



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIKSULARDA FARKLI
KONSANTRASYONLARDA BULUNAN KAFEİNİN
OZONLAMA YÖNTEMİYLE GİDERİMİ**

HATİCE GÖÇER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2014

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIKSULARDA FARKLI
KONSANTRASYONLARDA BULUNAN KAFEİNİN
OZONLAMA YÖNTEMİYLE GİDERİMİ

HATİCE GÖÇER

Bu tez,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.

KAHRAMANMARAŞ, 2014

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Hatice GÖÇER

Bu çalışma KSÜ Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 2013/1-15 YLS

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**ATIKSULARDA FARKLI KONSANTRASYONLARDA BULUNAN KAFEİNİN
OZONLAMA YÖNTEMİYLE GİDERİMİ
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**HATİCE GÖÇER
ÖZET**

Yeryüzünde bulunan su kaynakları insan faaliyetleri sonucu sürekli kirletilmekte olup bu kaynakların kullanılabilirliği gün geçtikçe azalmaktadır. Nehirlerden ve yeraltı sularından su çekilmesi, kentsel ve tarımsal kaynaklı akışlar, arıtılmış veya arıtılmamış atıksuların deşarjı su kaynaklarının azalmasına ve su kalitesinin bozulmasına neden olmaktadır.

Son yıllarda su kalitesini bozan atıksuların içeriğinde ve çevresel ortamda ilaç atıkları ve onların türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Bu maddeler sucul çevreye, hastane atıksuları, evsel ve endüstriyel atıksular ile taşınmaktadır. Çevresel ortamda yer alan bu maddeler içerisinde kafein önemli bir yer oluşturmaktadır. Canlılar tarafından alınan kafeinin tamamı metabolizmadan dışarı atılamamaktadır. Kafein ve onun metabolitleri atıksu arıtma tesislerine kanalizasyon sistemi ile ulaşabilmektedir. Atıksu arıtma tesisinde konvansiyonel yöntemlerle yeteri kadar arıtılmayan kafein alıcı ortama deşarj edilmektedir. Dolayısıyla yeraltı ve içme sularına da karışabilmektedir. Bu nedenle konvansiyonel arıtma yöntemleriyle giderilemeyen kafein için ileri arıtma yöntemlerinin uygulanması iyi bir alternatif oluşturmaktadır.

Bu çalışmada biyolojik olarak arıtılmış evsel atıksularda farklı konsantrasyonlarda bulunan kafeinin ileri arıtma yöntemlerinden biri olan ozonlama metodu kullanılarak giderim miktarı belirlenmiştir. Kafein miktarlarını ölçmek için yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography-HPLC) kullanılarak giderim miktarları hesaplanmıştır. Sonuçta optimum ozonlama süresinde optimum kafein giderimi tespit edilmiştir.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Şubat / 2014

Danışman: Prof. Dr. Özer ÇINAR

Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kevser CIRIK

Sayfa sayısı: 57

**THE EFFECT OF OZONATION ON DIFFERENT
CAFFEINE CONCENTRATIONS IN DOMESTIC WASTEWATERS**

(M. Sc. THESIS)

HATİCE GÖÇER

SUMMARY

Water resources on the earth is constantly polluted by human activities and the availability of these resources are decreased day by day. Drainage of water from rivers and groundwater, streams of urban and agricultural sources, discharge of treated or untreated wastewater is caused to exhaustion and deterioration of the quality of water resources.

In recent years, pharmaceutical waste and their derivatives are frequently seen the content of wastewater and the environment. These substances are carried to the aquatic environment with hospital wastewater, municipal and industrial wastewater. Caffeine in which from these substances found in environmental setting is important. The entire of caffeine taken by all living organisms is not discarded from metabolism. Caffeine and its metabolites can reach by sewage system to wastewater treatment plants. Caffeine which treated little in conventional wastewater treatment plant is discharged into the receiving environment. Accordingly, it may confused to groundwater and drinking water. Therefore, advanced treatment methods are good alternative for caffeine in which not removed by conventional treatment methods.

In this study, caffeine is determined, found in different concentrations in municipal wastewater treated biologically, removal used ozonation one of the advanced treatment method. High presurre liquid chromatography (HPLC) for measuring the amount of caffeine was calculated the percentage removals. In conclusion, the removal of caffeine optimal has been found ozonation optimal time.

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Institute for Graduate Studies in Science and Technology
Department of Environmental Engineering February / 2014

Supervisor: Prof. Dr. Özer ÇINAR

Co-supervisor: Yrd. Doç. Dr. Kevser CIRIK

Page number: 57

TEŞEKKÜR

Araştırma ve çalışmalarımın her aşamasında gösterdiği destek ve yaptığı yönlendirmelerden dolayı tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Özer ÇINAR'a teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım sonucunda bulduğum tüm verileri birlikte değerlendirerek, çalışmalarımda nasıl bir yol izleyeceğim konusunda yardımlarını aldığım eş danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Kevser CIRIK ve Dr. Serden BAŞAK'a teşekkür ederim. Tezin yazımı konusunda yardımlarını esirgemeyerek çalışma süresince gösterdiği ilgiden dolayı arkadaşım Dilek ÖZGÜN'e, aynı çalışma ortamını paylaştığımız arkadaşlarım Dilek AKMAN, Őebnem ÖZDEMİR ve CNR Research Group yelerine anlayıŐ, destek ve yardımları için teşekkür ederim.

Ayrıca maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyerek bana her zaman destek olan aileme ve eŐim Halil GÖÇER'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
SUMMARY	i
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
1.1. Atıksular ve Genel Özellikleri	3
1.1.1. Evsel atıksular	4
1.2. Atıksu Arıtma Yöntemleri	6
1.2.1. Fiziksel arıtma	6
1.2.2. Biyolojik arıtma	7
1.2.3. Kimyasal arıtma	10
1.3. İleri Atıksu Arıtımı	11
1.3.1. Ozonlama yöntemi	15
1.4. Atıksularda Bulunan Kimyasal Maddeler	20
1.4.1. Kafein	23
2. MATERYAL VE METOT	27
2.1. Materyal	27
2.1.1. Deneysel tasarım	27
2.2. Metot	28
2.2.1. Analizler	28
2.2.1.1. pH ve sıcaklık ölçümü	28
2.2.1.2. ORP ölçümü	28
2.2.1.3. Ozonlama metodu	28

Sayfa No

2.2.1.4. Alkalinite ölçümü	28
2.2.1.5. Çözünmüş oksijen ölçümü	28
2.2.1.6. KOİ ölçümü	28
2.2.1.7. Kafein ölçümü	29
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
3.1. Ozon Süresinin Belirlenmesi	32
3.2. Kafein Verildikten Sonra Ozonlamanın KOİ Giderimine Etkisi.....	33
3.3. Kafein Verildikten Sonra Ozonlamanın ORP Üzerine Etkisi.....	35
3.4. Kafein Verildikten Sonra Ozonlamanın Alkalinite Üzerine Etkisi	36
3.5. Ozonlamanın Kafein Giderimi Üzerine Etkisi	37
KAYNAKLAR.....	43
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. İlaç Hammaddelerinin Arıtımında Kullanılan İleri Arıtım Prosesleri Dağılımı .	15
Şekil 1.2. Ozonun rezonans yapısı	16
Şekil 1.3. İlaç Hammaddelerinin Çevresel Sucul Ortamlara Muhtemel Taşınım Yolları...	22
Şekil 1.4. Kafeinin kimyasal şekli	23
Şekil 2.1. Çalışma düzeneği	27
Şekil 2.2. HPLC cihazı	29
Şekil 2.3. HPLC cihaz pompası.....	30
Şekil 2.4. HPLC cihaz enjektörü	30
Şekil 2.5. HPLC cihaz kolonu ve detektörü	30
Şekil 2.6. SPE yönteminde kullanılan manifold sistemi	31
Şekil 3.1. Ozonlama süresine göre KOİ giderimi.....	32
Şekil 3.2. Ozonlama süresine göre ORP değerleri	33
Şekil 3.3. Ozonlama süresine göre alkalinite sonuçları.....	33
Şekil 3.4. Farklı konsantrasyonlarda kafein içeren atıksuda ozonlamanın KOİ üzerine etkisi	35
Şekil 3.5. Farklı konsantrasyonlarda kafein içeren atıksuda ozonlamanın ORP üzerine etkisi	36
Şekil 3.6. Farklı konsantrasyonlarda kafein içeren atıksuda ozonlamanın alkalinite üzerine etkisi	37
Şekil 3.7. Ozonlamanın kafein giderimi üzerine etkisi	38
Şekil 3.8. 5 dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi.	38
Şekil 3.9. 15dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi	38
Şekil 3.10. 30 dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi	39
Şekil 3.11. 50 dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi	39
Şekil Ek 1. 5 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	53
Şekil Ek 2. 15 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	53
Şekil Ek 3. 30 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	53
Şekil Ek 4. 50 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	54
Şekil Ek 5. 5 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	54
Şekil Ek 6. 15 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	54
Şekil Ek 7. 30 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	55
Şekil Ek 8. 50 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 1.1. Ozonun özellikleri	15
Çizelge 1.2. Bazı organik bileşiklerin ozonla reaksiyonları sonucu oluşan yan ürünler....	17
Çizelge 1.3. Ozonun su ve atıksulardaki kullanım amaçları	18
Çizelge 1.4. Kafeinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	23
Çizelge 1.5. Çeşitli içecek ve yiyeceklerde bulunan kafein miktarı.....	24

1. GİRİŞ

Su, canlılar ve ekosistem için temel kaynak olarak kullanılmaktadır. Ancak yaşamın vazgeçilmezi olan su kaynakları her geçen gün azalmaktadır. Bugünkü koşulların değişmeden devam etmesi durumunda dünyadaki temiz ve kullanılabilir su kaynaklarının, 53 yıl içerisinde tükeneceği belirtilmektedir. Şu anda dahi dünya nüfusunun %40'ını barındıran 80 ülke temiz su sıkıntısı çekmektedir (Özdemir, 2005).

Su sıkıntısı dünyanın diğer ülkeleri ile kıyaslandığında ülkemizde daha az yaşanmaktadır. Ancak, elde bulunan kullanılabilir su kaynaklarının kirletilmemesi ve kirletilen suların da çevreye deşarj edilmeden önce tehlikeli olmayacak hale dönüştürülmesi gerekmektedir (Kurt, 2007).

Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve endüstrinin hızla gelişmesi doğanın kendi kendine yok edebileceği miktardan fazla atıksu oluşumuna neden olmaktadır. Atıksular deşarj edildikleri alıcı ortamlarda organik ve inorganik içerikli çeşitli kirlilikler meydana getirmektedir. Bu kirlilikler evsel ve endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Atıksular içerisinde azot (N), karbon (C), fosfat (P) ve sülfat en çok bulunan kirleticiler arasında yer almaktadır. Dolayısıyla atıksu arıtma tesislerinde bu kirleticilerin giderimi ön planda tutulmuştur. Birçok organik ve inorganik maddede bulunan bu kirleticilerin giderimi için fiziksel, biyolojik ve kimyasal arıtma yöntemleri kullanılmaktadır (URL, 1).

Fiziksel arıtma yöntemleri askıda katı maddeleri sudan uzaklaştırma esasına dayanmaktadır. Fiziksel arıtmada genellikle kullanılan yöntemler, ızgara ve elekler, kum tutucular, dengeleme ve yüzdürme işlemleri olarak sıralanmaktadır (URL, 1).

Biyolojik arıtma yöntemlerinde, mikroorganizmalar yardımıyla organik ve inorganik maddeler parçalanmaktadır. Bu arıtmada nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri, aktif çamur prosesi, damlatmalı filtreler, stabilizasyon havuzları ve havalandırılmalı lagünler yer almaktadır (Azman, 2005).

Kimyasal arıtma yöntemlerinde ise kimyasal madde ilavesiyle organik ve inorganik maddelerin giderimi gerçekleştirilmektedir. Ancak kimyasal arıtmada daha çok inorganik maddeler giderilmekte, bu yöntem organik madde giderimi üzerinde çok etkili olamamaktadır. Genel olarak kullanılan kimyasal arıtma yöntemleri koagülasyon, flokülasyon, adsorpsiyon olarak sıralanmaktadır (Şengül ve ark., 2002).

Atıksu arıtma tesislerinde kullanılan bu yöntemler ile daha çok azot, karbon, fosfat gibi kirleticilerin giderimi gerçekleştirilmektedir. Ancak arıtma tesislerindeki kirleticiler sadece

bunlarla sınırlı kalmamakta ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan maddeleri de içermektedir (Gönder, 2004).

Arıtma tesislerine ve alıcı ortama, kanalizasyon sistemleri, endüstriyel faaliyetler, hayvan yetiştiriciliği ve tarımsal faaliyetler sonucu ulaşan ilaçlar ve hammaddeleri özelliğini koruyarak ya da atıksudaki diğer kimyasal maddelerle reaksiyona girerek arıtılması daha zor olan ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan maddeler meydana getirebilmektedir (Delepee ve ark., 2004). Bu mikro kirleticiler içerisinde bulunan ilaçların, ilaç türevlerinin ve kişisel bakım ürünlerinin kullanımının artmasıyla yeni çevresel problemler ortaya çıkmaktadır. Bunların arasında ilaç endüstrisi ülkemizde ve dünyada sağlık ve çevre açısından önemli bir yer teşkil etmektedir (Bektaşoğlu, 2007). İlaç sanayisinden kaynaklanan hammaddelerin ve ilaç türevlerinin önemli bir miktarı özellikle atıksu, içme suyu, yüzey suyu, yer altı suyu ve toprakta tespit edilmektedir (Halling-Sorensen ve ark., 1998; Ternes, 1998). Kompleks yapıları bu maddeleri içeren atıksuların biyolojik veya kimyasal olarak tamamen parçalanamaması, birden fazla arıtım aşamasının kullanılmasına neden olmaktadır (Benatti, 2006).

Alıcı ortamda sıklıkla bulunan bileşiklerden birini de kafein oluşturmaktadır. Kafeinin yapısında dört adet azot atomu bulunmaktadır. İnsanlar tarafından günlük yiyecek ve içecekler ile tüketilebildiği gibi çeşitli ilaçların hammaddesi olarak da kullanılabilir. İnsanların boşaltım sistemlerini takiben kanalizasyon sistemlerine ve oradan evsel atıksu arıtma tesislerine kadar gidebilen kafein aynı zamanda yiyecek ve/veya içecek kalıntıları ve bulaşıklarıyla da arıtma tesislerine ulaşabilmektedir. Ayrıca evsel biyolojik arıtma tesislerinde de tamamı giderilemeyen kafein, atıksuyun deşarjı ile alıcı ortama iletilebilmektedir (Metcalf ve ark., 2003).

Sucul ortamda bulunan kafein gibi kalıntı ya da etken maddelerin çevresel ortamlarda bulunmasının nedeni, bu maddelerin konvansiyonel arıtma tesislerinde yeteri kadar arıtılmamasıdır. Bu noktada kafeinin zararlı etkilerini en aza indirmek için ileri arıtma yöntemlerinin uygulanması gerekmektedir (Heberer, 2002).

İleri arıtma yöntemleri konvansiyonel arıtma tesislerinde, uzaklaştırılmayan veya parçalanamayan dayanıklı maddelerin zararsız hale getirilmesi için uygulanan kimyasal arıtma yöntemleri içerisinde yer almaktadır. Genel olarak kullanılan ileri arıtma yöntemleri, ileri oksidasyon proseslerinden (ozon, permanganat ve klor ile oksidasyon gibi), ultrafiltrasyondan, ters osmoz gibi yüksek basınçlı membran sistemlerinden,

kimyasal proseslerden ve adsorpsiyondan oluşmaktadır. Bu yöntemlerden atıksu arıtımı için genellikle ileri oksidasyon prosesleri (İOP) kullanılmaktadır. İleri oksidasyon prosesleri içerisinde en çok kullanılan yöntemlerin başında ozon ile oksidasyon prensibine dayalı ozonlama yöntemi gelmektedir (Basıbuyuk ve Forster, 2003).

Ozonlama metodu atıksu arıtımında, su ve hava dezenfeksiyonunda, gıda ve kozmetik sektöründe kullanılmaktadır. Ozon kararsız bir gaz olduğundan yerinde üretilmesi gerekmektedir. Bu üretim ekstra maliyet gerektirdiği için ozonlama pahalı bir yöntem olmaktadır (Kurt, 2007).

1.1. Atıksular ve Genel Özellikleri

Sanayi ve endüstri kuruluşları, kanalizasyon sistemleri, enerji santralleri, tarım ve hayvancılık gibi faaliyetler sonucu açığa çıkan ve içerisinde sağlığa zararlı maddeleri içeren sular, atıksu olarak tanımlanmaktadır. Atıksular yer altı sularındaki, akarsulardaki, göllerdeki ve denizlerdeki kirlenmenin en önemli kaynaklarından birini oluşturmaktadır. Atıksularda kirlenmeyi oluşturan etmenler genel olarak; organik maddeler, ağır metal bileşikleri, siyanür, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, deterjanlar, azot, fosfor, renk ve inorganik maddeler olarak sıralanabilmektedir (Doğan ve Saylak, 2000).

Atıksularda fiziksel, biyolojik ve kimyasal içerikli kirlilikler görülmektedir. Fiziksel kirliliğe renk, koku, toplam katı madde ve bulanıklık neden olmaktadır. Biyolojik kirliliği organik atıkların etkisiyle su kaynaklarında üreyen algler, funguslar ve bakteriler oluşturmaktadır. Bu canlılar zamanla ortamdaki oksijen, karbon, azot gibi maddeleri tüketmektedirler. Kimyasal kirlilik ise zamanla suda biriken ağır metallere, biyolojik olarak parçalanmayan veya parçalanamayan organik madde kalıntılarında ve inorganik atıklardan oluşmaktadır. Bu kirlenme sadece sularla sınırlı kalmayıp besin zinciri yoluyla gıdalara kadar ulaşmaktadır. Ayrıca alıcı ortamda biriken kirleticiler canlılar üzerinde toksik etkiye neden olabilmektedir (Metcalf, 2003).

Bu kirleticileri içeren atıksuların kullanım amacına göre su kirliliği kontrol yönetmeliğinde belirtilen standartlara uygunluğunun kontrol edilmesi ve kirletici içeriğinin buna bağlı olarak istenilen seviyeye düşürülmesi gerekmektedir. Bu nedenle atıksuların kirleticiler ile değişen fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin geri kazandırılabilmesi ve alıcı ortamda zararlı etki oluşturmayacak hale getirilebilmesi için arıtılması gerekmektedir (Doğan ve Saylak, 2000).

Atıksular genel olarak evsel ve endüstriyel olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Tünay, 1996).

Endüstriyel atıksular: Endüstriyel tesislerde, hammaddelerin işlenmesi ve ürün üretilmesi işlemlerinden kaynaklanan atıksular endüstriyel atıksu olarak tanımlanmaktadır. Bu atıksular yıkama, pişirme, ısıtma, ekstraksiyon, reaksiyon ürünleri, ayırma, taşıma ve kalite kontrol işlemlerinden kaynaklanabilmektedir. Endüstriyel atıksular endüstri türüne ve işlenen hammaddeye bağlı olarak birbirlerinden ayrılmaktadır (Tünay, 1996; Alp, 2009). Endüstriyel atıksular organik içeriği veya inorganik içeriği fazla, biyolojik olarak kolayca ayrışabilen ya da zehirleyici özellikte olabilen maddelerden oluşmaktadır (Jern, 2006). Endüstriyel atıksularda bulunan kirleticiler; askıda katı maddeler, ayrışabilir organik maddeler, hastalık yapıcı (patojen) mikroorganizmalar, azot, fosfor, kalıcı (refrakter) organikler, çözünmüş inorganik katılar, ağır metaller, yağ ve gres, fenol, siyanür, krom (IV), alkaliler ve asitler, renk, koku, NH₃, NO₃ ve ısıl kirlenme olarak bilinmektedir (Gönüllü, 2004).

Evsel atıksular: Evsel faaliyetlerden, okul, hastane, otel gibi hizmet sektörlerinden kaynaklanan; %99'u su olup %1-5'lik kısmını organik ve inorganik maddelerin oluşturduğu atıksu olarak tanımlanmaktadır. Evsel atıksu sistemlerinden toplanan atıksular; karbon, azot, fosfor ve mikroorganizmalar gibi çok çeşitli kirleticiler içermektedir. Atıksuların bileşenleri, toplama sistemine karışan atıksuyun miktarı ve tipine bağlı olarak değişmektedir (Metcalf ve Eddy, 1991). Evsel atıksuların özellikleri alt başlık 1.1.1'de ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

1.1.1. Evsel atıksular

Evsel atıksular, insan atıklarından, evdeki mutfak, banyo vb. ile bahçe sulama, araba yıkama gibi ev dışındaki gündelik faaliyetlerden oluşmaktadır. Evsel nitelikli atıksu oluşturan ticari faaliyetler arasında otel, motel, tatil köyleri, alışveriş merkezleri, eğlence yerleri, çamaşırhaneler, okullar, hastaneler sayılabilmektedir. Bu kullanımların çoğu kişi başına veya kullanım birimi başına değişiklik göstermektedir (Metcalf, 2003).

İnsan atıklarında da içeren evsel atıksularda çok sayıda patojen mikroorganizma bulunabilmektedir. Koliform bakterilerinin evsel atıksularda bulunması, insan atıklarından kaynaklanan kirlenmenin bir göstergesi olmaktadır (Metcalf, 2003).

Evsel atıksuyun inorganik içeriğinde klorür, sülfatlar, azotlar, fosforlar, karbonat ve bikarbonatlar bulunmaktadır. Organik madde içeriğinin ise yaklaşık %90'ını protein ve

karbonhidratlar oluşturmaktadır (Jern, 2006). Organik madde içerisindeki besin maddeleri (N ve P) özellikle durağan su kütleleri halindeki alıcı ortamlarda ötrofikasyon sonucu alg oluşmasına sebep olmaktadır. Su yüzeyinde çoğalan algler güneş ışıklarının su kütlelerinin derinliklerine ulaşmasını önleyerek zamanla anaerobik bir ortamın oluşmasına zemin hazırlamakta ve su içerisinde yaşayan canlılar için olumsuz sonuçlara neden olmaktadır (Metcalf, 2003).

Avrupa ülkelerinde evsel atıksu gri, sarı ve siyah su olmak üzere üç kısımda ele alınmakta ve bu sular farklı amaçlar ile tekrar kullanılabilir (Otterpohl ve ark.,2003; Werner ve ark., 2003);

Gri su pratik olarak tuvalet sularının haricindeki tüm evsel atıksu içeriğini kapsayan mutfak, banyo, lavabo ve çeşitli yıkama sularından oluşan evsel atıksuları oluşturmaktadır. Evsel atıksuyun %75'ini oluşturan gri suda patojen bulunma olasılığı düşüktür ve nütrientler (azot, fosfor ve karbon gibi besin maddeleri) açısından da fazlaca zengin değildir. Ancak gri su organik madde açısından zengindir. Geri kazanılan gri su öncelikli olarak sulama suyu ve yeraltı suyu beslemesinde kullanılmaktadır (Otterpohl ve ark., 2003; Werner ve ark., 2003).

Sarı su esasen ayrı toplanmış idrardan oluşmaktadır ve hacimsel olarak evsel atıksuyun %1'inden daha az bir kısmını oluşturmaktadır. Buna karşılık nütrientlerin çok büyük bir bölümü bu atıksu içeriğinde bulunmaktadır. Evsel atıksu içindeki azotun %90'a yakın bölümü ile fosfor ve potasyumun yarısından fazlası bu atıksuda yer almaktadır (Otterpohl ve ark., 2003; Werner ve ark., 2003). Yüksek miktardaki nütrient içeriğinden dolayı sarı su tarımsal alanlarda veya yeşil alanlarda gübre amaçlı kullanılmaktadır (Höglund, 2001; WHO, 2006).

Siyah su, evsel atıksuyun %0,1'ini oluşturmaktadır. Bu su bir miktar azot ve potasyum içermesine karşılık özellikle organik madde ve fosfor açısından zengindir. Ayrıca, evsel atıksulardaki patojen mikroorganizmaların tamamına yakın bir bölümü siyah suda bulunmaktadır. Siyah su anaerobik proseslerle biyogaz kaynağı ya da kompostlaştırma sonunda toprak şartlandırıcısı olarak kullanılmaktadır (Otterpohl ve ark., 2003; Werner ve ark., 2003).

Bu atıksular Avrupa ülkelerinde ayrı ayrı arıtılmakta ve tekrar kullanılabilir. Bu konuda yapılan kavramsal çalışmaların öncülüğünü ağırlıklı olarak Almanya ve İsveç'te gerçekleştirilen çalışmalar oluşturmaktadır (Ganrot, 2005; Höglund, 2001; Jönsson, 2003;

Lind ve ark., 2000; Otterpohl ve ark., 2003; Vinneras ve ark., 2003; Werner ve ark., 2003). Uygulamaları, sıhhi altyapısı Avrupa ülkelerinden daha kısıtlı olan Hindistan ve Afrika ülkelerinde gerçekleştirilmektedir (Calvert, 2003; Danso ve ark., 2003; Sridhar ve ark., 2003; Wafler, 2005). Ülkemizde ise yeni, yaygın ve tanınmayan bir yaklaşım olarak görülmektedir. İstanbul Teknik Üniversitesinde (İTÜ) sürdürülmekte olan araştırmaların yanında Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) Marmara Araştırma Merkezi'ndeki (MAM) uygulamaya ve araştırmaya yönelik çabalar dikkat çekmektedir. İTÜ'de sarı su ağırlıklı olarak çalışılırken, TÜBİTAK MAM'da ZERO-M projesi çalışmaları yanında, lojman ve hizmet binalarında idrar ayırımına olanak tanıyan tuvalet ve toplama tesisatı uygulamalarıyla gri su arıtım alternatifleri ile ilgili deneysel çalışmalar yürütülmektedir (TÜBİTAK, 2007; Regelsberger ve ark., 2007).

1.2. Atıksu Arıtma Yöntemleri

Dünyanın %70'ini oluşturan sular, tüm canlılar için yaşamın temel kaynağı olarak kullanılmaktadır. Buna karşılık içilebilir su kaynakları oldukça azdır. Bu nedenle var olan su kaynaklarının kirletilmemesi, kirletilmiş suların ise doğaya verilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Mevcut bulunan su kaynaklarında başta ötrofikasyon olmak üzere ciddi çevresel sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle evsel ve endüstriyel atıksularda özellikle azot, fosfor, sülfat gibi maddelerin giderimi önem taşımaktadır. Bunların giderimi; fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç farklı arıtma yöntemiyle yapılmaktadır (URL, 2).

1.2.1. Fiziksel arıtma

Atıksuların içerdiği askıda kolloidal partikülleri ve diğer iri maddeleri sudan ayırarak, daha sonraki proseslerde arıtılmak üzere hazırlayan yöntemler fiziksel arıtmayı oluşturmaktadır. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır (URL, 1):

Izgara ve elekler: Arıtmada yer alan ilk temel işlem olarak ızgara ve elek kullanılmaktadır. Izgara ve elek, kaba ve çökebilir katı maddelerin arıtma tesisinin diğer ünitelerine gitmesinin engellenip alıkonması olarak tanımlanmaktadır.

Kum tutucular: Atıksu arıtma tesislerinde atıksudan kum, çakıl, cam, metal gibi maddeleri ayırmak için yapılmaktadır.

Dengeleme: Bu yöntemde, atıksu arıtma tesislerinde sabit olmayan atıksu debilerini sabitleştirerek, bir sonraki ünitelere düzenli ve kararlı bir akış sağlamak amaçlanmaktadır.

Karıştırma: Kimyasal işlemlerde birden fazla maddenin birbiriyle karışması için uygulanmaktadır.

Çökeltme ve Berraklaştırma: Çökeltme ve berraklaştırma işlemleri katı partiküllerin dibe çökerek sıvı fazdan ayrılması esasına dayanmaktadır.

Yüzdürme (Flotasyon): Suda bulunan ince veya kaba askıda katı maddelerin, askıda organik veya inorganik bileşiklerin, gaz kabarcıkları vasıtasıyla yüzeğe getirilip, sıyrıcılar ile su yüzeyinden ayrılması işlemidir.

1.2.2. Biyolojik arıtma

Biyolojik arıtma, atıksu içerisindeki organik ve inorganik maddelerin mikroorganizmalar yardımıyla ayrıştırılarak giderilmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Mikroorganizmaların arıtma işlemini gerçekleştirebilmeleri için pH, sıcaklık, çözülmüş oksijen, toksik maddeler gibi parametrelerin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Mikroorganizmalar; bakteriler, funguslar, arkealar, protozoalar gibi mikro canlıları kapsamaktadır. Bu canlılar içerisinde atıksu arıtımında bakteriler aktif rol oynamaktadır. Atıksuyun arıtımı esnasında organik maddeler bakteriler aracılığıyla parçalanmaktadır (Temizsoy, 2002). Bakteriler, arıtma proseslerinde kirlilik olarak tanımladığımız maddeleri son ürünlere (CO₂, H₂O ve NH₃) dönüştüren prokaryotik canlılardır. Bakteriler organik maddeleri parçalarken protozoaları da besin maddesi olarak kullanmaktadırlar. Atıksu yapısında var olan N, P ve iz miktarlardaki mineraller (Cu, Zn, Ni gibi) bakterilerin ihtiyaç duyduğu diğer maddeler arasında yer almaktadır. Dolayısıyla bu maddelerin arıtımı da sağlanmaktadır (Metcalf, 2003).

Biyolojik arıtma aerobik, anoksik ve anaerobik proseslerle gerçekleştirilmektedir (Azman, 2005).

Aerobik prosesler, arıtmanın oksijenli ortamda gerçekleştiği proseslerdir. Bu prosesler, mikroorganizmaların durumuna göre askıda büyüme, bağlı büyüme ve ikisinin birlikte uygulandığı sistemler olarak sınıflandırılmaktadır (Azman, 2005).

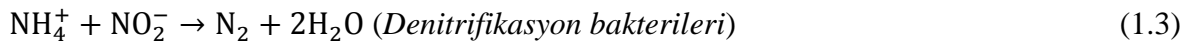
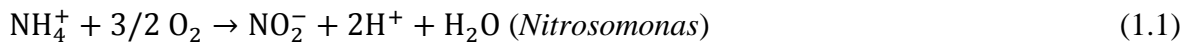
Anoksik proseslerin biyokimyasal aşaması aerobik işlemlere benzemektedir. Ancak bu proses oksijensiz ortamda gerçekleştirilmektedir. Nitratın azot gazına dönüştürülmesiyle yapılan azot giderimi anoksik bir işlemdir. Bu proses, askıda büyüme veya bağlı büyüme şeklinde gerçekleşmektedir. Azot gideriminde ortamda hidrojen sülfür oluşumu

başladıktan sonra ortam koşulları anaerobik olduğu için anoksik koşullar yalnızca denitrifikasyon için geçerli olmaktadır (Azman, 2005).

Anaerobik proseslerde ise organik ve inorganik maddeler oksijensiz ortamda ayrışmaktadır. Genellikle arıtma çamurları ve yüksek konsantrasyonda organik madde içeren endüstriyel atıksular için uygulanan bu işlemde, organik madde biyolojik olarak metan (CH₄) ve karbondioksit (CO₂) dönüşmektedir (Azman, 2005).

Biyolojik arıtmanın sık kullanılan uygulama alanlarını nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesleri, aktif çamur sistemleri, biyofilm sistemleri, stabilizasyon havuzları, havalandırılmalı lagünler ve damlatmalı filtreler oluşturmaktadır (Azman, 2005).

Nitrifikasyon-Denitrifikasyon: Bu proses, arıtma verimliliğinin yüksek olması, az alan gerektirmesi ve maliyetinin az olması gibi sebeplerden dolayı azot gideriminde kullanılan en yaygın metotlardandır. Aerobik ortamda gerçekleştirilen nitrifikasyon prosesinde, amonyum elektron vericisi, oksijen elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır. *Nitrosomonas* ile amonyum önce nitrite (Denklem 1.1), sonra da *Nitrobacter*'ler ile nitrate oksitlenmektedir (Denklem 1.2). Anoksik ortamda gerçekleştirilen denitrifikasyon prosesi ise denitrifikasyon bakterileri ile nitratın önce nitrite sonra da azot gazına indirgenmesi sonucu meydana gelmektedir (Denklem 1.3) (Kızıloğlu, 1995).



Aktif çamur sistemi: Havalandırma sonucu, organik maddelerin askıda büyüyen mikroorganizmalar tarafından parçalanması esasına dayanmaktadır. Aktif çamur sistemi dengeleme, havalandırma, çöktürme ve dezenfeksiyon ünitelerinden oluşmaktadır. Aktif çamur tekniğine göre çalışan sistemler en çok kullanılan sistemlerdir. Aktif çamur havuzu içindeki sıvıda mikroorganizmaların askıda tutulması gerekmektedir. Bu amaçla, genellikle difüzörler veya yüzeysel havalandırıcıların kullanımı yeterli olmaktadır. Askıda büyüyen mikroorganizmalar suyun içerisinde bulunan organik maddeleri parçalayarak H₂O ve CO₂'ye çevirmektedir. Aktif çamur tesislerinde atıksu, biyolojik ünitelerden sonra çöktürme havuzuna geçmektedir. Burada mikroorganizmalardan oluşan floklar sudan ayrılma ve arıtılan su deşarj edilmektedir. Havalandırma havuzunda gereken arıtma veriminin sağlanması amacıyla havuz içerisinde faaliyet gösteren askıda mikroorganizma miktarını (Mixed Liquor Suspended Solids-MLSS) ve MLSS'in organik içeriği olan

askıda uçucu katı madde mikroorganizma miktarını (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids-MLVSS) sabit bir değerde tutmak gerekmektedir. Bu nedenle biyokütlenin bir kısmı çöktürme kademesinde fazla çamur olarak sistemden atılırken diğer kısmı havalandırma bölümüne geri gönderilmektedir. Artan fazla çamur ise çamur işleme ünitelerine gönderilerek bertaraf edilmektedir. Biyolojik kütlenin aktif çamur sisteminde kalış süresi, organik maddeyle yükleme miktarı ve atıksuyun sistemdeki bekleme süresine göre çeşitli aktif çamur alternatifleri kullanılabilir (Azman, 2005).

Damlatmalı filtre sistemleri: Organik atıkların bir yüzeye bağlı mikroorganizmalar tarafından giderildiği metottur. Damlatmalı filtreler taş veya plastik dolgu malzemesinden oluşmaktadır. Atıksu bu filtre yatağından geçerken dolgu malzemesi üzerinde bakteriler biyofilm tabakası meydana getirmektedir. Kullanılan dolgu malzemesinin arasında bulunan boşluklar ile hava geçişi sağlanmaktadır. Mikroorganizmalar belirli bir kalınlığa ulaştıktan sonra, dolgulardan kopmakta ve çıkış suyundaki biyofilm parçacıkları son çökeltim havuzlarında çökelti olarak sudan ayrılmaktadır (Azman, 2005).

Stabilizasyon Havuzları: Atıksuların içindeki organik maddelerin ayrıştırılıp, zararsız hale getirildiği sistemlerdir. Stabilizasyon havuzlarının işletilmesi basit olup fazla mekanik ekipmana ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu sistemler aerobik, anaerobik ve fakültatif stabilizasyon havuzları olarak sınıflandırılmaktadır (Sarı, 2005).

➤ Aerobik stabilizasyon havuzları: Bunlar sığ havuzlar olup çözülmüş organik atıkların gideriminde, biyolojik arıtmadan geçmiş suların daha ileri derecede temizlenmesinde kullanılmaktadır (Sarı, 2005).

➤ Anaerobik stabilizasyon havuzları: Bu havuzlar çok kirli suları temizlemekte kullanılmaktadır. Tabana çöken katı maddeler, anaerobik şartlar altında gelişen bakterilerin etkisiyle ayrıştırılmaktadır (Sarı, 2005).

➤ Fakültatif stabilizasyon havuzları: Bu havuzlarda havuzun tabanında bir anaerobik bölge onun üzerinde ise aerobik bölge bulunmaktadır. Aerobik bölge için gerekli oksijen, güneş ışığının temas ettiği yüzey tabakasında üreyen alglerin gerçekleştirdiği fotosentez yoluyla sağlanmaktadır (Samsunlu, 1987).

Havalandırılmalı Lagünler: Havalandırılmalı lagünler, aktif çamur metoduna benzer özellikler göstermektedirler. Ancak bunlarda son çökeltim havuzundan sonra biyolojik çamur geri dönüşü uygulanmaz. Ayrıca bu sistemde atıksu bekleme süreleri diğer aktif çamur sistemlerine kıyasla çok uzundur. Havalandırma için oksijen temini dışardan suni

olarak verilebileceği gibi, sistemdeki fotosentez reaksiyonlarıyla da gerçekleşebilmektedir (Azman, 2005).

1.2.3. Kimyasal arıtma

Atıksulardaki bileşiklerin yapısını kimyasal madde ilavesiyle değiştirerek, bu bileşikleri arıtmaya kimyasal arıtma ismi verilmektedir. Genel olarak kimyasal arıtmada FeCl₃, H₂SO₄, HCl, Ca(OH)₂, FeSO₄, alüm gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Aktaş ve ark., 2001; Kestioğlu, 2001). Bu arıtma çeşidinde büyük miktarda inorganik kirlilikler giderilmekte, organik kirliliklerin giderilmesinde ise çok etkili olmamaktadır (Zouari, 1998; Şengül ve ark., 2002).

Koagülasyon: Tüm yüzey suları evsel ve endüstriyel atıksular kendiliğinden çökelemeyen veya çökme hızı çok düşük kolloidal ve askıda katı maddeleri içermektedir. Kendiliğinden çökelemeyen ve stabil halde olan bu taneciklerin fiziksel ve kimyasal etkilerle bir araya getirilmesi işlemi pıhtılaştırma (koagülasyon) olarak tanımlanmaktadır. Alüm, demir tuzları ve polielektrolit polimerler koagülant kimyasallar içerisinde yer almaktadır (Kurt, 2007).

Flokülasyon: Flokülasyon (yumaklaştırma), atıksuyun uygun hızda karıştırılması sonucunda koagülasyon işlemi ile oluşturulmuş küçük taneciklerin, birbiriyle birleşmesi ve kolay çökebilecek flokların oluşturulması işlemidir (Kurt, 2007).

Adsorpsiyon: Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve adapte olması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yer teşkil etmektedir (Metcalf, 2003).

Biyosorpsiyon: Bakteri, alg, mantar, küf gibi canlılarınsulu çözeltilerdeki atık maddeleri hücre yüzeyi veya içinde toplaması olarak tanımlanmaktadır (Sternberg ve ark., 2002). Bunun yanında son yirmi yıldır birçok biyokütle sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyoküteller, karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı fonksiyonel gruplar içermektedir (Chubar, 2004).

Kimyasal arıtma içerisinde ileri arıtma teknikleri de yer almaktadır. Konvansiyonel arıtma tesislerinde, uzaklaştırılmayan veya parçalanamayan dayanıklı maddelerin zararsız hale getirilmesi için uygulanan tekniklere ileri arıtım teknikleri adı verilmektedir. Bu çalışmada

ileri arıtma yöntemlerinden biri kullanıldığı için bu yöntemler 1.3 başlığı altında ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.

1.3. İleri Atıksu Arıtımı

Geleneksel atıksu arıtma sistemleri çıkışında, atıksuda kalan askıda katı madde (AKM), çözülmüş madde, inorganik madde, organik madde gibi kirleticilerin arıtımı için gerekli olan sistemlere ileri arıtma sistemleri denilmektedir (Barlas, 2002). Arıtılmış atıksuda geriye kalan bileşiklerin çevredeki potansiyel etkisi deşarj ortamına göre önemli değişiklikler göstermektedir. Her ne kadar askıda katı ve biyolojik olarak parçalanabilen organiklerin arıtımı için klasik ikinci kademe arıtma sistemleri yeterli olsa da deşarjın göl, nehir, dere veya hassas bölgelere yapılması durumunda daha fazla arıtım gerekmekte, bu da ileri arıtma sistemlerinin ilavesini zorunlu kılmaktadır. Örneğin, atıksudaki N ve P'nin alıcı ortamlarda ötrofikasyonu hızlandırdığı ve sucul büyümeyi artırdığı görülmüştür. Bu nedenle N ve P'nin kontrolü ve deşarjında sınırlandırma önem kazanmıştır (Gönder, 2004).

Bu maddelere ek olarak, evsel atıksuyun tipik özelliği bilinmekle birlikte geniş bir değişim aralığı bulunan bazı eser elementler ve bileşikler de yer almaktadır. Bu bileşikler arasında AKM, biyolojik olarak parçalanabilen organikler, öncelikli kirleticiler, nitrat, fosfor, diğer inorganikler, klorür, sülfat, yüzey aktif maddeleri sıralanabilmektedir (Metcalf ve Eddy, 1991).

İleri arıtma yöntemleri, membran filtrasyonu ile arıtım, iyon değiştirme, elektrokoagülasyon, fotoliz, fenton oksidasyonu, abiyotik prosesler, kimyasal oksidasyon olarak sıralanabilmektedir.

Membran Filtrasyonu ile Arıtım: Etkin ama pahalı bir seçenek olan membran filtrasyonu sık uygulanan ileri arıtma yöntemleri arasında bulunmaktadır. Bu teknoloji ile organik maddeleri tutabilen ve membran içeren nanofiltrasyon cihazlarının kullanımı gerekmektedir. Çoğu uygulamada, membran bozulmasını önlemek amacıyla ön arıtma gerekli olmaktadır. Bu ise maliyeti arttıran bir diğer unsur olarak ortaya çıkmaktadır. Membran sistemlerinin atıksudan boyayı uzaklaştırma, geleneksel yöntemlerle arıtılan suyun yeniden kullanılması ve bazı boyar maddelerin geri kazanımı gibi avantajları bulunmaktadır (Baklayave ark., 1998).

İyon Değişirme: İyon değiştirme atıksudaki istenmeyen anyon ve katyonların giderilmesinde kullanılmaktadır. Katyonlar hidrojen veya sodyum ile anyonlar ise hidroksil

iyonları ile yer değiştirmektedir. İyon değiştirici reçineler, organik ve inorganik yapıdaki maddelere bağlı fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Atıksu arıtımında kullanılan iyon değiştirici reçineler, pürüzlü üç boyutlu yapıların içine organik maddelerin polimerizasyonu ile birlikte yapılmaktadır (Öztürk ve ark., 2005).

Elektrokoagülasyon: Elektrokoagülasyon ile arıtma, koagülant maddenin elektroliz hücresinde, anot materyali olarak seçilmesi ve elektrik akımı ile ortama geçirilmesine dayanmaktadır. Kimyasal arıtmada, Fe (+2), Fe (+3) ve Al (+3) iyonlarının ilavesi ile koagülasyon işlemleri gerçekleştirilmektedir (Alinsafi ve ark., 2005).

Fotoliz: Fotoliz, ışık ya da bir başka elektromanyetik ışınım etkisiyle moleküllerin kimyasal bozunmaya uğraması ya da ayrışması olarak bilinmektedir. Fotoliz sırasında, yapay veya doğal ışık hedef molekül ile etkileşmekte ve hedef molekülün ara ürünlere direk olarak parçalanmasına yol açacak fotokimyasal reaksiyonlar indüklenmektedir. Böylece ara ürünlerin daha ileri ayrışması sonucunda mineral ve son ürünler oluşmaktadır (Zwiener veFrimmel, 2000; Saritha ve ark., 2007).

Fenton Oksidasyonu: Fenton oksidasyonu da biyolojik ve kalıcı organik kirleticilerin gideriminin sağlandığı İOP olarak kullanılabilir (Bidga, 1995). Fenton ile homojen oksidasyon Fe (+2) ve Fe (+3) iyonlarının varlığında hidrojen peroksit ile hidrojen peroksitin ürettiği serbest radikal zincir reaksiyonları sırasında gerçekleşmektedir (Tekin ve ark., 2006; Saritha ve ark., 2007). Fenton oksidasyonu, reaksiyon esnasında yüksek oksitleme kapasitesine sahip hidroksil radikallerinin (OH[•]) oluşumunu destekleyen kimyasal mekanizmalar içermektedir (Pignatello, 1992; Chamarro ve ark., 2001).

Abiyotik Prosesler: Birçok toksik ve biyolojik olarak ayrışmaya dirençli organik bileşikler, biyolojik atıksu arıtma tesislerine girmekte ve burada tam olarak giderilememektedir. Adsorpsiyon, sıyırma, uçurma gibi abiyotik giderimler bu bileşiklerde biyolojik arıtmadan daha önemli olabilmektedir (Metcalf ve Eddy, 2003).

➤ Adsorpsiyon; Adsorpsiyon işlemi özellikle biyokimyasal süreçler yardımı ile arıtımı hiç gerçekleşmeyen ya da çok zor gerçekleşen kirletici maddelerin arıtımında alternatif bir işlem olarak kullanılmaktadır (Metcalf, 2003). Adsorpsiyon yalnızca kirleticilerin faz değişimini gerektirmekte, parçalanma ve şekil değişimini gerektirmemektedir. Atıksu arıtımında sıklıkla kullanılan bir işlem olmamasına rağmen, arıtılmış atıksuların daha iyi bir kaliteye sahip olması için ileri arıtım yöntemi olarak da kullanılmaktadır. Gelecek vadeden bir yöntem olarak askıda katı madde, koku, organik maddeler, ağır metal ve boyar

madde gibi kirleticilerin gideriminde etkili bir yöntem olduğu kabul edilmektedir (Wang ve ark., 2004).

➤ Sıyırma ve Uçuculuk; Uçucu sentetik organik bileşikler olarak bilinen kimyasal bileşikler, su fazından havaya sıyırma ve uçurma ile geçirilmektedir. Sıyırma mekanik havalandırmadan dolayı aktif bir proses iken, uçurma difüzyon ile yönlendirilen pasif bir prostestir. Bu yöntemin aktif kullanımı, tıbbi ilaçlar gibi bazı maddelerin hidrofobik olmaları dolayısıyla gerçekleşmemektedir (Schwarzenbach ve ark., 2003).

➤ Abiyotik Hidroliz; Su ve sentetik organik bileşikler arasındaki reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Sentetik organik bileşiklerin metabolitlerine parçalanması sonucu oluşmaktadır. Sentetik organik bileşiklerden hidrolize karşı hassas olanlar alkil halidleri, amidleri, karbamik asitleri ve esterleri oluşturmaktadır (Connell, 1997).

➤ Abiyotik Oksidasyon; Atıksulardaki abiyotik oksidasyon, oksidanlar (O_2 , NO_3^- gibi) ve tipik olarak ilave oksijen içeren sentetik organik bileşikler arasındaki reaksiyonlardan oluşmaktadır. Bu proses, çözülmüş oksijenin konsantrasyonuna, nitrat ve sentetik organik bileşiğin özelliklerine bağlıdır. Abiyotik oksidasyon atık çamurların yüksek sıcaklıklarda yakılması, birçok sentetik organik bileşiğin mineralize olduğu etkili bir yöntem olarak bilinmektedir (Connell, 1997).

Kimyasal Oksidasyon: Kimyasal oksidasyon, zararlı bileşiklerin zararsız bileşiklere dönüştürülmesi veya daha sonraki arıtma işlemleri için uygun yapıya getirilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Bu ileri arıtma yöntemi serbest veya bileşik yapıda bulunan bir elementin oksidasyon düzeyinin artması ile sağlanmaktadır (Tünay, 1991).

Kimyasal oksidasyonun başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanmaktadır (Tünay, 1991);

- Organik bileşiklerin giderimi
- Dezenfeksiyon
- Renk giderimi
- Siyanür giderimi
- Sülfür giderimi
- Amonyak giderimi
- Demir ve mangan giderimi

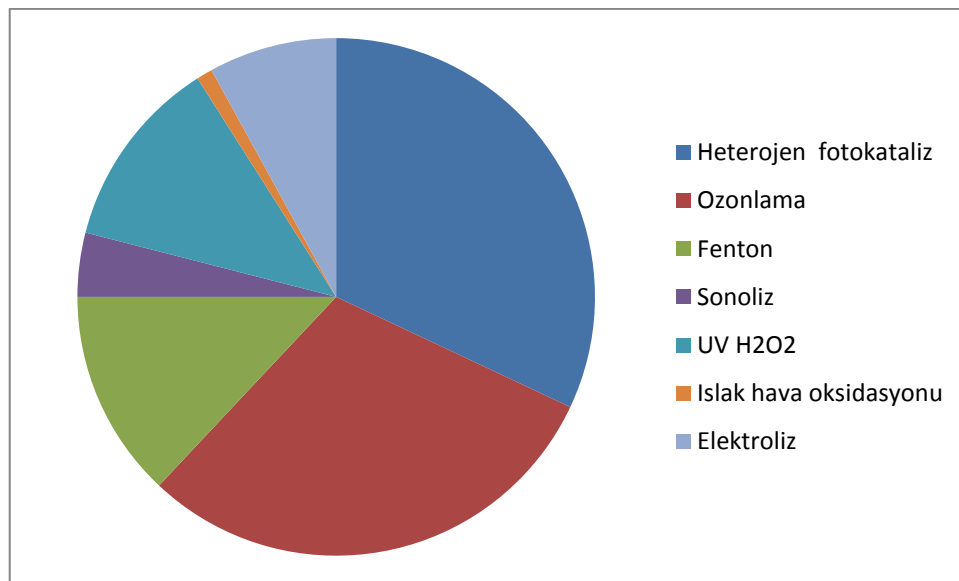
Bu kullanım alanları içerisinde organik bileşiklerin arıtılmasında kullanılan başlıca oksidasyon prosesleri aşağıda yer almaktadır (Tünay, 1991);

➤ Permanganat ile kimyasal oksidasyon: Permanganat Fe (+2), Mn (+2), S (-2), CN(-1), fenoller ve diğer tat ve koku oluşturan maddelerle reaksiyona girmektedir. Başlıca kullanım alanlarını, proses suyu hazırlanması (alg kontrolü, organik madde giderimi, Fe (+2), ve Mn (+2) giderimi), endüstriyel atıkların arıtılması (fenol giderimi, H₂S ve radyoaktif kirleticilerin giderimi) ve içme suyu arıtımı (tat ve koku kontrolü, fenol, Mn (+2), Fe (+2), H₂S giderimi) oluşturmaktadır (Tünay, 1991).

➤ Klor ile kimyasal oksidasyon: Klor H₂S, NO₂⁻, Mn (+2), ve Fe (+2)'yi kolaylıkla oksitlemektedir. Klor yaygın olarak dezenfeksiyon işleminde kullanılmaktadır. Klorun dezenfeksiyon verimliliği pH'ın azalması ile oksidasyon verimi ise pH'ın artması ile yükselmektedir (Tünay, 1991).

➤ Ozon ile kimyasal oksidasyon: Güçlü bir oksitleyici olan ozon atıksulardaki organik maddeler ve mevcut mikroorganizmalarla kolayca reaksiyona girmektedir. Endüstriyel atıksuların arıtılmasında ozon en çok fenol, tat ve koku, renk ve siyanür giderimi amaçları ile kullanılmaktadır. Ozonla gerçekleşen reaksiyonlar oldukça hızlı olmasına rağmen bu arıtma yönteminin maliyeti yüksektir (Tünay, 1991).

İleri atıksu arıtma sistemlerinde genel olarak kullanılan yöntemler Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. İlaç Hammaddelerinin Arıtımında Kullanılan İleri Arıtım Prosesleri Dağılımı
(Ohlenbusch ve ark., 2000).

Bu çalışmada ileri arıtma yöntemleri içerisinde yer alan ozonlama yöntemi kullanıldığı için bu metot alt başlık olarak detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

1.3.1. Ozonlama yöntemi

Ozon oda sıcaklığında gaz fazda bulunan renksiz ve sert kokusuyla 0,02-0,05 ppm (parts per million) konsantrasyonunda rahatlıkla fark edilebilen bir gazdır. Ozon gazı oldukça korozif ve zehirlidir. Su ve atıksu arıtımında kullanılan kimyasallar arasında serbest hidroksil radikalinden sonra en kuvvetli oksidant olarak bilinmekte ve bu özelliği ile birçok organik ve inorganik maddeyi oksitleyebilmektedir. Ozon gazı suda az çözüldüğünden, suya transferi sonrasında kısıtlayıcı bir rol oynamaktadır (EPA, 1999). Çizelge 1.1’de ozonun fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmektedir (URL 3).

Çizelge 1.1. Ozonun özellikleri

ÖZELLİKLER	
Moleküler formül	O ₃
Molar kütle	48 g/mol
Görünüm	Soluk mavi gaz
Yoğunluk	2,144 mg/cm ³ (0 ° C)
Erime noktası	-192 ° C, -314 ° C
Kaynama noktası	-112 ° C, -170 ° C
Çözünürlük içinde su	1,05 g/L (0 ° C)
Kırılma indisi (nD)	1,2226 (sıvı)

Ozon 3 adet oksijen atomundan meydana gelmekte ve her bir rezonansı tekli ve ikili bağlardan oluşmaktadır. Tekli bağ daha zayıftır ve serbest radikallerin oluşumuna neden

olmaktadır. Çift bağ daha güçlü olmakla beraber reaktif özelliğe sahip değildir. İki rezonans yapısı arasındaki dönüşüm oldukça hızlı olduğundan ozon yapısı iki rezonans yapının karışımından meydana gelmektedir (Şekil 1.2) (Kloos, 2002).



Şekil 1.2. Ozonun rezonans yapısı

Kimyasal olarak ozonun büyük bir kısmını kuvvetli elektrofilik doğası oluşturmaktadır. Ozonda iki atom oksijen bir molekül oluştururken, üçüncü atom ise bu iki atomdan ayrılmaya çalışmaktadır. Bu nedenle okside olabilen yapılarla üçüncü atom oksijen kolaylıkla birleşeceğinden, ozon çok güçlü bir oksidandır. Ozon, çeşitli bileşiklerle direk ve indirek reaksiyon (suda çözündüğünde oluşan radikal gruplarla) olmak üzere iki şekilde etkileşime girebilmektedir (Perincek ve ark., 2006).

Suda ozon ile reaksiyona giren organik ve inorganik maddeler ozon ihtiyacını belirlemektedir. Ortam koşulları ozonun etkinliği üzerinde önemli rol oynadığından, ortamdaki organik ve inorganik bileşiklerle olan reaksiyon mekanizmaları üzerindeki çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. Özellikle son dönemlerde tüm dünya gündeminde olan su kirliliğindeki artış ve gelecekte temiz su bulma kaygısı bu çalışmaları hızlandırmıştır (Gray ve Germain, 2006).

Organik maddeler ozon ile kısmi oksidasyona uğratılarak daha küçük moleküllü bozunabilir veya özümlelenebilir metabolitlere dönüşmektedir. Oluşan bu biyobozunur metabolitler biyolojik filtrelerden geçirildiğinde, tat ve koku giderimi sağlamakta ve sudan uzaklaştırılmış olmaktadır (EPA 1999, (3)).

Herhangi bir sebeple suya karışan veya suda oluşan poliaromatik, fenolik, aromatik-hetero-aromatik bileşikler, hümitik asitler, pestisitler ve alifatik organik bileşikler ozonla yükseltgenerek biyobozunur yan ürünlere dönüşmektedirler (Germain ve Gray, 2006). Organik bileşikler ve halojenleri içeren suların ozonlanması sonucu meydana gelen yan ürünler arasında en sık rastlananlar triholometan (THM)'lerdir. Ancak, ozonlamanın moleküler ozon mekanizması (pH 6-7) veya hidroksil radikalleri mekanizması (pH ≥7,5) üzerinden gerçekleşmesine bağlı olarak oluşan THM bileşikleri birbiriyle farklılık göstermektedir. Zaman içerisinde THM'lerin, sağlığa etkisi üzerine yapılan bazı çalışmalarda mesane ve bağırsak kanserine, gebelikte düşük tehlikesine, üreme, gelişme, karaciğer, böbrek ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere sahip oldukları ortaya

konmuştur (Hileman, 1992; Gallagher ve ark., 1998; Batterman ve ark., 1999; Wang ve ark., 2006).

Çizelge 1.2’de bazı organik bileşiklerin ozonla reaksiyonları sonucu oluşan yan ürünler gösterilmektedir (Anonymous, 1980).

Çizelge 1.2. Bazı organik bileşiklerin ozonla reaksiyonları sonucu oluşan yan ürünler (NRC, 1980)

Substrat	Ürünler
Fenantren	2/-Formil-2-Bifenilkarboksilik asit, 2/-Hidroksi metil-2-bifenil karboksilik asit, Difenid, Difenik asit
o,m,p-Krezoller	Salisilik asit, Maleik asit, Asetik asit, Okzalik asit, Glioksilik asit, Mezotartarik asit, Glikolik asit
2,4-Diklorfenol	Formik asit, Okzalik asit, Klorür iyonu, Asetik asit, Metil, Gliokzal
Fenol	Kinonlar, Hidrokinonlar, Rezorsinol, Katekoller, Gliokzalik asit, Gliokzal
İndol	2-Amino-benzaldehit,2-Amino-benzoik asit
Hümik asit	Malonik asit, Süksinik asit, Hekzanoik asit, Benzoik asit, Oktanoik asit, Glutarik asit, Adipik asit

Ozon, Fe (+2)’yi Fe (+3)’e, Mn (+2)’yi ise Mn (+4)’e oksitlemektedir. Bu oksidasyon sonucu demir ve mangan iyonları hidroksitleri ve/veya oksitleri halinde çökerek ortamdaki uzaklaşmaktadır. Çöken maddenin kimyasal formu işlem yapılan suyun özelliğine, ortamın sıcaklığına ve pH’ye göre değişiklik göstermektedir. Örneğin 1 mg/L Fe’yi ortamdaki uzaklaştırmak için 0,43 mg/L ozon, 1 mg/L Mn’yi ortamdaki uzaklaştırmak için ise 0,88 mg/L ozon gerekmektedir. Fe 6-9 gibi geniş bir pH aralığında oksitlenebilirken, Mn oksidasyonu pH 8 civarında mümkün olmaktadır. Bunun yanı sıra aşırı ozon kullanımı Fe

iyonu üzerinde etkili olmamakta fakat Mn iyonunun tekrar çözünmesine neden olmaktadır (Fawell ve ark., 2008).

Bromür iyonu içeren suların ozonlanması sonucunda ise bromat, bromoform, bromlanmış asetik asitler, asetonitriller, bromopikrin ve eğer ortamda amonyak varsa siyanobromür gibi bromlanmış yan ürünler oluşmaktadır. Ozonlanmış suda ölçülen bromür iyonu ve dezenfeksiyon yan ürün miktarlarının toplamı ham suda mevcut olan bromür iyonunun 1/3'ünü oluşturmaktadır. Bu sonuç bromür içeren ham suların ozonlanması sonucu belirlenemeyen bromlanmış yan ürünlerin varlığını göstermektedir (Fawell ve ark., 2008).

Ozon A.B.D 'de pek yaygın olarak kullanılan bir dezenfektan olmamasına rağmen Avrupa'da kabul görmesinin bir sonucu olarak, EPA ozonlamanın potansiyel kullanımının incelenmesi için araştırmalar başlatmıştır. Bu laboratuvar araştırmalarında ve pilot tesis projelerinde ozon kimyasal oksidant olarak kullanılmıştır. Çizelge 1.3'te ozonun su ve atıksulardaki kullanım amaçları gösterilmektedir (Metcalf ve Eddy, 1991)

Çizelge 1.3. Ozonun su ve atıksulardaki kullanım amaçları

İçme Suyu	Tat, koku ve renk giderimi Bakteri ve virüs giderimi Organik madde oksidasyonu Mikro kirleticilerin oksidasyonu Fe ⁺² ve Mn ⁺² oksidasyonu Arıtmadan önce biyolojik parçalanabilirliğin artırılması Su dezenfeksiyonu
Endüstriyel Atıksu	Tüm oksidasyon tipleri Detoksifikasyon Deodorizasyon Biyolojik arıtmadan önce
Evsel Kaynaklı Atıksular	Arıtılmış suyun dezenfeksiyonu Deodorizasyon Tesislerde alg kontrolü

Ozonlama prosesinin avantajları:

- Ozonlama sisteminin ilk yatırım maliyeti yüksek olmasına rağmen işletme masrafları yüksek değildir. Bu sistem yalnızca ozon üretimi için gerekli enerji maliyetini içermektedir.
- Ozon üretimi için gerekli enerji fazladır, fakat bu diğer ileri arıtım yöntemlerinden fazla değildir.
- Ozon, atıksu arıtımında kullanılan diğer kimyasal maddelere göre yüksek reaktiviteye ve oksitleme gücüne sahiptir.
- Ozonun tekstil atıksularının arıtımında da etkili olduğu görülmüştür.
- Ozonun dezenfektan özelliği diğer dezenfektanlarla karşılaştırıldığında daha iyidir.
- Ozonlama ile çoğu organik ve inorganik kirleticiler suda zararsız veya daha az zararlı bileşiklere ve maddelere ayrıştırılmaktadır. Bu zararsız madde ve bileşikler, daha sonra çöktürme, filtrasyon ve biyolojik prosesler gibi konvansiyonel metotlarla kolayca ayrıştırılabilmektedir.
- Klorlama sonucu ortaya çıkan çeşitli klorlu hidrokarbonlar, kloraminler ve klorofenoller gibi zehirli maddeler ve rahatsız edici reaksiyon ürünleri oluşmamaktadır.
- Ozonla oksidasyon sonucunda çamur oluşmamaktadır (Kiang ve Metry, 1982., EPA, 1999).

Ozonlama prosesinin dezavantajları:

- Ozonlama prosesinin ilk yatırım maliyeti yüksektir.
- Ozonlama prosesi tek başına kullanıldığında ekonomik olmamaktadır. Ancak kompleks atıksu arıtma tesislerinde arıtma ünitesi olarak kullanılabilir.
- Ozonlama prosesinin verimi su kalitesine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda organik maddelerin olduğu bir ortamda verim önemli ölçüde azalmakta, ozon tüketimi ise artabilmektedir. Çünkü ozonun okside etme etkileri seçici değildir ve ozonun büyük bir kısmı hedef dışı bileşiklere gitmektedir.
- Ozon kararsız bir gaz olduğundan, taşınamaz ve depolanamaz. Bu nedenle yerinde üretilmesi gerekmektedir (Kiang ve Metry, 1982; EPA, 1999.).

Ozonlama metodunun birçok alanda uygulaması bulunmaktadır. Ancak yüksek maliyeti dolayısıyla ilk arıtım için çok tercih edilmemektedir. Konvansiyonel atıksu arıtma

tesislerinde giderilemeyen kirleticiler için ikinci bir arıtma yöntemi olarak uygulanabilmektedir.

1.4. Atıksularda Bulunan Kimyasal Maddeler

Çeşitli yollarla sulara karışan kirleticiler içerisinde kimyasal kirleticiler önemli bir yer oluşturmaktadır. Su, toprağa geçerken filtre olayı nedeniyle içinde bulunan maddeler, kısmen veya tamamen temizlenmekte fakat bu defa da toprakta bulunan madensel tuzlar gibi maddeler eriyerek suya karışmaktadır. Bu nedenle yeraltı sularının içerisinde yüzeysel sulara göre daha fazla miktarda mineral bulunmaktadır. Bu mineraller içerisinde flor ve kalsiyumun yer alması avantaj sağlamaktadır. Doğa tarafından meydana gelen bu bozulmanın dışında, insanların tarımsal etkinlikler sonucu kullandıkları maddeler, ilaç atıkları, endüstriyel ve evsel faaliyetler gibi nedenlerle istenmeyen kimyasal maddeler sulara karışmaktadır. İçme ve kullanma sularında bulunan bu kimyasallar sağlık açısından çeşitli problemlere sebep olmaktadır. Su kaynaklarında bulunan kimyasal kirleticiler içerisinde pestisit, fenol, ağır metaller, ilaç sektörü için üretilen ham maddeler ve laboratuvar atıkları yer almaktadır. Ayrıca yapısında azot atomu içeren, bitki metaboliti sınıfında bulunan alkaloidler de bu kimyasallar içerisinde bulunmaktadır (Armstrong, 1998).

Kimyasal madde içeriği fazla atıksular düşük ve orta derecede BOİ₅, KOİ ve AKM içermelerine rağmen içerdikleri kararlı yapıları kimyasallardan dolayı biyolojik olarak bozunurlukları düşüktür (Alaton ve Gürses, 2003).

Günümüzde Avrupa Birliği ülkelerinde kayıt altına alınmış 100.000 farklı kimyasal madde bulunmaktadır. Bunlar içerisinde, insan ve veteriner ilaçlarının kullanımı oldukça fazladır. Bu ülkelerde insan ve veteriner ilaç yapımında yaklaşık 4000 farklı madde kullanılmaktadır. Ülkemizde ilaç hammaddeleri üretim tesislerinde ise 96 değişik madde üretilmektedir (Duman, 2006).

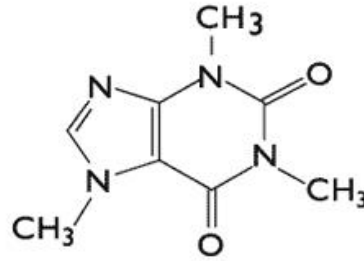
İlaç sanayinde, proses boyunca oldukça farklı kimyevi hammadde ve katkı maddeleri kullanılmaktadır. Üretim sonrası atık olarak suya karışan bu kimyasal maddeler ya özelliğini koruyarak ya da atıksuda bulunan diğer kimyasal maddelerle reaksiyona girerek arıtılması daha da güç atıksular meydana getirmektedir. Bu atıksularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi çevresel açıdan önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tip suların arıtılmasında, atık suyun içeriğindeki kompleks yapıları organik

maddelerin biyolojik veya kimyasal olarak tamamen parçalanamaması gelmektedir. Bu sebeple birden fazla arıtım aşamasına ihtiyaç duyulması söz konusu olmaktadır (Andreozzi ve ark., 1999; Neyens ve ark., 2003; Benatti 2006; Duman 2006; Sert 2006). Şekil 1.3'te ilaç hammaddelerinin sucul ortama taşınımı gösterilmektedir.

Birçok endüstri alanında üretilen kimyasal ham maddelerden birini de kafein oluşturmaktadır.

1.4.1. Kafein

Kafein beyaz kristalize toz şeklinde bulunan, hafif acı ve kokusuz bir maddedir. Kahve (*Coffea arabica*) bitkisinin tohumlarında, çay (*Tea sinensis*) yapraklarında ve kakao (*Theobroma cacao*) ağacının tohumlarında bulunmaktadır. Kafein dört tane azot atomu içeren iki halkalı pürin alkaloid yapısında bir bileşiktir. Alkaloidler ikincil bitki metabolitleri sınıfındadır ve bitki metabolizmasında aminoasitlerden türeyen bazı doğal organik ürünler olarak bilinmektedirler (Duman, 2006). Şekil 1.4 'te kafeinin kimyasal formülü görülmektedir (URL,4) .



Şekil 1.4. Kafeinin kimyasal şekli

Çizelge 1.4.'te ise kafeinin detaylı bir şekilde fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Çizelgeye göre, kafeinin diğer birçok kimyasala göre suda çözünürlüğünün yüksek olduğu görülmektedir (Duman, 2006).

Çizelge 1.4. Kafeinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

KAFEİN	
Diğer adı	1,3,7-trimetil-1H-pürin-2,6 (3H,7H)
Moleküler formülü	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Moleküler ağırlığı	194,19 g/mol
Yoğunluk	1,23 g/cm ³
Erime noktası	235–238 °C
Kaynama noktası	178 °C
Çözünürlük	2,17 g/100 ml (25 °C)

Kafein 1991 yılında en yaygın kullanılan ülkelerde yaklaşık olarak günlük kişi başına 70 mg/L tüketilirken, 1995 yılında Avustralya’da bu değerin 190-410 mg/L’ye çıktığı bulunmuştur. Çalışmalar kafeinin insan vücudunda değişmeden veya metabolitleri şeklinde kaldığını ve sonuçta üre olarak atıldığını göstermiştir (Boyd ve ark., 2003).

Kafein gıdalarda bazı besinlere ve içeceklere lezzet katmak, bazı alkolsüz içeceklere hafif acı bir tat kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Klinikte ağrı kesicilere ve zayıflatma amacıyla bazı diyet ilaçlarına da ilave edilmektedir. Bu nedenle günlük kafein alımı hesaplanırken sadece besinlerdeki değil, ilaçlardaki içeriği de göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Çeşitli içecek ve yiyecek çeşitlerinde bulunan kafein miktarları Çizelge 1.5’te gösterilmektedir (Lombardo, 1986).

Çizelge 1.5. Çeşitli içecek ve yiyeceklerde bulunan kafein miktarı

Besin – İçecek	Kafein (mg)
Hazırkahve (250 ml)	60–90
Çay (250 ml)	
Açık	40–50
Koyu	60–75
Kola (374 ml)	40–50
Çikolata (50 gr)	10–15
Yeşil çay	25
Portakallı gazoz	40
Cappuccino (1 fincan)	100
Diyet kola (1 kutu)	38–45
Ice tea (330 cc)	70
Türk kahvesi (1 fincan)	57

Kafein, yetişkinler ve 12 yaşını aşmış çocuklar için günlük 100-200 mg kullanılabilir. Bu miktar 3 ya da 4 saatte bir tekrarlanabilir. Ancak bu oranın aşılması gerekmektedir. Kafein etkisini kısa sürede gösteren bir maddedir. Sinir sistemi, kalp ve damarları etkilemekte, merkezi sinir sistemini uyarmakta, kalpte kas performansını, solunum hızını, uyanıklığı ve dikkati artırmakta, yorgunluğu azaltmaktadır. Günde 15-20 fincan kahve içilmesi ile bağımlılık görülmeye başlanmaktadır. Aşırı dozda

alınma durumunda önemli ölçüde bulantı/kusma, anksiyete, kardiyak aritmiler, nöbetler (konvülsiyonlar) yapabilmektedir. Ayrıca bronş düz kasında gevşeme meydana getirmekte, çizgili kaslarda ve gastrik asit salgılanmasında uyarıcı olarak görev yapmakta, böbrek kan akımını artırmakta ve hafif diüretik etki göstermektedir (Dursun, 2011).

Hamilelik ve emzirme süresince ise kafein tam olarak kesilmese bile dikkatle kullanılmalıdır. Hamileliğin ilk dönemlerinde yüksek miktarda kafein (4 fincan kahve) kullanımının düşük tehlikesini artırmasına, emzirme döneminde ise bebeğin uyuma güçlüğü çekmesine ve hiperaktif olabileceği sonucunu ortaya çıkarmıştır (Dursun, 2011).

Kafeinin atıksu arıtma tesisi çıkışında ve sucul ortamlarda eser miktarlarda dahi tespit edilmesi ve bunların sucul ortamlardaki canlılara olan olumsuz etkilerinin ortaya çıkması, atıksu arıtma tesisi dizaynlarına yeni yaklaşımların getirilmesine neden olmuştur. Geleneksel atıksu arıtma tesisleri büyük hacimlerde ve tesise düzenli gelen organik ve inorganik maddelerin giderimi üzerine projelendirilmiştir. Dolayısıyla kafein gibi maddelerin giderimi yeterli oranda sağlanamamaktadır (Roberts ve Thomas, 2006).

Yapılan birçok çalışmada kafeinin atıksu arıtım tesislerinde tamamıyla giderilmediği ve çıkış sularında yer aldığı bulunmuştur (Ternes, 1998; Boyd ve ark., 2003; Metcalfe ve ark., 2003; Gagn et ve ark., 2006; Roberts ve Thomas, 2006). İsviçre atıksu arıtma tesislerinde girişte ölçülen kafein miktarı 7-73 µg/L iken çıkışta kafein miktarı 0,03-9,5 µg/L olarak tespit edilmiştir (Ignaz ve ark., 2003). Atıksu  ıkış sularındaki kafeinin konsantrasyonu, Amerika'da >100 µg/L, Kanada'da 20-300 µg/L, İsvi 'te 34 µg/L olarak  l lmüştür (Boyd ve ark., 2003). Almanya'da atıksu arıtma tesisi girişinde kafein konsantrasyonu 76-147 µg/L, çıkışında ise 0,009-0,19 µg/L  l lmüştür (Ternes ve ark., 2001).

Atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında yer alan kafeinin alıcı ortama deşarj edilmesi sonucunda kafein yüzey sularına, yeraltı sularına ve içme sularına karışmaktadır (Sacher ve ark.,2001; Heberer, 2002; Bendz ve ark., 2005).

Bu çalışmada, atıksularda bulunan kafeinin farklı dozlarının ozonlama yöntemiyle giderimi amaçlanmıştır. Optimum ozonlama süresinin belirlenmesi için farklı ozonlama süreleri denenmiştir. Ozon verilmemiş ve ozon verilmiş evsel atıksular HPLC cihazında  l lerek içerisindeki kafein miktarları tespit edilmiştir. Bahsi geçen atıksularda ayrıca pH, oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP),  z nmüş oksijen, alkalinite ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) gibi standart parametreler de  l lmüşt r.

Sonuç olarak, farklı dozlardaki kafeinin optimum ozonlama süreleri tespit edilmiş ve yüzde giderimleri hesaplanmıştır. Bu sayede hedeflenen minimum maliyetle optimum kafein giderimi sağlanmıştır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

Tez kapsamında biyolojik arıtma sonucunda açığa çıkan çıkış suyu alınmış ve ileri arıtma yöntemlerinden ozonlama metodu kullanılmıştır. Biyolojik arıtmada kullanılan aşı çamur, Kayseri İleri Atıksu Arıtma tesisinden alınmış ve ardışık kesikli reaktörde adaptasyonu sağlanmıştır. Bu sisteme kafeinde içeren sentetik evsel atıksu (600 mg/L KOİ) verilmiştir. Biyolojik sistemin çamur yaşı 10 gün ve hidroluk bekletme süresi 24 saat seçilmiştir Her döngü süresinin sonunda ozonlama metodunun uygulanabilmesi için 1 L numune alınmıştır.

2.1.1. Deneysel tasarım

400 mg/saat kapasiteli ozon cihazına (Opal OG 400, Türkiye) bağlanan hava taşı çıkış suyunun bulunduğu 1 L'lik cam beher içerisine yerleştirilerek sabit dozda ozon verilmiş ve tam karışım için karıştırıcı (Heidolph MR Hei-Standard) 250 rpm'de çalıştırılmıştır. Oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP), pH ve sıcaklık ve çözünmüş oksijen (ÇO) problemleri de numunenin bulunduğu beher içerisine konularak ölçümler yapılmıştır. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), alkalinite, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve 436, 525, 620 nm dalga boylarında renk (Hach Lange DR 5000, ABD) analizleri için beherden numuneler, reaksiyon hızını değiştirmeyecek şekilde alınmıştır. Şekil 2.1'de ise çalışma düzeneği görülmektedir.



Şekil 2.1. Çalışma düzeneği

2.2. Metot

2.2.1. Analizler

2.2.1.1. pH ve sıcaklık ölçümü

pH metre (WTW Multi 340i, Almanya) ile hem giriş hem de çıkış suyunda pH ve sıcaklık ölçülmüştür. Çalışmalar $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta ve pH $8\pm 0,5$ 'te yapılmıştır. Nötr pH'larda ozonun çözünürlüğü düşük olduğundan reaksiyon hızı da düşüktür. Düşük pH'larda moleküler ozon reaksiyon verirken yüksek pH'larda oluşan radikaller reaksiyon vermektedir.

2.2.1.2. ORP ölçümü

Oksidasyon redüksiyon potansiyeli (ORP) ölçümü, ORP cihazı (M300, Mettler Toledo Greisensee, İsviçre) kullanılarak yapılmıştır.

2.2.1.3. Ozonlama metodu

Ozonlama metodu ozon jeneratörü (Opal OG 400, Türkiye) kullanılarak yapılmıştır. Sisteme $0.042\text{ m}^3/\text{h}$ akış hızında ozon verilmiştir. Ozon jeneratörünün konsantrasyonu % 5-6, kapasitesi 400 mg/saat, elektrik sarfıyatı 100 W'dir.

2.2.1.4. Alkalinite ölçümü

Ozonlamayı etkileyen parametrelerden biri olan alkalinite tayini dijital büret, manyetik karıştırıcı, otoklavlanabilir kapaklı şişe, H_2SO_4 ve metil oranj kullanılarak yapılmıştır. Alkalinite tayini için EPA (1999) metodu kullanılmıştır.

2.2.1.5. Çözünmüş oksijen ölçümü

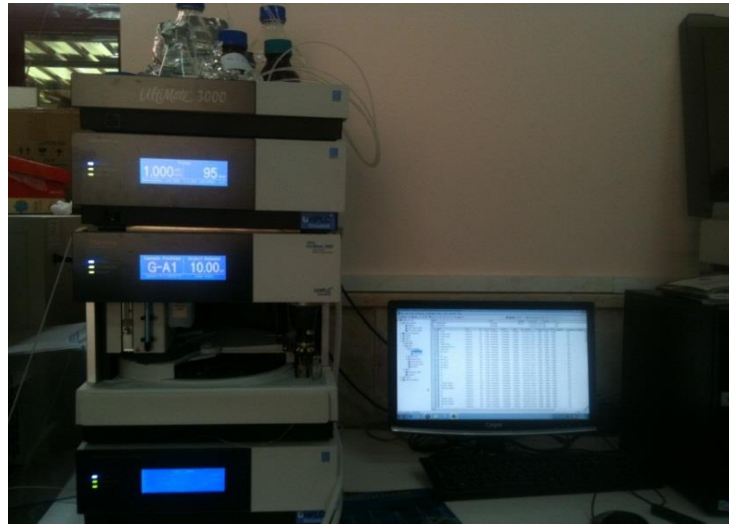
Kararsız yapıda olan ozon su içinde hemen bozularak oksijene dönüşmektedir. Bunun için oksijen metre (WTW Multi 340i, Almanya) kullanılarak numune içerisindeki çözünmüş oksijen miktarı ölçülmüştür.

2.2.1.6. KOİ ölçümü

Ozonun organik madde yüküne etkisini tespit etmek için KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ölçümü, HACH/DR 5000 spektrofotometre (HACH Company, Loveland, CO., ABD) ve test kitleri kullanılarak yapılmıştır.

2.2.1.7. Kafein ölçümü

Kafein giderim miktarlarının belirlenmesi amacıyla HPLC cihazı kullanılmıştır. HPLC yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacık boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği artırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için bir basınç uygulanması gerekir. Bu yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, element türlendirilmesinde en yaygın biçimde uygulanan kromatografi türüdür. Şekil 2.2’de çalışmalar boyunca kullanılan HPLC cihazı görülmektedir.



Şekil 2.2. HPLC cihazı

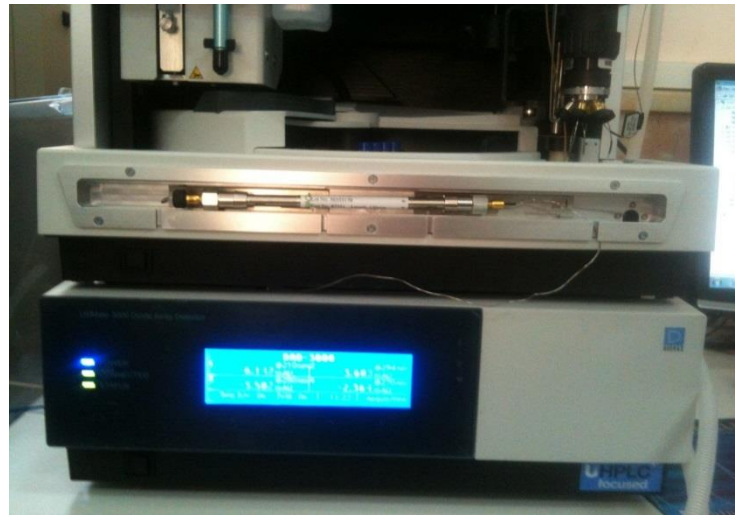
Standart HPLC donanımı temel olarak 4 bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler sırasıyla pompa, enjektör, kolon (sabit faz) ve dedektör olup Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’te gösterilmektedir.



Şekil 2.3. HPLC cihaz pompası



Şekil 2.4. HPLC cihaz enjektörü

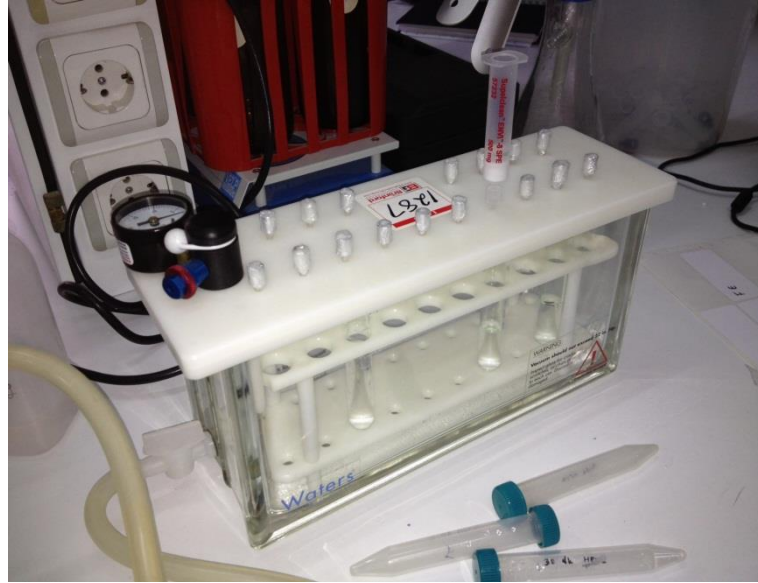


Şekil 2.5. HPLC cihaz kolonu ve detektörü

Kafein miktarının ölçülmesi için değişen konsantrasyonlara ve zamanlara göre HPLC cihazında ((Dionex, Sunnyvale, CA, ABD), Alltima™ (C8, 5µm, 4,6 x 150mm) kolonu ve DAD detektörü kullanılarak 254 nm'de ölçüm yapılmıştır. Analizlerde kullanılan mobil faz (80:20) 50mM KH₂PO₄, pH:3, Methanol) HPLC cihazından 1ml/dk akış hızında geçirilmiştir. Oluşturulan kalibrasyon çözeltileri ile hazırlanan kalibrasyon eğrileri kullanılarak numunedeki kafein konsantrasyonları ppb olarak ölçülmüştür.

SPE (Solid Phase Extraction-Katı Faz Ekstraksiyonu)

HPLC cihazında piklerin düzgün ve temiz çıkması, istenmeyen kimyasalların numuneden uzaklaştırılması için ekstraksiyon yapılması gerekmektedir. Bunun için ENVI-8 SPE Tube (Supelco™, St. Louis, MO, ABD) kullanılmıştır. SPE işleminde kullanılan kolonların önce aktif hale gelmesi gerekmektedir. Bunun için 2,5 ml/dk akış hızında sırasıyla metanol ve ultra saf su geçirilmiştir. SPE kolonları aktif olduktan sonra numuneler 5 ml/dk akış hızında, ekstraksiyon manifoldu (Waters, ABD) kullanılarak vakum pompası yardımıyla süzme işlemi tamamlanmıştır. Şekil 2.6'da çalışmada kullanılan ekstraksiyon manifoldu gösterilmektedir.



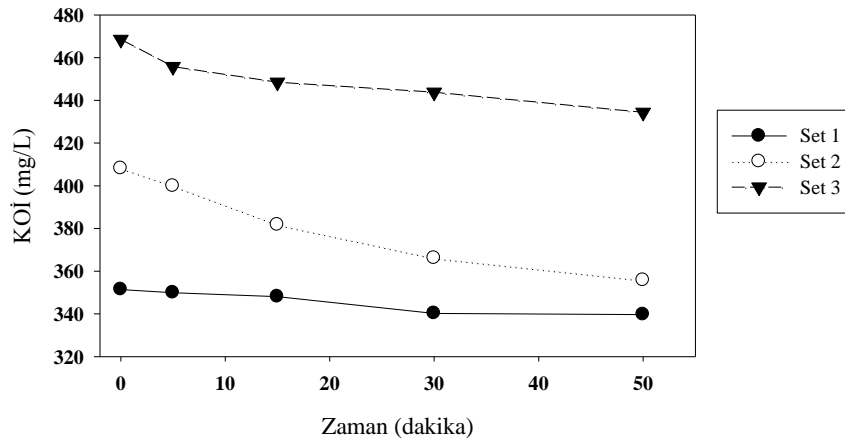
Şekil 2.6. SPE yönteminde kullanılan manifold sistemi

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmalar biyolojik arıtma sonrasında deşarj edilen evsel atıksu karakterizasyon örneği kullanılarak farklı günlerde 3 set halinde yapılmıştır. Biyolojik arıtmanın uygulandığı sistem, aynı koşullar altında beslenip çalıştırılmış olmasına rağmen, sistemin performansında değişiklikler görülebilmektedir. Bu nedenle setlerin başlangıç koşulları arasında farklar gözlenmiştir.

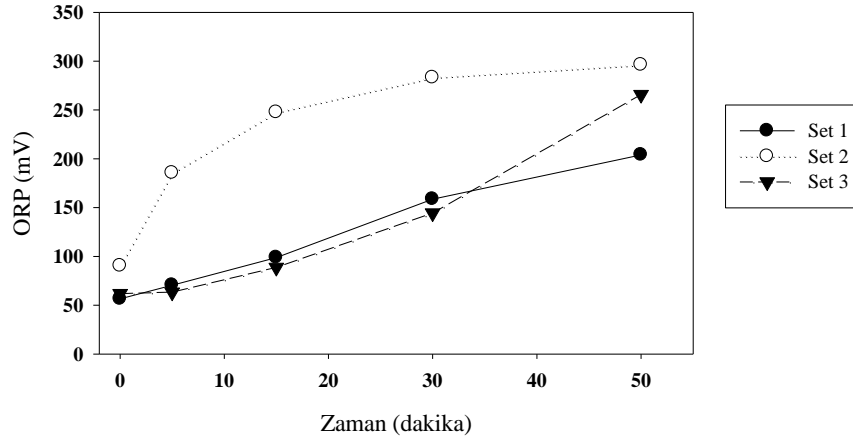
3.1. Ozon Süresinin Belirlenmesi

Çalışmada biyolojik arıtma çıkış suyundan 1 L numune alınmıştır. Sisteme kafein verilmeden önce 3 set şeklinde 50 dakika boyunca ozon verilmiştir. Sisteme ozon verildiğinde Şekil 3.1’de görüldüğü gibi KOİ değeri tüm setlerde ozon süresi arttıkça azalmıştır. Set 1’de biyolojik arıtma çıkışında 351 mg/L olan KOİ değeri 50 dakika ozonlamadan sonra 339 mg/L’ye düşmüştür. Set 2’de KOİ değeri 408,1 mg/L iken 50 dakikanın sonunda 355,7 mg/L olmuştur. Set 3’te ise 468,5 mg/L olan KOİ değeri 50 dakika ozonlama sonunda 434,4 mg/L olarak ölçülmüştür. 50 dakika ozonlama sonucu 3 sette ortalama %8 KOİ giderimi sağlanmıştır. Bununla beraber 30. dakikadan sonra KOİ gideriminde önemli bir değişiklik olmamıştır.



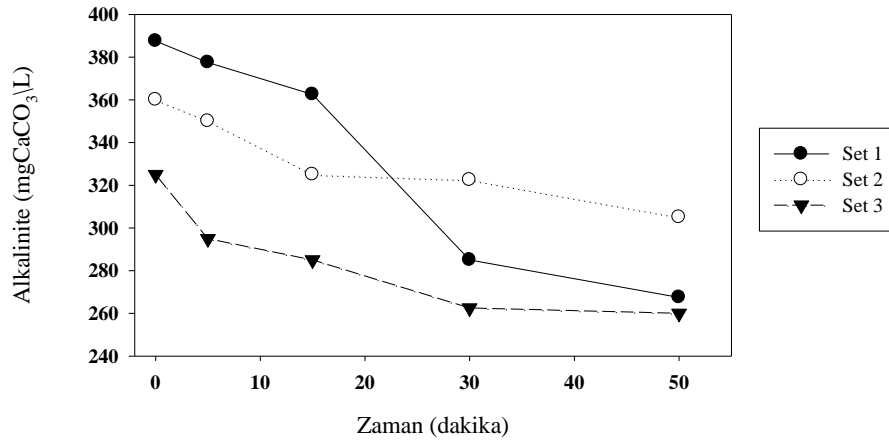
Şekil 3.1. Ozonlama süresine göre KOİ giderimi

Şekil 3.2’de ozonlama ile değişen ORP değerleri görülmektedir. 50 dakika ozon verilen sistemde ORP değerlerinin 0. dakikaya göre ortalama 4 kat arttığı Şekil 3.2’de görülmektedir. Burada görüldüğü gibi ilk 30 dakikada ortalama 3 kat artan ORP değerlerinde 30. dakikadan sonra önemli bir değişiklik görülmemiştir.



Şekil 3.2. Ozonlama süresine göre ORP değerleri

Şekil 3.3'te ise ozonlama süresi ile değişen alkalinite değerleri görülmektedir. Bu şekilde görüldüğü gibi 50 dakika ozonlama sonucu alkalinite değerleri giderek azalmıştır. İlk 30 dakikada ortalama %17 giderim olurken 30. dakikadan sonra giderim ortalama %5 olmuştur.



Şekil 3.3. Ozonlama süresine göre alkalinite sonuçları

Bu grafiklerden anlaşıldığı üzere giderim verimleri, maliyeti ve toksik etkisi de dikkate alındığında optimum ozonlama süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

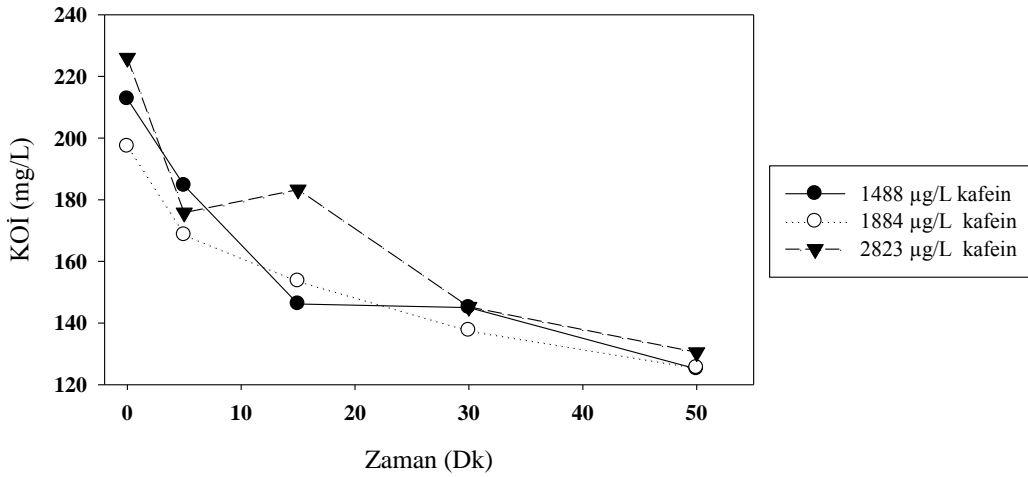
3.2. Kafein Verildikten Sonra Ozonlamanın KOİ Giderimine Etkisi

Biyolojik olarak arıtılmış sentetik evsel atıksudan alınan 1 L numunede optimum ozon süresi belirlendikten sonra HPLC ile kafein miktarı ölçülmüş daha sonra sisteme ozon verilmiştir. Beher içerisine alınan bu numune 50 dakika boyunca ozona tabi tutulmuştur. 0,

5, 15, 30 ve 50. dakikalarda pH, çözülmüş oksijen, ozon ve ORP miktarları beher içerisinde yerleştirilen problemlerle belirlenmiş; alkalinite, renk, KOİ ve HPLC analizleri için ise belirlenen dakikalarda numuneler alınmıştır. Aşağıdaki alt başlıklarda, içerisinde farklı dozlarda kafein bulunan atıksuda ozonun KOİ, ORP, alkalinite ve kafein giderimi üzerine etkisi görülmektedir.

Evsel ve endüstriyel atıksuların (özellikle endüstriyel) kirlilik derecesini belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden biri olan kimyasal oksijen ihtiyacı, sudaki yükseltgenbilir maddelerin kimyasal yolla oksitlenmeleri için gerekli oksijen miktarıdır. Kimyasal oksidasyon esnasında ortamda var olan organik ve inorganik maddeler oksitlenmektedir (Samsunlu, 2005). Şekil 3.4'te biyolojik arıtma çıkışında farklı dozlarda kafein içeren atıksuda 0, 5, 15, 30 ve 50. dakikalara ait ozon sürelerine bağlı olarak değişen KOİ değerleri gösterilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi ozonlama miktarı arttıkça KOİ değerlerinin azalması, organik ve inorganik maddelerin oksitlenerek giderildiğini göstermektedir.

1488 µg/L kafein içeren atıksuda 0, 5, 15, 30 ve 50. dakikalarda ozon sürelerine göre değişen KOİ miktarları görülmektedir. Biyolojik arıtma çıkışında 212,7 mg/L olan KOİ miktarı 30. dakikada 145 mg/L'ye, 50 dakika ozonlama sonucunda ise 125,1 mg/L'ye düşmüştür. İlk 30 dakikada %32 giderim, 30. dakikadan sonra %14 oranında giderim olmuştur. 1884 µg/L kafein içeren atıksuyun KOİ değeri 197,3 mg/L iken 30 dakika ozon verildikten sonra 137,6 mg/L, 50 dakika ozonlama sonunda da 125,5 mg/L olmuştur. İlk 30 dakikada KOİ giderimi %31 iken 30. dakikadan sonra KOİ giderimi %9 olmuştur. 2823 µg/L kafein içeren atıksuda ozonlanmadan önce ölçülen KOİ değeri 226 mg/L iken 30. dakikanın sonunda 145,2 mg/L, 50 dakika ozonlandıktan sonra 130,5 mg/L olmuştur. İlk 30 dakikada KOİ giderimi %35 iken 30. dakikadan sonra KOİ giderimi %8 olmuştur.

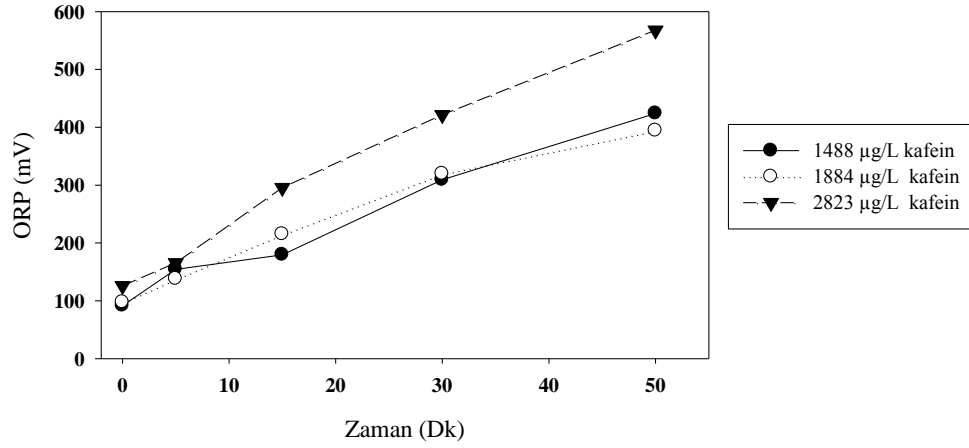


Şekil 3.4. Farklı konsantrasyonlarda kafein içeren atıksuda ozonlamanın KOİ üzerine etkisi

3.3. Kafein Verildikten Sonra Ozonlamanın ORP Üzerine Etkisi

ORP'nin artması ortamın aerobik olduğunu ve ortamda oksidasyon prosesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 3.5'te farklı konsantrasyonlarda kafein içeren atıksuyun 0, 5, 15, 30 ve 50 dakika ozonlanmasına bağlı olarak değişen ORP değerleri gösterilmiştir. Bu şekilde ozon çözünürlüğü arttıkça ORP doğru orantılı şekilde yükselmiştir.

Grafikte görüldüğü gibi 1488 µg/L kafein içeren atıksuda, biyolojik arıtma çıkışı yani 0. dakikada 91,6 mV olan ORP değeri 50 dakika ozonlama sonucunda 423,8 mV olmuştur. 1884 µg/L kafein içeren atıksuda 97,3 mV ORP değeri ile başlarken 50 dakika sonunda 394 mV'a ulaşmıştır. 2823 µg/L kafein içeren atıksuda ise 125,8 mV ile başlayan ORP değeri 50 dakika ozonlandıktan sonra 567,5 mV değerine ulaşmıştır.

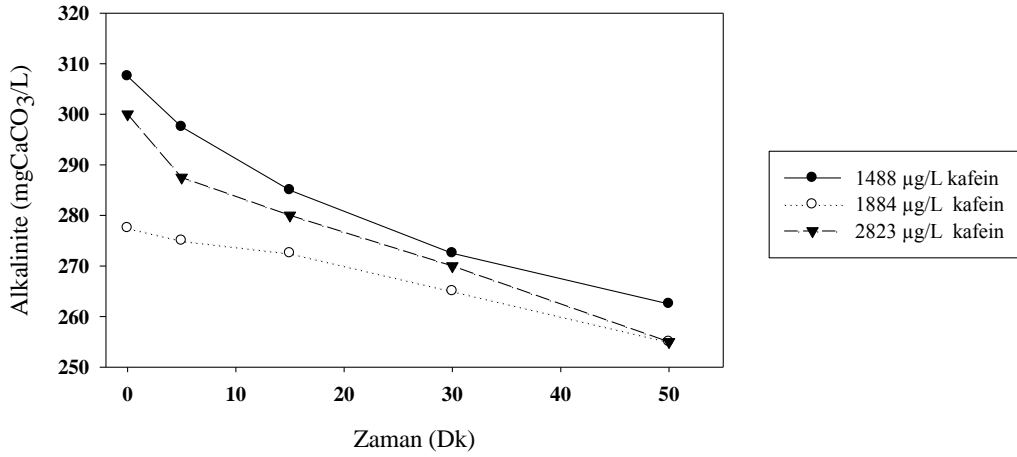


Şekil 3.5. Farklı konsantrasyonlarda kafein içeren atıksuda ozonlamanın ORP üzerine etkisi

3.4. Kafein Verildikten Sonra Ozonlamanın Alkalinite Üzerine Etkisi

Bir suyun alkalinitesi, o suyun asitleri nötrale edebilme kapasitesidir ve su içerisindeki bikarbonat miktarını göstermektedir. Ayrıca atıksularda bulunan biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik asit tuzları da alkaliniteyi oluşturmaktadır.

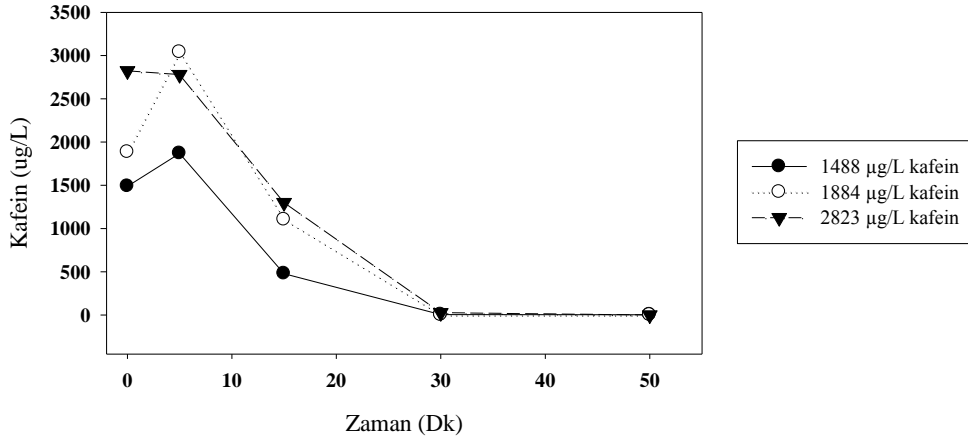
Şekil 3.6'da farklı dozlarda kafein içeren atıksuyun ozonlama süresi ile değişen alkalinite sonuçları gösterilmektedir. Burada biyolojik arıtma çıkışında 1488 µg/L kafein içeren atıksuda alkalinite miktarı 307,5 mgCaCO₃/L olarak hesaplanmış, çıkışta bu değer 262,5 mgCaCO₃/L'ye kadar düşmüştür. İlk 30 dakikada alkalinite de ki giderim %11 iken 30. dakikadan sonra giderim %3 oranında olmuştur. 1884 µg/L kafein içeren atıksuda alkalinite 277,5 mgCaCO₃/L iken 50. dakikada 255 mgCaCO₃/L'ye düşmüştür. 30 dakika boyunca ozonlanan atıksuda giderim %5, 30. dakikadan sonra giderim %3'tür. 2823 µg/L kafein içeren atıksuda 300 mgCaCO₃/L ile başlayan 0. dakika, 50 dakika ozon sonucunda alkalinite miktarı 255 mgCaCO₃/L'ye düşmüştür. İlk 30 dakikada giderim %10 iken 30. dakikadan sonra giderim %5 oranındadır. Şekil 3.6'dan anlaşıldığı üzere alkalinite miktarının düşmesi bu maddelerin parçalandığını göstermektedir.



Şekil 3.6. Farklı konsantrasyonlarda kafein içeren atıksuda ozonlamanın alkalinite üzerine etkisi

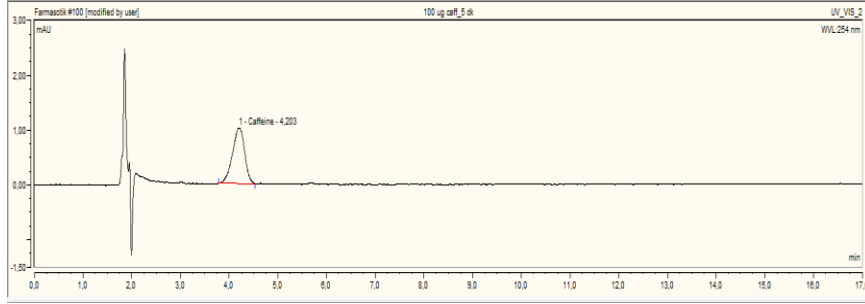
3.5. Ozonlamanın Kafein Giderimi Üzerine Etkisi

Şekil 3.7’de ozonlama süresi ile değişen, HPLC ile ölçülen kafein miktarları görülmektedir. Bu çalışmada 3 farklı konsantrasyonda kafein içeren atıksuda ozonlamanın kafein giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Biyolojik arıtma çıkış suyunda 1488 µg/L olan kafein 5. dakika sonunda 1869 µg/L’ye yükselmiştir. Bunun nedeninin numunelerin SPE yapılmadan önce filtreden geçirilmemesinin olabileceği düşünülmektedir. 30. dakikada kafein miktarı 5µg/L olmuş ve 50. dakika sonunda 3µg/L’ye düşmüştür. İlk 30 dakikada giderim %99,6 oranında olmuştur. Biyolojik arıtma çıkış suyunda kafein konsantrasyonu 1884 µg/L olduğunda kafein konsantrasyonu 5. dakika sonunda 3038 µg/L’ye yükselmiş daha sonra azalmaya başlayarak 30. dakikada 0,8 µg/L’ye ve 50. dakikanın sonunda 0,4 µg/L’ye düşmüştür. Bu konsantrasyonda 30 dakika sonunda giderim verimi %99,9 olmuştur. Kafein konsantrasyonu 2823 µg/L ile başladığında ise kafein 5. dakika sonunda kafein konsantrasyonu 2779µg/L’ye, 30. dakikada 27µg/L’ye düşmüş ve azalmaya devam ederek 50. dakika sonunda 1µg/L olmuştur. 30 dakika ozonlama sonrasında giderim verimi %99 oranındadır.

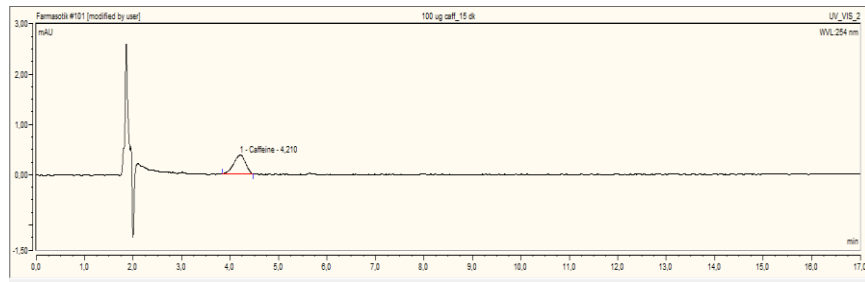


Şekil 3.7. Ozonlamanın kafein giderimi üzerine etkisi

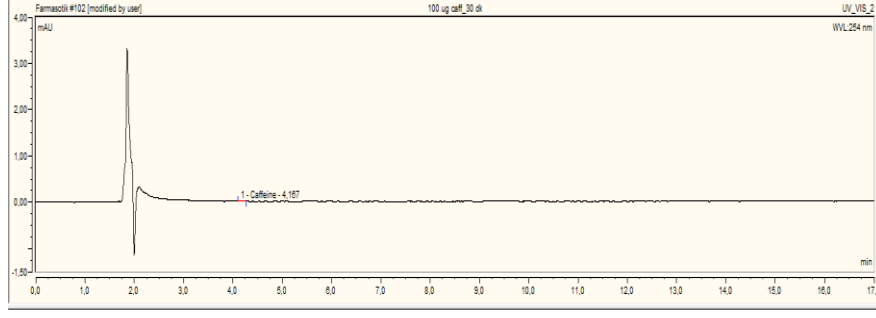
Şekil 3.8’de 1488 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonda, 5 dakika ozonlama sonrasında verilen atıksuda HPLC cihazı ile ölçülen kafein miktarı görülmektedir. Şekil 3.9’da 1488 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyonda, 15 dakika ozonlama sonrasında; şekil 3.10’da 30 dakika ozonlama sonrasında; 3.11’de ise 50 dakika ozonlama sonrasında ölçülen kafeinin HPLC cihaz görüntüsü görülmektedir. Diğer konsantrasyonlardaki kafeinin 50 dakika ozonlaması sonrası ölçülen miktarların HPLC cihaz görüntüleri ekte verilmiştir.



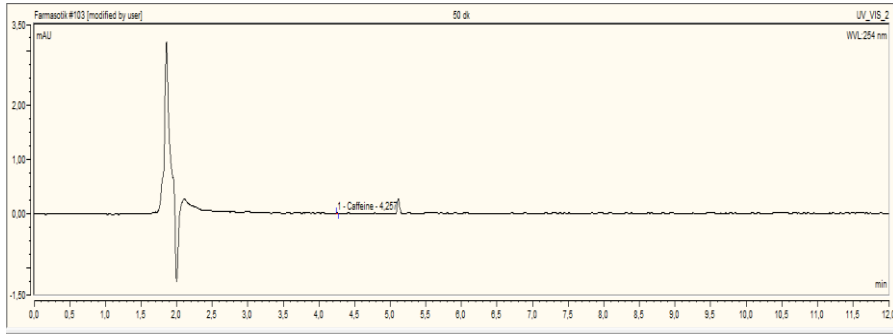
Şekil 3.8. 5 dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi



Şekil 3.9. 15 dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi



Şekil 3.10. 30 dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi



Şekil 3.11. 50 dk. ozonlama sonrasında HPLC sonucundaki kafein miktarının gösterilmesi

Bu sonuçlara bakıldığında kafein giderimi için optimum ozonlama süresi, ozonun toksik etkisi ve maliyeti de göz önüne alındığında 30 dk olarak belirlenmiştir. Ozonlanan atık suyun KOİ, ÇO ve renk gibi parametreler açısından tekrar kullanılabilir olduğu belirlenmiştir. Gerçek ölçekli arıtma tesislerinde de benzer çalışmaların yapılmasıyla enerji ve zamandan tasarruf sağlanabilir.

Rodriguez ve ark., (2013) üç farklı ileri arıtma tekniğini kullanarak, gerçek ölçekli evsel atıksulardaki bazı organik mikrokirleticilerin giderimini araştırmışlardır. Çalışmalarında ileri atıksu tekniği olarak; güneş enerjisi ile atıksu oksidasyonu (TiO_2), foto-fenton prosesi ve ozonlamayı kullanmışlardır. TiO_2 ile atıksu oksidasyonunda çok iyi bir mikrokirletici giderim verimine ulaşamamışlardır. Foto-fenton ile %90, ozonlama %98 giderime ulaşmışlardır. Sisteme 60 dakika süre ile ve 9.5 mg/L dozunda ozon vermişlerdir. Mevcut çalışmada ise sentetik evsel atıksu çıkışından alınan numuneler içerisindeki farklı kafein konsantrasyonlarının ozonlama ile giderimini araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan ozon jeneratörünün akış hızı $0.042 \text{ m}^3/\text{h}$ 'dir. Sisteme 50 dakika boyunca bu oranda ozon verilmiş ve 30 dakika sonunda giderimin %99,5'e ulaştığı bulunmuştur. Bu sebeple

optimum süre 30 dakika olarak belirlenmiştir. Rodriguez ve arkadaşlarının çalışmasına göre, bizim çalışmamız giderim ve maliyet açısından daha avantajlıdır.

Yang ve arkadaşları (2011), 19 farklı farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinden 16 tanesini atıksuyun çıkışında belirlemişlerdir. Atıksuyun arıtımında aktif çamur ile arıtım, membran filtrasyonu ile arıtım, granüler aktif karbon ile adsorpsiyon ve ozonlama metodunu kullanmışlardır. Bu bileşiklerin içerisinde kafein miktarını yaklaşık 10^5 ng/L olarak bulmuşlardır. Aktif çamur ve membran filtrasyondan sonra kafein konsantrasyonunda %90'dan fazla, ozonlama sonucunda ise %60 civarında bir giderim olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bu sebeple çalışmaları için ozonlamanın çok iyi olmadığına varmışlardır. Ancak bizim çalışmamızda kafein giderimi %99,5 olduğundan ozonlama yönteminin atıksularda ileri arıtma yöntemi olarak kullanılabilir olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Ternes ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada ozon ve ozon- H_2O_2 ile atıksudaki kirleticileri uzaklaştırmaya çalışmışlardır. 18 dakika ozon ve ozon- H_2O_2 'ye maruz bıraktıkları pilot ölçekli çalışmada kullanılan 11 yaygın bileşiğin 9 tanesini 5 mg/L ozon kullanarak yaklaşık %50 oranında giderim sağlamışlardır. Ozon ve ozon- H_2O_2 'yi birlikte kullandıklarında ve ozon dozunu 10 mg/L'ye çıkardıklarında ise giderimin %90'lara ulaştığını bulmuşlardır. Bu çalışmada bizim çalışmamıza göre ozon temas süresi az olduğu için yeteri kadar giderim sağlanamamıştır.

Ozonlama ile yapılan bir başka çalışmada Snyder ve ark (2006), atıksu ve yüzey sularında bulunan 36 farklı kirleticinin ozon ile oksidasyonunu laboratuvar ve pilot ölçekli olarak çalışmıştır. Atıksuya 2-9 mg/L dozlarında ozon vermişlerdir. Sisteme ozonu 1,25 mg/L dozunda verdiklerinde 24 dakika sonunda %98 kafein giderimi olduğunu, 1,25 mg/L ozon ile birlikte 0,25 mg/L H_2O_2 verildiğinde 24 dakika sonunda %82 kafein giderimi olduğunu görmüşlerdir. Atıksuya 2,5 mg/L ozon verdiklerinde 24 dakika sonunda %97'den fazla kafein giderimi olduğunu, 2,5 mg/L ozon ile birlikte 0,5 mg/L H_2O_2 verdiklerinde ise 24 dakika sonunda kafein gideriminin %97 olduğunu belirlemişlerdir.

Rosal ve ark., (2010), yaptıkları çalışmalarda ham atıksuda 25 bileşiğin 15 tanesini $\mu\text{g/L}$ seviyesinde bulunmaktadır. Arıtılmamış atıksuda kafeini diğer bileşiklere göre yüksek miktarda olduğunu görmüşlerdir. Kafein atıksuda 1 ppb konsantrasyonunda belirlenmiştir. Bazı kirliliklerin, özellikle kişisel bakım ürünlerinin, ozonlama sırasında önemli derecede giderilmediğini belirlemişlerdir. Bizim yaptığımız çalışmada biyolojik olarak arıtılmış

atıksuda sadece kafein giderimi araştırılmıştır ve ozonlama metodunun giderim veriminin yüksek olduğu belirlenmiştir.

Sui ve arkadaşları 2010 yılında, 4 farklı atıksu kullanarak farklı ileri arıtma yöntemleri ile 13 farklı farmasötik ve 2 tüketim ürününün giderimini çalışmışlardır. İleri arıtma yöntemlerinden ozonlama ve mikrofiltrasyon/ters osmoz yöntemlerinin mikrokirleticilerin giderimi üzerinde daha etkili olduğunu bulmuşlardır. Sisteme 15 dakika boyunca 5 mg/L ozon verilmiştir. Bu farmasötikler içerisinde %50-80 kafein giderimi olduğunu belirlenmişlerdir. Bizim çalışmamızda 15 dakika ozonlama sonucu %55 kafein giderimi olmuştur.

Kim ve Tanaka 2010 yılında gerçek atıksuda bulunan 40 farmasötiği laboratuvar ölçekli sistem ile ozon, ozon/H₂O₂ ve ozon/UV kullanarak gidermeye çalışmışlardır. Sistemi 10 dakika boyunca 6 mg/L ozona tabi tutmuşlar ve kafein gideriminin %84'e ulaştığını görmüşlerdir. Ozonla temas süresini 15 dakikaya çıkardıklarında giderim oranının yaklaşık olarak aynı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Bununla birlikte 10 dakika boyunca 6 mg/L ozon/H₂O₂ verdiklerinde %88 kafein giderimi sağlamışlardır. Bu sonuçlar ozon/H₂O₂'nin giderim verimi açısından daha etkili olduğunu göstermektedir.

Wang ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada bir atıksu arıtma tesisi çıkış suyuna ikinci arıtma olarak 4 dk boyunca 10 mg/L ozon vermişlerdir. Böylece %58 KOİ giderimi, %89 NH₃-N giderimi ve %25 TOC giderimi sağlamışlardır. Bu sonuçlara bakıldığında su karakteristiklerine bağlı olarak ozonlama prosesinin farklı ozon dozları ve süreleri kullanılarak denenmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bizim sonuçlarımıza bakıldığında KOİ giderimi bu çalışmaya göre daha az olmuştur. Yani ozon jeneratöründen 0.042 m³/h akış hızında verilen ozon ile 30 dk reaksiyon süresinde %32,6 KOİ giderimi sağlanmıştır.

Huber ve arkadaşları 2005 yılında pilot ölçekli olarak, atıksu arıtma tesisi çıkış suyunda belirlenen 11 farmasötiğin O₃ ile oksitlenmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Ozon dozunun 2 mg/L'nin üzerinde olduğu durumda 10 farmasötiğin iyi oksitlendiğini görmüşlerdir.

Dalmazio ve arkadaşları 2005 yılında TiO₂/UV sistemle kafeinin ayrışımı konusunda çalışmışlardır ve 150 dakika reaksiyon süresinde %90 kafein giderimi sağlamışlardır. Bu sistemde kafeinin hemen hemen tamamının tüketilmesine rağmen CO₂, H₂O ve NH₃ gibi minerallerin tüketiminin oldukça yavaş olduğunu belirtmişlerdir. Bu sonuçlar kafein gideriminde TiO₂/UV sisteminin ozonlama metodu kadar verimli olduğunu göstermektedir.

Yapılan çalışmalara bakıldığında genel olarak kafein giderimi için kullanılan ileri arıtma yöntemlerinden ozonlamanın maliyet ve giderim verimi açısından daha etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca gerçek ölçekli atıksularda daha kullanılabilir bir yöntem olması ozonlama metodunu tercih sebebimiz olmuştur. Çalışmamızda kullandığımız ozon jeneratörünün kapasitesi 400 mg/h olup ozon sisteme 0.042 m³/h akış hızında verilmiştir. Biyolojik arıtılmış evsel atıksu çıkışına 50 dakika boyunca verilen ozon ile 50. dakikanın sonunda kafein giderimi %99,8 olmuştur. 30. dakika sonunda kafein giderimi ise %99,5 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bakıldığında 30. dakika ve 50. dakika arasında giderim açısından önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu yüzden, ozonun maliyeti de göz önüne alındığında, bu koşullar altında giderim için 30 dakikanın optimum olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aktaş, E., Imre, S., Ersoy, L., 2001. Characterization and Lime Treatment of Olive Oil Mill Wastewater, *Water Research*, 35 (9), s. 2336-2340.
- Alaton, A.I.ve Gürses, F., 2003. Antibiyotik Formülasyonu Atıksularının Kimyasal Oksidasyon Yöntemleriyle Arıtılabilirliği II : Fenton ve Foto-fenton Oksidasyonu, Üniversite Öğrencileri Çevre Sorunları Konferansı, 14-16 Nisan, İstanbul.
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou A., Nejmeddine, A., 2005. Electro-Coagulation of Reactive Textile Dyes and Textile Wastewater, *Chemical Engineering and Processing*, 44, s. 461-470.
- Alp, K., 2009. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Ders Notları, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Armstrong, W.P., 1998. Major Types Of Chemical Compounds In Plants & Animals, Wayne's Word. Index, Noteworthy Plants. Trivia. Lemnaceae Biology 101. Botany Search, 7, s. 3.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., 1999. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, s. 51-59.
- Anonymous,1980. The Chemistry of Disinfectants in Water: Reactions and Products. Safe Drinking Water Commitee, Drinking Water and Health, Washington, NRC (2): s. 200-249.
- Azman, H.E., 2005. Evsel Atıksuların Arıtılmasında Arıtma Verimi – Enerji İlişkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 87s.
- Baklaya, N., 1998. Pestisitlerin Alıcı Su Ortamlarına Etkileri, I. Atık Su Sempozyumu Kitabı (Editörler; V. Atlı, İ. Belenli), Kayseri, s. 310-315.
- Barlas, H., 2002. Suların Arıtımında İleri Teknolojiler Ders Notları, İstanbul Üniverstesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.

- Basıbuyuk, M. ve Forster, C.F., 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System, *Process Biochem.*, 38: s. 1311-1316.
- Batterman, S., Zhang, L. ve Wang, S., 2000. Quenching of Chlorination Disinfection by-Product Formation in Drinking Water by Hydrogen Peroxide, Pergamon, 34 (5): s. 1652-1658.
- Bektaşoğlu, S., 2007. İlaç Sanayi T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüt Merkezi, Ankara.
- Benatti, T.C., Tavares, C.R.G. ve Terezinha, A. G., 2006. Optimization of Fenton's Oxidation of Chemical Laboratory Wastewaters Using the Response Surface Methodology, *Journal of Environmental Management*, Volume 89, Issue 1, s. 66-74.
- Benz, D., Paxeus, N.A., Ginn, T.R. ve Loge, F.J., 2005. Occurrence and Fate of Pharmaceutically Active Compounds in the Environment, A Case Study: Høje River in Sweden. *J. Hazard. Mater.* 122: s. 195-204.
- Bidga, R.J., 1995. Consider Fenton Chemistry for Wastewater Treatment, *Chemical Engineering Progress*, 91 (12) , s. 62-66.
- Boyd, G.R., Reemtsma, H., Grimm. D.A., Mitra, S., 2003. Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Surface and Treated Waters of Louisiana, USA and Ontario, *Canada. Sci. Total Environ.*, 311: s. 135-149.
- Calvert, P.,2003. Bringing ecosan to South Asia, IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya, s. 323-330.
- Chubar, N.I., Carvalho, J.M.R., Correia, M.J.N., 2004. Heavy Metals Biosorption on Cork Biomass: Effect of Pretreatment. *Colloids and Surfaces: A.* 238, 1-3, s. 51-58.
- Dalmazio, L., Santos, L. S., Lopes, R. P., Eberlin, M. N. Ve Augusti, R., 2005. Advanced Oxidation of Caffeine in Water: On-Line and Real-Time Monitoring by Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, s. 5982-5988.

- Danso, G., Drechsel, P. ve Gyiele, L., 2003. Urban Household Perception of Urine-Excreta and Solid Waste Source Separation in Urban Areas of Ghana, IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya, s. 191-196.
- Delepee, R., Pouliquen, H. ve Le Bris, H., 2004. The Bryophyte *Fontinalis Antipyretica* Bioaccumulates Oxytetracycline, Flumequine and Oxolinic Acid in the Freshwater Environment, *The Science of the Total Environment*, 322, s. 243-253.
- Duman, E., 2006. İlaç Endüstrisi Atıksularının Fenton Oksidasyonu İle Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi , Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 51s.
- Dursun, D., 2011. Farmasötik Bileşiklerin Biyolojik Yöntemlerle Giderimi, Bitirme Çalışması, Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, 57s.
- Doğan, M., Saylak, M, 2000. Su Kimyası, Erciyes Üniversitesi Yayınları No:120, Kayseri, s. 132-150.
- EPA (Environmental Protection Agency), 1999 (3). Anonymous. Guidance Manuel Alternative Disinfectants and Oxidants, s. 1- 52.
- EPA (Environmental Protection Agency), 1999. Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection, Office of Water, Washington D.C.
- Fawell, JK., Giddings, M., Magara, Y., Ohanian, E., Toft, P., 2008. Chemical Aspect. Guidelines for Drinking-Water Quality. Third edition, Incorporating First and Second Addenda, Geneva: WHO, s. 145-196.
- Gagné, F., Blaise, C., André, C., 2006. Occurrence of Pharmaceutical Products in A Municipal Effluent and Toxicity to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) Hepa Tocytes, *Ecotox. Environ. Safety*, 64: s. 329-336.
- Gallagher, M.D., Nuckols, J.R., Stallones, L. ve Savitz, D.A., 1998. Exposure to Trihalomethanes and Adverse Pregnancy Outcomes. *Epidemiology* 9 (5): s. 484-489.

- Ganrot, Z., 2005. Urine Processing for Efficient Nutrient Recovery and Reuse in Agriculture, Doktora Tezi, Göteborg Üniversitesi Çevre Bilimi ve Koruması Bölümü, İsveç.
- Germain, M, Gray, DM, 2006. Ozone Measurement Technology in Pure Water Systems. 25th Annual Semiconductor Pure Water & Chemicals Conference, February, 1-8, Santa Clara, CA.
- Gönder, Z.B., 2004. Fenton Prosesi ve İyon Değişimi Kombinasyonu ile Renkli Atıksuların Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 87s.
- Gönüllü T., 2004. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü. Birsen Yayınevi, Cağaloğlu-İstanbul.
- Heberer, T., 2002. Occurrence, Fate, Removal of Pharmaceutical Residues in The Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicology Letters* 131: s. 5-17.
- Hileman, B., 1992. Cancer Risk Found From Water Chlorination, *Chemical and Engineering News*, 70: s. 7-8.
- Höglund, C., 2001. Evaluation of Microbial Health Risks Associated with the Reuse of Source Separated Urine, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Biyoteknoloji Bölümü, İsveç, 65s.
- Huber, M.M., A. Gobel, A. Joss, N. Hermann, D. Loffler, C. S. McArdell, A. Reid, H. Siegrist, T. A. Ternes ve U. Von Gunten, 2005. Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (11): 4290–4299.
- Ignaz J., Thomas P., Markus D. ve Hans R . B., 2003. Caffeine an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters, *Environment Science Technology*, 37, s. 691-700.
- Jern, N.W., 2006. Industrial Wastewater Treatment, Imperial College Press, ISBN 978-186-094-580-9, 153s.

- Jönsson, H., 2003. The Role of ECOSAN in Achieving Sustainable Nutrient Cycles, IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya, s. 35- 40.
- Kestioğlu, K., 2001. Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi Boyutlandırma Kriterleri, Vipaş AŞ., ISBN 975-564-114-9.
- Kızıloğlu, F. T., 1995. Toprak Mikrobiyolojisi ve Biyokimyası, Atatürk Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Yayın No: 180, Erzurum.
- Kiang, Y. ve Metry, A.A.,1982. Hazardous Waste Processing Technology, Arbor Science Publishers, Michigan, USA.
- Kim, I. ve Tanaka, H., 2010. Use of Ozone-Based Processes for the Removal of Pharmaceuticals Detected in a Wastewater Treatment Plant, *Water Environment Research*, Volume 82, Number 4, s. 294-301.
- Kloos, S., 2002. Membrane and Application Development, Ozone Chemistry.
- Kurt, U., 2007. Fenton Ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Eysel Atıksuların Arıtılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 159s.
- Li, B., Zhanga, T., Xua, Z. ve Ping Fang, H.H., 2009. Rapid Analysis of 21 Antibiotics of Multiple Classes in Municipal Wastewater Using Ultra Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 645, s. 64-72.
- Lind, B. B., Ban, Z. ve Byden, S., 2000. Nutrient Recovery From Human Urine by Struvite Technology, 73, 69-174.
- Lombardo, J. A., 1986. Stimulants And Athletic Performance (Part 1): Amphetamines and Caffeine, *Physician Sportsmed.* 14 (11): 128-140.
- Manav, N., 2006. Ardışık Kesikli Reaktör İle Eysel Atıksulardan Azot Ve Fosfor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 75s.

- Metcalfve Eddy, 1991. Treatment, Disposal and Reuse. *Wastewater Engineering*, Mc Graw-Hill nc., 3rd. Edition.
- Metcalf ve Eddy, 2003. Treatment, Disposal and Reuse, *Wastewater Engineering*, 3rd ed., Mc Graw-Hill, New York, USA.
- Metcalfé, C., Koenig, B.G., Bennie, D.T., Servos, M., Ternes, T.A., Hirsch, R., 2003. Occurrence of Neutral and Acidic Drugs in the Effluents of Canadian Sewage Treatment Plants Environment Toxicologic Chemical, 22: s. 2872- 2889.
- Neyens ve BaeyensJ., 2003. A Review of Classic Fenton's Preoxidation as an Advanced Oxidation Technique, *J. Hazard. Mater.* 98, s. 33–50.
- Ohlenbusch, G., Kumke, M.U., Frimmel, F.H., 2000. Sorption of Phenols to Dissolved Organic Matter Investigated by Solid Phase Microextraction, *Sci. Toatal Environmant*, 253: s. 63-74.
- Otterpohl, R., Braun, U. ve Oldenburg, M., 2003. Innovative Technologies For Decentralized Waterwastewater and Biowaste Management in Urban and Peri-Urban Areas, *Water Science and Technology*, 48, 11, s. 23-31.
- Özdemir, K., 2005. Meyvesuyu Fabrikası Atıksularının Elektrokimyasal Olarak Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 81s.
- Öztürk, İ., Timur, H., Koşkan, U., 2005. Atıksu Arıtımının Esasları, Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü, 450, s. 232.
- Perincek, S., Duran, K., Ekmekci, A., Bahtiyari, M. İ., Özdemir, D., 2006. Doğal Mucize Ozon, Tekstil ve Konfeksiyon.
- Pignatello, J. J., 1992. Dark and Photoassisted Fe⁺³- Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environment Science and Technology*, 26, s. 944-951.
- Regelsberger, M., Baban, A., Bouselmi, L., Shafy, H. A. ve El Hamouri, B., 2007. Zer0-M, Sustainable Concepts Towards A Zero Outflow Municipality, *Desalination*, 215, s. 64-72.

- Roberts, P.H., Thomas, K.V., 2006. The Occurrence of Selected Pharmaceuticals in Wastewater Effluent and Surface Waters of Lower Tyne Catchment. *Sci. Total Environ.* 356: s. 143-153.
- Prieto-Rodriguez, L., Oller, I., Klamerth, N., Agüera, A., Rodriguez, E.M., Malato, S., 2013. Application of Solar AOPs and Ozonation for Elimination of Micropollutants in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents, *Water Research*, 47, s. 1521-1528.
- Rosal, R., Rodriguez, A., Perdigon-Melon, J.A., Petre, A., Calvo, E.G., Gomez, M.J., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., 2010. Occurrence of Emerging Pollutants in Urban Wastewater and Their Removal Through Biological Treatment Followed by Ozonation, *Water Research*, 44, s. 578-588.
- Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Blankenhorn, I., 2001. Pharmaceuticals in Groundwaters, Analytical Methods and Results of a Monitoring Program in Baden-Württemberg, *Germany J. Chromatogr.*, A 938: s. 199-210.
- Samsunlu, A., 2005. Çevre Mühendisliği Kimyası, Birsen Yayınevi, ISBN: 975-511-427 0, İstanbul.
- Sarı, İ., 2005. Kahramanmaraş (Merkez) Evsel Ve Endüstriyel Atıksularının Toplanıp Uygun Bir Arıtma Yöntemi Seçilerek Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Saritha, P., Aparna, C., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., 2007. Comparison of Various Advanced Oxidation Processes for The Degradation of 4-Chloro-2 Nitrophenol, *J Hazard Mater*; 149:609–14.
- Sert, D., 2006. İlaç Endüstrisi Atıksularında Fenton Prosesi İle Renk Ve KOİ Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, A.B.D., İstanbul, 71s.
- Snyder, S.A., Wert, E.C., Rexing, D.J., Zegers, R.E. ve Drury, D.E., 2006. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater, *Ozone: Science and Engineering*, 28, s. 445-460.

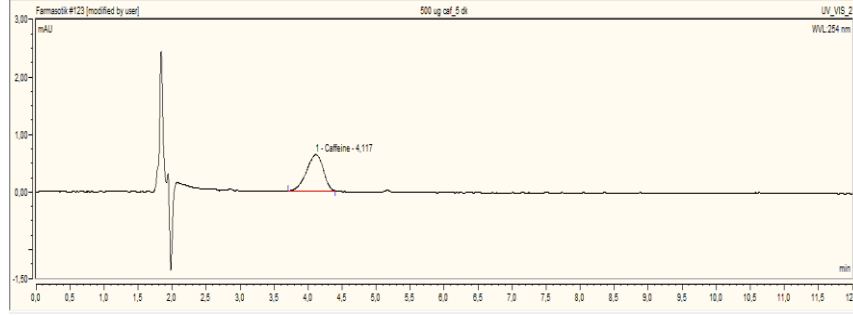
- Sridhar, M.K.C., Odusan, S., Coker, A.O., Akinjogbin, I.O. ve Adeoye, G.O., 2003. Urine Harvesting Through Institutional Participation: A Nigerian Experiment, IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya, s. 829-834.
- Sternberg, P.K., Dorn, W., 2002. Cadmium Removal Using Cladophora in Batch, Semi Batch and Flow Reactors, *Bioresource Technology*, 81, s. 249-255.
- Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G. Ve Fan, Q., 2010. Occurrence and Removal of Pharmaceuticals, Caffeine and DEET in Wastewater Treatment Plants of Beijing, China, *Water Research*, 44, s. 417-426.
- Şengül, F., Oktav, E., Çatalkaya, E., 2002. Zeytinyağı Üretim Prosesine Bağlı Olarak Oluşan Karasuyun Kirlilik Karakteristikleri ve Arıtım Teknolojileri, 1.Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Balıkesir, s. 35-49.
- Teel, A. L., Warberg, C. R., Atkinson, D. A. Ve Watts, R. J., 2001. Comparison of Mineral and Soluble Iron Fenton's Catalysts for the Treatment of Trichloroethylene, *Water Research*, 35, 4, s. 977- 984.
- Tekin, N., Dincer, A., Demirbas, O., Alkan, M., 2006. Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Sepiolite, *J. Hazard. Mater*, B 134, s. 211–219.
- Temizsoy, A., 2002. Yüksek Kirlilikteki Endüstriyel Atıkların Aerobik ve Anaerobik Arıtımında İnert KOİ Oluşumunu Etkileyen Faktörler, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 94s.
- Ternes, T.A., 1998. Occurrence Of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers, *Water Research*, Vol. 32, No. 11, s. 3245–3260.
- Ternes, T. A., Bonerz, M. ve Schmidt, T. J., 2001. Determination Of neutral Pharmaceuticals in Wastewater and Rivers By Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, A 938, s. 175–185.
- Ternes, T. A., J. Stuber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann ve B. Teiser, 2003. Ozonation: A Tool for Removal of Pharmaceuticals, Contrast Media and Musk Fragrances from Wastewater, *Water Research*, 37 (8): s. 1976–1982.

- TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, 2007. Kimya ve Çevre Enstitüsü Zer0-M-Sürdürülebilir Kalkınma için Atıksu Yönetimi Kurs Notları.
- Tünay, O., 1991. Kimyasal Arıtma, Endüstriyel Atık Su Arıtımı Kitabı (Editör; G. Kocasoy), TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, s. 119-140.
- Tünay, O., 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü, İ.T.Ü. Yayınları, İstanbul.
- URL 1, <http://web.deu.edu.tr/atiksu/ana58/fizik.pdf> (erişim tarihi: 23.05.2013).
- URL 2, www.csb.gov.tr/dosyalar/images/file/ErdoganTopcu.ppt (erişim tarihi: 21.05.2013).
- Vinneras, B., Jönsson, H., Salomon, E. ve Stintzing, A. R., 2003. Tentative Guidelines For Agricultural Use of Urine and Faeces, IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya, s. 101-108.
- Wafler, M., 2005. Current State of Ecosan Pilot Projects in India Supported by GTZ and Seecon International, IWA/IWWA 9th International Conference – ECOSAN India, Conference Documentation, 25-26 Kasım, Bombay, Hindistan, s. 265-280.
- Wang, S., Ma, J., Liu, B., Jiang, Y., Zhang, H., 2008. Degradation Characteristics of Secondary Effluent of Domestic Wastewater by Combined Process of Ozonation and Biofiltration. *J. Hazard. Mater.*,150, 109–114.
- Wang, W., Ye, B., Yang, L., Yanguha, L. ve Yanguha, W., 2006. Risk Assessment on Disinfection By-Products of Drinking Water of Different Water Sources and Disinfection Processes. *527:7*.
- Werner, C., Fall, P. A., Schlick, J. ve Mang, H. P., 2003. Reasons for and principles of Ecological Sanitation, IWA 2nd International Symposium on Ecological Sanitation, 7-11 Nisan, Lübeck, Almanya, s.23-30.
- WHO Guidelines, 2006. Excreta and Greywater Usein Agriculture, The Safe Use of Wastewater, Excretaand Greywater, IV, İsviçre.
- Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B. ve Kusk, K., 2000. Acute and Chronic Toxicity of Veterinary Antibiotics to *Daphnia Manga*, *Chemosphere*, 40, s. 723-730.

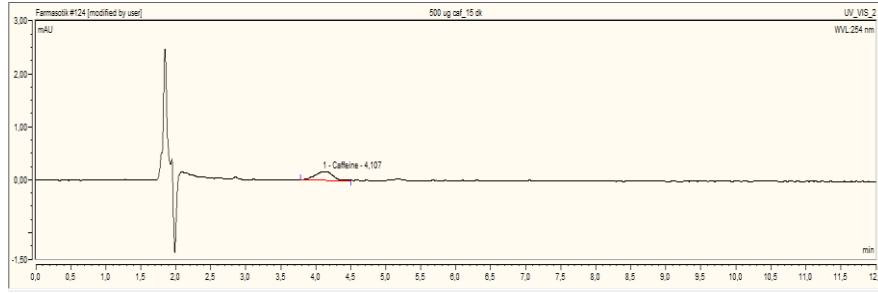
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W.H., McKay, G., 2004. Adsorption of Acid Dyes On Chitosan – Equilibrium Isotherm Analyses, *Process Biochem.*, 39, s. 693-702.
- Yang X., Flowers R.C., Weinberg H.S., Singer P.C., 2011. Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Personalcare Products (Ppcps) in an Advanced Wastewater Reclamation Plant, *Water Research*, 45, s. 5218-5228.
- Zouari, N. 1998. Olive Oil Mill Effluent by Physical and Chemical Treatment Prior to Anaerobic Digestion, *J. Chemical Technology Biotechnology*, 73, s. 297-303.
- Zwiener, C, Frimmel, FH., 2000. Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water. *Water Research*, 34:1881–5.

EKLER

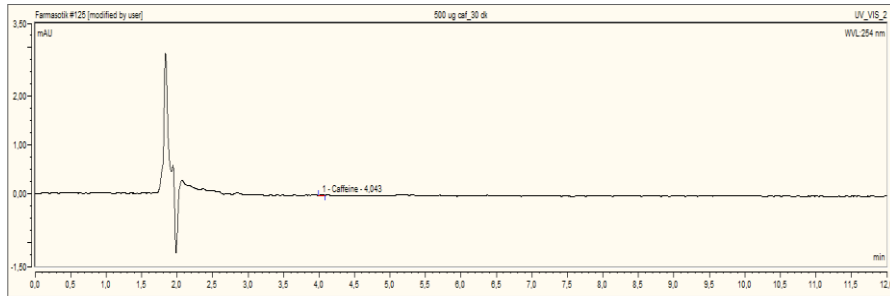
Şekil Ek 1’de 1884 µg/L konsantrasyonda, 5 dakika ozonlama sonrasında verilen atıksuda HPLC cihazı ile ölçülen kafein miktarı görülmektedir. Şekil Ek 2’de 1884 µg/L konsantrasyonda, 15 dakika ozonlama sonrasında; Şekil Ek 3’te 30 dakika ozonlama sonrasında; Şekil Ek 4’te ise 50 dakika ozonlama sonrasında ölçülen kafeinin HPLC cihaz görüntüsü görülmektedir.



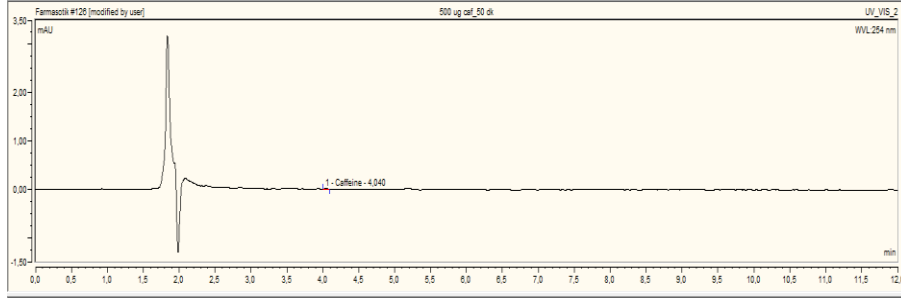
Şekil Ek 1. 5 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı



Şekil Ek 2. 15 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı

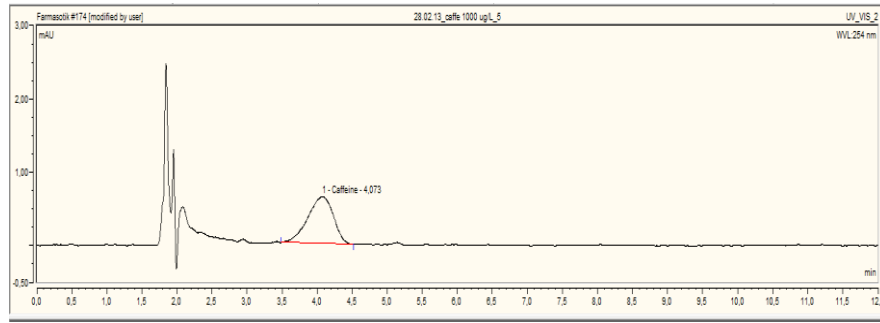


Şekil Ek 3. 30 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı

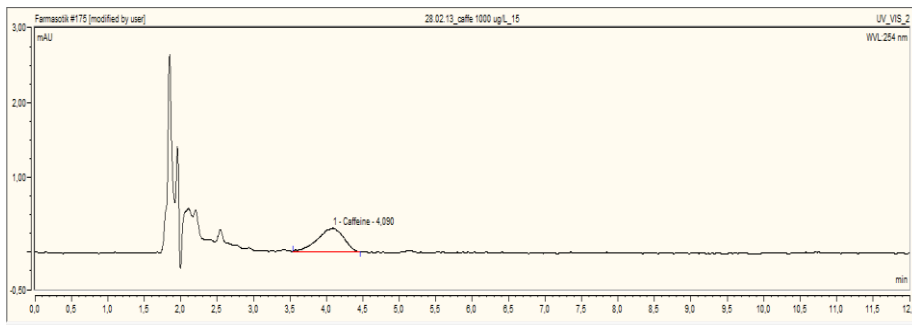


Şekil Ek 4. 50 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı

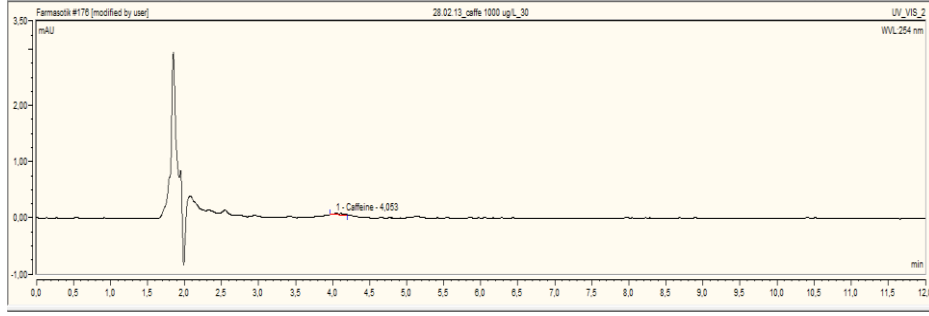
Şekil Ek 5'te 2823 µg/L konsantrasyonda, 5 dakika ozonlama sonrasında verilen atıksuda HPLC cihazı ile ölçülen kafein miktarı görülmektedir. Şekil Ek 6'da 2823 µg/L konsantrasyonda, 15 dakika ozonlama sonrasında; Şekil Ek 7'de 30 dakika ozonlama sonrasında; Şekil Ek 8'de ise 50 dakika ozonlama sonrasında ölçülen kafeinin HPLC cihaz görüntüsü görülmektedir.



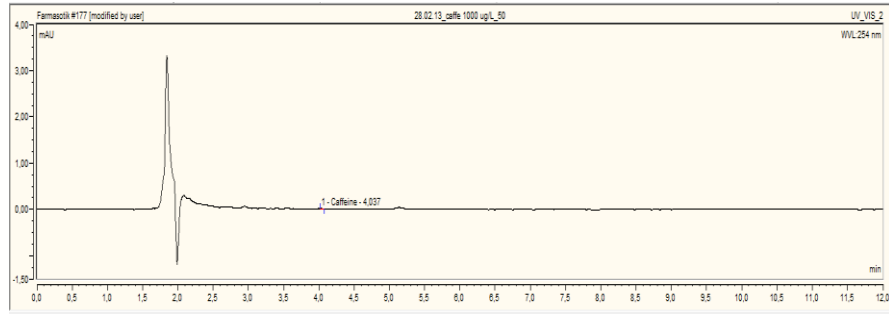
Şekil Ek 5. 5 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı



Şekil Ek 6. 15 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı



Şekil Ek 7. 30 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı



Şekil Ek 8. 50 dk. ozonlanmış atıksudaki kafein miktarı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, soyadı : Hatice GÖÇER
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.08.1990 Kahramanmaraş/Elbistan
Medeni hali : Evli
e-posta : htcnsl@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	CÜ/ Çevre Mühendisliği Bölümü	2011
Lise	Elbistan Çok Programlı Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2013	KSÜ	Araştırmacı

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Ünsal, H., Başak, S., Çınar, Ö., 2013. Biyolojik Arıtılmış Evsel Atıksu İçin Optimum Ozon Süresinin Belirlenmesi, 3. Uluslararası Bursa Su Kongresi ve Sergisi, Bursa.

Hobiler

Seyahat etmek, Kitap okumak.