



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**ATIKSU GERİ KAZANIMI YAPILAN İLERİ**  
**BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİNDE**  
**VE PİLOT ÖLÇEKLİ MEMBRAN**  
**PROSESLER İLE (UF, NF, RO)**  
**MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİ**

**Kaan Batuhan NAS**

**YÜKSEK LİSANS**  
**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temmuz-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Kaan Batuhan NAS tarafından hazırlanan “ATIKSU GERİ KAZANIMI YAPILAN İLERİ BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİNDE VE PİLOT ÖLÇEKLİ MEMBRAN PROSESLER İLE (UF, NF, RO) MİKROKİRLİTİCİLERİN GİDERİMİ” adlı tez çalışması 02.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Ali TOR

#### Danışman

Prof. Dr. Bilgehan NAS

#### Üye

Doç. Dr. Esra YEL

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 115Y167 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Kaan Batuhan NAS

Tarih: 02.07.2019



## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

#### ATIKSU GERİ KAZANIMI YAPILAN İLERİ BİYOLOJİK ATIKSU ARITMA TESİSİNDE VE PİLOT ÖLÇEKLİ MEMBRAN PROSESLER İLE (UF, NF, RO) MİKROKİRLİTİCİLERİN GİDERİMİ

**Kaan Batuhan NAS**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Bilgehan NAS**

**2019, 84 Sayfa**

**Jüri**

Bu çalışmada, 200.000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli ileri biyolojik atıksu arıtma tesisinin (AAT) ham atıksu ve arıtılmış atıksuyunda mikrokirleticilerin (MK) seviyeleri ve giderimleri araştırılmıştır. Bunun yanında aynı AAT'nin arıtılmış atıksuyu ile beslenen 90 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) proseslerinden oluşan pilot ölçekli membran tesisinin ünite çıkışlarında MK seviyeleri ve giderimleri araştırılmıştır. Fitalat ester grubundan (BBP, DEHP, DnOP), PAH grubundan (Benzo[b]fluoranten, Benzo[k]fluoranten, Benzo(a)piren, Indeno[1,2,3-cd]piren, Benzo[g,h,i]perilen, Fluoranten, Antrasen, Naftalin) ve ağır metallerden (Cd, Pb, Hg, Ni) olmak üzere 15 MK 1 yıl boyunca izlenmiştir. FE ve PAH için alınan numunelerin ekstraksiyon işlemleri gerçekleştirildikten sonra GC-MS ile ağır metaller ise ICP-MS ile analiz edilmiştir. Ham atıksuda tespit edilen en yüksek MK konsantrasyonu ağır metal grubundan Nikel (19313 ng/L) ve FE grubundan DEHP (9817,8 ng/L) olmuştur, en düşük konsantrasyon ise PAH grubundan Benzo[k]fluoranten (14,4 ng/L) ve Benzo[g,h,i]perilen (20,8 ng/L) olmuştur. FE grubu için sırasıyla BBP, DNOP ve DEHP için biyolojik arıtma prosesi ile giderim verimi sırasıyla %19, %44 ve %82 olmuştur. PAH'ların fizikokimyasal özellikleri AAT'lerin giderim verimlerini etkilemektedir, en küçük molekül ağırlığa (2 halka) sahip Naftalinin en yüksek verimle giderilirken halka sayısı en fazla (6 halka) olan Benzo[g,h,i]perilen de negatif verim elde edilmiştir. Ağır metallerin biyolojik arıtma ile giderim verimleri <%55 olarak hesaplanmıştır. UF proseslerin düşük giderim verimleriyle tek başına MK gideriminde etkin olmadığı, MK gideriminde NF ve RO arasındaki giderim veriminin birbirine yakın olduğu, bu yüzden ilk yatırım ve işletme maliyeti daha düşük olan NF'in tercih edilebileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Mikrokirleticiler, Atıksu Arıtımı, Biyolojik Arıtma, Membran Prosesler, Poliaromatik Hidrokarbonlar, Fitalat Esterler, Ağır Metaller

## ABSTRACT

### MS THESIS

# REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS THROUGH A ADVANCED BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT PLANT IN A PILOT SCALE MEMBRANE PLANT (UF, NF, RO) USING

**Kaan Batuhan NAS**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Environmental Engineering**

**Advisor: Prof.Dr. Bilgehan NAS**

**2019, 84 Pages**

**Jury**

In this study, the levels and removal of micropollutants (MP) from raw wastewater and treated wastewater of advanced biological wastewater treatment plant (WWTP) with 200.000 m<sup>3</sup>/day capacity were investigated. In addition, MP levels and removals were investigated at the unit outputs of the pilot scale membrane plant consisting of ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) processes with 90 m<sup>3</sup>/day capacity fed with treated wastewater of the same WWTP. Phthalate ester group (BBP, DEHP, DnOP), PAH group (Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene Benzo[g,h,i]perylene, fluoranthene, anthracene, naphthalene) and heavy metals (Cd, Pb, Hg, Ni) were monitored for 1 year. After extraction of FE and PAH samples, GC-MS and heavy metals were analyzed by ICP-MS. The highest MK concentrations in the crude wastewater were Nickel (19313 ng/L) from the heavy metal group and DEHP (9817.8 ng/L) from the FE group, while Benzo[k]fluoranthene (14.4 ng/L) and Benzo[g,h,i]perylene (20.8 ng / L) from the PAH group was the lowest. For the FE group, the biological treatment process for BBP, DnOP and DEHP respectively was 19%, 44% and 82%, respectively. Physicochemical properties of PAHs affect the removal efficiencies of WWTPs. The removal efficiency of heavy metals by biological treatment was calculated as <55%. UF processes were found to be ineffective in MP removal with low removal efficiencies, the removal efficiency between NF and RO was similar in MP removal, so NF with lower initial investment and operating costs could be preferred.

**Keywords:** Biological treatment, Heavy metals, Membrane processes, Micropollutants, Phtalate esters, Polyaromatic hydrocarbon, Removal efficiency, Wastewater treatment

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamda planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren değerli hocam Prof.Dr. Bilgehan Nas'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan Mustafa Cop ve Sefa Turgut'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü destek ve sevgilerini benden esirgemeyen, yaşamım boyunca her zaman yanımda olarak benim bu günlere gelmemi sağlayan sevgili aileme çok teşekkür ediyorum.

Kaan Batuhan NAS  
KONYA – 2019

## İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ .....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZET .....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ .....	3
2.1. Mikrokirleticiler .....	3
2.2. Fitalat Esterler (FE) .....	6
2.2.1. Fitalat Esterlerin Kaynakları ve Oluşumu .....	7
2.2.2. Fitalat Esterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
2.2.3. Fitalat Esterlerin İnsan Sağlığına Etkisi.....	9
2.2.4. FE'lerin Su Kaynaklarında Akıbeti .....	11
2.3. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) .....	12
2.3.1. PAH'ların Kaynakları ve Oluşumu.....	13
2.3.2. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	13
2.3.3. PAH'ların İnsan Sağlığına Etkisi.....	15
2.3.4. PAH'ların Su Kaynaklarında Akıbeti .....	16
2.4. Ağır Metaller.....	17
2.4.1. Ağır Metallerin Kaynakları ve Oluşumu .....	17
2.4.2. Ağır Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	18
2.4.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkisi .....	18
2.4.4. Ağır Metallerin Su Kaynaklarında Akıbeti.....	20
2.5. Atıksu Arıtma Tesislerinde MK Giderim Yöntemleri.....	21
2.5.1. Aktif Çamur Prosesi.....	22
2.5.1.1. Hidrolik Bekletme Süresi (HRT) ve Çamur Yaşının (SRT) Etkisi .....	23
2.5.1.2. Çözünmüş Oksijen (ÇO) Konsantrasyonu Etkisi .....	26
2.5.1.3. Sıcaklık ve pH Etkisi .....	27
2.5.2. Membran Prosesler .....	28
2.5.2.1. Membran Proseslerin Tarihi .....	29
2.5.2.2. Membranların Sınıflandırılması.....	31
2.5.2.3. Mikrofiltrasyon (MF) Prosesi .....	39
2.5.2.4. Ultrafiltrasyon (UF) Prosesi.....	42
2.5.2.5. Nanofiltrasyon (NF) Prosesi .....	43
2.5.2.6. Ters Osmoz (RO) Prosesi .....	45
2.6. Atıksu Arıtma Tesislerinde MK'ların Akıbetleri ve Giderimi .....	48
2.6.1. Fitalat Esterler (FE) .....	48
2.6.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) .....	50
2.6.3. Ağır Metaller.....	53

<b>3. MATERYAL METOD</b> .....	<b>56</b>
3.1. Mikrokirletici İzlemesi Yapılan Atıksu Arıtma Tesisleri .....	56
3.1.1. Konya Atıksu Arıtma Tesisi .....	56
3.1.2. Pilot Ölçekli Membran (UF, NF, RO) Tesisi.....	58
3.2. Numune Alma Noktaları.....	62
3.2.1. Numune Alınması, Saklanması ve Ön İşlemler.....	64
3.3. Mikrokirletici Analizleri .....	65
3.3.1. Numunelerin Ekstraksiyonu .....	65
3.3.2. FE'lerin ve PAH'ların Analizi .....	67
3.3.3. Ağır Metallerin Analizi.....	69
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI</b> .....	<b>70</b>
4.1. Konya Kentsel Atıksuyunda Mikrokirleticilerin Seviyeleri .....	70
4.2. Biyolojik Arıtma ve Membran Prosesler ile Fitalat Esterler (FE)'in Giderimi ...	71
4.3. Biyolojik Arıtma ve Membran Prosesler ile Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)'ın Giderimi .....	73
4.4. Biyolojik Arıtma ve Membran Prosesler ile Ağır Metallerin Giderimi.....	76
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>80</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>84</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>95</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

°C	:	Santigrat Derece
C	:	Karbon
Cd	:	Kadmiyum
cm <sup>3</sup>	:	Santimetreküp
Fe <sub>3</sub> Cl	:	Demir Üç Klorür
g	:	Gram
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	:	Hidrojen Peroksit
Hg	:	Cıva
K <sub>d</sub>	:	Katı-Su Dağılım Katsayısı
kg	:	Kilogram
K <sub>H</sub>	:	Henry Yasası Sabiti
K <sub>oc</sub>	:	Organik Karbon Üzerine Adsorplanma Katsayısı
K <sub>ow</sub>	:	Oktanol Su Dağılım Katsayısı
L	:	Litre
Log	:	Logaritma
m	:	Metre
m <sup>3</sup>	:	Metreküp
mg/kg	:	Miligram/Kilogram
mg/L	:	Miligram/Litre
mL	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
N	:	Azot
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:	Sodyum sülfat
ng	:	Nanogram
ng/g	:	Nanogram/Gram
ng/L	:	Nanogram/Litre
ng/m <sup>3</sup>	:	Nanogram/Metreküp
Ni	:	Nikel
Pa	:	Pascal
Pb	:	Kurşun
Zn	:	Çinko
µg/L	:	Mikrogram/Litre

### Kısaltmalar

AAT	:	Atıksu Arıtma Tesisi
AKM	:	Askıda Katı Madde
AO	:	Anoksik-Oksik
B[a]P	:	Benzo(a) piren
B[b]F	:	Benzo[b] Fluoranten
B[ghi]P	:	Benzo[g,h,i]perilen
B[k]F	:	Benzo[k]Fluoranten
BBP	:	Benzilbütülfitalat
BOİ	:	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇKS	:	Çevresel Kalite Standartları
DEHP	:	Di-iki-etilhekzil fitalat
DEP	:	Di-etil fitalat

<b>DMP</b>	: Di-metil fitalat
<b>DnBP</b>	: Di-n-bütilfitalat
<b>DnOP</b>	: Di-n-oktilfitalat
<b>ED</b>	: Elektrodializ
<b>EDC's</b>	: Endokrin Bozucu Kimyasallar
<b>EDTA</b>	: Etilendiamin Tetraasetik Asit
<b>FE</b>	: Fitalat Ester
<b>Flr</b>	: Fluoranten
<b>GC-MS</b>	: Gaz kromatografi kütle spektrometre
<b>HRT</b>	: Hidrolik Bekletme Süresi
<b>I[cd]P</b>	: İndeno[1,2,3-cd] piren
<b>IOP</b>	: İleri Oksidasyon Prosesi
<b>KOİ</b>	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
<b>KOSKİ</b>	: Konya Su ve Kanalizasyon İdaresi
<b>LOD</b>	: Tespit Limiti
<b>LOQ</b>	: Tayin Limiti
<b>MBR</b>	: Membran Bioreaktör
<b>MCL</b>	: Maksimum Konsantrasyon Limiti
<b>MK</b>	: Mikrokirletici
<b>MLSS</b>	: Karışık Sıvı Askıda Katı Madde
<b>MTHN</b>	: Metoksitetralin
<b>NF</b>	: Nanofiltrasyon
<b>Nf</b>	: Naftalin
<b>PA</b>	: Aromatik Poliamidler
<b>PAC</b>	: Toz Aktif Karbon
<b>PAH</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
<b>PAN</b>	: Poliakrilonitril
<b>PES</b>	: Polietersülfon
<b>PhAC</b>	: Farmasötik Etkin Bileşik
<b>PPCP</b>	: Farmasötik ve Kişisel Bakım Ürünleri
<b>PSf</b>	: Polisülfon
<b>PVC</b>	: PoliVinil Klorür
<b>PVDF</b>	: Polivinilidiflorür
<b>RO</b>	: Ters Ozmoz
<b>SDS</b>	: Sodyumdodesil Sülfat
<b>SRT</b>	: Çamur Yaşı
<b>SÜ-İLTEK</b>	: Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezi
<b>THM</b>	: Trihalometan
<b>TrOC</b>	: İz Organik Kirletici
<b>UF</b>	: Ultrafiltrasyon
<b>US EPA</b>	: Amerika Çevre Koruma Ajansı
<b>UV</b>	: Ultraviyole
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>YSKY</b>	: Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği

## 1. GİRİŞ

Mikrokirleticiler (MK) veya öncelikli kirleticiler, organik veya inorganik, düşük konsantrasyonlarda çevreye ve insan sağlığına önemli etkileri olan kirleticilerdir. Başlıca MK'lar arasında; fitalat esterler (FE), farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, pestisitler, uçucu organikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve ağır metaller yer almaktadır. Küresel nüfus arttıkça, sanayi ve üretimde büyüme devam ettikçe, kimyasal üretimini de artacağı düşünülmektedir. Avrupa'da ticari kaydı bulunan 100.000'den fazla bileşik bulunmaktadır ve bunların çoğu yaşam döngüsünün bir aşamasında su kütlelerine taşınabilmektedir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) temiz suya ulaşamayan 1 milyardan fazla insan olduğunu tahmin ediyor, dünya çapında; su kirliliği nedeniyle her gün 4000 çocuğun öldüğü bildiriliyor. Bu nedenle dünyamızın çevresel kirlenmenin etkisiyle içme suyu krizi ile karşı karşıya kalacağı düşünülmektedir, mevcut su kaynakları insan faaliyetleri ve endüstriyel deşarjlardan dolayı kirlenmektedir. Eğer uygun arıtma teknolojileri geliştirilmez ve uygulanmaz ise, yakın gelecekte MK'ların deşarjının artmasıyla su kalitesi ve ekolojik sistemde ciddi problemler oluşacak, bunun sonucunda ise daha ciddi sağlık sorunları ile karşı karşıya kalacağız. Bu kapsamda, AAT'lerde MK'ların izlenmesi ve kontrolü hem su ortamındaki yüklerinin, baskılarının ve etkilerinin tespiti açısından hem de arıtılmış atıksuların farklı yeniden kullanım imkanlarının değerlendirilmesi açısından önemlidir.

MK'ların giderim mekanizmaları suda bulunan her bileşiğin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır. Aynı grup içindeki bileşikler, küçük veya büyük kütleli olmaları, hidrofobik veya hidrofilik olmaları, adsorbe olması, uçucu veya yarı uçucu olması, biyolojik olarak parçalanabilir olması gibi özelliklerine göre arıtma tesislerindeki giderim mekanizmaları ve giderim verimleri değişkenlik göstermektedir.

Literatürde, yapılan çalışmaların birçoğunun laboratuvar ölçeğinde olduğu, sentetik atıksularla çalışıldığı, tek grup MK'lerin değerlendirildiği görülmektedir.

Bu tezde gerçek ölçekli ileri biyolojik atıksu arıtma tesisinde (AAT) ve arıtma tesisi çıkışıyla beslenen 90 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmoz (RO) proseslerinden oluşan pilot ölçekli membran tesisinde 3 farklı gruptaki 15 farklı MK (Çizelge 1.1) incelenmiştir. Çoğu MK'ların en büyük kaynakları olarak endüstriyel faaliyetler olarak gösterilmektedir, incelenen Konya AAT'nin de kentsel bir

atıksu arıtma tesisi olması, MK'ların akıbetleri, giderim mekanizmaları ve giderim verimlerinin gerçek ölçekli bir ileri biyolojik AAT'de izlenmesi açısından önemlidir.

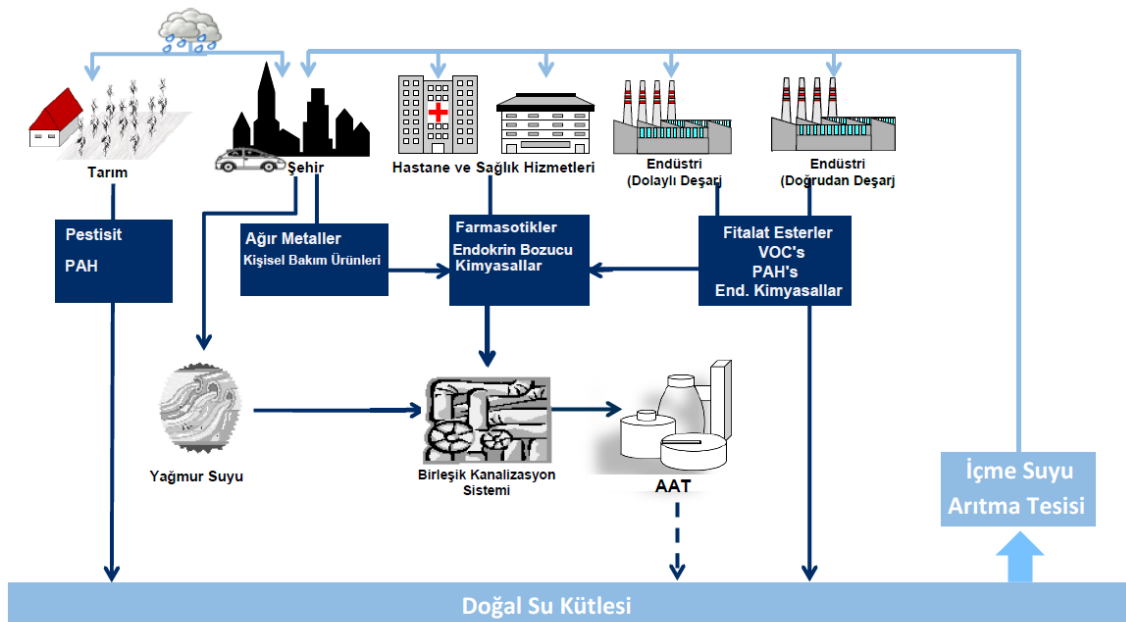
**Çizelge 1. 1.**Tez kapsamında araştırılan MK grupları ve MK'ler

<b>MK Grubu/MK Adı</b>		
<b>Fitalat Esterler</b>	<b>Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar</b>	<b>Ağır Metaller</b>
Benzil Bütil Fitalat (BBP)	Benzo[b]fluoranten	Kadmiyum (Cd)
Di-2-Etilhekzil Fitalat (DEHP)	Benzo[k]fluoranten	Kurşun (Pb)
Di-n-ktıl Fitalat (DNOP)	Benzo(a)piren	Civa (Hg)
	Indeno[1,2,3-cd]piren	Nikel (Ni)
	Benzo[g,h,i]perilen	
	Fluoranten	
	Antrasen	
	Naftalin	

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

### 2.1. Mikrokirleticiler

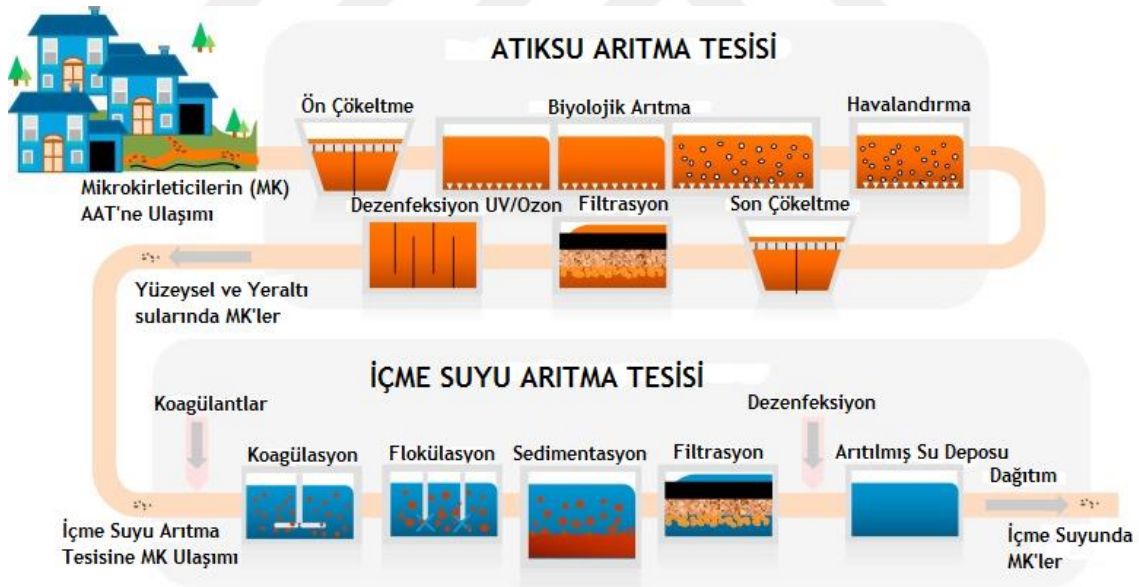
Dünyada artan kimyasal madde tüketimi ve kullanımı yüzeysel ve yeraltı sularının kimyasal kirliliğinin artmasına neden olmuş ve insan sağlığı, sucul ekosistem üzerinde riskler oluşturmaya başlamıştır. Su kaynaklarında çok düşük konsantrasyonlarda ( $\mu\text{g/L}$  ve  $\text{ng/L}$ ) bulunmasına rağmen MK'lar, binlerce çeşitleri olması, metabolitleri bulunması ve birbirleriyle olan etkileşimleri göz önüne alındığında, insan sağlığı ve ekolojik çevre için endişe kaynağıdır (Schwarzenbach ve ark., 2006). MK'lar genellikle düşük konsantrasyonlarda dahi canlı organizmalar için olumsuz etkiler yaratabilecek kimyasal bileşikler olarak tanımlanmaktadır (Chèvre ve Erkman, 2011). MK'ların, sucul organizmalar üzerinde toksik etkileri, biyobirikim yoluyla besin zincirinin üst halkalarındaki canlılara ulaşması, ekosistemde yarattığı kalıcı değişiklikler, sedimanda birikim yapması ve kullanılabilir su kaynaklarını azaltması sucul çevre açısından önemini ortaya koymaktadır. Kanalizasyon sistemlerinde meydana gelen kayıp ve kaçaklar, arıtma tesisine alınmadan deşarj edilen pik debiler, arıtılmamış atıksular, MK'ların içme suyu kaynaklarına taşınmasına, sucul ekosisteme zarar vermesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, bu kirleticilerin giderimini ve akıbetini belirlemeye yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 2.1'de MK'ların kaynakları, oluşumu ve sucul ekosisteme taşınımları gösterilmiştir.



Şekil 2. 1. MK'ların kaynakları, oluşumu ve sucul ekosistem taşınımları

MK'lar ile ilgili ilk çalışma 1965 yılında steroidlerin AAT'lerde ki düşük giderim verimleri üzerine yapılmıştır (Stumm-Zollinger ve Fair, 1965). Daha sonra 1970 ve 1980'ler de AAT'lerde hormon ve ilaçların varlığının tespit edilmesiyle devam etmiştir. Bu zamana kadar yapılan çalışmalar, tespit edilen konsantrasyonların çok düşük olmaları ve toksik etkileri hakkında sınırlı bilgilerin olması nedeniyle göz ardı edilmiştir (Tabak ve Bunch, 1970; Tabak, 1981). Laboratuvar teknolojisinde yaşanan ilerleme ile sucul ekosisteme doğrudan veya dolaylı yoldan etki eden MK'ların varlığı, tespiti ve mekanizmaları hakkında yapılan çalışmalar ve bilgiler artış göstermektedir.

Son yıllarda sucul çevrede MK oluşumunun artması dünya çapında endişe verici bir sorun olmaya başlamıştır. Günümüz evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisleri özellikle MK'ları gidermek için tasarlanmamıştır. Bu yüzden MK'ların birçoğu atıksu arıtma prosesleri boyunca herhangi bir işleme tabi tutulmadan veya kısmi giderimlerle deşarj noktasına kadar gelebilmektedir. Şekil 2.2'de içme sularına MK'ların taşınımı gösterilmiştir.



Şekil 2. 2. İçme suyuna MK'ların taşınımı

MK'lar; fitalat esterler (FE), farmasötikler, kişisel bakım ürünleri (PCP), streoid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, pestisitler, uçucu organikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve ağır metaller olarak gruplandırılmaktadır. Bu tez çalışmasında FE'ler, PAH'lar ve ağır metaller incelenecek olsa da diğer MK grupları içinde kaynak araştırması yapılarak kısaca bilgi verilmiştir.

## **MK Sınıfları**

- 1) Pestisitler
- 2) İlaç Etken Maddeler
- 3) Organik Çözücüler ve Uçucu Organikler (VOCs)
- 4) Fitalat Esterler (FE) ve Plastikleştiriciler
- 5) Poli Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)
- 6) Ağır Metaller

Yapılan çalışmalarda yeraltı ve yüzeysel sularda ve sucul ekosistem içerisinde yaşayan canlılarda yüksek konsantrasyonlarda pestisit varlığı tespit edilmiştir. Toksik ve kanserojen özellikleri olan pestisitlerin yeraltı sularına dahi taşındığını ve su kaynaklarını kirlettiği düşünülmektedir (Kolpin ve ark., 1998; Gilliom, 2007). Pestisitler, farklı çevresel ortamlara kolayca adapte olan ve geçiş yapabilen bileşiklerdir. Şu an kullanımı olmayan ve yasaklanmış olan bazı organoklorlu pestisitlerin 20 yıl sonra dahi yüzeysel sularda tespit ediliyor oluşu ekosistem içerisinde etkilerinin sürdüğünün bir göstergesidir (Arias-Estévez ve ark., 2008). Amerika Çevre Koruma Ajansı (US EPA) tarafından yayınlanan raporda yüzeysel sularda 76 farklı, yeraltı sularında ise 46 farklı pestisit türünün olduğu belirtilmiştir. Pestisitlerin özellikle kanser, genetik bozukluklar, nörolojik rahatsızlıklar, bağışıklık sistemine etkilerini içeren toksikolojik çalışmalarda, potansiyel sağlık riskleri olduğu belirlenmiştir (McKinlay ve ark., 2008). Dünya’da pestisit ticaretinin büyüklüğü yaklaşık olarak 45 milyar USD iken Türkiye pazarının yaklaşık 600 milyon USD olduğu tahmin edilmektedir.

Arıtılmış evsel atıksularda farmasötiklerin tespiti ABD’de kolesterol düzenleyici bir ilacın 0,8-2 µg/L seviyelerinde ölçülmesi ile başlamıştır (Garrison ve ark., 1976). Avrupa’da yapılan çalışmalarda ise AAT çıkışlarında, yer altı ve yüzeysel sularda 100’den fazla ilaç bileşiği tespit edilmiştir (Heberer, 2002).

Hastane atıksularının atıksu arıtma tesisine ulaşan toplam ilaç yüküne katkısı genellikle % 10-15’ten daha azdır. Bu durum, bazı ilaçların sadece hastanelerde kullanımı olsa bile çoğunlukla hastalara ayakta tedavi yapılması ve ilaçların evde kullanılmasından kaynaklanmaktadır (Langford ve Thomas, 2009; Ort ve ark., 2010). Ayrıca kullanılan ilaçların %50’sinden fazlası insan metabolizmasında kullanılmadan atılmaktadır (Lienert ve ark., 2007). Günde 2 litre su içerek tüm yaşam boyunca (70 yıl) vücudumuza alınan MK dozu, çalışılan 58 ilacın çoğu için, Tanımlanmış Günlük Dozun (DDD) %10’undan

daha azına karşılık gelmektedir. Dolayısıyla farmasötiklere içme suyu yoluyla maruz kalmanın, doğrudan ilaç kullanımı ile karşılaştırıldığında, etkisinin çok daha düşük olduğu düşünülmektedir. Fakat farklı farmasötiklerin düşük dozlarının, birbirleri ile etkileşimleri sonucu oluşan maruziyetin etkisi tam olarak bilinmemektedir (Richardson, 2003; Sanderson, 2011).

Dünya’da ilaç pazarının büyüklüğü yaklaşık 1,1 trilyon USD olduğu tahmin edilmektedir. Sağlık Bakanlığının 2014 yılında yayınladığı rapora göre, Türkiye’de 10 yılda kişi başına ilaç tüketimi %100 artmıştır, yılda 25 kutu ilaç tüketilmektedir, ilk sırayı mide-bağırsak ve metabolizma ilaçları almaktadır.

Uçucu organik bileşikler (VOC), ortam sıcaklığında yüksek buhar basıncına ve düşük kaynama noktalarına (<50°C) sahiptir. Boyama faaliyetlerinde, yakıtlarda, kozmetiklerde, solvent temizliğinde, dezenfektanlarda yaygın olarak kullanılırlar ve genellikle kentsel atıksularda önemli konsantrasyonlarda bulunurlar. VOC’ler, yeraltı ve yüzey üstü su kaynaklarının kirliliği, su ekosistemi ve insan sağlığı açısından büyük öneme sahiptirler. Su ortamında bir seri biyokimyasal reaksiyon ile daha toksik olan yan ürünlere dönüşebildikleri rapor edilmiştir (Økland ve ark., 2005; Tobiszewski ve Namieśnik, 2011). Suda düşük çözünürlükte (hidrofobik) olmalarından dolayı, konsantrasyonları da düşüktür. Suların klorlanması sonucu dezenfeksiyon yan ürünleri olarak oluşan trihalometan (THM)'lar bu sınıfa girerler. Dünya genelinde VOC emisyonlarının “1437 milyon ton/yıl biyogenik kaynaklardan, 462 milyon ton/yıl” antropojenik kaynaklardan oluştuğu tahmin edilmektedir (Badjagbo ve ark., 2007).

## **2.2 Fitalat Esterler (FE)**

FE'ler çoğunlukla plastik üretiminde esneklik, saydamlık ve dayanım gibi özelliklerin artırılması amacı ile kullanılırlar. Bunun dışında ilaç sanayi, kişisel bakım ürünleri, sağlık ekipmanları, deterjanlar, oyuncaklar, paketleme ürünleri, boya, kozmetik ve pestisitler gibi birçok son üründe ve bunların atık sularında bulunmaktadır.

FE’ler, endokrin bozucu kimyasallar (EDC’s) olarak kabul edilen kimyasal maddeler arasındadır (Horn ve ark., 2004). Bu kimyasalların potansiyel olarak tehlikeli yapılara sahip olmaları, bu bileşiklerin çevresel akıbetleri konusundaki küresel ilginin artmasına neden olmuştur. Dünya’da farklı kullanım amaçlarına yönelik 60’ın üstünde



fitalat üretildiği düşünülmektedir. Üretimi ve kullanımını çoğunlukla endüstriyel kaynaklı olan FE'lerin atıksu arıtma tesislerinde giderim verimleri çoğunlukla yetersiz kalmaktadır (Xue ve ark., 2010).

Toksisiteleri, kanser yapıcı ve endokrin bozucu etkileri nedeniyle birçok ülkede FE'lerin kullanımına düzenlemeler ve yasaklamalar getirilmiştir. Tüm olumsuz etkileri göz önüne alındığında, FE'lerin tamamen veya zararlı etkilerini düşürecek seviyelerde arıtılmaları gerekmektedir.

### 2.2.1 Fitalat Esterlerin Kaynakları ve Oluşumu

FE'ler plastik malzemelere dayanıklılık ve esneklik vermesi amacıyla kullanılan insan yapımı bileşiklerdir. FE'lerin yıllık üretim miktarları 1975'te 1,8 milyon ton, 2009'da 6,2 milyon ton, 2011'de 8 milyon ton ile küresel üretim miktarları giderek artmaktadır (Peijnenburg ve Struijs, 2006; Meng ve ark., 2014; Net ve ark., 2015).

Endüstrilerde %80 oranında en yaygın olarak kullanılan büyük molekülü FE'ler, vinil plastikleştirici işlevi görmekte ve malzemenin esnekliğini, işlenebilirliğini ve çalışabilirliğini artırmaktadır (Staples, 2003). Alkil zincirinin alkol bazlı olması nedeniyle gıda ambalajları, oyuncaklar, kozmetik, farmasotik, çözücü, yapıştırıcı, boru hatları, boyalar, insektisitler, temizlik materyalleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Schettler, 2006). Bunun dışında ilaç sanayi, kişisel bakım ürünleri, sağlık ekipmanları, deterjanlar, oyuncaklar, paketleme ürünleri, boya, kozmetik ve pestisitler gibi birçok son üründe ve bunların atık sularında bulunmaktadır (Gao ve ark., 2014).

Di-2-etilhekzil fitalat (DEHP), yıllık üretimi 2 milyon tondan fazla olan en yaygın kullanılan fitalat esteridir. Üretilen DEHP'in %90'dan fazlası PVC için plastikleştirici ajan olarak kullanılmaktadır. DEHP, imitasyon deri, yağmurluk, ayakkabı, döşeme, tel ve kablo, masa örtüsü, duş perdesi, gıda ambalaj malzemesi, oyuncaklar, cam, alüminyum folyo, mantar, kauçuk, çözücüler ve teflon levhalarda bulunabilmektedir. Ayrıca medikal malzemelerde yüksek miktarda DEHP içerebilir. DEHP her yerde bulunabilen çevresel bir kontaminanttır. Polimerlere kovalent bağla bağlanmaz. Hegzan ve mineral yağlarda çözülmemektedir, hidrofobiktir.

BBP, gıda ambalajları, boyalar, deodorant, mobilya döşeme, sentetik deri malzemelerinde kullanılmaktadır. BBP'ye en çok gıdalar, özellikle yağ içeriği yüksek olan ürünler ile maruz kalınmakla beraber, hava ve sudan da geçiş olmaktadır (Yerlikaya, 2017).

Uzun zincirli FE'ler sıvı deterjanlarda, endüstriyel yağlarda, kâğıt ve mukavva imalatında ve pestisitlerde inert madde olarak kullanılmaktadır (Nakajima ve ark., 2010). Kısa zincirli fitalatlar ise, kişisel bakım ürünleri, parfümler, sabunlar, makyaj malzemeleri, boyalar, yapıştırıcılar veya enterik kaplı tabletlerde sıklıkla kullanılır (Guo ve ark., 2011; Hines ve ark., 2011).

Üretim süreçleri, kullanımları veya plastiğin ayrışması sırasında çevreye kolayca sızarlar. Çünkü, plastik polimerine kovalent bağlarla bağlı olmadıkları için plastiklerin kullanılmaları esnasında veya eskimiş PVC'lerden çevre ortamlarına kolaylıkla ulaşabilecekleri belirtilmektedir. (Dargnat ve ark., 2009; Clara ve ark., 2010).

### 2.2.2. Fitalat Esterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

FE'ler; renksiz, kokusuz ve uçucu bileşiklerdir. Yağda çözünürlükleri yüksektir, organik yapıları sayesinde ise su ve havada taşınabilmektedir. FE'lerin kimyasal özellikleri birbirine benzer olmasına rağmen her FE'nin kendine özgü fiziksel ve kimyasal karakteristikleri vardır ve biyolojik organizmaları farklı şekillerde etkilemektedir (Kamrin, 2009). FE'ler küçük molekül ağırlıklı ve büyük molekül ağırlıklı olarak iki grupta sınıflandırılmaktadır. Küçük molekül ağırlıklı FE, atıksu arıtma proseslerinde büyük molekül ağırlıklı FE'lere göre daha kolay biyolojik olarak parçalanabilmektedir (Dargnat ve ark., 2009). Di-etil hekszilfitalat (DEHP), DnOP, BBP gibi büyük moleküler ağırlıklı FE bileşikleri plastik üretiminde sıklıkla kullanılırken, di-etil fitalat (DEP), di-metil fitalat (DMP) ve di-n-bütülfitalat (DnBP) gibi küçük molekül ağırlıklı FE'ler çoğunlukla kozmetik sektöründe ve vernik kaplama endüstrisinde kullanılmaktadır.

FE'lerin sudaki çözünürlükleri artan molar hacim veya alkil bağının uzunluğu ile azalmaktadır. Yüksek  $K_{ow}$  değerine sahip FE'ler organik maddelere ve yüzeylere kolayca geçebilmektedir. FE'lerin fotodegradasyon ve hidroliz oranları doğal koşullar altında çok yavaştır. FE'lerin bazik ortamlarda asidik pH'lara nazaran 4 kat daha hızlı hidroliz oldukları belirtilmektedir.

DEHP, BBP ve DnOP'a ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 2.1'de verilmiştir. (Staples ve ark., 1997)

**Çizelge 2. 1.** DEHP, BBP ve DnOP'un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Staples ve ark., 1997)

	Birim	DEHP	BBP	DnOP
Formül		C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
Alkil bağ uzunluğu		8	4 ve 6	8
Moleküler ağırlık	(g/mol)	390.57	312.4	390.6
Erime noktası	(C°)	-40	-35	-25
20 C°'deki Özgül Kütlesi	(g/cm <sup>3</sup> )	0.986	1.111	0.978
Çözünürlük	(mg/L)	2.49 x10 <sup>-5</sup>	3.8	2.49 x10 <sup>-5</sup>
Buhar Basıncı	(Pa)	2.52 x10 <sup>-5</sup>	2.49 x 10 <sup>-5</sup>	2.52 x10 <sup>-5</sup>
logK <sub>OW</sub>		7.73	4.7	7.73
logK <sub>OH</sub>		10.53	8.78	10.53
logK <sub>HS</sub>		-2.8	-4.08	-2.8
Henry Sabiti	(Pa.m <sup>3</sup> /mol)	3.95	0.205	3.95

### 2.2.3. Fitalat Esterlerin İnsan Sağlığına Etkisi

Her alana yayılan plastik materyallerden insana nüfuz eden kimyasal maddelerin tespit edilmesi ve sağlık üzerine etkilerinin ortaya konulması önem arz etmektedir. (Yerlikaya, 2017). FE içeren bileşikler üretilmeleri, taşınımları, ticari ve evsel her türlü kullanımları aşamalarında çevreye yayılmaktadırlar (Gomez-Hens ve Aguilar-Caballos, 2003).

Bazı FE'ler üreme için toksik olduğu, sucul hayvanlarda (ambifiler ve kabuklular) gelişimi bozduğu ve genetik mutasyona neden olduğu bilinmektedir (Clara ve ark., 2010). Vücutta yağ dokularında ve akciğer, böbrek gibi spesifik organlarda birikmekte ve moleküler hedeflere bağlanarak ve hormonal foksiyonlara müdalahe etmektedir (Mariana ve ark., 2016). BBP ise rinit ve egzema oluşumuna yol açmaktadır (Bornehag ve ark., 2004). Bunun yanında yapılan araştırmalar, BBP'in bebek ölümlerine, bebek sakatlıklarına ve bebek eşey organı gelişiminin durmasında efektif olduğu gözlenmiştir (HSDB, 2010). Kemirgenler üzerinde yapılan araştırmalarda DEHP'in yüksek maruziyetten sonra akciğerde tümör oluşumuna neden olduğu saptanmıştır. DEHP endokrin sisteme zarar vermekte, prematüre doğumlara ve astıma sebep olmaktadır. FE metabolitlerinin insan tükürüğü, amniotik sıvı, anne sütü gibi sıvılara geçişi araştırmacılar tarafından izlenmektedir (Jeddi ve ark., 2016).

Son yıllarda bazı kimyasallar; hormonal kontrol üzerindeki olumsuzluklar ile birlikte sucul organizmaların, vahşi yaşamın ve hatta insanların gelişimi üzerinde olumsuz etkilere yol açmaları nedenleri ile, endokrin sistem bozucular grubuna dahil edilmiştir (Matsui, 2008). Bu bileşiklerin; kısaltılmış adet döngüsü, kadınlarda meme kanseri, hipospadias, kriptorşidizm ve endometriyozis gibi problemlere yol açmaları

yanında insanlardaki farklı dokularda mutajenik ve kanserojen oldukları bilinmektedir (Becker ve ark., 2004; Balabanić ve ark., 2012; Park ve ark., 2012). Bu durum, aynı zamanda Avrupa Birliği'nin bazı FE'lerin kullanımına kısıtlamalar getirmesine neden olmuştur (Becker ve ark., 2004; Gao ve ark., 2014).

Avrupa Birliği'nin 2002 yılında yayınladığı endokrin bozucular ile ilgili raporunda yüzlerce kimyasal madde içinde çevre ve insan sağlığına zararı net olarak gösterilmiş 60 madde bulunmaktadır. Bu maddeler arasında FE'ler de yer almaktadır. FE'ler endokrin bozucu kimyasallar olarak kabul edilir ve düşük konsantrasyonlarda bile kanserojen etkiler gösterdiğinden şüphelenilmektedir (McKee ve ark., 2004). FE'ler çevrede kararlı ve doğada en fazla bulunan, insan yapımı kimyasallar arasındadır. Özellikle besin yoluyla belli seviyeye kadar biyokümülatiflerdir.

US EPA, DMP, DEP, DEHP, DnBP, BBP ve DnOP'u öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırmıştır (EPA, 2007). Avrupa Birliği, ABD, Japonya ve Kanada'da çocuk oyuncaklarında bazı ftalatların kullanımı kısıtlanmıştır (EU/2005/84/EC, 2005, CPSIA, 2008, HPA, 2010, (Net ve ark., 2015). DEHP, Avrupa Kimyasal Bürosu tarafından üremeyi engelleyen toksik maddeler sınıfında değerlendirilmektedir.

Ülkemizde ise, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın REACH tüzüğünü esas alan "Bazı Tehlikeli Maddelerin, Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmeliği (RG-20/3/2011-27880, 2011)"nde BBP için "Oyuncaklarda ve çocuk bakım eşyalarında, plastik materyal içinde ağırlıkça %0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda madde ya da karışım bileşeni olarak piyasaya arz edilemez veya kullanılamaz. Plastik materyal içinde ağırlıkça %0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda bu ftalatları içeren oyuncaklar ve çocuk bakım eşyaları piyasaya arz edilemez" ifadeleri bulunmaktadır. DnOP için ise, "Çocukların ağızlarına koyabilecekleri oyuncaklarda, çocuk bakım eşyalarında ve plastik materyal içinde ağırlıkça %0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda madde ya da karışım içerisinde piyasaya arz edilemez veya kullanılamaz. Plastik materyal içinde ağırlıkça %0,1'den daha yüksek konsantrasyonlarda bu ftalatları içeren oyuncaklar ve çocuk bakım ürünleri piyasaya arz edilemez" ifadeleri yer almaktadır (Yildiztekin ve ark., 2017).

#### 2.2.4. FE'lerin Su Kaynaklarında Akıbeti

Fitalat esterlerin atmosfer, su (nehirler, göller, yeraltı suyu, atıksu), toprak, çamur, sediment ve bazı gıda zincirlerinde biyolojik olarak birikim yaptığı kanıtlanmıştır (Staples ve ark., 1997).

Çoğunlukla endüstriyel kaynaklı olan FE'ler, atıksularda yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmekte, konvansiyonel arıtma yöntemleri ile etkin olarak giderilememektedir. Bu özellikleri nedeniyle arıtma tesislerinde ve alıcı su ortamlarında çevresel açıdan olumsuz etkilere neden olmaktadır.

Yüzey sularında, yer altı sularında, içme suyunda, suda ve sedimentte gerçekleştirilen çalışmalarda FE'ler tespit edilmiş, özellikle DEHP ve DBP varlığı dikkat çekici olmuş ve mevsim değişikliklerinden etkilendiği gözlenmiştir (Yuan ve ark., 2002; Sirivithayapakorn ve Thuyviang, 2010; Liu ve ark., 2013; Liu ve ark., 2014). Kentsel ve kırsal tatlı su kaynaklarında ölçülen FE konsantrasyonları önemli ölçüde değişkenlik göstermektedir (Teil ve ark., 2014). Kentsel alanlarda bulunan su kaynaklarında sanayinin de etkisiyle FE konsantrasyonu artış göstermektedir.

Tan ve arkadaşları tarafından 2016 yılında Çin'de yapılan araştırmada, arıtılmış atıksuyla sulanan tarım alanlarında, yeraltı sularıyla sulananlara göre daha yüksek seviyede FE konsantrasyonları tespit edildiği bildirilmiştir.

Çin'de Guangzhou şehrinde yapılan bir çalışmada, gölden alınan su ve çamur numunelerinin tümünde 16 farklı çeşit FE varlığı tespit edilmiştir. Gölde bulunan FE'lerin kaynakları olarak; yağmur suyu akışı, atmosferik çökeltme, arıtılmamış endüstriyel atıksu ve evsel kanalizasyon deşarjı olduğu belirtilmiştir. Yapılan çalışmada FE'lerin konsantrasyonları su numelerinde 1690-4072 ng/L, sediment numunelerinde 2270-74940 ng/g aralığında değişmektedir (Zeng ve ark., 2008).

Yapılan bir diğer çalışmada FE konsantrasyonu atmosferde 0,3-77 ng/m<sup>3</sup>, yüzey sularında 200-8400 ng/L, sediment numunelerinde 0,2-8,4 mg/kg, arıtma çamurlarında ise 28-154 mg/kg arasında tespit edilmiştir (Fromme ve ark., 2002).

FE'lerin su kaynaklarında tespit edilen konsantrasyonları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

**Çizelge 2. 2.**Fitalet Esterlerin su kaynaklarında tespit edilen konsantrasyonları

Lokasyon	BBP (ng/L)	DnOP (ng/L)	DEHP (ng/L)	Referans
Kaveri Nehri, Hindistan	40	30	510	(Selvaraj ve ark., 2015)
4 farklı Nehir, Kore	70	10-2070	-	(Cho ve ark., 2014)
Songhua Nehri, Çin	T.E-4390	690- 6140	2.260–11.600	(Gao ve ark., 2014)
Seine Nehri, Fransa	7-40	3-20	160–310	(Teil ve ark., 2007)
False Creek Harbor, Kanada	2–6	5–40	170–440	(Mackintosh ve ark., 2006)

T.E : Tepit Edilememiştir

Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde (RG-15/4/2015-29327) verilen “Yerüstü Su Kaynakları için Belirli Kirleticiler ve Çevresel Kalite Standartları” tablosunda FE’lerden DEHP, BBP ve DNOP’un ÇKS standartları Çizelge 2.3’te verilmiştir.

**Çizelge 2. 3.**Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği Belirli Kirleticiler Listesinde verilen FE ÇKS’leri

Kimyasalın Adı	YO-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	MAK-ÇKS Nehirler/Göller (µg/L)	YO-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)	YO-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)
<b>Ftalat Esterler</b>				
BBP	2,7	44	2,7	27
DnOP	1680	16800	1680	16800
DEHP	1,3	-	1,3	-

### 2.3 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), ekosistemde yaygın olan ve çoğunlukla biyokütle ve fosil yakıtlar gibi karbonlu malzemelerin eksik yanmalarının sonucu oluşan organik MK grubudur (Shen ve ark., 2013). PAH’lar çoğunlukla renksiz, beyaz veya soluk sarı renkli katı organik bileşiklerdir. PAH’lar nispeten yüksek desorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip, lipofilik yapıya sahip iki veya daha fazla aromatik benzen halkasından oluşur (Johnsen ve Karlson, 2005). Suda çözünürlükleri zayıf olmasına rağmen, kimyasal olarak stabil yapıları ile PAH'lar uzun süre yeraltı ve yüzey üstü sularda kalabilirler (Gutiérrez ve ark., 2018). Kanserojen ve mutajen özellikleri nedeniyle insan ve hayvan metabolizmasında kalıcı ve geri dönüşü olmayan hasarlara neden olurlar (Liu ve ark., 2017; Romero ve ark., 2018). PAH’ların toksite mekanizması olarak hücre zarlarına ve enzim sistemlerine zarar verdiği düşünülmektedir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

### 2.3.1 PAH'ların Kaynakları ve Oluşumu

Karasal bitki sentezi, mikrobiyal sentez ve volkanik aktiviteler gibi doğal aktiviteler sonucunda PAH'lar çevreye salınırlar. Bununla beraber, bu prosesler ile çevreye salınan PAH'lar orman yangınları, otlak yangınları ve antropojenik kaynaklar sebebiyle çevreye salınan PAH'lar ile karşılaştırıldığında çok düşük seviyede kalmaktadır (Sims ve Overcash, 1983). PAH'lar hem biyolojik süreçler sırasında hem de doğal yanma aktiviteleri (orman yangınları) veya insan yapımı yanma kaynaklarından (otomobil emisyonları ve sigara dumanı) eksik yanma ürünleri olarak oluşabilir, sigara ile ortama verilen PAH emisyonu diğer kaynaklara göre daha az olsa da insan sağlığını en fazla tehdit eden kanyaklardan birisidir (Vardar ve ark., 2004). Enerji elde etmek ve ısınmak için kullanılan, linyit, kömür, odun ve fosil yakıtlar da PAH emisyonunu arttırmaktadır. PAH'lar hava, toprak ve suda tespit edilir, çevrede her yerde görülür (Latimer ve Zheng, 2003; Baklanov ve ark., 2007). Bazı PAH'lar sanayide üretilmektedir. Antrasen; ahşap koruyucular için seyreltici, boya ve pigment üretiminde, fluoranten; zirai ilaçların, boyaların ve ilaçların üretiminde, piren ise pigment üretiminde kullanılmaktadır.

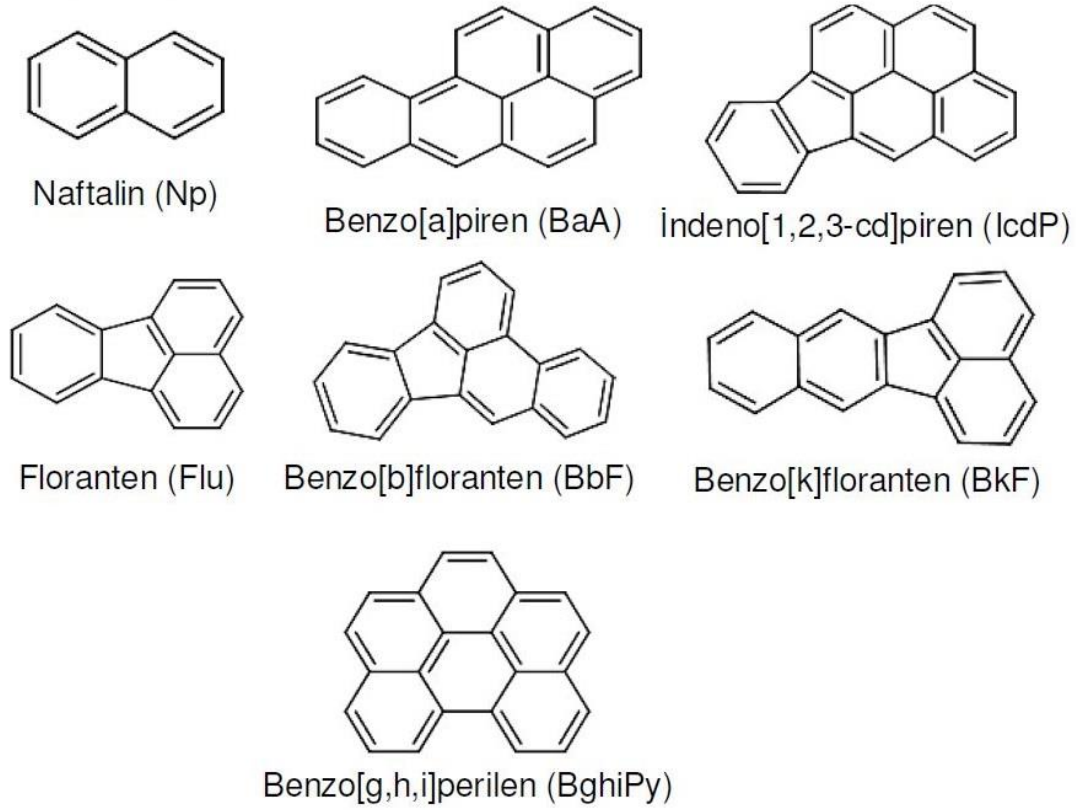
Antropojenik aktiviteler (askeri operasyonlar, araç emisyonları, tarımsal üretim, konutlarda atık yakılması, fosil yakıtların yanması, petrol endüstrisindeki sızıntılar, karbon siyahı üretimi, kömür katranı zifti ve asfalt, ısıtma ve enerji üretimi ve içten yanmalı motorlardan çıkan emisyonlar gibi), çevreye ciddi miktarlarda PAH salınımına neden olmaktadır (Manoli ve Samara, 1999; Ravindra ve ark., 2008).

### 2.3.2. PAH'ların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

“PAH” terimi sadece karbon(C) ve hidrojen(H) atomlarından oluşan bileşikleri ifade eder. Kimyasal olarak PAH'lar doğrusal ya da kümelenmiş dizilimde ikiden fazla kaynaşmış aromatik halkadan oluşan kimyasal bileşiklerdir. PAH'lar genellikle yüksek erime ve kaynama noktalarına sahiptirler bu yüzden katı formda bulunurlar (Masih ve ark., 2012). PAH'lar küçük molekül ağırlıklı (LMW) ve büyük molekül ağırlıklı (HMW) olmak üzere iki sınıfta değerlendirilir. Küçük molekül ağırlıklı PAH'lar, iki ve üç halka yapısına sahipken, büyük molekül ağırlıklı PAH'lar dört ve daha fazla halka yapısına sahiptir. Molekül ağırlığı küçük olan PAH'ların su içerisinde çözünürlükleri fazla ve buhar basınçları daha yüksektir. PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça su içerisindeki çözünürlükleri azalır fakat kanserojen özellikleri artar (Wenzl ve ark., 2006; Ferrarese ve

ark., 2008). PAH'ların su içerisindeki çözünürlükleri moleküler ağırlıkları ile neredeyse doğrusal olarak azalır (Heitkamp ve Cerniglia, 1989; Balati ve ark., 2015).

Tez kapsamında incelenen PAH'lar ve molekül yapıları Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2. 3. Tez kapsamında incelenen PAH'ların molekül yapısı

PAH'ların çevrede yayılmalarını sudaki çözünürlükleri, buhar basınçları,  $\log K_{ow}$ , gibi faktörler belirler. Çizelge 2.4'te bazı PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.  $K_{ow}$  bileşiğin sudan lipide geçiş potansiyelini gösterir.  $K_{oc}$ , bileşiğin toprakta bulunan organik karbon üzerine adsorblanma potansiyelini gösterir. Henry sabiti, denge durumunda bir bileşiğin sudaki ve havadaki derişimlerini açıklayan ve bu kimyasalın uçuculuk potansiyeliyle ilgili bilgi veren bir değerdir.



**Çizelge 2. 4.** Tez kapsamında incelenen PAH bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Radecki ve ark., 1979; Wise ve ark., 1981; Bjørseth ve Ramdahl, 1985; Martinez ve ark., 2004; Karami-Varnamkhasti ve ark., 2008)

PAH	B[b]F	B[k]F	B[a]P	I[cd]P	B[ghi]P	Flr	Nf
CAS Numarası	205-99-2	207-08-9	50-32-8	193-39-5	191-24-2	86-73-7	91-20-3
Molekül Formülü	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
Molekül Ağırlığı (g/mol)	252.3	252.3	252.3	276.3	276.34	166.22	128.17
Renk	Renksiz	Mat Sarı	Mat Sarı	Sarı	Matsarı	Beyaz	-
Erime Nok. (°C)	168.3	215.7	179	163.6	273	116-117	80.2
Kaynama Nok. (°C)	481	480	495	530	550	295	217.9
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	-	-	1.351	-	1.329	1.203	-
Sudaki Çözünürlük (mg/L)	1.2x10 <sup>-3</sup>	7.6x10 <sup>-4</sup>	2.3x10 <sup>-3</sup>	0.062	2.6x10 <sup>-4</sup>	1.98	31
Buhar Basıncı (mm-Hg)	5x10 <sup>-7</sup>	9.59x10 <sup>-11</sup>	5.6x10 <sup>-9</sup>	1.x10 <sup>-11</sup>	1.03x10 <sup>-10</sup>	3.2x10 <sup>-4</sup>	0.085
Log Kow	6.04	6.06	6.06	6.58	6.50	4.18	3.3
Log Koc	5.74	5.74	6.74	6.22	6.20	3.86	-
Henry Sabiti (atm.m <sup>3</sup> /mol)	1.22x10 <sup>-5</sup>	3.87x10 <sup>-5</sup>	4.9x10 <sup>-7</sup>	6.95x10 <sup>-8</sup>	1.44x10 <sup>-7</sup>	1x10 <sup>-4</sup>	0.44

Benzo[b] Fluoranten: **B[b]F** , Benzo[k]Fluoranten: **B[k]F** , Benzo(a) piren: **B[a]P** ,  
İndeno[1,2,3-cd] piren : **I[cd]P** , Benzo[g,h,i]perilen: **B[ghi]P** , Fluoranten : **Flr** , Naftalin: **Nf**

### 2.3.3. PAH'ların İnsan Sağlığına Etkisi

PAH'ların çevrede taşınması, su içerisinde kolay çözünebilmeleri ve havada kolay buharlaşabilmesi gibi özelliklerine bağlıdır. Havada partiküllere tutunmuş veya buhar fazda bulunan bu bileşikler rüzgâr ile çok uzun mesafelere taşınabilirler. İnsanlar, kirlenmiş havayı ciğerlerine soludukları zaman genelde havada toz ya da partiküllere tutunmuş olan PAH'lar insan vücuduna girebilir. İçme suyu, yiyecekler ve PAH içeren ürünlerin deri ile temas etmesi, bu kimyasalların insan vücuduna girmesinin diğer yollarıdır. Bu bileşikler oluşumları sırasında kompleks karışım halinde oluştukları için insanlar birçok PAH bileşiğine birlikte maruz kalırlar. PAH'ların insan vücuduna girme oranı PAH'ların yeme, içme ile ya da deri ile teması sırasında başka kimyasal maddelerin varlığından etkilenebilir. PAH'lar yağ içeren bütün vücut dokularımıza girebilir, çoğunlukla karaciğer, yağ ve böbrekte depolanma eğilimindedir. Küçük miktarları adrenal bezlerinde, yumurtalıklarda ve dalakta depolanır (Alver ve ark., 2012).

PAH'ların kanser ile ilişkisini ilk olarak 1775'te Londra'da St. Bartholomew's Hastanesi'nde cerrah olarak çalışan Percivall Pott'un baca temizleme işçilerinin derilerindeki isten dolayı testis kanserine yakalandıklarını gözlemlemesi ile olmuştur. Bu gözlem kanserin çevresel faktörlerle oluştuğunun ilk kanıtı olmuştur. Ardından 100 yıl sonra Volkmann ve Bell Almanya ve İskoçya'da parafin endüstrisinde çalışan insanlarda testis derisi kanserini tespit ederek Pott'un yaptığı gözlemi doğrulamışlardır (Luch ve Baird, 2005). Laboratuvarda, hayvanlar ve insanlar üzerinde yapılan araştırmalarda yağ,

katran, is, duman gibi kimyasalların özellikle benzo(a)piren içeren zengin PAH kaynağı olduğu bulunmuştur (Douben, 2003).

Kararlı yapıya sahip olan PAH'lar kanserojenik, mutajenik ve toksik özellikleri dolayısı ile çok önemli kirleticilerdir (Manoli ve Samara, 1999). PAH'ların kanserojenliği, artan moleküler ağırlıkları ile beraber artmaktadır (Eisler, 1987). İnsanların PAH'lara maruz kalması farklı organlarda (akciğer, mesane, mide, deri, gırtlak, göğüs, yemek borusu, prostat, böbrek ve pankreas gibi) kanser oluşumu riskinin artması ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, PAH'ların bağışıklık sistemini baskıladığı bilinmekle birlikte endokrin bozucu bileşikler olduğu düşünülmektedir (Siddens ve ark., 2012; Xu ve ark., 2013).

PAH'ların 100'den fazla farklı türü olmasına rağmen EPA, çevre ve insan sağlığı için olumsuz etkileri olması nedeniyle 16 tane PAH'ı öncelikli listeye almıştır (Zhang ve ark., 2004). EPA tarafından öncelikli listeye alınan PAH'lar;

- Naftalin
- Asenaftilen
- Asenaften
- Krizen
- Benzo(b)floranten
- Benzo(k)floranten
- Floren
- Fenantren
- Antrasen
- Benzo(a)piren
- Dibenzo(a,h)antrasen
- Floranten
- Piren
- Benz(a)antrasen
- Indeno(1,2,3-c,d)piren
- Benzo(g,h,i)perilen

#### 2.3.4. PAH'ların Su Kaynaklarında Akıbeti

AB Öncelikli Maddeler listesinde bulunan ve tez kapsamında incelenen PAH'ların yerüstü su kaynakları için çevresel kalite standartları Çizelge 2.5'te verilmiştir.

**Çizelge 2. 5.** AB Öncelikli Maddeler listesinde bulunan ve tez kapsamında incelenen PAH'ların Yerüstü Su Kaynakları için Çevresel Kalite Standartları

Kimyasal Adı (PAH'lar)	YO-ÇKS	MAK-ÇKS	YO-ÇKS Kıyı	YO-ÇKS Kıyı
	Nehirler/Göller (µg/L)	Nehirler/Göller (µg/L)	ve Geçiş Suları (µg/L)	ve Geçiş Suları (µg/L)
Benzo(a)piren	1,7 x 10 <sup>-4</sup>	0,27	1,7 x 10 <sup>-4</sup>	0,027
Benzo(b)fluoranten	-	0,017	-	0,017
Benzo(g,h,i)perilen	-	8,2 x 10 <sup>-3</sup>	-	8,2 x 10 <sup>-3</sup>
Indeno(1,2,3-cd)piren	-	-	-	-
Fluoranten	0,0063	0,12	0,0063	0,12
Antrasen	0,1	0,4	0,1	0,4
Naftalin	2	130	2	130

## 2.4. Ağır Metaller

### 2.4.1 Ağır Metallerin Kaynakları ve Oluşumu

Ağır metaller, 63,5 ile 200,6 arasında atomik ağırlığa, 5 g/cm<sup>3</sup>'ten daha büyük yoğunluğa sahip elementler olarak tanımlanmaktadır. Metal kaplama tesisleri, madencilik işlemleri, gübre endüstrileri, deri işleme tesisleri, piller, kağıt endüstrisi ve pestisit gibi sektörlerin hızla gelişmesi ile birlikte - özellikle gelişmekte olan ülkelerde - atıksularda doğrudan veya dolaylı olarak ağır metallerin konsantrasyonlarında artış gözlenmektedir. Organik kirleticilerden farklı olarak, ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve canlı organizmalarda birikme eğilimindedir, birçok ağır metal iyonunun toksik ve kanserojen olduğu bilinmektedir.

Ağır metaller derişim sınırının üstüne çıktıkları zaman, toksik etkiye neden olmaktadır (Kahvecioğlu ve ark., 2003). Ağır metaller sık sık eser element olarak da isimlendirilir. Fakat eser elementler organizmalarda düşük konsantrasyonlarda bulunurlar. Birçok metal, organizma için gerekli olup bunların bulunmaması durumunda vücutta birtakım bozukluklar meydana gelebilir.

Ağır metaller çeşitli kaynaklardan çevreye yayılmaktadır. Bu kaynaklardan ilk sırayı insanoğlunun yaptığı gündelik faaliyetler oluşturmaktadır. Maden faaliyetleri, sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren katı yakıtların fazla kullanılması, endüstriyel ve evsel atıklar, egzoz emisyonları ağır metal kirliliğinin ciddi boyutlara ulaşmasının temel nedenleri olabilmektedir (Karabulut ve ark., 2000; Kahvecioğlu ve ark., 2003).

Pb insanlar için yıllardan beri önemli bir metaldir. Pb tabiatta organik ve inorganik halde bulunur. İnorganik Pb atmosferde partiküller halinde bulunurken, organik Pb uçucu olup çoğunlukla gıda maddeleri ve içme suyuna karışmaktadır. Bu nedenle organik Pb'nin inorganik Pb'ye göre canlı yaşamı üzerinde daha fazla öneme sahiptir (Okcu ve ark., 2009).

Atmosferde en çok elementel halde Hg buharı bulunur. Sediment, toprak, su ortamlarında en çok Hg inorganik tuzları ve organik kompleksleriyle karşılaşılır. Toprak ve sediment içerisindeki Hg'nin durumunu Hg uygulamalarının kimyasal formu, organik ve inorganik toprak kolloidlerinin reaktifliği, toprağın pH'ı, kompleksler içerisindeki anyon ve katyonların türü, redoks potansiyeli ve toprak organik maddesi belirler. Bu Hg'nin adsorpsiyonunu belirleyen faktörler içerisindeki pH en önemlisidir. Başlıca endüstri alanları klor-alkali sanayi (elektroliz), kâğıt endüstrisi, diş amalgamları,

laboratuvar ürünleri ile elektrik ve kontrol aletleridir. Tarımda ise, tahıl tohumlarının, çiçek soğanlarının, şeker kamışının, patatesin hastalıklardan korunması gibi kullanım alanları vardır (Bradl, 2005).

#### 2.4.2. Ağır Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Hg, atom numarası 80, atom ağırlığı 200,6 g/mol, erime noktası -38,8 °C, yoğunluğu 13,55 g/cm<sup>3</sup>, buhar basıncı 20 °C de 1,22×10<sup>-3</sup> olan fiziksel özelliklere sahiptir. Oda sıcaklığında sıvı, gümüş-beyaz renkli, elektrik iletkenliği iyi fakat ısı iletkenliği zayıftır. Oksidasyon basamağı 0., 1., 2. Olmak üzere 3 tanedir. Özellikleri ve kimyasal davranışları oksidasyon basamağına göre değişir. Cıva elementinin <sup>195</sup>Hg, <sup>198</sup>Hg, <sup>199</sup>Hg, <sup>200</sup>Hg, <sup>201</sup>Hg, <sup>202</sup>Hg, <sup>204</sup>Hg olmak üzere yedi kararlı izotopu bulunur (Bradl, 2005).

Ni, atom numarası 28 ve atom ağırlığı 58,69 g/mol olan gümüş renkte bir geçiş metalidir. Nikel, kileyt bileşiklerini kolay şekilde meydana getirdiği için, bitkilerdeki enzimlerde ve fizyolojik aktif merkezlerde bulunan ağır metallerin yerine geçebilir. Nikel, üreaz ve birçok hidrogenaz enzimlerinin metal yapı taşıdır. Bu nedenle nikel içerikleri az olan bitkiler üre şeklinde uygulanan gübreden faydalanamadıkları gibi ürenin bu bitkilere toksik etkisi de olabilmektedir (Asri ve Sönmez, 2006).

Pb, atom numarası 82, atom ağırlığı 207,2 g/mol, yoğunluğu 11,34 g/cm<sup>3</sup> olan fiziksel özelliklere sahiptir (Boşgelmez ve ark., 2001). Pb insan faaliyetleri ile ekolojik hayata en çok zarar veren ilk metaldir. Pb, atmosfere metal ya da bileşik olarak yayıldığı ve her durumda toksik özellik taşıdığı için çevresel kirliliğe neden olan en önemli ağır metalidir.

Cd, atom numarası 48, atom ağırlığı 112,41 g/mol, yoğunluğu 8,65 g/cm<sup>3</sup> olan gümüş beyaz ve mavimsi renkte, tatsız kokusuz bir geçiş metalidir.

#### 2.4.3. Ağır Metallerin İnsan Sağlığına Etkisi

Alıcı ortama verilen ağır metaller ve bileşikleri doğada bozunmadan uzun süre kalırlar. Gıda zinciri yolu ile canlılara ve nihayetinde insanlara kadar ulaşırlar ve vücutta birikebilirler. Bu biyobirikme, yani canlı organizmalarda zaman içinde birikmeye eğilimli olmaları canlı yaşamı için oldukça tehlikeli olabilir (Sezgin, 2012).

Ağır metallerin ve bileşiklerinin üretimi, kullanımı esnasında oluşan atıksular yüksek konsantrasyonda toksik ağır metal ve bileşikleri olan kirleticileri içerirler.

Bunlardan Cu, Zn, Ni, Mn, Co ve Mo yüksek konsantrasyonlarda tehlikelidirler. Hg, Cd, Pb ve Cr (VI) ise çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksiktir. Toksik ağır metal içeren atıksuların arıtılmadan alıcı ortama verilmesi çok zararlı ve kalıcı çevresel etkiler meydana getirirler. Bu kirleticiler havadan suya ve toprağa, atıksudan toprağa ve suya geçerler. Doğada (toprakta ve suda) kontrolsüz olarak dağılmış ağır metalleri ve bileşiklerini bertaraf etmek çok zor ve pahalıdır. Dolayısıyla bu tür atıkları doğal ortamlara dağılmadan kontrol etmek daha ekonomiktir. Bu nedenle ağır metal içeren atıksular doğal ortama verilmeden (deşarj edilmeden) önce mutlaka arıtılmalıdırlar. Eğer ağır metaller izin verilen sınırların üzerinde alınırlarsa çok ciddi sağlık sorunlarına neden olabilirler (Babel ve Kurniawan, 2004).

Ni kritik seviyenin üzerinde olması durumunda sindirim sistemi ile ilgili sıkıntılar, akciğer fibrozisi ve cilt iltihaplarının yanı sıra ciddi akciğer ve böbrek problemlerine yol açabilir (Borba ve ark., 2006). Ni insanlarda kanserojen etkiler gösterdiği bilinmektedir.

Hg, merkezi sinir sistemine zarar verebilecek bir nörotoksindir. Yüksek Hg konsantrasyonları akciğer ve böbrek fonksiyonlarında bozulmaya, göğüs ağrılarına ve nefes darlığına sebep olur (Namasivayam ve Kadirvelu, 1999).

Cd, US EPA tarafından insanlar için kanserojen etkileri olan maddeler içerisinde sınıflandırılmaktadır. Cd insanlarda kronik böbrek rahatsızlıklarına sebep olurken, yüksek düzeyde maruz kalınırsa ölümlerle sonuçlanabileceği belirtilmiştir.

Pb, merkezi sinir sistemi tahribatlarına yol açarken, böbrek, karaciğer ve üreme sistemine, temel hücresel süreçlere ve beyin fonksiyonlarına da zarar verebilir. Toksik belirtiler, anemi, uykusuzluk, baş ağrısı, baş dönmesi, sinirlilik, kasların zayıflığı, halüsinasyon ve böbrek rahatsızlıklarıdır (Naseem ve Tahir, 2001).

Ağır metaller gelişim ve büyümeyi azaltma, kanser, organ zararı, sinir sisteminin zararı ve çok yüksek miktarlarda alınması durumunda ise ölüm gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açarlar. Hg ve Pb gibi bazı metallere maruz kalma otoimmunity denilen kişinin bağışıklık sisteminde kendi hücrelerine saldırması gibi durumlara neden olabilirler. Bu durum, romatizmal kireçlenme, böbrek rahatsızlıkları, dolaşım ve sinir sistemi ile cenin beyninin zarar görmesi gibi durumlara yol açabilir. Atıklar ile ilgili düzenlemeler insan ve doğal çevreyi tehlikeli kimyasallara maruz kalmayı minimize etmek için yapılmaktadır. Bu düzenlemelere deşarj edilen atık veya atıksu içerisinde olabilecek ağır metal konsantrasyonları ve tipleri de dahildir. Çizelge 2.6'da US EPA tarafından ağır metaller için belirlenen maksimum konsantrasyon limitleri (MCL) ve

insan sağlığında meydana getirebilecekleri tehlikeler verilmiştir (Babel ve Kurniawan, 2003).

**Çizelge 2. 6.** Tehlikeli Ağır Metallerin Maksimum Konsantrasyon Limitleri (MCL), US EPA (Babel ve Kurniawan, 2003)

Ağır Metal	İnsan sağlığı Açışından Zararları	MCL,mg/L
Arsenik	Deri rahatsızlıkları, iç organ kanserleri, damar hastalıkları	0.05
Kadmiyum	Böbrek hastalıkları, renal bozukluklar, kanserojen etki	0.01
Krom	Baş ağrısı, ishal, mide bulantısı, kusma, kanserojen etki	0.05
Bakır	Karaciğer zararı, Wilson hastalığı, uykusuzluk	0.25
Nikel	İltihap, mide bulantısı, kronik astım, öksürme, kanserojen etki	0.20
Çinko	Depresyon, uyuşukluk, nörolojik rahatsızlıklar ve susuzluk	0.80
Kurşun	Böbrek rahatsızlıkları, dolaşım, sinir sistemi ve cenin beyninin zarar görmesi	0.006
Cıva	Kireçlenme, böbrek rahatsızlıkları, dolaşım ve sinir sisteminin zarar görmesi	0.00003

#### 2.4.4. Ağır Metallerin Su Kaynaklarında Akıbeti

Ağır metallerin yer üstü ve yer altı su kaynaklarına ulaşabilmesi endüstriyel ve evsel atıkların su kaynaklarına ulaşması ve asit yağmurları ile olmaktadır. Endüstriyel atıklar içerisinde bulunan ve çevreye zarar veren ağır metal türleri kömür, metal madenciliği, metal kaplamacılık, deri ve cila endüstrilerinin kaplama, yıkama ve durulama atık sularında bulunurlar (Wieder, 1990; Al-Asheh ve ark., 1999; Kahvecioğlu ve ark., 2003). Ayrıca, asit yağmurlarının toprağa ulaşması ile birlikte toprak içerisinde bulunan ağır metaller çözünmektedir. Böylece özünen ağır metaller ırnak, göl ve yer altı sularına karışarak su kirliliğine sebep olabilmektedir.

Ayrıca, asit yağmurlarının toprağa ulaşması ile birlikte toprak içerisinde bulunan ağır metaller çözünmektedir. Böylece özünen ağır metaller ırnak, göl ve yer altı sularına karışarak su kirliliğine sebep olabilmektedir. Ağır metallerin su kaynaklarına yayınımda etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler demir elik sanayi, termik santraller, imento üretimi, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma fabrikalarıdır (Kahvecioğlu ve ark., 2003).

AB Öncelikli Maddeler listesinde bulunan ve tez kapsamında incelenen ağır metallerin yerüstü su kaynakları için çevresel kalite standartları Çizelge 2.7'de verilmiştir.

**Çizelge 2. 7.AB Öncelikli Maddeler listesinde bulunan ve tez kapsamında incelenen Ağır Metallerin Yerüstü Su Kaynakları için Çevresel Kalite Standartları**

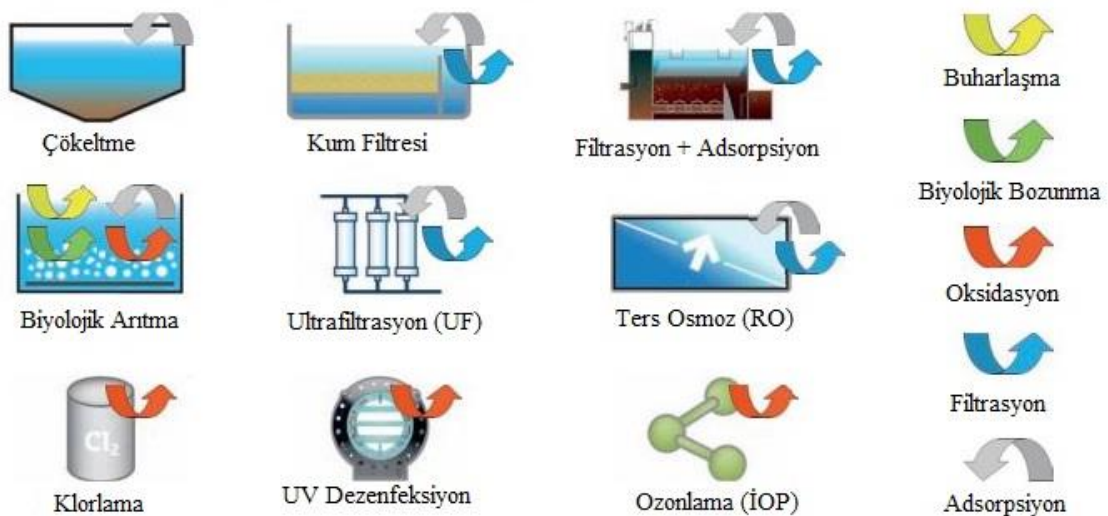
Kimyasal Adı	YO-ÇKS Nehirler/Göllere (µg/L)	MAK-ÇKS Nehirler/Göllere (µg/L)	YO-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)	YO-ÇKS Kıyı ve Geçiş Suları (µg/L)
<b>Ağır Metaller</b>				
Kadmiyum ve bileş.	<0,08 – 0,25	0,45 – 1,5	0,2	<0,45 – 1,5
Kurşun ve bileşikleri	1,2	14	1,3	14
Cıva ve bileşikleri	-	0,07	-	0,07
Nikel ve bileşikleri	4	34	8,6	34

## 2.5. Atıksu Arıtma Tesislerinde MK Giderim Yöntemleri

AAT'lerde arıtılmayan MK'ların deşarj edilmesi ile yüzey suları kirlenmektedir. Dünyada içme suyu kaynağı olarak kullanılan yüzey sularının kirlenmesi ile temiz suya ulaşım konusunda endişeler artmaktadır. Arıtılmış içme sularında dahi düşük konsantrasyonlarda farmasötikler, biyositler, kişisel bakım ürünleri ve plastik katkı maddeleri gibi atıksu kökenli birçok MK tespit edilmiştir (Benner ve ark., 2013).

Organik kirleticiler tarafından temsil edilen ve geniş özellik yelpazesi olan MK'lere karşı mutlak bir bariyer sağlayan tek başına bir arıtım prosesi yoktur. MK'ların sularındaki varlığının minimize edilmesi için, geniş fizikokimyasal özelliklerin üstesinden gelebilen çeşitli arıtım prosesleri dizisine ihtiyaç duyulmaktadır (Drewes ve Khan, 2011). Örneğin; UV fotolizi genellikle organik bileşiklerin giderimi için etkili bir arıtım seçeneği değilken, UV fotolizinin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile kombinasyonu MK'lar için yüksek giderim verimleri sağlamaktadır (Rosenfeldt ve Linden, 2004).

AAT'lerde farklı proseslerin MK giderim mekanizmaları Şekil 2.4'te verilmiştir.



**Şekil 2. 4.** AAT'lerde MK giderim mekanizmaları (SUEZ, 2014)

### 2.5.1. Aktif Çamur Prosesi

Aktif çamur prosesi çoğunlukla evsel/kentsel AAT'lerde kullanılır. Klasik aktif çamur prosesi; ilave bir ön arıtma, nütrient giderimi yapan ve karbonlu ve azotlu (genelde amonyum ve nitrojen) biyolojik maddeleri oksitleyen mikroorganizmalardan oluşur. Proses, endüstriyel veya kanalizasyon atıksuları ile kirlenmiş giriş atıksuyunun havalandırma havuzunda aerobik bakteri kültürü ile karıştırılması ile başlar (Eckenfelder ve Cleary, 2013). Havalandırma havuzunda bekleme süresi daha sonra, gravimetrik bir çökeltme havuzunda katı / sıvı ayrılmasından önce etkin bir şekilde arıtılmasını sağlamak için ayarlanır (Metcalf, 2003). Toplanan çökelmiş aktif çamur, havalandırma havuzunda uygun mikroorganizma konsantrasyonunu sürdürebilmek için havalandırma havuzuna geri devrettirilir (Eckenfelder ve Cleary, 2013).

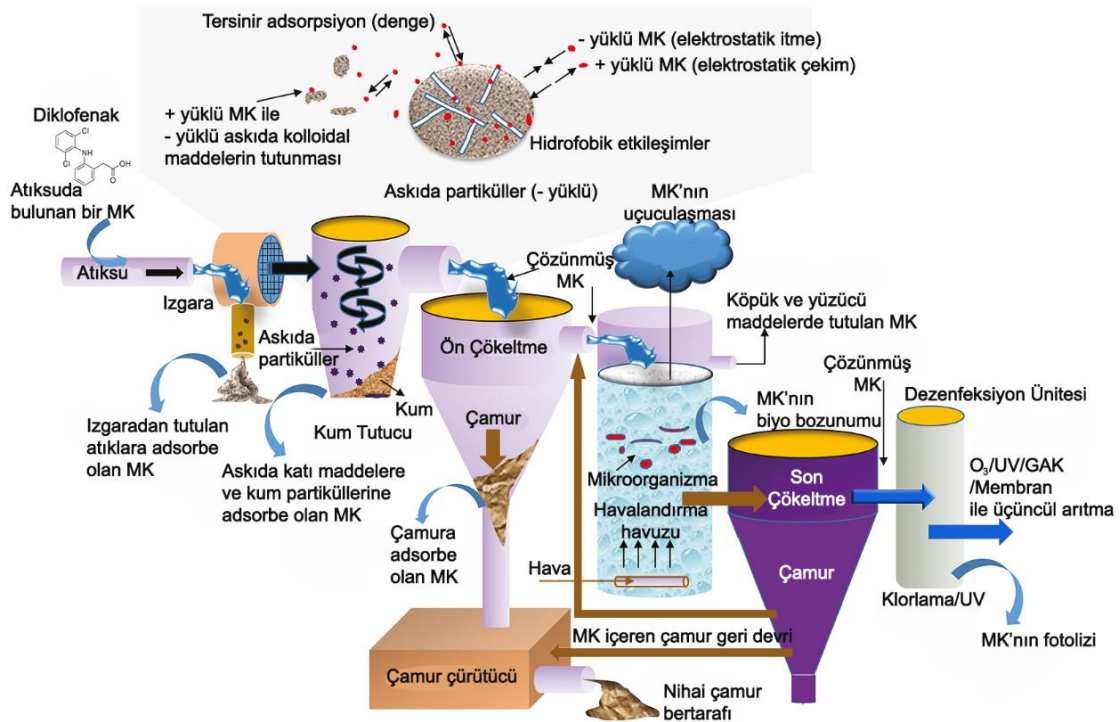
Aktif çamur sürecinde üç temel bozunma yolu vardır: mikrobiyal prosesler (biyolojik bozunma), çamur flokları üzerinde sorbsiyon ve uçuculuk (genellikle havalandırma esnasında). Ancak, uçuculuk farmasötikler ve PPCP gibi moleküllerin Henry sabiti değeri nedeni ile önemsiz kabul edilebilir (Joss ve ark., 2006). Klasik aktif çamur proseslerindeki PPCP gibi bazı bileşikler veya MBR prosesindeki östrojenler gibi bileşiklerin hidrofobisitiesi dolayısı ile aktif çamur flokları üzerine adsorbsiyon önemli bir giderim mekanizması olarak düşünülmektedir. (Carballa ve ark., 2005; Clouzot ve ark., 2010; Maeng ve ark., 2013). Ayrıca, sulu çözeltideki organik MK'lar kısmen belirli bir pH değerinde (pKa değerine bağlı olarak) iyonik formda olacağından ve logD pH'a bağımlı olduğu için logD değerleri; bu gibi MK'ların sorbsiyon ile gideriminde dikkate alınması gereken önemli faktörler olacaktır. Daha önce de belirtildiği gibi Wells (2007)'in yansıra Tadkaew ve ark. (2010)'da log D'nin pH'a bağlı olduğunu göstermiştir ve bir iz organik kirleticinin (TrOC) aktif çamur üzerine sorbsiyonunun, verilen bir pH'taki bileşiğin logD değeri göz önüne alınarak değerlendirilebileceğini önermiştir.

Biyolojik bozunma ile ilgili olarak; bazı araştırmacılara göre, biyolojik bozunmalar, kentsel atık suyun aktif çamur prosesi ile arıtılması sürecinde; atıksudaki MK'ların doğrudan büyüme substratı olarak hizmet edemeyecek kadar düşük konsantrasyonlarda olması nedeniyle MK giderim mekanizmasında önemli bir rol oynayabilir (Quintana ve ark., 2005; Xue ve ark., 2010; Fischer ve Majewsky, 2014). Havalandırma havuzunda, nitrifikasyon mikroorganizmaları sayesinde amonyağın nitrate dönüşümüne neden olan nitrifikasyon meydana gelir. Amonyağı oksidize eden bakteriler



gibi organizmalar, amonyağa bağlı oksijen varlığı sayesinde MK maddeleri okside edebilir ve organik MK giderim verimini arttırabilir (Margot ve ark., 2016).

PPCP'lerin giderimi sorbsiyon ve biyolojik bozunma yollarının kombinasyonu sayesinde gerçekleşir. Dolayısı ile aktif çamur sistemlerinde PPCP'lerin giderim verimliliği geniş bir aralıkta gerçekleşir (Verlicchi ve ark., 2012). Daha genel olarak, farklı çalışmalarda belirli bir molekülün giderilme verimleri arasındaki gözlenen önemli farklılıklar muhtemelen kıyaslanan aktif çamur sistemlerindeki SRT, HRT veya MLSS gibi işletme parametrelerindeki farklılıkların yanı sıra çamur floklarının biyolojik bileşimi ve atıksuyun kimyasal bileşimindeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. AAT'lerde MK giderimi (Das ve ark., 2017) Şekil 2.5'te açıklanmıştır.



Şekil 2. 5. AAT'lerde MK Giderimi (Das ve ark., 2017)

### 2.5.1.1. Çamur Yaşının (SRT) ve Hidrolik Bekletme Süresi (HRT) Etkisi

Çamur alıkonma süresi (SRT); katı alıkonma süresi veya çamur yaşı olarak da bilinmektedir. Çamur yaşı mikroorganizmaların aktif çamur havuzunda alıkonma süresini gösterir ve mikroorganizmaların büyüme oranı ile ilgilidir. Havalandırma havuzu hacminin, hacimsel çamur giderim oranına oranı ile hesaplanır. Yüksek SRT'ler; bazı düşük parçalanabilir molekülleri aromatik halkalarla parçalayabilen enzimler salgılayabilen nitrifikasyon bakterileri gibi yavaş büyüyen ototrofik bakterilerde

biyokütlenin zenginleşmesini sağlar (Rosenberger ve ark., 2002; Cirja ve ark., 2008). Monod tipi kinetik, bir mikrobiyal türün büyüme hızı ile türün büyümesini sürdüren kritik bir maddenin konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi ele almaktadır. Bileşikler, yeterli derecede kolay bozunabilir olmalı ve enerji ve/veya biyokütle geri kazanımı için yeterli miktarda bulunmalıdır. Belirli bir miktarda kirleticinin parçalanması, mikrobiyal biyokütlede orantılı bir artış sağlar. Belirli bir MK'nın biyobozunurluğunun bir Monod kinetiği tarafından tanımlandığı varsayımı üzerine, belirli bir SRT, düşük konsantrasyonda bile veya bir eş metabolizma durumunda, bu maddeyle ilişkilendirilebilir (Clara ve ark., 2005). Clara ve ark. (2005) 'na göre bu ilişki göz önünde bulundurulursa, bazı organik MK'ların çıkış suyu konsantrasyonları seçilen/gerçekleşen SRT'ye bağlı, giriş suyu konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu nedenle atıksu arıtma tesisi tasarımında SRT temel parametredir. Örneğin, Clara ve ark. (2005) tarafından SRT için minimum 10-15 günlük bir değer önerildi. MK'lar, yalnızca farklı bileşikler için belirlenen kritik bir SRT değerinde bozunabilir. Eğer AAT bu kritik değer altında SRT ile işletiliyorsa, çıkış suyu MK konsantrasyonlarının, giriş suyu konsantrasyonları aralığında olması beklenir. Bu görüş, çıkış suyu konsantrasyonlarının tahminine izin vermek ve AAT'nin tasarımında, farmasötik etkin bileşikler (PhAC) gibi organik MK giderimini ve biyolojik atık su arıtma sistemleri boyunca gerçekleşen nitrifikasyon prosesi verimini arttırmak için yararlıdır (Kreuzinger ve ark., 2004). Örneğin, bazen SRT'deki bir artışın bazı farmasötiklerin giderimini artıracığı bildirilmiştir (Jelić ve ark., 2012). Aslında, MBR prosesinde yüksek SRT'den kaynaklanan yüksek MLSS konsantrasyonu ve yavaş büyüyen türlerin varlığı, bazı PPCP'lerin daha yüksek verimde giderilmesine neden olmuştur (Fernandez-Fontaina ve ark., 2012). Xia ve ark. (2012)'na göre uygun işletme şartlarında yeterli (>%80) antibiyotik giderimi için daha yüksek SRT (>30 gün) uygundur. Tambosi ve ark. (2010), 30 gün çamur yaşında işletilen MBR prosesinin, test edilen tüm farmasötik bileşikler için, 15 gün çamur yaşında işletilen MBR prosesinden daha yüksek giderim verimliliği sağladığını göstermiştir.

Ancak giderim oranı ile SRT arasındaki korelasyon net değildir. Joss ve ark. (2005) ve Vieno ve ark. (2007) gibi bazı yazarlar, SRT'deki artışın etkisinin kesin olmadığını ve test edilen bileşiklere bağlı olarak önemli ölçüde değişebileceğini bildirmiştir. Falás ve ark. (2016) bu görüşü; 25 ila 80 gün arasında değişen SRT'lerde 20'den fazla MK'nın hız sabitleri ve SRT arasında güçlü ve sistematik bir korelasyon olmadığını gözlemleyerek desteklemektedir. Sonuç olarak, bazı çalışmalar SRT'nin,

MK'ların biyobozunma kinetiği ile ilgili olarak belirleyici bir faktör olduğunu göstermiştir.

Ayrıca, Sipma ve ark. (2010)'na göre, düşük konsantrasyonlarının mikroorganizma büyümesini sürdürmesi beklenmediğinden bazı MK'ların biyobozunurluğu çoğunlukla eş-metabolizma prosesinden kaynaklanmaktadır. SRT, temel substratın etkili biyolojik ayrışmasını sağlamak ile ilgili bir parametre olduğundan, SRT'de 30 günden daha fazla bir artışın, farklı bileşiklerin giderilme verimliliklerinde herhangi bir gelişme sağlamayacağı gerçeğini açıklayabilir (Sipma ve ark., 2010).

Örneğin, SRT'deki artış, farmasötikler gibi çok düşük konsantrasyona (1 ng/L'den birkaç mg/L'ye kadar) sahip bileşiklerde etkin biyolojik bozunma için uygun parametre gibi görünmektedir (Sipma ve ark., 2010). Göbel ve ark. (2007), yüksek SRT'nin azaltılmış F/M oranlarıyla kombinasyonunun, artan bir biyolojik çeşitliliğe yol açabileceğini ve dolayısıyla metabolik prosesler ile gideriminin arttırdığını göstermiştir.

Hidrolik bekleme süresi (HRT), reaktörde sıvı fazın ortalama kalış süresine karşılık gelir. Bu parametrenin F/M oranı üzerinde etkisi vardır, ancak bileşiğin  $K_{biol}$  katsayısı üzerinde bir etkisi yoktur. Bununla birlikte, sıcaklık ve çamur yaşıyla ilgili bilgi eksikliği olsa bile, bu parametrenin farklı MK'ların biyolojik bozunma etkileri üzerindeki etkisi büyük ölçüde araştırılmıştır. Bernhard ve ark. (2006), MBR prosesinde farmasötikler gibi MK maddelerin giderilmesi ve HRT arasında anlamlı bir korelasyon bulunmadığını, ancak test edilen MBR prosesinin (HRT'si düşük olsa bile), 22 saatlik HRT ile işletilen AAT'den daha iyi giderim verimliliği gösterdiğini tespit etmişlerdir. Vieno ve ark. (2007), 2 ila 20 gün arasında SRT'ye sahip Finlandiya'daki farklı AAT'lerden aldığı numunelerde, seçilen tüm bileşikler için HRT ve giderim verimliliği arasındaki ilişkinin bariz olmadığını tespit etmişlerdir. HRT azalmasının, METOP ve atenolol gibi bazı beta-blokerlerin giderimini azalttığını gözlemlemişlerdir, ancak bu etki sotalol için çok belirgin değildir. Aksine, MBR prosesi kullanarak farklı TrOC'lerin giderilme oranlarında 7 ila 14 saat aralığında değişen farklı HRT'lerin etkisini inceleyen Weiss ve Reemtsma (2008) tarafından anlamlı bir etki bulunamamıştır. Weiss ve Reemtsma (2008), mikroorganizmaları substrat olarak düşük bozunabilirliğe sahip polar bileşikler kullanmaya zorlayabilen düşük HRT'lerde yüksek SRT ve düşük F/M oranı kombinasyonunun, MBR'lerde biyoçeşitliliği arttırdığını varsaymıştır. Aslında, daha düşük F/M oranı daha güçlü substrat sınırlamasına neden olur. Bu, bazı dirençli PhAC'ların giderim verimliliğinin neden bu tür beslenme koşullarında çalışan MBR'lerde

KAÇ sistemlerine göre daha yüksek olduğunu ve bunun neden düşük HRT'de bile elde edilebileceğini açıklayabilir (Weiss ve Reemtsma, 2008).

Gros ve ark. (2010), yüksek  $K_{biol}$  değerlerinde (veya düşük yarılanma ömürleri) ve düşük  $\log K_{ow}$  (düşük sorpsiyon kabiliyeti) değerinde bileşiklerin parçalanma kinetiğinin daha çok HRT'den etkilendiğini; düşük  $K_{biol}$  değerlerinde ve yüksek  $\log K_{ow}$  değerlerinde ise daha çok SRT'den etkilendiği sonucunu ortaya koymuştur. (Gros ve ark., 2010). Joss ve ark. (2006) ayrıca, ng/L konsantrasyonlarına kadar birçok organik mikrokirletici için görünür birinci derece kinetik gözlemlenmiş olup, biyolojik parçalanmaların doğrudan mikrokirletici konsantrasyonundan etkilendiğini ortaya koymuştur. Bu görünür birinci derece kinetiğin bir sonucu olarak mikrokirletici konsantrasyonu, doğrudan  $K_{biol}$  ile ilişkili bir sabit ile zaman içerisinde katlanarak azalır. Böylece işletme koşullarının etkisi, yüksek oranda parçalanabilir bileşikler ( $K_{biol} > 10$  L/grAKM /gün)'in yanı sıra düşük parçalanabilir bileşikler ( $K_{biol} < 0.1$  L/grAKM /gün) için de daha az belirgindir. Bu kapsamda, mikrokirleticileri 3 farklı gruba ayırmışlardır;

- $K_{biol} < 0.1$  L/grAKM /gün: bozunma ile tatmin edici bir giderim yoktur (<% 20), ancak  $K_d > 1$  L/gr ile kuvvetli sorpsiyon bileşikleri için giderim çamura transfer nedeniyle daha yüksek olabilir.
- $0.1 < K_{biol} < 10$  L/grAKM /gün: kısmi giderim (%20-90)
- $K_{biol} > 10$  L/grAKM /gün: Biyolojik bozunma ile %90'dan fazla giderim; Özel bozunma verimliliği, reaktör konfigürasyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır.

Bir MK için  $K_{biol}$  biliniyorsa, bu bileşiğin etkili bir şekilde giderilmesini sağlamak için HRT ayarlanabilir. Bununla birlikte, bu, endüstriyel atıksularda olduğu gibi, bir veya birkaç kirleticinin özel olarak önem taşıdığı spesifik durumlarda mantıklıdır.

### 2.5.1.2. Çözünmüş Oksijen (ÇO) Konsantrasyonu Etkisi

Literatürde açıklanan biyobozunma deneyleri çoğunlukla aerobik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Gerçekten de, yüksek çözünmüş oksijen (ÇO) ortamları altında büyüyen nitrifikasyon mikroorganizmaları gibi bazı amonyak oksitleyici mikroorganizmaların, bazı TrOC'leri giderme potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir (Ren ve ark., 2007). Klasik AAT'lerde aerobik ve anoksik koşulların varlığını

birleştirdiğinden ve bu koşullar altında farklı metabolitler oluşabileceğinden, farklı kirletici maddelerin farklı redoks koşulları altında potansiyel giderim mekanizmalarının araştırılması ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Bu bağlamda, Suarez ve ark. (2010), bazı PPCP'lerin hem nitrifikasyon hem de denitrifikasyon koşullarında giderimini incelemiştir. Nitrifikasyon koşulları altında, enerji kaynağı olarak inorganik kimyasallar kullanan aerobik bakteriler bulunurken, anaerobik veya heterotrofik fakültatif anaerobik bakteriler, anoksik veya anaerobik koşullar altında denitrifiye edici bir biyokütle oluşturmuştur. Oksijen ayrıca doğrudan biyokimyasal reaksiyonlara katılabilir veya enzimatik aktiviteyi düzenlemede rol oynayabilir. Xue ve ark. (2010) çalışılan bileşiklerin çoğu için birinci dereceden biyolojik parçalanma sabitlerinin ÇO seviyesi ile pozitif ilişkili olduğunu bildirmiştir. Sonuç olarak ÇO konsantrasyon seviyesi, genel bozunmayı desteklemede çok önemli olabilir.

### 2.5.1.3. pH Etkisi ve Sıcaklık

Bir su kütesinin pH'sı hem bu ortamda mevcut olan MK çözünürlüğünü hem de mikroorganizmaların, özellikle de mikrobiyal enzimatik aktivitelerin performansını etkileyebilir. pH'daki değişiklikler, karmaşık moleküllerin biyolojik parçalanması için gerekli olan bazı mikrobiyal enzimleri etkisiz hale getirebilir. Ayrıca hücre içindeki proteinlerin doğal yapısını bozarak mikrobiyal aktivitenin gerçekleşmesini önleyebilir (Sylvia ve ark., 2005). Sonuç olarak, biyolojik arıtma sırasında MK'ların kaderi, pH değişimlerinden etkilenebilir. Bu tür MK molekülleri içeren kimyasal, fiziksel veya biyolojik prosesler, pH değerine bağlı olarak, özellikle kinetik bakımından bazı değişiklikler gösterebilir (Cirja ve ark., 2008). Aslında, pKa değerlerine bağlı olarak, PPCP'ler, pH değişimlerinin bir sonucu olarak çeşitli protonasyon durumlarında var olabilir. pH 6.0-7.0 aralığında, bazı MK'lar ayrıştırılır ve çamura adsorpsiyon önemli bir giderim mekanizması haline gelir.

Ayrıca, MBR prosesinde bazı farmasötiklerin bozunmasını artıran nitrifikasyon belirgin olduğundan pH değerleri de nötr ila asidik bölge arasında değişmektedir (Cirja ve ark., 2008). MBR'de bazik koşullar yerine (pH 7.5-8.0) yerine asidik (pH 4.3-5.0) koşullar sağlandığında bazı TrOC'lerin giderim veriminde önemli bir artış olduğunu bildirmiştir. (Urase ve ark., 2005).

MK'ların bozunmasını artırabilen bir diğer parametre sıcaklıktır. Ancak sıcaklık değişimlerinin atıksu arıtma proseslerinde, MK giderim performansına etkilerini sadece

birkaç çalışma araştırmıştır. Giriş PhAC konsantrasyonları, antibiyotik tüketimi nedeniyle kış aylarında yaz aylarına göre daha yüksek olsa da, kış aylarında mikrobiyal aktivitede yavaşlama gözlenmiştir. Ancak kontrollü deney koşullarının olmaması nedeniyle, sıcaklık değişimlerinin genel etkileri hala belirsizdir. Fotodegrasyon veya yağış oranı gibi diğer mevsimsel faktörler de MK'ların genel bozunması üzerine rol oynayabilir.

Bu iki parametrenin organik MK'ların giderilmesinde bir etkisi olsa da pH ve sıcaklığın değiştirilmesi veya düzenlenmesi, büyük miktarda enerji ve kentsel atık su arıtma tesisleri için ekonomik olarak karşılanması mümkün olmayan kimyasal ürünler (asit ve baz) gerektirmektedir. Bununla birlikte, bu parametreler düşük hidrolik akışa sahip olan konsantrasyon endüstriyel atık sular için izlenebilir ve düzenlenebilir.

### 2.5.2. Membran Prosesler

Membran prosesler; düşük molekül ağırlığına sahip organik kirleticilerin yüksek giderim verimi, mükemmel çıkış suyu kalitesi, modülerite ve diğer sistemler ile entegre olabilme özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Kim ve ark., 2008; Lee ve ark., 2008). MK'ların membran prosesler ile giderim verimi; membran prosesinin tipi, membran karakteristiği, işletme şartları, spesifik MK özellikleri ve membran tıkanması gibi birçok faktöre bağlıdır (Schäfer ve ark., 2011). Membran prosesler içerisinde RO ve NF MK'ların arıtımında oldukça etkili olduğu, ancak UF ve MF proseslerinin giderimde çok etkili olamadıkları belirtilmektedir (Kim ve ark., 2007). Kullanılan membran tipine göre giderim verimleri %10 ile %95 arasında değişmektedir.

Yangali-Quintanilla ve ark. (2011), çeşitli endokrin bozucuların NF ve RO prosesleri ile giderimlerini karşılaştırmıştır. NF prosesi ile elde edilen giderim verimleri, RO prosesi ile ulaşılan giderim verimine oldukça yakın olarak bulunmuştur. Membran proseslerde etkin olan MK giderim mekanizmaları adsorpsiyon ve filtrasyondur.

Amerika'nın California eyaletinde Long Beach şehrinde bulunan, "Vander Lans Advanced Water Treatment Facility" tesisi (Şekil 2.6) dünyanın en yüksek kapasiteli atıksu geri kazanım tesisidir, biyolojik arıtma tesisi çıkış suyu ile beslenen MF/RO ve UV proseslerinden oluşan tesis yaklaşık 30.283 m<sup>3</sup>/gün atıksuyu içme suyu standartlarında arıtılabilir kapasitesindedir.



**Şekil 2. 6.** Membran Prosesler ile Atıksu Geri Kazanımı yapılan VanderLans AAT  
(LongBeach, Amerika, 2017)

### 2.5.2.1. Membran Proseslerin Tarihi

Membran teknolojisi, 1950'li yıllardan beri aktif olarak çok farklı endüstri alanında kendine yer bulmaktadır. Ayrıca polimer kimyası, elektrokimya, kimya mühendisliği, çevre mühendisliği ve malzeme mühendisliği gibi bilim ve mühendislik konularında da membran teknolojileri aktif olarak çalışılmaktadır (Lonsdale, 1982).

Nollet, 1752'de bir tarafta su-etanol karışımı diğer tarafta su ortamı bulunurken, aradaki malzemenin seçici olarak etanolü geçirdiğini keşfetmiştir. Nollet'in yarı geçirgen membran ve osmotik basınç kavramlarını ilk keşfeden kişi olduğu düşünülmektedir. Fick, 1855'de difüzyon kanunlarını yayınlamıştır. Bu kanunlar, membran kalınlığı boyunca taşınımın ne şekilde gerçekleştiğini ilk kez tanımlamayı sağlamıştır (Fick, 1855).

Yarı geçirgen membranlardaki kütle taşınımı üzerine daha sistematik çalışmaları ise Graham yapmıştır. Graham, 1866'da farklı ortamlar kullanarak gaz difüzyonunu çalışmış ve kauçuğun farklı gazlara karşı farklı geçirgenliğe sahip olduğunu keşfetmiştir. Membranlarla alakalı ilk çalışmalar hayvan mesaneleri ya da kauçuk gibi doğal malzemelerle denenmiştir. Traube, 1867'de ilk kez bakır-demir-siyanür kullanarak gözenekli porselen üzerinde yarı geçirgen membran üretmiştir. Traube, van'tHoff ve Pfeffer, osmotik basınç üzerine çalışmalar yapmıştır (Pfeffer, 1877; van't Hoff, 1887). Daha sonra Nerst ve Plank, konsantrasyon veya elektrik potansiyel sürücü kuvvetleri

altındaki elektrolitler için akı denklemlerini geliştirmiştir (Nernst, 1888; Planck, 1890). Donnan, 1911'de elektrolitlerin varlığında membran üzerindeki denge ve potansiyel teorileri üzerine çalışmıştır (Strathmann ve ark., 1975; Lonsdale, 1982).

20. yy başlarından itibaren membran bilimi ve teknolojisi yeni bir aşamaya geçmiştir. Bechold, konsantre asetik asit içerisinde nitroselüloz çözeltisi kullanarak ilk sentetik membranları üretmiştir. Bu membranların geçirgenlikleri asetik asit ve nitroselüloz oranları değiştirilerek ayarlanmıştır. Bechold dışında, Bachmann ve Zsigmondy, Manegold, Grabard ve Elford gibi bilim insanları da membran bilimi ve teknolojisine aynı dönem içerisinde katkıda bulunmuştur. RO'nun öncüsü olacak çalışmaları ilk kez Manegold, Michealis ve McBain gibi araştırmacılar 1920'lerde selofan ve selüloz-nitrat malzemeleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Tuz veya elektrolit çözeltileri, bu membranlardan basınç altında geçirilmiş, süzüntüde beslemeye göre daha az miktarda çözülmüş madde elde edilmiştir (Lonsdale, 1982). 1944 yılında ilk kez fonksiyonel hemodiyaliz cihazı üretilerek membranlar ilk kez büyük ölçekte biyomedikal alanda kullanılmıştır (Kolff ve ark., 1944).

Membran bilim ve teknolojisine yönelik en büyük gelişmelerden birisi, selüloz asetat bazlı yüksek tuz tutunumu ve akıya sahip, orta seviyede hidrostatik basınç gerektiren RO membranlarının üretilmesi olmuştur (Reid ve Breton, 1959; Loeb, 1960). Denizden içme suyu elde edilebilmesine yönelik en büyük gelişme bu sayede yaşanmıştır.

Loeb ve Sourirajan tarafından geliştirilen asimetrik yapıları membranlar, yüzeyi yoğun tabakaya sahip olup, yüksek seçicilik ve akı sağlarken, oldukça gözenekli iç katman ise membrana mekanik dayanım sağlamaktadır. Asimetrik selüloz asetat membranlar faz dönüşümü metodu kullanılarak homojen polimer çözeltisinin iki fazlı bir yapıya dönmesiyle (polimerin katı polimer fazı, polimer içermeyen kısmın ise gözenekli fazı oluşturması gibi) üretilmiştir. Sonrasında sentetik membranların üretilmesi için poliamid, poliakrilonitril, polietilen, polisülfon gibi diğer polimerler de kullanılmaya başlanmıştır. Bu polimerlerin kullanılmasıyla birlikte membranların mekanik, kimyasal ve ısı dayanımlarında iyileşme görülmüştür. Ara yüzey polimerizasyonunun keşfedilmesine kadar RO membranlarını üretmek için selüloz asetat kullanılmıştır (Riley ve ark., 1967; Cadotte ve Petersen, 1981). Ara yüzey polimerizasyonu kullanılarak üretilen membranların akıları seçicilikleri, kimyasal ve mekanik dayanımları daha yüksek olmuştur. RO membranları, ilk olarak düz plaka olarak üretilip spiral sargılı modüllerde uygulanmıştır (Riley ve ark., 1967; Westmoreland, 1968). İçi boşluklu fiber membran geometrisinin değiştirilebilir olduğu keşfedildikten sonra, asimetrik içi boşluklu fiber



membranlar, tuzlu su ve deniz suyu tuzsuzlaştırılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Etkin membranların üretilmesi gerçekleştikten ve bununla ilgili teknolojik gelişmelerden sonra membran modüllerinin geliştirilmesine başlanmıştır. Üretilen modüllerde, yüksek paketleme yoğunluğu, güvenilirlik, membran ya da modülün kolay değiştirilebilir olması, düşük maliyet ve konsantrasyon polarizasyon kontrolünü sağlayacak şartların olması beklenmektedir (Koyuncu ve ark., 2018).

1970 ve 1980'li yıllarda elektrodializ, pervaporasyon ve gaz ayırımı konularında gelişmeler yaşanmıştır. Yakın zamanda kontrollü ilaç salınımı, yakıt hücreleri ve pillerde enerjinin dönüşümü konularında membranlar kullanılmaya başlanmıştır. 2000'li yıllarda nanoteknolojinin gelişmesiyle birlikte membran özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla nanopartikül eklentili kompozit membranların üretilmesi gerçekleşmiştir. Mevcut membranlar, büyük ölçüde sınırlarına ulaşmıştır (Koyuncu ve ark., 2018).

Bu amaçla, düşük basınçta işletilebilen, yüksek akı ve geçirgenliğe sahip biyomimetik yaklaşımlar kullanılarak membranların geliştirilmesine başlanmıştır (Sengur-Tasdemir ve ark., 2016). Membran konusunda ağırlık, membran üretiminin yanında proses geliştirilmesine, uygulama ve uzun süreli işletme deneyimi üzerine olmuştur (Koyuncu ve ark., 2018).

### **2.5.2.2. Membranların Sınıflandırılması**

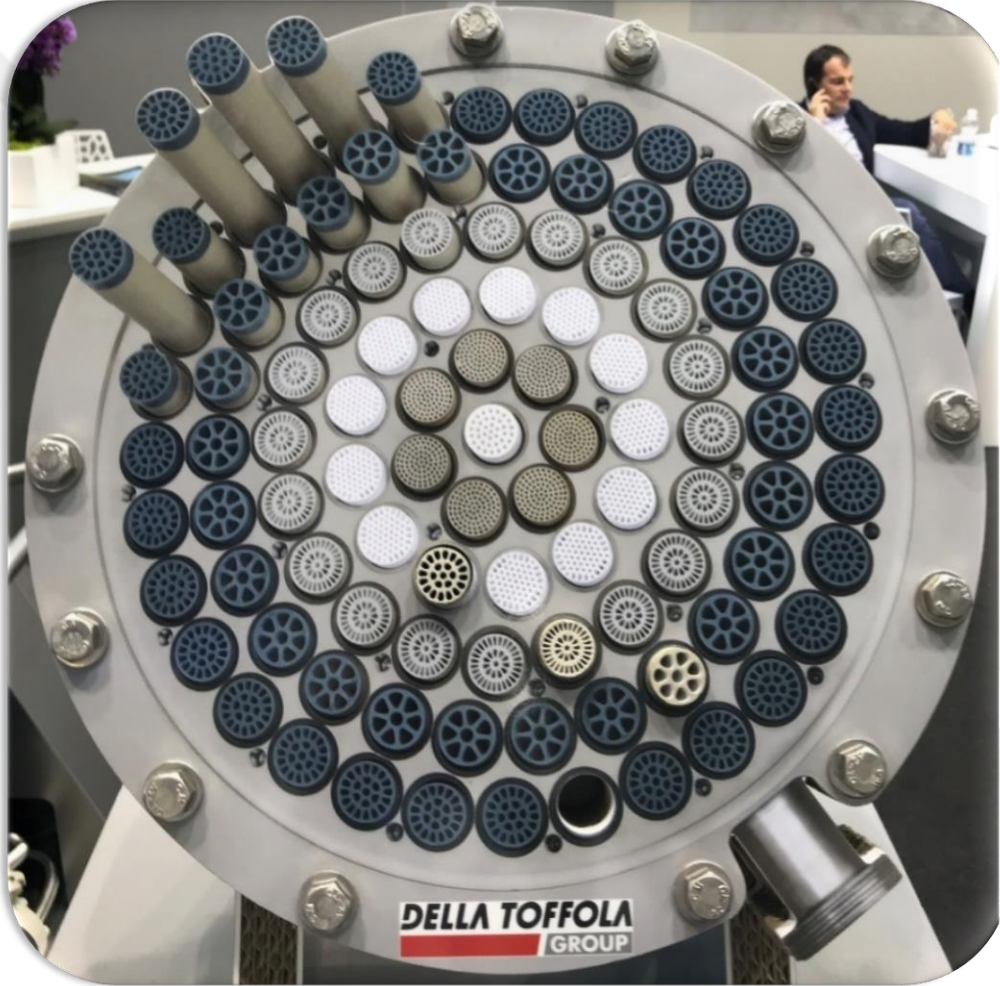
Membran teknolojisi geliştikçe ve membran prosesi uygulamaları yaygınlaştıkça bu alanda yapılan Araştırma-Geliştirme çalışmaları ve üretim faaliyetleri de artmış, dolayısıyla membranların sistematik olarak sınıflandırılması ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Membranlar gözenek çapları, şekilleri, morfolojileri, ham maddeleri ve ayırma prosesleri olmak üzere çeşitli kriterlere göre sınıflandırılmaktadırlar.

#### **Membranların Gözenek Çaplarına Göre Sınıflandırılması**

Membranlar gözenek çaplarına göre (0,05 ile 2,0  $\mu\text{m}$ ) MF, UF, NF ve RO olmak üzere dört grupta değerlendirilmektedir. Gözenek çaplarına göre AKM, bulanıklık, iyon, virüs, bakteri, partikül giderim verimleri değişmektedir. Farklı gözenek çaplarına sahip membranların görüntüsü Şekil 2.7'de verilmiştir.

UF membranlarının gözenek çapları "gözenek çapı" kavramı yerine, genelde moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO- molecular weight cut off) ifadesi

kullanılmaktadır. MWCO performans bağlantılı bir parametre olup minimum giderme oranının %90 olduğu moleküler ağırlık değerini ifade etmektedir. Örneğin MWCO değeri 10 KDa olan bir UF membranı, molekül ağırlığı 10 KDa ve üzerinde olan maddeleri %90 oranında tutabilmektedir. MWCO değeri düştükçe membranın gözenek çapı da düşmektedir. Yani daha düşük gözenek çaplı membranlar daha düşük MWCO değerine sahiptir. Ancak MWCO parametresi membranın bir malzemeyi tutma performansını gösterdiği için bu parametreyi molekülün boyutu, polarite, kirleticinin membranla olan etkileşimi gibi diğer faktörler de etkilemektedir. Ayrıca membran yüzeyindeki gözenek boyutu dağılımı ve yüzey gözenekliliği gibi faktörler de önem arz etmektedir (Koyuncu ve ark., 2018).

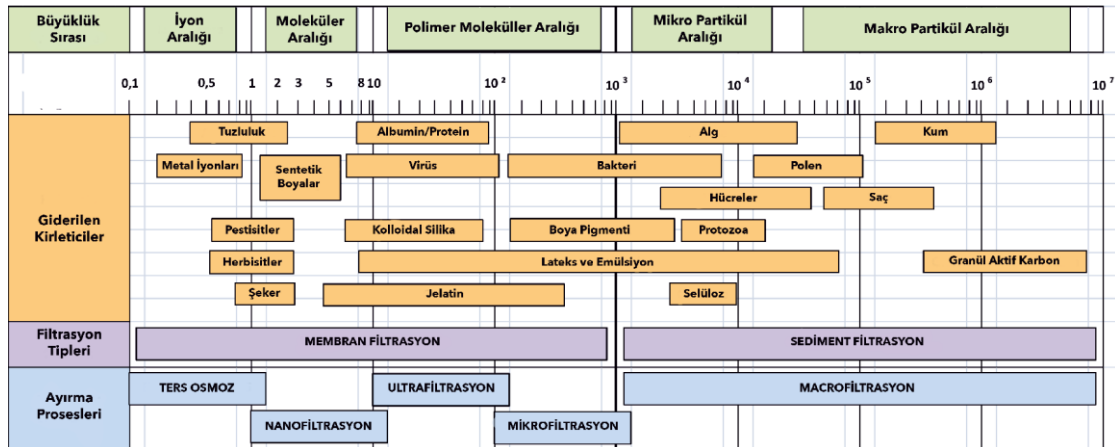


Şekil 2. 7. Farklı gözenek çaplarına göre membranlar (İFAT, Almanya, 2018)

NF membranlarının gözenek çapları 0,005 ile 0,001  $\mu\text{m}$  aralığında değişmektedir. Bu membranlar çift değerlikli tuzlar, organik boya, pestisit, sertlik ve benzeri parametrelerin gideriminde oldukça etkindirler. RO, ise daha çok gözeneksiz yapılar

olarak tanımlanmaktadır. RO membranları ise tek değerlikli tuzları, metal iyonlarını ve benzeri maddeleri ayırma kapasitesine sahiptirler. Bu başlık altında gerçekleştirilen sınıflandırma membran yüzeyindeki ortalama gözenek boyutuna ve ayırma kabiliyetlerine göre yapılmaktadır.

Farklı gözenek çaplarına göre, membran proseslerin giderebildikleri kirleticiler Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2. 8. Ayırma proseslerine göre giderilen kirleticiler

## Membranların Geometrik Şekillerine Göre Sınıflandırılması

Membranlar düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler ve çoklu delik olmak üzere yaygın olarak dört farklı şekilde üretilmekte ve kullanılmaktadırlar. Düz plaka membranlar, levha şeklindedirler. Membranların bir yüzeyi aktif ayırma gerçekleştiren tabaka olup, diğer yüzeyinden membrandan süzülen su alınmaktadır. Düz plaka membranlar genellikle destek malzemesi üzerine polimer kaplanmasıyla üretilmektedir. Böylece, membranın mekanik mukavemeti dokuma olmayan kumaş ile sağlanırken, ayırma özelliği polimer tabaka ile gerçekleşmektedir.

İçi boşluklu fiber membranlar, silindir şeklinde olup ya içten dışa ya da dıştan içe çalışabilmektedir. Yani ayırma işleminin gerçekleştiği tabaka iç yüzeyde veya dış yüzeyde olabilecek şekilde üretilebilir.

AKM konsantrasyonunun yüksek olduğu proseslerde aktif tabakanın dışta olduğu membranlar, yani dıştan içe çalışan içi boşluklu membranlar tercih edilmektedir. Ayrıca bu membranlar mekanik dayanımlarının artması amacıyla içi boş örgü ip üzerine polimer kaplanması yöntemiyle de üretilmektedirler. Bu tür membranlar güçlendirilmiş içi boşluklu fiber membran olarak adlandırılmaktadırlar (Koyuncu ve ark., 2018).

2018 yılında Almanya, Münih’de gerçekleştirilen İFAT Çevre Teknolojileri fuarında sergilenen tübüler seramik membran Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2. 9.Tübüler seramik membranlar (İFAT, Almanya, 2018)

Tübüler membranlar, silindirik şekilde olup çapları biraz daha geniştir. Özellikle yüksek AKM içeren sularda tercih edilmektedirler. Tübüler membranlar silindirik dokuma olmayan kumaşın iç yüzeylerinin polimer kaplanması ile üretilirler. Aktif tabakanın iç yüzeyde bulunduğu bu membranlar içten dışa çalışmaktadır. Örneğin düz plaka membranlar spiral sargılı modül olarak konfigüre edilip proseslerde kullanılabilirken, tübüler şekilli membranlar spiral sargılı tertip tarzında kullanılamamaktadır. Membran geometrisine bağlı olarak kullanılabilecek modül ve proses tertip tarzları sınırlı ve belirlidir.

Çok delikli olarak adlandırılan membranlar, yapısında birden çok su akış kanalı içeren membranlar olarak tanımlanırlar. İçten dışa prensibi ile çalışmaktadırlar. Bu membranlar polimerik veya seramik olabilir. Fakat genellikle seramik membranlar bu tipte üretilmektedir (Koyuncu ve ark., 2018)

## Membranların Yapısına Göre Sınıflandırılması

Membranlar morfolojilerine göre yoğun, gözenekli ve kompozit olmak üzere temelde üç sınıfa ayrılmaktadırlar. Yoğun membranlarda su akışı oldukça düşük olup, daha çok RO ve gaz ayırma membranlarında bu yapılar kullanılmaktadır.

MF, UF'de kullanılan açık ve gözenekli membranlar ile gaz ayırma ve pervaporasyonda yoğun gözeneksiz membranlar arasında yapılabilir. Gözenekli membranlar için, ayırma karakteristiğini belirleyen materyal seçimi değil gözenek büyüklüğü, parçacık veya moleküler büyüklüğüne bağlı gözenek boyutu dağılımıdır.

İmalatta kullanılacak materyal gerçek uygulama şartları altında adsorbsiyonu, temizleme kapasitesi ve kimyasal stabilitesi açısından değerlendirilir. Membran proseslerinde, özellikle basınç sürücü kuvvetle işletilen MF, UF, NF ve RO'da ana problem, membran kirlenmesi ve gözeneklerin tıkanması nedeniyle meydana gelen akı azalmasıdır. Bu yüzden, materyal seçimi membran kirlenme ve tıkanma özellikleri yanı sıra, temizleme ve yeniden kullanılabilme özellikleri dikkate alınarak yapılır. Membran imalatında polimer materyali seçiminde bazı özellikler dikkate alınır. Katı sentetik membranların durumuna göre simetrik, asimetrik kompozit olarak sınıflandırılabilirler (Aslan, 2016).

Membranın su ile temas eden yüzeyindeki gözeneklerin aynı boyutta olması durumunda, suyun küçük gözeneklerden geçmeye zorlanması sebebiyle, membranın suyun akışına göstereceği direncin fazla olması beklenmektedir. Asimetrik membranlarda yüzeydeki küçük gözeneklerde ayırım gerçekleştikten sonra su alt tabakalardaki daha geniş gözeneklerden geçmekte, bu sebeple toplamda daha düşük hidrolik direnç ile karşılaşmaktadır. Asimetrik membranlar simetrik membranlara göre daha iyi ayırma performansı gösterirken, aynı zamanda daha iyi geçirgenlik değerleri sağlamaktadırlar.

Asimetrik membranlar, süngerimsi veya parmaksı olarak adlandırılan ara kesit morfolojilerine sahiptirler. İçerisinde yüzeye doğru dik şekilde ince kanallar içeren membranlara parmaksı yapıda membranlar adı verilmektedir. Bu parmaksı boşlukları içermeyip birbirleriyle bağlantısı olan gözeneklere sahip, küçük ve yoğun boşluk yapısındaki membranlar süngerimsi membran olarak adlandırılmaktadır. Asimetrik membranlar, uniform olmayan bir yapıya sahiptirler. Bir asimetrik membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 µm arasında değişmektedir. Bu membranlar, 50-150 µm arasında boşluklu yarı geçirgen bir alt tabaka ile bunun üzerine 0,1- 0,5 µm kalınlığında yoğun bir



üsttabaka ile kaplıdır. Ayırma işlemi üst tabakada sağlanır (Aslan, 2016; Koyuncu ve ark., 2018).

Simetrik membranlar, boşluklu veya boşluksuz olabilirler. Kalınlıkları 10-200  $\mu\text{m}$  arasında seçilebilir. Kompozit membranlar, asimetric membranların üst kısmına ince bir tabakanın eklenmesiyle imal edilirler. Bu ince tabaka toplam membran kalınlığının %1-3 kadardır (Aslan, 2016).

İlk çıkan desalinasyon membranları selülozik malzemeye asimetric yapıda üretilmiştir. Aktif ayırım gösteren yoğun polimerik gözeneksiz tabakaların kalınlığı yaklaşık 5-10  $\mu\text{m}$  civarındadır. İnce film kompozit kaplı membranlarda mikrogözenekli bir yapının üzerine 50-500 nm gibi bir incelikte yoğun yapıda polimer (poliamid) kaplaması yapılmaktadır. Aktif tabakanın hem yoğun yapıda olması hem de bu kadar ince olması, yüksek giderme verimi sağlamaktadır. Son yıllarda nanofiber yapıların membran olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu membranlar çapları 50-1000 nm boyutlarında değişen liflerin üst üste toplanarak dokunmamış kumaş benzeri bir yapı oluşturmasıyla üretilmektedir. Bu yapının lifleri arasında kalan boşluklar gözenek gibi kullanılarak filtrasyon prosesinde kullanılmaktadırlar. Nanoliflerin arasında kalan ve gözenek görevi gören boşluklar tamamen birbirlerine bağlı oldukları için bu membranlar düşük membran direnci ve yüksek su geçirgenliği göstermektedirler (Koyuncu ve ark., 2018).

İFAT Çevre Teknolojileri Fuarında sergilenen membranlar ve kesit görüntüleri Şekil 2.10'da verilmiştir. Çizelge 2.8'de membran üretiminde kullanılan bazı malzemelerin kimyasallara karşı olan uyumluluğu özetlenmiştir.



Şekil 2. 10.Membran kesit görüntüleri (İFAT, Almanya, 2018)

Çizelge 2. 8. Membran prosesler ve genel özellikleri (Koyuncu ve ark., 2018)

Membran Prosesi	MF	UF	NF	RO	İO	MD	ED	EDİ	PV	MK
<b>Membran Tipi</b>	Gözenekli	Gözenekli	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözenekli	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözeneksiz	Gözenekli
<b>Membran Yapısı</b>	Simetrik, asimetrik	Asimetrik	Asimetrik, ince film kompozit	İnce film kompozit	Asimetrik ince film kompozit	Simetrik	Simetrik, Kompozit	Simetrik, kompozit	Asimetrik, kompozit	Simetrik, asimetrik
<b>Sürücü kuvvet</b>	Hidrostatik Basınç	Hidrostatik Basınç	Hidrostatik Basınç	Hidrostatik Basınç	Kons. Farklılığı	Sıcaklık / Basınç	Elektriksel potansiyel farklılığı	Elektriksel potansiyel farklılığı	Kons. ve buhar basıncı farkı	Kons. ve buhar basıncı farkı
<b>Tipik kullanım alanları</b>	AKM giderimi	Virüsler, kolloidler, makromoleküllerin giderimi	İyonlar ve renk giderimi, su yumuşatma	İyonlar ve küçük moleküllerin giderimi	İyonlar ve küçük moleküllerin giderimi	İyonlar, küçük moleküller	İyon giderimi, ultra saf su üretimi	İyon giderimi, ultra saf su üretimi	Uçucu küçük moleküllerin su giderimi	Uçucu küçük moleküllerin giderimi
<b>Geçirgenlik dışında performans göstergesi</b>	Gözenek Çapı	MWCO	MgSO <sub>4</sub> giderimi	NaCl giderimi	Su akısı, Ters tuz akısı	Sıvı geçiş basıncı (LEP)	Etkin iyon giderimi	Etkin iyon giderimi	Nihai ürün saflık oranı	Seçicilik
<b>Membran tertip tarzı</b>	Düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler	Düz plaka, içi boşluklu fiber, tübüler	Düz plaka, içi boşluklu fiber	Düz plaka	Düz plaka, içi boşluklu fiber	Düz plaka, içi boşluklu fiber	Düz plaka, tübüler	Düz plaka, tübüler	Düz plaka, tübüler	İçi boşluklu fiber, düz plaka
<b>Tipik İşletme basıncı (bar)</b>	0,1 – 2	0,5 – 5	3 – 15	8 - 60	-	-	-	-	-	-

MF:Mikrofiltrasyon

UF:Ultrafiltrasyon

NF:Nanofiltrasyon

RO:Ters Osmoz

İO:İleri Osmoz

MD:Membran Distilasyonu

ED:Elektrodializ

EDİ:Elektrodeiyonizasyon

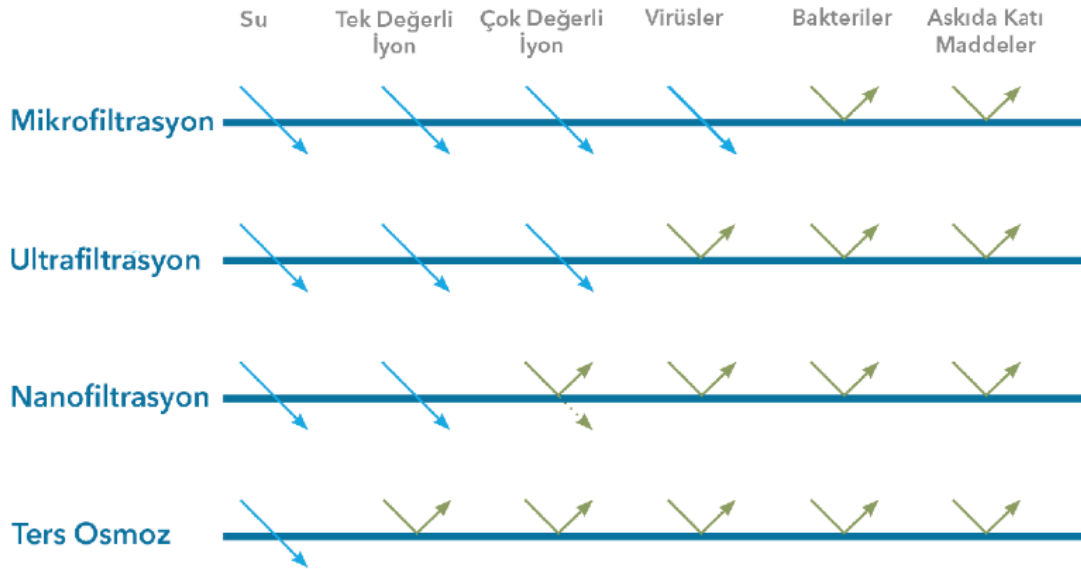
PV:Pervaporasyon

MK:Membran Konaktör

Membranda gözenek boyutlarından daha büyük bileşenler alıkonurken, küçük bileşenler geçer. Bileşenler partikül boyutlarına bağlı olarak geniş aralıkta olabilir. Genel olarak aminoasit, şeker ve inorganik asitler gibi küçük boyutlu çözülmüş bileşenler ve nişasta, protein ve yağ gibi makromoleklerin yanısıra bakteri, virüs ve diğer mikroorganizmalar bileşenlere örnek olarak verilebilir. Membran ayırma prosesleri konsantre, parçalanmış veya işlem sırasında oluşabilecek yan ürünlerin ayrılmasını sağlayabilir. Ayrıca membranlar ısı üretimi, buharlaştırma, enerji üretimi ve dönüşümü, su ve atıksu arıtımı ve sağlık sektöründeki farklı amaçlar için geniş bir uygulama alanına sahiptirler.

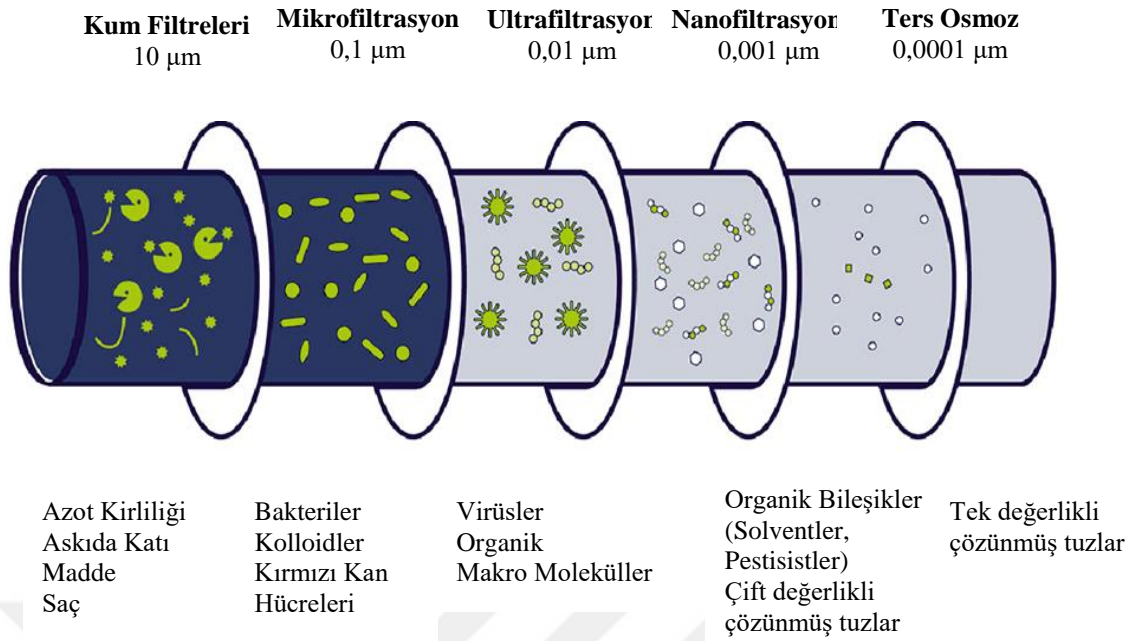
Membran prosesler bileşenlerin molekül ağırlıkları ve boyutları temelinde moleküllere ayırır. Gözenek boyutları ve basınç sürücü kuvvetine dayalı olarak MF, UF, NF, RO olarak sınıflandırılabilirler. MF, membranlar özellikle partikülleri tutarken, RO membranlar çözülmüş tuzlar gibi makromolekülleri de tutarlar. UF veya MF membranlar su ve suda çözülmüş maddelerin çoğunun geçişine izin verirken tuz, mikroorganizma ve benzeri boyuttaki diğer büyük bileşenleri tutarlar. Tezin bu bölümünde Çizelge 2.8'de kısaca özetlenen MF, UF, NF, RO prosesleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

Membran proseslerin gözenek boyutlarına, sürücü basınç farklarına, giderilen bileşenlere bağlı olarak sınıflandırılmaları Şekil 2.11 ve 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2. 11. Membran proseslere göre giderilen kirleticiler





Şekil 2. 12. Gözenek boyutlarına göre giderilen kirlleticiler

### 2.5.2.3. Mikrofiltrasyon (MF) Prosesi

Mikrofiltrasyon en yaygın kullanılan basınç sürücülü membran prosesidir. Mikrofiltrasyon (MF) sıvı veya gazlarda mikron veya daha küçük partikülleri ayırmak için kullanılır. Gözenek boyutları 0.1 ile 1.4 µm aralığındadır. MF 100.000 daltondan daha büyük bir moleküler ağırlık engelleme sınırında (MWCO), yaklaşık olarak 100-400kPa (15-60 Psi) aralığında nispeten düşük basınç uygulamalı bir membran ayırma prosesi olarak tarif edilir. Yaklaşık 0.05 ile 2 µm çap aralığındaki makro molekülleri ve askıda katıları ayırma yeteneğine sahiptir. (Aslan, 2016).

Membranların gözenek boyutu dağılımlarındaki düzensizlik ve filtrelenmekte olan parçacıkların çoğunlukla düzensiz morfolojileri, filtrasyon sırasında net bir filtreleme boyutu olmadığı anlamına gelmektedir. Simetrik membranlarla yapılan filtrasyonda partiküllerin membran içerisindeki su akış yolu boyunca hareket etmesi nedeniyle membran içerisinde tutunma meydana gelebilir. Bu etkiyi tersine çevirmek için, yüzey gözenek boyutları orta ve alt kısımlarına göre daha küçük olan asimetrik membranlar kullanılabilir. Böylelikle, membranın suya karşı gösterdiği hidrolik direnç düşürülürken, neredeyse partiküllerin tamamının yüzeyde tutulması sağlanmaktadır. Bu teknik, inorganik membranların çeşitli uygulamalarda kullanılmasına da olanak sağlamaktadır (Fane ve ark., 2011). MF membranları ile ilgili sistematik çalışmalar, yirminci yüzyılın başında membran üretim çözümlerinin farklı bileşimlerinden

farklı gözenek boyutlar elde edildiğini bulan Bechold tarafından başlatılmıştır. Ayrıca, Bechold, membran filtrelerinin maksimum gözenek boyutunu belirlemek için kabarcık noktası ölçümünü uygulamıştır ve bu teknik hala günümüzde kullanılmaktadır. Zsigmondy ve Bachmann, ticari ölçekte uygulanabilen nitro-selüloz membranlar üreten ilk metodu geliştirmişlerdir (Zsigmondy ve Bachmann, 1918).

“Membran filtresi” terimi ilk kez bu yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Membran filtresi tekniği, II. Dünya Savaşı’ndan hemen sonra su temini uygulamaları sebebiyle önem kazanmıştır (Fane ve ark., 2011). 1950’de Goetz, yeni bir yöntem ile yüksek performansa sahip membranlar üretilen ardından 1954’te Millipore şirketini kurmuştur. MF filtrelerin ticari olarak uygulanması ilk olarak 1960’lı yıllarda biyomühendislik ve eczacılık alanlarında olmuştur. Takip eden 20 yıl içinde MF membranları esas olarak, ilaç endüstrisinde steril filtrasyon (mikroorganizmaların giderilmesi) ve durulama suyunun son filtrasyonu (partikül uzaklaştırılması) için kimya endüstrisinde kullanılmıştır. Ayrıca, MF membranları, ilaç endüstrisinde olduğu kadar sıkı olmamakla birlikte elma suyu ve diğer meyve sularının ayrılmasında da kullanılmıştır. 1980’lerin ortalarına kadar, MF membranlarının kullanımının pratik ve ulaşılabilir olmaması nedeniyle, su arıtma endüstrisinde yaygın kullanımı mümkün olmamıştır (Koyuncu ve ark., 2018).

1992’de ABD’de Cryptosporidium salgını sonrasında su arıtımında MF ve UF uygulaması hız kazanmıştır. Su temini için patojenlerin giderimine ilişkin daha katı uygulamalar, düşük basınçlı membran proseslerine olan yönelimi arttırmıştır. MF membranlarının gözenek çapları büyük olduğu için sürücü kuvvet olarak gereken basınç ihtiyaçları da düşüktür. 1963’e kadar MF membranları, ağırlıklı olarak nitro-selülozdan veya selüloz esterlerden yapılmıştır. Polipropilen, polisülfon, polietersülfon gibi malzemelerin kullanılması, MF membranlarının büyük ölçekli ayırma proseslerinde kullanılmasına olanak sağlamıştır (Fane ve ark., 2011). MF membranlarının gözenek yoğunluklarının yüksek olması, genel olarak hidrodinamik dirençlerinin nispeten düşük ve dolayısıyla akıların yüksek olmasını sağlamaktadır. MF membranları, genellikle dik-akışlı olarak işletilmektedir. Burada, beslenen çözeltinin akışı membran yüzeyine diktir ve yüzeyde tutulan (filtrelenmiş) partiküller birikerek kek tabakası oluşturmaktadır. Bu kek tabakasının kalınlığı zamanla artmaktadır. Kek tabakasının kalınlığı arttıkça kekin direnci de artmakta ve böylece membranın geçirgenliği düşmektedir. Kek tabakasının membran yüzeyi üzerinde birikmesi, yatay akış olarak adlandırılan akış tekniğinin kullanımıyla azaltılabilir. Yatay akış, membran yüzeyine teğetsel olarak bir besleme akışının geçmesidir. Mikrofiltrasyon prosesinin en temel problemi tıkanmadır. Hem

membran yüzeyinde hem de membran içerisinde zamanla organik ve inorganik kirlenme görülmektedir. Bu problemin aşılması için üretici firmanın verdiği kimyasal yıkama prosedürleri uygulanmalı ve optimum işletme şartları sağlanmalıdır. Ancak, membran filtreler zamanla geri dönüşsüz bir biçimde tıkanabilir. Filtreler ekonomik olmayan geçirgenlik değerleri gösterdiğinde temizlenmeli, temizlemede işe yaramıyor ise değiştirilmelidirler (Koyuncu ve ark., 2018).

Amerika'nın California eyaletinde Long Beach şehrinde bulunan, "Vander Lans Advanced Water Treatment Facility" tesisi dünyanın en yüksek kapasiteli atıksu geri kazanım tesisidir, biyolojik arıtma tesisi çıkış suyu ile beslenen MF/RO ve UV proseslerinden oluşan tesis yaklaşık 30.283 m<sup>3</sup>/gün atıksuyu içme suyu standartlarında arıtabilme kapasitesindedir. Şekil 2.13'te tesisin 2017 yılına ait MF proses fotoğrafı verilmiştir.



**Şekil 2. 13.**Vander Lans AAT Mikrofiltrasyon Prosesi (0,1 Mikron)  
(Long Beach, Amerika, 2017)

#### 2.5.2.4. Ultrafiltrasyon (UF) Prosesi

UF, işletme açısından MF'ya benzemektedir. Ultrafiltrasyon membran delik çapı 0.05-1 nm arasında değişir. UF membranları üst tabaka kalınlığı, 50-250 nm arasında değişen ve yüksek geçirgenlik ve seçiciliği olan bir alt tabaka ile desteklenmiştir. Esas filtrasyon olayı üst tabakada meydana gelmektedir. Alt tabaka sadece üst tabakaya mesnet oluşturmaktadır. UF membranları, akışkandan çözülmüş molekülleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılırlar. Ayırmada temel etken moleküler büyüklüğü olmakla beraber, molekül şekli ve yükü de rol oynamaktadır. UF membranlarında, maddelerin tutulma seviyeleri MWCO ile ifade edilmektedir. Her bir membran için bu değer üretici firmalarca verilmektedir. Belirli bir MWCO değerinin altındaki maddeler membranda tutulamazlar. UF membranları tarafından moleküler ağırlıkları 1.000-1.000.000 arasında değişen maddeler tutulurlar (Aslan, 2016).

Koloidal maddelerin varlığı veya maddelerin yüksek tutunma özellikleri, MF ve UF işletiminde olağan mekanizmaları değiştirip tıkanma ve adsorpsiyon sürecine dönüşebilir. Bazı durumlarda, özellikle tıkanma nedeniyle, membranlar farklı hidrolik geçirgenlik ve seçicilik davranışları sergileyebilirler. UF membranları, asimetrik gözenekli bir yapıya sahiptir ve genellikle faz dönüşümü yöntemiyle hazırlanırlar. En çok kullanılan polimerler, poliakrilonitril (PAN), aromatik poliamidler (PA), polisülfon (PSf), polietersülfon (PES), polivinil klorür (PVC) ve polivinilidiflorür (PVDF)'dür. Bu malzemelerden üretilen membranlar geniş pH aralığı, sıcaklık ve klor dayanımlarına sahiptirler. Böylece, geniş kullanım alanı bulmaktadır (Koyuncu ve ark., 2018).

UF membranları, yüzey sularının arıtımında doğrudan kullanılabilen veya koagülasyon flokülasyon sistemleri ile entegre edilebilmektedirler. RO sistemlerinde ön arıtma olarak kullanımları mevcuttur. Endüstride protein saflaştırma ve belirli moleküler ağırlığa sahip maddelerin geri kazanımı için kullanılmaktadırlar. Atıksu arıtımında hem doğrudan kullanılabilirler hem de membranbiyoreaktör sistemleri içerisinde değerlendirilebilirler. MF ve UF teknolojileri yüksek bulanıklığa sahip suların arıtımında, içme suyundan virüs ve bakteri gideriminde veya RO ve NF sistemlerinin ön arıtma birimi olarak kullanılmaktadır (Koyuncu ve ark., 2018)

Böylelikle, RO membranlarının ömürleri artmaktadır. UF sistemlerinin RO öncesinde ön arıtma amaçlı olarak kullanılması durumunda, sürekli ve kolay otomatik işletme imkânı, RO membranları için daha iyi kalitede su üretilmesi, daha az kimyasal madde ihtiyacı gibi önemli üstünlükler sağlanmaktadır.

### 2.5.2.5. Nanofiltrasyon (NF) Prosesi

NF; RO ve UF arasında bir bölgedeki sıvıyı ayırır. NF, 0.001-0.005  $\mu\text{m}$ 'den küçük çaplı monovalent iyonların geçişine izin verirken, divalent iyonların geçişine izin vermez. 200-300 molekül ağırlık aralığındaki organik bileşenlerin tutulmasını sağlar. Bu proses hem değerli geri kazanılması düşünülebilecek bileşenlerin tutulması hem de istenmeyen bileşenlerin giderilmesi için kullanılabilir. Ayrıca RO prosesine göre daha düşük basınçlarda uygulanabilirler. Nanofiltrasyon ile kirletici bileşenlerin büyük bir çoğunluğu giderilebilir (Aslan, 2016).

UF membranlarının tutamadığı çözünmüş tuzları, düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri ve organik boyayı tutabilmektedirler. Ancak giderme verimi, RO membranlarına göre daha düşüktür. NF membranları gözeneksiz yapısı ve çözelti-difüzyon taşıma mekanizması olan RO membranlarından farklı olarak, gözenekli ve gözeneksiz membran ara yüzünde hem eleme hem de difüzyon taşıma mekanizmaları ile çalışmaktadırlar (Fane ve ark., 2011). Bu nedenle, NF membranları, “gevşek” RO (gözeneksiz, difüzyon) ve “sıkı” UF (gözenekli, eleme) arası bir ara kesitte kendine yer bulmaktadır. NF membranlarının bu “gevşek” özelliği, RO membranlarına kıyasla daha düşük basınçta daha yüksek su akıları (su geri kazanımı) ile çalıştırılmasını sağlamaktadır. Bu durum, önemli enerji tasarrufuna sebep olmaktadır. Buna ek olarak, çoğu NF membranının yüzeyi yüklüdür ve böylece elektrik etkileşimleri aynı zamanda NF membranlarının taşıma ve seçicilik özelliklerine katkıda bulunmaktadır (Fane ve ark., 2011). Çok değerlikli iyonların gideriminde elektrostatik etkileşimler de söz konusudur. NF membranları, tek değerlikli tuzlar için yüksek geçirgenliğe sahiptir. Ancak çok değerlikli tuzları büyük ölçüde tutabilmekte ve nispeten küçük molekül ağırlıklı organik bileşikler uzaklaştırmaktadırlar. Ca, Mg gibi çift değerlikli tuzları oldukça iyi bir performans ile tutabilirken, Na ve Cl gibi tek değerlikli tuzların gideriminde RO prosesi kadar başarılı değildirler. Sürücü kuvvet olarak basınç ihtiyaçları, UF membranından fazla iken, RO membranından düşüktür. 3-15 bar arası basınçlarda çalışmaktadırlar (Koyuncu ve ark., 2018)

NF membranları küçük gözenekli olmaları ve 200Da ağırlıktaki molekülleri ve üzerini tutabilmeleri sayesinde, giderme verimleri yüksektir. NF membranlarının özellikle çift değerlikli iyonlar için daha fazla seçiciliğe, yüksek çözücü geçirgenliğine sahip olduğu ve daha düşük enerji tüketimi sağladığı önemli bir gerçektir. Ancak, su akılarının düştüğü durumlarda NF membranların yüksek basınçlarda işletilmesi enerji

tüketimini artırabilmektedir. NF membranları, genellikle spiral sargılı modül şeklinde uygulanmaktadırlar. Son dönemde geliştirilmiş içi boşluklu fiber NF membranlar da bulunmaktadır (Koyuncu ve ark., 2018).

NF membranları, yüzeysel sulardan sertlik gideriminde, organik madde gideriminde, kuyu sularından çözülmüş katılar ve nitrat gideriminde ve ayrıca MK gideriminde kullanılmaktadır. Özellikle düşük osmotik basınca sahip yüzeysel sularda, düşük işletme basıncı nedeniyle RO sistemlerine nazaran daha üstün bir prosestir.

NF prosesi, RO'ya nazaran düşük enerji ihtiyacı nedeniyle, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna yol açan organik maddelerin yüzeysel sulardan giderimi için bütün dünyada kabul görmektedir. Yüzeysel suyunun NF membranlarına uygulanması durumunda, doğal organik bileşikler nispeten gözenek boyutuna nazaran daha büyük moleküllere sahip olduğundan elek mekanizmasıyla giderilirler. Diğer taraftan, inorganik tuzlar ise membran ve iyonların yük etkisinden kaynaklanan elektrostatik etkileşimle süzütüden ayrılırlar.

Şekil 2.14'te 2018 yılında Almanya'da düzenlenen İFAT Çevre Teknolojileri Fuarında sergilenen NF membrana ait görüntü paylaşılmıştır.



Şekil 2. 14. NF Membran (İFAT, Almanya, 2018)

NF membranlarının elektrostatik karakteristikleri, anyonların tutulmasında önemli bir role sahiptir. Membran yüzeyindeki zeta potansiyeli, elektrolit çözeltisinin



farklı pH ve konsantrasyonlarıyla değişmektedir. Madde taşınımı, filtrasyon, elektrostatik ve difüzyon ile gerçekleşirken kütle transferi kanunu Fick Yasasına göre gerçekleşmektedir. Tipik akı değerleri 20-200 lt/m<sup>2</sup>.sa aralığında değişmektedir. NF membranlarının değişik endüstriyel atıksuların arıtılması amacıyla (tekstil, sızıntı suyu, vb.), UF ve RO membranları ile birlikte uygulamaları mevcuttur. Kuyu suyu arıtımında NF ve RO prosesleri karşılaştırıldığında, NF membranları ile içme suyu standartları ve maliyet açısından açısından daha iyi sonuçlar alınmaktadır.

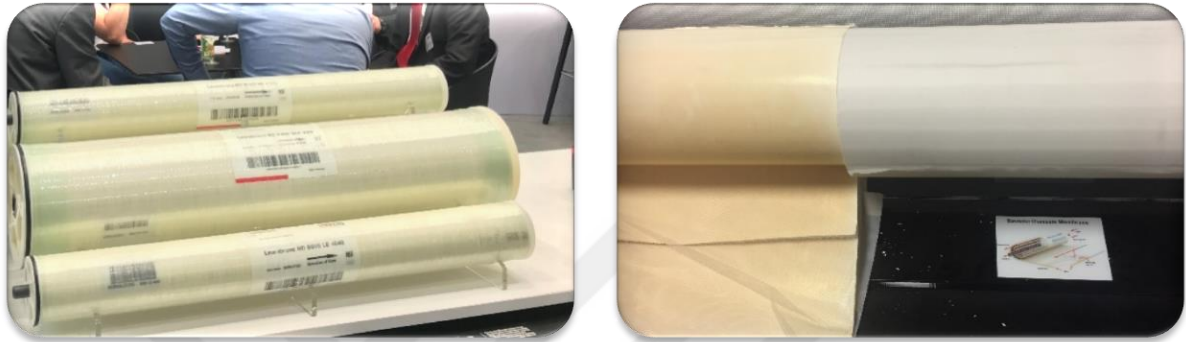
#### 2.5.2.6. Ters Osmoz (RO) Prosesi

RO düşük molekül ağırlıklı çözülmüş maddelerin, çözültiden giderilmesi amacıyla kullanılmaktadır. RO sistemleri, ilk zamanlarda hiperfiltrasyon olarak da adlandırılmıştır. Taşınım mekanizması, çözünme/ difüzyon olayıdır. Yüksek aktif yüzey yoğunluğundan dolayı, işletme basınçları, MF ve UF proseslerine nazaran oldukça yüksektir. RO mekanizmasını anlamak için öncelikle doğal şartlarda yarı geçirgen bir bariyerde oluşan osmotik taşınım olayını anlamak gerekmektedir.

Osmoz, doğal olarak oluşan bir olaydır. Aynı seviyede tuzlu ve düşük çözülmüş madde konsantrasyonuna sahip su yarı geçirgen bir zarla ayrılmış kaba yerleştirildiğinde su difüzyonu, çözülmüş madde konsantrasyonu düşük su çözültisinden çözülmüş madde konsantrasyonu yüksek olan tuzlu su çözültisine doğru gerçekleşmektedir. Her iki tarafın da su konsantrasyonu eşit olana kadar bu difüzyon olayı devam etmektedir. Bu iki sıvı faz arasındaki yarı geçirgen membran, suyun geçmesine izin verirken, çözülmüş maddelerin geçmesine izin vermediğinden nihayetinde çözülmüş madde konsantrasyonu düşük olan su tarafındaki seviye düşerken, tuzlu su tarafındaki seviyede yükselmektedir. Yarı geçirgen membranın her iki tarafındaki seviye farkı çözültinin osmotik basıncı olarak adlandırılmaktadır (Koyuncu ve ark., 2018).

Bu durumda, temiz su hacmi azalmaktadır. Ancak, dışardan uygulanacak bir mühendislik uygulamasıyla temiz su hacminin artırılması ve kirliliğin azalması söz konusu olabilir. Su difüzyonunu ters yönde ilerletmek için öncelikle osmotik basıncın sıfırlanması gerekmektedir. Daha sonra uygulanan ilave ters basınçla ters difüzyon akışı sağlanabilir. Osmotik basınçtan yüksek bir basıncın uygulanmasıyla saf su, yüksek konsantrasyonlu çözültiden düşük konsantrasyonlu çözültiye doğru geçmeye başlamaktadır. Böylece kabın tuzlu su tarafındaki su hacmi azalırken, tuz konsantrasyonu artış göstermektedir. Tuz konsantrasyonunun artışına bağlı olarak yarı geçirgen

membranın her iki tarafındaki osmotik basınç farkı artacağından transmembran basıncında dinamik bir azalma gerçekleşecektir. Ancak, sisteme uygulanan basınç dinamik osmotik basınçtan yüksek olduğundan temiz su üretimi gerçekleşmekte ve tuzlu çözeltilerdeki çözülmüş maddelerden arındırılmış olmaktadır. Bu durum, osmoz olayının tersi olduğundan bu proses “ters osmoz” olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.15) (Koyuncu ve ark., 2018).



Şekil 2. 15. RO Membran (İFAT, Almanya, 2018)

Polimerik RO membranlarında ayırma sürecinin etkin olduğu membran yüzeyinin gözeneksiz olduğu bilinmektedir. Membranların yüzeyleri, çözücünün içerisinde çözünebileceği polimerik bir ağ yapısından oluşmaktadır ve su molekülleri bu polimer zincirleri arasına girmektedir. Polimerik yoğun film içerisindeki polimer ağları arasındaki boşluklar “gözenek” etkisi oluşturmaktadır.

Asimetrik RO membranı gözenekli bir alt tabaka tarafından desteklenen ince film seçici geçirgen bir tabakadan oluşmaktadır. Bu ince film seçici geçirgen tabakanın kalınlığı bir mikrometreden küçüktür ve akıyı ve seçiciliği doğrudan etkilemektedir. Alt kısımdaki gözenekli destek tabakası, ayırma işlemine önemli bir katkıda bulunmaktadır. Asimetrik membranlar, genellikle faz dönüşümü yöntemi ile üretilmektedir. İnce film kompozit membranlar iki veya daha fazla polimer materyali içermektedirler ve oldukça gözenekli bir destek tabakası üzerine ikinci bir polimer ince filmin kaplanması ile oluşturulmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen ince film membran yüzeyindeki seçici tabaka, oldukça ince olduğu için suya karşı gösterdiği direnç düşüktür ve böylece gösterdiği su akısı değerleri yüksektir (Koyuncu ve ark., 2018).

Amerika, Los Angeles’da atıksu geri kazanımı yapan Terminal Island AAT’ye ait RO membran görüntüsü Şekil 2.16’da verilmiştir.

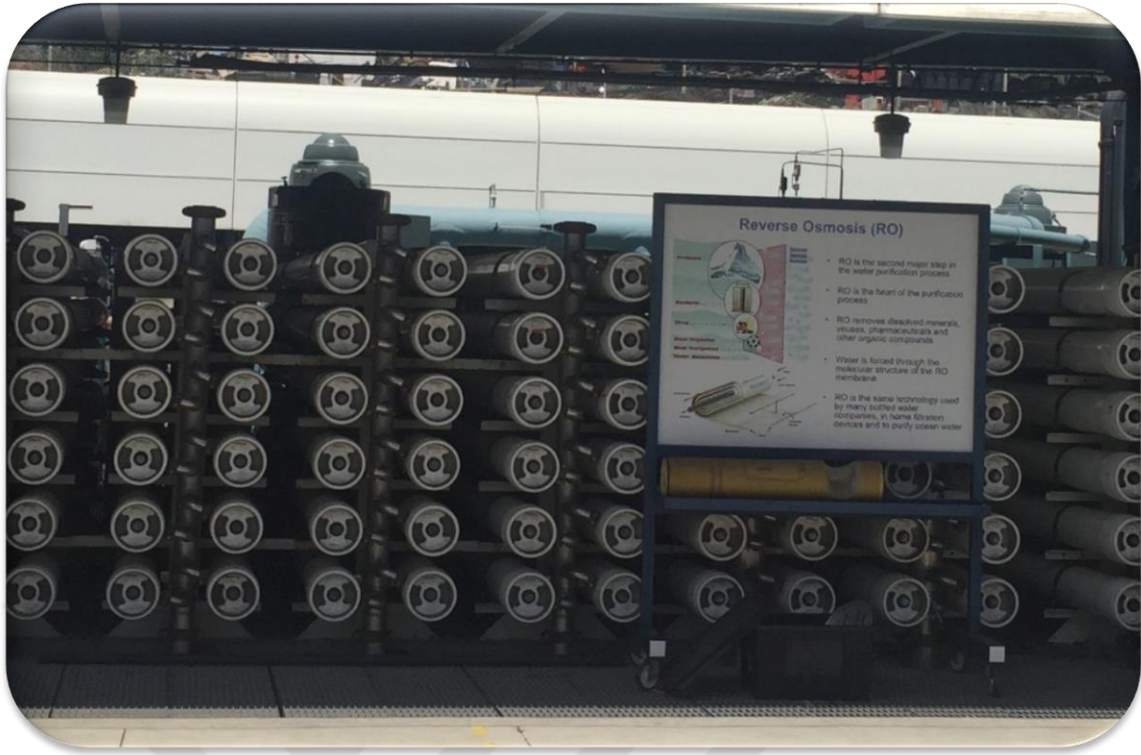




**Şekil 2. 16.** Atıksu Geri Kazanımı yapan Terminal Island AAT - RO Membran  
(Los Angeles, Amerika, 2017)

RO prosesi, çoğunlukla deniz suyu ve tuzlu suların tuzsuzlaştırılması için kullanılmaktadır. Ayrıca, endüstride ultra saf su eldesi için kullanımı da yaygındır. Evlerde kullanılan mutfak tipi arıtma sistemlerinde bu membranlar kullanılmaktadır. Tek değerlikli tuzlar dahi yüksek oranda giderilebilmektedir. Yukarıda da belirtildiği üzere, besleme suyunun tuzluluğuna göre osmotik basıncın değişmesinden dolayı ihtiyaç duyulan basınç değişmektedir. Membran ve besleme suyunun tuzluluğuna göre 8-60 bar arası basınçlarda işletilebilmektedir (Koyuncu ve ark., 2018).

Sonuç olarak; membran prosesler konvansiyonel sistemler ile kıyaslandığında, membran proseslerin ilk yatırım maliyetleri konvansiyonel sistemlerden daha yüksek olması, işletme operatörünün uzmanlık seviyesi, membran değiştirme ve işletme maliyetlerinin yüksek olması, evsel ölçekteki uygulamalarda istenen verimlere ulaşamaması, konsantre atık sorunları ve kirlenme sorunlarının olması membran proseslerin kullanımını kısıtlamaktadır. Membran proseslerin düşük alan ihtiyaçları, konvansiyonel sistemlerle entegre edilebilmeleri, modüler olarak tasarlanabilmeleri ve taşınabilir olmaları, kirlenme giderim skalasının genişliği, şok yüklemelere karşı dayanıklı olmaları ve konvansiyonel sistemlere oranla daha giderim verimlerinin daha yüksek olması ise membran proseslerin avantajları olarak ön plana çıkmaktadır.



Şekil 2. 17. Atıksu Geri Kazanımı yapan Terminal Island AAT - RO Membran  
(Los Angeles, Amerika, 2017)

## 2.6. Atıksu Arıtma Tesislerinde MK'ların Akıbetleri ve Giderimi

### 2.6.1. Fitalat Esterler (FE)

Biyodegradasyon FE'lerin doğadaki dönüşümlerini etkileyen ana mekanizmadır. Bu mekanizma fitalatların arıtma tesislerinde, yüzey sularında, topraklarda ve sedimentlerde degradasyonlarındaki hâkim bozunum yöntemidir. Büyük molekül ağırlıklı fitalatlar toprak ve sedimentlere adsorbe olmaktadır ve sudaki çözünürlükleri çok düşüktür (Keleş, 2008).

Bazı mikroorganizmaların FE'leri tamamen mineralize etme yetenekleri vardır. Gram negatif, gram pozitif ve aktinomisetler aerobik ve anaerobik şartlar altında FE'leri biyolojik olarak parçalayarak ara ürünlere dönüştürebilmektedirler. Aerobik ve anaerobik koşullarda FE'ler mikroorganizmalar tarafından ilk olarak esterlere hidroliz edilmekte ve daha sonra mono ester form ile uygun alkollere dönüştürülmektedir (Staples ve ark., 1997). Yapılan araştırmalar sonucunda genellikle FE'lerin anaerobik bozunumunun aerobik bozunuma göre çok daha yavaş olduğu kabul edilmektedir (Kleerebezem ve ark., 1999; Chang ve ark., 2005).

Kısa alkil bağ uzunluğuna sahip FE'lerin biyolojik proseslerle giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür (Rivera-Utrilla ve ark., 2012). Klasik arıtma tesislerinde FE'lerin gideriminin %60-%100 aralığında değiştiği belirtilmiştir (Marttinen ve ark., 2003; Oliver ve ark., 2005; Nakada ve ark., 2006; Xue ve ark., 2010).

Hollanda'da yapılan bir çalışmada AAT ham atıksuyunda BBP konsantrasyonu <10000 ng/L, DnOP konsantrasyonu <1000 ng/L olarak tespit edilmiştir (Vethaak ve ark., 2005).

Balabanič ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, laboratuvar ortamında pilot ölçekli kombine anaerobik ve aerobik prosesler ile FE'lerin giderim veriminin %75-80 arasında olduğu tespit edilmiştir. Anaerobik proses sonrasında giderim verimi %64-69 arasında değişirken, aerobik arıtma sonrasında giderim verimi %75-80'e çıkmaktadır. Bununla birlikte, doğal çevre koşullarında biyodegradasyon verimliliğinin pilot ölçekli laboratuvar ortamından daha düşük olduğu belirlenmiştir (Balabanič ve ark., 2012).

Fransa'da 2009 yılında yapılan bir çalışmada, 30.000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli aktif çamur prosesiyle işletilen Marne Aval AAT'nin ham atıksuyunda BBP konsantrasyonu 1120 ng/L, DnOP konsantrasyonu 100 ng/L, DEHP konsantrasyonu 22.500 ng/L olarak ölçülmüştür. Arıtma tesisinin çıkışında BBP konsantrasyonu 300 ng/L ölçülürken, DnOP ölçüm limitlerinin altında kalmıştır. BBP, DNOP ve DEHP için giderim verimleri sırasıyla %73, %79 ve %78 olarak hesaplanmıştır (Dargnat ve ark., 2009).

Avustralya'da 2007 yılında aktif çamur prosesiyle işletilen 5 farklı AAT'de yapılan çalışmada, DEHP, BBP ve DnOP giderim verimlerinin %73-90 arasında değiştiği belirtilmiştir. Avustralya'da yapılan farklı çalışmalarda BBP için %50, DEHP için %74, DnOP için %94 giderim verimi elde edilmiştir (Tan ve ark., 2007).

Gasperi ve ark. (2008)'ın yaptığı çalışmada Fransa, Paris'de birleşik sistem kanalizasyon hattında 66 farklı MK'nin kurak ve yağışlı dönem olmak üzere izlemesi yapılmıştır. 2,5 milyon kişiye hizmet eden kanalizasyon hattı 105 km<sup>2</sup> alanı kapsamaktadır. 1 yıl boyunca 10 adet numune alınmıştır. Yapılan çalışmada incelenen FE'ler arasında DEHP, numunelerin %90'ında, DnOP %50'sinde, BBP ise %17-33 oranında bulunma yüzdesine sahiptir. Kurak dönem ve yağışlı dönem arasında benzer konsantrasyonların tespit edildiği belirtilmiştir (Gasperi ve ark., 2008).

Katı atık depolama sahası sızıntı suyu arıtma tesisinde iki aşamalı (anoksik-aerobik) MBR prosesinde DEHP, BBP ve DnOP giderimi sırasıyla %96, %77 ve %82 olarak ölçülmüştür. FE giderim mekanizması olarak biyodegradasyon ve adsorpsiyon etkili yöntemler olarak kabul edilmektedir (Boonyaroj ve ark., 2012).

MBR'ın yüksek mikrobiyal aktivite nedeniyle BBP'nin gideriminde avantajlı bir proses olduğu belirtilmiştir (Cases ve ark., 2011). Yapılan çalışmaların çoğunda DEHP'in membran filtrasyon arıtma prosesleriyle giderim verimi %90'nın üzerindedir.

Atıksularda iz organik kirleticilerin gideriminde kombine proseslerin giderim verimleri tek proseslere göre daha yüksektir. Anaerobik prosesin ardından MBR kullanılan arıtma tesisinde, anaerobik arıtma çıkışında FE giderim verimi %65-71 arasında iken, MBR çıkışında %95-97 FE giderim verimine ulaşılmıştır. Anoksik-oksik (AO) prosesin ardından UF + RO filtrasyonun kullanıldığı bir çalışmada AO prosesinin FE giderim verimi %75-80 arasında iken UF çıkışı FE giderimi %93-97'e yükselmiştir (Balabanić ve ark., 2012).

Genel olarak, küçük molekül ağırlıklı FE'ler, atıksu arıtımında büyük molekül ağırlıklı FE'lere göre daha kolay biyolojik olarak parçalanmaktadır. Uzun alkil zincirlerle sahip FE'lerin askıya alınmış maddeye adsorbe olma eğilimleri yüksektir. Bu durumda, FE'lerin partikül çökeltme yoluyla uzaklaştırılması biyodegradasyondan daha verimli olabileceği belirtilmiştir (Dargnat ve ark., 2009). FE'lerin biyodegradasyonu mikrobiyal popülasyonlar, sıcaklık ve pH gibi çevresel koşullardan etkilenir. FE'in çok yüksek konsantrasyonda olması biyodegradasyonu inhibe edebilir. (Navacharoen ve Vangnai, 2011). Biyodegradasyon, ko-metabolik bir substrat olarak basit bir karbon kaynağı ilavesiyle önemli ölçüde artırılabilir (Liao ve ark., 2010; Yuan ve ark., 2010; Yang ve ark., 2013).

### **2.6.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)**

PAH'lar, genellikle gaz emisyonu yoluyla atmosfere salınırlar ve daha sonra yağış ve kuru birikimle çevreye yayılarak su, toprak ve hava kirliliğine neden olurlar. Bazıları yüksek oranda kanserojen, mutajenik ve teratojenik ve nispeten kalıcıdır.

PAH'ların sulardan giderimi için birçok teknoloji ve proses uygulanmaktadır. Çeşitli karbon malzemeler (aktif karbon, biyolojik kömür, grafen oksit, manyetik nanopartiküller ve modifiye kil minerali) PAH'ların gideriminde adsorban olarak kullanılmaktadır (Ania ve ark., 2007; Yuan ve ark., 2010; Gutiérrez ve ark., 2018; Huang ve ark., 2018). Ek olarak mikroorganizmalar, enzimler, fotoliz ve kimyasal oksidasyon prosesleri PAH'ların parçalanması için yaygın olarak kullanılmaktadır.

PAH'ların suda çözünürlükleri her ilave aromatik halka yapısı için azalır (Masih ve ark., 2010). PAH'lar organik çözücüler içinde çözünürler, oldukça lipofilik bir yapıya

sahiptirler. Ayrıca PAH'ların ışığa karşı duyarlılık, ısıya dayanıklılık, iletkenlik, korozyon direnci gibi özellikleri bulunmaktadır (Akyüz ve Çabuk, 2010).

Gasperi ve ark. (2008) yapılan bir çalışma Fransa, Paris'de birleşik sistem kanalizasyon hattında 66 farklı MK'nin kurak ve yağışlı dönem olmak üzere izlemesi yapılmıştır. 2,5 milyon kişiye hizmet eden kanalizasyon hattı 105 km<sup>2</sup> alanı kapsamaktadır. 1 yıl boyunca 10 adet numune alınmıştır. Yapılan çalışmada PAH'lardan fluoranten, B(a)P ve B(b)F ölçüm limitlerine yakın veya daha altında tespit edilmiştir. Toplam PAH'ın minimum, medyan ve maksimum konsantrasyonları sırasıyla 30, 140 ve 320 ng/L olarak ölçülmüştür. PAH'lar arasında bulunma yüzdesi en yüksek kirletici olarak Flouranten ön plana çıkmaktadır, toplam PAH yükünün %39'unu Flouranten oluşturmaktadır. Yağışlı dönemde alınan numunelerde PAH konsantrasyonu, kurak dönemde alınan numunelerden daha yüksektir, yağışlı dönemde PAH'ların yağmurların ve rüzgarların etkisiyle kanalizasyona taşınımı arttığı düşünülmektedir (Gasperi ve ark., 2008).

PAH'ların AAT'lerde giderim verimi %60-90 arasında değişmektedir. Büyük molekül ağırlıklı toksik PAH'ların giderim verimleri %80'in üzerindedir (Fatone ve ark., 2011; Gardner ve ark., 2013).

MK'ların hidrofobik olması, polaritesi, yük ve moleküler ağırlıkları membran proseslerin giderim verimini etkilediği bilinmektedir (Albergamo ve ark., 2019). PAH'ların çözünürlüklerinin düşük olması nedeniyle molekül ağırlıkları 500 Da'dan düşüktür, düşük molekül ağırlıklı PAH'lar 6'dan daha az aromatik halkadan oluşurlar. (Zhang ve ark., 2013; Liu ve ark., 2017; Ren ve ark., 2018). NF ve RO membranların, PAH'ların sulardan giderimi konusunda etkin olduğu bilinmektedir.

Yapılan bir diğer çalışmada, PAH grubu MK'lardan Naftalin, Metoksitetralin (MTHN) ve Piren'in (dört benzen halkalı) NF membran ile giderim verimleri incelenmiştir. PAH adsorbsiyonunun NF membranlardaki etkisini değerlendirmek için, temas açısı, zeta potansiyeli, x-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) karakterizasyonu ile birlikte membran geçirgenliği ve gözenek büyüklüğü ölçümü yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda PAH'ların adsorpsiyon ve gözenek çapına göre reddetmesi, NF'in ana giderim mekanizması olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun membranların tıkanma mekanizmalarını ciddi bir şekilde etkilemediği gözlemlenmiştir.

PAH'lar ile yapılan çalışmalarda; aktif karbon, biyolojik kömür, modifiye kil mineralleri ile adsorbsiyon verimleri sırasıyla %100, %98,6 ve %99 olarak ölçülmüştür. PAH'ların gideriminde adsorpsiyonun verimini belirleyen parametreler adsorbanın

partikül büyüklüğü, pH, sıcaklık, çözünürlük ve tuzluluk olarak belirtilmektedir. Uygun bir sorpsiyon ortamı seçildiğinde PAH'ların giderim verimleri %100'e kadar çıkabilmektedir (Lamichhane ve ark., 2016).

Sun ve ark. (2018) tarafından yılında yapılan çalışmada, Çin'in kuzey doğusunda bulunun 650.000 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli Harbin AAT'nin ham atıksuyunda, çıkış suyunda, çamurunda ve çevresindeki hava emisyonlarında PAH'ların varlığı, değişimi ve akıbetleri incelenmiştir. Harbin AAT'ye ulaşan debinin %80'i evsel atıksu iken %20'si endsütriyel kaynaklı atıksudur. Ham atıksuda, çıkış hattı ve çamur numunesinden elde edilen toplam PAH sonuçları sırasıyla 4080 ng/L, 864 ng/L ve 8200 ng /g olarak ölçülmüştür. Ham atıksuda bulunan toplam PAH konsantrasyonu Harbin'de kullanılan kömür ve yağ miktarının mevsimsel değişimi ile birlikte artma ve azalma eğilimi göstermiştir. Ham atıksu ve AAT çıkış atıksuyunda PAH konsantrasyonları yaz> kış> sonbahar> ilkbahar olarak değişim göstermektedir. Yaz aylarında PAH'ın yüksek konsantrasyonlarda olmasının sebebi olarak yağışların artması gösterilirken, kış aylarında kömür kullanımının artmasıyla PAH konsantrasyonunun arttığı tahmin edilmektedir. Harbin AAT'de 2009-2016 yılları arasında alınan numune sonuçlarına göre toplam PAH giderim verimi %85 olarak hesaplanmıştır. Tesiste giderilen PAH'ın %20'si çamura adsorbe olurken, %65'inin havaya uçtuğu veya biyolojik olarak parçalandığı düşünülmektedir, %15'inin ise arıtmadan deşarj edildiği belirtilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmada 5-6 halka sayısına sahip PAH'ların giderim verimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Havalandırma havuzunun üzerinden alınan hava numunesinde tespit edilen toplam PAH konsantrasyonunun arıtma tesisinin dışından alınan hava numunesinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir, bu sonuç PAH'ların uçucu olduğunu göstermektedir (Sun ve ark., 2018)

PAH'lar evsel/kentsel AAT'leri için spesifik kirleticilerden değildir, ancak kentsel ortamdaki geniş varlıklarından dolayı, yağışla birlikte kanalizasyona ulaşarak arıtma tesislerine gelirler. Ham atıksudaki PAH değerleri nispeten düşüktür. Fatone ve ark. (2011)'in yaptığı çalışmada, İngiltere ve İtalya'da ham atıksuda bulunan PAH değerleri incelenmiştir. B(a)P, B[b]F, B[k]F, B[g,h,i]P ve İ[1,2,3,cd]P 20 ng/L civarında bulunurken, flouranten 100 ng/L, naftalin 1100 ng/L civarında tespit edilmiştir (Fatone ve ark., 2011; Gardner ve ark., 2013) .

Ön arıtma sırasında PAH giderimi %30-60 civarındadır. PAH giderimi AKM giderimi ile ilişkilendirilmektedir (Fatone ve ark., 2011). Biyolojik olarak parçalanamayan PAH'ların, aktif çamur parçacıklarının güçlü çekim kuvvetleri ile

çoğunlukla çamura adsorbe olmaları ile giderilirler. Biyolojik parçalanma ve uçuculuk PAH'lar için önemli bir giderim mekanizması olarak gözükmemektedir ( $< \%2$ ). Fakat naftalin nispeten uçucu olmasından dolayı havalandırma ve sıyırma işlemi ile  $\% 5-20$  oranında giderilebilmektedir. (Sander, 1999; Manoli ve Samara, 2008; Fatone ve ark., 2011; Liu ve ark., 2011).

Genel olarak, küçük molekül ağırlıklı (2-3 halka) PAH'ların AAT'lerde giderim mekanizması anaerobik ünite de adsorpsiyon ve aerobik ünite de uçuculuk olmaktadır. Büyük molekül ağırlıklı (4-6 halka) PAH'ların giderim mekanizması anaerobik ünitelerde adsorpsiyon ile olmaktadır (Qiao ve ark., 2014).

### 2.6.3. Ağır Metaller

Ağır metal içeren endüstriyel atıksu akımları birçok farklı endüstri sonucu açığa çıkmaktadır. Genel olarak, metal kaplama, pil/akümülatör üretimi, boya/pigment üretimi, plastik/cam üretimi ve çelik endüstrisi atıksularında bulunan ağır metaller, aerobik ve anaerobik arıtım safhalarında ve deşarj edildiği alıcı ortamlarda olumsuz etkilere sebep olmaktadır (Fu ve Wang, 2011).

Ağır metal iyonlarının atıksulardan uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler arasında; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve elektrokimyasal arıtma teknolojileri ön plana çıkmaktadır. Arıtma yöntemlerinin uygunluğu metalin sudaki derişimine bağlıdır. Düşük maliyetli adsorbanlar ağır metal arıtımında alternatif arıtma olarak kullanılmaktadır. Adsorbanlar mineral, organik veya biyolojik kökenli zeolitler gibi endüstriyel yan ürünler, tarımsal atıklar, biyokütle ve polimerik materyaller de olabilmektedir.

Ağır metallerin biyolojik olarak parçalanamamaları ve askıda kalmaları nedeniyle AAT'lerde ağır metal giderimi -Ni hariç ( $>\%50$  fazlası çözünmüş olduğu için)- genellikle AKM giderimi ile ilişkilendirilmektedir (toplam konsantrasyonun  $>\%75$ 'i). Zayıf Ni giderimi (bazı durumlarda negatif giderim verimi) olmasının bir diğer nedeni olarak da fosfor giderimi sırasında kullanılan  $\text{FeCl}_3$  ile ilişkilendirilmektedir (Buzier ve ark., 2006). Bununla birlikte askıda kalan ağır metallerin giderimi AKM ile ilişkili olduğunu gösterse de, çözünmüş ağır metallerin gideriminde konvansiyonel işlemlerin çok az ( $<\%60$ 'tan az) etkili olduğu belirtilmiştir. Ağır metaller atıksularda genellikle düşük ( $\mu\text{g/l}$ ) konsantrasyonlarda bulunur, Zn elementi en yüksek konsantrasyonda bulunan toksik ağır metal olarak ön plana çıkmaktadır, onu Cu ve Ni izlemektedir (Poté ve ark., 2008).



Metaller biyolojik olarak parçalanamadığından, çözülmüş ağır metallerin ikincil arıtma prosesleri ile giderilmesi, bakteri hücre duvarları ve hücre dışı polimerler gibi mikroorganizmalar tarafından aktif hücre içerisine alınarak çökebilmesine bağlıdır. İşlem sırasında uçucu hale gelmenin çoğu metal için önemli bir uzaklaştırma mekanizması olması beklenmemektedir (Ziolko ve ark., 2011).

Gasperi ve ark. (2008)'nin yaptığı çalışmada Fransa'da kanalizasyon hattından 1 yıl boyunca 10 adet numune alınmıştır. Yapılan çalışmada Zn en çok tespit edilen ve en yüksek konsantrasyonlarda bulunan ağır metallere biridir. Cd numunelerin %50'sinde, nikel (Ni) ise numunelerin <math><20\%</math>'inde tespit edilmiştir. Genel olarak kurak dönemde alınan numunelerde ağır metallerin konsantrasyonları ölçüm limitlerine yakın veya daha altında tespit edilmiştir (Gasperi ve ark., 2008).

Membran teknolojiler canlı yaşamı için oldukça zararlı etkileri olan ağır metallerin giderimi ve atıksu içerisinde bulunan bu metallerin geri kazanımı için de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Ağır metal gideriminde farklı tipteki membran proseslerin yüksek etkinlikleri, kolay işletimleri ve düşük alan gereksinimleri ile oldukça umut vadeci olduğu bilinmektedir. Ağır metallerin atıksudan arıtımı için UF, NF, RO ve ED prosesleri kullanılmaktadır (Fu ve Wang, 2011).

UF membranlarının por boyutları, çözülmüş metal iyonlarından çok daha büyüktür. Bu nedenle UF membranları ile metal iyonlarını tutmak mümkün değildir. Yapılan çalışmalar ağır metallerin UF ile giderimi için misellerle ya da polimerlerle (PEUF) iyileştirilmiş UF membranların kullanıldığını göstermektedir. MEUF'ler ilk olarak 1980'lerde çözülmüş organik bileşikler ya da çok değerlikli metalleri su sistemlerinden ayırmak için kullanılmıştır. MEUF'un atıksu akımından metal iyonlarını başarılı bir şekilde ayırdığı kanıtlanmıştır. Bu ayırma tekniği yüzey aktif maddelerin atıksu içerisine eklenmesi ve kritik misel konsantrasyonuna ulaşıldığında bu moleküllerin aglomere olarak metal iyonlarını bağlaması şeklinde gerçekleşmektedir. Böylelikle yüzey aktiflere bağlanan metal iyonları, gözenek çapı miselden daha küçük olan UF membranları tarafından tutulabilir hale gelmektedir. Fakat misel tarafından bağlanamayan türler hızlıca membrandan süzüntü tarafına geçmektedir. Yüksek tutunum elde edebilmek için kullanılacak yüzey aktif maddenin yükü tutulacak metal iyonunun yükünün zıttı olmalıdır. Genellikle bu işlem için anyonik bir yüzey aktif madde olan sodyumdodesil sülfat (SDS) kullanılmaktadır. Metal giderim etkinliği metal ve yüzey aktif madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı, iyonik kuvvet ve membran işletim parametreleri ile ilgilidir. UF prosesi ile ayrıca mineral, iyon seçici reçineler gibi



adsorbanlarla oluşturulan sistemlerin metal ayırımı gerçekleştirildiği bilinmektedir. UF membranları ile kompleksleşme temeline dayanan hibrit sistemler de metal ayırımı için kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle Co, Cu, Ni ve Hg başarı ile ayrıldığı bilinmektedir (Koyuncu ve ark., 2018).

NF prosesi ayırım performansı açısından UF ve RO arasında orta bir prosestir. NF atıksudan Ni, Cr, Cu gibi ağır metallerin ayırımı için oldukça etkin bir proses olduğu bilinmektedir. Deri endüstrisinde Cr giderimi için basınç sürücülü membran proseslerin kullanıldığı bilinmektedir. Cassano ve ark. (1997)'nin yaptığı çalışmada NF membran ile oluşturulan filtrasyon prosesini konvansiyonel çökelme prosesi ile birleştirerek, atıksudaki Cr yükünü azaltmışlardır.

RO metal giderimi için de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Literatürde düşük basınç RO membranları ile yapılan çalışmalar bulunmaktadır. Ujang ve Anderson (1996)'nin yaptığı çalışmada düşük basınç RO membranları ve kompleksleşme ile 690 kPa basıncın altındaki değerlerde  $Zn^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  giderimi gerçekleştirilmiştir. Normalde metalleri çözeltiden ayırmak için 690 kPa'dan daha yüksek basınç değerlerine ihtiyaç vardır. Elde edilen sonuçlar EDTA kullanımının  $Zn^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  giderimi için güvenilir bir metot olduğunu göstermiştir.

Ipek (2005)'in yaptığı çalışmada, sentetik suda 44-169 mg/L arasında değişen Ni konsantrasyonlarının arıtılması için 1100 kPa ile işletilen çapraz akışlı RO membran kullanılmıştır. Farklı iletkenlik ve pH'ın arıtma verimini büyük ölçüde etkilemediği görülmüştür. EDTA kullanımının Ni gideriminde artış sağladığı belirtilmiştir. RO ile nikel giderimi > %98,5 olarak ölçülmüştür.

Qin ve ark. (2002) tarafından sentetik atıksu ile yapılan çalışmada; 21 mg/L Ni konsantrasyonu çapraz akışlı 75-300 psi basınçla işletilen RO membran ile arıtılmıştır. Yapılan çalışmada RO membranın tıkanmasını engellemek ve akışı %30-50 oranında arttırmak için ön arıtma olarak UF kullanılabileceği belirtilmiştir. İşletme basıncı 75, 140, 220, 300 psi olması durumunda; Ni giderim verimi sırasıyla; %93,9 , %95,1 , %96,7 ve %96,8 olarak ölçülmüştür.

Ennigrou ve ark. (2009) tarafından yapılan çalışmada, 112,4 mg/L Cd konsantrasyonunun arıtılması için PEUF UF membran kullanılmıştır. 6,32 pH'da %99 Cd giderim verimine ulaşılmıştır.

Sonuç olarak membran filtrasyon teknolojileri, yüksek verimlilikleri, kolay işletme şartları ve düşük alan ihtiyacı ile atıksulardan ağır metal giderimi konusunda ön plana çıkmaktadır.

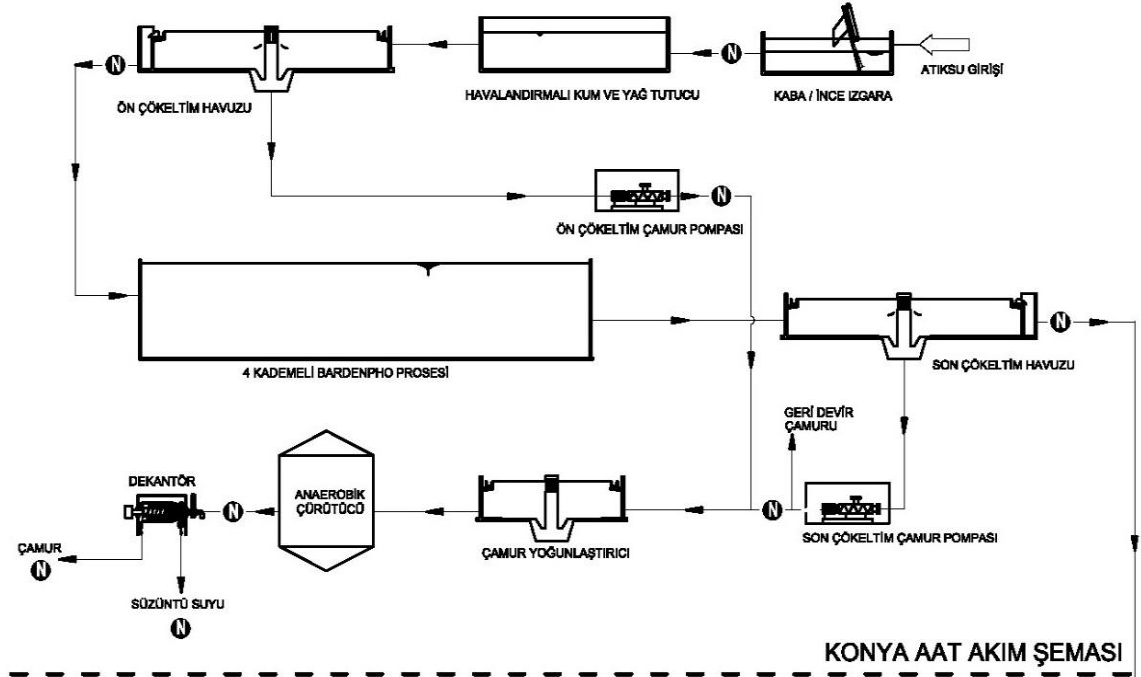
### 3. MATERYAL METOD

#### 3.1. Mikrokirletici İzlemesi Yapılan Atıksu Arıtma Tesisleri

##### 3.1.1. Konya Atıksu Arıtma Tesisleri

Konya AAT, karbon gideriminin yanında kısmi nitrifikasyon gerçekleştirilen Bardenpho prosesinden oluşturulmuş ve ileride fosfor giderimi yapabilecek şekilde ATV 131 E standardına göre tasarlanmıştır. Projeye göre; I. kademe 1 milyon kişi eşdeğer nüfusta 200,000 m<sup>3</sup>/gün atıksu ve II. kademe ile 300.000 m<sup>3</sup>/gün atıksu arıtılacaktır. Tesisin mevcut atıksu debisi 170.000-200.000 m<sup>3</sup>/gün arasında değişmektedir.

Konya AAT; mekanik ön arıtma üniteleri (atıksu giriş yapısı, kaba ızgara, giriş pompa istasyonu, kaba ve ince ızgaralar, havalandırılmalı kum ve yağ tutucu, ön çökeltme havuzları), biyolojik arıtma üniteleri (havalandırma havuzları – 4 kademeli Bardenpho prosesi ile karbon ve kısmi azot giderimi, son çökeltme havuzları), çamur bertarafı amacı ile graviteli çamur yoğunlaştırma, anaerobik çamur çürütücü, çamur susuzlaştırma için de santrifüj dekantörler, ve açık kanal UV dezenfeksiyon ünitesi olacak şekilde projelendirilmiştir. Tesiste anaerobik çamur çürütücülerden elde edilen gazdan elektrik üretimi gerçekleştirmek üzere biyogaz depolama tankı, desülfürizasyon ünitesi, ısı merkezi, enerji geri kazanım ünitesi ve kojenerasyon sistemi de bulunmaktadır. Konya AAT'nin akım şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3. 1. Konya AAT akım şeması

Konya AAT biyolojik arıtma prosesi işletme şartları MK gideriminde önemlidir. Tesis ortalama 10 gün çamur yaşında işletilirken, havalandırma havuzlarında 3600 mg/L MLSS değeri sağlanmıştır. Çözünmüş oksijen değeri havalandırma havuzlarında oksik bölümlerde 0,9-2,1 mg/L aralığında değişim göstermektedir. Konya AAT'ye ait görüntüler Şekil 3.2 ve 3.3'te verilmiştir.



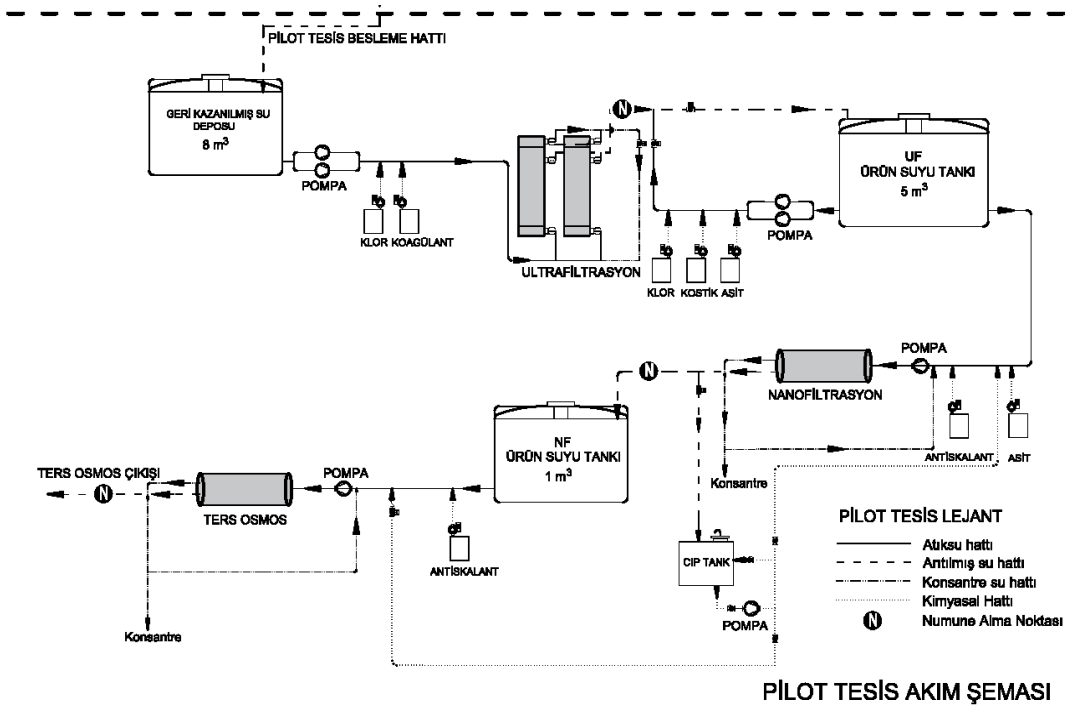
Şekil 3. 2.Konya AAT Drone çekimi



Şekil 3. 3.Konya AAT Havalandırma Havuzları

### 3.1.2. Pilot Ölçekli Membran (UF, NF, RO) Tesisi

Konya AAT'de halen mevcut olan atıksu geri kazanım tesisi içine pilot ölçekli yeni bir geri kazanım tesisi kurulmuştur. 90 m<sup>3</sup>/gün kapasiteli pilot tesis; Ultrafiltrasyon (UF), Nanofiltrasyon (NF) ve Ters Ozmoz (RO) sistemlerinden oluşmaktadır. Elde edilen ürün suyu açısından UF'in yaklaşık %85, NF'in %55 ve RO'un %65 verimle çalışacağı öngörülmüştür. Pilot tesiste UF besleme debisi 90 m<sup>3</sup>/gün olacak, UF çıkışı ile NF beslenecek ve NF çıkışı ile RO beslenecektir. Şekil 3.4'te pilot tesisin akım şeması verilmiştir.



Şekil 3. 4. Pilot tesis akım şeması

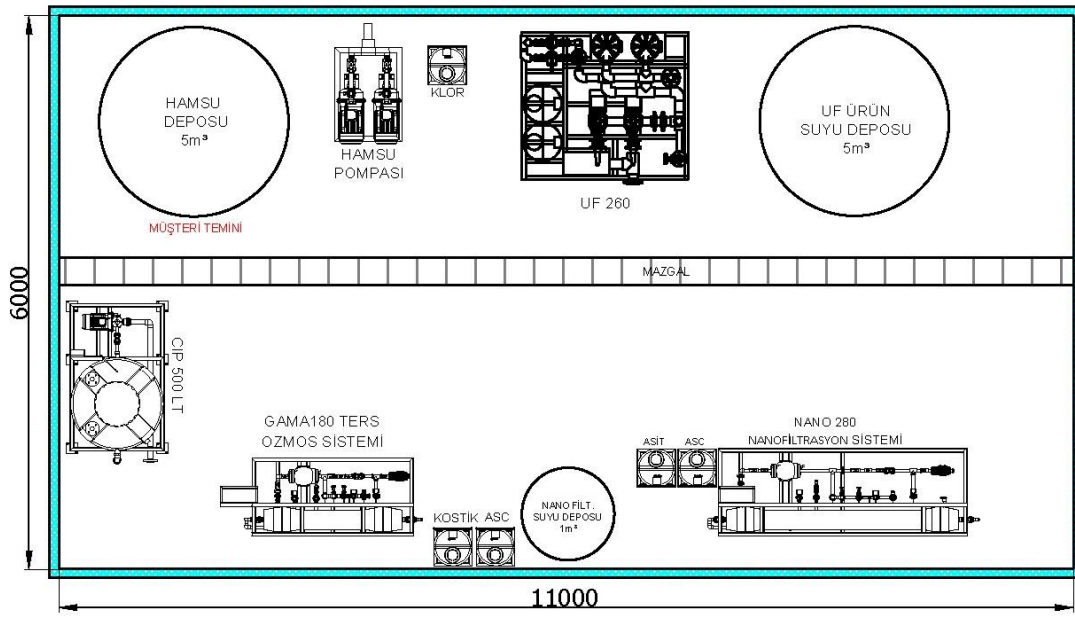
Konya AAT'de mevcut olan geri kazanım tesisi çıkış suyu özelliklerine göre pilot tesis tasarımı yapılmıştır. Pilot tesise giriş atıksu özellikleri; Bulanıklık <5 NTU, KOİ<40 mg/L, BOİ<20 mg/L, AKM<10 mg/L ve İletkenlik ise 1700-2000 µS/cm olarak belirlenmiştir.

Pilot tesisin genel yerleşim planı Şekil 3.5'te, pilot tesisin kurulum ve montajına ait fotoğraflar Şekil 3.6'da pilot tesisin genel görüntüsüne ait fotoğraflar Şekil 3.7'de verilmiştir. Pilot tesisi oluşturan UF, NF ve RO proseslerine ait fotoğraflar ise Şekil 3.8-10'da verilmiştir.



Pilot tesise ilişkin bazı bilgiler aşağıda verilmiştir.

- UF Prosesi (INGE); Hassasiyet: 50 mikron, Model: 0.9 MB Toplam Alan: 120 m<sup>2</sup> Koagülant dozaj sistemi, kartuş filtre, UF modülleri, analizörler (iletkenlik, debi, basınç), UF kimyasal yıkama ve ters yıkama sistemi (CEB), UF ürün suyu deposu
- NF Prosesi (Oltremare); Boyut: 8’’\*40’’, NF besleme pompası, antiskalant dozaj sistemi, kartuş filtre, yüksek basınç pompası, NF membranları, analizörler, otomatik durulama ve CIP sistemi, antiskalant dozaj sistemi, kostik dozaj sistemi,
- RO Prosesi (Oltremare); Boyut: 8’’\*40’’, Yüksek basınç pompası, RO membranları ve analizörlerden oluşmaktadır.



Şekil 3. 5. Pilot tesis genel yerleşim planı



Şekil 3. 6. Pilot tesisin kurulum ve montaj görüntüleri



Şekil 3. 7. Pilot tesisin genel görüntüsü





Şekil 3. 8. Pilot Tesis Ultrafiltrasyon (UF) Membran



Şekil 3. 9. Pilot Tesis Nanofiltrasyon (NF) Membran



Şekil 3. 10. Pilot Tesis Ters Osmoz (RO) Membran

### 3.2. Numune Alma Noktaları

Konya AAT'nin MK giderim verimini değerlendirebilmek için tesis giriş ham atıksuyundan ve son çökeltme çıkış (deşarj) hattından, MK'ların membran tesislerde giderim verimlerini değerlendirebilmek için pilot tesisin; UF çıkış, NF çıkış ve RO çıkış hatlarından numuneler alınmıştır. Bu çalışma kapsamında 06.10.2017-17.08.2018 tarihleri arasında 11 adet numune alınmıştır (Çizelge 3.1). Numune alma ve ön işlemler Şekil 3.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 3. 1. Numune alma noktaları ve tarihleri

Numune Tarihi	Konya AAT		Pilot Tesis		
	Ham Atıksu	Son Çökeltme Çıkışı	UF Çıkışı	NF Çıkışı	RO Çıkışı
06.10.2017	✓	✓	✓	✓	✓
18.10.2017	✓	✓	✓	✓	✓
09.11.2017	✓	✓	✓	✓	✓
21.11.2017	✓	✓	✓	✓	✓
04.12.2017	✓	✓	✓	✓	✓
20.12.2017	✓	✓	✓	✓	✓
19.01.2018	✓	✓	✓	✓	✓
09.02.2018	✓	✓	✓	✓	✓
26.04.2018	✓	✓	✓	✓	✓
30.05.2018	✓	✓	✓	✓	✓
29.06.2018	✓	✓	✓	✓	✓
27.07.2018	✓	✓	✓	✓	✓
17.08.2018	✓	✓	✓	✓	✓





Şekil 3. 11. Numene alma ve ön işlemler

### 3.2.1. Numune Alınması, Saklanması ve Ön İşlemler

Atıksu numuneleri, 2 saatlik kompozit olarak alınmış olup, numune alımında TS ISO 5667-10 standardına uyulmuştur. Alınan numune içinde bulunan ve analiz edilecek MK'ların güneş ışığından kaynaklı gerçekleşebilecek fotodegradasyonunu engellemek için, numuneler 1 L'lik ve 5 L'lik amber cam kaplar ile alınmıştır. Numunelerin plastikte temasını engellemek üzere, teflon kapaklar kullanılmıştır. Konya AAT'den farklı analiz tarihlerinde alınan farklı noktalardan alınan numune fotoğrafları Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3. 12. Numune alma fotoğrafları



### 3.3. Mikrokirletici Analizleri

Atıksu numunelerinin analizleri, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezi'nde (SÜ-İLTEK) yapılmıştır (Şekil 3.13). Numuneler, analize kadar + 4 °C'ye ayarlanmış buzdolabında muhafaza edilmiştir. Bununla beraber ekstraksiyon işleminden geçirilerek elde edilen numune ekstraktları, buzdolabında +6 °C'de ışıktan korunacak şekilde sızdırmaz PTFE kaplı küçük viallerde korunmuştur. Numunelerin ekstraksiyonları numune alındıktan sonraki iki hafta içerisinde tamamlanmıştır. PAH ve FE'lerin ekstraksiyonu için sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi (EPA-3510 C metodu) uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemi tamamlanarak 2 mL'lik viallere alınan numunelerin analizleri gaz kromatografi kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir.

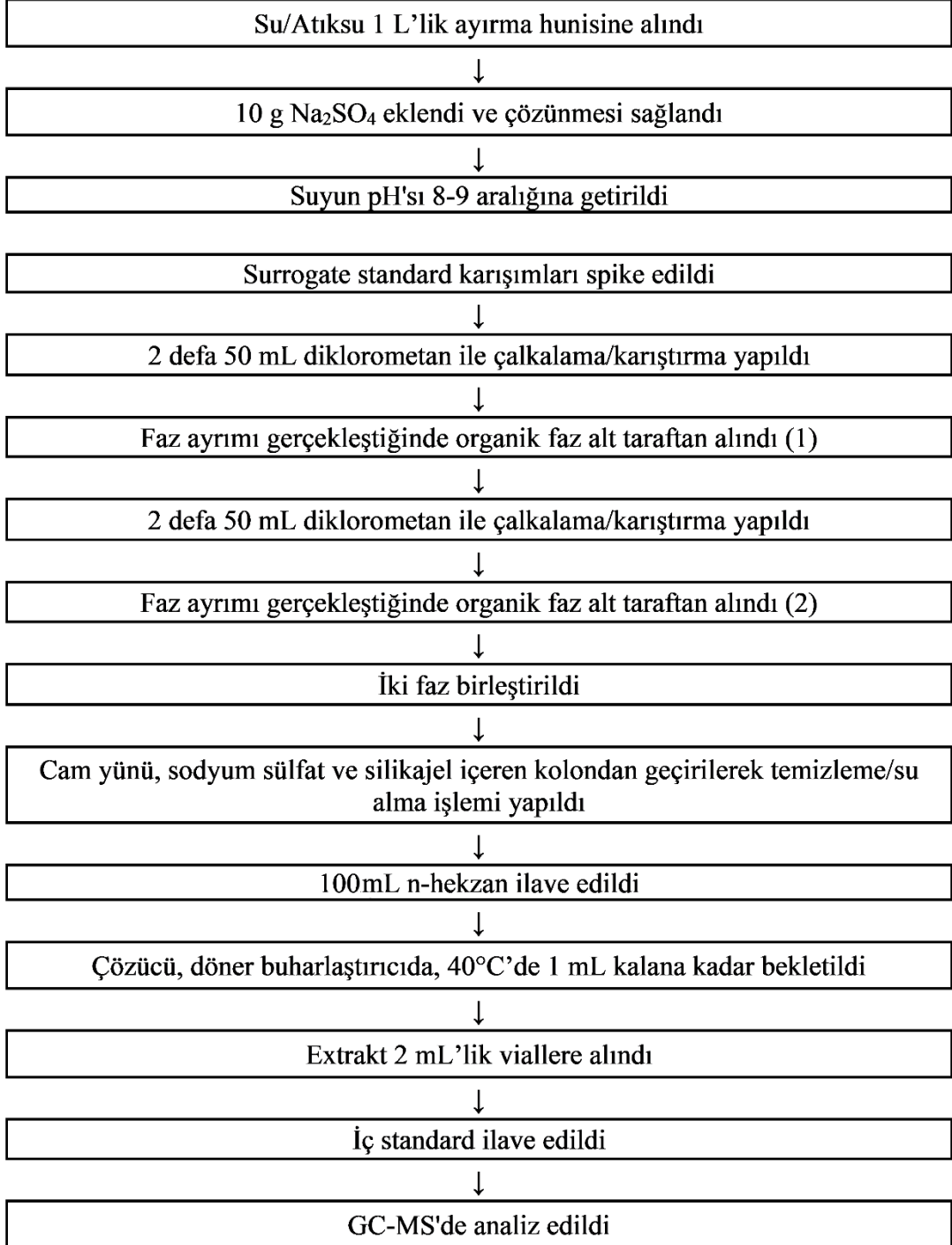


Şekil 3. 13. Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma Merkezi (SÜ-İLTEK)

#### 3.3.1. Numunelerin Ekstraksiyonu

Standard çözeltilerin hazırlanmasında çözücü olarak metanol ve diklorometan karışımları (%20-80) kullanılmıştır. Öncelikle, standard çözeltilerin stok çözeltileri 2.000 µg/mL (ppm) konsantrasyonunda hazırlanmış ve daha sonra bu stok çözeltiler 200 ppm'e seyreltilerek kalibrasyon çözeltilerinde kullanılmıştır. İç standard ve surrogate standard karışımları için stok çözeltiler ayrı olarak hazırlanmış ve seyreltilerek kalibrasyon çözeltilerinde kullanılmıştır. Standard ve surrogate karışımları 1 L suya spike edilerek on farklı konsantrasyonda kalibrasyon çözeltileri hazırlanmış ve ekstraksiyon işlemlerine

geçilmiştir. Sudan MK ekstraksiyonu için sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.14). Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodunda, PAH'lar ve FE'lerin ekstraksiyonu için önerilen EPA 3510 C metodu ile birleştirilmiştir.



Şekil 3. 14. Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodunun uygulanma sırası

### 3.3.2. FE'lerin ve PAH'ların Analizi

Ekstraksiyon işlemi tamamlanarak 2 mL'lik viallere alınan numunelerin analizleri gaz kromatografi kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Analizlerin yapılmasında kullanılan Agilent Technologies 7890B-5977A Mass Spectrometer Detector markalı GC-MS cihazı Şekil 3.15'te verilmiştir.



Şekil 3. 15. Analizlerin yapıldığı gaz kromatograf/kütle spektrometre (GC-MS)

Numuneler otomatik örnekleyici aracılığı ile kapiller GC kolonuna (HP-5MS 30m×0.25mm×0.25µm) 1 µL olarak enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta (%99.999) He gazı kullanılmıştır, gazın akış oranı 1.2 mL/dk'dır. PAH'lar ve FE'ler için uygulanan GC-MS metodu Çizelge 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3. 2.** PAH'lar ve FE'ler için uygulanan GC-MS metodu

Inlet		Fırın			MSD		
Sıcaklık	250 °C	Sıcaklık (°C)	Kalış zamanı (dk)		Küçük kütle	35 amu	
Basınç	9.1473 psi	Başlangıç	40	4	Büyük kütle	500 amu	
Toplam akış hızı	34.2 mL/dk	Rampa 1	10	320	2	Frekans	3.1 tarama/dk
Septumpurge akış hızı	3 mL/dk	Toplam çalışma süresi	34 dk		Eşik	5	
Çalışma süresi	34 dk	Maksimum sıcaklık	350 °C		Kuadropol sıcaklığı	150°C	
Mod	Splitless				Source sıcaklığı	230 °C	
Enjeksiyon hacmi	1 µL				Transfer line sıcaklığı	310 °C	
Kolon		Agilent HP-5MS (30m x 0.25 mm x0.25 µm)					
Basınç	9.1473 psi	akış hızı	1.2 mL/dk				
Akış Hızı	mL/dk	mL/dk	Kalış zamanı (dk)				
Başlangıç		1.2	0				
Rampa 1	99	1.9	14				
Toplam çalışma süresi		34 dk	34 dk				

PAH ve FE'lerin tespit zamanlarının kullanılan metot (EPA-8270 D) ile uyumunu görmek üzere standard çözelti karışımı ekstraksiyondan sonra GC-MS cihazına verilerek kromatogramı elde edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri oluştururken rastgele ve sistematik hataları önlemek amacıyla, iç standard ile kalibrasyon grafiği çizme yöntemi tercih edilmiştir. Analitler EPA 8270D'nin önerdiği iç standartlara bağlanmıştır. Kalibrasyon grafiğinde en az 5 farklı konsantrasyon kullanılarak  $R^2 \geq 0,99$  değerini sağlayanlar dikkate alınmış sağlamayanların kalibrasyonları yenilenmiştir. Kantitatif ölçme sınırı (LOQ) hesaplanırken en düşük konsantrasyona sahip standart çözeltinin sinyal / gürültü oranı kullanılmıştır. Tez kapsamında incelenen FE ve PAH grubu MK'ların LOD ve LOQ değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

**Çizelge 3. 3.** FE ve PAH grubu MK'ların LOD ve LOQ değerleri

<b>MK Grubu</b>	<b>MK Adı</b>	<b>LOD (ng/L)</b>	<b>LOQ (ng/L)</b>
Fitalat Esterler (FE)	BenzilBütılFitalat (BBP)	1,44	4,81
	Di-2-Etilhekzil Fitalat (DEHP)	4,48	14,94
	Di-n-ktılFitalat (DNOP)	0,15	0,49
Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	Benzo[b]fluoranten	1,53	5,10
	Benzo[k]fluoranten	1,94	6,45
	Benzo(a)piren	2,12	7,06
	Indeno[1,2,3-cd]piren	9,63	32,11
	Benzo[g,h,i]perilen	0,43	1,44
	Fluoranten	2,28	7,61
	Antrasen	2,70	9,00
	Naftalin	21,3	71

### 3.3.3. Ağır Metallerin Analizi

Standart metotlarda tavsiye edilen ICP yöntemi ile ölçülmüştür. Numunelerdeki metal ölçümü için TS EN ISO 17294-1/2 metodu esas alınmaktadır. Numuneler için 1, 10, 50, 100, 250, 500, 1000 ve 2000 ppb arasında 8 kalibrasyon noktası belirlenmiş ve bu noktalara göre cihazda kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon standartları stok standardının ultra saf su ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartları maksimum 2000 ppb olacak şekilde 10 mg/L içeriğe sahip stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmış ve polietilen tüplerde uygun koşullarda buz dolabında muhafaza edilmektedir. Numuneler 10 mL'lik numune kaplara alınmış ve üzerlerine 100 µL nitrik asit eklenerek iyice çalkalanmıştır. Numune içerisinde gözle görülen ve asitle çözünmeyen partikül varsa 10 mL'lik enjektör yardımı ile 0.45 µm gözenek çapına sahip şırınga tipi filtreye 10 mL'lik numune kaba süzölmüş ve 100 µL nitrik asit eklenerek, kapağı kapatılıp çalkalanmıştır. Hazırlanan numuneler oda sıcaklığında Perkin Elmer Elan DRC-e marka ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) cihazı kullanılarak metal ve ağır metal içerikleri belirlenmiştir. Tez kapsamında incelenen ağır metal grubu MK'ların LOD değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.

**Çizelge 3. 4.** Ağır metal grubu MK'ların LOD değerleri

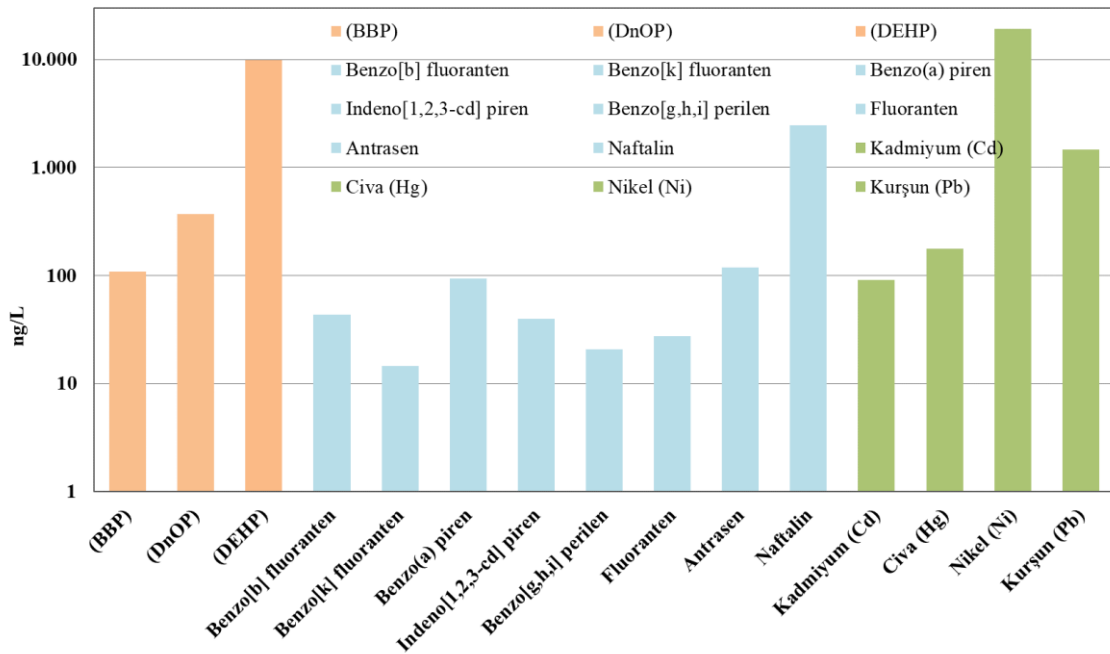
<b>MK Grubu</b>	<b>MK Adı</b>	<b>LOD (ng/L)</b>
Ağır Metaller	Kadmiyum (Cd)	0,09
	Kurşun (Pb)	0,04
	Cıva (Hg)	16
	Nikel (Ni)	0,4

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

### 4.1. Konya Kentsel Atıksuyunda Mikrokirleticilerin Seviyeleri

Bu tez çalışmasında 3 farklı MK grubunun biyolojik arıtma tesisinde ve pilot ölçekli membran tesiste akıbetleri incelenmiştir. Konya AAT’de incelenen FE konsantrasyonları 109 – 9817 ng/L arasında değişirken, incelenen 8 PAH’ın konsantrasyonları 14,4 – 2447,6 ng/L, ağır metal konsantrasyonları ise 91,3 – 19313 ng/L arasında değişim göstermiştir.

Tez kapsamında incelenen MK gruplarının ham atıksuda ölçülen konsantrasyonları Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4. 1. MK gruplarının ham atıksuda ölçülen konsantrasyonları

Ham atıksuda tespit edilen en yüksek konsantrasyon ağır metal grubu MK’lardan nikel ve FE grubundan DEHP olmuştur. Konya AAT ham atıksuyunda ölçülen en düşük konsantrasyon ise PAH grubundan Benzo[k]fluoranten ve Benzo[g,h,i]perilen’dir.

Tez kapsamında incelenen MK’ların ham atıksudaki; minimum, maksimum ve ortalama konsantrasyonları, standart sapma değerleri ve numunede görülme sıklığı Çizelge 4.1’de verilmiştir.



**Çizelge 4. 1.** MK'ların ham atıksuda ölçülen minimum, maksimum, ortalama konsantrasyonları, standart sapma değerleri ve numunede görülme sıklıkları

MK Grubu	MK	Min (ng/L)	Max (ng/L)	Medyan (ng/L)	Ortalama (ng/L)	Standart Sapma	Görülme Sıklığı (%)
FE	BBP	T.E.	238,5	50,0	109,1	141,4	82
	DEHP	T.E.	37360	257,7	9817,9	12551	82
	DNOP	T.E.	1746	3644,4	370,9	527,4	64
PAH	B[b]F	T.E.	84,7	35,2	43,5	24,8	91
	B[k]F	T.E.	59,1	0,0	14,4	21,8	36
	B(a)P	4,3	216,2	51,9	92,9	81,8	100
	I[cd]P	T.E.	78,4	44,0	39,6	26,3	82
	B[ghi]P	T.E.	57,6	0,0	20,8	24,8	45
	Fluoranten	T.E.	72,1	19,7	27,4	24,4	91
	Antrasen	3,3	309,6	101,1	118,4	90,1	100
	Naftalin	T.E.	6248,9	2030,7	2447,6	1540,8	82
Ağır Metaller	Cd	T.E.	534	25,5	91,3	162,2	91
	Pb	1	524	163	177,8	141,7	100
	Hg	6518	36576	19179	19313,8	8229,7	100
	Ni	T.E.	6409	573	1466,4	400	91

T.E. : Tespit Edilememiştir.

#### 4.2. Biyolojik Arıtma ve Membran Prosesler ile Fitalat Esterler (FE)'in Giderimi

Konya AAT'de 3 adet FE grubu MK incelenmiştir. Ham atıksuda bulunan ortalama FE konsantrasyonları 370,9 – 9817,9 ng/L arasında değişmektedir. İncelenen 3 grup MK içerisinde ham atıksuda en yüksek konsantrasyonda tespit edilen kirletici FE grubundan DEHP olmuştur.

Konya AAT ve pilot tesiste ölçülen FE konsantrasyonları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

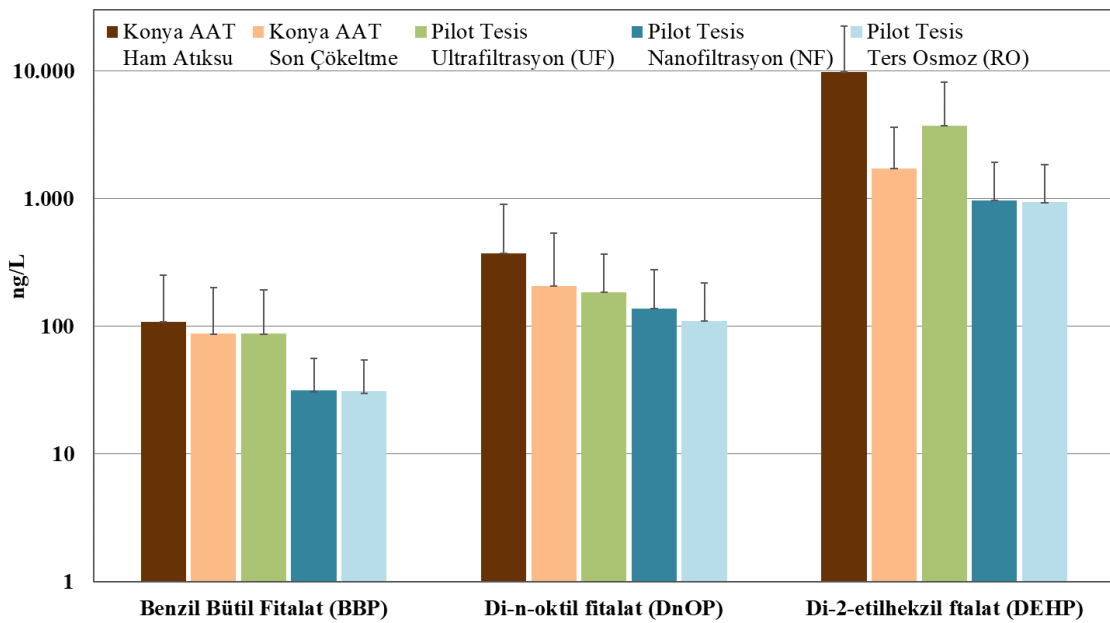
**Çizelge 4. 2.** Konya AAT ve Pilot tesiste ölçülen FE konsantrasyonları

MK Grubu	MK	Ham Atıksu (ng/L)	Son Çökeltme (ng/L)	UF (ng/L)	NF (ng/L)	RO (ng/L)
FE	<b>BBP</b>	109,1	88,2	87,4	31,7	31,0
	<b>DNOP</b>	370,9	207,0	184,9	138,0	110,4
	<b>DEHP</b>	9817,9	1711,5	3699,6	964,6	935,2

Konya AAT'de incelenen FE'lerden BBP'nin ortalama konsantrasyonu ham atıksuda 109,1 ng/L, son çökeltme çıkışında 88,1 ng/L olarak ölçülmüştür. Konya AAT'nin BBP giderim verimi %19 olarak tespit edilmiştir. Pilot tesiste BBP'nin ortalama konsantrasyonu UF çıkışında 87,4 ng/L, NF çıkışında 31,7 ng/L, RO çıkışında 30,9 ng/L

olarak ölçülmüştür. Üniteler arasındaki giderim verimleri incelendiğinde; son çökeltme çıkışı ile UF çıkışı arasında giderim verimi %1 olarak hesaplanmıştır. Literatürde belirtildiği gibi MK gideriminde UF prosesinin etkin olmadığı görülmüştür. UF çıkışı ile NF çıkışı arasında BBP giderim verimi %64 olarak, NF çıkışı ve RO çıkışı arasında giderim verimi %2,4 olarak hesaplanmıştır. BBP'nin gideriminde NF membranının oldukça etkili olduğu görülmektedir. NF prosesi ile elde edilen yüksek giderim veriminin ardından RO prosesi ile ancak ilave %2,4 giderim sağlanabilmiştir. Dolayısı ile BBP giderimi için, NF ve RO proseslerinin etkin olduğu tespit edilmiştir. Tüm hat boyunca (Ham atıksu – RO) BBP giderim verimi %72 olarak hesaplanmıştır.

Konya AAT ham atıksuyunda, son çökeltme havuzu çıkışında ve membran proseler sonrasında ölçülen 11 aylık ortalama FE (BBP, DnOP ve DEHP) konsantrasyonları Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4. 2. Konya AAT ve Pilot Tesiste ölçülen FE konsantrasyonları

Konya AAT'de DnOP'un ortalama konsantrasyonu ham atıksuda 370,9 ng/L, son çökeltme çıkışında 206,9 olarak ölçülmüştür. Konya AAT'nin BBP giderim verimi %44 olarak tespit edilmiştir. Pilot tesiste DnOP'un ortalama konsantrasyonu UF çıkışında 184,9 ng/L, NF çıkışında 138,1 ng/L, RO çıkışında 110,4 ng/L olarak ölçülmüştür. Üniteler arasındaki giderim verimleri incelendiğinde; Son çökeltme çıkışı ile UF çıkışı arasında giderim verimi %10 olarak hesaplanmıştır. Literatürde belirtildiği gibi DnOP'un gideriminde UF prosesinin etkin olmadığı görülmüştür. UF çıkışı ile NF çıkışı arasında

DnOP giderim verimi %25 olarak, NF çıkışı ve RO çıkışı arasında giderim verimi %20 olarak hesaplanmıştır. Molekül ağırlık oranı BBP'den daha büyük olan DnOP'un NF prosesi sonrası RO prosesi ile ilave arıtımının sağlanabildiği görülmüştür. Tüm hat boyunca (Ham atıksu – RO) DnOP giderim verimi %70 olarak hesaplanmıştır.

Konya AAT'de incelenen FE'lerden bir diğeri olan DEHP'in ortalama konsantrasyonu ham atıksuda 9817,9 ng/L, son çökeltme çıkışında 1711,5 ng/L olarak ölçülmüştür. Konya AAT'nin DEHP giderim verimi %83 olarak tespit edilmiştir. Pilot tesiste DEHP'in ortalama konsantrasyonu UF çıkışında 3699,6 ng/L, NF çıkışında 964,6 ng/L, RO çıkışında 935,2 ng/L olarak ölçülmüştür. Üniteler arasındaki giderim verimleri incelendiğinde; Son çökeltme çıkışı ile UF çıkışı arasında negatif verim (-% 116,2) elde edilmiştir. UF çıkışı ile NF çıkışı arasında DEHP giderim verimi %74 olarak, NF çıkışı ve RO çıkışı arasında giderim verimi %3 olarak hesaplanmıştır. Tüm hat boyunca (Ham atıksu–RO) DEHP giderim verimi ise %90 olarak hesaplanmıştır ve incelenen FE arasındaki en yüksek giderim verimi DEHP için bulunmuştur.

#### **4.3. Biyolojik Arıtma ve Membran Prosesler ile Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)'ın Giderimi**

Konya AAT'de 8 adet PAH grubu MK incelenmiştir. Ham atıksuda bulunan ortalama PAH konsantrasyonları değerlendirildiğinde; Benzo[b] fluoranten, Benzo[k] fluoranten, Indeno[1,2,3-cd] piren, Benzo[g,h,i] perilen, Benzo (a) piren, Antrasen ve Fluoranten 14,4 – 118,4 ng/L aralığında ölçülmüştür. Ham atıksuda tespit edilen en yüksek ortalama PAH konsantrasyonu >2000 ng/L ile Naftalin olmuştur. Ham atıksuda ölçülen PAH konsantrasyonlarının, Fatone ve ark. (2011)'nin İtalya ve İngiltere'de PAH izlemesi yapılan AAT'lerde ölçülen ham atıksu konsantrasyonları ile paralel olduğu görülmektedir.

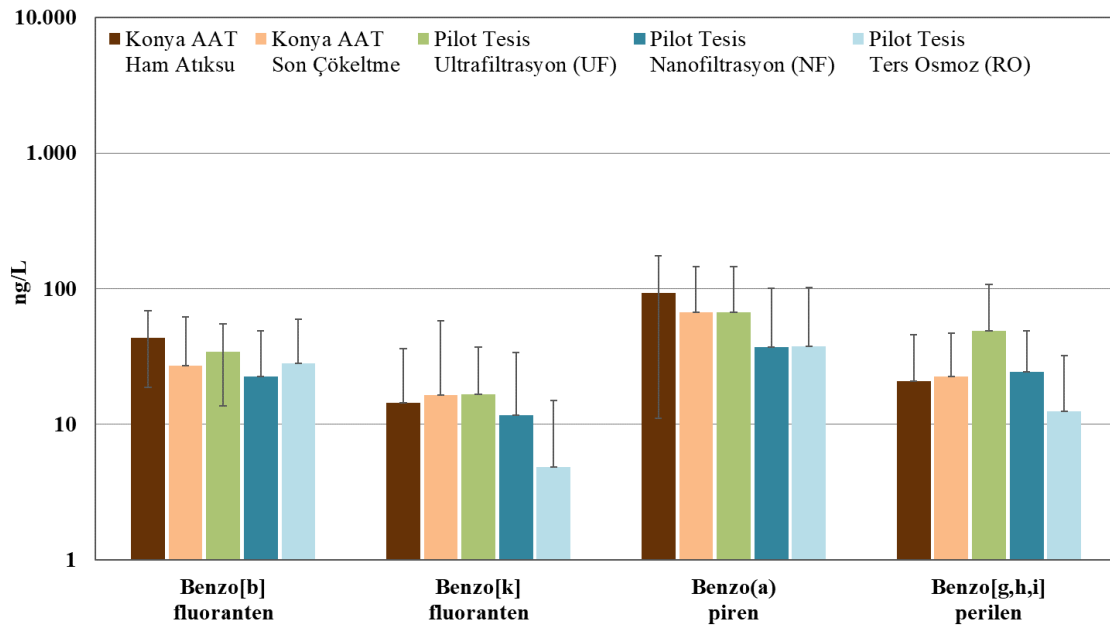
Konya AAT ve pilot tesiste ölçülen PAH konsantrasyonları Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4. 3. Konya AAT ve Pilot tesiste ölçülen PAH konsantrasyonları

MK Grubu	MK	Ham Atıksu (ng/L)	Son Çökeltme (ng/L)	UF (ng/L)	NF (ng/L)	RO (ng/L)
PAH	B[b]F	43,5	27,2	34,1	22,5	28,0
	B[k]F	14,4	16,5	16,5	11,7	4,8
	B(a)P	92,9	67,1	66,5	37,1	37,5
	I[cd]P	39,6	24,1	65,3	27,8	28,4
	B[g,h,i]P	20,8	22,6	48,9	24,3	12,4
	Fluoranten	27,4	13,9	8,7	11,5	5,9
	Antrasen	118,4	38,0	57,6	46,2	45,7
	Naftalin	2447,6	285,4	54,3	55,0	50,2

Konya AAT deşarj hattında incelenen 8 adet PAH grubu MK'lardan 5'inin <30 ng/L değerine kadar giderildiği görülmektedir. Konya AAT'de PAH'lar arasında en yüksek giderim verimine %88 ile Naftalin'de ulaşılmıştır. Naftalini, %68 verimle Antrasen takip etmektedir. PAH grubundaki diğer MK'lar, Benzo[b] fluoranten, Indeno[1,2,3-cd] piren, Benzo (a) piren, ve Fluoranten'de <%50 giderim verimi hesaplanmıştır. Benzo[k] fluoranten ve Benzo[g,h,i] perilen'de ise negatif giderim verimleri görülmektedir.

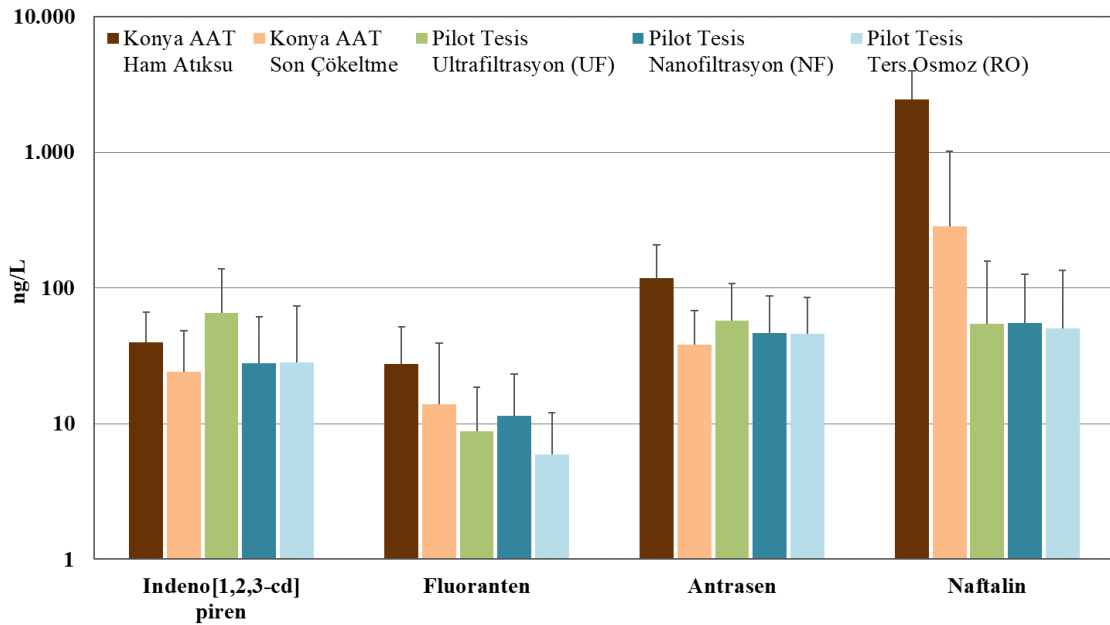
Konya AAT ham atıksuyunda, son çökeltme havuzu çıkışında ve membran proseler sonrasında ölçülen 11 aylık ortalama PAH konsantrasyonları Şekil 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4. 3. Konya AAT ve Pilot Tesiste ölçülen Benzo[b]fluoranten, Benzo[k] fluoranten, Benzo(a)piren, Benzo[g,h,i]perilen konsantrasyonları

PAH'ların biyolojik olarak parçalanmaları zayıftır. PAH'ların AAT'lerde temel giderim mekanizmaları aktif çamura adsorbe olmalarıdır. Bu yüzden AKM giderimi ve PAH'ların arıtılmasıyla ilişkilendirilmektedir. PAH'lar ön arıtma ünitelerinde %30-60 arasında tesis çıkışında %60-90 arasında giderilmektedir (Fatone ve ark., 2011; Gardner ve ark., 2013). Negatif giderim verimi gözlenen Benzo[k] fluoranten ve Benzo[g,h,i] perilen haricinde PAH'ların giderim verimlerinin literatüre uygun olduğu görülmektedir.

PAH'ların fiziko-kimyasal özellikleri AAT'lerin giderim verimlerini etkilemektedir. Küçük molekül ağırlığı (daha az halka sayısı) olan PAH'ların su içerisinde çözünürlükleri daha fazladır ve çamura adsorbe olarak daha yüksek verimlerle giderilmektedir. Ayrıca, düşük molekül ağırlıklı PAH'ların uçuluklarının nispeten daha fazla olması sonucu, aerobik ünitelerde giderim verimleri artmaktadır. Analiz edilen PAH'lar arasında en düşük molekül ağırlığa (2 halka) sahip Naftalin'in en yüksek verimle giderilmesi ve analiz edilen PAH'lar içerisinde halka sayısı en fazla (6 halka) olan Benzo[g,h,i] perilen'de negatif verim elde edilmesi de bu şekilde açıklanabilir.



Şekil 4. 4. Konya AAT ve Pilot Tesiste ölçülen Indeno[1,2,3-cd]piren, Fluoranten, Antrasen, Naftalin konsantrasyonları

MK'ların hidrofobik olması, polaritesi, yük ve moleküler ağırlıkları membran proseslerin giderim verimini etkilediği bilinmektedir (Albergamo ve ark., 2019). PAH'ların membran proseslerle giderim verimleri incelendiği zaman; UF prosesinin analiz edilen PAH'lar içerisindeki halka sayısı diğerlerine göre daha düşük olan Naftalin

ve Fluoranten'in arıtımında etkili olduğu görülmüştür. Son çökeltme çıkışı ile UF prosesi çıkışı arasında Naftalin ve Fluoranten için sırasıyla %81 ve %37 giderim verimi hesaplanmıştır, diğer PAH'lar için UF'in verimi <%10'un altında kalmıştır. Membran prosesleri içerisinde RO ve NF'in MK'lerin arıtımında oldukça etkili olduğu, ancak UF ve MF proseslerinin giderimde çok etkili olamadıkları belirtilmektedir (Kim ve ark., 2007). Benzo[b] fluoranten, Benzo[k] fluoranten, Indeno[1,2,3-cd] piren, Benzo[g,h,i] perilen, Benzo (a) piren'in biyolojik arıtma çıkışında kalan konsantrasyonlarının %30-50'sinin NF prosesi ile giderildiği görülmüştür. Biyolojik arıtmada negatif verimler elde edilen Benzo[k] fluoranten ve Benzo[g,h,i] perilen'in ise RO çıkışı toplam giderimleri %66 ve %40 olarak hesaplanmıştır. İncelenen PAH'lar arasında; tüm hat boyunca (Ham atıksu-RO) en yüksek giderim verimi %98 ile Naftalin'de görülmüştür, Naftalini, %79 verim ile Fluoranten takip etmektedir. Tüm hat boyunca görülen en düşük giderim veriminin (%28,2) Indeno[1,2,3-cd] piren'de olduğu görülmüştür. Benzo[b] fluoranten, Benzo (a) piren ve Antrasenin tüm hat boyunca sırasıyla %35, %60 ve %61 oranında giderildiği görülmüştür.

Tez kapsamında incelenen PAH'ların birbirinden farklı fizikokimyasal özelliklerinin olması nedeniyle giderim mekanizmaları ve giderim verimleri farklılık göstermektedir. PAH gideriminde en etkili prosesin NF ve RO teknolojisi olduğu yapılan çalışma sonucunda ortaya çıkmaktadır.

#### **4.4. Biyolojik Arıtma ve Membran Prosesler ile Ağır Metallerin Giderimi**

Konya AAT ve pilot tesiste 4 ağır metalin (Cd, Hg, Pb, Ni) izlemesi yapılmıştır. Ham atıksudaki ağır metal konsantrasyonları nikel hariç düşük seviyelerdedir. Ham atıksuda; Cd 91 ng/L, Hg 180 ng/L, Pb 1460 ng/L konsantrasyonlarında tespit edilmiştir. Ni ham atıksuda 19300 ng/L olarak ölçülmüştür. Poté ve ark. (2008) çalışmalarında, ağır metallerin atıksularda genellikle düşük ( $\mu\text{g/l}$ ) konsantrasyonlarda bulunduğunu ve ham atıksuda en yüksek konsantrasyonlarda bulunan ağır metallerin; Zn, Cu ve Ni olduğunu belirtmiştir. Tez kapsamında tespit edilen ağır metallerin seviyelerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

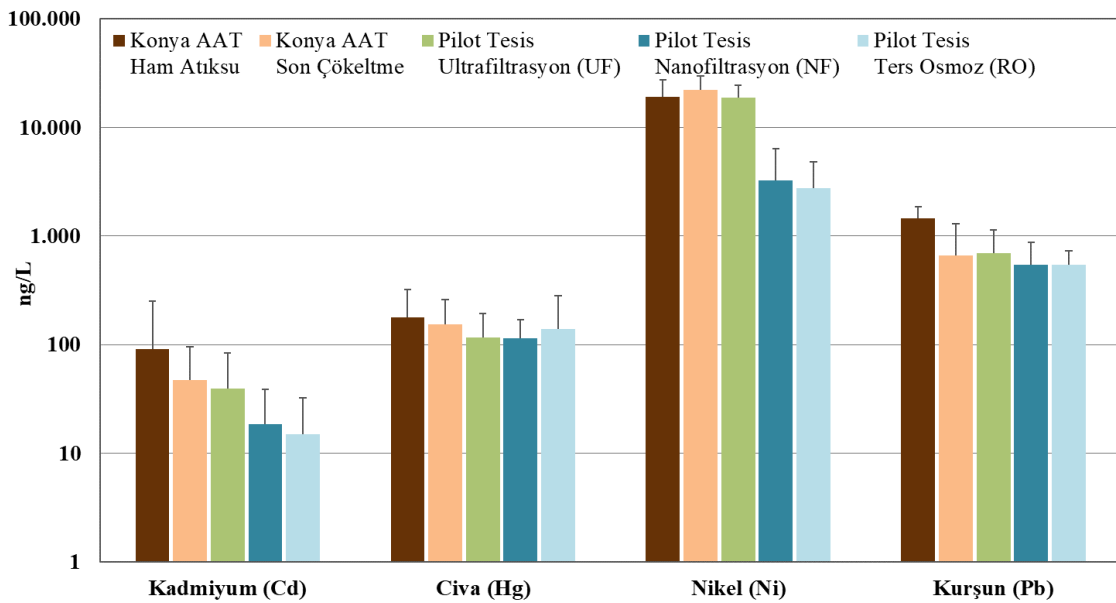
Konya AAT ve pilot tesiste ölçülen ağır metal konsantrasyonları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4. 4. Konya AAT ve Pilot tesiste ölçülen ağır metal konsantrasyonları

MK Grubu	MK	Ham Atıksu (ng/L)	Son Çökeltme (ng/L)	UF (ng/L)	NF (ng/L)	RO (ng/L)
Ağır Metal	Cd	91	47	39	19	15
	Hg	177	155	117	113	139
	Ni	19313	22276	18884	3268	2772
	Pb	1466	661	700	548	540

Konya AAT’de incelenen ağır metallere en düşük konsantrasyona sahip metal olan Cd konsantrasyonu ham atıksuda 91 ng/L, son çökeltme çıkışında 47 ng/L olarak ölçülmüştür. Konya AAT’nin Cd giderim verimi %48 olarak tespit edilmiştir. Pilot tesiste Cd ortalama konsantrasyonu UF çıkışında 39 ng/L, NF çıkışında 19 ng/L, RO çıkışında ise 15 ng/L olarak ölçülmüştür. Üniteler arasındaki giderim verimleri incelendiğinde; son çökeltme çıkışı ile UF çıkışı arasında giderim verimi %16 olarak hesaplanmıştır. UF çıkışı ile NF çıkışı arasında Cd giderim verimi %53 olarak, NF çıkışı ve RO çıkışı arasında giderim verimi ise %20 olarak hesaplanmıştır. Cd gideriminde NF ve RO membranının oldukça etkili olduğu görülmektedir. Tüm hat boyunca (Ham atıksu–RO) Cd giderim verimi %84 olarak hesaplanmıştır.

Konya AAT ham atıksuyunda, son çökeltme havuzu çıkışında ve membran proseler sonrasında ölçülen 11 aylık ortalama ağır metal (Cd, Hg, Pb, Ni) konsantrasyonları Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4. 5. Konya AAT ve Pilot Tesiste ölçülen Ağır Metal (Cd, Hg, Ni, Pb) konsantrasyonları

Konya AAT'de incelenen ağır metallere Hg'nin ortalama konsantrasyonu ham atıksuda 178 ng/L, son çökeltme çıkışında 155 ng/L olarak ölçülmüştür. Konya AAT'nin Hg giderim verimi %13 olarak tespit edilmiştir. Pilot tesiste Hg'nin ortalama konsantrasyonu UF çıkışında 117 ng/L, NF çıkışında 114 ng/L, RO çıkışında ise 139 ng/L olarak ölçülmüştür. Üniteler arasındaki giderim verimleri incelendiğinde; son çökeltme çıkışı ile UF çıkışı arasında giderim verimi %24 olarak hesaplanmıştır. Tüm hat boyunca (Ham atıksu-RO) Hg giderim verimi ise %22 olarak hesaplanmıştır. Ağır metaller arasında en düşük giderim verimi Hg'de hesaplanmıştır.

Konya AAT'de incelenen ağır metallere Ni konsantrasyonu ham atıksuda 19313 ng/L, son çökeltme çıkışında 22276 ng/L olarak ölçülmüştür. Konya AAT'de nikel negatif giderim verimi (-%15) ile giriş konsantrasyonundan daha yüksektir. Buzier ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada; ağır metallerin biyolojik olarak parçalanmaması ve askıda kalmaları nedeniyle AAT'ler de ağır metal giderimi -Nikel hariç (>%50 fazlası çözülmüş olduğu için)- genellikle AKM giderimi ile ilişkilendirildiği belirtilmiştir (toplam konsantrasyonun>%75'i). Ayrıca literatürde negatif nikel verimi elde edilen çalışmalar bulunmaktadır, AAT'ler de kullanılan yardımcı kimyasalların atıksudaki Ni konsantrasyonunu arttırdığı düşünülmektedir. Pilot tesiste nikelin ortalama konsantrasyonu UF çıkışında 18880 ng/L, NF çıkışında 3268 ng/L, RO çıkışında 2772 ng/L olarak ölçülmüştür. Üniteler arasındaki giderim verimleri incelendiğinde; son çökeltme çıkışı ile UF çıkışı arasında giderim verimi %15,2 olarak hesaplanmıştır. UF çıkışı ile NF çıkışı arasında Ni giderim verimi %83 olarak, NF çıkışı ve RO çıkışı arasında giderim verimi %15 olarak hesaplanmıştır. Ni gideriminde NF membranın oldukça etkili olduğu görülmektedir. Tüm hat boyunca (Ham atıksu-RO) Ni giderim verimi %86 olarak hesaplanmıştır.

Konya AAT'de incelenen ağır metallere Pb konsantrasyonu ham atıksuda 1466 ng/L, son çökeltme çıkışında 661 ng/L olarak ölçülmüştür. Konya AAT'de Pb giderim verimi %55 olarak hesaplanmıştır. Pilot tesiste Pb ortalama konsantrasyonu UF çıkışında 700 ng/L, NF çıkışında 548 ng/L, RO çıkışında 540 ng/L olarak ölçülmüştür. Üniteler arasındaki giderim verimleri incelendiğinde; son çökeltme çıkışı ile UF çıkışı arasında negatif giderim verimi (-%6) elde edilmiştir. UF çıkışı ile NF çıkışı arasında Pb giderim verimi %22 olarak, NF çıkışı ve RO çıkışı arasında giderim verimi %1,4 olarak hesaplanmıştır. Pb gideriminde NF membranın oldukça etkili olduğu görülmektedir. NF prosesi ile elde edilen yüksek giderim veriminin ardından RO prosesi ile ancak ilave



%1,4 giderim sağlanabilmiştir. Dolayısı ile Pb giderimi için, NF prosesinin etkin olduğu tespit edilmiştir. Tüm hat boyunca (Ham atıksu–RO) Pb giderim verimi %64 olarak hesaplanmıştır.

Arıtma tesislerinde ölçülen ağır metal konsantrasyonları, fraksiyonları ve giderim verimleri Çizelge 4.5'te verilmiştir (Gardner ve ark., 2012; Gardner ve ark., 2013).

**Çizelge 4. 5.** AAT'lerde ölçülen ağır metal konsantrasyonları ve giderim verimleri

(Gardner ve ark., 2012; Gardner ve ark., 2013)

Parametre	AAT Giderimi (%)	AAT Çıkış Suyu Konsantrasyonu (ng/L)	ÇKS (ng/L)
Kadmiyum (Cd)	85	50	<80-250
Kurşun (Pb)	89	800	1200
Civa (Hg)	79	16	50
Nikel (Ni)	31	4900	4000

Sonuç olarak; Konya AAT'nin ağır metal giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek giderim verimine %55 ile Pb'de ulaşılmıştır. Cd giderimi %48 ve Hg giderim verimi %13 seviyesinde olmuştur. Ni negatif giderim verimi (-%15) ile giriş konsantrasyonundan daha yüksek seviyededir. Biyolojik arıtma tesisinde ağır metallerin giderim veriminin <%55 olduğu görülmüştür. Tez kapsamında incelenen ağır metallerin tesis çıkış konsantrasyonları -Hg hariç- yüzeysel sular için belirlenen ÇKS limitlerinin altındadır. Pilot tesiste Hg hariç ağır metallerde toplam konsantrasyona göre %63-85 arasında yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. Pilot tesiste Hg verimi %22'de kalmıştır. Membran proseslerin ağır metal gideriminde etkili olduğu, UF çıkışında bazı ağır metaller tespit edilmiş olsa da NF ve RO membranların giderim verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Konvansiyonel arıtma prosesleri kullanılan arıtma tesisleri MK'ları tamamen gideremedikleri için, atıksu deşarjı ile birlikte MK'ların alıcı ortamlara karışmasına neden olabilir. Bu yüzden, fiili yeniden kullanımla beraber MK'lar içme suyu kaynaklarına, defacto yeniden kullanım ile birlikte tarım ürünlerine etki edebilir. MK'ların su kaynakları ve ekosistem içerisindeki varlıkları insan sağlığı, sucul ekosistemin devamlılığı açısından endişeleri arttırmaktadır. EPA da dahil olmak üzere dünyadaki araştırma organizasyonları, bu etkileri araştırmakta ve akut, kronik hastalıklara ilişkin riskleri değerlendirmektedir.

Dünya'da AAT'lerden kaynaklanan MK'ların seviyeleri, arıtma teknolojileri ile giderimi ve alıcı ortamlardaki etkileri konusunda son yıllarda araştırmalar hız kazanmıştır. AAT'lerden kaynaklanan arıtılmış sudaki MK'ların seviyeleri, akıbetleri ve alıcı ortamlardaki etkilerinin daha net olarak ortaya konulmasının ardından gelecek yıllarda belirlenecek bazı MK grupları veya MK'lar için AAT'ler de modifikasyonlar ile ilave proseslerin yapılmasının önerilmesi veya zorunlu hale getirilmesi söz konusu olabilecektir. Dünya'da bu konuda yapılan araştırmalar çok hızlı bir şekilde devam ederken, ülkemizde yürütülen araştırma sayısı çok sınırlıdır. MK'lar için deşarj limit standartları belirleyen ve yasal düzenlemeler yapan çok az sayıda ülke vardır. Düzenleme yapan ülkeler çoğunlukla; yüzey aktif maddeler, endüstriyel kimyasallar ve pestisitler için çalışmalar yapmıştır, kişisel bakım ürünleri, farmasötikler ve steroid hormonlar bu listelerde bulunmamaktadır (Nas ve ark., 2017).

İsviçre hükümeti 2006 yılında yapmış olduğu "mikrokirletici stratejisi" projesiyle evsel/kentsel atıksularda MK'ların giderilmesi için önlemler almaya başlamıştır. Projenin amacı, ekosistemin ve içme suyu kaynaklarının korunması için mevcut evsel/kentsel AAT'lerde MK giderimi için kullanılacak ileri arıtma proseslerinin araştırılması olarak belirlenmiştir. Araştırma sonucunda toz aktif karbon ve ozonlama prosesleri kullanılarak su kalitesinin önemli ölçüde iyileştirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır. İsviçre hükümeti Mart 2014'te önümüzdeki 20 yıl boyunca MK'ların giderimi için teknik önlemlerin alınmasına karar vermiştir.

Fransa MK giderimi için spesifik arıtma teknolojilerini AAT'lerde zorunlu hale getirmemiş olsa bile, 2011 yılından itibaren >100.000 E.N. kapasitesinden büyük tesislerinde, 2012 yılından itibaren ise >10.000 E.N kapasitesinden büyük AAT'lerin çıkışlarında MK izlemesini zorunlu hale getirmiştir. Fransa'da MK'ların AAT'lerde

artılması için tesislere 8 milyar Euro yatırım yapılması gerektiği belirtilmiştir. Bu ülkelerin yaptığı çalışmalara göre; bu tezin konusu ve sonuçları, ülkemizde AAT'lerde tespit edilen MK'ların kaynakları, akıbetleri, seviyeleri ve giderim mekanizmalarını belirlemek ve izlenecek kirletici gruplarının takibinin yapılarak, insan sağlığını tehdit eden MK'lar için uygun önlem stratejilerinin belirlenmesi açısından önemlidir.

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde;

Konya AAT'nin FE giderim verimlerinin DEHP harici yetersiz olduğu görülmüştür. Konya AAT de BBP, DNOP ve DEHP için biyolojik arıtma prosesleri ile elde edilen giderim verimleri sırasıyla %19 %44 ve %83 olarak hesaplanmıştır. FE'lerin gideriminde klasik yöntemlere göre giderim verimleri yüksek olan ileri arıtma yöntemleri, membran veya kombine prosesler kullanılmalıdır. UF proseslerin düşük giderim verimleriyle tek başına FE gideriminde etkin olmadığı görülmüştür. FE gideriminde NF ve RO arasındaki giderim veriminin birbirine yakın olduğu, bu yüzden ilk yatırım ve işletme maliyeti daha düşük olan NF'in tercih edilebileceği görülmüştür.

PAH'ların fiziko-kimyasal özellikleri AAT'lerin giderim verimlerini etkilemektedir. Düşük molekül ağırlığı (daha az halka sayısı) olan PAH'ların su içerisinde çözünürlükleri daha fazladır ve çamura adsorbe olarak daha yüksek verimlerle giderilmektedir. Ayrıca, düşük molekül ağırlıklı PAH'ların uçuluklarının nispeten daha fazla olması sonucu, aerobik ünitelerde giderim verimleri artmaktadır. Analiz edilen PAH'lar arasında en düşük molekül ağırlığa (2 halka) sahip Naftalin'in en yüksek verimle giderilmesi ve analiz edilen PAH'lar içerisinde halka sayısı en fazla (6 halka) olan Benzo[g,h,i] perilen'de negatif verim elde edilmesi de bu şekilde açıklanabilir. PAH gideriminde en etkili prosesin NF ve RO teknolojisi olduğu yapılan çalışma sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak; Konya AAT'nin ağır metal giderim verimleri incelendiğinde, en yüksek giderim verimine %55 ile Pb'de ulaşılmıştır. Cd'nin giderimi %48 ve Hg'nin giderim verimi %13 seviyesinde olmuştur. Ni'de ise negatif giderim verimi (-%15) ile giriş konsantrasyonundan daha yüksek seviyededir. Biyolojik arıtma tesisinde ağır metallerin giderim veriminin <%55 olduğu görülmüştür. Tez kapsamında incelenen ağır metallerin tesis çıkış konsantrasyonları -Hg hariç- yüzeysel sular için belirlenen ÇKS limitlerinin altındadır. Pilot tesiste Hg hariç ağır metallerde toplam konsantrasyona göre %63-85 arasında yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır. Pilot tesiste Hg verimi %22'de

kalmıştır. Membran proseslerin ağır metal gideriminde etkili olduğu, UF çıkışında bazı ağır metaller tespit edilmiş olsada, NF ve RO membranların giderim verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür.

MK'ların giderim mekanizmaları suda bulunan her bileşiğin fiziko-kimyasal özelliklerine bağlıdır. Aynı grup içindeki bileşikler, küçük veya büyük molekül ağırlıklı olmaları, hidrofobik veya hidrofilik olmaları, adsorbe olması, uçucu veya yarı uçucu olması, biyolojik olarak parçalanabilir olması gibi özelliklerine göre arıtma tesislerindeki giderim mekanizmaları ve giderim verimleri değişkenlik göstermektedir.

MF ve UF gibi düşük basınçlı membranlarda bulunan gözenek büyüklükleri, MK'lerin tutulması için yetersizdir. Asidik şartlarda çalıştığından ve gözenek boyutları MK'ları tutmadığından UF tek başına MK gideriminde verimli değildir, ancak NF ve RO öncesinde ön arıtma işlemi olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, RO ve NF gibi yüksek basınçlı membranlar; MK'lerin ve diğer organik ve inorganik maddelerin sulardan fiziksel ayırımında çok etkilidir. Düşük molekül ağırlıklı organik maddeler yüksek basınçlı membranlar için problem yaratmakla beraber yüksek konsantrasyonda MK içeren konsantrenin bertarafı da ayrı bir sorun olmaktadır. Membran prosesleri kısıtlayan en önemli sorun, oluşan konsantrenin bertaraf edilmesidir.

Su kaynaklarının ve insan sağlığının korunması için su arıtımında ve MK gideriminde en etkili proses olarak öne çıkan; membran filtrasyonların büyük ölçekli uygulamalarının arttırılması gereklidir. Bu nedenle gelecek çalışmalar; yeni membran teknolojilerinin geliştirilerek, ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve farklı tekniklerle hibrit sistemlerin geliştirilmesi şeklinde olabilir.

Son olarak, MK'ların çevreye olan zararlarını en az düzeye indirebilmek için, uygulanabilecek kontrol stratejileri şu şekilde özetlenebilir;

- (i) Çevreye zararlı kimyasalların kullanımını yasaklayan veya kısıtlayan ulusal, uluslararası düzeyde düzenlemeler yapılması,
- (ii) Çevreye zararsız kimyasalların (biyolojik olarak parçalanabilen, toksik etkisi olmayan vb.) üretilmesi için endüstriler ile iş birliğinin yapılması, “green chemistry” (yeşil kimya) etiketli ürünlerin üretilmesi,
- (iii) Daha az kimyasal gerektiren teknolojilerin kullanılması (daha az deterjan kullanan çamaşır makineleri vb.)

- (iv) Kullanılan kimyasalların takibinin doğru şekilde yapılması, bertaraf stratejilerinin geliştirilmesi ve kaynağında azaltılması
- (v) Hastane ve endüstriyel atıksular gibi yoğun MK içeren ve insan sağlığı için toksik etkileri bulunan atıksuların, kentsel kanalizasyon sistemine deşarj edilmeden, kaynağında arıtılması sağlanmalıdır. Bu şekilde noktasal kaynakların seyreltilmeden, küçük hacimlerle daha verimli şekilde arıtılması sağlanabilir.
- (vi) Çevresel etkileri daha düşük kimyasalların kullanımının teşvik edilmesi, tüketicilerin davranışlarını değiştirmek için reklam, bilgi ve kampanya sistemlerinin geliştirilmesi gereklidir.
- (vii) Bu çözüm önerilerinin birçoğu doğru planlama ve etkili stratejiler sonucunda uzun vadede elde edilebilecek çözümlerdir. En kolay ve en etkili strateji olarak, AAT'lerde MK'ları giderebilecek uygun maliyetli, çevre dostu, düşük işletme ve bakım maliyetli, düşük enerji ve kimyasal maliyeti olan teknolojilerin araştırılması, geliştirilmesi ve kullanılması olarak hedeflenmelidir.

Bu tez kapsamında, kentsel bir atıksu arıtma tesisinde 3 farklı grupta 15 MK izlenmiş ve biyolojik arıtma prosesinin ve membran proseslerinin MK giderim verimleri araştırılmış olmakla birlikte, SÇD ile öncelikli maddeler ve belirli kirleticiler grubunda olan çok daha fazla sayıda MK olduğu ve biyolojik arıtma ve membran prosesler dışında diğer arıtma proseslerinin (adsorpsiyon, ileri oksidasyon prosesleri, UV dezenfeksiyon vb) de MK giderim verimleri yanında ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin de göz önüne alınarak uygulanabilirliği üzerine kapsamlı araştırmaların yapılması gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy, H. I. ve Mansour, M. S., 2016, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (1), 107-123.
- Akyüz, M. ve Çabuk, H., 2010, Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey, *Science of the Total Environment*, 408 (22), 5550-5558.
- Al-Asheh, S., Banat, F. ve Mohai, F., 1999, Sorption of copper and nickel by spent animal bones, *Chemosphere*, 39 (12), 2087-2096.
- Albergamo, V., Blankert, B., Cornelissen, E. R., Hof, 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.
- Alver, E., Demirci, A. ve Özcimder, M., 2012, Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3 (1), 45-52.
- Ania, C., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J., Rubiera, F. ve Pis, J., 2007, Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 253 (13), 5741-5746.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C. ve García-Río, L., 2008, The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123 (4), 247-260.
- Aslan, M., 2016, Membran Teknolojileri, *TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Türkiye Çevre Koruma Vakfı* (s 200).
- Asri, F. Ö. ve Sönmez, S., 2006, AĞIR METAL TOKSİSİTESİNİN BİTKİ METABOLİZMASI ÜZERİNE ETKİLERİ, *Derim*, 23 (2), 36-45.
- Babel, S. ve Kurniawan, T. A., 2003, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials*, 97 (1-3), 219-243.
- Babel, S. ve Kurniawan, T. A., 2004, Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, 54 (7), 951-967.
- Badjagbo, K., Sauvé, S. ve Moore, S., 2007, Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26 (9), 931-940.
- Baklanov, A., Hänninen, O., Slørdal, L., Kukkonen, J., Bjergene, N., Fay, B., Finardi, S., Hoe, S., Jantunen, M. ve Karppinen, A., 2007, Integrated systems for forecasting urban meteorology, air pollution and population exposure, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (3), 855-874.
- Balabanič, D., Hermosilla, D., Merayo, N., Klemenčič, A. K. ve Blanco, Á., 2012, Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine-disruptors from paper mill wastewaters, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47 (10), 1350-1363.
- Balati, A., Shahbazi, A., Amini, M. M. ve Hashemi, S. H., 2015, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater by using silica-based organic–inorganic nanohybrid material, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5 (1), 50-63.
- Becker, K., Seiwert, M., Angerer, J., Heger, W., Koch, H. M., Nagorka, R., Roßkamp, E., Schlüter, C., Seifert, B. ve Ullrich, D., 2004, DEHP metabolites in urine of children and DEHP in house dust, *International journal of hygiene and environmental health*, 207 (5), 409-417.
- Benner, J., Helbling, D. E., Kohler, H.-P. E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prasse, C., Ternes, T. A., Albers, C. N., Aamand, J. ve Horemans, B., 2013, Is biological treatment a viable alternative for micropollutant removal in drinking water treatment processes?, *Water research*, 47 (16), 5955-5976.

- Bernhard, M., Müller, J. ve Knepper, T. P., 2006, Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment, *Water research*, 40 (18), 3419-3428.
- Bjørseth, A. ve Ramdahl, T., 1985, Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons, Volume 2, Emission sources and recent progress in analytical chemistry.
- Boonyaraj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Theeparaksapan, S. ve 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.
- Borba, C., Guirardello, R., Silva, E., Veit, M. ve Tavares, C., 2006, Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves, *Biochemical Engineering Journal*, 30 (2), 184-191.
- Bornehag, C.-G., Sundell, J., Weschler, C. J., Sigsgaard, T., Lundgren, B., Hasselgren, M. ve Hägerhed-Engman, L., 2004, The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study, *Environmental health perspectives*, 112 (14), 1393-1397.
- Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ., Savaşçı, S. ve Paslı, N., 2001, Ekoloji-II, Toprak, *Başkent Klîşe Matbaacılık, Ankara*.
- Bradl, H., 2005, Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation, Elsevier, p.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., dit Meriadec, C. M., Rousselot, O. ve Mouchel, J.-M., 2006, Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages, *Chemosphere*, 65 (11), 2419-2426.
- Cadotte, J. ve Petersen, R., 1981, Thin-film composite reverse-osmosis membranes, origin, development, and recent advances [Water purification], *ACS symposium series (USA)*.
- Carballa, M., Omil, F. ve Lema, J. M., 2005, Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment, *Water research*, 39 (19), 4790-4796.
- Cases, V., Alonso, V., Argandoña, V., Rodriguez, M. ve Prats, D., 2011, Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors, *Desalination*, 272 (1-3), 240-245.
- Cassano, A., Drioli, E., Molinari, R. ve Bertolutti, C., 1997, Quality improvement of recycled chromium in the tanning operation by membrane processes, *Desalination*, 108 (1-3), 193-203.
- Chang, B., Liao, G. ve Yuan, S., 2005, Anaerobic degradation of di-n-butyl phthalate and di-(2-ethylhexyl) phthalate in sludge, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 75 (4), 775-782.
- Chèvre, N. ve Erkman, S., 2011, Alerte aux micropolluants: pesticides, biocides, détergents, médicaments et autres substances chimiques dans l'environnement, Collection le savoir suisse, p.
- Cho, E., Khim, J., Chung, S., Seo, D. ve Son, Y., 2014, Occurrence of micropollutants in four major rivers in Korea, *Science of the Total Environment*, 491, 138-147.
- Cirja, M., Ivashchkin, P., Schäffer, A. ve Corvini, P. F., 2008, Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR), *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7 (1), 61-78.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. ve Kroiss, H., 2005, The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants, *Water research*, 39 (1), 97-106.
- Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C. ve Chovanec, A., 2010, Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment, *Chemosphere*, 78 (9), 1078-1084.

- Clouzot, L., Doumenq, P., Vanloot, P., Roche, N. ve Marrot, B., 2010, Membrane bioreactors for 17 $\alpha$ -ethinylestradiol removal, *Journal of Membrane Science*, 362 (1-2), 81-85.
- Dargnat, C., Teil, M.-J., Chevreuil, M. ve 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.
- Das, S., Ray, N. M., Wan, J., Khan, A., Chakraborty, T. ve Ray, M. B., 2017, Micropollutants in wastewater: fate and removal processes, In: *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, Eds: IntechOpen, p.
- Douben, P. E., 2003, PAHs: an ecotoxicological perspective, John Wiley & Sons, p.
- Drewes, J. ve Khan, S., 2011, Water reuse for drinking water augmentation, American Water Works Association Denver. 16: 1-16.
- Eckenfelder, W. W. ve Cleary, J. G., 2013, *Activated Sludge Technologies for Treating Industrial Wastewaters*, DEStech Publications, Inc, p.
- Eisler, R., 1987, Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review, *US fish and wildlife service biological report*, 85 (1.11), 81.
- Ennigrou, D. J., Gzara, L., Romdhane, M. R. B. ve Dhahbi, M., 2009, Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 246 (1-3), 363-369.
- EPA, U., 2007, Guidance on the use of models and other analyses for demonstrating attainment of air quality goals for ozone, PM<sub>2.5</sub>, and regional haze, *US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards*.
- Falás, P., Wick, A., Castronovo, S., Habermacher, J., Ternes, T. A. ve Joss, A., 2016, Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment, *Water research*, 95, 240-249.
- Fane, A. T., Wang, R. ve Jia, Y., 2011, Membrane technology: past, present and future, In: *Membrane and Desalination Technologies*, Eds: Springer, p. 1-45.
- Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D. ve 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.
- Fernandez-Fontaina, E., Omil, F., Lema, J. ve Carballa, M., 2012, Influence of nitrifying conditions on the biodegradation and sorption of emerging micropollutants, *Water research*, 46 (16), 5434-5444.
- Ferrarese, E., Andreottola, G. ve Oprea, I. A., 2008, Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation, *Journal of hazardous materials*, 152 (1), 128-139.
- Fick, A., 1855, Ueber diffusion, *Annalen der Physik*, 170 (1), 59-86.
- Fischer, K. ve Majewsky, M., 2014, Cometabolic degradation of organic wastewater micropollutants by activated sludge and sludge-inherent microorganisms, *Applied microbiology and biotechnology*, 98 (15), 6583-6597.
- Fromme, H., Küchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J. ve Wenzel, A., 2002, Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment, *Water research*, 36 (6), 1429-1438.
- Fu, F. ve Wang, Q., 2011, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *Journal of environmental management*, 92 (3), 407-418.
- Gao, D., Li, Z., Wen, Z. ve Ren, N., 2014, Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China, *Chemosphere*, 95, 24-32.
- Gardner, M., Comber, S., Scrimshaw, M. D., Cartmell, E., Lester, J. ve Ellor, B., 2012, The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents, *Science of the Total Environment*, 437, 363-372.
- Gardner, M., Jones, V., Comber, S., Scrimshaw, M. D., Coello-Garcia, T., Cartmell, E., Lester, J. ve Ellor, B., 2013, Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants, *Science of the Total Environment*, 456, 359-369.



- Garrison, A., Pope, J. ve Allen, F., 1976, Identification and analysis of organic pollutants in water, *Keith, CH, ed.*
- 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.
- Gilliom, R. J., 2007, Pesticides in US streams and groundwater, ACS Publications.
- Gomez-Hens, A. ve Aguilar-Caballos, M., 2003, Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (11), 847-857.
- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H. ve Giger, W., 2007, Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Science of the Total Environment*, 372 (2-3), 361-371.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A. ve Barceló, D., 2010, Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environment international*, 36 (1), 15-26.
- Guo, Y., Wu, Q. ve Kannan, K., 2011, Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures, *Environment international*, 37 (5), 893-898.
- Gutiérrez, M. S., Duel, P., Hierro, F., Morey, J. ve Piña, M. N., 2018, A Very Highly Efficient Magnetic Nanomaterial for the Removal of PAHs from Aqueous Media, *Small*, 14 (8), 1702573.
- Heberer, T., 2002, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology letters*, 131 (1-2), 5-17.
- Heitkamp, M. A. ve Cerniglia, C. E., 1989, Polycyclic aromatic hydrocarbon degradation by a *Mycobacterium* sp. in microcosms containing sediment and water from a pristine ecosystem, *Applied and Environmental Microbiology*, 55 (8), 1968.
- Hines, C. J., Hopf, N. B., Deddens, J. A., Silva, M. J. ve Calafat, A. M., 2011, Estimated daily intake of phthalates in occupationally exposed groups, *Journal of exposure Science and environmental Epidemiology*, 21 (2), 133.
- Horn, O., Nalli, S., Cooper, D. ve Nicell, J., 2004, Plasticizer metabolites in the environment, *Water research*, 38 (17), 3693-3698.
- HSDB, H. S. D. B., 2010, Hazardous substances data bank, *Ethyl silicate. Last revision date.*
- Huang, Y., Zhang, W., Ruan, G., Li, X., Cong, Y., Du, F. ve Li, J., 2018, Reduced Graphene Oxide-Hybridized Polymeric High-Internal Phase Emulsions for Highly Efficient Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water Matrix, *Langmuir*, 34 (12), 3661-3668.
- Ipek, U., 2005, Removal of Ni (II) and Zn (II) from an aqueous solution by reverse osmosis, *Desalination*, 174 (2), 161-169.
- Jeddi, M. Z., Janani, L., Memari, A. H. ve Akhondzadeh, S., 2016, The role of phthalate esters in autism development: a systematic review, *Environmental research*, 151, 493-504.
- Jelić, A., Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A. ve Barceló, D., 2012, Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment, In: *Emerging and priority pollutants in rivers*, Eds: Springer, p. 1-23.
- Johnsen, A. R. ve Karlson, U., 2005, PAH degradation capacity of soil microbial communities—does it depend on PAH exposure?, *Microbial ecology*, 50 (4), 488-495.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T. ve Siegrist, H., 2005, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water research*, 39 (14), 3139-3152.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C. S., Ternes, T. A., Thomsen, A. ve Siegrist, H., 2006, Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme, *Water research*, 40 (8), 1686-1696.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2003, Metallerin çevresel etkileri-I, *Metallurji Dergisi*, 136, 47-53.
- Kamrin, M. A., 2009, Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 12 (2), 157-174.

- Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A. ve Yürüm, Y., 2000, Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, *Separation and Purification Technology*, 18 (3), 177-184.
- Karami-Varnamkhasti, A., Eghtesadi-Araghi, P., Negarestan, H., Siadat, O. R. ve Maghsoudlou, A., 2008, The role of three dimensional geometric descriptors of selected PAHS on inducing mortality in juvenile angel fish (*Pterophyllum scalare*).
- Keleş, A., 2008, Ftalik asit esterlerinden dimetil ftalatın elektrokoagülasyon prosesi ile arıtımı, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kim, J.-H., Park, P.-K., Lee, C.-H., Kwon, H.-H. ve Lee, S., 2008, A novel hybrid system for the removal of endocrine disrupting chemicals: nanofiltration and homogeneous catalytic oxidation, *Journal of Membrane Science*, 312 (1-2), 66-75.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J. ve 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.
- Kleerebezem, R., Pol, L. W. H. ve Lettinga, G., 1999, Anaerobic biodegradability of phthalic acid isomers and related compounds, *Biodegradation*, 10 (1), 63-73.
- Kolff, W., Berk, H. T. J., WELLE, N. M., Van Der Ley, A., Van Dijk, E. ve Van Noordwijk, J., 1944, The artificial kidney: a dialyser with a great area, *Acta Medica Scandinavica*, 117 (2), 121-134.
- Kolpin, D. W., Barbash, J. E. ve Gilliom, R. J., 1998, Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program, *Environmental Science & Technology*, 32 (5), 558-566.
- 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, *Ankara, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı*, p.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B. ve 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 (5), 149-156.
- Lamichhane, S., Krishna, K. B. ve Sarukkalige, R., 2016, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review, *Chemosphere*, 148, 336-353.
- Langford, K. H. ve Thomas, K. V., 2009, Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works, *Environment international*, 35 (5), 766-770.
- Latimer, J. S. ve Zheng, J., 2003, and Fate of PAHs in the Marine Environment, *PAHs: an ecotoxicological perspective*, 9.
- 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.
- Liao, C.-S., Chen, L.-C., Chen, B.-S. ve Lin, S.-H., 2010, Bioremediation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate ester by *Deinococcus radiodurans* and *Pseudomonas stutzeri*, *Chemosphere*, 78 (3), 342-346.
- Lienert, J., Bürki, T. ve Escher, B. I., 2007, Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine, *Water Science and Technology*, 56 (5), 87-96.
- Liu, B., Xue, Z., Zhu, X. ve Jia, C., 2017, Long-term trends (1990–2014), health risks, and sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the US, *Environmental Pollution*, 220, 1171-1179.
- Liu, H., Cui, K., Zeng, F., Chen, L., Cheng, Y., Li, H., Li, S., Zhou, X., Zhu, F. ve Ouyang, G., 2014, Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China, *Marine pollution bulletin*, 83 (1), 358-365.

- Liu, Y., Chen, Z. ve Shen, J., 2013, Occurrence and removal characteristics of phthalate esters from typical water sources in Northeast China, *Journal of analytical methods in chemistry*, 2013.
- Liu, Z., Sleighter, R. L., Zhong, J. ve Hatcher, P. G., 2011, The chemical changes of DOM from black waters to coastal marine waters by HPLC combined with ultrahigh resolution mass spectrometry, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92 (2), 205-216.
- Loeb, S., 1960, Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane, *UCLA Dept. of Engineering Report*.
- Lonsdale, H., 1982, The growth of membrane technology, *Journal of Membrane Science*, 10 (2-3), 81-181.
- Luch, A. ve Baird, W. M., 2005, Detoxification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons*, 19.
- Mackintosh, C. E., Maldonado, J. A., Ikononou, M. G. ve Gobas, F. A., 2006, Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem, *Environmental Science & Technology*, 40 (11), 3481-3488.
- Maeng, S. K., Choi, B. G., Lee, K. T. ve Song, K. G., 2013, Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors, *Water research*, 47 (9), 3151-3162.
- Manoli, E. ve Samara, C., 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18 (6), 417-428.
- Manoli, E. ve Samara, C., 2008, The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process: experimental calculations and model predictions, *Environmental Pollution*, 151 (3), 477-485.
- Margot, J., Lochmatter, S., Barry, D. A. ve Holliger, C., 2016, Role of ammonia-oxidizing bacteria in micropollutant removal from wastewater with aerobic granular sludge, *Water Science and Technology*, 73 (3), 564-575.
- Mariana, M., Feiteiro, J., Verde, I. ve Cairrao, E., 2016, The effects of phthalates in the cardiovascular and reproductive systems: A review, *Environment international*, 94, 758-776.
- Martinez, E., Gros, M., Lacorte, S. ve Barceló, D., 2004, Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels, *Journal of Chromatography A*, 1047 (2), 181-188.
- 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.
- Masih, J., Masih, A., Kulshrestha, A., Singhvi, R. ve Taneja, A., 2010, Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India, *Journal of hazardous materials*, 177 (1-3), 190-198.
- Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, V. ve Taneja, A., 2012, Seasonal variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air in a semi arid tract of northern India, *Aerosol Air Qual Res*, 12, 515-525.
- Matsui, S., 2008, Endocrine disruptors.
- McKee, R. H., Butala, J. H., David, R. M. ve Gans, G., 2004, NTP center for the evaluation of risks to human reproduction reports on phthalates: addressing the data gaps, *Reproductive Toxicology*, 18 (1), 1-22.
- McKinlay, R., Plant, J., Bell, J. ve Voulvoulis, N., 2008, Endocrine disrupting pesticides: implications for risk assessment, *Environment international*, 34 (2), 168-183.
- Meng, X.-Z., Wang, Y., Xiang, N., Chen, L., Liu, Z., Wu, B., Dai, X., Zhang, Y.-H., Xie, Z. ve Ebinghaus, R., 2014, Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: implication for risk assessment of sludge applied to soil, *Science of the Total Environment*, 476, 242-249.
- Metcalfe, I., 2003, Wastewater engineering; treatment and reuse, McGraw-Hill, p.

- 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.
- Nakajima, T., Hopf Nancy, B. ve Schulte Paul, A., 2010, Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), *Identification of research needs to resolve the carcinogenicity of high-priority IARC carcinogens, views and expert opinions of an IARC/NORA expert group meeting, Lyon, France: 30 June-2 July 2009*, 183-196.
- Namasivayam, C. ve Kadirvelu, K., 1999, Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith, *Carbon*, 37 (1), 79-84.
- Nas, B., Dolu, T., Ateş, H., Argun, M. E. ve Yel, E., 2017, Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater.
- Naseem, R. ve Tahir, S., 2001, Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water research*, 35 (16), 3982-3986.
- Navacharoen, A. ve Vangnai, A. S., 2011, Biodegradation of diethyl phthalate by an organic-solvent-tolerant *Bacillus subtilis* strain 3C3 and effect of phthalate ester coexistence, *International biodeterioration & biodegradation*, 65 (6), 818-826.
- Nernst, W., 1888, Zur kinetik der in lösung befindlichen körper, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 2 (1), 613-637.
- Net, S., Sempere, R., Delmont, A., Paluselli, A. ve Ouddane, B., 2015, Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices, *Environmental Science & Technology*, 49 (7), 4019-4035.
- Okcu, M., Tozlu, E., Kumlay, A. M. ve Pehlivan, M., 2009, Ağır metallerin bitkiler üzerine etkileri, *Alinteri Ziraat Bilimler Dergisi*, 17 (2), 14-26.
- Økland, T., Wilhelmsen, E. ve Solevåg, Ø., 2005, A study of the priority substances of the Water Framework Directive, *Klif-rapport TA-2140*, 2005, 104.
- 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.
- Ort, C., Lawrence, M. G., Reungoat, J., Eaglesham, G., Carter, S. ve Keller, J., 2010, Determining the fraction of pharmaceutical residues in wastewater originating from a hospital, *Water research*, 44 (2), 605-615.
- Park, M.-A., Hwang, K.-A., Lee, H.-R., Yi, B.-R., Jeung, E.-B. ve Choi, K.-C., 2012, Cell growth of BG-1 ovarian cancer cells is promoted by di-n-butyl phthalate and hexabromocyclododecane via upregulation of the cyclin D and cyclin-dependent kinase-4 genes, *Molecular medicine reports*, 5 (3), 761-766.
- Peijnenburg, W. J. ve Struijs, J., 2006, Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands, *Ecotoxicology and environmental safety*, 63 (2), 204-215.
- Pfeffer, W., 1877, Osmotische untersuchungen: studien zur zellmechanik, W. Engelmann, p.
- Planck, M., 1890, Ueber die erregung von electricität und wärme in electrolyten, *Annalen der Physik*, 275 (2), 161-186.
- Poté, J., Haller, L., Loizeau, J.-L., Bravo, A. G., Sastre, V. ve Wildi, W., 2008, Effects of a sewage treatment plant outlet pipe extension on the distribution of contaminants in the sediments of the Bay of Vidy, Lake Geneva, Switzerland, *Bioresource Technology*, 99 (15), 7122-7131.
- 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.
- Qin, J.-J., Wai, M.-N., Oo, M.-H. ve Wong, F.-S., 2002, A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating, *Journal of Membrane Science*, 208 (1-2), 213-221.

- Quintana, J. B., Weiss, S. ve Reemtsma, T., 2005, Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor, *Water research*, 39 (12), 2654-2664.
- Radecki, A., Lamparczyk, H. ve Kaliszan, R., 1979, A relationship between the retention indices on nematic and isotropic phases and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chromatographia*, 12 (9), 595-599.
- Ravindra, K., Sokhi, R. ve Van Grieken, R., 2008, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 42 (13), 2895-2921.
- Reid, C. ve Breton, E., 1959, Water and ion flow across cellulosic membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 1 (2), 133-143.
- Ren, J., Li, J., Chen, Z. ve Cheng, F., 2018, Fate and wetting potential of bio-refractory organics in membrane distillation for coke wastewater treatment, *Chemosphere*, 208, 450-459.
- Ren, Y.-X., Nakano, K., Nomura, M., Chiba, N. ve Nishimura, O., 2007, Effects of bacterial activity on estrogen removal in nitrifying activated sludge, *Water research*, 41 (14), 3089-3096.
- RG-20/3/2011-27880, 2011, Bazı Tehlikeli Maddelerin Müstahzarların ve Eşyaların Üretimine, Piyasaya Arzına ve Kullanımına İlişkin Kısıtlamalar Hakkında Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik (2010) Resmi Gazete Tarih: 29/08/2010. Sayı: 27687, *English: Regulation of "Changing the Regulation about Amendments and Restrictions on the use and placing on the market for certain dangerous substances, preparations and goods* (27687).
- Richardson, S. D., 2003, Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (10), 666-684.
- Riley, R., Lonsdale, H., Lyons, C. ve Merten, U., 1967, Preparation of ultrathin reverse osmosis membranes and the attainment of theoretical salt rejection, *Journal of Applied Polymer Science*, 11 (11), 2143-2158.
- Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Pérez, R., Méndez-Díaz, J. D. ve Sánchez-Polo, M., 2012, Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—a review, *Journal of environmental management*, 109, 164-178.
- Romero, I. C., Sutton, T., Carr, B., Quintana-Rizzo, E., Ross, S. W., Hollander, D. J. ve Torres, J. J., 2018, Decadal Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mesopelagic Fishes from the Gulf of Mexico Reveals Exposure to Oil-Derived Sources, *Environmental Science & Technology*, 52 (19), 10985-10996.
- Rosenberger, S., Krüger, U., Witzig, R., Manz, W., Szewzyk, U. ve Kraume, M., 2002, Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water, *Water research*, 36 (2), 413-420.
- Rosenfeldt, E. J. ve Linden, K. G., 2004, Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes, *Environmental Science & Technology*, 38 (20), 5476-5483.
- Sander, R., 1999, Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, Max-Planck Institute of Chemistry, Air Chemistry Department Mainz, Germany.
- Sanderson, H., 2011, Presence and risk assessment of pharmaceuticals in surface water and drinking water, *Water Science and Technology*, 63 (10), 2143-2148.
- Schäfer, A. I., Akanyeti, I. ve 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.
- Schettler, T., 2006, Human exposure to phthalates via consumer products, *International journal of andrology*, 29 (1), 134-139.

- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U. ve Wehrli, B., 2006, The challenge of micropollutants in aquatic systems, *Science*, 313 (5790), 1072-1077.
- Selvaraj, K. K., Sundaramoorthy, G., Ravichandran, P. K., Girijan, G. K., Sampath, S. ve Ramaswamy, B. R., 2015, Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations, *Environmental geochemistry and health*, 37 (1), 83-96.
- 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.
- Sezgin, N., 2012, Endüstriyel arıtma çamurlarından ağır metal gideriminin incelenmesi, *Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- Shen, H., Huang, Y., Wang, R., Zhu, D., Li, W., Shen, G., Wang, B., Zhang, Y., Chen, Y. ve Lu, Y., 2013, Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions, *Environmental Science & Technology*, 47 (12), 6415-6424.
- Siddens, L. K., Larkin, A., Krueger, S. K., Bradfield, C. A., Waters, K. M., Tilton, S. C., Pereira, C. B., Löhr, C. V., Arlt, V. M. ve Phillips, D. H., 2012, Polycyclic aromatic hydrocarbons as skin carcinogens: comparison of benzo [a] pyrene, dibenzo [def, p] chrysene and three environmental mixtures in the FVB/N mouse, *Toxicology and applied pharmacology*, 264 (3), 377-386.
- Sims, R. C. ve Overcash, M., 1983, Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems, In: Residue reviews, Eds: Springer, p. 1-68.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J. ve Rodriguez-Roda, I., 2010, Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, *Desalination*, 250 (2), 653-659.
- Srivithayapakorn, S. ve Thuyviang, K., 2010, Dispersion and ecological risk assessment of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in the surface waters of Thailand, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 84 (5), 503-506.
- Staples, C., 2003, Phthalate esters. The handbook of environmental chemistry.
- Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. ve Adams, W. J., 1997, The environmental fate of phthalate esters: a literature review, *Chemosphere*, 35 (4), 667-749.
- Strathmann, H., Kock, K., Amar, P. ve Baker, R., 1975, The formation mechanism of asymmetric membranes, *Desalination*, 16 (2), 179-203.
- Stumm-Zollinger, E. ve Fair, G. M., 1965, Biodegradation of steroid hormones, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 1506-1510.
- Suarez, S., Lema, J. M. ve Omil, F., 2010, Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions, *Water research*, 44 (10), 3214-3224.
- Sun, S., Jia, L., Li, B., Yuan, A., Kong, L., Qi, H., Ma, W., Zhang, A. ve 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.
- Sylvia, D. M., Fuhrmann, J. J., Hartel, P. G. ve Zuberer, D. A., 2005, Principles and applications of soil microbiology, QR111 S674 2005, Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, p.
- Tabak, H., 1981, Steroid hormones as water pollutants. II. Studies on the persistence and stability of natural urinary and synthetic ovulation-inhibiting hormones in untreated and treated waste-waters, *Developments in Industrial Microbiology*, 22, 497-519.
- Tabak, H. H. ve Bunch, R., 1970, Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage, *Dev. Ind. Microbiol*, 11, 367-376.
- Tadkaew, N., Sivakumar, M., Khan, S. J., McDonald, J. A. ve Nghiem, L. D., 2010, Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in a membrane bioreactor, *Bioresource Technology*, 101 (5), 1494-1500.

- Tambosi, J. L., de Sena, R. F., Favier, M., Gebhardt, W., José, H. J., Schröder, H. F. ve Moreira, R. d. F. P. M., 2010, Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes, *Desalination*, 261 (1-2), 148-156.
- Tan, B. L., Hawker, D. W., Müller, J. F., Leusch, F. D., Tremblay, L. A. ve Chapman, H. F., 2007, Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia, *Chemosphere*, 69 (4), 644-654.
- Teil, M.-J., Tlili, K., Blanchard, M., Labadie, P., Alliot, F. ve Chevreuil, M., 2014, Polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and phthalates in roach from the Seine River basin (France): impact of densely urbanized areas, *Archives of environmental contamination and toxicology*, 66 (1), 41-57.
- Teil, M. J., Blanchard, M., Dargnat, C., Larcher-Tiphagne, K. ve Chevreuil, M., 2007, Occurrence of phthalate diesters in rivers of the Paris district (France), *Hydrological Processes: An International Journal*, 21 (18), 2515-2525.
- Tobiszewski, M. ve Namieśnik, J., 2011, Determination of chlorinated solvents in industrial water and wastewater by DAI–GC–ECD, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399 (10), 3565-3572.
- Ujang, Z. ve Anderson, G., 1996, Application of low-pressure reverse osmosis membrane for Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> removal from wastewater, *Water Science and Technology*, 34 (9), 247-253.
- Urase, T., Kagawa, C. ve Kikuta, T., 2005, Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors, *Desalination*, 178 (1-3), 107-113.
- van't Hoff, J. H., 1887, Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1 (1), 481-508.
- Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabasi, M. ve Noll, K. E., 2004, Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere, *Science of the Total Environment*, 327 (1-3), 163-174.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M. ve Zambello, E., 2012, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review, *Science of the Total Environment*, 429, 123-155.
- Vethaak, A. D., Lahr, J., Schrap, S. M., Belfroid, A. C., Rijs, G. B., Gerritsen, A., de Boer, J., Bulder, A. S., Grinwis, G. C. ve Kuiper, R. V., 2005, An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands, *Chemosphere*, 59 (4), 511-524.
- Vieno, N., Tuhkanen, T. ve Kronberg, L., 2007, Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland, *Water research*, 41 (5), 1001-1012.
- Weiss, S. ve Reemtsma, T., 2008, Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment—a viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters?, *Water research*, 42 (14), 3837-3847.
- Wells, M. J., 2007, Log DOW: key to understanding and regulating wastewater-derived contaminants, *Environmental Chemistry*, 3 (6), 439-449.
- Wenzl, T., Simon, R., Anklam, E. ve Kleiner, J., 2006, Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25 (7), 716-725.
- Westmoreland, J. C., 1968, Spirally wrapped reverse osmosis membrane cell, Google Patents.
- Wieder, R. K., 1990, Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters, *Water, Air, and Soil Pollution*, 53 (3-4), 391-400.
- Wise, S., Bonnett, W. J., Guenther, F. R. ve May, W. E., 1981, A relationship between reversed-phase C18 liquid chromatographic retention and the shape of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Chromatographic Science*, 19 (9), 457-465.
- Xia, S., Jia, R., Feng, F., Xie, K., Li, H., Jing, D. ve Xu, X., 2012, Effect of solids retention time on antibiotics removal performance and microbial communities in an A/O-MBR process, *Bioresource Technology*, 106, 36-43.

- Xu, X., Hu, H., Kearney, G. D., Kan, H. ve Sheps, D. S., 2013, Studying the effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on peripheral arterial disease in the United States, *Science of the Total Environment*, 461, 341-347.
- Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H. ve Tanaka, H., 2010, Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation, *Water research*, 44 (20), 5999-6010.
- Yang, X., Zhang, C., He, Z., Hu, X., Guo, J., Zhong, Q., Wang, J., Xiong, L. ve Liu, D., 2013, Isolation and characterization of two n-butyl benzyl phthalate degrading bacteria, *International biodeterioration & biodegradation*, 76, 8-11.
- Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S. K., Fujioka, T., Kennedy, M., Li, Z. ve Amy, G., 2011, Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse, *Desalination and Water Treatment*, 34 (1-3), 50-56.
- Yerlikaya, P., 2017, FİTALAT ESTERLERİ VE SU ÜRÜNLERİ TÜKETİMİNDEKİ YERİ, *Journal of Food and Health Science*, 3 (2), 59-66.
- Yildiztekin, K. G., Erkekoğlu, P. ve Koçer-Gümüşel, B., 2017, Plastikler Sağlık İçin Bir Tehdit mi? Ftalatlara Genel Bir Bakış, *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 42 (2), 111.
- Yuan, M., Tong, S., Zhao, S. ve Jia, C. Q., 2010, Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon, *Journal of hazardous materials*, 181 (1-3), 1115-1120.
- Yuan, S., Liu, C., Liao, C. ve Chang, B., 2002, Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments, *Chemosphere*, 49 (10), 1295-1299.
- Zeng, F., Cui, K., Xie, Z., Liu, M., Li, Y., Lin, Y., Zeng, Z. ve Li, F., 2008, Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China, *Environment international*, 34 (3), 372-380.
- Zhang, W., Wei, C., Yan, B., Feng, C., Zhao, G., Lin, C., Yuan, M., Wu, C., Ren, Y. ve Hu, Y., 2013, Identification and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater treatment processes from coke production plants, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (9), 6418-6432.
- Zhang, Z., Hong, H., Zhou, J. ve Yu, G., 2004, Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China, *Science of the Total Environment*, 323 (1-3), 71-86.
- Ziolko, D., Martin, O., Scrimshaw, M. ve Lester, J., 2011, An evaluation of metal removal during wastewater treatment: the potential to achieve more stringent final effluent standards, *Critical reviews in environmental science and technology*, 41 (8), 733-769.
- Zsigmondy, R. ve Bachmann, W., 1918, Ueber neue filter, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 103 (1), 119-128.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Kaan Batuhan Nas  
**Uyruğu** : Türkiye  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : 17.05.1993 Konya  
**Telefon** : 0507 697 42 62  
**Faks** :  
**E-Posta** : [kaan.nas@yandex.com](mailto:kaan.nas@yandex.com)

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Hekimoğlu Anadolu Lisesi (Konya)			2011
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Çevre Mühendisliği (Konya)			2015
Yüksek Lisans	:			
Doktora	:			

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-2019	Arbiotek Çevre Çözümleri Ltd. Şti.	Çevre Mühendisi

### UZMANLIK ALANI

Atıksu Arıtımı

### YABANCI DİLLER

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

Nas K., Nas B., 2019 “İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi ve Membran Prosesler ile Fitalat Ester Grubu Mikrokirletici (BBP ve DnOP) Giderimi” Çevre Bilim ve Teknoloji Dergisi 4 (1), 76-98 (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır)