

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAKARYA NEHRİ
SU KALİTESİNİN MEVSİMSEL KARAKTERİZASYONU VE
MİKROKİRLETİCİLERİN İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİYLE GİDERİLMESİ**

FATMA BÜŞRA YAMAN BÜYÜKBÜBEROĞLU

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. MEHMET ÇAKMAKCI**

İSTANBUL, 2016

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKARYA NEHRİ
SU KALİTESİNİN MEVSİMSEL KARAKTERİZASYONU VE
MİKROKİRLETİCİLERİN İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİYLE GİDERİLMESİ

F. Büşra YAMAN BÜYÜKBÜBEROĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 25.11.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bestami ÖZKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Neşe TÜFEKÇİ
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Doğan KARADAĞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ebubekir YÜKSEL
Gebze Teknik Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-05-02-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim boyunca değerli fikirlerinden ve yardımlarından faydalandığım ve bu tezi hazırlamamda bana büyük destek veren, beni bilgi ve tecrübesiyle destekleyen çalışmamda gösterdiği ilgi ve sabrından dolayı danışman hocam Sayın Prof Dr. Mehmet ÇAKMAKCI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez İzleme Komitesi olarak tezin ilerlemesinde yol gösterici önerileri için Prof. Dr. Vedat UYAK ve Prof. Dr. Bestami ÖZKAYA 'ya içten teşekkürlerimi sunarım. Eğitim hayatım ve akademik kariyerimdeki katkılarından dolayı Çevre Mühendisliği bütün bölüm hocalarıma çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımın deneysel aşamasında benden yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof Dr.Ebubekir YÜKSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam, YTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK) tarafından desteklenmiş olup (2015-05-02-DOP03), koordinatörlük çalışanlarına da proje faaliyetleriyle ilgili yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her türlü desteği ve yardımı esirgemeyen Müşerref Özgen ve Gülhan Sağlam'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi sıkıntılı geçen bu dönemimde de desteklerini benden esirgemeyip her zaman yanımda olan aileme ve özellikle zorlu numune alma sürecime destek olan kardeşim Bahadır YAMAN'a çok teşekkür ederim.

Bana her zaman, her konuda sonsuz bir sabırla destek olan sevgili eşim Tufan BÜYÜKBÜBEROĞLU'na sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2016

F. Büşra YAMAN BÜYÜKBÜBEROĞLU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xvi
ÖZET	xvii
ABSTRACT.....	xix
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
LİTERATÜR.....	4
2.1 Organik Madde ve Dezenfeksiyon	5
2.2 Klor ve Kimyası	9
2.3 Doğal Organik Maddeler	9
2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşumu	10
2.5 Mikrokirleticiler.....	13
2.6 Arıtma Üniteleri	21
2.6.1 Membran ile Arıtım	21
2.6.1.1 Mikrofiltrasyon (MF)	22
2.6.2 Ultrafiltrasyon (UF)	23
2.7 Ozon ile Arıtım	27
BÖLÜM 3	
GEREÇ VE YÖNTEM	30

3.1	Sakarya Havzası.....	30
3.1.1	Konumu	30
3.1.2	Arazi Kullanım Durumu.....	33
3.1.3	Sakarya havzasının iklimsel özellikleri	34
3.1.4	Arazi Yapısı.....	34
3.1.5	Tarım ve Hayvancılık	34
3.1.6	Kanalizasyon Şebekesi Durumu	35
3.1.7	Katı Atık Yönetimi Durumu	35
3.1.8	Kirlilik Yükleri Değerlendirmesi.....	36
3.1.9	Havzaya etki eden kirleticilerin durumu.....	36
3.2	Numune Alma Noktaları	37
3.3	DeneySEL Çalışmalar	39
3.3.1	Numune Saklama.....	39
3.4	Su Kalite Parametreleri	39
3.4.1	Askıda katı madde ölçümü	39
3.4.2	BOİ ₅	39
3.4.3	KOİ	40
3.4.4	TOK ve UV ₂₅₄ analizi.....	40
3.4.5	SUVA ₂₅₄ analizi	41
3.4.6	Bulanıklık ölçümü	41
3.4.7	İletkenlik	42
3.4.8	pH.....	42
3.4.9	Çözünmüş oksijen.....	43
3.4.10	Alkalinite ölçümü.....	43
3.4.11	Sertlik ölçümü	43
3.4.12	Ağır metal analizi.....	43
3.4.13	İyon analizi	44
3.4.14	Sülfat ve klorür ölçümleri.....	44
3.4.15	TKN ve nitrat ölçümleri	44
3.4.16	Bakteriyolojik analizleri	44
3.5	Klorlama presedürü	44
3.5.1	THM ve HAA ölçümü.....	46
3.6	Mikrokirletici Analizleri	47
3.7	FİTİR Analizleri.....	50
3.8	Elektron yansımali X-Işınları (EDX) analizi.....	51
3.9	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	51
3.10	Arıtım Yöntemleri.....	52
3.10.1	Membran ile arıtım	52
	Membran Deney Düzenegi	52
3.10.2	Ozon ile arıtım	53

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE DEĞERLENDİRME	55
4.1 DeneySEL Çalışmalar	55
4.2 İlkbahar Mevsimine Ait Veriler	56
4.2.1 Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları	60

4.2.2	Ozon ile Arıtım Çalışmaları ve Sonuçları.....	68
4.2.3	Ozon + membran ile arıtım Çalışmaları ve Sonuçları	73
4.2.4	Mikrokirletici Konsantrasyonu	75
4.2.5	Arıtım sonrası FTIR Analizleri.....	76
4.2.5.1	Su FTIR Analizleri	76
4.2.5.2	Membran FTIR Analizleri.....	78
4.2.6	SEM ve EDX Analizleri	79
4.3	Yaz mevsimine ait veriler	81
4.3.1	Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları	87
4.3.2	Ozon ile arıtım çalışmaları ve sonuçları	90
4.3.3	Ozon+membran ile arıtım çalışmaları ve sonuçları	92
4.3.4	Mikrokirletici konsantrasyonu	93
4.3.5	Arıtım sonrası FTIR analizleri	95
4.3.5.1	Su FTIR analizleri	95
4.3.5.2	Membran FTIR analizleri	96
4.3.6	SEM ve EDX Analizleri	96
4.4	Sonbahar mevsimine ait veriler	99
4.4.1	Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları	103
4.4.2	Ozon ile arıtım çalışmaları ve sonuçları	105
4.4.3	Ozon+membran ile arıtım çalışmaları ve sonuçları	107
4.4.4	Mikrokirletici konsantrasyonu	109
4.4.5	Arıtım sonrası FTIR analizleri	110
4.4.5.1	Su FTIR analizleri	110
4.4.5.2	Membran FTIR analizleri	111
4.5	Kış mevsimine ait veriler	111
4.5.1	Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları	117
4.5.2	Ozon ile arıtım çalışmaları ve sonuçları.....	118
4.5.3	Ozon+membran ile arıtım çalışmaları ve sonuçları	120
4.5.4	Mikrokirletici konsantrasyonu	122
4.5.5	Arıtım sonrası FTIR analizleri	122
4.5.5.1	Su FTIR analizleri	122
4.5.5.2	Membran FTIR analizleri	123
4.6	Değerlendirme	124
4.6.1	DYÜ ve organik madde konsantrasyonu	124
4.6.2	Su kalite parametreleri	127
4.6.3	Mikrokirletici konsantrasyonu.....	129
4.7	Su kalite parametrelerinin birbiriyle olan ilişkisi	133
4.8	Spesifik THM ve HAA.....	138

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER	141
KAYNAKLAR.....	145
EK-A	
KALİBRASYON EĞRİLERİ	159

A-1 Kalibrasyon Eğrileri	159
EK-B	
FTIR ANALİZ SONUÇLARI	164
B-1 Arıtım Sonrası Su FTIR Analiz Sonuçları(ilkbahar)	164
B- 2. Arıtım sonrası membran FTIR Analiz Sonuçları (ilkbahar)	166
B-3 Arıtım sonrası su FTIR Analiz Sonuçları (Yaz)	168
ÖZGEÇMİŞ	180



SİMGE LİSTESİ

°	Derece
°C	Derece Santigrat
A	Etkin membran yüzey alanı
Å	Angström (10 ⁻¹⁰ m)
atm	Atmosfer
Au	Altın
bar	Basınç birimi
C	Karbon
Ca ⁺²	Kalsiyum katyonu
CaO	Kalsiyum oksit
Cf	Besleme çözeltisindeki başlangıç madde konsantrasyonu
Cg	Membran yüzeyinde oluşan jel tabakası konsantrasyonu
Cp	Süzüntüdeki madde konsantrasyonu
C ₂ H ₂	Asetilen
cm	santimetre
cm ²	Santimetrekare
CO ₂	Karbon dioksit
Cu	Bakır
CuO	Bakır oksit
Fe	Demir
g	Gram
H ₂	Hidrojen gazı
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
J	Akı
kg	Kilogram
kDa	Kilodalton
L	Litre
λ	Dalga boyu
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
µm	Mikrometre
mg	Miligram
Mg	Magnezyum
mL	Mililitre
Mn	Mangan

Mw	Moleküler ağırlık (g/mol)
N ₂	Azot gazı
O ₂	Oksijen
O ₃	Ozon
$\cdot$ OH	Hidroksil radikali
sa	Saat
θ C	Temas açısı
t	Zaman
UV ₂₅₄	254 nm'deki ultraviyole absorbanı



KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
AWWA	American Water Works Association
BAPK	Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü
BF	Bromoform
BDCAA	Bromodikloro asetik asit
BDCM	Bromodiklorometan
BCAA	Bromokloro asetik asit
BOİ5	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
CBZ	Karbamazapin
CF	Kloroform
CFU	Colony Forming Unit
ÇOK	Çözünmüş Organik Karbon
DBAA	Dibromo Asetik Asit
DBCAA	Dibromo kloro asetik asit
DBCM	Dibromoklorometan
DCAA	Dikloro Asetik Asit
DCF	Diklorafenak
DOM	Doğal Organik Madde
DYÜ	Dezenfeksiyon Yan Ürünü
DYÜOP	Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşum Potansiyeli
E.coli	Escherichia coli
EDCs	Endocrine Sistemini Bozucu Kimyasallar
EMS	En muhtemel Sayı
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FTIR	Fourier Transform Kızılötesi
H	Hidrojen
HAA	Haloasetik Asit
HAAOP	Haloasetik Asit Oluşum Potansiyeli
HAAs	Haloasetik Asitler
HA	Hümkik Asit
HAN	Haloasetonitril
IR	Kızılötesi
CFN	Kafein

KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MF	Mikrofiltrasyon
MBAA	Monobromo Asetik Asit
MCAA	Monokloro Asetik Asit
MCL	Maksimum Kontaminant Seviyesi
MWCO	Molecular Weight Cut Off
NBOM	Biyolojik Olarak Ayrışamayan Organik Maddeler
ND	Ölçüm limitinin altında
NDMA	Nitrosodimetilamin
NF	Nanofiltrasyon
NPX	Naproksen
OSB	Organize Sanayi Bölgesi
nm	Nanometre
Org-N	Organik Azot
PA	Ftalik Anidrit
PES	Polietil Sülfon
pH	Power of Hydrogen
PPCBs	İlaç ve Kişisel Bakım Ürünleri
Psf	Polisülfon
RO	Ters Osmoz
SASKİ	Sakarya Büyükşehir Belediyesi Su ve Kanalizasyon İdaresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SMX	Sülfametaksazol
SUVA	Spesifik Ultraviyole Absorbansı
THM	Trihalometan
THMOP	Trihalometan Oluşum Potansiyeli
TKN	Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	Toplam Organik Karbon
TBAA	Tribromo Asetik Asit
TCAA	Trikloro Asetik Asit
TMP	Trimetoprim
TCEP	Tris2kloroetilfosfat
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole
UVA	Ultraviyole-A
WHO	World Health Organisation
WWO	World Water Organisation
XPS	X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
YSKYY	Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Kirleticilerin doğaya karışım şekilleri	14
Şekil 2.2 İlaçların doğaya karışım döngüsü	20
Şekil 2.3 Membran akım şeması	22
Şekil 2.4 Membranlarda tutulan maddeler	25
Şekil 2.5 Ozon üretimi	28
Şekil 3.1 Sakarya Havzası genel görünüm	31
Şekil 3.2 Sakarya Havzası	33
Şekil 3.3 Arazi kullanım durumu	33
Şekil 3.4 Toplam kirlilik yükü	36
Şekil 3.5 Numune alma noktalarının haritadaki konumu	37
Şekil 3.6 Numune alma noktaları	38
Şekil 3.7 KOİ kalibrasyon eğrisi	40
Şekil 3.8 UV ve TOK Analiz cihazı	41
Şekil 3.9 WTW Turbo 550-IR türbidimetre cihazı	42
Şekil 3.10 Thermo Scientific Orion 5-Star Plus multiparametre cihazı	42
Şekil 3.11 Perkin Elmer Analyst 400 atomic absorpsiyon spektrometre cihazı	44
Şekil 3.12 Oluşum potansiyeli analizi için hazırlanan numuneler	46
Şekil 3.13 Shimadzu GC-2010	46
Şekil 3.14 LC-MS/MS thermo orbitrap cihazı	49
Şekil 3.15 Agilent Technologies, Cary 630 FTIR Spektrofotometresi	51
Şekil 3.16 Oxford Instruments INCA x-act EDX cihazı	51
Şekil 3.17 JEOL JSM-7001F SEM cihazı	52
Şekil 3.18 Membran deney düzeneği	53
Şekil 3.19 Ozon Deney Düzeneği	54
Şekil 4.1 Deneysel çalışma planı	55
Şekil 4.2 THMOP tür dağılımı	59
Şekil 4.3 HAAOP tür dağılımı	63
Şekil 4.4 THM tür dağılımı membran ile giderim verimi	64
Şekil 4.5 HAA tür dağılımı membran ile giderim verimi	65
Şekil 4.7 Membranla organik madde giderim verimi	67
Şekil 4.8 THM tür dağılımı ozon ile giderim verimi	69
Şekil 4.10 Ozonla organik madde giderimi giderim verimi	72
Şekil 4.12 Ozon+ membran ile giderim verimi (a) THM türleri (b)HAA türleri (c) organik madde	74

Şekil 4.14 Arıtım sonrası Çifteler'e ait FTIR Analiz sonuçları	78
Şekil 4.15 UP005 membrana ait FTIR Analiz sonuçları	79
Şekil 4.16 UP005 membranına ait yüzey SEM spektrumları.....	79
Şekil 4.17 Temiz UP005 membranına ait EDX spektrumu	80
Şekil 4.18 Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu.....	81
Şekil 4.19 Ön ozon(1 mg /L) uygulanmış Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu	81
Şekil 4.20 THM tür dağılımı.....	86
Şekil 4.21 HAA tür dağılımı.....	88
Şekil 4.22 THM tür dağılımı membran ile giderim verimi	89
Şekil 4.23 HAA tür dağılımı membran ile giderim verimi.....	89
Şekil 4.24 Membranla organik madde giderim verimi	90
Şekil 4.25 THM tür dağılımı ozon ile giderim verimi	90
Şekil 4.26 HAA tür dağılımı ozon ile giderim verimi.....	91
Şekil 4.27 Ozonla organik madde giderimi giderim verimi	91
Şekil 4.28 THM tür dağılımı ozon+ membran ile giderim verimi	92
Şekil 4.29 HAA tür dağılımı ozon+membran ile giderim verimi.....	92
Şekil 4.30 Ozon+membran ile organik madde giderim verimi	93
Şekil 4.31 Arıtım sonrası Çifteler'e ait FTIR Analiz sonuçları	95
Şekil 4.32 UP005 membrana ait FTIR Analiz sonuçları	96
Şekil 4.33 UP005 membranına ait yüzey SEM spektrumları.....	97
Şekil 4.34 Temiz UP005membranına ait EDX spektrumu	98
Şekil 4.35 Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu.....	98
Şekil 4.36 Ozon+membran uygulanmış Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu	98
Şekil 4.37 THM tür dağılımı, yüzde	102
Şekil 4.38 HAA tür dağılımı, yüzde	103
Şekil 4.39 Membranla arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi	104
Şekil 4.40 Membranla arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi	104
Şekil 4.41 Membranla arıtım sonucu organik madde giderim verimi	105
Şekil 4.42 Ozon ile arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi	105
Şekil 4.43 Ozon ile arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi.....	106
Şekil 4.44 Ozon ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi	107
Şekil 4.45 Ozon +membranla arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi	107
Şekil 4.46 Ozon +membranla arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi	108
Şekil 4.47 Ozon +membranla ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi	108
Şekil 4.48 Arıtım sonrası Çifteler'e ait FTIR Analiz sonuçları	110
Şekil 4.49 Arıtım sonrası Çiftelere ait FTIR Analiz sonuçları	111
Şekil 4.50 THM tür dağılımı.....	115
Şekil 4.51 HAA tür dağılımı.....	116
Şekil 4.52 Membranla arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi	117
Şekil 4.53 Membranla arıtım sonucu HAA tür dağılımı	117
Şekil 4.54 Membranla arıtım sonucu organik madde giderim verimi	118
Şekil 4.55 Ozon ile arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi	119
Şekil 4.56 Ozon ile arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi.....	119
Şekil 4.57 Ozon ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi	120

Şekil 4.58 Ozon+membran ile arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi	120
Şekil 4.59 Ozon+membran ile arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi	121
Şekil 4.60 Ozon+membran ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi	121
Şekil 4.61 Arıtım sonrası Çiftelere ait FTIR Analiz sonuçları	123
Şekil 4.62 UP005 membrana ait ait FTIR Analiz sonuçları Çifteler.....	124
Şekil 4.63 Mevsimsel TOK konsantrasyon değişimi	125
Şekil 4.64 Mevsimsel UV konsantrasyon değişimi.....	125
Şekil 4.65 Mevsimsel THMOP konsantrasyon değişimi	126
Şekil 4.66 Mevsimsel HAAOP konsantrasyon değişimi.....	127
Şekil 4.67 Mevsimsel su kalite parametreleri değişimi.....	128
Şekil 4.68 Mevsimsel mikrokirletici konsantrasyonu.....	130
Şekil 4.70 DYÜOP TOK, UV ₂₅₄ , SUVA korelasyonu	134
Şekil 4.71 DYÜOP ile pH ve sıcaklık ilişkisi.....	136
Şekil 4.72 DYÜOP KOİ, BOİ korelasyonu	137
Şekil 4.73 BOİ, KOİ, TOK ve NBOM arasındaki ilişki	138
Şekil 4.74 Mevsimsel DYÜOP reaktivitesi	140

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 THM türleri ve özellikleri	11
Çizelge 2.2 HAA türleri ve özellikleri	12
Çizelge 2.3 Çalışmada ölçülen mikrokirleticilerin yapısı ve genel özellikleri	15
Çizelge 2.5 UF ve MF membranları için tipik tasarım kriterleri	26
Çizelge 3.1 Havzaya etki eden kirleticilerin durumu	37
Çizelge 3.2 Shimadzu GC-2010 Teknik Özellikleri	48
Çizelge 3.3 LC-MS/MS cihazının analizlere özel kullanım şartları	49
Çizelge 3.4 Mikrokirletici ölçüm limitleri	50
Çizelge 4.1 İlkbahar mevsimine ait su karakterizasyonu	57
Çizelge 4.2 THM tür dağılımı	59
Çizelge 4.3 HAA tür dağılımı	60
Çizelge 4.4 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu	76
Çizelge 4.5 Yaz mevsimine ait su karakterizasyonu	83
Çizelge 4.7 THM tür dağılımı, konsantrasyon	84
Çizelge 4.8 HAA konsantrasyonu	85
Çizelge 4.9 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu	94
Çizelge 4.10 Sonbahar mevsimine ait su karakterizasyonu	99
Çizelge 4.12 THM tür dağılımı	101
Çizelge 4.13 HAA tür dağılımı, konsantrasyon	101
Çizelge 4.14 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu	109
Çizelge 4.15 Kış mevsimine ait su karakterizasyonu	112
Çizelge 4.17 THM tür dağılımı	114
Çizelge 4.18 HAA tür dağılımı	114
Çizelge 4.19 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu	122

**SAKARYA NEHRİ
SU KALİTESİNİN MEVSİMSSEL KARAKTERİZASYONU VE
MİKROKİRLETİCİLERİN İLERİ ARITIM YÖNTEMLERİYLE GİDERİLMESİ**

F. Büşra YAMAN BÜYÜKBÜBEROĞLU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI

Sakarya Nehri boyunca 5 farklı noktadan numune alınarak trihalometanlar (THMs), haloasetik asitler (HAAs), endokrin bozucu kimyasallar (EDC), ilaç ve kişisel bakım ürünleri (PPCP) grubunda yer alan 19 farklı mikrokirletici ile çözünmüş organik karbon (ÇOK), ultraviolet absorbance at 254 nm dalga boyu (UV₂₅₄), sertlik, iletkenlik gibi su kalite parametreleri incelenmiş ve arıtımı çalışılmıştır. Mikrokirleticilerin giderilmesi ve su kalitesinin iyileştirilmesi amacıyla ozon, mikrofiltrasyon (MF) ve ultrafiltrasyon (UF) membranları ile arıtım çalışmaları yapılmıştır. En iyi arıtma verimi 1 mg/L ozon dozu ve UP005 UF membranı ile elde edilmiştir. Trihalometan oluşum potansiyeli (THMOP) ve haloasetikasit oluşum potansiyeli (HAAOP) ozon+membran ile sırasıyla %79 ve %75 oranında azalmıştır. Ozon+membran ile arıtım sonrası EDC ve PPCP grubundaki mikrokirleticilerin konsantrasyonları ölçüm limitinin altında kalmıştır. Yalnız membran ve yalnız ozon ile ÇOK arıtım veriminin sırasıyla maksimum %46 ve %18 olduğu ve ozon+membran ile bu verimin %82'ye kadar ulaştığı belirlenmiştir. FT-IR analiz sonuçlarına göre ise ozon ile arıtım sonrası sudaki aromatik ve alifatik fonksiyonel grupların değiştiği ve ozon + membranla arıtım sonrası piklerde daha fazla azalma görülmüştür. SEM ve EDX sonuçlarından membran ile arıtım sonucu membran yüzeyinde Ca, Mg, Fe gibi elementlerin olduğu gözlenmiş ön ozonlamadan sonra ise bu maddelerin gerek ağırlıkça azaldığı gerekse boyut olarak küçüldüğü anlaşılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Dezenfeksiyon yanürünü, endokrin bozucu kimyasallar, ilaç ve kişisel bakım ürünleri, ozon, membran



**SEASONAL CHARACTERISTICS AND WATER QUALITY OF SAKARYA RIVER
AND TREATMENT OF MICROPOLLUTERS BY ADVANCED TREATMENT
METHODS**

F. Büşra YAMAN BÜYÜKBÜBEROĞLU

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

PhD Thesis

Adviser : Prof. Dr.Mehmet ÇAKMAKCI

Along the Sakarya River, samples were taken from 5 different points, 4 different seasons 19 different micropollutants in the Trihalomethanes (THMs), Haloacetic Acids (HAAs), and Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) and Pharmaceuticals-Personal Care Products (PPCPs) group; and water quality parameters like Dissolved Organic Carbon (DOC), Ultraviolet Absorbance at 254 nm Wavelength (UV254), hardness, and conductivity values were examined. In order to remove the micropollutants and improve the water quality, treatment works were performed with ozone, micro-filtration (MF) and ultra-filtration (UF) membranes. The best treatment efficiency was obtained with the 1 mg/L ozone dosage and UP005 UF membrane. After the treatment with ozone+membrane, the concentration of the micropollutants in the EDCs and PPCPs group stayed below the detection limit. It was determined that by using only membrane and only ozone, the DOC treatment efficiency was determined as maximum 46% and 18%, respectively; and with ozone+membrane, this efficiency increased up to 82%. According to the FT-IR analysis results, it was observed that the aromatic and aliphatic functional groups in water changed after the treatment with ozone; and that peak values decreased more after the ozone+membrane treatment. Scanning Electron Microscope (SEM) results that pollutants accumulated on the surface of the membrane after the treatment with membrane; and after the pre-ozonization, it was observed that these substances decreased in size. It was also observed in Energy Diffuse X-Ray (EDX) analysis results that some elements such as Ca, Mg, and Fe accumulated on the membrane surface after the treatment with membrane; and after the pre-ozonization, these substances decreased in weight.

Keywords: Disinfection by products; endocrine disrupting compounds; pharmaceuticals-personal care products; membrane; ozone



1.1 Literatür Özeti

Nehir, göl gibi su kaynaklarında bulunan doğal organik maddeler (DOM) 'ler suda tat, koku renk gibi sorunlara yol açmaktadır. Bu suların içinde barındırdıkları mikroorganizmaların dezenfekte edilmesi ve organik maddelerin giderilmesi amacıyla sularının dezenfeksiyonu büyük önem taşımaktadır [1], [2], [3]. Dezenfektan olarak 1970 'lerin başından beri hem kolay uygulanması hemde ucuz olmasından dolayı çoğunlukla klor kullanılmaktadır [4], [5]. Su yolu ile bulaşan birçok hastalığı engellemesine rağmen, klor ve diğer dezenfektanlar organik maddelerle reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) oluşmaktadır [2], [6]. DOM ile klor reaksiyona girerek sağlık açısından risk taşıyan 600'den fazla DYÜ oluşumuna sebep olmaktadır [7], [8]. Klorlama ile THM'ler, haloasetiasitler (HAA), haloasetonitriller (HAN) ve halopikrin gibi dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaktadır [9], [10]. THM'lerin ve HAA'ların bu türlerin arasında en yüksek konsantrasyonlarda ve en çok tespit edilen türler olduğu görülmüştür [10], [11], [12]. EPA ve WHO gibi dünya çapında pek çok sağlık örgütü DYÜ 'lerinin sağlık açısından birçok olumsuz etkiye sahip olduğunu ve içme suyu için limit değerlerin olması gerektiğini belirlemişlerdir. USEPA tarafından belirlenen MCL (maksimum kontaminant seviyesi) toplam THM'ler için 100 µg/L, HAA₅ için ise 60 µg/L olarak belirlenmiştir THM, kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform toplamından, HAA₅ ise monokloroasetikasit (MCAA),dikloroasetikasit (DCAA), trikloroasetikasit (TCAA), monobromoasetikasit (MBAA), dibromoasetikasit (DBAA)'dan oluşmaktadır.

DYÜ oluşumunun engellenmesi büyük önem taşımaktadır. DYÜ oluşumunu engellemek için yapılacak temel işlem su kaynağında bulunan organik maddenin arıtımıdır. Günümüzde klasik içme suyu arıtma tesislerinde bu hedeflenmektedir fakat sıkılaştan içme suyu standartları sebebiyle zaman içinde klasik arıtım yetersiz kalmış ve ileri arıtım yöntemlerine gereksinim duyulmaya başlanmıştır [13], [14]. Membran, ozon gibi arıtım yöntemleri bunların başında gelmektedir [15], [16], [17], [18].

Son yıllarda sulara farmakolojik ilaçlar, tarım ilaçları ve endokrin sistemini bozan kimyasalların su kaynaklarına çeşitli şekillerde bulaştığı ve $\mu\text{g/L}$, ng/L gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile sağlık açısından büyük risk taşıdığı yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [19], [20], [21]. Bu sebeple gelişmiş ülkelerde endokrin bozucu kimyasallar (EDCs), ilaç ve kişisel bakım ürünleri (PPCPs), pesticides ve antibiyotiklerin doğal sularda ve içme suyu kaynaklarında ne miktarlarda bulunduğu ve arıtımı ile ilgili detaylı çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Daha önceki yıllarda tesbit edilemeyen mikrokirleticiler analitik yöntemlerin gelişmesi ile tespit edilmeye başlanmıştır. Düşük konsantrasyonlarda tespit edilemeyen birçok kirleticinin olduğu ve yönetmeliklerde henüz bu kirleticiler için bir sınır olmadığından alıcı ortamlara doğrudan deşarj edildiği düşünülmektedir [13], [22]. Kısmen veya hiç arıtılmadan alıcı ortama verilen bu mikrokirleticilerin nehir, göl, deniz ve yeraltı sularının kirlenmesine sebep olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda farklı su kaynaklarında 300'ün üzerinde mikrokirleticiye rastlanmıştır [23], [24]. Bu bileşiklerin çevreye olan potansiyel etkileri çoğunlukla bilinmemektedir. Bu sebeple bu kirleticilerin izlenmesi ekolojik denge ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır [25], [26].

Suda bulunan organik, inorganik maddeler ve mikrokirleticiler sıcaklık, yağış, toprak türü, su kaynağının türü ve akışı hızı gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple içme suyu kaynağının mevsimsel olarak birçok farklı noktada incelenmesi ve izlenmesi gerekmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Yaşamın vazgeçilemez unsurlarından bir sudur. Su kaynaklarının yeryüzünde dengeli dağılımının olmaması sebebiyle bazı yerleşimlerde su sıkıntısının önemli bir sorun olduğu bilinmektedir. Günümüzde mevcut su kaynaklarının kirlenmesi de kullanılabilir

su kaynaklarının azalmasına sebep olmaktadır. Ülkemiz gibi yarı kurak iklim şartlarının hâkim olduğu ülkelerde su kaynaklarının korunması büyük önem arz etmektedir. Son yıllarda kırsal kesimden şehir merkezlerine göçün fazla olması ile bazı şehir merkezlerinde su temininde sorunlar yaşanmaktadır. Su sıkıntısı yaşanan yerleşimlerde yakın bölgelerdeki nehirler, göller ve barajlar gibi yerüstü su kaynaklarının kullanılması kaçınılmaz olabilmektedir. Bu sebeple, bu kaynakların zamana ve mekâna bağlı olarak kalitesindeki değişimin belirlenmesi önem arz etmektedir. Su kalitesine uygun arıtma proseslerinin de seçilmesi de sağlıklı su temini açısından önemlidir.

Bu çalışma kapsamında yaklaşık 800 km uzunluğa sahip ve minimum debisi 30 m³/s olan Sakarya Nehri su kalitesi ve alternatif arıtma proseslerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Sakarya Nehri Afyonkarahisar, Kütahya, Eskişehir, Konya, Ankara, Bilecik, Bursa, Bolu ve Sakarya ili sınırları içerisinde geçmektedir. Porsuk Çayı, Ankara Çayı, Mudurnu Çayı, Koca Çay, Kirmir Çayı, Çark Suyu ve Darıçay Deresi suları ve içerdikleri kirleticiler (evsel ve endüstriyel deşarjlar ile) nehre ulaşmaktadır. Nehir üzerinde Sarıyar, Gökçekaya, Yenice Barajları bulunmaktadır. Bu su sanat yapıları su kalitesinin değişmesine katkı sağlamaktadır. Çalışma kapsamında Sakarya Nehrinin farklı noktalarından su numuneleri alınmış ve bu numunelerde su kalitesi ve alternatif arıtma prosesleri değerlendirilmiştir.

1.3 Hipotez

Su kaynaklarında bulunan mikrokirleticilerin ve sularda mevcut bulunan doğal organik maddelerin klorla reaksiyonu sonucu oluşan DYÜ'lerinin konsantrasyonları ve arıtılabilirlikleri su kaynaklarının içme suyu amaçlı kullanılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Klasik (konvansiyonel) içme suyu arıtma tesisleri mikrokirletici, THM ve HAA gibi kirleticilerin gideriminde yetersiz kalmaktadır. Membran ve ozon gibi ileri arıtım yöntemleri kullanılarak içme suyu kaynaklarında bulunan çözünmüş haldeki DOM'ların ve mikrokirleticilerin giderimi amaçlanmıştır. Böylece çalışma kapsamında Sakarya Nehri'nin mevsimsel olarak hem su kalitesi hemde arıtılabilirliği incelenmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR

Nüfus ve endüstride gün geçtikçe artış olmasına rağmen kullanılabilir su kaynaklarında ise bir artış olmamaktadır. Mevut su kaynaklarında iklim değişikliği ve kirlenme sebebiyle gün geçtikçe azalmalar görülmektedir. Bu sebeple, su kaynaklarında periyodik su kalitesi izlenmeli ve gerekli durumda bu kaynaklardan içme ve kullanma suyu elde edebilmek için gerekli arıtma prosesleri de su kalite parametreleri ve arıtılabilirlik çalışmalarına göre belirlenmelidir.

Geçmişte su temini önemli iken günümüzde sağlıklı suların kullanıcılara ulaştırılması önemli hale gelmiştir. Gün geçtikçe içme ve kullanma sularına ait standartlar sıkılaşmakta ve konvansiyonel prosesler yeterli olmamaktadır. Ayrıca, standartlara canlılara etkileri belirlenen yeni parametreler de ilave edilmektedir. Günümüzde özellikle mikrokirletici olarak ifade edilen parametrelerin bir çok ülkede içme ve kullanma suyu standartlarına dahil edildiği görülmektedir. Bu parametrelerin sulardan giderilebilmesi için genellikle konvansiyonel proseslere ilave olarak ileri arıtma proseslerine de ihtiyaç duyulmaktadır. Bazı mikrokirleticiler konvansiyonel proseslerde kullanılan klor gibi dezenfektanların organik madde ile reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Bazı mikrokirleticilerde insani tüketim sonucu yani antropojenik olarak su kaynaklarına karışmaktadır. Bu mikrokirleticilerin özellikleri detaylı olarak bilinmeli ve mikrokirleticilerin giderilmesi için uygun arıtma proseslerinin teşkil edilmesi gerekmektedir.

2.1 Organik Madde ve Dezenfeksiyon

Artan nüfus ve buna paralel olarak su ihtiyacının artması su kaynaklarının önemini artırmaktadır. Yüzeysel sular ve yer altı suları içme suyu olarak kullanılabilir. Bu suların arıtımı ve dezenfeksiyonu sağlık açısından gerekmektedir.

İçme sularının dezenfeksiyonu suda bulunan patojenleri gidererek hastalık oluşumunu engellemesine rağmen, klor ve diğer dezenfektanlar ham suda bulunan doğal ya da insan kaynaklı organik maddelerle reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) oluşmaktadır. DYÜ'lerinin ise sağlık açısından birçok olumsuz yan etkiye sahip olduğu uzun süredir bilinmektedir. Özellikle dezenfeksiyon ve DYÜ konusunda sıklaşılan standartlar sebebiyle su kaynakları büyük önem taşımaktadır. Gelimiş ülkeler her geçen gün standartlarının sınır değerleri daha da azaltılmaktadır [27].

Doğal organik maddeler (DOM) ve insan kaynaklı organik maddeler makro moleküllerden çok küçük yapıli moleküllere kadar geniş bir aralıkta içme suyu kaynaklarında bulunabilen heterojen ve kompleks yapıli maddelerdir. Bunlar suda istenmeyen koku, tat ve renk gibi birçok probleme sebep olabilmektedir. İçme suyu kaynaklarındaki organik maddelerin önemli bir kısmı 0,45 µm filtreden geçebilmektedir [2], [28]. Filtreden geçen organik maddelerin çözünmüş, geçmeyenlerinde partiküler formda olduğu kabul edilmektedir. Konvansiyonel içme suyu arıtma tesislerinde (koagülasyon, flokülasyon, çöktürme, hızlı kum filtresi ve benzeri üniteler) partiküler organik maddelerin önemli bir kısmı giderilebilirken, düşük moleküler ağırlığa sahip (çözünmüş) organik maddelerin önemli bir kısmı ise giderilememektedir [14], [21], [29].

İçme suyu arıtma tesislerinde ucuz kolay elde edilebilir ve etkili olduğu için nihai dezenfektan olarak çoğunlukla klor kullanılmaktadır [3], [30], [31]. Klorlama sonucu patojen ve hastalık oluşturabilecek maddelerin giderimi sağlanarak yüksek kalitede su elde edilse de suda bulunan zararsız organik maddelerle klorun reaksiyona girmesi sonucu 600'den fazla DYÜ oluştuğu bilinmektedir [8], [32], [33]. Bu DYÜ'lerin hepsi belirlenemese de ölçülebilen ve en çok bilinen türlerin başında THM ve HAA gibi kanserojen dezenfeksiyon yan ürünleri gelmektedir [33], [34], [35]. Her geçen gün bu

maddelerin arıtımı önem kazanmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar koagülasyon, filtrasyon gibi konvansiyonel içme suyu arıtım yöntemleri ile DBP oluşumuna sebep olan öncü maddelerin etkili bir şekilde arıtılamadığını göstermektedir [14], [36], [37]. Bu yüzden klasik yöntemlere ilave olarak alternatif arıtım yöntemleri kullanılarak giderim veriminin artırılması hedeflenmektedir. Membran prosesler, ileri oksidasyon prosesleri ve nanopartiküller gibi ileri arıtım yöntemleri alternatif arıtma prosesleri olarak kullanılmaktadır. Membran teknolojileri ile iyonlar, doğal organik maddeler, metaller, mikrokirleticiler ve DBP gibi kirleticiler etkili bir şekilde giderilebilmektedir [17], [37],[38].

Arıtma tesislerinde giderilemeyen organik maddeler nihai dezenfektan olarak kullanılan klorla reaksiyon vererek trihalometan (THM), haloasetik asit (HAA) ve benzeri insan sağlığına olumsuz etkileri belirlenmiş dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşabilmektedir [28]. Analitik ölçüm yöntemlerinin teknolojik gelişmeyle uyumlu şekilde gelişmesi sonucu μg ve ng mertebesindeki DYÜ konsantrasyonları ölçülür hale gelmiştir. DYÜ ölçümleri ve bunların insan sağlığına etkilerinin belirlenmesi sonucu Avrupa'da ve Amerika'da içme suyu kalite parametrelerine yeni sınırlamalar getirilmiştir. Yapılan çalışmalarda son yıllarda artan kan kanserinin bir sebebinin de THM ve HAA gibi DYÜ'ler olduğu belirtilmiştir [8], [31], [39]. Birçok çalışmada da DYÜ'lerinin kanserojen etkiye sahip olduğu, karaciğer böbrek ve bağırsaklarda tümör oluşumuna sebep olduğu belirtilmiştir [2], [33], [40], [41]. Özellikle bromürlü türlerin daha kanserojen olduğu belirtilmiştir [3], [42], [43]. Ayrıca epidemiyolojik çalışmalarda DYÜ 'ne maruz kalan hamilelerde düşük riski, erken doğum fetalde büyüme geriliği gibi sorunların görülebileceğini belirtilmiştir [8], [33].

Türkiye'de de DYÜ'lerle ilgili çalışmalar 1990'lı yıllarda başlanmış ve 17 Şubat 2005 tarihli resmi gazetede yayınlanan 25730 sayılı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" de toplam THM konsantrasyonu 31 Aralık 2012 tarihine kadar 0,15 mg/L ve bu tarihten sonra ise 0,1 mg/L olarak belirtilmiştir. HAA ve NDMA gibi DYÜ'ler hakkında da son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Bu DYÜ'ler hakkında Türkiye'de ki yönetmelikte herhangi bir sınırlama bulunmamaktadır. DYÜ'lerin halk sağlığı üzerindeki etkilerinin detaylı araştırmaları yakın gelecekte DYÜ'lere getirilecek sınırlandırmalar da toplam DYÜ türü olarak değil DYÜ türlerinin her bir alt bileşeni için

olacağını göstermektedir. Örnek olarak kloroform, bormoform, dibromokloroform ve diklorobromoform gibi toplam THM'nin her bir bileşeni için ayrı sınırlamalar getirilebilir. İstanbul'da 15 ayrı bölgede THM türlerinin belirlenmesi ile ilgili yapılan çalışmada kloroform, bromoklorometan ve dibromoklorometan türlerinin baskın olduğu gözlemlenmiştir [44]. Türkiye'de özellikle denize kıyısı olan arıtma tesislerinde dibromokloroform ve bromoform miktarları deniz suyundan bromür girişi sebebiyle diğer şehirlere göre yüksektir [45].

Su kaynağında doğal olarak kimyasal dönüşüm ve biyolojik hayat oluştuğu, dönüşümler sonucu doğal kirleticilerin kaynağa (göl, rezervuar, baraj gibi) oluştuğu ve kirleticilerin kaynağa var olduğu gibi varsayımlarla konvansiyonel arıtma sistemleri koagülasyon, flokülasyon, çöktürme, filtrasyon ve dezenfeksiyon ünitelerinin tümü veya birkaçından ibaret olarak düşünülmüş ve halen düşünülmektedir. Bu varsayımlarda yer almayan 3 temel sebepten dolayı konvansiyonel sistemlerle içme suyu arıtımı son yıllarda oldukça güç bir hale gelmiştir. İlk temel sebep, endüstrileşme ve kentleşme kaynaklı toksik maddelerin yeterli arıtma yapılmaksızın doğal su kaynaklarına verilmesidir. Konvansiyonel arıtma sistemlerinde bu kirleticiler giderilemediği gibi bunlar arıtma verimini de azaltabilmektedir. Çünkü konvansiyonel içme suyu arıtma sistemleri bu tür kirleticiler düşünülerek dizayn edilmemiştir. İkinci sebep; içme su kaynaklarında patojenleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerdir. Klasik arıtma tesisinde patojen giderim etkisi giriş suyu kalitesinde (bulanıklık, pH, sıcaklık vb. gibi) azda olsa bir değişime sebep olabilmektedir [46]. Bu durum ise arıtımdaki dengeyi değiştirebilir. Üçüncü temel sebep ise arıtım esnasında serbest kalan yan ürünler ve toksinlerdir. Bunlar arıtılan suyun kalitesini etkilemektedir. Örneğin; siyonobakteri gibi bir bakteri grubu varlığında arıtım esnasında mikrosistin bu bakteriler tarafından salgılanarak suya verilmektedir. Bu duruma yine benzer olarak dezenfektanlar ile organik madde reaksiyonu ile oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri zararlı etkilere sahiptir [11].

Konvansiyonel sistemlerde organik madde giderimi büyük oranda koagülasyon ünitesinde gerçekleşmektedir [47]. Koagülasyon ile organik maddelerin giderimi Toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonuna bağlı olmakla birlikte DOM'lerin kimyasal yapısı, koagülasyon tipi, koagülasyon dozu ve koagülasyon pH'sı prosesi etkileyen faktörlerdir. Koagülasyon ile yüksek moleküller ağırlığa sahip DOM'lerin

önemli bir oranı giderilebilirken, düşük moleküler ağırlıklı DOM'lar pek giderilememektedir [48]. Koagülasyon prosesi ile organik madde giderimini artırmak için koagülant miktarının artırıldığı ve koagülanta bağlı pH değerinin ayarlandığı zenginleştirilmiş koagülasyon prosesi uygulanmaya çalışılmaktadır. Terkos suları üzerinde gerçekleştirilen zenginleştirilmiş koagülasyon prosesinde demir tuzlarının, alum tuzlarına göre DYÜ öncü bileşikleri giderimi açısından daha verimli olduğu görülmüştür [49]. Zenginleştirilmiş koagülasyonun aktif karbonla birlikte kullanılması sonucu genellikle düşük molekül ağırlıklı ve yüksüz organik maddeler giderilebildiği için bu iki prosesin kombinasyonu DYÜ oluşumunun azaltılması açısından önerilmektedir [44]. Zenginleştirilmiş koagülasyonla bir kirletici giderilirken diğer taraftan bertaraf edilmesi gereken kimyasal çamur oluşmaktadır.

Son yıllarda konvansiyonel arıtma tesislerinde DOM'lerin giderme verimini artırmak amacıyla ileri arıtma teknolojileri daha fazla kullanılmaya başlanmıştır. Nanoteknoloji, membran prosesler, aktif karbon ve zeolit gibi adsorbentler, UV-ışını ve TiO₂ gibi ileri arıtma teknolojisi materyallerinin kullanımında son yıllarda artış olduğu görülmektedir.[50], [51]. Bu ileri arıtma yöntemleri kimyasal ve biyolojik kirleticilerin arıtılmasında konvansiyonel sistemlere göre daha iyi performans göstermektedir. Sıkılaşan içme suyu kalite standartlarının sağlanması amacıyla son yıllarda membran teknolojilerine diğer ileri arıtma teknolojilerine göre daha yoğun bir talep olmaktadır. Tuz oranı düşük yüzeysel ve yer altı sularından membran proseslerle içme suyu üretim maliyeti deniz suyu arıtımına göre daha düşüktür ve yüksek akılarda bu sistemleri işletmek mümkündür [15], [17]. Konvansiyonel içme suyu arıtma sistemlerinin sonuna su kalitesini iyileştirmek amacıyla membranların ilave edilmesi yaygın hale gelmektedir. DYÜ öncü maddeleri giderimi için NF ve UF membranların kullanılması, yüksek moleküler ağırlıklı çözünmüş organik maddelerin (ÇOK) gideriminde yüksek verim sağlamasına karşın, düşük moleküler ağırlıklı (<2000 Da) fraksiyonlar için çok iyi sonuçlar vermemiştir [45], [52]. DK-NF ve DL-NF membranları, THM ve HAA oluşumunu %90'nın üzerinde azaltırken, membran çıkışı ölçülen ÇOK ve SUVA₂₅₄ değerleri doğrudan DYÜ oluşumunun azaltılması ile ilişkilendirilememiştir [45]. NF200 ve DS5 membranlarıyla 10 bar basınç altında THM türlerinden kloroformun %90-95

bromodikloroformun %85-95 ve diromokloroformun %80-88 oranlarında giderilebildiği Uyak vd [44] tarafından belirtilmiştir.

2.2 Klor ve Kimyası

Klor, VIIA grubunda bulunan hafif, keskin kokulu, yeşilimsi sarı renkli, tahriş edici ve zehirleyici bir gazdır Havadan 2,5 kat ağır olan klor ilk zamanlar bir bileşik olarak kabul ediliyordu. Klor ilk olarak 1774 yılında Carl Wilhelm Scheele tarafından keşfedildi[53]. 1810 yılında ise bugünkü ismi Humphry Davy tarafından verilmiştir. Klor suda çözünebilen yükseltgen özellik taşıyan aktif bir elementtir ve kolayca uygulanabilen bir maddedir[54].

Sulu ortamda indirgenmiş maddelerle etkileşir. Klor gazı suya ilave edildiğinde ard arda iki reaksiyon görülür; hidroliz ve iyonizasyon. Hidroliz reaksiyonunda HOCl, iyonizasyon reaksiyonunda ise OCl⁻ oluşur. Bu iki reaksiyon aşağıdaki gibidir[55], [56].



HOCl (hipokloröz asidi) kuvvetli OCl⁻ ise zayıf bir dezenfektandır. Serbest kalıntı klor, HOCl ve OCl⁻ 'nin toplamı olarak tanımlanır. Çoğunlukla klorlama verimliliğinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Reaksiyonlar pH'a bağlı olarak gerçekleşir, birinci reaksiyonun sağa, ikinci reaksiyonun sola doğru olması istenir. Seyreltik çözeltilerde pH>4'de iyonizasyon reaksiyonunda denge büyük ölçüde sağa doğru kayar, çözeltilerde çok az klor kalır. pH 6'da ise klor HOCl (hipokloröz asit) olarak bulunur. pH 7,5 üzerinde OCl⁻ (hipoklorit) iyonları hakimdir. pH 9,5 üzerinde ise klor tamamen OCl⁻ (hipoklorit) halindedir [18].

2.3 Doğal Organik Maddeler

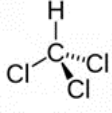
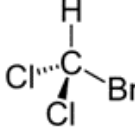
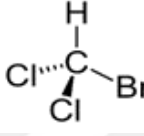
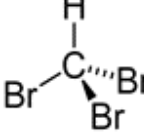
Doğal organik maddeler çoğunlukla ölü bitki ve hayvan kalıntılarından oluşur. DOM, makro moleküler hümitik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdan oluşmaktadır [57], [58]. DOM genellikle Toplam Organik Karbon (TOK) ya da ÇOK (Çözünmüş Organik Karbon) cinsinden

ölçülmekte olup çoğu yüzeysel su ve yeraltı suyundaki TOK değerleri 10 mg/L'nin altındadır. Son yıllarda içme suyu kaynaklarında DOM konsantrasyonlarında bir artış gözlenmekte olup bunun mevsimsel değişimler sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir [58]. Doğal organik maddeler klorlama ya da kloraminleme işlemine tabi tutulan içme sularında dezenfeksiyon yan ürünü oluşumuna yol açan organik öncü maddelerin temel kaynağıdır. DOM'nin yapısı kesin olarak ortaya konulamamakla birlikte yapısı ve içerdiği fraksiyonlar hakkında yapılmış çeşitli araştırmalar mevcuttur [5], [59]. DOM birçok çalışmada hümik fraksiyon ve hümik olmayan fraksiyon olarak ikiye ayrılmıştır [60]. Hümik fraksiyon daha hidrofobiktir ve fenolik ve karboksilik bileşikler içeren fulvik asit ve hümik asitten oluşmaktadır. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofiliktir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, aminoasitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi bileşikler içerir [60].

2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünü Oluşumu

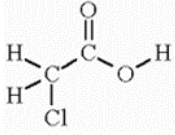
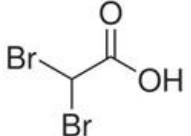
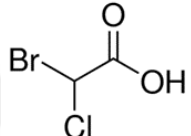
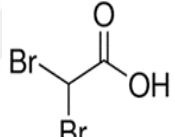
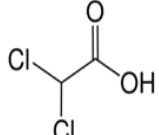
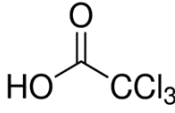
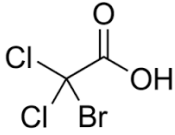
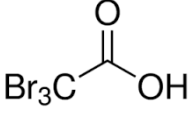
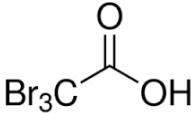
Dezenfeksiyon yöntemi olarak klorlama, kolay ve düşük maliyetli olması ve yüksek dezenfeksiyon etkisi sebebiyle dünyada en sık kullanılan yöntemdir.[61]. Fakat klorun kuvvetli bir dezenfektan olmasına ve çok yaygın kullanılıyor olmasına rağmen bazı yan etkileri de mevcuttur. Klorlama ile organik madde arasındaki reaksiyon sonucu DYÜ oluşmaktadır [62], [63]. Bu yan ürünlerin başında THM, HAA, HAN gibi DYÜ'ler gelmektedir [63], [64]. Bu yan ürünlerin oluşumu, kullanılan dezenfektana, su içinde dezenfektanla tepkime verecek öncü bileşiklere ve ortam şartlarına bağlıdır. Hidrofobik DOM fraksiyonları en yüksek THM oluşturma potansiyeline sahip öncü bileşikler içerir. THM türleri ve özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 THM türleri ve özellikleri

Bileşik Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Log Kow (Log P)
Kloroform (TCM)		CHCl ₃	119,38	1,97
Bromodiklorometan (BDCM)		CHBrCl ₂	163,8	2,00
Dibromochloromethan (DBCM)		CHBr ₂ Cl	208,28	2,09
Bromoform (TBM)		CHBr ₃	252,73	2,40

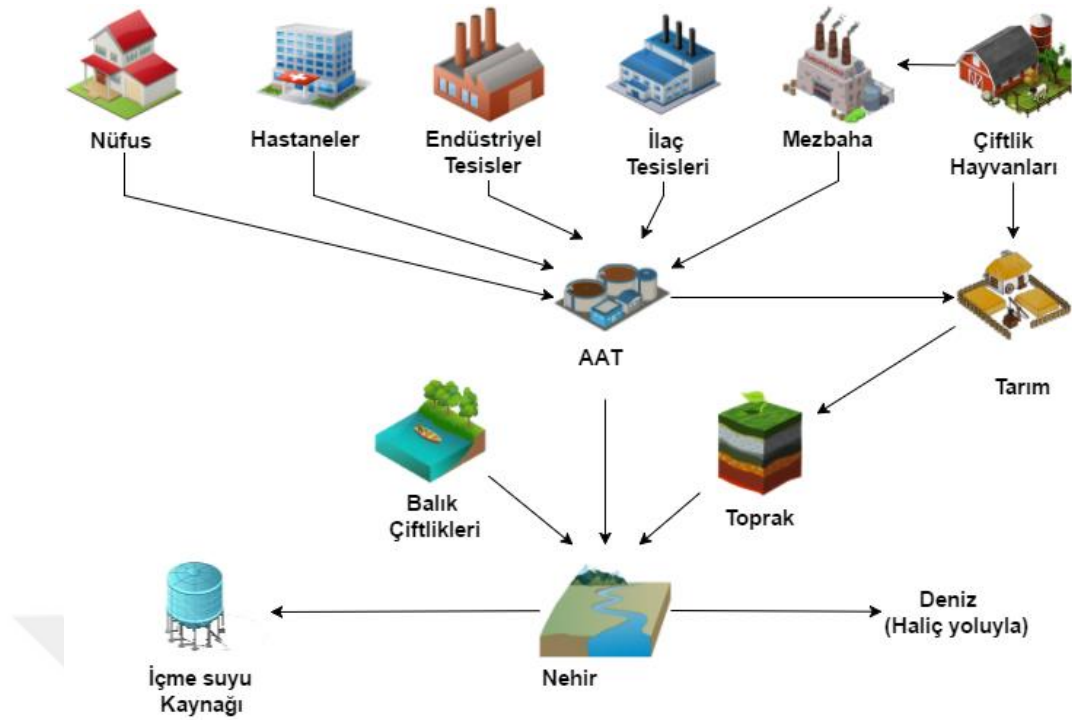
Haloasetik asitler (HAAs) içme suyunun dezenfeksiyonu süresince hipokloröz asit (veya hipoklorit) ile organik madde ve bromidin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [65]. HAA türlerinden; bromoasetik asit, kloroasetik asit, dikloroasetik asit, trikloroasetik asit, dibromoasetik asit türleri için EPA'nın sınır değeri 60 µg/L'dir [46], [65], [66]. Diğer 4 HAA türü için henüz mevcut bir limit yoktur [65]. WHO'da ise trikloroasetik asit için 100 µg/L, dikloroasetik asit için ise 50 µg/L limit değerleri verilmiştir. Özellikle HAA türlerinden Dikloro asetik asit (DCAA) ve Trikloro asetik asit (TCAA)'nın kanser riski taşıdığı belirtilmiştir [31]. HAA tür ve özellikleri ise Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 HAA türleri ve özellikleri

Birleşik Adı	Kimyasal Yapısı	Molekül formülü	Molekül Ağırlığı (gmol)	Log Kow (Log P)
Monokloro asetik asit (MCAA)		C_2H_3ClO	94,50	0,22
Monobromo asetik asit (MBAA)		$C_2H_3BrO_2$	138,94	0,41
Bromokloro asetik asit (BCAA)		$C_2H_2BrClO_2$	173,39	0,61
Dibromo asetik asit (DBAA)		$C_2H_2Br_2O_2$	217,84	0,70
Dikloro asetik asit (DCAA)		$C_2H_2Cl_2O_2$	128,94	0,92
Trikloro asetik asit (TCAA)		CCl_3COOH	163,39	1,33
Bromodikloro asetik asit (BDCA)		$C_2HBrCl_2O_2$	207,9	1,53
Klorodibromo asetik asit (CDBA)		$C_2HBr_2ClO_2$	252,3	1,62
Tribromo asetik asit (TBAA)		$C_2HBr_3O_2$	296,74	1,71

2.5 Mikrokirleticiler

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda tıbbi kaynaklı ilaçlar, pestisit gibi tarımsal alanda kullanılan ilaçlar ve kişisel bakım ürünleri gibi genel olarak mikrokirletici adı verilen kimyasalların içme suyu kaynağı olarak kullanılan sucul ortamlarda sıklıkla görülmeye başlanmıştır [67]. Bu tip kirleticiler “öncelikli kirleticiler” olarak adlandırılmakta ve ng/L-µg/L gibi düşük konsantrasyonları bile sucul ortamdaki canlılar ve insan sağlığı açısından endişe verici olumsuz sonuçlara yol açmaktadır [19], [20], [22], [68]. Tıp ve veterinerlik alanlarında kullanımı sonucu 5000’den fazla ilaç bileşeni doğaya karışmaktadır [69]. Avrupa Birliği (AB)’nde şu an kullanımda olan, farklı terapötik sınıflara ait çok farklı kimyasal özelliklerde, insani kullanım amaçlı yaklaşık 5000 farklı farmasötik madde bulunmaktadır [23]. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda farmasötik maddelerin yüzey ve yeraltı sularında geniş bir dağılım gösterdiği görülmüştür [20], [24]. Yüzeysel sularda, yeraltı sularında ve içme sularında 150’den fazla farmasötik madde tespit edilmiştir [70]. Bu maddeler günlük kullanımdaki yüzlerce ilaç, deterjan, kişisel bakım, zirâi vb. ürünlerden kaynaklanmakta ve genel olarak bunlar literatürde PPCPs (ilaç ve kişisel bakım ürünleri) pharmaceuticals and personal care products) olarak geçmektedir [68]. Bu atıklar evsel, endüstriyel deşarjlar ile rögar, hastane, mezbaha, tarımsal alanlardan gelen yağmur akışları ve yetersiz arıtma yapan atıksu arıtma tesislerinin deşarjları sonucu su kütlelerine karışabilmektedirler. Şekil 2.1 ’de kirleticilerin doğaya karışım döngüsü verilmiştir.



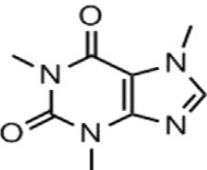
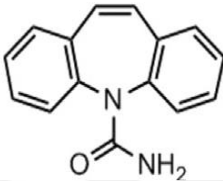
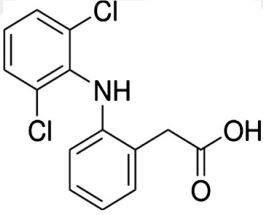
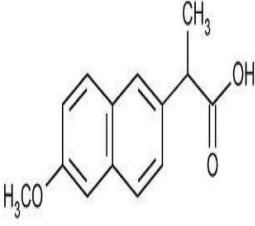
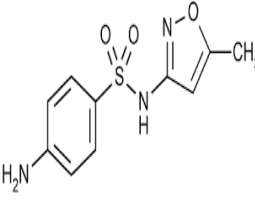
Şekil 2.1 Kirleticilerin doğaya karışım şekilleri

Su ortamında en büyük endişe ilaç grubunda bulunan antibiyotiklerden kaynaklanmaktadır[25]. Antibiyotikler çok düşük konsantrasyonlarda bile alg çeşitliliğini azaltmakta ve bakteri direncini artırarak sucul yaşamı olumsuz etkilemektedir [26]. Antibiyotikler yüksek dayanım güçleri sebebiyle bozunmadan uzun süre alıcı ortamda kalabilmektedirler [71].

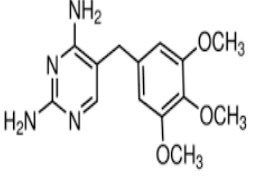
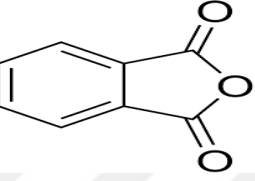
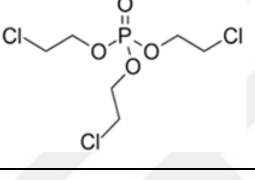
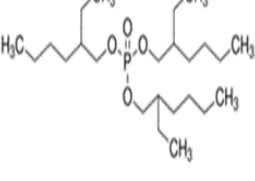
Endokrin sisteminin normal fonksiyonunu engelleyen kimyasallar genel olarak EDC'ler olarak adlandırılmaktadır [72]. EDC'ler vücuda alındıklarında doğal hormonları taklit ederek üreme sistemini bozarak birçok hayvan türlerinde (bazı balıklarda, kuşlarda, memelilerde, ve timsahlarda) cinsiyet bozuklukları, cinsiyetsiz doğumlar, sperm sayılarında azalmalar, erkek organizmalarda dişilik, dişi organizmalarda da erkeklik özelliklerini artırdığı tespit edilmiştir [72], [73]. Bu kirleticilerin ng/L gibi çok düşük konsantrasyonlarının bile insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [68], [74]. Bunun sonucunda gelişmiş ülkelerde EDC, PPCP, pestisit ve antibiyotiklerin hangi doğal sularda ve içme suyu kaynaklarında ne miktarlarda bulunduğu tespiti için detaylı çalışmalar yapılmaya başlanmıştır [75], [76].

Yüzeysel sulara bulaşma ve taşınma ihtimali çok yüksek olan Kafein (CFN), ftalik anidrit (PA), tris2kloroetilfosfat (TCEP), karbamazapin (CBZ) naproksen (NPX), tris2bütoksietil fosfat (TBEP), sülfametaksazol (SMX), trimetoprim (TMP) ve diklorafenak (DCF) gibi mikrokirleticileridir. Çizelge 2.3’de bu kirleticilere ait özellikler verilmiştir.

Çizelge 2.3 Çalışmada ölçülen mikrokirleticilerin yapısı ve genel özellikleri

Bileşik Adı	CAS No	Kullanım Alanı	Kimyasal Yapısı	Molekül formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Log Kow (Log P)
CFN	58-08-2	Stimulan		C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.19	0.01
CBZ	298-46-4	Antiepileptik		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27	2.45
DCF	15307-86-5	Antienflamatuar		C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.15	4.51
NPX	22204531	Antiinflammatory		C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230.259	3.18
SMX	723-46-6	Antimikrobiyal		C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.279	0.89

Çizelge 2.4 Çalışmada ölçülen mikrokirleticilerin yapısı ve genel özellikleri (devamı)

Bileşik Adı	CAS No	Kullanım Alanı	Kimyasal Yapısı	Molekül formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Log Kow (Log P)
TMP	738-70-5	Antibakteriyall		$C_{14}H_{18}N_4O_3$	290.32	0.91
PA	85-44-9	Plastik endüstrisi ham maddesi		$C_8H_4O_3$	148.1	0.73
TCEP	115-96-8	Yangın söndürücü hammadesi		$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	285.48	2.59
TBEP	78-51-3	Yangın söndürücü hammadesi		$C_{18}H_{39}O_7P$	398.47	3.75

CFN, dünya çapında en çok tüketilen psikoaktif ilaçların başında gelir [77]. Bir sitimulan olan CFN günlük hayattaki yüksek miktardaki tüketimi sebebiyle en çok karşılaşılan EDC'lerden biridir. Migren, yorgunluk, uyku hali ve solunum problemleri karşısında kullanılmasının yanı sıra çay, kahve, enerji verici içeceklerde de kullanılmaktadır. Diğer psikoaktif maddelerin aksine, CFN kullanımı çoğu ülkede yasaldır [77], [78]. CFN sudaki yüksek çözünürlüğü ($37,5 \pm 1$ g/L) ve düşük oktanol/su ayrıştırma katsayısı (Kow) sebebiyle doğada çok yüksek konsantrasyonlarda bulunabilmektedir [78]. CFN'nin yüzeysel sularda 291-526 ng/L konsantrasyon aralığında olduğu literatürde belirtilmiştir [79]. Başka bir çalışmada ise CFN konsantrasyonunun 112-781 ng/L aralığında değişim gösterdiği görülmüştür [80]. CFN'nin atıksu ve içme suyu arıtma tesislerinde arıtilmadığı birçok çalışmada belirtilmiştir [74]. Klasik filtrasyon sistemi ile

%25 - %40 arasında giderim sağlanırken elektrokoagülasyon/elektrofiltrasyon ile bu giderim %77 'ye kadar çıkmıştır [81].

SMX ve TMP ilaçları bronşit ve idrar yolu enfeksiyonlarının tedavisinde genellikle beraber olarak kullanılmaktadır [82]. Beraber kullanıldıklarında birbirinin etkisini atırmaktadır. Bu ilaçlar veterinerlik alanında da kullanılmaktadır [50], [83].

SMX tetrahydrofolik asit sentezleyen enzimleri inhibe eder, TMP ise tetrahydrofolik asiti yok etmek için farklı bir enzim salgılar. Bu sebeple bu iki ilaç 1960'dan beri beraber kullanılmaktadır [25], [50], [84]. TMP ve SMX konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde tamamen arıtilamamakta, yüzeysel sulara kadar ulaşmaktadır [7, 11]. Su ortamında SMX'lerin sucul ortamlarda yaygın olarak görülmesi potansiyel ekotoksik etkisi ve bakterilere karşı yüksek dirence sahip olmalarından dolayı büyük endişe oluşturmaktadır [84]. Barnes vd. [85] yaptığı çalışmada yüzeysel sularda SMX'in 1,11 mg/L'ye kadar çıktığını belirtmişlerdir. Loos vd. [86] alıcı ortamda SMX'in maksimum 4 mg/L olduğunu görmüşlerdir [86]. TMP'nin atıksu arıtma tesisi çıkışında 0,003- 4,30 µg/L konsantrasyon aralığında olduğu ve bu konsantrasyonun yüzeysel sulara deşarj edildiği belirtilmiştir [26].

PA organik bir bileşiktir. Fitalik asidin anhidritidir. Ticari olarak kullanılan ilk dikarboksil asit anhidridi olma özelliğini taşır. Renksiz katı bir madde olan fitalik anhidrid özellikle plastikleştirici olarak kullanılan önemli bir ticari kimyasaldır [87].

NPX hem tıpta hemde veterinerlikte yüksek kullanım oranına sahip reçetesiz satılan bir non-steroidal anti-enflamatuvar (NSAİİ) ilaçtır [79], [88]. Vücuttan 60% oranında metabolize olmadan atılır ve çevrede nispeten kalıcıdır [89]. Boleda vd.[79] yaptığı çalışmada NPX 99 ng/L-152 ng/L aralığında, İspanya'da Mero Nehri'nde ise ortalama NPX konsantrasyonu 109 ng/L bulunmuştur [90].

CBZ istem dışı kasılmaları önleyen ilaçlardan biridir. Nöbetlere ve ağrıya sebep olan sinir uyarılarını azaltarak çalışır. Biyolojik parçalanmaya dayanıklıdır, çevreye evsel ve hastane atıksuları yolu ile karışmaktadır. Bununla beraber atıksu arıtma tesislerinden yeterince arıtilmadan yüzeysel su kaynaklarına karışabilmesi olasıdır [90]. CBZ EU'nın Water Framework Directive listesinde izlenmesi gereken kirleticiler arasında

belirtilmektedir. 23 Avrupa ülkesinde yapılan bir çalışmada yeraltı suyunda 2-400 ng/L arasında CBZ kirleticisine rastlanmıştır [14].

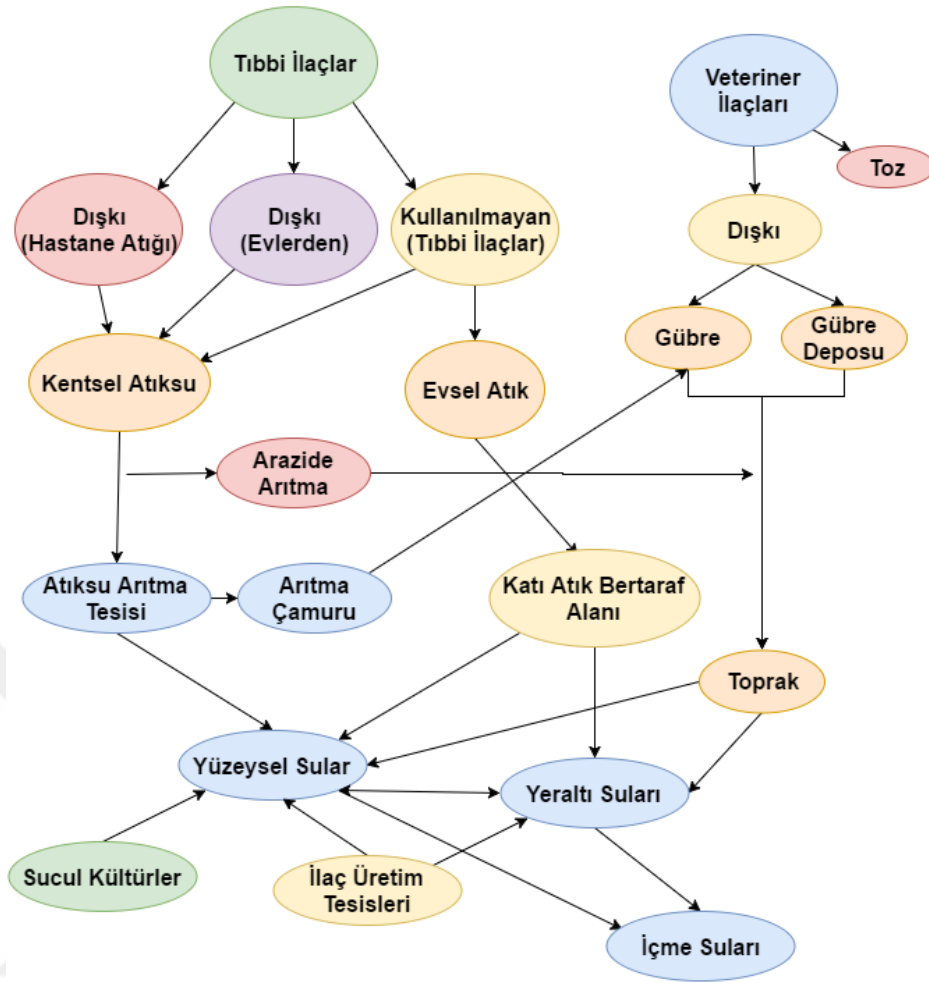
TCEP yangın söndürücü, plastik ham maddesi ve poliüretan polister poliakrilat gibi polimerlerin sentezinde akışkanlık dengeleyici olarak kullanılır. Kanserojenik ve toksik bir madde olan TCEP atıksu deşarjları ve içme suyu için kullanılan su kaynaklarında sıklıkla görülür. Konvansiyonel metotlarla atıksu ve su arıtma tesislerinde TCEP giderimi verimli olarak gerçekleşmediğinden yeni metotlar denenmektedir. TCEP polar birimlerinden dolayı sularda yüksek mobiliteye sahiptir. Bundan dolayı TCEP gibi maddeler atıksu ve su arıtma tesislerinde önemli bir giderime uğramadan tesisi terk edebilir [87]. Yoon vd.[91] TCEP kirleticisinin atıksu arıtma tesisi çıkışında 557 ng/L ve içme sularında 99 ng/L seviyelerinde görüldüğü bildirilmektedir [91]. İngiltere’de Aire Nehrin’de yaptıkları bir çalışmada TCEP konsantrasyonunu 181 ng/L -4821 ng/L gibi geniş bir konsantrasyon aralığında ölçülmüştür [70].

TBEP yangın söndürücü zemin cilalama kauçuk ve plastik hammadde olarak kullanılır. Biyolojik olarak parçalanabilen bu kimyasal özellikle yüzeysel suların dip çamurlarında yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır. Yarı ömrü 50 gün olan bu kimyasal deniz sularına da karışabilir [92]. Yıllık üretim miktarı 5000–6000 ton olarak tahmin edilmektedir. Viskoz, renksiz ve hafif sarı sıvıdır. Suda iyi çözünen bir maddedir. Atıksu arıtma tesislerinde yapılan ölçümler ve yarı-sürekli çamur laboratuvar testleri TBEP’in %80’den fazla bozunduğunu göstermiştir. Nehir ve kıyı sularında TBEP’in tamamen bozunabildiği tespit edilmiştir. Cila üretiminde bir hammadde olarak kullanılan balık bünyesinde TBEP birikiminin incelendiği çalışmalar sudaki çözünürlüğünün yüksek olması sebebi ile bu kirleticinin biyoakümülyasyona uğramadığını ortaya koymaktadır. Esteban vd.[93] yaptıkları çalışmada Kuzey Antartik Penisula’da atıksu deşarjının yapıldığı noktada TBEP konsantrasyonu 9040 ng/L-43000 ng/L aralığında ölçmüşlerdir [93]. Almanya’da 9 farklı yüzeysel su kaynağında yapılan çalışmada ise TBEP ve TCEP konsantrasyonu sırasıyla 8-10 ng/L ve 85 ng/L-126 ng/L aralığında bulunmuştur [36].

DCF reçete olmadan satılan en yaygın nonsteroid antiinflamatuvar ilaçlardan biridir, Avrupa’da yılda yaklaşık 100 ton satılmaktadır [94], [95]. DCF suda yaşayan canlılar ve bitkiler üzerinde toksik etkiye sahiptir aynı zamanda insanlarda da hemodinamik

değişiklikler ve tiroid tümörlerine neden olduğu belirtilmiştir. DCF'nin tüketildikten sonra %15'i değişmeden doğaya karışmaktadır. DCF biyolojik olarak birikme eğilimi göstermektedir ve başka ilaçlar ile birleşerek toksik etkisi önemli derecede artmaktadır [96]. Atıksu arıtma tesislerinde konvansiyonel arıtımla DCF tam olarak arıtılamadığı için alıcı su ortamlarında da en sık saptanan kirleticilerden biridir [97]. Félix–Cañedo vd. [98] yaptıkları çalışmada yüzeysel sularda DCF konsantrasyonunun 28-32 ng/L olduğunu belirtmişlerdir [98]. Bazı çalışmalarda da yüzeysel sularda 1-310 ng/L gibi geniş bir konsantrasyon aralığında bulunduğu belirtilmiştir [99].

Mikrokirleticilerin yüzeysel ve yeraltı sularından arıtımı her geçen gün daha çok önem kazanmaktadır. Amerika'da ve Avrupa ülkelerinde yapılan çeşitli araştırmalarda yüzeysel ve yeraltı sularında ve hatta arıtma tesisi çıkış sularında, 300'ün üzerinde mikrokirleticiye rastlandığı bildirilmiştir. Özellikle tıbbi ilaçlar insan metabolizmasından dışkı ve idrarla ilaç kalıntıları olarak veya ana madde olarak atılmakta ve sucul sistemlere çeşitli yollarla ulaşmaktadırlar (Şekil 2.2). Bütün bu sebeplerden dolayı her geçen gün mikrokirletici arıtımı önem kazanmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalar; koagülasyon/flokülasyon, filtrasyon, klorlama gibi sistemleri içeren klasik (konvansiyonel) içme suyu arıtma tesislerinin mikrokirletici gideriminde etkisiz olduğu belirtilmiş ve ileri arıtım yöntemlerinin uygulanması gerektiği vurgulanmıştır [21], [22], [100], [101].



Şekil 2.2 İlaçların doğaya karışım döngüsü

Su kalite standartlarının sıkılaştırılması ve mikrokirleticilerin artan önemi uzmanları içme suyu arıtımını geliştirecek alternatif arıtım yöntemleri aramaya yönlendirmiştir [29], [50], [102]. Klasik arıtım yöntemlerini geliştirmek ve mikrokirletici arıtmıda yapabilecek düzeye getirmek için ileri arıtım yöntemleri uygulanmaya başlanmıştır [17], [103]. Membran teknolojileri ile DOM (doğal organik madde), tuz, ağır metal, EDC, PPCP ve DBP gibi kirleticilerin gideriminde yüksek giderim verimleri elde edilmiştir [15], [17], [104], [105]. Rigobello vd. [105] yaptıkları çalışmada klasik yöntemlerle PPCB'lerin etkin bir şekilde arıtilmadığını ozon ve membrane gibi arıtım yöntemlerinin denenmesi gerektiğini belirtmiştir [105]. Chon vd.[106] nanofiltration (NF) ve ters osmoz (RO) membranlarla 90% ve daha yüksek PPCP ve EDCsgiderim verimi elde edildiğini belirtmişlerdir [106]. Yang vd.[81] düşük gözenek çaplı UF ve NF membranlarla 10%-99% arasında mikrokirletici giderimi olduğunu belirtmişlerdir [81]. Membran teknolojileri son yıllarda yapılan bir çok çalışmada mikrokirletici arıtımı için

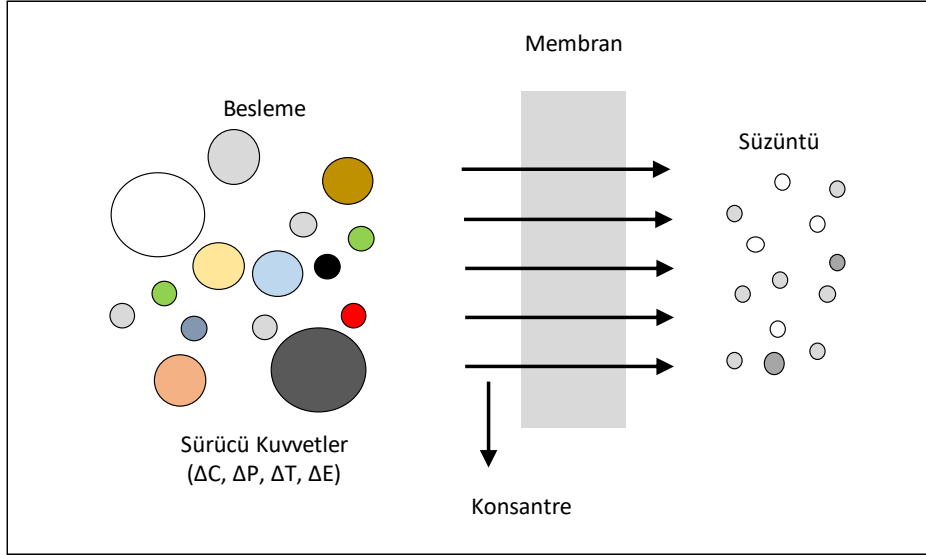
etkili yöntemlerden biri olarak gösterilmektedir [103], [107]. Mikroirletici arıtımında diğer bir etkili yöntem ise ozon olarak gösterilmektedir. Ozonun koku, renk, tat, organik madde gideriminde ve buna ilave olarak mikroirletici gideriminde de etkili olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir [101], [108], [109], [110]. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda PPCPs ve EDCs'lerin ozon ile %99'a kadar arıtılabildiğini belirtmişlerdir [14], [21], [104]. Ozonun biyolojik çözünürlüğü artırdığı ve özellikle organik maddelerin giderimini kolaylaştırdığı bilinmektedir.[103], [111]. Ganiyu vd. [112] yaptıkları çalışmada ozon ve membran gibi ileri arıtım yöntemlerinin etkili olarak PPCBs ve EDCs'leri arıttığını ve ozonun membrandan önce ön arıtım olarak kullanıldığında ise membran tıkanmasını da önlediğini belirtmişlerdir.

2.6 Arıtma Üniteleri

Havalandırma, koagülasyon, flokülasyon, çöktürme, hızlı kum filtresi ve dezenfeksiyon ünitelerinden oluşan konvansiyonel içme suyu arıtma tesislerinde partiküler ve koloidal maddeler giderilebilmektedir. Ayrıca, arıtma proseslerinde partiküler forma dönüştürülen ile proseslerde kullanılan kimyasallara tutunan çözünmüş maddeler de giderilebilmektedir. Düşük ebata sahip $<5 \mu\text{m}$ partiküller ile düşük moleküler ağırlıklı kirleticiler bu prosesler ile giderilememektedir. Son yıllarda THM, HAA ve benzeri çok sayıda mikroirleticinin gideriminde konvansiyonel sistemlerin pek etkili olmadığı ve membran, ileri oksidasyon ve benzeri ileri arıtma proseslerine ihtiyaç duyulduğu görülmektedir.

2.6.1 Membran ile Arıtım

Genel olarak membran; iki fazı veya ortamı birbirinden ayıran ve bir tarafından diğer tarafa maddelerin seçici bir şekilde taşınmasını sağlayan ince ve geçirgen bir tabaka olarak ifade edilmektedir. Membran filtrasyonu, partikül maddelerin, kolloidlerin, büyük moleküllerin, iyonların, askıda katı maddelerin ve çözünmüş maddelerin ayırımı amacıyla kullanılan bir teknolojidir. Besleme akımı, sürücü kuvvetlerin (basınç farklılığı (ΔP), sıcaklık farklılığı(ΔT), konsantrasyon farklılığı(ΔC),) etkisiyle membrandan geçerken süzüntü ve konsantre olmak üzere iki akıma ayrılır. Membran prosesine ait ait akım şeması Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Membran akım şeması

Membranlar 1980 'lerin başından beri içme suyu arıtımında yumuşatma, tuz, çözünmüş organik maddeler, renk, koloidal ve partiküller maddeler ile mikroorganizmaların giderimi ve dezenfeksiyon amaçlı kullanılmaktadır. Özellikle sıkılaşan içme suyu limitleri ile DYÜ giderimi için de membran kullanımı artmış ve önem kazanmıştır.

Su arıtımında kullanılan başlıca ticari membran türleri;

- Mikrofiltrasyon (MF)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ters osmoz (RO)
- Elektrodializ (ED)'dir.

2.6.1.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon membranlar gözenekboyutu 0,1 ile 1,4 μm aralığında olan en yaygın kullanılan basınç sürücülü membran türüdür. MF 100.000 Da'dan daha büyük bir moleküler ağırlıklı maddeleri engelleyebilmekte ve yaklaşık olarak 100-400 kPa (15-60 Psi) aralığında nispeten düşük basınç şartlarında çalışan bir membran türüdür [113] [54]. Yaklaşık 0,05 ile 2 μm çap aralığındaki makro molekülleri ve askıda katıları ayırma yeteneğine sahiptir. Bakteri, yağ, nişasta, maya, silt ve alg ve benzeri maddeler MF prosesiyle giderilebilir. Mikroorganizmaların mikrofiltrasyon ile büyük oranda

tutulmaları içme suyu arıtma tesislerinde daha az dezenfektan ihtiyacını ve dolayısıyla, daha az dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunu sağlamaktadır.

Kullanım Alanları:

- Kolloidal silika, yağ emülsiyonu gibi maddelerin gideriminde,
- Su ve atıksuların arıtılmasında,
- Metal son işlemleri atık çıkış sularında,
- Boya tesislerindeki atık çıkış sularında,
- NF ve RO membranlar öncesinde ön arıtma prosesi olarak,
- Su kalite standartlarının artırılması amacıyla suda bulunabilen protozoa, alg, virüs yanı sıra silt, kum ve benzeri boyutlardaki askıda ve çökebilir maddelerin giderilmesi,
- MF membranları, doğal ve sentetik organik maddelerin gideriminde,
- Normal koşullarda organik maddeleri az giderdiği veya gidermediği halde, organik madde giderimini artırmak için bir ön arıtma olarak kullanılması durumunda, doğal veya sentetik organik maddelerin giderilmesinde kullanılır

2.6.2 Ultrafiltrasyon (UF)

UF membranları makromoleküllerin ve kolloidal maddelerin giderilmesinde kullanılır. UF membranların gözenek boyutları 0,05 mm ile 1 nm arasında değişmekte ve işletme açısından MF membranlara benzemektedir. UF membranları, akışkandan çözünmüş molekülleri ve küçük partikülleri ayırmak için kullanılmaktadır. Ayırmada temel etken moleküler büyüklüğü olmakla beraber, molekül şekli ve yükü de rol oynamaktadır. UF membranlarında, maddelerin tutulma seviyeleri moleküler ağırlık engelleme sınırı (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, 1000-10⁶ arasında değişen maddeler giderilebilmektedir [54], [113].

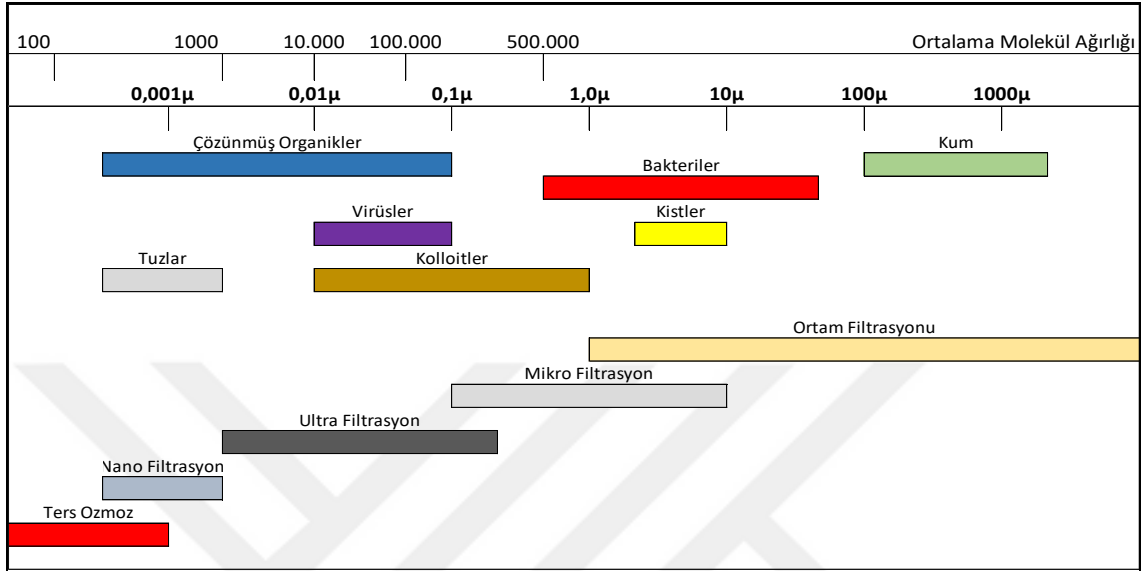
Kullanım Alanları:

Makromoleküller, kolloidal parçacıklar giderilmesinde,

- Sadece belirli boy ve ağırlıktaki molekülleri filtrelenesinde,
 - Yağ içeren atıksuların arıtımında,
 - Mikroorganizmaların giderilmesinde,
 - Çeşitli virüslerin giderilmesinde,
 - Klorlama sonucu oluşan trihalometanların (THM) giderilmesinde,
 - UF'nin ilaç ve gıda endüstrisinde,
 - Evsel ve endüstriyel atık sularının sterilizasyonu, temizlenmesi ve arıtımında
 - Meyve suyu ve süt üretiminde,
 - Mikrofiltrasyon yerine,
 - Elektro-kaplama boyama endüstrisinde,
 - Peynir altı suyunun değerlendirilmesinde,
 - Peynir üretiminde,
 - Tekstil endüstrisinde yün yıkama sularının geri kazanılmasında,
 - Kâğıt ve boya endüstrisinde,
 - RO prosesi öncesinde ön arıtma prosesi olarak,
 - Deniz suyu arıtma tesislerinde, ters ozmos sistemi önünde, ön arıtma amaçlı olarak
- Kullanılmaktadırlar.

Şekil 2.4'de membranların gideribildikleri maddeler gösterilmektedir. MF membranlar tek başına DOM'lerden polisakkaritleri arıtabilirken, bu hemen hemen DOM nin %10'sini oluşturmaktadır. MF membranlar bulanıklığın ise %97'den fazlasını giderebilmektedir ve genelde ön arıtım prosesi olarak kullanılmaktadır. UF membranlar ise 1-100 kDa arasındaki hümit maddeleri ve biopolimerleri giderebilmektedir ve DOM giderimi azalan UF çapı ile de genelde doğru orantılı olduğu görülmüştür [45], [114]. 60 kDa'dan büyük MWCO'a sahip UF membranlar ile %14 -%49 arasında 10-60 kDa MWCO'a sahip orta UF membranlar ile %20-%75 gözenek çapı 10 kDa'dan küçük sıkı UF membran ile ise %38-%87 gibi oldukça yüksek bir TOK giderimi sağlanmıştır [115]. Membranla organik madde giderim verimi organik maddenin özelliğiyle ilişkilidir.

Yüksek molekül ağırlıklı, negatif yüklü, hidrofobik ve aromatik özeliğe sahip DOM, UF membranlarla etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Nehir suyunda yapılan bir çalışmada toplam ÇOK giderimi %66 iken bunun %93 'ünün hidrofobik maddelerden oluştuğu görülmüştür [116].



Şekil 2.4 Membranlarda tutulan maddeler

İçme suyu arıtımında sıklıkla MF ve UF membranlar kullanılmaktadır. MF ve UF membran kullanımının bugün 20 milyon m³ olduğu ve bunun %60'ının içme suyu kullanımında olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca bu oranında %74'nün UF membranlara ait olduğu belirtilmiştir. UF ve MF membranlara ait tasarım kriterleri Çizelge 2.5 'de verilmiştir [54].

Çizelge 2.5 UF ve MF membranları için tipik tasarım kriterleri

	Basınçlı sistemler- Polimerik	Basınçlı sistemler- Seramik	Batık sistemler- Polimerik
Membran Türü	UF ve MF	UF ve MF	UF ve MF
Uygulamalar	Su, deniz suyu ön arıtma, ileri arıtma ve geri kullanım	Su, deniz suyu ön arıtma, üçüncül arıtma ve geri kullanım	Su, deniz suyu ön arıtma, üçüncül arıtma ve geri kullanım
İşletme modu	Dik akışlı	Dik akışlı/çapraz akışlı	Çapraz akışlı
TMP	3-40 psi	3-60 psi	-1 ila -12 psi vakum
Akış yönü	Dışarıdan içeriye veya içeriden dışarıya	İçeriden dışarıya	Dışarıdan içeriye
Fiberlerin ebatları	0,8-13mm/0,47-0,53mm	1-7mm kanal	0,95-1,9/0,47-0,8mm
Mebran malzemesi	PVDF/PES	Seramik	PVDF
Nominal gözenek ebatı	0,02-0,1 µm	0,01-1,2 µm	0,02-0,04 µm
pH toleransı	1-10	0-14	5-10
Maksimum işletme sıcaklığı	40°C	300°C	40°C

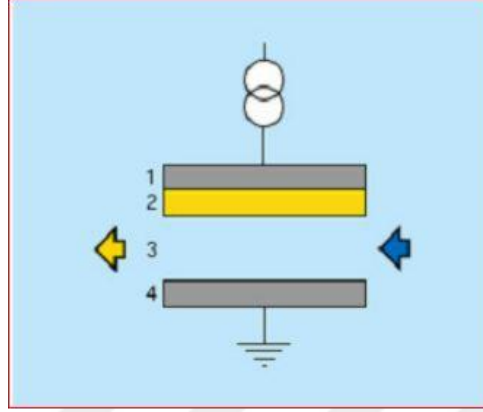
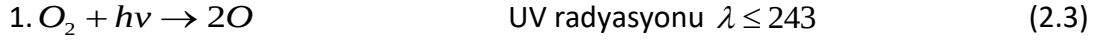
Membran teknolojileri son yıllarda yapılan bir çok çalışmada THM ve HAA gibi DYÜ arıtımı için en etkili yöntemlerden biri olarak gösterilmektedir [103], [107]. García-Vaquero vd. [37] 200 Da NF membranla %100 ÇOK ve %57 THM giderildiğini belirtmişlerdir. Lowe ve Hossain [117] 3 kDa, 5 kDa ve 10 kDa UF membranlarla doğadaki en önemli organik maddelerden biri olan hümik asit giderimini çalışmışlar ve her 3 membranda da ÇOK ve UV₂₅₄ giderim veriminin %90 civarında olduğunu belirlemişlerdir [117]. Yang vd [118] yaptıkları çalışmada UF (10000 Da) ve NF membran kombinasyonu ile %84 THMOP, %94 UV₂₅₄ ve %97 HAAOP arıtım verimi sağlandığı belirtmişlerdir.

THM ve HAA gibi DYÜ'lerin oluşumu, nihai dezenfektan olarak klor haricinde dezenfektan kullanılması veya klor uygulaması öncesinde organik maddelerin giderilmesi ile azaltılabilir. THM, HAA ve benzeri insan sağlığına zararlı DYÜ oluşumuna sebep olabilen organik maddelerin nihai dezenfeksiyon ünitesi öncesinde giderilmesi önemli bir adımdır. Organik maddelerin giderilmesi ile ilgili zenginleştirilmiş koagülasyon, membran prosesler, ozonlama ve farklı maddelerle adsorpsiyon çalışmaları son yıllarda artmıştır. Ayrıca, gün geçtikçe insan sağlığına olumsuz etkileri

belirlenen parametreler sebebiyle içme suyu standartları sıkılaşmaktadır ve bu sebeple birçok arıtma tesisinde özellikle membran proseslerin kullanılmasını zorunlu hale getirmektedir. Sıkılaşan içme suyu standartlarını sağlamak amacıyla kullanılan bazı NF ve RO membranlarıyla önemli oranda organik madde giderimi mümkündür. Ancak, NF ve RO membranları yüksek basınçlarda işletilmektedir ve bu sebeple fazla enerji tüketmektedir. Bilindiği üzere membranlarda en önemli işletme giderini enerji oluşturmaktadır. NF ve RO'ya göre daha düşük basınçlarda işletilebilen düşük gözenek çaplı sıkı ultrafiltrasyon (UF) membran olarak bilinen membranlarla çözünmüş organik maddelerin giderilmesi söz konusudur.

2.7 Ozon ile Arıtım

Çoğunlukla renk giderimi ve dezenfeksiyon amacıyla kullanılan ozon, üç oksijen atomunda oluşan kuvvetli bir yükseltgendir. Ozon, oksitlenebilen maddeler karşısında atom halinde oksijen vererek, organik maddeleri okside eder. Ozon, kararsız ve oksijene çabuk dönüşme eğiliminde olan bir gazdır. Dolayısıyla, satın alınması yerine, kullanılacağı yerde üretilmesi, uygulandığı proseslerde kalıcı ve efektif olmasına olanak sağlar. Ozon üretimi için kullanılan ozon jeneratörlerinde ozon üretim prensibi Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Buna göre 1 no'lu plaka, yüksek voltaj elektrodunu, 2 no'lu plaka dielektrik, 3 no'lu plaka deşarj boşluğunu ve 4 no'lu plaka topraklama fazını göstermektedir. Burada, ozon, iki elektrot arasında bulunan deşarj boşluğunda bir kısım oksijen gazının dönüştürülmesi ile üretilir. Yüksek voltaj elektroduna yüksek bir voltajda akım geldiğinde, deşarj boşluğunda mikro deşarjlar oluşacaktır. Bu mikro deşarjlar, oksijen moleküllerinin oksijen gazından oluşmasına neden olup bazı oksijen atomları, ortamda kalan oksijen gazı molekülleri ile birleşip, ozon gazını oluşturmaktadır. Serbest haldeki oksijen atomları (O) ultraviyole radyasyonunun etkisiyle oksijen molekülüyle (O₂) birleşerek ozon molekülünü (O₃) oluşturur. Denklem 2.3, 2.4 ve 2.5 'de reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Ozon üretimi

Ozon hem güçlü bir dezenfektan ve hem de bir oksidanttır. Suda bulunan organik ve inorganik maddelerle reaksiyon vermektedir. Nitrit, demir (+2), mangan (+2), sülfid ve amonyum iyonları gibi inorganik bileşikler ve benzeri inorganik maddelerin ozonla reaksiyonları ozonla oldukça hızlıdır ve kısa sürede tamamlanmaktadır.

İçme suyu arıtımında koku, tat, organik madde ve DBPs gibi maddelerin arıtımı için kullanılan diğer bir etkili yöntem ozondur [119]. 100 yıldan fazla süredir içme suyu arıtımında oksidasyon ve dezenfeksiyon özelliğinden dolayı kullanılmaktadır [120]. Ozonun ileri oksidasyon özelliği sayesinde suda bulunan kompleks organik maddeler, fenol, EDCs ve PPCPs gibi maddeleri okside ederek giderdiği belirtilmiştir [40], [121]. Bu sebeple içme suyu arıtımında sıklıkla kullanılmaktadır. Ozonun fülvik asitleri okside ederek DOM içeriğinin hidrofilik kısmının artırdığı ve daha düşük molekül ağırlıklı, aldehit ve karboksilik asit gibi bir yapıya dönüştürdüğü görülmüştür [122], [123], [124], [125].

Wang vd. [109] ozon ve UF (5 kDa) membran hibrit sistemi ile %89–%92 UV_{254} ve %56–%58 TOK giderimi elde etmişlerdir. Sadrnourmohamadi ve Gorczyca [126] 0,8 mg O_3/L ozon dozuyla %86 UV_{254} ve %27 TOK giderimi sağlamışlardır. Yapılan çalışmalarda membran, koagülasyon, filtrasyon gibi yöntemlerden önce ön ozonlama yapılmasının

giderim verimini önemli ölçüde artırdığı görülmüştür [109], [126]. İçme suyu arıtımında sıklıkla kullanılan yöntemlerden biri koagülasyondur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda koagülasyonun arıtım verimini artırmak için ön ozonlama yapılmaktadır [126], [127]. Çalışmalarda ön ozonlama ile organik maddenin yüzey yapısının değiştiği ve koagülasyon esnasında yük nötralizasyonunu kolaylaştırarak giderim verimini artırdığı belirtilmiştir.



BÖLÜM 3

GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Sakarya Havzası

Çalışmada Türkiye için önemli su kaynaklarından biri olan Sakarya Nehri suları kullanılmıştır. Su kalitesinde mevsimsel şartların yanı sıra nehrin konumu, topoğrafyası, arazi yapısı, iklimi, yeraltı ve yer üstü su kaynakları, çevredeki endüstriyel ve evsel kirlilik kaynakları gibi birçok faktör etkili olmaktadır. Bu sebeple tüm bu faktörler Sakarya nehri için incelenmiş ve aşağıda maddeler halinde detaylı olarak bilgi verilmiştir.

3.1.1 Konumu

Sakarya, ülkemizin sosyo-ekonomik açıdan en gelişmiş bir yöresi olan Marmara Bölgesi'nin kuzey doğusunda, Anadolu'yu diğer bölgelere bağlayan ana ulaşım bağlantısı üzerinde olup, İstanbul-Ankara otoyolunun ilimiz ve Sapanca ilçemizden geçmesi ulaşım kolaylığı sağlamıştır. Yüzölçümü; 5.015 km² alan, 4.821 km² izdüşüm alanı olup rakımı 31 metredir. 29o 57' ve 30o 53' doğu boylamları ile 40o 17' ve 41o 13' kuzey enlemleri arasında kalan ilimiz; doğuda Düzce ili, güneydoğuda Bolu ili, güneyden Bilecik ili, batıdan Kocaeli ili ve kuzeyden ise Karadeniz ile çevrilidir (Şekil 3.1) [128], [129].



Şekil 3.1 Sakarya Havzası genel görünüm

Sakarya Havzası, ülkemizin başkenti Ankara ile beşeri faaliyetler açısından önemli şehirlerinden Kütahya, Eskişehir, Bilecik, Sakarya gibi şehirlerin merkez ilçelerini kapsamı bakımından, su kaynakları açısından çok önemli havzalardan birisidir [10].

Sakarya Nehri'nin suyu, bölgedeki bütün çay ve derelerin birleştiği ana akarsu olmasından dolayı bol ve ılıktır. Nehrin debisi Mart, Nisan ve Mayıs aylarında en yüksek iken; en düşük Temmuz, Ağustos, Eylül aylarında ise en düşüktür. Nehrin en düşük debisi $30 \text{ m}^3/\text{s}$ ($2,6 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{gün}$), ortalama debisi $193 \text{ m}^3/\text{s}$ ($16,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{gün}$), en yüksek debisi ise $996 \text{ m}^3/\text{s}$ ($86,0 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{gün}$) civarındadır. Sakarya Nehri, yerleşim yeri ve sanayi kuruluşlarının kullanım suyu ihtiyacı, tarımsal sulama ve atıksu deşarjı gibi amaçlar doğrultusunda kullanılmaktadır. Sakarya Nehri, Eskişehir'in Çifteler ilçe merkezinin güneyinde yer alan, Sakaryabaşı'ndan doğar. Kuzeydoğu yönünde aktıktan sonra Çifteler yakınında doğuya dönen nehir, bu noktada Eskişehir ile Ankara illeri arasında doğal bir sınır çizer. Daha ileride, Ankara'nın Polatlı ilçesinin Yassıhöyük köyü yakınındaki Gordion kenti kalıntılarının batısından geçtikten sonra nehre en önemli kollarından biri olan Porsuk Çayı katılır. Kütahya il sınırları içinde yer alan Murat Dağı'ndan doğan Porsuk Çayı, Altıntaş, Aslanapa ve Kütahya Ovaları'nı suladıktan sonra Eskişehir topraklarında kuzeydeki Sündiken Dağları'ndan inen akarsularla beslenir ve deniz seviyesinden 600 m yükseklikte Sakarya Nehri ile birleşir. Daha ileride, doğudan gelen Ankara Çayı'nı bünyesine alan Sakarya Nehri, sonrasında kuzeybatıya ve batıya döner. Bu kesimde yatağını derinleştiren nehre, kuzeydoğudan gelen Kirmir Çayı ile

kuzeyden gelen Aladağ Çayı katılır. Doğu-batı doğrultusunda dar ve derin boğazlardan geçtiği bu bölümde hidroelektrik enerji üretimi amacıyla kurulmuş olan Sarıyar (Hasan Polatkan), Gökçekaya ve Yenice Barajları yer alır. Eskişehir'i Ankara'dan ayıran il sınırı, bu barajların ardında suların toplanmasıyla oluşan yapay göllerin orta bölümünden geçer. Sarıcakaya yöresinden geçen akarsu, daha sonra kuzeybatıya ve kuzeye yönelir. Nehre bu noktada güneybatıdan gelen Karasu ve Göksu Çayları ile doğudan gelen Göynük Çayı katılır. Göksu kavşağından sonra kuzeydoğuya dönerek Canbaz Boğazı'na giren Sakarya Nehri, buradan çıktıktan sonra Pamukova'ya ulaşır. Pamukova'dan Geyve Boğazıyla Sakarya Nehri, daha sonra Adapazarı Ovası'na girer. Adapazarı Ovası'ndan sonra nehre güneyden gelen Mudurnu Çayı ile güneybatıdan gelen ve Sapanca Gölü'nün fazla sularını taşıyan Çarksuyu Deresi katılır. Sakarya ilinin Karasu ilçesinden Karadeniz'e dökülür. Sakarya Nehri'nin önemli kolları yukarıdan aşağıya Seydi Suyu, Porsuk Çayı, Ankara Çayı, Kirmir Çayı, Karasu Çayı, Göksu Çayı, Göynük Çayı, Mudurnu Çayı ve Çarksuyu Deresi şeklinde sıralanabilir [129].

Birçok çalışmada Sakarya Nehri Havzası nehrin doğduğu noktadan Karadeniz'e döküldüğü noktaya kadar 6 alt havzaya bölünmesi suretiyle yürütülmüştür. Bu alt havzalar;

Yukarı Sakarya Alt Havzası

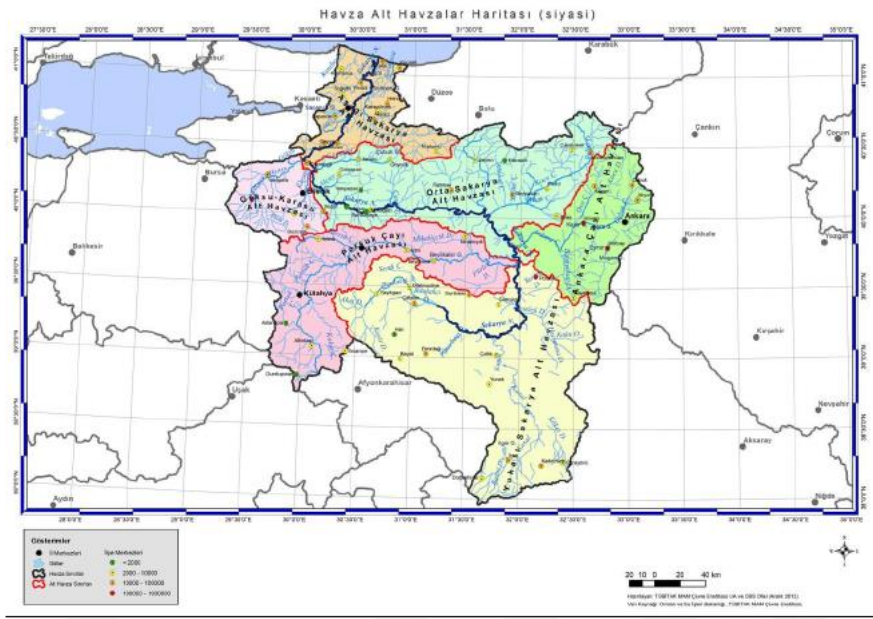
Porsuk Çayı Alt Havzası

Ankara Çayı Alt Havzası

Orta Sakarya Alt Havzası

Göksu-Karasu Çayları Alt Havzası

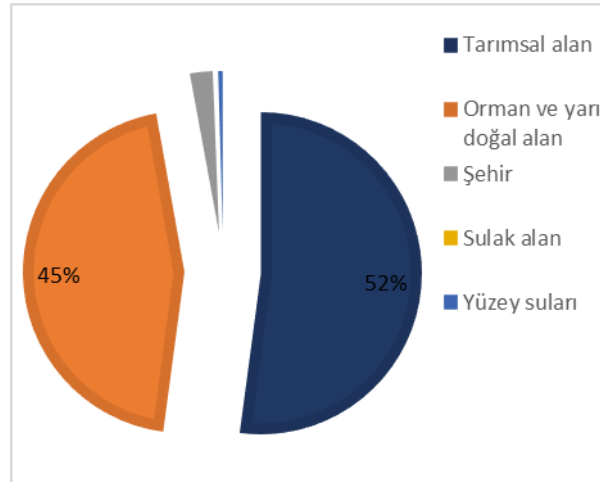
Aşağı Sakarya Alt Havzası'dır (Şekil 3.2)



Şekil 3.2 Sakarya Havzası

3.1.2 Arazi Kullanım Durumu

Sakarya Havzası drenaj alanı içerisine giren arazinin %52'si tarımsal alan, %45'i orman ve yarı doğal alan, %2,2'si ise şehir vb. insan eli ile değiştirilmiş bölgeleri içeren yapay alandır. Havzada sulak alanlar yaklaşık %0,2'lik, yüzey suları ise yaklaşık %0,4'lük alanı kaplamaktadır. Şekil 3.3'de Arazi kullanım durumu verilmiştir.



Şekil 3.3 Arazi kullanım durumu

3.1.3 Sakarya havzasının iklimsel özellikleri

Geniş bir alanı kaplaması ve konumu sebebiyle havzada çeşitli iklimler etkilidir. Yukarı Sakarya Havzası'nda yer alan Afyon Emirdağ, Konya Ilgın ve Ankara Haymana çevresinde, Orta Sakarya'nın doğusunda ve Ankara'da tipik İç Anadolu iklimi görülür. Bu bölgelerde yazlar sıcak, kışlar ise soğuk geçmekte; yaz döneminde konveksiyonel karakterlere bağlı olarak az da olsa yağış düşmektedir. Bunun yanında, Ankara'nın kuzey kesiminde Karadeniz ikliminin ılıman ve yağışlı halleri de görülmektedir. Bölgeye düşen yağış miktarları da kuzey ve güney kesimlerde farklılık gösterir. Kuzeyde Karadeniz yağış rejimi özelliğini, güneyde ise İç Anadolu karakterini taşır.

3.1.4 Arazi Yapısı

Sakarya Havzası'nı alanının %0,03'lük bölümünün 400 ton/ha.yıl ve üzerindeki toprak kaybı miktarları ile çok şiddetli erozyona, yaklaşık %0,4'lük bölümünün 200-400 ton/ha.yıl toprak kaybı ile şiddetli erozyona, %1,5'lük bölümünün 100-200 ton/ha.yıl toprak kaybı ile kuvvetli erozyona, %3,3'lük alanının 50-100 ton /ha.yıl toprak kaybı ile orta şiddette erozyona, yaklaşık %14'lük bölümünün 10-50 ton/ha.yıl toprak kaybı ile hafif erozyona ve yaklaşık %80'lik bölümünün 0-10 ton/ha.yıl toprak kaybı ile çok hafif erozyona maruz kaldığı görülmektedir.[128] Havzada, 1967 yılından itibaren işletilen toplam 11 adet sediment ölçümlü akım gözlem istasyonundan derlenen verilere göre havzanın ortalama sediment verimi 71 ton/km²-yıl civarında olup en fazla sediment taşınımı Sakarya Nehri-Botbaşı ve Sakarya Nehri-Adatepe istasyonlarına ulaşan sediment yağış alanlarında sırasıyla 197 ton/yıl/km² ve 158 ton/yıl/km² olarak gözlenmektedir.

3.1.5 Tarım ve Hayvancılık

Sakarya Havzası artan bir hızla sanayileşmesine rağmen halen bir tarım havzası olma özelliğini kaybetmemiştir. Hayvancılık ve tarımsal faaliyetler havzanın tamamında yoğun bir şekilde sürdürülmektedir. Havza içerisinde tarımsal faaliyetin yoğunlaştığı bölgelere örnek olarak; Kütahya Altıntaş Ovası, Eskişehir'in Çifteler ve Mahmudiye ilçeleri, Türkiye'nin tahıl ambarlarından biri olan ve başkent Ankara'da bulunan Polatlı Ovası, sebzeciliğin önemli bir tarımsal faaliyet olduğu Beypazarı ilçesi, Bursa ilinin en önemli tarım havzalarından olan

Yenişehir Ovası, narenciye haricinde hemen hemen her türlü meyve ve sebzenin üretildiği Pamukova ve Türkiye tarımında önemli bir paya sahip olan Adapazarı Ovası sayılabilir

3.1.6 Kanalizasyon Şebekesi Durumu

Alansal olarak ülkemizin yaklaşık %7'sini kapsayan, sınırları içerisinde ülke nüfusunun %10'unu barındıran Sakarya Nehri Havzası'nda Ankara, Eskişehir, Sakarya gibi gelişmiş şehirler bulunmakta olduğundan atıksu altyapı sistemi diğer birçok havzaya göre daha ileri durumdadır. Havza nüfusunun %90'ı, 6.720.830 kişi kanalizasyon hizmeti almaktadır. Ankara Çayı Alt Havzası'nda nüfusun tamamına yakını, 4.491.141 kişi, kanalizasyon hizmeti almaktadır. Daha sonra gelen Porsuk Çayı Alt Havzası'nda nüfusun yaklaşık %85'inin, Göksu-Karasu Çayları Alt Havzası'nda ise yaklaşık %74'ünün atıksuları kanalizasyon şebekesi ile toplanmaktadır. Kanalizasyon hizmetinin en düşük olduğu Yukarı Sakarya Alt Havzası'nda bu oran %49 civarındadır.

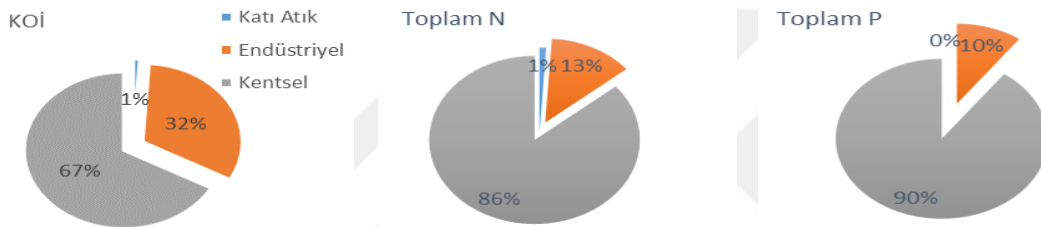
Havza nüfusunun %19'unun, belediye nüfusunun ise %12'sinin atıksuları arıtılmamaktadır. Havzadaki en büyük nüfusa sahip olan Ankara ilinin Beypazarı, Nallıhan ve Kızılcahamam gibi önemli ilçelerinde atıksu arıtma tesisi (AAT) bulunmamaktadır. Buna göre Ankara'da yaklaşık 180.000 kişiye atıksu arıtma hizmeti verilmemektedir. Afyonkarahisar, Bilecik, Bolu illerinin havza içerisine giren kısımlarında AAT bulunmamaktadır. Bu iller içerisinde atıksu arıtma hizmeti verilmeyen nüfusa en büyük katkısı, yaklaşık 160.000 kişi ile Bilecik sağlamaktadır. İlin tamamı havza içerisinde bulunmakla birlikte oluşan evsel atıksuyun tümü arıtılmadan deşarj edilmektedir. Bu sebeple atıksuları arıtılmayan belediye nüfusu içerisinde en büyük pay Bilecik ilinindir[128],[129].

3.1.7 Katı Atık Yönetimi Durumu

Sakarya Havzası'nda Ankara il merkezinde 2, Kütahya merkez ilçede 1, Eskişehir il merkezinde 1, Bursa'nın İnegöl ilçesinde 1 ve Sakarya il merkezinde 1 adet olmak üzere 6 adet düzenli depolama tesisi bulunmaktadır. Buna göre toplamda 6.018.853 kişiye, havza nüfusunun %80'ine, katı atık düzenli depolama hizmeti verilmektedir. Havza'da biri Sakarya diğeri Eskişehir ilinde olmak üzere 2 adet tıbbi atık sterilizasyon tesisi bulunmaktadır. Havza nüfusunun %30'unun tıbbi atıkları sterilizasyon yöntemi ile geri kalanı ise kireçle muamele edildikten sonra gömülerek bertaraf edilmektedir[129].

3.1.8 Kirlilik Yükleri Değerlendirmesi

Noktasal kaynakların kirlilik yükü hesaplamalarına göre Sakarya Havzası'nda 2012 yılında havzanın tümü için noktasal kaynaklı KOİ yükünün yaklaşık %67'si kentsel, %32'si endüstriyel, %1'e yakın kısmı ise katı atık kaynaklıdır [129]. Noktasal kaynaklı Toplam azot (TN) yükü açısından ise kentsel ve endüstriyel dağılımı sırasıyla %86 ve %13'tür. Katı atıkların noktasal TN yükü içindeki payı %1'dir. Noktasal toplam fosfor (TP) yükü içerisinde katı atığın payı ise göz ardı edilecek kadar az olup, yaklaşık %90'ı kentsel atıksulardan kaynaklanırken geri kalan %10'luk kısım endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır.[128]. Şekil 2.2'de havzaya ait toplam kirlilik yükleri verilmiştir.



Şekil 3.4 Toplam kirlilik yükü

3.1.9 Havzaya etki eden kirleticilerin durumu

Yaklaşık 58.000 km²'lik drenaj alanı ve 720 km'lik uzunluğu ile ülkemizdeki hidrolojik havzaların alansal büyüklük açısından 3.'sünü oluşturan Sakarya Nehri, taşıdığı su ile havzasına hayat vermekte; diğer taraftan havzada yaşayan yaklaşık 7 milyon insanın faaliyetlerinden kaynaklanan çeşitli kirletici unsurların tehdidi altında bulunmaktadır. Bunlar temel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir.Çizelge 3.1'de havzaya etki eden kirleticilerin bazıları verilmiştir.

Arıtılmayan/kısmen arıtılan evsel atıksu deşarjları,

Arıtılmayan endüstriyel atıksu deşarjları,

Tarımsal/hayvancılık faaliyetlerden gelmesi muhtemel kirleticiler,

Nehir yatağından kum, çakıl vb. malzeme alımı,

Çizelge 3.1 Havzaya etki eden kirleticilerin durumu

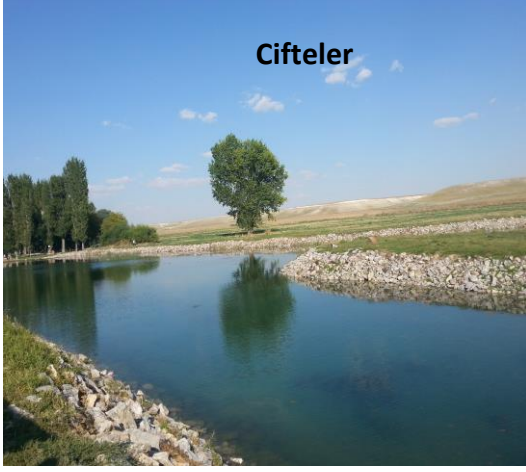
Bölge	Kirletici Unsuru
Yukarı Sakarya	Evsel atıksu deşarjı
Yukarı Sakarya	Eti Kırka bor işletmesi
Porsuk Çayı	Evsel atıksu deşarjı
Porsuk Çayı	Endüstriyel atıksu deşarjı
Ankara Çayı	Evsel atıksu deşarjı
Ankara Çayı	Endüstriyel atıksu deşarjı
Orta Sakarya	Tavuk çiftliği atıkları
Orta Sakarya	Evsel atıksu deşarjı
Göksu-Karasu Çayları	Evsel atıksu deşarjı
Göksu-Karasu Çayları	Endüstriyel atıksu deşarjı
Aşağı Sakarya	Maden ocakları
Aşağı Sakarya	Endüstriyel atıksu deşarjı

3.2 Numune Alma Noktaları

Çalışmada Sakarya Nehri boyunca 5 farklı noktadan numune alınmıştır. İlk nokta Sakarya nehrinin doğduğu nokta olan Çiftelerdir. İkinci ve üçüncü noktalar sırasıyla Gökçekaya ve Yenice barajlarıdır. Dördüncü nokta olarak yerleşmenin ve sanayinin yoğun olduğu bir bölge olan Geyve seçilmiştir. Son numune alma noktası ise Sakarya Nehrinin Karadenize döküldüğü nokta olan Karasu bölgesidir. Böylelikle nehir boyunca doğduğu noktadan denize döküldüğü noktaya kadar hem yüksek kirlilik içermesi (Geyve gibi) hem de yüksek kalitede olması beklenen noktalardan (Gökçekaya ve Yenice barajları gibi) numune alınarak su kalitesi izlenmiş olacaktır. Numune alma noktaları Şekil 3.5’de görülmektedir.



Şekil 3.5 Numune alma noktalarının haritadaki konumu



Şekil 3.6 Numune alma noktaları

3.3 Deneysel Çalışmalar

3.3.1 Numune Saklama

Çalışmada Sakarya Nehri boyunca 5 farklı noktadan numune alınmıştır. Numuneler, yan kol veya deşarjlardan sonra tam karışımın sağlandığı su kütlelerinden alınmıştır. Numuneler +4 °C’de saklanmıştır.

3.4 Su Kalite Parametreleri

3.4.1 Askıda katı madde ölçümü

Standart Metotlar (2005) da tanımlanan 2540 D yöntemine göre yapılmıştır [130]. 105° C’de etüvde 1 saat bekletilip, desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartımı alınmış filtre kâğıdı (temiz su için 0,45 µm’ lik membran, atıksu için cam elyaf) filtrasyon düzeneğine yerleştirilir. Saf su ile ıslatılarak vakumdan geçirilir, daha sonra çok iyi karıştırılmış belli hacimdeki numune süzülür. Süzme işlemi bittikten sonra huninin cidarları saf su ile iyice yıkanır. 2 – 3 dk. kadar vakuma devam edilir. Filtre kâğıdı pens yardımıyla dikkatlice alüminyum veya paslanmaz çelikten bir tabla üzerine alınır ve 103–105°C’de etüvde 1 saat kurutulur. Desikatörde soğutulur ve son olarak hassasterazide tartılır.

$$AKM = \frac{(A - B) \times 1000}{mL \text{ numune}} \quad (3.1)$$

A:Filtre kağıdı+kuru kalıntının toplamı, mg

B:Filtre kağıdının tartımı, mg

3.4.2 BOİ₅

Standart Metotlar (2005)’da tanımlanan 5210 B. yöntemine göre yapılmıştır [130]. Klasik yöntemle yapılan BOİ₅ analizinde, her numune için 2 ayrı BOİ şişesine 3 mL numune alınıp şişelerin içerisinde hava kabarcığı kalmayacak şekilde ağzına kadar seyreltme suyu ile doldurulmuştur. Üzerine 1 mL mangan sülfat ve 1 mL alkali-iyodür-

azotür reaktifi pipet yardımı ile şişenin dibine doğru ilave edilir ve en az 15 kere çalkalanır. Çökelek oluşumu gözlemlendikten sonra şişenin kapağı açılarak 1 mL derişik H₂SO₄ çözeltisi ilave edilir. Çökelek çözündükten sonra şişedeki çözeltiden 200 mL ölçülerek erlene alınır ve 0,025 M tiyosülfat çözeltisi ile renk açık sarıya dönene kadar titre edilir. Daha sonra 2 damla nişasta çözeltisi ilave edilir ve oluşan mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilir. Diğer şişe inkübatöre konulur ve 5 gün sonra aynı işlemler bu numune için de tekrarlanır.

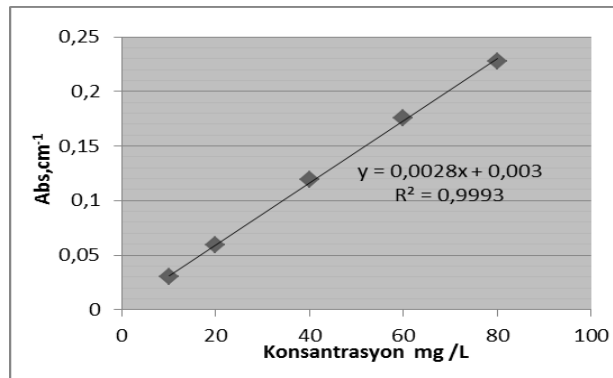
$$BOI_5 = \frac{(D_1 - D_2)}{p} \quad (3.2)$$

D1: Numunenin hazırlandıktan 15 dakika sonraki çözünmüş oksijen değeri, (mg/L)

D2 : numunenin 5. gün sonundaki çözünmüş oksijen değeri, (mg/L)

3.4.3 KOİ

Standart Metotlar (2005)'de tanımlanan 5220 D. yöntemine göre yapılmıştır[130]. Küvet test tüpleri kullanılarak KOİ spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kit tüpü içerisine numuneden 2,5 mL alınmıştır. 1,5 mL dikromat, 3,5 mL asit ilave edilip kapakları kapatıldıktan sonra 150°C'de 2 saat kaynatılmıştır. Oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilip spektrofotometre de 420 nm'de absorbans ölçümü yapılmıştır. Düşük konsantrasyon için ölçümlerde kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 KOİ kalibrasyon eğrisi

3.4.4 TOK ve UV₂₅₄ analizi

UV₂₅₄ ölçümleri için Şekil 3.8(a) 'de gösterilen Shimadzu marka UV-1800 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Cihazın dalgaboyu aralığı 190-1100 nm'dir. Cihaz

çift ışınli optik sisteme sahiptir. Analizlerde 254 nm dalga boyunda çalışılmıştır. Analiz öncesi cihazın sıfırlanması için çift distile saf su 1 cm'lik kuvars hücreye doldurulup cihaza yerleştirilmiştir ve cihaz sıfırlanmıştır. Ardından ölçüm hücresi 2 kez numune ile yıkanmıştır ve daha sonra numune ile hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuştur ve cihaza yerleştirilmiştir. Bu işlemin ardından UV_{254} absorban değerleri ölçölüp kaydedilmiştir. TOK ölçümleri Şekil 3.8 (b) 'da gösterilen Sievers 5310 C TOK Analiz cihazı ile yapılmıştır 0,45 µm filtreden süzölmüş numunelerdeki organik maddeler ÇOK olarak tanımlanmaktadır. UV_{254} analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 5910 yöntemine göre yapılmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.8 UV ve TOK Analiz cihazı

3.4.5 $SUVA_{254}$ analizi

$SUVA_{254}$ değeri hesap yoluyla belirlenmiştir. Bunun için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$SUVA_{254} = [(UV_{254} / \text{ÇOK}) \times 100] \quad (3.3)$$

3.4.6 Bulanıklık ölçümü

Bulanıklık ölçümü Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 2130 B yöntemine göre yapılmıştır. Ölçümler YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan WTW marka Turbo 550-IR türbidimetre cihazıyla yapılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 WTW Turbo 550-IR türbidimetre cihazı

3.4.7 İletkenlik

İletkenlik analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 2519 yöntemine göre yapılmıştır. Ölçümler YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific marka Orion 5-Star Plus multiparametre cihazının iletkenlik probuyla yapılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 Thermo Scientific Orion 5-Star Plus multiparametre cihazı

3.4.8 pH

pH analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 4500 G yöntemine göre yapılmıştır. Ölçümler YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific marka Orion 5-Star Plus multiparametre cihazının Şekil 3.10 pH probuyla yapılmıştır.

3.4.9 Çözünmüş oksijen

Çözünmüş oksijen analizi Standart Metotlarda (2005) tanımlanan SM 4500 G yöntemine göre yapılmıştır. Ölçümler YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific marka Orion 5-Star Plus multiparametre cihazının (Şekil 3.10) Çözünmüş oksijen probuyla yapılmıştır.

3.4.10 Alkalinite ölçümü

Alkalinite ölçümü için 50 mL numune alınarak 0,02N H₂SO₄ ile pH'ı 4,5 olana kadar titre edilir. H₂SO₄ sarfiyatı kullanılarak alkalinite değeri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\text{Alkalinite, mg CaCO}_3 / L = \frac{S \times N \times 50000}{\text{mL numune}} \quad (3.4)$$

S: H₂SO₄ Sarfiyatı, mL

N: H₂SO₄ Normalitesi, N

3.4.11 Sertlik ölçümü

25 mL numune alınarak saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır. 1 mL tampon çözeltisi eklenmiştir. Bir spatül ucu kadar toz karışık renk indikatörü ilave edilmiştir. Sarı kırmızımtırak renk mavi renge dönene kadar EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir.

$$\text{Sertlik mg / L CaCO}_3 = \frac{A \times B \times 1000}{\text{mL numune}} \quad (3.5)$$

A: EDTA sarfiyatı, ml

B: 1 ml EDTA çözeltisinin mg CaCO₃ eşdeğeridir. (B=1)

3.4.12 Ağır metal analizi

Analiz öncesinde nitrik asitle numuneler asitlendirilmiş ve sonra SM 3111 B yöntemine göre yapılmıştır. Analizler YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Analyst 400 Atomik Absorption Spektrometre cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11 Perkin Emler Analyst 400 atomic absorpsiyon spektrometre cihazı

3.4.13 İyon analizi

İyon analizleri YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan, Dionex ICS-3000 model İyon Kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.14 Sülfat ve klorür ölçümleri

Sülfat analizi 4500 SO_4^{2-} E Türbidimetrik Metod 'a klorür analizi ise 4500 Cl_2 Arjantometrik Metod'a göre yapılmıştır.

3.4.15 TKN ve nitrat ölçümleri

4500-Norg B ile TKN ve 4500- NO_3^- B yöntemi ile de nitrat ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.16 Bakteriyolojik analizleri

Koliform bakteri ve fekal streptokok analizleri sırasıyla SM 9222 D ve 9230 D membran filtre metodu ile gerçekleştirilmiştir.

3.5 Klorlama presedürü

DYÜ potansiyelinin belirlenmesi amacıyla THMOP ve HAAOP Standart Metotlarda tanımlanan 5710 B nolu ölçüm metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu metodun amacı, su kaynağının oluşturabileceği maksimum THM ve HAA miktarını belirlenmesidir. Bu kapsamda, söz su numuneleri klorlama işleminden önce fosfat tampon çözeltisi ile dozlanmış ve pH'ları 7' ye ayarlanmıştır. Bu işlemin ardından Klor/TOK oranı 3,0 olacak şekilde numunelere klor ilavesi yapılmış ve ardından bu

numuneler 25 °C'de 7 gün inkubasyona bırakılmıştır. Klorlama reaksiyonları 150 ml'lik teflon kapaklı viallerde gerçekleştirilmiş 7 günlük periyodun sonunda numunelerdeki bakiye klor miktarı ölçülerek, numuneler THM ölçümü yapılmıştır.

Klor Dozlama Çözeltisinin Hazırlanması

5 mg Cl₂/ml'lik klor çözeltisi hazırlamak için stok hipoklorit çözeltisinden gereken miktarda alınarak 250 ml'lik balon jodede çift distile su ile 250 ml'ye tamamlanmıştır. Çözeltinin konulduğu balon joje alüminyum folyo ile sarılarak güneş ışığına maruz kalmayacak şekilde korunmuştur.

Fosfat Tampon Çözeltisinin Hazırlanması

68,1 g potasyum dihidrojen fosfat (KH₂PO₄), ve 11,7g sodyum hidroksit (NaOH) çift distile suda çözülerek, çift distile su ile 1 litreye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözelti buzdolabında saklanmıştır.

5 mL klor dozlama çözeltisi balon jodede çift distile su ile 250mL'ye tamamlanmıştır ve kapağı kapatılarak karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözeltiden 100 ml alınarak 0,02 N Na₂SO₄ ile titre edilmiştir. Na₂SO₄ sarfiyatı kullanılarak başlangıç klor konsantrasyonu (C₁) bulunmuştur. Bu değerin 100 mg/L civarında olması beklenir. Daha sonra başka bir balon jodaye 5 mL klor dozlama çözeltisi ve 5mL fosfat tampon çözeltisi konularak numune ile 250 mL'ye tamamlanıp karıştırılmıştır. Hazırlanan bu çözelti 25°C'de 4 saat bekletildikten sonra klor tayini yapılmıştır. Klor tayini için hazırlanan çözeltiden 100 ml alınarak 0,02 N Na₂SO₄ ile titre edilmiştir. Na₂SO₄ sarfiyatı kullanılarak 4 saat sonunda numunede kalan klor miktarı (C_R) bulunmuştur. Klor ihtiyacı (D_{Cl}) ise bu iki değerin farkı alınarak bulunmuştur.

$$D_{Cl} = C_1 - C_R \quad (3.6)$$

Daha sonra gerekli dozlama çözeltisi hacmi (V_D) hesaplanmıştır.

$$V_D = \frac{D_{Cl} + 3}{5} \times \frac{V_s}{1000} \quad (3.7)$$

V_D hacmi bulunduktan sonra 250 ml'lik kahverengi numune şişesine 5 ml fosfat tampon çözeltisi (50 mL numuneye 1 ml tampon çözelti) ve hesaplanan V_D hacminde klor dozlama çözeltisi konulup şişeler taşma seviyesine kadar hiç hava boşluğu kalmayacak

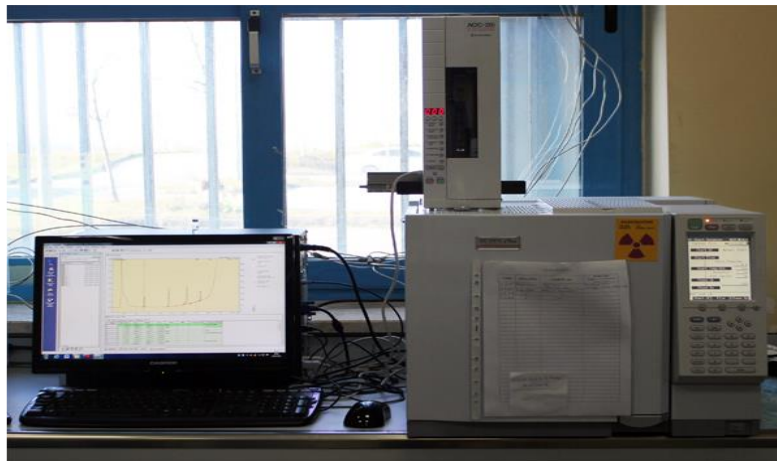
şekilde numune ile doldurulmuştur. Teflon kapak sıkıca kapatılıp şişe iyice çalkalanmıştır ve 7 günlük inkübasyon için etüve (25 ± 2 °C) konulmuştur



Şekil 3.12 Oluşum potansiyeli analizi için hazırlanan numuneler

3.5.1 THM ve HAA ölçümü

Klorlanmış içme suyu numunelerinde THM tayini EPA 551.1 yöntemine göre gerçekleştirilmiştir [131]. 4 THM türü; TCM BDCM, DBCM ve TBM sıvı sıvı ekstraksiyon yöntemi ile $\mu\text{g/L}$ cinsinden ölçülmüştür. 40 ml'lik EPA viallerine numunedeki serbest kloru bağlaması için 1 mL Sodyum Sülfid (Na_2SO_3) konulup, analiz yapılacak numuneden 30 mL alınıp üzerine 30 μL surrogate std eklenmiş ve üzerine 5 mL metil tert bütül eter (MTBE) eklenmiştir. Ekstraksiyon için vial 1 dakika hızlıca çalkalanmış ve ardından 3 dakika faz ayrımı için beklenmiştir. Ardından üst kısımdaki fazdan 2 mL alınıp 2 mL'lik viallere aktarılır.



Şekil 3.13 Shimadzu GC-2010

HAA ölçümleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile gaz kromatografi cihazında EPA 552.3 yöntemine göre gerçekleştirilmiştir[132]. Analiz yapılacak numuneden 25 mL alınarak 40 mL lik kapaklı vial konularak, 2 mL sülfürik asit (H_2SO_4) eklenir ve çalkalanır. Daha sonra ekstraksiyon verimini artırmak için numuneye 10 g sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenerek çözünene kadar çalkalanır. Ardından her vial 4 mL MTBE (Methyl Tert-Butyl Ether) konur, vialler 3 dk çalkalanır ve 5 dakika bekletilerek faz ayrımı sağlanır. Üstteki solvent fazından pastör pipeti kullanılarak 3 mL çekilerek, 15 mL'lik santrifüj tüpüne alınır üzerlerine 3 mL %10'luk H_2SO_4 /Metanol çözeltisi eklenerek, 50 °C'de 2 saat su banyosunda beklemeye bırakılır. Su banyosundan çıkarıldıktan sonra 5-10 dk beklemeye bırakılır. Her bir santrifüj tüpünün içine 150 g/L olarak hazırlanan Na_2SO_4 çözeltisinden 7 mL eklenerek, kuvvetlice çalkalanır ve 1 dakika beklemeye bırakılır. Her birine 1 mL doymuş sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) eklenip, kapakları sıkıca kapatılarak çalkalanır. Faz ayrımı görüldükten sonra, kapaklarını yavaşça gevşeterek 30 sn beklenip 2 mL'lik viallere üst solvent fazından alınarak, GC μ ECD cihazına verilerek HAA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. GC'deki THM ve HAA analizleri aynı kapiler kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler Shimadzu GC-2010 (Şekil 3.13) ile gerçekleştirilmiş, cihaza ait özellikler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

3.6 Mikrokirletici Analizleri

Çalışmada yüksek hassasiyette LC-MS/MS olan Thermo Scientific Orbitrap cihazı kullanılmıştır.

Numuneler kahverengi şişelere alınmış olarak laboratuvara taşınmıştır. Numuneler alındığı sırada koruma ya da şartlandırma amacıyla herhangi bir kimyasal ilavesi yapılmamıştır. Laboratuvara getirilen numuneler buzdolabında +4°C'de saklanmaktadır. İzlenecek analiz metoduna göre, analizi yapılacak su ekstrakte edilmeli yada online spe ile cihaza direk enjeksiyon yapılabilir. Su numuneleri alındıktan sonra 7 gün içerisinde ekstraksiyon işlemine tabi tutulabilir. Endokrin bozucu kimyasalların ORBITRAP ile, numune hazırlama gerekmeden analiz yapılmaktadır. Analiz metodu EPA 1694 prosedüründen seçilmiştir [132]. Bu metot, su, toprak, çökelti ve biyokatılarda HPLC/MS/MS ile tıbbi ürünler (Pharmaceuticals) ve kişisel bakım ürünlerinin (Personal Care Products) analizine yöneliktir.

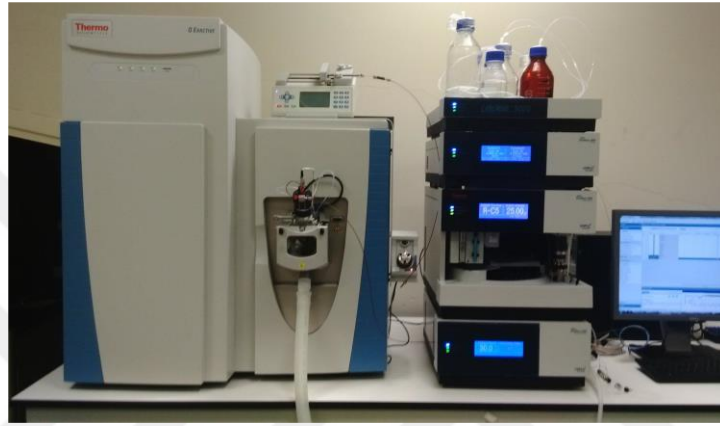
Çizelge 3.2 Shimadzu GC-2010 Teknik Özellikleri

Analitik Kolon	
Model	DB1
Üretici	Agilent J&W GC Columns
Tip	Erimiş Silika Kapiler
Uzunluk	30 m
İç çap	0,320 mm
Film Kalınlığı	1 µm
Enjektör	
Enjeksiyon Hacmi	1 µl
Sıcaklık	200 °C
Dedektör	
	µ ECD
Tip	290°C
Sıcaklık	
THM için fırın sıcaklığı programı	35°C'de 10 dakika tutulur. Daha sonra 10°C /dak'lık artışla sıcaklık 40°C'ye çıkarılıp 3 dakika tutulur. 6°C / dak 'lık 120 °C çıkarılır ve 2 dakika bekletilir. 160 °C /dak 'lık artışla sıcaklık150 °C çıkarılır ve 2 dakika bekletilir.
HAA için fırın sıcaklığı programı	35 °C'de 10 dakika tutulur. Daha sonra 5°C /dak 'lık artışla sıcaklık 75°C'ye çıkarılır ve15 dakika tutulur 75 °C'den 5°C /dak 'lık artışla 100 °C'ye çıkarılır ve 5 dakika tutulur ve son olarak 5 dk'da 135 °C çıkarılır ve 2 dakika bekletilir.

Analizi yapılacak parametreye uygun şartlara getirilmekte ve teknik özelliklerinin seçimi yapılmaktadır. Bu çalışma için EPA 1694 “Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HPLC/MS/MS” metodu temel alınarak kütle dedektöründe aşağıda belirtilen özellikler seçilmiş ve şartlar sağlanmıştır.

Analizlerde UHPLC (Şekil 3.14) koşulları için 5°C sıcaklıkta sabit tutulan oto örnekleyici haznesine numuneler sıralanmakta, Thermo Fisher Accucore Aq MS C18 2,6mikron 2,1x100 mm olarak belirlenen kolon sıcaklığı 30 °C'ye ayarlanmakta ve mobil faz akışı kademeli olarak değişken seçilmektedir. Numune enjeksiyonu için kullanılacak olan iğne yıkaması % 50 metanol + % 50 su ile yapılmaktadır. Mobil faz A%0,1 asetik asit + 5mM amonyum asetat mobil faz B %50 metanol+%50 asetonitril cihazın ve mobil faz çözeltilerinin hazırlanmasından sonra analizi yapılacak her bir parametre için cihazın konsantrasyonlardaki standartları kullanılarak kalibrasyon yapılmaktadır. Kullanılan bütün kimyasallar hypergrade olarak LC-MS/MS'e uygun saflıkta temin edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri direkt olarak cihaz yazılımı olan Thermo TSQ Tune Master adlı

programdan rapora aktarılmaktadır. Bu işlem için hazırlanmış standart karışımı kullanılarak 50, 100, 250, 500, 1000 ppt'lik çözeltiler hazırlanarak numune hazırlama aşamasında olduğu gibi ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonucu viallere alınan numuneler Orbitrap cihazı ile analiz edilmiş ve toplu sonuçlar verilmiştir. Kullanılan bütün kimyasallar hiper grade olarak LC-MS/MS'e uygun saflıkta temin edilmiştir. Kalibrasyon sonunda her bir parametre için geri kazanım işlemi uygulanarak deteksiyon limitleri belirlenmiştir. Cihaza ait özellikler Çizelge 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.14 LC-MS/MS thermo orbitrap cihazı

Çizelge 3.3 LC-MS/MS cihazının analizlere özel kullanım şartları

Parametre	Özellik
İyon Kaynağı	HESI
Buharlaşma Sıcaklığı	350 °C
İyon Transfer Tüpü	220 °C
Voltaj	3500 V
Çarpışma Hücresi	1.5 mtorr
Mobil Faz A	%0,1 asetik asit + 5mM amonyum asetat
Mobil Faz B	%50 metanol+%50 asetonitril

Çizelge 3.4 Mikrokirletici ölçüm limitleri

Bileşik	LOD(ng /L)	LOQ(ng /L)
CFN	0,032	0,091
DFN	0,5	1,3
TCEP	0,2	0,8
TBEP	0,1	0,95
CMX	0,27	0,89
TMP	0,12	0,98
NPX	0,11	0,84
SMX	0,2	0,8
DCF	0,4	0,92

Min ölçüm limiti (LOD)

Miktar ölçüm limiti (LOQ)

3.7 FITIR Analizleri

ATR-FTIR Spektroskopisi

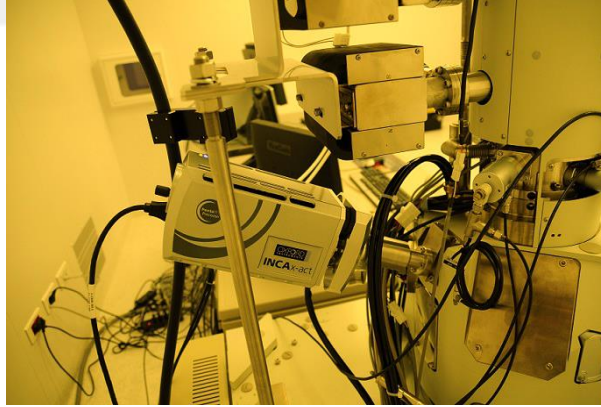
IR spektroskopisi organik madde karakterizasyonu; organik moleküllerin yapısal ve fonksiyonel özellikleri hakkında bilgi elde etmek için kullanılır [133]. Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi ile temiz ve kullanılmış membranların özel kimyasal fonksiyonel bantları (grupları) tespit edilmiştir. Bu sayede distilasyon sonrasında membranların mikro yapılarındaki değişimler belirlenmiştir. ATR-FTIR analizleri YTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Şekil 3.15 'de görülen Agilent Technologies, Cary 630 FTIR Spektrofotometresi ile yapılmıştır. Ölçüm için membranlar ve numune (1 damla) ATR hücreindeki elmas üzerine konularak 4 cm^{-1} çözünürlükte ve $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde spektrumları alınmıştır. Elmas her ölçüm sonrası hekzan ile temizlenmiştir.



Şekil 3.15 Agilent Technologies, Cary 630 FTIR Spektrofotometresi

3.8 Elektron yansımali X-Işınları (EDX) analizi

EDX analizi elektronların madde ile etkileşimi sonucunda oluşan X-ışınlarının enerji seviyelerini analiz eden bir X-ışını inceleme sistemidir. EDX analizi için analiz probu SEM cihazı üzerine monte edilebilmektedir. EDX analizleri Oxford Instruments marka INCA x-act EDX cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.16 Oxford Instruments INCA x-act EDX cihazı

3.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

SEM, seçilen küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışmaktadır. SEM analizi ile temiz, kaplanmış ve kirli membranların mikroyapı, por boyutları ve partikül morfolojisi arasındaki ilişkiler tespit edilmiştir. SEM analizleri JEOL marka JSM-7001F SEM cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.17 JEOL JSM-7001F SEM cihazı

3.10 Arıtım Yöntemleri

3.10.1 Membran ile arıtım

Membran Deney Düzeneği

Ham suların süzülmesi amacıyla Şekil 3.1 ve 3.2’de gösterilen Amicon 8400 membran düzeneği kullanılmıştır. Karıştırmalı süzme düzeneğinde bulunan membran hücresinin hacmi 400 ml ve çapı ise 76 mm’dir. Membran düzeneği içerisinde membran yüzeyinde birikimin engellenmesi ve çapraz akışlı membran işletim şartlarının oluşturulması amacıyla membran yüzeyine 0,5 ile 1 cm mesafede dönebilen teflon kaplı bir magnet bulunmaktadır. Sistem işletilirken magnet manyetik karıştırıcı ile döndürülmekte ve membran yüzeyinde dik filtrasyon sebebiyle oluşabilecek birikim engellenmektedir. Böylece sistem çapraz akışlı düzeneğe benzer şekilde işletilmiştir. Membran hücresinde istenilen basınç değeri azot gazı ile oluşturulmaktadır. Azot gazının basınç değeri dijital olarak görülmekte ve istenilen değere ayarlanabilmektedir. Düzenekte membran hücresinde bulunan magneti karıştıracak bir manyetik karıştırıcı, membran süzüntü akısını belirlemede yardımcı olacak 0,1 g hassasiyetli dijital terazi ve akı verilerin kayıt edileceği bilgisayar bulunmaktadır.

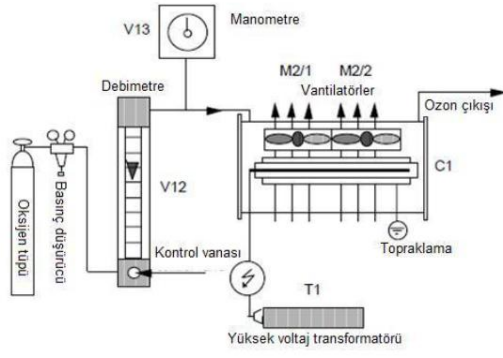


Şekil 3.18 Membran deney düzeneği

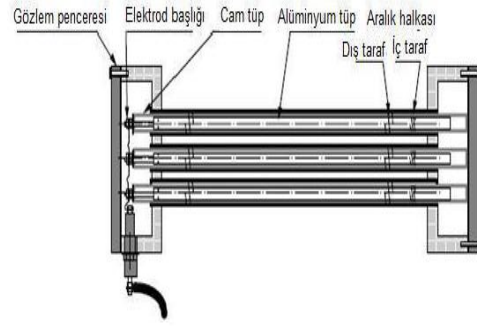
3.10.2 Ozon ile arıtım

Bu çalışmada, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvar'ında bulunan Şekil 3.19 'da görülen ozon deney düzeneği kullanılmıştır. Şekil 3.19 (a) 'da ozon jeneratörü akım şeması verilmiştir. Buna göre oksijen debimetreden (V12)'den geçer ve jeneratöre giriş yapan oksijenin debisi ölçülür. Debimetreye bağlı iğne vana ile jeneratöre giren oksijen debisi ayarlanabilir. Debimetre sonrasında manometre (V13) ile sistemin basıncı ölçülür. En yüksek ozon konsantrasyonuna -0.1 bar ile +0.4 bar değerleri arasında ulaşılabilir.

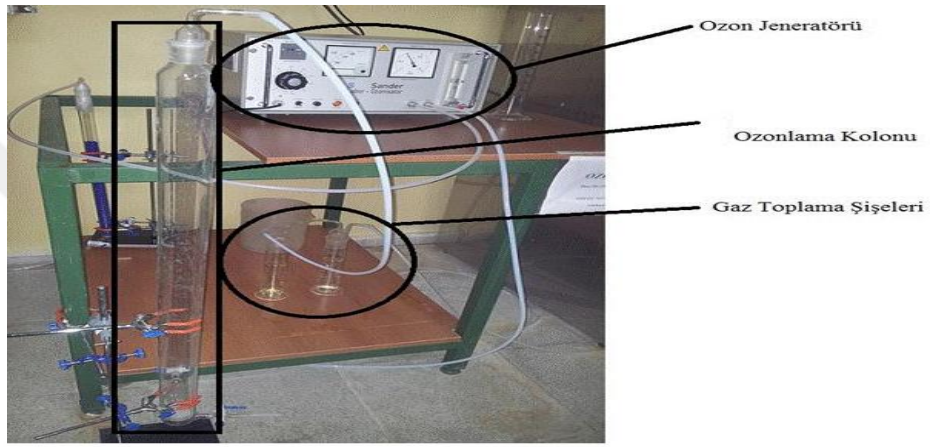
Debimetre ve manometreden sonra oksijen jeneratörüne iletilir (C1). Ozon jeneratöründe paslanmaz çelik tüpler ve tüpte de ozon elektrotları bulunmaktadır. Bu elektrotlar yalıtkan ve cam malzemeden yapılmıştır (Şekil 3.19 (b)). Alüminyum elektrot yüksek gerilime (5,8 kV) bağlıdır ve elektrodun dışında kalan kısmı toprağa bağlanmıştır. İki elektrot arasında elektrik boşalımı olur ve böylelikle oksijen ozona dönüşür. Ozon oluşurken gram ozon başına yaklaşık 20 watt gibi oldukça yüksek bir sıcaklık da oluşur Bu sıcaklığı düşürmek için soğutma vantilatörleri kullanılır (M2/1,M2/2). Çalışma'da kullanılan ozonlama deney düzeneği Şekil 3.19 (c) 'de görülmektedir.



(a)



(b)



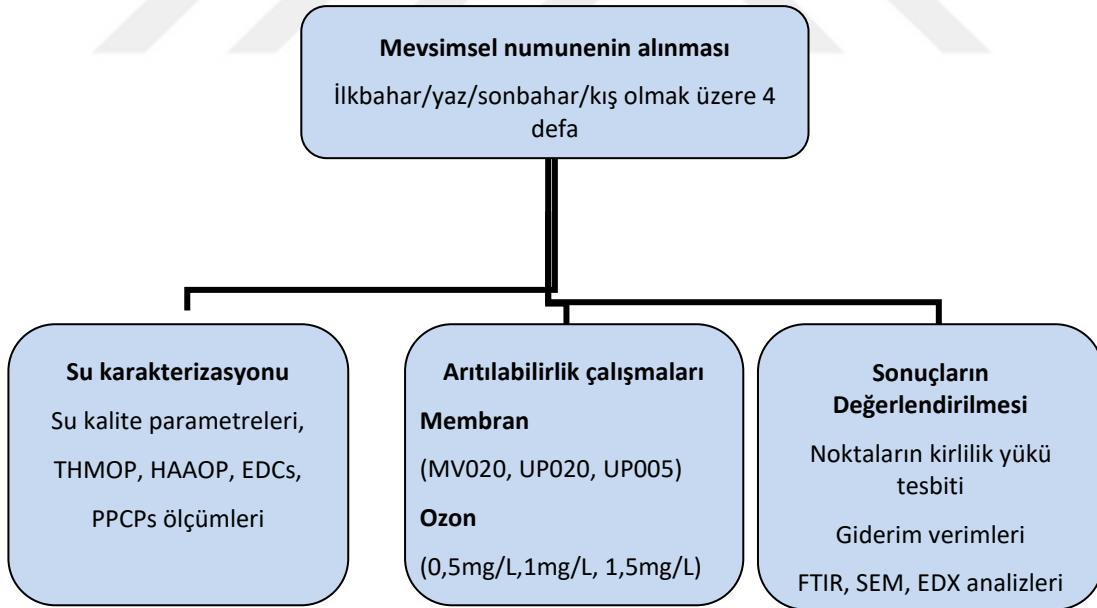
(c)

Şekil 3.19 Ozon Deney Düzeneği

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Deneysel Çalışmalar

Çalışma kapsamında Sakarya nehri boyunca 5 farklı noktadan ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde numuneler alınarak nehrin su kalitesi ve arıtılabilirliği incelenmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi deneysel adımlar her mevsim kendi içinde tekrarlanmış ve son adımda mevsimsel karşılaştırma yapılmıştır.



Şekil 4.1 Deneysel çalışma planı

4.2 İlkbahar Mevsimine Ait Veriler

İlk numune ilkbahar mevsiminde Mart 2015’de tarihinde alınmıştır.Çizelge 4.1’de ilkbahar mevsimine ait su karakterizasyonu verilmiştir. Numunelerin ortalama pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri sırasıyla 7,76, 9,04 °C, 901 µS/cm olarak ölçülmüştür. pH ve sıcaklık parametreleri açısından sular 5 noktada da Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği [134] (YSKYY)’ne 1. Sınıf su özelliği gösterirken, İçmesuyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan e Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik [135](İSEEPSHY)’e göre de A1 sınıfına girmektedir. İletkenlik değerlerine göre Geyve 3. Sınıf Çifteler, Gökçekaya, Yenice ve Karasu ise 2. sınıf su özelliği taşımaktadır.

Nehir suyunun farklı noktalarda alınan numuneleri dikkate alınarak TS266[136] ve EPA [137] göre değerlendirildiğinde patojen mikroorganizmalar, THMOP ve HAAOP değerlerinin standart değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Patojen mikroorganizmaları temsil eden toplam koliform, fekal koliform, fekal streptokok konsantrasyonlarının 0 EMS/100 mL olması gerekirken nehrinden numune alınan noktalarda bu değerler 850 EMS/100 mL ve 1400 EMS/100 mL arasında değişmektedir. YSKYY’e göre ise koliform bakteri açısından tüm noktalar 2. kalite su sınıfına girmektedir. Bu durum suların kullanılmadan önce dezenfekte edilmesi gerektiğini göstermektedir. KOİ parametresine göre, Geyve ve Yenice >25 mg/L konsantrasyonu ile 2. kalite su sınıfına girmektedir. Numune alınan noktalarda BOİ konsantrasyonu 4-8 mg/L arasında olduğu için 2. kalite su sınıfına girmektedir.

Standart değerlerden yüksek olan bir diğer kirleticiler ise THMOP ve HAAOP’dır. THM için EPA [136], [137] ve TS266 standardı sırasıyla 80 µg/L ve 100 µg/L’dir. TS266’da HAA için bir standart değer yok iken EPA’da bu değer 60 µg/L olarak belirtilmektedir ve HAAOP konsantrasyonu 60 µg/L’den yüksektir. Nehrin doğduğu nokta olan Çiftelerde THMOP ve HAAOP konsantrasyonları sırasıyla 137 µg/L ve 118 µg/L iken fabrikaların ve yerleşim yerlerinin yoğun olarak bulunduğu Geyve noktasında 309 µg/L ve 290 µg/L konsantrasyonunlarındadır. Geyve noktasındaki bu artışın temel sebebinin anlık ya da sürekli deşarjlardan kaynaklı organik madde yükü olabileceği tahmin edilmektedir. Nehrin Karadeniz’e döküldüğü nokta olan Karasu noktasında ise THMOP ve HAAOP konsantrasyonlarında az da olsa bir düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 İlkbahar mevsimine ait su karakterizasyonu

Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu	TS266	EPA
pH	7,83	7,86	7,88	7,98	7,28	9,5-6,5	6,5-8,5
Sıcaklık (°C)	14,4	15,2	12,28	16,3	14,5	-	-
İletkenlik (µS/cm)	795	858	845	1012	988	2500	-
Çözünmüş oksijen(mg O ₂ /L)	7,2	6,9	7,54	7,93	7,2	-	-
Renk (Co-Pt)	0,32	1,6	1,8	5,1	5,3	20	15
AKM (mg/L)	20	26	28	32	24	-	-
Bulanıklık(NTU)	10,22	11,63	15	20,12	18	1	0,5-1
Nitrat (mg NO ₃ /L)	0,32	0,86	0,81	0,99	0,78	50	45
Florür (mg F/L)	0,61	0,62	0,19	0,11	0,17	1,50	2
Demir (mg Fe/L)	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,2	0,2	0,2
Mangan (mg Mn/L)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,05	0,05
Bakır (mg Cu/L)	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	2	1
Çinko (mg Zn/L)	0,129	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	5
Nikel (mg Ni/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,1
Kadmiyum (mg Cd/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,005	0,005
Toplam krom (mg Cr/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	0,1
Kurşun (mg Pb/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,015
Sülfat (mg SO ₄ /L)	187	189	140	97	128	250	250
Klorür (mg Cl/L)	21,99	87,47	84,9	57,48	40	250	250
KOİ (mg/L)	14	18	26	28	15	-	-
BOİ (mg/L)	4	5	6	7	5	-	-
TKN (mg/L)	2,12	1,35	0,82	1,86	0,76	-	-
NH ₃ -N (mg N/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,5	-

Çizelge 4.1 İlkbahar mevsimine ait su karakterizasyonu (devamı)

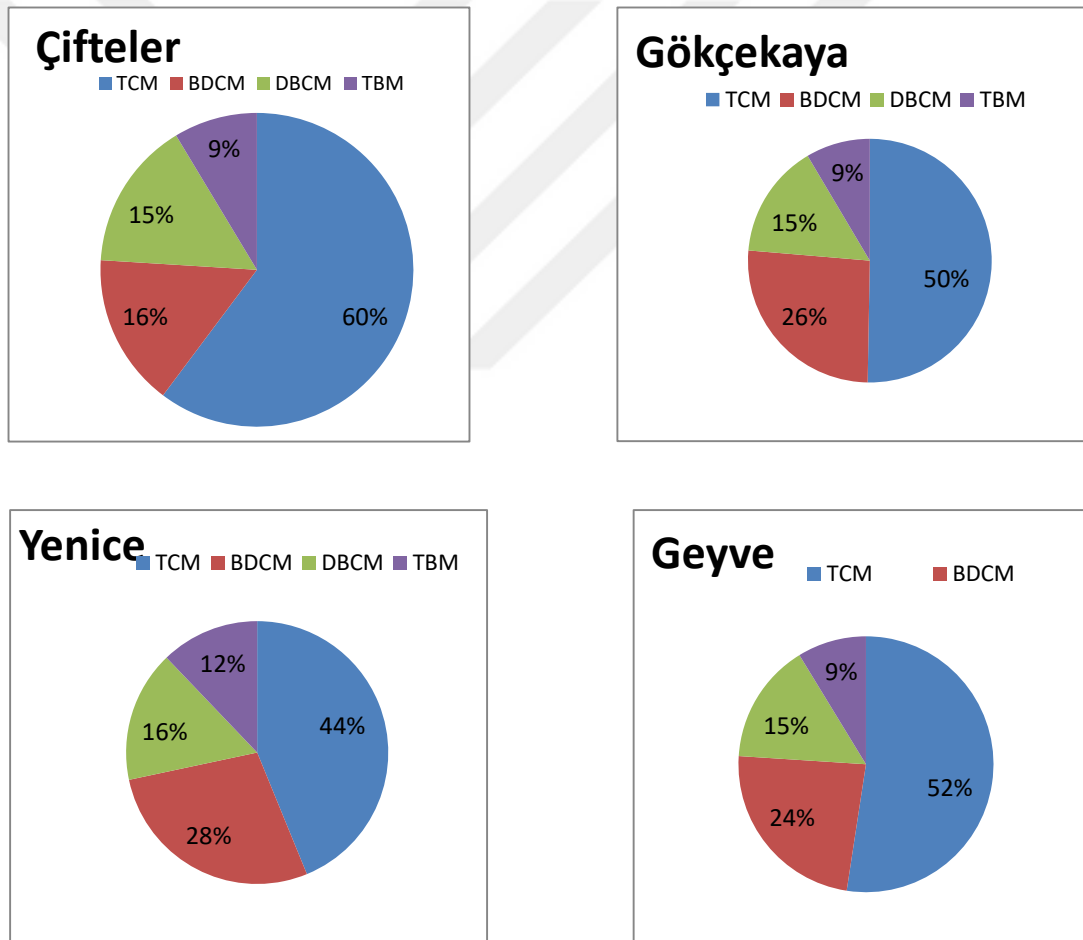
Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu	TS266	EPA
Toplam koliform (EMS/100 mL)	850	1000	1200	1400	1250	0	0
Fekal koliform (EMS/100 mL)	400	600	650	820	720	0	0
Fekal streptokok (EMS/100 mL)	200	300	500	600	400	-	-
THMOP (µg/L)	137,8	264,83	254,79	309,92	263,7	100	80
HAAOP (µg/L)	118,24	178,99	238,93	290,42	231,12	-	60
UV ₂₅₄ (cm -1)	0,026	0,104	0,198	0,185	0,137	-	-
TOK (mg/L)	9,72	10,12	11,6	13,62	12,4	-	-
SUVA ₂₅₄	0,27	0,87	1,71	1,27	1,1	-	-
Alkalinite(mg CaCO ₃ /L)	330	260	255	250	265	-	-
Sertlik (mg CaCO ₃ /L)	464	400	386	348	328	-	-
Kafein (ng/L)	9,69	8,88	12,14	90,84	208,65	-	-
Ftalik anhidrit (ng/L)	4,84	8,13	12,06	6,66	7,05	-	-
Tris2 kloroetilfosfat (ng/L)	2,67	7,91	7,33	7,89	3,4	-	-
Karbamazapin (ng/L)	0,05	12,3	12,02	8,47	6,24	-	-
Naproksen (ng/L)	ND	8,93	8,11	8,63	10,63	-	-
Tris2bütoksietil fosfat (ng/L)	1,17	30,59	26,85	1,17	16,7	-	-
Sülfametaksazol (ng/L)	ND	17,6	31,2	15,2	13,2	-	-
Trimetoprim (ng/L)	ND	2,1	1,5	ND	ND	-	-
Diklorafenak (ng/L)	13,26	0,4	1,2	0,2	0,4	-	-

Çizelge 4.2 'de THM türleri verilmiştir. Şekil 4.2'de THM tür dağılımı incelendiğinde numunelerde TCM>BDCM>DBCM>TBM şeklinde olduğu görülmektedir Niu vd.[5] Çin'de Yuqiao yüzeysel su kaynağında, Reguero vd.[29] grubu ise İspanya'daki içme suyu kaynağında yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar bulmuşlardır. Zhao vd.[47] %85 ile en baskın türün TCM olduğunu ve onu BDCM ve DBCM türlerinin takip ettiğini

belirtmişlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir[138].

Çizelge 4.2 THM tür dağılımı

Numune Noktası	TCM	BDCM	DBCM	TBM	THMOP
	Konsantrasyon, $\mu\text{g/L}$				
Çifteler	83,02	21,68	21,19	11,91	137,80
Gökçekaya	133,17	69,00	40,09	22,58	264,83
Yenice	111,60	71,00	41,22	30,97	254,79
Geyve	162,46	73,14	47,23	27,09	309,92
Karasu	189,30	35,39	23,00	16,00	263,70



Şekil 4.2 THMOP tür dağılımı

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.3 'de HAA konsantrasyonları ve tür dağılımı görülmektedir. Buna göre HAA tür dağılımı incelendiğinde ise en baskın türün DCAA olduğu ve bunu TBAA ve

TCAA türlerinin takip ettiği görülmektedir. Zhao vd.[47] yaptığı çalışmada DCAA türünün en baskın HAA türleri arasında olduğunu belirtmiştir. Başka bir çalışmada ise %73,2 ile DCAA 'nın en baskın türlerden biri olduğunu belirtilmiştir [53].

Çizelge 4.3 HAA tür dağılımı

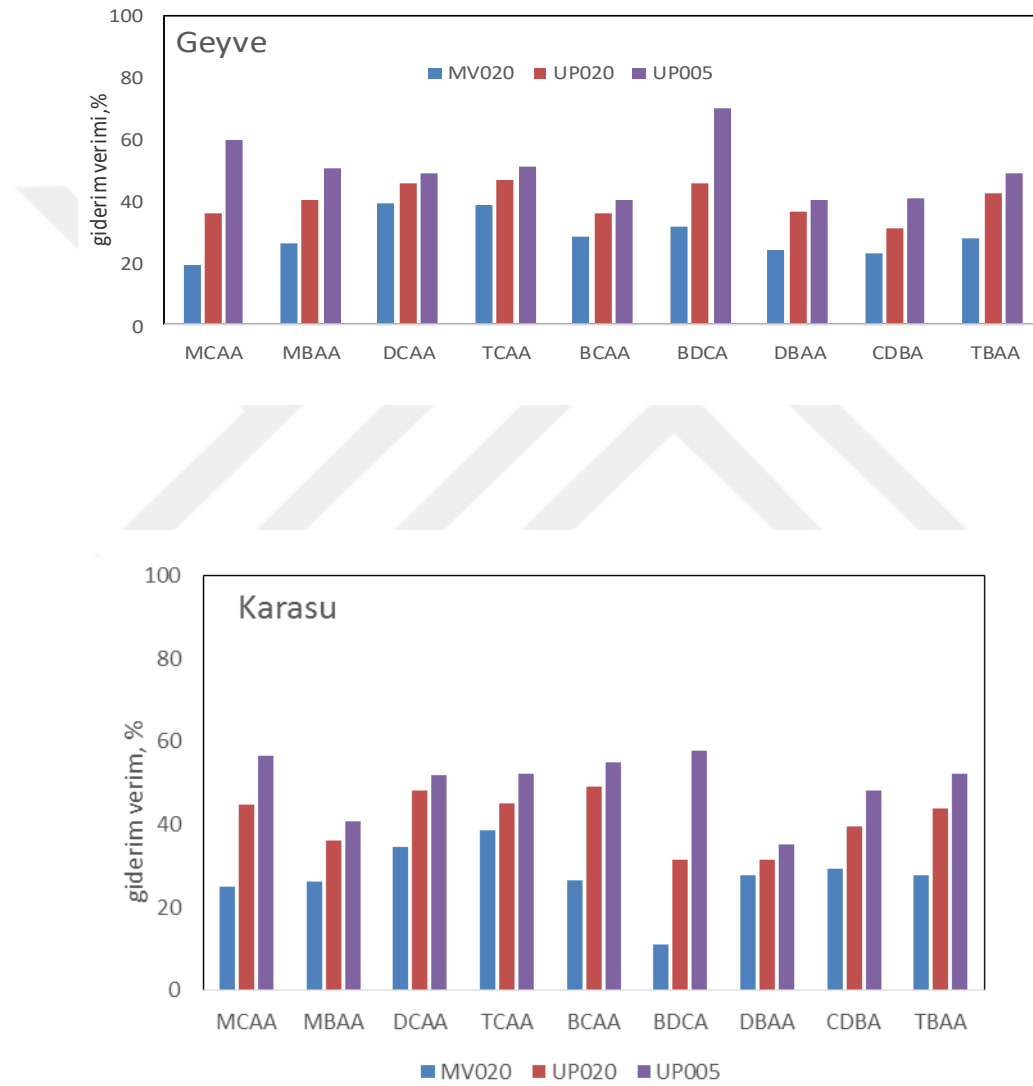
Numune Noktası	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCA	DBAA	CDBA	TBAA	HAAOP
Konsantrasyon, µg /L										
Çifteler	6,02	7,12	28,65	23,46	11,83	3,43	8,48	20,49	8,76	118,24
Gökçekaya	9,53	8,13	32,43	33,54	16,24	3,98	33,22	29,78	12,14	178,99
Yenice	10,87	12,65	48,67	36,28	36,30	3,61	40,03	32,54	17,98	238,93
Geyve	12,76	28,76	56,43	40,63	38,76	6,23	41,22	42,76	22,87	290,42
Karasu	12,87	33,12	58,78	40,54	22,76	4,32	21,54	16,32	20,87	231,12

4.2.1 Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları

Membranlarla arıtım sonrası organik madde, THMOP ve HAAOP giderim verimleri incelenmiştir. THMOP giderim verimi incelendiğinde de en yüksek %75 oranla UP005 membranıyla Yenice’de ve en düşük ise Çifteler’de %17 oranla MV020 membranda görülmüştür. THMOP oluşumunu organik maddelerin özellikleri de etkilemektedir. <2 L/mg.m SUVA₂₅₄ değeri hidrofilik organik maddeleri temsil etmektedir. Hidrofilik organik maddelerin giderimleri moleküler ağırlıklarının düşük olması sebebiyle hidrofobik organiklere göre güçtür. Bu sebeple, Çifteler’de organik maddeler UV₂₅₄ değerine göre (0,47 L/mg.m) hidrofilik özelliktedir ve bu organiklerin 0,2 µm gözenek çaplı membranda tutulması da güç olduğundan MW020 ile UV₂₅₄ ve ÇOK giderme verimleri düşüktür. Organik madde giderme verimleri ile benzer şekilde THMOP giderme verimleri de düşüktür.

THM türlerine göre giderim verimleri Şekil 4.4’de görülmektedir. MV020 membranıyla en yüksek giderim verimi Geyve ‘de %32 ile TBM, en düşük ise Karasu %2 ile TBM bileşiğinde görülmektedir. UP020 membranıyla giderim verimi en düşük ve en yüksek Çifteler %23 DBCM ile Yenice %59 TCM numunelerinde ve türlerinde görülmüştür. UP005 membran ile THM türleri gideriminde en yüksek giderim %86 ile TBM türünde Gökçekaya’da görülürken %47 ile en düşük giderim DBCM türünde Çifteler’de görülmüştür. Reguero vd [29] batık membrane fotokatalitik reaktor ile THM precursorlarının arıtımını çalışmış %79 TCM, %36 BDCM ve %16 DBCM giderimi

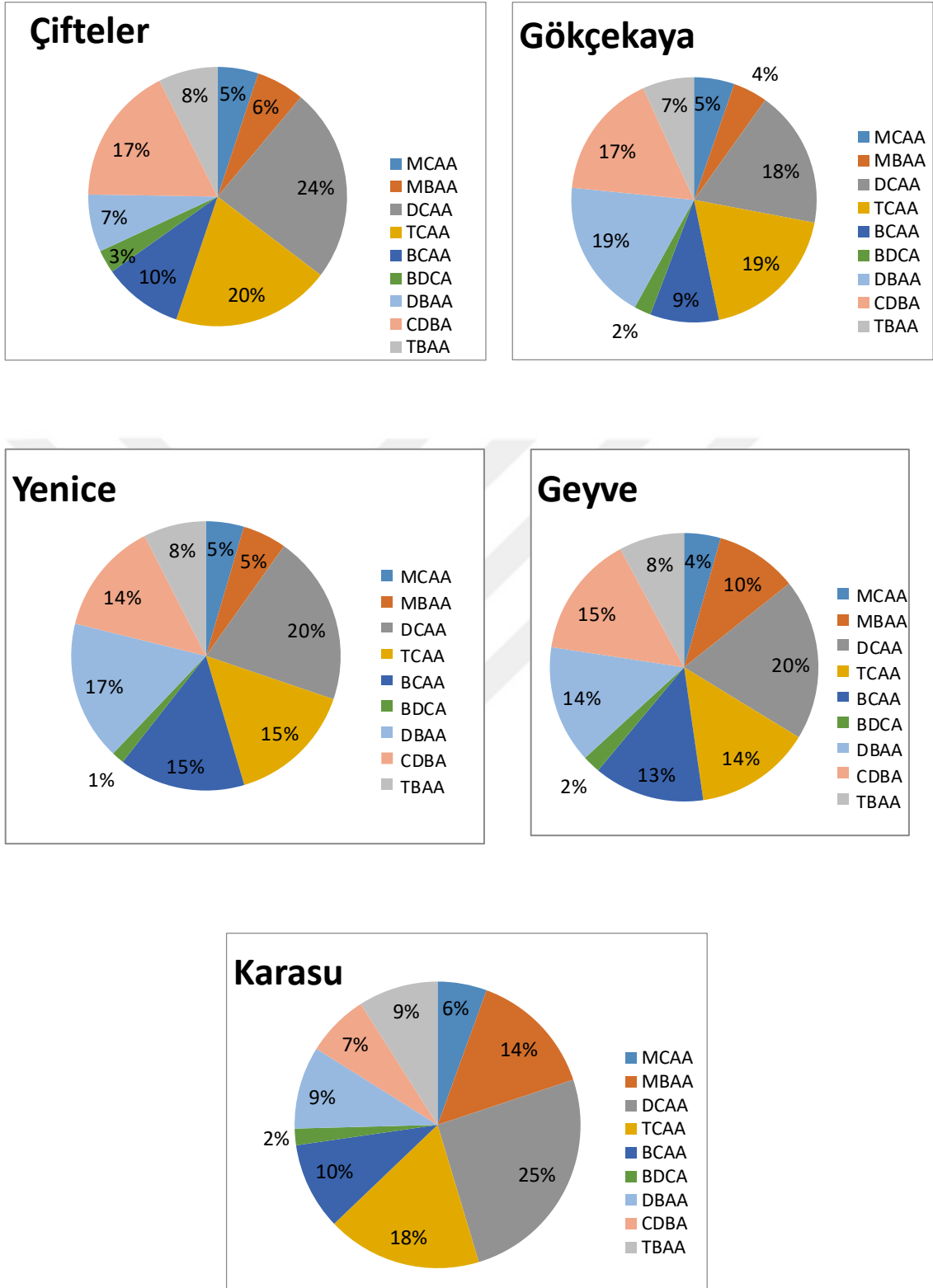
sağlanmıştır. Lamsal vd.[80] tarafından yapılan çalışmada 0,02 and 0,01 μm gözenek çaplı UF membranlarıyla THM'nin %54'ünü, Sillanpää vd. [69] 500 Da membranla 79%'unu ve Ateş vd.[51] 5 kDa ve 1 kDa membranlar %63 ve %82'sini gidermişlerdir. Bu çalışmada elde edilen veriler literatür verileri ile uyumlu görünmektedir. HAA türlerinin giderim verimleri Şekil 4.5 HAA tür dağılımı membran ile giderim verimi



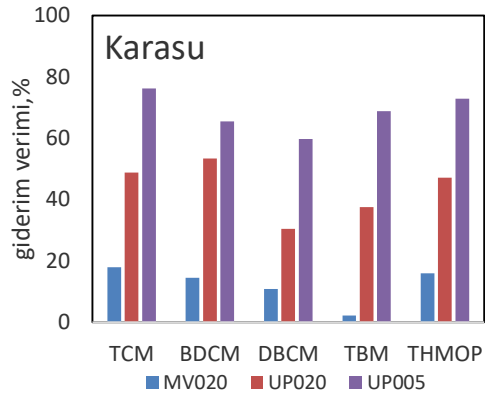
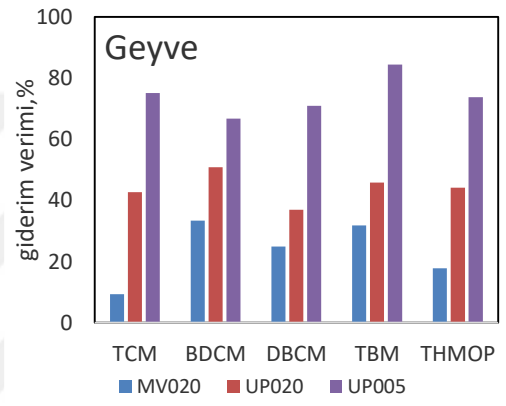
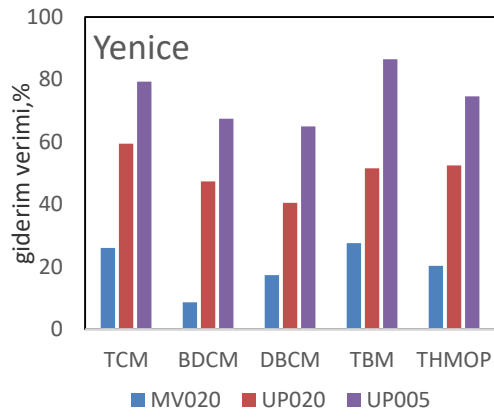
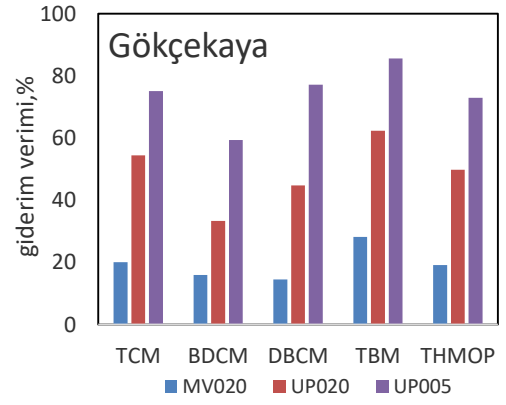
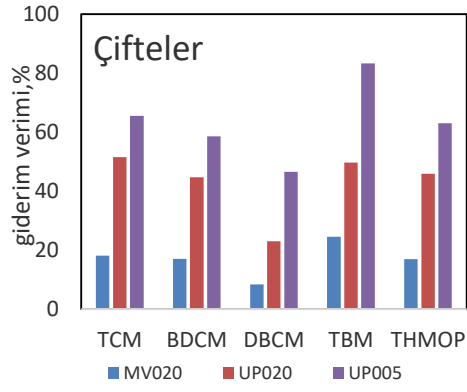
En yüksek giderim verimi %73 ile Gökçekaya'da HAA türünün DCAA bileşiğinde, UP005 membran ile görülürken en düşük ise %9 ile BDCA türünde Çifteler'de MV020 membranında görülmüştür. Çiftelerde görülen bu düşük giderimin temel sebebi yukarıda da açıklandığı gibi düşük SUVA_{254} özelliğine sahip organik maddelerden

oluşması olarak açıklanabilir. MV020 membran ile HAA tür giderim verimi %42'i geçemezken UP005 membran ile verim %73'e kadar çıkmıştır. Bu çalışmada HAAOP öncü maddelerin düşük basınçlı membranlar ile etkili bir şekilde giderilebileceği görülmüştür. Lamsal vd.[116] tarafından yapılan çalışmada 0,02 and 0,01 µm gözenek çaplı UF membranlarıyla HAA'in %30, Sillanpää vd.[115] 500 Da membranıyla HAA %72 ile Ateş vd.[45] 5 kDa ve 1 kDa membranlar ile %38 ve %63'ü giderilmiştir. Bu çalışmada 5 kDa (UP005) membranıyla Sillanpää vd.[115] 'den daha yüksek giderme verimi elde edilmiştir.

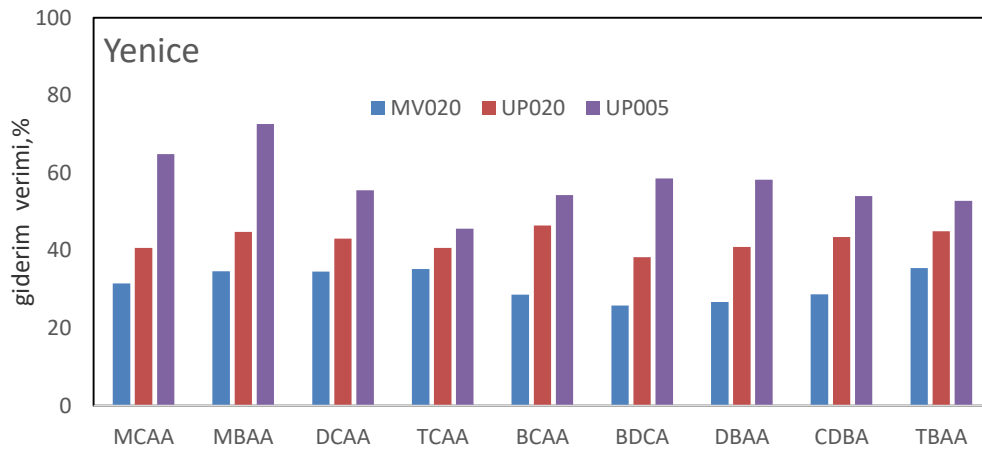
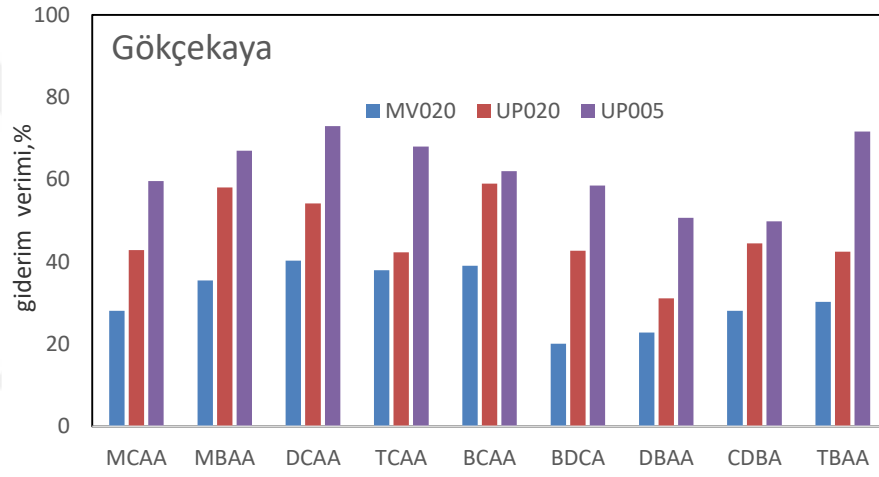
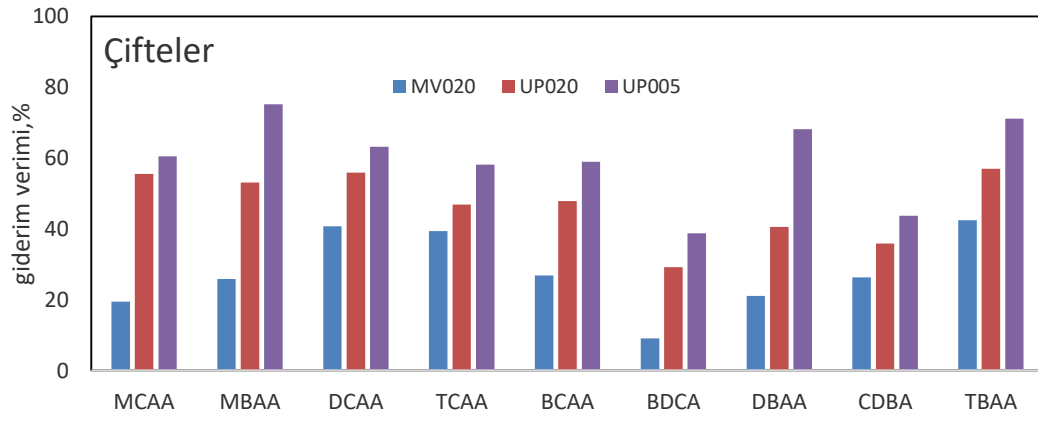
Genel olarak THMOP giderim verimi HAAOP giderim veriminden daha yüksektir. Benzer durum Sillanpää vd [115] tarafından düşük molekül ağırlıklı hidrofilik kısmının HAA oluşumuna THMOP oluşumundan daha fazla katkı sunduğu olarak açıklanmıştır. Bu çalışmada da SUVA₂₅₄ değerinin düşük olduğu ve düşük moleküler ağırlıklı organik kirleticilerin membranlardan geçtiği düşünülmektedir. Böylece HAAOP giderim verimi daha düşük gözlenmiştir.



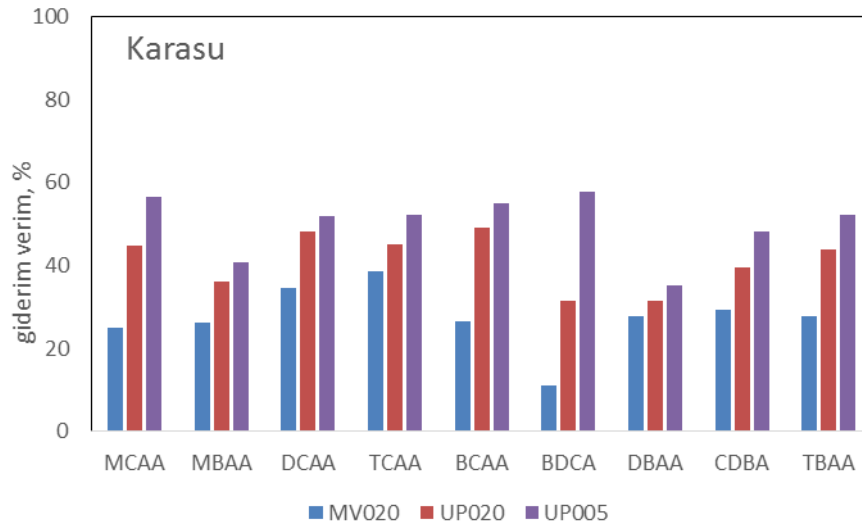
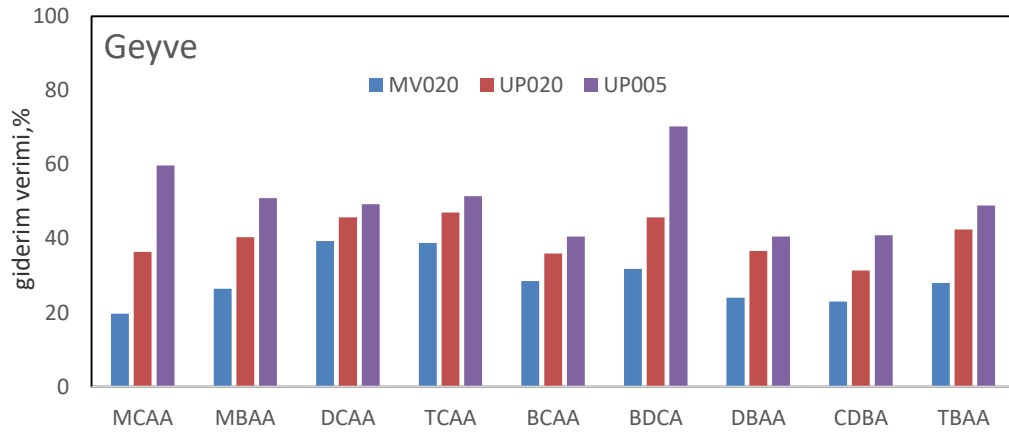
Şekil 4.3 HAAOP tür dağılımı



Şekil 4.4 THM tür dağılımı membran ile giderim verimi



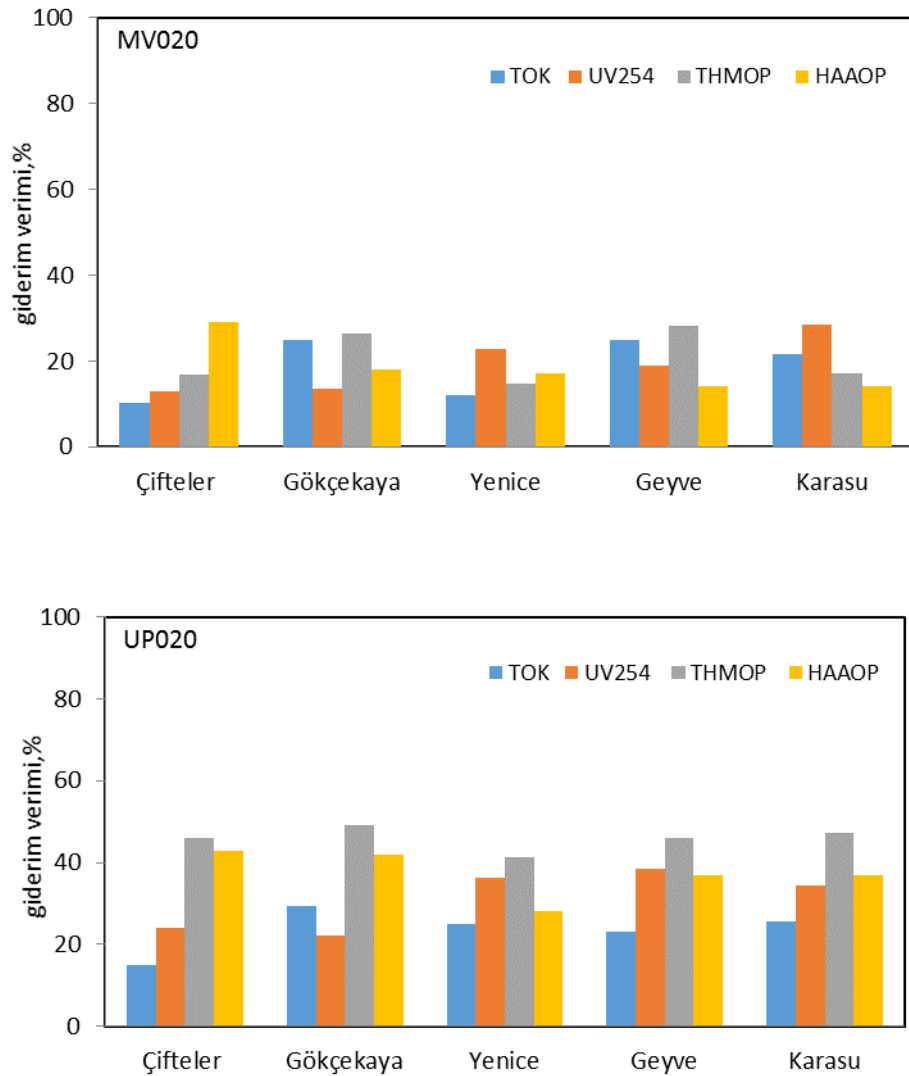
Şekil 4.5 HAA tür dağılımı membran ile giderim verimi



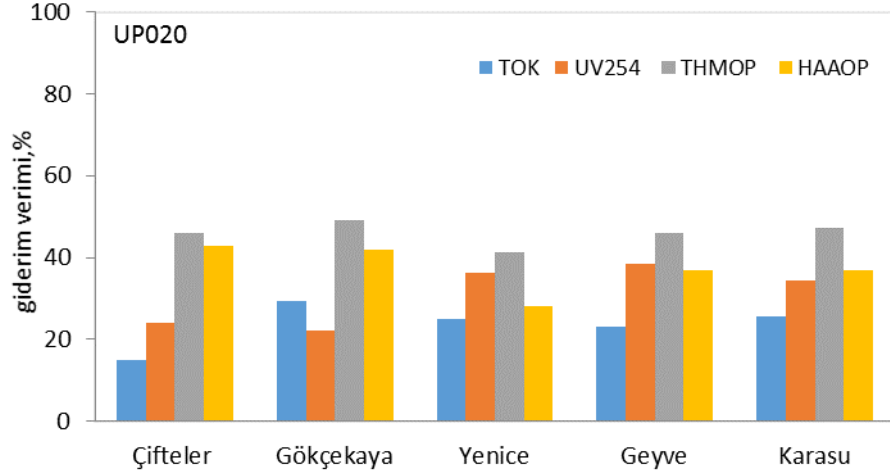
Şekil 4.6 HAA tür dağılımı membran ile giderim verimi(devamı)

Organik madde giderimi için numunelerin UV_{254} ve ÇOK giderim verimleri kıyaslanmıştır. Şekil 4.7’de UV_{254} , ÇOK, THMOP, HAAOP giderim verimleri verilmiştir. En yüksek UV_{254} giderimi UP005 membranı ile %46 ile Geyve’de elde edilirken en düşük UV_{254} giderimi ise %13 ile Çifteler ve Gökçekaya’da MV020 membranı ile elde edilmiştir. ÇOK giderim verimleri ise en düşük MV020 membran ile %10 Çifteler’de, en yüksek giderim verim ise UP005 membran ile %61 Geyve’de görülmüştür. UP020 membranında görülen en düşük ve en yüksek ÇOK giderim verimi ise sırasıyla %15 Çifteler ve %29 Gökçekaya’da görülmüştür. Sutherland vd.[15] tarafından yapılan çalışmalarda <10 kDa UF membranlar ile 37-87% arasında ÇOK giderimi sağlanmıştır.

Sillanpää vd.[115] çalışma sonuçları ile bu çalışmada da 20 kDa ve 5 kDa MWCO çalışma sonuçları benzerdir. Bir diğer çalışmada da 1 kDa UF membranı ile %85 ÇOK giderimi elde edilmiştir [45]. TOK'u oluşturan organik maddelerin moleküler ağırlıkları da TOK giderme verimini etkilemektedir. Özellikle düşük molekül ağırlıklı hidrofilik maddelerin arıtımı yüksek molekül ağırlıklı maddelere nazaran daha zordur [45], [115], [139]. Bu sebeple, TOK giderme verimleri TOK özelliğine göre farklılıklar gösterebilir. Bu çalışmada da membranların gözenek boyutu veya moleküler ağırlığı azaldıkça organik madde giderme verimi artmıştır.



Şekil 4.7 Membranla organik madde giderim verimi



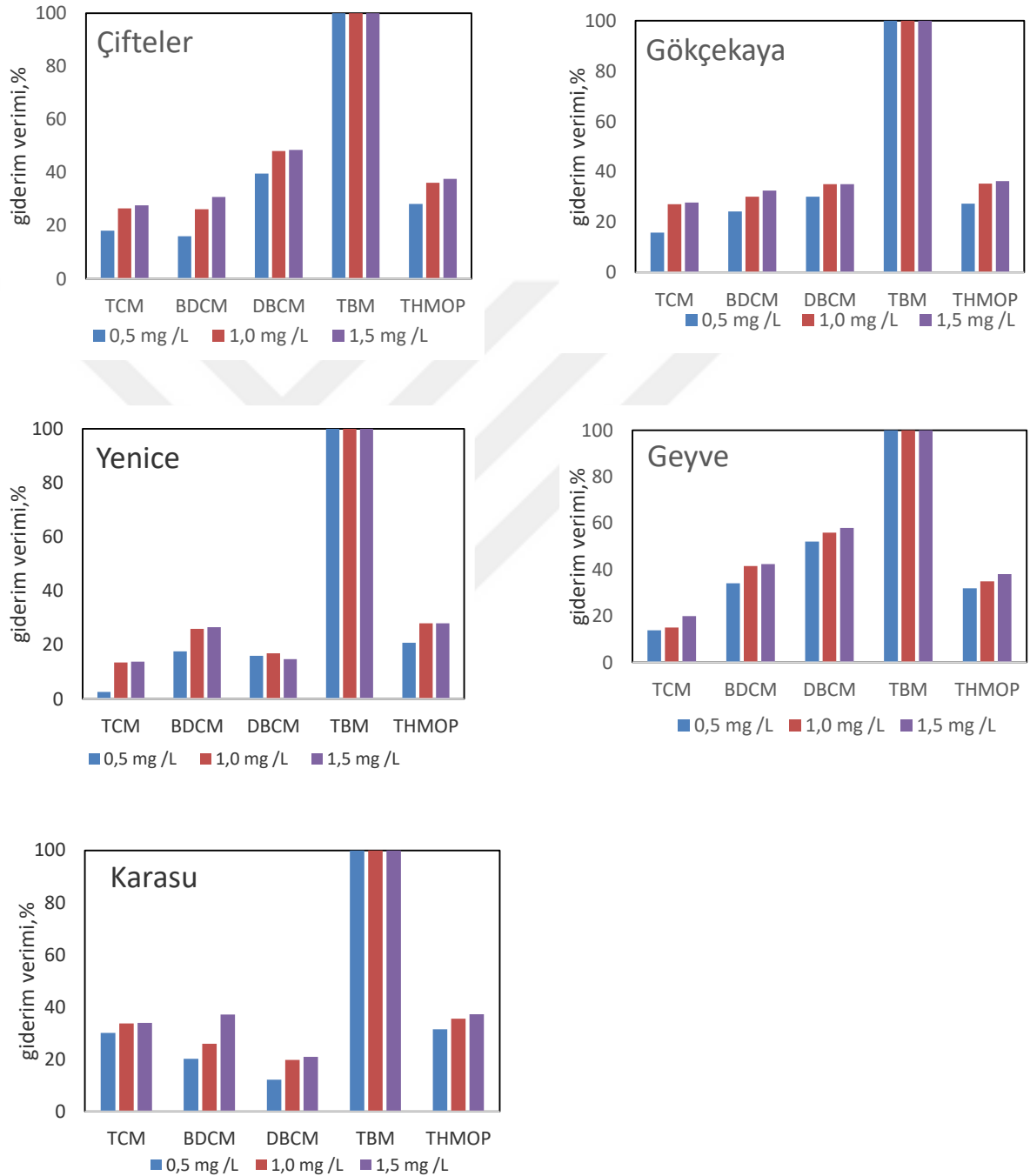
Şekil 4.6 Membranla organik madde giderim verimi(devamı)

4.2.2 Ozon ile Arıtım Çalışmaları ve Sonuçları

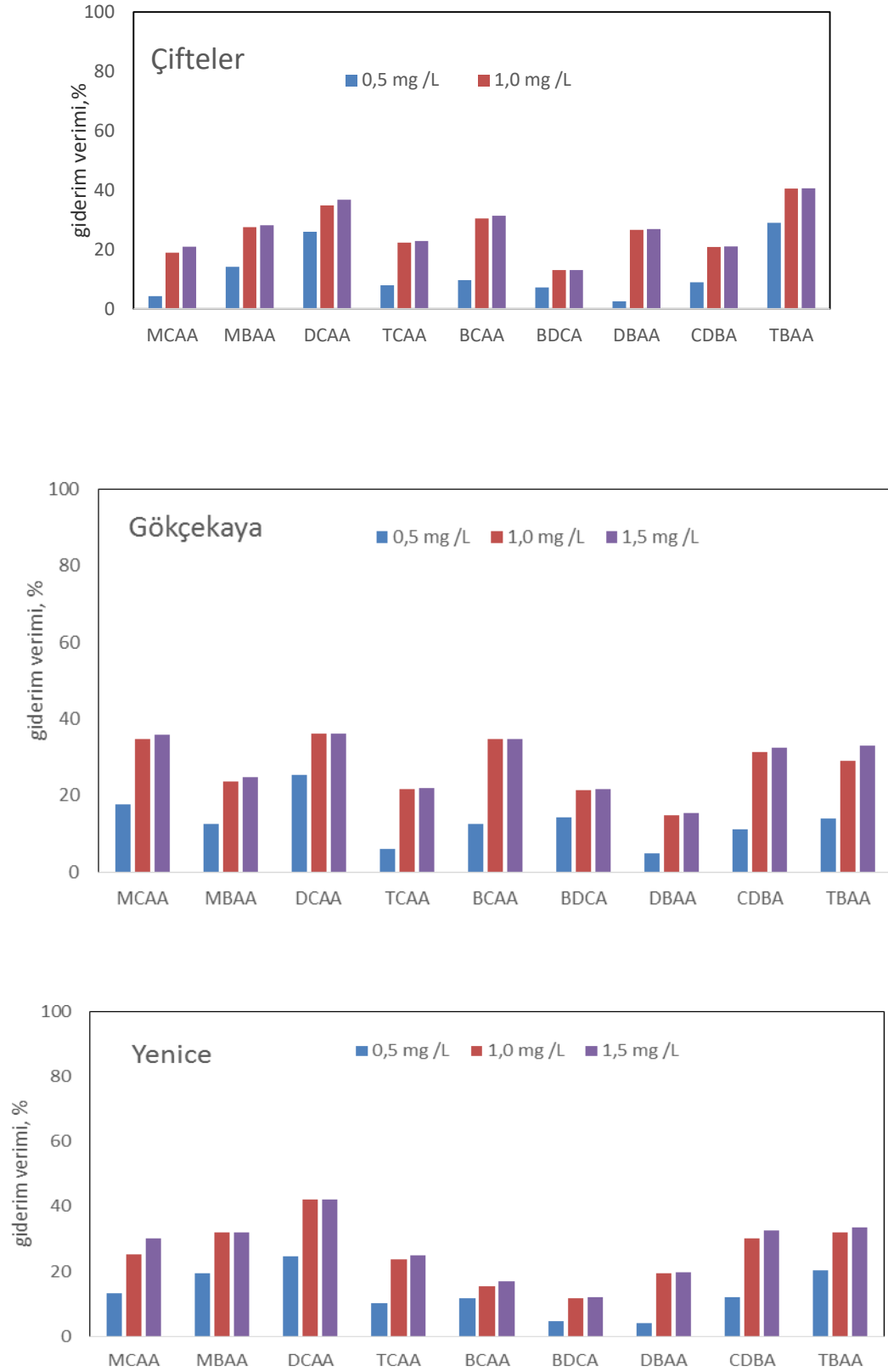
THM tür dağılımının ozon giderim verimleri Şekil 4.8’de verilmiştir. En yüksek giderim veriminin bromürlü türlerde olduğu görülmüştür. Hatta arıtım sonunda TBM türü ölçüm limitinin altında kalmıştır. Sadrnourmohamadi ve Gorczyca [126] yaptıkları çalışmada da ozonlama ile TBM’nin ölçüm limitinin altına indiğini ve en yüksek giderim veriminin bromürlü türlerde olduğunu belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada bromoformlu türlerin ileri arıtım prosesleriyle arıtımı sonucu ölçüm limitin altına düştüğü görülmüştür [125]. En yüksek giderim verimi TBM’den sonra DBCM ve BDCM türünde görülmüştür. Irabelli vd.[124] ozonla arıtım sonucu giderim verimlerini TCM için %27-%53 BDCM için %33-%42 ve DBCM için %14-%32 aralığında bulmuşlardır. En yüksek THMOP giderimi %38 ile Geyve’de 1,5 mg /L ozon dozunda görülürken en düşük giderim ise %21 ile Yenice’de 0,5 mg /L ozon dozunda görülmüştür.

Ozonlama sonucu HAA tür dağılımının giderim verimleri Şekil 4.9’de verilmiştir. En yüksek giderim veriminin %42 ile DCAA türünde 1 mg/L ozon dozunda Yenice’de ve en düşük giderim verimi ise %4 MCAA türünde Çifteler’de analiz edilmiştir. Wang vd. [140] ozon gibi ileri arıtım yöntemleriyle HAA arıtımında DCAA türünün diğer türlere göre daha kolay bozunduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada ozon dozları birbiriyle kıyaslandığında ise en yüksek verimin 1 mg/L ozon dozunda olduğu belirlenmiştir. Genelde artan ozon dozuyla DYÜOP giderim veriminin arttığı görülmüştür [126].

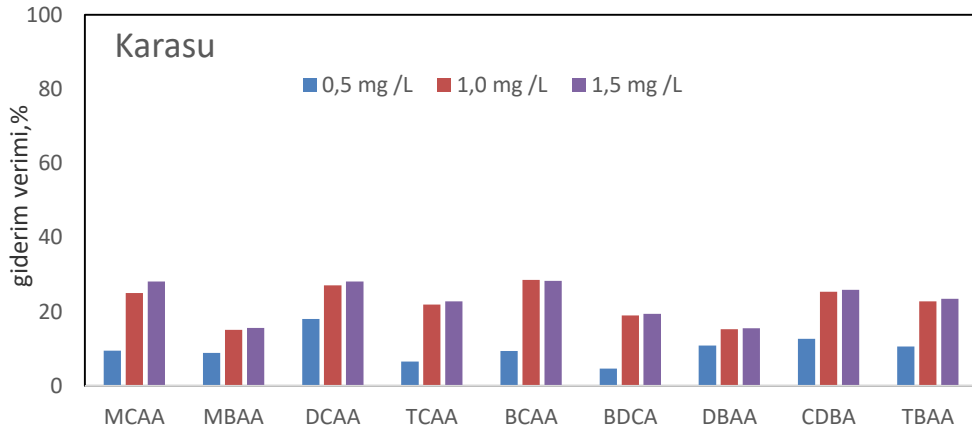
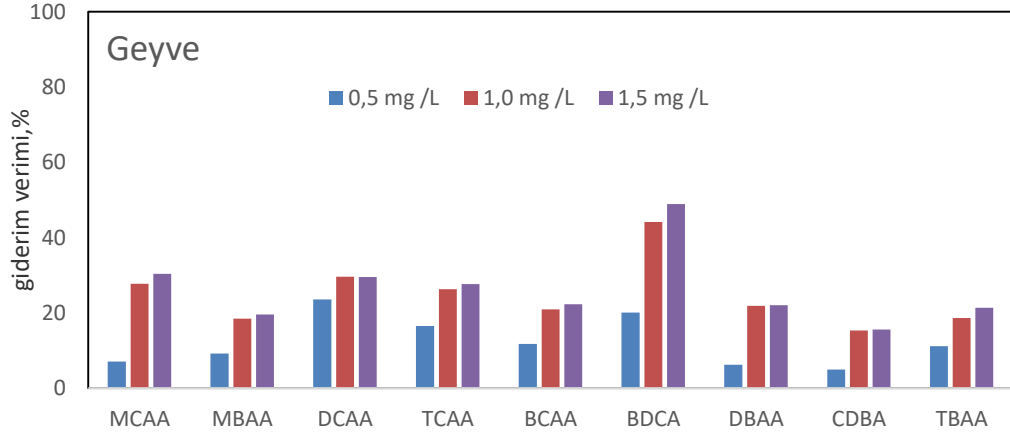
Ozon dozlarının giderim verimi üzerine etkisi kıyaslandığında ise genel olarak 1 mg/L ve 1,5 mg/L ozon dozlarının giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu görülmüş bu sebeple optimum ozon dozu olarak 1 mg/L seçilmiştir. Çalışmanın ileriki adımlarında da 1 mg/L ozon dozu kullanılmıştır.



Şekil 4.8 THM tür dağılımı ozon ile giderim verimi



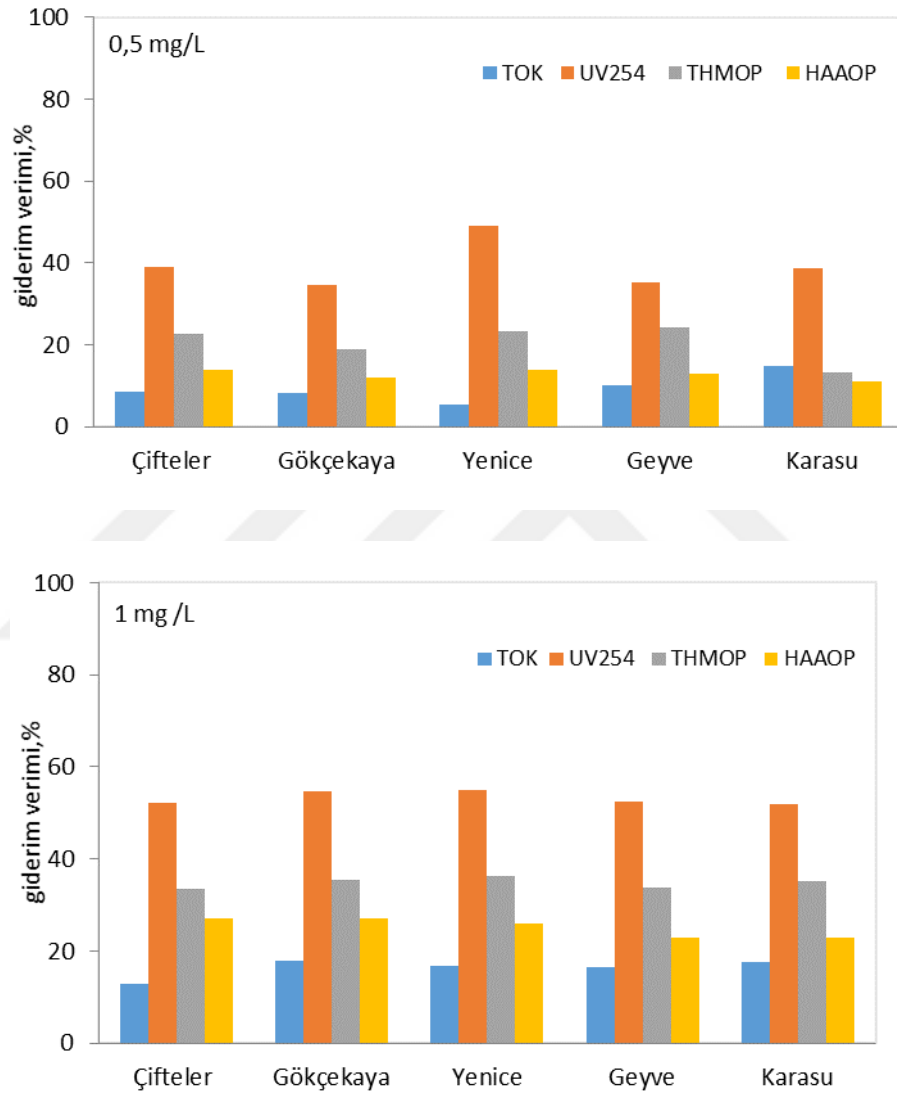
Şekil 4.8 HAA tür dağılımı ozon ile giderim verimi



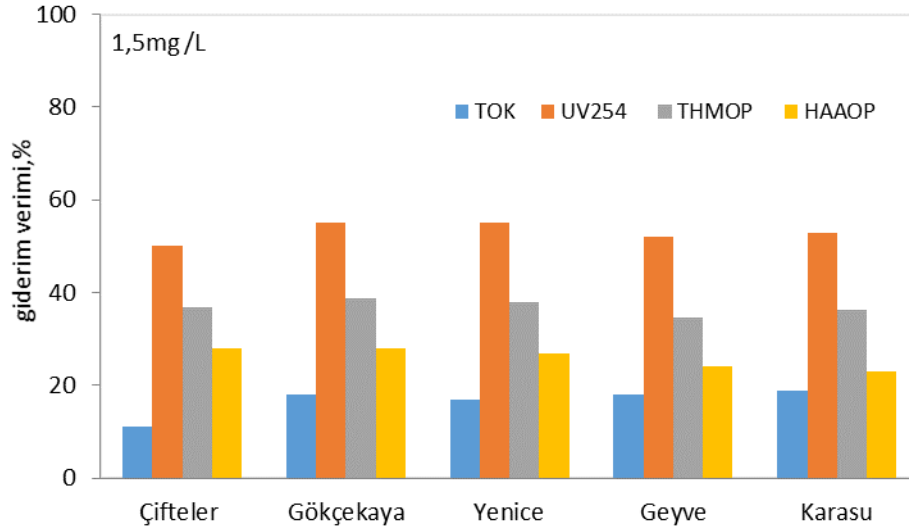
Şekil 4.9 HAA tür dağılımı ozon ile giderim verimi (devamı)

Ozonlama ile TOK ve UV_{254} gideriminin sırasıyla en yüksek %19 ve %55 olduğu ve 1 mg/L dozunda görülmektedir. Yang vd. [111] 1 mg/L ozon dozu ile %31-%71 UV giderimi, %5-%20 arasında ise ÇOK giderimi elde etmiştir. Sadrnourmohamadi ve Gorczyca [126] 0,8 mg O_3 /mg ozone dozuyla %86 UV_{254} ve %27 TOK giderimi elde edilmiştir. Jeong vd. [141] 1-2 mg/L ozon dozu uygulandığında TOK giderimi %16 olduğunu belirlemiştir. Ayrıca Mao vd [142] 1-6 mg/L ozon dozunda TOK konsantrasyonunda %5-%20 arasında azalma olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada bulunan sonuçlarda literatür verileri benzerlik göstermektedir. Ozonlama ile UV_{254} giderme verimi daha yüksek bulunmuştur, bu durum UV_{254} 'ü adsorblayan çift bağların ve aromatik bileşiklerin ozon ile etkili olarak bunları parçalanması ile açıklanabilir [126],

[142]. Ozonlama ile maksimum TOK, THMOP, ve HAAOP giderimi verimleri sırasıyla %18, %55 ve % 52 'dir (Şekil 4.10). Literatürde de birçok çalışmada THMOP giderim veriminin ozonlama sonucu TOK gideriminden yüksek olduğu görülmüştür [126],[143]. Ayrıca bazı çalışmalarda 0,1-1 mg O₃/mg-TOK dozu ile %10-%64 arasında THMOP giderimi sağlandığı belirtilmektedir [16].



Şekil 4.10 Ozonla organik madde giderimi giderim verimi



Şekil 4.11 Ozonla organik madde giderimi giderim verimi (devamı)

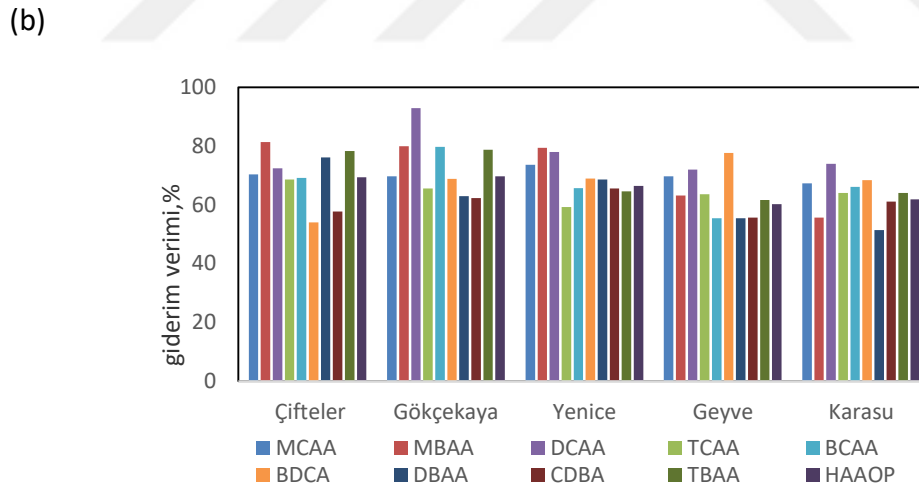
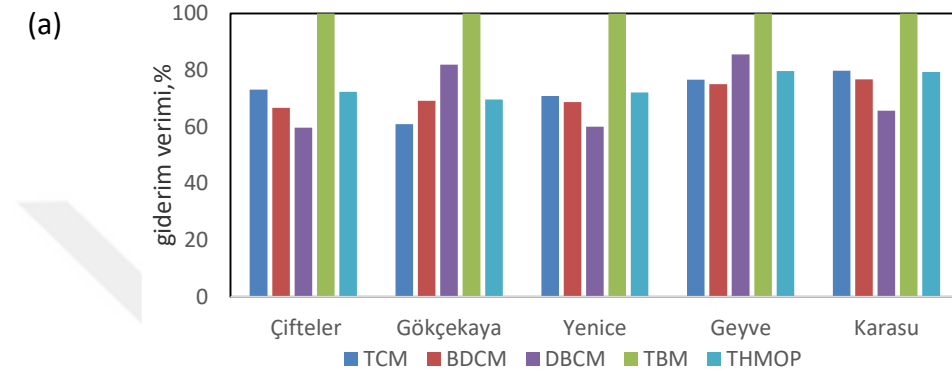
4.2.3 Ozon + membran ile arıtım Çalışmaları ve Sonuçları

Ozon ve membran arıtımında optimum ozon dozu olan 1 mg/L ve giderme verimi en yüksek olan UP005 membran ile çalışmalarda elde edilmiştir. Numuneler önce ozonlanmış sonra da UP005 membran ile arıtılmıştır. Ozon ve membranla arıtım sonucu maksimum TOK, UV₂₅₄, THMOP ve HAAOP giderim verimleri sırasıyla %82, %72, %80 ve %70 olarak bulunmuştur. Giderim verimlerinin yalnız ozon ve yalnız membrandan daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.12).

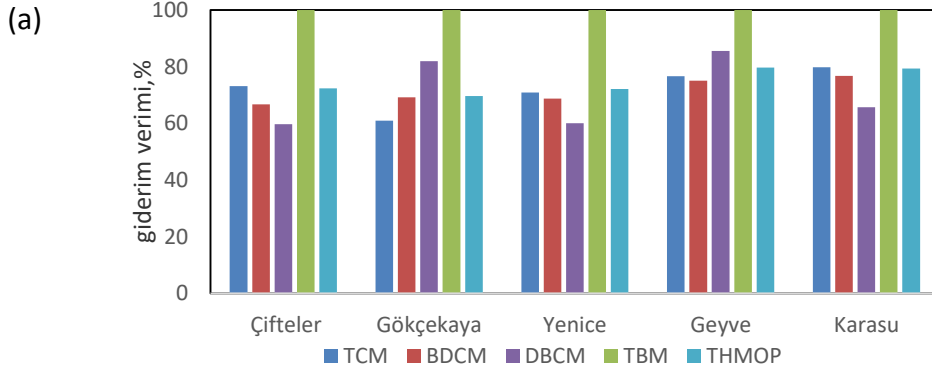
THMOP'de en yüksek ve en düşük giderim verimi sırasıyla %80 ile Geyve'de ve en düşük giderim verimi ise %70 ile Gökçekaya'da bulunmuştur. Ozon ve membran arıtımı sonucu THM tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.12'de görülmektedir. Buna göre TBM ölçüm limitinin altında kalmış, TCM, BDCM ve DBCM türlerinde maksimum giderim verimleri ise sırasıyla %80, %77 ve %82 olarak bulunmuştur.

HAAOP'de de en yüksek ve en düşük giderim verimi sırasıyla %70 Gökçekaya'da ve %60 Geyve'de görülmüştür. Ozon ve membran arıtımı sonucu HAA tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.12'de verilmiştir. Maksimum %93 ile DCAA türünde Gökçekaya'da en yüksek giderim verimi görülürken en düşük giderim %51 ile DBAA türünde Karasu'da görülmüştür. Wang vd.[144] DCAA türünün TCAA gibi 3 klor içeren bir türe göre çok daha kolay bozunduğunu ve giderim veriminin daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu

sonuçlardan da açıkça görülmektedir ki ozonlama ile membranın arıtım etkisi artmış hem DYÜOP hem de öncü maddelerinin giderim verimlerinde artış gözlenmiştir. Fan vd.[145] yaptıkları çalışmada UF membran ile Ozon+UF verimlerini karşılaştırmış ve Ozon+UF ile THM ve HAA giderim verimi artışını sırasıyla %4 ve %9 olarak belirtmişlerdir. Ayrıca ozon+UF ile TOK gideriminin de %24 daha arttığını belirtilmektedir.



Şekil 4.12 Ozon+ membran ile giderim verimi (a) THM türleri (b)HAA türleri (c) organik madde



Şekil 4.13 Ozon+ membran ile giderim verimi (a) THM türleri (b)HAA türleri (c) organik madde (devamı)

4.2.4 Mikrokirletici Konsantrasyonu

Çizelge 4.4’de mikrokirleticilerin ham sudaki ve arıtım sonrasındaki konsantrasyonları görülmektedir. Buna göre CFN’nin Karasu’da 208 ng/L değerinden yalnız ozonla arıtıldığında 7,20 ng/L’ye ozon +membranla arıtıldığında ise ölçüm limitinin altına düştüğü görülmüştür. Diğer dört numune alma noktasında da CFN’nin ozon+membranla arıtım sonucu ölçüm limitin altında kalmıştır. Fan vd.[145] yaptığı çalışmada da UF membranıyla %50 EDC and PPCPs giderimi sağlanırken ozon+UF ile giderim veriminin %95’e arttığını belirtilmiştir. PA en yüksek 7,9 ng/L konsantrasyonundan ozon+membran ile ölçüm limitin altına düşmüştür. Çalışmada ölçülen mikrokirleticilerin arıtım sonrası konsantrasyonlarına bakıldığında hepsinde ozon +membran kombinasyonu ile %95 ile yaklaşık %100 arasında giderim verimleri elde edilmiştir. Broseus vd.[22] yaptığı çalışmada ise 2 mg/L ozon dozunda EDC ve PPCPs kirleticilerinin 80% oranında arıtıldığını belirtmektedir CBZ ve NPX gibi mikrokirleticilerin 2,5 mg/L ozon dozuyla %98’den daha yüksek oranda arıtılabildiği belirtilmektedir [146].

Çizelge 4.4 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu

Mikrokirletici konsantrasyonu, ng/L									
Numune noktası ve arıtım yöntemi	CFN	PA	TCEP	CBZ	NPX	TBEP	SMX	TMP	DFN
Çifteler	9,69	4,84	2,67	0,05	ND	1,17	ND	ND	13,26
Ozon	ND	1,23	0,89	ND	ND	0,30	ND	ND	ND
Ozon +membran	ND	0,70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Gökçekaya	8,88	8,13	7,91	12,30	ND	30,59	17,60	2,10	0,40
Ozon	6,20	0,60	2,87	ND	ND	12,56	ND	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	4,49	ND	ND	ND
Yenice	12,14	12,06	7,33	12,02	ND	26,85	31,20	1,50	1,20
Ozon	3,74	2,35	1,23	7,12	ND	12,31	ND	ND	0,40
Ozon +membran	ND	0,23	ND	ND	ND	4,24	ND	ND	ND
Geyve	90,84	6,66	7,89	8,47	ND	1,17	15,20	ND	0,20
Ozon	5,40	1,23	ND	1,60	ND	0,65	ND	ND	ND
Ozon +membran	ND	0,87	ND	ND	ND	0,23	ND	ND	ND
Karasu	208,65	7,05	3,40	6,24	ND	16,70	13,20	ND	0,40
Ozon	7,20	ND	ND	0,70	ND	ND	ND	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

4.2.5 Arıtım sonrası FTIR Analizleri

4.2.5.1 Su FTIR Analizleri

Çiftelere ait FTIR analiz sonuçları Şekil 4.14’de görülmektedir. Hem ham suda hem de membran ve ozonla arıtılmış sularda ilk pikin $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ piki O–H stretching bağlarını göstermektedir [119], [141]. Bu pik alkol, fenol ve karboksilik asit gibi sularda yüksek oranda bulunan humik maddelerden kaynaklanmaktadır [16], [147]. İkinci pik ise $1640\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ band aralığında görülen C=O aromatik bağlarının olduğu görülmektedir.[133], [141] Bu banda görülen aromatik yapının düşük dalga boyu özelliğine sahip silik ve asilik bileşikler, ketone ve aromatik karboksilik asit gibi yapılardan kaynaklandığı görülmüştür [16], [147], [148].

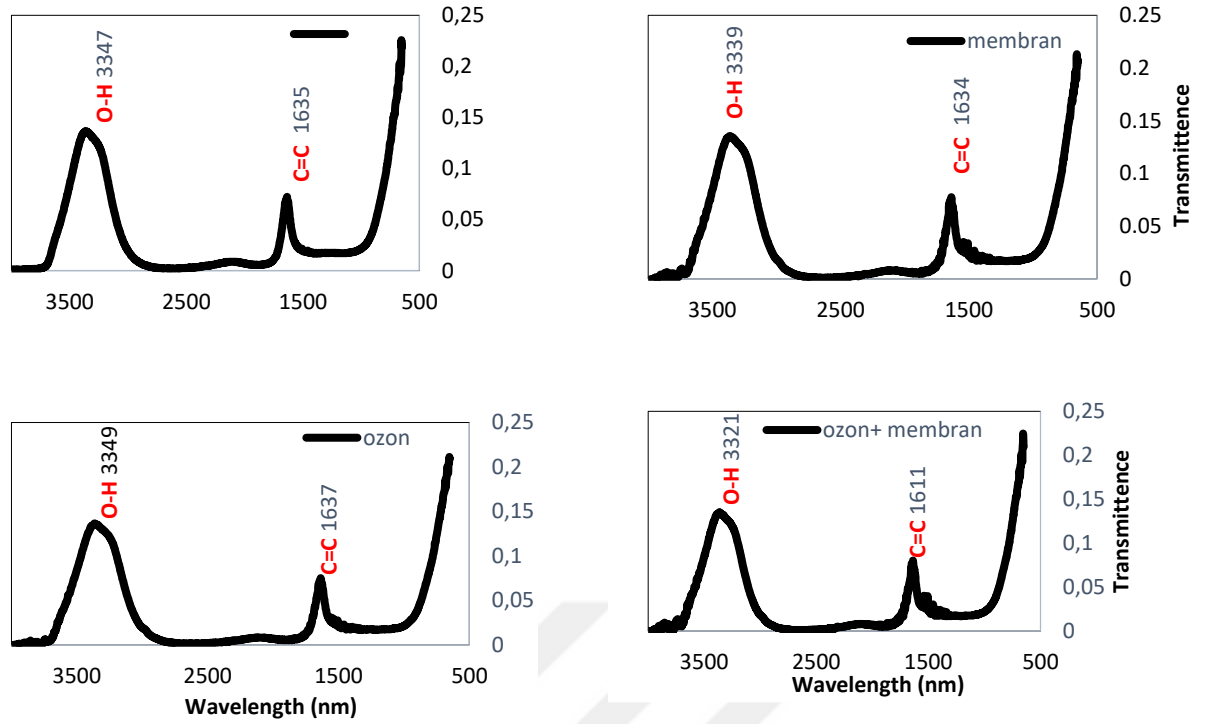
Bu sonuçlara göre membran, ozon ve ozon +membranla arıtım sonucu piklerde az da olsa değişiklikler olduğu görülmektedir. Membran ve ozon+membran ile O-H pikindeki

düşüş hümkik maddelerin bir kısmının giderildiğini göstermektedir. Ozon+membran ile O-H pikinde yalnız membran ile yapılan çalışmadan daha yüksek bir düşüş görülmüştür. C=O bandında da membran ve ozon+membran arıtımı ile azalma olmuştur. Bu azalmadan anlaşıldığı üzere silik ve asilikbileşikler, ketonlar ve aromatik karboksilik asit gibi organik maddelerin giderilebildiği görülmektedir. Her iki pikde de en yüksek düşüş ozon + membran sisteminde olmuştur.

Ozonlama sonucu ile ise piklerde artış görülmüştür. Bunun temel sebebi ozonlama ile alifatik yapının değişmesidir. Ozonlama ile aromatik yapı azalırken alifatik yapının artışı yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir [16], [57], [127]. En yüksek pikler O–H 3351 ve C=C 1648 ile Geyve’de (Ek B1) en düşük pikler ise O–H 3347 ve C=C 1635 ile Çifteler’de ölçülmüştür. Çiftelerin kirlilik yükünün en düşük Geyvenin ise en yüksek olduğu düşünülürse bu sonuçtan suyun organik madde miktarı yani kirliliği arttıkça piklerde az da olsa artış olduğu söylenebilir.

Arıtım sonrası ise numunelerde piklerdeki değişim aynı şekilde olmuştur (Ek B1). En yüksek düşüş ozon + membrane ile görülürken, ozonlama ile organik madde yapısı değiştiği için az da olsa bir artma görülmüştür.

Kim ve Yu [149] yaptıkları çalışmada klasik arıtım sonucu 1560–1551 cm^{-1} pikinde azalma görmüş cyclic and alicyclic asit bileşiklerinin arıtımla azaldığını belirtmişlerdir. Rodríguez vd.[16] ozonlama ile C-H pikinde değişim olduğunu ve ozonun öncelikli olarak aromatik yapılara etki ettiğini belirtmiştir. Ayrıca Chiang vd [127] ozonlama sonucunda –OH, –C=C, and –C=O piklerinde genişleme olduğunu ve ozonla büyük moleküllerin parçalandığını ve polar asidik fonksiyonel grupların arttığını belirtmiştir.



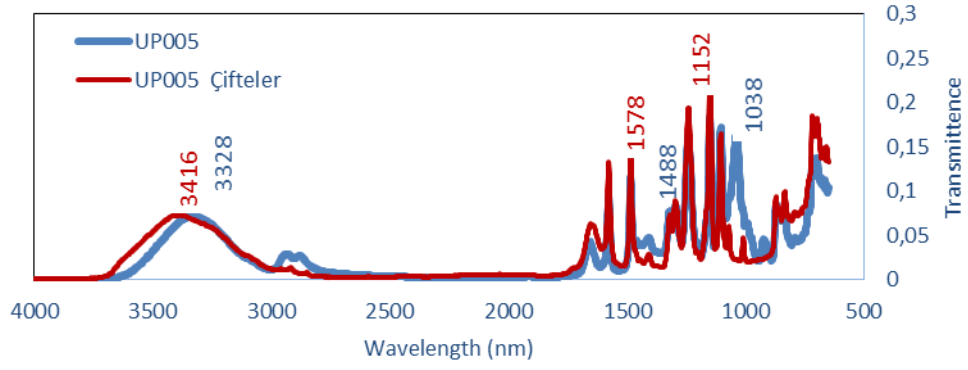
Şekil 4.14 Arıtım sonrası Çifteler'e ait FTIR Analiz sonuçları

4.2.5.2 Membran FTIR Analizleri

Şekil 4.15 'da kirli ve temiz membrana ait FTIR sonuçları görülmektedir. OH grubunu temsil eden 3400 cm^{-1} bandı membranda numune geçirildiğine az da olsa değişime uğramıştır. Temiz membranda bu pik 3328 cm^{-1} iken numuneler süzildükten sonra 3416 ile 3426 cm^{-1} arasında değişim göstermiş en yüksek değerine Geyve'de ulaşırken en düşük değer Çifteler' de ölçülmüştür.

$2995\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$ bandında C-H, C-H₂ and C-H₃ bileşiklerini temsil eden alifatik grupta ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. 1640 ve 1550 cm^{-1} bandı C=O aromatik bağlı karboksilik asitler ve ketonları temsil etmektedir [57]. Buna göre arıtım ile membran yüzeyinde aromatik yapıli karboksilik asitler ve keton gibi bileşikler birikerek yüksek pik oluşumuna sebep olduğu düşünülmektedir. Bu pikde Çifteler 1578 cm^{-1} ile Geyve 1886 cm^{-1} arasında değişim göstermiştir.

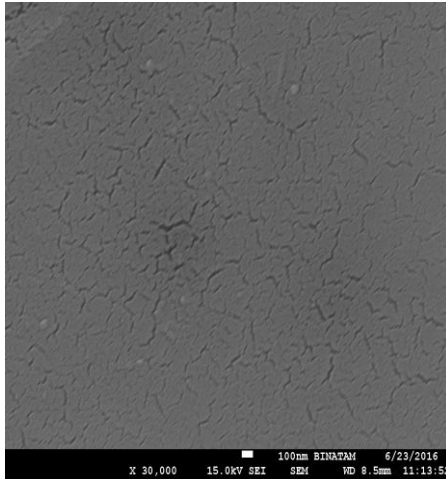
$1030\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ bandı alkol eter ve karbonhidrat gibi düşük gibi hümk fonksiyonel grubu içeren organik maddeleri temsil etmektedir [16]. Arıtım sonrası membran yüzeyinde bu grupta artış gözlenmiştir.



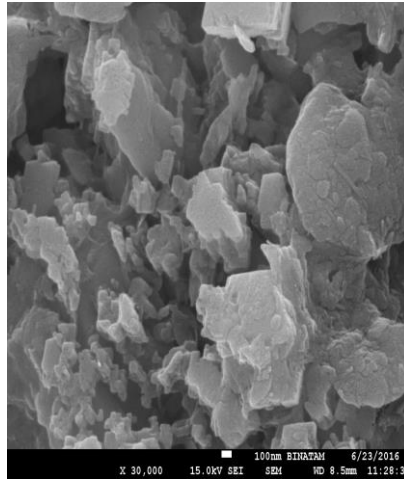
Şekil 4.15 UP005 membrana ait FTIR Analiz sonuçları

4.2.6 SEM ve EDX Analizleri

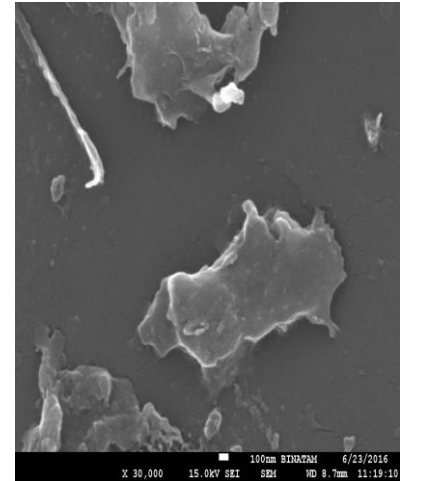
Membran yüzeyindeki partikül birikimi ve tıkanma SEM-EDX analysis ile anlaşılabilir[150]. UP005 membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.16’de verilmiştir. SEM ve EDX analizleri sadece çifteler numunesi için ölçülmüştür. Şekil 4.16 (a)’da temiz membran yüzeyinde herhangi bir partikül yada birikim olmadığı görülürken Şekil 4.16 (b) de ise Çifteler numunesi süzöldükten sonra membran yüzeyinde kalan partiküller açıkça görülmektedir. Şekil 4.16 (c) ’de ise ozonlama sonrası partiküllerin parçalanarak daha küçük yapılara dönüştüğü ve membran yüzeyinde daha az birikim olduğu görülmüştür.



(a)



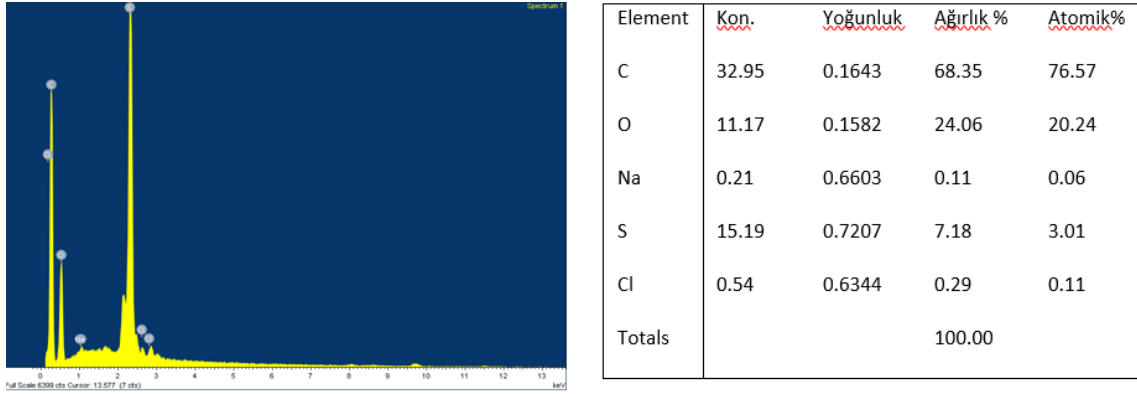
(b)



(c)

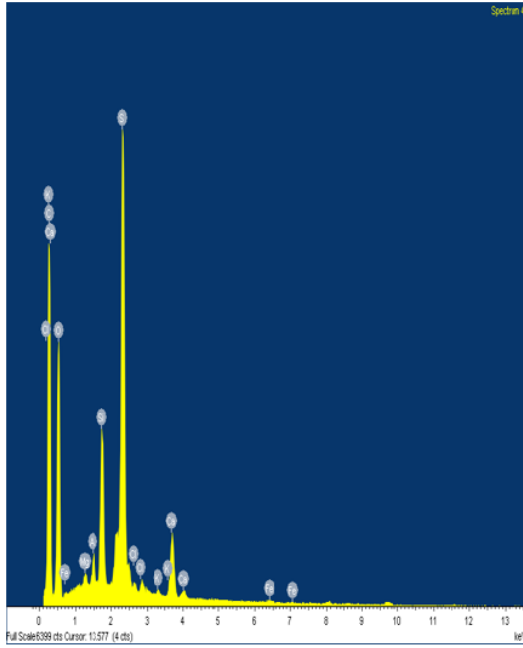
Şekil 4.16 UP005 membranına ait yüzey SEM spektrumları

Membran yüzeyinde biriken bileşiklerin element dağılımı ise EDX analizi ile belirlenmektedir. Süzme işleminden sonra EDX verilerinde karbon, sülfür gibi elementlerin yüzdelerinin artması membranların yüzeylerinde birikim oluşması olarak da ifade edilebilmektedir [144], [150]. Membranın temel bileşiminin C ve O elementlerinden oluştuğu Na, S ve Cl 'nin ise bunu takip ettiği Şekil 4.17'de görülmektedir.



Şekil 4.17 Temiz UP005 membranına ait EDX spektrumu

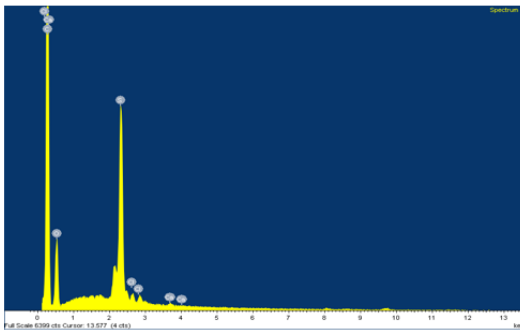
Çifteler numunesi süzöldükten sonra ise membran yüzeyinde Ca, Mg, Si, K, Al ve Fe elementleri oluşmuştur (Şekil 4.18). Çifteler'in su karakterizasyonuna bakıldığında alkalinite ve sertlik değerlerinin yüksek olması membran yüzeyinde biriken Ca ve Mg elementlerinin temel sebebi olduğu düşünülmektedir. Wang vd. (2015) 'de yaptığı çalışmada membran yüzeyinde Ca ve Mg elementlerinin membran yüzeyinde biriktiğini ve pH 'nın arttığını görmüşlerdir [151].



Element	Kon.	Yoğunluk	Ağırlık %	Atomik%
C	23.64	0.1558	55.79	65.31
O	17.64	0.1863	34.83	30.60
Mg	0.23	0.6298	0.13	0.08
Al	0.45	0.7450	0.22	0.12
Si	3.05	0.8305	1.35	0.68
S	11.76	0.7093	6.10	2.67
Cl	0.30	0.6345	0.17	0.07
K	0.17	0.8582	0.07	0.03
Ca	2.69	0.8272	1.19	0.42
Fe	0.27	0.7329	0.14	0.03
Totals			100.00	

Şekil 4.18 Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu

Ozonlamadan sonra element dağılımına bakıldığında ise; Fe ve Mg elementinin tamamen giderildiği Ca ve O elementlerinin % ağırlıklarında ise azalma olduğu görülmüştür. Mg ve Ca elementlerinin aksine ozonlama ile C oranı artmıştır. Bu da kompleks yapıli organiklerin ozon ile parçalanarak basit yapıli karbon içerikli maddelere dönüştüğünün bir göstergesi olduğu düşünülmektedir.



Element	Kon.	Yoğunluk	Ağırlık %	Atomik%
C	58.67	0.2258	76.94	83.13
O	9.07	0.1446	18.59	15.08
S	10.09	0.7197	4.15	1.68
Cl	0.54	0.6462	0.25	0.09
Ca	0.19	0.8245	0.07	0.02
Totals			100.00	

Şekil 4.19 Ön ozon(1 mg /L) uygulanmış Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu

4.3 Yaz mevsimine ait veriler

İkinci numune yaz mevsiminde Ağustos 2015 tarihinde alınmıştır. Çizelge 4.5’de yaz mevsimine ait su karakterizasyonu verilmiştir. Numunelerin ortalama pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri sırasıyla 8,12, 11,5 °C, 914 µS/cm olarak ölçülmüştür. pH ve sıcaklık

parametreleri açısından sular 5 noktada da YSKYY'ye göre 1. sınıf su özelliği gösterirken İSEEPSHY'e göre de A1 sınıfına girmektedir. İletkenlik değerlerine göre Geyve 3. Sınıf Çifteler, Gökçekaya, Yenice ve Karasu ise 2. sınıf su özelliği taşımaktadır.

Numunelerde nitrat ve florür iyonları TS266'daki[136] limit değerlerinin ve ağır metal konsantrasyonları ise cihaz ölçüm limitlerin altındadır.

Nehir suyunun farklı noktalarda alınan numuneleri dikkate alınarak TS266[136] ve EPA[137] (2003) göre değerlendirildiğinde ilkbahar mevsiminde olduğu gibi yazın da patojen mikroorganizma konsantrasyonlarının standart değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Patojen mikroorganizmaları temsil eden total koliform, fekal koliform, fekal streptokok konsantrasyonlarının 0 EMS/100 mL olması gerekirken nehrirden numune alınan noktalarda bu değerler oldukça yüksektir. YSKYY'e göre tüm noktalarda koliform bakteri sayısı >100 EMS/100 mL olduğu için tüm noktalar 2. kalite su sınıfına girmektedir. Bu durum suların kullanılmadan önce dezenfekte edilmesi gerektiğini göstermektedir.

KOİ parametresine göre, Geyve>25 mg/L konsantrasyonu ile 2. kalite su sınıfına girerken diğer 4 numune noktası 1. sınıf özellik göstermektedir. BOİ konsantrasyonuna göre ise Geyve ve Karasu noktaları 4-8 mg/L aralığından büyük olduğu için 2. kalite su sınıfına girmektedir.

Standart değerlerden yüksek olan bir diğer kirleticiler ise THMOP ve HAAOP'dir. Nehrin doğduğu nokta olan Çiftelerde THMOP ve HAAOP konsantrasyonları sırasıyla 209 µg/L ve 220 µg/L iken fabrikaların ve yerleşim yerlerinin yoğun olarak bulunduğu Geyve noktasında 394 µg/L ve 633 µg/L konsantrasyonunlarındadır. Bu değerler TS266 ve EPA'den büyüktür. Geyve noktasındaki bu artışın temel sebebinin anlık ya da sürekli deşarjlardan kaynaklı organik madde yükü olabileceği tahmin edilmektedir. Nehrin Karadeniz'e döküldüğü nokta olan Karasu noktasında ise THMOP ve HAAOP konsantrasyonlarında az da olsa bir düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.5 Yaz mevsimine ait su karakterizasyonu

Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu
pH	7,84	8,41	8,04	8,19	8,12
Sıcaklık (°C)	21	21,10	22,12	22,65	19,67
İletkenlik (µS/cm)	828	925	948	1248	931
Çözülmüş oksijen (mg/L)	7	6,8	6,7	6,7	7,2
Renk (Co-Pt)	1,2	1,8	2,2	6,1	6,3
AKM (mg/L)	28	44	17	64	36
Bulanıklık(NTU)	12,65	18,22	20,63	22,63	21,12
Nitrat (mg NO ₃ /L)	0,15	0,25	0,18	0,42	0,45
Florür (mg F/L)	0,07	0,14	0,12	0,13	0,15
Demir (mg Fe/L)	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,2
Mangan (mg/L)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Bakır (mg Cu/L)	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Çinko (mg Zn/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nikel (mg Ni/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Kadmiyum (mg Cd/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Toplam krom (mg Cr/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Kurşun (mg Pb/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sülfat (mg SO ₄ /L)	118	175	176	156	144
Klorür (mg Cl/L)	26	92,84	88,7	60,2	48,5
KOİ (mg/L)	11	13	15	36	21
BOİ (mg/L)	4	5	6	14	12
TKN (mg/L)	0,1	0,3	0,25	0,3	1,8
NH ₃ -N (mg N/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1,1
Toplam koliform (EMS/100 mL)	3600	4900	6100	10000	10200
Fekal koliform (EMS/100 mL)	1800	2200	3200	4500	5200
Fekal streptokok EMS/100 mL)	300	800	400	6000	1100
THMOP (µg/L)	208,63	295,09	265,87	394,22	246,78
HAAOP (µg/L)	220,01	250,83	297,79	633,90	289,90

Çizelge 4.6 Yaz mevsimine ait su karakterizasyonu (devamı)

Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0,04	0,19	0,30	0,32	0,16
TOK (mg /L)	9,62	10,28	11,51	13,61	13,26
SUVA ₂₅₄	0,43	1,87	2,59	2,35	1,18
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	350	220	250	240	250
Sertlik (mg CaCO ₃ /L)	486	386	452	356	336
Kafein (ng /L)	12,79	10,12	13,35	101,75	229,51
Ftalik anidrit (ng /L)	6,38	9,26	13,26	7,46	7,76
Tris2kloroetilfosfat (ng/L)	3,52	9,02	8,06	8,84	3,74
Karbamazapin (ng /L)	0,06	14,02	13,22	9,49	6,86
Naproksen (ng/L)	ND	ND	ND	ND	ND
Tris2bütoksietil fosfat (ng/L)	1,54	34,87	29,54	1,31	18,36
Sülfametaksazol (ng/L)	ND	20,06	34,32	17,02	14,52
Trimetoprim (ng/L)	ND	2,39	1,65	ND	ND
Diklorafenak (ng/L)	17,50	0,46	1,32	0,22	0,44

Çizelge 4.7’da THM türleri verilmiştir. Şekil 4.20’de THM tür dağılımına bakıldığında numunelerde TCM>BDCM>DBCM>TBM şeklinde olduğu görülmektedir. 208,63 µg/L ile Çifteler’de en düşük 394,22 µg/L ile Geyve’de ise en yüksek konsantrasyon görülmüştür.

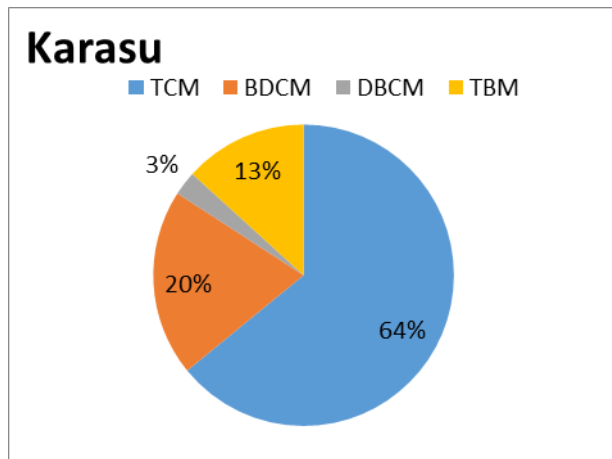
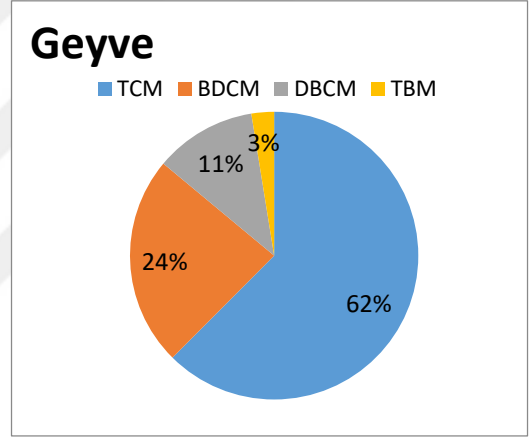
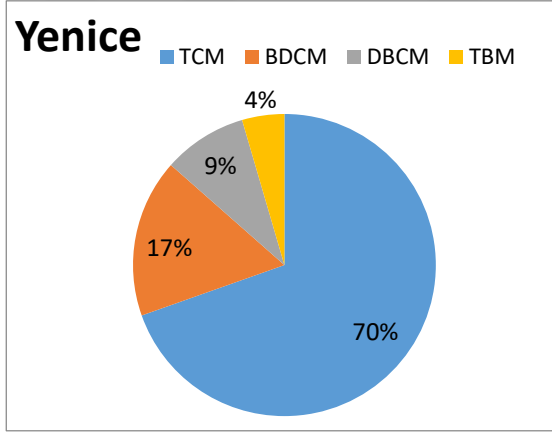
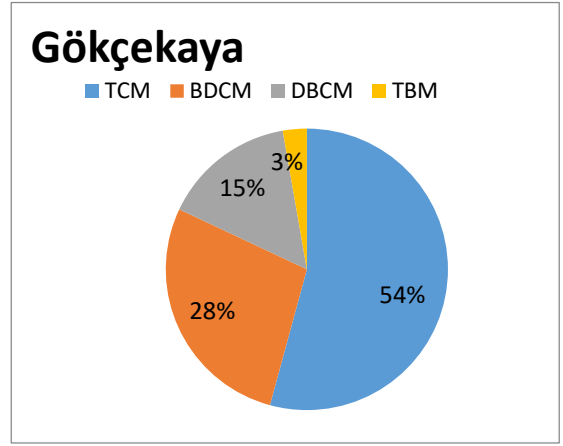
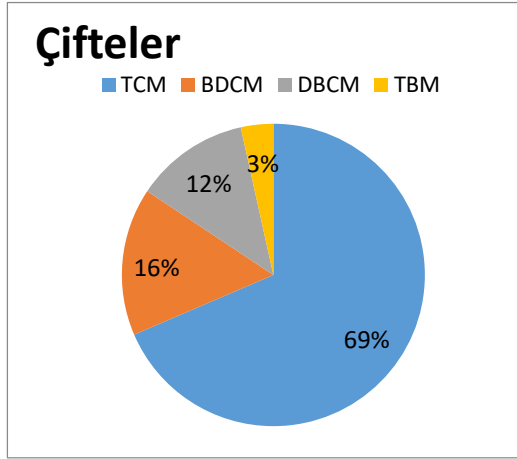
Çizelge 4.7 THM tür dağılımı, konsantrasyon

Numune Noktası	TCM	BDCM	DBCM	TBM	THMOP
Konsantrasyon, µg /L					
Çifteler	143,00	32,98	25,43	7,22	208,63
Gökçekaya	16ND	82,00	45,00	8,09	295,09
Yenice	185,00	45,00	23,87	12,00	265,87
Geyve	246,22	93,00	45,00	1ND	394,22
Karasu	158,18	49,45	6,40	32,74	246,78

Çizelge 4.7 ve Şekil 4.22’de HAA konsantrasyonları ve tür dağılımı görülmektedir. Buna göre HAA tür dağılımı incelendiğinde ise en baskın türün DCAA olduğu ve bunu TCAA ve DCAA türlerinin takip ettiği görülmektedir. En düşük ve en yüksek HAAOP değerleri sırasıyla, 220,01 µg/L ve 633,90 µg/L konsantrasyonlarında Çifteler ve Geyve’de görülmüştür.

Çizelge 4.8 HAA konsantrasyonu

Numune Noktası	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCA	DBAA	CDBA	TBAA	HAAOP
Konsantrasyon, µg/L										
Çifteler	6,35	11,45	73,61	37,89	20,58	18,65	12,66	15,78	23,05	220,01
Gökçekaya	9,33	13,85	66,33	39,35	24,63	27,35	15,35	27,66	27,00	250,83
Yenice	9,65	16,03	85,80	53,05	28,81	26,10	18,98	26,02	33,36	297,79
Geyve	157,09	10,16	323,25	76,65	9,09	13,00	16,89	ND	27,79	633,90
Karasu	11,13	22,44	74,27	67,89	21,35	27,66	16,12	26,00	23,05	289,90

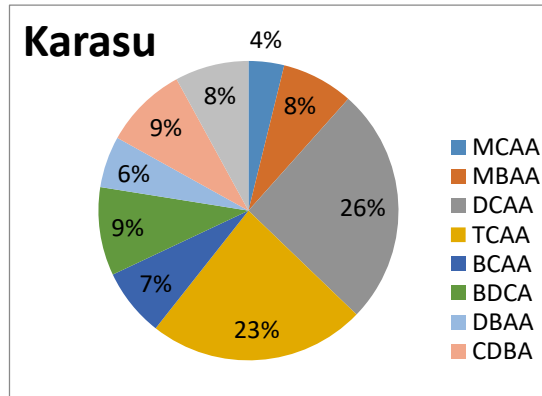
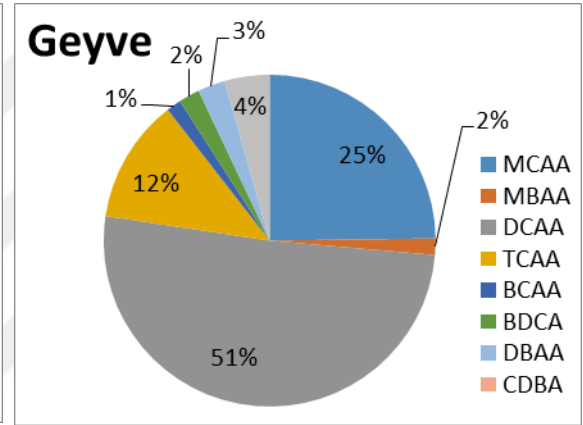
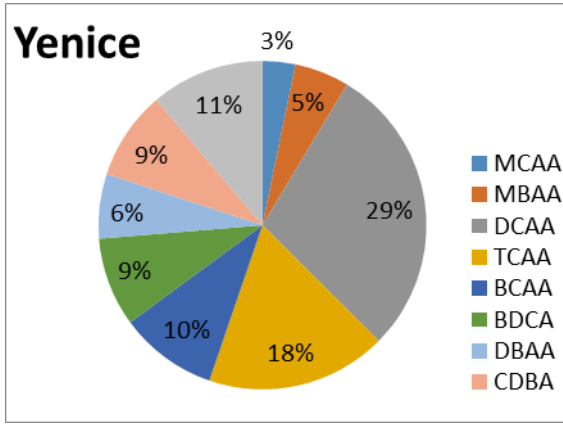
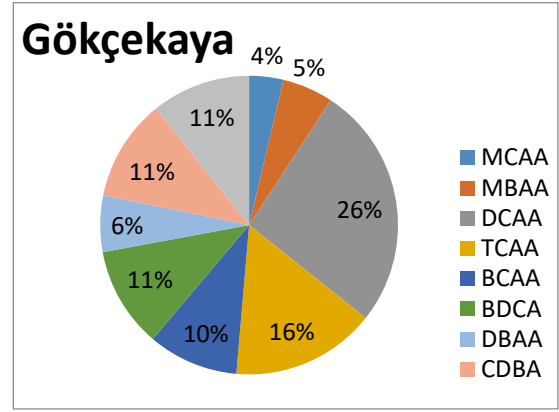
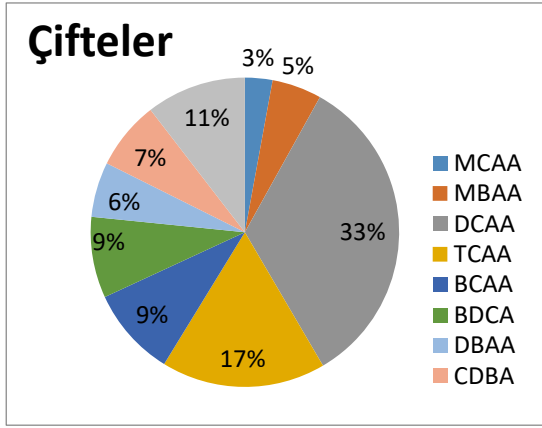


Şekil 4.20 THM tür dağılımı

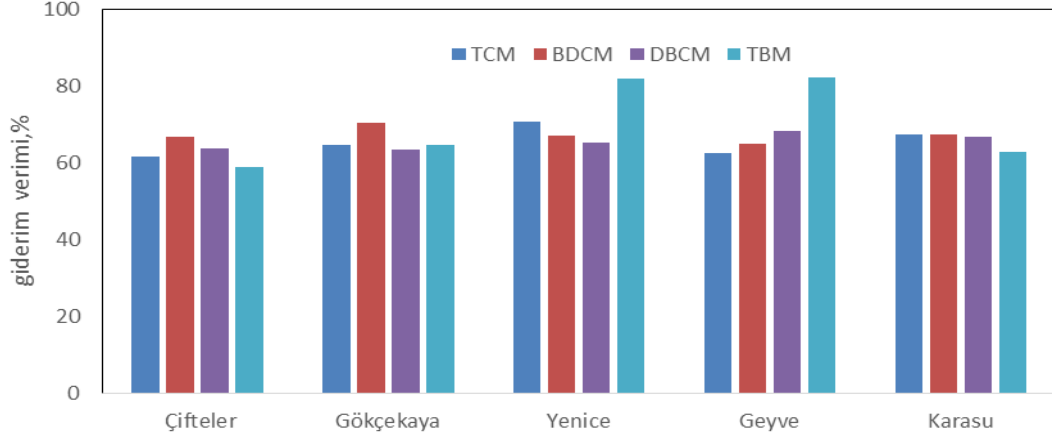
4.3.1 Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları

İlk set olan ilkbahar numunesinde membranla arıtım sonuçlarına bakıldığında en yüksek verimin UP005 membranı ile elde edilmiştir. O yüzden çalışmanın geri kalanında UP005 membran kullanılarak arıtım çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 4.22’de THM tür dağılımı membran ile giderim verimleri verilmiştir. En yüksek giderim %82 ile Geyve’de TBM türünde görülürken en düşük giderim %61 ile TCM türünde Çifteler’de görülmüştür. BDCM ve DBMC türlerinin giderimleri %64-%70 arasında değişim göstermektedir.



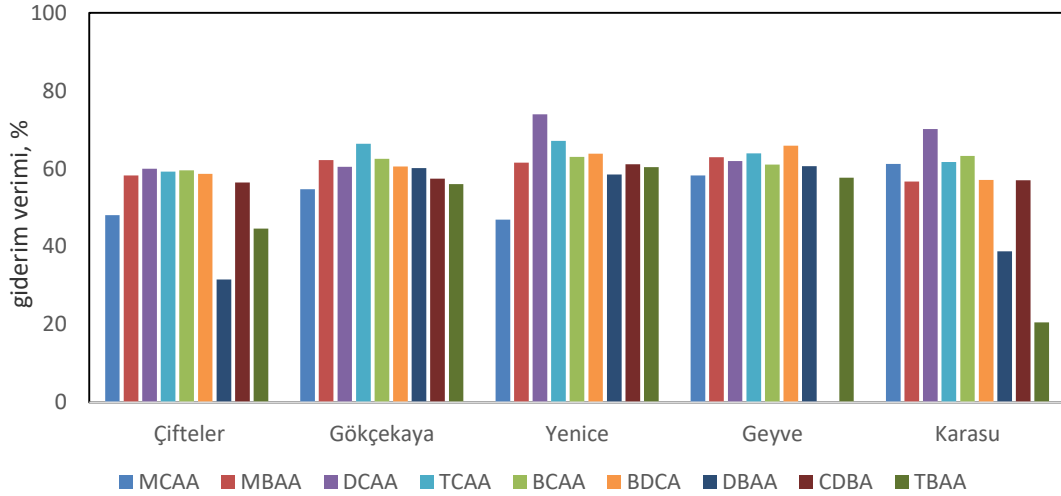


Şekil 4.21 HAA tür dağılımı



Şekil 4.22 THM tür dağılımı membran ile giderim verimi

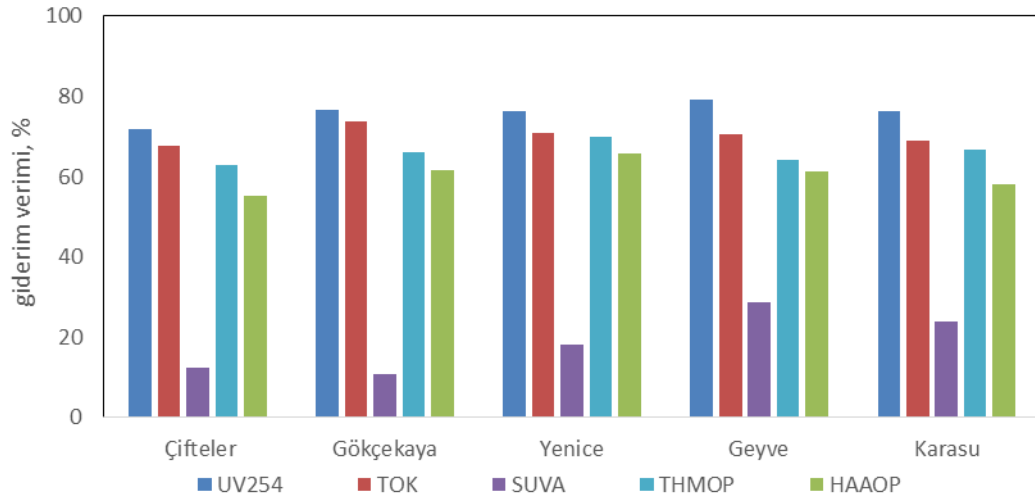
Şekil 4.23 'de membranla arıtım sonrası HAA tür dağılımı verilmiştir. En yüksek giderim verimi %74 ile DCAA türünde Yenice'de, en düşük giderim verimi ise %32 ile DBAA türünde Çifteler'de görülmüştür. DCAA türünden sonra en yüksek giderim verimleri %59-%67 aralığı ile TCAA türünde görülmüştür.



Şekil 4.23 HAA tür dağılımı membran ile giderim verimi

Membranla arıtım sonrası UV_{254} giderim verimi %72-%79 arasında iken TOK giderim veriminin %68-%71 aralığında değiştiği Şekil 4.24'de görülmektedir. THMOP giderimi %70 ile en yüksek Yenice'de, %63 ile ise en düşük Çifteler'de görülmüştür. HAAOP

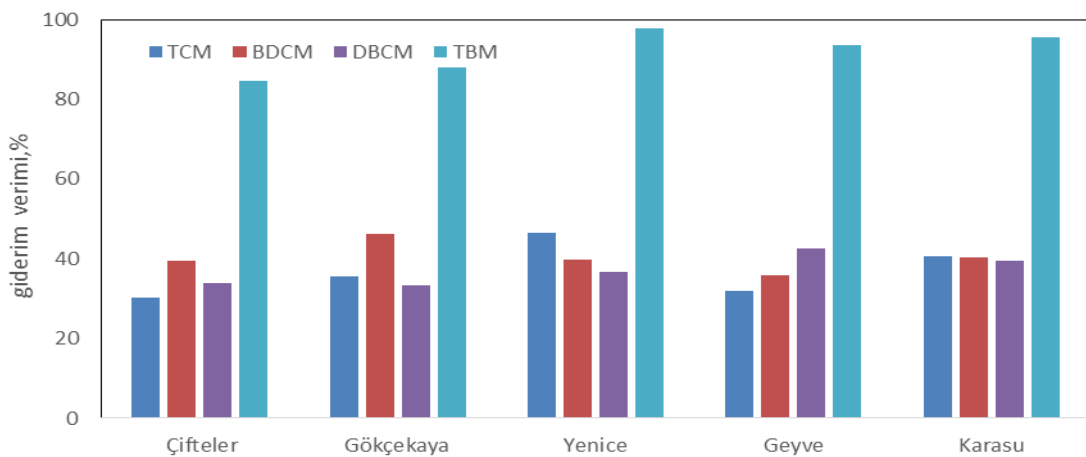
giderimi de %55 (Çifteler) ve %66 (Yenice) arasında değişim göstermiştir



Şekil 4.24 Membranla organik madde giderim verimi

4.3.2 Ozon ile arıtım çalışmaları ve sonuçları

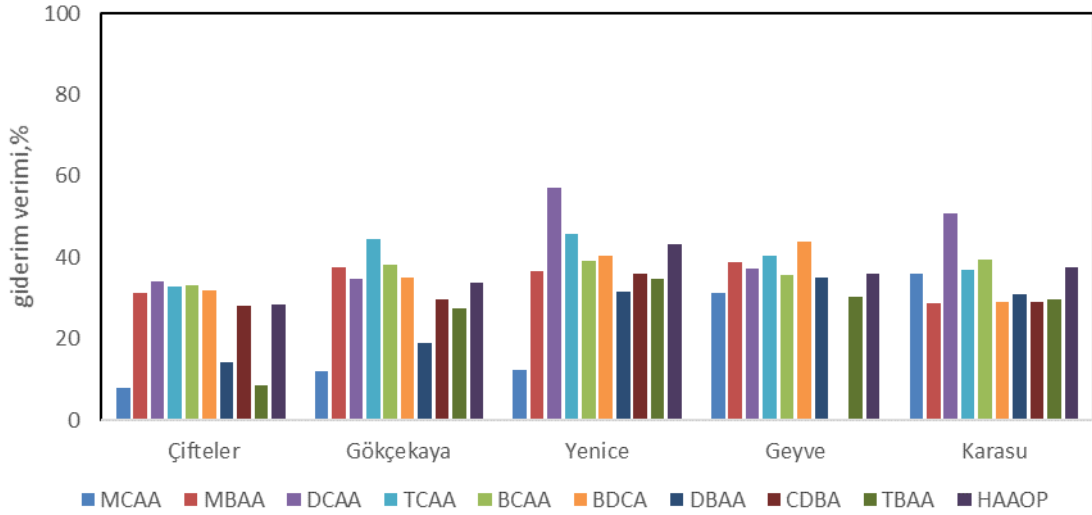
İlk set olan ilkbahar numunesinde ozonla arıtım sonuçlarına bakıldığında optimum ozon dozu 1 mg/L olarak belirlenmişti. Bu sebeple çalışmanın geri kalanında 1 mg/L ozon dozu kullanılarak arıtım çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 4.25’de THM tür dağılımı ozon ile giderim verimleri verilmiştir. En yüksek giderim %98 ile Geyve’de TBM türünde görülürken en düşük giderim %30 ile TCM türünde Çifteler’de görülmüştür. BDCM ve DBCM türlerinin giderimleri %33-%46 arasında değişim göstermektedir.



Şekil 4.25 THM tür dağılımı ozon ile giderim verimi

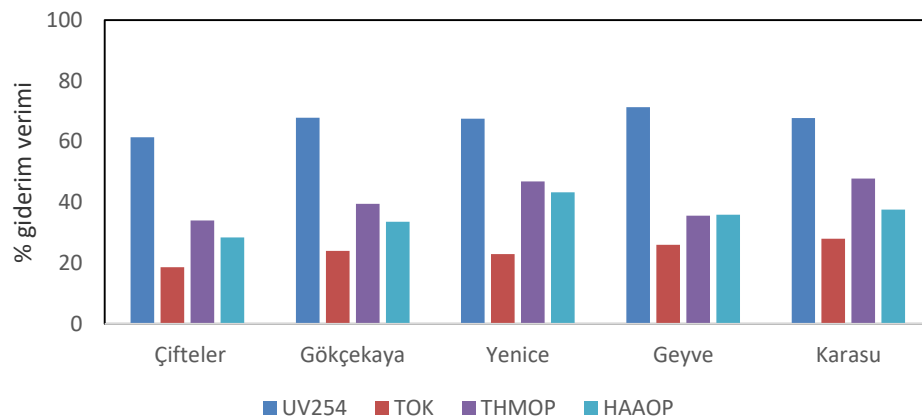
Şekil 4.26’de ozonla arıtım sonrası HAA tür dağılımı verilmiştir. En yüksek giderim verimi %57 ile DCAA türünde Yenice’de, en düşük giderim verimi ise %7 ile MCAA

türünde Çifteler’de görülmüştür. DCAA türünden sonra en yüksek giderim verimleri %32-%45 aralığı ile TCAA türünde görülmüştür. En düşük giderim ise %20 ortalama ile MCAA türünde görülmüştür.



Şekil 4.26 HAA tür dağılımı ozon ile giderim verimi

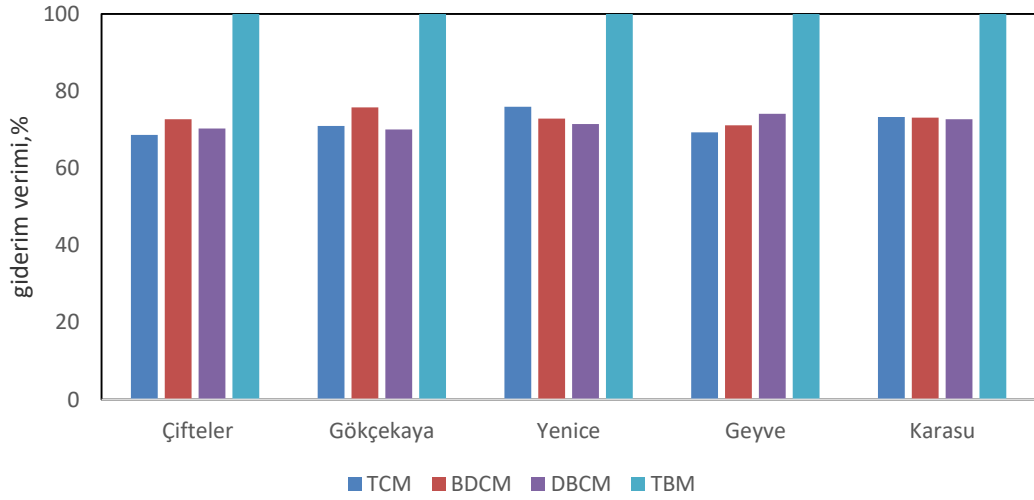
Şekil 4.27 'da UV₂₅₄ TOK ve oluşum potansiyeli giderim verimleri verilmiştir. UV₂₅₄ giderim verimi %61-%71 arasında iken TOK giderim veriminin %19-%28 aralığında değişmiştir. THMOP giderimi %45 ile en yüksek Yenice’de, %32 ile ise en düşük Çifteler’de görülmüştür. HAAOP giderimi de %26 (Çifteler) ve %43 (Yenice) arasında değişim göstermiştir.



Şekil 4.27 Ozonla organik madde giderimi giderim verimi

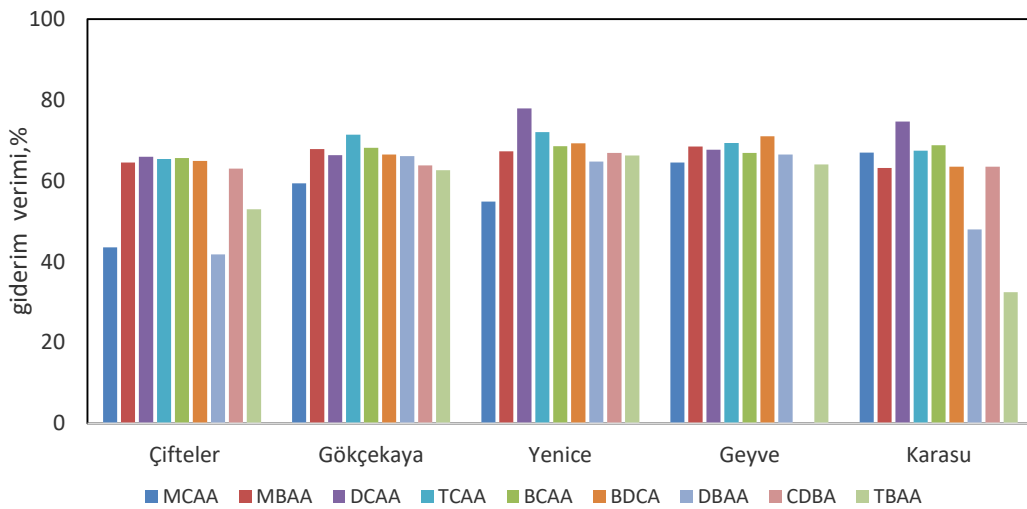
4.3.3 Ozon+membran ile arıtım çalışmaları ve sonuçları

Ozon ve membranla arıtımı sonucu THM tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.28’de görülmektedir. Buna göre TBM ölçüm limitinin altında kalmış, TCM, BDCM ve DBCM türlerinde maksimum giderim verimleri ise %76, %76 ve %74 olarak sırasıyla Yenice, Gökçekaya ve Geyve numunelerinde bulunmuştur.



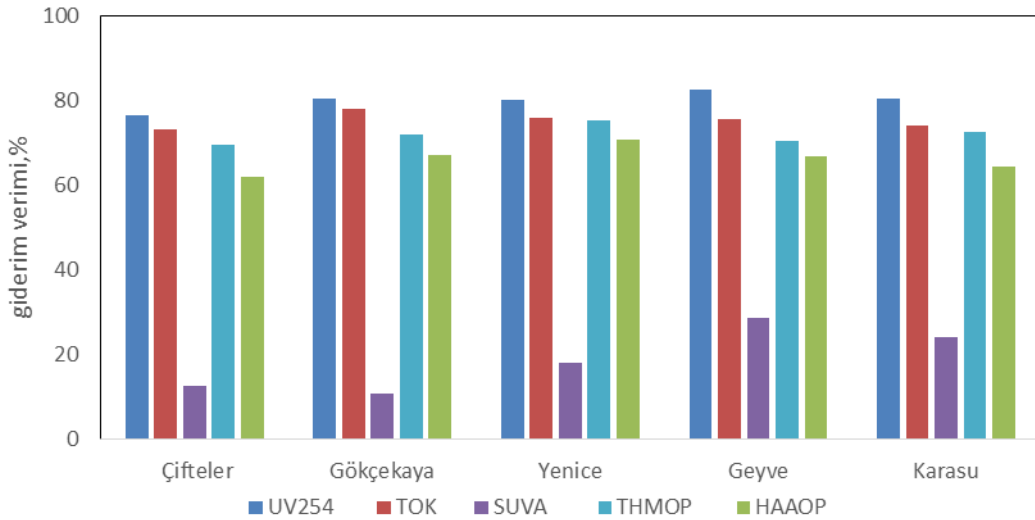
Şekil 4.28 THM tür dağılımı ozon+ membran ile giderim verimi

Ozon ve membran arıtımı sonucu HAA tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.29’da da verilmiştir. Maksimum %78 ile DCAA türünde Yenice’de en yüksek giderim verimi görülürken en düşük giderim 42% ile DBAA türünde Çifteler’de görülmüştür.



Şekil 4.29 HAA tür dağılımı ozon+membran ile giderim verimi

Giderim verimlerinin yalnız ozon ve yalnız membrandan daha yüksek olduğu görülmektedir. TOK giderimi %73 ile %76, UV₂₅₄ giderimi ise %77-%83 arasında değişim göstermiştir. SUVA giderimi ise maksimum % 29'ye ulaşabilmiştir. THMOP'de en yüksek ve en düşük giderim verimi sırasıyla 75% ile Yenice'de ve en düşük giderim verimi ise %70 Çiftelerde'de bulunmuştur. HAAOP için yüksek ve en düşük giderim verimi ise %71 Geyve'de ve % 62 Çifteler'de görülmüştür.



Şekil 4.30 Ozon+membran ile organik madde giderim verimi

4.3.4 Mikrokirletici konsantrasyonu

Çizelge 4.9 'de mikrokirleticilerin ham sudaki ve arıtım sonrasındaki konsantrasyonları görülmektedir. CFN konsantrasyonun tüm numunelerde oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Çifteler'de CFN konsantrasyonu 12,79 ng/L iken bu değer Geyve'de 101,75 ng/L, Karasu 'da ise 229,51 ng/L 'ye kadar çıkmıştır. Geyve noktası yerleşim yerlerine ve sanayi kuruluşlarına oldukça yakın bir konumda olduğu için konsantrasyon artışının normal olduğu düşünülmektedir. PA konsantrasyonu 13,26-6,38 ng/L arasında değişim göstermiştir. TCEP ve TBEB konsantrasyonları maksimum sırasıyla 9,02 ng/L ve 34,87 ng/L bulunmuştur. CBX konsantrasyonu 0,06 ng/L ile 14,02 ng/L aralığında değişim göstermiştir. NPX numunelerin hiçbirinde rastlanmamıştır. TMP ve DFN ise en yüksek sırasıyla 2,39 ng /L ve 17,5 ng /L bulunmuştur. Arıtım sonuçları incelendiğinde CFN 'nin Karasu'da 229,51 ng/L değerinden yalnız ozonla arıtıldığında 12,65 ng/L'ye

ozon +membranla arıtıldığında ise ölçüm limitinin altına düştüğü görülmüştür. Diğer dört numune alma noktasında da Cafeinin ozon+membranla arıtım sonucu ölçüm limitin altında kalmıştır. PA Yenice 'de en yüksek 13,2 ng/L konsantrasyonundan ozon+membran ile ölçüm limitin altına düşmüştür. Çalışmada ölçülen mikrokirleticilerin arıtım sonrası konsantrasyonlarına bakıldığında hepsinde ozon +membran kombinasyonu ile %95 ile yaklaşık %100 arasında giderim verimler elde edilmiştir

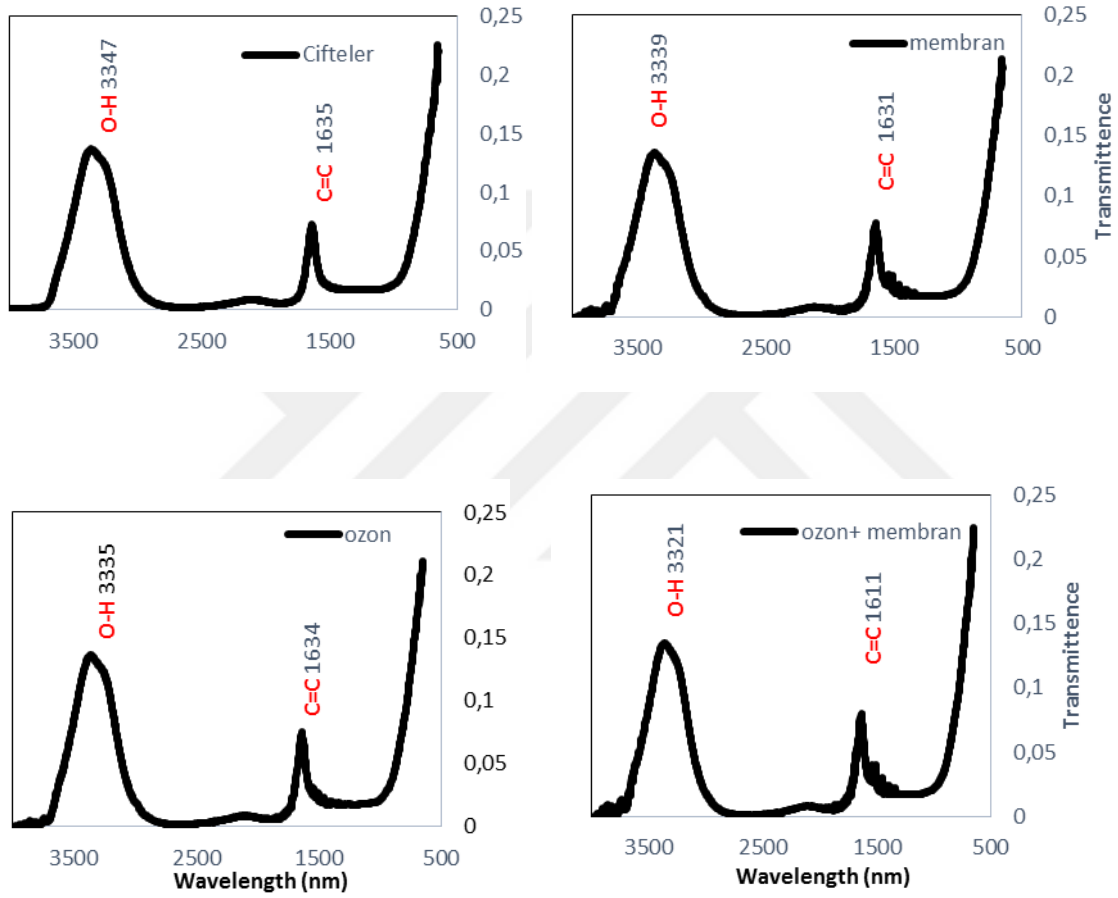
Çizelge 4.9 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu

Mikrokirletici konsantrasyonu, ng/L									
Numune noktası ve arıtım yöntemi	CFN	PA	TCEP	CBZ	NPX	TBEP	SMX	TMP	DFN
Çifteler	12,79	6,38	3,52	0,06	ND	1,54	ND	ND	17,5
Ozon	0	2,12	1,12	0	ND	0	0	0	3,65
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Gökçekaya	10,12	9,26	9,02	14,02	ND	34,87	20,06	2,39	0,46
Ozon	8,62	7,25	8,25	12,3	ND	8,65	2,12	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Yenice	13,35	13,26	8,06	13,22	ND	29,54	34,32	1,65	1,32
Ozon	3,12	4,22	1,65	1,22	ND	12,25	2,65	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Geyve	101,75	7,46	8,84	9,49	ND	1,31	17,02	ND	0,22
Ozon	ND	1,22	ND	1,18	ND	ND	1,85	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Karasu	229,51	7,76	3,74	6,86	ND	18,36	14,52	ND	0,44
Ozon	12,65	1,12	ND	1,25	ND	11	2,12	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

4.3.5 Arıtım sonrası FTIR analizleri

4.3.5.1 Su FTIR analizleri

İlkbaharda olduğu gibi yazın ölçülen numunelerde de $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ piki O–H stretching bağları ve $1640\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ band aralığında görülen C=O aromatik bağlarının olduğu Şekil 4.28’de görülmektedir.



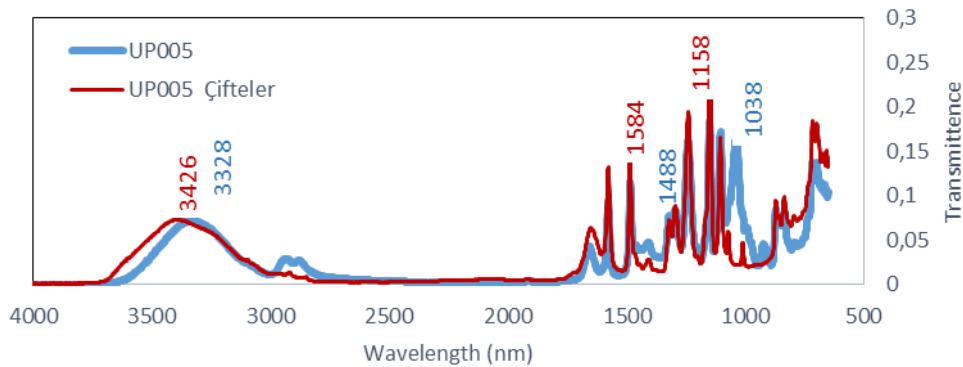
Şekil 4.31 Arıtım sonrası Çifteler’e ait FTIR Analiz sonuçları

Arıtım ile membran, ozon ve ozon +membranla arıtım sonucu piklerde az da olsa değişiklikler olduğu görülmektedir. Membran ve ozon+membran ile O-H pikindeki düşüş hümitik maddelerin bir kısmının giderildiğini göstermektedir. Ozon+membran ile O-H pikinde yalnız membran ile yapılan çalışmadan daha yüksek bir düşüş görülmüştür. C=O bandında da membran ve membran+ ozon arıtımı ile azalma olmuştur. Ozonlama sonucu ile ise piklerde artış görülmüştür. Bunun temel sebebi ozonlama ile alifatik

yapının değişmesidir. Ozonlama ile aromatik yapı azalırken alifatik yapının arttığı düşünülmektedir

4.3.5.2 Membran FTIR analizleri

Şekil 4.32’de kirli ve temiz membrana ait FTIR sonuçları görülmektedir. OH grubunu temsil eden 3400 cm^{-1} bandı membranda numune geçirildiğine az da olsa değişime uğramıştır. Temiz membranda bu pik 3328 cm^{-1} iken numune süzöldükten sonra 3428 cm^{-1} ’e çıkmıştır. $2995\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$ bandında C–H, C–H₂ and C–H₃ bileşiklerini temsil eden alifatik grupta ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. 1640 ve 1550 cm^{-1} bandı C=O aromatik bağlı karboksilik asit ve ketonları temsil etmektedir. Buna göre arıtım ile membran yüzeyinde aromatik yapıli karboksilik asit ve keton gibi bileşikler birikerek yüksek pik (1584 cm^{-1}) oluşumuna sebep olmuştur. $1030\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ bandı alkoller eter ve karbonhidrat gibi düşük gibi hü mik fonksiyonel grubu içeren organik maddeleri temsil etmektedir. Arıtım sonrası membran yüzeyinde bu grupta artış gözlenmiştir.



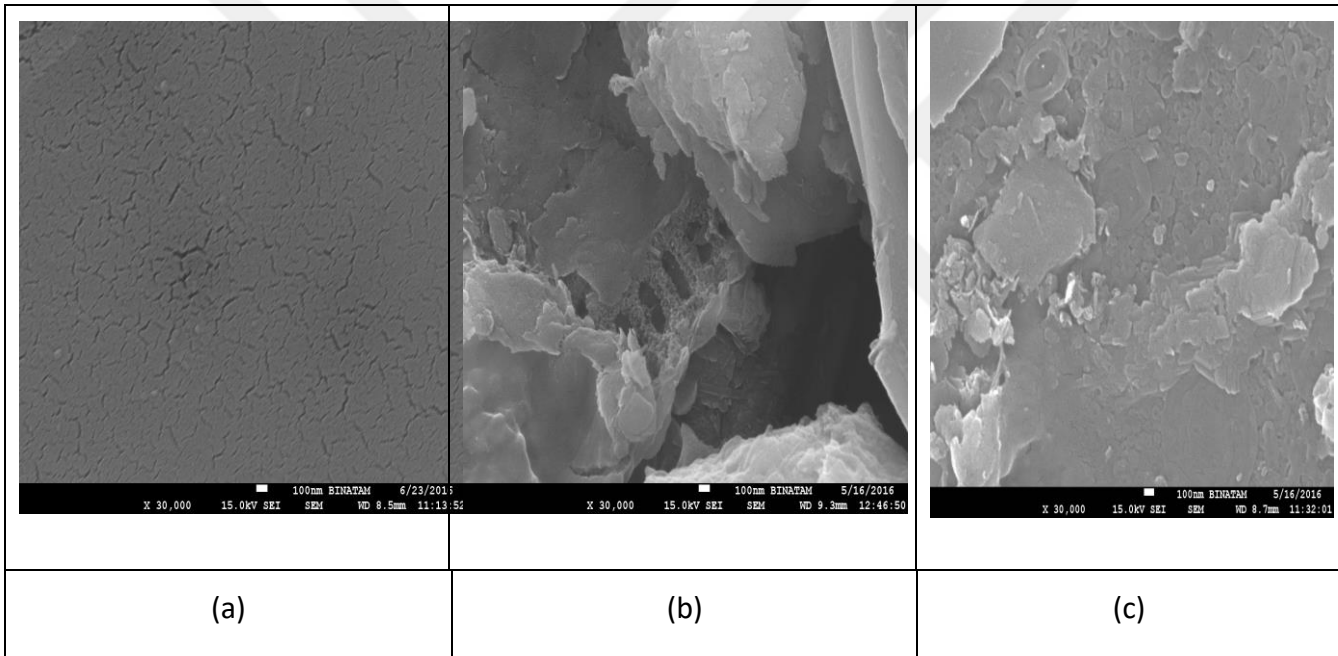
Şekil 4.32 UP005 membrana ait FTIR Analiz sonuçları

4.3.6 SEM ve EDX Analizleri

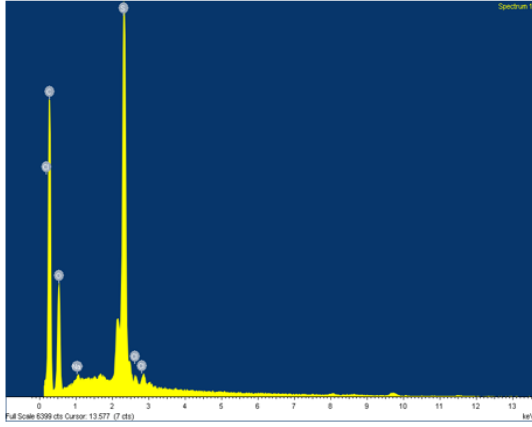
UP005 membrana ait SEM görüntüleri Şekil 4.33’da verilmiştir. Şekil 4.33 (a)’da temiz membran yüzeyinde herhangi bir partikül yada birikim olmadığı görülürken Şekil 4.33 (b)’de ise Çifteler numunesi süzöldükten sonra membran yüzeyinde kalan partiküller açıkça görülmektedir. Şekil 4.33 (c)’de ise ozonlama sonrası partiküllerin parçalanarak daha küçük yapılara dönüştüğü ve membran yüzeyinde daha az birikim olduğu görülmüştür.

EDX sonuçlarından membranın temel bileşiminin C ve O elementleri olduğu Na, S ve Cl'nin ise bunu takip ettiği Şekil 4.34'da görülmektedir.

Çifteler numunesi süzöldükten sonra ise membran yüzeyinde Ca, Mg, Si, K,Al ve Fe elementleri oluşmuştur (Şekil 4.35). Çiftelerin alkalinite ve sertlik değerlerinin yüksek olması membran yüzeyinde biriken Ca ve Mg elementlerinin temel sebebi olduğu düşünülmektedir. Ozonlamadan sonra element dağılımına bakıldığında ise; Fe ve Mg elementinin tamamen giderildiği görülmüştür (Şekil 4.36) Mg ve Ca elementlerinin aksine ozonlama ile C oranı artmıştır bu da kompleks yapılı organiklerin ozon ile parçalanarak basit yapılı karbon içerikli maddelere dönüştüğünün bir göstergesi olduğu düşünülmektedir.

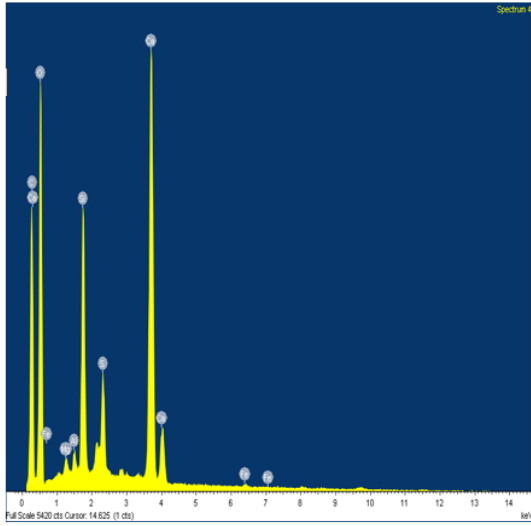


Şekil 4.33 UP005 membranına ait yüzey SEM spektrumları



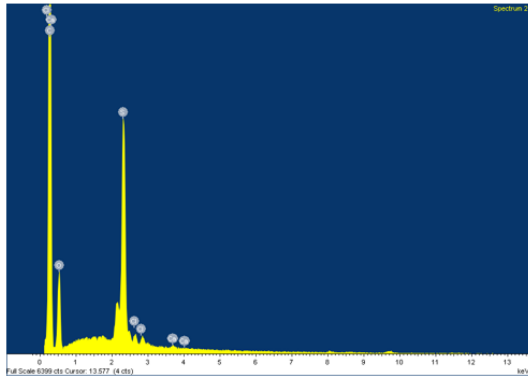
Element	Kon	Yoğunluk	Ağırlık%	Atomik%
C	32.95	0.1643	68.35	76.57
O	11.17	0.1582	24.06	20.24
Na	0.21	0.6603	0.11	0.06
S	15.19	0.7207	7.18	3.01
Cl	0.54	0.6344	0.29	0.11
Totals			100.00	

Şekil 4.34 Temiz UP005membranına ait EDX spektrumu



Element	Kon	Yoğunluk	Ağırlık%	Atomik%
C	20.95	0.1442	41.08	50.70
O	28.88	0.1681	48.60	45.03
Mg	0.26	0.5453	0.14	0.08
Al	0.35	0.6734	0.15	0.08
Si	5.47	0.7749	2.00	1.05
S	2.62	0.6489	1.14	0.53
Ca	19.39	0.8156	6.72	2.49
Fe	0.43	0.7319	0.17	0.04
Totals			100.00	

Şekil 4.35 Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu



Element	Kon.	Yoğunluk	Ağırlık%	Atomik%
C	47.32	0.1580	74.11	80.57
O	10.25	0.1166	21.80	17.75
S	9.28	0.6643	3.60	1.41
Cl	0.96	0.6138	0.39	0.14
Ca	0.35	0.7982	0.11	0.04
Totals			100.00	

Şekil 4.36 Ozon+membran uygulanmış Çifteler süzölmüş UP005membranına ait EDX spektrumu

4.4 Sonbahar mevsimine ait veriler

Üçüncü numune sonbahar mevsiminde Kasım 2015 tarihinde alınmıştır. Şekil 4.10'da sonbahar mevsimine ait su karakterizasyonu verilmiştir. Numunelerin ortalama pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri sırasıyla 8,12, 11,5 °C, 914 µS/cm olarak ölçülmüştür.

pH ve sıcaklık parametreleri açısından sular 5 noktada da YSKYY'ne göre 1. sınıf su özelliği gösterirken İSEEPSHY'e göre de A1 sınıfına girmektedir. İletkenlik değerlerine göre Geyve 3. Sınıf Çifteler, Gökçekaya, Yenice ise 2. sınıf su özelliği taşımaktadır

Numunelerde nitrat ve florür iyonları TS266'daki (2005) limit değerlerinin ve ağır metal konsantrasyonları ise cihaz ölçüm limitlerin altındadır.

Çizelge 4.10 Sonbahar mevsimine ait su karakterizasyonu

Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu
pH	7,93	7,74	7,84	7,83	7,83
Sıcaklık (°C)	12,8	11,93	10,67	9,63	9,35
İletkenlik (µS/cm)	748	856	886	1076	949
Çözülmüş oksijen (mg/L)	8	7,23	7,46	7,2	7,72
Renk (Co-Pt)	0,31	0,65	0,69	5,39	1,6
AKM (mg/L)	24	32	38	62	48
Bulanıklık(NTU)	2,1	2,62	3,12	4,21	3,56
Nitrat (mg NO ₃ /L)	1,5	1,58	1,6	2,2	1,8
Florür (mg F/L)	0,08	0,11	0,15	0,14	0,13
Demir (mg Fe/L)	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,2
Mangan (mg/L)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Bakır (mg Cu/L)	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Çinko (mg Zn/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nikel (mg Ni/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Kadmiyum (mg Cd/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Toplam krom (mg Cr/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Kurşun (mg Pb/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sülfat (mg SO ₄ /L)	130	185	193	161	114
Klorür (mg Cl/L)	20	58	76	80	62
KOİ (mg/L)	12	14	16	30	24
BOİ (mg/L)	4	6	6	10	8
TKN (mg/L)	0,2	0,25	0,3	0,28	1,6

Çizelge 4.11 Sonbahar mevsimine ait su karakterizasyonu (devamı)

Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu
NH ₃ -N (mg N/L)	<0,5mg /L	<0,5mg /L	<0,5mg /L	<0,5mg /L	0,7
Toplam koliform (EMS/100 mL)	800	900	1200	1600	1100
Fekal koliform (EMS/100 mL)	300	500	600	800	600
Fekal streptokok (EMS/100 mL)	200	300	500	600	400
THMOP (µg/L)	181,43	200,37	229,83	337,87	254,17
HAAOP (µg/L)	147,91	163,77	192,91	227,43	195,91
UV ₂₅₄ (cm -1)	0,03	0,12	0,11	0,16	0,11

Nehir suyunun farklı noktalarda alınan numuneleri dikkate alınarak TS266 [136] ve EPA [137] göre değerlendirildiğinde ilkbahar mevsiminde olduğu gibi yazın da patojen mikroorganizma konsantrasyonlarının standart değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Patojen mikroorganizmaları temsil eden toplam koliform, fekal koliform, fekal streptokok konsantrasyonlarının 0 EMS/100 mL olması gerekirken nehirde numune alınan noktalarda bu değerler oldukça yüksektir. YSKYY'e göre tüm noktalarda koliform bakteri sayısı >100 EMS/100 mL olduğu için tüm noktalar 2. kalite su sınıfına girmektedir. Bu durum suların kullanılmadan önce dezenfekte edilmesi gerektiğini göstermektedir.

KOİ parametresine göre, Geyve26>25 mg/L konsantrasyonu ile 2. kalite su sınıfına girerken diğer 4 numune noktası 1. sınıf özellik göstermektedir. BOİ konsantrasyonuna göre Geyve 4-8 mg/L aralığından büyük olduğu için 2. kalite su sınıfına girmektedir.

Standart değerlerden yüksek olan bir diğer kirlenmeler ise THMOP ve HAAOP'dir. Nehrin doğduğu nokta olan Çifteler'de THMOP ve HAAOP konsantrasyonları sırasıyla 208,63 µg/L ve 220,01 µg/L iken fabrikaların ve yerleşim yerlerinin yoğun olarak bulunduğu Geyve noktasında 337,87 µg/L ve 227,43 µg/L konsantrasyonunlarındadır. Bu değerler TS266 [136] ve EPA [137]'den büyüktür. Geyve noktasındaki bu artışın temel sebebinin anlık ya da sürekli deşarjlardan kaynaklı organik madde yükü olabileceği tahmin edilmektedir. Nehrin Karadeniz'e döküldüğü nokta olan Karasu noktasında ise THMOP ve HAAOP konsantrasyonlarında az da olsa bir düşüş gözlenmiştir. TOK konsantrasyonu 8,1-11,22 mg/L, SUVA₂₅₄ ise 0,14-0,68 L/mg.m konsantrasyon aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.12 'da THM türleri verilmiştir.Şekil 4.37'de THM tür dağılımına bakıldığında numunelerde TCM>BDCM>DBCM>TBM şeklinde olduğu görülmektedir. 181,43 µg/L ile Çiftelerde en düşük,337,87 µg/L ile Geyve 'de ise en yüksek konsantrasyon görülmüştür.

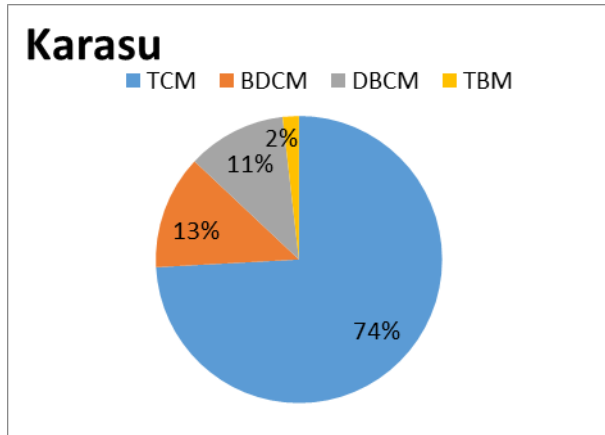
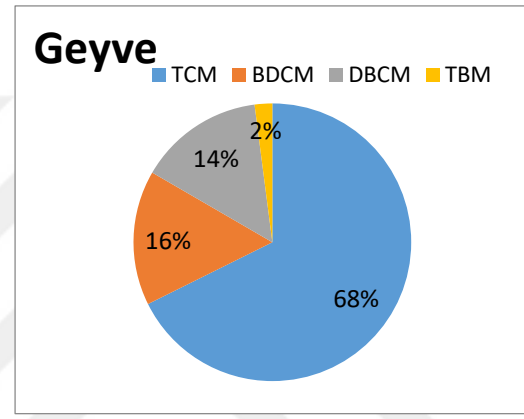
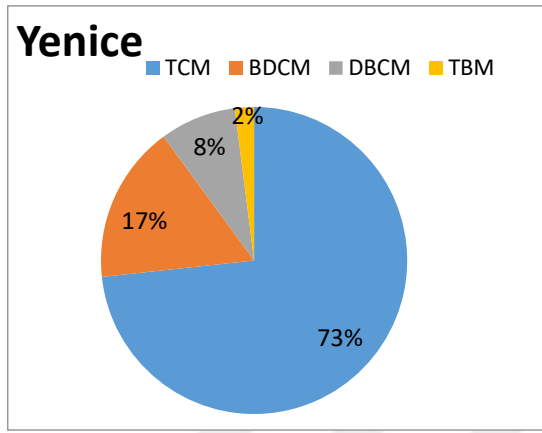
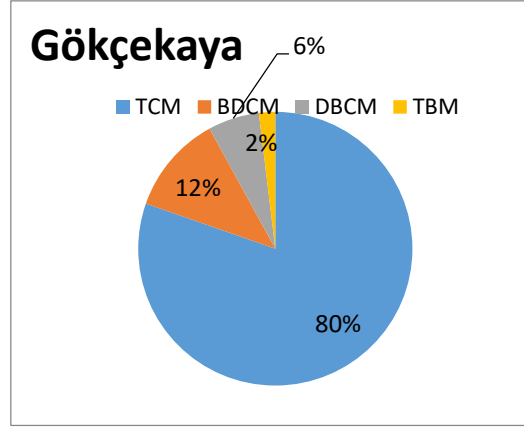
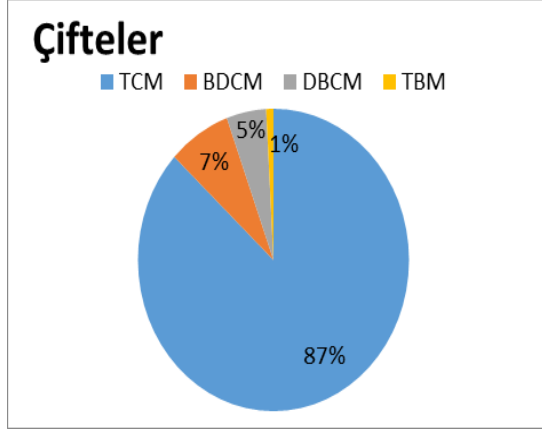
Çizelge 4.12 THM tür dağılımı

Numune Noktası	TCM	BDCM	DBCM	TBM	THMOP
Konsantrasyon, µg /L					
Çifteler	157,72	13,55	8,58	1,58	181,43
Gökçekaya	160,99	23,43	12,10	3,85	200,37
Yenice	168,43	38,26	18,50	4,64	229,83
Geyve	228,60	53,07	49,28	6,92	337,87
Karasu	188,45	32,65	28,42	4,65	254,17

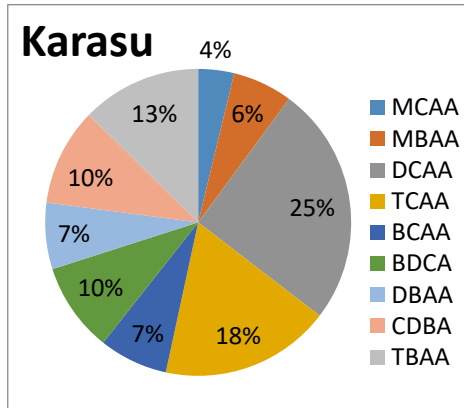
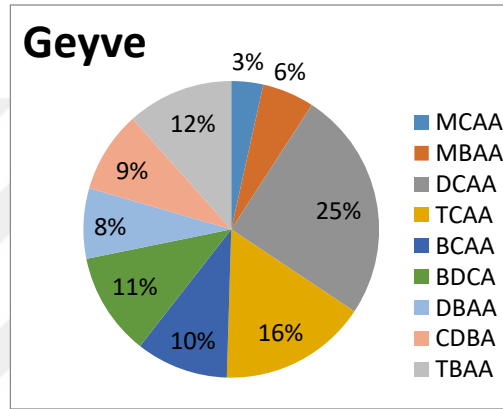
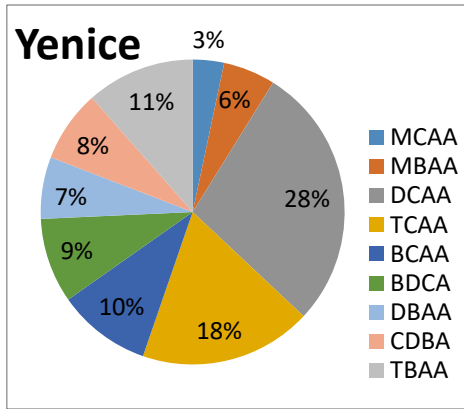
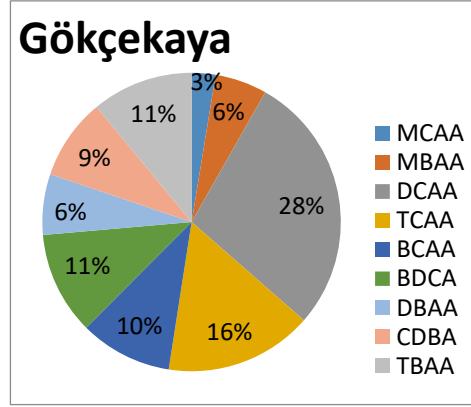
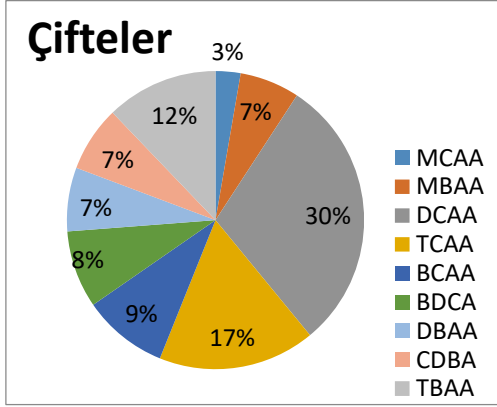
Çizelge 4.13 ve Şekil 4.38'da HAA konsantrasyonları ve tür dağılımı görülmektedir. Buna göre HAA tür dağılımı incelendiğinde ise en baskın türün DCAA olduğu ve bunu TCAA ve DCAA türlerinin takip ettiği görülmektedir. En düşük ve en yüksek HAAOP değerleri sırasıyla,147,91 µg/L ve 227,43 µg/L konsantrasyonlarında Çifteler ve Geyve'de görülmüştür.

Çizelge 4.13 HAA tür dağılımı, konsantrasyon

Numune Noktası	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCA	DBAA	CDBA	TBAA	HAAOP
Konsantrasyon, µg /L										
Çifteler	4,02	9,63	44,07	25,26	13,72	12,43	10,23	10,52	18,02	147,91
Gökçekaya	4,23	9,23	46,22	26,23	16,42	18,23	10,77	14,44	18	163,77
Yenice	6,43	10,69	54,2	35,36	19,21	17,4	12,65	14,73	22,24	192,91
Geyve	7,93	12,92	57,23	36,72	22,99	25,52	17,45	20,22	26,45	227,43
Karasu	7,42	12,42	49,51	35,26	14,23	18,44	13,71	20,12	24,8	195,91



Şekil 4.37 THM tür dağılımı, yüzde

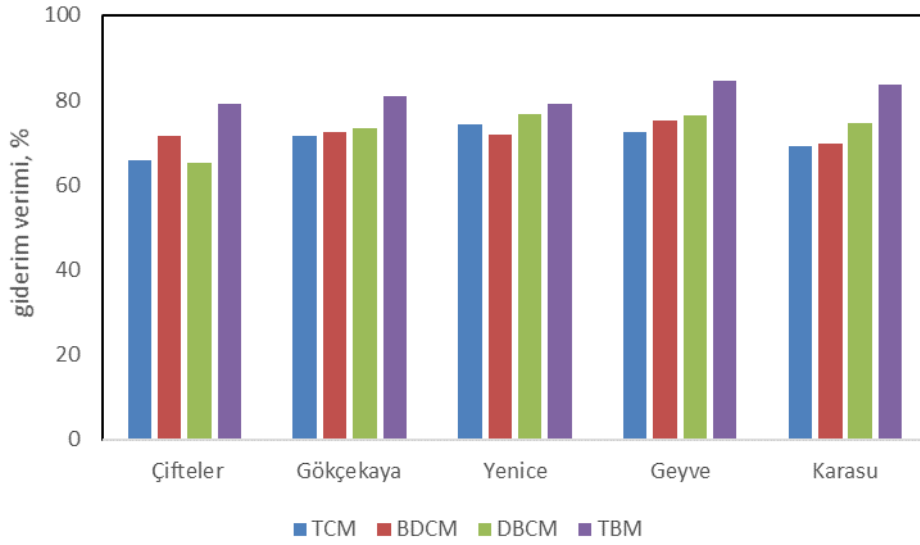


Şekil 4.38 HAA tür dağılımı, yüzde

4.4.1 Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları

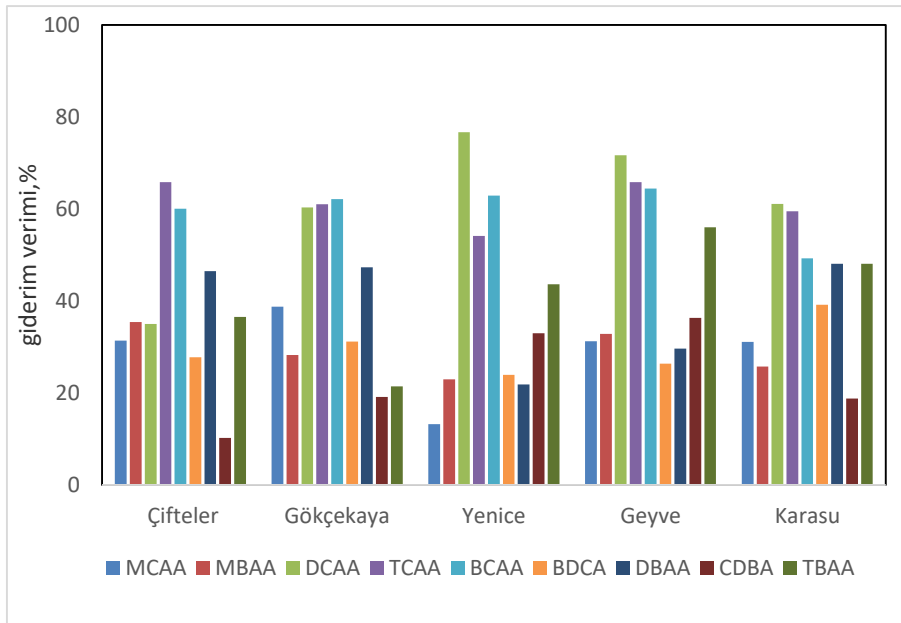
Şekil 4.39’de THM tür dağılımı membran ile giderim verimleri verilmiştir. En yüksek giderim %84 ile Geyve’de TBM türünde görülürken en düşük giderim %65 ile TCM

türünde Çiftelerde görülmüştür. BDCM ve DBMC türlerinin giderimleri %65-%76 arasında değişim göstermektedir.



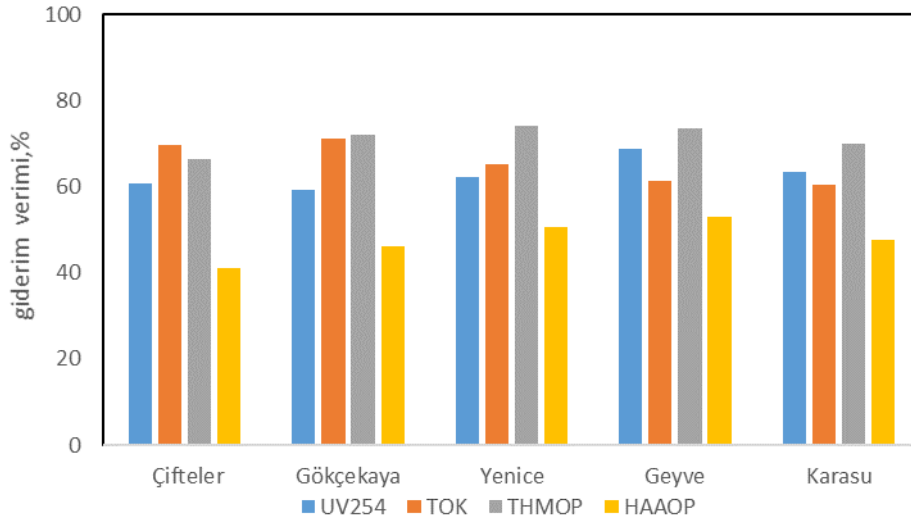
Şekil 4.39 Membranla arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi

Şekil 4.40'de membranla arıtım sonrası HAA tür dağılımı verilmiştir. En yüksek giderim verimi %77 ile DCAA türünde Yenice'de, en düşük giderim verimi ise %13 ile MCAA türünde Yenice 'de görülmüştür. DCAA türünden sonra en yüksek giderim verimleri %55-%65 aralığı ile TCAA türünde görülmüştür.



Şekil 4.40 Membranla arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi

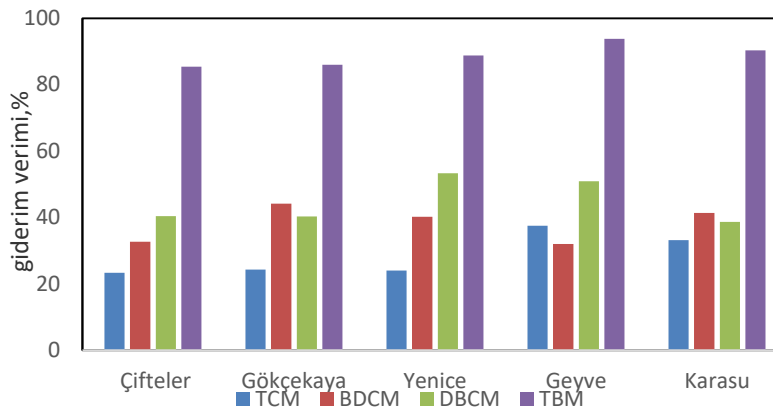
Membranla arıtım sonrası UV₂₅₄ giderim verimi %69%-59 arasında iken TOK giderim veriminin %61-%71 aralığında değiştiği Şekil 4.41’da görülmektedir. THMOP giderimi %74 ile en yüksek Geyve ve Yenice’de, %66 ile ise en düşük Çifteler’de görülmüştür. HAAOP giderimi de %41 (Çifteler) ve %53 (Geyve) arasında değişim göstermiştir.



Şekil 4.41 Membranla arıtım sonucu organik madde giderim verimi

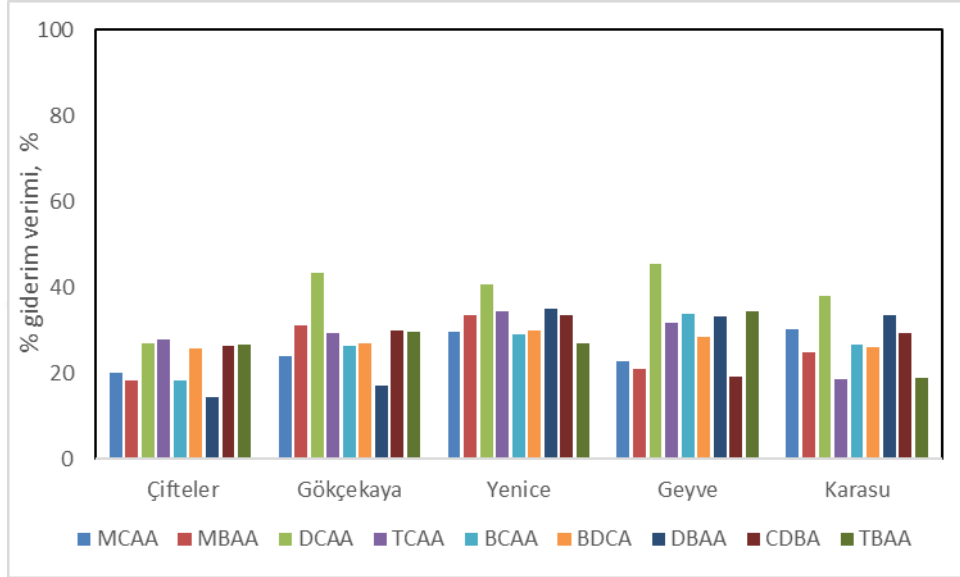
4.4.2 Ozon ile arıtım çalışmaları ve sonuçları

Şekil 4.42’da THM tür dağılımı ozon ile giderim verimleri verilmiştir. En yüksek giderim %94 ile Geyve’de TBM türünde görülürken en düşük giderim %23 ile TCM türünde Çifteler’de görülmüştür. BDCM ve DBCM türlerinin giderimleri %32-%51 arasında değişim göstermektedir.



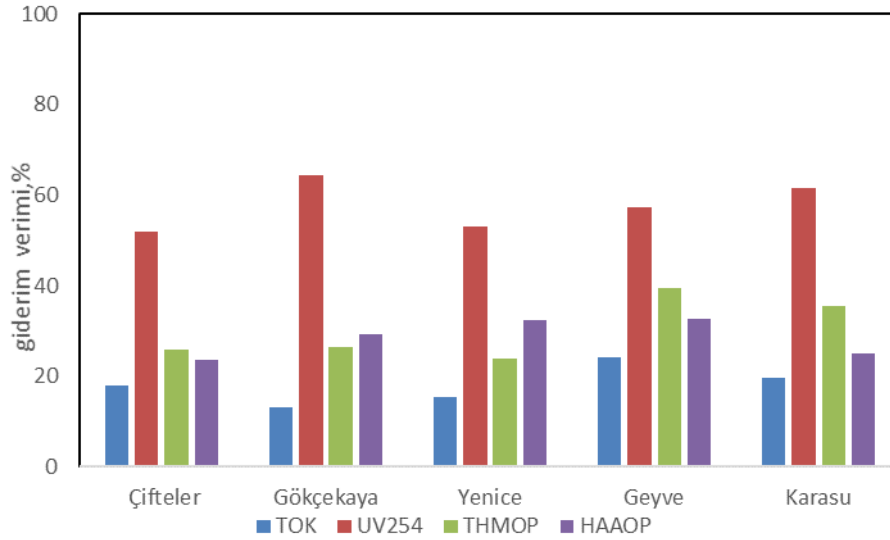
Şekil 4.42 Ozon ile arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi

Şekil 4.43’de ozonla arıtım sonrası HAA tür dağılımı verilmiştir. En yüksek giderim verimi %45 ile DCAA türünde Yenice ‘de, en düşük giderim verimi ise %10 ile MBAA türünde Karasu’da görülmüştür. DCAA türünden sonra en yüksek giderim verimleri %19-%35 aralığı ile TCAA türünde görülmüştür. En düşük giderim ise %25 ortalama ile MCAA türünde görülmüştür.



Şekil 4.43 Ozon ile arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi

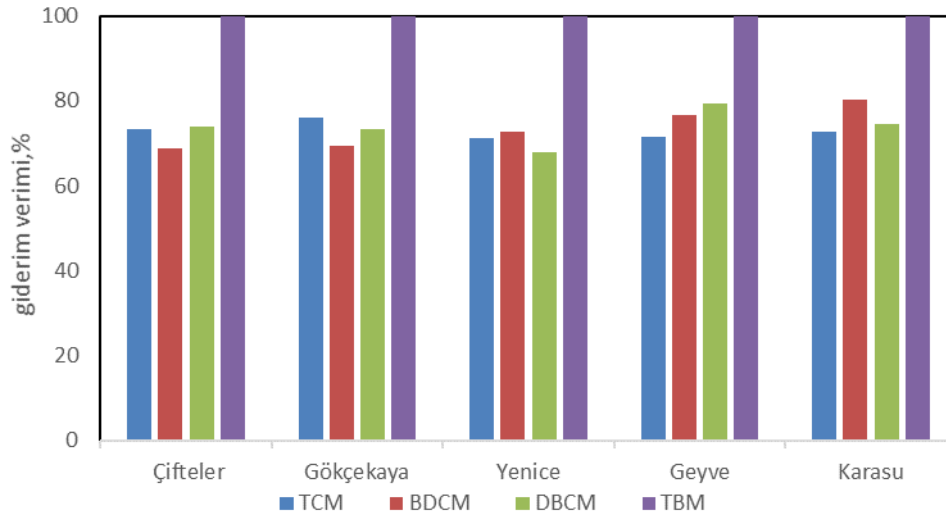
Şekil 4.44’de UV₂₅₄ TOK ve OP giderim verimleri verilmiştir. UV₂₅₄ giderim verimi %52-%64 arasında iken TOK giderim veriminin %13-%25 aralığında değişmiştir. THMOP giderimi %39 ile en yüksek Geyve’de, %26 ile ise en düşük Gökçekaya ve Çifteler’de görülmüştür. HAAOP giderimi de %24 (Çifteler) ve %33 (Geyve) arasında değişim göstermiştir.



Şekil 4.44 Ozon ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi

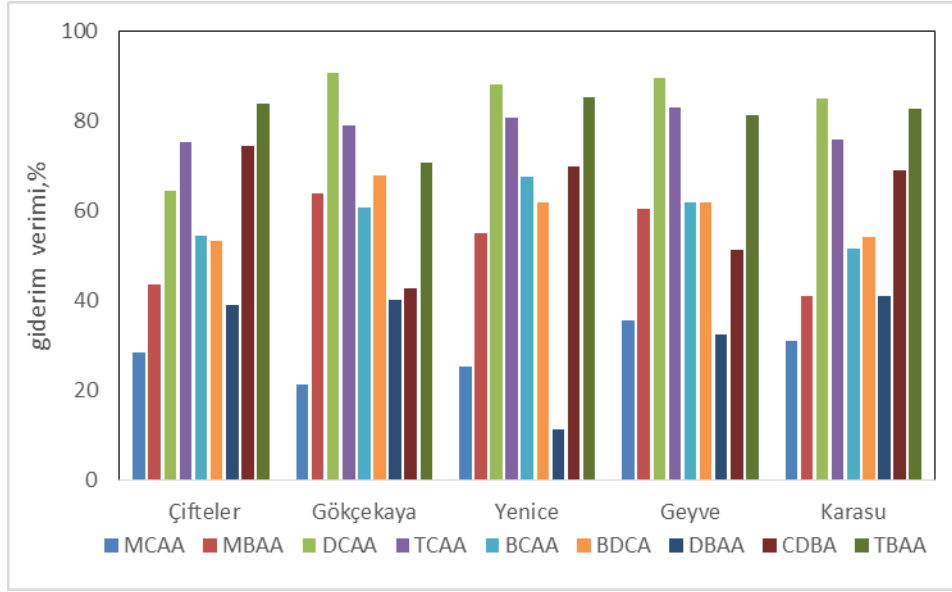
4.4.3 Ozon+membran ile arıtım çalışmaları ve sonuçları

Ozon ve membran arıtımı sonucu THM tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.44’de görülmektedir. Buna göre TBM ölçüm limitinin altında kalmış, TCM, BDCM ve DBCM türlerinde maksimum giderim verimleri ise %76, %80 ve %79 olarak sırasıyla Yenice, Karasu ve Geyve numunelerinde bulunmuştur.



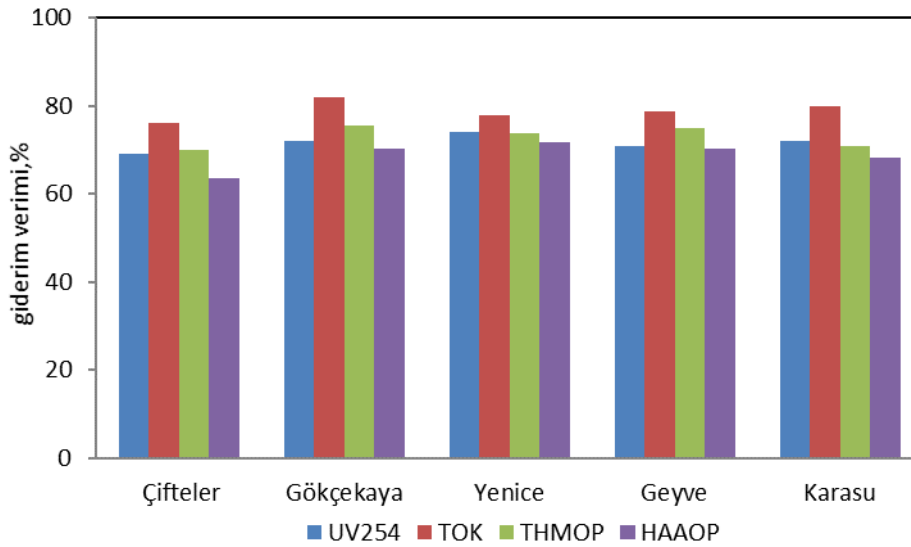
Şekil 4.45 Ozon +membranla arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi

Ozon ve membran arıtımı sonucu HAA tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.12’de verilmiştir. Makimum %89 ile DCAA türünde Yenice’de en yüksek giderim verimi görülürken en düşük giderim 28% ile MCAA türünde Çifteler’de görülmüştür.



Şekil 4.46 Ozon +membranla arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi

TOK giderimi %76 ile %82, UV₂₅₄ giderimi ise %69 ile %74 arasında değişim göstermiştir. (Şekil 4.47) THMOP'de en yüksek ve en düşük giderim verimi sırasıyla %70 ile Çifteler'de ve en yüksek giderim verimi ise %76 Gökçekaya'da bulunmuştur. HAAOP için yüksek ve en düşük giderim verimi ise %64 Çifteler'de ve %72 Yenice 'de görülmüştür.



Şekil 4.47 Ozon +membranla ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi

4.4.4 Mikrokirletici konsantrasyonu

Mikrokirleticilerin ham sudaki ve arıtım sonrasındaki konsantrasyonları Çizelge 4.14’de görülmektedir. CFN konsantrasyonun tüm numunelerde oldukça yüksek bulunmuştur. Çifteler’de CFN konsantrasyonu 8,22 ng/L iken bu değer Geyve’de 87,22 ng/L,‘ye kadar çıkmıştır. PA konsantrasyonu 5,65-1,12 ng/L arasında değişim göstermiştir. TCEP ve TBEB konsantrasyonları maksimum sırasıyla 6,64 ng/L ve 24,32 ng/L konsantrasyonlarında Geyve ‘de bulunmuştur. CBX konsantrasyonu Geyve ve Karasu’da sırasıyla 10,86 ng/L ile 6,76 ng/L konsantrasyonlarında bulunmuş ve diğer numunelerde bulunmamıştır. NPX ve DFN kirleticilerine numunelerin hiçbirinde rastlanmamıştır. SMX ve TMP ise en yüksek sırasıyla 22,13 ng/L ve 27,28 ng/L konsantrasyonlarında Geyve ‘de ölçülmüştür. Arıtım sonuçları incelendiğinde kirleticilerin ozonla etkili bir şekilde arıtıldığı ve ozon+membran ile ölçüm limitin altına kadar düştüğü görülmüştür.

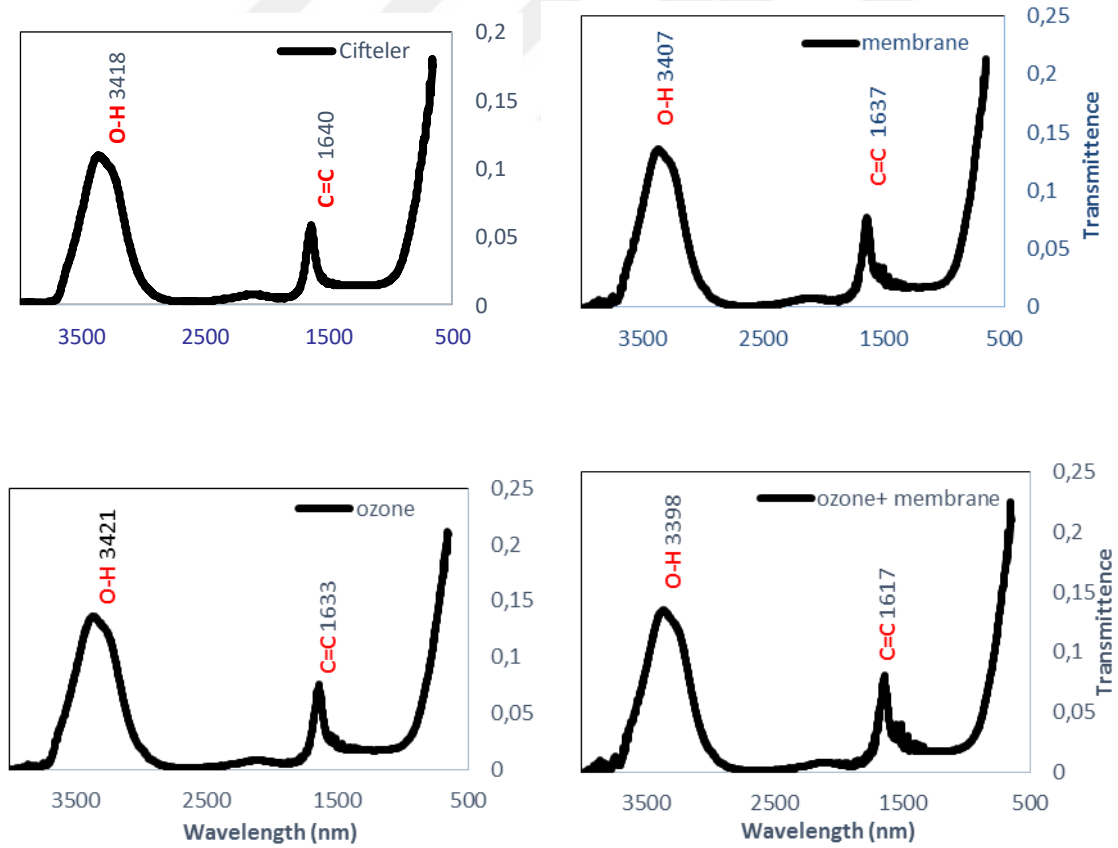
Çizelge 4.14 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu

Mikrokirletici konsantrasyonu, ng/L									
Numune noktası ve arıtım yöntemi	CFN	PA	TCEP	CBZ	NPX	TBEP	SMX	TMP	DFN
Çifteler	8,22	3,22	2,22	ND	ND	1,12	ND	ND	ND
Ozon	1,33	1,12	0,87	ND	ND	0,87	ND	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Gökçekaya	4,20	1,87	1,12	ND	ND	18,22	16,65	15,65	ND
Ozon	1,12	ND	ND	ND	ND	4,12	8,12	4,33	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Yenice	3,30	1,12	0,76	ND	ND	21,17	18,49	24,77	1,29
Ozon	1,11	ND	ND	ND	ND	5,87	6,54	11,32	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Geyve	87,22	5,65	6,64	10,86	ND	24,32	22,13	27,28	ND
Ozon	54,98	2,12	2,22	5,33	ND	12,11	9,44	8,23	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Karasu	68,24	4,23	4,43	6,76	ND	16,45	22,05	21,33	ND
Ozon	11,12	ND	ND	2,11	ND	3,33	11,22	8,98	ND
Ozon +membran	ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

4.4.5 Arıtım sonrası FTIR analizleri

4.4.5.1 Su FTIR analizleri

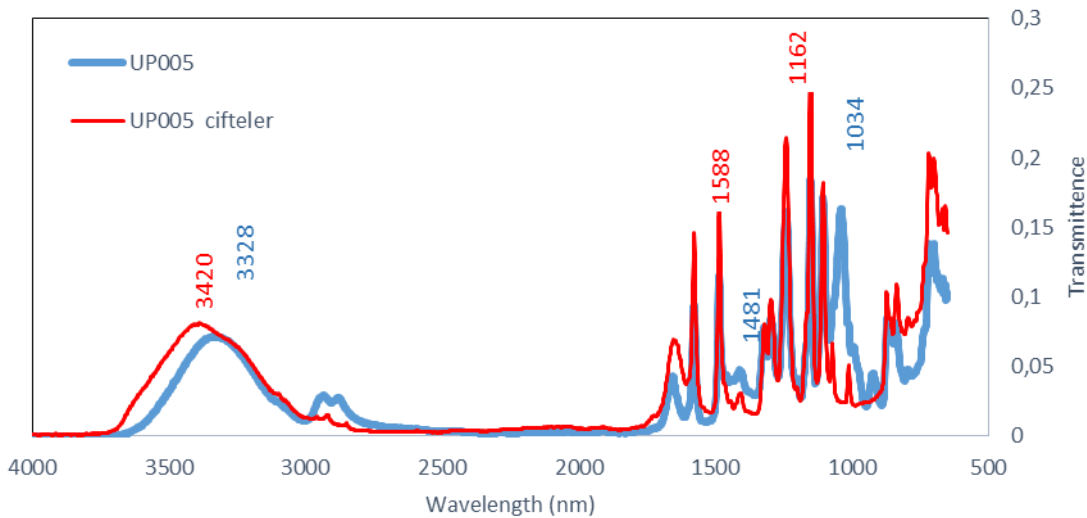
Sonbahar numunelerinde de $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ piki O–H stretching bağları ve $1640\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ band aralığında görülen C=O aromatik bağlarının olduğu de görülmektedir. Membran ve ozon+membran ile O-H pikindeki düşüş hümkik maddelerin bir kısmının giderildiğini göstermektedir. Ozon+membran ile O-H pikinde yalnız membran ile yapılan çalışmadan daha yüksek bir düşüş görülmüştür. C=O bandında da membran ve membran+ ozon arıtımı ile azalma olmuştur. Bu azalmadan anlaşıldığı üzere cyclic and alicyclic bileşikler, ketons ve aromatik Karboksilik asit gibi organik maddelerin giderilebildiği görülmektedir. Her iki pikdede en yüksek düşüş ozon+membran sisteminde olmuştur. Ozonlama sonucu ile ise piklerde artış görülmüştür. Bunun temel sebebi ozonlama ile alifatik yapının değişmesidir. Ozonlama ile aromatik yapı azalırken alifatik yapının arttığı düşünülmektedir.



Şekil 4.48 Arıtım sonrası Çifteler'e ait FTIR Analiz sonuçları

4.4.5.2 Membran FTIR analizleri

Şekil 4.49’de kirli ve temiz membrana ait FTIR sonuçları görülmektedir. OH grubunu temsil eden 3400 cm^{-1} bandı membrandan numune geçirildiğine az da olsa değişime uğramıştır. Temiz membranda bu pik 3328 cm^{-1} iken numune süzöldükten sonra 3420 cm^{-1} ’e çıkmıştır. $2995\text{--}2965\text{ cm}^{-1}$ bandında C–H, C–H₂ and C–H₃ bileşiklerini temsil eden alifatik grupta ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. 1640 ve 1550 cm^{-1} bandı C=O aromatik bağlı karboksilik asit ve ketonları temsil etmektedir. Buna göre arıtım ile membran yüzeyinde aromatik yapıli karboksilik asit ve keton gibi bileşikler birikerek yüksek pik (1588 cm^{-1}) oluşumuna sebep olmuştur. $1030\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ bandı alkol, eter ve karbonhidrat gibi düşük gibi hümit fonksiyonel grubu içeren organik maddeleri temsil etmektedir. Arıtım sonrası bu pik de 1034 ’den 1162 ’ye çıkmıştır.



Şekil 4.49 Arıtım sonrası Çiftelere ait FTIR Analiz sonuçları

4.5 Kış mevsimine ait veriler

Son numune kış mevsiminde Şubat 2016 tarihinde alınmıştır. Su karakterizasyonu Çizelge 4.15 de verilmiştir. Numunelerin ortalama pH, sıcaklık ve iletkenlik değerleri sırasıyla 7,79, 8,77 °C, 926 $\mu\text{S/cm}$ olarak ölçölmüştür. pH ve sıcaklık parametreleri açısından sular 5 noktada da YSKYY’ne göre 1. sınıf su özelliği gösterirken, İSEEPSHY’e göre de A1 sınıfına girmektedir. İletkenlik değerlerine göre Geyve 3. Sınıf Çifteler, Gökçekaya, Yenice, Karasu ise 2. sınıf su özelliği taşımaktadır

Numunelerde nitrat ve florür iyonları TS266'daki [136] limit değerlerinin ve ağır metal konsantrasyonları ise cihaz ölçüm limitlerin altındadır.

Nehir suyunun farklı noktalarda alınan numuneleri dikkate alınarak TS266 ve EPA [137] göre değerlendirildiğinde diğer 3 mevsimde de olduğu gibi kışın da patojen mikroorganizma konsantrasyonlarının standart değerlerden yüksek olduğu görülmektedir.

KOİ parametresine göre, Geyve 26 >25 mg/L konsantrasyonu ile 2. kalite su sınıfına girerken diğer 4 numune noktası 1. sınıf özellik göstermektedir. BOİ konsantrasyonuna göre numuneler 4-8 mg/L aralığında ve 1. kalite su özelliğinde bulunmuştur.

Standart değerlerden yüksek olan bir diğer kirleticiler ise THMOP ve HAAOP'dir. Nehrin doğduğu nokta olan Çifteler'de THMOP ve HAAOP konsantrasyonları sırasıyla 148,16µg/L ve 126,16 µg/L Geyve noktasında 268,92 µg/L ve 209,40 µg/L'ye kadar çıkmaktadır. Geyve noktasındaki bu artışın temel sebebinin anlık ya da sürekli deşarjlardan kaynaklı organik madde yükü olabileceği tahmin edilmektedir. Nehrin karadenize döküldüğü nokta olan Karasu noktasında ise THMOP ve HAAOP konsantrasyonlarında az da olsa bir düşüş gözlenmiştir. TOK konsantrasyonu 4,54-7,12 mg/L, SUVA ise 0,26-2,60 L/mg.m konsantrasyon aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.15 Kış mevsimine ait su karakterizasyonu

Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu
pH	7,61	7,82	8,00	7,72	7,78
Sıcaklık (°C)	8,65	8,22	8,9	9,2	8,9
İletkenlik (µS/cm)	795	868	845	1012	928
Çözünmüş oksijen (mg/L)	8,22	7,46	8,12	7,68	7,12
Renk (Co-Pt)	0,42	1,8	1,2	7,1	8,3
AKM (mg/L)	22	28	32	54	44
Bulanıklık(NTU)	1,22	1,85	2,12	3,68	3,2
Nitrat (mg NO ₃ /L)	1,45	1,46	1,52	2,1	2,1
Florür (mg F/L)	0,06	0,098	0,1	0,11	0,12
Demir (mg Fe/L)	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Mangan (mg/L)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Bakır (mg Cu/L)	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25

Çizelge 4.16 Kış mevsimine ait su karakterizasyonu (devamı)

Deney Adı	Çifteler	Gökçekaya	Yenice	Geyve	Karasu
Çinko (mg Zn/L)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nikel (mg Ni/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Kadmiyum (mg Cd/L)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Toplam krom (mg Cr/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Kurşun (mg Pb/L)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sülfat (mg SO ₄ /L)	120	165	185	142	108
Klorür (mg Cl/L)	16	48	68	72	56
KOİ (mg/L)	10	12	14	26	22
BOİ (mg/L)	2	4	4	8	6
TKN (mg/L)	0,16	0,15	0,2	0,3	1,45
NH ₃ -N (mg N/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,7
Toplam koliform (EMS/100 mL)	300	600	900	1200	800
Fekal koliform (EMS/100 mL)	200	400	500	700	500
Fekal streptokok EMS/100 mL)	100	200	400	500	300
THMOP (µg/L)	148,46	142,67	187,96	268,92	210,38
HAAOP (µg/L)	126,16	132,62	166,97	209,4	177,86
UV ₂₅₄ (cm -1)	0,01	0,06	0,08	0,18	0,18
TOK (mg /L)	4,54	6,38	6,68	7,12	6,85
SUVA ₂₅₄	0,26	0,97	1,21	2,53	2,6
Alkalinite (mg CaCO ₃ /L)	330	250	260	240	280
Sertlik (mg CaCO ₃ /L)	420	360	380	314	336
Kafein (ng /L)	2,51	1,46	0,87	4,41	3,3
Ftalik anidrit (ng /L)	1,73	0,87	0,59	5,18	3,46
Tris2kloroetilfosfat (ng/L)	ND	ND	ND	8,47	5,27
Karbamazapin (ng /L)	ND	ND	ND	ND	ND
Naproksen (ng/L)	ND	ND	ND	ND	ND
Tris2bütoksietil fosfat (ng/L)	ND	12,99	14,42	17,26	17,2
Sülfametaksazol (ng/L)	ND	12,21	19,32	21,28	16,63
Trimetoprim (ng/L)	ND	1,46	1	ND	ND
Diklorafenak (ng/L)	ND	ND	ND	ND	ND

Çizelge 4.17’de THM türleri verilmiştir. Şekil 4.50 ‘da THM tür dağılımına bakıldığında numunelerde TCM>BDCM>DBCM>TBM şeklinde olduğu görülmektedir.148,46 µg/L ile

Çiftelerde en düşük,268,92 µg/L ile Geyve 'de ise en yüksek konsantrasyon görülmüştür.

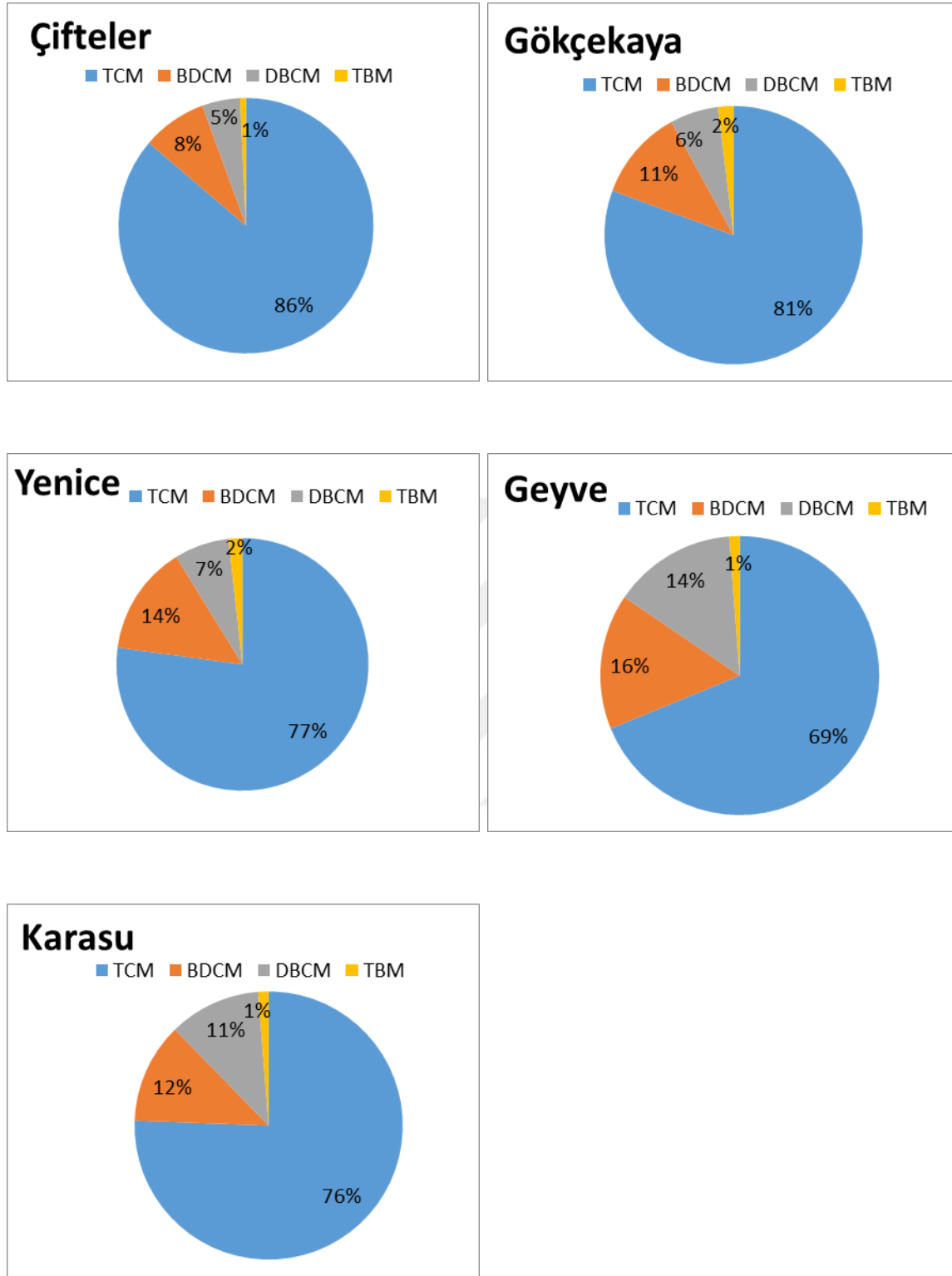
Çizelge 4.17 THM tür dağılımı

Numune					
Noktası	TCM	BDCM	DBCM	TBM	THMOP
Konsantrasyon, µg /L					
Çifteler	128,00	12,20	7,12	1,14	148,46
Gökçekaya	115,00	16,25	8,65	2,77	142,67
Yenice	145,00	26,42	13,20	3,34	187,96
Geyve	185,00	42,25	38,42	3,25	268,92
Karasu	159,00	25,47	23,26	2,65	210,38

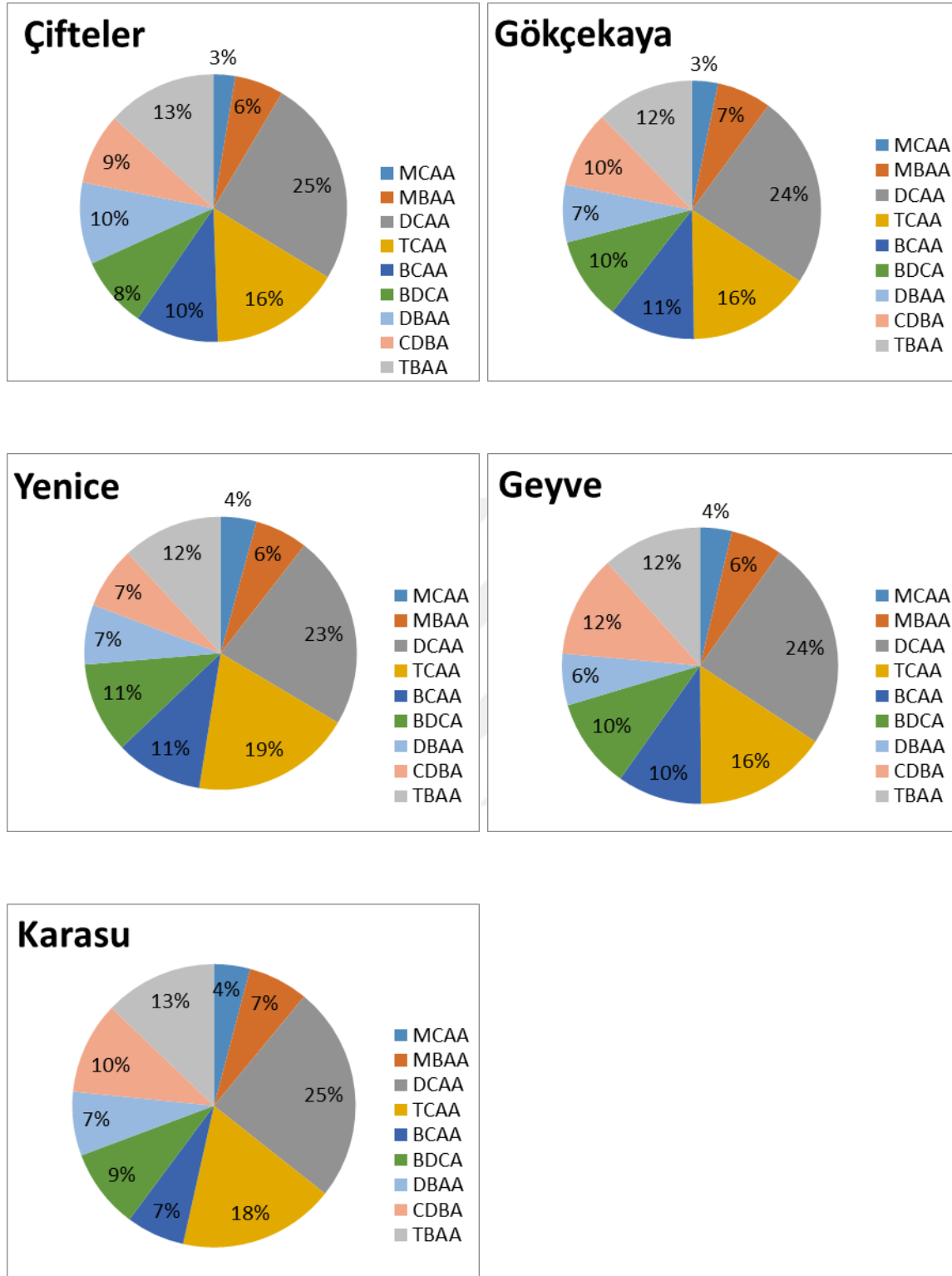
Çizelge 4.15 ve Şekil 4.52 'de HAA konsantrasyonları ve tür dağılımı görülmektedir. Buna göre HAA tür dağılımı incelendiğinde ise en baskın türün DCAA olduğu ve bunu TCAA ve DCAA türlerinin takip ettiği görülmektedir. En düşük ve en yüksek HAAOP değerleri sırasıyla,126,16 µg/L ve 209,40 µg/L konsantrasyonlarında Çifteler ve Geyve'de görülmüştür.

Çizelge 4.18 HAA tür dağılımı

Numune	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	BCAA	BDCA	DBAA	CDBA	TBAA	HAAOP
Noktası	Konsantrasyon, µg /L									
Çifteler	3,32	7,48	31,65	19,98	12,76	10,87	12,45	10,87	16,78	126,16
Gökçekaya	4,34	9,05	32,12	20,45	14,34	13,76	9,54	12,79	16,23	132,62
Yenice	7,12	10,47	38,34	31,76	17,33	17,98	11,87	12,23	19,87	166,97
Geyve	7,80	12,66	51,32	32,65	20,78	22,13	12,65	24,98	24,43	209,40
Karasu	7,32	12,22	43,87	31,76	11,87	16,21	12,98	18,76	22,87	177,86



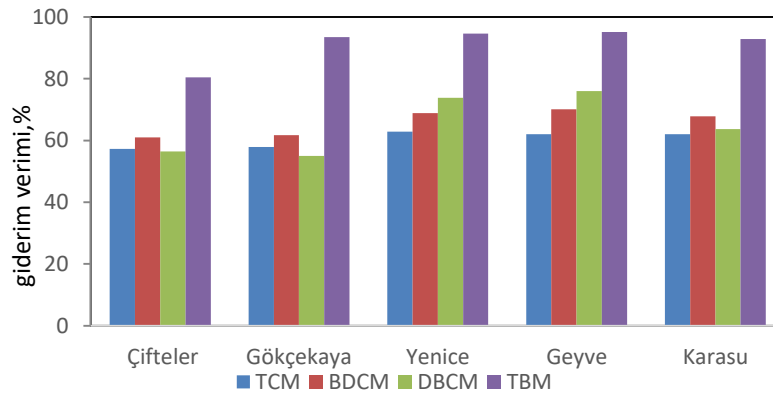
Şekil 4.50 THM tür dağılımı



Şekil 4.51 HAA tür dağılımı

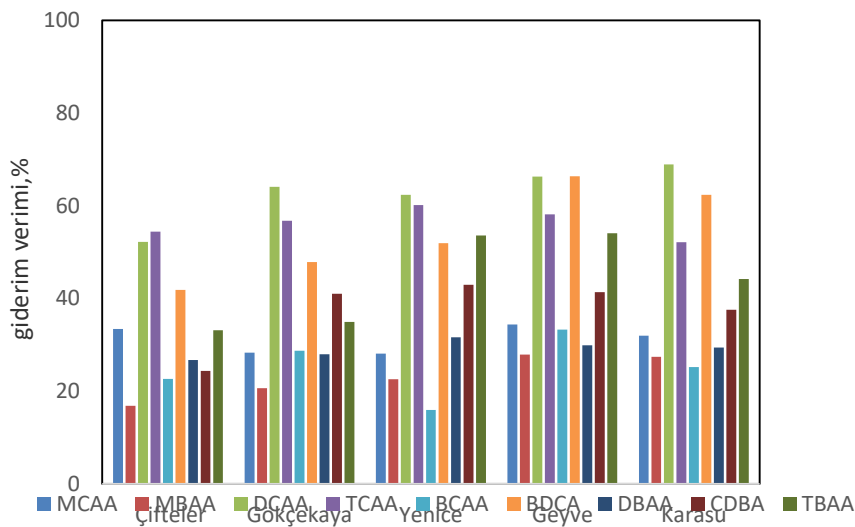
4.5.1 Membranla arıtım çalışmaları ve sonuçları

Şekil 4.52’de THM tür dağılımı membran ile giderim verimleri verilmiştir. En yüksek giderim %95 ile Geyve’de TBM türünde görülürken en düşük giderim %57 ile TCM türünde Çiftelerde görülmüştür. BDCM ve DBMC türlerinin giderimleri %55-%75 arasında değişim göstermektedir.



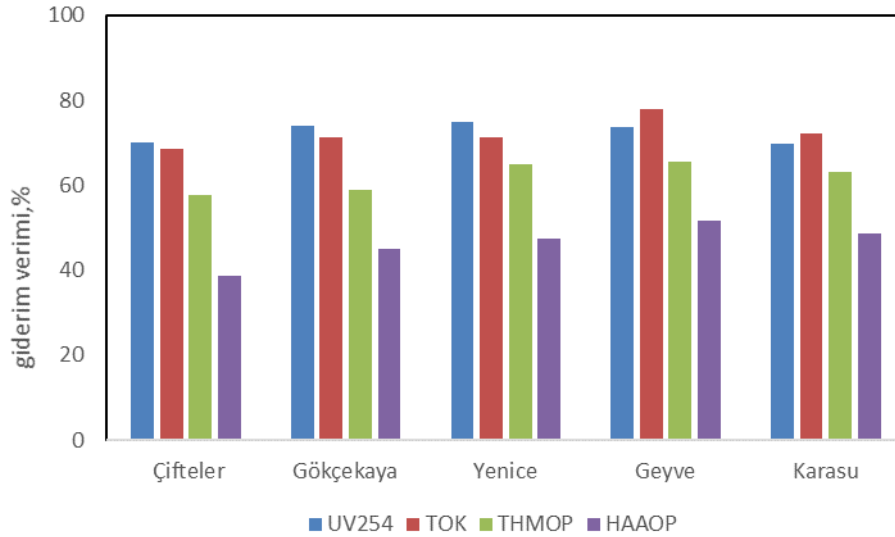
Şekil 4.52 Membranla arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi

Şekil 4.53’da membranla arıtım sonrası HAA tür dağılımı verilmiştir. En yüksek giderim verimi %69 ile DCAA türünde Karasu’da, en düşük giderim verimi ise %17 ile MBAA türünde Çifteler’de görülmüştür. DCAA türünden sonra en yüksek giderim verimleri %52-%60 aralığı ile TCAA türünde görülmüştür.



Şekil 4.53 Membranla arıtım sonucu HAA tür dağılımı

Membranla arıtım sonrası UV₂₅₄ giderim verimi %68-%75 arasında iken TOK giderim veriminin %69-%78 aralığında değiştiği Şekil 4.54’da görülmektedir. THMOP giderimi %65 ile en yüksek Geyve’de %58 ile ise en düşük Çifteler’de görülmüştür. HAAOP giderimi de %39 (Çifteler) ve %52 (Geyve) arasında değişim göstermiştir.

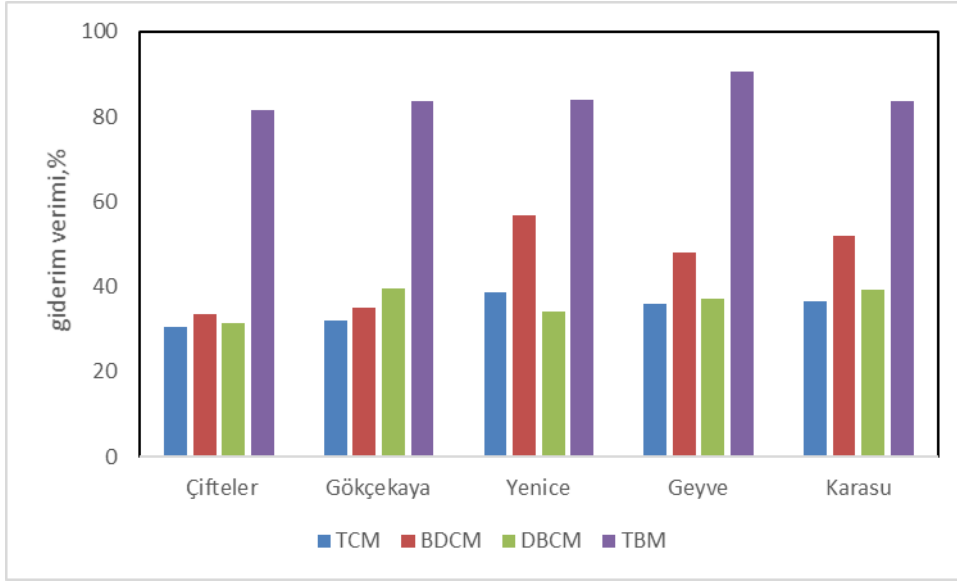


Şekil 4.54 Membranla arıtım sonucu organik madde giderim verimi

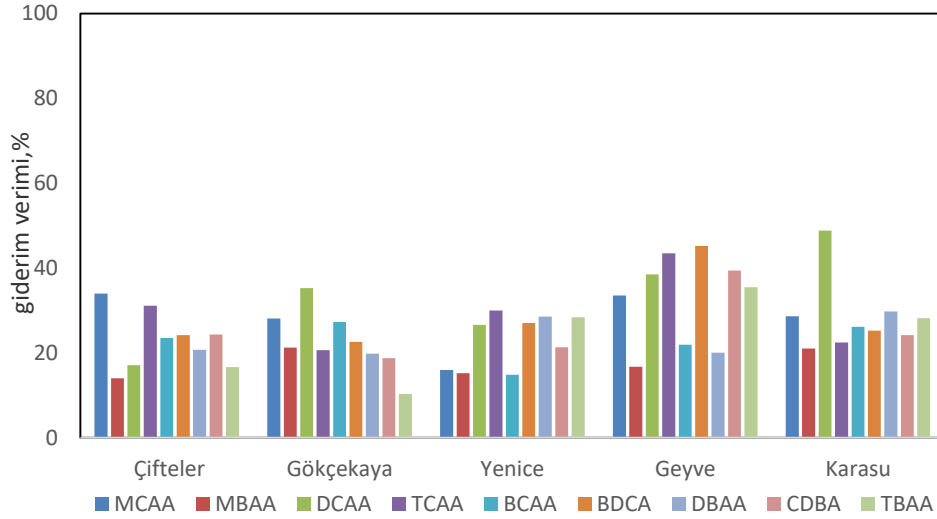
4.5.2 Ozon ile arıtım çalışmaları ve sonuçları

THM tür dağılımı ozon ile giderim verimleri Şekil 4.55’de verilmiştir. En yüksek giderim % 91 ile Geyve’de TBM türünde görülürken en düşük giderim %31 ile TCM türünde Çiftelerde görülmüştür. BDCM ve DBMC türlerinin giderimleri %32-%52 arasında değişim göstermektedir.

Ozonla arıtım sonrası HAA tür dağılımı Şekil 4.56’de verilmiştir. En yüksek giderim verimi % 49 ile DCAA türünde Karasu’da, en düşük giderim verimi ise %14 ile MCAA türünde Çifteler’de görülmüştür. DCAA türünden sonra en yüksek giderim verimleri %21-%43 aralığı ile TCAA türünde görülmüştür. En düşük giderim ise %18 ortalama ile MBAA türünde görülmüştür.

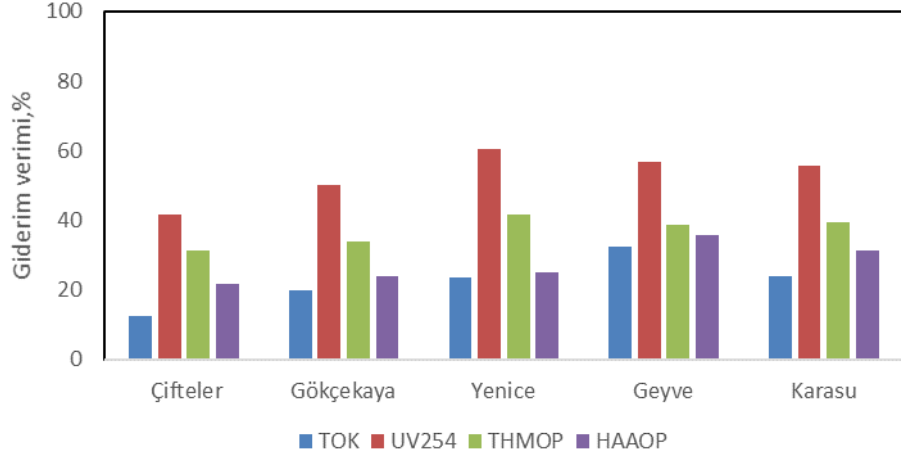


Şekil 4.55 Ozon ile arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi



Şekil 4.56 Ozon ile arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi

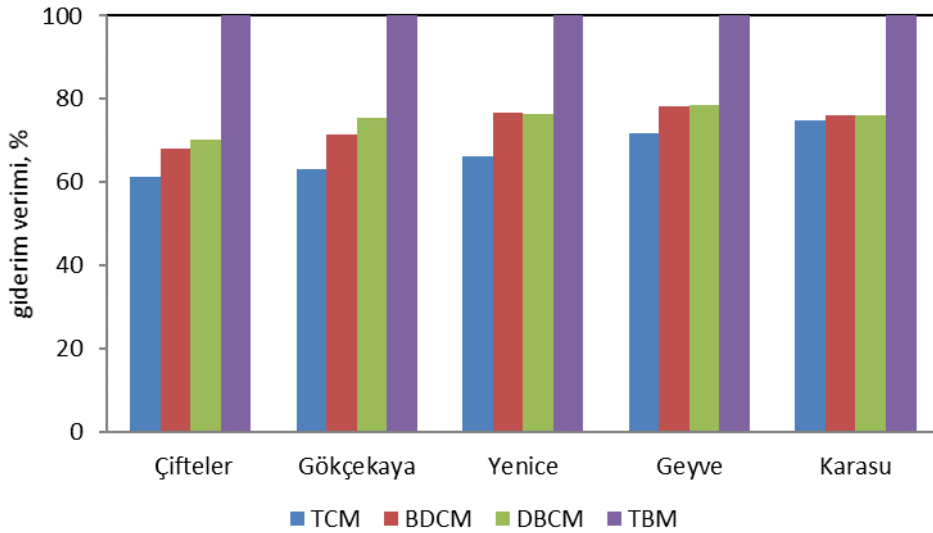
Şekil 4.27 'da UV_{254} TOK ve OP giderim verimleri verilmiştir. UV_{254} giderim verimi %42-%57 arasında iken TOK giderim veriminin %56-%64 aralığında değişmiştir. THMOP giderimi %42 ile en yüksek Yenice'de, %31 ile ise en düşük Çifteler'de görülmüştür. HAAOP giderimi de % 22 (Çifteler) ve % 36 (Yenice) arasında değişim göstermiştir



Şekil 4.57 Ozon ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi

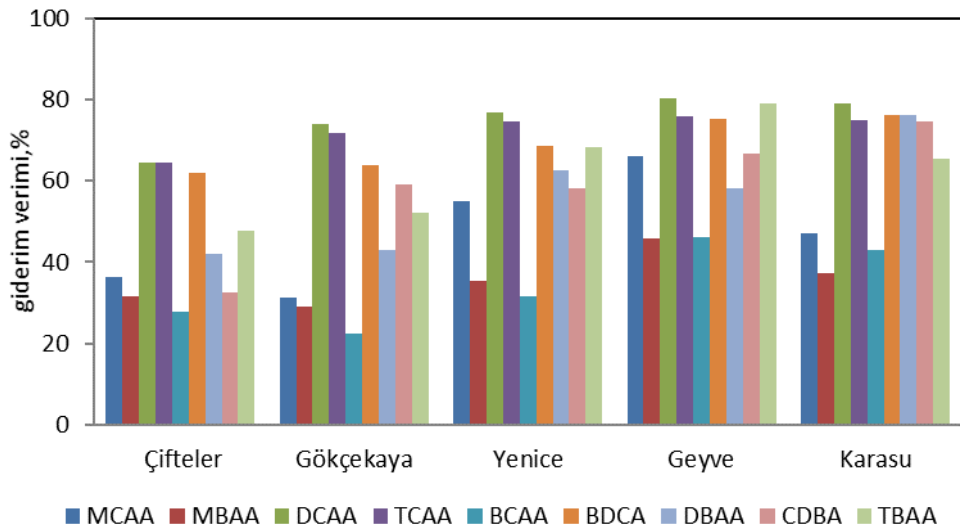
4.5.3 Ozon+membran ile arıtım çalışmaları ve sonuçları

Ozon ve membran arıtımı sonucu THM tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.58’de görülmektedir. Buna göre TBM ölçüm limitinin altında kalmış, TCM, BDCM ve DBCM türlerinde maksimum giderim verimleri ise %75, %78 ve %79 olarak sırasıyla Yenice, Geyve ve Geyve numunelerinde bulunmuştur.



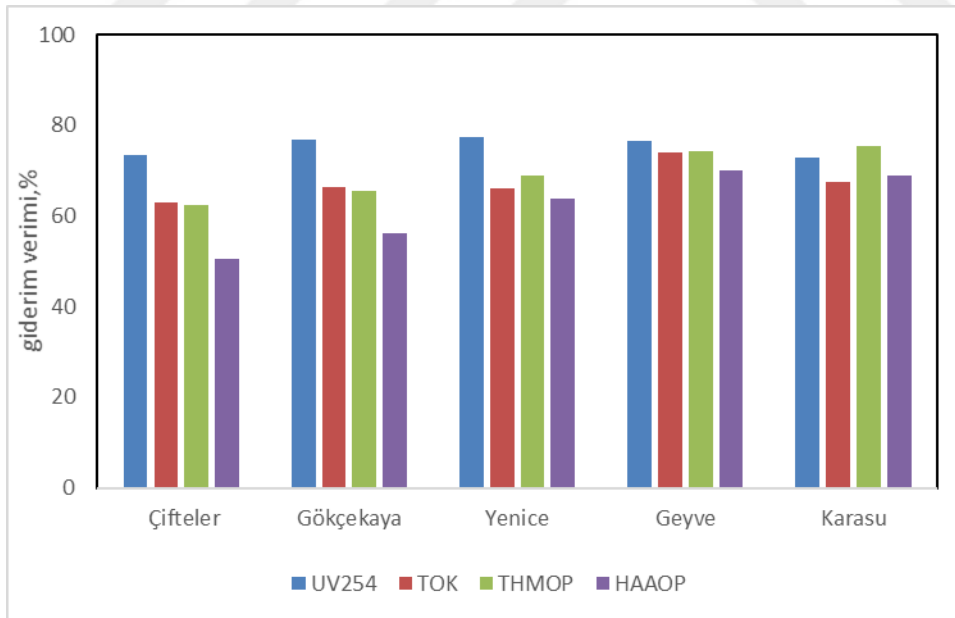
Şekil 4.58 Ozon+membran ile arıtım sonucu THM tür dağılımı giderim verimi

Ozon ve membran arıtımı sonucu HAA tür dağılımının giderim verimi Şekil 4.59’de verilmiştir. Makimum %80 ile DCAA türünde Geyve’de en yüksek giderim verimi görülürken en düşük giderim %22 ile BCAA türünde Gökçekayda’da görülmüştür.



Şekil 4.59 Ozon+membran ile arıtım sonucu HAA tür dağılımı giderim verimi

Giderim verimlerinin yalnız ozon ve yalnız membrandan daha yüksek olduğu görülmektedir TOK giderimi %63 ile %74, UV₂₅₄ giderimi ise %73-%78 arasında değişim göstermiştir. THMOP'de en yüksek ve en düşük giderim verimi sırasıyla %75 ile Karasu'da ve en düşük giderim verimi ise %63 Çiftelerde'de bulunmuştur. HAAOP için yüksek ve en düşük giderim verimi ise %70 Geyve'de ve %51 Çifteler'de görülmüştür.



Şekil 4.60 Ozon+membran ile arıtım sonucu organik madde giderim verimi

4.5.4 Mikrokirletici konsantrasyonu

Mikrokirleticilerin ham sudaki ve arıtım sonrasındaki konsantrasyonları Çizelge 4.19 'da görülmektedir. Çifteler'de CFN konsantrasyonu 2,51 ng/L iken bu değer Geyve'de 4,41 ng/L'ye kadar çıkmıştır. PA konsantrasyonu 5,65-1,12 ng/L arasında değişim göstermiştir. TCEP ve TBEB konsantrasyonları maksimum sırasıyla 8,47 ng/L ve 17,26 ng/L konsantrasyonlarında Geyve'de bulunmuştur. CBX, NPX ve DFN kirleticilerine numunelerde rastlanmamıştır. SMX en yüksek 21,28 ng/L konsantrasyonu ile Geyve'de ölçülmüştür. Arıtım sonuçları incelendiğinde kirleticilerin ozonla etkili bir şekilde arıtıldığı ve ozon+membran ile ölçüm limitin altına kadar düştüğü görülmüştür.

Çizelge 4.19 Mikrokirletici arıtım yöntemi ve konsantrasyonu

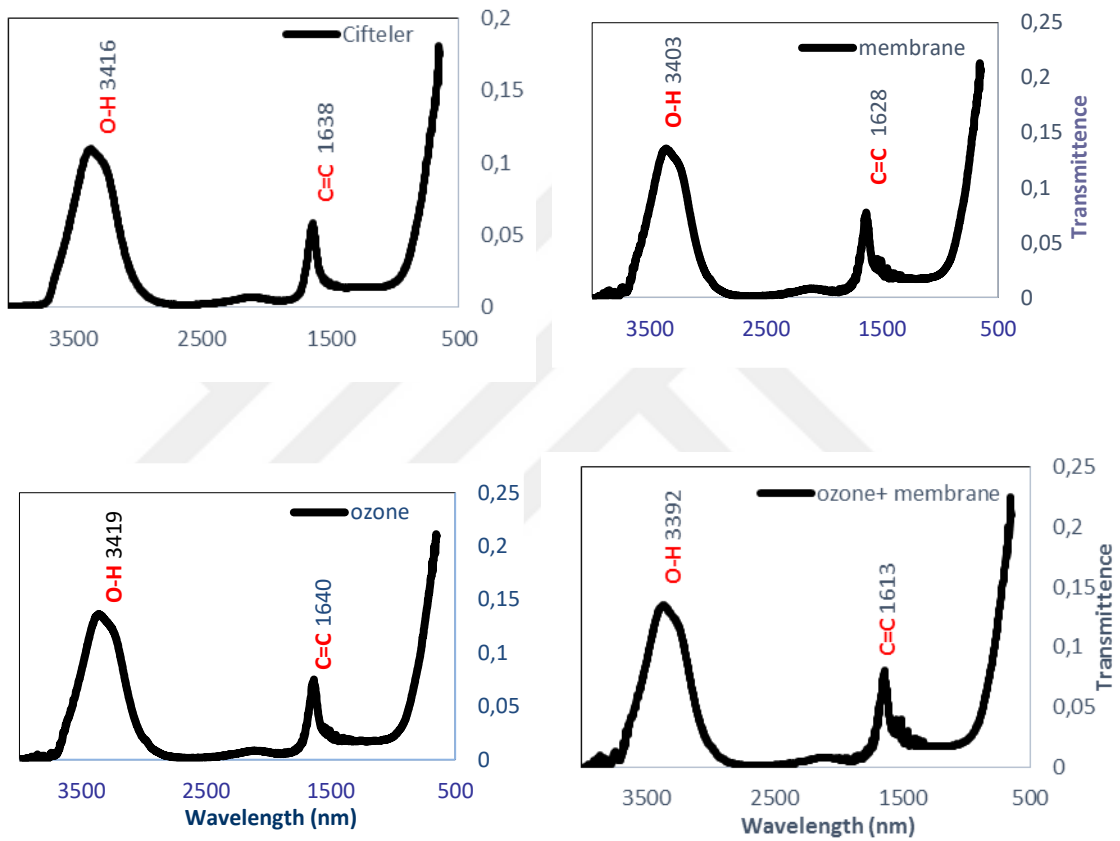
Mikrokirletici konsantrasyonu, ng/L									
Numune noktası ve arıtım yöntemi	CFN	PA	TCEP	CBZ	NPX	TBEP	SMX	TMP	DFN
Çifteler	2,51	1,73	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ozon	1,11	0,12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Gökçekaya	1,46	0,87	ND	ND	ND	12,99	12,21	1,46	ND
Ozon	ND	0,11	ND	ND	ND	4,98	5,22	ND	ND
Ozon +membran	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Yenice	0,87	0,59	ND	ND	ND	14,42	19,32	1,00	ND
Ozon	ND	ND	ND	ND	ND	4,56	3,98	ND	ND
Ozon +membran	ND	0,70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Geyve	4,41	5,18	8,47	ND	ND	17,26	21,28	ND	ND
Ozon	1,12	1,43	4,12	ND	ND	4,65	7,12	ND	ND
Ozon +membran	ND	0,70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Karasu	3,30	3,46	5,27	ND	ND	17,20	16,63	ND	ND
Ozon	ND	ND	ND	ND	ND	8,12	4,76	ND	ND
Ozon +membran	ND	0,70	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

4.5.5 Arıtım sonrası FTIR analizleri

4.5.5.1 Su FTIR analizleri

Şekil 4.61'da arıtım sonrası Çiftelere ait FTIR Analiz sonuçları verilmiştir. Arıtım ile membran, ozon ve ozon +membranla arıtım sonucu piklerde az da olsa değişiklikler olduğu görülmektedir. Membran ve ozon+membran ile O-H pikindeki düşüş hümkik maddelerin bir kısmının giderildiğini göstermektedir. Ozon+membran ile O-H pikinde

yalnız membran ile yapılan çalışmadan daha yüksek bir düşüş görülmüştür. C=O bandında da membran ve membran+ ozon arıtımı ile azalma olmuştur. Bu azalmadan anlaşıldığı üzere silik ve asilik bileşikler, keton ve aromatik karboksilik asit gibi organik maddelerin giderilebildiği görülmektedir. Her iki pikdede en yüksek düşüş ozon+membran sisteminde olmuştur. Ozonlama sonucu ile ise piklerde artış görülmüştür. Bunun temel sebebi ozonlama ile alifatik yapının değişmesidir. Ozonlama ile aromatik yapı azalırken alifatik yapının arttığı düşünülmektedir.

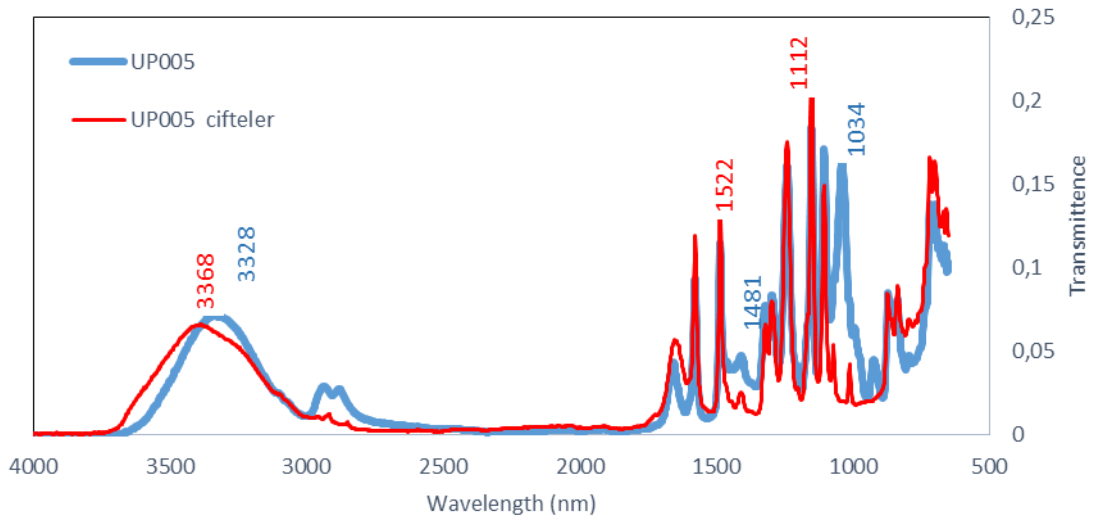


Şekil 4.61 Arıtım sonrası Çiftelere ait FTIR Analiz sonuçları

4.5.5.2 Membran FTIR analizleri

Şekil 4.62’de kirli ve temiz membrana ait FTIR sonuçları görülmektedir. OH grubunu temsil eden 3400 cm^{-1} bandı membrandan numune geçirildiğine az da olsa değişime uğramıştır. Temiz membranda bu pik 3328 cm^{-1} iken numune süzöldükten sonra 3420 cm^{-1} ’e çıkmıştır. 2995–2965 cm^{-1} bandında C–H, C–H₂ and C–H₃ bileşiklerini temsil

eden alifatik grupta ise kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. 1640 ve 1550 cm^{-1} bandı C=O aromatik bağlı karboxylic acids ve ketonları temsil etmektedir. Buna göre arıtım ile membran yüzeyinde aromatik yapıli karboksilik asit ve keton gibi bileşikler birikerek yüksek pik (1522 cm^{-1}) oluşumuna sebep olmuştur. 1030–1180 cm^{-1} bandı alkoller, eter ve karbonhidratlar gibi düşük gibi hümit fonksiyonel grubu içeren organik maddeleri temsil etmektedir. Arıtım sonrası bu pik de 1034'den 1112'ye çıkmıştır.



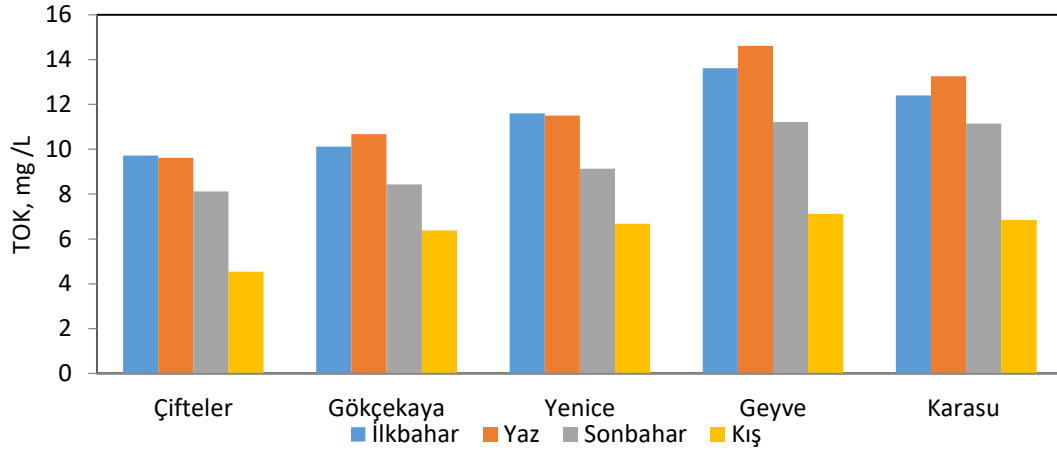
Şekil 4.62 UP005 membrana ait FTIR Analiz sonuçları Çifteler

4.6 Değerlendirme

Dört farklı mevsimde yapılan çalışma sonuçları bu kısımda mukayese edilmiştir.

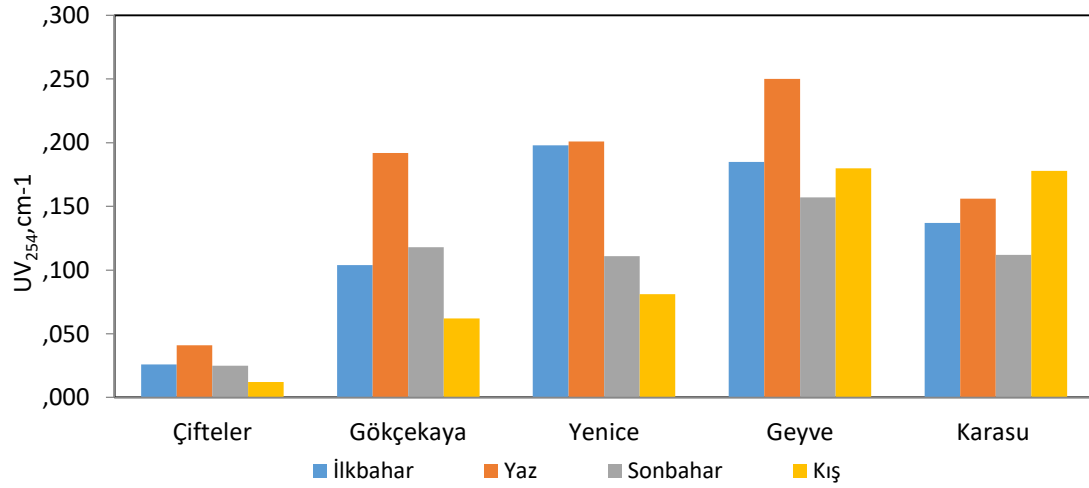
4.6.1 DYÜ ve organik madde konsantrasyonu

Şekil 4.60 'da TOK konsantrasyonunun mevsimsel değişimi verilmiştir. En yüksek TOK konsantrasyonu 14,61 mg /L ile Yazın Geyve'de en düşük konsantrasyon 4,54 mg/L ile kışın Çifteler'de görülmüştür. İlkbahar ve sonbahar mevsimlerinde en yüksek konsantrasyonlar sırasıyla; 13,62 mg/L ve 11,22 mg/L ile Geyve'de görülmüştür. Yaz mevsiminde ortalama TOK konsantrasyonu 11,94 mg/L iken kışın bu değer 6,31 mg/L ye düşmüştür.



Şekil 4.63 Mevsimsel TOK konsantrasyon değişimi

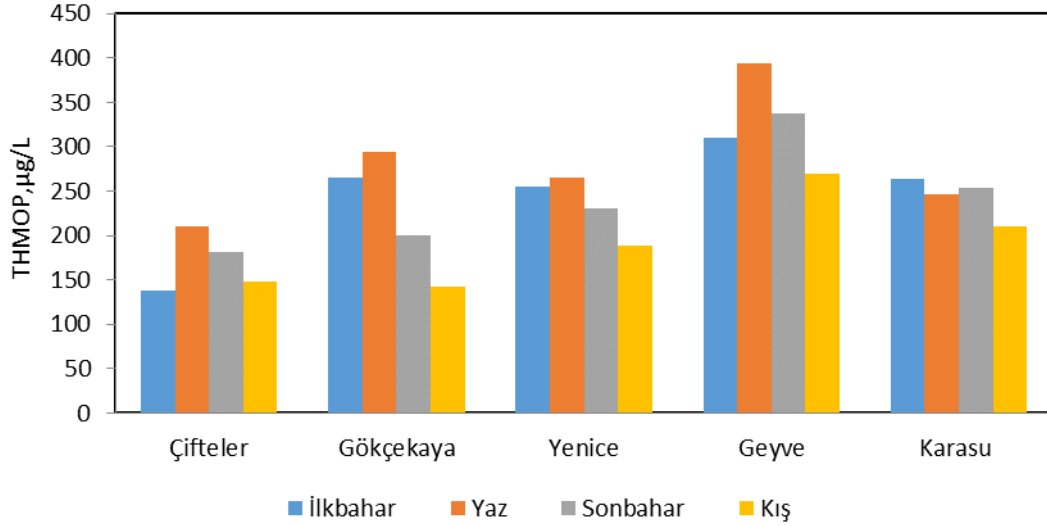
Mevsimsel UV_{254} konsantrasyonu Şekil 4.61 'de verilmiştir. En yüksek $0,25 \text{ cm}^{-1}$ ile Yazın Geyve'de en düşük konsantrasyon $0,012 \text{ cm}^{-1}$ ile kışın Çifteler'de görülmüştür. İlkbahar ve sonbahar mevsimlerinde en yüksek konsantrasyonlar sırasıyla; $0,185 \text{ cm}^{-1}$ ve $0,157 \text{ cm}^{-1}$ ile Geyve'de görülmüştür.



Şekil 4.64 Mevsimsel UV konsantrasyon değişimi

THMOP konsantrasyonunun mevsimsel değişimi Şekil 4.65'da verilmiştir. En yüksek THMOP konsantrasyonu $395 \mu\text{g/L}$ ile Yazın Geyve'de en düşük konsantrasyon $145 \mu\text{g/L}$ ile kışın Gökçekaya'da görülmüştür. İlkbahar ve sonbahar mevsimlerinde en yüksek

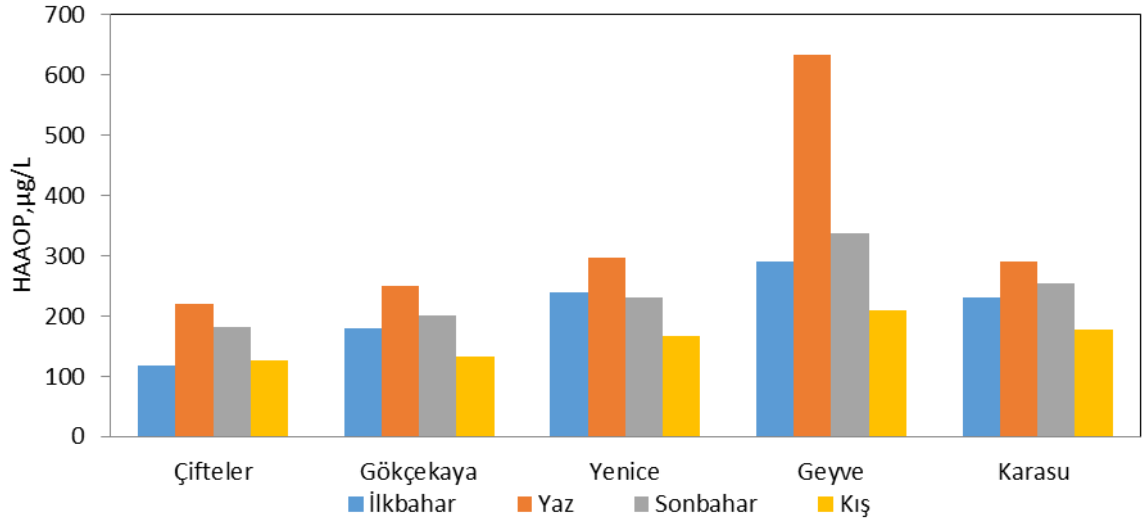
konsantrasyonlar sırasıyla; 309 $\mu\text{g/L}$ ve 337 $\mu\text{g/L}$ ile Geyve’de görülmüştür. Yaz mevsiminde ortalama THMOP konsantrasyonu 282 $\mu\text{g/L}$ iken kışın bu değer 191 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşmüştür.



Şekil 4.65 Mevsimsel THMOP konsantrasyon değişimi

HAAOP konsantrasyonun mevsimsel değişimi Şekil 4.66’de verilmiştir. En yüksek HAAOP konsantrasyonu 630 $\mu\text{g/L}$ ile Yazın Geyve’de en düşük konsantrasyon 126 $\mu\text{g/L}$ ile kışın Çifteler’de görülmüştür. İlkbahar ve sonbahar mevsimlerinde en yüksek konsantrasyonlar sırasıyla 290 $\mu\text{g/L}$ ve 340 $\mu\text{g/L}$ ile Geyve’de görülmüştür. Yaz mevsiminde ortalama HAAOP konsantrasyonu 338 $\mu\text{g/L}$ iken kışın bu değer 163 $\mu\text{g/L}$ ’ye düşmüştür. Yapılan birçok çalışmada da DYÜOP ‘nin kışın ve sonbahar mevsimlerinde azalırken yazın ise en yüksek konsantrasyonda olduğu görülmüştür [33], [39], [152], [153], [154]. Uyak vd[155] İstanbulda 3 farklı içme suyu tesisinde yapıkları çalışmada da en yüksek THM ve HAA konsantrasyonun yaz ve ilkbahar, en düşük ise kış ve sonbahar mevsimindeolduğunu belirtmişlerdir. Aydın vd. [2] ise Büyükçekmece Gölü’nde yaptıkları çalışmada ise gölü besleyen derelerde kışın da yüksek DYÜOP görülebileceğini belirtmişlerdir.

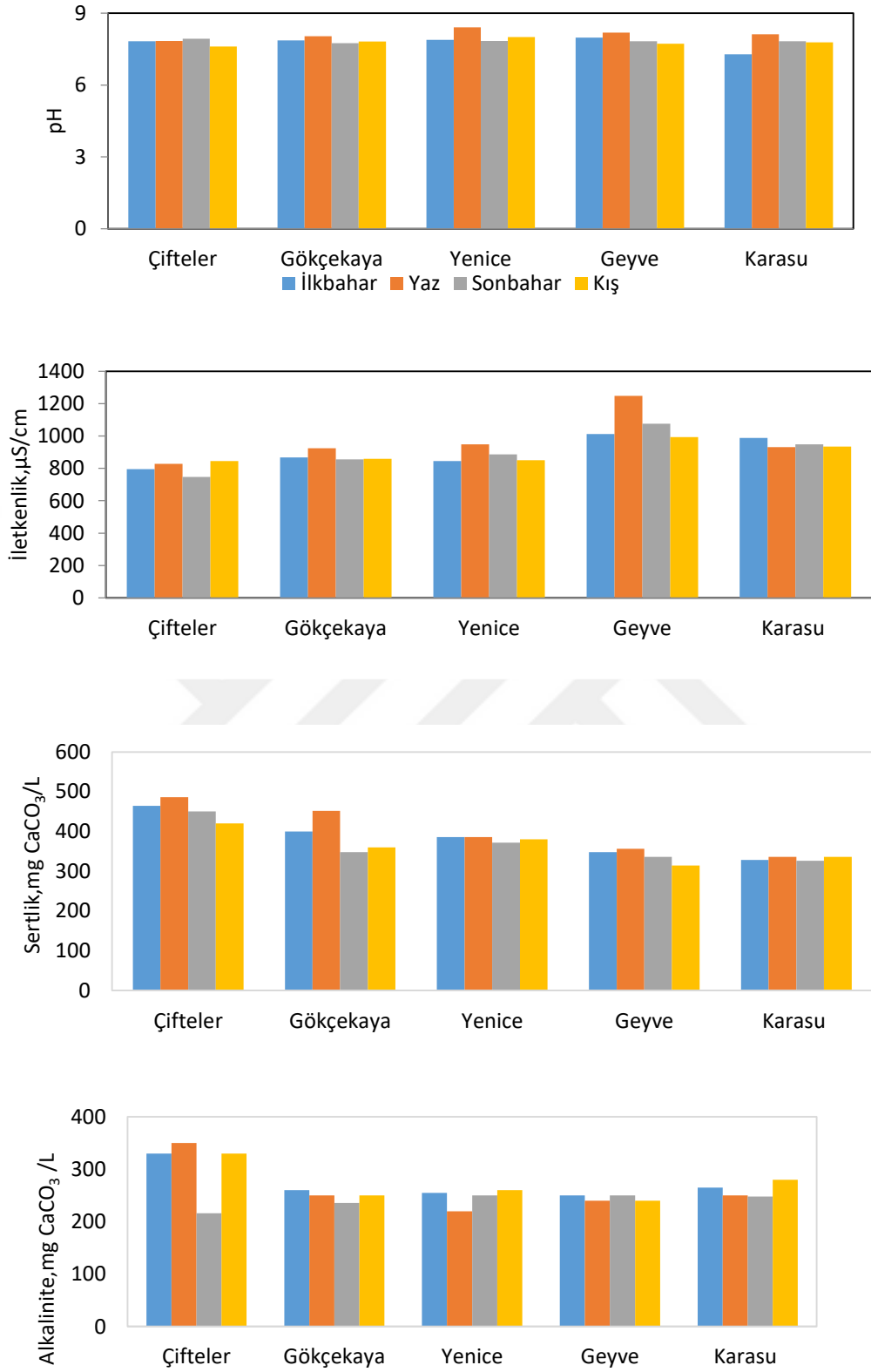
Daneshvar vd. [80] kışın azalan sıcaklıkla daha düşük giderim verimi elde edildiğini belirtmişlerdir.



Şekil 4.66 Mevsimsel HAAOP konsantrasyon değişimi

4.6.2 Su kalite parametreleri

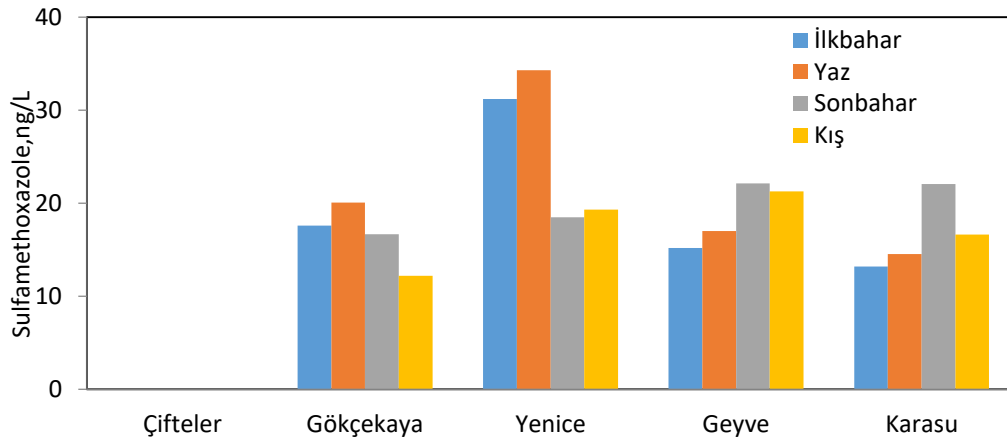
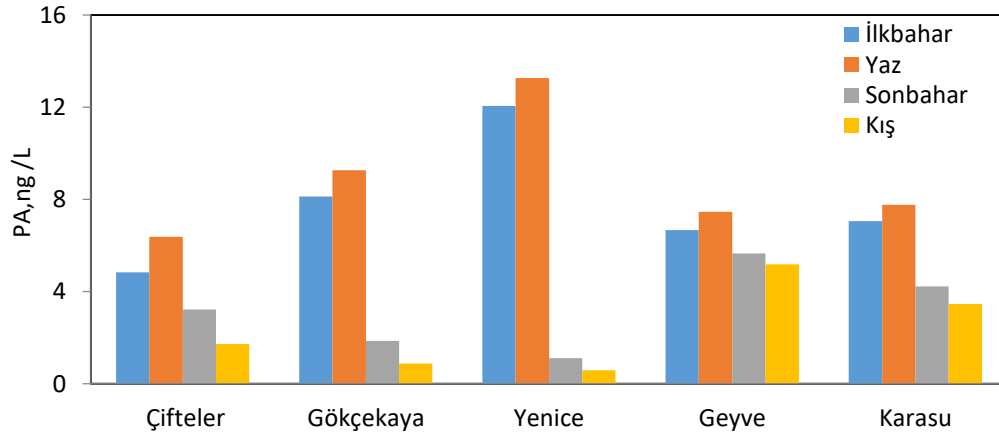
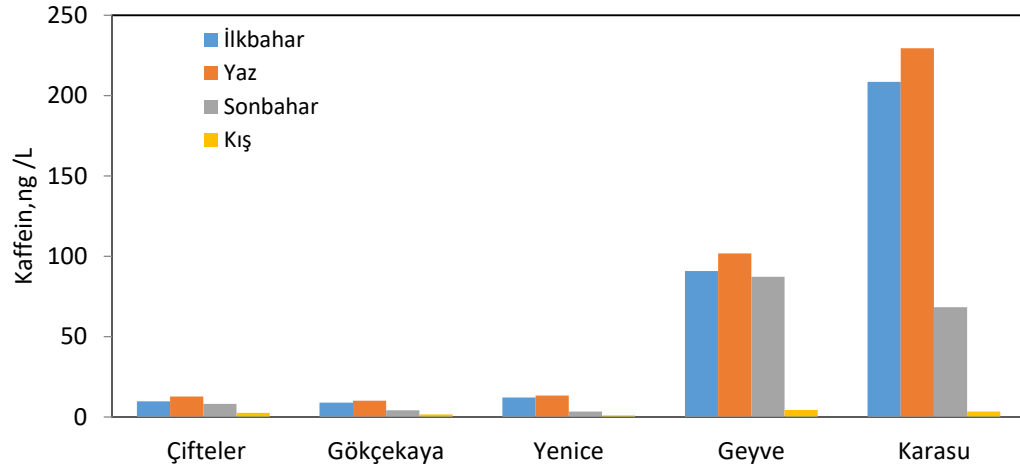
Şekil 4.67’de numunelerin pH, iletkenlik, sertlik alkalinite parametrelerinin mevsimsel değişimi verilmiştir. pH değeri 7- 8 civarında değişim göstermiş, en yüksek pH 8,12 ile yazın Yenice’de görülmüştür. İletkenlik değeri yıl içinde 846 ile 1248 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişim göstermiştir. En yüksek değer Geyve’de yazın, en düşük değer ise kışın Çifteler’de görülmüştür. Sertlik konsantrasyonu ise en yüksek yazın 486 mg CaCO_3/L ile Çiftelerde, en düşük ise 326 mg CaCO_3/L ile sonbaharda Karasu ‘da görülmüştür. Sertlik konsantrasyonunun ilkbaharda 328-464 mg CaCO_3/L , kışın ise; 314-420 mg CaCO_3/L aralığında olduğu görülmüştür. Alkalinite ise yüksek yazın 350 mg CaCO_3/L ile Çiftelerde, en düşük ise 216 mg CaCO_3/L ile sonbaharda Çifteler’de görülmüştür. Alkalinite konsantrasyonunun ilkbaharda 328-464 mg CaCO_3/L , kışın ise; 314-420 mg CaCO_3/L aralığında olduğu görülmüştür. Zanacic ve grubu [120] da yaptıkları çalışmada Nisan ayında artan yağışlarla alkalinitenin 447 mg CaCO_3/L ‘den 285 mg CaCO_3/L ’ye düştüğünü belirtmişlerdir.



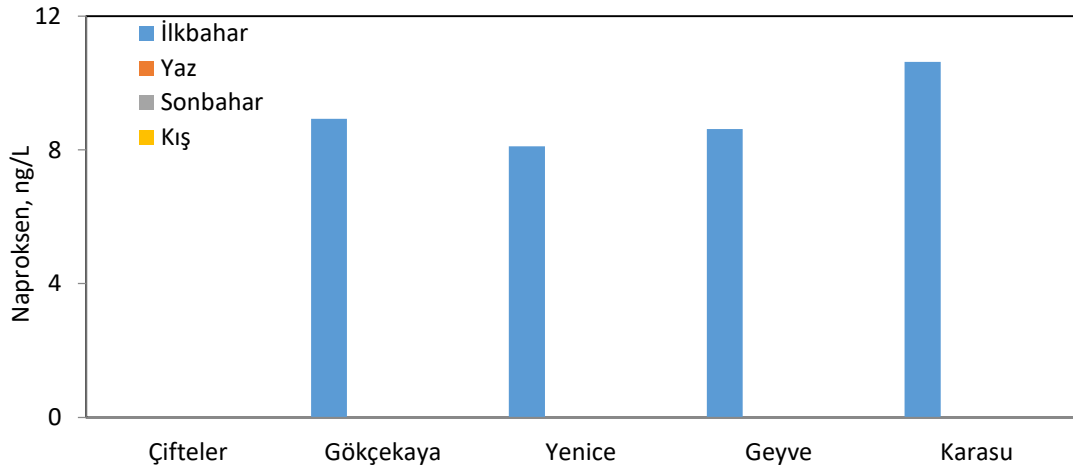
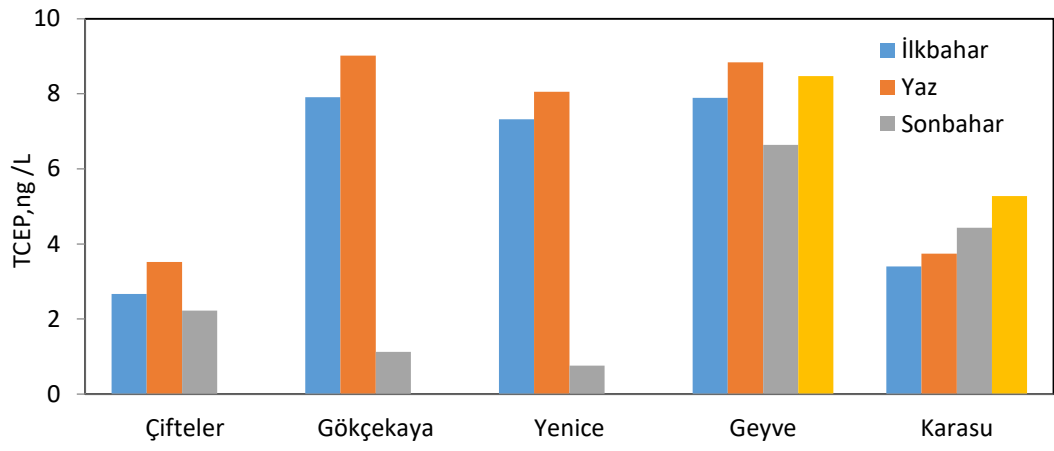
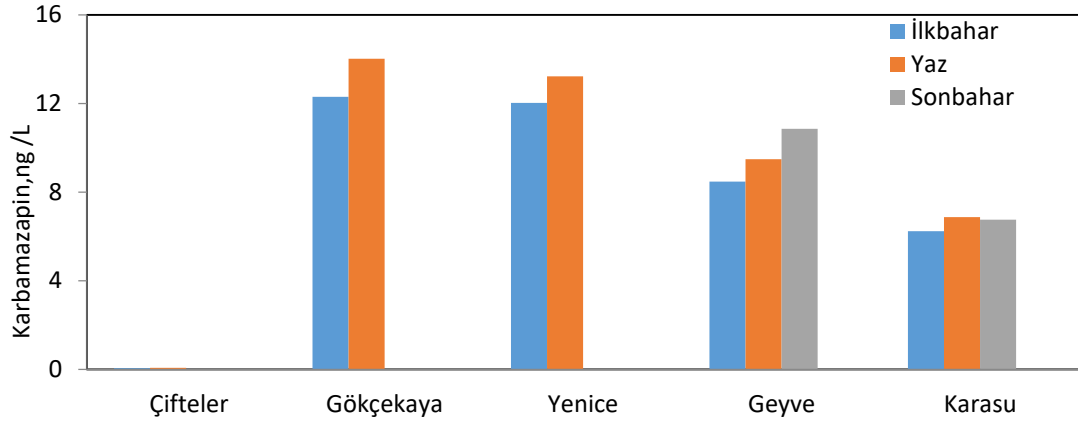
Şekil 4.67 Mevsimsel su kalite parametreleri değişimi

4.6.3 Mikrokirletici konsantrasyonu

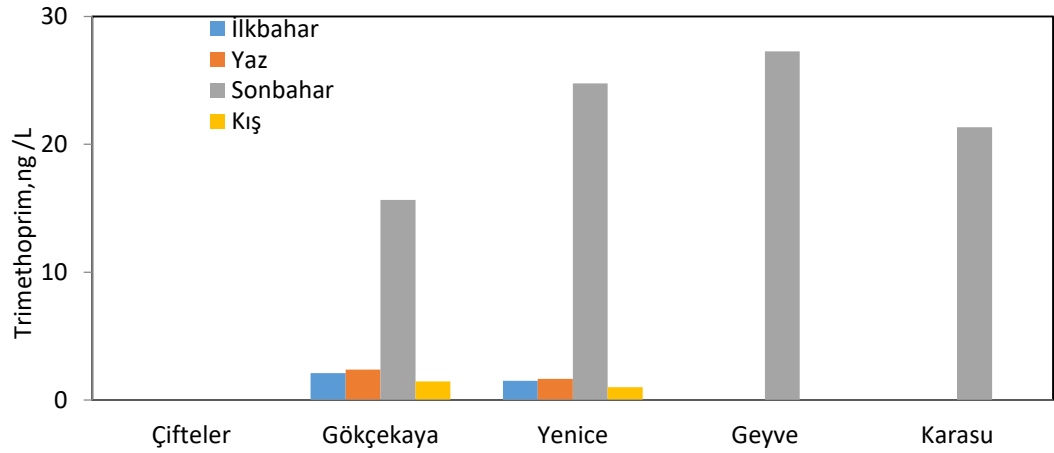
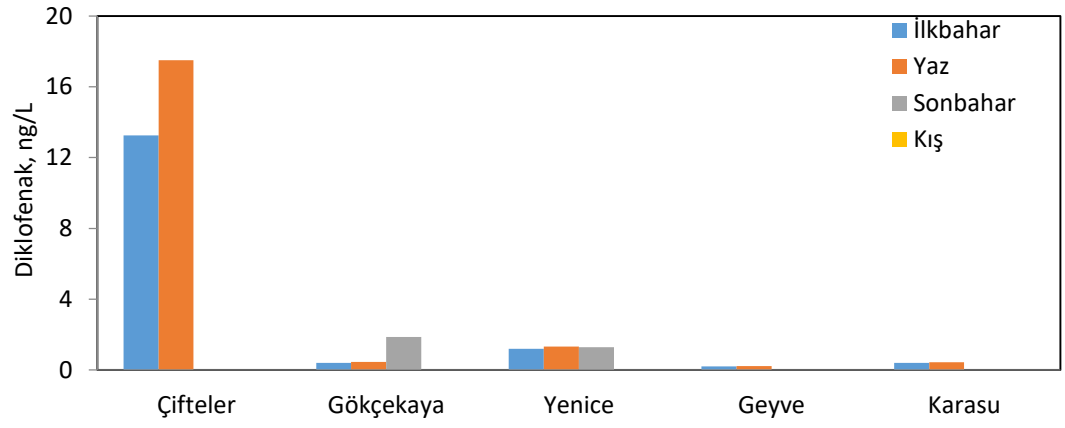
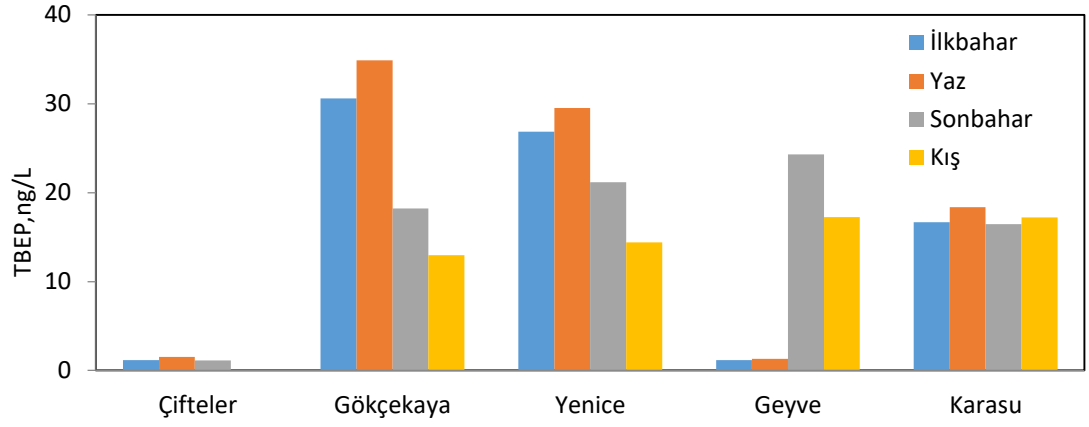
Mikrokirletici konsantrasyonun mevsimsel değişimi Şekil 4.68’de verilmiştir. CFN konsantrasyonu Çifteler, Gökçekaya ve Yenice numune noktalarında 1,46 -12,79 ng /L arasında değişim gösterirken Karasu ve Geyve’de yazın sırasıyla bu değerler 230 ng /L, 102 ng /L ‘ye kadar çıkmıştır. En düşük konsantrasyonlar kışın görülürken, en yüksek konsantrasyonlara yazın rastlanmıştır. PA konsantrasyonu 0,59-13,26 ng/L arasında değişim göstermiş, en yüksek konsantrasyona yazın Gökçekaya ‘da, en düşük konsantrasyona ise kışın Yenice ‘de ölçülmüştür. TCEP konsantrasyonu 8,84-0,67 ng/L arasında değişim göstermiş, en yüksek konsantrasyona yazın Gökçekaya ‘da, en düşük konsantrasyon ise kışın Yenice ‘de ölçülmüştür. CBZ konsantrasyonu en yüksek 14,02 ng/L konsantrasyonu ile yazın Gökçekaya’da ölçülürken, Çifteler’de kış ve sonbahar mevsiminde ölçüm limitinin altında kalmıştır. NPX konsantrasyonu sadece ilkbahar ayında Çifteler dışındaki numunelerde görülmüştür. En yüksek konsantrasyona 10,63 ng/L ile Karasu ‘da, en düşük konsantrasyon Gökçekaya ‘da, en düşük konsantrasyon ise 8,11 ng/L ile Yenice’de ölçülmüştür. TBEP konsantrasyonu 34,87-1,12 ng/L arasında değişim göstermiş, en yüksek konsantrasyona yazın Gökçekaya’da, en düşük konsantrasyon ise sonbaharda Çifteler’de ölçülmüştür. Kışın Çifteler’de TBEP konsantrasyonu ölçüm limitinin altında kalmıştır. DFN konsantrasyonu 17,50-0,20 ng/L arasında değişim göstermiş, en yüksek konsantrasyona yazın Çifteler’de, en düşük konsantrasyon ise ilkbaharda Geyve’de ölçülmüştür. Kışın numunelerin diklofenak konsantrasyonu limitin altında bulunmuştur. Sonbaharda Çifteler, Geyve, Karasu noktalarında da DFN limitin altında bulunmuştur. TMP konsantrasyonu 1,46-27,28-ng/L arasında değişim göstermiştir. Çifteler’de TMP kirleticisine rastlanmamış, Karasu ve Geyve ‘de ilkbahar, yaz ve kış mevsimlerinde de TMP görülmemiştir. En yüksek konsantrasyon 27,28 ng/L ile Geyve ‘de sonbahar mevsiminde görülmüştür. SMX konsantrasyonu 112,21-34,32 ng/L arasında değişim göstermiştir. Çifteler’de SMX kirleticisine rastlanmamış, En yüksek konsantrasyon Yazın Yenice ‘de ölçülmüştür.



Şekil 4.68 Mevsimsel mikrokirletici konsantrasyonu



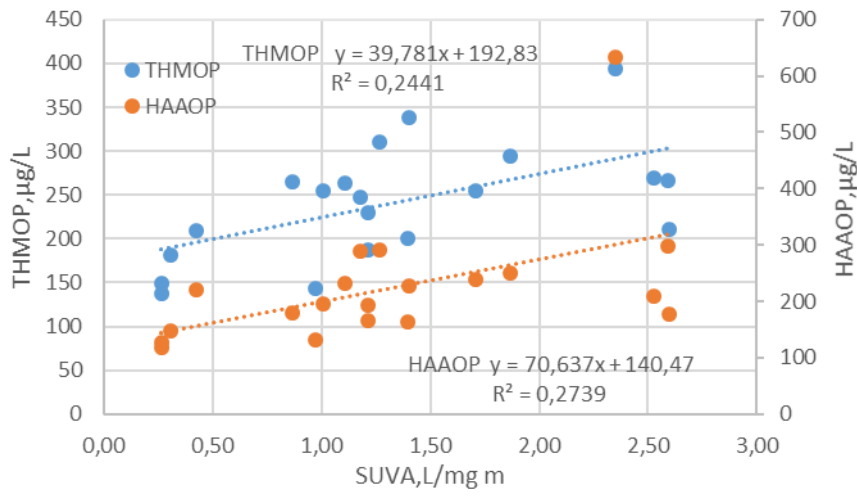
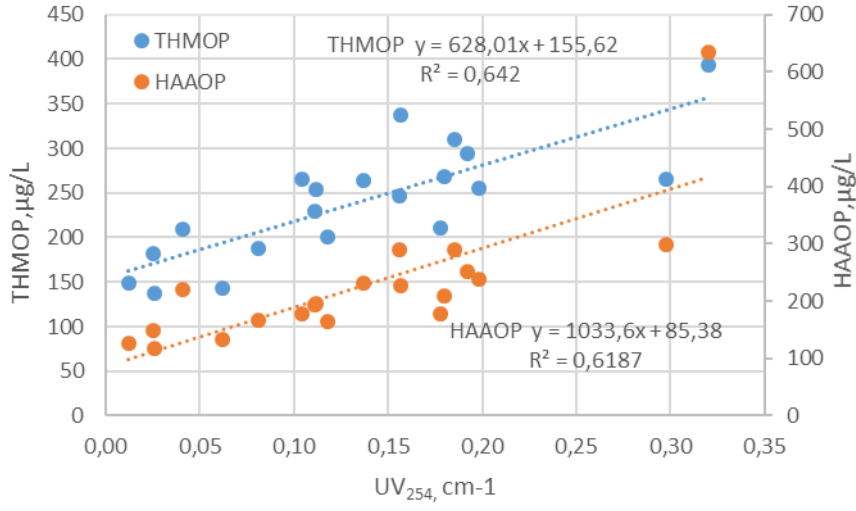
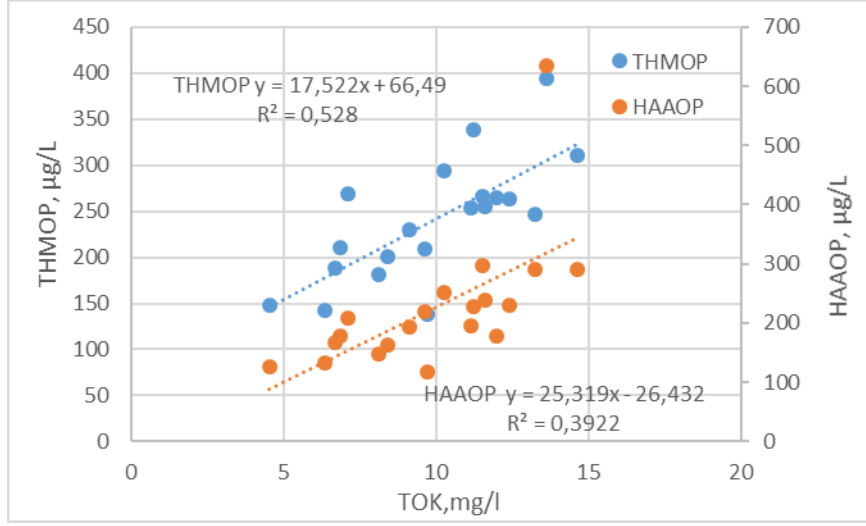
Şekil 4.69 Mevsimsel mikrokirletici konsantrasyonu (devamı)



Şekil 4.65 Mevsimsel mikrokirletici konsantrasyonu (devamı)

4.7 Su kalite parametrelerinin birbiriyle olan ilişkisi

Birçok çalışmada DYÜOP ile organik madde ölçümünü temsil eden su kalite parametreleri arasında bir korelasyon kurulabileceği belirtilmiştir. Özellikle TOK, UV₂₅₄ ve SUVA₂₅₄ gibi parametrelerle THM ve HAA gibi DYÜ 'lerinin ilişkilendirilebileceği belirtilmiş hatta konu ile ilgili birçok modelleme çalışması da yapılmıştır. Bu çalışmada da Sakarya Nehri için DYÜOP ve sudaki organik maddeleri temsil ettiği kabul edilen parametreler için korelasyon çalışması yapılmıştır. Şekil 4.70'da TOK, UV₂₅₄ ve SUVA₂₅₄ parametreleri ile DYÜOP arasındaki ilişki görülmektedir. THMOP ile TOK arasındaki korelasyon katsayısı R^2 0,528 iken HAAOP için R^2 değeri oldukça düşüktür. THM oluşumuna sebep olan organik maddelerin yapısının HAA oluşumuna sebep olan maddelerden farklı olduğu düşünülmektedir. THMOP ve HAAOP ile UV₂₅₄ arasındaki korelasyon ise TOK'a oranla daha yüksek bulunmuştur. UV₂₅₄ parametresinin hümkik maddeleri temsil ettiği kabul edildiğinden DYÜOP sebep olan temel organik maddenin hümkik maddeler olduğu söylenebilmektedir. THMOP ve HAAOP için UV₂₅₄ ilişkisinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu korelasyona göre UV₂₅₄ parametresinin DYÜOP tahmininde kullanılabileceği anlaşılmıştır. SUVA₂₅₄ ile DYÜOP arasında ise oldukça zayıf bir korelasyon olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin organik maddelerin düşük molekül ağırlıklı daha az hidrofobik maddelerden oluştuğunun göstergesi olabileceği düşünülmektedir. Ateş vd [45]nin yaptığı çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.70 DYÜOP TOK, UV₂₅₄, SUVA korelasyonu

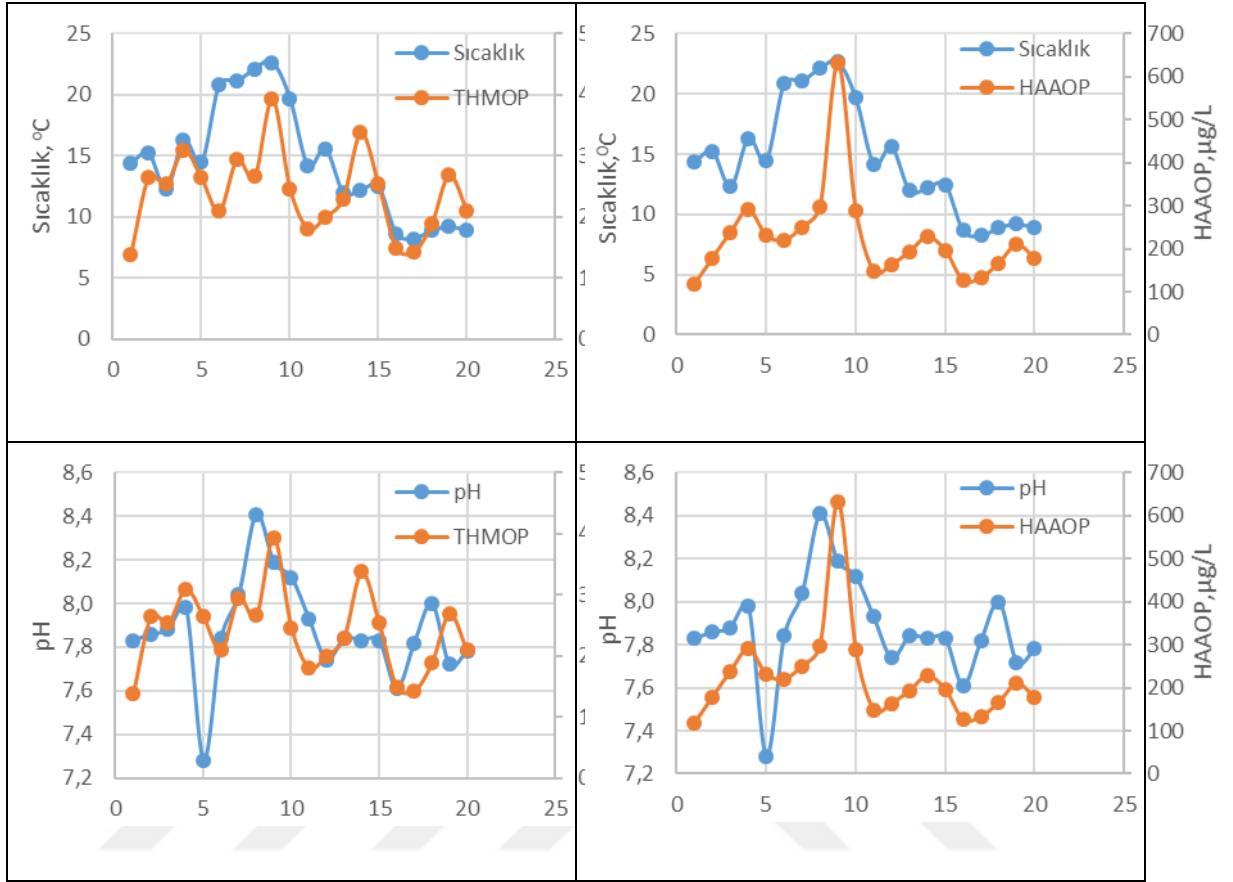
Şekil 4.71 'de sıcaklık ve pH ilişkisi verilmiştir. Buna göre genel olarak artan sıcaklıkla hem THMOP 'nin hem de HAAOP'nin arttığı görülmüştür. En yüksek sıcaklık yazın Geyve'de 22,65 °C iken en yüksek THMOP ve HAAOP 'de sırasıyla 394,22 µg/L ve 633,90 µg/L. Birçok çalışmada da sıcak mevsimlerde soğuk mevsimlere oranla daha yüksek DYÜOP'ne rastlandığı belirtilmiştir [24], [156], [157].

pH için ise doğrusal bir artış ya da azalış söz konusu olmamıştır. Bazı noktalarda artan pH ile THMOP ve HAAOP artmışken bazı noktalarda tersi durum gözlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda genelde artan pH ile THMOP artarken HAAOP için pH'nın etkisinin az olduğu ve genelde artan pH ile azaldığı belirtilmiştir. Guilherme vd. [152] HAA türlerinden en baskının DCAA ve TCAA olduğunu belirtmiş ve pH'nın iki DYÜ'ne farklı etkide bulunduğunu belirtmişlerdir. DCAA 'ya pH 'nın etkisi yok denecek kadar azken, TCAA 'nın konsantrasyonunun ise artan pH ile azaldığı görülmüştür. Bunun temel sebebinin her iki DYÜOP'nin oluşumuna sebep olan precursorlarının farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [152], [158].

DYÜOP ile BOİ ve KOİ ilişkisinde incelenmiştir. BOİ organik kirleticilerin indikatörü olarak kullanılırken KOİ ve TOK sadece biyolojik olarak bozunan organikleri değil aynı zamanda non-biodegradable organik maddeleri de içermektedir. KOİ ve BOİ arasındaki fark sudaki non-biodegradable organik maddelerden (NBOM) kaynaklanmaktadır.

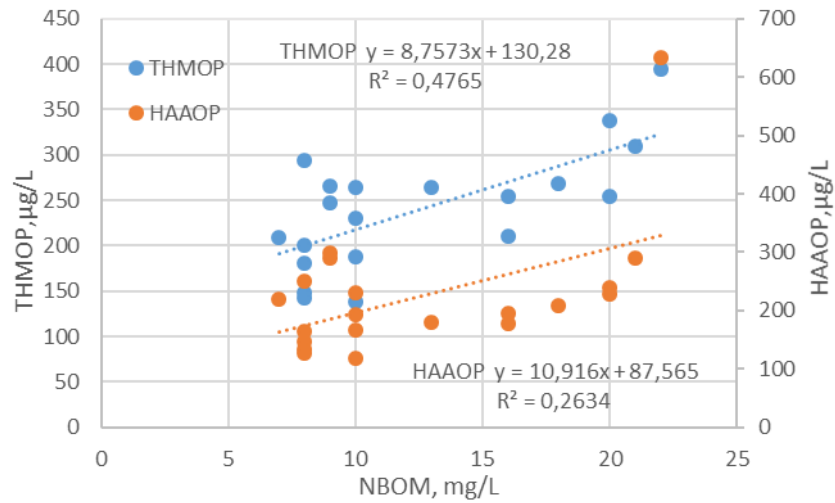
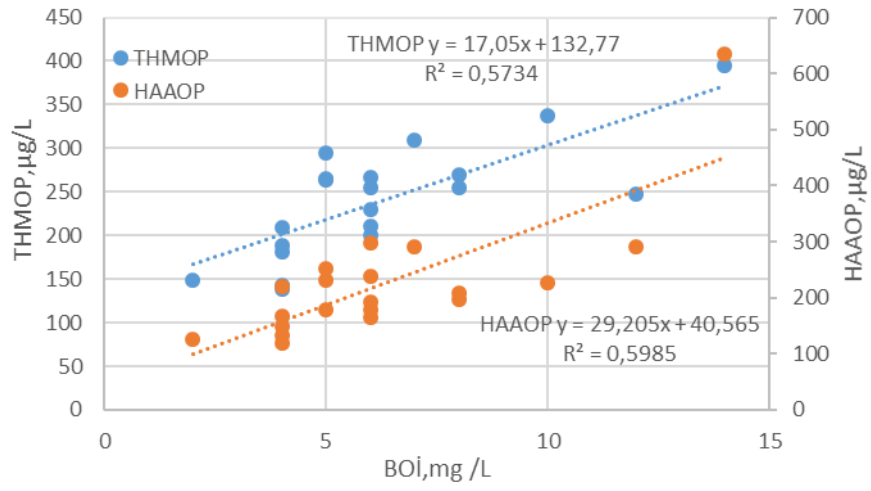
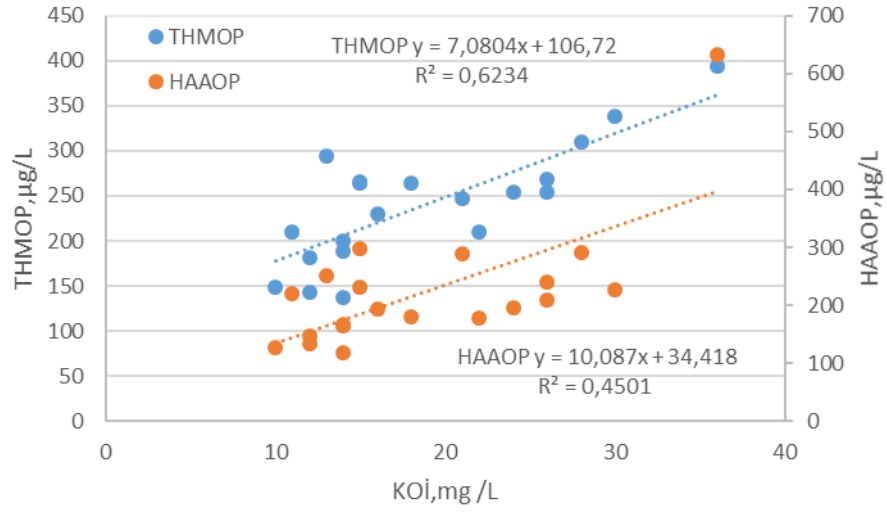
DYÜOP ile KOİ ve BOİ korelasyonuna bakıldığında TOK 'dan daha yüksek bir korelasyon görülmüştür (Şekil 4.72). Biyolojik olarak çözünemeyen organik maddelerle (NBOM) THM ve HAA arasındaki ilişki incelendiğinde ise THM ve NBOM arasındaki R^2 'nin 0,4765 gibi yüksek bir değer olduğu görülmüş ve burdan da biyolojik olarak parçalanamayan organik maddelerinde DYÜOP 'ne katkıda bulunduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda bu sonuçtan Sakarya Nehrinde antropojenik kaynaklı kirliliğin mevcut olduğu görülmüştür. Lee vd [159] yaptıkları çalışmada NBOM 'nun nehirlerde insan kaynaklı kirleticilerin belirleyicisi olduğunu ve bunu ölçmek için analiz yöntemlerinin geliştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Şekil 4.73'da KOİ ve NBOM arasındaki ilişkinin R^2 'nin 0,89 gibi yüksek bir değer olduğu görülmüştür. KOİ ve NBOM arasındaki katsayının yüksek olduğu durumlarda nehre insan kaynaklı biyolojik olarak parçalanamayan kirleticilerin

bulunduğunun kanıtı olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Lee vd. [159] Sakarya Nehri'nin de insan kaynaklı kirleticilere maruz kaldığı bu verilerden oldukça açıktır.

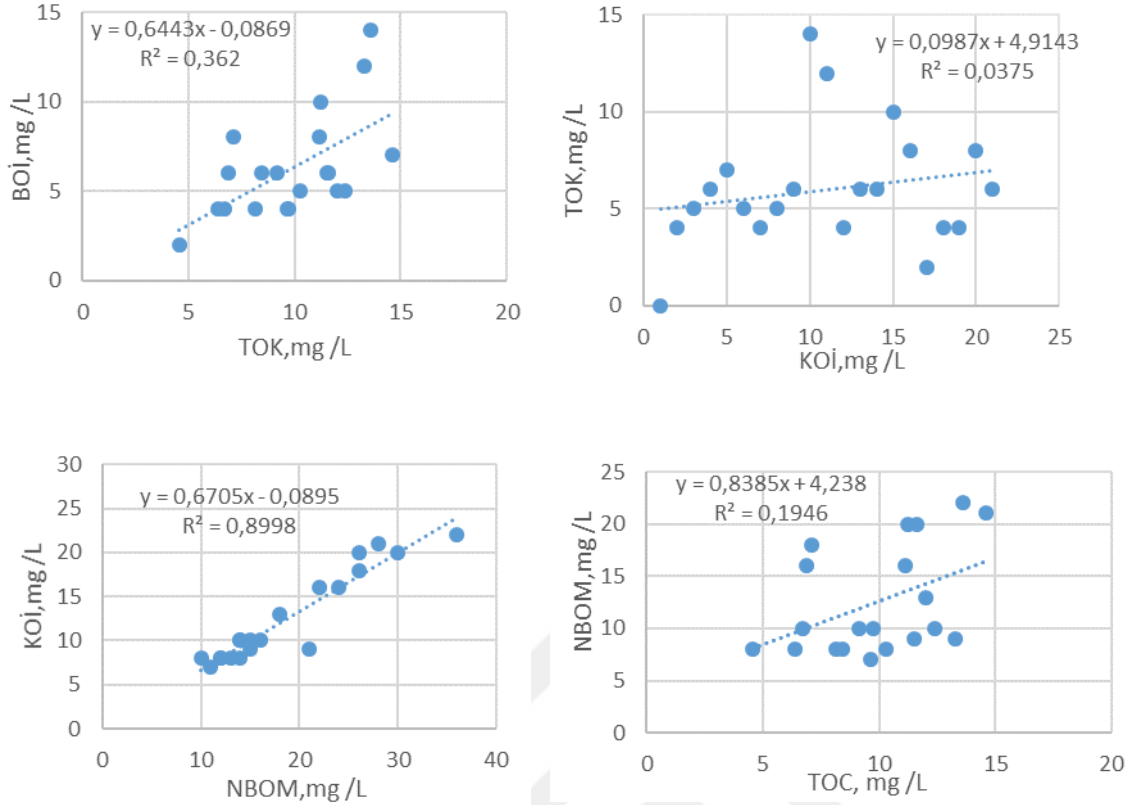


Şekil 4.71 DYÜOP ile pH ve sıcaklık ilişkisi

En yüksek R^2 THM ve HAA ile UV arasında sırasıyla 0,642 ve 0,6187 olarak bulunmuştur. UV'den sonra ise sırasıyla DYÜOP belirlenmesinde KOİ ve BOİ'nin de belirleyici olabileceği görülmüştür.



Şekil 4.72 DYÜOP KOİ, BOİ korelasyonu



Şekil 4.73 BOİ, KOİ, TOK ve NBOM arasındaki ilişki

4.8 Spesifik THM ve HAA

THM ve HAA konsantrasyonu TOK değerlerine bölünerek spesifik THM ve HAA seviyesi bulunmuştur. Spesifik DYÜ parametresi literatürde suyun reaktivitesi olarak ifade edilmektedir. Spesifik THM ve HAA değerleri yıl içinde mevsimsel olarak izlenmiştir.

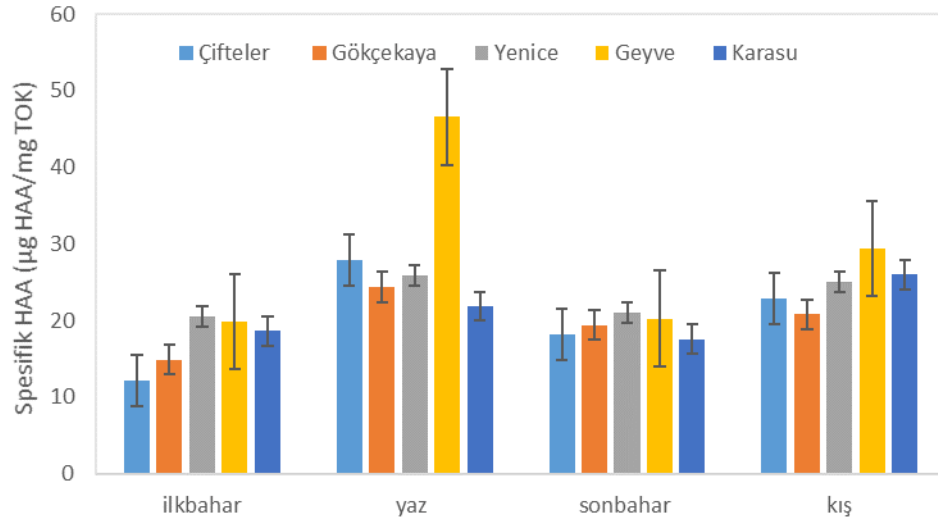
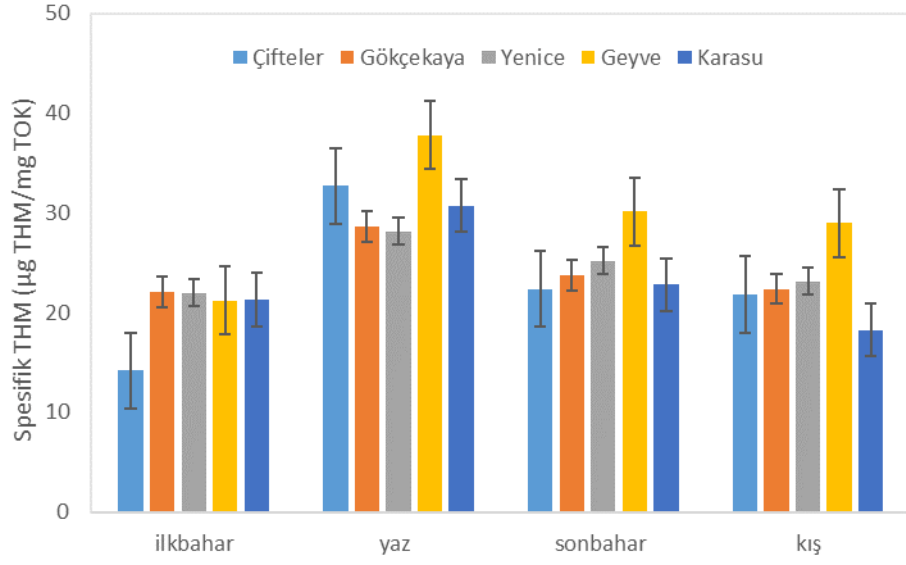
Spesifik DYÜ parametresi aşağıda şekilde tanımlanmıştır[160].

$$\text{Spesifik THM} = (\mu\text{g THM}/\text{mg ÇOK}) \quad (4.1)$$

$$\text{Spesifik HAA} = (\mu\text{g HAA}/\text{mg ÇOK}) \quad (4.2)$$

Sakarya Nehri'ne ait mevsimsel organik madde reaktivitesi Şekil 4.74'de verilmiştir. Reaktivitenin yıl içinde değiştiği ve en yüksek değerine hem THM hem de HAA için yazın Geyve noktasında ulaştığı görülmüştür. En düşük değerine ise ilkbahar mevsiminde Çifteler'de THM ve HAA için sırasıyla 14,18 $\mu\text{g}/\text{mg}$ TOK ve 12,16 $\mu\text{g}/\text{mg}$ TOK olarak bulunmuştur. Spesifik THM ve HAA değerlerinin yüksek olduğu mevsim ve nokta da DYÜOP ve TOK konsantrasyonunun da en yüksek olduğu noktada

görülmüştür. Genel olarak spesifik THM'in spesifik HAA'den yüksek olduğu görülmüş ve bunun temel sebebinin THM oluşturan organik maddelerin yüksek molekül ağırlıklı hidrofobik maddelerden oluşurken HAA oluşturan organik maddelerin ise hidrofilik düşük molekül ağırlıklı maddelerden oluşması olduğu düşünülmektedir[160]. Uyak vd [44]'de yapılan çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur. Suyun reaktivitesinin sudan giderilen organik madde miktarı ile doğru orantılı olup suyun reaktivitesi artıkça sudan giderilen organik madde miktarı da artmaktadır. Yıl boyunca en yüksek reaktivite yazın Geyve'de görülmüş ve arıtım verimlerine de bakıldığında yazın hem membran hem de ozonla arıtım sonucu en yüksek THM gideriminin de Geyve'de görülmüştür. Suyun reaktivitesi yani hidrofobikliği artıkça organik madde gideriminin kolaylaştığı, giderim veriminin arttığı anlaşılmaktadır. Literatürde yapılan birçok çalışmada yüksek hidrofobikliğe yani reaktiviteye sahip organik maddelerin özellikle koagülasyon prosesi ile verimli bir şekilde arıtılabildiği belirtilmiştir [45], [126], [161].



Şekil 4.74 Mevsimsel DYÜOP reaktivitesi

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Türkiye için önemli içme suyu kaynaklarından biri olan Sakarya Nehri boyunca mevsimsel su kalitesinin belirlenmesi ve ileri arıtım yöntemleri kullanılarak suda bulunan kirleticiler ile mikrokirleticilerin arıtılabilirliğinin belirlenmesi bu çalışmada amaçlanmıştır.

Türkiye'nin dördüncü büyük su kaynağı olan Sakarya Nehri boyunca nehrin doğduğu ve denize döküldüğü noktaya kadar 5 farklı noktadan dört farklı mevsimde numune alınarak karakterizasyon ve arıtım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Membran, ozon ve ozon+membran ile arıtım çalışmaları yapılmıştır. TOK, UV₂₅₄, SUVA₂₅₄, THMOP, HAAOP, EDCs ve PPCPs giderim verimleri incelenmiştir. MV020, UP020 ve UP005 olmak üzere 3 farklı membran türü ve 0,5 mg /L, 1mg/L ve 1,5 mg /L olmak üzere 3 farklı ozon dozu ile çalışmalar yapılmıştır.

Çalışmanın sonuçlarına göre;

- Su Kalitesi Kontrol yönetmeliği su kalitesi sınıflarına göre Sakarya Nehri pH açısından 1. Sınıf (6,5-8,5), iletkenlik açısından Geyve'de 3. Sınıf (1001-3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) diğer noktalarda ise 2. Sınıf (400-1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) su özelliği göstermektedir. KOİ açısından incelendiğinde ise genel olarak 1. Sınıf (<25 mg/L) özellik gösterirken Geyve'de 2.Sınıf (25-50 mg/L) su özelliği göstermektedir. BOİ değerleri ise Yenice Geyve ve Karasu'da 3. Sınıf (8-20 mg /L) Çifteler ve Gökçekaya'da ise 2. Sınıf (4-8 mg/L su özelliği göstermiştir.
- Yüzeysel sulara göre TOK ve DYÜOP konsantrasyonu yüksek bulunmuştur.

- Su karakterizasyonlarına göre Sakarya Nehrinin en temiz noktası nehrin doğduğu nokta olan Çifteler ve en kirli nokta ise sanayilerin ve yerleşimin yoğun olarak bulunduğu Geyve'dir.
- Bu çalışmada ilk defa Sakarya Nehri'nde EDCs ve PPCBs mikrokirleticileri mevsimsel olarak nehir boyunca incelenmiştir.
- Çalışma sonucunda su örneklerinde tespit edilen mikrokirletici konsantrasyonları 0 (sıfır) ile 208 µg/L aralığında değişmektedir.
- Sularda insan kaynaklı atıkların da bir indikatörü olarak görülen CFN'nin konsantrasyonunun analiz edilen mikrokirleticiler içinde en yüksek konsantrasyonda olduğu ve nehir boyunca artışı görülmüştür. Buna göre nehrin akış boyunca antropojenik etki altında olduğu düşünülebilir.
- CBZ, NPX, SMX ve TMP gibi farmakolojik maddelerin de nehir boyunca farklı konsantrasyonlarda olduğu görülmüştür.
- Çalışmada düşük basınçlı mikrofiltasyon (MV020), ultrafiltasyon (UP020) ve düşük por çaplı ultrafiltasyon (UP005) olmak üzere 3 farklı membran kullanılmış en yüksek giderim verimi UP005 membranda görülmüştür.
- Giderim verimi sonuçlarından optimum ozon dozu 1 mg /L olarak belirlenmiştir. Ozonlama ile maksimum TOK, THMOP ve HAAOP giderimi verimleri sırasıyla 18%, 42% ve 36 % 'dir. Ozonlama ile THMOP giderim verimi HAAOP giderim veriminden hem tür dağılımı olarak hem de toplam olarak daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca ozonlama ile mikrokirletici konsantrasyonlarında 80-90% arası azalma olmuştur.
- Genel olarak hem THMOP hemde HAAOP için En yüksek giderim verimi UP005 membranda, en düşük giderim verimi ise MV020'de ölçülmüştür. Geyve gibi organik madde gideriminin yüksek olduğu noktalarda DYÜ giderimi de yüksek bulunmuştur.
- Çalışmada uygulanan arıtım yöntemleri birbiriyle kıyaslandığında en yüksek verim ozon+ membran sisteminde görülmüş, 79 % THMOP, 75 % HAAOP ve 82 % TOK

giderimi sağlanırken, mikrokirleticilerde de ozon+membran ile 90%-100% arasında giderim verimi görülmüştür.

- HAA oluşturan maddeler genelde düşük molekül ağırlıklı hidrofilik maddelerden oluşurken THM oluşturan maddeler hidrofobik organiklerden oluşmaktadır ve HAA giderim verimlerindeki farkın en büyük sebebinin bu olduğu düşünülmektedir.
- Membran FTIR sonuçlarına göre membranla arıtım sonrası fonksiyonel gruplarda membran yüzeyinde artış gözlenmiştir.
- Arıtılmış sularının FTIR sonuçlarına bakıldığında ise ozon+membran ile O-H pikinde düşüş görülmüş yani hümik maddelerin bir kısmının giderildiği anlaşılmıştır. Ozonlama ile ise piklerde artış görülmüş yani ozonlama aromatik yapı azalırken alifatik yapının artışı anlaşılmıştır.
- SEM ve EDX sonuçlarından numunenin süzülmesiyle membran yüzeyinde kek tabakasının oluştuğu, Ca ve Mg iyonlarında artış görüldüğü ve ozonlama ile membran yüzeyinde biriken maddelerin partiküllerinin küçüldüğü ve yapısının değiştiği görülmüştür.

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

- THM, HAA veya mikrokirleticilerin konvansiyonel prosesler ile arıtılabilirliği oldukça düşüktür. Sakarya Nehri içme suyu kaynağı olarak kullanılması durumunda ilk tercih edilecek noktanın Çifteler olması gerekmektedir. Diğer noktalar veya yakın civarlarından su alınacak ise ızgaralar, biriktirme yapısı, konvansiyonel arıtma ve sonrasında ise ozon+UP005 membranı tercih edilmelidir.
- Nehir suyunu ozon+UP005 ile arıtımı sonrası gerek TOK gerekse EDC ve PPCPs gibi kirleticilerin etkili şekilde giderilebilmiştir.
- Özellikle Geyve ve Karasu noktasında nehrin kirlendiği göz önüne alınırsa bu noktalardaki yerleşim yerlerinin ve kontrolsüz deşarj yapabilecek noktaların denetlenmesi ve gerekli önemlerin alınması gerekmektedir. Aksi takdirde kontrolsüz deşarjlar ve kirletici yükü yüzünden nehrin su kalitesinin ve ekolojik sisteminin zarar göreceği açıktır.

- İçme ve kullanma suyu olarak kullanılacak su kaynaklarında sağlık açısından EDC ve PPCPs gibi kirleticilerin mevsimsel olarak incelenmesi önerilmektedir.
- Gelecekte nehirde yapılacak çalışmalarda bu çalışmalarda ölçülen EDCs ve PPCPs haricinde diğer EDCs ve PPCPs türlerinde ölçülmesinde fayda olacaktır.
- Sakarya Nehir'i ile ilgili yapılabilecek mikrokirletici çalışmalarında sediment ölçümlerinin de eklenmesi havzadaki kirliliğin tam olarak anlaşılması açısından faydalı olacağı önerilmektedir.
- Ayrıca EDCs ve PPCPs gibi kirleticilerin özellikle yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu bölgelerde canlılara etkileri üzerine çalışmalar yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Chu, W. Yao, D. Gao, N. Bond, T. ve Templeton, M.R., (2015). "The enhanced removal of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product precursors using integrated permanganate oxidation and powdered activated carbon adsorption pretreatment", *Chemosphere*, 141: 1-6.
- [2] Aydin, E. Yaman, F.B. Ates Genceli, E. Topuz, E. Erdim, E. Gurel, M. Ipek, M. ve Pehlivanoglu-Mantas, E., (2012). "Occurrence of THM and NDMA precursors in a watershed: Effect of seasons and anthropogenic pollution", *J Hazard Mater*, 221-222: 86-91.
- [3] Liu, P. Farre, M.J. Keller, J. ve Gernjak, W., (2016). "Reducing natural organic matter and disinfection by-product precursors by alternating oxic and anoxic conditions during engineered short residence time riverbank filtration: A laboratory-scale column study", *Sci Total Environ*, 565: 616-625.
- [4] Kumari, M. ve Gupta, S.K., (2015). "Modeling of trihalomethanes (THMs) in drinking water supplies: a case study of eastern part of India", *Environ Sci Pollut Res Int*, 22: 12615-12623.
- [5] Niu, Z.G. Wei, X.T. ve Zhang, Y., (2015). "Characterization of the precursors of trihalomethanes and haloacetic acids in the Yuqiao Reservoir in China", *Environ Sci Pollut Res Int*, 22: 17508-17517.
- [6] Chu, W. Li, D. Gao, N. Templeton, M.R. Tan, C. ve Gao, Y., (2015). "The control of emerging haloacetamide DBP precursors with UV/persulfate treatment", *Water Res*, 72: 340-348.
- [7] Yang, L. Kim, D. Uzun, H. Karanfil, T. ve Hur, J., (2015). "Assessing trihalomethanes (THMs) and N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation potentials in drinking water treatment plants using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis", *Chemosphere*, 121: 84-91.
- [8] Ou, T.Y. ve Wang, G.S., (2016). "Comparative study on DBPs formation profiles of intermediate organics from hydroxyl radicals oxidation of microbial cells", *Chemosphere*, 150: 109-115.

- [9] Xie, W. Dong, W. Kong, D. Ji, Y. Lu, J. ve Yin, X., (2016). "Formation of halogenated disinfection by-products in cobalt-catalyzed peroxymonosulfate oxidation processes in the presence of halides", *Chemosphere*, 154: 613-619.
- [10] Yang, Y. Lu, J. Yu, H. ve Yang, X., (2016). "Characteristics of disinfection by-products precursors removal from micro-polluted water by constructed wetlands", *Ecological Engineering*, 93: 262-268.
- [11] Zheng, D. Andrews, R.C. Andrews, S.A. ve Taylor-Edmonds, L., (2015). "Effects of coagulation on the removal of natural organic matter, genotoxicity, and precursors to halogenated furanones", *Water Res*, 70: 118-129.
- [12] Mao, Y.Q. Wang, X.M. Guo, X.F. Yang, H.W. ve Xie, Y.F., (2016). "Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment", *Chemosphere*, 159: 378-384.
- [13] Rivera-Utrilla, J. Sanchez-Polo, M. Ferro-Garcia, M.A. Prados-Joya, G. ve Ocampo-Perez, R., (2013). "Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review", *Chemosphere*, 93: 1268-1287.
- [14] Simazaki, D. Kubota, R. Suzuki, T. Akiba, M. Nishimura, T. ve Kunikane, S., (2015). "Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health", *Water Res*, 76: 187-200.
- [15] Sutherland, S. Parsons, S.A. Daneshkhah, A. Jarvis, P. ve Judd, S.J., (2015). "THM precursor rejection by UF membranes treating Scottish surface waters", *Separation and Purification Technology*, 149: 381-388.
- [16] Rodriguez, F.J. Schlenger, P. ve Garcia-Valverde, M., (2016). "Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and (1)H NMR techniques", *Sci Total Environ*, 541: 623-637.
- [17] Doederer, K. Farré, M.J. Pidou, M. Weinberg, H.S. ve Gernjak, W., (2014). "Rejection of disinfection by-products by RO and NF membranes: Influence of solute properties and operational parameters", *Journal of Membrane Science*, 467: 195-205.
- [18] Wang, X. Mao, Y. Tang, S. Yang, H. ve Xie, Y.F., (2015). "Disinfection byproducts in drinking water and regulatory compliance: A critical review", *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9: 3-15.
- [19] Petrie, B. Barden, R. ve Kasprzyk-Hordern, B., (2015). "A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring", *Water Res*, 72: 3-27.
- [20] Derco, J. Dudáš, J. Valičková, M. Šimovičová, K. ve Kecskés, J., (2015). "Removal of micropollutants by ozone based processes", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 94: 78-84.
- [21] Jiang, J.-Q., (2013). "The Role of Ferrate(VI) in the Remediation of Emerging Micro Pollutants", *Procedia Environmental Sciences*, 18: 418-426.

- [22] Broséus, R. Vincent, S. Aboulfadl, K. Daneshvar, A. Sauvé, S. Barbeau, B. ve Prévost, M., (2009). "Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment", *Water Res*, 43: 4707-4717.
- [23] Wen, Z.H. Chen, L. Meng, X.Z. Duan, Y.P. Zhang, Z.S. ve Zeng, E.Y., (2014). "Occurrence and human health risk of wastewater-derived pharmaceuticals in a drinking water source for Shanghai, East China", *Sci Total Environ*, 490: 987-993.
- [24] Azzouz, A. ve Ballesteros, E., (2013). "Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant", *Chemosphere*, 93: 2046-2054.
- [25] Johnson, A.C. Keller, V. Dumont, E. ve Sumpter, J.P., (2015). "Assessing the concentrations and risks of toxicity from the antibiotics ciprofloxacin, sulfamethoxazole, trimethoprim and erythromycin in European rivers", *Sci Total Environ*, 511: 747-755.
- [26] Zhang, Y. Wang, A. Tian, X. Wen, Z. Lv, H. Li, D. ve Li, J., (2016). "Efficient mineralization of the antibiotic trimethoprim by solar assisted photoelectro-Fenton process driven by a photovoltaic cell", *J Hazard Mater*, 318: 319-328.
- [27] Hong, H. Xiong, Y. Ruan, M. Liao, F. Lin, H. ve Liang, Y., (2013). "Factors affecting THMs, HAAs and HNMs formation of Jin Lan Reservoir water exposed to chlorine and monochloramine", *Sci Total Environ*, 444: 196-204.
- [28] Sentana, I. Puche, R.D.S. Sentana, E. ve Prats, D., (2011). "Reduction of chlorination byproducts in surface water using ceramic nanofiltration membranes", *Desalination*, 277: 147-155.
- [29] Reguero, V. López-Fernández, R. Feroso, J. Prieto, O. Pocostales, P. González, R. Irusta, R. ve Villaverde, S., (2013). "Comparison of conventional technologies and a Submerged Membrane Photocatalytic Reactor (SMPR) for removing trihalomethanes (THM) precursors in drinking water treatment plants", *Desalination*, 330: 28-34.
- [30] Domínguez-Tello, A. Arias-Borrego, A. García-Barrera, T. ve Gómez-Ariza, J.L., (2015). "Seasonal and spatial evolution of trihalomethanes in a drinking water distribution system according to the treatment process", *Environmental Monitoring and Assessment*, 187.
- [31] Pan, S. An, W. Li, H. Su, M. Zhang, J. ve Yang, M., (2014). "Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years", *J Hazard Mater*, 280: 288-294.
- [32] Melo, A. Faria, M.A. Pinto, E. Mansilha, C. ve Ferreira, I.M., (2016). "In vitro bioaccessibility and transport across Caco-2 monolayers of haloacetic acids in drinking water", *Chemosphere*, 161: 19-26.

- [33] Parvez, S. Rivera-Nunez, Z. Meyer, A. ve Wright, J.M., (2011). "Temporal variability in trihalomethane and haloacetic acid concentrations in Massachusetts public drinking water systems", *Environ Res*, 111: 499-509.
- [34] Pardakhti, A.R. Bidhendi, G.R.N. Torabian, A. Karbassi, A. ve Yunesian, M., (2010). "Comparative cancer risk assessment of THMs in drinking water from well water sources and surface water sources", *Environmental Monitoring and Assessment*, 179: 499-507.
- [35] Dyck, R. Cool, G. Rodriguez, M. ve Sadiq, R., (2015). "Treatment, residual chlorine and season as factors affecting variability of trihalomethanes in small drinking water systems", *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9: 171-179.
- [36] Regnery, J. ve Puttmann, W., (2010). "Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in urban and remote surface waters in Germany", *Water Res*, 44: 4097-4104.
- [37] García-Vaquero, N. Lee, E. Jiménez Castañeda, R. Cho, J. ve López-Ramírez, J.A., (2014). "Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility", *Desalination*, 347: 94-102.
- [38] Bodzek, M. ve Konieczny, K., (1998). "Comparison of various membrane types and module configurations in the treatment of natural water by means of low-pressure membrane methods", *Separation and Purification Technology*, 14: 69-78.
- [39] Serrano, M. Montesinos, I. Cardador, M.J. Silva, M. ve Gallego, M., (2015). "Seasonal evaluation of the presence of 46 disinfection by-products throughout a drinking water treatment plant", *Sci Total Environ*, 517: 246-258.
- [40] Tripathi, S. Pathak, V. Tripathi, D.M. ve Tripathi, B.D., (2011). "Application of ozone based treatments of secondary effluents", *Bioresour Technol*, 102: 2481-2486.
- [41] Farre, M.J. Reungoat, J. Argaud, F.X. Rattier, M. Keller, J. ve Gernjak, W., (2011). "Fate of N-nitrosodimethylamine, trihalomethane and haloacetic acid precursors in tertiary treatment including biofiltration", *Water Res*, 45: 5695-5704.
- [42] Min, J.Y. ve Min, K.B., (2016). "Blood trihalomethane levels and the risk of total cancer mortality in US adults", *Environ Pollut*, 212: 90-96.
- [43] Hu, J. Qiang, Z. Dong, H. ve Qu, J., (2016). "Enhanced formation of bromate and brominated disinfection byproducts during chlorination of bromide-containing waters under catalysis of copper corrosion products", *Water Res*, 98: 302-308.
- [44] Uyak, V. ve Toroz, I., (2007). "Disinfection by-product precursors reduction by various coagulation techniques in Istanbul water supplies", *J Hazard Mater*, 141: 320-328.

- [45] Ates, N. Yilmaz, L. Kitis, M. ve Yetis, U., (2009). "Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters", *Journal of Membrane Science*, 328: 104-112.
- [46] Tung, H.H. ve Xie, Y.F., (2009). "Association between haloacetic acid degradation and heterotrophic bacteria in water distribution systems", *Water Res*, 43: 971-978.
- [47] Zhao, Y. Xiao, F. Wang, D. Yan, M. ve Bi, Z., (2013). "Disinfection byproduct precursor removal by enhanced coagulation and their distribution in chemical fractions", *Journal of Environmental Sciences*, 25: 2207-2213.
- [48] Chu, W. Li, D. Gao, N. Yin, D. Zhang, Y. ve Zhu, Y., (2015). "Comparison of free amino acids and short oligopeptides for the formation of trihalomethanes and haloacetonitriles during chlorination: Effect of peptide bond and pre-oxidation", *Chemical Engineering Journal*, 281: 623-631.
- [49] Uyak, V. Yavuz, S. Toroz, I. Ozaydin, S. ve Genceli, E.A., (2007). "Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption", *Desalination*, 216: 334-344.
- [50] Cai, Q. ve Hu, J., (2016). "Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO₂ photocatalysis: Decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity", *J Hazard Mater*.
- [51] Jefferson, B. Jarvis, P. Bhagianathan, G.K. Smith, H. Autin, O. Goslan, E.H. MacAdam, J. ve Carra, I., (2016). "Effect of elevated UV dose and alkalinity on metaldehyde removal and THM formation with UV/TiO₂ and UV/H₂O₂", *Chemical Engineering Journal*, 288: 359-367.
- [52] Xue, C. Wang, Q. Chu, W. ve Templeton, M.R., (2014). "The impact of changes in source water quality on trihalomethane and haloacetonitrile formation in chlorinated drinking water", *Chemosphere*, 117: 251-255.
- [53] Chen, C. Zhang, X.J. Zhu, L.X. Liu, J. He, W.J. ve Han, H.D., (2008). "Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: Seasonal changes and fraction analysis", *Sci Total Environ*, 397: 140-147.
- [54] Çakmakçı, M. Özkaya, B. Yetilmezsoy, K. ve Demir, S., (2013). *Su Arıtma Tesislerinin Tasarım ve İşletme Esasları*: T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- [55] Chang, F.-C. Chiu, T.-C. Yen, J.-H. ve Wang, Y.-S., (2003). "Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom", *Chemosphere*, 51: 775-784.
- [56] Gomez Camponovo, M. Seoane Muniz, G. Rothenberg, S.J. Umpiérrez Vazquez, E. ve Achkar Borrás, M., (2014). "Predictive model for chloroform during disinfection of water for consumption, city of Montevideo", *Environmental Monitoring and Assessment*, 186: 6711-6719.

- [57] Kim, H.C. ve Yu, M.J., (2007). "Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water", *J Hazard Mater*, 143: 486-493.
- [58] Ng, M. Liu, S. Chow, C.W. Drikas, M. Amal, R. ve Lim, M., (2013). "Understanding effects of water characteristics on natural organic matter treatability by PACl and a novel PACl-chitosan coagulants", *J Hazard Mater*, 263 Pt 2: 718-725.
- [59] Rakruam, P. ve Wattanachira, S., (2014). "Reduction of DOM fractions and their trihalomethane formation potential in surface river water by in-line coagulation with ceramic membrane filtration", *Journal of Environmental Sciences*, 26: 529-536.
- [60] Bond, T. Goslan, E.H. Jefferson, B. Roddick, F. Fan, L. ve Parsons, S.A., (2009). "Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation", *Water Res*, 43: 2615-2622.
- [61] Roccaro, P. Korshin, G.V. Cook, D. Chow, C.W. ve Drikas, M., (2014). "Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalomethanes and haloacetic acids", *Water Res*, 62: 117-126.
- [62] Matilainen, A. Vepsäläinen, M. ve Sillanpää, M., (2010). "Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 159: 189-197.
- [63] Zhang, J. Yu, J. An, W. Liu, J. Wang, Y. Chen, Y. Tai, J. ve Yang, M., (2011). "Characterization of disinfection byproduct formation potential in 13 source waters in China", *Journal of Environmental Sciences*, 23: 183-188.
- [64] Mayer, B.K. Daugherty, E. ve Abbaszadegan, M., (2014). "Disinfection byproduct formation resulting from settled, filtered, and finished water treated by titanium dioxide photocatalysis", *Chemosphere*, 117: 72-78.
- [65] Henson, C.M. Emmert, G.L. ve Simone, P.S., Jr., (2014). "A fully-automated analyzer for determining haloacetic acid concentrations in drinking water", *Chemosphere*, 117: 586-595.
- [66] Zhao, X. Li, A. Mao, R. Liu, H. ve Qu, J., (2014). "Electrochemical removal of haloacetic acids in a three-dimensional electrochemical reactor with Pd-GAC particles as fixed filler and Pd-modified carbon paper as cathode", *Water Res*, 51: 134-143.
- [67] Alexander, J.T. Hai, F.I. ve Al-Aboud, T.M., (2012). "Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: current state and future potential", *J Environ Manage*, 111: 195-207.
- [68] Shen, R. ve Andrews, S.A., (2011). "Demonstration of 20 pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as nitrosamine precursors during chloramine disinfection", *Water Res*, 45: 944-952.
- [69] Van Doorslaer, X. Dewulf, J. Van Langenhove, H. ve Demeestere, K., (2014). "Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants", *Science of The Total Environment*, 500-501: 250-269.

- [70] Cristale, J. Katsoyiannis, A. Sweetman, A.J. Jones, K.C. ve Lacorte, S., (2013). "Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK)", *Environ Pollut*, 179: 194-200.
- [71] Bai, X. ve Acharya, K., (2016). "Removal of trimethoprim, sulfamethoxazole, and triclosan by the green alga *Nannochloris* sp", *J Hazard Mater*, 315: 70-75.
- [72] Tapia-Orozco, N. Ibarra-Cabrera, R. Tecante, A. Gimeno, M. Parra, R. ve Garcia-Arrazola, R., (2016). "Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 3122-3142.
- [73] Shi, W. Deng, D. Wang, Y. Hu, G. Guo, J. Zhang, X. Wang, X. Giesy, J.P. Yu, H. ve Wang, Z., (2016). "Causes of endocrine disrupting potencies in surface water in East China", *Chemosphere*, 144: 1435-1442.
- [74] Houtman, C.J. Kroesbergen, J. Lekkerkerker-Teunissen, K. ve van der Hoek, J.P., (2014). "Human health risk assessment of the mixture of pharmaceuticals in Dutch drinking water and its sources based on frequent monitoring data", *Science of The Total Environment*, 496: 54-62.
- [75] (2014 Şubat). Environmental Protection Agency Endocrine Disruptor Screening Program Comprehensive Management Plan.
- [76] The European Parliament A Directive 2000/60/EC.
- [77] Ganzenko, O. Oturan, N. Huguenot, D. van Hullebusch, E.D. Esposito, G. ve Oturan, M.A., (2015). "Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency", *Separation and Purification Technology*, 156: 987-995.
- [78] Rosal, R. Rodríguez, A. Perdigón-Melón, J.A. Petre, A. García-Calvo, E. Gómez, M.J. Agüera, A. ve Fernández-Alba, A.R., (2009). "Degradation of caffeine and identification of the transformation products generated by ozonation", *Chemosphere*, 74: 825-831.
- [79] Boleda, M.A. Galceran, M.A. ve Ventura, F., (2011). "Behavior of pharmaceuticals and drugs of abuse in a drinking water treatment plant (DWTP) using combined conventional and ultrafiltration and reverse osmosis (UF/RO) treatments", *Environ Pollut*, 159: 1584-1591.
- [80] Daneshvar, A. Aboulfadl, K. Viglino, L. Broseus, R. Sauve, S. Madoux-Humery, A.S. Weyhenmeyer, G.A. ve Prevost, M., (2012). "Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region", *Chemosphere*, 88: 131-139.
- [81] Yang, G.C. Yen, C.H. ve Wang, C.L., (2014). "Monitoring and removal of residual phthalate esters and pharmaceuticals in the drinking water of Kaohsiung City, Taiwan", *J Hazard Mater*, 277: 53-61.

- [82] Fu, G. Peng, J. Wang, Y. Zhao, S. Fang, W. Hu, K. Shen, J. ve Yao, J., (2016). "Pharmacokinetics and pharmacodynamics of sulfamethoxazole and trimethoprim in swimming crabs (*Portunus trituberculatus*) and in vitro antibacterial activity against *Vibrio*: PK/PD of SMZ-TMP in crabs and antibacterial activity against *Vibrio*", *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 46: 45-54.
- [83] Dias, I.N. Souza, B.S. Pereira, J.H.O.S. Moreira, F.C. Dezotti, M. Boaventura, R.A.R. ve Vilar, V.J.P., (2014). "Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 247: 302-313.
- [84] Su, T. Deng, H. Benskin, J.P. ve Radke, M., (2016). "Biodegradation of sulfamethoxazole photo-transformation products in a water/sediment test", *Chemosphere*, 148: 518-525.
- [85] Barnes, K.K. Kolpin, D.W. Furlong, E.T. Zaugg, S.D. Meyer, M.T. ve Barber, L.B., (2008). "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States--I) groundwater", *Sci Total Environ*, 402: 192-200.
- [86] Loos, R. Gawlik, B.M. Locoro, G. Rimaviciute, E. Contini, S. ve Bidoglio, G., (2009). "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters", *Environ Pollut*, 157: 561-568.
- [87] Akbari, A. ve Alavi, S.M., (2015). "The effect of cesium and antimony promoters on the performance of Ti-phosphate-supported vanadium(V) oxide catalysts in selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride", *Chemical Engineering Research and Design*, 102: 286-296.
- [88] Grenni, P. Patrolecco, L. Ademollo, N. Tolomei, A. ve Barra Caracciolo, A., (2013). "Degradation of Gemfibrozil and Naproxen in a river water ecosystem", *Microchemical Journal*, 107: 158-164.
- [89] Kosjek, T. Heath, E. ve Krbavcic, A., (2005). "Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples", *Environ Int*, 31: 679-685.
- [90] Rodil, R. Quintana, J.B. ve Cela, R., (2012). "Transformation of phenazone-type drugs during chlorination", *Water Res*, 46: 2457-2468.
- [91] Yoon, Y. Westerhoff, P. Snyder, S.A. Wert, E.C. ve Yoon, J., (2007). "Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes", *Desalination*, 202: 16-23.
- [92] Li, J. Yu, N. Zhang, B. Jin, L. Li, M. Hu, M. Zhang, X. Wei, S. ve Yu, H., (2014). "Occurrence of organophosphate flame retardants in drinking water from China", *Water Res*, 54: 53-61.

- [93] Esteban, S. Moreno-Merino, L. Matellanes, R. Catalá, M. Gorga, M. Petrovic, M. López de Alda, M. Barceló, D. Silva, A. Durán, J.J. López-Martínez, J. ve Valcárcel, Y., (2016). "Presence of endocrine disruptors in freshwater in the northern Antarctic Peninsula region", *Environ Res*, 147: 179-192.
- [94] Lu, X. Shao, Y. Gao, N. Chen, J. Zhang, Y. Wang, Q. ve Lu, Y., (2016). "Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin", *Chemosphere*, 161: 400-411.
- [95] Bhadra, B.N. Seo, P.W. ve Jhung, S.H., (2016). "Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 301: 27-34.
- [96] Perisic, D.J. Gilja, V. Stankov, M.N. Katancic, Z. Kusic, H. Stangar, U.L. Dionysiou, D.D. ve Bozic, A.L., (2016). "Removal of diclofenac from water by zeolite-assisted advanced oxidation processes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 321: 238-247.
- [97] Chong, S. Zhang, G. Wei, Z. Zhang, N. Huang, T. ve Liu, Y., (2017). "Sonocatalytic degradation of diclofenac with FeCeO_x particles in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, 34: 418-425.
- [98] Félix-Cañedo, T.E. Durán-Álvarez, J.C. ve Jiménez-Cisneros, B., (2013). "The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources", *Science of The Total Environment*, 454-455: 109-118.
- [99] Czech, B. ve Buda, W., (2016). "Multicomponent nanocomposites for elimination of diclofenac in water based on an amorphous TiO₂ active in various light sources", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 330: 64-70.
- [100] Rivera-Utrilla, J. Daiem, M.M. Sanchez-Polo, M. Ocampo-Perez, R. Lopez-Penalver, J.J. Velo-Gala, I. ve Mota, A.J., (2016). "Removal of compounds used as plasticizers and herbicides from water by means of gamma irradiation", *Sci Total Environ*, 569-570: 518-526.
- [101] 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 Res*, 41: 1013-1021.
- [102] Garcia-Rodríguez, A. Fontàs, C. Matamoros, V. Almeida, M.I.G.S. Catrall, R.W. ve Kolev, S.D., (2016). "Development of a polymer inclusion membrane-based passive sampler for monitoring of sulfamethoxazole in natural waters. Minimizing the effect of the flow pattern of the aquatic system", *Microchemical Journal*, 124: 175-180.
- [103] Stoquart, C. Servais, P. Bérubé, P.R. ve Barbeau, B., (2012). "Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review", *Journal of Membrane Science*, 411-412: 1-12.

- [104] Zupanc, M. Kosjek, T. Petkovšek, M. Dular, M. Kompare, B. Širok, B. Stražar, M. ve Heath, E., (2014). "Shear-induced hydrodynamic cavitation as a tool for pharmaceutical micropollutants removal from urban wastewater", *Ultrasonics Sonochemistry*, 21: 1213-1221.
- [105] Rigobello, E.S. Dantas, A.D. Di Bernardo, L. ve Vieira, E.M., (2013). "Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtration", *Chemosphere*, 92: 184-191.
- [106] Chon, K. Cho, J. ve Shon, H.K., (2013). "A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants", *Bioresour Technol*, 141: 109-116.
- [107] Huang, W. He, H. Dong, B. Chu, H. Xu, G. ve Yan, Z., (2015). "Effects of macro-porous anion exchange and coagulation treatment on organic removal and membrane fouling reduction in water treatment", *Desalination*, 355: 204-216.
- [108] Chen, G. Zhang, S. Jin, Y. Wu, Y. Liu, L. Qian, H. ve Fu, Z., (2015). "TPP and TCEP induce oxidative stress and alter steroidogenesis in TM3 Leydig cells", *Reprod Toxicol*, 57: 100-110.
- [109] Wang, Y.-h. Chen, K.-c. ve Chen, C.-r., (2013). "Combined catalytic ozonation and membrane system for trihalomethane control", *Catalysis Today*, 216: 261-267.
- [110] Yoon, Y. Westerhoff, P. Snyder, S.A. ve Wert, E.C., (2006). "Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products", *Journal of Membrane Science*, 270: 88-100.
- [111] Yang, X. Peng, J. Chen, B. Guo, W. Liang, Y. Liu, W. ve Liu, L., (2012). "Effects of ozone and ozone/peroxide pretreatments on disinfection byproduct formation during subsequent chlorination and chloramination", *J Hazard Mater*, 239-240: 348-354.
- [112] Ganiyu, S.O. van Hullebusch, E.D. Cretin, M. Esposito, G. ve Oturan, M.A., (2015). "Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review", *Separation and Purification Technology*, 156: 891-914.
- [113] Aslan, M., (2016). *Membran Teknolojileri*, Ankara T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- [114] Syafei, A.D. Lin, C.F. ve Wu, C.H., (2008). "Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation", *J Colloid Interface Sci*, 323: 112-119.
- [115] Sillanpää, M. Metsämuuronen, S. ve Mänttari, M., (2015). "Membranes": 113-157.
- [116] Lamsal, R. Montreuil, K.R. Kent, F.C. Walsh, M.E. ve Gagnon, G.A., (2012). "Characterization and removal of natural organic matter by an integrated membrane system", *Desalination*, 303: 12-16.

- [117] Lowe, J. ve Hossain, M.M., (2008). "Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water", *Desalination*, 218: 343-354.
- [118] Yang, J.-S. Yuan, D.-X. ve Weng, T.-P., (2010). "Pilot study of drinking water treatment with GAC, O3/BAC and membrane processes in Kinmen Island, Taiwan", *Desalination*, 263: 271-278.
- [119] Wei, X. Chen, X. Wang, X. Zheng, W. Zhang, D. Tian, D. Jiang, S. Ong, C.N. He, G. ve Qu, W., (2013). "Occurrence of regulated and emerging iodinated DBPs in the Shanghai drinking water", *PLoS One*, 8: e59677.
- [120] Zanicic, E. Stavriniades, J. ve McMartin, D.W., (2016). "Field-analysis of potable water quality and ozone efficiency in ozone-assisted biological filtration systems for surface water treatment", *Water Res*, 104: 397-407.
- [121] Verma, K. Gupta, D. ve Gupta, A.B., (2016). "Optimization of ozone disinfection and its effect on trihalomethanes", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 3021-3032.
- [122] Molnar, J. Agbaba, J. Dalmacija, B. Tubić, A. Krčmar, D. Maletić, S. ve Tomašević, D., (2013). "The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter", *Chemical Engineering Journal*, 222: 435-443.
- [123] Treguer, R. Tatin, R. Couvert, A. Wolbert, D. ve Tazi-Pain, A., (2010). "Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation--application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production", *Water Res*, 44: 781-788.
- [124] Irabelli, A. Jasim, S. ve Biswas, N., (2008). "Pilot-Scale Evaluation of Ozone vs. Peroxone for Trihalomethane Formation", *Ozone: Science & Engineering*, 30: 356-366.
- [125] Lamsal, R. Walsh, M.E. ve Gagnon, G.A., (2011). "Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter", *Water Res*, 45: 3263-3269.
- [126] Sadrnourmohamadi, M. ve Gorczyca, B., (2015). "Effects of ozone as a stand-alone and coagulation-aid treatment on the reduction of trihalomethanes precursors from high DOC and hardness water", *Water Res*, 73: 171-180.
- [127] Chiang, P.C. Chang, E.E. Chang, P.C. ve Huang, C.P., (2009). "Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation", *Sci Total Environ*, 407: 5735-5742.
- [128] Sakarya İl Çevre Durum Raporu, : Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, (2014).
- [129] Sakarya İl Brifingi, Sakarya: Sakarya Valiliği, (2016).
- [130] Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) 20th Edition, (2005).

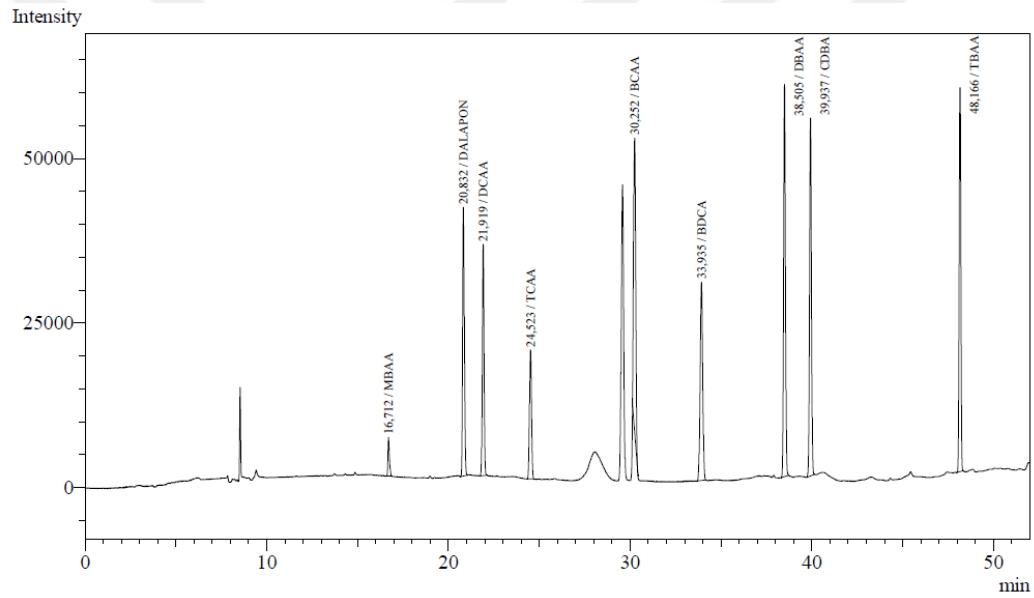
- [131] Method 551.1 Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection: EPA
- [132] Method 552.3 Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection.
- [133] Wei, L. Wang, K. Zhao, Q. Jiang, J. Xie, C. ve Qiu, W., (2010). "Organic matter extracted from activated sludge with ammonium hydroxide and its characterization", Journal of Environmental Sciences, 22: 641-647.
- [134] YüzeySEL Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği, Ankara: Orman ve Su İşleri Bakanlığı, (30 Kasım 2012).
- [135] İçmesuyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan YüzeySEL Suların Kalitesine Dair Yönetmelik Orman ve Su İşleri Bakanlığı, (29 Haziran 2012).
- [136] (2005). TS266 STANDARTLARI - İNSANÎ TÜKETİM AMAÇLI SULAR.
- [137] (2003). Drinking Water Contaminants – Standards and Regulations: EPA
- [138] Tardif, R. Catto, C. Haddad, S. Simard, S. ve Rodriguez, M., (2016). "Assessment of air and water contamination by disinfection by-products at 41 indoor swimming pools", Environ Res, 148: 411-420.
- [139] Yaman, F.B. Çakmakcı, M. Karadağ, D. Özkaya, B. Bali, V. ve Dora, B., (2015). "Molecular weight distributions in cotton-dyeing textile wastewaters", Desalination and Water Treatment, 57: 12684-12691.
- [140] Wang, G.S. Liao, C.H. Chen, H.W. ve Yang, H.C., (2006). "Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment", Environ Technol, 27: 277-287.
- [141] Jeong, K. Lee, D.-S. Kim, D.-G. ve Ko, S.-O., (2014). "Effects of ozonation and coagulation on effluent organic matter characteristics and ultrafiltration membrane fouling", Journal of Environmental Sciences, 26: 1325-1331.
- [142] Mao, Y. Wang, X. Yang, H. Wang, H. ve Xie, Y.F., (2014). "Effects of ozonation on disinfection byproduct formation and speciation during subsequent chlorination", Chemosphere, 117: 515-520.
- [143] Galapate, R.P. Baes, U.A. ve Okada, M., (2001). "Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential", Pregmon, 35: 2201-2206.
- [144] Wang, Z. Wu, Z. Yin, X. ve Tian, L., (2008). "Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: Membrane foulant and gel layer characterization", Journal of Membrane Science, 325: 238-244.

- [145] Fan, X. Tao, Y. Wang, L. Zhang, X. Lei, Y. Wang, Z. ve Noguchi, H., (2014). "Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water", *Desalination*, 335: 47-54.
- [146] Rabiller-Baudry, M. Gouttefangeas, F. J. Le Lannic, J.L. ve Rabiller, P., (2012). "Coupling of SEM-EDX and FTIR-ATR to (quantitatively) investigate organic fouling on porous organic composite membranes", *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology*: 1066-1076.
- [147] Pernet-Coudrier, B. Varrault, G. Saad, M. Croue, J.P. Dignac, M.F. ve Mouchel, J.M., (2010). "Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures", *Biogeochemistry*, 106: 89-106.
- [148] Kim, H.-C. Yu, M.-J. ve Han, I., (2006). "Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea", *Applied Geochemistry*, 21: 1226-1239.
- [149] Kim, M.H. ve Yu, M.J., (2005). "Characterization of NOM in the Han River and evaluation of treatability using UF-NF membrane", *Environ Res*, 97: 116-123.
- [150] An, Y. Wang, Z. Wu, Z. Yang, D. ve Zhou, Q., (2009). "Characterization of membrane foulants in an anaerobic non-woven fabric membrane bioreactor for municipal wastewater treatment", *Chemical Engineering Journal*, 155: 709-715.
- [151] Wang, Z. Chen, Z. Chang, J. Shen, J. Kang, J. ve Chen, Q., (2015). "Fabrication of a low-cost cementitious catalytic membrane for p-chloronitrobenzene degradation using a hybrid ozonation-membrane filtration system", *Chemical Engineering Journal*, 262: 904-912.
- [152] Guilherme, S. ve Rodriguez, M.J., (2014). "Occurrence of regulated and non-regulated disinfection by-products in small drinking water systems", *Chemosphere*, 117: 425-432.
- [153] Scheili, A. Rodriguez, M.J. ve Sadiq, R., (2015). "Seasonal and spatial variations of source and drinking water quality in small municipal systems of two Canadian regions", *Sci Total Environ*, 508: 514-524.
- [154] Ye, B. Wang, W. Yang, L. Wei, J. ve E, X., (2009). "Factors influencing disinfection by-products formation in drinking water of six cities in China", *J Hazard Mater*, 171: 147-152.
- [155] Uyak, V. Soyulu, S. Topal, T. Karapinar, N. Ozdemir, K. Ozaydin, S. ve Avsar, E., (2014). "Spatial and Seasonal Variations of Disinfection Byproducts (DBPs) in Drinking Water Distribution Systems of Istanbul City, Turkey", *Environmental Forensics*, 15: 190-205.
- [156] Aschermann, G. Jeihanipour, A. Shen, J. Mkongo, G. Dramas, L. Croué, J.-P. ve Schäfer, A., (2016). "Seasonal variation of organic matter concentration and characteristics in the Maji ya Chai River (Tanzania): Impact on treatability by ultrafiltration", *Water Res*, 101: 370-381.

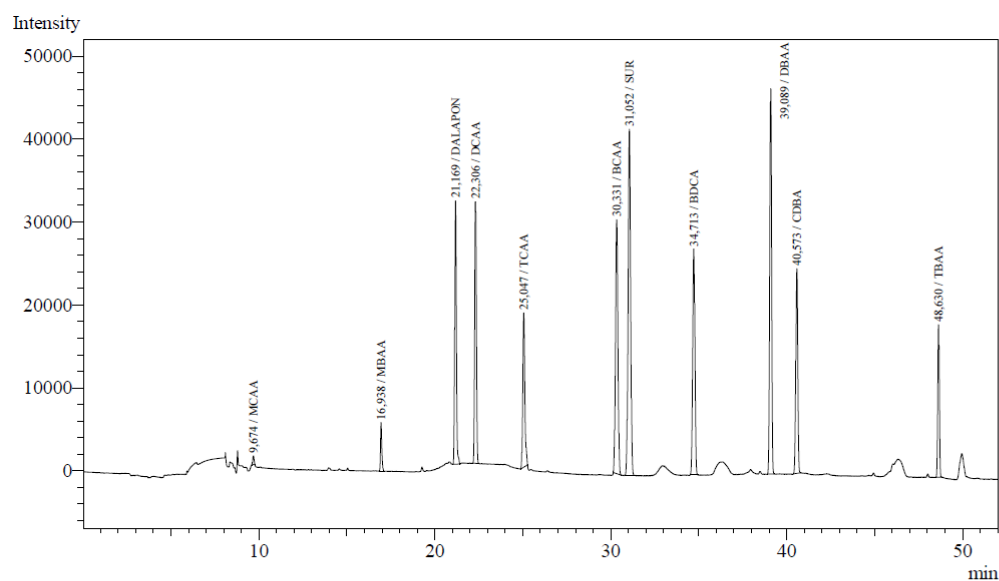
- [157] Guo, Z.B. Lin, Y. Xu, B. Yan Hu, C. Huang, H. ve T.Y., Z., (2016). "Factors affecting THM, HAN and HNM formation during UV-chlor(am)ination of drinking water", Chemical Engineering Journal, 306.
- [158] Charisiadis, P. Andra, S.S. ve Makris, K.C., (2015). "Spatial and seasonal variability of tap water disinfection by-products", Science of The Total Environment, 506-507: 26-35.
- [159] Lee, J. Lee, S. Yu, S. ve Rhew, D., (2016). "Relationships between water quality parameters in rivers and lakes: BOD5, COD, NBOPs, and TOC", Environmental Monitoring and Assessment, 188.
- [160] Uyak, V. Ozdemir, K. ve Toroz, I., (2008). "Seasonal variations of disinfection by-product precursors profile and their removal through surface water treatment plants", Sci Total Environ, 390: 417-424.
- [161] Tian, J.Y. Liang, H. Li, X. You, S.J. Tian, S. ve Li, G.B., (2008). "Membrane coagulation bioreactor (MCBR) for drinking water treatment", Water Res, 42: 3910-3920.

KALİBRASYON EĞRİLERİ

A-1 Kalibrasyon Eğrileri

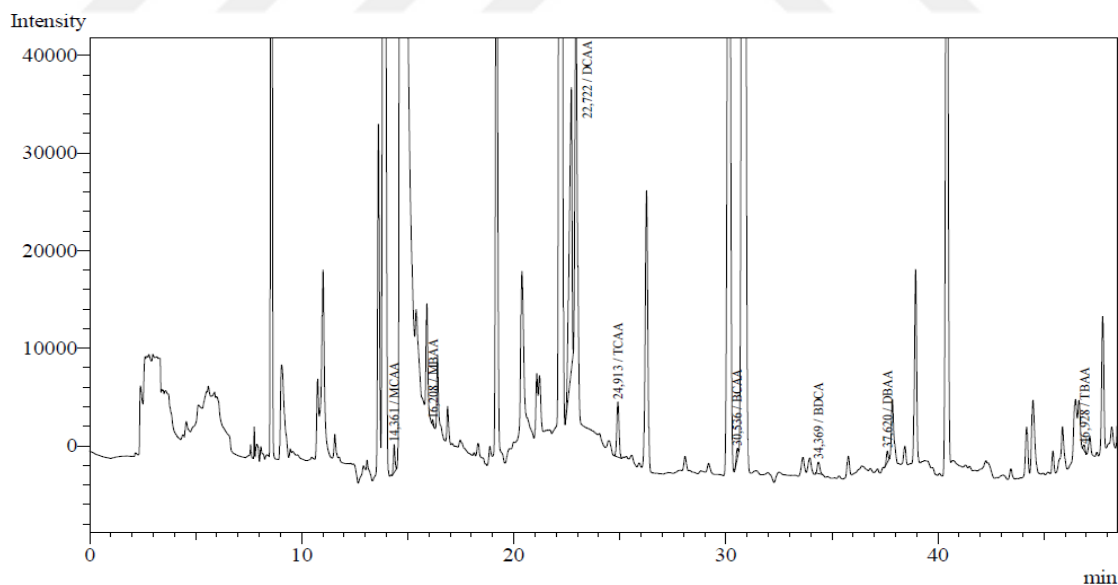


Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	ID#	Cmpd Name
1	16.712	34637	5845	106,128	µg/L	2	MBAA
2	20.832	270015	40581	108,796	µg/L	3	DALAPON
3	21.919	233144	35074	108,580	µg/L	4	DCAA
4	24.523	154682	19616	112,106	µg/L	5	TCAA
5	30.252	370060	44573	110,549	µg/L	6	BCAA
6	33.935	296193	30116	104,726	µg/L	8	BDCA
7	38.505	429451	59330	99,984	µg/L	9	DBAA
8	39.937	404063	54205	97,698	µg/L	10	CDBA
9	48.166	359500	58170	104,929	µg/L	11	TBAA
Total		2551745	347510				



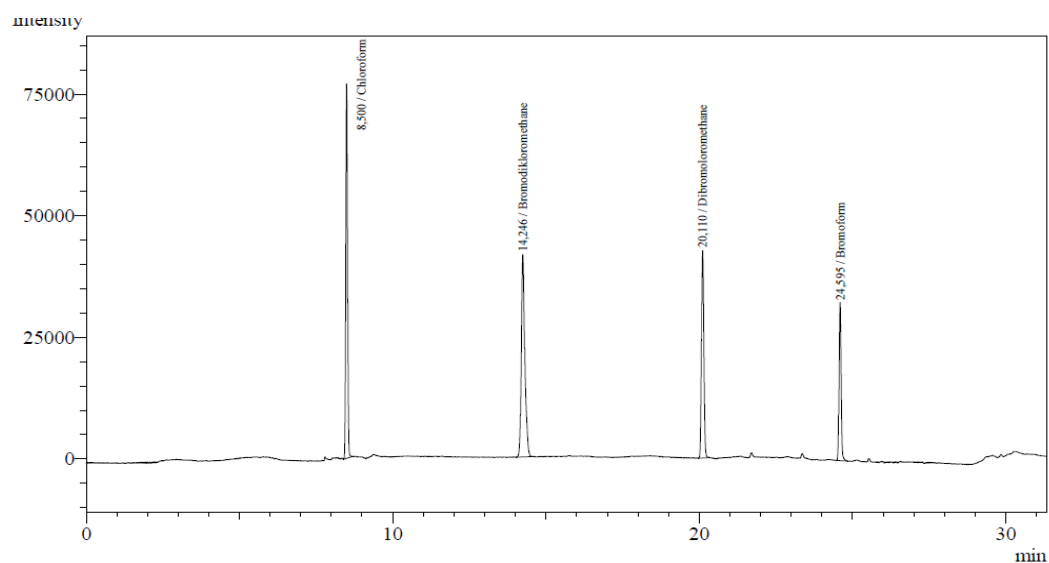
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	ID#	Cmpd Name
1	9.674	5521	1039	219,720	µg/L	1	MCAA
2	16.938	31710	5826	252,778	µg/L	2	MBAA
3	21.169	208083	31599	247,491	µg/L	3	DALAPON
4	22.306	208028	31458	248,305	µg/L	4	DCAA
5	25.047	154174	18546	249,534	µg/L	5	TCAA
6	30.331	295994	30577	246,314	µg/L	6	BCAA
7	31.052	414659	41680	246,769	µg/L	7	SUR
8	34.713	240907	27126	248,610	µg/L	8	BDCA
9	39.089	339441	46259	249,768	µg/L	9	DBAA
10	40.573	194053	24659	252,828	µg/L	10	CDBA
11	48.630	112125	18356	197,007	µg/L	11	TBAA
Total		2204695	277125				

Geyve /Ağustos



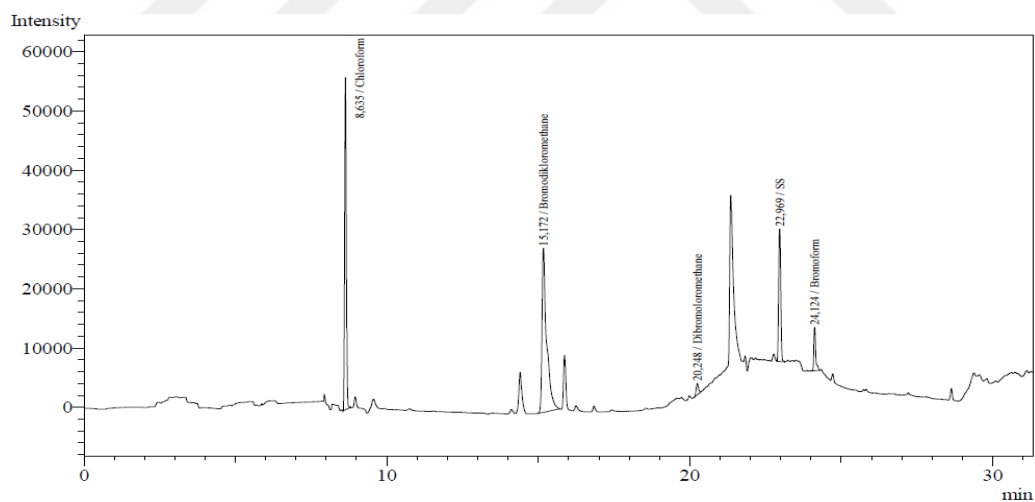
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	ID#	Cmpd Name
1	14.361	14485	2845	157,088	µg/L	1	MCAA
2	16.208	1847	416	10,155	µg/L	2	MBAA
3	22.722	269924	28746	323,251	µg/L	4	DCAA
4	24.913	42973	5634	79,645	µg/L	5	TCAA
5	30.536	6287	1016	9,091	µg/L	6	BCAA
6	34.369	9463	1169	12,997	µg/L	8	BDCA
7	37.620	7440	1176	16,889	µg/L	9	DBAA
8	46.928	3231	559	27,787	µg/L	11	TBAA
Total		355650	41561				

Thm std



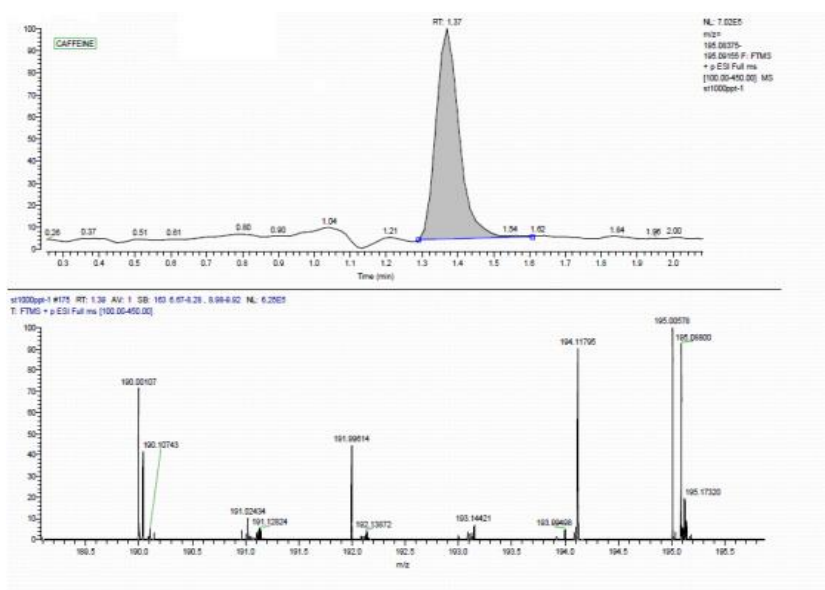
Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	ID#	Cmpd Name
1	8.500	309471	72698	100,000	ppm	1	Chloroform
2	14.246	332525	41339	100,000	ppm	2	Bromodikloromethane
3	20.110	230830	42212	100,000	ppm	3	Dibromokloromethane
4	24.595	154522	32034	100,000	ppm	4	Bromoform
Total		1027348	188283				

Karasu 2. Set

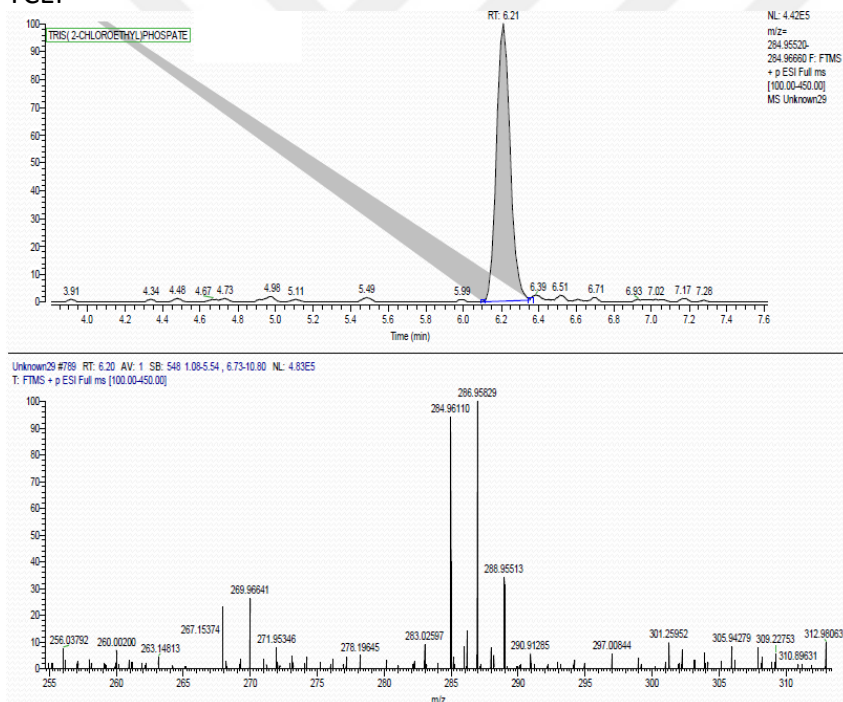


Peak#	Ret.Time	Area	Height	Conc.	Unit	ID#	Cmpd Name
1	8.635	222695	53235	158,180	ppm	1	Chloroform
2	15.172	286984	27353	49,543	ppm	2	Bromodikloromethane
3	20.248	10280	1876	6,403	ppm	3	Dibromokloromethane
4	22.969	103193	21517	0,000	ppm	5	SS
5	24.124	30412	7161	32,742	ppm	4	Bromoform
Total		653564	111142				

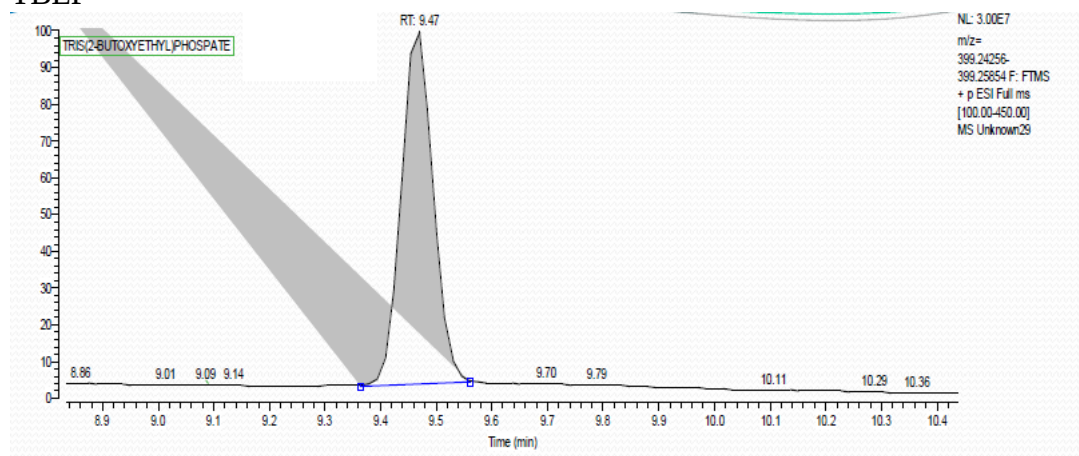
Caffeine



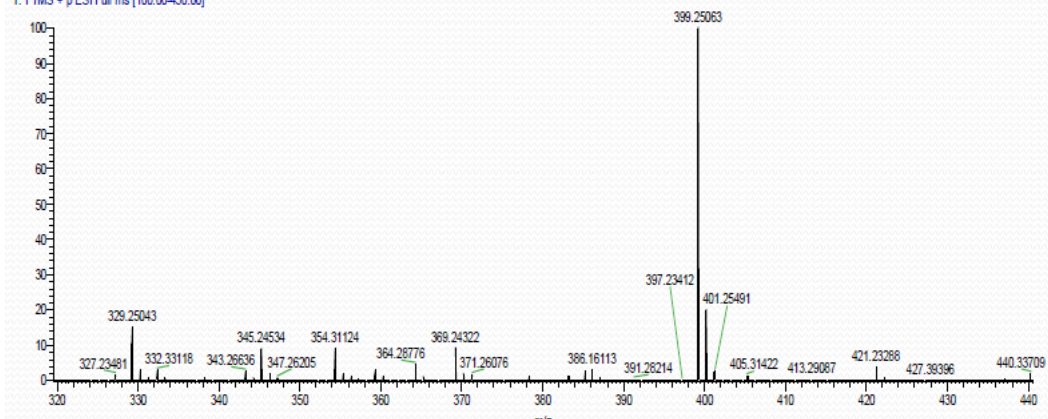
TCEP



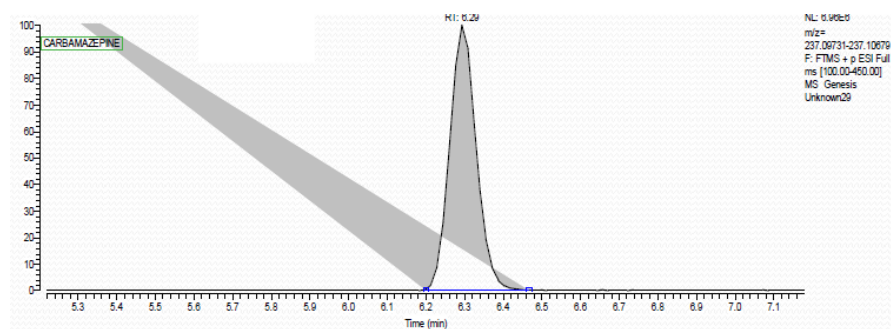
TBEP



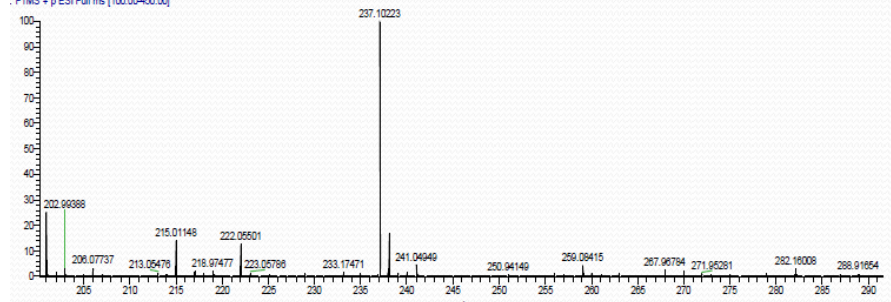
Unknown29 #1205 RT: 9.45 AV: 1 SB: 165 6.67-8.27, 8.98-9.92 NL: 3.73E7
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-450.00]



CMP

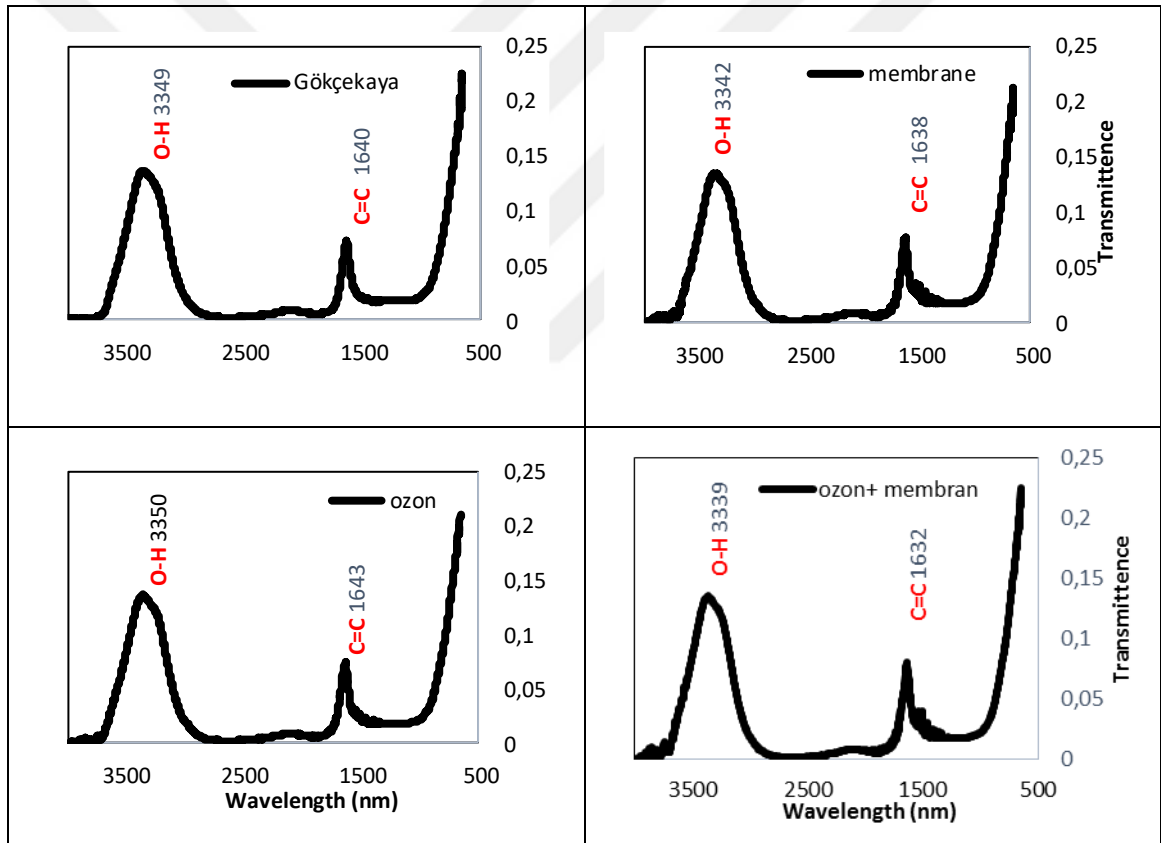


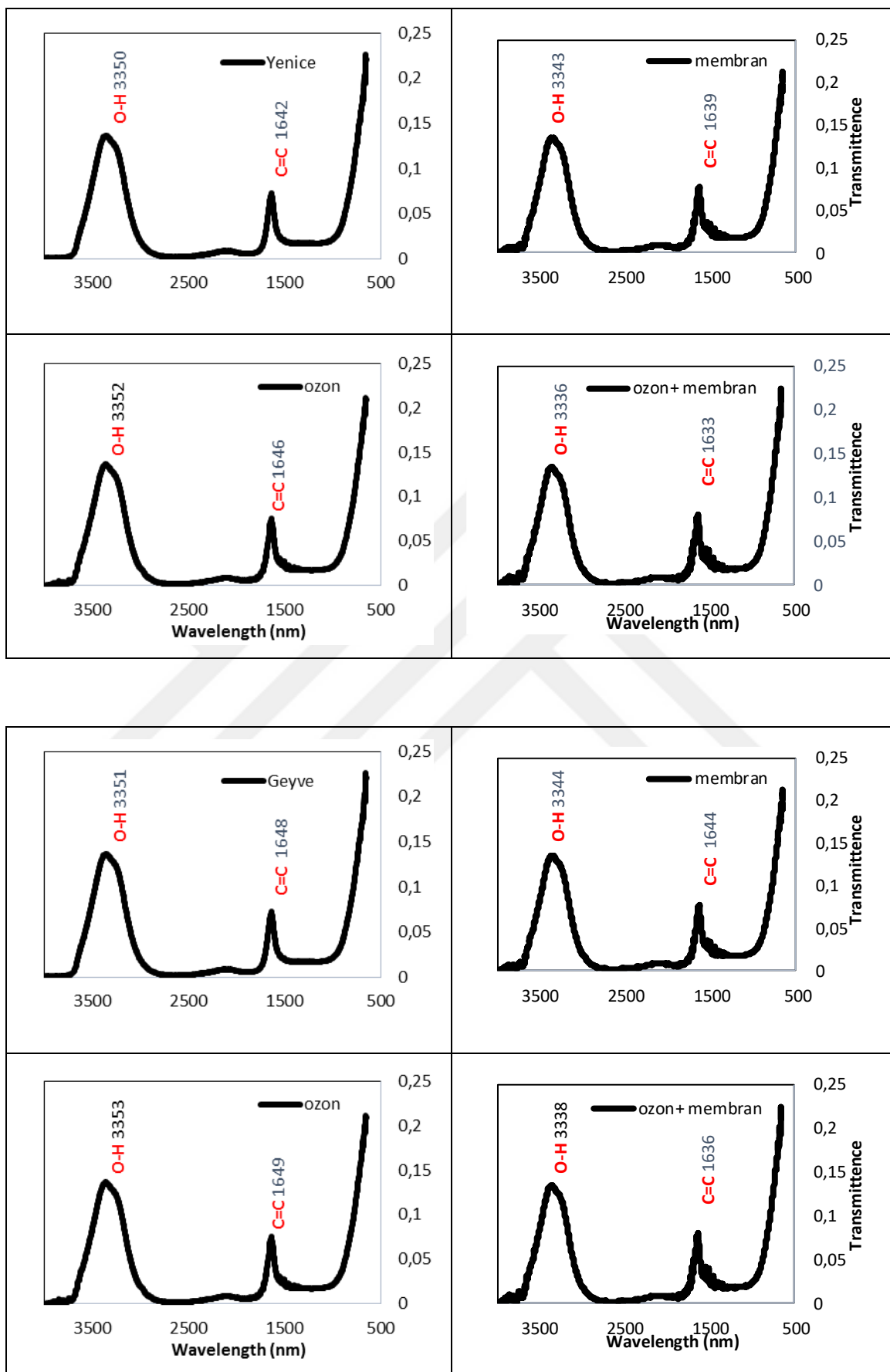
Unknown29 #901 RT: 6.29 AV: 1 SB: 165 6.67-8.27, 8.98-9.92 NL: 8.25E8
F: FTMS + p ESI Full ms [100.00-450.00]

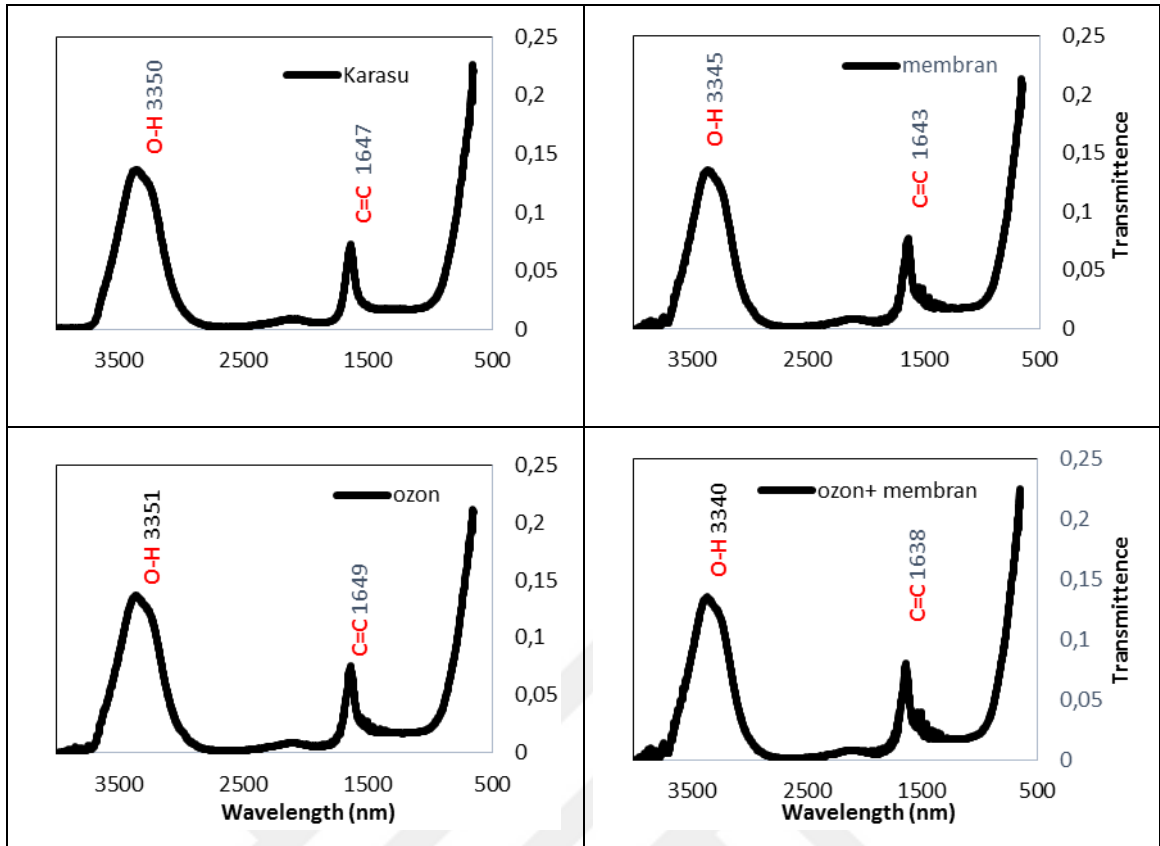


FTIR ANALİZ SONUÇLARI

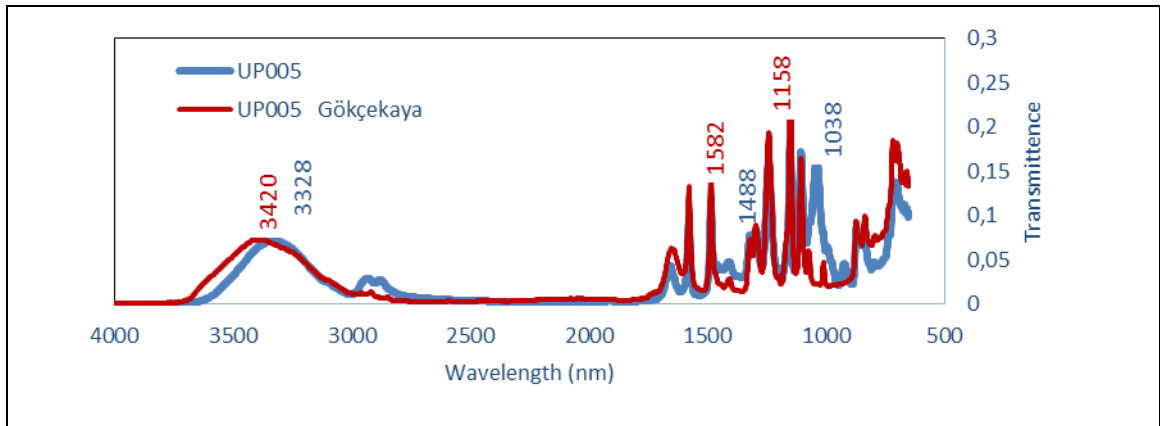
B-1 Arıtım Sonrası Su FTIR Analiz Sonuçları(ilkbahar)

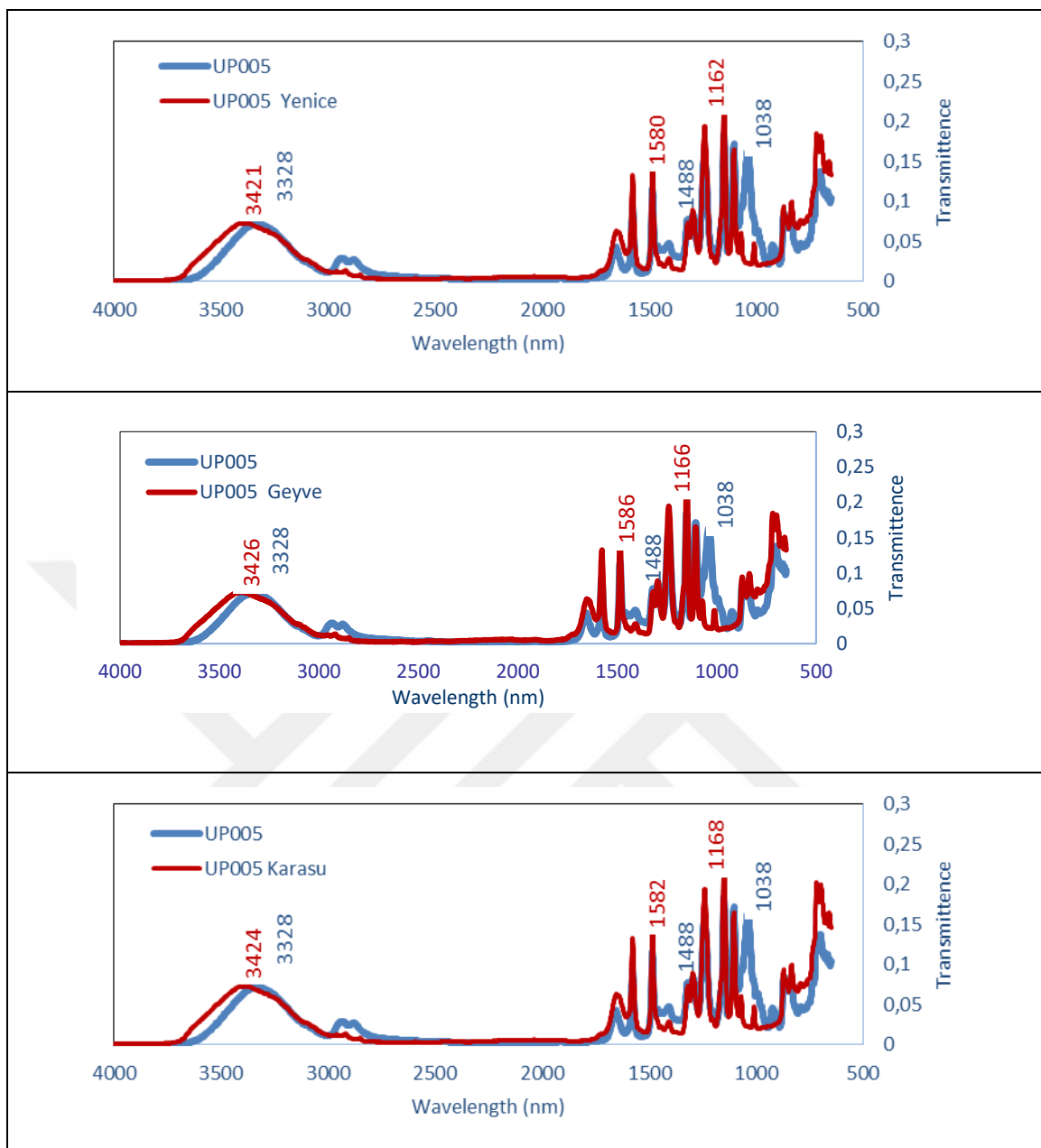




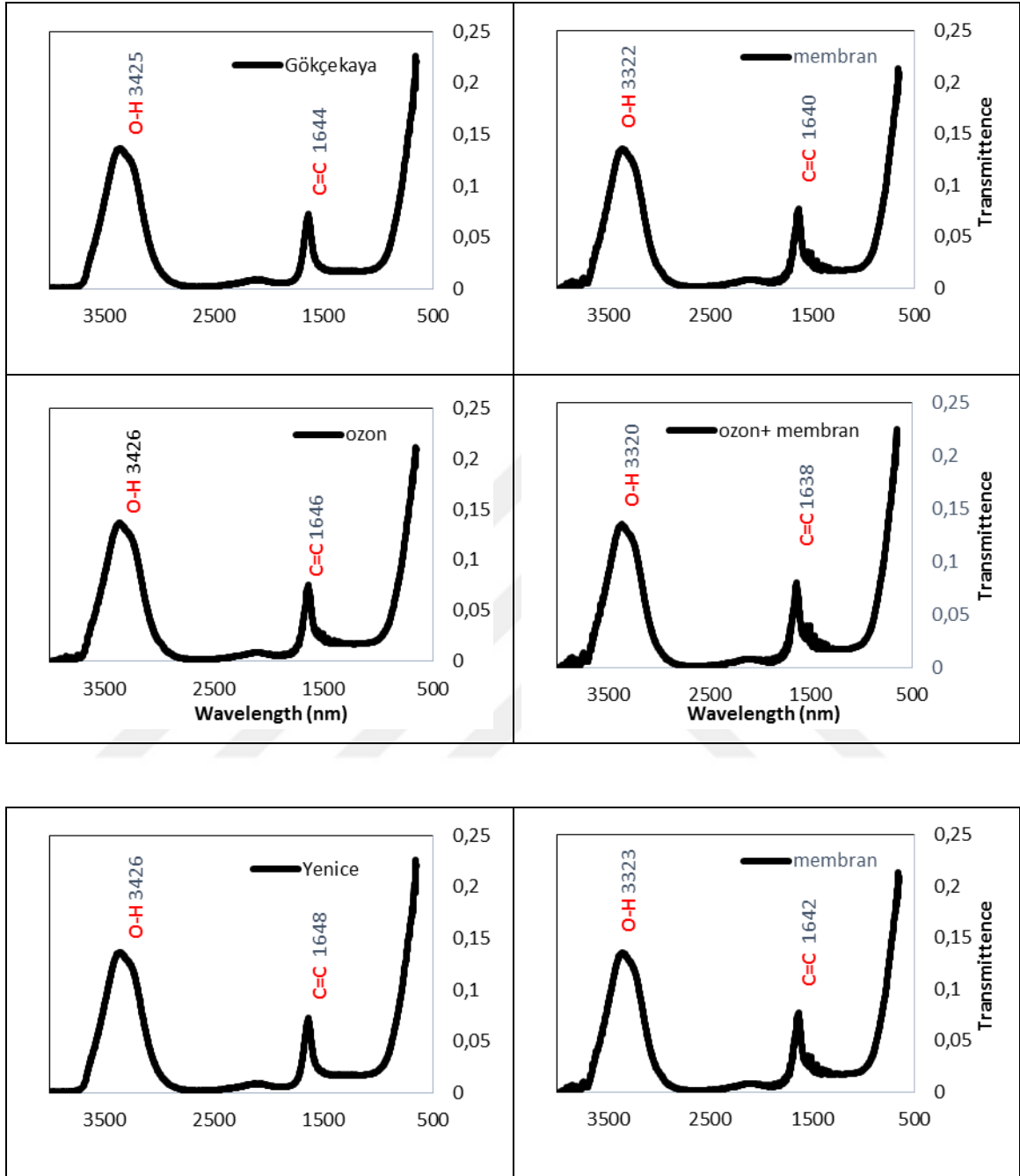


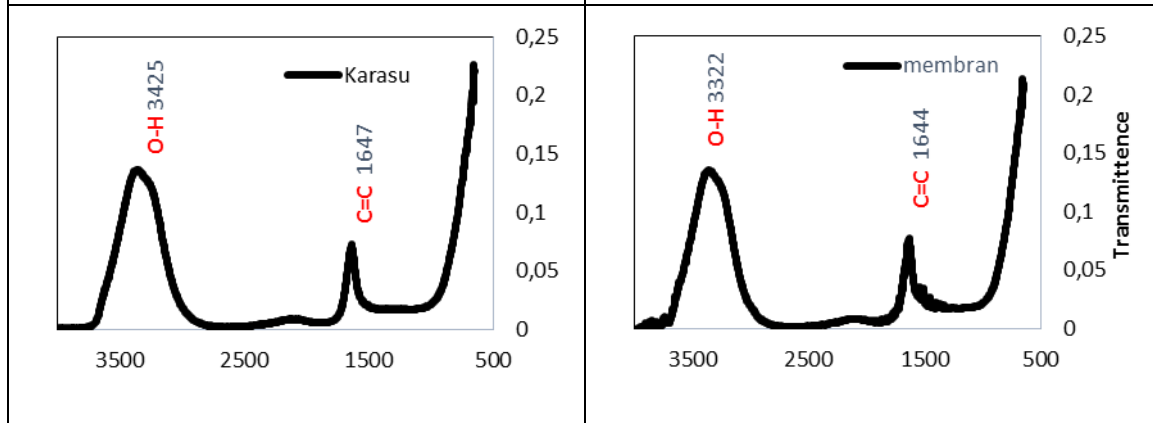
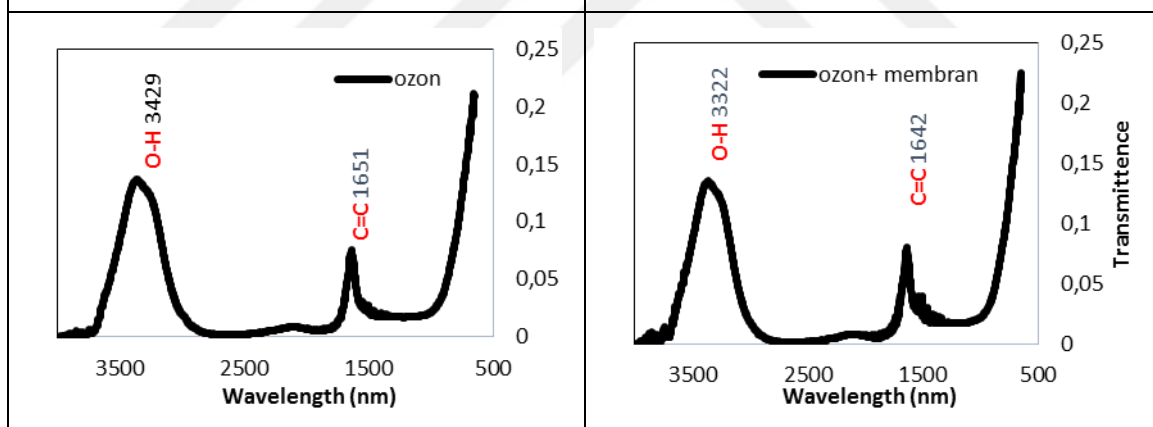
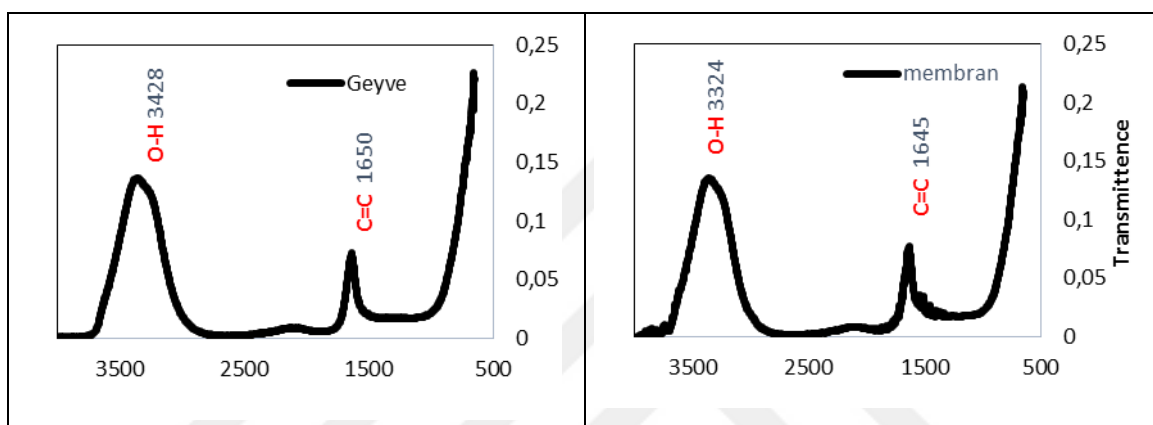
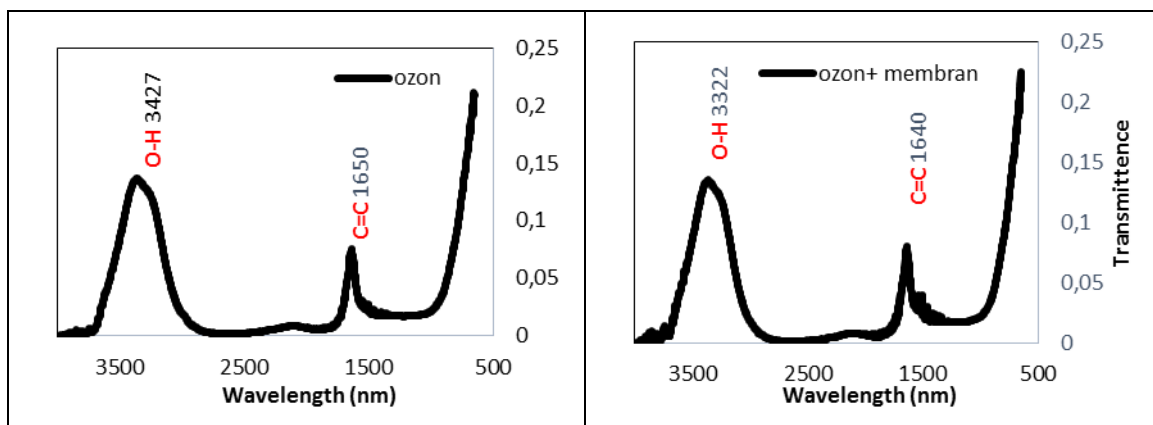
B- 2. Arıtım sonrası membran FTIR Analiz Sonuçları (İlkbahar)

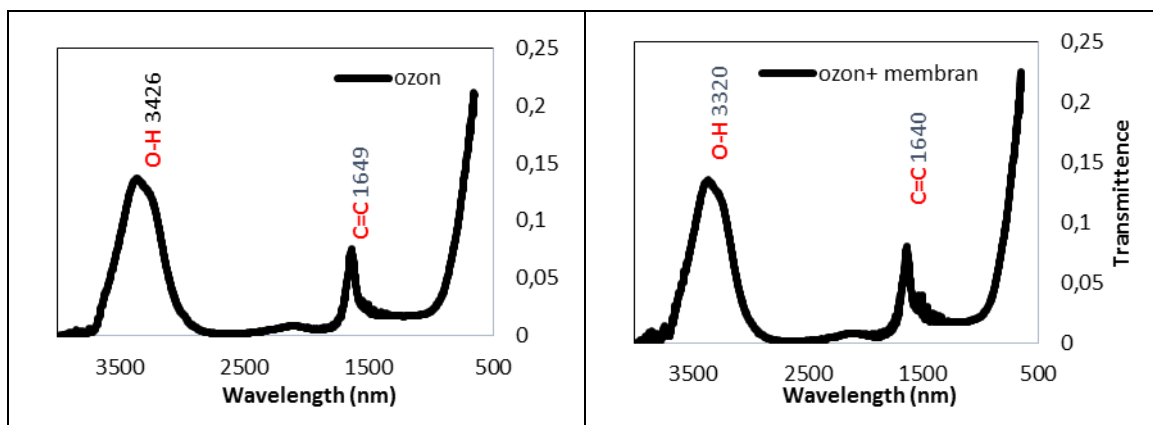




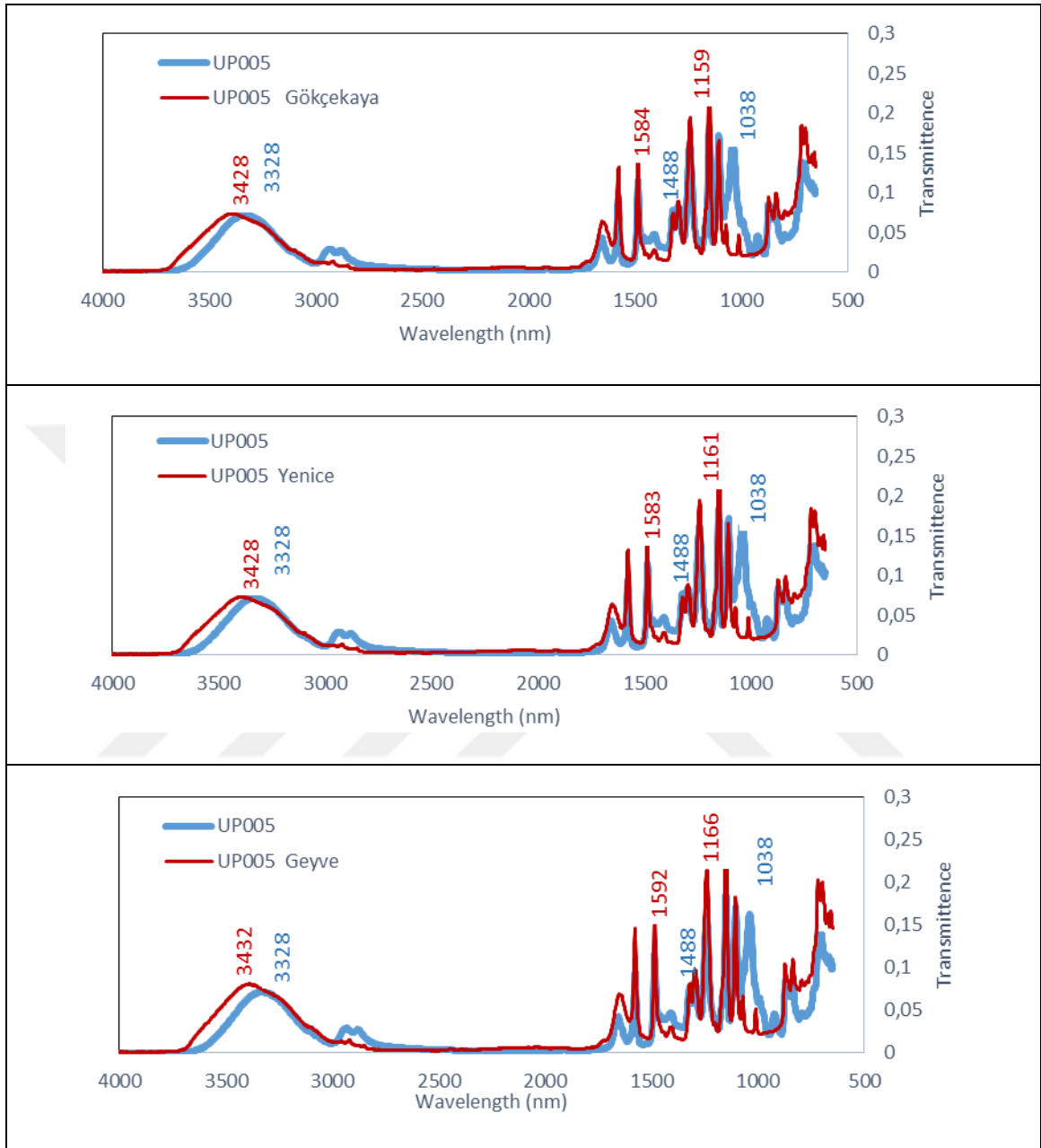
B-3 Arıtım sonrası su FTIR Analiz Sonuçları (Yaz)

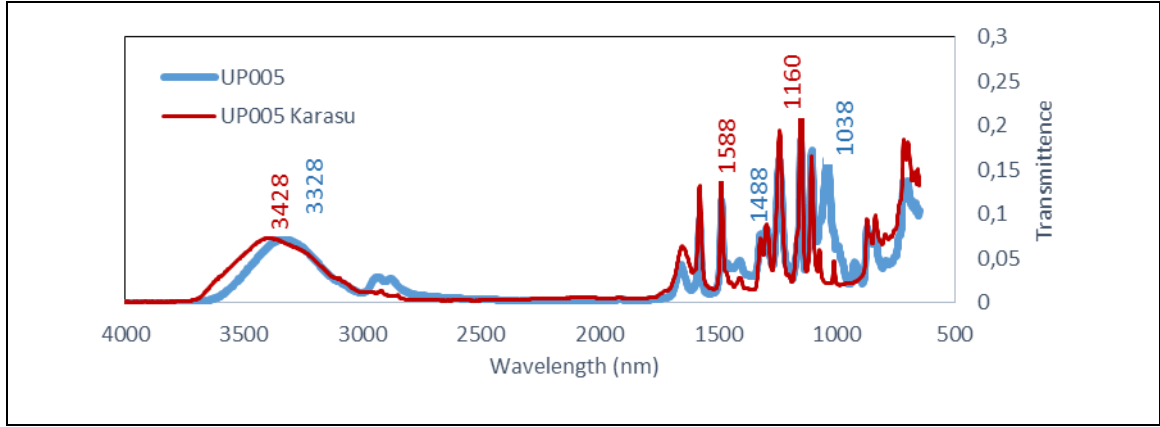




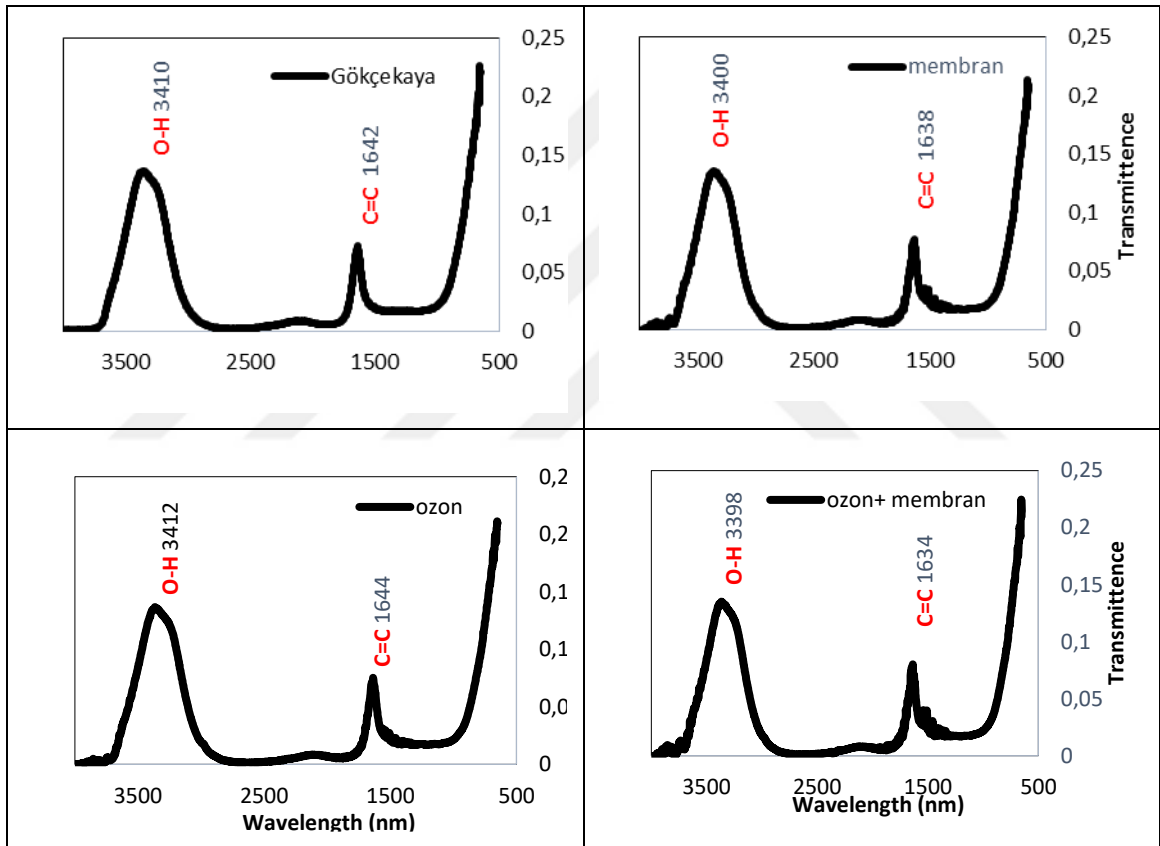


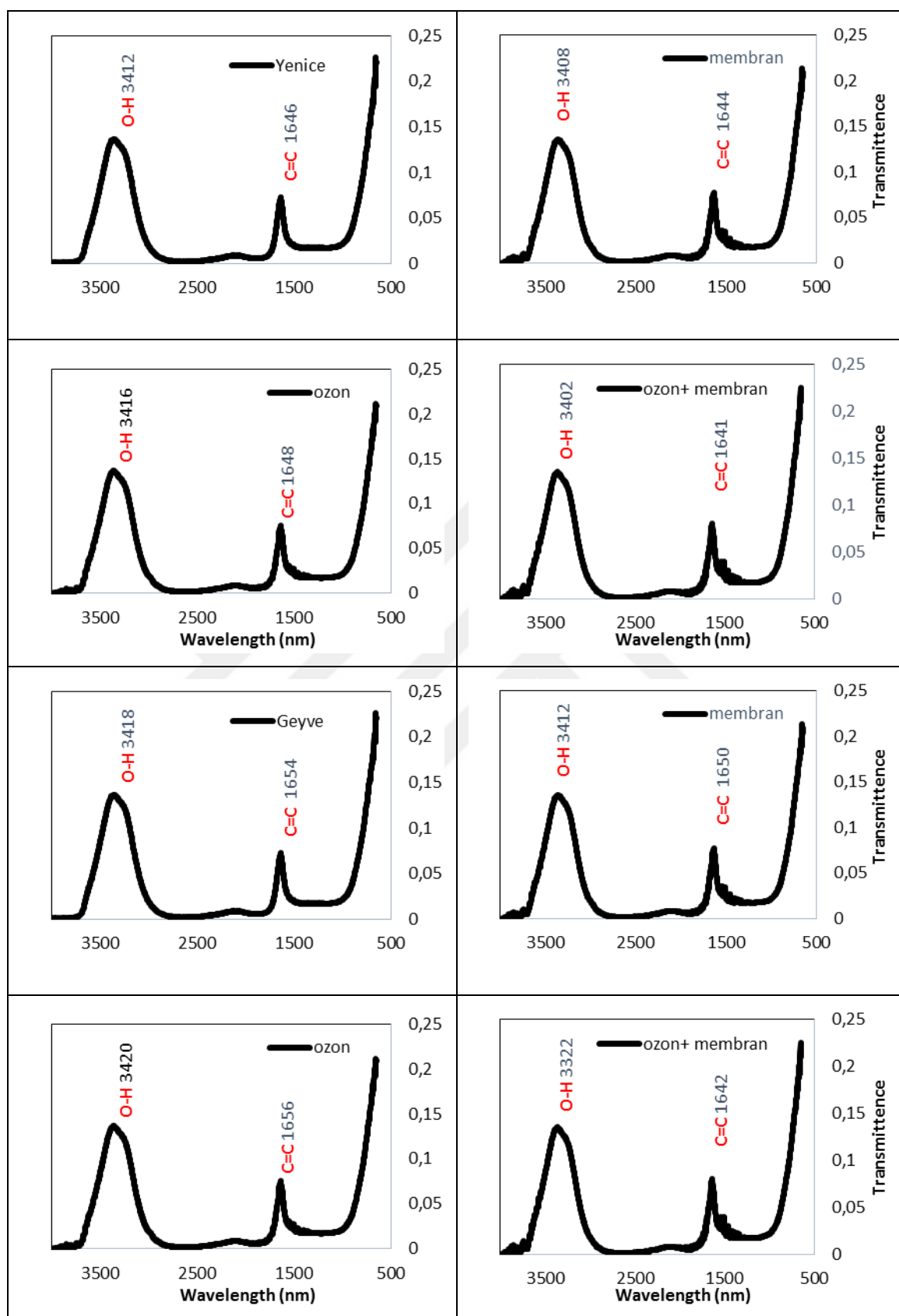
B- 4. Arıtım sonrası membran FTIR Analiz Sonuçları (Yaz)

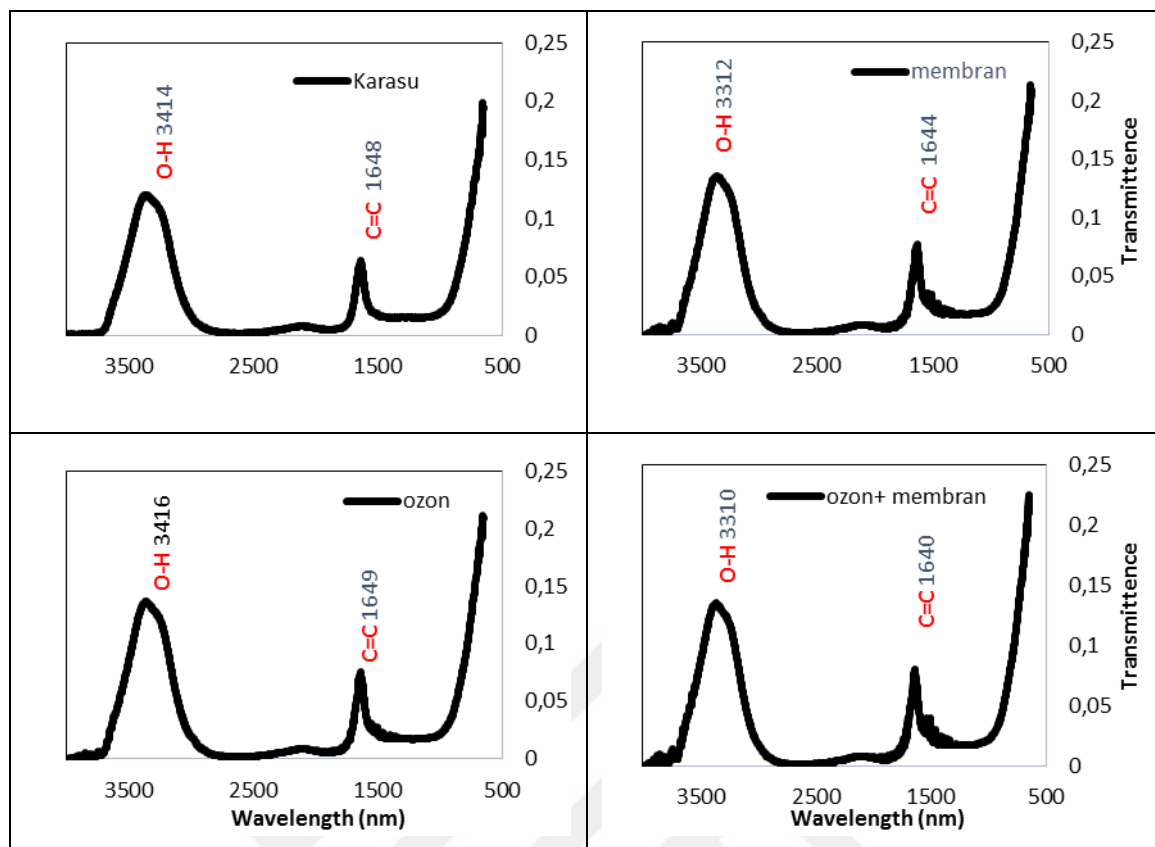




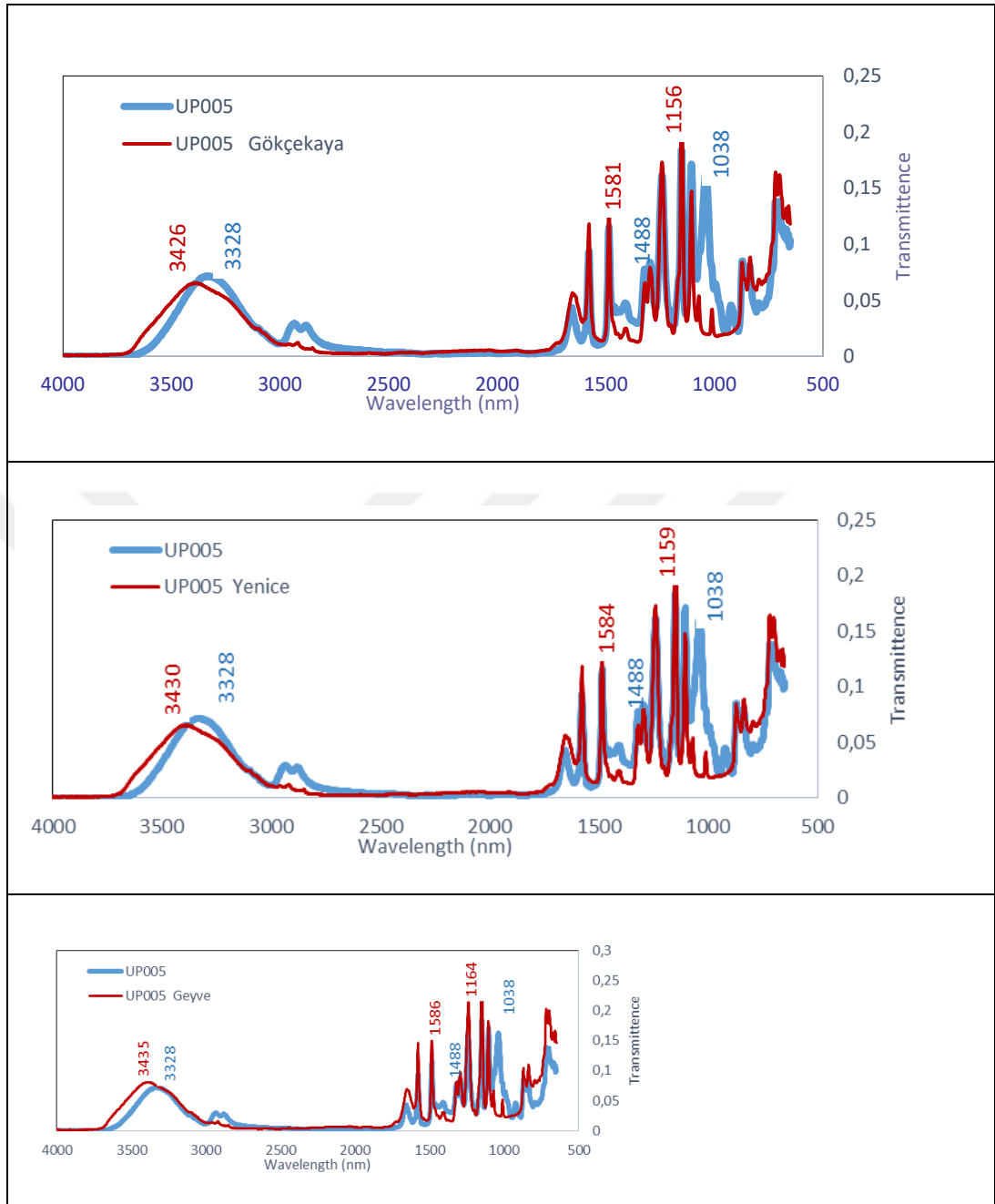
B- 5. Arıtım sonrası su FTIR Analiz Sonuçları (Sonbahar)

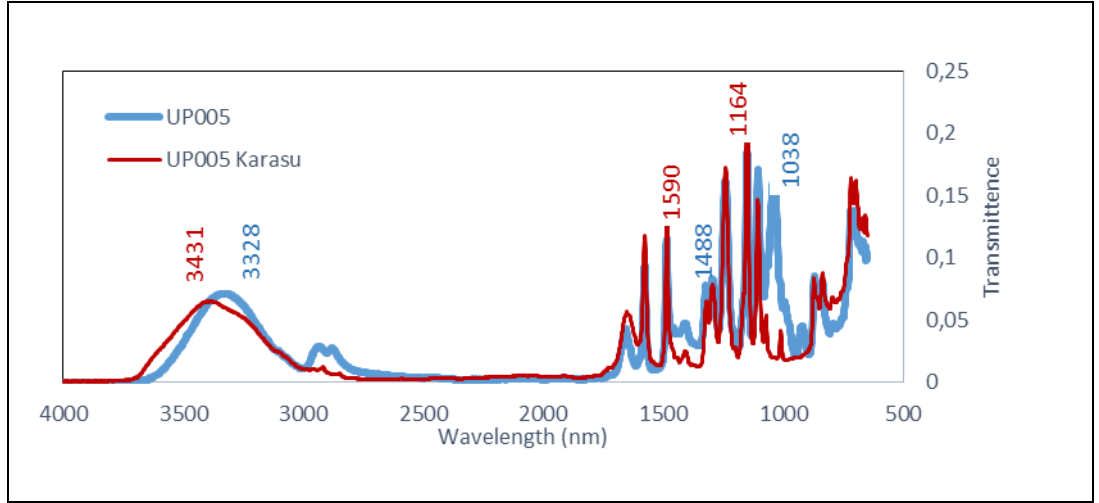




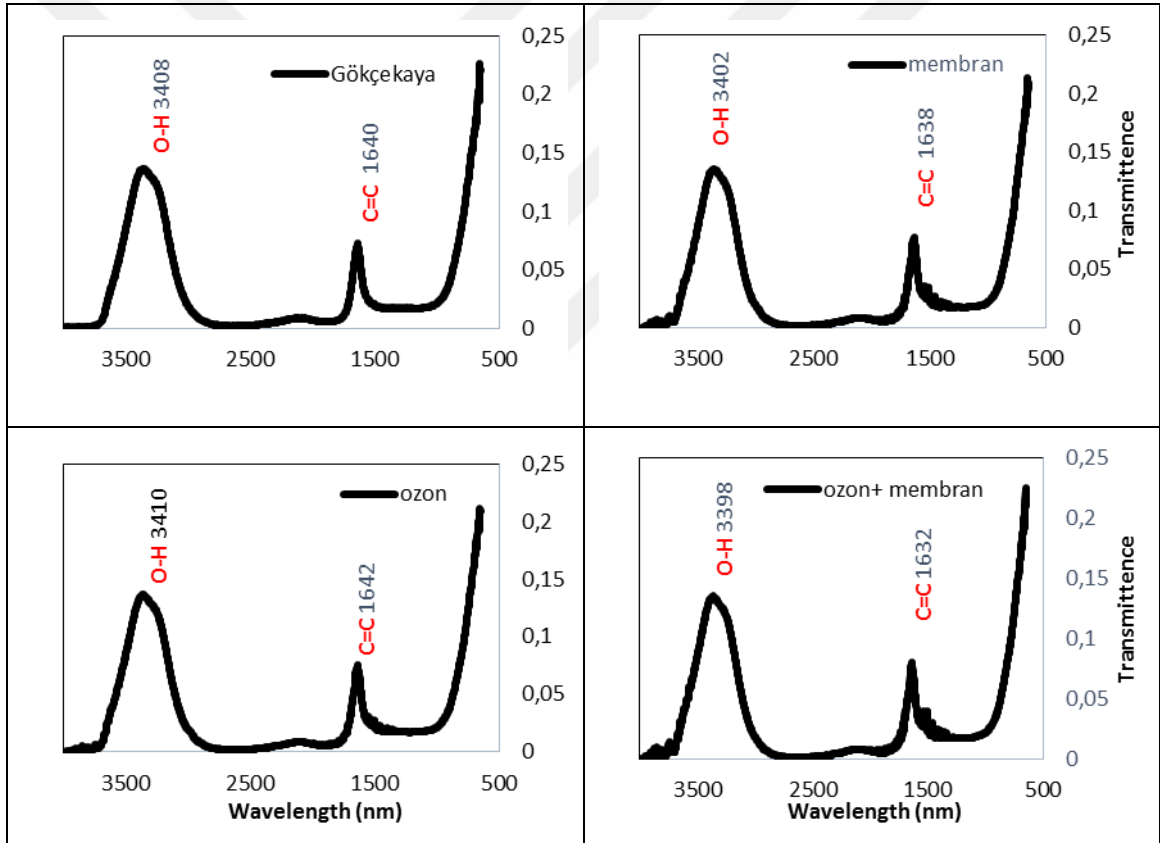


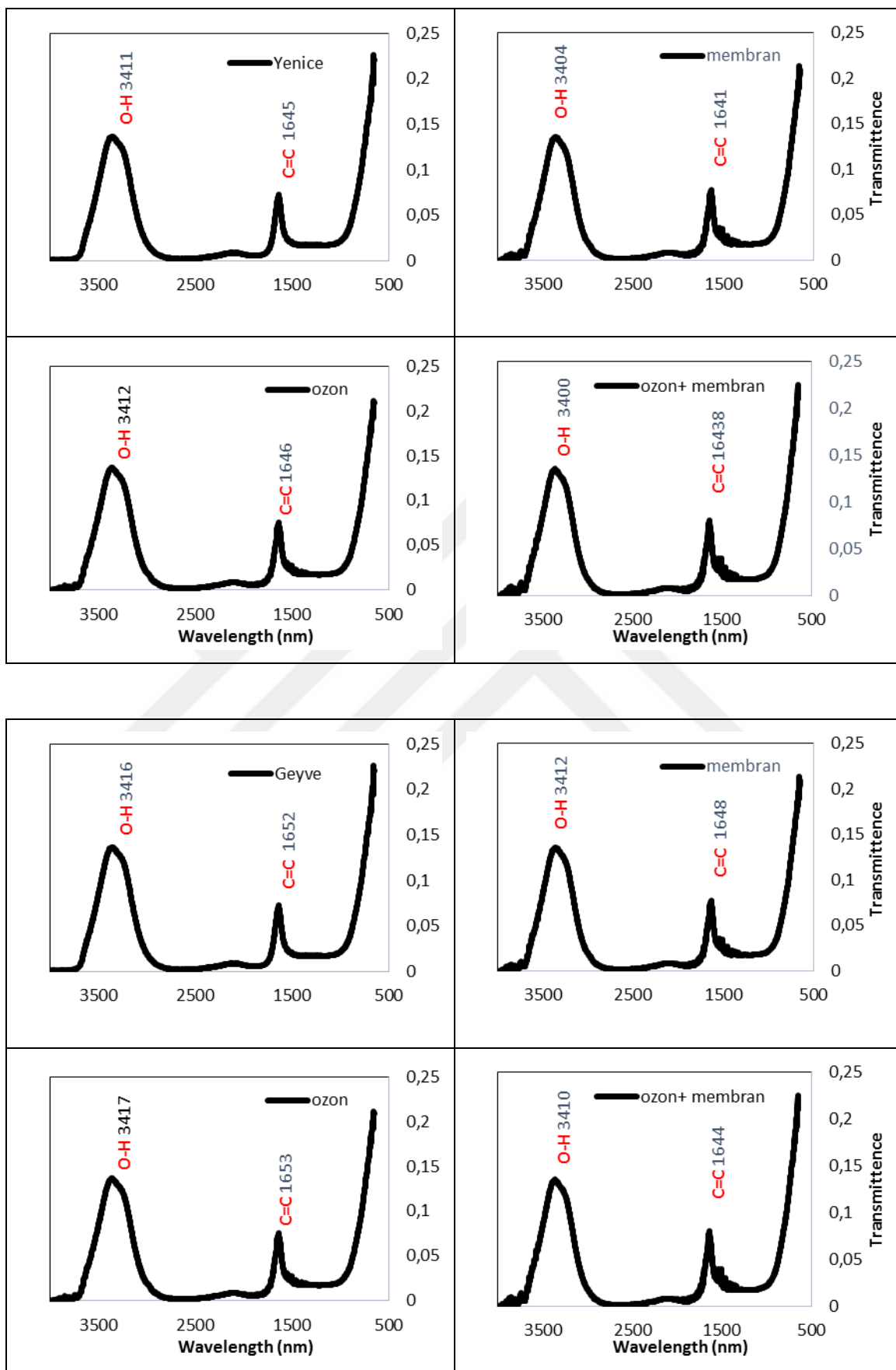
B- 6 Arıtım sonrası membran FTIR Analiz Sonuçları (Sonbahar)

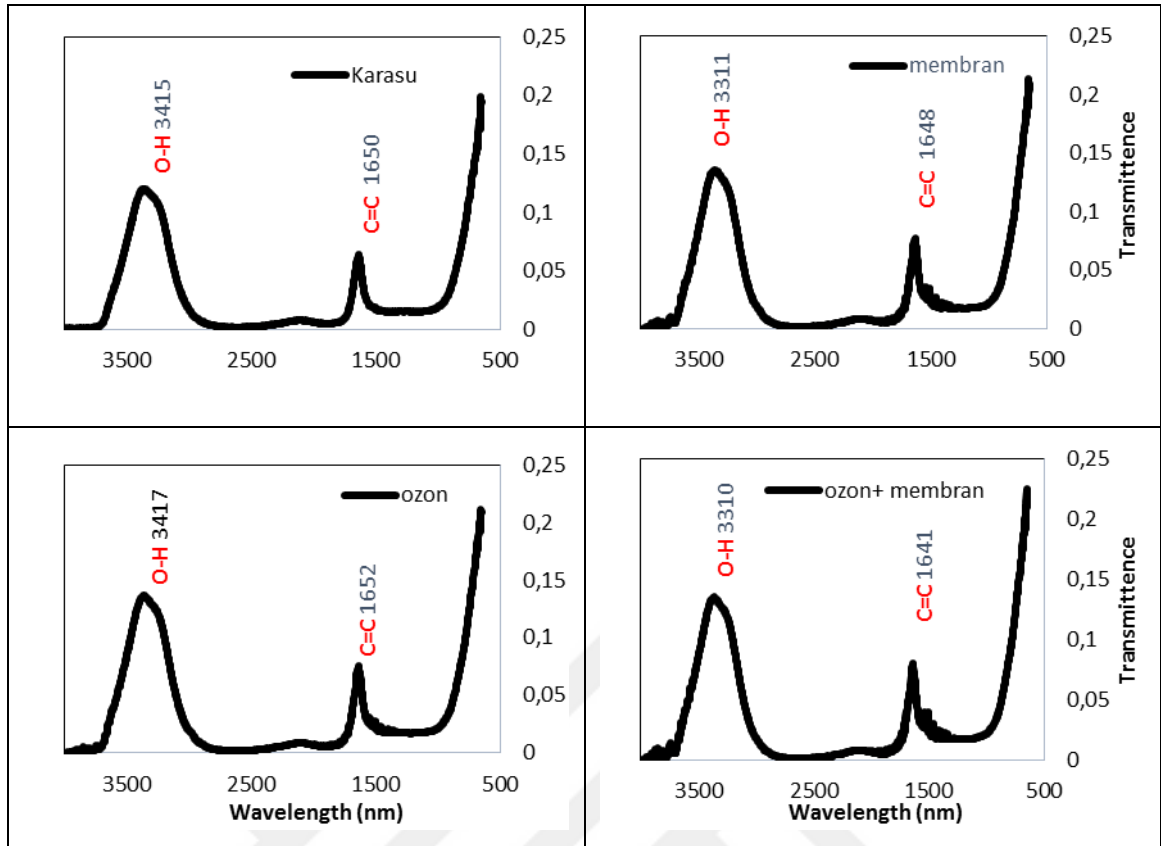




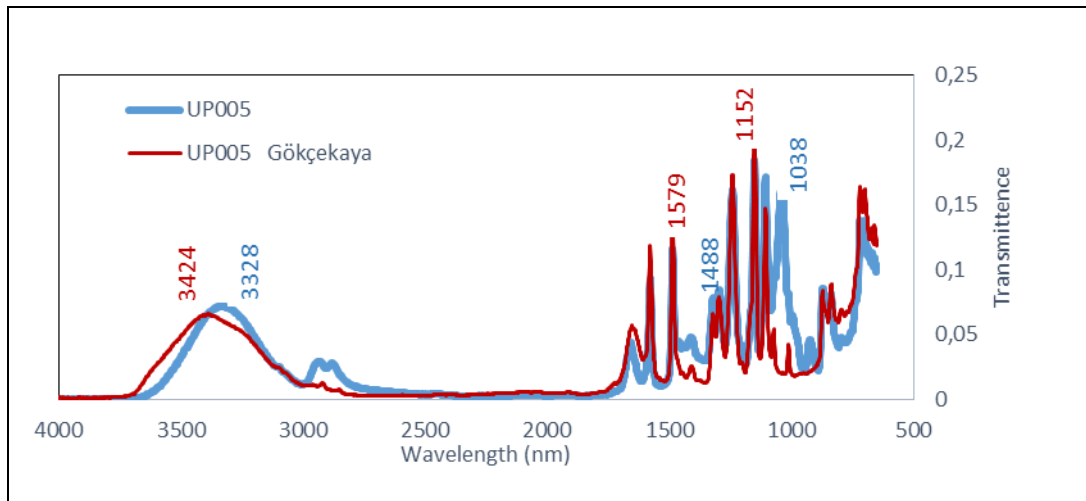
B- 7. Arıtım sonrası su FTIR Analiz Sonuçları (Kış)

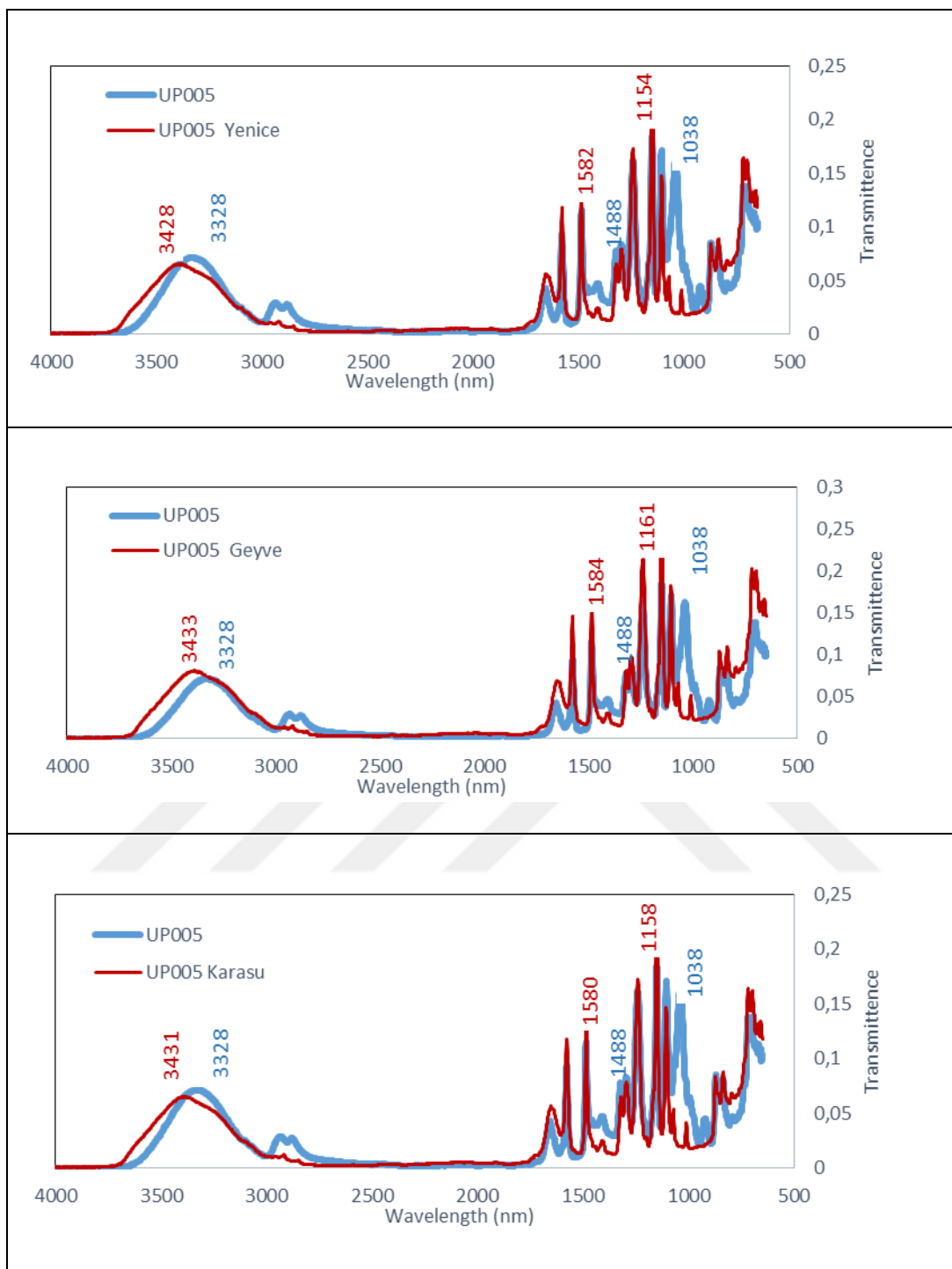






B- 6 Arıtım sonrası membran FTIR Analiz Sonuçları (Kış)





ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma Büşra YAMAN BÜYÜKBÜBEROĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri :31.10.1984,İstanbul
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :fbyaman@yildiz.edu.tr,fbyaman@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Çevre Mühendisliği	İstanbul Teknik Üniversitesi	2010
Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2008
Lise	Fen/Matematik	Beyoğlu Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2008-2009	Aquamatch Türkiye	Çevre Mühendisi
2010-2016	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. Aydın E., **Yaman F.B.**, Genceli E.A., Erdim E., Ipek M Pehlivanoglu Mantas E., Occurrence of THM and NDMA precursors in a watershed: Effect of seasons and anthropogenic pollution. *Journal of Hazardous Materials*, 221 (222), 86-91. (2012).
2. **Yaman, F.B.**, Cakmakci, M., Ozkaya, B., Karadag, D., Dora, B., Celebi, V., (2013). "Effect of ozonation on anaerobic organic removal from membran concentrate", *Journal of Clean Energy Technologies*, 1(2), 2013, 124-126.
3. Campagna M., Çakmakcı M., **Yaman F.B.**, Özkaya B., Molecular weight distribution of a full-scale landfill leachate treatment by membran bioreactor and nanofiltration membran. *Waste management*, 33, 866–870 (2013).
4. **Yaman F.B.**, Cakmakci M., Karadag D., Ozkaya B., Bali V., Dora B., Yetilmezsoy K. "Anaerobic treatment of ozonated membran concentrate", *Desalination and Water Treatment Journal*, 54(8) 2075-2081 (2015).
5. Ozyaka, V.S., Cakmakcı M., **Yaman F.B.**, Ozkaya B., Karadag D. "Treatment of compost leachate by membran processes", *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(9) 2237-2241 (2015).
6. **Yaman, F. B.**, Çakmakcı, M., Karadağ, D., Bestamin, O., Vesile, B., & Billur, D. (2015). "Molecular weight distributions in cotton-dyeing textile wastewaters", *Desalination and Water Treatment*, 57, 12674–12681 (2016)
7. Cakmakci M., **Yaman F.B.**, Yetilmezsoy K., Karadag D., Ozkaya B., Turkay H., Genc T. "Effect of pre-ozonation on anaerobic treatability of membran concentrate", *Fresenius Environmental Bulletin*, 25(4), 1206-1220 (2016).
8. **Yaman F.B.**, Çakmakci M., Karadağ D., Özkaya B., Bali V., Dora B. "Treatment processes based on the molecular weight distribution of textile dyeing wastewater", *Environmental Protection Engineering* (accepted).
9. **Yaman F.B.**, Çakmakci M., Campagna M. Özkaya B. "Molecular weight distribution of pollutants in leachate from full scale landfill site", *Global NEST Journal* ,18(2) 360-370 (2016)
10. **Yaman F.B.**, Çakmakcı M., Karadag D., Yetilmezsoy K., Ozkaya B., Turkay H., Genc T. "Comparison of treatment efficiency and molecular weight distribution of membran concentrate from textile wastewater", *Global NEST Journal*, 18,(2) 348-359 (2016).

Bildiri

1. Aydın M.I., **Yaman F. B.**, Elcik H., Karadag D., Cakmakci M., Ozkaya B. "Biochemical methane potential of membran concentrates: a case study of textile wastewaters", *International Conference on Recycle and Reuse, 4-6 June, İstanbul-Turkey* (2012)
2. Aydın M.I., Elcik H., **Yaman F.B.**, Karadag D., Cakmakci M., Ozkaya B. "Sulfate removal from textile wastewaters and biomethane potential of treated wastewater", *International Conference on Recycle and Reuse, 4-6 June, İstanbul-Turkey* (2012).

- 3.Yaman F.B,**Çakmakcı M.,Özkaya B.,Karadağ D.,Dora B.Bali V., Anaerobic Treatment with pre-ozonated membran concentrate , 1st Ewas-MED International Conference, (2013)
- 4.Yaman F.B,**Çakmakcı M., Özkaya B.,Karadağ D.,Dora B.Bali V.,, Effect of Ozonation on Anaerobic Organic Removal From Membran Concentrate , 3rd International Conference on Future Environment and Energy-ICFEE 2013, Vol. 1, Issue 2, pp. 124-127, (2013)
- 5.Yaman, F.B.,** Zengin, İ.H., Cakmakci, M., Ozkaya, B., Denktas, C., Avciata, O., Karadag, D. “Membran modification and coated ultrafiltration membrans surface characterisation”, *5th International Congress on Energy and Environment Engineering and Management* , 17-19 July 2013, Lisbon, Portugal.
- 6.Cakmakci, M.,** Zengin, İ.H., **Yaman, F.B.,** Denktas, C. “Removal of natural organic matter in drinking water with chitosan coated ultrafiltraion membran”, *5th International Congress on Energy and Environment Engineering and Management* , 17-19 July 2013, Lisbon, Portugal.
- 7.Yaman, F.B** Çakmakcı M, Seasonal Effect and Removal of Disinfection Byproducts from Sakarya River by Ozone and Membran Processes, *Proceedings of 2016 International Conference on Chemical, Metallurgy and Environmental Engineering*, Issue 1 pp 107-113(2016)

Proje

- 1.Proje Adı:**Mikrobiyal Yakıt Hücresi Teknolojisi ile Bira Atıksularından Elektrik Enerjisi Üretimi
Görevi:Araştırmacı
Destekleyen Kurum:BAP
Başlangıç - Bitiş:2012-11-01 - 2015-11-01
- 2.Proje Adı:**Düşük Basıncılı Membranlarla İçme sularından Arseniğin Giderilmesi
Görevi:Araştırmacı
Destekleyen Kurum:BAP
Başlangıç - Bitiş:2012-11-01 - 2013-11-01
- 3.Proje Adı:**Tekstil Atıksularının Nanofiltrasyon Membranı ile Arıtımı Sonucu Oluşan Konsantrenin Anaerobik Arıtılabilirliği
Görevi:Araştırmacı
Destekleyen Kurum:TÜBİTAK
Başlangıç - Bitiş:2011-05-01 - 2013-05-01
- 4.Proje Adı:**Yüzeyi Kaplanmış Ultrafiltrasyon Membranları ile İçme Suyu Kaynaklarındaki Organik Maddelerin Arıtılabilirliği
Görevi:Araştırmacı
Destekleyen Kurum:TÜBİTAK

Başlangıç - Bitiş:2011-02-01 - 2013-02-01

5.Proje Adı:Tekstil Proseslerinde Oluşan Atıksularda Organik Maddelerin Moleküller Ağırlık Dağılımının Araştırılması

Görevi:Araştırmacı

Destekleyen Kurum:BAP

Başlangıç - Bitiş:2011-09-01 - 2012-09-01

6.Proje Adı:Yüzeyi Kaplanmış Ultrafiltrasyon Membranlarla İçme Suyu Kaynaklarındaki Organik Maddelerin Arıtılabilirliği

Görevi:Araştırmacı

Destekleyen Kurum:DOP

Başlangıç - Bitiş:2015-01-26- 2017-01-26

ÖDÜLLERİ

YTÜ_Çevre Mühendisliği Bölüm Üçüncülüğü (3,32/4)