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

KENTSEL ATIKSUDAN ADSORPSİYON VE MEMBRAN FİLTRASYON PROSESLERİ İLE MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ

Hazırlayan
Buket ERGİN

Danışman
Prof. Dr. Nuray ATEŞ

Doktora Tezi

Haziran 2023
KAYSERİ

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

KENTSEL ATIKSUDAN ADSORPSİYON VE MEMBRAN FİLTRASYON PROSESLERİ İLE MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ

(Doktora Tezi)

Danışman
Prof. Dr. Nuray ATEŞ

Hazırlayan
Buket ERGİN

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.

Buket Ergin

İmza

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Kentsel Atıksudan Adsorpsiyon ve Membran Filtrasyon Prosesleri ile Mikrokirleticilerin Giderimi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan	**Danışman**
Buket ERGİN	Prof. Dr. Nuray ATEŞ
İmza	İmza

Çevre Mühendisliği ABD Başkanı

Prof. Dr. Oktay Özkan

İmza

TEŞEKKÜR

Bana çalışmalarım süresince her türlü yardımı ve fedakârlığı sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Nuray ATEŞ'e gösterdiği ilgi, alaka ve en çok da sonsuz sabrından dolayı teşekkür eder, saygılarımı sunarım. Fikir ve görüşleri ile tezin olgunlaşmasına büyük katlı sağlayan hocalarım Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Niğmet UZAL ve Dr. Öğr. Üyesi Evrim KARAÇETİN BELL'e teşekkür ederim. Tez savunmasında yeralan jüri üyeleri Prof. Dr. Okan Tarık KOMESLİ ve Prof. Dr. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU'na tez çalışmasına yaptığı yorumları ve yapıcı eleştirileri ile katkıda bulunmalarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmasının yürütüldüğü dönemin KASKİ Genel Müdürü Ender BATUKAN'a desteklerinden ve deneysel çalışmalardaki yardımlarından dolayı Metin UYANIK ve Emine ALPAY DALLI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Buket ERGİN

Haziran 2023, KAYSERİ

KENTSEL ATIKSUDAN ADSORPSİYON VE MEMBRAN FİLTRASYON PROSESLERİ İLE MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ

Buket ERGİN

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Haziran 2023
Danışman: Prof. Dr. Nuray ATEŞ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, Kayseri İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi (KİBAAT) atıksularında mikrokirleticilerin varlığının tespiti, mikrokirleticilerin arıtılması için adsorpsiyon ve membran filtrasyon proseslerlerinin performanslarının değerlendirilmesidir. Tez çalışmaları, mikrokirleticilerin arıtma tesisinde 1 yıl süre izlenmesi, adsorpsiyon ve membran filtrasyon prosesleri ile arıtım çalışmaları olmak üzere 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. İzleme çalışmalarında tesis çıkışından 12 ay boyunca numuneler alınmış, 21 adet farklı mikrokirleticinin varlığı ve miktarı test edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinde, ticari aktif karbon ile mikrokirletici gideriminde kinetik ve izoterm terstleri 4°C ve 24°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Membran çalışmalarında, NF90, NF270 ve BW30 membranlarının akı gelişimi ve mikrokirletici performansları 10 ve 20 bar basınç altında değerlendirilmiştir. İzleme çalışmaları sonucunda atıksu arıtma tesisi çıkış sularında en yüksek mikrokirletici konsantrasyonu 0,08 µg/L ile 4,4 DDE ve toplam DDT olarak tespit edilirken, en düşük konsantrasyon 0,01 µg/L'nin altında dieldrin olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında %92,5 ile en yüksek giderim oranı parametilen, %47 ile en düşük giderim verimi alfaendosülfon'da sağlanmıştır. Mikrokirleticilerin adsorpsiyonunun PİD kinetik, Freundlich izoterm ve partikül içine difüzyon modelleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Membran filtrasyon ile giderim çalışmalarında her 3 membran filtrede de alfaendosülfon giderimi %99'un üzerinde belirlenirken diğer tüm kirleticilerin gideriminin %50'nin üzerinde olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mikrokirleticiler, aktif karbon, adsorpsiyon, membran filtrasyon, atıksu arıtımı.

REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS FROM URBAN WASTEWATER BY ADSORPTION AND MEMBRANE FILTRATION PROCESSES

Buket ERGİN

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
PhD Thesis, June 2023
Supervisor: Prof. Dr. Nuray ATEŞ

ABSTRACT

The aim of this study is to determine the presence of micropollutants in the wastewater of Kayseri Advanced Biological Wastewater Treatment Plant (KİBAAT), and to evaluate the efficiency of adsorption and membrane filtration processes in removal studies. The thesis studies were carried out in 3 stages: monitoring of micropollutants in the treatment plant for 1 year, adsorption and membrane filtration processes and purification studies. During the monitoring studies, samples were taken from the plant exit in 12 months and the presence and amount of 21 different micropollutants were tested. Commercial activated carbon was used in the adsorption process, and kinetic and isotherm tests were carried out at 4ºC and 24ºC for micropollutant removal. In membrane studies, 2 NF (NF90, NF270) and RO (BW30) membranes were operated under 10 and 20 bar pressure. As a result of the monitoring studies, the highest concentration of micropollutant in the wastewater treatment plant effluent was determined as 0.08 µg/L and 4.4 dde and total ddt, while the lowest concentration was determined as dieldrin, which was below the detection value of 0.01 µg/L. In adsorption studies, para-methylene had the highest removal rate with 92.5%, and alfaendosulfone had the lowest removal rate with 47%. It was determined that the adsorption complies with the PSO kinetic equations, the Freundlich isotherm and the intra particular diffusion models. In the removal studies by membrane filtration, alphaendosulfone removal was determined over 99% in all 3 membrane filters, while it was concluded that the removal of all other pollutants was greater than 50%.

Keywords: Micropollutants, activated carbon, adsorption, membrane filtration wastewater treatment.

İÇİNDEKİLER

KENTSEL ATIKSUDAN ADSORPSİYON VE MEMBRAN FİLTRASYON PROSESLERİ İLE MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK ii

YÖNERGEYE UYGUNLUK iii

TEŞEKKÜR v

ÖZET vi

ABSTRACT vii

İÇİNDEKİLER viii

TABLOLAR LİSTESİ x

ŞEKİLLER LİSTESİ xi

1. GİRİŞ

2. BÖLÜM

LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Mikrokirleticilerin Oluşumu 4

2.2. Mikrokirleticilerin Canlı Yaşamına Etkileri 8

2.3. Mikrokirleticilerle ile İlgili Yasal Mevzuatlar 10

2.4. Türkiye'de Mikrokirleticilerin Oluşumu 16

2.5. Mikrokirleticilerin Giderimleri 17

2.6. Adsorpsiyon Prosesi ile Mikrokirleticilerin Giderimi 18

2.7. Membran Filtrasyon ile Mikrokirleticilerin Giderimi 21

2.7.1. Membran Filtrelerin Sınıflandırılması 26

2.7.2. Membran Filtrelerde Tıkanma 29

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOTLAR

3.1. Kayseri İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin (KİBAAT) Tanıtımı 31

3.2. Materyal 32

3.2.1. Atıksu Örnekleri 32

3.2.2. Mikrokirleticiler 33

3.2.3. Aktif Karbon ve Membranlar 34

3.3. Deneysel Prosedür 34

3.3.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu 34

3.3.2. Membran Filtrasyon Deneyleri 35

3.4. Analitik Yöntemler 38

3.4.1. Mikrokirleticilerin Analizi 38

3.4.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi 41

3.4.3. Toplam Fosfor Analizi 42

3.4.4. Toplam Azot Analizi 42

3.4.5. Askıda Katı Madde Analizi 43

3.4.6. İletkenlik Analizi 43

3.4.7. pH Analizi 43

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. Arıtma Tesisinde Mikrokirleticilerin İzlenmesi 44

4.2. Mikrokirleticilerin Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi 47

4.2.1. Adsorpsiyon Kinetiği 48

4.2.2. Adsorpsiyon İzotermleri 59

4.3. Mikrokirleticilerin Membran Filtrasyon Prosesi ile Giderimi 64

4.3.1. NF90, NF270 ve BW30 Membranlarında Akı Gelişimi 64

4.3.2. NF90, NF270 ve BW30 Membranları ile Mikrokirletici Giderimi 69

5. BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1.Sonuç ve Öneriler 73

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1. Bazı mikrokirleticiler ve kullanım alanları [25]. 7
Tablo 2. Stockholm Sözleşmesi ile Yasaklanan Organik Kalıcı Kirleticiler 13
Tablo 3.Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve Çevresel Kalite Standartları 14
Tablo 4. Membran proseslerin genel özellikleri[87] 28
Tablo 5.Mikrokirleticilere ait özellikler 33
Tablo 6. Toz aktif karbon özellikleri 34
Tablo 7. Membranların özellikleri 34
Tablo 8. GC/MS cihazında mikrokirleticiler için analiz koşulları 39
Tablo 9. KİBAAT giriş suyu analiz sonuçları 45
Tablo 10. Atıksu arıtma tesis çıkış sularına ait analizlerin değerlendirilmesi 46
Tablo 11. 40° C sıcaklık ve 10 mg/L aktif karbon dozunda mikrokirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri 47
Tablo 12. 24° C sıcaklık ve 10 mg/L aktif karbon dozunda mikrokirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri 48
Tablo 13. 4° ve 24° C için mikrokirleticilerin PBD kinetik model parametreleri 51
Tablo 14. 4° ve 24° C için mikrokirleticilerin PİD kinetik model parametreleri 54
Tablo 15. 4° ve 24° C için mikrokirleticilerin Langmuir izoterm model parametreleri .. 61
Tablo 16. 4° ve 24° C için mikrokirleticilerin Freundlich izoterm model parametreleri 64
Tablo 17. 10 bar basınç altında membranlara ait akı değişimleri 67
Tablo 18. 20 Bar basınç altında membranlara ait akı değişimleri 69
Tablo 19. BW30 membran filtrasyonu ile 10 ve 20 bar basınç altında permeatda zamana bağlı mikrokirletici konsantrasyonları ve giderimleri 71
Tablo 20. NF90 membran filtrasyonu ile 10 ve 20 bar basınç altında permeatda zamana bağlı mikrokirletici konsantrasyonları ve giderimleri 71
Tablo 21. NF270 membran filtrasyonu ile 10 ve 20 bar basınç altında permeatda zamana bağlı mikrokirletici konsantrasyonları ve giderimleri 72

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Çevresel ortamlardaki mikrokirleticilerin kaynakları. 5
Şekil 2. SÇD hedefleri akım şeması. 11
Şekil 3.Dead-end ve cross flow filtrasyona ait ayırma prensibi[131]. 30
Şekil 4. KİBAAT'a ait bazı görüntüler. 32
Şekil 5. Numunelerin imhoff hunilerinde bekletilmesi 33
Şekil 6. Adsorpsiyon testleri 35
Şekil 7. Membran filtrasyon ünitesi 36
Şekil 8. Membran filtrasyon ünitesi şematik diyagramı 37
Şekil 9. Çalışma sonrası (a) NF270 (b) NF90 (c) BW30 Membran 37
Şekil 10. Mikrokirletici analizleri ön işlemler 38
Şekil 11. GC/MS cihazı ve ana operasyon ekranı 39
Şekil 12. GC/MS cihazı analiz çıktıları 40
Şekil 13. Analiz edilen mikrokirleticilerin kromatogramları 41
Şekil 14. 4º C'de mikrokirleticilerin zamana bağlı adsorpsiyon denge kapasiteleri 49
Şekil 15. 24º C'de mikrokirleticilerin zamana bağlı adsorpsiyon denge kapasiteleri 50
Şekil 16. 4º C sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PBD kinetik modeller. 52
Şekil 17. 24º C sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PBD kinetik modeller 52
Şekil 18. 4º C sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PİD kinetik modeller .. 55
Şekil 19. 24 ºC sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PİD kinetik modeller 55
Şekil 20. 4º C sıcaklık koşulunda mikrokirletici adsorpsiyonuna ait partikül içine difüzyon modeli 58
Şekil 21. 24º C sıcaklık koşulunda mikrokirletici adsorpsiyonuna ait partikül içine difüzyon modeli 59
Şekil 22. 10 bar basınç altında BW30 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri 65
Şekil 23. 10 bar basınç altında NF90 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri 66
Şekil 24. 10 bar basınç altında NF270 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri 66
Şekil 25. 20 Bar basınç altında BW30 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri 68

Şekil 26. 20 bar basınç altında NF90 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri 68
Şekil 27. 20 Bar basınç altında NF270 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri.....69

1. GİRİŞ

Artan dünya nüfusu, değişen yaşam standartları beraberinde getirdiği tüketim alışkanlıklarındaki farklılaşma ile su kaynaklarının korunması ve sürekliliğin sağlanması daha önemli hale gelmiştir. Yüzeysel ve yeraltı su kaynakları artan şehirleşme ve endüstrileşme ile gün geçtikçe çok sayıda kirleticinin maruziyetine uğramakla birlikte kullanılabilir miktarında da azalma sorunu ile karşı karşıya kalmaktadır. Su kaynaklarını koruyabilmek için dünyada ve ülkemizde yasal mevzuatlar uyarınca standartlar getirilmekte, mevcut standartlarda ise daha sıkı limitler belirlenmektedir. Su kaynaklarında kirlenmeye sebep olan parametrelerden ve doktora tezinin çalışma konusu olan mikrokirleticileri belirli koşullar altında, insan ve sucul yaşamını olumsuz etkileyen, toksik özelliğe sahip, su kaynaklarının kalitesini ve kullanılabilirliğini azaltan çoğunlukla insan aktivitesi ile çevreye ulaşan nano/mikro miktarda kirletici maddeler olarak tanımlanmaktadır. Mikrokirleticiler özellikle 1980'li yıllarda tartışılmaya başlanmıştır. 1980-1990 yıllar arasında kirliliğin azaltılmasına, yüzeysel suların kalitesinin arttırılmasına yönelik girişimlerde bulunulsa da bütüncül yaklaşımlar olmadığı için sonuçlarda tatmin edici düzeylere ulaşılmamıştır [1]. 14 Mart 1997'de gerçekleşen Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Toplantısı'nın ana gündem maddesini oluşturmuş, önlem alınmadığı takdirde yakın gelecekte bu kirleticilerin tehdit oluşturabileceği üzerinde önemle durulmuştur [2]. Toplantı gündemin yankı uyandırması üzerine özellikle Avrupa Birliği'ne üye ülkelerde çevre ve kaynakların doğallığının korunmasına katkı sağlamak adına çalışmalar başlatılmıştır. 2000'li yıllar öncesinde su kaynaklarının yönetilmesi ve korunması konusunda ülkeler arasında oldukça farklı yaklaşımlar izlenmiştir. Avrupa Birliği ülkelerinde su kaynakları komşu ülkelerden, sınır aşan sulardan oluştuğu için zaman zaman ülkeler arasında kutuplaşmalar ortaya çıkmıştır. Ülkelerin su kaynakları ile kirlilik sınır değerleri olmasına rağmen sınır aşan kaynaklarda kirlenmenin olması durumunda herhangi bir yaptırım söz konusu olmaması üzerine birbirlerine sınırı olan ülkelerde sular hakkında ortak hareket etme çalışmaları

başlatılmıştır. Öncelikli adım sulardaki miktarlarının tespit edilip giderim çalışmalarına başlanması olarak belirlenmiştir [2].

Mikrokirleticiler su kaynaklarında µg/L'den ng/L'ye kadar konsantrasyonlarında bulunmaktadırlar [3,4,5,6]. Varlıkları tespit edilen mikrokirleticilerin kaynaklarının tespit edilmesi atılan adımlardan biri olmuştur. Evsel ve endüstriyel atıksular, hayvancılık, tarımsal faaliyetler, katı atık sızıntı suları ve hastane atıkları su kaynaklarındaki mikrokirleticilerin başlıca kaynakları olarak sıralanmaktadır [7,8,9]. İlaç etken maddeleri, plastikleşitiriciler, fitalat esterler, poli aromatik hidrokarbonlar, uçucu organik maddeler, ağır metaller şeklinde mikrokirleticiler genel olarak sınıflandırılmaktadır.

Mikrokirleticiler üzerine yapılan çalışmalar hem çevre hem de insan sağlığı açısından ortaya çıkan olumsuzluklar belirlenmiştir. Etkileri nüfuz ettikleri ortam koşullarına göre farklılık gösterirken, maruz kalma süresi, maruz kalınan miktar, canlının fiziksel kondüsyonu ve yaşı başlıca etkisinin boyutunu belirleyen faktörlerdir [10]. Çevreye veya canlı üzerine etkinin şiddetini belirleyen bir başka faktör ise mikrokirleticinin tek başına ya da birkaçının bir arada nüfuzunun gerçekleşmesidir [11].

Günümüzde mikrokirleticilerin giderimleri sağlamak amacıyla mevcut atıksu arıtma metotları ile ileri arıtma yöntemlerinin bir ya da birkaçının biraraya geldiği farklı kombinasyonlar ile yapılmaktadır. Mikrokirleticiler çok farklı özelliklerde olmalarından dolayı, mikrokirleticilerin su kaynaklarından giderimleri ile ilgili bir genelleme yapılması söz konusu olamamaktadır. Herbir mikrokirletici için farklı giderim prosesleri ile farklı çevresel faktörlerin etkisinde değişen giderim verimleri elde edilmektedir. Mikrokirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon prosesleri, iyon değiştirme, adsorpsiyon ve membran prosesleri etkili olan ve yaygın kullanılan proseslerdir.

Evsel ve kentsel atıksuların arıtılmadan veya arıtımından sonra doğrudan veya dolaylı olarak çevreye deşarj edilmesi yüzeysel ve yeraltı sularını tehdit etmektedir. Ülkemizde yüzesel sulardaki mikrokirleticilerin varlıkları Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde bulunan Çevresel Kalite Standartları ile kontrol altında tutulmaktadır. Kayseri İli Ankara ve Konya'dan sonra İç Anadolu'nun üçüncü büyük kenti ve sanayi merkezi olup, 2022 TÜİK verilerine göre göre ilin nüfusu 1.441.523'tür. Kayseri İli merkezinde bulunan 5 ilçenin atıksuları İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nde arıtılmakta, arıtılmış atıksu Kızılırmak Nehri'ne bağlanan Karasu Deresi'ne deşarj edilmektedir. Bu doktora tez

çalışmasının amacı, Kayseri İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi'nde (KİBAAT) mikrokirleticilerin varlığının ve düzeyinin belirlenmesi ve atıksudaki mikrokirleticilerin adsorpsiyon ve membran filtrasyon prosesleri arıtım performanslarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Tez çalışması kapsamında, tesis içinde arıtma proseslerinin giriş ve çıkışında 12 ay boyunca mikrokirleticiler izlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında, farklı adsorban doz ve temas sürelerinde mikrokirletici giderim testleri yapılmış, adsorpsiyon hızı kinetik testleri ve adsorpsiyon mekanizması ise izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm testleri yaz ve kış mevsimlerini temsilen 4 ve 24 ºC'de gerçekleştirilmiştir. Membran filtrasyon testlerinde 2 farklı NF (NF90 ve NF270) ve 1 RO (BW30) membranları kullanılmış, akı performansları ve mikrokirletici giderim verimleri 10 ve 20 bar basınçlarda test edilmiştir.

Bu doktora tezi 5 bölümden oluşmakta olup, 1. Bölüm çalışmanın konusu, tezin amacı, motivasyonu ve hedeflerini, 2. Bölüm mikrokirleticiler ile ilgili genel bilgiler ve mikrokirleticilerin adsorpsiyon ve membran filtrasyon prosesleri ile giderimi konularında literatür araştırmasını içermektedir. Tezin 3. Bölümü'nde tez çalışmaları kapsamında kullanılan materyaller ve çalışmalarda uygulanılan deneysel prosedürleri ve analiz yöntemlerini, 4. Bölüm'de çalışmalar sonucunda elde edilen veriler sunulmuş ve literatür bilgilerine göre tartışılmış, 5. Bölüm'de sonuçlar değerlendirilmiş ve önerilen sunulmuştur.

2. BÖLÜM

LİTERATÜR TARAMASI

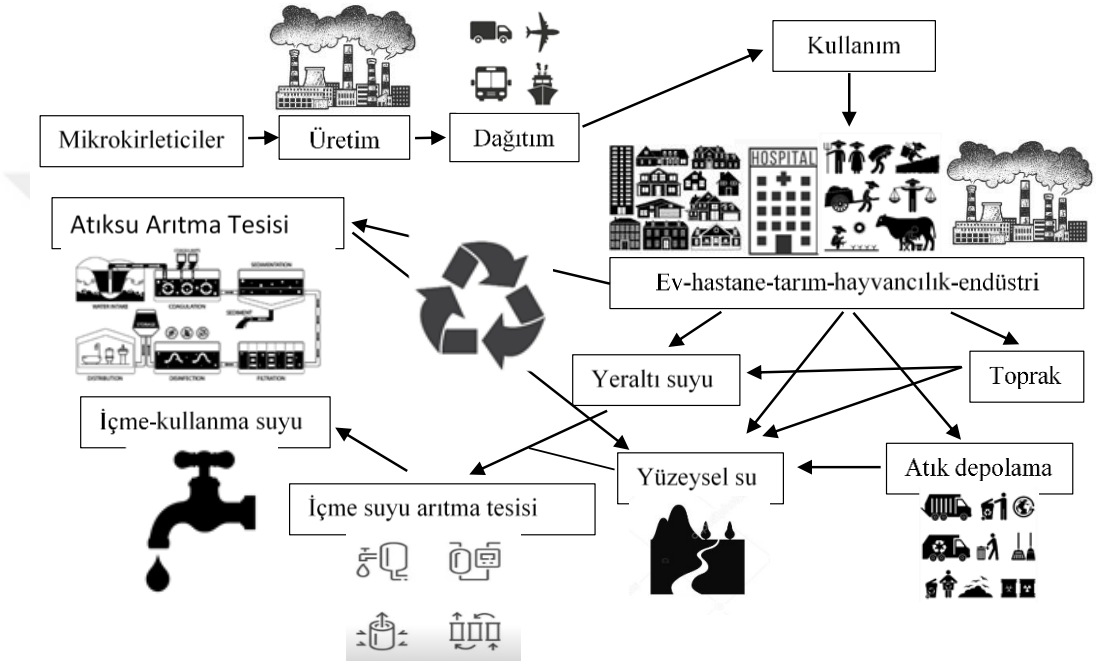
2.1. Mikrokirleticilerin Oluşumu

Yaklaşık son 20 yılda bilimsel çalışmaların odağı olan mikrokirleticiler çevre için en önemli problemlerden biri olarak gösterilmekte, su ekosistemini ciddi tehdit etmekte, insan ve canlı yaşamını için tehlike arz etmektedir. Sulardaki varlıkları çok düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen mikrokirleticilerin olumsuz etkilerinin olduğu birçok çalışma ile ortaya konmuştur. Tüm dünyada kimyasal madde tüketimleri artmış bu tüketim sonucunda ise su kaynaklarında eser miktarlardan başlayarak ng/L ve µg/L düzeyindeki dozlara kadar su kaynaklarında tespit edilmişlerdir [3,4,5,6]. Mikrokirleticiler ana başlıklar altında, pestisitler, ilaç etken maddeleri, plastikleşitiriciler, fitalat esterler, poli aromatik hidrokarbonlar, uçucu organik maddeler, ağır metaller olarak sıralanabilirler. Su kaynaklarındaki mikrokirleticiler, evsel ve endüstriyel atıksular, hayvancılık, tarımsal faaliyetler, katı atık sızıntı suları ve hastane atıklarından kaynaklandığı bilinmektedir [7,8,9].

Mikrokirleticilerin doğada bulunmaları fizikokimyasal özelliklerinden ileri gelmektedir. Caliman vd. [12] mikrokirleticilerin doğada bulunmalarının sebeplerini çevresel faktörler, fizikokimyasal özellikler, dönüşüm ve birikim, taşınma ve tutunma, mikrokirleticinin miktarı ve bulunması şeklinde 5 başlıkta sıralamıştır. Bunun yanında, mikrokirleticinin çözünürlüğü, uçuculuğu, partiküllerin dağılımı da bulunmalarını belirleyen ana faktörlerdir [12].

Evsel atıksular genel olarak kişisel bakım ürünleri, hormonlar, ilaçların aktif maddeleri, antibiyotikler, sakinleştiriciler gibi birçok mikrokirletici içermektedirler [13]. Tıbbi amaçlı ve hayvansal tedaviler için kullanılan antibiyotiklerin toplam miktarının Avrupa'da 10.000 ton olduğu, diğer taraftan veteriner ilaçlarının ise çok yayılı bir alanda

kullanıldığı rapor edilmiştir [14]. Şekil 1'de görüldüğü üzere tıbbi ilaçlar, hormonlar ve kişisel bakım ürünleri vücuda alınıp kullanıldıktan sonra, idrar, dışkı ve yıkanması sonucu metabolit ya da hammadde olarak atılarak kanalizasyon sistemine deşarj edilmekte ve bu kirleticilerin atıksularda görüldüğü gibi, ambalajlarının ya da kullanılmayan ilaçların çöpe atılması ile de katı atık deposi sahalarında sızıntı sularından sucul sisteme dağıldıkları bilinmektedir [15].



Şekil 1. Çevresel ortamlardaki mikrokirleticilerin kaynakları.

Doğal ya da sentetik yapıda olabilen ve mikrokirleticiler, organizmaya dışardan alınarak hormonların çalışma mekanizmasını etkiler, endokrin sistemlerine müdahale ederek üreme, gelişim sentez, salgılama, taşıma ve bağlanma aktivitelerinin ortadan kaldırılmasını ya da olumsuz etkilenmesini sebep olmaktadırlar [16,17,18]. Mikrokirleticiler insanlarda ve sucul canlılarda hormonları taklit ederek vücudu aşırı uyarı etki altında bırakırlar veya vücudu gerekmediği halde tepki vermeye zorlarlar. Hormanların aşırı üretimine veya az üretimine yol açan endokrin sistemini olumsuz yönde etkileyen doğal ya da sentetik mikrokirleticiler gelişim sürecini inhibe ederek balıklarda cinsiyet değişimi, kısırlık, ölü doğumlar, fiziksel anormalliklerin gelişmesi gibi bir olumsuz sonuç ortaya çıkarmaktadırlar [19,20,21,22].

Mikrokirleticilere maruz kalınma yollarına bağlı olarak etkileri ve etki düzeyleri çeşitlilik göstermektedir. Mikrokirleticinin konsantrasyonu, temasta kalınma süresinin uzunluğu, temas eden canlının sağlık durumu genel olarak etkileyen faktörler olarak sıralanmaktadır. Endokrin bozma yetisine sahip mikrokirleticiler günlük hayatta birçok şekilde karşımıza çıkabilmekte ve östrojenik, anti östrojenik, androjenik, anti androjenik, troid bezlerinin salgısının az ya da çok olmasına sebep olmaktadırlar. Mikrokirleticiler birçok sınıflandırmaya sahip olsada genel bir gruplandırmayı endokrin bozucu olma özellikleri bakımından aşağıda belirtildiği üzere yapmak mümkündür [23,24].

- Doğal ve sentetik hormonlar: Doğal hormanlar ya da insanlar ve hayvanlar tarafından kullanılan sentetik hormon ilaçları
- Fitoöstrojenler: Ispanak, soya fasülyesi, tahıllar, lahana gibi birçok bitki doğal olarak fitoöstrojem içerir.
- Mikotoksinler: Mantarlar tarafından doğal olarak üretilen toksik metabolitlerdir.
- Orgonaklorlu pestisitler: Doğada mikroorganizmalar tarafından bozunmaya uğratılması çok zor olan tarımsal kimyasallardır en çok bilinenleri ddt, beta-hch'dır.
- Poliklorlu bifenilller: Çok geniş kullanım alanına sahip kimyasal maddelerdir.
- Alkalifenol polietoksiler: Deterjanlarda, boyalarda, pestisitlerde herbisitlerde ve plastiklerde kullanılan yüzey aktif maddelerdir.
- Dioksinler: Başlıca oluşum alanı klor varlığında organik maddenin yanması sonucu ortaya çıkan toksik maddelerdir.
- Flatat esterler: En geniş çevre kirleticisi olan fitalat esterler pvclerdir.
- Bisfenol a: Plastiklerin ve epoksi reçinelerin yapımında kullanılan organik bileşiktir.

Kullanım alanlarında sıklıkla karşılaşılan bazı mikrokirleticiler Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Bazı mikrokirleticiler ve kullanım alanları [25].

Mikrokirletici	Kullanım Alanları
DDT, klorprifis, atrazin	Pestisitler
Kurşun, ftalatlar, kadmiyum	Oyuncaklar, emzikler vb
Bisfenoller, ftalatlar, perflorooktanoik asit türevleri	Gıda ambalajları
Bromlu alev geciktiriciler, PCB'ler	Elektrik kabloloarı, elektronik ürünler
Perflorooktanoik asit türevleri	Yer kaplama ürünleri, teflon kaplamalı mutfak ürünleri
Ftalatlar	Kişisel bakım ürünleri, medikal ürünler, diyaliz torbaları, giysiler
Triklosan	Antibakteriyel ürünler
Parabenler, ftalatlar, glikol eterler, kokular	Kozmetik ve kişsel bakım ürünleri, temizlik malzemeleri
Tributiltin	Çürüme engelleyici boyalar
Alkilfenoller	Petrol ve türevlerini uzaklaştırmada kullanılan deterjanlar
Etinil estradiol	Kontraseptifler

DDT ve PCB gibi endokrin bozucu bazı mikrokirleticiler bozunmaya uğramazlar. Jin vd. [26] tarafından yapılan çalışmada Yangtze ırmağında 35 farklı noktada organoklorin içerikli pestisitlerin içme suyu kaynaklarında risk oluşturup oluşturmadığı araştırılmış, uzun yıllardır DDT kullanımının yasak olmasına rağmen suda DDE'ye rastlamalarını DDT'nin bozunmadan varlığını devam ettirebilmesine atfetmişlerdir. Bu sebeple mikrokirleticiler kaynaklarından kilometrelerce uzağa su vasıtası ile taşınabilir ve geçtiği tüm ortamlardaki yaşamı etkileyebilmektedirler. Organik kirleticiler genellikle hidrofobik yapıda olmalarından dolayı yağ dokularında birikmeye yatkındırlar. Besin zincirinde yağ dokusunda biriken kirleticiler parçalanmadıkları için birikime uğramakta ve konsantrasyonları artmaktadır.

Amerikada yapılan bir çalışmaya göre yüzeysel sularda, atıksu arıtma tesislerinden deşarj yoluyla kanallara karıştığı bilinen endokrin bozucu nitelikte mikrokirletici kimyasallar bulunmuştur. 21 noktadan alınan yüzeysel su numunesinin, dokuzunda triklosan, ondokuz numunede bir veya daha fazla fitalat bileşiği ve bisfenol A tespit edilmiştir [27]. Chen vd. [28] tarafından yapılan çalışmada Kanada'da bulunan tam ölçekli iki farklı atıksu arıtma tesisinin çıkış sularında ve tesisin atıksularının döküldüğü nehir üzerine

kurulu 2 farklı içme suyu arıtma tesisinde farmasötik aktif bileşikler ve endokrin bozucu mikrokirleticilerin varlığını araştırmış ve ng/L'den µg/L'ye kadar düşük konsantrasyonlarda varlıkları tespit etmişlerdir [28].

Bisfenol-A ile ilgili yapılan bir çalışmada Amerika'da 139 nehrin % 9,5'inde minimum 0,0181 µg/L ve maksimum 1,0 µg/L bisfenol-A'yı tespit edilmiş, bundan yanlızca 5 yıl sonra ortalama 1,0 µg/L konsantrasyona ulaştığını gözlemlemişlerdir [3].

Bir içme suyu tesisi girişinde kişisel bakım ürünlerinin içme suyuna karışıp karışmadığının araştırıldığı çalışmada diklofenak isimli mikrokirleticinin konsantrasyonu 0,058 µg/L olarak tespit edilmiştir [29]. Togola vd. [30] Kore'de bulunan bir içme suyu arıtma tesisisi girişinde diklofenak konsantrasyonunu 0,0025 µg/L olarak belirlemiştir. Besin maddesi olarak tüketilen ve dolayısıyla insan vücuduna geçen midyeler üzerine Karadeniz'de yapılan bir araştırmada ülkemizde uzun yıllardır yasak olmasına rağmen midyelerin içinde yüksek oranda DDT tespit edilmiştir [31].

Sularda sıklıkla karşılaşılan bir diğer mikrokirletici olan ibuprofen üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. İbuprofenin farklı ülkelerde yaşam tarzlarının ve sağlık sistemlerinin farklılık göstermesi sebebiyle konsantrasyonlarında değişikenlik olduğu belirlenmiştir. Vulliet vd.[32] Fransada yaptıkları çalışmada ülke genelindeki atıksu arıtma tesisleri çıkış suyunda 0,0013 µg/L, Santos vd.[33] İspanyanın Seville şehrinde bulunan atıksu arıtma tesislerinde 2009 yılında yaptıkları çalışmada 8,20 µg/L, Behera vd. [34] Korede endüstriyel faaliyetin yoğun olarak bulunduğu şehirlerin atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında yaptıkları çalışmada ise 40 µg/L ibuprofene rastlanmıştır.

2.2. Mikrokirleticilerin Canlı Yaşamına Etkileri

Mikrokirleticilerin çevreye olan olumsuz etkileri ilk olarak Rachel Carson [35] tarafından 1962 yılında yayınlanan "Silent Spring" isimli kitap ile geniş çevrelere yayılmış ve gündem olmuştur. Sullivan vd. [36] 1979 yılında kimyasal maddelerin fetus ve insanlar üzerindeki zararlı etkilerini bildiren makalelerini yayınlamışlardır. 1988 yılında Finkelstein vd.'nin [37] "Bir cenaze hazırlayıcısının gizemi" başlıklı makaleleri dünya çapında ses getirmiş sürekli olarak mumya kremi kullanan cenaze hazırlayıcısı elli yaşındaki bir erkekteki cinsel isteksizliğin, testislerde küçülmenin, sakal miktarındaki azalmanın, büyümenin yavaşlamasının ve meme oluşumunun sebebinin kanında çıkan

endokrin bozucu mikrokirleticilerden ileri geldiğini bildirmişlerdir. Hastanın kreme maruziyetinin kesilmesi sonrasında şikayetleri de ortadan kalkmıştır. 1992 yılına gelindiğinde ise Dünya Sağlık Örgütü Our Planet, Our Health raporunda dünya çapında yaklaşık üç milyon insanın pestisit zehirlenmesi yaşadığını 220.000'inin ölümle sonuçlandığını rapor etmiştir [38].

14 Mart 1997'de gerçekleşen Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Toplantısı'nda mikrokirleticilerin endokrin bozucu etkileri ele alınmış ve yakın gelecekte bu kirleticilerin tehdit oluşturabileceği açıklanmıştır. Bunun üzerine birçok ülkede çevre ve kaynakların doğallığının korunmasına katkı sağlamak adına çalışmalar başlatılmıştır. Yapılan çalışmalar mikrokirleticilerin başlıca etkilerinden birinin endokrin sisteminine zarar verilmesine bağlı olarak daha çok üreme ile ilgili problemlere sebep olduğunu ortaya koymuştur [2]. Fry [39] pestisitlerin ve endüstriyel kirleticilerin kuşlar üzerindeki etkilerini incelemiş ve doğurganlıklarında azalma olduğunu tespit etmiştir. Yine benzer bir çalışmada, DDT, dioksinler, polikarbonlu bifenollere maruz kalmış bir göldeki balıklar, kaplumbağalar, memeliler ve bu suda yaşayan canlılar ile beslenen kuşlarda üreme bozuklukları, dişileşme ve doğurganlığın azalması sonucuna ulaşılmıştır [40]. Jefferson vd. [41] fareler üzerinde yaptığı deneyde doğal bir endokrin bozucu olan genisteine maruz kalan dişi farelerin menstural döngülerinin uzadığını, maruziyet dozu arttıkça doğurganlıklarının azaldığını tespit etmişlerdir.

Asya'da akbabaların kazara diklofenağa maruz kalmaları akabinde böbrek yetmezliği sebebiyle öldükleri tespit edilmiştir [42]. Sucul ortamda diklofenol varlığının ortamda yaşayan balıkların yumartlama sürelerinde gecikmeye sebep olduğu, algerin ise çoğalma hızlarında düşüş gerçekleştiği belirlenmiştir [43,44]. Rauty vd.'nin 2010 yılında [45] yaptıkları çalışma ile triklosana maruz kalan balıkların sperm sayısında azalma olduğunu belirlemişlerdir.

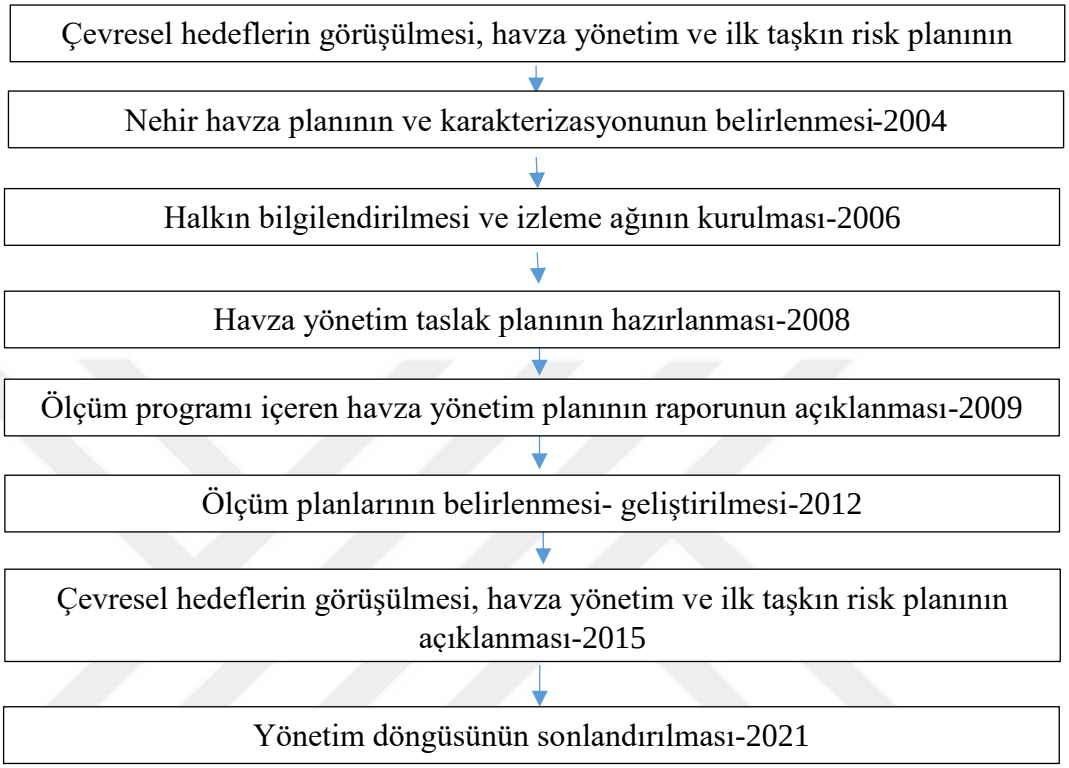
Linuron isimli mikrokirletici herbisit üzerinde yapılan araştırmada farelerin maruziyetten sonra testesteron üretimlerinin önemli ölçüde azaldığı tespit edilmiştir [46]. Ziraai faaliyetlerde yoğun pestisit kullanımı düşük ağırlıklı bebeklerin doğmasının sebeplerinden biri olarak gösterilmiştir [47]. Yoğun zirai ilaç kullanımı yapılan yerlerde çalışan kadınların erkek çocuklarında kriptorşidizm, hipospadias isimli üreme organı problemlerinin diğer kadınların çocuklarına oranla daha çok olduğunu belirlemişlerdir

[48,49]. Parasetemolün insanlar ve hayvanlar üzerinde toksik etkiye sebep olduğu Antunes vd. [50] tarafından kapsamlı bir çalışma yapılarak belirlenmiştir. Kardas vd. [51] otizimli 48 çocuk ve sağlıklı 24 çocuk üzerinde yaptıkları çalışmada otizmli çocukların kanında bisfenol-A oranının sağlıklı çocukların kanındakinden belirgin şekilde daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. 1990-1992 yılları arasında İtalya'da pestisitin yoğun olarak kullanıldığı beş kırsal alanda yaşayan erkek çiftçiler arasında yapılan çalışmada prostat kanserine yakalanma oranlarının daha yüksek olduğunu belirlenmiştir [52]. 1999-2009 yılları arasında İspanya'da yapılan bir çalışmada toplam 2661 meme kanseri hastasının 2173'ünün yoğun pestisit kontaminasyonuna maruz kalan topraklarda yaşadığı bildirilmiştir [53].

2.3. Mikrokirleticilerle ile İlgili Yasal Mevzuatlar

Mikrokirleticiler yapıları itibarı ile birikim yapma eğiliminde olduklarından besin zincirinin birçok kademesinde karşımıza çıkmaktadırlar. Bilimsel çalışmaların sonuçları mikrokirleticilerin canlı ve insan sağlığı üzerinde ciddi zararlarının olduğunu göstermektedir. Canlıların mikrokirleticilere maruziyetinin önlenmesi ve azaltılması için su kaynaklarının bütüncül korunması yaklaşımı çerçevesinde ilgili kurumlar tarafından alıcı ortam ve deşarj standartlarının getirilmesi gerekmektedir. Avrupa Birliği ülkeleri suyun ticari bir meta olmadığını, bir miras olduğunu ve gelecek nesillere temiz şekilde aktarılması gerektiği fikrini benimsemiş bu sebeple birlik üyesi ülkeler ortak bir çözüm yolu arayışına girerek bir su politikası oraya koymuşlardır [54]. Bu politikaya göre yüzeysel suların, geçiş sularının ve yeraltı sularının korunması, kaynak ıslahı ve sürdürülebilir kullanımın sağlanması başlıca amaç olarak belirlenmiş ve Su Çerçeve Direktifi (SÇD) 22 Kasım 2000 tarihinde yürürlüğe girmiştir. SÇD'nin ilk maddesi direktifin amacını ve hedefleri ortaya koymaktadır. Bu hedefler, su kaynaklarının direktif kararın alındığı tarih itibarıyla daha fazla kirlenmesinin engellenmesi, gerçekleşen tahribatın önlenmesi, suyun korunmasına derhal başlanması ve iyileştirilmesi için çözümler üretilmesidir. Aynı direktif kaynakların uzun süreli kullanımını sağlayabilmek için sürdürülebilirlik kavramını ortaya koymuştur. Bunun için hem yeraltı hem de yüzeysel kaynaklarda kirliliğin tespiti ve akabinde azaltılmasını sağlanacaktır. Su ekosistemleri ileri düzeyde korunacak ve iyileştirilecektir. Tüm bu önlemlerin alınması ile birlikte kuraklık ve sel etkilerinin azaltılmasının sağlanması başılca hedefler olarak

belirlenmiştir. Şekil 2'de SÇD'nin kabul edilmesinden sonra 2000-2021 yılları arasında izlenmesi gereken yolun nasıl olacağı belirtilmektedir.



Şekil 2. SÇD hedefleri akım şeması.

Direktif uyarınca üye ülkelerin belirlenen şartlara uyması gerekmekte iken Avrupa Birliği'ne aday ülkelerden ise üye olma koşullarından birisi olarak şartların yerine getirilmesi beklenmektedir. Bu kapsamda ülkeler havza karakterizasyonlarını yaptırmış ve koruma alanlarını belirlemişlerdir. 2006 yılı itibarı ile izleme sistemleri 2009 yılı itibarıyla nehir havzası yönetim planları tamamlanmıştır. 2010 yılına gelindiğinde İsviçre'de bulunan Rhine Nehri'nin korunması için kurulan heyet tarafından evlerde kullanılan kimyasallar, kişisel bakım ürünleri, hormon ve türevi ilaçlar ve antibiyotikler atıksu arıtma tesislerinde arıtılamayan kirleticiler olarak mikrokirletici başlığı altında toplanmış ve bir strateji raporu halinde yayınlanmıştır [55]. İsviçre'nin koordinatörlüğünde başlatılan bir proje kapsamında ise Greifense isimli gölde farklı mevsim ve derinliklerde mikrokirletici miktarları ölçülerek bu kirleticilerin risk değerlendirmesi ve iyileştirme raporu 2019 yılında yayınlanmıştır [56]. Türkiye'nin, AB uyum sürecinde hedefler ve gerekliliklere ulaşması için su konusundada yasal

düzenlemeleri uygulaması gerekmektedir. Bu sebeple 2008 Ulusal Programı "Çevre" ana başlığı altında 27.3.6 Su yönetimi alt başlığında 2000/60/AT sayılı Direktifin Türk Müktesebatına "Çerçeve Su Kanunu" olarak aktarılacağı, ilgili AB mevzuatına tam üyelik perspektifi çerçevesinde 2011 yılından sonra uyum sağlanacağı belirtilmiştir. Bu kapsamda 2012 yılında Orman ve Su İşleri Bakanlığı tarafından su kanunu taslağı hazırlanmıştır [57]. SÇD'nin Türkiye Cumhuriyeti mevzuatlarına uyarlanması için ise 5'er yıllık kalkınma planları hazırlanmış ve uygulamaya alınmıştır. Günümüzde Onbirinci 5 yıllık kalkınma planı devam etmekte olup yaşanabilir şehirler, sürdürülebilir çevre başlığı altında SÇD tarafından uyulması gereken politikalara yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Bu kapsamda su kaynaklarının korunması, geliştirilmesi ve sürdürülebilir kullanımı çevçevesinde havza bazında yapılan plan, strateji ve eylem planları bir bütünlük içinde uygulamaya konulacak, su kaynaklarının etkin kullanımı ve korunması amacıyla 25 havza için nehir havzası yönetim planları, sektörel su tahsis planları, havza master planları, kuraklık yönetim planları, taşkın yönetim planları, içme suyu havzaları koruma eylem planları tamamlanacaktır. Arıtılmış atıksuların başta tarım olmak üzere yeniden kullanılması için havza bazında planlama yapılacak ve su kaynakları üzerindeki baskı azaltılacaktır [58].

Tablo 2'de doğada çok uzun yıllar bozunmadan kalan kimyasal organik kirleticilerden bazılarına ait liste verilmiştir. Bu kimyasalların kullanılması küresel bir anlaşma olan Stockholm Sözleşmesi ile yasaklanmış ve Türkiye bu sözleşmeye 2009 yılında taraf olmuştur.

Tablo 2. Stockholm Sözleşmesi ile Yasaklanan Organik Kalıcı Kirleticiler

Kirletici Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı g/mol	Suda Çözünürlüğü µg/L (25°C)	Henry Sabiti atm m^3/mol (25°C)	Log K_{ow}
Aldrin	$C_{12}H_8C_{16}$	364,91	33,3	$3,87x10^{-4}$	6,06
Klordan	$C_{10}H_6Cl_8$	409,78	12,99	$7,03x10^{-5}$	6,22
Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,91	145,5	$6,81x10^{-8}$	5,20
Endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,92	145,5	$5,41x10^{-7}$	5,20
Heptakor	$C_{10}H_5Cl_7$	373,32	92,26	$1,76x10^{-4}$	5,47
Heksaklorbenzen	C_6Cl_6	284,78	192,2	$8,92x10^{-4}$	5,73
Mireks	$C_{10}Cl_{12}$	545,5	0,48	$1,28x10^{-6}$	6,89
Toksafen	$C_{10}H_{10}Cl_8$	413,82	0,32	$3,82x10^{-5}$	8,08
Poliklorbifeniller (PCB_s)	$C_{12}H_5Cl_5$	326,43	9,39	$9,24x10^{-5}$	6,98
DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	354,49	7,31	$1,53x10^{-5}$	6,91
Pıliklorlu dinezo-p-dioksinler	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	321,98	1,10	$3,53x10^{-5}$	6,80
Poliklorlu dibenzofuranlar	$C_{12}H_4Cl_4O$	305,98	2,33	$1,54x10^{-5}$	6,53
α-Heksaklorbenzen	$C_6H_6Cl_6$	290,8	4044	$2,56x10^{-4}$	4,14
B-Heksaklorbenzen	$C_6H_6Cl_6$	290,8	4044	$2,56x10^{-4}$	4,14
Klordekan	$C_{10}Cl_{10}O$	490,64	19,71	$1,76x10^{-10}$	5,41
Heksabromobifeniller	$C_{12}H_4Br_6$	627,58	1830	$1,65x10^{-6}$	9,10
Lindan	$C_6H_6Cl_6$	290,80	4044	$2,56x10^{-4}$	4,14
Pentaklorobenzen	C_6HCl_6	250,34	905,5	$1,20x10^{-3}$	5,17
Endosülfon	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406,93	1487	$9,03x10^{-8}$	3,83
Heksabromosiklodekan	$C_{12}H_{18}Br_6$	641,70	0,02	$1,72x10^{-6}$	7,74

Yüzeysel sularda mikrokirleticilerin kontrolü ülkemizde Yerüstü su kalitesi Yönetmeliği uyarınca gerçekleştirilmektedir [59]. Bu yönetmelik yerüstü sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esasların belirlenmesini amaçlamaktadır. Yönetmelik belli bir kirleticinin ya da kirletici gruplarının suda, dip çökeltisinde veya biyotada insan sağlığı ve çevreyi korumak için aşmaması gereken konsantrasyonları belirler ve o kirleticiye ait çevre kalite standardını bildirmektedir. Kentsel ve endüstriyel faaliyetler için alıcı ortama deşarj kriterleri, yerüstü su kaynağının özümleme kapasitesi yıllık ortalama ve maksimum çevre kalite standartlarıları ile belirlenir ve denetimleri gerçekleştirilir. Elde edilen veriler

ulusal su veri tabanına aktarılarak su kalitesinin değerlendirilmesi ve sınıflandırılması Tarım ve Orman Bakanlığınca yapılır. Nehirler ve göller için CAS numaraları, yıllık ortalama ve maksimum çevre kalite standartları Tablo 3'te belirtilen 45'i öncelikli olmak üzere toplam 295 adet kirleticinin kontrol edilmesi için çevre kalite standardı (ÇKS) getirilmiştir.

Tablo 3.Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve ÇKS Değerleri

No	Madde Adı	CAS No	YO-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	MAK-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)
1	Alaklor	15972-60-8	0,3	0,7
2	Antrasen	120-12-7	0,1	0,4
3	Atrazin	1912-24-9	0,6	2,0
4	Benzen	71-43-2	10	50
5	Bromlu difenileter	32534-81-9	-	0,14
6	Kadmiyum ve bileşikleri	7440-43-9	< 0,08 (Sınıf 1) 0,08 (Sınıf 2) 0,09 (Sınıf 3) 0,15 (Sınıf 4) 0,25 (Sınıf 5)	< 0,45 (Sınıf 1) 0,45 (Sınıf 2) 0,6 (Sınıf 3) 0,9 (Sınıf 4) 1,5 (Sınıf 5)
7	C10-13-Kloroalkanlar	85535-84-8	0,4	1,4
8	Klorfenvinfos	470-90-6	0,1	0,3
9	Klorpirifos (Klorpirifos-etil)	2921-88-2	0,03	0,1
10	1,2-dikloroetan	107-06-2	10	-
11	Diklorometan	75-09-2	20	-
12	Di(2-etilhekzil)fitalat (DEHP)	117-81-7	1,3	-
13	Diuron	330-54-1	0,2	1,8
14	Endosulfan	115-29-7	0,005	0,01
15	Floranten	206-44-0	0,0063	0,12
16	Hekzakloro-benzen	118-74-1	-	0,05
17	Hekzakloro-bütadien	87-68-3	-	0,6
18	Hekzakloro-siklohekzan	608-73-1	0,02	0,04
19	Isoproturon	34123-59-6	0,3	1,0
20	Kurşun ve bileşikleri	7439-92-1	1,2	14
21	Cıva ve bileşikleri	7439-97-6	-	0,07
22	Naftalin	91-20-3	2	130
23	Nikel ve bileşikleri	7440-02-0	4	34
24	Nonilfenoller (4-Nonilfenol)	84852-15-3	0,3	2,0
25	Oktilfenol ((4-(1,1' ,3,3' -tetrametilbütil)-fenol))	140-66-9	0,1	-
26	Pentakloro-benzen	608-93-5	0,007	-
27	Pentakloro-fenol	87-86-5	0,4	1

No	Madde Adı	CAS No	YO-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	MAK-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)
28	Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH)	-	-	-
	Benzo(a)piren	50-32-8	$1,7 \times 10^{-4}$	0,27
	Benzo(b)floranten	205-99-2	-	0,017
	Benzo(k)floranten	207-08-9	-	0,017
	Benzo(g,h,i)perilen	191-24-2	-	$8,2 \times 10^{-3}$
	Indeno(1,2,3-cd)piren	193-39-5	-	-
29	Simazin	122-34-9	1	4
30	Tributilkalay bileşikleri (Tributilkalay-katyonu)	36643-28-4	0,0002	0,0015
31	Trikloro-benzenler	12002-48-1	0,4	-
32	Trikloro-metan	67-66-3	2,5	-
33	Trifluralin	1582-09-8	0,03	-
34	Dikofol	115-32-2	$1,3 \times 10^{-3}$	-
35	Perflorooktan sülfonik asit ve türevleri (PFOS)	1763-23-1	$6,5 \times 10^{-4}$	36
36	Kinoksifen	124495-18-7	0,15	2,7
37	Dioksinler ve dioksin benzeri bileşikler[4]		-	-
38	Aklonifen	74070-46-5	0,12	0,12
39	Bifenoks	42576-02-3	0,012	0,04
40	Sibutrin	28159-98-0	0,0025	0,016
41	Sipermetrin	52315-07-8	8×10^{-5}	6×10^{-4}
42	Diklorvos	62-73-7	6×10^{-4}	7×10^{-4}
43	Hekzabromo-siklododekanlar (HBCDD)		0,0016	0,5
44	Heptaklor ve heptaklor epoksit	76-44-8/1024-57-3	2×10^{-7}	3×10^{-4}
45	Terbutrin	886-50-0	0,065	0,34

Ülkemizde suların kirlenmesinin önlenmesi ve havzaların koruma altına alınması için SÇD kapsamında 25 ana havzaya Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı desteği ile Tarım ve Orman Bakanlığı bünyesinde havza yönetim planları oluşturulmaktadır. Proje kapsamında su kaynaklarının miktarı, girişim yapan kirletici kaynaklarının tespiti, mevcut durumda su kalitesinin belirlenmesi, önlemlerin ve hedeflerin ortaya koyulması hedeflenmektedir. Havzada ÇKS'nı aşan kirleticilerin belirlenerek kaynağında giderim çalışmalarının yapılması yine aynı planın hedefleri arasında belirtilmiştir.

2.4. Türkiye'de Mikrokirleticilerin Oluşumu

Ülkemizde yüzeysel sulardaki kirleticilerin varlığını araştırmalarda Kızılırmak ve Yeşilırmak Nehir'lerinde kafein, atenolol, sulfamektazol ve naproksen varlıkları incelenmiş, atenolol, kafein ve sülfametoksazol'u her iki nehirde de tespit limitinin altında ≤ 0,5 µg/L olarak belirlenmiştir. Naproksen ise tespit limit değerinin altında ≤ 1 µg/L olarak bildirilmiştir [60].

Nas vd.[61] tarafından Konya ileri biyolojik atıksu arıtma tesisi, Ereğli anaerobik ve fakültatif stabilizasyon tesisi, Zincirlikuyu yapay sulak alanında 27 farklı mikrokirleticinin giderimini çalışılmış ve Konya arıtma tesisinde en yüksek giderim verimi %93,4 ile oktil fenol'de elde edilmişitir. Ereğli arıtma tesisinde en yüksek giderim verimi %83,8 atrazin'de gerçekleşmiştir. Ayrıca, %50'den fazla giderim elde edilen mikrokirleticiler ise sırası ile %74,1, %71,9, %69,4 ve %52,5 ile naftalin, dikolofenak, DnOP ve oktil fenol olarak belirlenmiştir. Zincirlikuyu arıtma tesisinde en yüksek giderim verimi %73,7 ile kloroprifos ile elde edilmiş, nonil fenolün atıksuda 814 ng/L iken çıkış suyunda 1819 ng/L konsantrasyonuna yükseldiği belirlenmiştir. Bu artışın sebebi ise anaerobik koşullar nonilfenol etoksilatların biyolojik olarak parçalanmasıyla ana bileşik olan nonil fenole dönüşmesi olarak açıklanmıştır. Topkaya [62] yaptığı çalışmada bir organize sanayi bölgesi arıtma tesisi çıkışında bisfenol A, diklofenak ve triklosanın varlığını tespit etmeye çalışmış ve tesis çıkış atıksularında sırasıyla 0,1025, 0,885, 0,0096 µg/L konsantrasyonlarında tespit etmiştir.

Demirbilek [63] yaptığı çalışmada konvansiyonel bir atıksu arıtma tesisi olan Tunceli Atıksu Arıtma Tesisi'nde Aralık-Ekim ayları arasında poliklorlubifenillerin giderimlerini izlenmiş ve en yüksek giderim verimi %98 ile Aralık ayında PCB'de (2,2',4,4',5,5'-hekzaklorobifenil) tespit edilmiş, aynı kirleticinin Şubat, Mart, Temmuz, Eylül ve Ekim aylarında giderimlerinin sırasıyla % 87, %79, 83, %72 ve %13 olduğu belirlenmiştir. Özdemir [64] yaptığı çalışmada, Erzurum Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi giriş noktasında bir yıl boyunca mikrokirleticiler izlenmiş ve diklofenak konsantrasyonunu 0 ila 139,849 µg/L, parasetamol konsantrasyonunu 1,189-3.568,498 µg/L aralığında ve BPA konsantrasyonunu 0,015-1,085 µg/L aralığında tespit edilmiştir. Tesis çıkış atıksularının deşarj edildiği Karasu Nehri'nde ise sırasıyla rastlanan en yüksek mikrokirletici konsantrasyonları sırası ile 26,332 µg/L diklofenak, 43,363 µg/L parasetamol, 0,835 µg/L BPA olarak belirlenmiştir.

Akkuş [65] farklı 3 katı atık depolama tesisineait sızıntı suyu arıtma tesisinin ham sızıntı suyunda mikrokirletici konsantrasyonlarından Cr'yi 0,95-1,8, Ni'yi 0,45-2,2 mg/L, Cu'yu 0,24-4,2 mg/L, uçucu organik bileşikleri 38-94 µg/L, ftalat esterleri 7,6-27 µg/L, pestisitleri 0,62-1,3 µg/L ve polisiklik aromatik karbonları 0,6-1,9 µg/L aralığında tespit etmiştir. Van İli Atıksu Arıtma Tesisi atıksularının deşarj edildiği Van Gölü'nde yapılan bir çalışmada 3 farklı endokrin bozucunun varlıkları arıtma tesisi çıkışında ve göl sularında araştırılmıştır. Çalışmada, 17β-estradiyol tesis çıkışında 2,138 ng/L, gölde 0,996 ng/L, 17α-ethynylestradiyol tesis çıkışında 0,438 ng/L, gölde 0,050 ng/L ve DDT tesis çıkışında 2,701 ng/L gölde 0,749 ng/L olarak tespit edilmiştir [66].

2.5. Mikrokirleticilerin Giderimleri

Konvansiyonel arıtma tesisleri özellikle mikrokirleticilerin gidermine yönelik tasarlanmadığından, bu sistemler mikrokirletici giderimlerinde yetersiz kalmaktadır. Bundan dolayı, mikrokirleticilerin giderimi sıklıkla konvansiyonel arıtma yöntemleri ile ileri arıtım metotlarının bir ya da birkaçının bir araya geldiği farklı kombinasyonlarla gerçekleştirilmektedir. Mikrokirleticilerin farklı karakterleri sebebiyle giderimleri ile ilgili bir genelleme yapılması söz konusu olamamaktadır. Herbir mikrokirletici için farklı giderim proseslerinde farklı çevresel etmenlerin varlığında değişik giderim verimleri elde edilmektedir. Örneğin, parasetemol biyolojik olarak çok kolay bozunabildiğinden konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde %99 oranında giderildiği tespit edilirken [67], karbamazepinin giderim verimlerinin adsorpsiyonunun ve biyolojik bozunurluğunun düşük olması sebebiyle biyolojik atıksu arıtma tesislerinde giderilmediği belirlenmiştir [68]. Karbamazepin ve diklofenakın aktif çamur sistemlerinde arıtılabılabilirlikleri oldukça düşük ve giderim verimlerinin genellikle %20-30 aralığında olduğu belirlenmiştir [69,70]. Sun vd. [71]'nin yaptığı çalışmada biyolojik atıksu arıtma tesisinde triklosan giderimin orta seviyede olduğu belirlenmiştir.

Qiang vd. [72] aktif çamur sistemlerinin mikrokirletici gideriminde etkisini araştırdıkları çalışmada, stabilizasyon havuzlarında giderim verimlerinin düşük olduğu aktif çamur sistemlerinde ise daha yüksek giderim performansının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Kış döneminde stablizasyon havuzlarında östron, 17 a- ethinyl estradiole ve bisfenol-A gibi mikrokirletici giderim verimlerinin %18 ile 46 aralığında değiştiğini belirlemişlerdir.

Spataroa vd. [73]'nin yaptıkları çalışmada 6 farklı antibiyotik ve 4 farklı mikrokirleticiyi evsel nitelikli bir atıksu arıtma tesisinin girişinde ve çıkışında izlemiştir. Tilosin ve eritromisin haricindeki tüm kirleticilere hem giriş hem de çıkış suyunda rastlanmıştır. Antibiyotiklerin çıkış suyundaki değerleri 6 ila 897 ng/L olurken endokrin bozucu mikrokirleticiler için bu değer 0.4 ila 205 ng/L aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Çalışma sonucu seçilen biyolojik arıtmanın seçilen kirleticilerin giderim verimlerinin %17-96 arasında değişkenlik gösterdiğini belirlenmiştir.Benzer bir çalışmada Velazquez vd. [74] tarafından yapılmıştır. 4 farklı tam ölçekli evsel nitelikli atıksu arıtma tesisinde 5 farklı mikrokirleticinin mevsimsel olarak değişimi ve giderim verimleri izlenmiş, mikrokirleticiler giriş suyunda 0,4-450 ng/L aralığında tespit edilirken, bu değerlerin çıkış sularında 0,2-26,8 ng/L'ye düştüğü görülmüştür. Sıcaklığın artışı hem mikrokirleticilerin sudaki çözünürlüklerini hemde mikrobiyal aktiviteyi arttırdığından aktif çamur sistemlerinde yaz aylarında mikrokirleticilerin giderim verimlerinin kış aylarına oranla daha yüksek olduğu yönünde sonuç bildirmişlerdir. Çalışmalar evsel nitelikli atıksuyun arıtılması için dizayn edilen tesislerin mikrokirletici arıtımı için uygun olmadığı yönünde birleşmiştir.

2.6. Adsorpsiyon Prosesi ile Mikrokirleticilerin Giderimi

Adsorpsiyon moleküller arası çekim kuvvetinin tipinine bağlı olarak 2 grupta sınıflandırırlır. Bunlar; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve kirletici arasında zayıf vander waals kuvveti, dipol-dipol ve hidrojen bağları ile tutunma gerçekleştirilir herhangi bir elektron paylaşımı sözkonusu olmaz. Bu sebeple sıcaklığın arttırılması ya da basıncın azaltılması gibi fiziksel işlemler ile işlem tersinir hale getirilebilir [75].

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ve kirletici fiziksel adsopsiyonun aksine güçlü bağlar olan iyonik ya da kovalent bağlarla birbirine bağlanır. Bu adsorpsiyonda kirleticinin yapısında büyük değişiklikler olur dolayısıyla geri dönüştürülemez bir proses gerçekleşir. Bu sebeple adsorpsiyon işlemi sonrasında kirletici ya da adsorban geri kazanılamaz [76].

Kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonların enerjisi birbirlerinden farklıdır. Kimyasal adsorpsiyonda bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulduğundan reaksiyon hızla gelişir ve fiziksel adsorbsiyona göre enerjisi fazladır. Adsorban yüzeyindeki gruplar ile çözeltide bulunan iyonlar arasındaki çekim kuvveti adsorpsiyonun etkinliğini belirler. Adsorpsiyon

günümüzde atıksu arıtma, ağır metallerin bertarafı, endüstriyel tesislerde geri kazanım ya da istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması, farklı fazlara sahip karışımların saflaştırılması, koku renk giderimi uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [77].

Sulu çözeltinin pH'sı ve sıcaklığı, kirletici ve adsorbanın yapısı, kirleticinin konsantrasyonu, temas süresi gibi birçok parametre adsoprsiyonu etkiler. Ortamdaki H^+ iyonu artıkça pH azalır ve kirletici ile H^+ iyonu rekabete girer. Adsorban yüzeyi negatif yükden pozitif yüke geçmeye başlar. Adsorban yüzeyinin pozitif ile yüklenmesi sonrasında artık pozitif yüklü iyonların adsoplanması durmuş olur. Yani pH'nın artması ile yüzey negatif olur, böylece adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır [77,78].

Ortam sıcaklığının etkisi entalpinin ekzotermik ya da endotermik olması ile ilgilidir. Adsorpsiyon entalpisinin endotermik olması durumunda sıcaklık artınca adsorpsiyon verimi artar, ekzotermik olması durumunda sıcaklık artınca adsorpsiyon verimi azalmaktadır. Kirleticinin gözenek yapısı, adsorpsiyon mekanizmasını yönlendiren önemli bir parametredir. Çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters orantı vardır. Kirletici moleküllerin çözünürlüğü yüksek olduğunda, hidrofilik durumunda söz konusu olduğu zaman, moleküllerin çözelti ortamına ve adsorbanın yüzeyine daha az ilgisi vardır. Yani aynı ortamdaki hidrofilik bir malzeme, hidrofobik malzemeden daha az adsorbe edileceğini kanıtlar. Adsorpsiyon etkinliğini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorbanın yapısıdır. Adsorban, adsorpsiyon ortamında kararlı bir yapıya sahip olmalı ve çözücü ile kimyasal reaksiyona girmemelidir. Adsorpsiyon kapasitesi özellikle adsorbanın yüzey alanına ve fizikokimyasal yapısına bağlıdır. Bu nedenle adsorban yüzey alanının büyük, partikül boyutunun da küçük olması istenir. Ayrıca gözenekli ve yapısında önemli fonksiyonel gruplar bulunduranlar daha çok tercih edilmektedir [79].

Adsorpsiyon veriminde kirletici konsantrasyonu çok önemlidir. Başlangıç konsantrasyonu yüksek çözeltilerin dengeye gelmesi daha uzunken düşük konstrasyonlarda bu süre kısalır. Adsorpsiyon etkinliği adsorban ile kirletici arasındaki temas süresine de bağlıdır. Adsorpsiyon verimi genellikle ilk temasta yüksek olmakta ve süre arttıkça adsorpsiyon hızında azalma görülmektedir. Temas süresinde dengeye ulaştıktan sonra adsorpsiyon miktarında çok fazla değişiklik görülmez [79].

Atıksularda adsorpsiyon ile mikrokirleticilerin giderimi sıklıkla kullanılan metodların başında gelmektedir. Mikrokirleticilerin adsorpsiyon prosesi ile gideriminde birçok farklı

faktör giderim verimini etkilemektedir. Evsel nitelikli atıksu arıtma tesisi çıkış sularında granül aktif karbon kolonunda 13 adet mikrokirleticinin giderimi araştırılan çalışmada, aktif karbon gözenek büyüklük dağılımı mikrokirletici üzerinde etkili olduğu, bekletme sürelerinin minimum 20-30 dakika seçilmesi gerektiği çünkü kısa bir bekletme süresinin adsorpsiyon kapasitesini tam olarak kullanamayacağını uzun bir bekletme süresinin ise giderim verimine etkisinin sınırlı olduğu belirlenmiştir [80].

Sher vd. [81]'nin yaptığı çalışmada evsel nitelikli atıksularda farklı aktif karbon tipleri kullanılarak mikrokileticiler giderilmeye çalışılmıştır. Giderim verimine aktif karbonun dozajı, koagülant ilavesinin etkisi ve atıksu sertliğinin etkileri değerlendirilmiş, en yüksek giderim verimi olan %84,40-91,30 giderim verimi 10-20 mg/L aktif karbon ile elde edilirken koagülant ilavesi ile verimin %88,90-93,00'e çıktığı görülmüştür. 10 mg/L aktif karbon, 15-30 dakika temas süresi ile %70-80 verim elde edilerek en optimum sonuca ulaşıldığı bildirilmiştir.Bir başka çalışmada tam ölçekli konvansiyonel bir atıksu arıtma tesisinde 48 adet organik mikrokirleticinin tesis içerisinde farklı kademelerdeki giderim verimleri incelenmiştir. Birincil arıtmada organik mikrokirleticilerin giderimi %20'den az iken biyolojik arıtma kademesinde organik mikrokirleticiler kolayca çamurun içine absorblanarak %60'dan fazla giderim gerçekleşmiştir. İleri arıtma kademesine gelindiğinde ise belirgin bir giderim artışı sözkonusu olmayıp %10'dan daha az giderim elde edilmiştir [82]. Pilot ölçekli aktif karbon uygulamasında 10 mg/L dozlaması ile azithromycin ve sulfamethoxazole giderim verimlerinin %60'ın altında kaldığı belirlenmiştir [83].

Adsorpsiyonla arıtma ile doğal koagulantların kullanımı sürdürülebilir çevrenin sağlanması için günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Bogunoviç vd. [82] çalışmalarında fasulyeden elde ettikleri doğal bir koagulantı kullanmışlardır. Tam ölçekli bir atıksu arıtma tesisi giriş ve çıkış sularında 48 adet mikrokirleticinin varlığı araştırılmış bunlardan 16'sının konsantrasyonunun 33,4 µg/L'den fazla olduğu tespit edilmiştir. Birincil arıtmada mikrokirleticilerin giderim oranları %2-96 aralığında değişirken, aktif karbon adsorpsiyonu ile giderim oranları %52,4-99,9, fasulyeden elde edilen doğal koagulant ile giderim verimleri %3,2-99,9, demir klorür ile konvansiyonel koagulasyon ile %3,12-96,4, adsorpsiyon/koagulasyon kombinasyonu ile giderim verimi %2,69-99,9 ve aktif karbon adsorpsiyonu ve ultrafiltrasyon kombinasyonu ile giderim verimi %60-99,9 olarak sağlamışlardır.

Adsorpsiyon ile giderim birçok farklı arıtım yöntemi ile birlikte de kullanılmaktadır. İki farklı pilot ölçekli atıksu arıtma tesisinde atıksularda 70'den fazla mikrokirleticinin giderim verimleri araştırılmıştır. Birinci pilot tesis ozon oksidasyonu sonrasında kum filtre ile arıtma gerçekleştiriken ikinci pilot tesiside atıksu aktif karbon adsorpsiyonu sonrasında ultrafiltreden geçirilmiştir. Her iki sistemde de mikrokirleticilerin gideriminden önemli ölçülerde verim alınırken 1.sistemde 5,7 mg/L O_3, 2.sistemde ise 10 ila 20 mg/L aktif karbon dozlaması ile ham atıksuya göre ortalama %80 oranında giderim verimine ulaşılmıştır. Maliyetler açısından değerlendirildiğinde aktif karbon ultrafiltrasyon sistemlerinin daha maliyetli olmasından kaynaklı daha hassas suların arıtımında kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır [84].

2.7. Membran Filtrasyon ile Mikrokirleticilerin Giderimi

Membran filtrelerin giderim mekanizmaları, iki fazın membran filtrenin geçirgenlik temeline bağlı olarak birbirinden ayrılması olarak tanımlanabilir. Membranlarda gözenek boyutlarından daha büyük partiküller yakalanarak giderimi gerçekleştirilirken, daha küçük olanlar permaat tarafına geçiş yaparlar. Membranlar atıksu ve içmesuyu arıtımı, sağlık ve eczacılık, enerji sektörü gibi birçok sektörde yoğun olarak kullanılmaktadır. 1950'li yılların başından beri suların arıtılması işlemlerinde membran teknolojileri kullanılmaya aktif olarak başlanmıştır. Membran biliminin gelişimin dönüm noktarından biri kabul edilen çalışma ise selüloz asetat bazlı ters osmoz membranlarının üretilmesi olmuştur. Bu membranlar yüksek akıda yüksek tuz arıtımı sağlamaktadır [85,86]. 2000'li yıllarda nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte membran özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla nanopartikül eklentili kompozit membranların üretilmesi gerçekleşmiş ve mevcut membranlar, büyük ölçüde sınırlarına ulaşmıştır [87]. Bu sebeple membran teknolojisi düşük basınçta çalıştırılabilen, daha yüksek akı ve geçirgenliğe ulaşabilen membranların geliştirilmesine yönelimiştir [88]. Membran konusunda yapılan çalışmalar uzun süreli işletme deneyiminin sağlanması yönüne doğru kaymaya başlamıştır [87].Membranların günümüzde yoğun şekilde kullanılmasının başlıca sebebi diğer metotlarla giderilemeyen düşük molekül ağırlıklı organik kirleticilerde oldukça yüksek sonuçlar elde edilmesidir. Aynı zamanda membranların en büyük tercih sebeplerinden bir diğeri ise diğer arıtım proseslerine kolaylıkla entegre edilebilmesidir [89,90].

Mikrokirleticilerin membran prosesler ile giderim verimini etkileyen birçok parametre söz konusudur. Bunlar membran prosesinin tipi, membranın karakteristik yapısı, işletme koşulları, mikrokirleticinin spesifik özellikleri, arıtılan suyun fizikokimyasal özellikleri, suyun sıcaklığı, pH'sı ve işletme sürecinde meydana gelen membranın tıkanması olarak sıralanabilir [91].

Membranlardan geçişin sağlanması için konstantrasyon, basınç veya elektriksel potansiyel farkı, kütle transferi gibi kuvvetlere gereksinim duyulmaktadır. Mikrokirleticilerin hidrofobik yapısı, molekül ağırlıkları, yükleri membran prosesleride giderim verimini etkileyen başlıca parametrelerdendir [92]. Temel kullanım alanları endüstriyel ve evsel nitelikli atıksuların arıtılması, geri kullanılması, deniz sularından tatlı su eldesi, yumuşatma işleminin sağlanması, çözünmüş ve organik içeriklerin giderilmesi olarak sıralanabilir [93]. Membran proseslerde ters osmoz ve nanofiltrasyon gibi daha ileri olan membran teknolojilerinin ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon membran giderimlerinden etkili oldukları açıkça ortaya konmuştur [94].

Mikrokirleticilerin çok sayıda tür ve farklı yapılarda olmasından dolayı arıtma tesislerinde giderimleri çeşitli sorunlara yol açmaktadır. Suların korunmasına yönelik birçok tedbirden bahsedilirken sürdürülebilir olabilmesi için mikrokirleticilerin sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Fakat ekosistemi korumak ve sürdürülebilirliği sağlamak adına mevcut konvasiyonel atıksu arıtma tesisleri yeteri kadar katkıda bulunmamaktadır. Ülkemizde mikrokirleticiler ile ilgili sınır değerler atıksu arıtma tesisi çıkış suları için değil alıcı ortamın kendisindeki mikrokirletici konsantrasyonları için getirilmiştir. Dolayısıyla ülkemizde atıksu arıtma tesislerinin neredeyse tamamı mikrokirletici giderimlerini sağlayacak şekilde tasarlanmamıştır. Bu sebeple çıkış sularında mikrokirleticiler farklı konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

Mikrokirleticilerin gideriminde membran filtrasyon yöntemleri, MBR, aktif karbon adsorpsiyonu, ileri oksidasyon prosesleri tek başlarına ya da farklı kombinasyonları bir arada kullanılabilmektedir. Konvansiyonel sistemlerin mikrokirleticileri giderimindeki yeterliliğinde atıksu karakterizasyonu ve arıtma koşulları etkili olmaktadır. Komesli vd. [95]'nin yaptığı çalışmada 7 farklı akım şemasına sahip tam ölçekli biyolojik atıksu arıtma tesisinde 5 farklı mikrokirleticinin varlığı araştırılmış, iki hidrofobik bileşik olan karbamazapin ve diltiazemin konvansiyonel aktif çamur sistemi çamurunda bulunurken

MBR çamurunda bu iki bileşiğe rastlanmamıştır. Nanofiltrasyon ile atıksu arıtımında sıcaklığın etkisinin araştırıldığı çalışmada sıcaklığın 25°C den 13°C'ye düşmesi durumunda giderim verimlerindeki azalmayı nanofiltrenin düşük sıcaklıklarda gözenek boyutlarının daralmasına bağlı olduğunu bildirmişlerdir [96].

Konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde mikrokorleticilerin tamamen giderilememesi ve arıltılmış atıksuların su kaynakları deşarjı nedeniyle bu mikrokirleticiler su kaynaklarına ulaşabilmektedir. Padhye vd. [97] 30 farklı kişisel bakım ürünü ve mikrokirleticinin tam ölçekli bir içmesuyu arıtma tesisindeki varlıkları ve giderim verimlerini izlemiştir. Arıtma tesisi çıkışında 30 mikrokirleticiden 20'sine en az bir kez rastlamış ve 2 kirletici hariç diğerlerinin tamamını suda tespit etmişlerdir. Kirletici konsantrasyonları arıtma tesisi girişinde 360 ng/L iken çıkış suyunda bu değer 98 ng/L'ye düşmüştür. En iyi giderim verimleri ozonlama prosesi içeren içme suyu arıtma tesislerinde gözlenmiştir . Qiang vd. [72] tarafından yapılan bir başka çalışmada 6 farklı mikrokirleticinin Çin'de bulunan aktif çamur, sulak alan, stabilizasyon havuzları ve biyofilm reaktörü gibi farklı biyolojik proseslere sahip 20 farklı atıksu arıtma tesisinde varlıklarını ve giderimlerini incelemiş ve mikrokirleticilerin biyolojik arıtma aşamasında giderim verimlerinin %70'ten yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Atıksuda bulunan diğer kalite parametlerelerin mikrokirletici giderimi konusunda farklı sonuçlar elde edilmektedir. Padhye vd. [97] askıda katı madde giderimi, bulanıklık ve organik karbon giderimi ile mikrokirleticilerin giderimi arasında herhangi bir ilişki olmadını tespit ederken Velazquez vd. [74] mikrokirleticilerin kimyasal oksijen ihtiyacı, biokimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam askıda katı madde ile pozitif korelasyon olduğunu bildirmişlerdir. İşletme parametreleri de aynı zamanda mikrokirletici giderim verimini etkilemektedir. Klasik bir aktif çamur arıtma tesisinde çamur bekletme yaşının yüksek olması durumunda mikrokirleticilerin ve farmasötiklerin giderim veriminde artış gözlenirken, yüksek F/M oranlarında giderim verimlerinin düştüğü tespit edilmiştir [98].

Nanofiltrasyon prosesi ile 49 farklı mikrokirleticinin giderimlerinin araştırıldığı bir çalışmada, elektriksel yükün etkili olduğu ve moleküler ağırlığı 250 g/mol'den büyük pozitif veya nötr kirletici giderimlerinin %80'e kadar, negatif yüklü mikrokirleticilerin gideriminin %80'den fazla olduğu belirlenmiştir [96]. Synder vd. [99] yüzeysel ve atıksularda bulunan östrojen, androjen steroid ve farmasötiklerin ozonla oksidasyonunda

%90'dan fazla giderim verimi elde edildiğini, atrazin, iyopromid, meprobamat ve tris-kloroetilfosfat giderimilerinin ise %50 seviyelerinde kaldığını bildirmişlerdir. Nanofiltrasyon yöntemi ile yapılan giderim çalışmalarında uçucu organik bileşikler en düşük 0,7 µg/L olarak ölçülmüş ve %93 giderim verimi elde edilmiştir. Polisiklik aromatik karbon giderimi en yüksek %89, ftalat ester giderimi en yüksek %81 ve pestisit giderimleri en yüksek %84 seviyelerine ulaşmıştır [99].

Balabanic vd. [100] anaerobik biyolojik arıtma, aerobik biyolojik arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve membran bioreaktör proseslerinin farklı kombinasyonlarının oksidasyonla mikrokirletici giderimine etkisini araştırmışlar. Oksidasyon işlemi öncesinde uygulanan anaerobik biyolojik arıtma, aerobik biyolojik arıtma, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve membran bioreaktör gibi proseslerin oksidasyon verimine çok önemli bir katkısı olmadığı anlaşılmıştır. Uygulanan oksidasyon proseslerinden foto-fenton prosesi ile %98, fenton-TiO_2 ile fotokataliz ve ozonlama proseslerinde ise %70 ile 90 aralığında giderim verimi elde etmişlerdir.

Fitalat esterler üzerinde yapılan çalışmalar kirletici gideriminin klasik arıtma tesislerinde %60-100 aralığında olduğunu bildirmektedir [101,102,103]. Balabanic vd. [100] laboratuvar ölçekli giderim verimlerinin gerçek ölçekli tesislerdeki giderimlerden daha fazla olduğunu ileri sürmüşlerdir. Bu çalışmaya göre pilot ölçekli anaerobik ve aerobik proseslerdeki fitalat ester giderimi anaerobik arıtım sonrasında %64-69 aralığında gerçekleşmiş aerobik arıtım sonrasında ise %75-80 giderim verimine ulaşılmıştır. Tan vd. [104] tarafından Avusturalya'da yapılan bir başka çalışmada aktif çamur proseslerinde elde edilen verimin BBP için %50, DEHP için %74 ve Dnop için %94 olduğunu tespit etmişlerdir.

Atıksu arıtma tesislerinde daha az karşılaşılan bir diğer mikrokirletici olan polisiklik aromatik hidrokarbonlar genellikle gaz emisyonu sebebiyle atmosferde bulunup yağışla birlikte toprak ve suya karışırlar. PAH'ların bir kısmı kanserojen ve mutajenik etkiye sahiptirler. Çok sık rastlanılmayan bir kirletici olmalarına karşın canlılık için olumsuz etkilerinden dolayı arıtılmaları ve sudan uzaklaştırılmaları elzemdir. Konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde genellikle 2-3 halkaya sahip düşük molekül ağırlıklı PAH'ların giderimleri aerobik ünitede meydana gelen uçuculuk ile 4-6 halka içeren yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların giderim mekanizması anaerobik ünitelerde adsorpsiyon ile

gerçekleşmektedir [105]. Gasperi vd. [106] fitalat esterler ve PAH'ların kurak ve yağışlı dönemlerde kanalizasyon şebekesinde miktarlarında bir değişiklik olup olmadığını gözlemlemiş fitalat esterlerin dönemsel olarak değişkliğe uğramadığını belirlerken yağmurlu ve rüzgârlı günlerde PAH'ların seviyelerinin daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Dargnat vd. [107] küçük molekül ağırlığa sahip fitalat esterlerin büyük molekül ağırlığı sahip fitalat esterlere oranla daha kolay şekilde biyobozunur yapıda olduklarından büyük molekül yapıdaki fitalat esterlerin çökeltme yoluyla giderilmesinin biyodegradasyondan daha olumlu sonuçlar ortaya koyabileceğini belirtilmiştir. PAH'ların konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderim verimlerinin %60-90 arasında değiştiği, büyük molekül ağırlığa sahip toksik polisiklik aromatik hidrokarbonların giderim verimlerinin ise %80'in üzerinde olduğu bilinmektedir [108,109]. PAH'lar üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise atıksu arıtma tesisi havalandırma havuzu üzerinden alınan hava numunesi ile tesisin dış ortamından alınan hava numunesi arasında PAH seviyesinin havuz üzerinde alınan numunede daha fazla çıktığı, PAH'ların uçucu olduğu ve bu sebeplede atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkış değerleri arasında sadece uçuculuk sebebiyle dahi giderim olabileceği bildirilmiştir [110].

2012 yılında yapılan çalışmada katı atık depolama sahası sızıntı suları anaerobik ve anoksik aşamaları olan membran biyorektör prosesinde DEHP, BBP ve Dnop giderimlerini araştırmış sırasıyla %96, %77 ve %82 giderim verimlerine ulaşmışlardır [111]. Garcia vd. [112] yaptığı bir diğer çalışmada ise kanalizasyondan alınan numunelerin yeniden kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmış ve mikro kirleticilerin giderimi için önce atıksular mikrofiltrasyon işlemine daha sonra ters osmoz prosesine tabii tutulmuştur. Çalışmada di-2-etilhekzil ftalat konsantrasyonunun mikrofiltrasyon sonrası %50'den fazla giderildiği daha sonra suyun ters osmoza geçirilmesi ile ibuprofen ve nonilfenol dışında analizi yapılan diğer kirleticilerin %90'a kadar arıtıldığı tespit edilmiştir.Başka bir çalışmada naproksen, diklofenac ve kabamazepin, negatif yüklü düz tabaka nanofiltrasyon ile giderilmeye çalışılmış, naproksen ve diklofenak negatif yüklü membran tarafından %60 oranında reddedilirken, karbamazepinin ise uzaklaştırılamadığı bildirilmiştir [113].

Al-Rifai vd. [114] konvansiyonel aktif çamur prosesi ile çalışan bir atıksu arıtma tesisi çıkışına mikrofiltrasyon ve ters osmoz eklemiş giriş suyunda bulunan mikrokirleticilerin

çoğunun giderim veriminin %97'den fazla olduğunu, konsantrasyonlarının ise 0,1 ng/L'den daha düşük seviyede olduğunu bildirmişlerdir.

Membran teknolojileri ile bir diğer mikrokirletici grubu olan dezenfeksiyon yan ürünlerinin giderimi konusunda nanofiltrasyon membranlarının yüksek verimlerde giderim sağladığı belirlenmiştir [115]. Lowe vd. [116] tarafından yapılan çalışmada 3, 5 ve 10 kDa ultrafiltrasyonda hümik asit giderimi çalışılmış ve her üç membranda da giderim veriminin %90 civarında olduğunu tespit etmişlerdir. Yang vd. [117]yaptıkları çalışmada ise UF ve NF membran filtrasyonu birlikte kullanılmış %84 THMOP, %94 UV_{254} ve %97 HAAOP arıtım verimi elde etmişlerdir.

Qiang vd. [72] Membran filtrasyon ile arıtımın söz konusu olduğu durumlarda ise sıcaklık ile giderim verimlerinin sıcaklık giderim verimi ilişkisi negatif korelasyon olduğu bildirilmiştir.

2.7.1. Membran Filtrelerin Sınıflandırılması

Membran teknolojisinin gelişmesi ve bu teknoloji ile elde edilen sonuçların gün geçtikçe veriminin artması sonucunda membranların her bir kirleticinin arıtımının seçiminde daha hassas olunmaya başlanmış ve bu da membranların sınıflandırılması ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Böylece kirletici membran eşleşmesi daha doğru yapılacak ve istenilen giderim verimlerine çok daha optimum şartlarda ulaşılacaktır. Membranlar yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı başlıca gözenek çaplarına, geometrik şekillerine ve yapılarına göre sınıflandırılmışlardır. Gözenek çaplarına göre membranlar mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz membranlar olarak 4 başlık altında gruplandırılırlar.

MF membranlar çoğunlukla partikülleri yakalarken ters osmoz membranlar çözünmüş tuzları dahi yakalayabilmektedir. MF ve UF membranlar çözünmüş maddeleri yakalamakta sınırlı yeteneğe sahiptirler. Ayrılması istenen maddenin por büyüklüğüne göre belirlenmesinin yanı sıra özellikle UF membranlarda molekül ağırlığı eşik değeri (MWCO- Molecular weight cut off) denilen faktöre göre yapılmaktadır [118,119]. MWCO giderim performansıyla ilişkili bir parametre olup minimumum giderim oranının %90 olduğu moleküler ağırlık değerini ifade eder. MWCO değerinin düşmesi demek doğrudan gözenek çapınında düşmesi demektir. Ancak, MWCO değerini yanlızca

gözenek çapı ile ilişkilendirmek yeterli olmamaktadır. MWCO aynı zamanda kirletici molekülün boyutu, polarite, membranla kirleticinin etkileşimi gibi faktörlere bağlı olarak da değişkenlik gösterebilmektedir [87].0,005 ile 0,001 μm aralığında gözenek çapına sahip membranlar NF membranlar olarak tanımlanırlar. Sertlik, organik içerikli boyalar, pestisitler ve çift değerlikli tuzların gideriminde NF membranlar oldukça etkilidirler [120]. Ters osmoz membranlar ise gözeneksiz yapılar olarak tanımlanmaktadırlar.

Membran filtreler kullanım amaçlarına göre farklı malzemelerden imal edilirler. Morfolojilerine bakılarak membranları yoğun, gözenekli ve kompozit olarak 3 ana başlık altında toplamak mümkündür. Endüstriyel içerikli membranların çoğu polietilen, polisülfon, polietil sülfon, selüloz, poliamidler vb. maddelerden üretilmektedirler. Ters osmoz membranlar yoğun membran sınıfındadırlar. Nanofiltrasyonda ters osmoz gibi yoğun membranlar sınıfında değerlendirilirken, mikrofiltrasyon gözenekli ve kompozit morfolojideki membranlar sınıfında yer almaktadır. Gözenekli membranlarda ayırma karakteristiği gözenek büyüklüğüdür. Arıtma işlemlerinde membranların gözenek boyutu ve morfolojilerinin yanı sıra işletmede sağladıkları avantajlar ve dezavantajlara göre de seçimler yapılmaktadır. Membranın kirlenme ve tıkanma özellikleri seçimde önemli rol oynarken temizleme ve yeniden kullanılabilmede başlıca etkendir.

Membranlar imal edilirken gözeneklerinin yerleşimleri de farklılık gösterebilmektedir. Membranlar bu durumuna göre asimetrik ve simetrik olarak da sınıflandırılabilmektedirler [121]. Çalışmalar asimetrik membranların simetrik olanlara göre daha iyi giderim verimlerine ulaşabildiği yönünde toplanmıştır[120]. Süngerimsi veya parmaksı olarak adlandırılan ara kesit morfolojilerine sahip olan asimetrik membranlar, içerlerinde yüzeye dik kanallar içerirler bu sebeple bu tip membranlara parmaksı yapıda membranlar adı verilir. Membranın yapısı bu tip kanalları içermeyip birbirine bağlı gözeneklerden oluşuyorsa süngerimsi membran olarak isimlendirilirler. Asimetrik membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahiptirler. Asimetrik membranın kalınlığı ortalama 10-200 μm aralığında değişkenlik göstermektedir [87,121]. Simetrik membranların ise kalınlıkları 10-200 μm arasındadır. Asimetrik membranların üst kısmına ince bir tabakanın eklenmesiyle kompozit membranlar elde edilmektedir. Bu tabaka toplam membran kalınlığının %1- 3 kadardır [121].

Membranların boyutları ve üretildikleri maddeler farklılık gösterebildiği gibi farklı yapıda da karşımıza çıkmaktadırlar. Bunlar hollow fiber, levha çerçeve, kartuş filtre ve spiral sargı şeklindedir. Arıtım işlemi yapılmadan önce doğru membranın kullanılabilmesi için birçok parametrenin aynı anda değerlendirilmesi ve seçimin bu doğrultuda yapılması gerekmektedir. Ayırma işlemi gerçekleştirilirken enerji sarfiyatları, arıtmanın daha verimli yapılabilmesi için modifiye yapılabilir özellikte olması, besleme ile kütle transferinin arttırılabilmesi için yüksek türbülansa sahip olması, düşük maliyetli ve tıkanmanın daha uzun sürelerde gerçekleşmesi veya tıkanmanın kolay giderilebilir olması bunlardan bazılarıdır [87,138]. Tablo 5'te membran filtrelere ait bazı özellikler belirtilmektedir. Membran filtre seçimlerinde sürücü kuvveti, giderilmek istenilen kirleticinin ne olduğu, tipik işletme basınçları dikkate alınmalıdır.

Tablo 4. Membran proseslerin genel özellikleri [87]

Membran Prosesi	**Mikrofiltrasyon**	**Ultrafiltrasyon**	**Nanofiltrasyon**	**Ters osmoz**
Membran tipi	Gözenekli	Gözenekli	Gözeneksiz	Gözeneksiz
Yapısı	Simetrik-asimetrik	Asimetrik	Asimetrik- ince kompozit	İnce kompozit
Sürücü kuvvet	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç	Hidrostatik basınç
Kullanım alanları	Akm giderimi	Virüsler, kolloidler, makromoleküller	İyonlar, renk giderimi, su yumuşatma	İyonlar, küçük moleküller
Performans göstergesi	Gözenek çapı	MWCO	$MgSO_4$ giderimi	NaCl giderimi
Tertip tarzı	Düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler	Düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler	Düz plaka, içi boşluklu fiber	Düz plaka
Tipik işletme basıncı (bar)	0,1-2	0,5-5	3-15	8-60

Levha membranlar düşük enerji ihtiyacı, kolay temizlenebilmeleri ve çok fazla çeşide sahip olma gibi avantajlarının yanı sıra yüksek maliyet ve yeniden kullanamama gibi dezavantajlara da sahiptirler. Hollow fiber membranlar kolay tıkanabildikleri için yüksek debilerde tercih edilmezken özellikle laboratuvar ölçekli işlemlerde sıklıkla kullanılmaktadırlar. Hollow fiber membranlar nispeten düşük maliyetlidirler ve geri

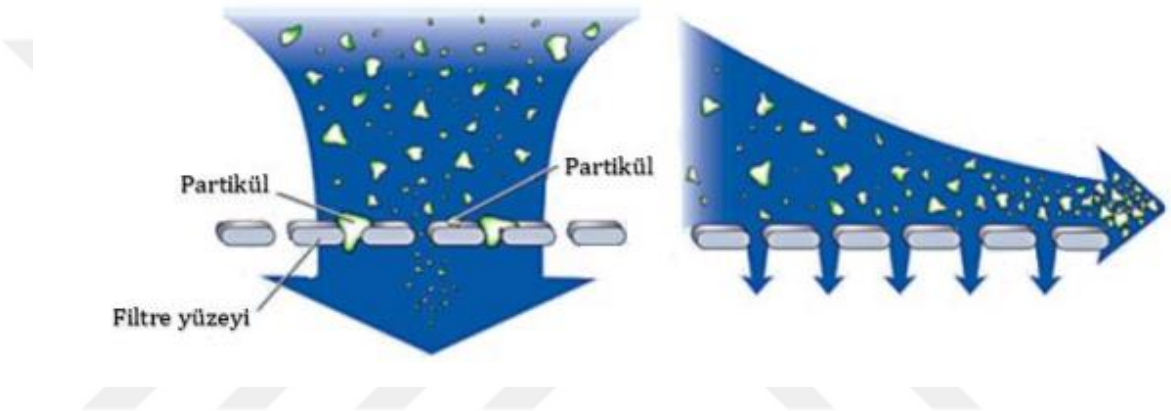
yıkanabilir özelliğe sahiptirler. Spiral sargılı membranlar ölü noktalarının az olması sebebiyle oldukça verimli çalışabilmektedirler, fakat enerji ihtiyacı oldukça yüksektir bu sebeple işletme maliyeti açısından değerlendirme dikkatli yapılmalıdır [122].

2.7.2. Membran Filtrelerde Tıkanma

Membran proseslerinin kullanımlarını sınırlayıcı en önemli faktör tıkanmadır. Tıkanma genel olarak askıdaki ya da çözünmüş maddelerin membran gözeneklerinde birikerek membranın giderim veriminde azalmaya yol açan proses olarak tanımlanabilir [123]. $BaSO_4$, $CaSO_4$ ve $CaCO_3$ gibi çözünmüş organikler veya hümik asit gibi organik içeriğe sahip maddeler, kolloidler, bakteriler veya askıdaki katı maddeler membranlarda tıkanmaya sebep olurlar [124]. Membran filtrelerde tıkanmalar geri döndürülebilir ve döndürülemez olarak iki sınıfta değerlendirilebilir. Geri döndürülebilir tıkanmalarda akı, membran filtrelerin geri yıkaması, hava püskürterek temizlenmesi gibi işlemlerin sonucunda tekrardan kazanılabilirken geri döndürülemez tıkanmalarda akının tekrardan sağlanabilmesi için kimyasallar ile yıkamanın gerçekleştirilmesi gerekmektedir [125]. Belfort vd. [126] akı düşüşündeki tıkanmanın sebebinin membranın yüzeyinde meydana gelen jel veya kekten meydana gelen tabakalaşma olması durumunda bu tıkanmayı geri çevrilebilir tıkanma, membran porlarının tuz ve küçük kolloidler tarafından tıkanmasıyla oluşması ve akının artması için kimyasal maddelerle yıkama yapılmasına ihtiyaç duyulması durumlarında meydana gelen tıkanmayı ise geri çevrilemez tıkanma olarak tarif etmişleridir.Geri çevrilemez tıkanmaya sebep olan durum ise membran porlarından daha küçük partiküllerin porların içerisine dolmasından ileri gelmektedir [127]. Hidrofobik yapıda olan doğal organik maddelerde membranların tıkanmasında önemli rol oynadığı rapor edilmiştir [128,129]. Mahesh Kumar vd. [130] tıkanmanın yalnızca doğal organik maddenin varlığından değil aynı zamanda membranın karakteristiğinden, yüzeyinin kimyasal yapısından, atıksuyun iyonik kuvveti, doğal organik maddenin moleküler ağırlığı ve polaritesi, basınç gibi membran prosesinin işletim şartlarına bağlı olduğunu belirlemiştir.

Membranların tıkanmasını etkileyen başlıca sebeplerden biri de işletme şartlarıdır. Membranlar beslemenin yapılış yönüne göre iki farklı şekilde işletilebilmektedirler. Bunlar dead-end ve cross flow olarak isimlendirilirler. Dead-end akışlı membranlarda Şekil 3'te görüldüğü üzere besleme membran filtrenin yüzeyine dik şekilde yapılır. Dik

şekilde yapılan besleme zamanla yüzeyde tabakalaşmaya sebep olur ve tıkanmalar yaşanıp permaat miktarı azalır. Cross flow membranlarda ise membran ve giderilmek istenilen kirletici teması Şekil 3'te görüldüğü üzere daha sınırlıdır bu sebeple tıkanma daha geç gerçekleşir [131]. Membranların tıkanması ile birlikte, birim transmembran basıncına karşılık membrandan geçen akı düşer. Yani birim membran alanı başına arıtılmış temiz su üretimi azalır [132].



Şekil 3.Dead-end ve cross flow filtrasyona ait ayırma prensibi [131].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOTLAR

Bu tez çalışmasında KİBAAT'de mikrokirleticilerin izlenmesi ve atıksudan giderilmesi araştırılmıştır. Tez çalışması 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın 1. Aşamasında tesis içinde 12 ay boyunca mikrokirleticilerin varlığı ve konsantrasyonları tespit edilmiştir. 2. ve 3. aşamada ise ön çökeltme tankı çıkışından alınan atıksu numunelerde mikrokirletici giderimi için adsorpsiyon ve membran filtrasyon prosesleri uygulanmış ve proses verimleri değerlendirilmiştir.

3.1. Kayseri İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinin (KİBAAT) Tanıtımı

KİBAAT tasarım projesine göre I. kademede 800.000 kişi eşdeğer nüfusa göre 110.000 m^3/gün atıksu ve II. Kademede ise 1.400.000 kişi eşdeğer nüfusa hizmet edecek 182.500 m^3/gün kapasiteye sahip olacak şekilde projelendirilmiştir. Tesisin mevcut atıksu debisi 170.000-200.000 m^3/gün arasında değişmektedir. Atıksu arıtma tesisi karbon gideriminin yanı sıra azot ve fosfor giderimine göre tasarlanmıştır.

KİBAAT'nde atıksu öncelikle 9 cm aralığa sahip ızgaradan geçmektedir. Tesise giriş ızgarasından giren atıksu güzergâhını cazibeyle devam ettirebilmesi için yaklaşık 12 m yükseltilir. Yükseltilen atıksu 3 cm aralıklı kaba ızgaranın devamında 3 mm aralıklı ince ızgaradan geçirilmektedir. Böylece mekanik aksamlara zarar verme ihtimali olan maddeler atıksudan uzaklaştırılmış olur. Izgara ünitesinden sonra atıksu iki bölmeli kum-yağ tutucuya girer ve inorganik madde olan kum havuz dibine hava yardımıyla çökertilir. Havada asılı kalan ve yüzeyde biriken yüzer maddeler ise havuz yüzeyinde biriktirilerek atıksudan uzaklaştırılmış olmaktadır. Kum-yağ tutucu işleminden sonra atıksu ön çöktürme havuzlarına alınır ve buradan savaklanarak selektör/biyofosfor tankına gönderilmektedir. Anaerobik koşullarda mikroorganizmaların orto-fosfatları atıksuya vermeleri sağlanarak atıksu havalandırma havuzlarına iletilerek nitrifikasyon-

denitrifikasyon gerçekleşir. Havalandırma işlemi sonrası atıksu son çöktürme ünitesinde debisine bağlı olarak çöktürüldükten sonra savaklanan atıksu Karasu deresine, çöken çamurda havuz dibinden alınarak cazibeyle geri devir pompa istasyonuna aktarılmaktadır. Tesisten çıkan çamur çürütülmekte ve gaz üretimi gerçekleştirilmektedir. KİBAAT'a ait görüntüler Şekil 4'te belirtilmiştir.



Şekil 4. KİBAAT'a ait bazı görüntüler.

3.2. Materyal

3.2.1. Atıksu Örnekleri

Örnekler KİBAAT ön çökeltme tankının çıkışında 20 litrelik bidonlara, atıksu numune alma tebliğine uygun şekilde alınmıştır. Alınan numuneler önce imhoff hunilerinde 30 dakika bekletilmiş ve çökelebilen katı maddeler numuneden uzaklaştırılmıştır (Şekil 5). İmhoff hunilerinden alınan numuneler 47 mm çapında 0,7 µm gözenek büyüklüğüne sahip Merck marka cam elyaf filtre kâğıdı kullanılarak vakum pompa aparatı ile

süzülmüştür. Ön işlemden geçirilen permaat adsorpsiyon ve membran filtrasyon prosesleri ile mikrokirletici giderim çalışmalarında kullanılmıştır.



Şekil 5. Numunelerin imhoff hunilerinde bekletilmesi

3.2.2. Mikrokirleticiler

Mikrokirletici izleme çalışmalarında SÇD kapsamında öncelikli olarak belirlenen 21 adet mikrokirletici türü seçilmiştir. Bunlar, aldrin, alfa-hch, alfa endosülfan, beta endosülfan, dieldrin, gamma-hch, hekzaklorobenzen, heptaklor, 2,4 DDE, 4,4 DDE, 2,4 DDD, 4,4 DDD, 2,4 DDT, 4,4 DDT, toplam DDT, heptoklorendoepoksit, heptaklorekzoepoksit, toplam heptakloroepoksit, disülfoton, paratiyon etil ve paratiyon metildir. 21 mikrokirleticinin 12 adedine tezin ilk aşaması olan izleme bölümünde karşılaşılmaması sebebiyle, tezin 2. ve 3.aşaması olan giderim çalışmalarında Tablo 4'te özellikleri belirtilen ve atıksuda rastlanılan mikrokirleticiler ile devam edilmiştir.

Tablo 5. Mikrokirleticilere ait özellikler

Kirletici	**Formülü**	**Cas no**	**Molekül ağırlığı (g/mol)**	**Yoğunluk (g/cm^3)**	**Log K_{ow}**
A-HCH	$C_6H_6Cl_6$	319-84-6	290,83	1,89	3,80
A-END-S	$C_9H_6Cl_6O_3S$	959-98-8	406,90	1,94	3,83
G-HCH	$C_6H_6Cl_6$	58-89-9	290,83	1,89	3,72
HEKZA-CHL	$C_6H_6Cl_6$	118-74-1	284,78	1,21	5,73
HEPTA-CHL	$C_{10}H_5Cl_7$	76-44-8	373,30	1,66	6,10
2,4-DDE	$C_{14}H_8Cl_4$	3424-82-6	318,03	0,98	6,51
DSFT	$C_8H_{19}O_2PS_3$	298-04-4	274,40	1,14	4,02
PARA-MTHL	$C_8H_{10}O_5PS$	298-00-0	263,21	1,35	2,86

3.2.3. Aktif Karbon ve Membranlar

Adsorpsiyon deneylerinde1300-1400 m^2/g yüzey alanına, düzensiz matrise, >70 mL/g iyot adsorpsiyon kapasitesine sahip Tablo 6'da özellikleri belirtilen 7440-44-0 CAS numaralı toz aktif karbon Supelco firmasından temin edilmiştir.

Tablo 6. Toz aktif karbon özellikleri

Cas kodu	7440-44-0
Molekül Ağırlığı	12,01
İyot Adsorpsiyon kapasitesi (0.05 mol I_2/I)	>70 mL/g
Partikül Büyüklüğü (< 100µm)	%90
Yüzey alanı	1300-1400 m^2/g,
Matriks	Düzensiz

Membran filtrasyon testlerinde NF-90, NF-270 ve BW-30 (Dow Filmtech, USA) membranları kullanılmıştır. Her üç membran poliamid ince membranlar olup 2-11 pH aralığına sahiptirler. Tuz giderimleri %99-99,2 aralığında değişkenlik göstermekte olup mikrokirleticilerin gideriminde kullanılan membranların özellikleri Tablo 7'de belirtilmektedir.

Tablo 7. Membranların özellikleri

Membran	Polimer	Akı/basınç (lm^2s/bar)	Tuz Giderimi (%)	pH aralığı
NF-90	Polyamide-TFC	78,2-102/8,9	99.0	2-11
NF-270	Polyamide-TFC	122-167/8,9	99.2	2-11
BW-30	Polyamide-TFC	62,9-78,2/15,5	99.0	2-11

3.3. Deneysel Prosedür

3.3.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Adsorpsiyon testleri kinetik ve izoterm çalışmaları olarak 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. Kinetik testlerde atıksu örnekleri 0, 5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 12, 24 ve 48 saat temas süreleri ile 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 ve 100 mg/L aktif karbon dozlamalarında, 24 ^oC ve 4

ºC'de deneyler yapılmıştır. İzoterm testleri 30, 60, 90 ve 120 dakika temas sürelerinde 24 ºC ve 4 ºC'de gerçekleştirilmiştir. Her bir şişede 200 mL olacak şekilde permaatsuyu içerisinde 2.5, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 100 mg/L aktif karbon olacak şekilde 510 mL'lik amber renkli cam şişelere konulmuş ve her bir şişe içerisine manyetik karıştırıcı yerleştirilmiştir (Şekil 6). Her bir temas süresi sonunda numuneler karıştırıcıdan alınarak 0.45 µm cam elyaf filtre kâğıtlarından geçirilerek aktif karbon permaat suyundan ayrılmıştır.



Şekil 6. Adsorpsiyon testleri

Aktif karbondan süzülen numuneler 250 mL'lik amber renkli vida kapaklı şişelere alınmış ve mikrokirletici analizleri için merkez KASKİ akredite laboratuvara getirilmiştir. Analizler yapılıncaya kadar numuneler +4ºC'de buzdolabında saklanmıştır.

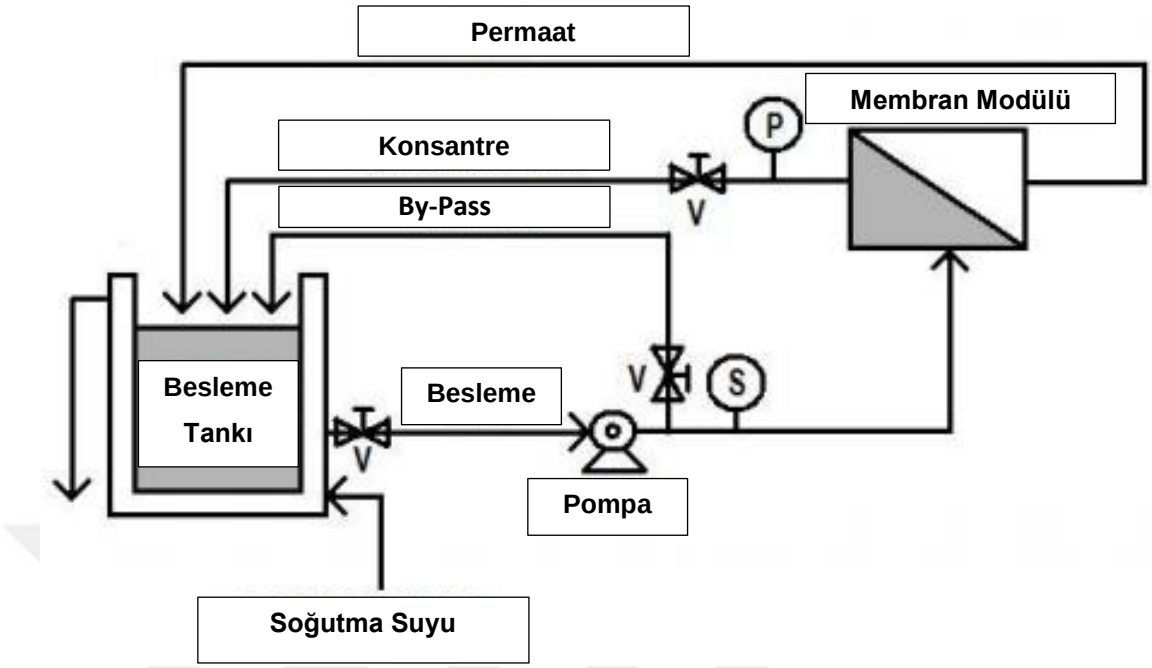
3.3.2. Membran Filtrasyon Deneyleri

İmhoff konisinde çöktürülen atıksu 47 mm çapında 0.7 µm gözenek büyüklüğüne sahip Merck marka cam elyaf filtrelerden geçirilerek süzülmüştür. Deneylerde NF-90, NF-270 ve BW-30 (DOW Filmtech, USA) membranları kullanılmıştır. Paslanmaz çelik gövdeye sahip olan membran ünitesi 19x14 cm filtrasyon alanına sahiptir. Filtrasyon ünitesi 1,1 kW motor, basınç tahliye valfi, membran hücresi, kontrol vanası, hidrolik el pompası, basınç göstergeleri, yüksek basınç pompa çıkışı, besleme tankı, permaat suyu tankından oluşmaktadır. Membran hücresindeki gerekli basınç ve permaat ile konsantre akış hızları kontrol valfi ile ayarlanmıştır. Membran filtrasyon deneylerinde kullanılan membran sistemi Şekil 7'de ve şematik görünümü Şekil 8'da görülmektedir. Deneylerde laboratuvar ölçekli çapraz akışlı membran filtrasyon ünitesi kullanılmıştır. Membran

filtrasyon testleri 3 aşamada gerçekleştirilmiştir. 1. aşamada membranların safsu akıları belirlenmiş, 2. aşamada atıksu örnekleri membrandan geçirilmiş ve 3. aşamada tekrar safsu geçirilen membranların akı geri kazanımları ve membran tıkanması gözlenmiştir. Besleme tankının sıcaklığı tankın dışında bulunan ceketin içinden soğuk musluk suyu geçirilerek sabit tutulmuştur. Membran ünitesi toplam geri dönüşüm modunda çalıştırılarak permaat ve konsantre sürekli olarak besleme tankına döndürülmüştür.

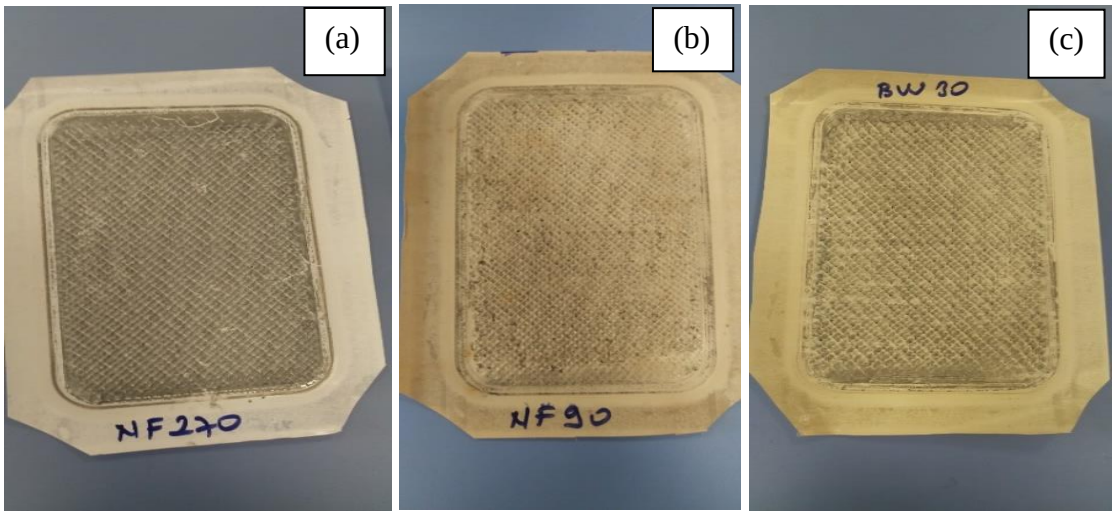


Şekil 7. Membran filtrasyon ünitesi



Şekil 8. Membran filtrasyon ünitesi şematik diyagramı

Saf su işleminden sonra membran filtrasyon düzeneğinde bulunan besleme haznesine daha önce cam elyaf filtreden geçirilen atıksu numunesi konulmuş ve NF-90, NF-270 ve BW-30 membranları 10 bar ve 20 bar basınç altında çalıştırılmıştır. Membran filtrasyon işlemine tabii tutulmuş atıksudan sırası ile 1, 2, 3, 4 ve 5. saatlerde numune alınmıştır. 250 ml'lik amber renkli vida kapaklı şişelere alınan numunelerin mikrokirletici analizleri KASKİ akredite laboratuvarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan membran filtrelere ait filtrasyon sonrası görüntüler Şekil 9'da belirtilmektedir.



Şekil 9. Çalışma sonrası (a) NF270 (b) NF90 (c) BW30 Membran

Deneylerde kullanılan tüm cam malzemeler 6 saat boyunca %10'luk asit çözeltisinde bekletildikten sonra saf su ile yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır.

3.4. Analitik Yöntemler

3.4.1. Mikrokirleticilerin Analizi

200 mL'lik numunelerden100 mL'lik örnek alınmış, kalan numuneler şahit olarak saklanmak üzere dolaba yerleştirilmiştir. Her bir ayırma hunisinin içerisine 0,3 g sodyum klorür ve 15 mL diklorometan ilave edilerek 10 dk boyunca aralıksız çalkalanmıştır. 10 dk boyunca çalkalanan numune üzerine 15 mL daha diklorometan ilave edilmiş ve 10 dk daha çalkalanmıştır. Fazların ayrılmasını sağlamak için ayırma hunileri Şekil 10'daki gibi standa yerleştirilerek 10 dk bekletilmiştir.



Şekil 10. Mikrokirletici analizleri ön işlemler

Fazlarına ayrılan numunelerin içine 3 gr sodyum sülfat ve bir miktar cam yünü ilave edilmiş filtre kâğıdından geçirilerek 50 mL'lik tüplere alınmıştır. 50 mL'lik tüpler çeker ocağın içerisinde bulunan azot evaporatörüne Şekil 7'deki gibi yerleştirilmiş ve 30 dk boyunca işleme tabi tutulmuştur. 30 dk'nın sonunda cam tüplerin içerisine 1 mL diklorometan tüm çeperleri yıkayacak, tüm kalıntıları toplayacak şekilde ilave edilmiştir. Daha sonra otomatik pipet yardımı 1,5 mL'lik viallere numune alınmış ve vialler ECD Agilent Tecnologiest marka ve 7890 B MS/67039A model GS/MS'e yerleştirilerek (Şekil 11) 70 ^{o}C sıcaklık, 3,5 mL/dak akış ve 27,5 psi basınç altında çalıştırılmıştır. GC/MS cihazı başlangıç sıcaklık ve vakum değerlerine ulaşıldıktan sonra 120 dk beklenmiş ve numune ve kalibrasyon örneklerinin analizi gerçekleştirilmiştir. GC/MS ile mikrokirletici

analiz koşulları Tablo 8'de belirtilmiştir. Analiz edilen mikrokirleticilere ait kromotogramlar ise Şekil 13'te gösterilmektedir.

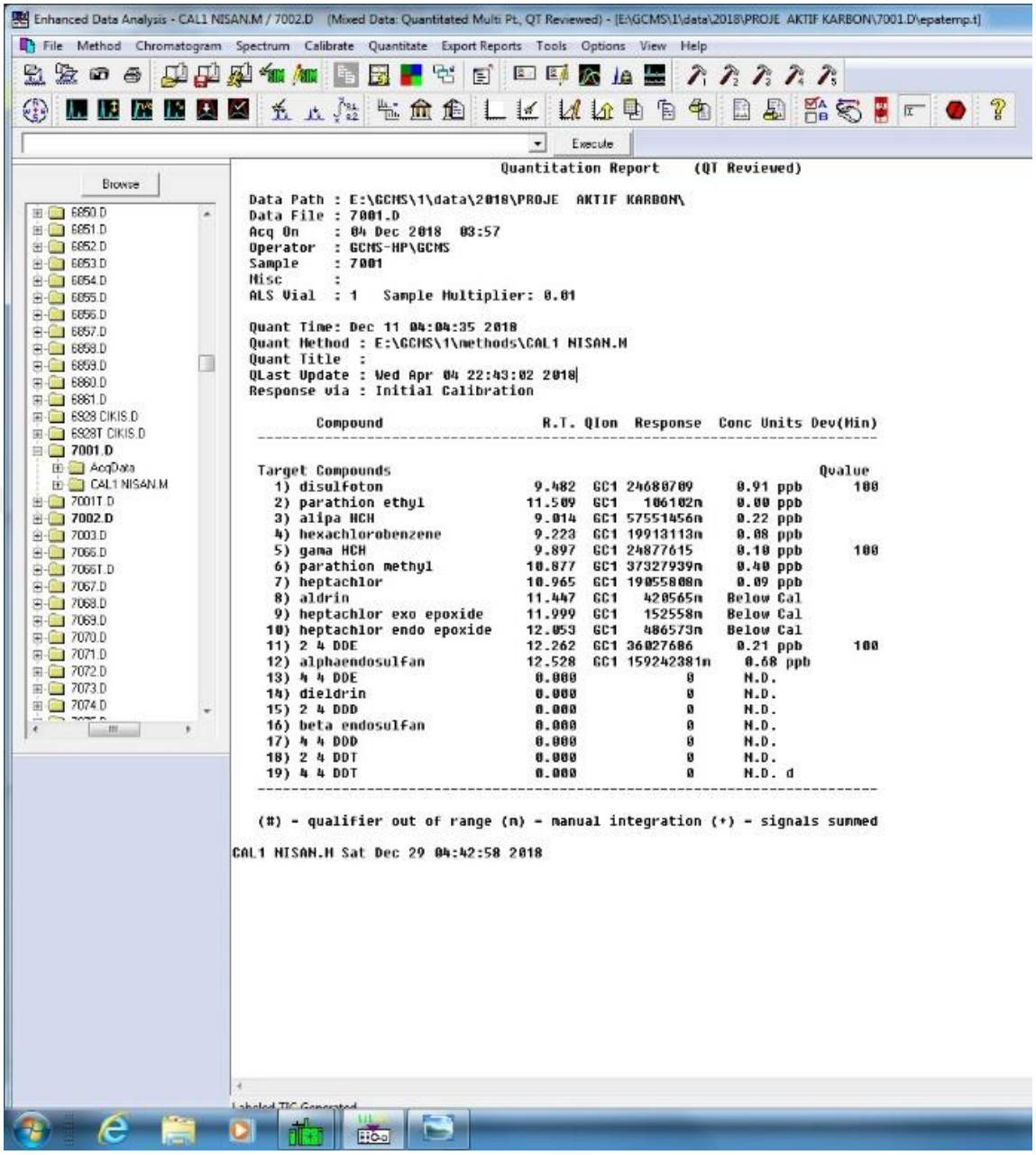


Şekil 11. GC/MS cihazı ve ana operasyon ekranı

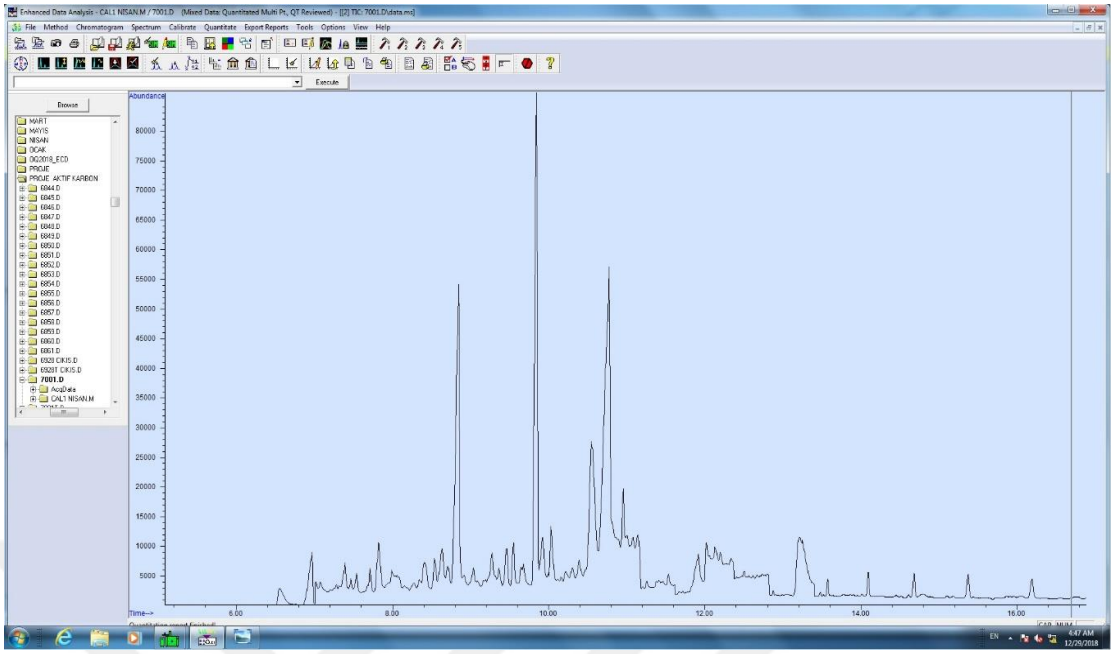
Tablo 8. GC/MS cihazında mikrokirleticiler için analiz koşulları

Sıcaklık aralığı (°C)	120 V Fırın hızları (°C/dk)	Hızlı rampa hızları (°C/dk)	
		Çift Kanallı	Tek kanallı
50-70	75	120	120
70-115	45	95	120
115-175	40	65	110
175-300	30	45	80
300-450	20	35	65

Kalibrasyon eğrisi için pestisid 71 mix standardı (10 ppm) kullanılmıştır. 427 ppm paratiyonetilden 10 ppm hazırlamak için 234 µL ve 1000 ppm paratiyonmetilden 10 ppm hazırlamak için 100 µL alınmış ve 10mL' ye asetonitril ile tamamlanmış ve 1 mL'lik viallere 5 ppb, 10 ppb, 20 ppb, 40 ppb ve 80 ppb'lik mix standartları 2'şer vial hazırlanmıştır. Kalibrasyon çözeltilerinin cihaza verilmesinden sonra kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon standartları atıksu örnekleri ile aynı prosedüre göre ekstraksiyonu yapılmıştır. Şekil 12 ve 13'te GC/MS analiz çıktıları ve mikrokirleticilerin kromatogramları verilmiştir.



Şekil 12. GC/MS cihazı analiz çıktıları



Şekil 13. Analiz edilen mikrokirleticilerin kromatogramları

3.4.2. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Analizi

KOİ analizleri SM4500-PE metoduna göre yapılmıştır. Organik maddelerin çoğu kaynayan sülfürik ve kromik asit karışımında oksitlenir. Bu metotta, numune potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) ile sülfürik asit gibi güçlü bir asit karışımında reflux edilir. Parçalanmadan (digestion) sonra tüketilen $K_2Cr_2O_7$ miktarını tespit etmek için geride kalan indirgenmemiş $K_2Cr_2O_7$, ferro amonyum sülfatla titre edilir ve oksitlenmiş organik madde oksijen eş değeri şeklinde hesaplanır. Parçalama çözeltisinin hazırlanmasında 150 ^{0}C de 2 sa kurutulan $K_2Cr_2O_7$'den 1,022 g tartılmış ve 500 ml distile su içinde eklenmiş ve üzerine 167 ml derişik sülfirik asit ve 33,3 gr civa sülfat eklenerek çözülmüştür. Oda sıcaklığına soğuduktan sonra 1000 mL'ye seyreltilmiştir. Potasyum hidrojen fitalat (KHP) standardı kurutulduktan sonra 425 mg tartılmış ve 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Stok KOİ çözeltisinden, 10 mL'lik tüplere KOİ 100-1000 mg/L aralığında olacak şekilde seyreltmeler yapılarak KOİ standartları hazırlanmıştır. 2,5 ml KHP standardı veya atıksu örneği, 1,5 mL parçalama çözeltisi ve 3,5 mL sülfürik asit reaktifi KOİ tüpüne sırası ile eklenmiştir. Tüpler 150°C'ye önceden ısıtılmış termoreaktöre yerleştirilmiş ve 2 sa boyunca 150°C'de termoreaktörde ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Spektrofotometrede 420 nm veya 620 nm'da ölçüm yapılmış ve numuneye ait KOİ değeri ile kör numune ait KOİ değeri arasındaki fark tespit edilerek numunedeki KOİ değeri hesaplanmıştır.

3.4.3. Toplam Fosfor Analizi

Toplam fosfor SM4500-PE metoduna göre analizi yapılmıştır. Metot uygulanırken örnekte bulunan tüm fosforlar ascorbik asid ile indirgenerek ortofosfota dönüştürülür. Sülfürik eriği içerisinde, ortofosfat iyonları molibden iyonları ile tepkimeye girerek molybdenfosforik asit formuna dönüşür. Daha sonra ascorbik asit ile indirgenerek mavi renkli fosformolybdenyum oluşur. Ortofosfat iyonları amonyum molibdat potasyum antimon tartarat iyonlarının bunduğu asidik çözeltide amonyum fosfomolibdat kompleksi meydana getirir. Bu kompleksin askorbik asit ile indirgenmesi sonucunda molibden mavisi kompleksi oluşur. Bu kompleksin absorbansının ölçülmesi ile fosfor derişimi bulunur.

Analizlerde H_2SO_4 çözeltisi, 5N H_2SO_4 çözeltisi, 6N NaOH çözeltisi, potasyum antimon tartarat çözeltisi, amonyum molibdat çözeltisi, askorbik asit çözeltisi, stok fosfat çözeltisi, standart fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlan hazırlanan 100 mL karışım çözelti kullanılmaktadır. 50 mL numune alınmış ve 0,05 mL (1 damla) fenolfitalein damlatılmıştır. Kırmızı rengin gözlendiği tüplere renk kaybolana kadar 1mL H_2SO_4 çözeltisi ve her 1mL H_2SO_4'e karşılık 0,5 gr $K_2S_2O_8$ ilave edilmiştir. Son hacim 5-10 mL olana kadar kaynatmaksızın buharlaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur Soğutma işlemi tamamlandıktan sonra soluk pembe renk gözlenene kadar NaOH ilave edilmiştir. Pembe rengin göründüğü anda renk kaybolana kadar 1-2 damla 5 N H_2SO_4 ilavesiyle nötralize edilmiştir. 50 mL hacime ulaşınca kadar seyreltilmiş ve 880 nm'de Merc Prove 600 marka spektrofotometrede mg/L cinsinden sonuç ölçülmüştür.

3.4.4. Toplam Azot Analizi

Toplam anot analizi için 14763 katalog numaralı Merck marka fotometrik toplam azot hücre test kiti kullanılmıştır. Test kiti içerisinde bulunan 16 mm'lik boş küvete 1 mL atıksu numunesi koyulmuştur. Numunenin üzerine 1.01051 katalog numaralı proses analizleri için hazırlanmış çözeltiden 9 mL ilave edilmiştir. 1 mavi mikro kaşık N-1K, 6 damla N-2K ilave edilip küvetin ağzı vidalı kapak ile kapatılarak çalkalanmıştır. 120 ^{0}C'lik mikro küvete yerleştirilmiş 60 dk boyunca ısıtılmıştır. Isıtma sonunda termoreaktörden çıkarılan küvet oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan küvetin içerisine 1,0 mL atıksu numunesi ilave edilmiştir. Kit içerisinde bulunan N-3K'dan 1,0 mL ilave edilip vidalı kapak tekrar kapatılmış ve küvet çalkalanmıştır. 10 dk

boyunca oda sıcaklığında bekletilen küvet Merck Prove 600 spektrofotometreye yerleştirilmiş ve mg/L cinsinden toplam azot okunmuştur.

3.4.5. Askıda Katı Madde Analizi

Askıda Katı Madde SM2540-D metoduna göre belirlenmiştir. 0.45 µm'lik cam elyaf filtre kâğıdı 105°C'ye ayarlanmış etüvde 1 saat bekletilmiş, desikatörde soğutulmuş ve kuru tartımı yapılmıştır. İlk tartımı alınan filtre kâğıdı vakumlu filtre düzeneğine konduktan sonra saf su ile ıslatılarak vakumdan geçirilmiş ve atıksu numunesi süzülmüştür. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra filtre kâğıdı 103-105 ^{0}C'de etüvde 1 sa kurutulmuştur. 1 saatin sonunda desikatörde soğutulan filtre kâğıdının tartımı gerçekleştirilerek hesaplanmıştır.

3.4.6. İletkenlik Analizi

İletkenlik analizleri WTW COND 330İ marka cihaz ile SM 2510B metoduna göre yapılmıştır.

3.4.7. pH Analizi

pH analizleri WTW İnolab 730 marka cihaz ile SM 4500-H B metoduna göre yapılmıştır.

4. BÖLÜM

BULGULAR

4.1. Arıtma Tesisinde Mikrokirleticilerin İzlenmesi

Doktora tezi kapsamında atıksu arıtma tesisi çıkışından 2018 yılı boyunca aylık numune alınmış ve analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında 12 ay boyunca izleme sonucunda elde edilen atıksu karakterizasyonu Tablo 9'da ve 21 mikrokirleticinin minimum ve maksimum konsantrasyonları Tablo 10'da verilmektedir.

KİBAAT giriş ve çıkış atıksu karakterizasyonu incelendiğinde, atıksu arıtma tesisine gelen suların kentsel atıksu niteliğinden daha çok endüstriyel nitelikli bir atıksuya benzediği görülmektedir. Yıl içinde KOİ'nin 1806 mg/L'ye, yağ-gresin 154 mg/L'ye ve Top-P'nin 19 mg/L seviyelerine ulaştığı görülmektedir. Atıksu arıtma tesisine bu girişlerin Kayseri İli'nde organize sanayi bölgeleri dışında konumlanmış endüstri tesislerinin varlığına ve atıksularını kanalizasyon şebekesine vermelerine bağlayabilir. Aynı zamanda yoğun yağış alınan dönemlerde Kayseri OSB atıksu arıtma tesisi atıksularınında kanalizasyon şebekesine girişim yaptığı ve merdiven altı olarak ifade edilen galvaniz kaplama tesislerinin sayca oldukça fazla olmasıda tesis giriş atıksu karakterizasyonunu etkilemektedir. Ön çökeltim havuzu çıkışından alınan atksu kontrol edildiğinde AKM ve KOİ'nin neredeyse %50 sinin fiziksel olarak giderildiğini görülmektedir.

İzleme çalışmalarında biyolojik arıtım sonrası bazı mikrokirleticilerin ölçüm limit değeri olan 0,01 µg/L altında olduğu gözlenmiştir. Arıtma tesisi çıkış sularında dieldrin ve 4,4 DDD'ye hiç rastlanılmamıştır. Betoendosülfan, G-hch, 4,4 DDE, 2,4 DDT, heptaklor endoepoksi, heptaklorekso epoksi'ye ise çok nadir rastlanıldığı görülmüştür (6-8. analizlerde bu parametreler tespit edilememiştir). Alfa-HCH ve heptaklor kirleticilerine ise 9 adet analizin 5'inde rastlanmıştır. Aldrin, alfa endosülfan, hekzachlorobenzen,

toplam DDT, disülfoton ve paratiyon-metil kirleticilerine sıklıkla rastlanıldığı belirlenmiştir.

Tablo 9. KİBAAT giriş suyu analiz sonuçları

Konum	Analiz	Örnek Tipi	Birim	Max Değer	Ort. Değer
Atıksu Arıtma Tesisi Girişi	Görünüm	Kompozit	Gri		
	İletkenlik	Kompozit	mS/cm	1.891	1.621
	Yağ - Gres	Kompozit	mg/L	154	85
	AKM	Kompozit	mg/L	788	587
	UAKM	Kompozit	mg/L	624	435
	ÇKM (60 dk)	Kompozit	ml/L	35	21
	Top-N	Kompozit	mg/L	126	107
	Kijeldahl-N	Kompozit	mg/L	102	94
	NH_4-N	Kompozit	mg/L	72	58
	NO_3-N	Kompozit	mg/L	1,09	2,02
	Top-P	Kompozit	mg/L	19	10
	PO4-P	Kompozit	mg/L	5,29	4,95
	KOİ	Kompozit	mg/L	1.806	1.314
	$BOİ_5$	Kompozit	mg/L	580	503
Ön Çökeltme Çıkışı	pH	Anlık		7,7	7,4
	AKM	Anlık	mg/L	290	228
	UAKM	Anlık	mg/L	230	181
	ÇKM (60 dk)	Anlık	ml/L	6	3
	KOİ	Anlık	mg/L	878	726
	$BOİ_5$	Anlık	mg/L	340	340

Yüzeysel Su Kalitesi Yönetmeliği ÇKS'ye göre seçilen 21 kirletici konsantrasyonları karşılaştırıldığında heptaklor, 4,4 DDE, toplam DDT, toplam heptoklor epoksit'in standartları sağlamadığı her ne kadar gözlenmiş olsada bahse mevzu kalite standartları yönetmelikte yüzeysel suyu temsil etmesi gerekliliği dolayısıyla yönetmelik şartları ile

belirlenen bölgeden alınacak numunelerde bu sınır değerlerin aranmasını gerektirmektedir.

Tablo 10. Atıksu arıtma tesis çıkış sularına ait analizlerin değerlendirilmesi

	Parametreler	Mikrokirletici Kodu	YO-YSKY* ÇKS (µg/L)	MAK-YSKY* ÇKS (µg/L)	Mak. (µg/L)	Min. (µg/L)	Tespit Edilme Sayısı
1	Aldrin	-	0,01	-	0,14	0,01	4
2	Alfa-HCH	A-HCH	1,4	4	0,01	0,01	5
3	Alfa Endosülfan	A-END-S	0,005	0,1	0,38	0,01	1
4	Beta Endosülfan	-	0,005	0,1	0,01	0,01	6
5	Dieldrin	-	0,02	0,93	-	-	9
6	Gamma- HCH	G-HCH	1,4	4	0,01	0,01	6
7	Hekza klorobenzen	HEKZA-CHL	-	0,05	0,02	0,01	3
8	Heptaklor	HEPTA-CHL	2×10^{-7}	3×10^{-4}	0,07	0,04	5
9	2,4 DDE	2,4 DDE	-	-	0,07	0,03	2
10	4,4 DDE	-	0,02	0,2	0,11	0,08	7
11	2,4 DDD	-	-	-	0,01	0,01	6
12	4,4 DDD	-	0,025	0,025	-	-	9
13	2,4 DDT	-	-	-	0,01	0,01	8
14	4,4 DDT	-	-	-	0,04	0,01	2
15	Toplam DDT	T-DDT	0,01	0,65	0,17	0,08	4
16	Hepta klor endo epoksid	-	-	-	0,52	0,01	7
17	Hepta klor exo epoksid	-	-	-	0,06	0,01	6
18	Toplam Hepta kloroepoksit	-	2×10^{-7}	3×10^{-4}	0,58	0,01	6
19	Disülfoton	DSFT	-	-	0,12	0,05	4
20	Parathion-etil	-	-	-	0,26	0,01	0
21	Parathion-metil	PARA-MTHL	1,4	2,5	0,05	0,01	4

* YO-YSKY ÇKS: Yıllık ortalama yerüstü su kalitesi yönetmeliği çevre kalite standartları
* MAK-YSKY ÇKS: Maksimum yerüstü su kalitesi yönetmeliği çevre kalite standartları

4.2. Mikrokirleticilerin Adsorpsiyon Prosesi ile Giderimi

Çalışma süresince 9 adet mikrokirleticinin farklı temas süreleri, farklı aktif karbon dozları ve farklı sıcaklıklarda giderim verimleri incelenmiştir. Adsorpsiyon ön çalışmalarında 0,5-48 saatlik temas sürelerinde ve 2,5-100 mg/L aralığında aktif karbon doz uygulanarak mikrokirletici giderimleri değerlendirilmiştir. 2 saatin üzerinde gerçekleştirilen temas sürelerinde mikrokirletici konsantrasyonuna rastlanmaması sonucunda kinetik ve izoterm testleri 30, 60, 90 ve 120 dk temas süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 11 ve Tablo 12'de 4 ve 24 ºC'deki sıcaklıklar için 10 mg/L aktif karbon dozunda 0-120 dk temas süresi sonunda mikrokirletici konsantrasyonlar verilmiştir. 10 mg/L aktif karbon dozlamasında en yüksek giderim 0,40 µg/L başlangıç konsatrasyonundan 0,03 µg/L'ye düşen ve %92,5 ile parametilen'de gözlenmiştir. En düşük giderim %47 verimi ile 4 ºC'de 0,68 µg/L başlangıç konsantrasyonundaki alfaendosülfonun 0,36 µg/L konsantrasyona düşürülmüştür. Her iki sıcaklık için giderim verimleri incelendiğinde disülfoton dışındaki tüm kirleticilerin giderimlerinde düşük sıcaklıkta daha yüksek verimlerinin elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. 4ºC'de yapılan tüm giderim çalışmalarında alfaendosülfon dışındaki tüm kirleticilerin giderim verimlerinin %70'in üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 11. 4º C sıcaklık ve 10 mg/L aktif karbon dozunda mikrokirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

Mikrokirletici konsantrasyonu (µg/L)									
Süre (dk)	A-HCH	A-END-S	G-HCH	HEKZA-CHL	HEPTA-CHL	2,4-DDE	DSFT	PARA-MTHL	T-DDT
0	0,22	0,68	0,1	0,08	0,09	0,21	0,91	0,4	0,21
30	0,04	0,39	0,01	0,07	0,03	0,09	0,41	0,03	0,09
60	0,03	0,38	0,02	0,03	0,04	0,07	0,37	0,03	0,07
90	0,02	0,39	0,02	0,01	0,04	0,07	0,34	0,05	0,07
120	0,02	0,36	0,01	0,01	0,02	0,06	0,23	0,03	0,06
G.V. %	90	47	90	87,5	77	71	74	92,5	71

G.V.: Giderim verimi

Tablo 12. 24º C sıcaklık ve 10 mg/L aktif karbon dozunda mikrokirletici konsantrasyonları ve giderim verimleri

Mikrokirletici konsantrasyonu (µg/L)									
Süre (dk)	A-HCH	A-END-S	G-HCH	HEKZA-CHL	HEPTA-CHL	2,4-DDE	DSFT	PARA-MTHL	T-DDT
0	0,22	0,68	0,1	0,08	0,09	0,21	0,91	0,4	0,21
30	0,06	0,43	0,01	0,08	0,03	0,09	0,41	0,03	0,09
60	0,04	0,36	0,01	0,07	0,03	0,07	0,35	0,03	0,07
90	0,03	0,36	0,02	0,01	0,02	0,08	0,32	0,04	0,08
120	0,03	0,35	0,01	0,01	0,03	0,07	0,21	0,03	0,07
G.V. %	90	48	90	87,5	66	66	76	92,5	66

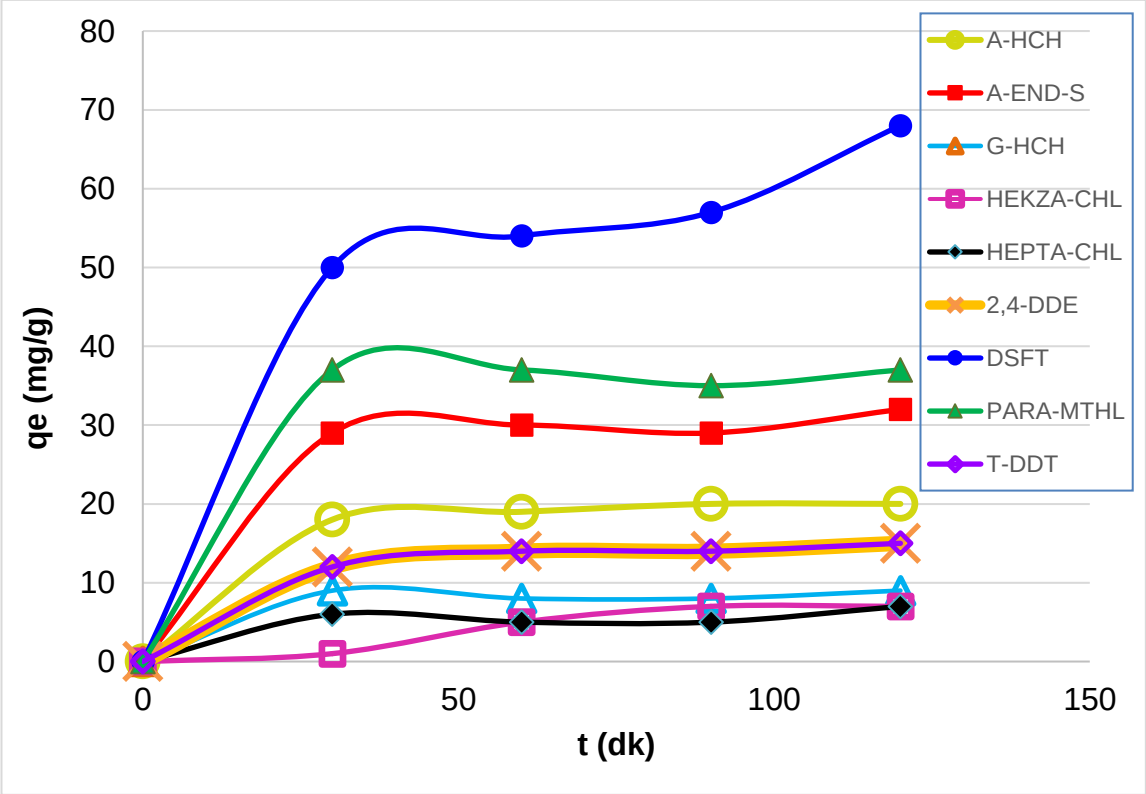
G.V.: Giderim verimi

4.2.1. Adsorpsiyon Kinetiği

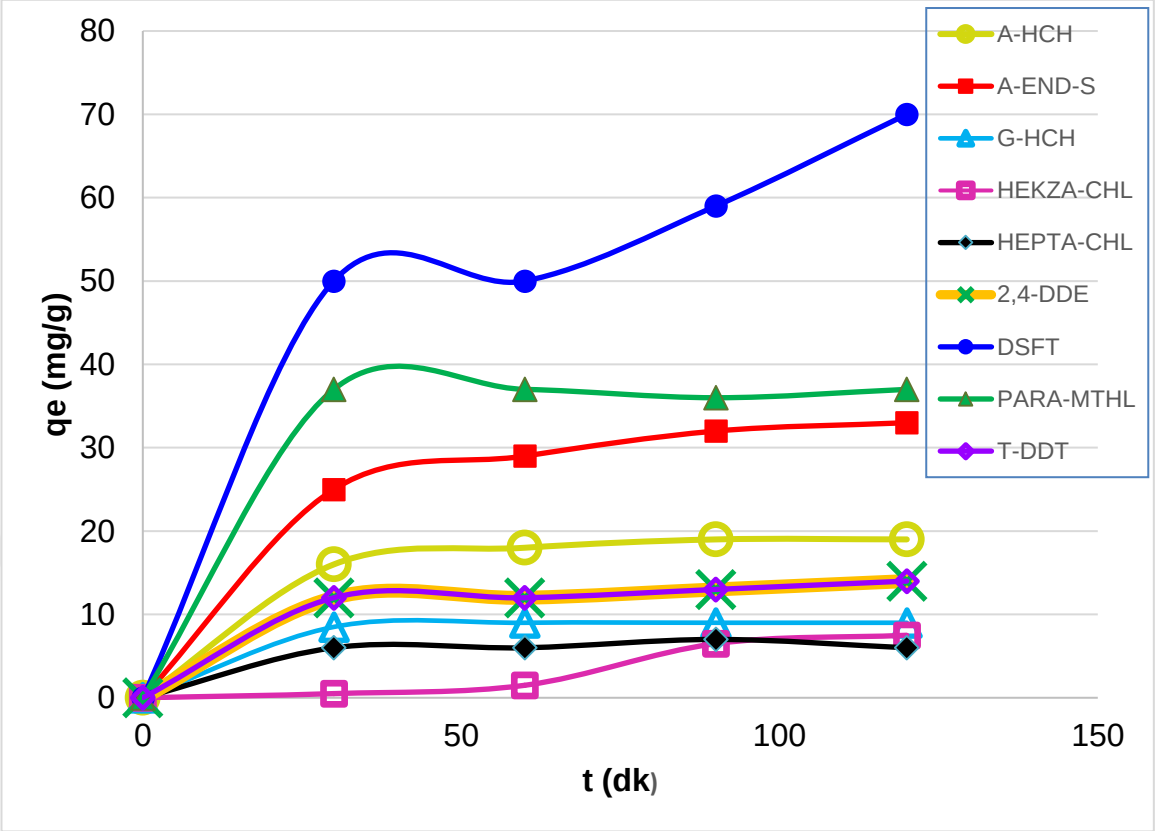
Adsorpsiyon hızının hesaplanabilmesi için kinetik modelinin ve parametrelerin belirlenmesi gerektedir. Böylece başlangıç kirletici derişiminin, temas süresinin ve adsorban miktarının adsorpsiyon üzerindeki etkileri analiz edilebilmektedir. Günümüzde adsorpsiyon kinetikleri atıksu arıtma tesislerinde kesikli reaktörlerin kullanılması durumunda adsorban miktarının belirlenerek optimum şartların belirlenmesi adına büyük önem arz etmektedir.

Kirleticinin adsorplanma hızının belirlenmesinde kullanılan kinetik model eşitliği, özellikle su arıtmada kullanılan kesikli sistemlerin optimum işletme koşullarının belirlenmesi için önem taşımaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasında sınırlayıcı basamağın hangisinin olduğunun belirlenebilmesi için kinetik analizlerin yapılması gerekmektedir. Bu sebeple farklı birçok model kullanılmakta ve taşınım, film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve adsorpsiyon basamaklarından hangisi veya hangilerinin hız sınırlayıcı basamak olduğu tespit edilmektedir. Literatürde birçok kinetik model bulunmasına karşın sıklıkla kullanılan modeller arasında sözde birinci ve ikinci model ile birlikte son zamanlarda sıklıkla kullanılan kütle transferi temelli model olan difüzyon ya da Weber-morris modelleridir. Şekil 14 ve 15'te herbir kirleticiye ait zamana bağlı adsorpsiyon kapasite değişimleri verilmiştir. Her iki sıcaklık içinde DSFT hariç tüm kirleticilerin 30. dk itibarı ile adsorplanma kapasitelerinde dengeye ulaştığı açıkça görülmektedir. DSFT gideriminin sözkonusu olduğu durumlarda temas sürelerinin daha fazla tutulması gerektiği ve diğer kirleticiler için 60 dk'nın yeterli gelebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Sıcaklık artışının adsorpsiyon kapasitesinin değişiminde büyük etkilere yol açmadığı grafiklerden görülmektedir. Sezer vd. [133] yaptıkları çalışmada 3 farklı sıcaklıkta 100 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 2,4-D ve metribuzinin ticari aktif karbon ile giderim çalışmaları gerçekleştirmiş, 2,4-D mikrokirleticisi için 25, 35 ve 45 ºC'de q_e değerleri sırası ile 92,02 mg/g, 91,05 mg/g ve 91,41 mg/g olarak, metribuzin mikrokirleticisi için ise 88,60 mg/g, 89,46 mg/g ve 93,33 mg/g olarak tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmada 2,4-D için maksimum adsorpsiyon kapasitesine 25°C'de, metribuzin için ise 45°C'de ulaşıldığı, 2,4-D adsorpsiyonunun ekzotermik, metribuzin adsorpsiyonunun ise endotermik karakterli olduğu bildirilmiştir [133]. Atıksulardan naproksen gideriminin yapıldığı çalışmada 50-300 mg aralığında farklı miktarda adsorban ilavesi sonucunda adsorban miktarının artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde belirgin azaldığı sebebinin ise adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin kirletici ile doyurulamaması olduğu bildirilmiştir [134].



Şekil 14. 4º C'de mikrokirleticilerin zamana bağlı adsorpsiyon denge kapasiteleri



Şekil 15. 24° C'de mikrokirleticilerin zamana bağlı adsorpsiyon denge kapasiteleri

4.2.1.1. Pseudo Birinci Derece Kinetik Model (PBD)

PBD kinetik model 1898 yılında Lagergren tarafından geliştirilmiştir. Bu modelde katı-sıvı sistemlerdeki adsorban kapasitesinin zamana göre değişimleri ifade edilmektedir. PBD'ye göre adsorban yüzeyinde bulunan boşluk sayısı ile adsorpsiyon hızının doğru orantılı olduğu kabul edilir [135]. Lagergren hız eşitliği olarak da adlandırılan PBD kinetik modele göre katı-sıvı sistemleri için adsorban kapasitesinin zamanla değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilmektedir

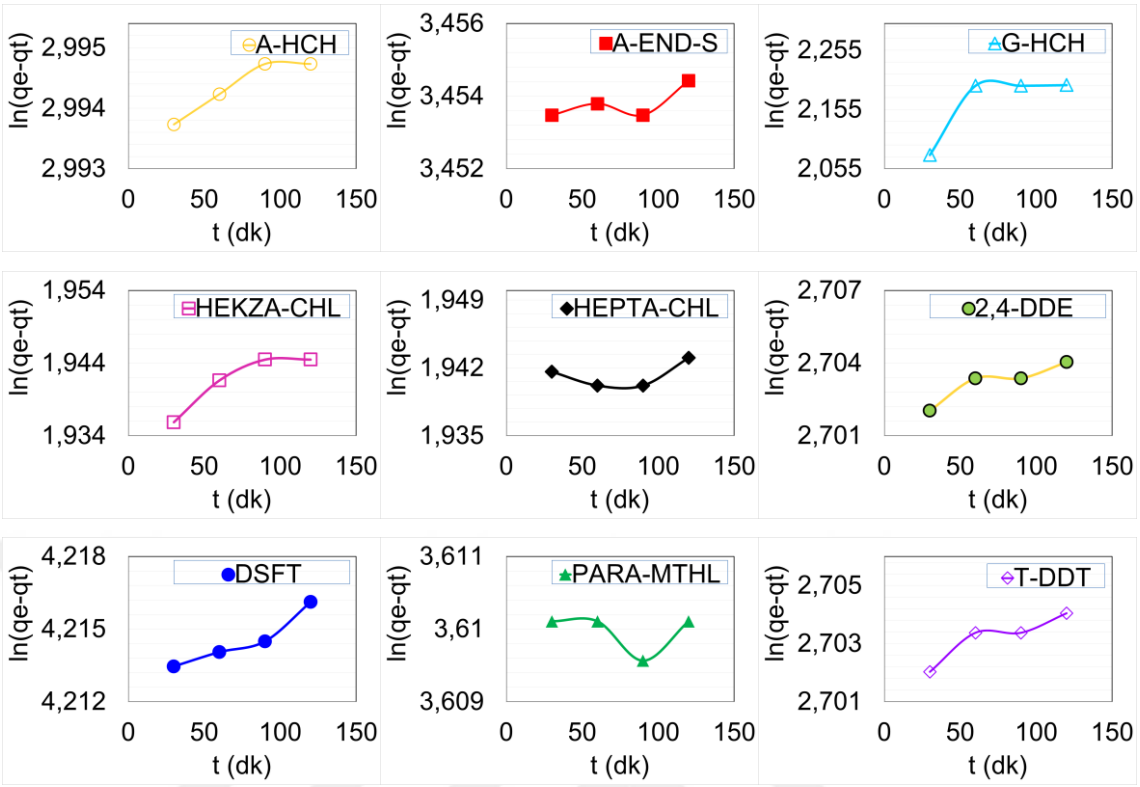
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (1)$$

Lagergren denkleminde yer alan q_e ve q_t sırasıyla denge durumunda ve herhangi bir t zamanında birim miktar adsorban tarafından adsorplanan kirletici miktarını başka bir ifade ile adsorpsiyon kapasitesini tanımlamakta olup birimleri mg/g'dır. PBD kinetik model denkleminde yer alan k_1 ise adsorpsiyon hız sabiti olup birimi 1/dk'dır. Ln (q_e-q_t) ile t arasında çizilen grafikteki doğrunun eğim ve kesim değerleri kullanılarak PBD kinetik model denkleminde yer alan k_1 ve q_e değerleri hesaplanır. Adsorpsiyon kinetiğinin PBD kinetik modeline uyması için Ln (q_e-q_t)'nin t'ye karşı grafiğinin doğrusal olması gerekmektedir [136]. Tablo 15'de PBD kinetik modele ait mikrokirletici grafkleri

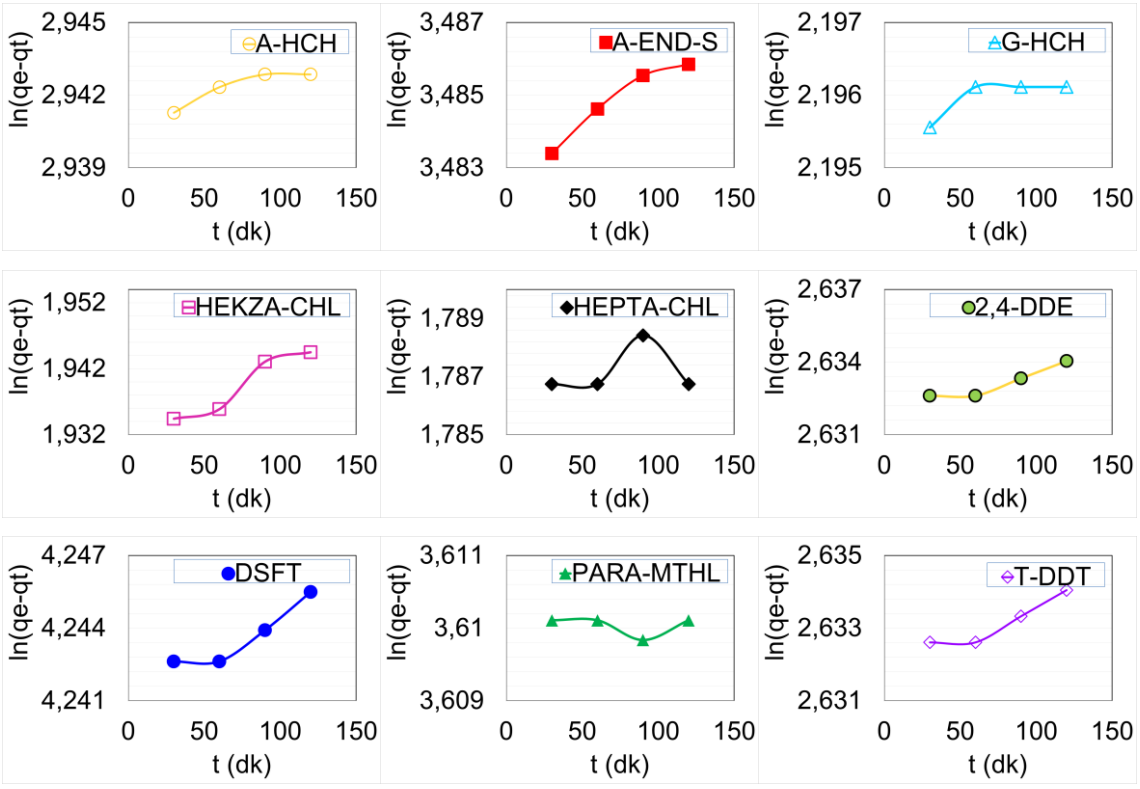
verilmektedir. Mikrokirleticilerin adsorpsiyonunda kinetik modele uygun olup olmadığının anlaşılması için R^2 verileri kullanılmıştır. HEKZA-CHL'nin 4ºC sıcaklık altında R^2 değeri 0,34, HEPTA-CHL'nin 24 ºC sıcaklık altında R^2 değeri 0,10 ve PARA-MTHL'nin 24ºC sıcaklık altında R^2 değeri 0,06 olarak belirlenmiştir. Grafiklerden ve R^2 değerlerinden de görüldüğü üzere düşük sıcaklıkta HEKZA-CHL, yüksek sıcaklıkta HEPTA-CHL ve PARA-MTHL adsorpsiyonu PBD kinetik modeline uymadığı anlaşılmıştır. A-HCH, A-END-S, G-HCH, 2,4-DDE, PARA-MTHL ve T-DDT için 4 ºC sıcaklıkta R^2 >0,98 gözlenmesi, bu mikrokirleticilerin adsorpsiyonunun PBD kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Shirmardi vd. [137] atrazine mikrokirleticisinin 20 ºC'de adsorpsiyonunu incelediği çalışmada PBD kinetik model için R^2'yi 0,96 pseudo ikinci derece (PİD) kinetik model için R^2'yi 0,99 olarak belirlemiş ve atrazinin adsorpsiyonunun PİD kinetik modele daha uyumlu olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Tablo 13. 4º ve 24º C için mikrokirleticilerin PBD kinetik model parametreleri

	4 ºC				**24 ºC**			
Mikrokirletici	**$qe._{exp}$ (mg/g)**	**$qe._{cal}$ (mg/g)**	**k_1 (1/dk)**	**R^2**	**$qe._{exp}$ (mg/g)**	**$qe._{cal}$ (mg/g)**	**k_1 (1/dk)**	**R^2**
A-HCH	20	19,95	0,00001	0,99	18	18,93	0,00002	0,83
A-END-S	32	31,6	0,000008	0,99	33	32,55	0,00003	0,94
G-HCH	9	7,98	1,20E-03	0,98	9	8,98	6,00E-06	0,60
HEKZA-CHL	7	6,91	0,0001	0,34	7,5	6,89	0,0001	0,91
HEPTA-CHL	7	6,96	1,00E-05	0,84	6	5,97	6,00E-06	0,10
2,4-DDE	15	14,9	2,00E-05	0,99	14	13,9	2,00E-05	0,89
DSFT	68	67,51	6,00E-04	0,96	70	69,49	3,00E-05	0,87
PARA-MTHL	37	36,36	3,78E+11	0,99	37	36,96	3,00E-05	0,06
T-DDT	15	16,1	5,00E-03	0,99	14	13,9	2,00E-05	0,89



Şekil 16. 4º C sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PBD kinetik modeller



Şekil 17. 24º C sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PBD kinetik modeller

4.2.1.2. Pseudo İkinci Derece Kinetik Model (PİD)

Ho ve McKay tarafından 1998 yılında geliştirilen PİD denklem aşağıda verilmiştir (Wu vd., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Denklemde yer alan q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve herhangi bir t anındaki adsorplanan kirletici miktarı olup birimleri mg/g'dır. Birimi g/mg.dk olan k_2 ise adsorpsiyon hız sabitini temsil etmektedir. PİD kinetik model denklemi t=0 için qt=0 ve t=t için qt=qt sınır koşullarına göre integre edilirse aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (3)$$

Lineer hale getirilen eşitliğe göre, t'ye karşı t/q_t grafiğindeki doğrunun eğim ve kesiminden q_e ve k_2 değerleri hesaplanır. PBD ve PİD kinetik denklemlerde adsorpsiyon hızını belirleyen adım olarak kirletici ile adsorban arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirilmesi yani kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir [139]. PİD kinetik modelinin birçok adsorban kirletici çiftinin deneysel verileri ile uyum gösterdiği literatürde belirtilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalarda genel olarak, adsorpsiyon başlangıç hızının ($h= k_2*q_e^2$) başlangıç iyon derişimi ile arttığı, hız sabitinin ise (k_2) azaldığı tespit edilmiştir [139].

Tablo 16'da tüm mikrokirleticiler için elde edilen PİD kinetik parametreleri verilmiştir. HEKZA-CHL dışındaki tüm kirleticilerin her iki sıcaklıkta da PİD kinetik modele uyduğu görülmektedir. Ortam sıcaklığının adsorpsiyon kinetiği üzerine etkisi incelendiğinde, R^2 değerlerinde çok fark oluşmamasına rağmen, 4 ^oC'de PİD kinetik modelin HEKZA-CHL ve HEPTA-CHL dışındaki kirleticiler için daha uyumlu olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Diğer taraftan, 0.87 R^2 değeri ile HEKZA-CHL'nin 24^oC'de adsorpsiyonu PİD kinetik modele 4^oC'de adsorpsiyonuna göre daha çok uyduğu görülmüştür.

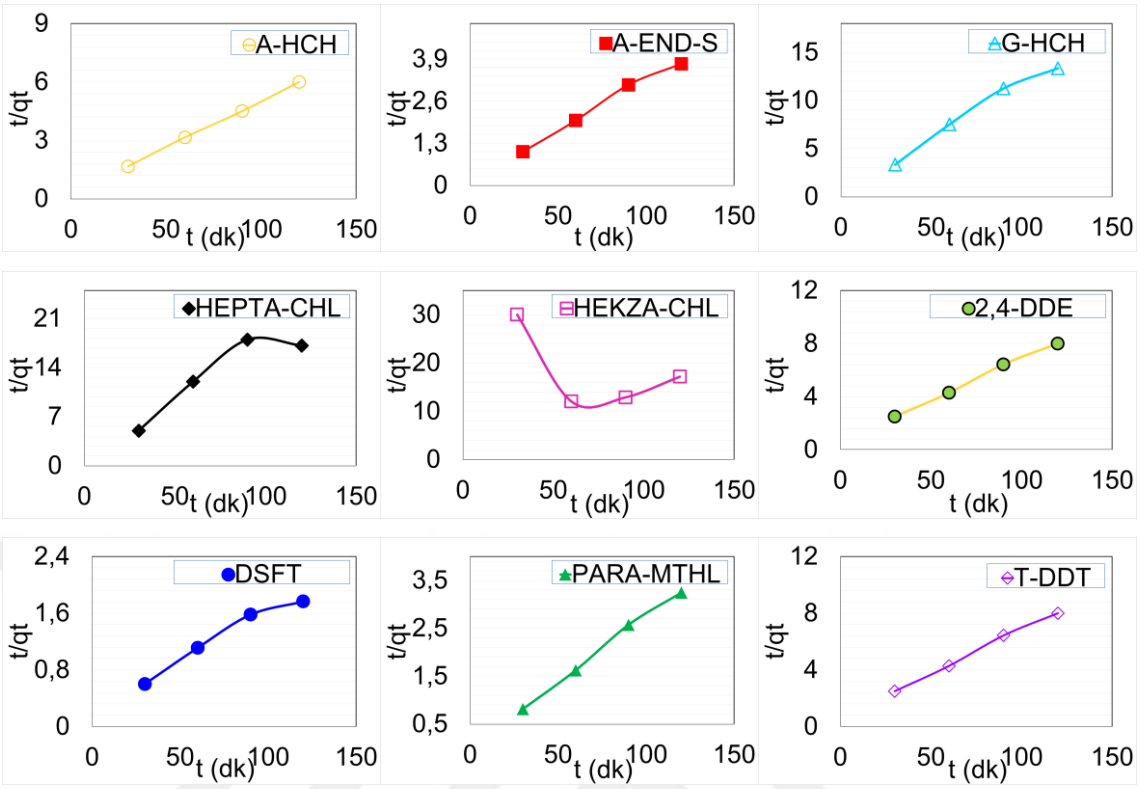
Ocampo Perez vd. [140] bisphenol A, 2,4-dichlorophenoxy-asetik asit, diphenolik asit, phtalik asit, 4-kloro-2-metilfoneksiasetik asitin granül aktif karbon adsorpsiyonu ile giderimi çalışmasında, tüm kirleticilerin hem PBD hem de PİD kinetik modeller için 0,90'ın üzerinde R^2 değerleri ile iki modelinde uygulanabilir olduğunu, ancak PİD kinetik modelin PBD kinetik modele göre daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir. PİD

kinetik modeli seçmelerine etki eden bir diğer faktör bu çalışmada da olduğu üzere hesaplanan q_e değerinin PBD kinetik modele göre daha yüksek elde edilmesini öne sürmüşlerdir.

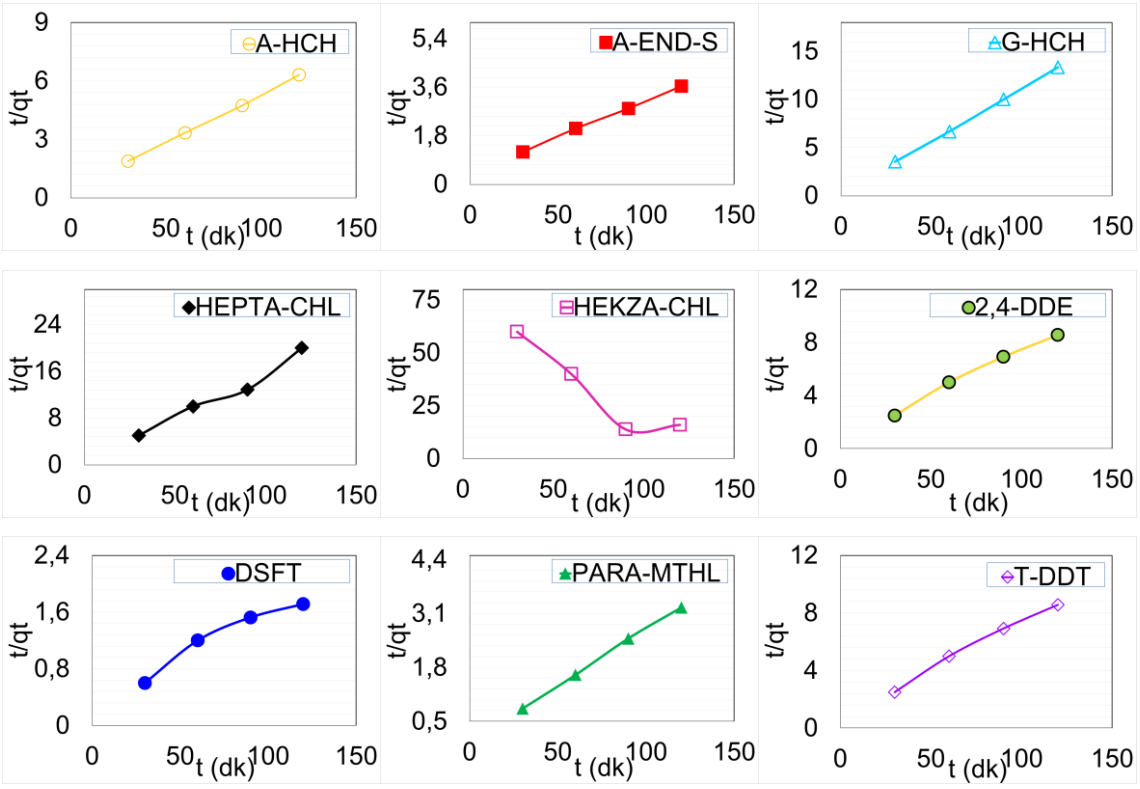
Başlangıç adsorpsiyon hızı olan H adsorpsiyon kinetiğini açıklayan başlıca paramerelerden birisidir. Tablo 16'da görüldüğü üzere HEKZA-CHL ve HEPTA-CHL dışındaki tüm kirleticilerin başlangıç adsorpsiyon hızının 4 ^oC'de daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Shirmardi vd. [137]'nin 2016 yılında yaptıkları çalışmada R^2 verilerinin birbirine yakın olması sebebiyle kinetik modelin uygunluğunun belirlenmesi için H verilerinin önemine dikkat çekmiş ve uygun kinetik model derecesini H değerlerini kıyaslayarak belirlemişlerdir. Böhm vd. [141] yaptıkları çalışmada HEKZA-CHL'nin farklı filosilikat minerallere adsorpsiyonu incelemiş ve HEKZA-CHL'nin adsorpsiyonunun minerallerde çok değişken ve tez çalışmasını destekler nitelikte düşük adsorpsiyona sahip olduğunu belirlemişlerdir. Genel olarak HEKZA-CHL'nin minerallere adsorpsiyonunun düşük olduğu bilinmektedir[142,143,144].

Tablo 14. 4 ^oC ve 24 ^oC için mikrokirleticilerin PİD kinetik model parametreleri

	4 ^oC				**24 ^oC**			
Mikrokirletici	**$qe._{cal}$ (mg/g)**	**k_2 (g/mg.dk)**	**R^2**	**H**	**$qe._{cal}$ (mg/g)**	**k_2 (g/mg.dk)**	**R^2**	**H**
A-HCH	20,92	0,009	0,99	4,0716	20,36	0,0062	0,99	2,6055
A-END-S	32,46	0,005	0,99	6,2695	37,31	0,001	0,99	2,4021
G-HCH	8,88	0,03	0,98	2,3998	9,15	0,06	0,99	5,0994
HEKZA-CHL	7,95	0,0005	0,34	0,0364	1,89	0,003	0,87	0,0138
HEPTA-CHL	7,07	0,008	0,84	0,4117	6,27	2,54	0,97	1E+14
2,4-DDE	16,1	0,005	0,99	1,5554	14,9	0,006	0,99	1,3999
DSFT	75,75	0,0006	0,96	3,6603	81,96	0,0004	0,93	2,9163
PARA-MTHL	36,36	3,78E+11	0,99	5E+14	36,63	3,73	0,99	5E+14
T-DDT	16,1	0,005	0,99	1,5554	14,9	0,006	0,99	1,3999



Şekil 18. 4º C sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PİD kinetik modeller



Şekil 19. 24 ºC sıcaklıkta mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna ait PİD kinetik modeller

4.2.1.3 Partikül İçine Difüzyon Weber-Morris Modeli

Tanecik içerisine difüzyon modeli sıvı filmden difüzyon, mikro ve makro gözenekler içine difüzyon gibi taşınım olaylarının adsorpsiyon mekanizmasını ve kinetiğini belirleyen adımları olarak kabul edildiği ve Weber-Morris tarafından 1963 yılında geliştirilen kinetik modelidir [145].

PBD ve PİD kinetik modeller kimyasal etkilerin açıklanmasında sıklıkla kullanılırken, adsorpsiyon sürecinde yer alan difüzyon mekanizmasını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden yeni arayışlar doğmuş ve adsorpsiyonu gerçekleştirilecek moleküllerin adsorbanın gözeneklerine doğru yavaş difüzyonu dikkate alınarak, Weber ve Morris tarafından bu model ortaya konmuştur. Böylece kütle transferi ile gerçekleşen adsorpsiyon süreçlerine ışık tutulmuştur. Su arıtımında sıklıkla kullanılan kesikli adsorpsiyon sistemlerindeki hızlı karıştırmanın etkisi ile kirletici molekülleri bulundukları çözelti içerisinden adsorban yüzeyine doğru hızlı bir şekilde ilerleyip burada adsorbanın gözeneklerine doğru yavaş bir şekilde difüze olabilmektedirler [146].

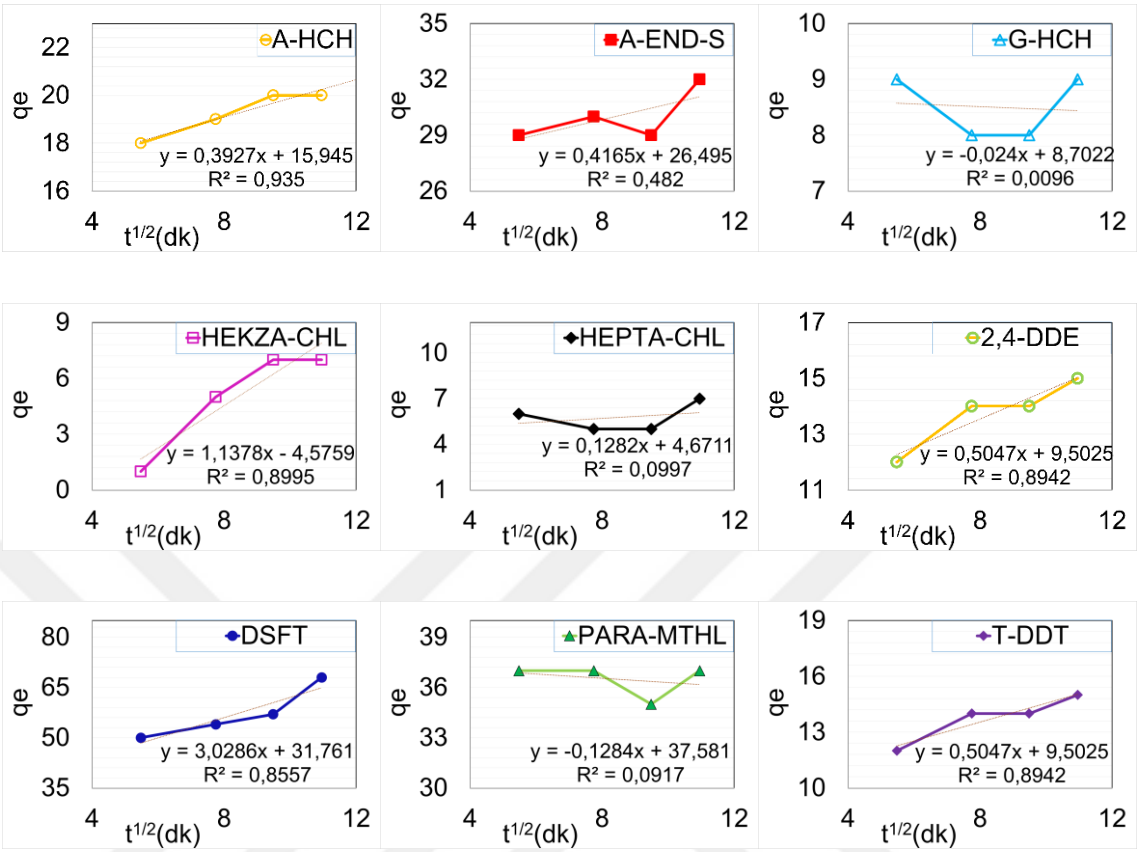
Weber-Morris difüzyon modeli aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir:

$$q_t = x_i + k_d t \qquad (4)$$

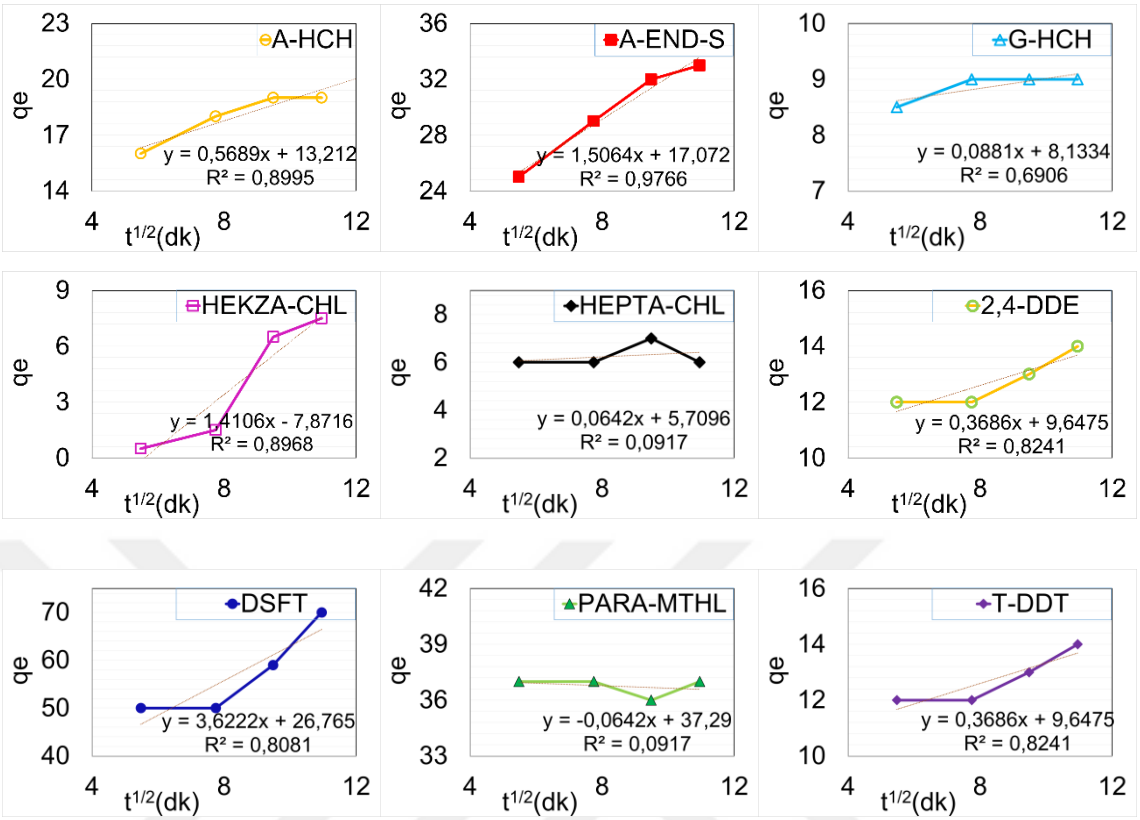
Denklemde q_t herhangi bir t anında adsorban başına adsorplanmış madde miktarını (mg/g) cinsinden ifade ederken k_d partikül içi difüzyon hız sabitini (mg/g.dk) cinsinden ifade eder. x_i sınır tabaka kalınlığıyla ilişkili sabiti (mg/g) cinsinden ve t temas süresini göstermektedir. Bu modele göre q_t'ye karşı $t^{1/2}$ 'nin oluşturulduğu grafik lineer bir çizgiyse adsorpsiyon işlemi partikül içi difüzyon kontrollü gerçekleşir. Tersi durumunda iki veya daha fazla kademe adsorpsiyon prosesini kontrol etmektedir [146]. q_t'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı oluşturulan grafiğinde çoklu doğrusal korelasyon meydana gelir. Grafiğin doğrusunda görülen ilk belirgin kısım, film difüzyonu ya da anlık adsorpsiyonu açıklar. İkinci kısım, parçacık içi difüzyonunun hızı kontrol ettiği bölümdür. Üçüncü kısıma denge bitiş bölümü denir ve bu kısımda parçacık içi difüzyonunun hızı, çözeltide kalan az miktardaki maddenin konsantrasyonu sebebiyle azalmaktadır [145,147,148].

Şekil 20 ve 21'de verilmekte olan grafikler herbir kirleticinin ayrı ayrı adsorpsiyon kinetiklerinin nasıl gerçekleştiğine dair fikir vermektedir. Grafikler incelendiğinde herbir doğrusal grafik değişimi adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi için birden fazla

adsorpsiyon hızının var olduğunu göstermektedir. Alencar vd. [149] adsorpsiyonun başlamasıyla oluşan ilk doğrusal bölüm dış yüzey adsorpsiyonu veya anlık adsorpsiyon olarak nitelendirmektedir.Bu bölüm mikrokirleticiler adsorbanın dış yüzeyine yayıldığı bölümdür. İkinci aşama daha yavaş ilerler bu aşamanın varlığı partikül içine difüzyonun gerçekleştiğini belirtir. Üçüncü doğrusal kısımın varlığı ise mikrokirleticinin kılcal boşluklarda adsorbe edildiğinin göstergesi olarak bildirilmektedir [150,151]. Şekil 20 incelendiğinde 4°C sıcaklıkta yapılan çalışmalarda HEKZA-CHL, 2,4-DDE, ve T-DDT mikrokirleticilerinde adsorban yüzeyine hızlı bir dağılım, partikül difüzyonunun varlığı ve kılcal kanallarda adsorpsiyonun devam ettiği açıkça görülmektedir. A-HCH, HEKZA-CHL, DSFT mikrokirleticilerinde birinci ve ikinci kısımın gerçekleştiği belirlenirken deney süresinde kılcal kanallarda adsorpsiyonun varlığının gözlemlenmediği belirlenmiştir. A-END-S, G-HCH, HEPTA-CHL ve PARA-MTHL mikrokirleticilerine ait R^2'lerin ise çok düşük olması nedeniyle partikül içine difüzyon modeline uygun olmadığı belirlenmiştir. 24 ^{o}C'de gerçekleştirilen analizlere ait verilerle oluşturulan q_t'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı oluşturulan grafikleri Şekil 21'de verilmiştir. A-END-S 4°C'de partikül içine difüzyon modeline uyumsuzken 24 ^{o}C'de partikül içine difüzyonun varlığı sözkonusudur. HEKZA-CHL'ye ait grafik incelendiğinde adsorban yüzeyine dağılım gerçekleştikten sonra çok hızlı bir partikül içine difüzyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. DSFT, 2,4-DDE ve T-DDT mikrokirleticilerinin ise adsorban yüzeyine dağılımları 4°C'ye kıyasla daha yavaş gerçekleştiği ve 2,4-DDE ile T-DDT'nin 24°C'de kılcal kanallarda adsorplanması için sürenin yeterli olmadığı anlaşılmıştır.



Şekil 20. 4º C sıcaklık koşulunda mikrokirletici adsorpsiyonuna ait partikül içine difüzyon modeli



Şekil 21. 24° C sıcaklık koşulunda mikrokirletici adsorpsiyonuna ait partikül içine difüzyon modeli

4.2.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri sabit sıcaklık ve pH'da, adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (q_e, mg/g) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (C_e, mg/L) arasındaki denge durumunu ifade etmektedir [152]. Adsorpsiyon, adsorbanın özellikleri, adsorbanda tutulan maddenin türüne, pH'a, iyonik kuvvete ve sıcaklığa ve adsorpsiyona tabi tutulan çözeltinin diğer fiziksel özelliklerine bağlıdır [153]. Adsorpsiyon izotermini tanımlamak için en yaygın kullanılan modeller Langmuir ve Freundlich eşitlikleridir. Bu izotermler sayesinde adsorpsiyon mekanizmasını ve adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki ilişki belirlenebilmektedir. İzoterm modeli ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon ısısı belirlenebilir [154].

4.2.2.1. Langmuir İzoterm Modeli

Adsorpsiyonun belirlenmesi için ortaya çıkan ilk izotermlerden birisi Langmuir izoterm modelidir [155,156]. Langmuir adsorban yüzeyi üzerinde tabakalaşmanın tek katmanlı

olduğu varsayımı üzerine kurulu olan, moleküllerin yüzeyde farklı bölgelerde adsorbe olduğunu ve herbir bölgenin yalnızca bir moleküle etki ettiğini savunan bir modeldir[155,157]. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey genellikle uniform yapıdadır ve adsorbe edilen moleküller arasında varsa dahi herhangi bir etkileşimin ihmal edilebilir boyutta olduğu kabulü yapılır [158].

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Aynı zamanda Langmuir, bütün aktif alanların adsorplanacak moleküllere karşı aynı enerji ve eşit ilgiye sahip olduklarını da kabul eder [155].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

Burada, C_e atıksuda mikrokirleticinin denge konsantrasyonu (mg/L), q_e dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L Langmuir sabiti (l/mg) ve q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir (mg/g). Langmuir izotermi kullanılarak C_e'ye karşı C_e/q_e değerlerinin doğrusal olarak ifade edilmesi ile bu grafiğin eğim ve kesiminden q_m ve K_L değerleri hesaplanır.

Ayrıca, Langmuir izoterminin tanımlamak için, R_L boyutsuz faktörü kullanılır.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (6)$$

Adsorpsiyon işleminin uygun olup olmadığının kontrolü yapılırken, R_L>1 ise adsorpsiyon uygun değildir, R_L=1 ise doğrusal, 0 < R_L < 1 ise adsorpsiyon uygundur olarak yorumlanır. R_L=0 olması durumunda ise proses tersinmezdir [159].

Tablo 13'te 9 farklı mikrokirleticinin farklı iki sıcaklıktaki Langmuir izoterm modeline uygunluğu 10 mg/L adsorban dozunda ve farklı iki sıcaklıkta incelenmiş ve ortaya çıkan sonuç özet tablo halinde sunulmuştur. Deneysel sonuçlardan elde edilen verilerin korelasyon sabitleri kontrol edildiğinde R^2'si 0,56 ve 0,48 ile Langmuir modeline en az uyum gösteren kirleticinin hem 4°C hem de 24 °C'de HEKZA-CHL olduğu görülmüştür. Diğer tüm kirleticiler için ise 4°C'de yapılan testlerde R^2'lerinin daha yüksek ya da aynı olduğu sonucuna varılmıştır. Buradan çıkışla kış ve yaz aylarını temsil etmesi düşünülerek uygulanan testler neticesinde sıcaklığın artmasının adsorpsiyon hızına etkisi

olmadığı düşünülebilir. Türkyılmaz vd. [160]'nin yaptıkları çalışmada sulu çözeltiden aktif karbon adsoprsiyonu ile tetrasiklin ve penisilin giderimini çalışmış ve Langmuir izoterm R^2'lerinin çok düşük olmasını yüzeyin homojen olmamasından ileri geldiğini bildirmişlerdir. Herbir kirletici için R^2'ler kontrol edildiğinde HEKZA-CHL dışındakilerin hepsinin her iki sıcaklık koşulunda da 0,93'ın üzerinde olduğu görülmektedir.

Tablo 15. 4° ve 24° C için mikrokirleticilerin Langmuir izoterm model parametreleri

	4 ºC				**24 ºC**			
Mikrokirletici	**q_{max} (mg/g)**	**K_L (l/mg)**	**R_L**	**R^2**	**q_{max} (mg/g)**	**K_L (l/mg)**	**R_L**	**R^2**
A-HCH	16,58	301,5	0,01	0,96	14,03	118,83	0,04	0,95
A-END-S	13,66	4,84	0,23	0,99	12,21	4,5	0,24	0,98
G-HCH	7,19	463	0,02	0,99	7,65	653,3	0,01	0,99
HEKZA-CHL	1,23	114,1	0,09	0,56	0,71	93,63	0,11	0,48
HEPTA-CHL	3,94	110,2	0,09	0,93	4,66	153,07	0,06	0,99
2,4-DDE	8,59	37,5	0,11	0,96	7,98	32,94	0,12	0,98
DSFT	39,06	9,84	0,1	0,94	39,06	10,66	0,09	0,93
PARA-MTHL	0,003	0,003	0,99	0,99	0,03	0,003	0,99	0,99
T-DDT	0,03	0,125	0,97	0,98	0,03	0,12	0,97	0,98

Tüm kirleticilerin her iki sıcaklıkta R_L değerleri 0 ile 1 aralığında gözlenmiş olması mikrokirleticilerin adsorpsiyonun uygun olduğu sonucu elde edilmiştir. Ancak, A-HCH ve G-HCH kirleticilerinin R_L değerlerinin sıfıra yakın olmasından dolayı, bu mikrokirleticilerin adsorpsiyon prosesinin tersinemez olduğuna yatkın olarak yorumlanmıştır.

4.2.2.2. Freundlich İzoterm Modeli

Alman kimyacı Herbert Max Finley Freundlich 1916 yılında heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon işlemini modellemek için geliştirmiştir. Bu model, başlangıçta ampirik ilerlerken sonrasında heterojen yüzeyler doğası gereği başlangıçta ampiriktir, ancak daha sonra heterojen yüzeylere veya moleküller arasında çeşitli başlanma

eğilimlerine yatkın bölgelerin varlığını desteklemektedir. Öncelikle güçlü ve yüksek adsorplanmanın gerçekleştiği bölgelerin işgal edildiği ve böylece başlanma kuvvetlerin azalarak devam ettiği kabul edilen bir modeldir [161]. En sık kullanılan Langmuir izoterminde adsorbatların tek tabaka üzerinde tutunduğu ve adsorpsiyon işleminin gerçeleştiği tüm bölgelerde adsorplanacak maddelere karşı eşit ilgiye sahip oldukları kabulü sözkonusu iken, Freundlich izoterminde denklem deney sonuçlarına göre oluşturulmuş ve bu iki kabule yer verilmemiştir. Ancak, bunların dışında Langmuir modeli için yapılan diğer tüm kabuller Freundlich modeli için de geçerlidir [162]. Adsorban ile kirletici arasında meydana gelen kuvvetli bir bağ yani, kimyasal adsorpsiyon Langmuir izotermi ile tanımlanırken, basit fiziksel adsorpsiyon Freundlich izotermi ile ifade edilmektedir. Ayrıca, Freundlich izotermine uygunluk adsorban yüzeyinin heterojenliğini ifade etmektedir [163]. Bu eşitlik adsorpsiyon sonrasında adsorplanan moleküllerin adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabul edilerek türetilmiştir. Denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$qe = K_F {C_e}^{1/n} \quad (7)$$

Eşitliklerde yer alan q_e, denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve C_e adsorpsiyonu gerçekleşen maddedin sıvı fazdaki derişimidir (mg/L), K_F ve n, adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu hakkında bilgi veren Freundlich sabitleridir [139]. Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde lineerleştirilmektedir. Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen log q_e–log C_e grafiğinden Freundlich izoterm sabitleri, K_F ve n, hesaplanmaktadır.

$$\log qe = \log K_F + \frac{1}{n} log C_e \quad (8)$$

Adsorpsiyon; eğer ($0 < 1/n < 1$) ise istenilen, ($1 < 1/n$) ise istenmeyen ve ($1/n = 1$) ise tersinmez olarak değerlendirilir[164].

Tablo 14'te 9 farklı mikrokirleticinin Freundlich izoterm modeline uygunluğu farklı iki sıcaklıkta ve 10 mg/L adsorban uygulandığı durumda incelenmiş ve ortaya çıkan sonuç özet tablo halinde sunulmuştur. Tablo 14'te görüldüğü üzere HEKZA-CHL'nin Freundlih izotermi modeli R^2'si 24^0C'de 0,86'dır. Bu durum, HEKZA-CHL'nin adsorpsiyonunda Langmuir izoterminden daha çok Freundlich izotermine uyduğu

anlaşılmaktadır. q_{max} verileri iki sıcaklık için karşılaştırıldığında G-HCH, HEPTA-CHL ve PARA-MTHL dışındaki tüm kirleticilerin 24ºC'deki kapasitelerine göre 4ºC'de daha iyi adsorplandığı sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, HEKZA-CHL, PARA-MTHL ve T-DDT mikrokirleticilerin adsorplanma kapasitelerinin çok düşük olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmadan farklı olarak, Nam vd. [165]'nin 5 ve 20 ºC'de hidrofobik ve hidrofilik mikrokirleticilerin adsorpsiyonla giderimlerini inceledikleri çalışmada yüksek sıcaklıktaki adsorplanabilirliğin daha fazla olduğu bildirilmiştir.

1/n değeri heterojenite faktörü olarak değerlendirilir ve 0'a ne kadar yakınsa adsorban yüzeyinin o kadar heterojen yapıda olduğu kabul edilir. Bu sebeple heterojen yüzeyli adsorpsiyon sistemlerinde Freundlich izotermleri daha uyumlu sonuçlar vermektedir. K_F değeri ne kadar büyük ise adsorpsiyon kapasitesininde o kadar fazla olduğu bilinmektedir [166,167]. Tablo 14 incelendiğinde yaz ve kış aylarını temsil eden bu çalışmada sıcaklığın artması ile A-HCH, A-END-S, 2,4 DDE ve T-DDT mikrokirleticilerinin K_F değerlerinde azalma olduğu dolayısıyla bu kirleticilerin adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu anlaşılmaktadır. HEKZA-CHL'nin K_F değerinde 8,15'ten 23,98'e olan artış ise bu mikrokirleticinin adsorpsiyonunun endotermik olduğu ve yüksek sıcaklıklarda daha iyi adsorplandığı görülmüştür. qe_{max} değerlerindeki artış ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı da açıkça görülmekte ve K_F'in artması kapasitenin arttığını doğrulamaktadır. Diğer taraftan, sıcaklığın mikrokirleticilerin adsorpsiyonuna etkisinin düşük düzeyde olduğu ve 4 ºC ile 24 ºC'de adsorplama kapasiteleri arasında büyük farklar oluşmadığı gözlenmiştir. Amin vd. [168]'nin bentonit kili ile reaktif black 5'i giderdiği çalışmada, 30 ºC'de gerçekleşen adsorpsiyonun 40 ºC'dekine oranla oldukça yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Saloğlu [134] atıksulardan naproksen giderimi için modifiye edilmiş kitosan-polivinilalkol kullanmıştır. Yanlızca kitosan-polivinil ile adsorpsiyonu ile Spirulan platensis modifiye kitosan-polivinilalkol adsorpsiyonu karşılaştırılmıştır. Modifiye adsorbanın 1/n değerlerinin 0'a daha çok yaklaştığı ve K_F değerlerinin arttığını dolayısıyla mikrokirletici giderimi için heterojen adsorpsiyonun daha uygun olduğunu belirlemiştir. Bu tez çalışmasında, 1/n değerleri incelendiğinde A-END-S'nin hem 4 ºC hem de 24 ºC'de, HEKZA-CHL'nin yanlızca 24 ºC'de 1'den büyük olduğu, dolayısıyla Freundlich izotermine uygunluk göstermediği belirlenmiştir. Bu iki kirletici dışında kalan tüm kirleticilere ait 1/n değerlerinin ise 0 ila 1 aralığında olması Freundlich izotermine daha uyumlu olarak belirlenmiştir. Freundlich ve Langmuir izotermlerine ait

R^2'ler kontrol edildiğinde 9 mikrokirleticinin Freundlich izotermine uygunluğun daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 16. 4° ve 24° C için mikrokirleticilerin Freundlich izoterm model parametreleri

	4 ^{o}C				**24 ^{o}C**			
Mikrokirletici	**K_F**	**qe_{max} (mg/g)**	**R^2**	**1/n**	**K_F**	**qe_{max} (mg/g)**	**R^2**	**1/n**
A-HCH	11,22	8,96	0,99	0,14	8,06	5,56	0,99	0,25
A-END-S	9,11	5,67	0,99	1,22	8,04	4,78	0,99	1,35
G-HCH	4,11	2,78	0,99	0,16	4,7	3,39	0,99	0,14
HEKZA-CHL	8,15	0,83	0,84	0,9	23,98	1,27	0,86	1,19
HEPTA-CHL	1,03	0,31	0,98	0,491	1,58	0,63	0,99	0,38
2,4-DDE	3,13	1,31	0,99	0,55	2,71	1,03	0,99	0,61
DSFT	32,16	30,64	0,98	0,51	32,16	30,67	0,98	0,5
PARA-MTHL	25,26	22,89	0,99	0,108	26,49	24,22	0,99	0,09
T-DDT	3,13	1,31	0,99	0,55	2,71	1,03	0,99	0,61

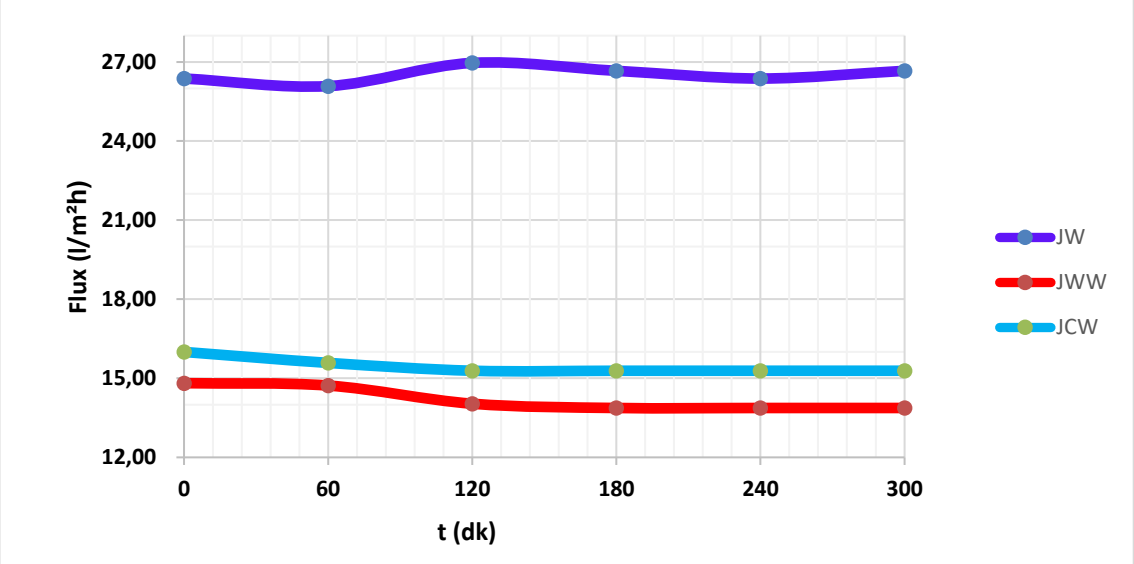
4.3. Mikrokirleticilerin Membran Filtrasyon Prosesi ile Giderimi

4.3.1. NF90, NF270 ve BW30 Membranlarında Akı Gelişimi

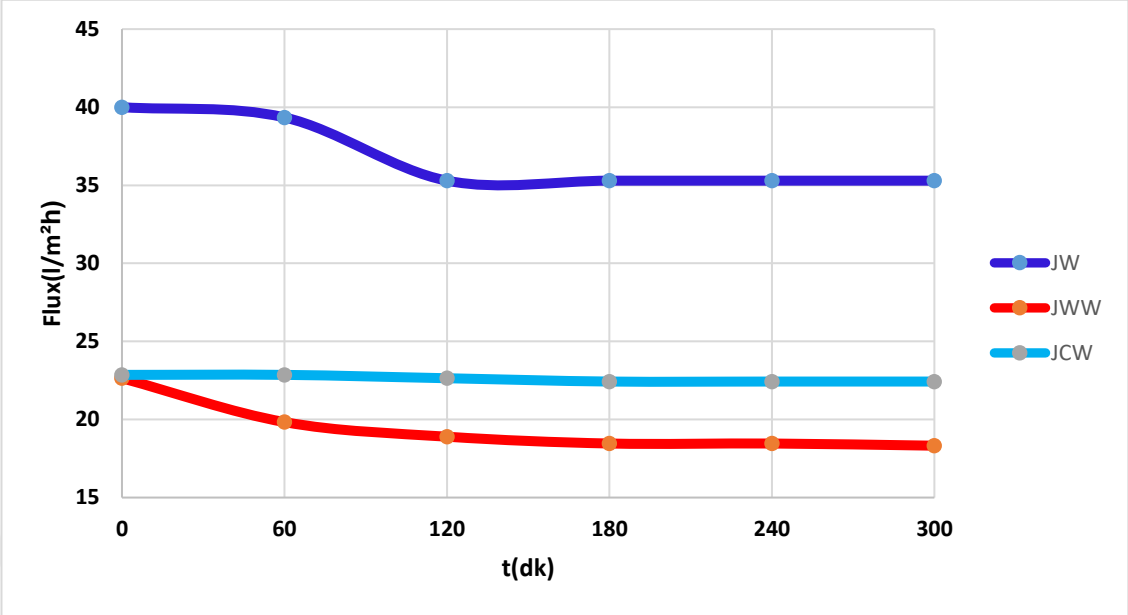
Birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarı akı olarak tanımlanmaktadır. Membran filtrasyon işlemlerinde denge konumuna gelene kadar membrana uygulanan basınç ile membrandan geçen akı doğru orantılıdır [169]. Membran filtrasyon ile atıksudan kirletici uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilirken bir yandan membran yüzeyinde tabakalaşma bir yandanda membran içerisindeki gözeneklerde daralma meydana gelir, tabakalaşma ve daralmanın etkisi ile permaat suyu miktarı sabit bir değere ulaşır. Membranda gerçekleşen tıkanmanın giderilmesi ile akıda tekrardan artış gözlenir. Tıkanma 3 farklı şekilde gelişebilir: tersinir, tersinir olmayan ve geri dönüştürülemez membran tıkanmalarıdır. Tersinir tıkanmada kirleticiler membran yüzeyine serbest şekilde tutunur ve yıkama ile akı eski haline çevrilebilir. Tersinir olmayan tıkanmada kirleticilerin yüzeye sıkıca tutunmuştur ve gözenekler tıkanmaya başlayarak por daralmasına sebep olmuşlardır. Kimyasal bir yıkama işlemi akıyı

yükseltir. Geri dönüştürülemez tıkanmada ise kimyasal temizleme de dahil yapılan işlemler tıkanmanın giderilmesine yardımcı olmaz [170].

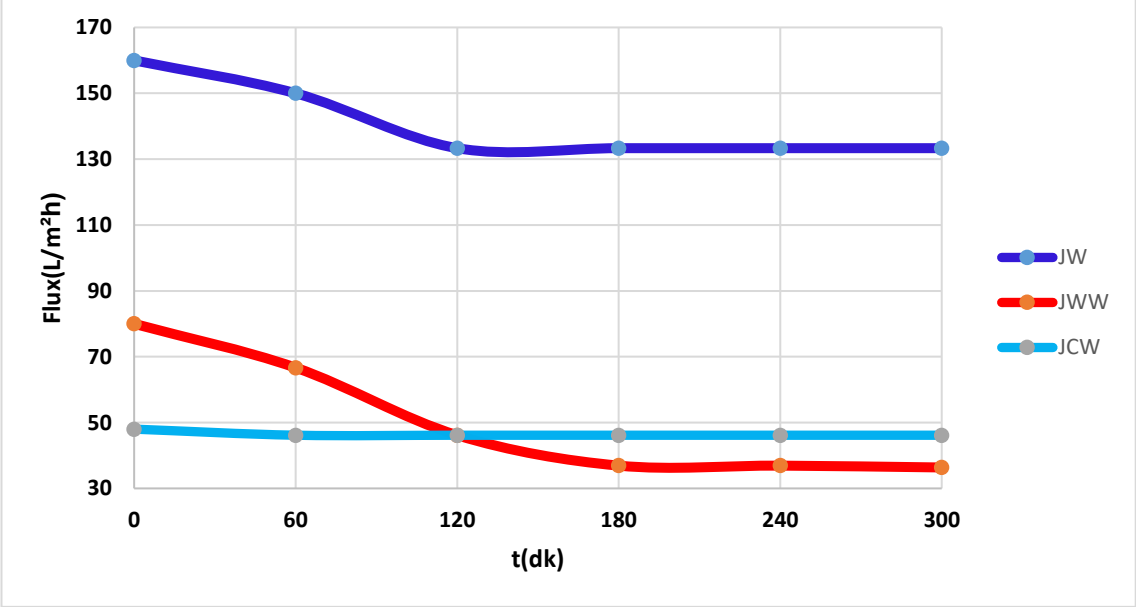
NF90, NF270 ve BW30 membranlarının 10 bar basınç altında işletilmesine ait zamana bağlı akı değişimleri Şekil 22, 23 ve 24'te gösterilmekte ve Tablo 17'de membranların 10 bar altında 5 sa işletilmesi sonrasında safsu, atıksu ve atıksu sonrası denge fazında akı değerleri verilmektedir. Her 3 membran 5 sa boyunca saf su ile işletilmesinde akı değerleri BW30 için 26,57 L/m^{2}sa, NF90 için 35,29 L/m^{2}sa ve NF270 için 133,33 L/m^{2}sa olarak tespit edilmiştir. BW30 ve NF90 membran filtrelerin safsu geçirgenliklerinin membranlara ait üretici firmanın etiketini destekler nitelikte birbirlerine yakın NF270 membran akısında ise oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 17 ile 18 karşılaştırıldığında BW30 ile 49,66 L/m^{2}sa, NF90 ile 63,16 L/m^{2}sa ve NF270 ile 150,00 L/m^{2}sa ilk akı değerleri elde edilmiştir. Literatüre uygun olarak basıncın arttırılması ile akı değerleri de artış göstermiştir. Şekil 30, 31 ve 32'de 10 bar basınç altında 120. dakika NF270 ise 180. dakika itibarı ile sabit akıya ulaştığı tespit edilmiştir. Membranların atıksu sonrası safsu ile işletilmeleri ile elde edilen safsu akılarının ilk safsu akıları ile karşılaştırıldığında, BW30 ve NF90 membranları için %52 ve NF279 için %35 akı geri kazanımı sağlandığı gözlenmiştir. Membranlarda gözlenen ciddi akı kayıpları, membranların gözeneklerinin atıksu içindeki mikro/nano partiküller ile tıkandığını ve her üç membranında tersinir tıkanmaya maruz kaldığını ortaya koymuştur.



Şekil 22. 10 bar basınç altında BW30 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri



Şekil 23. 10 bar basınç altında NF90 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri



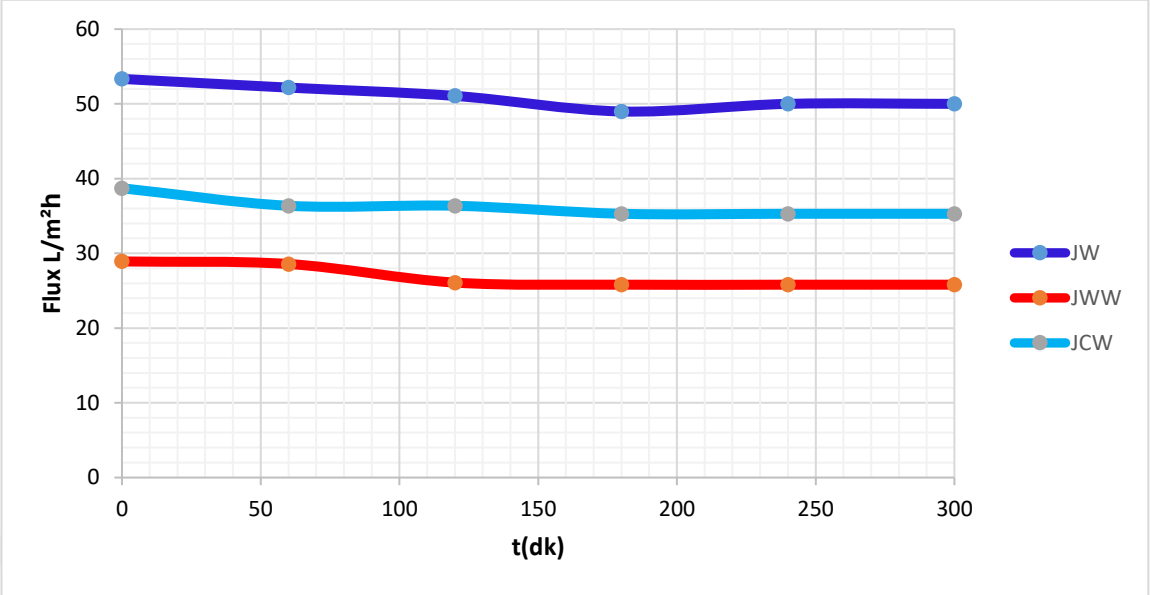
Şekil 24. 10 bar basınç altında NF270 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri

Tablo 17. 10 bar basınç altında membranlara ait akı değişimleri

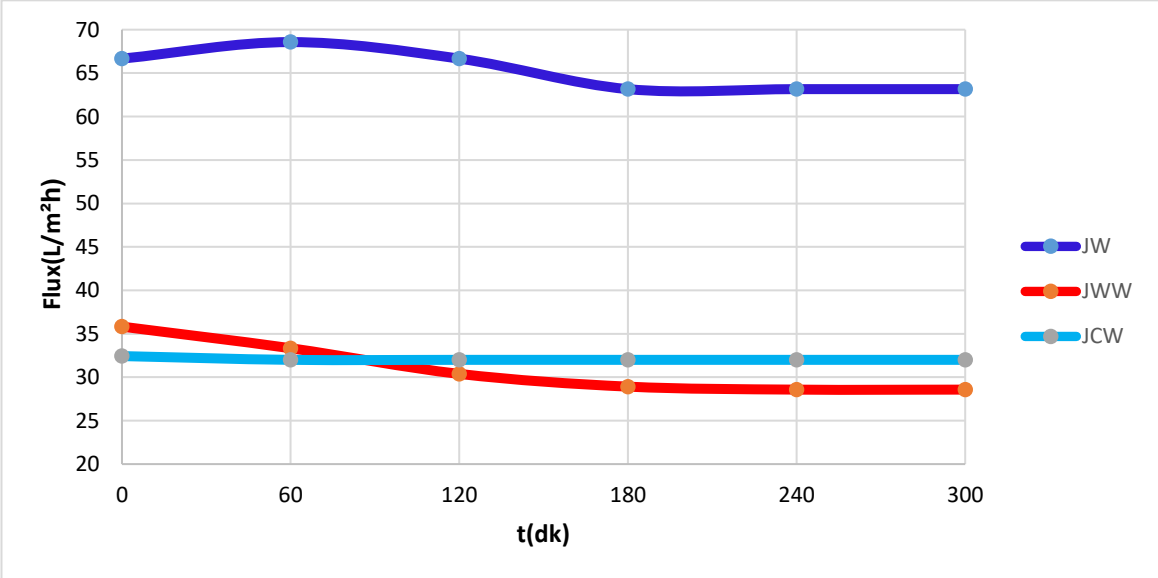
Membranlar	J_W	J_{WW}	J_{CW}	J_R
	(L/m²sa)	(L/m²sa)	(L/m²sa)	(%)
BW30	26,57	15,29	13,87	52
NF90	35,29	22,43	18,41	52
NF270	133,33	36,74	46,15	35

J_W : Saf su akısı
J_{WW}: Atıksu akısı
J_{CW} : Atıksu sonrası saf su akısı
J_R: Akı geri kazanımı

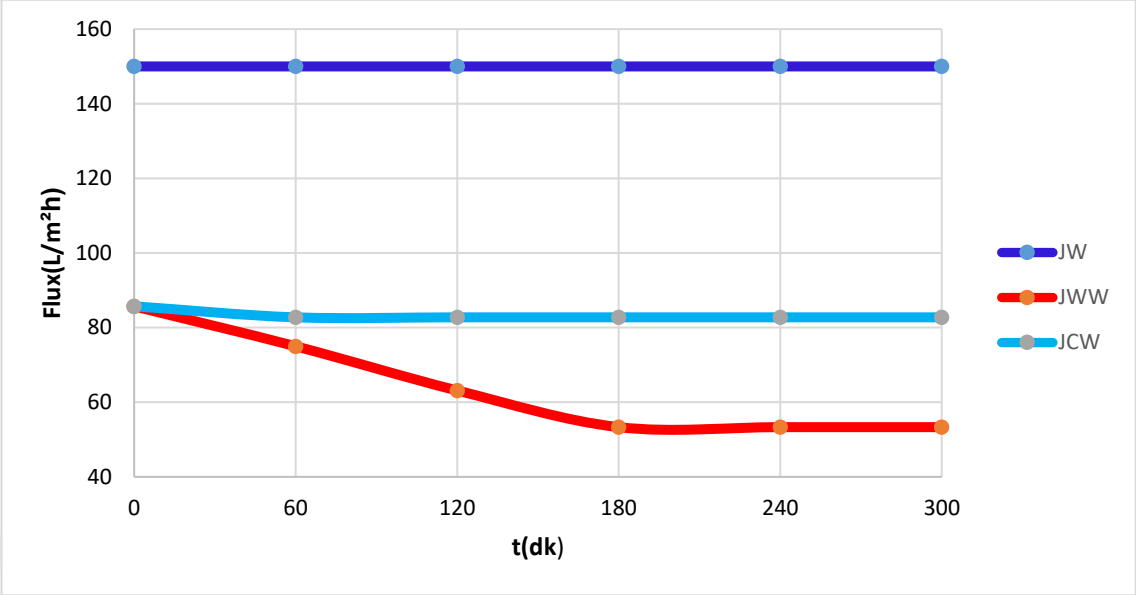
NF90, NF270 ve BW30 membranlarının 20 bar basınç altında işletilmesine ait zamana bağlı akı değişimleri Şekil 25, 26 ve 27'de gösterilmekte ve Tablo 18'de membranların 20 bar altında 5 sa işletilmesi sonrasında safsu, atıksu ve atıksu sonrası denge fazında akı değerleri verilmiştir. Membran filtrelerin 20 bar basınç altında 5 sa işletilmesi ile akı değerleri 10 bar basınç altında işletilmesine göre artmıştır. BW30 ve NF90 membranlarının safsu ve atıksu sonrası safsu akı değerleri 20 bar basınç altında işletildiği durumda 10 bar basınç altında işletilmelerine göre yaklaşık 2 katına çıkmıştır. NF270 membranının safsu akı değeri ise %12 artarken, atıksu sonrası safsu akı değeri ise %78 artış göstermiştir. Membranların atıksu sonrası safsu ile işletilmeleri ile elde edilen safsu akılarının ilk safsu akıları ile karşılaştırıldığında, BW30 membranı için %73, ve NF90 membranı için %51 ve NF279 membranı için %52 akı geri kazanımı sağlandığı gözlenmiştir. Membranlarda gözlenen ciddi akı kayıpları, membranların gözeneklerinin atıksu içindeki mikro/nano partiküller ile tıkandığını ve her üç membranında tersinir tıkanmaya maruz kaldığını ortaya koymuştur. Diğer taraftan, basıncın 10 bardan 20 bara çıkarılması ile akı geri kazanımının arttığı gözlenmiştir.



Şekil 25. 20 Bar basınç altında BW30 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri



Şekil 26. 20 bar basınç altında NF90 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri



Şekil 27. 20 Bar basınç altında NF270 membran filtrasyonun zamana bağlı akı değişimleri

Tablo 18. 20 Bar basınç altında membranlara ait akı değişimleri

Membranlar	J_W (L/m²sa)	J_{WW} (L/m²sa)	J_{CW} (L/m²sa)	J_R (%)
BW30	49,66	25,81	36,22	73
NF90	63,16	28,69	32,00	51
NF270	150,00	53,33	82,76	55

J_W : Saf su akısı
J_{WW}: Atıksu akısı
J_{CW} : Atıksu sonrası saf su akısı
J_R: Akı geri kazanımı

4.3.2. NF90, NF270 ve BW30 Membranları ile Mikrokirletici Giderimi

Mikrokirleticilerin doğadaki oranların ve kritik çevre konsantrasyonlarının belirlenmesi için Fick vd. [172] 2010 yılında İsveç yüzey sularında 500 farklı farmasotiğin varlığı ve kritik çevre konsantrasyonu üzerine çalışmıştır. Bahse mevzu 500 kirleticiye ait kritik çevre konsantrasyonlarını belirlerken 25'ini 10 ng/L, 39'unu 10-100 ng/L, 63'ünü 100-1000 ng/L ve 127 tanesinin kritik çevre konsantrasyonunu < 1µg/L olarak tespit etmişlerdir. 2009 yılında yayınlanan Avrupa nehir sularında organik kirleticilere ilişkin araştırma ile yaptıkları karşılaştırma sonucunda mikrokirleticilere ait ortalama çevresel

seviyelerin estrol dışındaki tüm kirleticiler için kritik çevre konsantrasyonunun altında kaldığını belirlemişlerdir. Yapılan çalışmalarda tez sonuçlarını destekler nitelikte çıkmıştır. Kim vd. [94] yaptıkları pilot ve tam ölçekli deneylerde klasik atıksu arıtma tesislerinin mikrokirleticiler için yetersiz olduğunu membran filrasyon işlemlerine çıkış sularının tabi tutulması ile kirletici gideriminin yapıldığını belirlemişlerdir. Yoon vd. [171] endokrin bozucu mikrokirleticiler ve kişisel bakım ürünlerden farklı 52 adet kirleticinin nanofiltrasyon ile giderimi üzerine yaptıkları çalışmada kirleticilerin membranlarda tamamen tutulduklarını belirlemişlerdir. Mikrokirleticilerin giderimleri konusunda membran filtreler yardımıyla yapılan işlemlerde alternatif arıtma metodları ile kıyaslandığında giderim verimlerinin çok yüksek olduğu konusunda literatür birleşmiştir.

Çalışma süresince NF90, NF270 ve BW30 membranları kullanılarak 10 ve 20 bar basınç altında 9 adet mikrokirleticinin giderim performansları Tablo 19 ve 20'de verilmiştir. Membran filtrasyon ile mikrokirletici giderimi çalışmalarında, 3 farklı membran filtrenin 2 farklı basınç altında 5 sa işletilmeleri sonunda 9 mikrokirleticiden DSFT haricindeki tüm mikrokirleticilerin konsantrasyonlarının 0,01 µg/L olan ölçüm eşik değerinin altında olduğu gözlenmiştir. BW30, NF90 VE NF270 membran filtrelerinde ve 2 farklı basınç altında tüm kirleticilerin giderim verimlerinin 0,01 µg/L olan ölçüm eşik değerine göre %50'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Her 3 membranda da en yüksek giderim %99'un üzerinde verim ile A-END-S için sağlanmıştır. Permaatda yüksek konsantrasyon BW30 membran filtrasyonunda 0,46 µg/L ile DSFT olarak ölçülmüştür. 20 bar basınç altında her üç membran filtrasyonda 5 sa sonunda tespit edilebilen tek mikrokirletici 0,1 µg/L konsantrasyon ile DSFT olarak belirlenmiştir.

Tablo 19. BW30 membran filtrasyonu ile 10 ve 20 bar basınç altında permeatda zamana bağlı mikrokirletici konsantrasyonları ve giderimleri

BW30		**10 Bar**						**20 Bar**					
Parametre	**Hamsu (µg/L)**	**Süre (dk)**					**G.V**	**Süre (dk)**					**G.V**
		60	**120**	**180**	**240**	**300**	**%**	**60**	**120**	**180**	**240**	**300**	**%**
A-HCH	0,02	0,01	0,01	0,01	T.E	T.E	>50	0,01	0,01	T.E	T.E	T.E	>50
A-END-S	0,01	0,01	0,01	0,01	T.E	T.E	>99	0,01	T.E	T.E	T.E	T.E	>99
G-HCH	0,02	0,02	0,02	0,01	T.E	T.E	>50	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>50
HEKZA-CHL	0,02	0,02	0,01	T.E	T.E	T.E	>50	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>50
HEPTA-CHL	0,24	0,23	0,09	0,09	0,08	0,04	83	0,11	0,1	0,08	0,04	T.E	>83
2,4-DDE	0,03	0,02	0,01	0,01	T.E	T.E	66	0,01	0,01	T.E	T.E	T.E	>66
DSFT	0,87	0,85	0,79	0,76	0,66	0,46	46	0,76	0,58	0,45	0,37	0,3	>65
PARA-MTHL	0,09	0,07	0,08	0,07	0,06	0,03	66	0,04	0,02	0,01	0,01	T.E	>88
T-DDT	0,03	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>66	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>66

T.E: Tespit edilemedi
G.V: Giderim verimi

Tablo 20. NF90 membran filtrasyonu ile 10 ve 20 bar basınç altında permeatda zamana bağlı mikrokirletici konsantrasyonları ve giderimleri

NF90		**10 Bar**						**20 Bar**					
Parametre	**Hamsu (µg/L)**	**Süre (dk)**					**G.V**	**Süre (dk)**					**G.V**
		60	**120**	**180**	**240**	**300**	**%**	**60**	**120**	**180**	**240**	**300**	**%**
A-HCH	0,02	0,01	0,01	0,01	T.E.	T.E.	>50	0,02	0,01	0,01	T.E.	T.E.	>50
A-END-S	0,01	0,02	0,02	0,01	T.E.	T.E.	>99	0,01	0,01	0,01	T.E.	T.E.	>99
G-HCH	0,02	0,01	T.E	T.E	T.E.	T.E.	>50	0,04	0,01	T.E.	T.E.	T.E.	75
HEKZA-CHL	0,02	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	>50	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	>50
HEPTA-CHL	0,24	0,06	0,04	0,03	0,01	0,01	95	0,08	0,06	0,05	0,02	T.E.	>87,5
2,4-DDE	0,03	0,03	0,01	0,01	T.E.	T.E.	>66	0,01	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	>66
DSFT	0,87	0,21	0,18	0,17	0,14	0,12	91	0,54	0,33	0,3	0,16	0,09	89
PARA-MTHL	0,09	0,02	0,02	0,02	0,01	T.E.	>88	0,06	0,04	0,03	T.E.	T.E.	88
T-DDT	0,03	0,02	0,02	0,01	T.E.	T.E.	>66	0,01	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	>66

T.E.: Tespit edilemedi
G.V: Giderim verimi

Tablo 21. NF270 membran filtrasyonu ile 10 ve 20 bar basınç altında permeatda zamana bağlı mikrokirletici konsantrasyonları ve giderimleri

NF270		**10 BAR**						**20 BAR**					
Parametre	**Hamsu**	**Süre (dk)**					**G.V.**	**Süre (dk)**					**G.V.**
	(µg/L)	**60**	**120**	**180**	**240**	**300**	**%**	**60**	**120**	**180**	**240**	**300**	**%**
A-HCH	0,02	0,01	T.E	T.E	T.E	T.E	>50	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>50
A-END-S	0,01	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>99	0,01	T.E	T.E	T.E	T.E	>99
G-HCH	0,02	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>50	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>50
HEKZA-CHL	0,02	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>50	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>50
HEPTA-CHL	0,24	0,17	0,11	0,08	0,07	0,02	91	0,1	0,08	0,07	0,04	T.E	>95
2,4-DDE	0,03	0,02	0,01	T.E	T.E	T.E	>66	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>66
DSFT	0,87	0,12	0,11	0,1	0,1	0,09	89	0,1	0,09	0,1	0,11	0,1	86
PARA-MTHL	0,09	0,03	0,02	0,01	T.E	T.E	>88	0,02	0,01	0,01	0,01	T.E	>88
T-DDT	0,03	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>66	T.E	T.E	T.E	T.E	T.E	>66

T.E.: Tespit edilemedi
G.V: Giderim verimi

5. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç ve Öneriler

KİBAAT arıtılmış atıksuda bir yıl boyunca SÇD'nde öncelikli kirletici olarak belirlenen 21 adet mikrokirleticinin varlığı araştırılmıştır. İzleme çalışmalarında 21 adet kirleticiden dieldrin ve 4,4 DDD'ye hiç rastlanmazken, aldrin, alfa-hch, alfa-endosülfon, beta-endosülfon, gama-hch, hekzaklorobenzen, 2,4 DDE, 2,4 DDT, 4,4 DDT, heptaklor endoepoksit, paratiyon etil ve paratiyon metil konsantrasyonları 0,01 µg/L olarak ölçülmüştür. Mikrokirleticilerin izlenmesi çalışmaları sonucunda ön çökeltme çıkışı atıksuyunda 9 adetinin tespiti yapılmış ve giderim çalışmaları bu mikrokirleticiler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyonla giderim üzerine yapılan çalışmalar neticesinde reaksiyonların hem 4 hem de 24 ^{o}C için PİD kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon izotermleri açısından bakıldığında mikrokirleticilerin giderimlerinin Freundlich izotermi ile daha iyi temsil edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Ön çökeltim çıkış suyunda 0,40 µg/L konsatrasyonunda bulunan parametilenin konsantrasyonu adsorpsiyon ile giderim sonrasında 0,03 µg/L'ye düşürülerek %92,5 ile en yüksek mikrokirletici giderim verimi elde edilmiştir. En düşük giderim verimi ise 4°C'de 0,68 µg/L başlangıç konsantrasyonundaki alfaendosülfonun 0,36 µg/L konsantrasyona düşürülerek %47 giderim verimi ile elde edilmiştir. 4°C'de yapılan tüm giderim çalışmalarında alfaendosülfon dışındaki tüm kirleticilerin giderim verimlerinin %70'in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Her iki sıcaklık içinde disülfoton hariç tüm kirleticilerin 30. dk itibarı ile adsorplanma kapasitelerinde dengeye ulaştığı bu sebeple disülfoton gideriminin sözkonusu olduğu durumlarda temas sürelerinin daha uzun olması gerektiği ve diğer

kirleticiler için 60 dk'nın yeterli olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Her iki sıcaklık için giderim verimleri incelendiğinde alfaendosülfon ve disülfoton dışındaki tüm kirleticilerin giderimlerinde düşük sıcaklıkta daha yüksek verimlerin elde edildiği fakat bu farklılığın önemsenemeyecek kadar az olduğu, dolayısıyla atıksu arıtma tesisinin işletilmesi açısından her iki sıcaklıktada tüm kirleticiler için neredeyse birbirine eşdeğer giderimlerin elde edildiği belirlenmiştir. Gerçekleşen adsorpsiyonun yanlızca yüzeyde olmadığı, kılcal damarlardada adsorpsiyonun gerçekleştiriği partikül içine difüzyon modeli kullanılarak belirlenmiştir. Aktif karbonla adsorpsiyonu ile mikrokirleticilerin gideriminde her ne kadar yüksek giderim verimleri elde edilmiş olsada 180.000 m^3/gün debiye sahip bir tesis için kullanılması fayda maliyet açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Çıkış sularının alıcı ortama verilmesi ve alıcı ortamın doğrudan insani tüketim amacı ile kullanılmaması mevcut durum için böyle bir giderim prosesinin tesise entegre edilmesi ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Fakat mikrokirleticiler ile ilgili mevzuatın değişmesi sınır değerlerin aşağıya çekilmesi durumunda aktif karbon ile adsorpsiyonun arıtımın bir alternatif olacağı bu doktora tezi ile ortaya konmuştur.

Membran filtrasyon ile gerçekleştirilen giderim çalışmalarının mikrokirletici gideriminde kullanılması durumunda atıksu arıtma tesisi çıkışında mikrokirleticiye rastlanmayacağı tespit edilmiştir. 10 bar basınç altında en yüksek akıya 36,74 L/m^2sa ile NF270 membranda ulaşılırken, en düşük akı olan 15,29 L/m^2sa ile BW30 membranında gözlenmiştir. Basıncı 20 bara arttırılması ile en yüksek ve en düşük akıyı veren membranlarda değişiklik gözlenmezken, BW30'a ait akı 25,81 L/m^2sa'ye NF270'e ait akı 53,33 L/m^2sa'ye yükselmiştir. BW30, NF90 VE NF270 membran filtrelerinde ve 2 farklı basınç altında tüm kirleticilerin giderim verimlerinin %50'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir. Her 3 membrandada en yüksek giderim verimi %99'un üzerinde giderim verimi ile alfa endosülfon için sağlanmıştır. Permeatda en yüksek konsantrasyon NF90 membran filtrasyonda 0,09 µg/L disülfoton olarak ölçülmüştür. 20 bar basınç altında her üç membran filtrasyonda 5 sa sonunda tespit edilebilen tek mikrokirletici 0,1 µg/L konsantrasyona sahip disülfoton olarak belirlenmiştir. Yerüstü su kalitesi yönetmeliği çevre kalite sınır değerlerini mevcut durumda aşan bir kirleticinin bulunmadığı bu sebeple tesiste membran filtrasyon ile giderime ihtiyaç duyulmadığı belirlenmiştir. Ancak, mikrokirleticilerin arıtılması gerekliliğinin doğması durumunda giderim verimlerinde kayda değer farklılıklar gözlenmediğinden, işletme maliyetleri açısından düşük

basınçlarda çalışmaya elverişli olan NF 270 membran filtrenin seçilmesinin doğru bir yaklaşım olacağına karar verilmiştir.

Sonuç olarak tesis çıkış sularında Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği ÇKS değerlerine bakıldığında 21 kirleticiden heptaklor, 4,4 DDE, toplam DDT, toplam heptaklorekzoepoksi'nin standartları sağlamadığı, fakat numunenin çıkış sularından alınması sebebiyle nehir suyunu temsil etmediği dolayısıyla mevzuat açısından bir sıkıntı olmadığı belirlenmiştir. Ön çökeltim havuzu çıkış sularından alınan numunelerde dahi belirlenen mikrokirleticilerden 9 adetine rastlanması sebebiyle tesise belirlenen mikrokirleticilerin girişiminin az olduğu tespit edilmiştir.

Giderim çalışmalarında belirlenen 9 mikrokirleticinin adsorpsiyon ve membran filtrasyon metodları ile arıtılabilirliklerinde yüksek verimler elde edilmiştir. Tesis çıkış sularının mikrokirleticiler açısından mevzuatda bir sınır değer belirlenmemiş olsa da herhangi bir standart getirilmesi durumunda adsorpsiyon ve membran filtrasyon prosesleri ile giderim yapılabileceği belirlenmiştir. Adsorpsiyonla arıtımın tercih edilmesi durumunda Freundlich izotermi ve PİD kinetik modellerinin daha uyumlu olduğu, membran filtrasyon ile arıtımın tercih edilmesi durumunda işletme maliyetleri göz önünde bulundurularak NF270 membran filtrenin kullanılmasının optimum olacağı belirlenmiştir.

Tez kapsamında incelenen mikrokirleticilerin birikim yapabilme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. KİBAAT çıkış suları Karasu Çayı'na verilmektedir. Karasu Çayı ise yöre halkı tarafından tarımsal amaçlı sulamada ve Ankara İli'nde Karasu Çayı'nın bağlandığı Kızılırmak Nehri'ni içme suyu temininde kullanılmaktadır. Bu bakımdan sucul ekosistem sağlığının, tarımı yapılan bitkilerdeki mikrokirletici varlıklarının araştırılmaya ihtiyacı bulunmaktadır. Mikrokirleticilerin birikim yapma potansiyelinin varlığından dolayı Yerüstü Su Kaynakları Yönetmeliği ÇKS değerleri bakımından Karasu Çayı'nda mikrokirletici kontrollerinin yapılması bir gerekliliktir.

Literatürde atıksularda mikrokirleticilerin giderimde en sık kullanılan yöntemler arasında bulunan adsorpsiyonla ve membran filtrasyonla giderim ile yüksek verimler elde edilmiş olsa da yüksek debili sularda maliyet açısından değerlendirmeler yapılarak diğer arıtım modelleri ile kıyaslamaların yapılması önerilmektedir. Diğer taraftan, doktora tezi kapsamında mikrokirleticilerin atıksuda tespit ve giderim çalışmaları gerçekleştirilmiş,

fakat arıtma çamurlarındaki varlıkları ile ilgili herhangi bir çalışma yürütülmemiştir. Dolayısıyla, arıtma çamurlarındaki mikrokirleticilerin akıbetinin araştırılması ve çevresel risklerinin ortaya konabilmesi adına çalışmalar yürütülmesi gerekmektedir.

KAYNAKÇA

1. Adalı, N., 2014. Su Kirliliği Açısından Hassas Alanların ve Su Kalitesi Hedeflerinin Belirlenmesi İle Hassas Alanların Yönetimine İlişkin Esaslar. T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü Ankara, Uzmanlık Tezi,150.
2. Kayhan, A.K., 2013. Birleşmiş milletler çevre programı üzerine bir inceleme. **Public and Private International Law Review, 33**(1):61-90.
3. Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic waste contaminants in u.s. streams, 1999–2000: a national reconnaissance, **Environmental Science & Technology Letters, 36**(6): 1202-1211.
4. Vanderford, B.J., Pearson, R.A., Rexing, D.J., Snyder. S.A., 2003. Analysis of endocrine disruptors, pharmaceuticals, and personal care products in water using liquid chromatography/tandem mass spectrometry, **Analytical Chemistry, 75**(22): 6265-6274.
5. Ternes, T., 2007. The occurrence of micropollutants in the aquatic environment: a new challenge for water management, **Water Science Technology, 55**(12): 327-332.
6. Roig, B., 2010. Pharmaceuticals İn The Environment - Current Knowledge And Need Assessment To Reduce Presence And İmpact. IWA Publishing, London, 198
7. Jurado, A., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context, **Science of the total environment, 440**:82-94.
8. 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**: 619-641.
9. Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant, **Chemistry Central Journal, 8**(15): 1-7.
10. Stoker, T.E., Parks, L.G., Gray, L.E., Cooper, R.L., 2000. Endocrine-disrupting chemicals: Prepubertal exposures and effects on sexual maturation and thyroid

function in the male rat. A focus on the EDSTAC recommendations. **Critical Reviews in Toxicology, 30**: 197-252.

11. McLachlan, J.A.,2001. Environmental signaling: what embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals. **Endocrine Reviews, 22**: 319-341.

12. Caliman, F.A., Gavrilescu, M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment-a review. **Clean-soil, Air, Water, 37**: 277-303.

13. Carballa, M., Omil, F., MLema, J., Llompart, M., Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T., 2004. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, **Water Research, 38**(12): 2918-2926

14. Sim, W-J., Lee, J-W., Lee, E.S., Shin, S-K., Hwang, S-R., Oh, JE., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. **Chemosphere, 82**: 179-186.

15. Akkuş, M., 2021. Katı Atık Depolama Sahası Sızıntı Suyundaki Uçucu ve Yarı Uçucu Mikrokirleticilerin Analizi ve Sızıntı Suyu Arıtma Tesislerindeki Giderim Performanslarının İncelenmesi. Konya Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 86.

16. Durmaz, E., Giray, B., 2013. Çevresel bir endokrin bozucu: Bisfenol A ve toksik etkilerinin değerlendirilmesi. Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi, 56: 192-199.

17. Snyder, S.A., Westerhoff, P., Yoon, Y., Sedlak, D.L., 2003. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in w ater: implications for the water industry. **Environmental Engineering Science, 20**(5): 449-469.

18. Monneret, C., 2017. What is an endocrine disruptor?. Comptes Rendus Biologies, 340: 403-405.

19. Lee, S.K., Veeramachaneni, D.N., 2005. Subchronic exposure to low concentrations of di-n-butyl phthalate disrupts spermatogenesis in Xenopus laevis frogs. **Toxicological Sciences, 84**(2): 394-407.

20. Khanal, S.K., Xie, B., Thompson, M.L., Sung, S.W., Ong, S.K., Van Leeuwen, J., 2006. Fate, transport and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. **Environmental Science & Technology, 40**(21): 6537-6546.

21. Nie, Y., Qiang, Z., Zhang, H., Adams, C., 2009. Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A, 1216**(42): 7071-7080.

22. Liu, Z.H., Kanjo, Y., Mizutani, S., 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. **Science of the Total Environment, 407**(2): 731-748.

23. Göl Koçak, D., 2018. Endokrin Bozucuların Doğumsal Kalp Hastalıkları Üzerine Etkisi, Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi, Tıpta Uzmanlık Tezi, Kayseri

24. Ulutaş, K., 2013. Yeni Doğan Kriptorşidili Çocuklarda Bazı Endokrin Bozucuların Kan Düzeylerinin Belirlenmesi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Entsitüsü, Doktora Tezi, Ankara

25. Kabir, E.R., Rahman, M.S., Rahman, I., 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. **Enviromental Toxicology and Pharmacology, 40**: 241-258.

26. Jin, X., Liu, Y., Qiao, X., Guo, R., Liu, C., Wang, X., Zhao, X., 2019. Risk assessment of organochlorine pesticides in drinking water source of the Yangtze River. **Ecotoxicology and Environmental Safety, 182**.

27. Jackson, J., Sutton, R., 2008. Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater. **Science of the Total Environment, 405**:153-160.

28. Chen, M., Ohman, K., Metcalfe, C., Ikonomou, M.G., Amatya, P.L., Wilsom, J., 2006. Pharmaceuticals and endocrine disruptors in wastewater treatment effluents and in the water supply system of calgary, Alberta, Canada. **Water Quality Research Journal, 41**(4): 351-364.

29. Azzouz, A., Ballesteros, E., 2013. Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant. **Chemosphere, 93**: 2046- 2054.

30. Togola, A., Budzinski, H., 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples, **Journal of Chromatography A, 1177**(1):150-158.

31. Kurt, P.B., Ozkoc, H.B., 2004. A survey to determine levels of chlorinated pesticides and PCBs in mussels and seawater from the Mid-Black Sea Coast of Turkey. **Marine Pollution Bulletin, 48**: 1076-1083.

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

33. Santos, J.L., Aparicio, M., Callejon, M., Aloson, E., 2009. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1- year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). **Journal of Hazardous Materials, 164**: 1509-1516.

34. Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., Park, H. S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment, 409**: 4351-4360.

35. Carson, R., 1962. Silent Spring. Houghton Mifflin Boston, 155.

36. Sullivan, F.M., Barlow, S.M., 1979. Congenital malformations and other reproductive hazards from environmental chemicals. **Journal of Biological Sciences, 205**: 91-110.

37. Finkelstein, J.S., Mc Cully, W.F., MacLaughlin, D.T., Godine, J.E., Crowley, W.F., 1988. The mortician's mystery. Gynecomastia and reversible hypogonadotropic hypogonadism in an embalmer. **The New England Journal of Medicine, 318**: 961-965.

38. WHO., 1992. Our Planet, Our Health; Report of the WHO Commission on Health and Environment. Geneva Switzerland, 282.

39. Fry, D.M., 1995. Reproductive effects in birds exposed to pesticidesand industrial chemicals. **Environmental Health Perspect, 103**, 165–171.

40. Colborn, T., vom Saal, F.S., Soto, A.M., 1993. Developmentaleffects of endocrine-disrupting chmicals in wildlife and humans. **Environmental Health Perspectives, 101**: 378-384.

41. Jefferson, W. N., Padilla Banks, E., Newbold, R.R., 2006. Studies of the effects of neonatal exposure to genistein on the developing female reproductive system. **The Journal of AOAC International, 89**: 1189-1196.

42. Naidoo, V., Swan, G. E., 2009. Diclofenac toxicity in Gyps vulture is associated with decreased uric acid excretion and not renal portal vasoconstriction. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: **Toxicology & Pharmacology, 149**(3): 269-274.

43. DeLorenzo, M.E., Fleming, J., 2008. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species Dunaliella tertiolecta. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 54**: 203-210.

44. Lee, J., Ji, K., Lim Kho, Y., Kim, P. and Choi, K., 2011. Chronic exposure to diclofenac 140 on two freshwater cladocerans and Japanese medaka. **Ecotoxicology and Environmental Safety, 74**(5): 1216-1225.

45. Rauty, S.A., Angus, R.A., 2010. Triclosan has endocrine-disrupting effects in male western mosquitofish, gambusia affinis. **Environmental Toxicology and Chemistry, 29**(6): 1287-1291.

46. Wilson, V.S., Lambright, C.R., Furr, J.R., Howdeshell, K.L., Gray, L.E., 2009. The herbicide linuron reduces testosterone production from the fetal rat testis during both ın utero and ın vitro exposures. **Toxicology Letters, 186**: 73-77.

47. Xiang, H., Nuckols, J.R., Stallones, L.A., 2000. Geographic information assessment of birth weight and crop production patterns around mother's residence. **Environmental Research, 82**: 160-167.

48. Kristensen, P., Irgens, L.M.; Andersen, A.; Bye, A.S.; Sundheim, L., 1997. Birth defects among offspring of Norwegian farmers. **Epidemiology, 8**: 537-544.

49. Carbone, P., Giordano, F., Nori, F., Mantovani, A., Taruscio, D., Lauria, L., Figà Talamanca, I., 2006. Cryptorchidism and hypospadias in the Sicilian district of Ragusa and the use of pesticides. **Reproductive Toxicology, 22**: 8-12.

50. Antunes, S. C., Freitas, R., Figueira, E., Gonçalves, F. and Nunes, B., 2013. Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: Edible clams Venerupis decussata and Venerupis philippinarum. **Environmental Science and Pollution Research, 20**(9): 6658-6666.

51. Kardas, F., Bayram, A.K., Ozmen, S., Özdemir Demirci, E., Akin, L., Canpolat M., Oztop, D.D., Gümüş, H., Kumandaş, S., Kendirci, M., 2016. Increased serum phthalates (MEHP, DEHP) and bisphenolA concentrations in children with autism: The roleofendocrindisruptors in autism aetiopathogenesis. **The Journal of Child Neurology, 31**(5):629-635.

52. Settimi, L., Masina, A., Andrion, A., Axelson, O., 2003. Prostate cancer and exposure to pesticides in agricultural settings. **The International Journal of Cancer, 104**: 458-461.

53. Parron, T., Alarcon, R., Requena, M.D.M., Hernandez, A., 2010. Increased breast cancer risk in women with environmental exposure to pesticides. **Toxicology Letters, 196**: 180.

54. İlhan, A., 2011. Yeni Bir Su Politikasına Doğru Türkiye'de Su Yönetimi, Alternatifler ve Öneriler. Sosyal Değişim Derneği İstanbul, 214.

55. ICPR, 2010. Strategy for micro-pollutants- Strategy for municipal and industrial wastewater. International Commission for the Protection of the Rhine (ICPR). Almanya/ Koblenz, 15.

56. Horizon (2020). Spatial and temporal biotransformation of micropollutants in a lake ecosystem. Gewaesserschutz. Brüksel European Commission.

57. Aytüre, S., 2016. Su kanununun ab su çerçeve direktifi kapsamında değerlendirilmesi. **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 9**(1): 65-71.

58. Bulut, M., Birben, Ü., 2019. AB su çerçeve direktifinin türkiye'de su kaynakları yönetimine etkisi**. Türkiye Ormancılık Dergisi, 20**(3):221-233.

59. Tarım ve Orman Bakanlığı, Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. https://www.mevzuat.gov.tr/File/GeneratePdf?mevzuatNo=16806&mevzuatTur=KurumVeKurulusYonetmeligi&mevzuatTertip=5 , Mayıs 2022.

60. Üstün Odabaşı, S., 2022. Orta karadeniz bölgesi kızılırmak ve yeşilırmak nehirlerindeki mikrokirletici varlığının incelenmesi. **Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 45**: 188-193.

61. Nas, B., Kara, M., Argun, M.E., Yel, E., Dinç, S., Koyuncu, S., 2019. Atıksu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin izlenmesi. https://gcris.ktun.edu.tr/handle/20.500.13091/3255, Mayıs 2022.

62. Topkaya, E., 2021. Su ve Atıksu Ortamında Endokrin Bozucu Kimyasalların Ozon ve Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemleri İle Arıtılabilirliği: Kinetik Çalışmaları Ve Proses Değişkenlerinin Maliyet Değerlendirmesi. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 202.

63. Demirbilek, D., 2023. Kentsel Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde Organik Mikrokirleticilerin Giderim Durumunun Değerlendirilmesi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 163.

64. Özdemir, F., 2022. Erzurum Kentsel Atıksu Arıtma Tesisinde Seçili Mikrokirleticilerin Tespiti ve Akıbetinin Belirlenmesi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 82.

65. Akkuş, M., 2021. Katı Atık Depolama Sahası Sızıntı Suyundaki Uçucu ve Yarı Uçucu Mikrokirleticilerin Analizi ve Sızıntı Suyu Arıtma Tesislerindeki Giderim

Performanslarının İncelenmesi. Konya Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 86.

66. Oğuz, A.R., Kankaya, E., 2013. Determination oz f Selected Endocrine Disrupting Chemicals in Lake Van, Turkey". **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 91**(3): 283-286.

67. Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. and Kroiss, H., 2005. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. **Water Research, 39**(19): 4797-4807.

68. Kosma, C. I., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., 2010. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of Hazardous Materials, 179**(1-3): 804-817.

69. Özdemir, G., 2015. Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde Diklofenak'ın Mevsimsel Giderim Veriminin ve Laboratuvar Ölçekli Anoksik Arıtılabilirliğinin İncelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilmi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 133.

70. Buser, H.R., 1998. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. **Environmental Science and Technology, 32**(22): 3449-3456.

71. Sun, Q., Lv, M., Hu, A., Yang, X., Yu, C.P., 2014. Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant in Xiamen, China. **Journal of Hazardous Materials, 277**: 69-75.

72. Qiang, Z., Dong, H., Zhu, B., Qu, J., Nie, Y., 2013. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). **Chemosphere, 92**(8): 986-992.

73. Spataroa, F., Ademolloa, N., Pescatorea, T., Rauseoa, J., Patroleccoa, L., 2019. Antibiotic residues and endocrine disrupting compounds in municipal wastewater treatment plants in Rome, Italy. **Microchemical Journal, 148**, 634-642.

74. Lopez Velazquez, K., Guzman Mar, J.L., Hugo, A., Norena, S., Murillo Tovar M., Hinojosa Reyes, L., Villanueva Rodríguez, M., 2021. Occurrence and seasonal distribution of five selected endocrinedisrupting compounds in wastewater treatment plants of the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: The role of water quality parameters. **Environmental Pollution, 269**.

75. Şamdan. C., 2019. Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliği Araştırılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Eskişehir.

76. Demir, E., Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. **Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi 7**(2): 70-79.

77. Bhatnagara, A., Sillanpää, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment: A review. **Chemical Engineering Journal, 157**: 277-296.

78. Abas, S.N.A., Ismail, M.H.S., Kamal, M.L. and Shamsul Izhar, S., 2013. Adsorption Process of Heavy Metals by Low-Cost Adsorbent: A Review. **World Applied Sciences Journal, 28**:1518-1530.

79. Orbak, İ., 2009. Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul, 208.

80. Fundneider, T., Acevedo Alonso, V., Abbt-Braun, G., Wick, A., Albrecht, D., Lackner, S., 2021. Empty bed contact time: The key for micropollutant removal in activated carbon filters, **Water Research, 191**:116765.

81. Sher, F., Hanif, K., Rafey, A., Khalid, U., Zafar, A., Ameen, M., Lima, E.C., 2021. Removal of micropollutants from municipal wastewater using different types of activated carbons. **Journal of Environmental Management, 278**:111302.

82. Bogunović, M., Ivančev-Tumbas, I., Česen, M., Djaković-Sekulić,T., Prodanović, P., Tubić, A., Heath, D., Heath, E., 2021. Removal of selected emerging micropollutants from wastewater treatment plant effluent by advanced non-oxidative treatment - A lab-scale case study from Serbia. **Science of The Total Environment, 765**:142764.

83. Guillossou, R., Le Roux, J., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J., Rocher, V., 2019. Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment?. **Chemosphere, 218**: 1050-1060.

84. Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., Felippe de Alencastro, L., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?. **Science of The Total Environment, 461**: 480-498.

85. Reid, C., Breton, E., 1959. Water and ion flow across cellulosic membranes, **Journal of Applied Polymer Science, 1**(2): 133-143.

86. Loeb, S., 1960, Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane, UCLA Dept. Engineering Report California, 28.

87. Koyuncu, İ., Hasar, H., Keskinler, B., Uyak, V., Öztürk, İ., Köseoğlu İmer, D., Taşkan, E., Erşahin, M., Özgün, H. ve Eyvaz, M., 2018, Su/atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Ankara, 554.

88. Sengur Tasdemir, R., Aydin, S., Turken, T., Genceli, E. A. ve Koyuncu, I., 2016, Biomimetic approaches for membrane Technologies. **Separation & Purification Reviews, 45**(2): 122- 140.

89. Kim, J.-H., Park, P.K., Lee, C.H., Kwon, H.H., Lee, S., 2008. A novel hybrid system for the removal of endocrine disrupting chemicals: nanofiltration and homogeneous catalytic oxidation. **Journal of Membrane Science, 312**: 66-75.

90. Lee, J., Lee, B. C., Ra, J. S., Cho, J., Kim, I. S., Chang, N. I., Kim, H. K. ve Kim, S. D., 2008. Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. **Chemosphere, 71**(8): 1582-1592.

91. Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semião, A.J., 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. **Advances in Colloid and Interface Science, 164**(1-2):100-117.

92. Albergamo, V., Blankert, B., Cornelissen, E. R., Hofs, B., Knibbe, W.-J., van der Meer, W. ve de Voogt, P., 2019. Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse osmosis drinking water treatment. **Water research, 148**: 535-545.

93. Say, A.N., 2017. Atıksuda Mikroalg Üretimi Için Sürekli Akışlı Membran Biyoreaktör Tasarımı ve Nütrient Giderim Kinetiklerinin Belirlenmesi. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kocaeli,115.

94. Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, **Water research, 41** (5), 1013-1021.

95. Komesli., O.T., Muz, M., Ak, M.S., Bakırdere, S., Gokcay, C.F., 2015. Occurrence, fate and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Turkish wastewater treatment plants, **Chemical Engineering Journal, 277**: 202-208.

96. Xu, R., Qin, W., Tian, Z., He, Y., Wang, X., Wen, X., 2020. Enhanced micropollutants removal by nanofiltration and their environmental risks in wastewater reclamation: A pilot-scale study. **Science of the Total Environment, 744**: 140954.

97. Padhye, L., Yao, Kung, T., F., Huang, C.H., 2014. Year-long evaluation on the occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disrupting chemicals in an urban drinking water treatment plant. **Water Research, 51**: 266-276

98. Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B., Kroiss, H., 2004. Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the

removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater, **Water Science and Technology, 50**: 149-156.

99. Snyder, S., Wert, E.C., Rexing, D.J., Zegers, R.E., Drury, D.D., 2007. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater, **The Journal of the International Ozone Association, 28**: 445-460.

100. Balabanič, D., Hermosilla, D., Merayo, N., Klemenčič, A.K., Blanco, A., 2012. Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine-disruptors from paper mill wastewaters. **Journal of environmental science and health, 47**: 1350-1363.

101. Marttinen, S. K., Kettunen, R. H., Sormunen, K. M. ve Rintala, J. A., 2003. Removal of bis (2- ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. **Water research, 37**(6): 1385-1393.

102. Oliver, J. D., Dagher, M. ve Linden, K., 2005. Induction of Escherichia coli and Salmonella typhimurium into the viable but nonculturable state following chlorination of wastewater. **Journal of water and health, 3**(3): 249-257.

103. Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K. ve Takada, H., 2006. Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment. **Water research, 40**(17): 3297-3303.

104. Tan, B.L.L, Hawker, D.W., Müller, J.F., Leusch, F.D.L., Tremblay, L.A., Chapman, H.F., 2007. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, **Australia. Environment International, 33**(5):654-69

105. Qiao, M., Qi, W., Liu, H. ve Qu, J., 2014. Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatment plant. **Water research, 52**: 11-19.

106. Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V. ve Moilleron, R., 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. **Science of the Total Environment, 407**(1): 263-272.

107. Dargnat, C., Teil, M.J., Chevreuil, M., Blanchard, M., 2009. Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: case study of Marne Aval station (France). **Science of the Total Environment, 407**(4): 1235-1244.

108. Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D., Cecchi, F., 2011. Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: an overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs). **Water research, 45**(1): 93-104.

109. Gardner, M., Jones, V., Comber, S., Scrimshaw, M. D., Coello Garcia, T., Cartmell, E., Lester, J., Ellor, B., 2013. Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. **Science of the Total Environment, 456:** 359-369.

110. Sun, S., Jia, L., Li, B., Yuan, A., Kong, L., Qi, H., Ma, W., Zhang, A., Wu, Y., 2018. The occurrence and fate of PAHs over multiple years in a wastewater treatment plant of Harbin, Northeast China. **Science of the Total Environment, 624**: 491-498.

111. Boonyaroj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Theepharaksapan, S., Yamamoto, K., 2012. Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. **Bioresource Technology, 113**:174- 180.

112. 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.

113. 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.

114. 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.

115. Garcia Vaquero, N., Lee, E., Castaneda, R.J., Cho, J., 2014. Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility. **Desalination, 347**: 94-102.

116. Lowe, J., Hossain, M.M., 2008. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. **Desalination, 218**: 343-354.

117. Yang, J.S., Yuan, D.X., Weng, T.P., 2010. Pilot study of drinking water treatment with GAC, O3/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan. **Desalination, 263**: 271-278.

118. Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., Barceló, D., 2008. Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste. In: The Handbook of Environmental Chemistry (Eds: Barceló. D, Petrovic. M,). 5: 37-101.

119. Erol, F., 2011. Zeytin Karasularının Membran Proseslerle Nihai Arıtımının İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 60.

120. Nas, B., 2019. Atıksu Geri Kazanımı Yapılan İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisinde ve Pilot Ölçekli Membran Prosesler İle (Uf, Nf, Ro) Mikrokirleticilerin Giderimi. Konya Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek lisans tezi, Konya, 83.

121. Aslan, M., 2016, Membran Teknolojileri, TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Türkiye Çevre Koruma Vakfı Ankara, 200.

122. Yavuz, F.N.Ş., 2015. Fabrication And Characterization Of Hollow Fiber Membrane With Bisbal Additive: Membrane Bioreactor (Mbr) Application. Istanbul Technical University Graduate school of Science Engineering and Technology, Doktora tezi, İstanbul, 92.

123. Flora, J.R.V.,1993. Stochastic approach to modeling surface fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science, 76**(1): 85-88.

124. Al-Amoudi, A.S., 2010. Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review. **Desalination, 259**: 1-10.

125. Sarı Erkan, H., Nouha, B.T., Engin, G., 2018. Membrane bioreactors for wastewater treatment, 151-200. In: Comprehensive Analytical Chemistry Fundamentals of Quorum Sensing, Analytical Methods and Applications in Membrane Bioreactors (Eds: D. S. Chormey, S. Bakırdere, N. B. Turan, G. Önkal Engin,), Elsevier Science, Oxford/Amsterdam.

126. Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., 1994. The behavior of suspension in waters and macromolecular solutions in crossflowmicrofiltration. **Journal of Membrane Science, 96**: 1-58.

127. Ateş, N., Yilmaz, L., Kitis, M., Yetis, U., 2009. Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters. **Journal of Membrane Science, 328**: 104-112.

128. Cho, J., Amy, G.L., Pellegrino, J., 2000. Membrane filtration of natural organic matter: factors andmechanisms affecting rejection and flux decline characteristics with charged ultrafiltration (UF) membrane. **Journal of Membrane Science, 164**: 89- 110.

129. Fan, L., Harris, J.L., Roddick, F.A., Booker, N.A., 2001. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes. **Water Research, 35**(18): 4455-4463.

130. Mahesh Kumar, S., Madhu, G.M., Roy, S., 2007. Fouling behaviour, regeneration options and on-line control of biomass-based power plant effluents using microporous ceramic membranes. **Separation and Purification Technology, 57**: 25-36.

131. Igunnu, E.T., Chen, G.Z., 2012. Produced Water Treatment Technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies, 9**(3): 157–177.

132. Le Clech, P., Chen, V., Fane, T.A.G., 2006. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. **Journal of Membrane Science, 284**: 17-53.

133. Sezer, K., Aksu, Z., 2013. Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun atık sulardaki 2,4-D ve Metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması. **Bitki koruma bülteni, 53**(1):57-64.

134. Saloğlu, D., 2019. Mikro kirletici naproksenin atık sulardan spirulina platensis ile modifiye edilmiş kitosan-polivinilalkol biyokompozitleri ile adsorpsiyonu. **BEÜ Fen Bilimleri Dergisi, 8**(2): 506-520.

135. Tosun, İ., 2009. Alünit-potasyum klorür karışımı termal bozunma ürününün sulu çözeltilerinden boya ve fosfat gideriminde kullanılabilirliği, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 104.

136. Azizian, S., Eris, S., Wilson, L. D., 2018. Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. **Chemical physics, 513**: 99-104.

137. Shirmardi, M., Alavi, N., Eder, C.L., Takdastana, A., Hossein, M., Babaeif, A.A., 2016. Removal of atrazine as an organic micro-pollutant from aqueous solutions: a comparative study. **Process safety and environmental protection, 103**: 23-35.

138. Kulil, B., 2015. Membran Biyoreaktörde Farklı C/N Oranlarina Sahip Atıksuların Arıtılması. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 62.

139. Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S., 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, **Industrial Crops and Products, 28**, 294–302.

140. Ocampo Pérez, R., Abdel daiem, M.M., Utrilla. J.R., Méndez Díaz. J., Sánchez Polo, M., 2012. Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon. **Journal of colloid and interface science, 385**: 174-182.

141. Böhm, L., Grancic, P., Scholtzova, E., Heyde, B.J., Düring, R.A., Siemens, J., Gerzabek, M.H., Tunega, D., 2023. Adsorption of the hydrophobic organic pollutant hexachlorobenzene to phyllosilicate minerals. **Environmental Science and Pollution Research, 30**: 36824-36837.

142. Jepsen, R., Borglin, S., Lick, W., Swackhamer, D.L., 1995. Parameters affecting the adsorption of hexachlorobenzene to natural sediments. **Toxicological & Environmental Chemistry, 14**(9): 1487–1497.

143. Mackay, D., Shiu, W.Y., Lee, S.C., 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC Press Boca Raton, 1343.

144. Böhm, L., Schlechtriem, C., Düring, R.A, 2016. Sorption of highly hydrophobic organic chemicals to organic matter relevant for fish bioconcentration studies. **Environmental Science and Technology, 50**: 8316-8323.

145. Lewinsky, A.A., 2007. Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, Nova Science Publishers New York, 375.

146. Wang, J., Guo, X., 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials, 390**:122-156.

147. Kayacan, S., 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 74.

148. Özcan, A.S., Gök, Ö., and Özcan, A., 2009. Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. **Journal of Hazardous Materials, 161**: 499-509.

149. Alencar, W.S., Lima, E.C., Royer, B., dos Santos, B.D., Calvete, T., da Silva, E.A., Alves, C.N., 2012. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye procion blue mx-r from aqueous solution. **Seperation science and technology, 47**:513–526.

150. dos Santos, D., Adebayo, M., de Fátima Pinheiro Pereira, S., Prola, L., Cataluna, R., Lima, E., Saucier, C., Gally, C., Machado, F., 2014. New carbon composite

adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **The Korean Journal of Chemical Engineering, 31:**1470–1479.

151. Ribas, M.C., Adebayo, M.A., Prola, L.D.T., Lima, E.C., Cataluna, R., Feris, L.A., Puchana Rosero, M.J., Machado, F.M., Pavan, F.A., Calvete, T., 2014. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. **The Chemical Engineering Journal, 248**: 315-326.

152. Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S., 2010. Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. **Journal of Hazardous Materials, 173**(2): 292- 297.

153. Yan, X. F., Fan, X. R., Wang, Q., Shen, Y., 2017. An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. Thermal Science, 21(4): 1645- 1649.

154. Elmorsi, T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., Ismaiel, A.M., 2014. Kinetic and equilibrium ısotherms studies of adsorption of pb(ıı) from water onto natural adsorbent. **Journal of Environmental Protection, 5**:1667-1681.

155. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society, 40: 1361-1403.

156. Azizian, S., Haerifar, M., Bashiri, H., 2009. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling. **Chemical Engineering Journal, 146(**1): 36-41.

157. Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American chemical society, 11**: 2221-2295.

158. Wei Ye., Yang Yang., 2021. Design with modellig techniques, 109-183. In: Industrial Ventilation Design Guidebook (Eds: Goodfellow. H, Wang. Y,) Academic press Cambridge.

159. Vijaya, Y., Popuri, S.R., Boddu, V.M., Krishnaiah, A., 2007. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. **Carbohydrate Polymers, 72(**2): 261–271.

160. Türkyılmaz, A., Işınkaralar, K., 2020. Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorpsiyon ile antibiyotiklerin (tetrasiklin ve penisilin g) giderimi. **Türkiye Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8(**3):943-951.

161. Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M., 2006. Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: application of two-parameter and threeparameter isotherm models. **Journal of hazardous materials, 133**(1-3): 304-308.

162. Weber, W. J., 1972. Physicochemical Processes: For Water Quality Control, Wiley Interscience Newyork, 199-255.

163. Dağlı, S., Akça, L., 2007. Yapay sulak alan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, **İtü dergisi, 17**(1): 51-59.

164. Ayawei, N., Ebelegi, A. N., Wankasi, D., 2017. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of chemistry, 11**.

165. Seung Woo Nama, S.W., Choi. D.C., Kimb. S.Y., Namguk, H., Zoha K.D., 2014. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials, 270**:144-152.

166. Khezami, L., Capart, R., 2005. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials, 123**: 223-231.

167. Mor, S., Ravindra, K., Bishnoi, N.R., 2007. Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal. **Bioresource Technology, 98**: 954–957.

168. Amin, M., Alazba, A., Shafiq, M., 2015. Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: ısotherms, kinetics and thermodynamics. **Sustainability, 7**(11): 15302–15318.

169. Wiesner, M.R., Buckley, C.A., 1996. Principles of rejection in pressure driven membrane processes, 514-517 In: Water Treatment Membrane Processes (Eds: Mallevialle, J. Odendaal, P.E. Wiesner, M.R.) McGraw Hill New York.

170. Meng, F., Chae, So R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.S., Yang, F., 2009. Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. **Water Research, 43**:1489-1512.

171. Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C., 2006. Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. **Journal of Membrane Science, 270**: 88-100.

172. Fick, J., Lindberg, R.H., Tysklind, M., Larsson, D.G.J., 2010. Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals. **Regulatory toxicology and pharmacology, 58**(3)-516-523.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Buket ERGİN

Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2013
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği	2010
Lise	Sema Yazar Anadolu Lisesi, Kayseri	2003

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görev**
2019-Halen	Kayseri Büyükşehir Belediyesi	3
2011-2019	Kayseri Su ve Kanalizasyon İdaresi	9

YABANCI DİL

İngilizce