayi Durumu

Yeşilırmak Havzası sınırları içinde yer alan illerde bulunan sanayi sektörlerinin gösterimi Tablo 2 ve 3'te gösterilmiştir (Ayaz, 2010).

Tablo 2. İllere göre sanayi sektörleri

İLLER	SANAYİ SEKTÖRÜ	
TOKAT	-Madencilik ve taş ocakçılığı -Gıda, içki ve tütün sanayi -Tekstil, giyim-deri -Orman ürünleri	-Kimya sanayi -Taş-Toprağa dayalı sanayi -Metal eşya makine ve teçhizat -Diğer imalat
SAMSUN	-Ana metal -Tıbbi alet imalatı -Kimyasal madde ve ürünleri imalatı -Ağaç ürünleri imalatı -Fabrikasyon metal ürünleri imalatı -Mineral ürünler imalatı	-Tekstil ürünleri imalatı -Makine ve teçhizat imalatı -Plastik ve kauçuk ürünleri imalatı -Mobilya imalatı -Gıda ürünleri ve içecek imalatı -Diğer imalatlar
AMASYA	-Gıda işleme ve tütün sanayi -Taş ve toprağa dayalı -Metal eşya, makine teçhizat imalatı -Diğer imalatlar	
ÇORUM	-Gıda -Taş ve toprağa dayalı sanayi -Makine -Diğer imalatlar	
SİVAS	-Madencilik -Tekstil ve hazır giyim -Plastik ve PVC -Gıda -Mermercilik -Yem	-Mobilya -İnşaat -Isı-cam -Kalorifer kazanı imalatı -Diğer imalatlar -Demir-çelik-alüminyum

Tablo 3. İllere göre sanayi sektörleri-2

İLLER	SANAYİ SEKTÖRÜ	
YOZGAT	-Tekstil -Tarım römorku imalatı -Plastik üretimi -Mobilya -Madencilik (kurşun-çinko) -LPG tüp dolumu -Kırma taş	-İnşaat -Hazır beton -Atık toprak (tuğla üretimi) -Atık maden yağı -Gıda -Diğer imalatlar
GÜMÜŞHANE	-Beton, kireç, mıcır, kum -Madencilik ve doğal taş -Yatak-kanepe imalatı -Orman ürünleri imalatı -Dokuma, giyim eşyası, deri -Diğer imalatlar	-Kimya, petrol, kömür, kauçuk ve plastik ürünlerin imalatı -Gıda, içki ve tütün sanayi -Metal eşya-makine ve teçhizat, ulaşım aracı, ilmi ve mesleki - ölçüm aletleri
GİRESUN	-Madencilik -Gıda -Diğer imalatlar	

1.5.2. Çevresel Baskı Oluşturan Faktörler

Yeşilırmak Havzası'nda önemli ölçüde çevresel baskı oluşturan faktörler (Tablo 4); havzada yoğun olan hayvancılık ve tarım faaliyetleri, arıtılmadan deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksular (özellikle gıda, madencilik ve toprak sanayi), düzensiz depolama sahaları, baraj gölleri ve akarsuların çevresinde görülen erozyon, akarsu yataklarındaki kum ve çakıl ocaklarıdır (YHKEP, 2018).

Tablo 4. Havzada baskı oluşturan faktörler

İller	Su Kaynağı	Kirlenme Nedenleri				
		Evsel Sıvı-Katı Atıklar	Sanayi Atıklar	Zirai Faaliyetler	Hayvancılık	Erozyon
Tokat	Yeşilırmak	X	X	X	X	X
	Kelkit Çayı	X	X	X		
	Çekerek	X		X		X
Çorum	Çorum Çayı	X	X	X	X	X
Amasya	Yeşilırmak	X	X	X	X	X
	Deliçay	X		X	X	X
	Tersakan Ç.	X	X	X	X	
	Gümüşsuyu	X	X	X		
	Salhan Çayı	X		X		
	Çekerek	X		X		X
	Çorum Çayı			X		X
Samsun	Yeşilırmak	X	X	X		X
	Tersakan Ç.	X	X	X		X
	Ladik Gölü	X		X		

Yeşilırmak Havza Gelişim Projesi Mevcut Durum ve Analiz Raporu (DOLSAR)
Amasya İl Çevre ve Orman Müdürlüğü verileri
Amasya İl Tarım Müdürlüğü verileri

Yeşilırmak havzasında yapılan izleme çalışmaları sonucu ATT'lerde tespit edilen ve bu tez kapsamında seçilen kirleticilerin tespit edilen ÇKS değerlerini (çevre kalite standardı) aştığı deşarj sayısı Tablo 5'te gösterilmiştir. Tespit edilen ATT'ler ve ÇKS aşım katları Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 5. Havzalardaki ÇKS değerlerinin aştığı deşarj sayısı (Pilevneli, 2017)

Mikrokirletici	Deşarj Sayısı
TBP	5
FTF	3

Tablo 6. İzlenen AAT'lerde tespit edilen kirletici konsantrasyonlarının ÇKS aşım katları

İstasyon Adı	Tribütil fosfat	Flutriafol
Tokat AAT	10	
Erbaa AAT		1
Büyükhırka AAT	10	1
Merzifon OSB AAT	10	
DİMES Gıda AAT	10	
Ozdemir Sb AAT		1
Meray Yag AAT	10	

1.6. Mikrokirleticiler

1.6.1. Tribütil Fosfat (TBP)

126-73-8 CAS numaralı tributil fosfat veya tri-n-butyl phosphate bir organofosfor bileşiğidir. Ülkemizde yerüstü su kaynakları için tributil fosfat belirli kirleticiler sınıfına dahil edilmiştir ve ÇKS değerleri belirlenmiştir (YO-ÇKS = 0,053 mg/L, MAK-ÇKS= 0,326 mg/L) (YSKY, 2016).

TBP, geniş bir uygulama alanına sahiptir. Hidrolik sıvılarda alev geciktirici olarak; nükleer yakıt üretim tesislerinde uranyum ve plütonyum özütleyici olarak; selüloz esterler, cilalar, plastik ve vinil reçineler için plastikleştirici olarak; köpük giderici olarak ve flüoresan boyalar için taşıyıcı bir madde olarak kullanılmaktadır (Nancharaiah

vd., 2015, UNEP, 2001). Fiziksel görünümü renksiz veya soluk sarı sıvı şeklindedir. Erime noktası -80°C'den küçüktür. Sudaki çözünürlüğü 25°C'de 280 mg/L'dir (PubChem, 2017).

TBP, çevrede doğal olarak bulunmaz (WHO, 1991) ancak bazı çalışmalar sonucu yüzey sularında ve tatlı su çökelmelerinde yaygın şekilde saptanmıştır (Reemtsma vd., 2008; ATSDR, 2009; Regnery vd., 2010). Ayrıca, arıtma tesislerinden kaynaklanan atıksular içerisinde de TBP tespit edilmiştir (Reemtsma vd., 2008; ATSDR, 2009). TBP, doğal ortamda (toprak ve su) çok kararlı bir bileşiktir ve doğal fotoliz ve hidrolizden neredeyse etkilenmez, kalıcıdır ve klasik atıksu arıtma tesislerinde uzaklaştırılamaz (Nancharaiah vd., 2015; Chaudhari vd., 2012).

TBP'nin biyolojik bozunması şartlara bağlı olarak yavaş ile orta derece arasında değişmektedir ve sudaki ortamlarda fotokimyasal olarak bozunabilmektedir. Kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda ayrışmaya başlar (Regnery vd., 2010). TBP'nin, suda yaşayan organizmalarda biyolojik olarak birikme potansiyeline sahip olduğu tahmin edilmekle birlikte (Sasaki vd., 1981), yapılan bazı çalışmalarda nispeten yüksek log K_{OW} (2.5-4) değerine sahip olmasına rağmen TBP'nin balıklarda önemli miktarda biyoakümülasyon olmadığı görülmektedir (UNEP, 2001). Ayrıca, hem toprakta hem de suda, TBP'nin tortu ve/veya partiküler maddeye adsorbe olması ve kolayca biyodegradasyona uğraması beklenmektedir (UNEP, 2001). Bazı çalışmalar sonucunda ise balıklarda ve deniz kuşlarından alınan karaciğer örneklerinde TBP tespit edilmiştir (Evenset vd., 2009).

TBP toksisitesi için, çeşitli su organizmaları ve kemirgenler incelenmiştir (WHO, 1991; UNEP 2001; Verbruggen vd., 2005) Balıklardaki akut toksisite (LC50) 4,2 ile 11,8 mg/L arasında değişmektedir (WHO, 1991) ve balık için NOEC değeri 0.82 mg/L'dir (UNEP, 2001). Tatlı sularda tüm türleri ters etkilerden korumak için TBP'nin maksimum izin verilen konsantrasyonu ise 66 µg/l olarak belirlenmiştir (Verbruggen vd., 2005).

TBP'nin kansere yol açmasından ve suda yaşayan organizmalar için zararlı olmasından şüphelenilmesine rağmen, madde Fransa'da veya Avrupa'da mevzuatı kısıtlıdır. Kozmetikteki kullanımı yasaklanmıştır (Tüzük 1223/2009/EC). TBP, su kaynakları için tehlikeli olan ve sınıflandırılmış tesisler tarafından yayılan maddeleri tanımlamak ve

azaltmak için Ulusal Eylem'e dahil edilmiştir. Ancak, TBP, Su Çerçeve Direktifinin (2000/60/EC sayılı Direktif) öncelikli maddelerinden değildir ve REACH'te (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanması) bulunmamaktadır (Ineris, 2016).

1.6.2. Flutriafol (FTF)

FTF buğday, şeker pancarı ve elma üretiminde kullanılan bir fungisittir. IUPAC ismi 1-(2-fluorophenyl)-1-(4-fluorophenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol olan FTF, CAS numaralandırma sisteminde 76674-21-0 numarası ile tanımlanmıştır. FTF fungisiti için ülkemizde yüzey suları yıllık ortalama ÇKS 25 µg/L, maksimum ÇKS ise 79 µg/L olarak belirlenmiştir (YSKY, 2016).

İngiliz Imperial Kimya Endüstrisi firması tarafından 1981 yılında piyasaya sürülen FTF suda ve toprakta kalıcı özelliğe sahip olan triazol halkası içermektedir. Piyasaya çıktığı günden beri tüm dünyada çok çeşitli tarım ürünlerinin yetiştirilmesinde mantar oluşumunu engelleyici olarak kullanılmıştır. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı'nın aktif madde veri tabanına göre şeker pancarı, buğday ve elma üretiminde leke hastalıklarıyla mücadele de kullanılmaktadır (BKU, 2018). FTF, ürün ve yaprak üzerinde oluşan lekelenmeler ile mücadele de ve tahıl üretiminde tohum kaynaklı hastalıkların kontrolünde kullanılmaktadır. Yaprak lekelenmesi ile mücadelede kullanılan FTF fungisitinin piyasada satış ismi Impact®, tohum kaynaklı hastalıkların önlemesi için kullanılan FTF fungisitinin piyasadaki ismi ise Vinci®'dir (Ghauch, 2008).

Bu kullanımlarının yanı sıra tahıl üretiminde tohum kaynaklı hastalıkların mücadelesinde de kullanılmaktadır (EPA, 2010). Buğday üretiminde pas hastalığı (*Puccinia spp.*) başlangıcında hastalığı geçirmek amacıyla kullanılmaktadır. Şeker pancarı üretiminde şeker pancarının yapraklarında görülen leke hastalığı (*Cercospora beticola*) ile mücadelede kullanılmaktadır. Elma yetiştiricileri ise elma karalekesi hastalığı (*Venturia inaequalis*) ile mücadele bu fungisiti kullanmaktadır. FTF, mantarların hücre zarlarında bulunan ergosterol (yağ) biyosentezini engeller. Ergosterol üretiminin engellenmesi mantarlarda fungal hücre duvarının çökmesine ve hifsel gelişimin engellenmesine neden olur (FAO, 2005).

FTF suda yaşayan canlılar için toksiktir ve de uzun vadeli yan etkilere sebep olabilir. Suda kolay biyolojik olarak ayrışmaz, fakat uzun süreçte toprakta ve suda çözünebilir. FTF'nin arılar, balıklar, suda yaşayan omurgasızlar ve su bitkileri için zararlı etkileri mevcuttur. Alabalık için 96 saatlik LC_{50} değeri 12,54 mg/L'dir. *Daphnia magna* için 48 saatlik EC_{50} değeri 8,08 mg/L ve yeşil algler için 72 saatlik EC_{50} değeri 6,30 mg/L'dir (FMC Crop Protection, 2012).

FTF uçuculuğu az olan, beyaz-renksiz kristal halinde bulunan bir bitki koruma ürünüdür. Sudaki çözünürlüğü pH 4'te 0,18 g/L, pH 7'de 0,13g/L pH 9'da 0,13 g/L'dir. Fungisit aseton ve diklorometanda çözünür, hekzanda ise eser miktarda çözünür. Buhar basıncı 20 derecede 7,1 x 10^{-6} mPa, pKa değeri 25 ^{o}C'de 2,3, logKow değeri ise 20 ^{o}C'de 2,3 olarak tespit edilmiştir (EPA, 2010). FTF fungisitinin topraktaki hareketliliği orta derecedir. Adsorpsiyon toprağın pH ve organik madde içeriğine bağlıdır. Yarılanma ömrü çevresel koşullarla değişmekle birlikte su ve toprakta yaklaşık 1 yıldır (FMC Crop Protection, 2012).

İngiltere Çevre Bakanlığı tarafından 1996 yılında yayınlan bir raporda FTF fungisitinin toprakta kalıcılığının çok yüksek olduğu belirtilmiştir (sudaki çözünürlüğü= 140 mg/L). 2000 yılında Kuzey İrlanda, FTF ve altı yeni pestisiti izleme listesine almıştır. Bu pestisitlerin ortak özelliği FTF'de de olduğu üzere toprakta oldukça kalıcı olan triazol halkasını içermeleridir. Bu pestisit dönemsel olarak kullanılan bir pestisit olmasına rağmen Kuzey İngiltere'de bu pestisitin kullanılmadığı dönemlerde içme sularında yapılan izleme çalışmalarında µg düzeyinde bulunmuştur. Bu bulgular FTF'nin topraktaki ve sudaki kalıcılığı, birikimi ile açıklanmaktadır (Stuart vd., 2006).

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Materyal

2.1.1. Atıksu

Çalışma kapsamında evsel atıksu arıtma tesisi deşarj noktasından iki farklı zamanda atıksu örnekleri alınmış (Tablo 7) ve Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm laboratuvarına getirilmiştir. Laboratuvara ulaşan numuneler, analiz ve araştırma çalışmalarının yapılacağı zamana kadar karanlıkta ve +4 ^{o}C'de buzdolaplarında saklanmıştır.

Tablo 7. Ham atıksu karakterizasyonu

	11.02.18	**18.06.18**
Parametreler	Kompozit	
İletkenlik (µS/cm)	1239	891
pH	7,9	7,9
AKM (mg/L)	10	8
Top-N (mg/L)	7,25	8,66
Top-P (mg/L)	0,22	0,27
KOİ (mg/L)	44,2	47,2
$BOİ_5$ (mg/L)	6	4

2.1.2. Kimyasallar

Çalışmada TBP (%99,0) ve FTF (%99,5) kimyasallarının standartları satın alınmıştır. DLLME prosedüründe metanol (%99,9), aseton (%99,8), kloroform (%99,8), hekzan

(%95), potasyum iyodür gibi kimyasallar kullanılmıştır. Deneyler için TBP ve FTF standart çözeltileri metanol içinde hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılacak tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir. Tüm çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır.

2.2. Yöntem

Atıksu arıtma tesisinden alınan numunelere eklenen mikrokirleticilerin (TBP ve FTF) analizi GC-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin GC-MS analizi için hazırlanmasında DLLME yöntemi kullanılmıştır.

2.2.1. Ekstraksiyon Yönteminin Geliştirilmesi

2.2.1.1. TBP

TBP'nin standart kalibrasyon çizimi için uygun kalibrasyon aralığı ve DLLME prosedüründe kullanılacak olan solventleri belirlemek için literatür araştırması yapılmıştır. DLLME yönteminde uygun ekstraksiyon solventi+uygun dispersif solventi ve solventlerin hacimlerini belirlemek, ekstraksiyon verimini etkilemektedir. Bu yüzden farklı solventler ve farklı hacimler belirlenerek ekstraksiyon yapılmıştır. TBP'nin ekstraksiyonu için kullanılan solventler Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. TBP'nin ekstraksiyonu için kullanılan solventler

Solventler	
Dispersif Solvent	**Ekstraksiyon Solventi**
Metanol	Kloroform
Metanol	Hekzan
Metanol	Diklorometan
Aseton	Kloroform
Asetonitril	Kloroform

Seçilen solventler ekstraksiyon işleminde iki farklı yöntem (karışım-ayrı ayrı) düşünülerek denenmiş ve farklı oranlarda (2:1, 1:0,5) hazırlanarak numunelere eklenmiştir.

- Yapılan ilk yöntemde solvent ekleme aşamasında ayrı bir vial içinde 2,0 ml metanole 1 ml kloroform ilave edilerek hazırlanan karışım ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılmış ve santrifüj tüpüne eklenmiştir.
- İkinci yöntemde ise santrifüj tüpüne 2 ml metanol ve 1 ml kloroform ayrı ayrı ilave edilerek ekstraksiyon işlemi yapılmıştır.

Ayrıca deneylerde farklı konsantrasyon aralıkları (5-500 µg/L) belirlenerek numuneler hazırlanmıştır. Bu deneyler sonucunda uygun solvent, hacim ve kalibrasyon aralığı belirlenerek TBP'ye ait ekstraksiyon yöntemi belirlenmiştir. TBP'nin ekstraksiyon işleminde, stok çözeltiden seyreltilip hazırlanan 8 ml'lik standart çözeltiler (5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 ve 100 µg/L), 0,50 g potasyum iyodür içeren 15 ml'lik bir santrifüj tüpüne eklenmiştir. Ayrı bir vial içinde 2,0 ml metanole 1 ml kloroform ilave edilerek hazırlanan karışım ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılmış ve santrifüj tüpüne eklenmiştir. Tüpler 30 saniye süreyle çalkalanmış ve 3500g'de 2 dakika santrifüj edilmiştir. Tüpün tabanında çöktürülmüş kloroform fazından yaklaşık 300 µl hacim alınmış ve otomatik enjeksiyon için insert viallere konularak GC-MS cihazında analizi yapılmıştır.

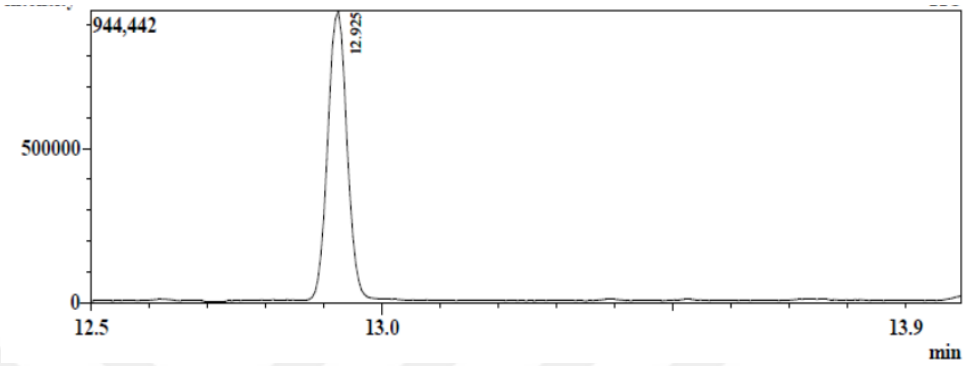
2.2.1.2. FTF

TBP'de geliştirilen ekstraksiyon yöntemleri FTF'ye uygulanmış ve uygun solventler belirlenip ekstraksiyon yapılmıştır. FTF'nin ekstraksiyon işleminde, stok çözeltiden seyreltilip hazırlanan 8 ml'lik standart bir çözeltiler (5, 10, 15, 20, 25, 50 ve 100 µg/L), 0,50 g potasyum iyodür içeren 15 ml'lik bir santrifüj tüpüne eklenmiştir. Ayrı bir vial içinde 1 ml aseton'a 0,5 ml kloroform ilave edilerek hazırlanan karışım ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılmış ve santrifüj tüpüne eklenmiştir. Tüpler 30 saniye süreyle çalkalanmış ve 3500g'de 2 dakika santrifüj edilmiştir. Tüpün tabanında çöktürülmüş kloroform fazından yaklaşık 300 µl hacim alınmış ve otomatik enjeksiyon için insert viallere konularak GC-MS cihazında analizi yapılmıştır.

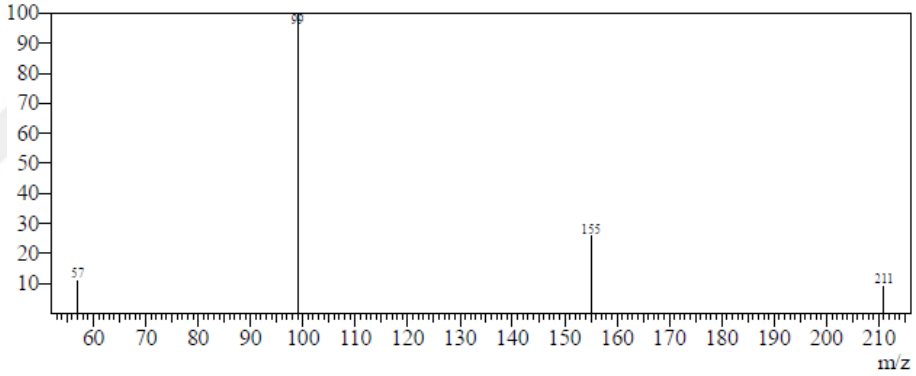
2.2.2. GC-MS Analizleri

Mikrokirletici analizleri için Shimadzu marka QP2010 Ultra model gaz kromatografi/kütle spektrofotmetre (GC-MS) cihazı ve bu cihaza monte edilmiş Restek 5-MS (30 mx0,25 mmx0,25 µm) ve Restek 5-MS (30 mx0,25 mmx1 µm) kolonları ile

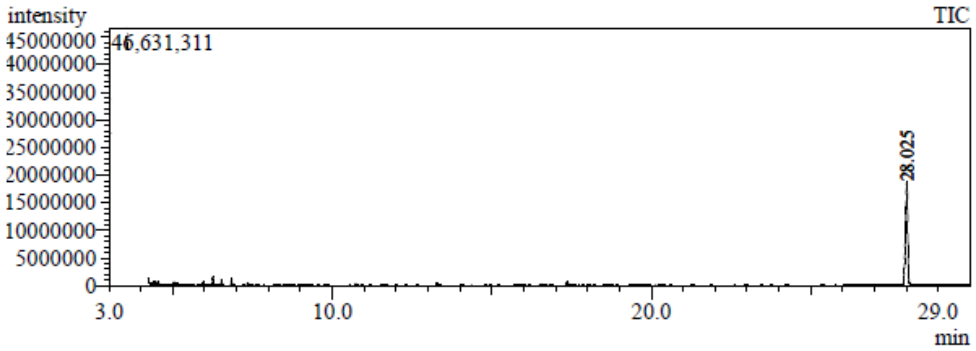
analiz yapılmıştır. Çalışmada kullanılan iki mikrokirletici full scan metodu (m/z iyonları, alıkonma süresi vb.) ile taranarak tespit edilmiştir (Şekil 1-4). Ardından bu kirleticilere ait SIM metodu yazılarak analizler yapılmıştır.



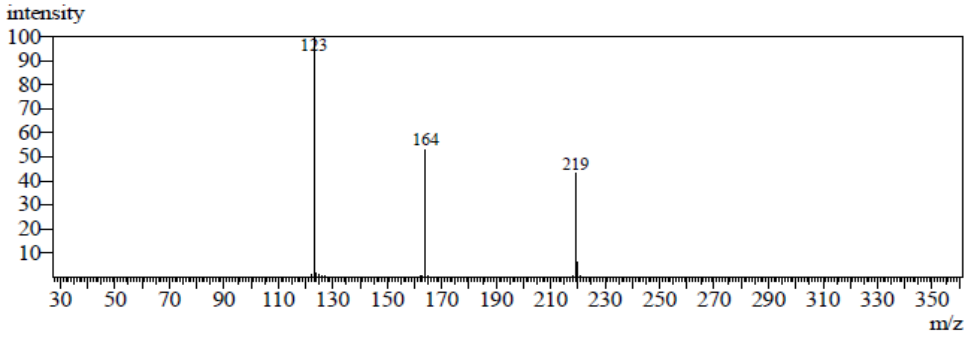
Şekil 1. TBP'nin alıkonma süresi



Şekil 2. TBP'nin m/z iyonları

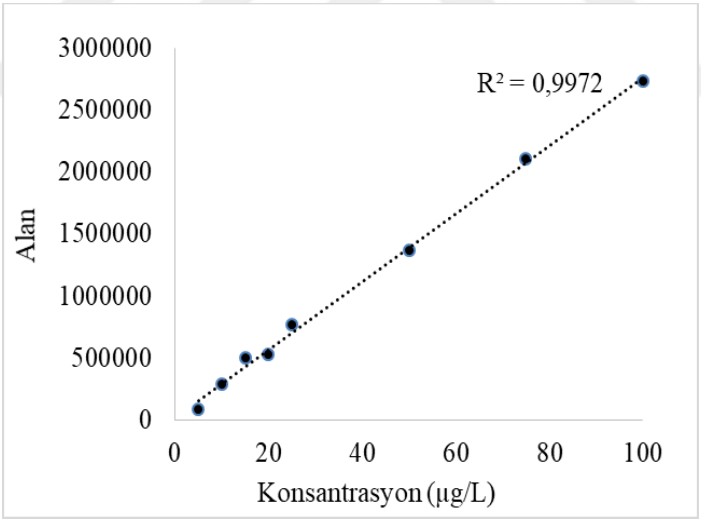


Şekil 3. FTF'nin alıkonma süresi



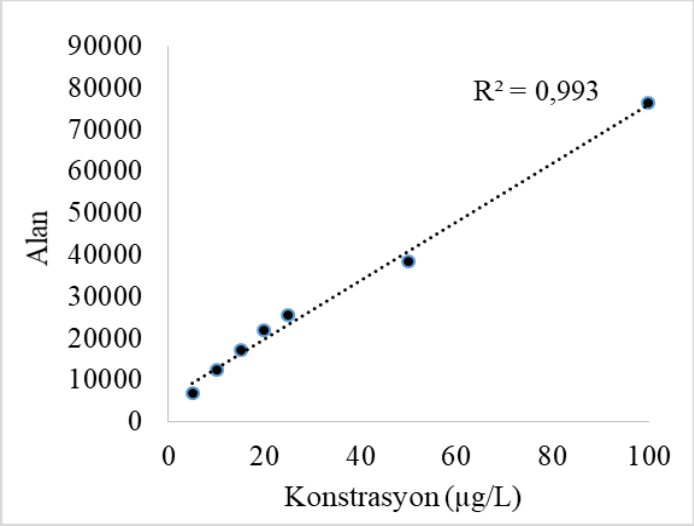
Şekil 4. FTF'nin m/z iyonları

GC-MS cihazında TBP için yazılan SIM metodunun sıcaklık koşulları; enjektör sıcaklığı: 250˚C, MS sıcaklığı: 280˚C, kolon sıcaklığı; 80˚C'de 1 dakika bekletilecek, 10˚C/dk hızla 180˚C'ye çıkacak ve 2 dakika bekletilecek, 15˚C/dk hızla 280˚C'ye çıkacak ve 3 dakika bekletilecek şekilde ayarlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, ve 100 µg/L olacak şekilde 8 farklı konsantrasyon kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. TBP için elde edilen standart kalibrasyon grafiği

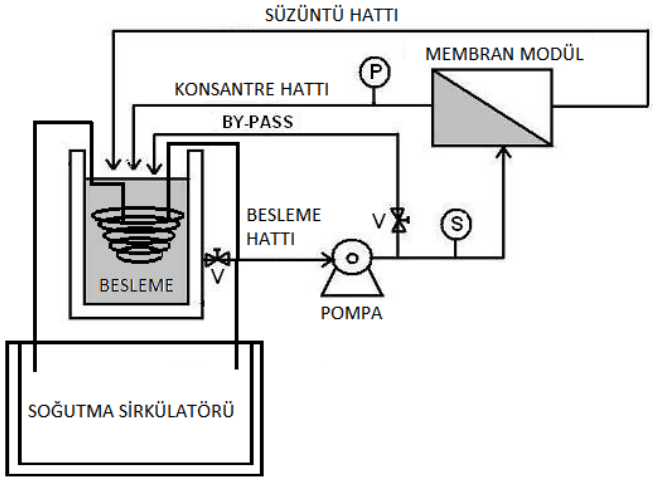
GC-MS cihazında FTF için yazılan SIM metodunun sıcaklık koşulları; enjektör sıcaklığı: 290˚C, MS sıcaklığı: 280˚C, kolon sıcaklığı; 40˚C'de 1,50 dakika bekletilecek, 25 ˚C/dk hızla 90˚C'ye çıkacak ve 1,50 dakika bekletilecek, 25˚C/dk hızla 180˚C'ye çıkacak bekletilmeden 5˚C/dk ile 280˚C'ye çıkacak şekilde ayarlanmıştır. Kalibrasyon standartları 5, 10, 15, 20, 25, 50 ve 100 µg/L olacak şekilde 7 farklı konsantrasyon kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 6).



Şekil 6. FTF için elde edilen standart kalibrasyon grafiği

2.2.3. Membran Filtrasyon Düzeneği

Projede, laboratuvar ölçekli çapraz akışlı SEPA CF (Sterlitech, ABD) membran filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Sistemde kullanılan membranın efektif alanı 140 cm^2 ve 19 cm*14 cm boyutlara sahip düz tabaka halindedir. Su numunesi, sisteme monte edilmiş 5 L'lik bir tanktan pompa ile alınmakta ve membran ünitesinden geçirilmektedir. Sistemin giriş ve çıkış basınçları sistem üzerine bulunan basınç-ölçerler yardımı ile ayarlanmaktadır. Ayrıca, sisteme monte edilmiş bir kumanda paneli ile sistemden geçecek su miktarı ayarlanabilmektedir. Membranın şematik görünümü Şekil 7'de gösterilmektedir.



Şekil 7. Laboratuvar ölçekli membran sisteminin şematik görünümü

(P: basınç-ölçer, S: emme valfi, V: vana)

RO deneylerinde öncelikle su örnekleri 0,45 µm filtreden geçirilmiştir. Bu uygulamadaki amaç suda bulunabilecek partikül boyutta maddelerin giderilip, RO membranların olumsuz etkilenmesini engellemektir. RO deneylerinde membran türünün etkisi, akı ve mikrokirletici giderim değerleri açısından değerlendirilmiştir. Membran deneyleri, konsantre ve süzüntü suyu akıntıları besleme tankına geri döndürülmüş (total recycle mode) permeat akı değerleri sabitlenene dek sürdürülmüştür. Bu işletim sisteminin tercihe dilmesinin temel nedeni atıksu arıtım çalışmalarına durağan koşulların sağlanarak gerçek membran performansının belirlenmesidir. Böylece sistemi besleyen ham suyun karakterizasyonu zamana bağlı olarak değişim göstermemektedir. Numune tankının dışındaki içindeki soğutma boruları ile ham su sıcaklığı 25 ± 5^0C'de sabit tutulmuştur.

Su akısı J_W ($L/m^2/sa$) aşağıdaki verilen denklemle hesaplanmıştır. Atıksu deneyine başlamadan önce hazırlanan besleme suyundan numune (t_0) alınmıştır. Atıksu deneyleri sırasında permeat suyundan her saatte bir analizler için örnekleme (t_1, t_2, t_3) yapılmıştır.

$$Jw = \frac{Qp}{A}$$

J_W: Akı ($L/m^2/sa$)

Q_P: Membrandan süzüntü akış oranı (L/sa)

A: Membran Alanı (m^2)

Çapraz akışlı RO deneylerinde kullanılan membranlar ilk kullanımından önce birkaç saat süre ile yüksek basınç altında daha sonra membranlarda meydana gelebilecek deformasyonları önlemek amacıyla bir sıkıştırma işleminden geçirilmiştir. Sıkıştırma işleminden sonra membranlar saf su ile membran modülünde bir saat süre ile yıkanmıştır. Her deney öncesi temiz su akısı sabit değerlere ulaşana dek deneyler sürdürülmüştür. Deneyler sonunda kullanılmış membranlar saf su içinde buzdolabında saklanmıştır.

Membran filtrasyon çalışmaları kapsamında çalışmada RO membran filtreleri ve her membran için farklı basınçlarda denemeler yapılmıştır. Tablo 9'da deneylerde kullanılan membran türleri ve uygulanan basınçlar gösterilmiştir. Membran çalışmalarında saf su ve hamsu akı değerleri, akının denge fazına ulaştığı andan itibaren gözlenen değerlerinin ortalaması alınarak değerlendirilmiştir.

Tablo 9. Kullanılan membranlar ve uygulanan basınçlar

Membran Tipi		**Basınçlar**
RO	BW30	10 bar
		20 bar
	SW30	10 bar
		20 bar
	AD	10 bar
		20 bar

Deneylerde kullanılan RO membranların özellikleri Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Membran filtrasyon çalışmasında kullanılan membranların özellikleri

Sınıfı	**Polimer Yapısı**	**Tanımlama**	**Ayırma Büyüklüğü (Eşik Değer)**	**pH (25 ^{0}C)**	**Tipik Basınçta Akım Değeri (L/m^2/gün-bar)**
RO	Poliamid	SW30	100	2-11	700-977/56
		BW30	100	2-11	672-792/17
		AD	100	1-11	15/55

Mikrokirleticilerin giderimi için membran filtrasyon prosesinde öncelikle membranların saf su akıları tespit edilmiş sonrasında atıksu uygulaması gerçekleştirilmiştir. Giderim çalışmalarını takiben membranların tıkanma durumlarını belirlemek için tekrar saf su akıları takip edilmiştir. Bu kapsamda RO deneylerinde takip edilen prosedür Tablo 11'de özetlenmiştir.

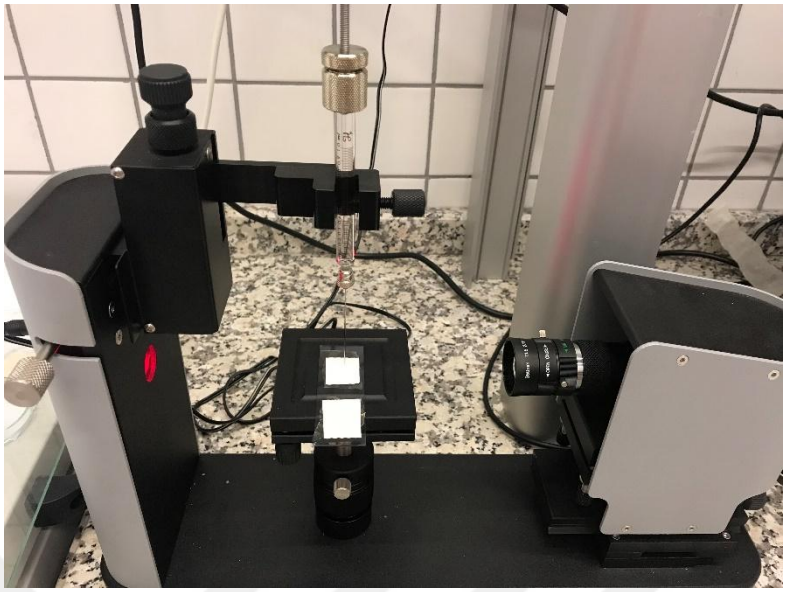
Tablo 11. Membran filtrasyon işletme koşulları

1. Aşama: Membranın saf su akısının belirlenmesi	
Su Debisi	2 L/dk
Besleme Suyu	Ultra saf su
2. Aşama: Atıksu Deneyi	
Su Debisi	2 L/dk
Besleme Suyu	1.TBP deneyi: 500 µg/L
	2.TBP deneyi: 100 µg/L
	FTF deneyi: 100 µg/L
Numuneler	t_0, t_1, t_2, t_3
3. Aşama: Membranın atıksu ile işletilmesinden sonra saf su akısının belirlenmesi	
Su Debisi	2 L/dk
Besleme Suyu	Ultra saf su

t_0: Hazırlanan besleme suyundan alınan numune
t_1: 1.saatte permeat suyundan alınan numune
t_2: 2.saatte permeat suyundan alınan numune
t_3: 3.saatte permeat suyundan alınan numune

2.2.4. Temas Açısı, SEM ve AFM analizleri

RO deneyleri kapsamında kullanılan membranlarda yüzeylerinde oluşan morfolojik değişimleri tespit etmek amacıyla deneyler öncesi ve sonrası SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve AFM (atomik kuvvet mikroskobu) ve Temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. SEM ve AFM analizleri Erciyes Üniversitesi (ERÜ) Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TAUM), Temas açısı analizi ise Abdullah Gül Üniversitesi'nde yaptırılmıştır. Temas açısı ölçümünde; deneylerden önce, membranlar bir çift taraflı yapışkan bant kullanılarak düzgünce lamlara sabitlenmiştir. Ardından, şırınganın alt kısmına yerleştirilen lama yaklaşık 3 µL ultra saf su damlatılmıştır (Şekil 8). Her bir membran parçası için üç farklı noktadan ölçüm yapılmış ve çıkan sonuçların ortalaması alınmıştır.



Şekil 8. Temas açısı cihazı

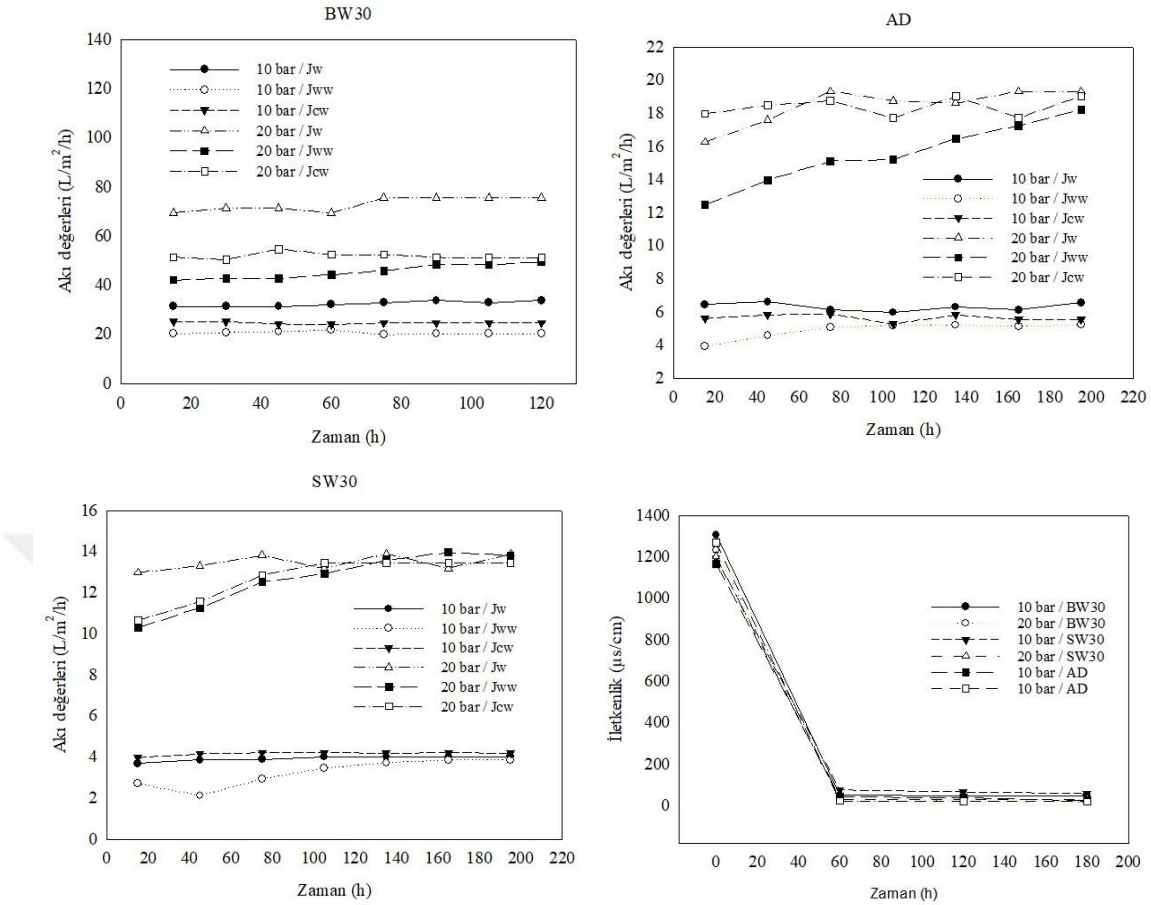
3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

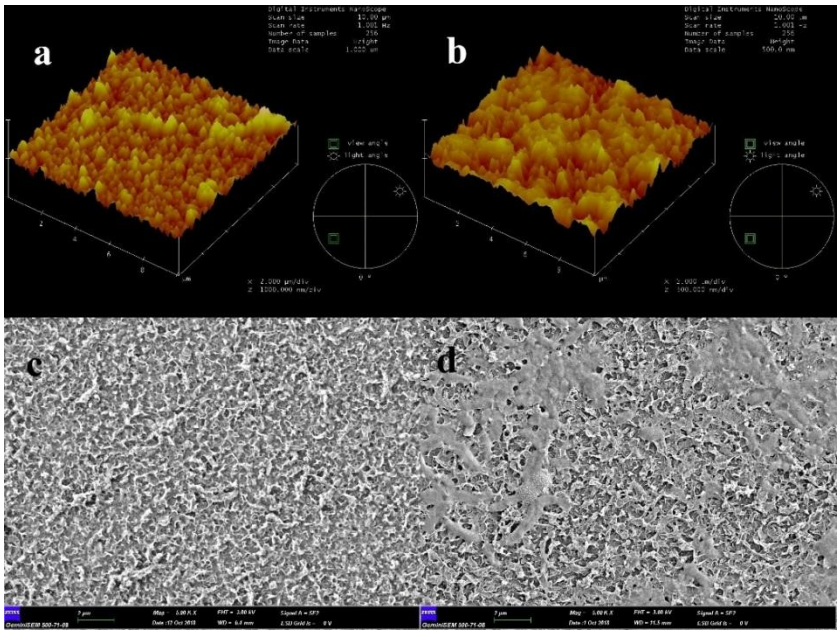
Bu çalışmada, Yeşilırmak Havzasındaki ATT'lerin deşarj noktalarında tespit edilen TBP ve FTF mikrokirleticileri, RO prosesi ile giderilmeye çalışılmıştır.

3.1. TBP

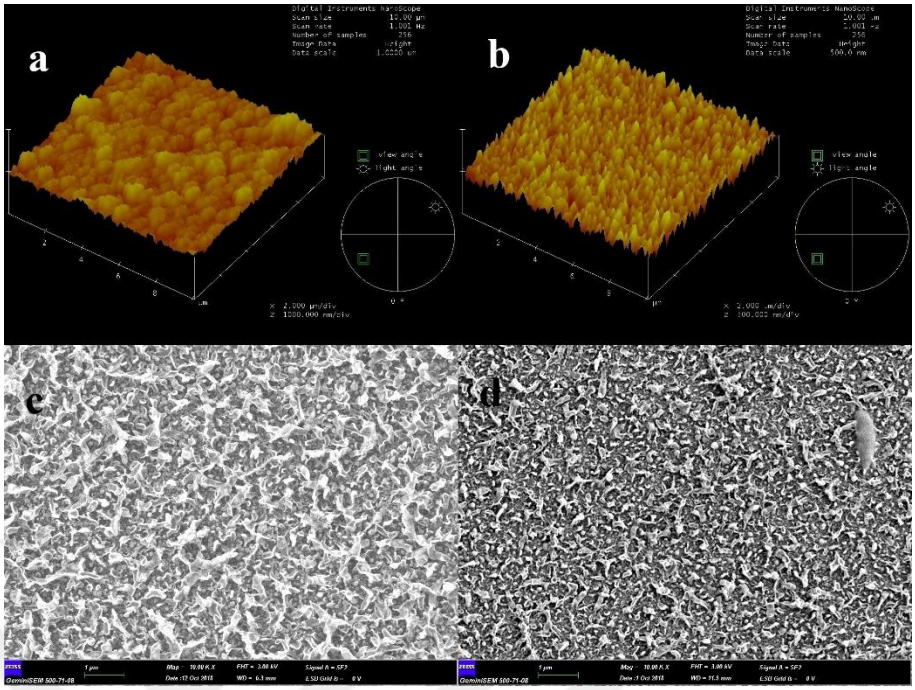
Membran ile arıtım çalışmalarında 500 µg/L ve 100 µg/L olmak üzere iki farklı TBP konsantrasyonu test edilmiştir. 500 µg/L TBP'nin membranlar ile arıtımı çalışmalarının zamana bağlı akı ve iletkenlik değişim sonuçları Şekil 9'da gösterilmiştir. 500 µg/L TBP konsantrasyonu deneyinde, BW30 membranın SEM ve AFM analizlerinden (Şekil 10) görüldüğü üzere membran yüzeyinde kirlilik arttığı ve her iki basınçta bulunan akı değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür (Tablo 12). AD'nin SEM ve AFM görüntülerinden (Şekil 11) görüldüğü üzere membranın yüzeyinde kirliliğin az olduğu ve pürüzlülüğün arttığı bundan dolayı saf su akılarında (J_W-J_{CW}) artışın olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 12). SW30'da her iki basınçta da atıksu akı değerleri düşmüştür. SEM ve AFM görüntülerindeki görünen kirlilik ve pürüzlülük artışı da bunu desteklemektedir (Şekil 12). Üç membran için süzüntü suyunun iletkenlik değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 9).



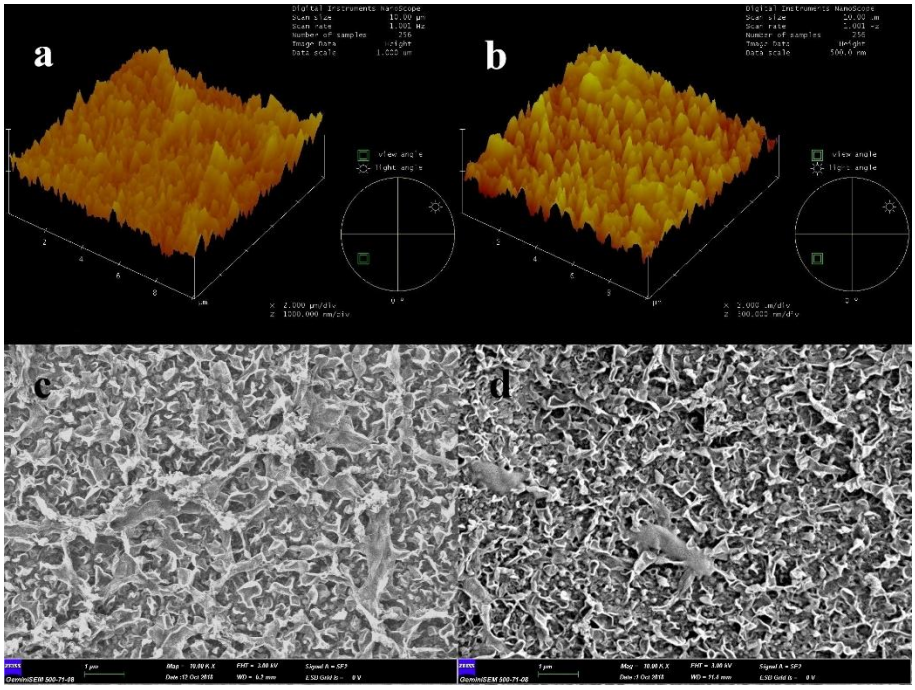
Şekil 9. BW30, AD, SW30 membranlar ile TBP (500 µg/L) arıtımında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişimleri (10-20 bar)



Şekil 10. Membranların AFM ve SEM görüntüleri: (a) Kullanılmamış BW30-AFM, (b) Kullanılmış BW30-AFM, (c) Kullanılmamış BW30-SEM, (d) Kullanılmış BW30-SEM.



Şekil 11. Membranların AFM ve SEM görüntüleri: (a) Kullanılmamış AD-AFM, (b) Kullanılmış AD-AFM, (c) Kullanılmamış AD-SEM, (d) Kullanılmış AD-SEM.



Şekil 12. Membranların AFM ve SEM görüntüleri: (a) Kullanılmamış SW30-AFM, (b) Kullanılmış SW30-AFM, (c) Kullanılmamış SW30-SEM, (d) Kullanılmış SW30-SEM.

Tablo 12'de TBP arıtımında membranlarda gelişen akı değerlerinin ortalaması ve giderim verimleri verilmiştir. AD ve SW30 membranlarının giderim verimlerinin yüksek olduğu basınç 10 bar olarak bulunmuştur. BW30 için ise giderim veriminin yüksek olduğu basınç 20 bar olarak bulunmuştur. Her membran tipi için akı düşüşü, arıtmadan önceki saf su akısı (J_W) ve arıtmadan sonraki saf su (J_{CW}) akıları arasındaki farka dayanarak hesaplanmıştır. En yüksek akı düşüşü BW30 deneylerinde sırasıyla 10 ve 20 bar basınçlarında %24 ve %27,6 oranında gözlenmiştir. BW30 membranın aksine, AD (20 bar) ve SW30 (10 bar) membranlarında önemli bir akı düşüşü (~%1) gözlenmemiştir ancak AD membranının 10 bar'da akı düşüşü %11,3, SW30 membranının 20 bar'da akı düşüşü %8 olarak bulunmuştur.

Tablo 12. TBP deneyinde (500 µg/L) kullanılan BW30, SW30 ve AD membranlarının saf su ve atıksu akı değerleri

Membranlar	Basınç (bar)	J_W (L/m/h^2)	J_{WW} (L/m/h^2)	J_{CW} (L/m/h^2)	Giderim (%)	Akı Düşüşü (%)
BW30	10	32,47	20,21	24,68	>99	24
	20	72,18	41,65	52,25	98	27,6
AD	10	6,37	4,91	5,65	>99	11,3
	20	18,31	15,53	18,51	>99	1
SW30	10	3,90	3,25	4,15	>99	1
	20	13,48	12,82	12,39	>99	8

(J_W) Arıtmadan önceki saf su akısı, (J_{WW}) Atıksuyun akısı, (J_{CW}) Arıtmadan sonraki saf su akısı

Membranlar için ölçülen temas açısı değerleri Tablo 13'te gösterilmiştir. Bazı araştırmacılar, yüzey hidrofilikliği ve kirlenme oranı arasında ilişki olduğunu; hidrofilik yüzeylerin kirlenmeye daha az eğilimli olarak açıklamaktadır (Boussu, 2006). BW30'un SEM görüntülerinde (Şekil 10) membran yüzeyinin diğer membranlara göre daha fazla kirlendiği görülmektedir. Kullanılmış membranların temas açıları incelendiğinde, SW30'un, BW30'a nispeten hidrofilik, BW30 hidrofobik ve AD hidrofilik olarak bulunmuştur.

Tablo 13. TBP deneyinde kullanılan membranların temas açısı değerleri

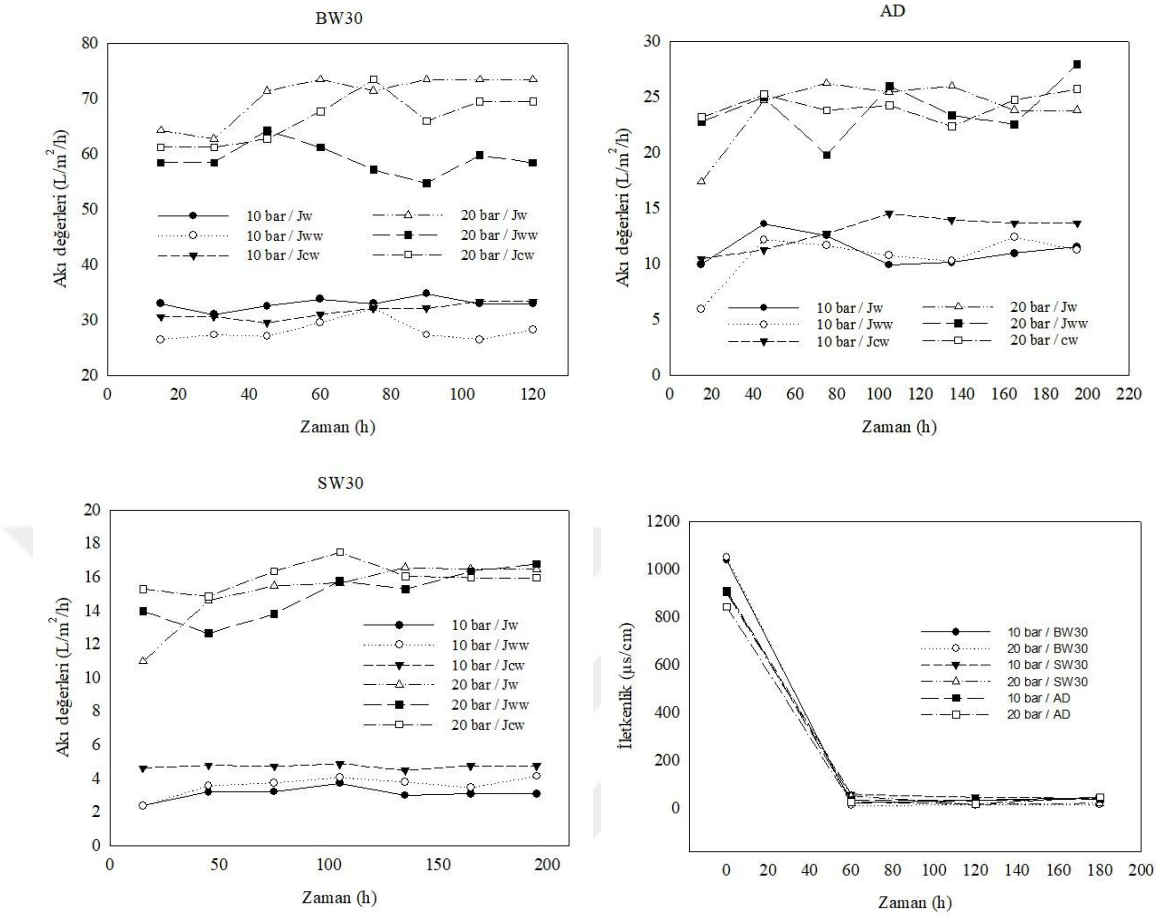
Membran Türleri	Kullanılmamış membranların temas açısı	Kullanılmış membranların temas açısı
BW30	$25,9^o \pm 4,7$[22]	$56,6^o$
SW30	48°[75]	$34,01^o$
AD	38°[75]	$12,9^o$

100 µg/L TBP'nin membranlar ile arıtımı çalışmalarında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişim grafikleri Şekil 13'de gösterilmiştir. Tablo 14'te TBP arıtımında membranlarda gelişen akı değerlerinin ortalaması ve TBP giderim verimleri verilmiştir. 100 µg/L TBP'nin RO membranları ile arıtımında, BW30 membranın SEM ve AFM analizlerinden (Şekil 10) görüldüğü üzere membran yüzeyinde kirlilik arttığı ve her iki basınçta bulunan akı değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür (Tablo 14). AD'nin SEM ve AFM görüntülerinden (Şekil 11) görüldüğü üzere membranın yüzeyinde kirliliğin az olduğu ve pürüzlülüğün arttığı bundan dolayı saf su akılarında (J_W-J_{CW}) artışın olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 14). AD membranı gibi SW30 membranının saf su akılarındaki (J_W-J_{CW}) artış gözlemlenmiştir (Tablo 14). Bunun nedeni, SW30'un SEM ve AFM görüntülerindeki membran yüzeyindeki kirliliğin AD membranındaki gibi az olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 12). Üç membran için süzüntü suyunun iletkenlik değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 13).

AD ve SW30 membranlarının giderim verimlerinin yüksek olduğu basınç 20 bar olarak bulunmuştur. BW30 için membranı için ise giderim veriminin yüksek olduğu basınç 10 bar olarak bulunmuştur (Tablo 14). Her membran tipi için akı düşüşü, arıtmadan önceki saf su akısı (J_W) ve arıtmadan sonraki saf su (J_{CW}) akıları arasındaki farka dayanarak hesaplanmıştır. En yüksek akı düşüşü BW30 deneylerinde sırasıyla 10 ve 20 bar basınçlarında %5 ve %5,8 oranında gözlenmiştir. BW30 membranın aksine, AD ve SW30 (10-20 bar) membranlarında önemli bir akı düşüşü (~%1) gözlenmemiştir. Kullanılmış membranların temas açıları incelendiğinde (Tablo 13), SW30'un, BW30'a nispeten hidrofilik, BW30 hidrofobik ve AD hidrofilik olarak bulunmuştur.

Tablo 14. TBP deneyinde (100 µg/L) kullanılan BW30, AD ve SW30 membranlarının saf su ve atıksu akı değerleri

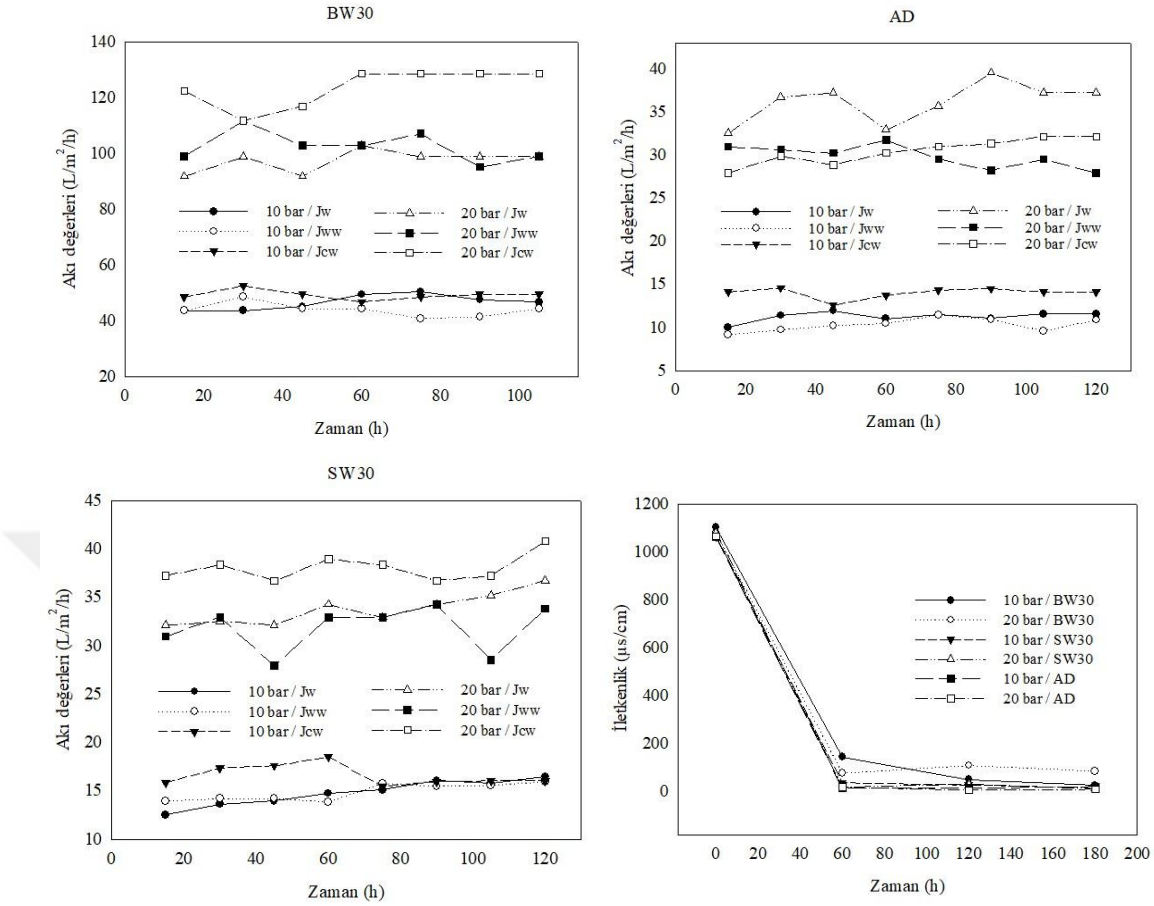
Membranlar	Basınç (bar)	J_W (L/m/h^2)	J_{WW} (L/m/h^2)	J_{CW} (L/m/h^2)	Giderim (%)	Akı Düşüşü (%)
BW30	10	33,00	27,68	31,34	78	5
	20	70,03	59,67	65,96	73	5,8
AD	10	11,22	10,65	12,77	69	1
	20	23,93	25,47	24,17	80	1
SW30	10	3,10	3,59	4,72	64	1
	20	14,97	14,93	16,01	70	1



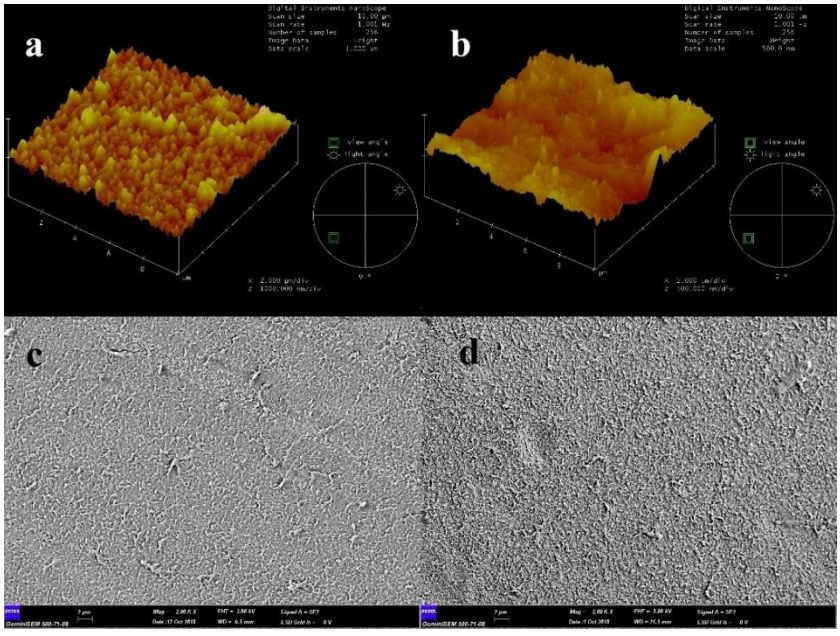
Şekil 13. BW30, AD, SW30 membranlar ile TBP (100 µg/L) arıtımında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişimleri (10-20 bar)

3.2. FTF

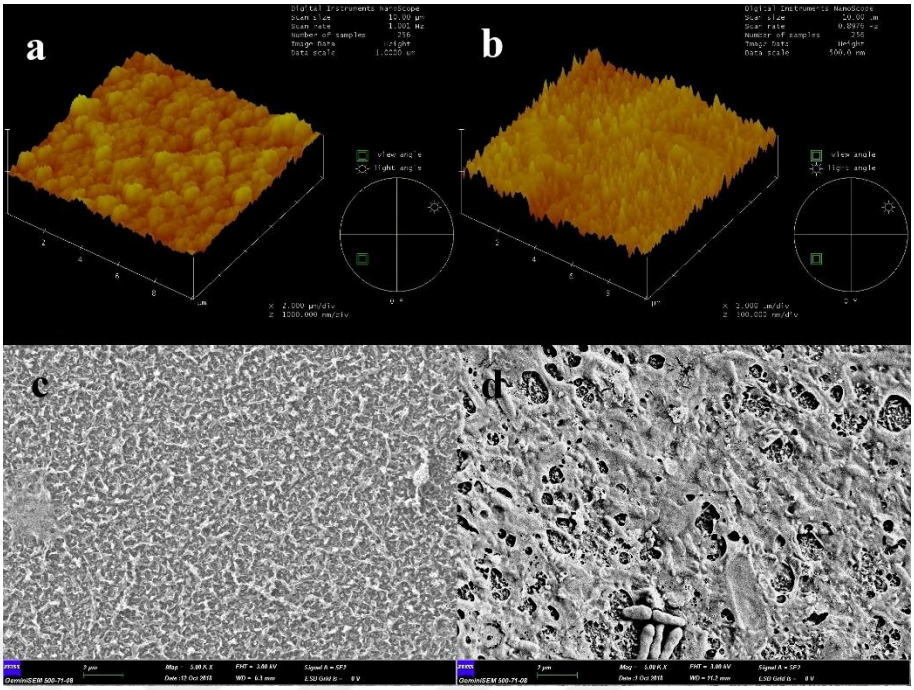
RO membranları ile FTF (100 µg/L) arıtımında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişimleri Şekil 14'te gösterilmiştir. Bu hesaplamalara göre, BW30'un saf su akı (J_W-J_{CW}) değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, BW30'un SEM ve AFM görüntüleri incelendiğinde de (Şekil 15) membran yüzeyindeki kirliliğin az olduğu ve akı değerleri ile uyuştuğu görülmektedir. SW30 membranının saf su akı (J_W-J_{CW}) değerlerinin BW30 membranındaki gibi arttığı görülmüştür. Bununla birlikte, SEM ve AFM görüntülerinden görüldüğü üzere membran yüzeyinde fazla kirlilik oluştuğu için akı değerleri BW30'a göre daha düşüktür (Şekil 17). AD'nin 10 barda bulunun saf su akı değerleri artış gösterirken, 20 bardaki saf su akı değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 15). AD'nin AFM ve SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinde kek oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 16). Üç membran için süzüntü suyunun iletkenlik değerlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 14).



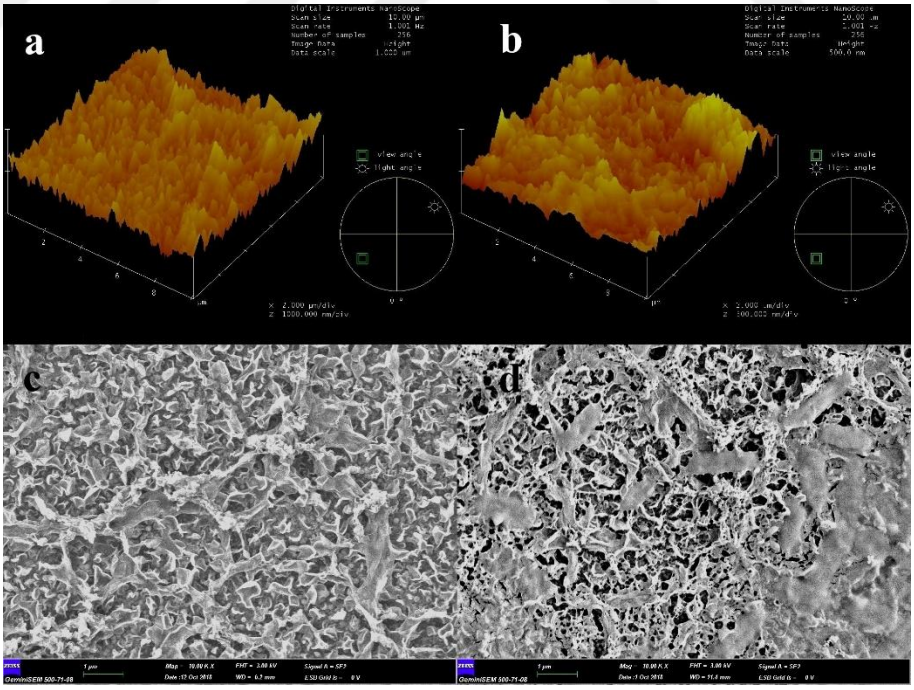
Şekil 14. BW30, AD, SW30 membranlar ile FTF (100 µg/L) arıtımında zamana bağlı akı ve iletkenlik değişimleri (10-20 bar)



Şekil 15. Membranların AFM ve SEM görüntüleri: (a) Kullanılmamış BW30-AFM, (b) Kullanılmış BW30-AFM, (c) Kullanılmamış BW30-SEM, (d) Kullanılmış BW30-SEM.



Şekil 16. Membranların AFM ve SEM görüntüleri: (a) Kullanılmamış AD-AFM, (b) Kullanılmış AD-AFM, (c) Kullanılmamış AD-SEM, (d) Kullanılmış AD-SEM.



Şekil 17. Membranların AFM ve SEM görüntüleri: (a) Kullanılmamış SW30-AFM, (b) Kullanılmış SW30-AFM, (c) Kullanılmamış SW30-SEM, (d) Kullanılmış SW30-SEM.

Tablo 15'te FTF arıtımında membranlarda gelişen akı değerlerinin ortalaması ve giderim verimleri verilmiştir. Çalışılan basınç aralıklarında ters ozmozla FTF her üç membranda da (AD-10 bar haricinde) %100 giderilmiştir. Her membran tipi için akı düşüşü, arıtmadan önceki saf su akısı (J_W) ve arıtmadan sonraki saf su (J_{CW}) akıları arasındaki farka dayanarak hesaplanmıştır. SW30 ve BW30 membranlarında önemli bir akı düşüşü (~% 1) gözlenmemiştir ancak AD membranının 20 bar'da akı düşüşü %16,4 olarak bulunmuştur.

Tablo 15. FTF deneyinde kullanılan BW30, AD ve SW30 membranlarının saf su ve atıksu akı değerleri

Membranlar	**Basınç (bar)**	**J_W ($L/m/h^2$)**	**J_{WW} ($L/m/h^2$)**	**J_{CW} ($L/m/h^2$)**	**Giderim (%)**	**Akı Düşüşü (%)**
BW30	10	46,64	45,32	49,23	100	1
	20	97,20	104,48	122,80	100	1
SW30	10	14,88	15,58	16,62	100	1
	20	33,79	32,68	38,23	100	1
AD	10	11,23	9,82	14,01	81	1
	20	36,00	30,48	30,09	100	16,4

Bazı araştırmacılar, yüzey hidrofilikliği ve kirlenme oranı arasında ilişki olduğunu; hidrofilik yüzeylerin kirlenmeye daha az eğilimli olarak açıklamaktadır (Boussu, 2006). AD'nin SEM görüntülerinde (Şekil 16) membran yüzeyinin diğer membranlara göre daha fazla kirlendiği görülmektedir. Kullanılmış membranların temas açıları incelendiğinde (Tablo 16), BW30 membranının, SW30 ve AD membranlarına göre daha fazla hidrofobik olduğu bulunmuştur.

Tablo 16. FTF deneyinde kullanılan membranların temas açısı değerleri

Membran Türleri	**Kullanılmamış membranların temas açısı**	**Kullanılmış membranların temas açısı**
BW30	$25,9^o \pm 4,7$	$50,4^o$
SW30	48°	$39,07^o$
AD	38°	$39,7^o$

RO'da giderim verimini, membran özellikleri (MWCO, gözeneklilik, morfoloji, yük ve hidrofobiklik), moleküler özellikler (moleküler ağırlık, moleküler yapı, yük, çözünürlük ve hidrofobiklik) ve arkaplan sıvı özellikleri (pH, alkalilik ve diğer organik ve inorganik maddelerin konsantrasyonları) gibi faktörler etkilemektedir. (Van der Bruggen vd.,

1999). Bundan dolayı, TBP (100 ve 500 µg/L) ve FTF (100 µg/L) deney sonuçlarında farklılıklar görülmektedir. Yapılan tez çalışmasında, literatürdeki çalışmalarda bulunan verimlere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna benzer bir çalışma da iki adet membran (NF ve RO) kullanılarak TBP giderilmeye çalışılmıştır. TBP, RO membranlar ile farklı koşullarda %75-95 oranında giderilmiştir (Agenson vd., 2007). TBP'yi giderim için yapılan başka bir çalışma da iki atıksu arıtma tesisinden numuneler alınmış ve RO ile giderilmeye çalışılmıştır. Çalışılan ilk atıksu arıtma tesisinde birinde (Bekkagalet) alınan örneklerdeki TBP %44-%57 (UF), %90 (NF) ve %95'e (RO) varan oranlarda giderilmiştir. Fakat aynı zamanda ikinci atıksu arıtma tesisi (VEAS) için, TBP'nin giderimi %38 ile %58 arasında bulunmuştur (Krzeminski vd., 2017). RO ile yapılan başka bir deneyde ise farmasötik ilaçlar ve endokrin bozucu gibi mikrokirleticiler %57-91 oranında giderilmiştir (Kimura vd., 2004). Son olarak yapılan bir çalışmada yarı uçucu mikrokirleticileri arıtmak için geleneksel aktif çamur prosesinden sonra ileri arıtım yöntemleri eklenerek (ozon, RO vb.) mikrokirleticiler giderilmeye çalışılmıştır. RO prosesinde %99,3 giderim verimi elde edilmiştir (Wang vd., 2018).

4. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

Ülkemizde son yıllarda Su Çerçeve Direktifi ile havza koruma eylem planları hazırlanarak su yönetimi konusunda ciddi çalışmalar yapılmaktadır. Mikrokirleticilerin atıksularda bertarafına yönelik çalışmaların sınırlı olmasından dolayı, mikrokirleticilerin arıtımında ve deşarjında sıkıntılar yaşanmaktadır. Geleneksel atıksu arıtma tesislerinde yaşanan sıkıntılardan dolayı alternatif arıtma seçenekleri ortaya çıkmıştır. Bundan dolayı çalışma kapsamında, laboratuvar ortamında, Yeşilırmak havzası deşarj noktalarında tespit edilen mikrokirleticilerin (TBP ve FTF) RO prosesi ile giderimi çalışılmıştır.

TBP ve FTF arıtım çalışmalarında iki farklı konsantrasyon (100 ve 500 µg/L) ve basınç (10 ve 20 bar) test edilmiştir. 500 µg/L TBP deneyinde, AD ve SW30 membranlarında %99, BW30 membranında ise %98 oranında giderim verimi elde edilmiştir. BW30 membranın SEM görüntüleri (Şekil 10) incelendiğinde membran yüzeyinde kirliliğin arttığı görülmüştür. 100 µg/L TBP deneyinde ise %76 (BW30), %74 (AD), %67 (SW30) oranlarında TBP giderilmiştir. TBP mikrokirleticisinin RO membranlar ile giderimi deneyleri sonucunda konsantrasyon artışının giderimi artırdığı tespit edilmiştir. 100 µg/L FTF deneyinde de %100 (BW30), %81 (AD), %100 (SW30) oranlarında FTF giderilmiştir. AD'nin SEM görüntüleri incelendiğinde membran yüzeyinde kek oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 16). Basınçtaki değişimler, FTF deneyinde AD (10 bar) membranı hariç diğer membranlarda giderim verimini etkilememiştir.

Literatürdeki çalışmalara benzer şekilde, RO prosesi ile TBP ve FTF giderimde oldukça yüksek verimler elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, RO sistemlerinde mikrokirleticilerin uzaklaştırılmasının önemli ölçüde daha iyi olduğunu gösterse de enerji tüketimi, membranın kirlenmesi ve atıksu arıtımı ile ilgili uzun vadeli

etkenlerinde takip edilmesi gerekmektedir. TBP ve FTF'ye ait membran filtrasyon konusunda literatür çalışmaları az olduğu için bu konuda daha fazla çalışma ve araştırma yapılması gerekmektedir. Son olarak bu çalışma, ülkemiz genelinde tarımsal, endüstriyel kaynaklı mikrokirleticiler giderimi için, Yeşilırmak havzası başta olmak üzere tüm havzalarda bulunan endüstriler, belediyeler, hastaneler ve AAT'lerinde bütüncül atık yönetim sisteminin oluşturulması ve geliştirilmesi anlamında yapılacak olan projelere ve uygulamalara da örnek niteliğinde bir yol göstermektedir.

KAYNAKÇA

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)., 2012. Toxicological profile for phosphate esters flame retardants, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, 431 s.
2. Agenson, K.O., Urase, T. 2007. Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications, **Separation and Purification Technology**, **55** (2): 147-156.
3. Al-Rifai, J.H., Khabbaz, H., Schäfer, A.I. 2011. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems, **Separation and Purification Technology**, **77** (1): 60-67.
4. Andreu, V., Pico, Y., 2004. Determination of pesticides and their degradat,on products in soil: critical review and comparison of methods, **Trends in Analytical Chemistry**, **23** (10-11): 772-789.
5. Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K.V., 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, **Science of the Total Environment**, **333** (1-3): 167-184.
6. Aslan, M., 2016. Membran Teknolojileri, Türkiye Çevre Koruma Vakfı (TÜÇEV), Ankara, 269 s.
7. Ayaz, S. 2010. Havza koruma eylem planlarının hazırlanması-Yeşilırmak Havzası, Tübitak MAM Çevre Enstitüsü (ÇE), Gebze, Kocaeli, 557.
8. Baker, R.W., 2004. Mebrane Technology and Applications Second Edition, John Wiley& Sons, Ltd, England, 535 s.
9. Benotti, J.M., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A., 2009. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water**, Environmental Science&Technology**, **43** (3): 597-603.
10. BKU Veri Tabanı Programı., 2018. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Gıda ve Kontrol Genel Müdürlüğü Bitki Koruma Ürünleri Daire Başkanlığı, **https://bku.tarim.gov.tr/AktifMadde/Details/462**. (Erişim Tarihi: Aralık 2018).

11. Boussu, K., Zhang, Y., Cocquyt, J., Vander Meeren, P., Volodin, A.,Van Haesendonck, C., Martens, J.A., Van der Bruggen, B., 2006. Characterization of polymeric nanafiltration membranes for systematic analysis of membrane performance, **Journal of Membrane Science**, **278**: 418-427.
12. Cartegana, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., Prats, D., 2013. Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR- NF/RO treatment**, Separation and Purification Technology**, **110:** 132-143.
13. Cui, Y., Liu, X.Y., Chung, T.S., Weber, M., Staudt, C., Maletzko, C. 2016. Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: Evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO), **Water Research**, **91:** 104-114.
14. Chaudhari, T. D., Melo, J. S., Fulekar, M. H., D'Souza, S. F., 2012. Tributyl phosphate degradation in batch and continuous processes using -*pseudomonas pseudoalcaligenes* MHF ENV, **International Biodeterioration & Biodegradation**, **74:** 87-92.
15. Cho, E., Khim, J., Chung, S., Dongil, S., Son, Y., 2014. Occurence of micropollutants in four major rivers in Korea, **Science of the Total Environment**, **491-492:** 138-147.
16. Choi, K.J., Kim, S.G., Kim, S.H., 2008. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration, **Journal of Hazardous Materials**, **151** (1): 38-43.
17. Dahal, R., Moriam, K., Seppala, P., 2016. Downstream Process: Liquid-Liquid Extraction, **Bioprocess Tecnology II**, 10.
18. Dougherty, J.A., Swarzenski, P.W., Dinicola, R.S., Reinhard, M., 2010. Occurrence of herbicides and pharmaceutical and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington, **Journal of environmental Quality**, **39** (4): 1173-1180.
19. Environmental Protection Agency (EPA)., 2010. Flutraifol – ECM0246W1, Environmental Chemistry Laboratory, DP #340361, 6.

20. Evenset, A., Leknes, H., Christensen, G. N., Warner, N., Remberger, M., Gabrielsen, G. W., 2009. Screening of new contaminants in samples from the Norwegian Arctic, Norwegian Pollution Control Authority, Akvaplan-niva report 4351-1, Oslo, Norway, 43 s.
21. FMC Crop Protection., 2012. FMC Flutriafol 500 Fungicide, MSDS NO. FMC/FLU500/1, 5 s.
22. Food and Agricultural Organization of The United Nations (FAO)., 2005. Flutriafol (248), Pestice Resideus, Report 11, 125-143.
23. Foureaux, A.F.S., Reis, E.O., Lebron, Y., Moreira, V., Santos, L.V., Amaral, M.S., Lange, L.C., 2019. Rejection of pharmaceutical compounds from surface water by nanafiltration and reverse osmosis, **Separation and Purification Technology**, 212: 171-179.
24. Garcia, N., Moreno, J., Cartmell, E., Rodriguez-Roda I., Judd, S., 2013. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse, **Environmental Technology**, **34** (24): 3183-3189.
25. Geankoplis, C.J., 1992. Transport Process and Unit Operations. Prentice Hall, ABD, 928 s.
26. Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quinones, O., Trenholm, R.A., Snyder, S.A., 2011. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection, **Water Research**, **45** (5): 2155-2165.
27. Gómez, M.J., Herrera, S., Solé, D., García-Calvo, E., Fernández-Alba, A.R., 2012. Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution, **Science of the Total Environment**, **420:** 134–45.
28. Ghauch, A., 2008. Rapid removal of flutriafol in water by zero-valent iron powder, **Chemosphere**, **71** (5): 816-826.
29. HaiB, A., Kümmerer, K., 2006. Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms, **Chemosphere**, **62** (2): 294-302.

30. Hernandez-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J.N., 2011. Removal of micropolllutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon, **Water Research**, **45** (9): 2887-2896.
31. Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, Francesc., 2008. Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a onventional drinking water treatment plant, **Environmental Science&Technology**, **32** (18): 6809-6816.
32. Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, Francesc., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment, **Water Research**, **45** (3): 1432-1442.
33. Ineris., 2017. Tributyl Phosphate. France, 40 s.
34. Karnjanapiboonwong, A., Suski, J.G., Shah, A.A., Cai, Q., Morse, A.N., Anderson, T.A., 2011. Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site, **Water, Air, & Soil Pollution**, **216** (1-4): 257-273.
35. Kimura, K., Toshima, S., Amy, G., Watanabe, Y. 2004. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, **Journal of Membrane Science**, **245** (1-2): 71-78.
36. Kleywegt, S., Pileggi, V., Yang, P., Hao, C., Zhao, X., Rocks, C., Thach, S., Cheung, P., Whitehead, B., 2011. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—occurrence and treatment efficiency, **Science of the Total Environment**, **409** (8): 1481-1488.
37. Kovalova, L., Siegrist, H., von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., McArdell, C.S., 2013. Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone and UV, **Environmental Science&Technology**, **47** (14): 7899-7908.
38. Krzeminski, P., Schwermer, C., Wennberg, A., Langford, K., Vogelsang, C., 2017. Occurrence of UV filters, fragrances and organophosphate flame retardants in municipal WWTP effluents and their removal during membrane post-treatment, **Journal of Hazardous Materials**, **323** (Part A): 166-176.
39. Lapworth, D.J., Baran N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, **Environmental Pollution**, **163:** 287-303.

40. Le-Minh, N., Khan, S.J., Drewes, J.E., Stuetz, R.M., 2010. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, **Water Research**, **44** (15): 4295-4323.

41. Lishman, L., Smyth, S.A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Lee, B., Servos, Mark., Beland, M., Seto, P., 2006. Occurence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatmetn plants in Ontario, Canada, **Science of the Total Environment**, **367** (2-3): 544-558.

42. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, **Science of the Total Environment**, **473-474:** 619-641.

43. Malik, A.K., Faubel, W., 1999. Methods of analysis of dithiacarbamate pesticides: a review, **Pesticide Science**, **55** (10): 965-970.

44. Matamoros, V., Salvado, V., 2013. Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants, **Journal of Environmental Management**, **117:** 96-102.

45. Nancharaiah, Y. V., Reddy, G. K., Mohan, T. V., Venugopalan, V. P., 2015. Biodegradation of tributyl phosphate, an organosphate triester by aerobic granular biofilms, **Journal of Hazardous Materials**, **283:** 705-711.

46. Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M.E., Yel, E., 2017. Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater, **Mühendislik Bilim ve Teknoloji Dergisi**, **5** (2): 134-143.

47. Pérez, S., Barcelo, D., 2007. Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, **387** (4): 1235-1246.

48. Perry, R.H., Green, D., 1985. Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw Hill, New York, 2240 s.

49. Pilevneli, T., 2017. Endüstriyel deşarjlarda mikrokirletici kontrolü: çevresel kalite standartlarının sağlanması için uygulanması gereken kontrol stratejileri, 7. Türk-Alman Su İşbirliği Günleri, 2-3 Kasım, Eskişehir, ESKİ Genel Müdürlüğü-Türk-Alman Su İşbirliği.

50. PubChem., 2017. Compound Summary for CID 31357. **https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31357#section=Top**. (Erişim Tarihi: Aralık 2018).

51. Reemtsma, T., Quintana,, J. B., Rodil, R., Garcia-Lopez,, M., Rodriguez, I., 2008. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate, **Trends in Analytical Chemistry**, **27** (9): 727-737.

52. Regnery, J., Puttmann, W., 2010. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany, **Water Research**, **44** (14): 4097-4104.

53. Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseini, M.R.M., Aghaee, E., Ahmadi, F., Berijani, S., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction, **Journal of Chromatography A**, **1116** (1-2): 1-9.

54. Rezaee, M., Yamini, Y., Faraji, M., 2010. Evolution of dispersive liquid-liquid mixroectraction method, **Journal of Chromatography A**, **1217** (16): 2342-2357.

55. Rodriguez-Mozaz, S., Ricart, M., Köck-Schulmeyer, M., Guasch, H., Bonnineau, C., Proia, L., de Alda, M.L., Sabater, S., Barcelo, D. 2015. Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant, **Journal of Hazardous Materials**, **282:** 165-173.

56. Röhrict, M., Krisam, J., Weise. U., Kraus, U.R, Düring, R.A., 2009. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration, **Clean Journal**, **37** (8): 638-641.

57. Sahar, E., David, I., Gelman, Y., Chikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., Brenner, A., 2011. The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater, **Desalination**, **273** (1): 142-147.

58. Sasaki, K., Takeda, M., Uchiyama, M., 1981. Toxicity, absorption and elimination of phosphoric acid triesters by killifish and goldfish, **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, **27** (6): 775-782.

59. Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant, **Chemistry Central Journal**, **8** (15): 1-7.

60. Suarez, S., Lema, J.M., Omil, F., 2009. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation, **Bioresource Technology**, **100** (7): 2138-2146.

61. Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, O., 2010. Occurence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, **Water Research**, **44** (2): 417-426.
62. Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semiao, A.J.C., 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens, **Advances in Colloid and Interface Science**, **164** (1-2): 100-117.
63. Schwarzenbach R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johson, C.A., Guntern U.V., Wehrli B., 2006. The Challenge of micropollutants in aquatic systems, **Science**, **313** (5790): 1072-1077.
64. Steinle-Darling, E., Litwiller, E., Reinhard, M., 2010. Effects of sorption on the rejection of trace organic contaminants during nanofiltration, **Environmental Science&Technology**, **44** (7): 2592-2598.
65. Stuart, M.E., Gooddy, D.C., Hughes, A.G., Jackson, C.R., 2006. A field and modeling study to determine pesticide occurence in a public water supply in Nothern England, UK, **Ground Water Monitoring&Remediation**, **26** (4): 128-136.
66. Tüzük 1223/2009/EC. Regulation (EC) No 1223/2009 of the european parliament and of the council on cosmetic products, Official Journal of the European Union, 342/209, **https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/endocrine_disruptors/docs/cosmetic_1223_2009_regulation_en.pdf**. (Erişim Tarihi: Aralık 2018).
67. UNEP., 2001. SIDS Initial Assessment Report for 12th SIAM: Tributyl phosphate, UNEP Publications, Paris, France, 132 s.
68. US EPA&Wildlife International., 2009. Wildlife international flutriafol method, Unites States Environmental Protection Agency, Project number 232C-105, 11-23 s.
69. Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., Vandecasteele, C., 1999. Influence of molecular size, polarity, and charge on the retention of organic molecules nanofiltration, **Journal of Membrane Science**, **156** (1): 29-41.
70. Verbruggen, E.J.M., Rila, J.P., Traas, T.P., Posthuma-Doodeman, C. J., Posthumus, R., 2005. Environmental risk limits for several phosphate esters with possible application as flame retardant, RIVM report 601501024, the Netherlands.

71. Villaverde, J.J., Sevilla-Moran, B., Lopes-Goti, C., Alonso-Prados, J.L., Sandin-Espana, P., 2016. Trends in analysis of pesticides residues to fulfil the European Regulation (EC) No. 1107/2009, **Trends in Analytical Chemistry**, **80:** 568-580.

72. Vulliet, E., Cren-Olivé, C., 2011-a. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption, **Environmental Pollution**, **159** (10): 2929-2934.

73. Vulliet, E., Cren-Olivé, C., Grenier-Loustalot, M.F., 2011-b. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters, **Environmental Chemistry Letters**, **9** (1): 103-114.

74. Wang, C., Shi, H., Adams, C.D., Gamagedara, S., Stayton, I., Timmons, T., Ma, Y., 2011. Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, **Water Research**, **45** (4): 1818-1828.

75. Wang, J., Tian, Z., Huo, Y., Yang, M., Zheng, X., Zhang, Yu., 2018. Monitoring of 943 organic micropollutants in wastewater from municipal wastewater treatment plants with secondary and advanced treatment process, **Journal of Environmental Sciences**, **67:** 309-317.

76. WHO., 1991. Tri-n Butyl Phosphate, Environmental Health Criteria 112, World Health Organization, Geneva, 45 s.

77. Widjaya, A., Hoang, T., Stevens, G.W., Kentish, S.E., 2012. A comparison of commercial reverse osmosis membrane characteristics and performance under alginate fouling conditions, **Separation and Purification Technology**, **89:** 270-281.

78. Yavuz, O., Aksoy, A., 2016. The methods used in pesticide analysis, Turkiye Klinikleri Veterinary Sciences, **Pharmacology and Toxicology Special Topics**, **2** (2): 89-100.

79. Yeşilırmak Havzası Koruma Eylem Planı (YHKEP) 2018. T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, **http://suyonetimi.ormansu.gov.tr/Files/20%20Havza%20Web%20i%C3%A7in/YESILIRMAK.pdf**. (Erişim Tarihi: Ocak 2019).

80. YSKY., 2016. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik, RG:29797, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Emine Büşra Çolakoğlu

Uyruğu: Türkiye (T.C)

Doğum Tarihi ve Yeri: 22.12.1993 - Bingöl

Medeni Durum: Bekar

e-mail: ebusracolakoglu@gmail.com

Yazışma Adresi: ebusracolakoglu@gmail.com

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2019
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2016
Lise	İMKB Bingöl Anadolu Lisesi, Bingöl	2011

YABANCI DİL

İngilizce (B2)

YAYINLAR

1. Colakoglu E.B., Pekdogan M., Yerli F., Saki S., Ateş N., Uzal N., "Surface Modification of Commercial RO Membranes for Forward Osmosis", International Conference on Civil and Environmental Engineering (ICOCEE - Cappadocia), NEVŞEHİR, TÜRKIYE, 8-10 Mayıs 2017, pp.1267-1267.