

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OZONLAMAMANIN MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİNE ETKİSİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zuhal ÇETİNKAYA ATEŞÇİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

HAZİRAN 2017

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OZONLAMAMANIN MİKROKİRLETİCİ GİDERİMİNE ETKİSİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zuhal ÇETİNKAYA ATEŞÇİ
501151735**

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri, Mühendisliği ve Yönetimi Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Serdar DOĞRUEL

HAZİRAN 2017

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501151735 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Zuhal ÇETİNKAYA ATEŞÇİ'nin, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "OZONLAMAMANIN MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİNE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Serdar DOĞRUEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İdil ARSLAN ALATON**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zehra CAN
Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : 5 Mayıs 2017
Savunma Tarihi : 12 Haziran 2017





Anneme,



ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince benden yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşıp yol gösteren değerli danışmanım Doç.Dr. Serdar DOĞRUDEL'e, proje çalışmalarım boyunca desteğini hissettiren ve bilgileriyle çalışmalara yön veren sevgili hocalarım Doç.Dr. Elif PEHLİVANOĞLU MANTAŞ ve Doç.Dr. Egemen AYDIN'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması TÜBİTAK 114Y487 numaralı, "Evsel atıksu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin ve ara ürünlerinin LC-MS/MS ile ölçümü ve atıksuyun geri kazanımına yönelik arıtma teknolojilerinin belirlenmesi" isimli projenin sonuçlarının bir kısmından oluşmaktadır ve çalışmalar İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP), 34421 numaralı proje ile de yürütülmüştür. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a, İTÜ BAP birimine ve numune alımında gösterdikleri yardımlardan dolayı İSKİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam süresince yardımcı olan İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine, projede birlikte çalıştığım ve desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Serenay Ceren TÜZÜN ve Nilay BİLGİN SARITAŞ'a,

Yıllardır iyi kötü her anımda yanımda olduğu gibi tez sürecinde de ilgi ve alakasını eksik etmeyip bu dönemi benimle birlikte geçiren Mehmet ATEŞÇİ'ye,

Hayatımın her aşamasında bana yol gösteren ablalarım Emel ÇETİNKAYA ve Nihal KAYACAN'a, bana ağabeylik yapıp desteğini esirgemeyen Umut KAYACAN'a, varlıklarıyla hayatıma huzur katıp mutlu eden yeğenlerim İbrahim Emre ve Burçak Naz PINARLI'ya ve hayatım boyunca örnek aldığım, bana olan inancını asla yitirmeyen, her zaman sevgisini üzerimde hissettiğim canım annem Fatma ÇETİNKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2017

Zuhal ÇETİNKAYA ATEŞÇİ
(Çevre Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxv
SUMMARY	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	3
2.1 Mikrokirleticiler Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.1 Yasal mevzuat	5
2.1.2 Proje kapsamında çalışılacak mikrokirleticiler	6
2.1.3 Mikrokirletici giderim yöntemleri	7
2.2 Ozonlama	14
2.2.1 Ozonun özellikleri ve oluşumu	14
2.2.2 Ozonun reaksiyonları	15
2.2.3 Ozonun kullanım alanları	16
2.2.4 Ozonlamayı etkileyen faktörler	17
2.2.5 Ozonlama ve yan ürün oluşumu.....	18
2.2.6 Ozonlamanın avantaj ve dezavantajları	19
3. DENEYSEL YÖNTEM	21
3.1 Arıtma Tesisi Seçimi	21
3.2 Atıksu Karakterizasyon Parametreleri	22
3.3 Numune Alma Teknikleri.....	23
3.4 Hedef Maddeler	23
3.5 Analitik Metot	24
3.5.1 Ozonlama prosedürü	25
3.5.2 SPE prosedürü.....	26
3.5.3 LC-MS/MS prosedürü.....	28
4. BULGULAR	31
4.1 İleri Biyolojik AAT A Ozonlama Deney Sonuçları.....	31
4.1.1 Atenolol.....	31
4.1.2 BPA	31
4.1.3 Diklofenak.....	34
4.1.4 4-OH Diklofenak (Hidroksidiklofenak).....	36
4.1.5 Dihidrohidroksidiklofenak	39
4.1.6 EE2 (Etinilöstradiol)	39

4.1.7 İbuprofen	40
4.1.8 1OH-ibuprofen (Hidroksi ibuprofen)	41
4.1.9 2OH-ibuprofen	43
4.1.10 Kafein	43
4.1.11 Paraksantin	44
4.1.12 Karbamazepin.....	46
4.1.13 Dihidrohidroksi karbamazepin	48
4.1.14 Epoksikarbamazepin	50
4.1.15 Naproksen.....	52
4.1.16 O-desmetil naproksen.....	54
4.1.17 NDMA.....	56
4.1.18 Östron (E1).....	56
4.1.19 E1-Glukunorit.....	56
4.1.20 E1- Sülfat.....	56
4.1.21 Östradiol (E2).....	57
4.1.22 Östriol (E3).....	57
4.1.23 Propranolol	57
4.1.24 4-Hidroksipropranolol	58
4.1.25 Siprofloksasin.....	59
4.1.26 Sülfametoksazol	59
4.1.27 Asetilsülfametoksazol	61
4.1.28 Toplam Mikrokirleticiler	63
4.2 İleri Biyolojik AAT B Ozonlama Deneyi Sonuçları	71
4.2.1 Atenolol.....	71
4.2.2 BPA	71
4.2.3 Diklofenak.....	73
4.2.4 4- OH Diklofenak (Hidroksidiklofenak)	75
4.2.5 Dihidrohidroksi diklofenak	77
4.2.6 EE2 (Etilöstradiol)	77
4.2.7 İbuprofen	77
4.2.8 1OH-ibuprofen (Hidroksi ibuprofen)	79
4.2.9 2OH-ibuprofen	81
4.2.10 Kafein	81
4.2.11 Paraksantin	82
4.2.12 Karbamazepin.....	82
4.2.13 Dihidrohidroksi karbamazepin	84
4.2.14 Epoksikarbamazepin	86
4.2.15 Naproksen.....	88
4.2.16 O-desmetilnaproksen.....	89
4.2.17 NDMA.....	91
4.2.18 Östron (E1).....	91
4.2.19 E1-Glukunorit.....	91
4.2.20 E1- Sülfat.....	91
4.2.21 Östradiol (E2).....	92
4.2.22 Östriol (E3).....	92
4.2.23 Propranolol	92
4.2.24 4-Hidroksipropranolol	93
4.2.25 Siprofloksasin.....	93
4.2.26 Sülfametoksazol	93
4.2.27 Asetilsülfametoksazol	95

4.2.28 Toplam Mikrokirleticiler.....	97
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	105
5.1 İleri Biyolojik AAT A	105
5.2 İleri Biyolojik AAT B	107
5.3 Genel Değerlendirme	109
KAYNAKLAR	117
ÖZGEÇMİŞ.....	123





KISALTMALAR

AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
ACN	: Asetonitril
AÇ	: Aktif Çamur
AÇS	: Aktif Çamur Sistemi
AKM	: Askıda Katı Madde
BPA	: Bisfenol A
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
E2	: Östradiol
EE2	: Etil östradiol
FOEN	: Federal Office of the Environment
GAK	: Granüler Aktif Karbon
HRT	: Hidrolik Bekletme Süresi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MBR	: Membran Biyoreaktör
MTBE	: Metil Tert-Bütil Eter
NDMA	: N- nitrosodimetilamin
NF	: Nanofiltrasyon
NH₃-N	: Amonyak Azotu
NSAID	: Non Steroidal Antienflamatuar İlaçlar
PAK	: Toz Aktif Karbon
PPCP	: Farmasötikler ve kişisel bakım ürünleri
SBR	: Ardışık Kesikli Reaktör
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
SRT	: Çamur Bekletme Süresi
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
TOK	: Toplam Organik Karbon
TP	: Toplam Fosfor



SEMBOLLER

K_{ow} : Oktanol-Su Dağılım Katsayısı
 pK_a : Asit Ayrışma Sabiti





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Sucul ortamdaki mikrokirletici kaynakları (Luo ve diğ., 2014).	4
Çizelge 2.2: Mikrokirleticilerin özellikleri (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).....	8
Çizelge 2.3: Mikrokirleticilerin özellikleri devam (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).....	9
Çizelge 2.4: Mikrokirleticilerin atıksudaki konsantrasyonları ve giderim verimleri _1 (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).	11
Çizelge 2.5: Mikrokirleticilerin atıksudaki konsantrasyonları ve giderim verimleri _2 (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).	12
Çizelge 2.6: Mikrokirleticilerin atıksudaki konsantrasyonları ve giderim verimleri _3 (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).	13
Çizelge 2.7: Ozonun özellikleri.....	14
Çizelge 3.1: Su kalite parametrelerinin ölçümünde kullanılan yöntemler.	22
Çizelge 3.2: AAT A için mevsimsel tesis çıkışı karakterizasyon sonuçları.	23
Çizelge 3.3: AAT B için mevsimsel tesis çıkışı karakterizasyon sonuçları.....	23
Çizelge 3.4: Mikrokirleticilerin ikinci derece hız sabitleri (Altmann ve diğ., 2014; Huber 2005; Kovalova ve diğ., 2013).	24
Çizelge 3.5: Mobil faz gradyanı.	28
Çizelge 3.6: LC-MS/MS'in işletim koşulları.	29
Çizelge 4.1: AAT A yaz dönemi pH=7 - 0,4 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	65
Çizelge 4.2: AAT A sonbahar dönemi, pH=7 - 0,6 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	67
Çizelge 4.3: AAT A kış dönemi, pH=7 - 0,4 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	69
Çizelge 4.4: AAT A ilkbahar dönemi, pH=7 - 0,6 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	71
Çizelge 4.5: AAT B yaz dönemi, pH=7 - 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	98
Çizelge 4.6: AAT B sonbahar dönemi, pH=7 - 1 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	100
Çizelge 4.7: AAT B kış dönemi, pH=7 - 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	102
Çizelge 4.8: AAT B ilkbahar dönemi, pH=7 - 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).	104
Çizelge 5.1: AAT A, mevsimsel olarak mikrokirleticilerin optimum ozon dozunda giderim verimleri.	106

Çizelge 5.2: AAT B, mevsimsel olarak mikrokirleticilerin optimum ozon dozunda giderim verimleri..... 109



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Mikrokirleticilerin kaynakları ve çevreye girişi (Barbosa ve diğ., 2016).	3
Şekil 2.2: Ozon oluşumu.	15
Şekil 2.3: Ozonun reaksiyonları (Glaze 1986).	16
Şekil 3.1: AAT A akım şeması.	21
Şekil 3.2: AAT B akım şeması.	22
Şekil 3.3: Arcbull Meo-20 ozon jeneratörü.	25
Şekil 3.4: Oasis HLB kartuş.	26
Şekil 3.5: SPE süzme seti.	26
Şekil 3.6: Turbovap II cihazı.	27
Şekil 3.7: SPE prosedürü (Mehrnia 2016).	27
Şekil 3.8: LC-MS/MS cihazı.	28
Şekil 4.1: Atenolol'ün yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	31
Şekil 4.2: BPA'nın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	32
Şekil 4.3: BPA'nın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	32
Şekil 4.4: BPA'nın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	33
Şekil 4.5: BPA'nın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	33
Şekil 4.6: Diklofenak'ın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	34
Şekil 4.7: Diklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	35
Şekil 4.8: Diklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	36
Şekil 4.9: Diklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	36
Şekil 4.10: Hidroksidiklofenak'ın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	37
Şekil 4.11: Hidroksidiklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	37
Şekil 4.12: Hidroksidiklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	38
Şekil 4.13: Hidroksidiklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	38
Şekil 4.14: Dihidrohidroksidiklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	39

Şekil 4.15: İbuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	40
Şekil 4.16: İbuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	40
Şekil 4.17: İbuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	41
Şekil 4.18: Hidroksiibuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	42
Şekil 4.19: Hidroksiibuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	42
Şekil 4.20: Hidroksiibuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	43
Şekil 4.21: Kafein'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	43
Şekil 4.22: Kafein'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	44
Şekil 4.23: Paraksantin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	45
Şekil 4.24: Paraksantin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	45
Şekil 4.25: Karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	46
Şekil 4.26: Karbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	47
Şekil 4.27: Karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	47
Şekil 4.28: Karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	48
Şekil 4.29: Dihidrohidroksi karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	48
Şekil 4.30: Dihidrohidroksi karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	49
Şekil 4.31: Dihidrohidroksi karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	49
Şekil 4.32: Epoksikarbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	50
Şekil 4.33: Epoksikarbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	50
Şekil 4.34: Epoksikarbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	51
Şekil 4.35: Epoksikarbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	51
Şekil 4.36: Naproksen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	52
Şekil 4.37: Naproksen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	53
Şekil 4.38: Naproksen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	53
Şekil 4.39: Naproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	54

Şekil 4.40: O-desmetilnaproksen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	54
Şekil 4.41: O-desmetilnaproksen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	55
Şekil 4.42: O-desmetilnaproksen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	55
Şekil 4.43: O-desmetilnaproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	56
Şekil 4.44: Propranolol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	57
Şekil 4.45: Propranolol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	58
Şekil 4.46: Propranolol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	58
Şekil 4.47: Sülfametoksazol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	59
Şekil 4.48: Sülfametoksazol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	60
Şekil 4.49: Sülfametoksazol'un kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	60
Şekil 4.50: Sülfametoksazol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	61
Şekil 4.51: Asetilsülfametoksazol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	61
Şekil 4.52: Asetilsülfametoksazol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	62
Şekil 4.53: Asetilsülfametoksazol'un kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	62
Şekil 4.54: Asetilsülfametoksazol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	63
Şekil 4.55: Tüm mikrokirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.	63
Şekil 4.56: Tüm mikrokirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	64
Şekil 4.57: Tüm mikrokirleticilerin yaz mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,4 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.	64
Şekil 4.58: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.	65
Şekil 4.59: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	66
Şekil 4.60: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,6 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.	66
Şekil 4.61: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.	67
Şekil 4.62: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	68
Şekil 4.63: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,4 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.	68
Şekil 4.64: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.	69

Şekil 4.65: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	70
Şekil 4.66: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,6 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.....	70
Şekil 4.67: BPA'nın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	72
Şekil 4.68: BPA'nın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	72
Şekil 4.69: BPA'nın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	73
Şekil 4.70: Diklofenak'ın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	73
Şekil 4.71: Diklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	74
Şekil 4.72: Diklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	74
Şekil 4.73: Diklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	75
Şekil 4.74: Hidroksidiklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	75
Şekil 4.75: Hidroksidiklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	76
Şekil 4.76: Hidroksidiklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	76
Şekil 4.77: İbuprofen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	77
Şekil 4.78: İbuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	78
Şekil 4.79: İbuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	78
Şekil 4.80: İbuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	79
Şekil 4.81: Hidroksiibuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	79
Şekil 4.82: Hidroksiibuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	80
Şekil 4.83: Hidroksiibuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	80
Şekil 4.84: Kafein'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	81
Şekil 4.85: Paraksantin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	82
Şekil 4.86: Karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	82
Şekil 4.87: Karbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	83
Şekil 4.88: Karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	83
Şekil 4.89: Karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.	84

Şekil 4.90: Dihidrohidroksi karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	84
Şekil 4.91: Dihidrohidroksi karbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	85
Şekil 4.92: Dihidrohidroksi karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	85
Şekil 4.93: Dihidrohidroksi karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	86
Şekil 4.94: Epoksikarbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	86
Şekil 4.95: Epoksikarbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	87
Şekil 4.96: Epoksikarbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	87
Şekil 4.97: Epoksikarbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	88
Şekil 4.98: Naproksen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	88
Şekil 4.99: Naproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	89
Şekil 4.100: O-desmetilnaproksen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	89
Şekil 4.101: O-desmetilnaproksen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	90
Şekil 4.102: O-desmetilnaproksen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	90
Şekil 4.103: O-desmetilnaproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	91
Şekil 4.104: Propranolol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	92
Şekil 4.105: Propranolol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	93
Şekil 4.106: Sülfametoksazol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	93
Şekil 4.107: Sülfametoksazol'un kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	94
Şekil 4.108: Sülfametoksazol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	94
Şekil 4.109: Asetilsülfametoksazol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	95
Şekil 4.110: Asetilsülfametoksazol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	95
Şekil 4.111: Asetilsülfametoksazol'un kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	96
Şekil 4.112: Asetilsülfametoksazol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.....	96
Şekil 4.113: Tüm mikrokirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.....	97
Şekil 4.114: İncelenen atıksu örneğindeki mikrokirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.....	97

Şekil 4.115: İncelenen atıksu örneğindeki mikrokirleticilerin yaz mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.	98
Şekil 4.116: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.....	99
Şekil 4.117: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	99
Şekil 4.118: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 1 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.	100
Şekil 4.119: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.....	101
Şekil 4.120: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	101
Şekil 4.121: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.....	102
Şekil 4.122: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.....	103
Şekil 4.123: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	103
Şekil 4.124: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK) giderim verimleri.....	104
Şekil 5.1: AAT A'da tüm mikrokirleticilerin yıl bazında kümülatif olarak ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.	112
Şekil 5.2: AAT A'da tüm mikrokirleticilerin yıl bazında kümülatif olarak ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	112
Şekil 5.3: AAT B'de tüm mikrokirleticilerin yıllık toplam olarak ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.	114
Şekil 5.4: AAT B'de tüm mikrokirleticilerin yıllık toplam olarak ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.	114

ÖZONLAMAMANIN MİKROKİRLETİCİLERİN GİDERİMİNE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

ÖZET

Son yıllarda mikrokirleticiler üzerine yapılan çalışmalar artmış ve mikrokirleticiler araştırılması gereken önemli bir konu haline gelmiştir. Mikrokirleticiler sudaki seviyeleri ng/L den µg/L'ye kadar değişen maddeler olarak tanımlanabilmektedir ve birçok farklı gruptan oluşmaktadır. Bu grupları farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, endüstriyel bileşikler, dezenfeksiyon yan ürünleri meydana getirmektedir.

Mikrokirleticiler suya farklı yollarla karışabilmektedir; ancak en önemli noktasal kaynağı, atıksu arıtma tesisi deşarjlarıdır. Atıksu arıtma tesisi mikrokirletici giderimi için tasarlanmadığından dolayı tesise gelen kirleticiler arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmektedir. Bu durum, sucul ekosistemler ve insan sağlığı için sorun teşkil etmektedir. Bu maddeler, sucul ekosistemlerde endokrin bozucu etkilere sebep olabilmekte ve ayrıca biyoakümülyasyona uğrayabilmektedir. Genel olarak mikrokirleticilerin etkileri hakkında kesin verilere ulaşılamamıştır; ancak suda tekil bulunmadıkları ve karışım halinde buldukları için sinerjistik etki yaratabilecekleri ve sürekli suya karışmaları sonucunda kronik etkilere neden olabilecekleri düşünülmektedir. Bu sebeplerden dolayı mikrokirleticilerin alıcı ortama girmeden kontrolünün sağlanması gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışma kapsamında 13 mikrokirletici ile 10 metabolitin ölçümü gerçekleştirilmiştir. İncelenen 13 mikrokirleticinin dağılımı şu şekildedir: Antibiyotik (siprofloksasin ve sülfametaksazol), anti-epileptik (karbamazepin), analjezik (ibuprofen, diklofenak ve naproksen) ve beta bloker (atenolol ve propranolol). Ayrıca stimulant olan kafein, endokrin bozucu plastikleştirici Bisfenol-A, doğal hormon olarak östradiol, yapay olarak ise etinil östradiol ve dezenfeksiyon yan ürünü olarak NDMA da ölçülen maddeler arasındadır.

Günümüzde, bu mikrokirleticilerin giderimi için arıtma opsiyonu olarak membran prosesler, aktif karbon adsorpsiyonu ve ozonlama araştırılmaktadır. Membran proseslerin işletilmesi ve arıtmadan sonra kalan kısmın kontrolü sorun yaratmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyonunda PAK iyi bir seçenek olmasına rağmen arıtma sonrası karbonu sudan ayırmak zordur ve ozonlamaya oranla daha yavaş bir biçimde gerçekleşmektedir. Oksidasyon prosesleri ele alındığında, ozon oksitleme potansiyelinin yüksek olması sebebiyle tercih edilebilir bir seçenektir; ayrıca yüksek pH değerlerinde hidroksil radikali oluşturması da, ozonun bir diğer avantajıdır.

Ozonlama prosesinin yan ürün oluşturma gibi bazı kısıtları olsa da, bu durumlar atıksuyun karakterizasyonuna bağlı olduğundan takip edilebilmektedir. Ayrıca, ozonlama sonrası kum filtrasyonu uygulaması sayesinde istenmeyen maddeler tutulabilmektedir.

Mikrokirletici gideriminde ozonlamanın etkin olması, atıksu kompozisyonuna ve mikrokirleticilerin ozona olan ilgilerine bağlıdır. İkinci derece hız sabitleri $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'den yüksek olan maddeler ozonla hızlı reaksiyon vermektedir.

Çalışma kapsamında, mikrokirleticilerin ozonlama prosesi ile giderim verimlerinin belirlenebilmesi için iki farklı atıksu arıtma tesisinden alınan numunelerde iki farklı pH (7 ve 10) değerinde ve 0,2-1,5 mg O_3/mg ÇOK aralığındaki altı ozon dozunda deneyler yapılmıştır. Bu çalışma, mevsimsel olarak yıl boyunca tekrarlanmıştır. Böylelikle mikrokirleticilerin mevsimsel olarak giderim verimi değişimleri ile tekil / toplam olarak giderim verimlerinin yanında optimum giderim verimine sahip oldukları ozon dozları da belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar, AAT A için 0,4-0,6 mg O₃/mg ÇOK (pH=7) ozon dozu aralığının; AAT B için ise 0,8-1 mg O₃/mg ÇOK (pH=7) ozon dozu aralığının optimum ozon dozları olduğunu ortaya koymuştur. Optimum dozlardaki ortalama giderim verimleri, her iki AAT için de %55 seviyelerinde bulunmuştur. Mikrokirleticiler tekil olarak değerlendirildiğinde, her bir mikrokirletici için maksimum giderim verimine farklı dozda ulaşılmıştır; bu nedenle, her bir AAT için toplam mikrokirletici giderim verimi dikkate alınarak mevsim bazındaki optimum ozon dozları ayrı ayrı saptanmıştır. Mikrokirleticilerin ozonlama ile giderim verimleri birbirinden farklılık göstermiştir. BPA, karbamazepin, diklofenak, naproksen gibi maddeler yüksek (%75'in üzerinde) giderim verimiyle artırılırken; kafein ile ibuprofenin orta seviyede (%40-50 bandında) bir giderim verimine sahip olduğu gözlenmiştir. Her mevsimde ozonlama ile sınırlı (ortalama %15-20 aralığında değişen) bir verimde giderilebilen iki metabolite rastlanmıştır; bu metabolitler, hidrokisidiklofenak ve o-desmetilnaproksendir. o-desmetilnaproksen, ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonu içerisinde en büyük paya sahip olan; dolayısıyla da toplam mikrokirletici giderme verimini en yüksek oranda etkileyen mikrokirletici türü olarak belirlenmiştir. Bu çalışma bağlamında biyolojik arıtma çıkış akımlarında yürütülen ozonlama deneylerinde izlenen sistematik yaklaşım, ölçümü gerçekleştirilen mikrokirletici ve transformasyon ürünleri açısından son derece değişken kompozisyona sahip olabileceği düşünülen diğer evsel ve kentsel atıksu arıtma tesisleri için de yol gösterici niteliklidir. Söz konusu yaklaşımın öncelikle İstanbul'da bulunan diğer atıksu arıtma tesislerine, sonrasında da Türkiye ölçeğinde uygulanması önerilmektedir.

DETERMINATION THE EFFECT OF OZONATION ON MICROPOLLUTANT REMOVAL

SUMMARY

In recent years, studies on micropollutants increase and micropollutants have become important subject to investigate. Micropollutants can be described as natural or synthetic substances in water in the range of ng/L to $\mu\text{g/L}$ and they consist of many different groups. Pharmaceuticals, personal care products, industrial compounds and disinfection byproducts are the main groups of micropollutants.

Micropollutants can enter into water sources via different ways, but most significant source of micropollutants is wastewater treatment plant discharges. As the wastewater treatment plant is not designed for micropollutant removal, micropollutants are discharged to the receiving environment without treatment. This condition creates a problem for aquatic ecosystems and human health. These substances may cause endocrine disruptive effects in aquatic ecosystems and may also undergo bioaccumulation. In general, the precise data on the effects of micropollutants have not been determined, but it is thought that they are not present in water as single compounds. They are in the form of mixture, so they can produce synergistic effects and cause chronic effects as a result of continuously discharge to water. For these reasons, it is necessary to provide control without entering the aquatic environment.

At present, there is no legal regulation for the control of micropollutants. However, many countries have been working towards a control mechanism for micropollutants. Switzerland is one of those countries since they want to protect their natural water sources. In their research which is conducted by Federal Office of the Environment, they evaluated their WWTPs and created a timeline for the implementation of advanced treatment technologies for further removal of micropollutants. They investigated 700 WWTPs and made a decision to upgrade 100 WWTPs in order to achieve a removal efficiency of 80% for the majority of the micropollutants monitored. In this study, 13 micropollutants and 10 metabolites were measured. The micropollutants examined were as follows: Antibiotics (ciprofloxacin and sulfamethoxazole), anti-epileptic (carbamazepine), analgesics (ibuprofen, diclofenac and naproxen) and beta blockers (atenolol and propranolol). In addition, the stimulant caffeine, endocrine disrupting plasticizer bisphenol-A, hormones and NDMA which is disinfection byproduct were also monitored.

There are a number of reasons why micropollutant cannot be removed at the wastewater treatment plant, which can be divided into factors related to micropollutants and factors originating from the wastewater treatment plant. Polar and non-volatile substances can escape from wastewater treatment plants. The sorption of the micropollutants depends on the hydrophobicity of the micropollutants and is usually expressed in terms of K_{ow} . If $\log K_{ow}$ value is lower the 2,5, it means low sorption potential, so micropollutants can be found in water, not in sludge. Acidity and chemical structure are other factors that affect the removal rate. Factors related to WWTP can be listed as hydraulic retention time, sludge retention time, pH, and temperature.

Membrane processes, activated carbon adsorption, and ozonation are investigated as treatment options for micropollutants. Operation of the membrane processes and control of the remaining part after the treatment are problematic. In activated carbon adsorption, PAC is a good option for removal, yet, it is difficult to separate carbon

from water and the process is slower than ozonation. When ozone oxidation is evaluated, ozone is a preferred option because of its high oxidation potential, and ozone also forms hydroxyl radicals at high pH values. Moreover, hydroxyl radical is not a selective oxidant, so it can oxidize more compounds compared to ozone.

Ozone is used for drinking water, domestic wastewater and industrial wastewater treatment in terms of color, taste, odor removal and disinfection. The use of ozone as a disinfectant is more advantageous than chlorine. First of all, all the viruses can be removed more effectively than chlorine; besides, with ozonation the oxygen content in the water is increased and the natural water balance is protected. If ozone is used, the amount of chemical needed and the amount of sludge formed are reduced. The effectiveness of the ozonation process in the removal of micropollutants depends on the physical and chemical composition of the wastewater sample. Parameters such as conductivity, specific UV absorbance, total suspended solids (TSS) pH, alkalinity, organic matter (COD, DOC) are effective on the elimination of targeted micropollutants and on the applied ozone dose. Additionally, the affinity of micropollutants for ozone is another factor that affects the elimination efficiency. If a micropollutant's second-order rate constant is higher than $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, it reacts with ozone quickly.

Ozonation have some limitations because it can generate toxic transformation products. Formation of by-products depends on the characterization of wastewater. Although the ozonation process has some limitations such as by-product formation, transformation products can be controlled using sand filtration.

Within the scope of this study, grab samples were taken from two different wastewater treatment plants, one accepting solely domestic wastewater (WWTP A) and the other one receiving a mixture of domestic and pretreated tannery wastewater (WWTP B). In this context, the experiments were conducted at two different pH (7 and 10) values and at six different ozone doses ranging from 0,2 to 1,5 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ to assess the removal efficiency of ozonation for both micropollutants and transformation products. This study was repeated seasonally throughout the year to observe the seasonal changes in both micropollutant concentration and elimination.

As a result of the experimental studies, average removal efficiencies were found to be approximately 55% for the investigated WWTPs (for WWTP A at an optimum ozone dosage of 0,4-0,6 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ and at the pH of 7; for WWTP B at an optimum ozone dosage of 0,8-1 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ and at a pH of 7). When micropollutants were evaluated singularly, maximum removal efficiencies were achieved at different doses. Therefore, they were evaluated cumulatively to obtain an optimum ozone dosage.

Ozonation of some micropollutants; BPA, diclofenac, carbamazepine, epoxy carbamazepine, naproxen and sulfamethoxazole resulted in high removal efficiencies (more than 75%) throughout the year. Some micropollutants like caffeine and ibuprofen demonstrated moderate removal efficiencies (about 40-50%). Limited elimination rates were observed for some micropollutants (approximately 15-20%); namely hydroxy diclofenac and o-desmethyl naproxen. O-desmethyl naproxen constituted the majority of untreated total micropollutant concentration and this situation affected the total removal efficiency.

The optimum pH value securing the most effective micropollutant removal was determined as 7 since the ozonation application at a pH of 10 yielded only a negligible incremental reduction efficiency. This observation could be attributed to wastewater constituents acting as hydroxyl radical scavengers. On the other hand, micropollutant removal efficiency by means of ozonation may vary depending on a wide variety of factors; such as micropollutant concentration, matrix effect.

The systematic approach used in this study in terms of the ozonation of micropollutants can be applied to other domestic and / or municipal WWTPs at national level in order to impose micropollutant control at the point source.





1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Son yıllarda mikrokirleticilerin sudaki varlığı üzerine yapılan çalışmalarda artış gözlemlenmiştir. En önemli noktasal kaynağı atıksu arıtma tesisi olan mikrokirleticilerin tesiste giderilememesi sonucu tüm su sistemlerine mikrokirleticiler karışmaktadır. Konsantrasyonları ng seviyelerinden µg seviyelerine kadar değişen bu maddelerin endokrin bozucu etkileri ve biyoakümülyasyona uğrama gibi özelliklerinin bazıları hakkında bilgi sahibi olunsa da insan sağlığına ve çevresel sistemlere olan etkileri tam anlamıyla bilinmediğinden araştırılması gerekmektedir. Ayrıca tekil olarak olumsuz etkileri olacağı gibi, birbiriyle etkileşim içine girerek sinerjistik etkiler de yaratabilirler. Mikrokirleticilerin potansiyel etkileri sebebiyle ölçülebilir olmaları önem taşımaktadır, bu nedenle yapılan çalışmalar sonucu gelişen ölçüm metotları sayesinde mikrokirleticilerin sudaki konsantrasyonları ölçülebilir hale gelmiştir ve etkilerini azaltabilmek ya da ortadan kaldırmak için gereken giderim teknolojisi üzerine çalışmalar yapılmasına olanak sağlamıştır.

Sudan mikrokirleticilerin giderimi, insan sağlığı ve ekosistemin korunabilmesi için gereklidir. Bu yüzden atıksu arıtma tesislerinde çeşitli giderim yöntemleri üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Yapılan araştırmalar ozonlamanın mikrokirletici giderimi için etkin bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur. Ozonun yüksek oksidasyon kapasitesi sayesinde her tür maddeyle reaksiyona girerek parçalanmalarını sağlayabilmektedir. Ancak her maddenin ozona ilgisi farklı olduğundan dolayı reaksiyonlar da farklı verimlerle gerçekleşmektedir. Bu sebepten farklı ozon dozları ve pH seçimi yapılarak farklı ozonlama kombinasyonlarının mikrokirleticilerin giderimine etkisi incelenmeli ve optimum doza karar verilmelidir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmada, biyolojik arıtma sonrasında mikrokirletici giderimi kapsamında ozonla kimyasal oksidasyon prosesi için optimum ozon dozunu saptamak, arıtma tesisi çıkış

suyunu alıcı ortama mikrokirleticileri gidererek deşarj etmek ve ilerleyen dönemlerde atıksu geri kazanımı düşünöldüğünde suyun tekrar kullanılabilmesine olanak sağlamak için mikrokirletici kontrolünü gerçekleştirmek hedeflenmektedir.

Yukarıda tanımlanan hedefler uyarınca; literatürdeki verilerin ışığında, biri evsel biri kentsel olmak üzere iki atıksu arıtma tesisi belirlenip ve deneysel çalışmalar öncesinde söz konusu atıksu arıtma tesislerinden çıkış numuneleri alınmıştır. Alınan atıksu numunelerinde öncelikle karakterizasyon deneyleri yürütölüp, ardından ozonlama prosedürü uygulanmıştır. Ozonlama prosedüründe, farklı sınıflardan mikrokirleticilerin ve onların metabolitlerinin ozon ile tepkimeye girdikten sonraki konsantrasyonları incelenmiştir. 0,2-1,5 mg O₃/mg ÇOK arasında olmak üzere 6 farklı ozon dozunda ve numunenin orijinal pH'sı (7,2-7,6) ile 10'a ayarlanmış pH olmak üzere iki farklı pH 'da çalışmalar yürütölmüştür.

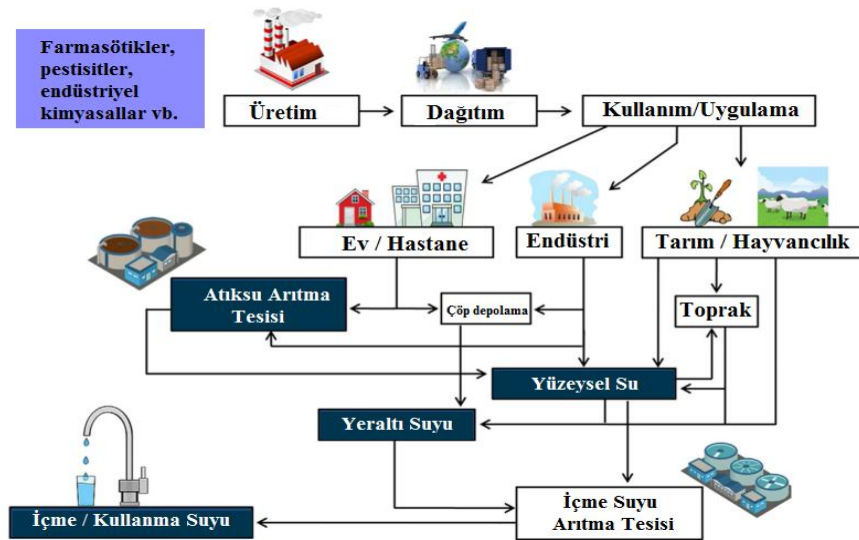
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Mikrokirleticiler Hakkında Genel Bilgiler

Sularda $\mu\text{g/L}$ ya da daha düşük konsantrasyonlarda bulunan ve yapay olarak üretilip doğal ortama karışan organik kirleticilere yeni kirleticiler ya da mikrokirleticiler denir. Mikrokirleticiler geniş ve düzenlenmemiş farklı gruplardan oluşmaktadır (Ahmed ve diğ., 2017). Bunlar endokrin bozucu maddeler, farmasötikler, kişisel bakım ürünleri, dezenfeksiyon yan ürünleri ve endüstriyel bileşikler olarak adlandırılabilir (Tijani ve diğ., 2013).

Mikrokirleticiler suya yayılı ve noktasal olmak üzere birçok kaynaktan ulaşmaktadır. İnsanların boşaltımı sonucu kanalizasyon sistemine giren ilaçlar, hormonlar ya da uyarıcı maddeler atıksu arıtma tesislerine gelmektedir. Ancak atıksu arıtma tesisleri bu maddeleri gidermek için tasarlanmadığından dolayı bu maddeler sistemden arıtılmadan çıkarak alıcı ortama karışmaktadır. Bu sebeple atıksu arıtma tesisleri en önemli noktasal kirletici kaynağını oluşturmaktadır (Luo ve diğ., 2014). Bunun yanı sıra yüzme gibi rekreasyonel aktiviteler sonucu kişisel bakım ürünleri, endüstriyel üretimde kullanılan maddeler, tarımsal üretim, depolama alanlarından sızıntı gibi sebeplerle de mikrokirleticiler sulara karışmaktadır ve böylelikle yüzeysel sularda, atıksuda, yer altı suyunda ve içme suyunda bu maddeler bulunabilmektedir.

Şekil 2.1’ de mikrokirleticilerin sulara karışma yolları gösterilmiştir. Çizelge 2.1’de ise mikrokirleticilerin alt grupları ve kaynakları ifade edilmiştir.



Şekil 2.1: Mikrokirleticilerin kaynakları ve çevreye girişimi (Barbosa ve diğ., 2016).

Çizelge 2.1: Sucul ortamdaki mikrokirletici kaynakları (Luo ve diğ., 2014).

Kategori	Önemli Alt Sınıfları	Ana Kaynaklar	
		Özel	Genel
Farmasötikler	Nsaid, Lipit Düzenleyici, Antikonvulsan, Antibiyotik, B-Bloker, Uyarıcılar	Evsel Atıksu (İdrar, Dışkı) Hastane Atıkları	Kategorilere özel olmayan kaynaklar şunları içerir: Endüstriyel atıksular (Ürün imalat deşarjları) Depolama sızıntı suyu (Yanlış bertaraf yöntemi kullanılması, Kusurlu ya da kullanım ömrünü tamamlamış madde kullanımı)
Kişisel Bakım Ürünleri	Koku, Dezenfektan, Uv Filtreler, Böceksavar	Hayvan Besleme Yerlerinden Ve Su Kültürlerinden Yayılma	
Steroid Hormonlar	Östrojenler	Evsel Atıksu (Banyo, Tıraş, Yüzme Vb. Gibi Faaliyetler)	
Yüzey Aktif Maddeler	İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler	Evsel Atıksu (İdrar, Dışkı) Hayvan Besleme Yerlerinden Ve Su Kültürlerinden Yayılma	
Endüstriyel Kimyasallar	Plastikleştirici, Yangın Geciktirici	Evsel Atıksu (Bulaşık, Çamaşır Yıkama)	
Pestisitler	Böcek, Bitki, Mantar İlacı	Evsel Atıksu (Malzemedden Sızan) Evsel Atıksu (Çimler, Yollar, Bahçeden Gelen Akışlar) Tarımsal Akış	

Farmasötikler sucul ekosistemdeki canlıların üreme ve gelişme özelliklerini etkilemektedir. Sentetik hormonların yüzeysel sularda bulunması balık ve kurbağalardaki endokrin bozucu etkilerle ilişkilendirilmiştir(Walker veMcEldowney 2013). Kişisel bakım ürünleri gibi bazı mikrokirleticilerin yüksek biyoakümülyasyon potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir. Biyoakümülyasyon sebebiyle mikrokirleticiler, sucul ekosistemlerde doğurganlığın azalması, göğüs ve testis kanseri riskinde artışa sebep olmaktadır (Tijani ve diğ., 2013). Ayrıca patojenik bakterilerde direnç gelişimi de gözlenen etkiler arasındadır. Bazı mikrokirleticiler ve onların etkileri hakkında bilgi sahibi olunmaya başlansa da hala kronik ekotoksikolojik etkileri hakkında bilgi sahibi olunmayan birçok madde vardır.

2.1.1 Yasal mevzuat

Artan popülyasyon sonucu ilaçların da kullanım miktarı artmış böylelikle sularda sık karşılaşılmaya başlanmıştır. Ayrıca gelişen teknolojiler sayesinde mikrokirletici miktarları da ölçülebilir hale gelmiştir. Bu gelişmeler ışığında ülkeler çeşitli yasal düzenlemeler yapma yoluna gitmiştir.

Avustralya’da, arıtılmış suları yeniden kullanabilmek için bazı mikrokirleticilerin sınır değerleri belirlenmiştir. Ancak genel geçer bir yasa yoktur.

ABD’de, mikrokirleticilerle alakalı genel geçer yasalar olmamakla birlikte end-of-pipe yerine kaynakta kontrol için çalışmalar yürütölmektedir (Clouzot ve diğ., 2013).

Avrupa’da, Avrupa Parlamentosu Direktifine göre 33 öncelikli kirletici belirlenmiş daha sonra 2013 yılında bunlara yenileri eklenmiştir. Atıksu arıtma tesisi deşarj standartlarıyla alakalı herhangi bir düzenleme olmasa da Avrupa ülkeleri kendi arıtma tesislerini inceleme yoluna gitmiştir (Bui ve diğ., 2016).

İsviçre’de, kirlilik yükünü azaltmak, içme suyu kaynaklarını ve ekosistemi korumak amacıyla 2006 yılında “strategy MicroPoll” adıyla FOEN (Federal Office of the Environment) tarafından proje başlatılmıştır. 2009 yılı itibariyle İsviçre yönetimi tarafından bu çalışma su koruma yönetmeliklerine dahil edilmiştir ve bu sebepten 700 arıtma tesisinin 100 tanesinde iyileştirme yapılması durumu ortaya çıkmıştır. Mikrokirletici giderimi için verim %80 olarak belirlenmiştir (McArdell, 2015).

Türkiye’de henüz mikrokirleticiler için bir yasal mevzuat bulunmamaktadır ancak yürütölen projeler sayesinde mikrokirleticiler hakkında bilgi sahibi olunup, elde edilen

sonuçlarla bir veri havuzu oluşturulabilecektir, böylelikle yapılan bu çalışmalar aslında bir mevzuat oluşması için basamak görevi görmektedir.

2.1.2 Proje kapsamında çalışılacak mikrokirleticiler

Proje kapsamında farklı farmasötik grupları; antibiyotik, anti-epileptik, analjezik (ağrı kesici) ve beta bloker ölçülecektir. Ayrıca stimulant olan kafein, endokrin bozucu plastikleştirici Bisphenol-A, hormonlar ve dezenfeksiyon yan ürünü olarak NDMA da ölçülecek maddeler arasındadır. Kafein en sık tespit edilen 30 organik kirletici arasında bulunmaktadır ve ibuprofen, diklofenak, karbamazepin gibi ilaçlar da yüksek kullanım miktarlarından dolayı Avrupa PPCP (pharmaceutical and personal care product) değerlendirmesi sonucu tanımlanan 10 mikrokirletici arasında yer almaktadır (Fernández ve diğ., 2014).

Kafein, en yaygın olarak kullanılan ve merkezi sinir sistemini uyaran maddedir. Birçok içecek ve bazı ilaçlarda uykuyu azaltmak için kullanılır (Li 2014).

Doğal hormon olan östradiol (E2) ve yapay olarak sentezlenen etinil östradiol (EE2) sıklıkla kullanılan ve insanlar ile hayvanlar üzerinde önemli etkileri olan maddelerdir (Li 2014).

Nitrözaminler genellikle klorlama sonucu oluşan dezenfeksiyon yan ürünleridir en önemlisi ise NDMA (N- nitrosodimetilamin)'dir; son zamanlarda ozonlama sonucu da oluşabileceği ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte kauçuk, boya ve pestisit endüstrisinin yan ürünü olarak da oluşmaktadır (Gerrity ve diğ., 2015).

BPA (bisfenol A), polimerlerin, alev geciktiricilerin ve kauçuk maddelerin yapımında kullanılan maddedir. Kuzey Amerika ve Avrupa'daki sularla sırasıyla 12 ve 43 ppb konsantrasyonlarda bulunmuştur (Tijani ve diğ., 2013).

Sülfametoksazol, sülfonamid grubu olup bakterilerin çoğalmasını engelleyen sentetik antibiyotiklerdendir. Karaciğer tarafından metabolize edilir ve idrarla vücuttan atılır (Ikehata,2006). En önemli metaboliti asetilsülfametoksazoldur.

Siprofloksasin, bakteriyel enfeksiyonları tedavi etmek için kullanılan antibiyotiklerdendir.

Diklofenak, iskelet kas sistemi şikayetlerinde kullanılan ağrı kesici ilaçtır. Bu ilaç yüzeysel sularda, yeraltı sularında ve atıksularda görülmektedir. Konsantrasyonu 1,3 µg/L seviyelerine kadar ulaşmıştır (Ikehata ve diğ., 2006).

İbuprofen, yaygın olarak baş ağrısı, ateş ve genel ağrıların giderilmesi için kullanılmaktadır ve sucul ekosistemlerde sık rastlanmaktadır (Ikehata ve diğ., 2006).

Naproxen de diklofenak ve ibuprofen gibi ağrı kesici ilaçlardandır. Ancak suda diğer iki ilaca oranla daha az miktarda bulunmaktadır (Ikehata ve diğ., 2006).

Atenolol ve propranolol, hiper tansiyon, koroner arter, aritmi gibi kalp hastalıklarının tedavisinde kullanılan beta bloker sınıfı ilaçlardır.

Karbamazepin, epilepsi nöbetleri gibi rahatsızlıkları kontrol etmek için kullanılan ilaçtır. Sucul ekosistemlerde genellikle 1-2 µg/L seviyelerinde bulunmaktadır (Ikehata ve diğ., 2006).

Bu mikrokirleticilerin yanı sıra metabolitleri de proje kapsamında ölçülmektedir.

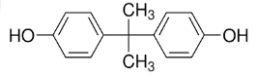
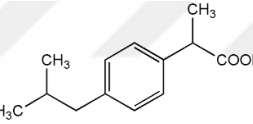
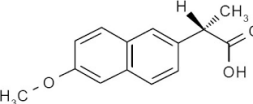
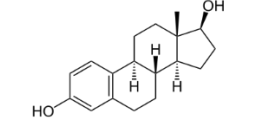
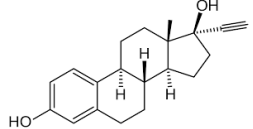
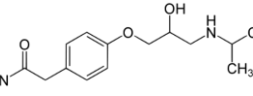
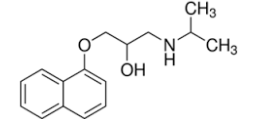
Hakkında genel bilgileri verilen mikrokirleticilerin molekül yapıları ve kimyasal özellikleri aşağıdaki Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'te verilmiştir.

2.1.3 Mikrokirletici giderim yöntemleri

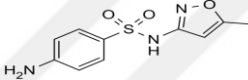
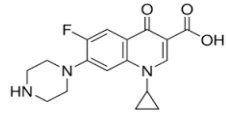
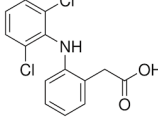
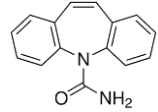
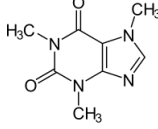
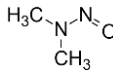
Mikrokirleticilerin arıtma tesisinde giderilememesinin birçok sebebi vardır bunlar mikrokirletici ile ilgili faktörler ve arıtma tesisinden kaynaklanan faktörler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Polar ve uçucu olmayan maddeler genel olarak atıksu arıtma tesislerinden kaçabilirler. Mikrokirleticilerin katılardaki sorpsiyonu mikrokirleticilerin hidrofobikliğine bağlıdır ve genellikle K_{ow} ile ifade edilir. $\log K_{ow} < 2,5$ ise düşük sorpsiyon potansiyelini, $2,5-4$ arasındaysa orta, eğer 4 'ten büyükse yüksek sorpsiyon potansiyelini ifade etmektedir. Asidite de mikrokirletici davranışını etkileyen bir diğer faktördür. pK_a 'nın üzerindeki bir pH değerinde hormon gibi mikrokirleticilerin fenolik kısımları ayrışır ve bileşikler negatif yüklenir. Böylelikle aktif çamur sisteminde biyokütle ile bileşikler birbirini iterek giderimin engellenmesine neden olabilir. Bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliği de giderimi açısından önemlidir ve bu durum bileşiğin kimyasal yapısıyla bağlantılıdır. Giderimi sağlanamayan dirençli mikrokirleticiler, uzun ve çok fazla yan zincire dallanmış yapıya ya da sülfat, halojen gibi fonksiyonel gruplara sahip olabilirler, ayrıca doymuş veya çok halkalı maddeler de olabilirler.

Atıksu arıtma tesisine bağlı faktörler göz önüne alındığında öncelikle SRT (çamur bekleme süresi) değerlendirilmelidir. Bazı mikrokirleticiler için SRT arttırıldığında giderim verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.2: Mikrokirleticilerin özellikleri (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).

Mikrokirletici Adı	Molekül Yapısı	Moleküler Ağırlık g/mol	Çözünürlük mg/L	pKa	LogKow
Bisfenol-A		228,28	300	10,3	3,32
İbuprofen		206,28	21	4,91	3,97
Naproksen		230,25	15,9	4,15	3,18
Östradiol (E2)		272,38	3,6	10,33	2,7
Etinil Östradiol (EE2)		296,40	11,3	10,2	3,67
Atenolol		266,33	13300	9,6	0,16
Propranolol		259,34	61,7	9,42	3,48

Çizelge 2.3: Mikrokirleticilerin özellikleri devam (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).

Mikrokirletici Adı	Molekül Yapısı	Moleküler Ağırlık g/mol	Çözünürlük mg/L	pKa	LogKow
Sülfametoksazol		253,27	500	6,0	0,89
Siprofloksasin		331,34	30000	6,09	0,28
Diklofenak		296,14	2,37	4,15	4,51
Karbamazepin		236,26	18	15,96	1,51
Kafein		194,19	21700	10,4	0,01
N-Nitrosodimetilamin		74,08	100000	9,3	2,15

*Çözünürlük değerleri su içerisinde ve 25-28 °C için geçerlidir.

HRT (hidrolik bekletme süresi) değerlendirildiğinde ise kısa HRT'lerin giderim verimini azalttığı gözlemlenmiştir. Bunların yanında pH, sıcaklık gibi faktörlerde giderim verimlerine etki etmektedir (Luo ve diğ., 2014).

Konvansiyonel sistemlerde, öncelikle fizikokimyasal arıtma ardından aktif çamur gelmektedir ve bu sistemler atıksulardaki mikrokirleticileri giderebilmek için sınırlı kapasiteye sahiptir. Mikrokirletici konsantrasyonları ve etkilerini azaltabilmek için daha spesifik ve etkili arıtma yöntemlerine ihtiyaç vardır (Rivera-Utrilla ve diğ., 2013).

Membran prosesler, sudan genellikle tuzları uzaklaştırmak için kullanılır. Yüksek basınçlı olan NF ve RO son zamanlarda mikrokirletici giderimi sağlamak için araştırılrsa da ayırım gerçekleştirildikten sonra geriye kalan konsantrasyon kısmını arıtmak ya da kontrol etmek çok daha zor bir konudur (Barbosa ve diğ., 2016).

Aktif karbon adsorpsiyonunun en büyük avantajı toksik bileşik oluşturmaması ve farmasötiklere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasıdır. Aktif karbon adsorpsiyonu granüler aktif karbon (GAK) ve toz aktif karbon (PAK) olmak üzere iki türdür. Ancak GAK'ın kirliliği yüksek sular için kullanımı uygun değildir. PAK, biyolojik olarak parçalanmayan organik maddelerin giderimi için uygun bir adsorbandır (Luo ve diğ., 2014) ama ozonlama prosesine göre daha yavaş gerçekleşmektedir ve genel zorluğu karbonu sudan ayırırken ortaya çıkmaktadır (Abegglen 2009).

Ozonlama ve ileri oksidasyon prosesleri, atıksularda organik maddelerin giderimi için önemli proseslerdir. Ozonlamanın yüksek pH'larda (>7) HO \cdot oluşturması sebebiyle bir ileri oksidasyon prosesi olduğu düşünülmektedir. İleri oksidasyon prosesleri farklı kimyasal maddelerin kombinasyonu olarak ortaya çıkmaktadır ancak en önemli oksidan hidroksil radikalidir (Ikehata ve diğ., 2006).

Seçilen maddelerin ham atıksuda ve çeşitli arıtma sonuçlarındaki konsantrasyon değerleri ile giderim verimlerini gösteren tablolar Çizelge 2.4 ile Çizelge 2.6 arasında gösterilmektedir. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde farklı biyolojik arıtma konfigürasyonlarının (MBR, AÇS, SBR gibi) mikrokirletici giderim veriminde farklılıklar olmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Biyolojik arıtmada hiç giderim verimi elde edilemeyen maddeler olduğu gibi (diklofenak, karbamazepin), yüksek verimle arıtılan maddeler (östradiol, kafein gibi) de vardır.

Çizelge 2.4: Mikrokirleticilerin atıksudaki konsantrasyonları ve giderim verimleri _1 (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).

Projede İncelenecek Mikrokirletici	Ham Atıksu Konsantrasyonu (ng/L)	Atıksu Çıkış Konsantrasyonu (ng/L)	Aritma Yöntemi	Giderme Verimi %	Referans	
BPA	29-606	39-271	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS	69-92	(Pookpoosa ve diğ., 2015) (Bulloch ve diğ., 2015)	
		404-697	Aktif Çamur (Nitrifikasyon/Denitrifikasyon Yok)			
		<10-20	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS			
İbuprofen	244-297	Sentetik Atıksu	Konvansiyonel AÇS, Giderim	63-99	(Luo ve diğ., 2014) (Abu Hasan ve diğ., 2016) (Yan ve diğ., 2014) (Fernandez-Fontaina ve diğ., 2016)	
		11-28	Aerobik Askıda SBR			63-90
		11-28	Aktif Çamur ve Klor İle Dezenfeksiyon Aktif Çamur Sistemi (AÇS)			50-99
Propranolol	350-500	Max. 750	Konvansiyonel AÇS	72-100	(Zemann ve diğ., 2014) (S. Zhu veChen 2014) (Luo ve diğ., 2014) (Papageorgiou ve diğ., 2016)	
		<Ölçüm Limit-64	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS			
		<Ölçüm Limiti-591	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS			
Kafein	102-5597 5500-6000	<30-961	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS	50-100	(Papageorgiou ve diğ., 2016) (S. Zhu veChen 2014) (Luo ve diğ., 2014) (Guedes-Alonso ve diğ., 2015) (B. Zhu ve diğ., 2015)	
		2,6	Konvansiyonel AÇS			
		5 (Anerobik 15)	Toplam Konsantrasyonun %76'sı Konjuge Form.			
NDMA	2,6	2	Konvansiyonel AÇS	93-100%	(Luo ve diğ., 2014) (Wang ve diğ., 2014)	
		92-1429 (Birincil Arıtma)	Aktif Çamur, Anaerobik, Anoksik			
		72-1161 <10-100	İkincil Arıtma, Klorlanmamış			(Garcia-Rodríguez ve diğ., 2014)

Çizelge 2.5: Mikrokirleticilerin atıksudaki konsantrasyonları ve giderim verimleri _2 (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).

Projede İncelenecek Mikrokirletici	Ham Atıksu Konsantrasyonu (ng/L)	Atıksu Çıkış Konsantrasyonu (ng/L)	Aritma Yöntemi	Giderme Verimi %	Referans
Naproxen	<Ölçüm Limiti-648	1310–3680	Amonyakmonooksijenazların Varlığı Önemli	%40-98%, Heterotrofik Giderim Daha Düşük	(Fernandez-Fontaina ve diğ., 2016)
		<20-236 Max. 240	Aktif Çamur (Nitrifikasyon/Denitrifikasyon Yok) Nitrifikasyon/Denitrifikasyon		(Bullock ve diğ., 2015)
Etinilöstradiol	29	<Ölçüm Limiti	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS Konvansiyonel AÇS	43-99%	(Zemann ve diğ., 2014) (Papageorgiou ve diğ., 2016) (Luo ve diğ., 2014)
		<Ölçüm Limiti	Konvansiyonel AÇS	44-100%	(B. Zhu ve diğ., 2015) (Luo ve diğ., 2014)
Atenolol	<Ölçüm Limit-2346	<Ölçüm Limit-1707	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS Konvansiyonel AÇS	0-85%	(Papageorgiou ve diğ., 2016) (Luo ve diğ., 2014)
		<Ölçüm Limiti	AÇ	3-18%, Heterotrofik, Verim ~ 0	(Fernandez-Fontaina ve diğ., 2016)
Karbamazepin	10-20	12-22	Aktif Çamur ve Klor İle Dezenfeksiyon		(Yan ve diğ., 2014)
	7-114	<ölçüm limiti-125	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS		(Papageorgiou ve diğ., 2016)
	<60	maksimum 17000	Konvansiyonel AÇS	<%30 0-62%	(S. Zhu veChen 2014) (Zemann ve diğ., 2014) (Luo ve diğ., 2014)

Çizelge 2.6: Mikrokirleticilerin atıksudaki konsantrasyonları ve giderim verimleri _3 (Pehlivanoğlu-Mantaş ve diğ., 2016).

Projede İncelenecek Mikrokirletici	Ham Atıksu Konsantrasyonu (ng/L)	Atıksu Çıkış Konsantrasyonu (ng/L)	Arıtma Yöntemi	Giderme Verimi %	Referans
Sülfame-Toksazol	4-1	11-28	AÇ	45-95%, Heterotrofik Daha İyi	(Fernandez-Fontaina ve diğ., 2016) (Yan ve diğ., 2014)
	<Ölçüm Limiti-507 2460-3180	<Ölçüm Limit-80 1060-1212	Aktif Çamur (A ₂ O)		(Papageorgiou ve diğ., 2016) (Yan ve diğ., 2014)
	100-150		Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS Aktif Çamur ve Klor ile Dezenfeksiyon	%34-42 Giderim	(S. Zhu veChen 2014)
			Konvansiyonel AÇS	4-89%	(Luo ve diğ., 2014)
Diklofenak	6	3-5 Max. 430	AÇ	3-23%, Heterotrofik, Verim ~ 0	(Fernandez-Fontaina ve diğ., 2016) (Yan ve diğ., 2014) (Zemann ve diğ., 2014)
	<Ölçüm Limiti- 4869	<Ölçüm Limit- 2668	Aktif Çamur ve Klor ile Dezenfeksiyon		(Papageorgiou ve diğ., 2016)
		301-440	Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS		(Bulloch ve diğ., 2015)
		<10-303	AÇ (Nitrifikasyon / Denitrifikasyon Yok)		
	70-120		Nitrifikasyon/Denitrifikasyon	<%30 0-81%	(S. Zhu veChen 2014) (Luo ve diğ., 2014)
			Konvansiyonel AÇS		
		Konvansiyonel AÇS Nitrifikasyon/Denitrifikasyon İçeren AÇS	10-80% (Ort. 36%); 0-80% (Ort. 36%);	(Vieno veSillanpää 2014)	
		MBR	20-85% (Ort. 48%)		

2.2 Ozonlama

2.2.1 Ozonun özellikleri ve oluşumu

Ozon 1839 yılında Christian Friedrich Schönbein tarafından keşfedilmiştir ve güçlü kokusundan dolayı ozon ismini almıştır (Von Sonntag ve Von Gunten 2012).

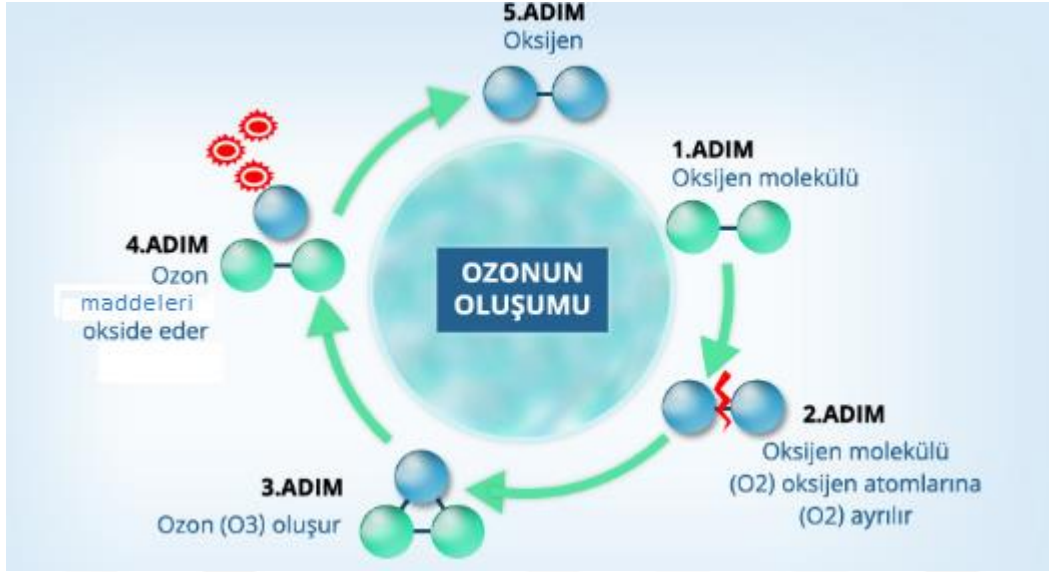
Ozon ile ilgili bazı fiziksel özellikler Çizelge 2.7’de yer almaktadır.

Çizelge 2.7: Ozonun özellikleri.

Özellik	Değer
Molekül Ağırlığı	48 g
Kaynama Noktası	-111,9 ° C
Donma Noktası	-192,5 ° C
Kritik Sıcaklık	-12,1 ° C
Kritik Basınç	5,53 mPa
Yoğunluk (- 183° C, Sıvı Form)	1,571 g/ml
Yoğunluk (0° C, 1 atm, Gaz Form)	2,144 g/L
Buharlaşma Isısı	15,2 kJ/mol
Patlama Eşiği	% 10 Ozon

Normal basınç ve sıcaklıkta oksijenin bir allotropu olan ozon, keskin kokulu ve renksiz bir gazdır. Gaz ve çözelti formunda reaktif ve güçlü bir yükselten olup sudaki çözünürlüğü 570 mg/L’dir. Ozon kararsız bir molekül olduğundan kullanılacağı yerde üretilmesi gerekmektedir. Ozon oksijen molekülünün oksijen atomlarına ayrıldıktan sonra başka bir oksijen molekülü ile birleşmesi sonucu meydana gelir. Oksijen molekülünü ayırmak için gereken enerji kaynağı üretilebilir ya da doğal olaylardan oluşabilir. Ozon elektrolizle, fotokimyasal reaksiyonlarla, radyokimyasal reaksiyonlarla veya oksijenin bulunduğu gaz ortamına elektrik deşarj edilmesiyle elde edilebilir. Ultraviyole ışığı, güneş ışığı, şimşek gibi doğal kaynaklar da ozon oluşumuna yol açabilir. Genellikle elektriksel deşarj ile 3 oksijen molekülünden 2 ozon molekülü elde edilmesi olarak ozon üretimi gerçekleştirilir.

Ozon oluşumu şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmiştir, oksijen molekülüne enerji verilmesi sonucu molekül parçalanarak oksijen atomu serbest kalmaktadır, daha sonra serbest kalan oksijen atomu bir oksijen molekülüyle birleşerek ozonu oluşturmaktadır.

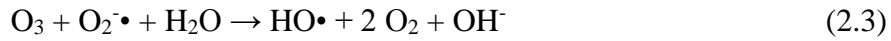


Şekil 2.2: Ozon oluşumu.

2.2.2 Ozonun reaksiyonları

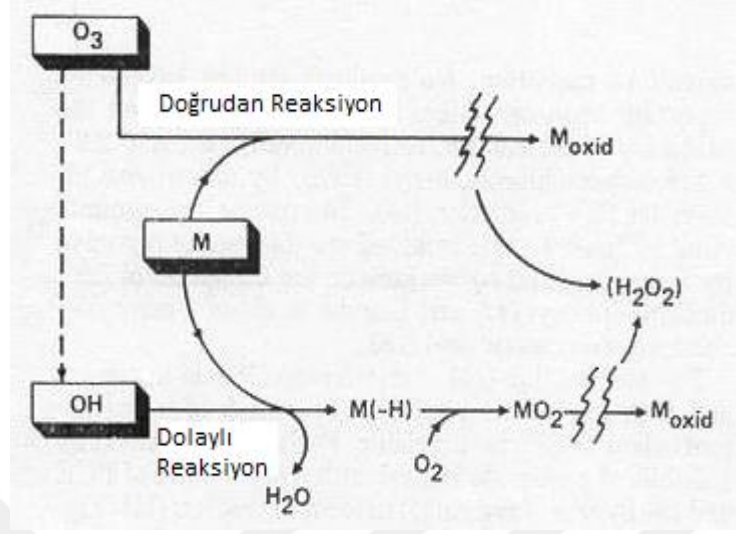
Ozon doğrudan ve dolaylı olarak reaksiyona girebilen güçlü bir oksidandır, ozonun hangi formda reaksiyona gireceği ortamın pH 'sına bağlıdır. Düşük pH'larda ozon doğrudan organik maddelerin doymamış ve aromatik hidrokarbonlar gibi fonksiyonel gruplarıyla tepkimeye girebilir. Dolaylı reaksiyonda ise ozon suda parçalanarak kendinden daha fazla oksidasyon kapasitesine sahip hidroksil radikale dönüşür. Ozon parçalanması sudaki hidroksil anyonu ile başlatılabilmektedir bu yüzden dolaylı reaksiyonun gerçekleşmesi için alkali koşullar gerekmektedir (Derco ve diğ., 2013).

Ozondan hidroksil radikalleri aşağıdaki tepkimelerin gerçekleşmesiyle oluşmaktadır (Denklem 2.1-2.4):



Ozonun doğrudan reaksiyonunda ozon mikrokirletici ile reaksiyona girerek bileşiği oksitler, dolaylı reaksiyonda ise ozon su ile reaksiyona girerek hidroksil radikali ve oksijen üretir, oluşan hidroksil radikali de mikrokirletici ile reaksiyona girerek

mikrokirleticiyi oksitler. Ozonlama reaksiyonlarının şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Ozonun reaksiyonları (Glaze 1986).

2.2.3 Ozonun kullanım alanları

Ozon içme suyu, atıksu ve endüstriyel atıksu arıtımında; renk, tat, koku giderimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sulardaki tat ve kokuyu ya doğal organik maddeler ya da sentetik organik bileşikler meydana getirmektedir. Bitkilerin çürümesi ve bakteriyel metabolik işlemler sebebiyle yüzey sularında tat bozulmaktadır. Ozon bu bileşikleri okside ettiği için suyun tadında hissedilir derecede düzelmeye sebep olur. Sularda renk değişikliğine neden olan bileşikler de, ozon oksidasyonu ile kolay bir şekilde giderilebilirler. Sadece bir çift bağın parçalanması, genellikle molekülün renk özelliklerini bozmaya yeterlidir. Bulanıklığa neden olan kolloidal partiküller de, ozon ile tahrip olmaktadır ve kirlilik ortadan kalkmaktadır. Biyolojik olarak parçalanamayan endüstriyel atıksular da, ozonlama işlemi sonucu parçalanabilir hale gelmektedir. Ozonlamanın yaygın olarak kullanıldığı bir diğer alan ise su ve atıksuların dezenfeksiyonudur. Dezenfektan olarak ozon kullanımı klorla kıyasla daha avantajlıdır. Öncelikle bütün virüsler klorla daha etkin bir şekilde ortadan kaldırılabilmektedir, bunun yanında ozonlama ile sudaki oksijen oranı artmakta ve doğal su dengesi korunmaktadır. Ozon kullanıldığı takdirde kimyasal madde ihtiyacı ve oluşan çamur miktarında azalma görülmektedir.

Ozonlama renk, tat, koku giderimi ve dezenfeksiyonun yanı sıra mikrokirletici giderimi için de değerlendirilen, en çok araştırılan ve uygulanabilir olan teknolojidir (Knopp ve diğ., 2016).

Atıksulardaki mikrokirleticilerin giderimi için kullanılabilir olan ozonlama sırasında uygulanan doz, doğrudan konsantrasyon cinsinden (Dudziak veBurdzik 2016) ya da ozonun çözülmüş organik karbona kütle bazındaki oranı şeklinde tanımlanabilmektedir (Uslu ve diğ., 2015).

Mikrokirletici gideriminde ozonlama prosesinin etkinliği, atıksu numunesinin fiziksel ve kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. İletkenlik, spesifik UV absorbansı, AKM, pH, alkalinite, organik madde miktarı (KOİ, ÇOK) gibi parametreler hem arıtılması hedeflenen mikrokirleticilerin giderimi, hem de uygulanan ozon dozu üzerinde etkili olmaktadır (Luo ve diğ., 2014).

2.2.4 Ozonlamayı etkileyen faktörler

Ozon düşük pH'larda iyonik reaksiyon, yüksek pH'larda ise radikal reaksiyonu verir. Ancak $pH < 6,5$ olan arıtılmış suların deşarjına izin verilmediğinden, ozonlamada genellikle biyolojik arıtma için de uygun olan 5,5 ile 8 arasındaki pH değerlerinde çalışılmaktadır. Sıcaklık ozonlamayı etkileyen bir diğer parametredir, artan sıcaklıkla birlikte ozonun çözünürlüğü azalır. Çözünürlüğün düşmesi nedeniyle ozonlama etkinliğinin azaldığı tam olarak söylenememektedir çünkü sıcaklık artışı reaksiyon hızını da artırmaktadır. Oksidasyon reaksiyonları moleküler ozon ya da ozonun reaksiyonlarıyla oluşan radikal türleri tarafından gerçekleştiğinden, ozon dozu ya da ozonlama süresi arttıkça ozonlama etkinliği de artmaktadır. Alkalinite dikkate alındığında ise, karbonat ve bikarbonat alkalinitesi ozonun bozunmasında engelleyici rol oynamaktadır; bu alkalinite türleri, hidroksil radikalini tuttukları ve ozonun bozunmasını yavaşlattıkları için ozonlama prosesinin verimini etkilemektedir (Elovitz ve diğ., 2000).

Ozonlama performansını etkileyen bir diğer faktör de suda çözülmüş ozon miktarıdır. Suda çözülmüş ozon miktarı, ozonla oksidasyonun performansını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ozonun suda çözünürlüğü, Henry kanununa göre kısmi basınca bağlı olduğundan, 20°C için 570 mg/L olarak verilmiştir. Ozonun su içerisindeki çözünürlüğü, sıcaklık, pH, karıştırma ve ozon dozu gibi parametrelerle değiştirilebilmektedir. Çözünürlüğün, ozon dozu ve karıştırma hızının artırılması ile arttığı, sıcaklık ve pH'ın artması ile azaldığı görülmüştür.

Mikrokirletici bazında değerlendirildiğinde de reaksiyon hız sabitlerinin ozonlamayı etkilediği görülmektedir. Yapılan çalışmalar, ozonla ikinci dereceden reaksiyon hız

sabitinin (k_{O_3}) incelenen her bir mikrokirleticinin giderme veriminin tahmin edilebilmesine olanak tanıdığını ortaya koymuştur (Uslu ve diğ., 2015). Bu bağlamda $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerinden daha büyük ikinci dereceden hız sabitine sahip olan maddelerin ozonla çok hızlı bir biçimde tepkime verdiği ve ozonlama sonrasındaki konsantrasyonlarının azaldığı gözlemlenmiş olup, ikinci derece hız sabiti $10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'den küçük olan maddelerin ozon ile yavaş reaksiyon verdiği görülmüştür (Hollender ve diğ., 2009).

2.2.5 Ozonlama ve yan ürün oluşumu

Ozon, oksidasyon sırasında tepkimeye girdiği maddelerin kısmi oksidasyonu sonucu bromat, NDMA gibi yan ürünler oluşturabilmektedir. Bu maddeler suda istenmeyen, toksik olan maddelerdir ve ozonlanmayan sulara göre ozonlama yapılan sularda toksisitede artış gözlenebilmektedir. Ancak genellikle bu oksidasyon yan ürünleri daha kolay ayrışabilir olduğundan dolayı biyolojik filtrasyon sonrası kısmi olarak giderilebilir (Margot ve diğ., 2013).

Suda bromür iyonu bulunduğu zaman ozonlama işlemi gerçekleştirildiğinde bromat, bromoform gibi yan ürünler oluşur. Yapılan çalışmalarda 2 mg/L bromür iyonu içeren bir kaynak suyu için 2 mg/L ozon kullanıldığında 53 µg/L bromoform oluştuğu gözlenmiştir. Bromür iyonu içeren suların ozonlanması ile ortamda bulunan hipobromit yükseltgenerek karsinojen bromat iyonları oluşturmaktadır (Uzun 2011). Bromlanmış yan ürünlerin türlerini ve konsantrasyonlarını etkileyen faktörler ortam pH'sı, ozon/bromür iyonu oranı ve TOK/ bromür iyonu oranıdır. Bromat iyonu oluşumu asidik pH'larda ozonlama yapılarak ve böylece ortamda hipobromit iyonu yerine (BrO^-), hipobromöz asit (HOBr) oluşumu sağlanarak kontrol edilebilmektedir. Yüksek pH'larda ise ozonlama sonucu hipobromöz asit bromat iyonuna yükseltgenir. Yüksek pH'larda bromat iyonu daha çok bulunurken, düşük pH'larda daha çok bromlanmış organik yan ürünler oluşmaktadır. Kaynak suyundaki bromür iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak ozon uygulaması yapılmalıdır. Bromat iyonu oluşumunu kontrol etmek için bromür iyonları konsantrasyonu düşürülebilir, kalıntı ozon miktarı azaltılabilir ya da daha düşük pH'da ozonlama yapılabilir (Uzun 2011).

Ozon kimyasıyla ilgili yapılan çalışmalar olefin, amin, aromatik ve sülfür içeren bileşiklerin oksidasyonu sonucunda gerçekleşen reaksiyonları ortaya koymuştur; bu tepkimelere bağlı olarak gözlemlenen ürün oluşumları da, eser organik maddelerin bir

kısmı için tanımlanmıştır. Ancak, yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu, mikrokirleticilerin ozonlanması sonucunda meydana gelen transformasyon ürünlerinin niceliği açısından yetersiz olup genel itibariyle niteliksel ifadelerdir; ayrıca, oluşan transformasyon ürünlerinin biyolojik ayrışabilirliği hakkındaki bilgiler de sınırlıdır (Hubner ve diğ., 2015).

NDMA oluşumuna ozonlama ve ÇOK parametresinin etkisi incelendiğinde, nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerinin gerçekleştirildiği, yani toplam azotun büyük oranda giderildiği, atıksu arıtma tesisi çıkış akımında 0,3 mg O₃/mg ÇOK büyüklüğündeki ozon dozu uygulamasının NDMA oluşumuna yol açmadığı ortaya konmuştur. 0,3 mg O₃/mg ÇOK dozunda; çıkış akımındaki TN konsantrasyonu 40 mg N/L olan atıksu arıtma tesisine ilişkin çıkış akımının ozonlanması sonucunda NDMA oluşumu 18 ng/L olurken, çıkış akımındaki TN konsantrasyonu 50 mg N/L olan atıksu arıtma tesisine ilişkin çıkış akımının ozonlanması sonucunda ise aynı değer 131 ng/L'ye yükselmiştir. Bu bulgular, düşük TN konsantrasyonuna sahip çıkış akımının ozonlama sonrasında daha az NDMA oluşumuna neden olduğunu göstermiştir (Sgroi ve diğ., 2016). Literatürdeki bir diğer çalışmada da, ozon uygulamalarındaki NDMA oluşumunun genelde sınırlı seviyede kaldığı (< 10 ng/L); fakat atıksu bünyesindeki bazı maddelerin 50–100 ng/L arasında değişen konsantrasyonlarda NDMA oluşumuna yol açtığı gözlemlenmiştir (Gerrity ve diğ., 2015). Ayrıca, 4 mg O₃/L dozunda 12 saat boyunca yapılan ozonlama sonucunda iki ayrı atıksu arıtma tesisinden alınan numunede 0,5 ng NDMA/mg ÇOK oluşumu saptanmıştır (Zhang ve diğ., 2015).

2.2.6 Ozonlamanın avantaj ve dezavantajları

Bütün bilgiler toplandığında ozonlamanın avantajları şöyle sıralanabilir:

- Yüksek oksidasyon gücü nedeniyle kısa sürede virüsleri öldürür.
- Sudaki rengi, kötü tadı ve kokuyu yok eder.
- Dezenfeksiyon sonrası sudaki oksijen miktarını artırır.
- Kimyasal reaktif gerektirmez.
- Organik maddelerle reaksiyon vererek ortamdan uzaklaştırır.
- Suda hızlı bozularak uzaklaşır, böylece istenmeyen kalıntı oluşumuna neden olmaz.

Dezavantajları ise aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

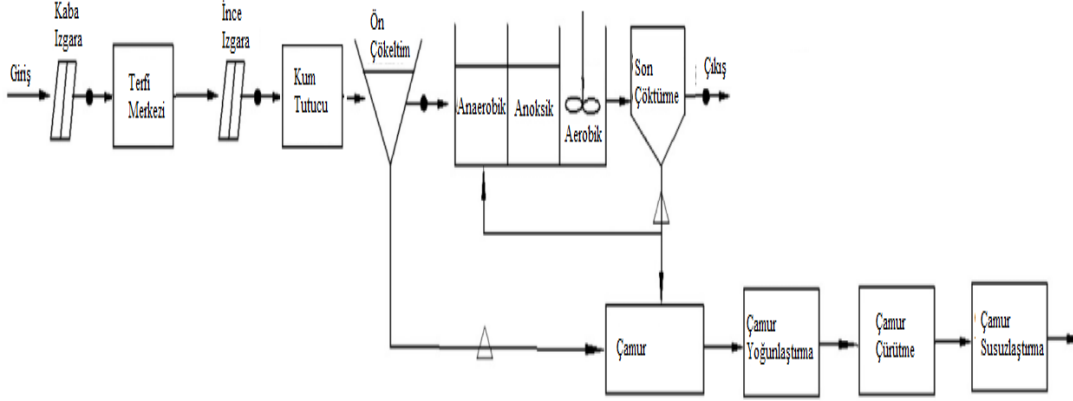
- Toksik etkiye neden olabilir (toksik etki ozon konsantrasyonu ve maruz kalma süresine bağıdır).
- Ozonlama işlemleri klorlama ile karşılaştırıldığında maliyeti fazladır.
- Ozonlama sisteminin kurulumu nispeten zordur.
- Ozonun bazı organik maddelerle reaksiyonu sonucu istenmeyen maddeler oluşturabilir.
- Kararsız olduğundan dağıtım sisteminde klorlama işlemleri gerektirir.



3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Arıtma Tesisi Seçimi

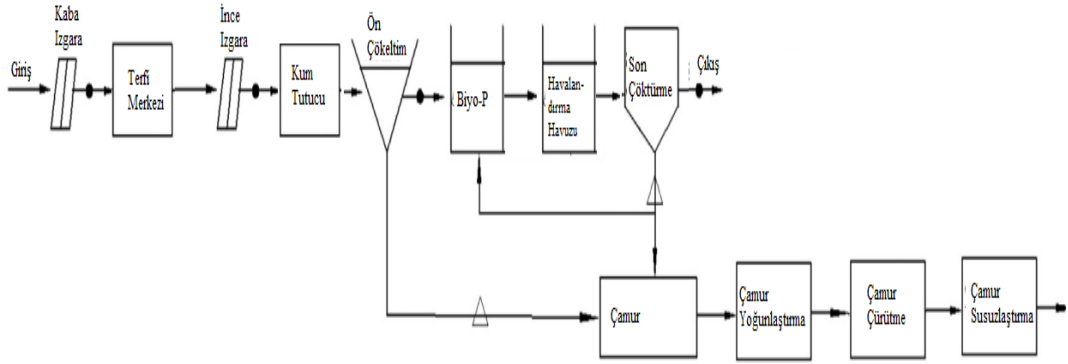
İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi A, evsel atıksuları arıtmak amacıyla 2010 yılında 400.000 m³/gün kapasite ile 1.600.000 kişiye hizmet vermek için faaliyete geçmiştir. Tesisin dizaynı TV-DVWK Standartlarına (ATV 131) göre yapılmıştır. Tesisin akım şeması Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: AAT A akım şeması.

İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi A, kaba ızgara, terfi merkezi, ince ızgara, havalandırılmalı kum tutucu, ön çökeltim havuzları, biyo-fosfor havuzu, nitrifikasyon-denitrifikasyon havuzları ve son çökeltme havuzundan oluşmaktadır. Ayrıca tesiste çamur yoğunlaştırma, çamur çürütme, çamur susuzlaştırma, çamur kurutma, kojenerasyon ve koku kontrol üniteleri de yer almaktadır.

İleri Biyolojik Arıtma Tesisi B, 300.000 m³/gün kapasiteyle 1.500.000 kişiye hizmet vermek için çalışmaktadır. Tesisin akım şeması Şekil 3.2’de verilmektedir. İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi B, kaba ızgara, terfi merkezi, ince ızgara, havalandırılmalı kum tutucu, ön çökeltim havuzları, biyo-fosfor havuzu, havalandırma havuzları ve son çökeltme havuzundan oluşmaktadır. Ayrıca tesiste çamur yoğunlaştırma, çamur çürütme, çamur susuzlaştırma, çamur kurutma, kojenerasyon ve koku kontrol üniteleri de yer almaktadır.



Şekil 3.2: AAT B akım şeması.

İki tesiste de karbon gideriminin yanı sıra azot ve fosfor giderimi de yapılmaktadır. AAT A evsel nitelikli atıksuları arıtırken, AAT B kentsel atıksuları arıtmaktadır.

3.2 Atıksu Karakterizasyon Parametreleri

Atıksu arıtma tesislerinden alınan numunelerde karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalarda pH, AKM, KOİ, TKN, NH₃-N, TP ve ÇOK analizleri gerçekleştirilmiştir. Su kalite parametrelerinin ölçümünde kullanılan yöntemler Çizelge 3.1’de yer almaktadır.

Çizelge 3.1: Su kalite parametrelerinin ölçümünde kullanılan yöntemler.

Parametre	Yöntem
pH	Standart Yöntemler 4500-H ⁺ B Elektrokimyasal Metodu
AKM	Standart Yöntemler 2540 D Metodu
KOİ	Iso 6060 Metodu
TKN	Standart Yöntemler 4500- N _{org} Azot(Organik) B Makro-Kjeldahl Metodu
NH ₃ -N	Standart Yöntemler 4500- Nh ₃ Azot(Amonyak) C Titrimetrik Metodu
TP	Standart Yöntemler 4500-P B Numune Hazırlama
	Standart Yöntemler 4500-P D Kalay Klorür Metodu
Alkalinite	Standart Yöntemler 2320 B Titrasyon Metodu

ÇOK ölçümleri İTÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarı’ndaki Shimadzu marka TOC-V CPH cihazı ile yapılmıştır.

AAT A çıkış numunesi karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.2’de, AAT B çıkış numunesi karakterizasyon sonuçları Çizelge 3.3’te yer almaktadır. Çizelgelerde arıtma tesislerinin pH ve ÇOK (mg/L) değerleri bulunmaktadır.

Çizelge 3.2: AAT A için mevsimsel tesis çıkışı karakterizasyon sonuçları.

Numune No.	Numune	ÇOK (mg/L)	pH
1	Yaz	20 ± 2	7,67 ± 0,02
2	Sonbahar	20 ± 2	7,65 ± 0,02
3	Kış	20 ± 2	7,70 ± 0,02
4	İlkbahar	20 ± 2	7,65 ± 0,02

Çizelge 3.3: AAT B için mevsimsel tesis çıkışı karakterizasyon sonuçları.

Numune No.	Numune	ÇOK(mg/L)	pH
1	Yaz	16 ± 2	7,00 ± 0,02
2	Sonbahar	8 ± 2	7,01 ± 0,02
3	Kış	25 ± 2	7,40 ± 0,02
4	İlkbahar	30 ± 2	7,37 ± 0,02

3.3 Numune Alma Teknikleri

Ozonlama deneyleri için AAT A ve AAT B'nin tesis çıkışından numune alınmaktadır.

Numuneler 11 L'lik içi teflon kaplı olan numune alma bidonlarına anlık numune olarak alınmaktadır.

3.4 Hedef Maddeler

Mikrokirleticilerin ozonla olan oksidasyonları ikinci derece hız sabitlerine bağlıdır. Yüksek ozon reaktivliğine sahip maddeler arasında sülfametaksazol, propranolol, diklofenak, karbamazepin ve BPA sayılırken, düşük ozon-yüksek hidroksil reaktivliğine sahip madde olarak ibuprofen örnek verilebilir. Mikrokirleticilerin ikinci derece hız sabitlerini içeren tablo Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Daha önce de bahsedildiği gibi $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'den büyük ikinci derece hız sabitine sahip olan maddeler ozon ile hızlı reaksiyon vermektedir. $10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'den küçük olanlar ise yavaş reaksiyon vermektedir. İkinci derece hız sabiti, bu iki değer arasında kaldığında ise, ortalama hızda bir reaksiyon söz konusudur.

Çizelge 3.4: Mikrokirleticilerin ikinci derece hız sabitleri (Altmann ve diğ., 2014; Huber 2005; Kovalova ve diğ., 2013).

Mikrokirleticiler	k_{O_3} (pH 7) 1/M.s	k_{OH} 1/M.s	Kaynak
Atenolol	$1,7 \times 10^9$	$8,0 \times 10^9$	(Benner ve diğ., 2008)
Karbamazepin	$3,0 \times 10^5$	$8,8 \times 10^9$	(Huber ve diğ., 2003), (Huber ve diğ., 2005)
Diklofenak	$6,8 \times 10^5$	$7,5 \times 10^9$	(Huber ve diğ., 2005), (Sein ve diğ., 2008)
İbuprofen	$9,1 \times 10^0$	$7,4 \times 10^9$	(Huber ve diğ., 2003), (Huber ve diğ., 2005)
Naproksen	$2,0 \times 10^5$	$9,6 \times 10^9$	(Huber ve diğ., 2003), (Huber ve diğ., 2006)
NDMA	$5,2 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^8$	(Lee ve diğ., 2007)
Sülfametoksazol	$5,5 \times 10^5$	$5,5 \times 10^9$	(Dodd ve diğ., 2006)
Etinilöstradiol	3×10^6	$9,8 \times 10^9$	(Huber ve diğ., 2005)
Östradiol	10^6		(Huber ve diğ., 2003)
Kafein	650	5,9- $6,9 \times 10^9$	(Broseus, 2009)
BPA	7×10^5	10×10^9	(Lee ve diğ., 2013)
Propranolol	1×10^5		(Hubner, 2015)
Siprofloksasin	$0,4 \times 10^3$	$4,1 \times 10^9$	(Vieno et al., 2007)

3.5 Analitik Metot

Numuneler alındıktan sonra ölçümü yapılabildiği kadar olan aşamalar aşağıda sıralanmıştır:

- Tesis çıkışlarından alınan numunelerin pH kontrolü
- 0.22 μm 'lik filtreden süzülmesi
- ÇOK değeri tayini
- ÇOK değerine göre istenen doz için ozonlama süresinin tayini
- Orijinal pH değerinde ve NaOH ile pH=10'a ayarlanarak numune hazırlanması
- Her doz için 250 mL'lik hacimde numunenin ozonlanması
- Katı faz ekstraksiyonu için kartuşların şartlandırılması
- Numunelere iç standart enjeksiyonu ve pH ayarı
- Numunelerin kartuştan süzülmesi

- Kartuşların yıkanması, kurutulması ve toplanması
- Toplanan numunenin Turbovap II cihazında uçurulması
- Uçan numunenin hacminin 1 mL'ye tamamlanarak viallere alınması
- Numunelerin LC-MS/MS cihazına takılması ve okunması

3.5.1 Ozonlama prosedürü

Ozonlama deneyleri atıksu arıtma tesislerinin süzölmüş çıkış numunelerinde gerçekleştirilmiştir. Ozon üretimi Arcbull Meo-20 ozon jeneratörü, oksijen üretimi ise Healthtime OC-5 oksijen konsantratörü aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Deneyler, etkin derinliği 20 cm olan 500 mL hacmindeki reaktöre 250 mL numune konarak yürütülmüştür. Ozon difüzyonu, yukarı akış difüzyonu şeklinde uygulanmıştır; ozon gazı, sinterlenmiş cam levha difüzörün yardımıyla reaktör tabanına iletilmiştir. Arcbull Meo-20 ozon jeneratörü, Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Arcbull Meo-20 ozon jeneratörü.

Ozon deneylerinde ozon akısı (5 mg O₃/dk) sabit tutulmuş ve ozon dozu 0,2-1,5 mg O₃/mg ÇOK arasında 6 farklı dozda çalışılmıştır. Bunun amacı artan ozon dozunun mikrokirletici ve transformasyon ürünleri üzerine etkisini incelemektir.

Diğer bir değişken olarak pH kullanılmıştır. Öncelikle orijinal pH değerinde ardından pH değeri NaOH ile 10'a ayarlanarak ozonlama deneyleri yürütülmüştür. pH artışının amacı ise seçici olmayan hidroksil üretimini sağlayarak ozonla tepkime vermeyen mikrokirleticilerin giderimini sağlamaktır. pH ayarlamasında kullanılan çözelti miktarı, AAT'nin çıkışından alınan numune hacimlerinin yanında ihmal edilebilecek düzeyde

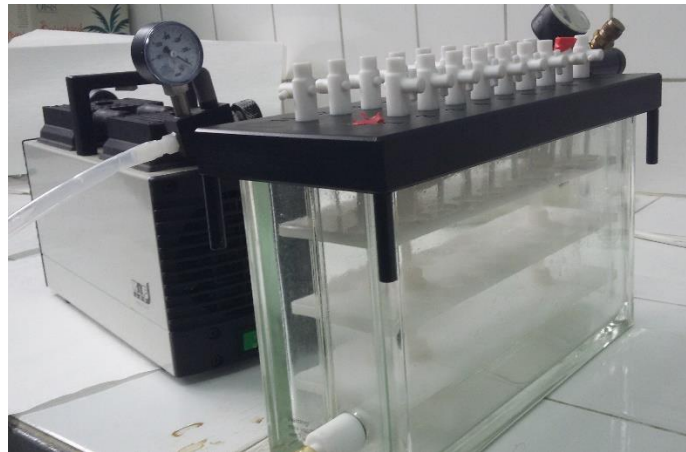
kalmıştır. Uygulanan ozon dozlarında incelenen numunelerin pH değerlerinde kayda değer bir düşüş gözlemlenmemiştir; bu nedenle, ozonlama deneyleri öncesinde tampon çözelti kullanımına ihtiyaç duyulmamıştır.

3.5.2 SPE prosedürü

Ozonlama sonrası mikrokirletici ölçümlerinin doğru yapılabilmesi amacıyla numunelere iç standart enjeksiyonu yapılmıştır. İç standart çözeltisi mikrokirleticilerin izotop işaretlilerinden 1000 µg/L'lik stok çözelti olarak hazırlanmıştır ve son hacimde 100 ng/L olacak şekilde numunelere enjekte edilmiştir. Ardından numunelerdeki mikrokirleticileri konsantre hale getirmek için katı faz ekstraksiyonu (SPE) uygulanmıştır. SPE prosedürü için numunelerin pH'ı 2'ye ayarlanmıştır. SPE adımını gerçekleştirmek için SPE vakum manifoldu (VacMaster) ve Oasis HLB (Waters, 200 mg, 6 cc) SPE kartuşları kullanılmıştır. Vakum manifoldu ve kartuşun görselleri Şekil 3.4 ile Şekil 3.5'te yer almaktadır.



Şekil 3.4: Oasis HLB kartuş.



Şekil 3.5: SPE süzme seti.

Numunelerin kartuşlardan geçirilmesinden önce kartuşların ön işleme tabi tutularak şartlandırılması gerekmektedir. Bu amaçla 5 mL MTBE, 5 mL ACN ve 5 mL HPLC-grade su ile kartuşların kurummasına izin verilmeden şartlandırılmasının ardından teflon

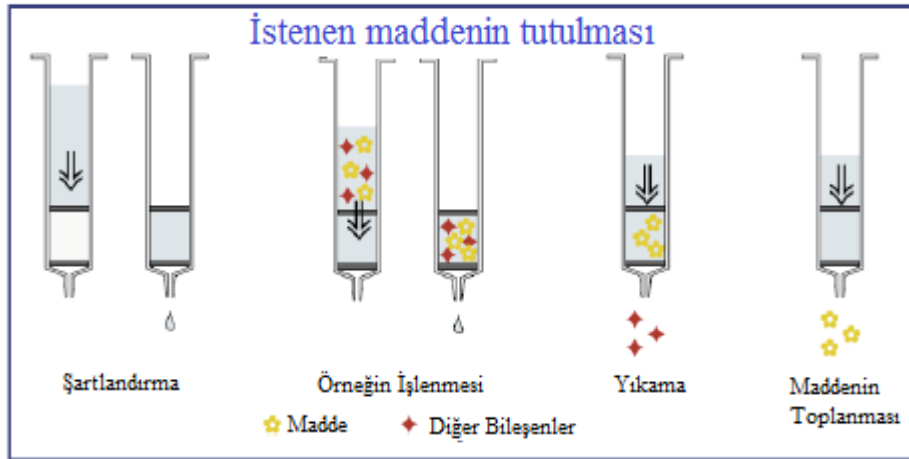
boruların yardımıyla numuneler kartuşlardan geçirilmiştir. Numune geçirildikten sonra kartuşlar 5 mL 20:80(v/v) ACN- HPLC-grade su karışımıyla yıkanmış ve 1 saat kurumaya bırakılmıştır.

Kartuşlardan 5 mL ACN ve 5 mL MTBE ile konsantre halde toplanan numuneler, Turbovap II cihazı (Caliper Life Sciences) kullanılarak 10 bar azot gazı altında, hacimleri hiç kalmayacak şekilde uçurulmuştur. Turbovap cihazının görüntüsü Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6: Turbovap II cihazı.

Uçurma işleminden sonra turbovap şişesindeki kalıntı, 15:85(v/v) izopropil alkol-HPLC-grade su ile 1 mL' ye tamamlanmıştır. Ardından 0,22 µm filtreden geçirilerek, mikrokirletici ölçümü için 2 mL' lik viallere alınmıştır. SPE prosedürünün görseli Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7: SPE prosedürü (Mehrnia 2016).

3.5.3 LC-MS/MS prosedürü

LC-MS/MS ölçümleri için Accela Ultra Performanslı Sıvı Kromatografi (UPLC, Thermo) ve TSQ Quantum Access tandem kütle spektrometresi (Thermo) kullanılmış olup, Thermo Hypersil Gold kolon (100x2,1 mm; 1,9 µm) ile kromatografik ayırım gerçekleştirilmiştir. LC-MS/MS cihazı Şekil 3.8’de gösterilmektedir.



Şekil 3.8: LC-MS/MS cihazı.

Ölçümlerde mobil faz olarak, pozitif iyonlaşma modunda %0,1 (v/v)'lik formik asit çözeltisi kullanılırken negatif iyonlaşma modunda 10 mM NH₄OH çözeltisi kullanılmıştır. Çözeltiler suya (A) ve asetonitrile (B) eklenerek kullanılmaktadır. Ölçüm öncesi kolon yarım saat süreyle başlangıç mobil faz gradyanında negatif modda 400 µL/dk, pozitif modda 500 µL/dk akış hızında şartlandırılmıştır. Ölçüm süresince değişen mobil faz gradyanları Çizelge 3.5’te olarak verilmiştir.

Çizelge 3.5: Mobil faz gradyanı.

Zaman, dk	A: Su %	B: ACN %
0	80	20
3,0	10	90
3,5	10	90
3,6	80	20
5,0	80	20

LC-MS/MS de ölçüm yapmadan önce mikrokirleticileri ve izotop işaretlilerini içeren standartlar hazırlanarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Eğrinin x eksenine

standardın mikrokirletici konsantrasyonu, y eksenine kromatogramda elde edilen birinci iyonlaşma iyonlarının pik alanları yerleştirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

Daha sonra numuneler LC-MS/MS’de okununca elde edilen alan oranları denklemde “y” teriminin yerine konularak “x” değeri hesaplanmış ve bu şekilde ölçülen madde konsantrasyonlarına geçiş yapılmıştır.

Çizelge 3.6’de cihazın işletim koşulları bulunmaktadır.

Çizelge 3.6: LC-MS/MS’in işletim koşulları.

Parametre	Optimum Değer
Tabla Sıcaklığı	10 ° C
Kolon Sıcaklığı	30 ° C

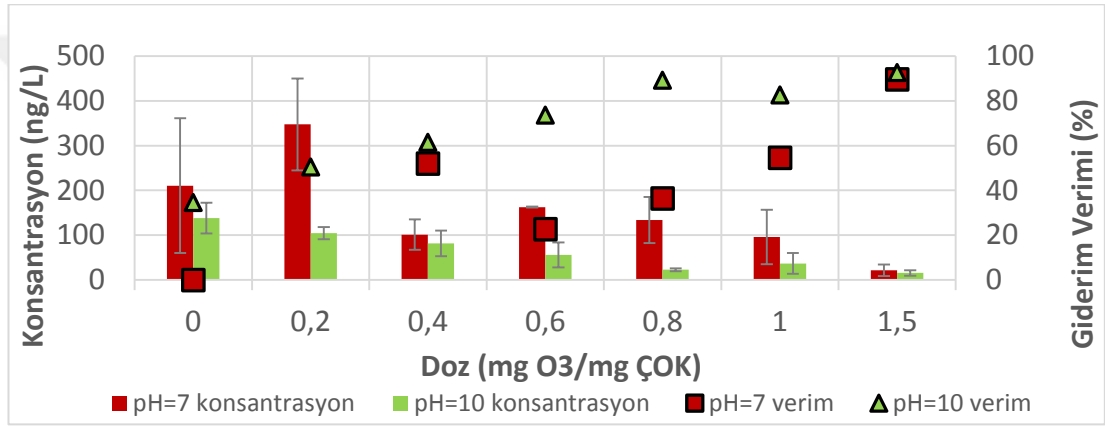


4. BULGULAR

4.1 İleri Biyolojik AAT A Ozonlama Deney Sonuçları

4.1.1 Atenolol

Yaz döneminde biyolojik arıtma çıkışında atenolol konsantrasyonu 211 ng/L ölçülmüştür. Atenolol'ün yaz dönemi ozonlama sonuçları Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1: Atenolol'ün yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

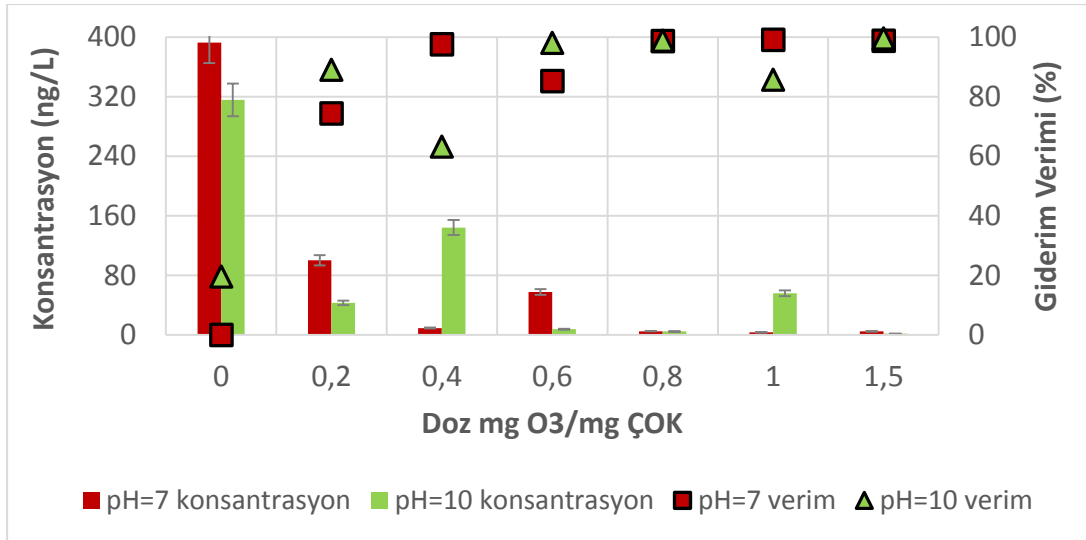
Deney sonuçları incelendiğinde, pH 7' değerinde konsantrasyonların daha yüksek olduğu pH'ı arttırmanın giderim verimine katkısı olduğu gözlenmiştir. Her iki pH değerinde de genellikle yüksek dozlarda daha iyi giderim sağlanmıştır.

Literatür verileriyle kıyaslandığında atenololün atıksu arıtma tesisi çıkışında ortalama 1025 ng/L konsantrasyonda bulunduğu ve tam giderimini sağlayabilmek için 1,5 mg O₃/mg ÇOK dozuna ihtiyaç duyulduğu ortaya konmuştur (Rosal ve diğ., 2010).

Sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında atenolol miktarı ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.1.2 BPA

Yaz döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında 392 ng/L olarak ölçülmüştür. BPA'nın yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.2'de verilmektedir.

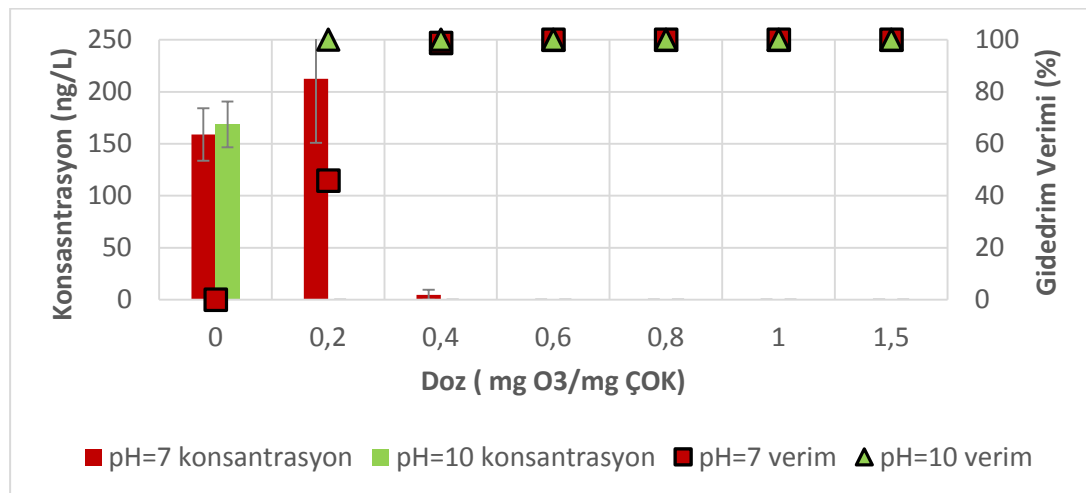


Şekil 4.2: BPA'nın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yaz döneminde yapılan ozonlama deneyi sonuçlarında BPA konsantrasyonu özellikle pH 7 değerinde ve 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda neredeyse maksimum giderme verimine ulaşmıştır. İki pH değeri karşılaştırıldığında genel olarak verimlerin birbirine yakın çıkmasına rağmen pH 7'nin daha etkin olduğu gözlenmiştir.

Yapılan bir çalışma verilerine göre 0,4 ve 0,7 mg O₃/mg ÇOK ozon dozlarının her ikisinde de BPA parçalanma verimi %80'in üzerindedir ve bu sonuçlar diğer literatür verileriyle uyumludur (Singh ve diğ., 2015).

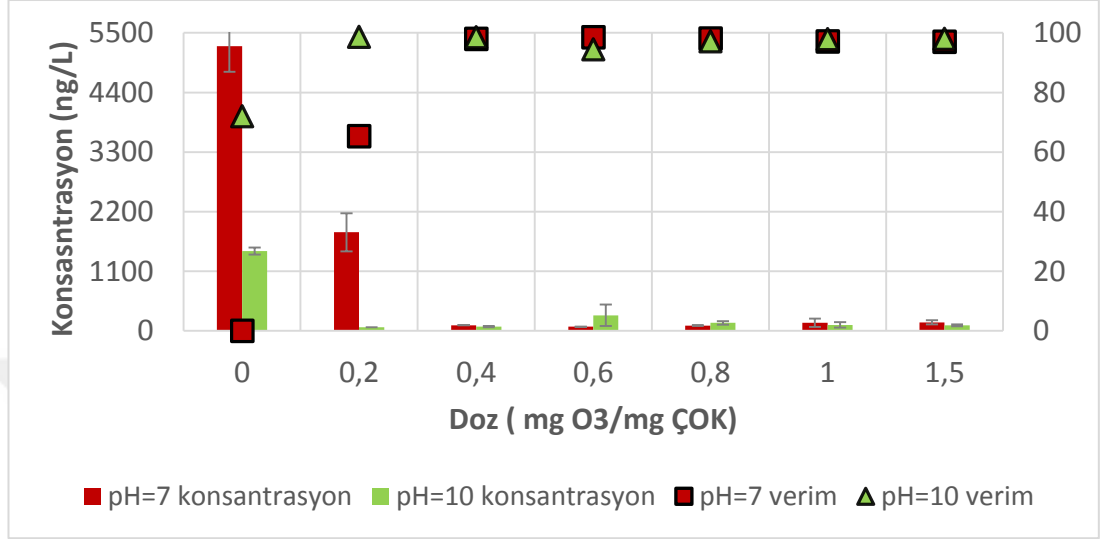
Sonbahar döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında 159 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi BPA'nın ozon deneyi sonuçları Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3: BPA'nın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren BPA giderimi tamamen sağlanmıştır.

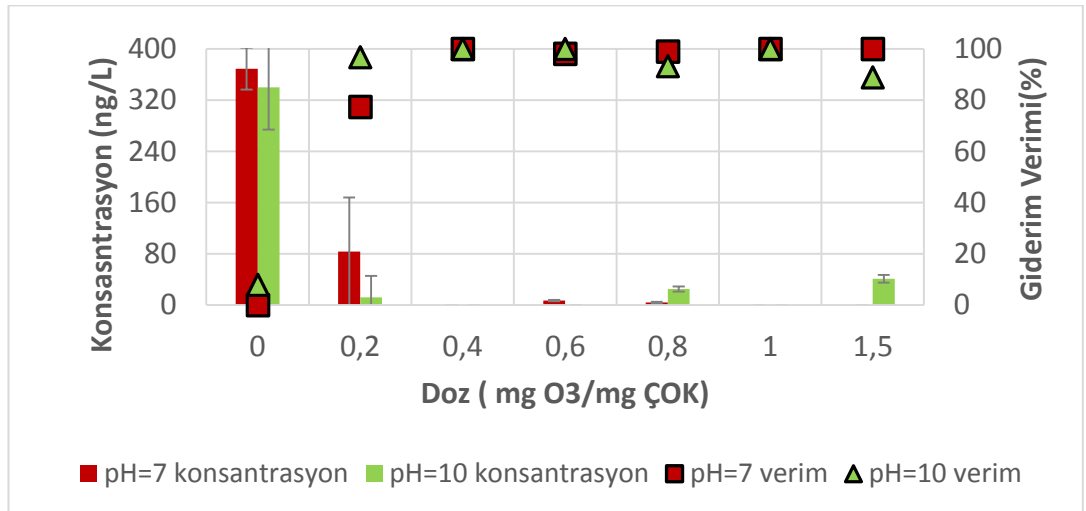
Kış döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında 5257 ng/L olarak ölçülmüştür. BPA'nın kış dönemindeki ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4: BPA'nın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde de diğer iki mevsimde olduğu gibi 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimi sağlanmıştır.

İlkbahar döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında 74 ng/L olarak ölçülmüştür. BPA'nın ilkbahar dönemindeki ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

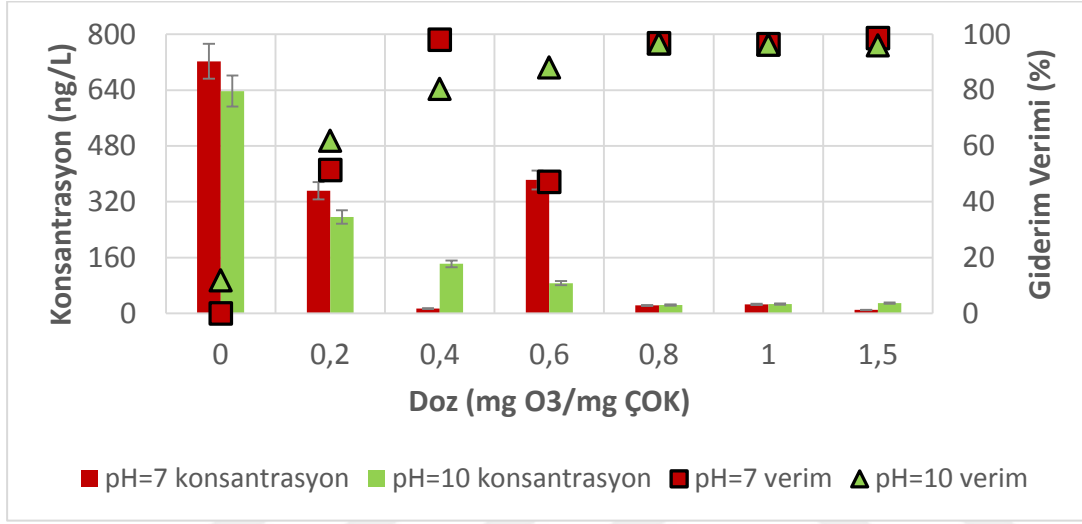


Şekil 4.5: BPA'nın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren maksimum giderim verimleri gözlenmiştir.

4.1.3 Diklofenak

Yaz döneminde, diklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 723 ng/L olarak ölçülmüştür. Diklofenak'ın yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6: Diklofenak'ın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

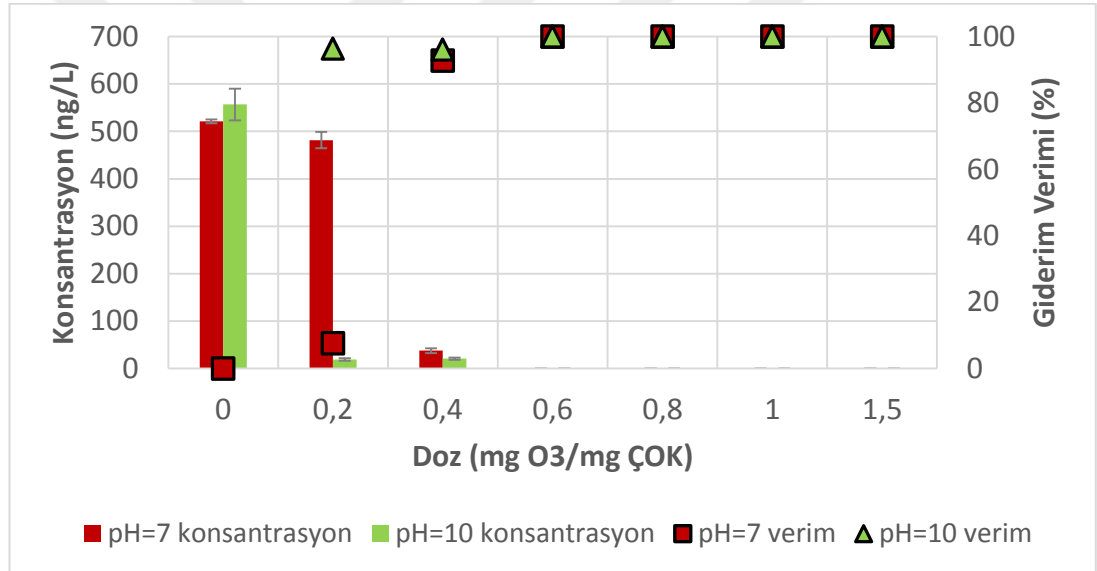
Ozonlama deneyi sonuçları incelendiğinde, genellikle artan dozla konsantrasyonlarda azalma gözlenmiştir. 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda pH 7 değerinde diklofenak konsantrasyonunda bir artış görülmektedir bunun sebebi metabolitlerinin ya da suyun içinde bulunan diğer maddelerin birleşerek diklofenak oluşturması olabilir ancak diğer dozlarda da azalma gözlenmiştir ve genellikle artan dozlarda %100'e yakın giderim verimi gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, diklofenakın 0,4-1 mg O₃/mg ÇOK dozları aralığında değişen dozlarda %80'den fazla giderim verimine sahip olduğu görülmüştür (Hollender ve diğ., 2009).

Diklofenak atıksu arıtma tesislerinde ve sucul ekosistemlerde ng/L'den düşük µg/L seviyelerine kadar değişik konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Arıtma tesislerinde giderim verimlerinin değişiklik göstermesine rağmen genellikle yüksek bir giderim verimi sağlanamamaktadır. Çünkü diklofenakın biyolojik olarak bozunması ya da aktif çamura adsorbe olması durumu düşük seviyelerde gerçekleşmektedir.

Akut etkiyi incelemek için yapılan testler sonucunda balık, alg gibi canlılarda diklofenagin düşük toksisiteye sahip olduğu görülmüştür. Ancak kronik etki değerlendirildiğinde alabalık türlerinde 1- 5 µg/L konsantrasyonlarında histopatolojik etkiler görülmüştür (Memmert ve diğ., 2013). Tesis için değerlendirildiğinde bu değerler yüksek bir seviyede kalıyor gibi görünse de yüksek Kow değeri, yüksek biyokonsantrasyona sebep olup balıklarda ve sucul besin zincirinde zehirlenmelere yol açabileceğini düşündürmektedir. Kısaca araştırmalar sonucunda yüzeysel sularda düşük konsantrasyonlardaki diklofenak varlığının bile çevresel anlamda risk taşıdığı ortaya konmaktadır, yine de yeterli veri olmaması sebebiyle bir risk değerlendirilmesi yapılamamakta ve bu konuda çalışmalar sürdürülmektedir (Memmert ve diğ., 2013).

Sonbahar döneminde, diklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 521 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama sonuçları Şekil 4.7’de verilmektedir.

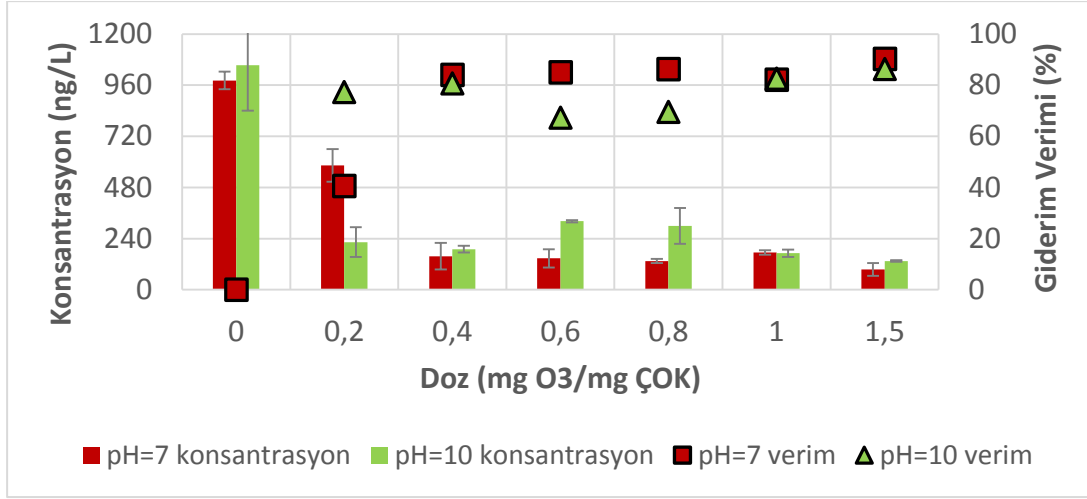


Şekil 4.7: Diklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Başlangıçtan itibaren iki pH değeri için de artan ozon dozunda diklofenak giderimi %100'e yaklaşmış ve tamamıyla giderim sağlanmış gibi görünmektedir.

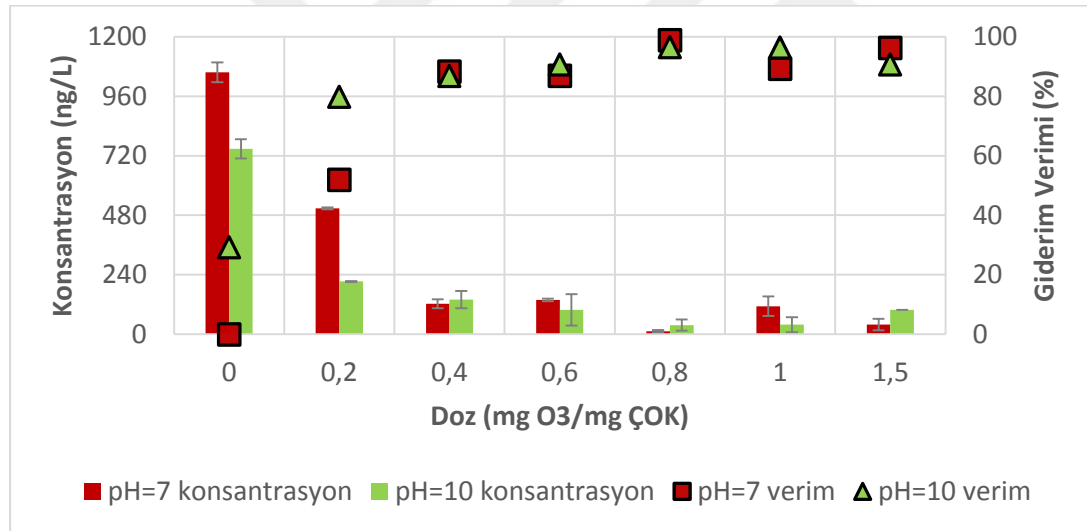
Kış döneminde, diklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 982 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8’de kış dönemi ozonlama sonuçları yer almaktadır.

Kış döneminde iki pH değerinde de ortalama olarak %80’lik bir giderim verimi elde edilmiştir. 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan sonra iki pH değerinde de giderim verimleri açısından çok ciddi fark görülmemektedir.



Şekil 4.8: Diklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde, diklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 1057 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.9'da ilkbahar dönemi ozonlama sonuçları yer almaktadır.

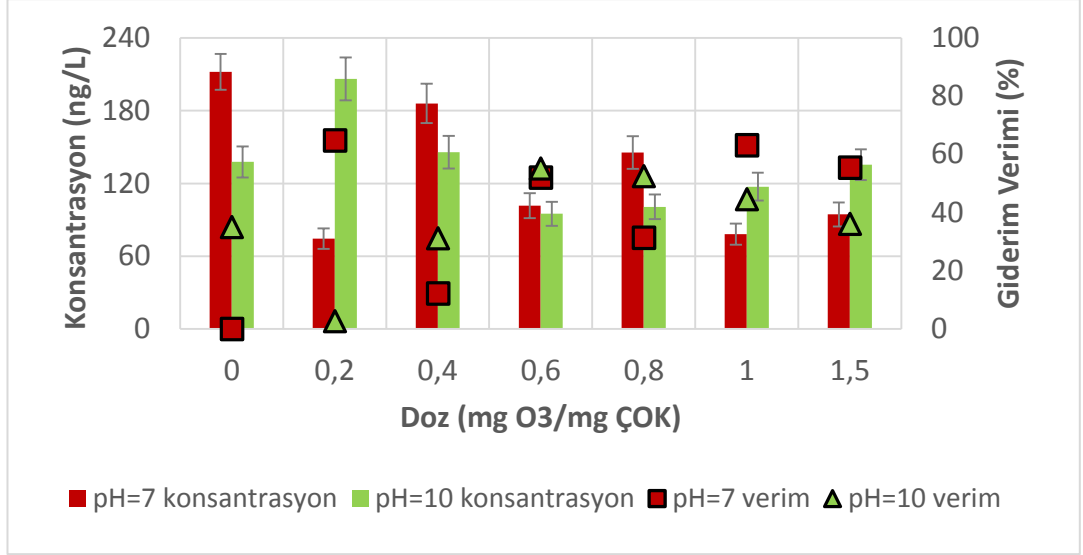


Şekil 4.9: Diklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan sonra iki pH değerinde de giderim verimleri benzerlik göstermektedir ve %80'in üzerinde bir giderim söz konusudur.

4.1.4 4-OH Diklofenak (Hidroksidiklofenak)

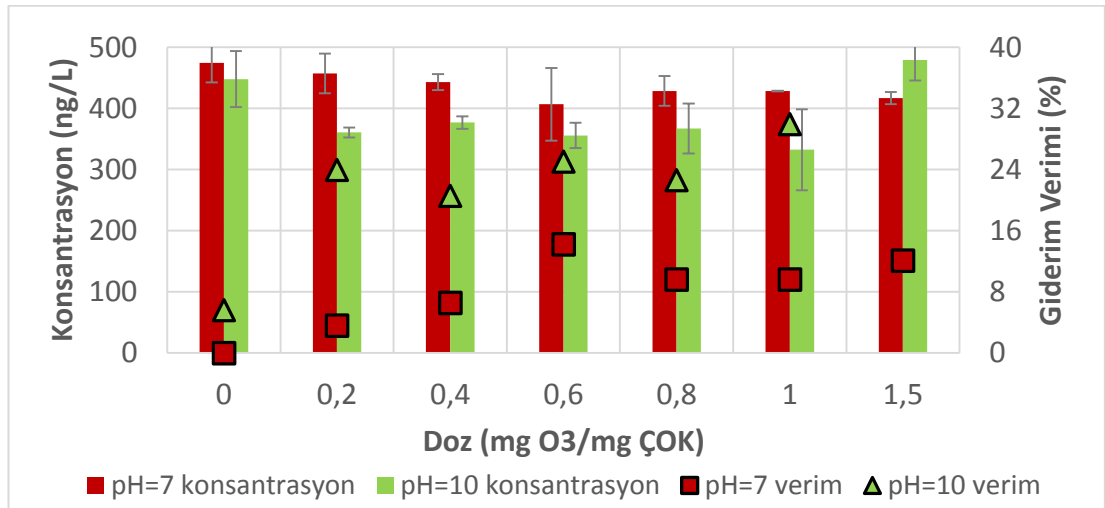
Yaz döneminde, hidroksidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 212 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz mevsimi hidroksidiklofenak maddesi ozonlama sonuçları Şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10: Hidroksidiklofenak'ın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Şekilden de anlaşılacağı gibi hidroksidiklofenak giderim verimi maksimum %65 seviyelerine ulaşmıştır. İki pH değerinde de verimler birbirine yakın çıkmasına rağmen bazı durumlarda (0,2-1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu gibi) pH 7'nin daha fazla verime sahip olduğu görülmüştür.

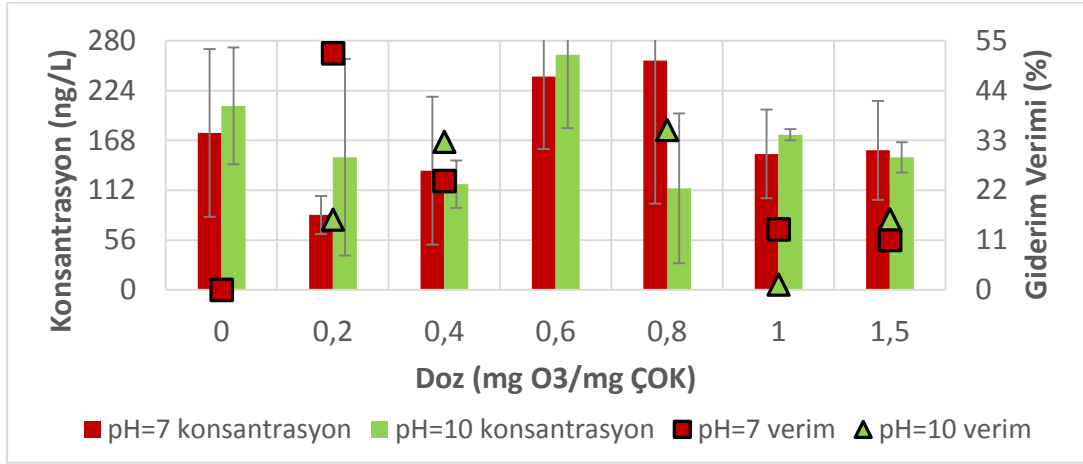
Sonbahar döneminde, hidroksidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında ise 474 ng/L olarak ölçülmüştür. Hidroksidiklofenak için ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11: Hidroksidiklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde hidroksi diklofenak giderim verimi pH 7 için maksimum %15 seviyelerine çıkarken pH 10 için maksimum %30 değerine ulaşmıştır.

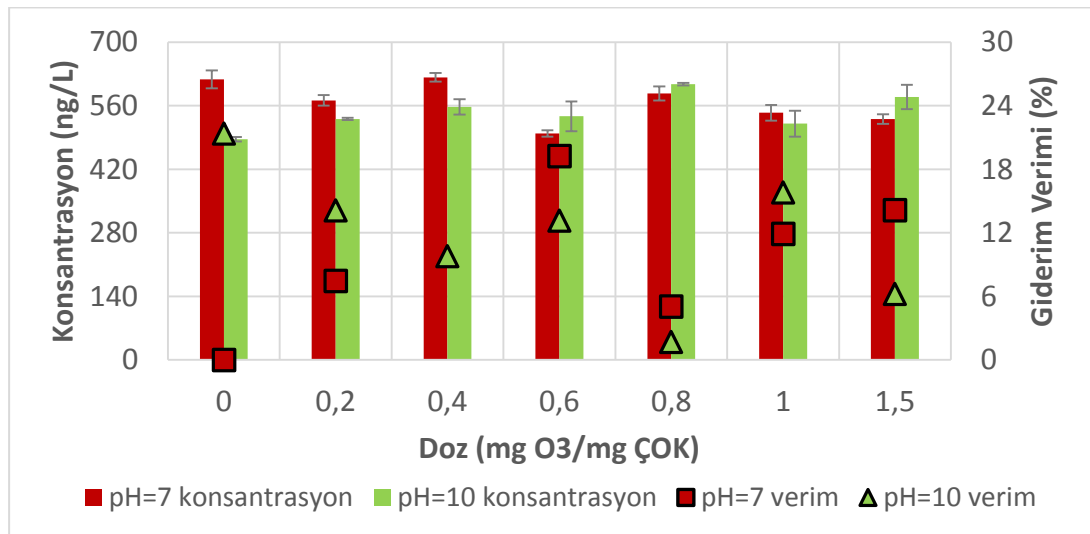
Kış döneminde, hidrokisidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 176 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.12’de gösterilmektedir.



Şekil 4.12: Hidrokisidiklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Hidrokisidiklofenak konsantrasyonu değişen ozon dozlarında bazen artışa geçmiş bazen ise azalmıştır. pH 7 için 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimi elde edilirken pH 10 için 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimi sağlandığı görülmüştür. Ancak yine de pH 7’de giderim verimi pH 10’dan yüksektir.

İlkbahar döneminde, hidrokisidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 176 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.13’te gösterilmektedir.



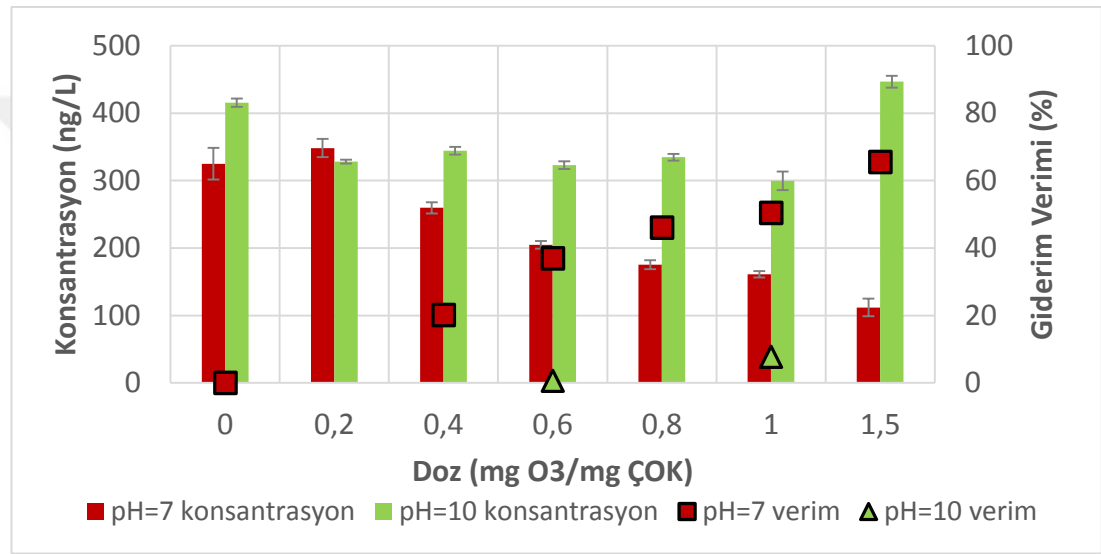
Şekil 4.13: Hidrokisidiklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Hidroksidiklofenak konsantrasyonu değişen ozon dozlarında bazen artışa geçmiş bazen ise azalmıştır. pH 7 için 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimi elde edilirken pH 10 için 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimi sağlandığı görülmüştür.

4.1.5 Dihidrohidroksidiklofenak

Yaz döneminde, dihidrohidroksidiklofenak ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

Sonbahar dönemi, dihidrohidroksidiklofenak konsantrasyonu 325 ng/L olarak ölçülmüştür. Maddenin ozonlama deney sonuçları Şekil 4.14'te gösterilmektedir.



Şekil 4.14: Dihidrohidroksidiklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Şekilden de görülebildiği gibi pH 10 değerinde herhangi bir giderim verimi söz konusu olmamıştır. pH 7' de ise 0,2 mg O₃/mg ÇOK değerinde bir miktar konsantrasyon artışı görülsede diğer dozlarda konsantrasyon azalmıştır maksimum %60'lık giderim verimine 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmıştır.

Kış ve ilkbahar döneminde dihidrohidroksidiklofenak konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

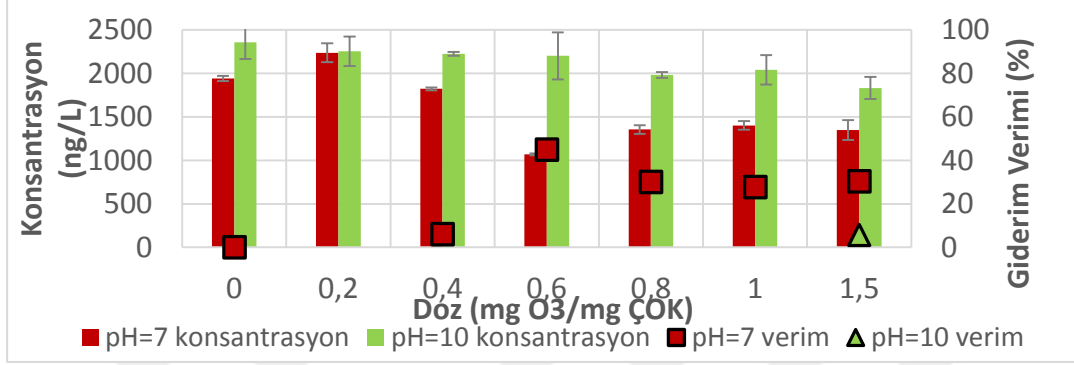
4.1.6 EE2 (Etinilöstradiol)

Yaz ve kış döneminde EE2 konsantrasyonu ölçüm limitinin altında kalırken, sonbahar döneminde tesis girişinde 12 ng/L olan mikrokirletici biyolojik arıtmada tamamen giderilmiştir. İlkbahar döneminde de bu kirletici konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

4.1.7 İbuprofen

Yaz döneminde, tesiste ibuprofen konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

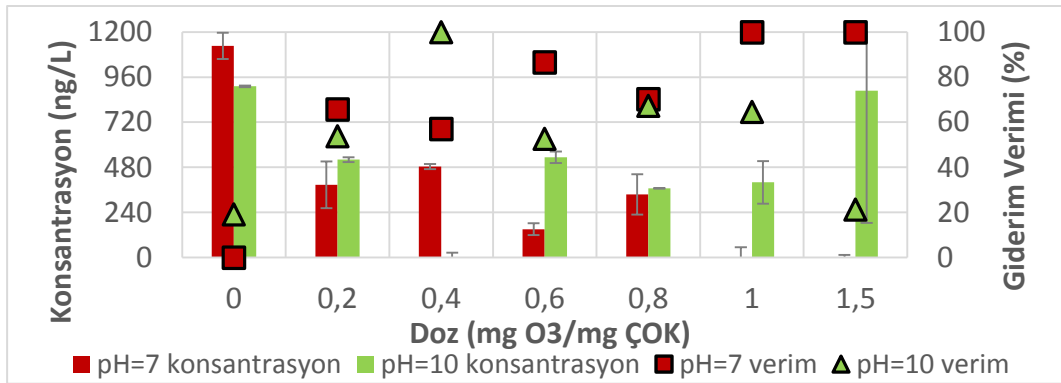
Sonbahar döneminde, ibuprofen konsantrasyonu tesis çıkışında 1941 ng/L olarak ölçülmüştür. Maddenin ozonlama deney sonuçları Şekil 4.15'te gösterilmektedir.



Şekil 4.15: İbuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yapılan bir çalışmaya göre düşük ozon yüksek hidroksil reaktifliğine sahip ibuprofenin ortalama %60 (0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu) giderim verimine sahip olduğu ortaya konmuştur (Margot ve diğ., 2013). pH 7 iken bu dozda yaklaşık olarak %37'lik bir giderim verimi elde edilmiştir. Hidroksil reaktifliğinin daha yüksek olduğu bilindiğine göre pH 10'da verimin daha fazla olması beklenirken verimin daha düşük kalmasının sebebi, suda bulunan başka maddelerin hidroksil radikaliyle reaksiyona girmesiyle hedef kirleticinin radikalle yeterli etkileşim sağlayamaması olabilir.

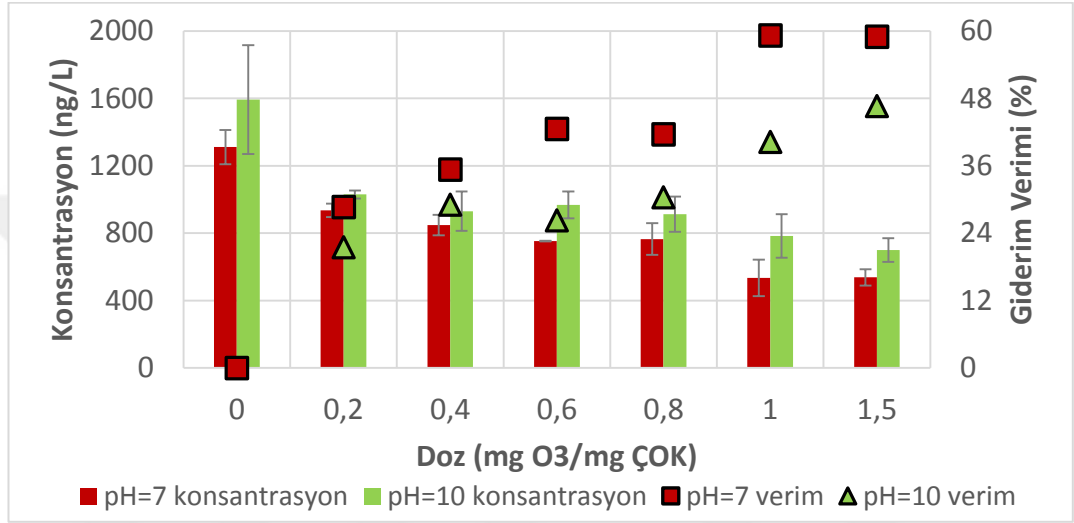
Kış döneminde, ibuprofen konsantrasyonu tesis çıkışında 1126 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.16'da gösterilmektedir.



Şekil 4.16: İbuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonuçlar değerlendirildiğinde pH 10 değerinde 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda elde edilen giderim verimine pH 7 olduğunda 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılabilmektedir. Ancak genele bakıldığında pH 7'deki giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

İlkbahar döneminde, ibuprofen konsantrasyonu tesis çıkışında 1312 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.17'de gösterilmektedir.



Şekil 4.17: İbuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

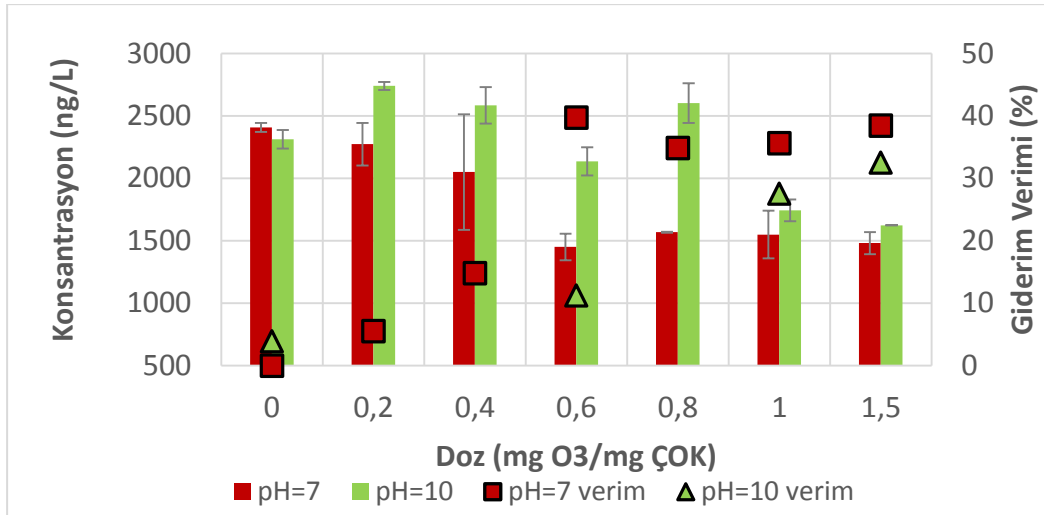
Sonuçlar değerlendirildiğinde düşük ozon dozlarında (0,2-0,4 mg O₃/mg ÇOK) verimlerin benzer olduğu artan dozlarda (0,8 mg O₃/mg ÇOK gibi) pH'ın 7 olduğu durumlardaki verimlerin yüksek olduğu gözlenmiştir.

4.1.8 1OH-ibuprofen (Hidroksi ibuprofen)

Yaz döneminde, hidroksiibuprofen konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

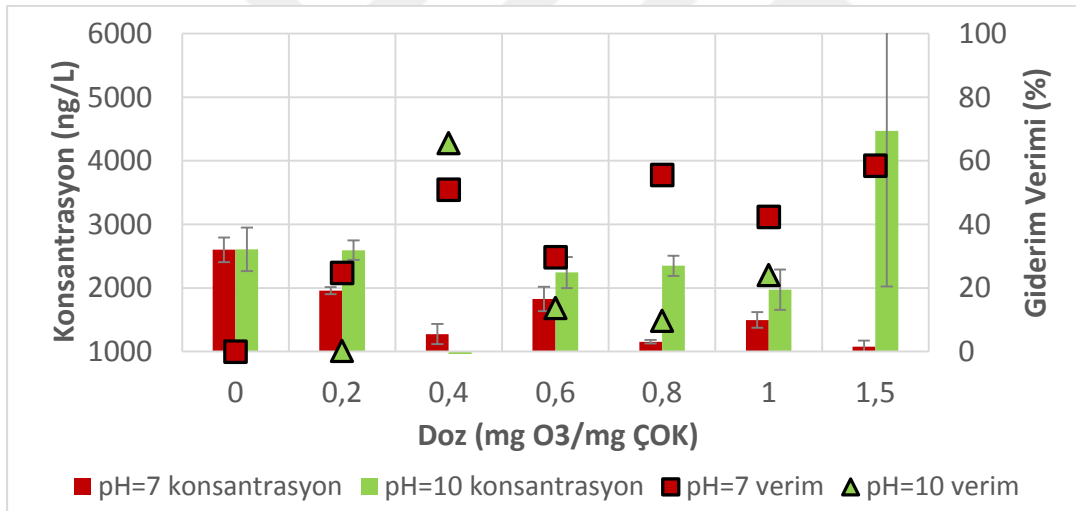
Sonbahar döneminde, tesis çıkışında 2407 ng/L hidroksiibuprofen konsantrasyonu ölçülmüştür. Sonbahar dönemi hidroksiibuprofenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.18'de yer almaktadır.

Hidroksiibuprofenin maksimum giderim verimine pH'ın 7 olduğu ve ozon dozunun 0,6 mg O₃/mg ÇOK olduğu durumda ulaşılmıştır. pH 10 olduğunda düşük dozlarda (0,2 -0,4 mg O₃/mg ÇOK) bir giderim verimi elde edilememesine rağmen artan dozlarda (1-1,5 mg O₃/mg ÇOK) % 30 seviyesinde bir giderim elde edilmiştir.



Şekil 4.18: Hidroksiibuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

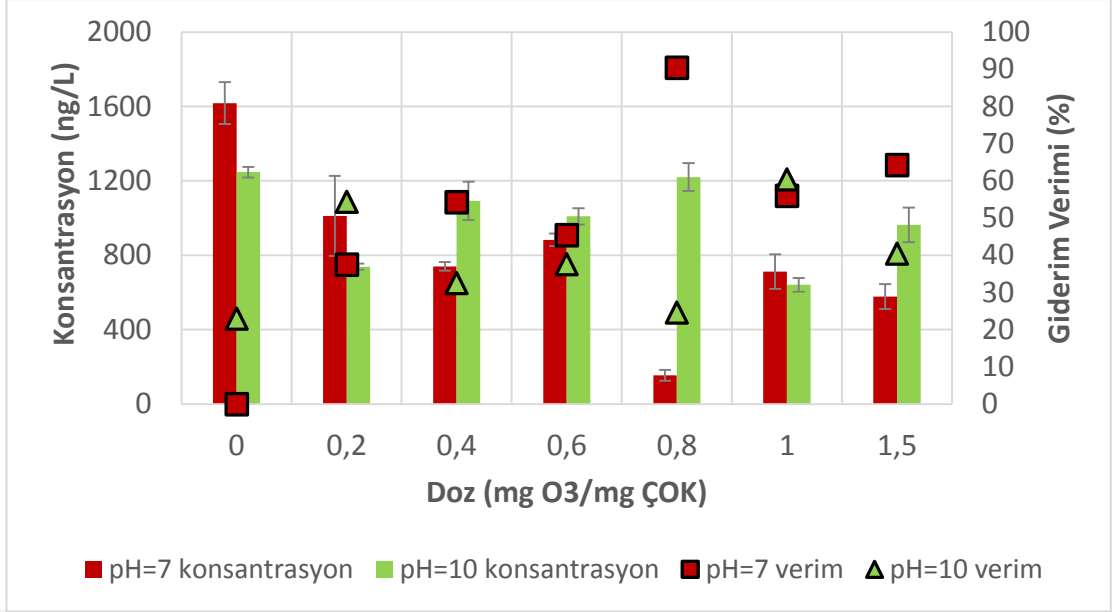
Kış döneminde, tesis çıkışında 2601 ng/L hidroksiibuprofen konsantrasyonu bulunmaktadır. Ozonlama deneyi kış dönemi sonuçları Şekil 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.19: Hidroksiibuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde ise maksimum giderim verimine pH'ın 10 olduğu ve ozon dozunun 0,4 mg O₃/mg ÇOK olduğu durumda ulaşılmış ancak diğer dozlarda bir giderim verimi elde edilememiştir. pH 7'de ise bazı dozlarda (0,2-0,6 mg O₃/mg ÇOK) düşük giderim verimi elde edilmekle birlikte diğer dozlarda (0,4-0,8 mg O₃/mg ÇOK) ortalama %50'lik bir verim elde edilmiştir.

İlkbahar döneminde, tesis çıkışında 1618 ng/L hidroksiibuprofen konsantrasyonu bulunmaktadır. Ozonlama deneyi ilkbahar dönemi sonuçları Şekil 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.20: Hidroksiibuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

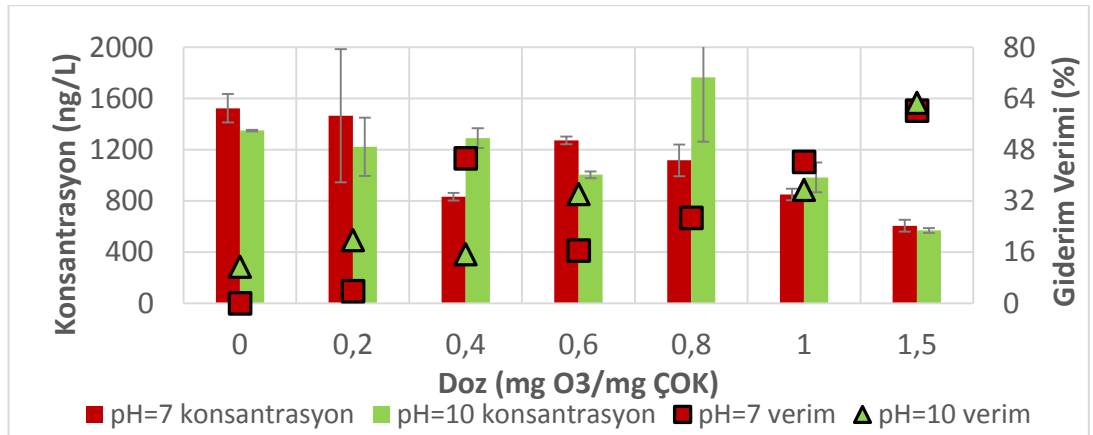
İlkbahar döneminde ise maksimum giderim verimine pH'ın 7 olduğu ve ozon dozunun 0,8 mg O₃/mg ÇOK olduğu durumda ulaşılmıştır.

4.1.9 2OH-ibuprofen

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde 2OH-ibuprofen konsantrasyonu tesiste ölçüm limitinin altındadır.

4.1.10 Kafein

Yaz döneminde, kafein konsantrasyonu tesis çıkışında 1523 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi kafeinin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.21'de yer almaktadır.



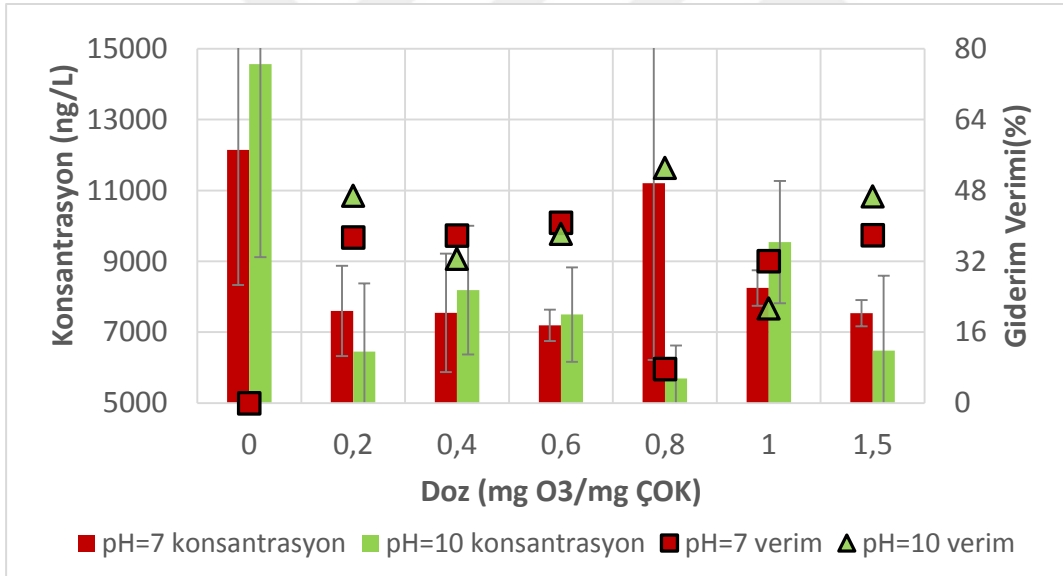
Şekil 4.21: Kafein'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kafein için genel olarak pH 7'deki giderim verimleri pH 10 değerinden yüksektir. Maksimum giderim verimi %60 seviyesine ulaşmıştır.

Yapılan su sistemleri analizlerinde kafeine rastlanması orada bir atıksu kaynaklı kirlenme olduğunun göstergesidir (Aydın ve Talınlı 2013). Kafeine arıtma tesisi çıkışlarında daha az rastlanır çünkü karbamazepin gibi mikrokirleticilere oranla daha çok biyodegradasyona uğrar (Li 2014). Yapılan bir çalışma sonucunda atıksu arıtma tesisinden ozonlama ile kafein giderim yüzdesinin %50-80 arasında değiştiği görülmektedir (Sui ve diğ., 2010).

Sonbahar ve kış döneminde, tesis çıkışında kafein konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

İlkbahar döneminde, kafein konsantrasyonu tesis çıkışında 2428 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi kafeinin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.22 'de yer almaktadır.

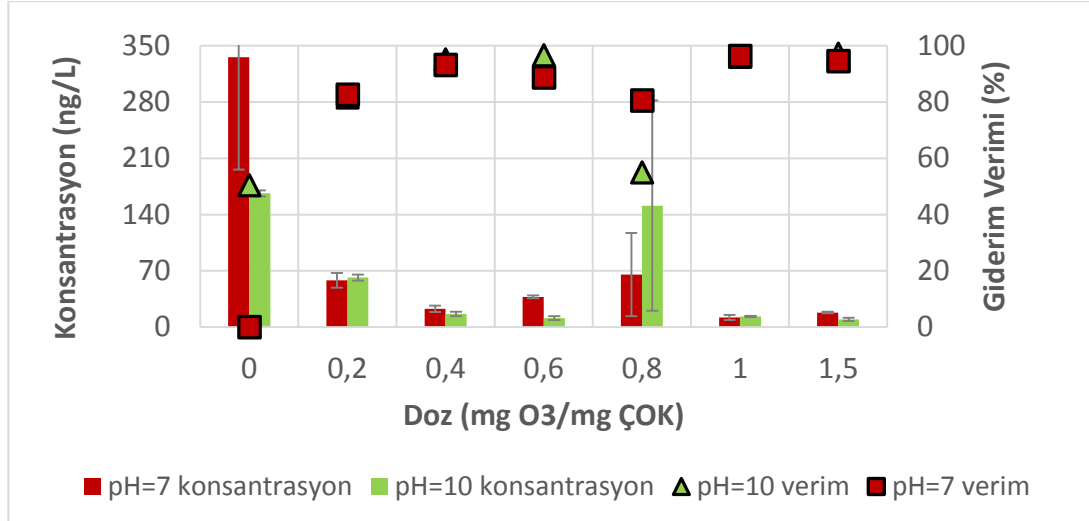


Şekil 4.22: Kafein'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Maksimum giderim verimine pH 10 değerinde 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmış olup bu değer %50 seviyesindedir..

4.1.11 Paraksantin

Yaz döneminde, paraksantin konsantrasyonu tesis çıkışında 336 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi paraksantin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.23'te yer almaktadır.

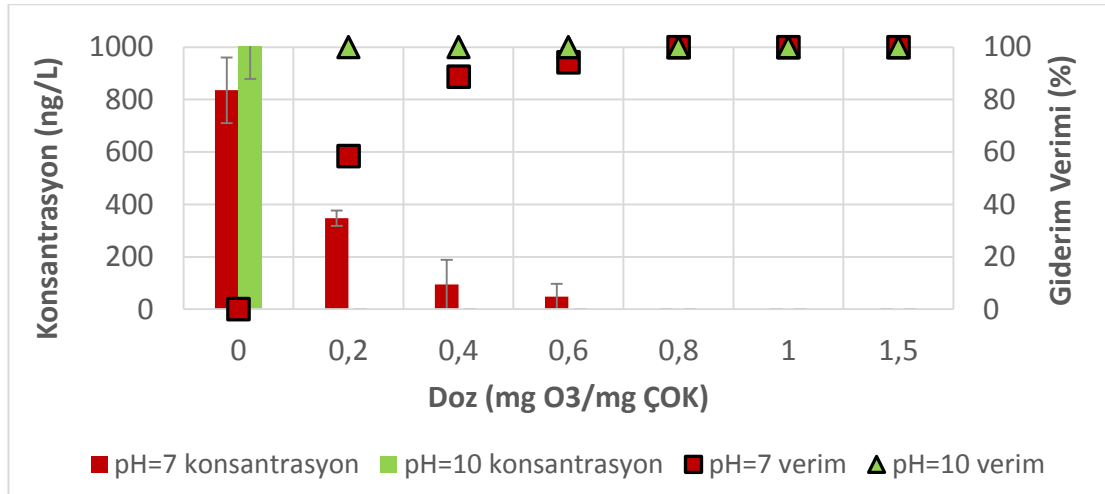


Şekil 4.23: Paraksantin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kafeinin metaboliti olan paraksantin, 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren yüksek giderim verimine sahiptir. 2009 tarihli bir çalışmaya göre ozonlama sonucu paraksantin'in giderim verimi %87 olarak bulunmuştur (Agüera ve diğ., 2009)

Sonbahar ve kış döneminde, tesis çıkışında paraksantin konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

İlkbahar döneminde, paraksantin konsantrasyonu tesis çıkışında 167 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi paraksantin'in ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.24'te yer almaktadır.

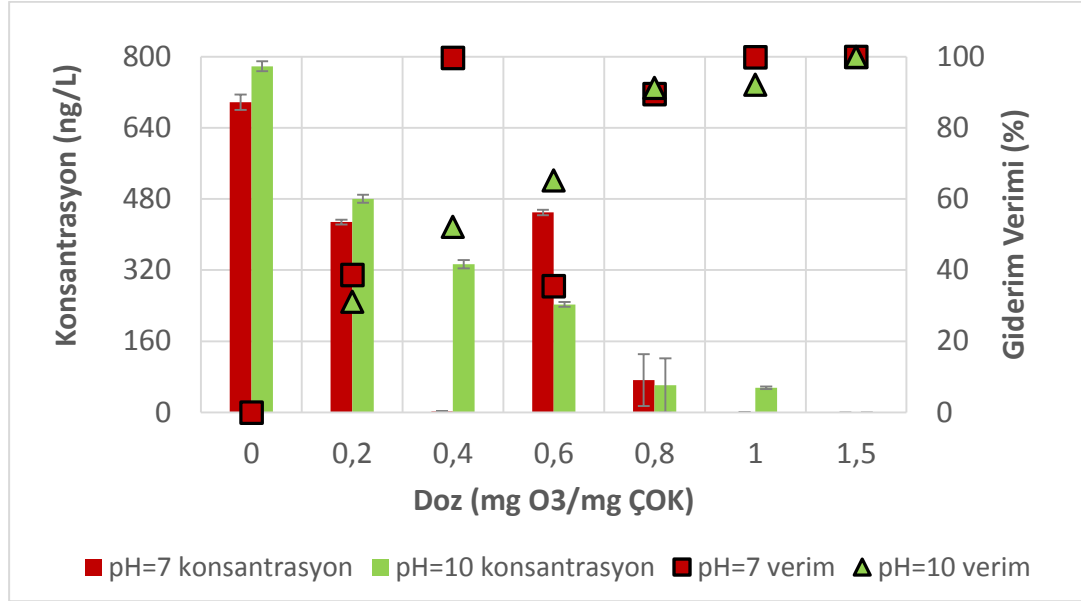


Şekil 4.24: Paraksantin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kafeinin metaboliti olan paraksantin, 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren her iki pH için de yüksek giderim verimine sahiptir.

4.1.12 Karbamazepin

Yaz döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 698 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.25'te gösterilmektedir.



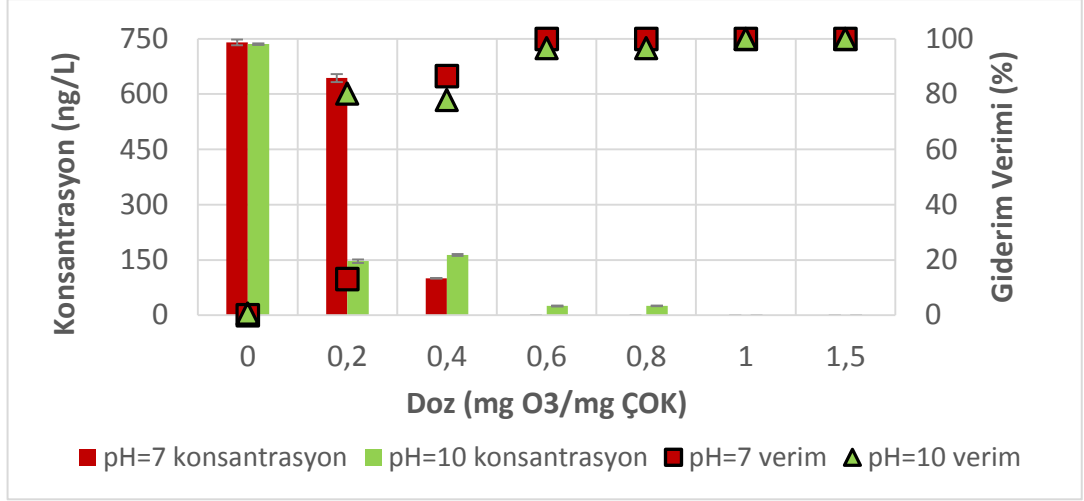
Şekil 4.25: Karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

pH 7 iken 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda karbamazepinin tamamı gitmiş görünmektedir, daha sonraki iki dozda konsantrasyonunda artış olsa da giderim verimi tekrar %100'e ulaşmıştır. Artışın sebebi atıksudaki karbamazepinin metabolitlerinin ana ürün olan karbamazepine dönüşmesi olabilir. pH 10 değerlendirildiğinde düşük dozlarda giderim verimi daha düşük seviyelerde kalırken 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren %90 seviyelerine ulaştığı görülmektedir.

Karbamazepin konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde giderimi yapılamayan kalıcı bir mikrokirleticidir. Kimyasalların sınıflandırılması ve etiketlenmesine yönelik Avrupa mevzuatında karbamazepin, "R52/53 akuatik canlılara zararlı ve uzun dönemde akuatik ortama olumsuz etki yapabilir" olarak sınıflandırılmıştır.

0,2-1,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozları uygulanarak yapılan çalışmalarda 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu hariç diğer dozlarda %100 ve bu yüzdeye yakın sonuçlar elde edilmiştir (Mohapatra ve diğ., 2014).

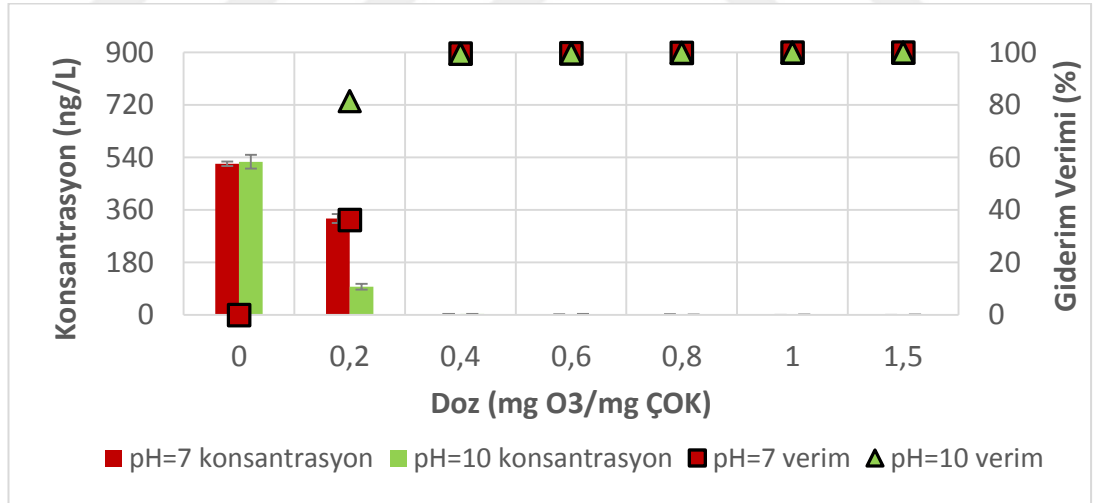
Sonbahar döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 740 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.26'da karbamazepinin sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.26: Karbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren her iki pH değerinde de %100'e yakın bir giderim söz konusudur.

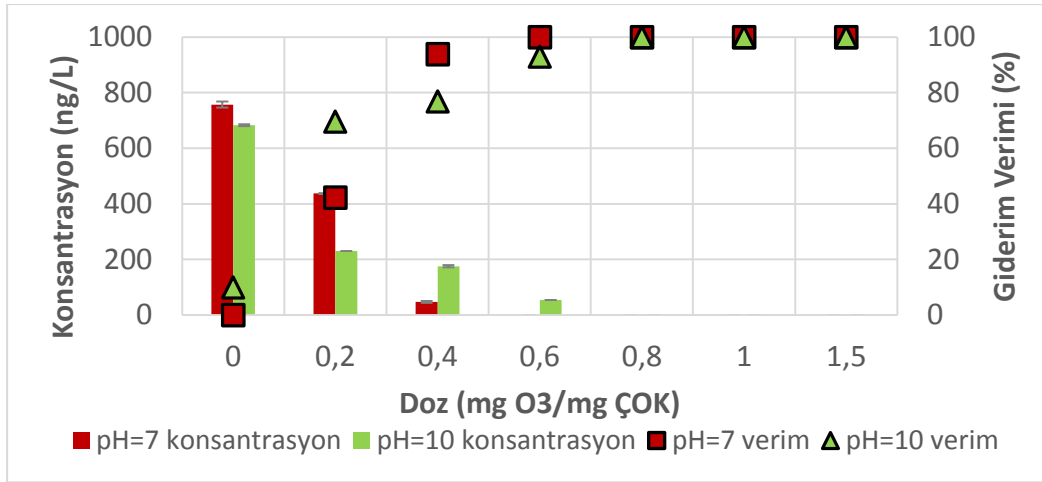
Kış döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 518 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.27'de karbamazepinin kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.27: Karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren her iki pH değerinde de %100 giderim verimi söz konusudur.

İlkbahar döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 757 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.28'de karbamazepinin ilkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.

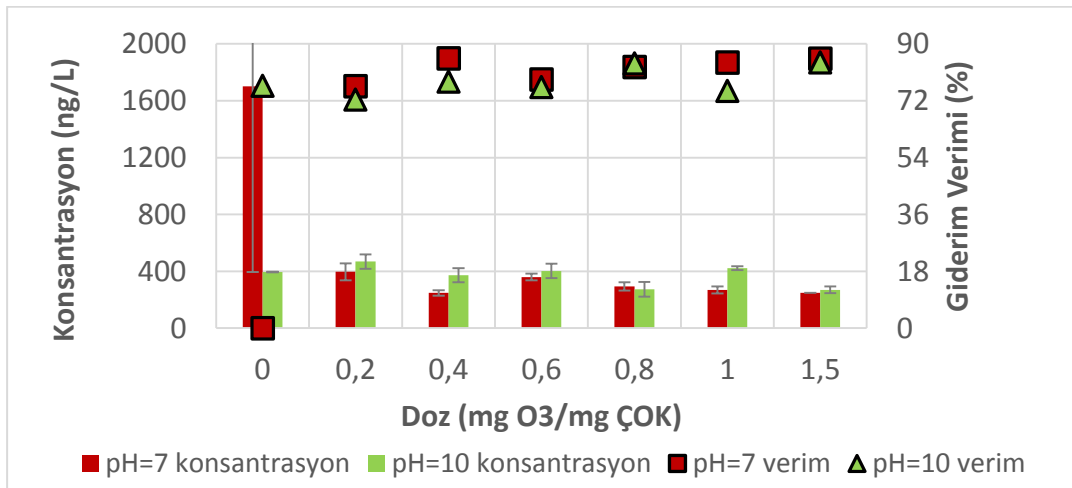


Şekil 4.28: Karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren her iki pH değerinde de %100 giderim verimi söz konusudur.

4.1.13 Dihidrohidroksi karbamazepin

Yaz döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 1700 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.29'da dihidrohidroksi karbamazepin yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.

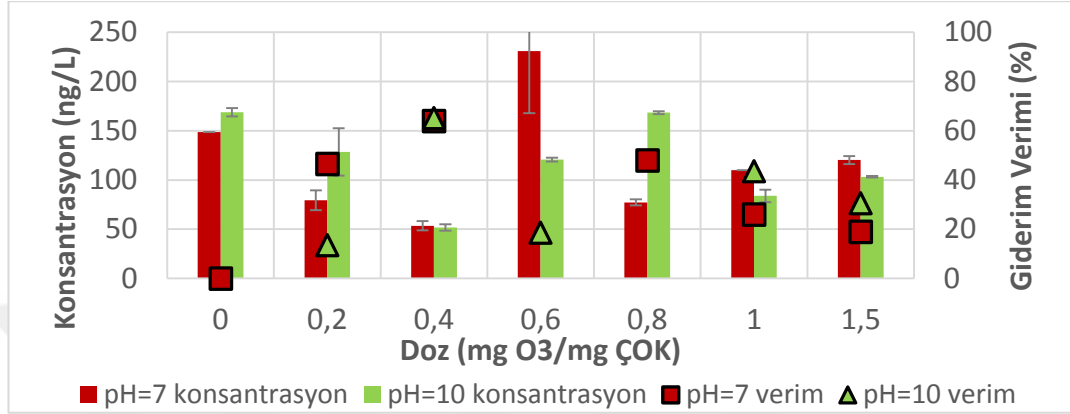


Şekil 4.29: Dihidrohidroksi karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Literatürdeki çalışmalarda dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonunun atıksuda, ana madde olan karbamazepinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Mohapatra ve diğ., 2014). İki pH değeri için de benzer sonuçlar elde edilmiş olup giderim verimi yaklaşık olarak %80 olarak bulunmuştur.

Sonbahar döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında ölçüm limitinin altındadır.

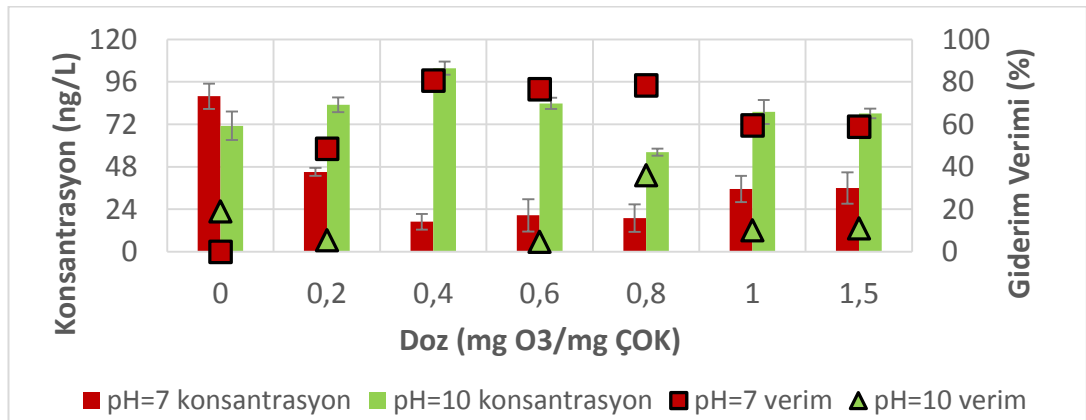
Kış döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 149 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.30'da dihidrohidroksi karbamazepin kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.30: Dihidrohidroksi karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde 0,4 mg O₃/mg ÇOK dozunda maksimum %60 seviyelerinde giderim verimi elde edilmiş, diğer dozlarda bu değerden daha düşük verimlere ulaşılmıştır. Diğer mevsimlere oranla kış mevsiminde daha düşük giderim veriminin gözlemlenmesinin sebebi incelenen atıksuyun fiziksel ve kimyasal kompozisyonu olabilir.

İlkbahar döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 88 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.31'de dihidrohidroksi karbamazepin ilkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.

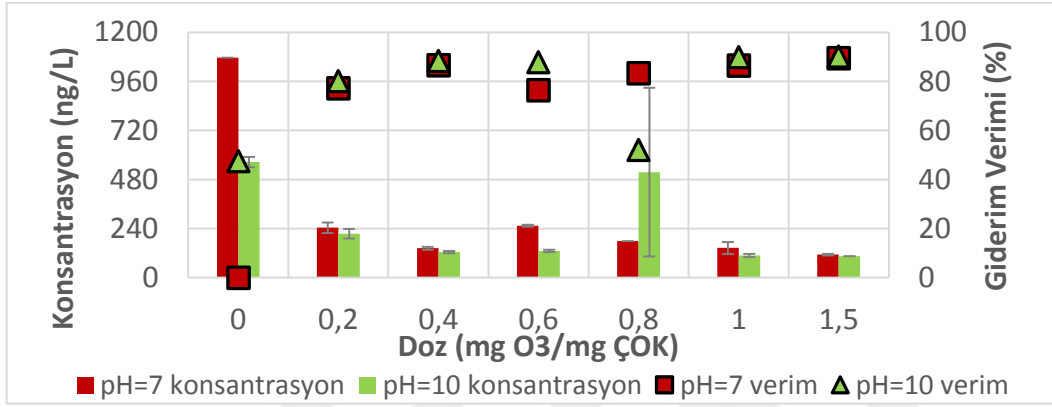


Şekil 4.31: Dihidrohidroksi karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda (pH=7) maksimum %80 seviyelerinde giderim verimi elde edilmiştir. pH 10 değerinde elde edilen giderim verimleri pH 7'ye oranla daha düşüktür.

4.1.14 Epoksikarbamazepin

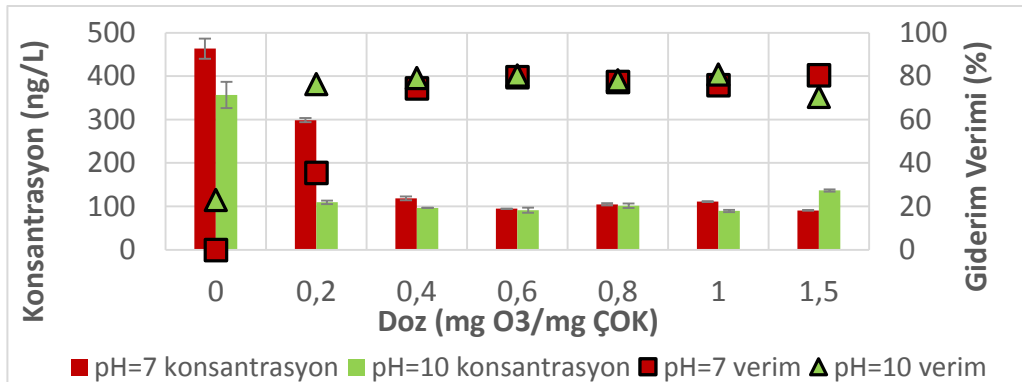
Yaz döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 1076 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.32'de epoksikarbamazepinin yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.32: Epoksikarbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yaz döneminde iki pH değeri için giderim verimleri genellikle birbirine benzemektedir ve %80 civarı bir giderim için 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunun yeterli olduğu görülmektedir.

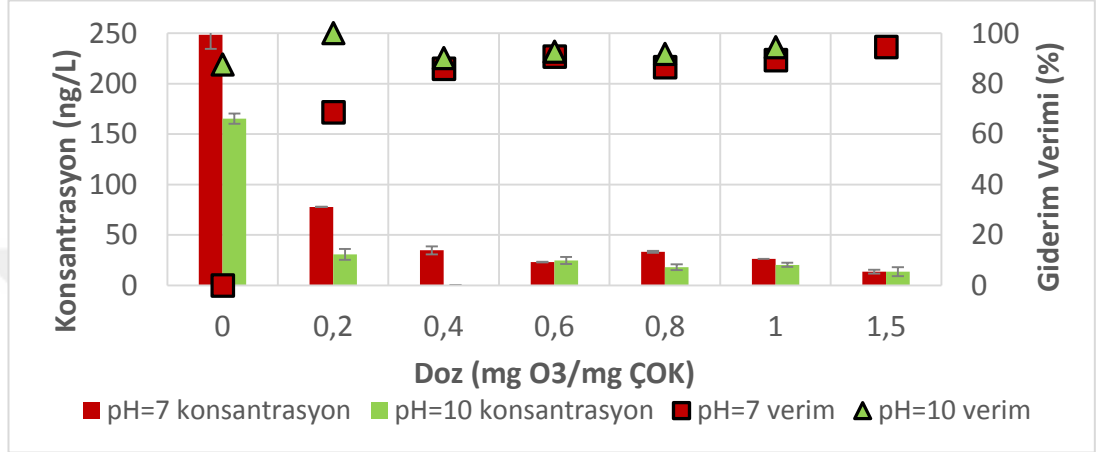
Sonbahar döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 463 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.33'te epoksikarbamazepinin sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.33: Epoksikarbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde de yaz dönemine benzer olarak, iki pH değeri için de giderim verimleri birbirine benzemektedir ve %80 civarı bir giderim için 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunun yeterli olduğu görülmektedir.

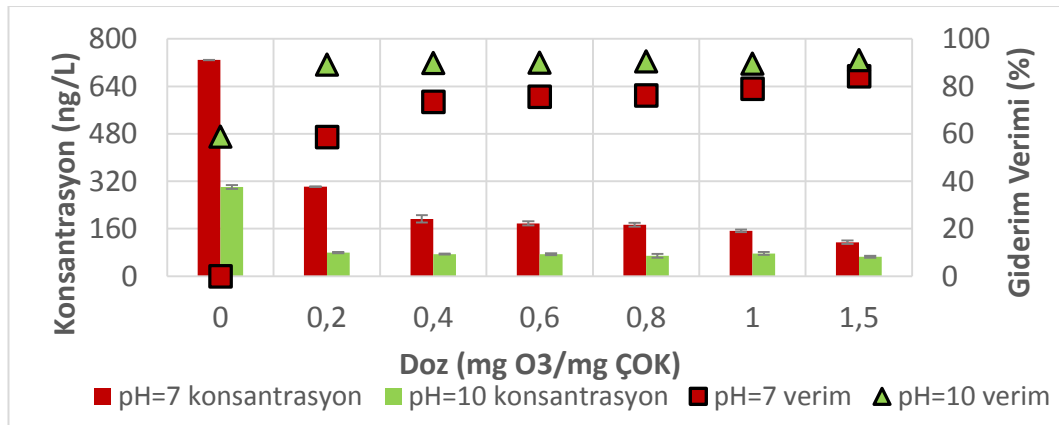
Kış döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 248 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.34'te epoksikarbamazepinin kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.34: Epoksikarbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde de diğer iki mevsim gibi, iki pH değeri de birbirine benzer sonuçlar vermektedir ve %85 civarı bir giderim için 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunun yeterli olduğu görülmektedir.

İlkbahar döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 729 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.35'te epoksikarbamazepinin ilkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.

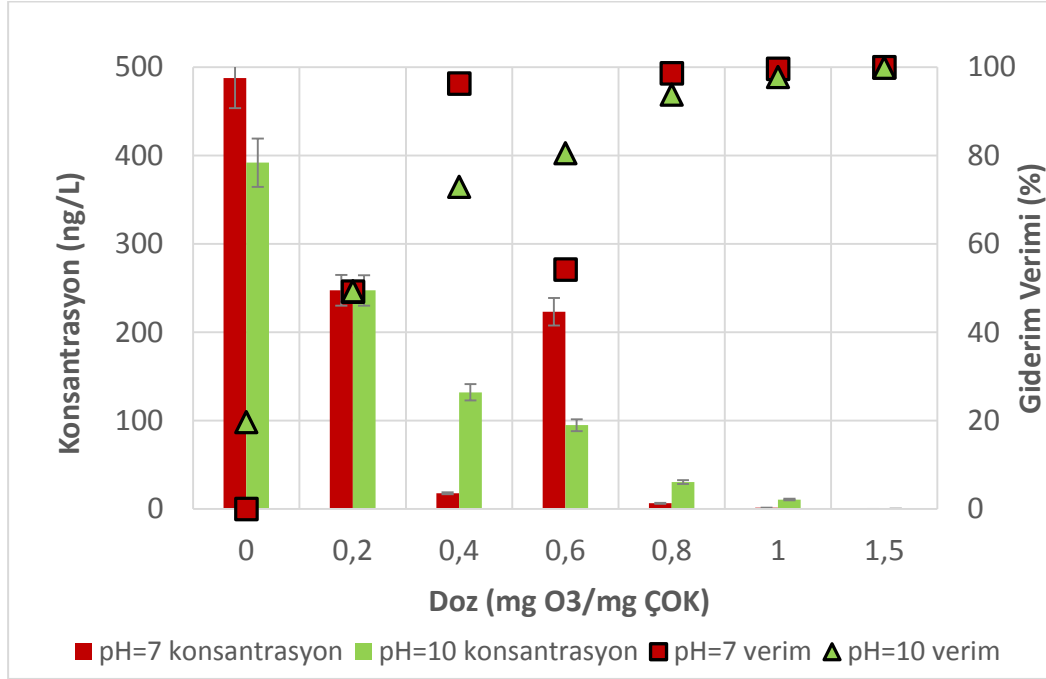


Şekil 4.35: Epoksikarbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde de diğer üç mevsim gibi, iki pH değeri de birbirine benzer sonuçlar vermektedir ve %80 civarı bir giderim için 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunun yeterli olduğu görülmektedir.

4.1.15 Naproksen

Yaz döneminde, naproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 488 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.36’da gösterilmektedir.



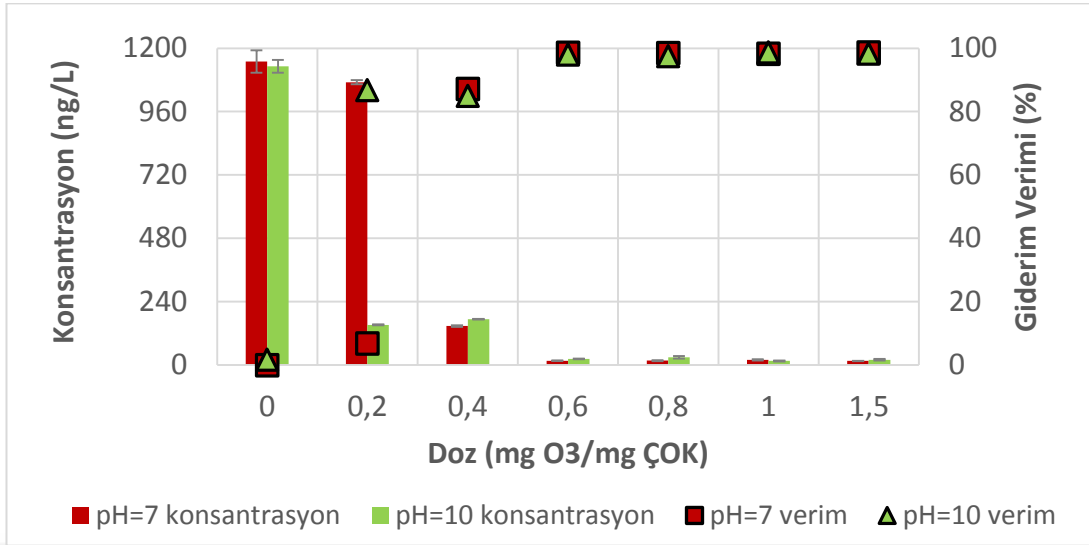
Şekil 4.36: Naproksen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İki pH değerinde de maksimum ozon dozunda mikrokirleticinin tamamı giderilmiştir. pH 7 değerinde 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimine yakın bir verim elde edilmiştir.

Naproksen 'in düşük ozon dozlarında bile iyi bir giderim verimine sahip olduğu başka çalışmalarla da desteklenmektedir. 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren %80'den fazla giderim verimi gözlenmiştir (Justo ve diğ., 2013).

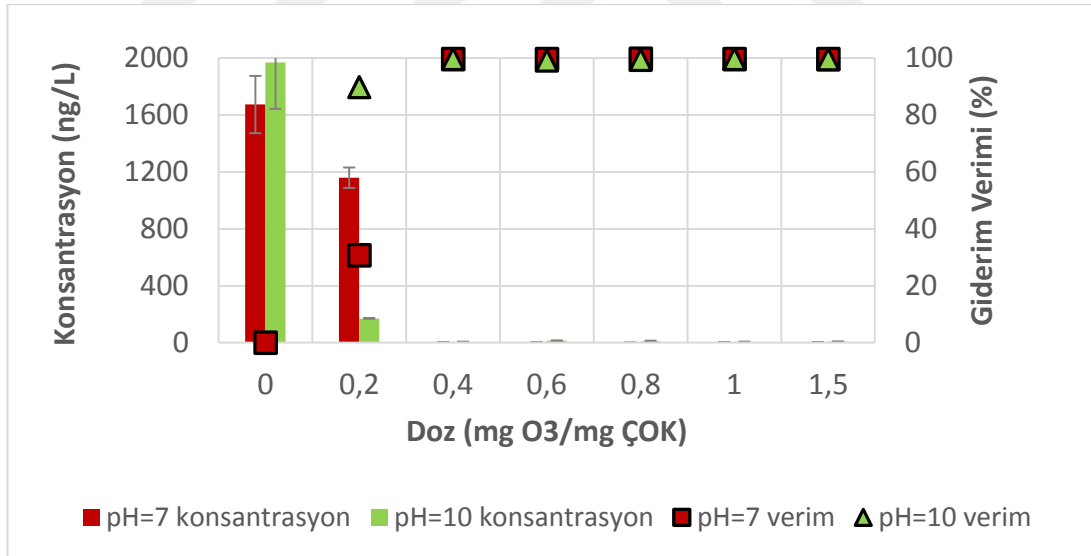
Sonbahar döneminde, naproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 1150 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.37'de gösterilmektedir.

İki pH değeri için de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren %80'in üzerinde giderim verimi söz konusudur.



Şekil 4.37: Naproksen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

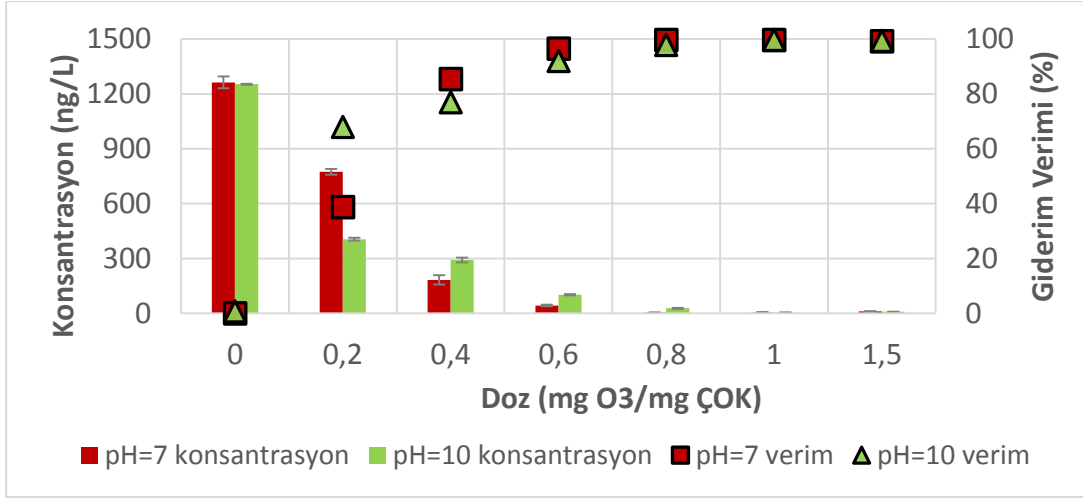
Kış döneminde, naproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 1674 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.38'de gösterilmektedir.



Şekil 4.38: Naproksen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde de sonuçlar sonbahar dönemiyle benzerlik göstermekle birlikte giderim verimi %100'e yaklaşmıştır.

İlkbahar döneminde, naproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 1263 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.39'de gösterilmektedir.

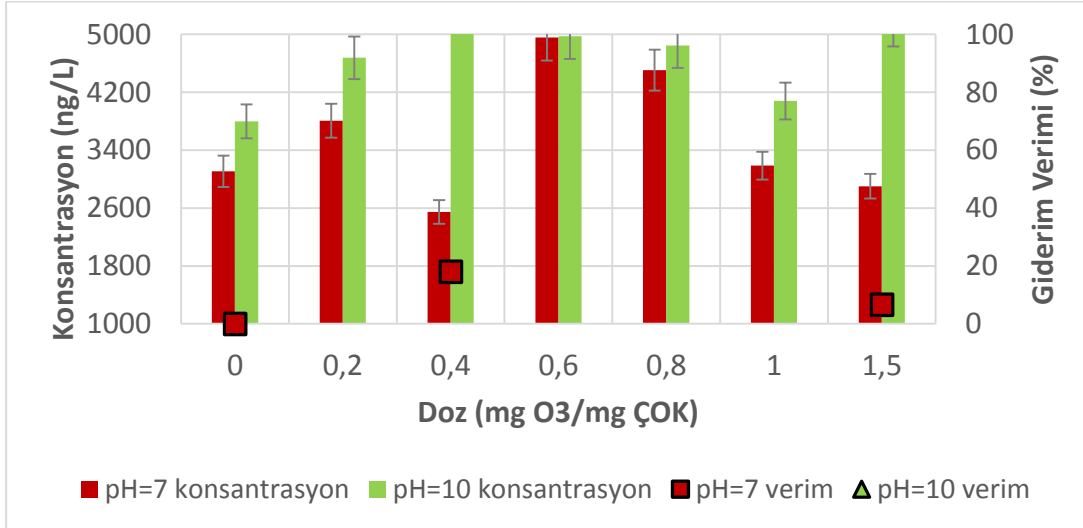


Şekil 4.39: Naproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İki pH değeri için de 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren %80'in üzerinde giderim verimi söz konusudur.

4.1.16 O-desmetil naproksen

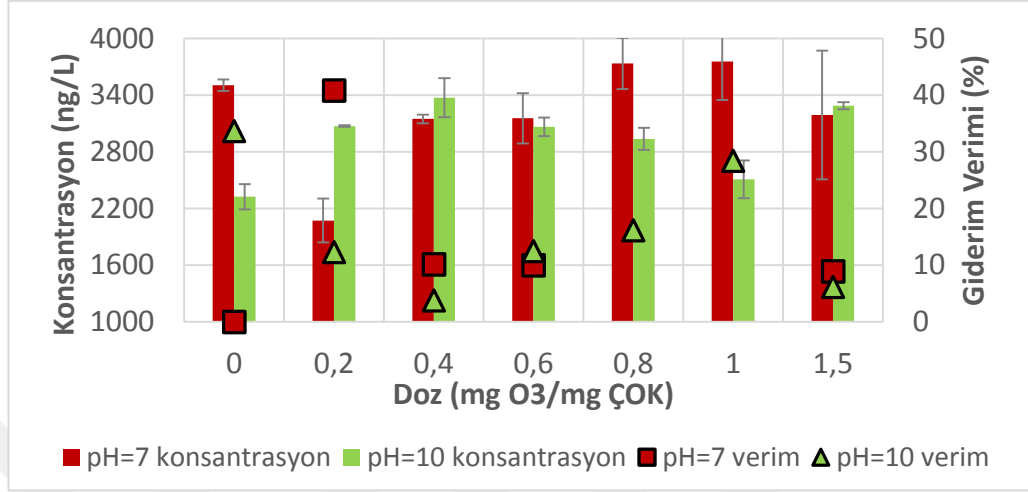
Yaz döneminde, o-desmetil naproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 3107 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz döneminde o-desmetil naproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.40'da gösterilmektedir.



Şekil 4.40: O-desmetilnaproksen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yaz döneminde o-desmetil naproksen pH 10 değerinde hiç giderilemiyorken pH 7 değerinde bir miktar giderilmiştir. pH 7 için maksimum giderim verimi %18 ile 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda sağlanmıştır.

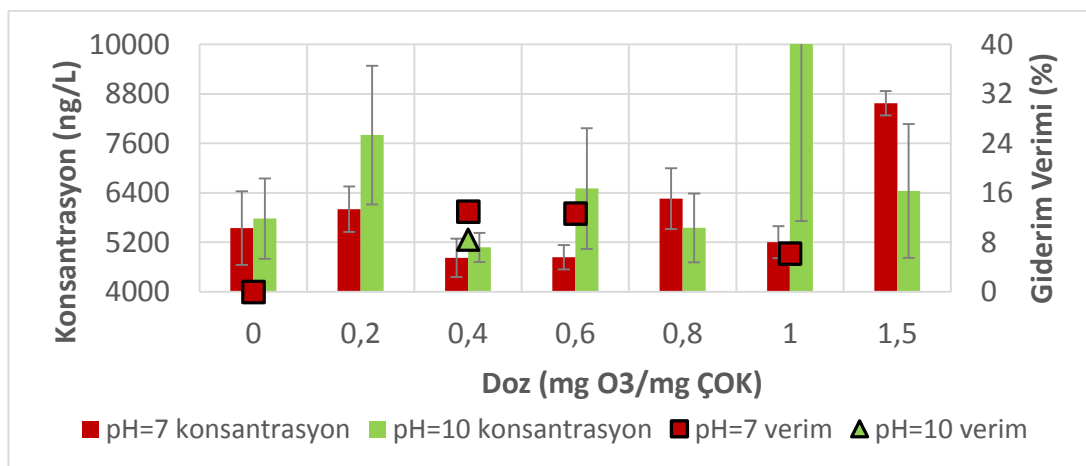
Sonbahar döneminde, o-desmetilnaproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 3504 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar döneminde o-desmetilnaproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.41’da gösterilmektedir.



Şekil 4.41: O-desmetilnaproksen’in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde o-desmetil naproksen pH 10 değerinde maksimum %30 seviyelerinde giderilebiliyorken pH 7 değerinde 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum %40’lık bir giderim söz konusudur.

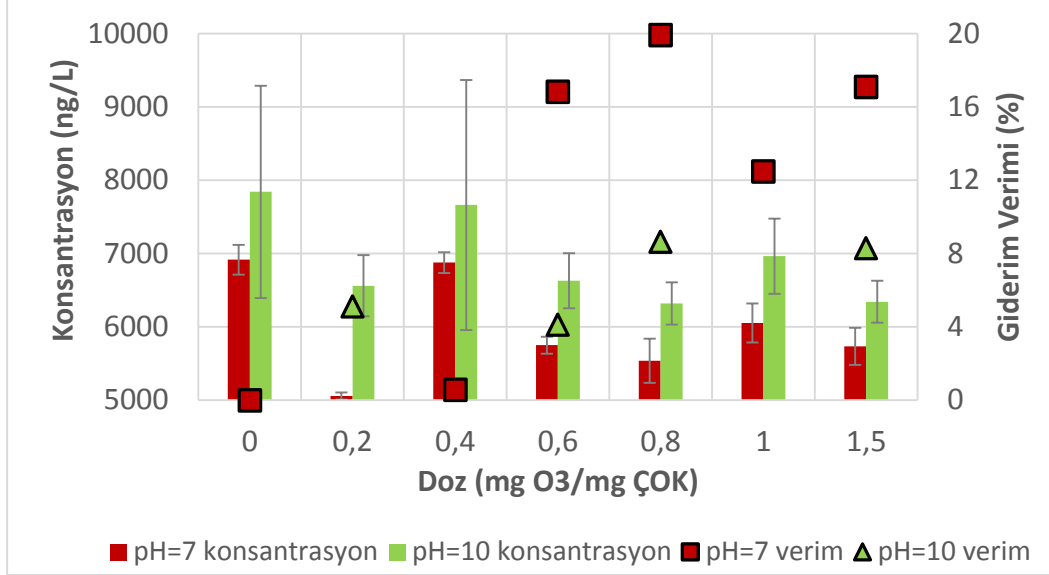
Kış döneminde, o-desmetilnaproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 5542 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış döneminde o-desmetilnaproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.42’de gösterilmektedir.



Şekil 4.42: O-desmetilnaproksen’in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde o-desmetil naproksen pH 10 ve pH 7 değerinde 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda yaklaşık %10’luk bir giderim verimine sahiptir.

İlkbahar döneminde, o-desmetilnaproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 6915 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar döneminde o-desmetilnaproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.43'te gösterilmektedir.



Şekil 4.43: O-desmetilnaproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde o-desmetil naproksen pH 7 değerinde 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum %20 seviyelerinde giderilebilmektedir.

4.1.17 NDMA

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, NDMA konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.18 Östron (E1)

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, E1 konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.19 E1-Glukunorit

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, E1-glukunorit konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.20 E1- Sülfat

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, E1-sülfat konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.21 Östradiol (E2)

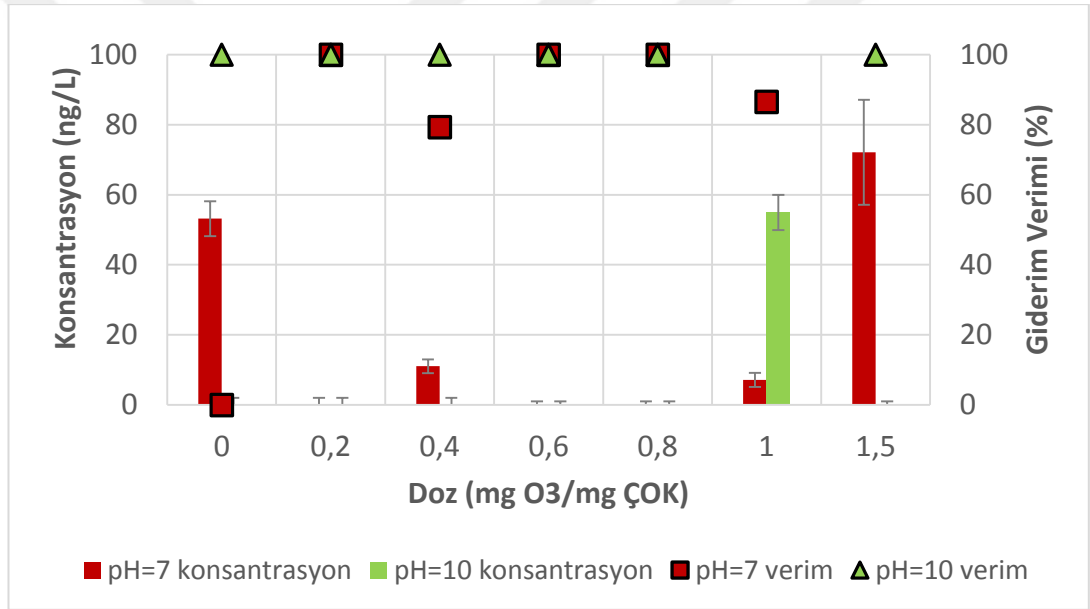
Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, E2 konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.22 Östriol (E3)

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, E3 konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.23 Propranolol

Yaz döneminde, propranolol konsantrasyonu tesis çıkışında 53 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.44'te gösterilmektedir.



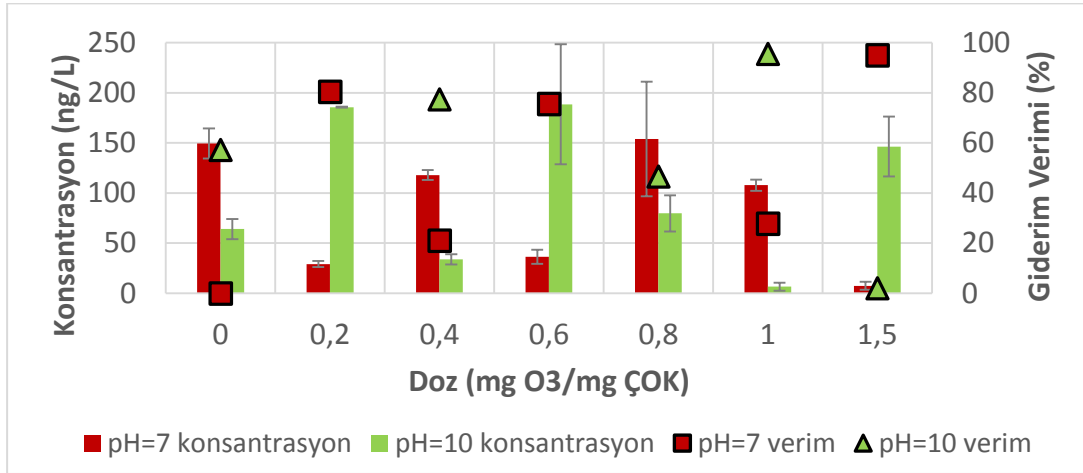
Şekil 4.44: Propranolol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Ozonlama prosesinde her iki pH değerinde de %100 giderim verimi elde edilmiştir.

Propranolol yüksek ozon reaktivitesine sahip bir maddedir ve 0,3 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda bile %90'dan fazla giderim verimine sahiptir (Margot ve diğ., 2013).

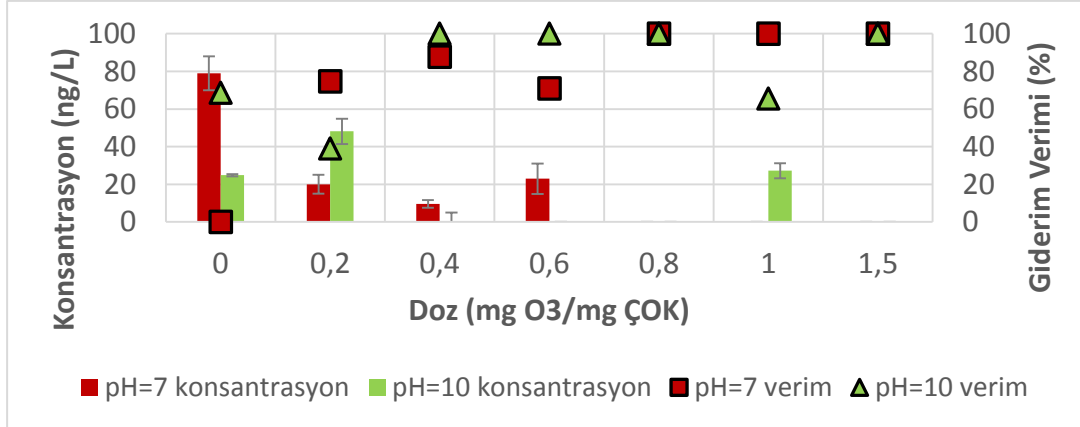
Sonbahar döneminde, propranolol konsantrasyonu tesis çıkışında 150 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.45'te gösterilmektedir.

Sonbahar döneminde pH 7'de 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda bile %80'lik bir giderim elde edilmiştir.



Şekil 4.45: Propranolol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde, propranolol konsantrasyonu tesis çıkışında ölçüm limitinin altındadır. İlkbahar döneminde, propranolol konsantrasyonu tesis çıkışında 79 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.46'da gösterilmektedir.



Şekil 4.46: Propranolol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri

İlkbahar döneminde pH 7'de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda bile %80'lik bir giderim elde edilmiştir.

4.1.24 4-Hidroksipropranolol

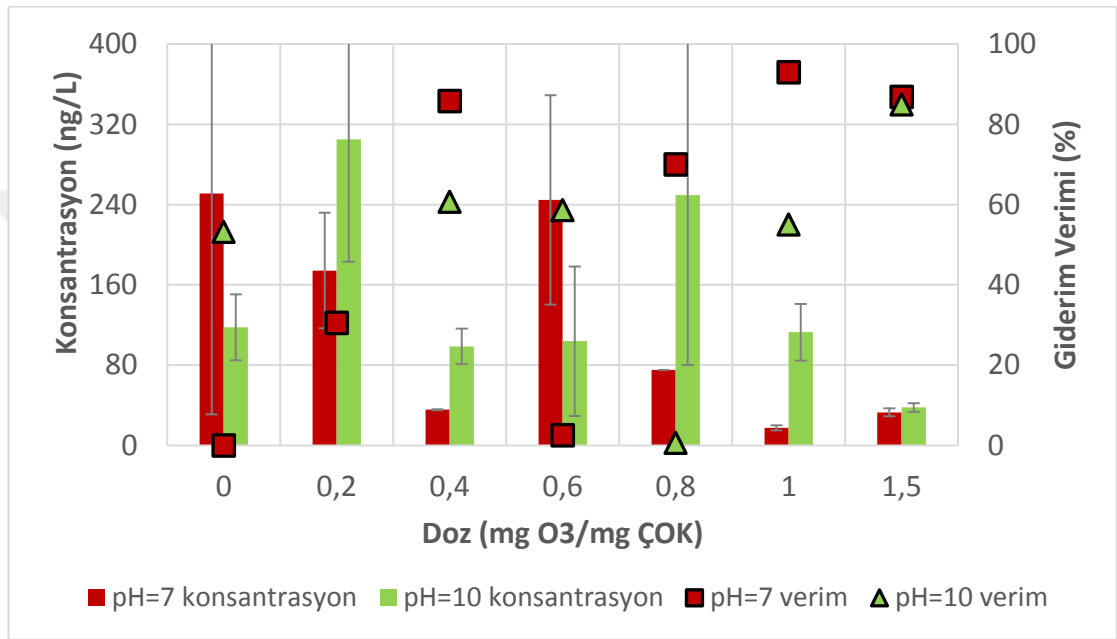
Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde hidroksi propranolol konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.25 Siprofloksasin

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde siprofloksasin konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

4.1.26 Sülfametoksazol

Yaz döneminde, sülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 251 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.47’de gösterilmektedir.



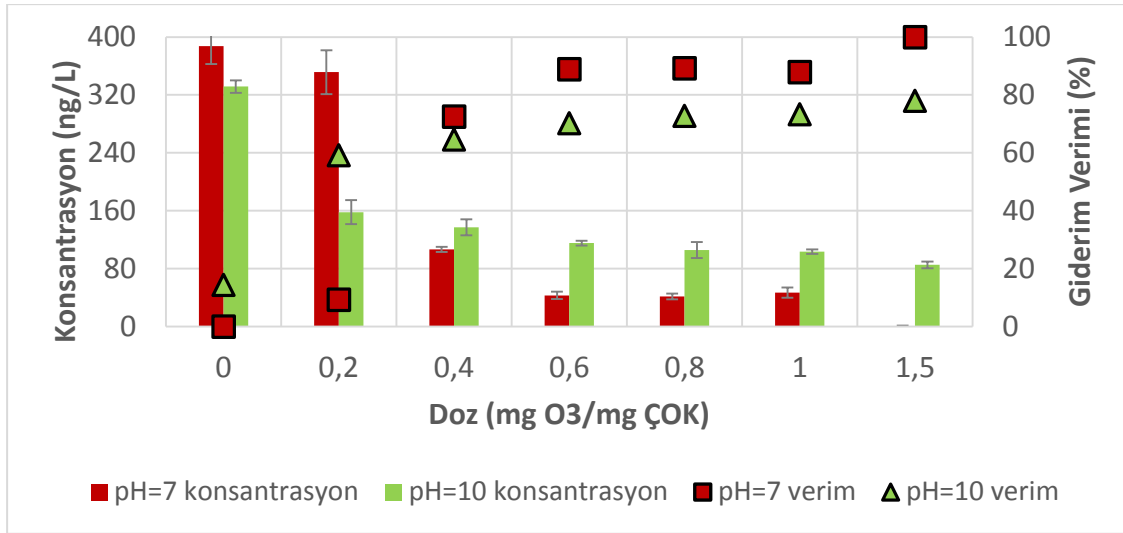
Şekil 4.47: Sülfametoksazol’un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sülfametoksazolün giderim verimi pH 10’a oranla pH 7’de daha yüksektir. Düşük ozon dozunda bile (0,4 mg O₃/mg ÇOK) %80’in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir.

Yüksek ozon reaktivitesine sahip olan sülfametoksazolün en düşük ozon dozunda (0,3 mg O₃/mg ÇOK) bile %90’dan fazla giderim verimine sahip olduğu görülmüştür (Margot ve diğ., 2013).

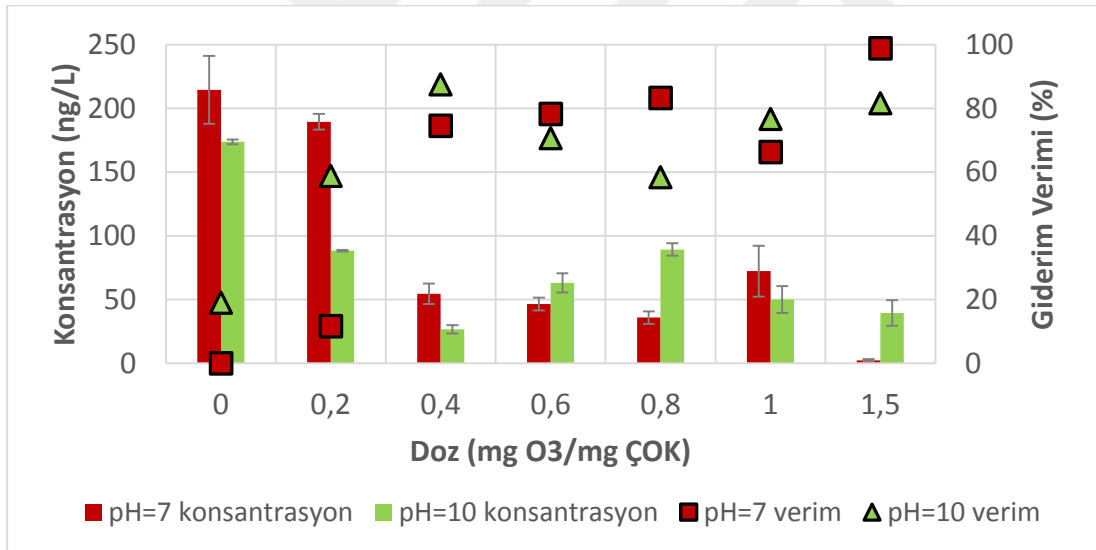
Sonbahar döneminde, sülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 387 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.48’de gösterilmektedir.

Genel olarak pH 7’nin giderim verimleri pH 10’dan daha yüksektir. 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda pH 7’de %90’lık bir giderim verimi söz konusudur.



Şekil 4.48: Sulfametoksazol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde, sulfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 215 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.49'da gösterilmektedir.

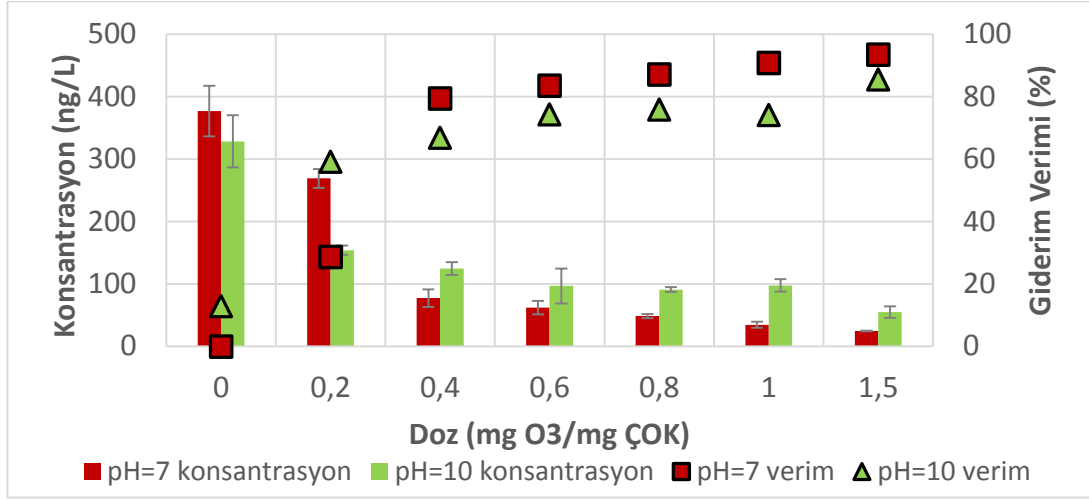


Şekil 4.49: Sulfametoksazol'un kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış mevsiminde pH 10 ile pH 7'de 0,4-0,6 ve 1 mg O₃/mg ÇOK gibi ozon dozlarında benzer verimler elde edilmiştir, maksimum giderim verimine pH 7'de ulaşılmıştır.

İlkbahar döneminde, sulfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 377 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.50'de gösterilmektedir.

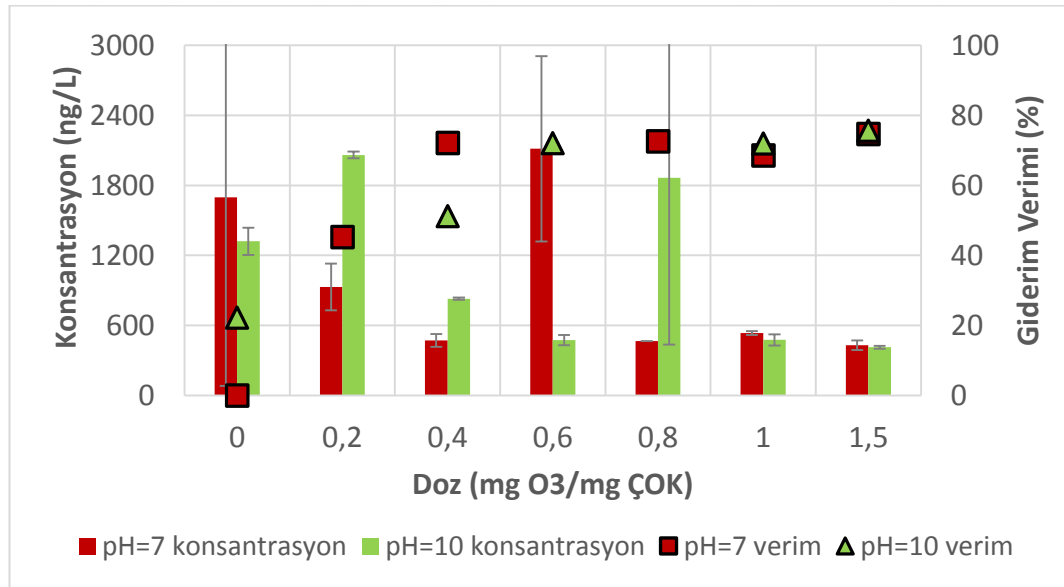
Genel olarak pH 7'nin giderim verimleri pH 10 ile benzerlik göstermektedir. 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda pH 7'de %80'lik bir giderim verimi söz konusudur.



Şekil 4.50: Sulfametoksazol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

4.1.27 Asetilsulfametoksazol

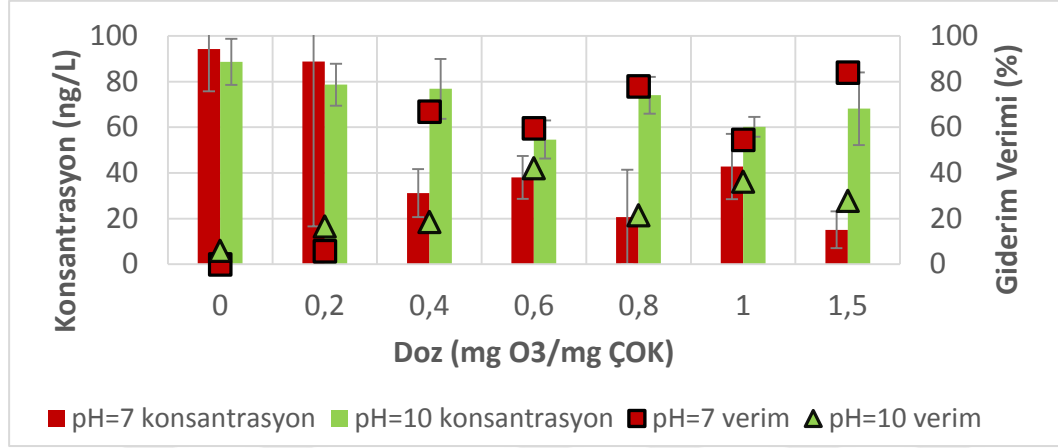
Yaz döneminde, asetilsulfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 1699 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.51'de gösterilmektedir.



Şekil 4.51: Asetilsulfametoksazol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Bazı dozlarda iki pH değeri için giderim verimleri arasında farklılıklar olsa da birbirine benzer sonuçlar elde edilen dozlar da vardır. pH 7'de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu % 80'lik bir asetilsulfametoksazol giderimi için yeterlidir.

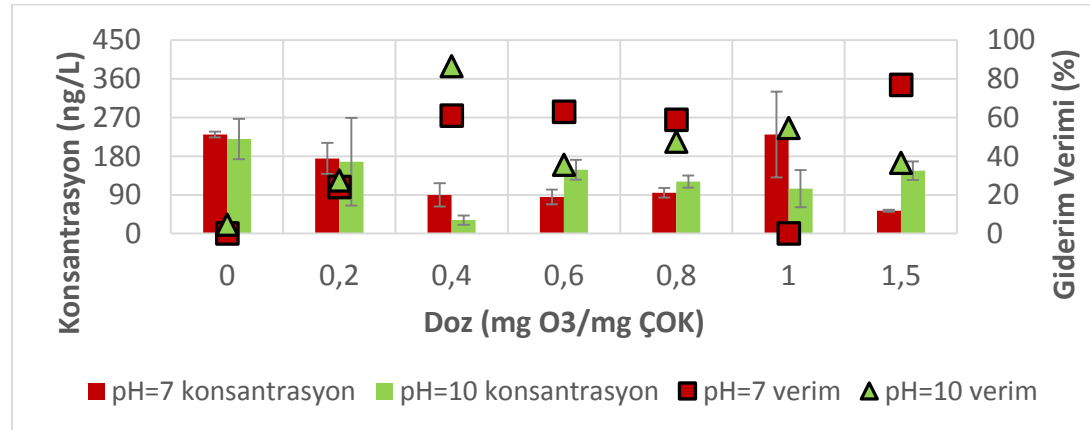
Sonbahar döneminde, asetilsülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 94 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.52’de gösterilmektedir.



Şekil 4.52: Asetilsülfametoksazol’un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde asetilsülfametoksazolün giderim veriminde azalma görülmekle birlikte yaz dönemindeki maksimum ozon dozundan sonraki konsantrasyon değeri bu mevsimde tesis çıkışında bulunmaktadır ve giderim bu konsantrasyon üzerinden sağlanmaktadır. pH 7 değeri giderim verimleri pH 10’dan yüksektir.

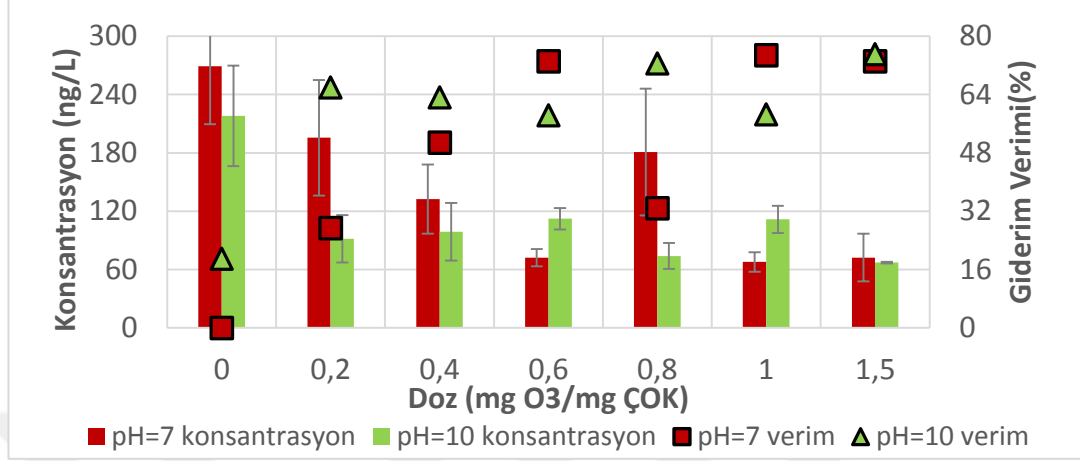
Kış döneminde, asetilsülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 230 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.53’te gösterilmektedir.



Şekil 4.53: Asetilsülfametoksazol’un kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde pH 10 iken elde edilen maksimum verim (%86) 0,4 mg O₃/mg ÇOK iken elde edilen maksimum verim(%77) 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda gözlenmiştir.

İlkbahar döneminde, asetilsülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 269 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.54'te gösterilmektedir.

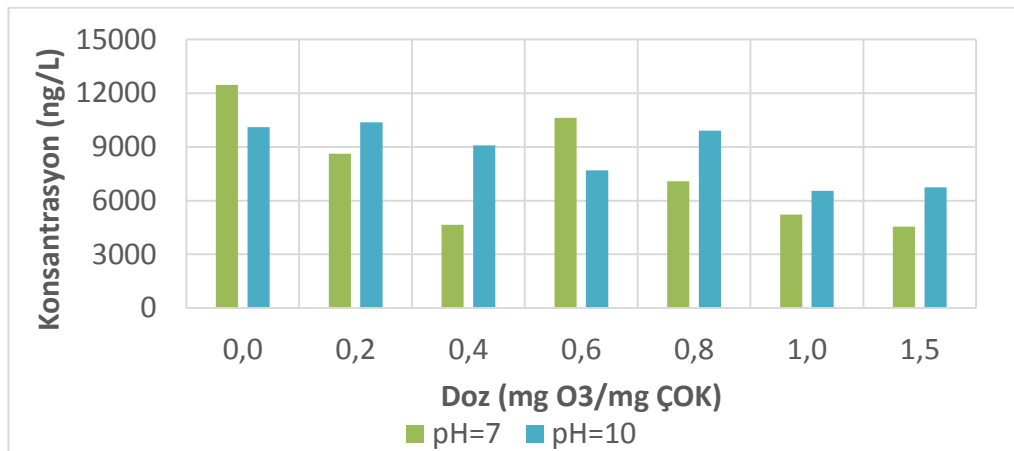


Şekil 4.54: Asetilsülfametoksazol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde pH 10 iken elde edilen maksimum verim (%73) 0,8 mg O₃/mg ÇOK iken elde edilen maksimum verim(%73) 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda gözlenmiştir.

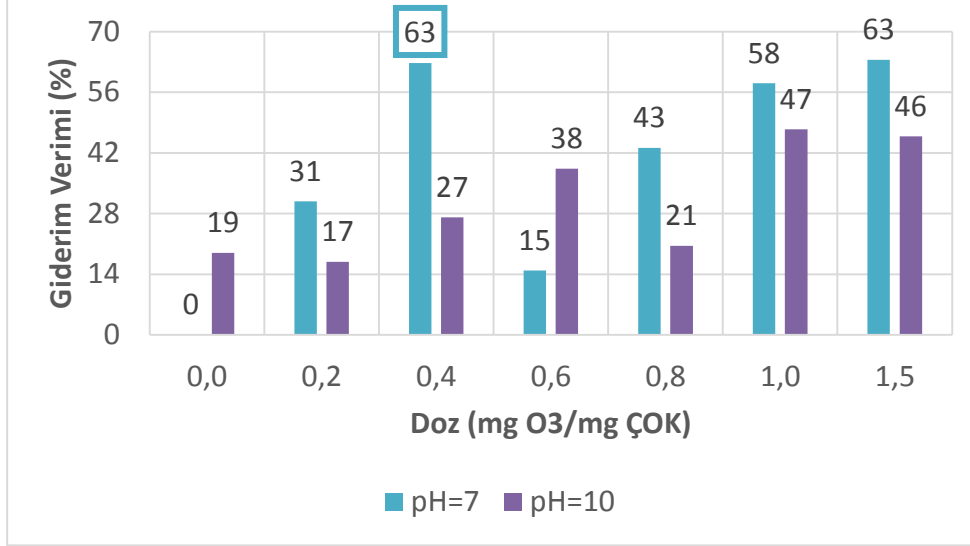
4.1.28 Toplam Mikrokirleticiler

Yaz döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikrokirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikrokirleticilerin yaz dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.55'te gösterilmektedir.



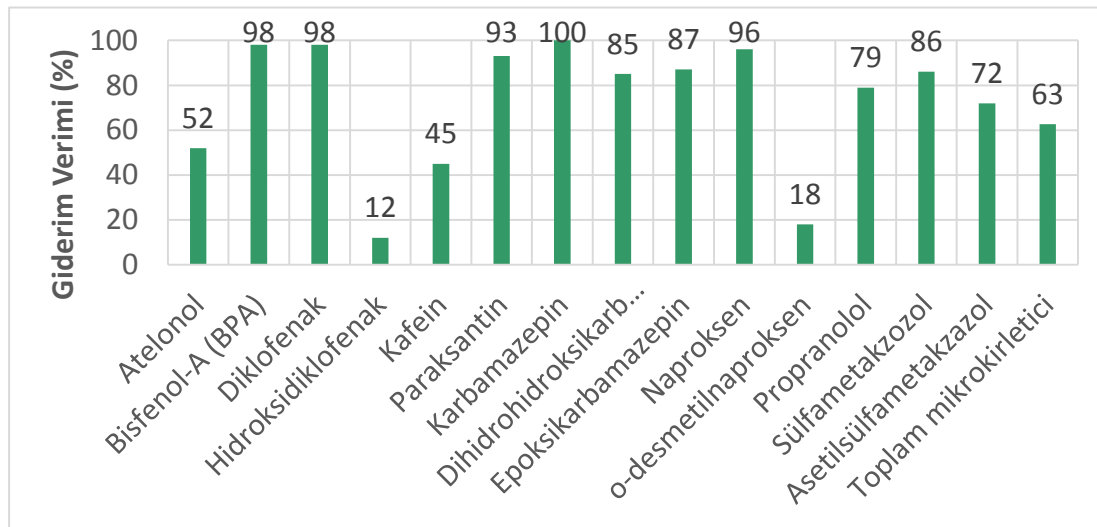
Şekil 4.55: Tüm mikrokirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

Şekil 4.55'e göre ozonlamada konsantrasyonların genellikle azaldığı gözlenmektedir. Bu konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.56'da grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.56: Tüm mikrokirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine pH 7 değerinde 0,4 ve 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda rastlanmaktadır ancak optimum ozon dozu için pH 7'de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu seçilmiştir. Bunun sebebi aynı giderim verimi için daha fazla ozon kullanılmasının maliyeti arttıracak olmasıdır. Şekil 4.57'de optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



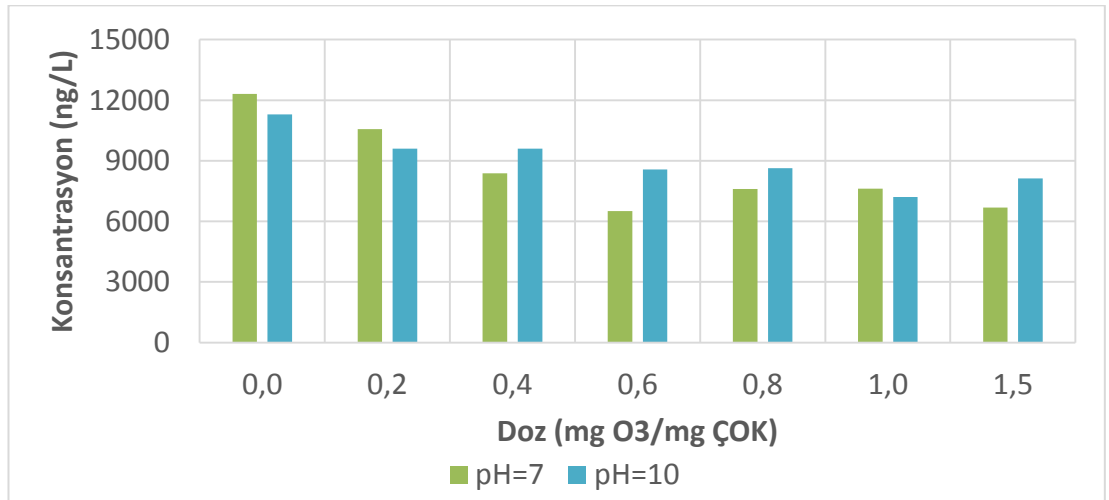
Şekil 4.57: Tüm mikrokirleticilerin yaz mevsiminde optimum ozon dozuna göre (pH=7 - 0,4 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 14 mikrokirleticinin 10 tanesinin %75'in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.1'de tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.1: AAT A yaz dönemi pH=7 - 0,4 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

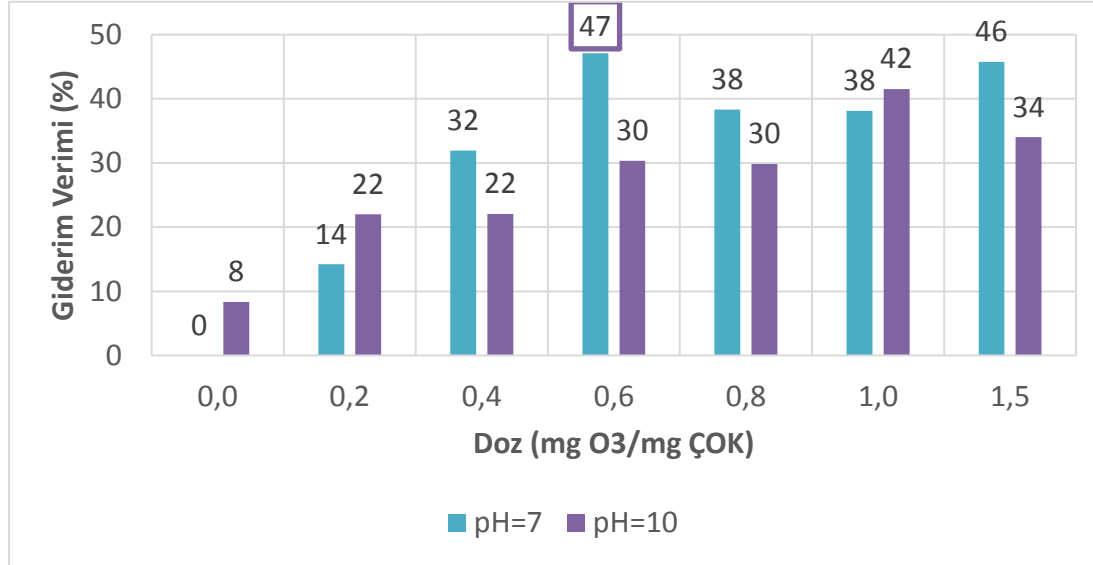
Giderim verimleri	% 0-25 (hiç giderilemeyen)	% 25-50 (düşük)	% 50-75 (orta)	% 75-100 (yüksek)
Mikro- kirleticiler	Hidroksidiklofenak O-desmetil naproksen	Kafein	Atenolol Asetil- sülfametoksazol	Bisfenol-A (BPA) Diklofenak Paraksantin Karbamazepin Dihidrohidroksi karbamezapin Epoksikarbamazepin Naproksen Sülfametoksazol Propranolol

Sonbahar döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikrokirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikrokirleticilerin sonbahar dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.58'de gösterilmektedir.



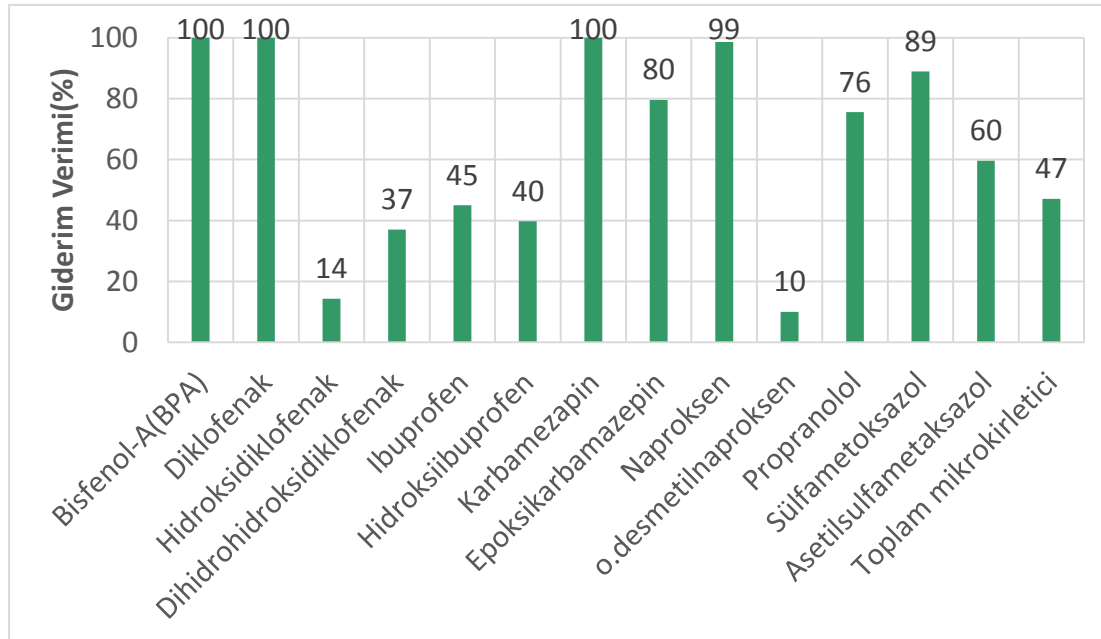
Şekil 4.58: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

Şekil 4.58'e göre ozonlamada konsantrasyonların yaz mevsimine göre daha az azaldığı gözlenmektedir. Elde edilen konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.59'da grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.59: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine pH 7 değerinde 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda rastlanmaktadır ve bu değer optimum ozon dozu olarak seçilmiştir. Şekil 4.60'da optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



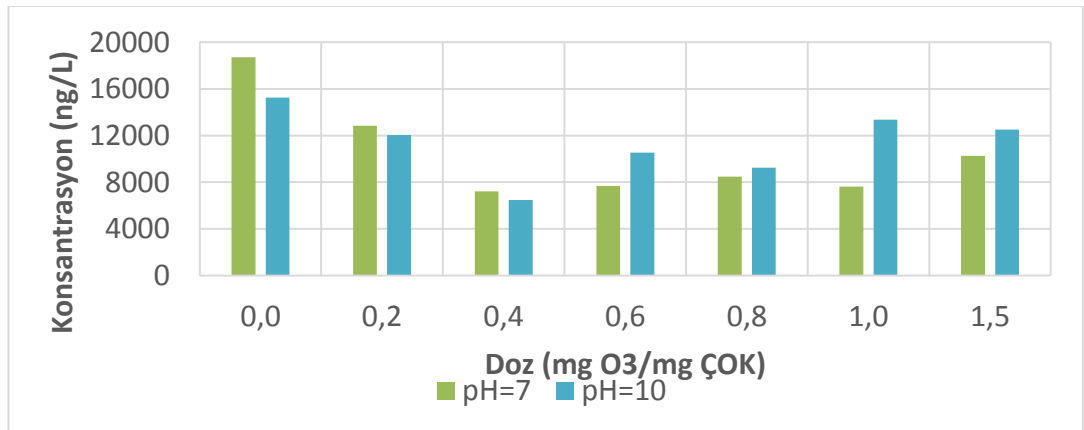
Şekil 4.60: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,6 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 13 mikrokirleticinin 7 tanesinin %75'in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.2'de tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.2: AAT A sonbahar dönemi, pH=7 - 0,6 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

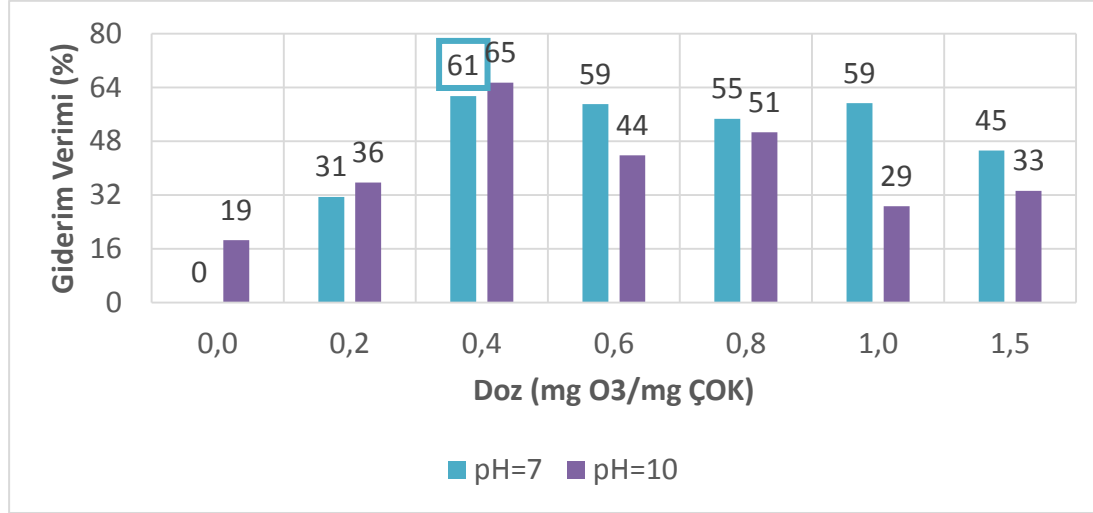
Giderim Verimleri	% 0-25 (Hiç Giderilemeyen)	% 25-50 (Düşük)	% 50-75 (Orta)	% 75-100 (Yüksek)
Mikro- kirleticiler	O.desmetil-naproksen	Dihidrohidroksi diklofenak	Asetil-sülfametoksazol	Bisfenol-A (BPA)
	Hidroksidiklofenak	İbuprofen		Diklofenak
		Hidroksi-ibuprofen		Karbamazepin
				Epoksi-karbamazepin
				Naproksen
				Sülfametoksazol
				Propranolol

Kış döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikrokirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikrokirleticilerin kış dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.61'de gösterilmektedir.



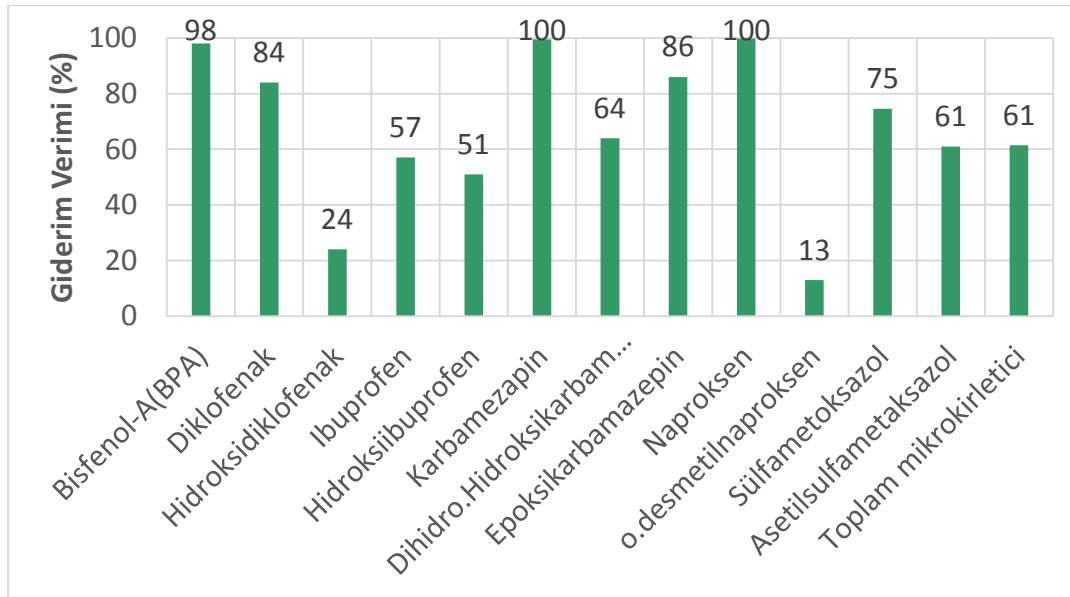
Şekil 4.61: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

Şekil 4.61’de ozonlamada konsantrasyonların yarı yarıya azaldığı gözlenmektedir. Elde edilen konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.62’de grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.62: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine pH 10 değerinde 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda rastlanmaktadır ancak optimum ozon dozu için pH 7’de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu seçilmiştir. pH 10 seçildiğinde %4’lük bir giderim verimi farkı için suya kimyasal eklenmesi gerekmektedir. Şekil 4.63’te optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



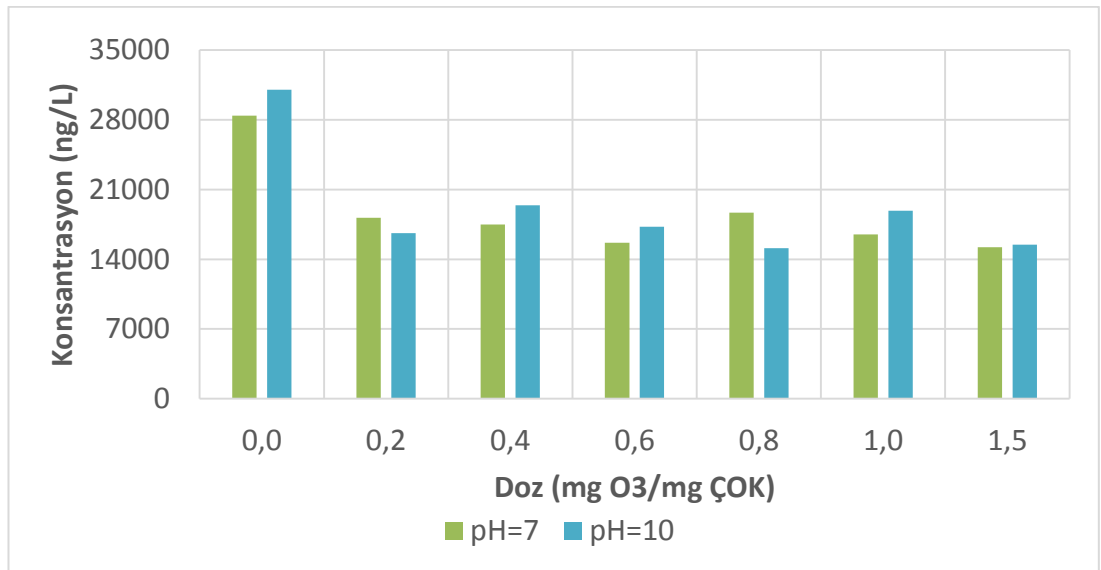
Şekil 4.63: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde optimum ozon dozuna göre(pH=7 - 0,4 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 12 mikrokirleticinin 6 tanesinin %75'in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.3'te tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.3: AAT A kış dönemi, pH=7 - 0,4 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

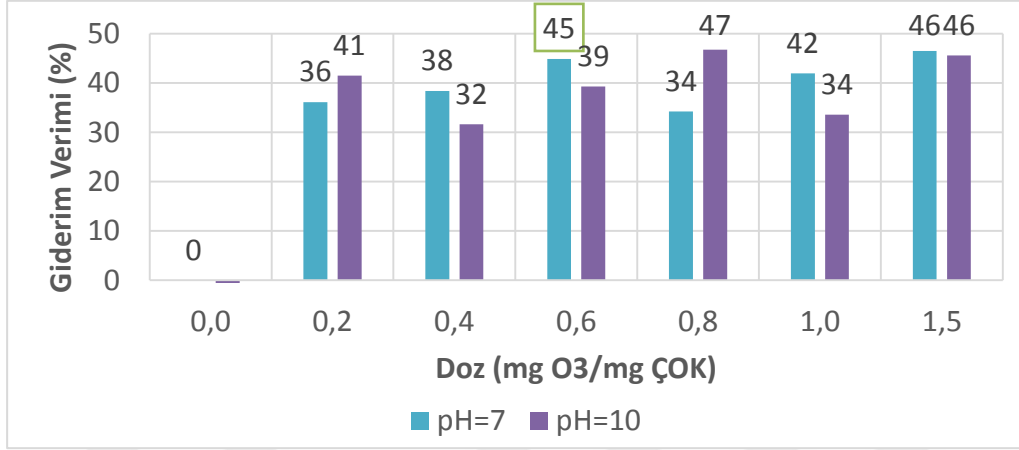
Giderim Verimleri	% 0-25 (Hiç Giderilemeyen)	% 25-50 (Düşük)	% 50-75 (Orta)	% 75-100 (Yüksek)
Mikro-Kirleticiler	O-desmetil-naproxen Hidroksi-diklofenak		İbuprofen Hidroksi-ibuprofen Dihidrohidroksi-karbamazepin Asetil-sülfametoksazol	Bisfenol-A(BPA) Diklofenak Karbamazepin Epoksi-karbamazepin Naproxen Sülfametoksazol

İlkbahar döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikrokirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.64'te gösterilmektedir.



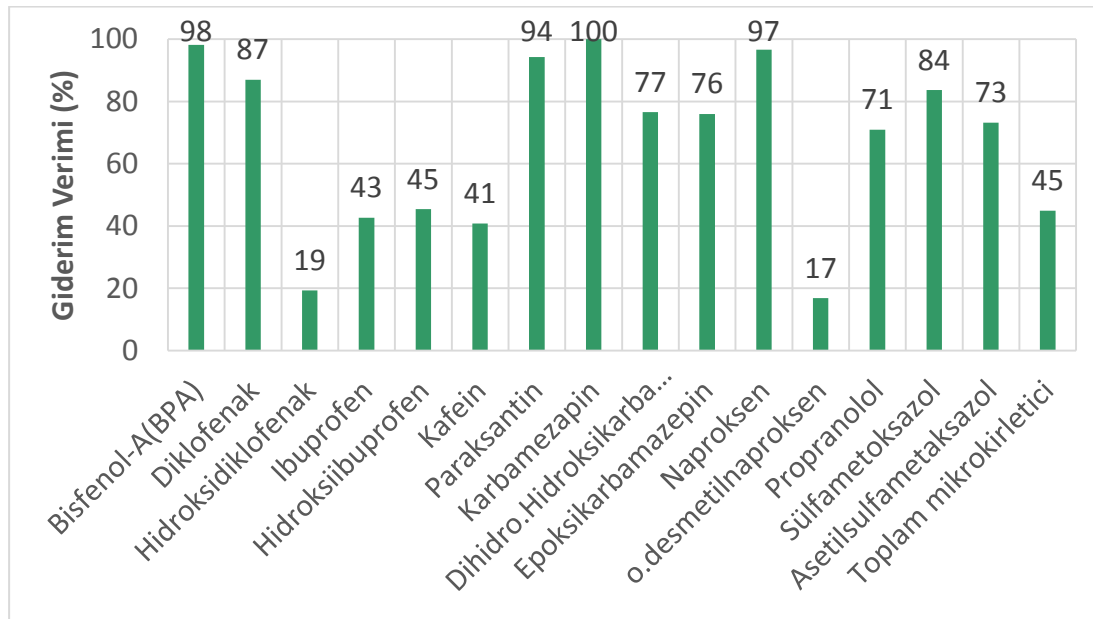
Şekil 4.64: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

Şekil 4.64'te ozonlamada konsantrasyonların yarı yarıya azaldığı gözlenmektedir. Elde edilen konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.65'te grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.65: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine pH 7 değerinde 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda rastlanmaktadır; ancak sadece %2'lik bir ilave giderim verimi elde etmek üzere numuneye görece fazla ozon dozlamak aynı zamanda maliyette de artışa yol açacağından dolayı pH 7'de 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu optimum değer olarak belirlenmiştir. Şekil 4.66'da optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



Şekil 4.66: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre (pH=7 - 0,6 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 15 mikrokirleticinin 8 tanesinin %75'in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.4'te tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.4: AAT A ilkbahar dönemi, pH=7 - 0,6 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

Giderim Verimleri	% 0-25 (Hiç Giderilemeyen)	% 25-50 (Düşük)	% 50-75 (Orta)	% 75-100 (Yüksek)
Mikro- kirleticiler	Hidroksi- diklofenak	Ibuprofen	Propranolol	Bisfenol-A (BPA)
	O.desmetil- naproksen	Hidroksi- ibuprofen Kafein	Asetil- sülfametoksazol	Diklofenak
				Paraksantin
				Karbamezapin
				Dihidrohidroksi- karbamazepin
				Epoksi- karbamazepin
				Naproksen
				Sülfametoksazol

4.2 İleri Biyolojik AAT B Ozonlama Deneyi Sonuçları

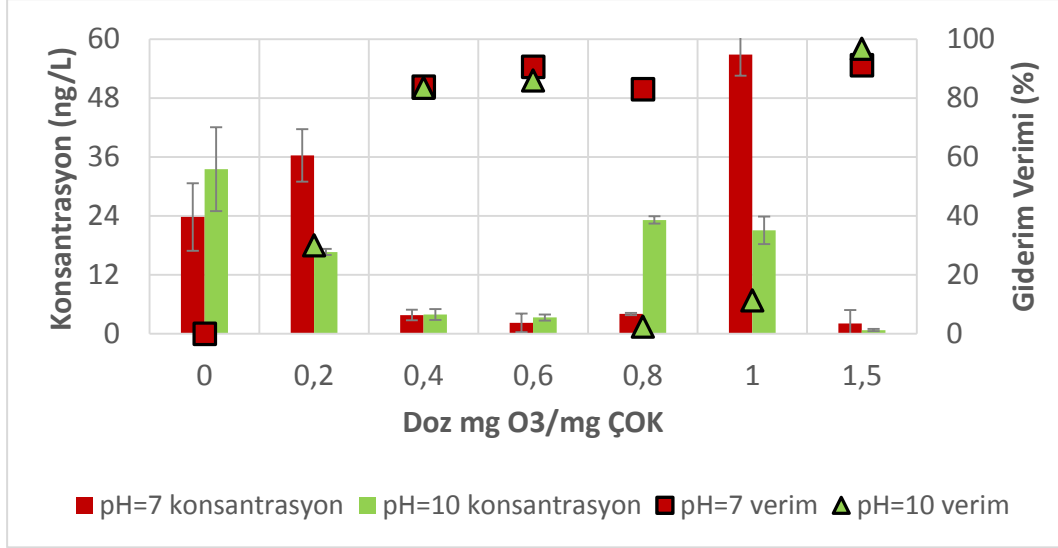
4.2.1 Atenolol

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde tesis çıkışında atenolol konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.2 BPA

Yaz döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında 24 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.67'da verilmektedir.

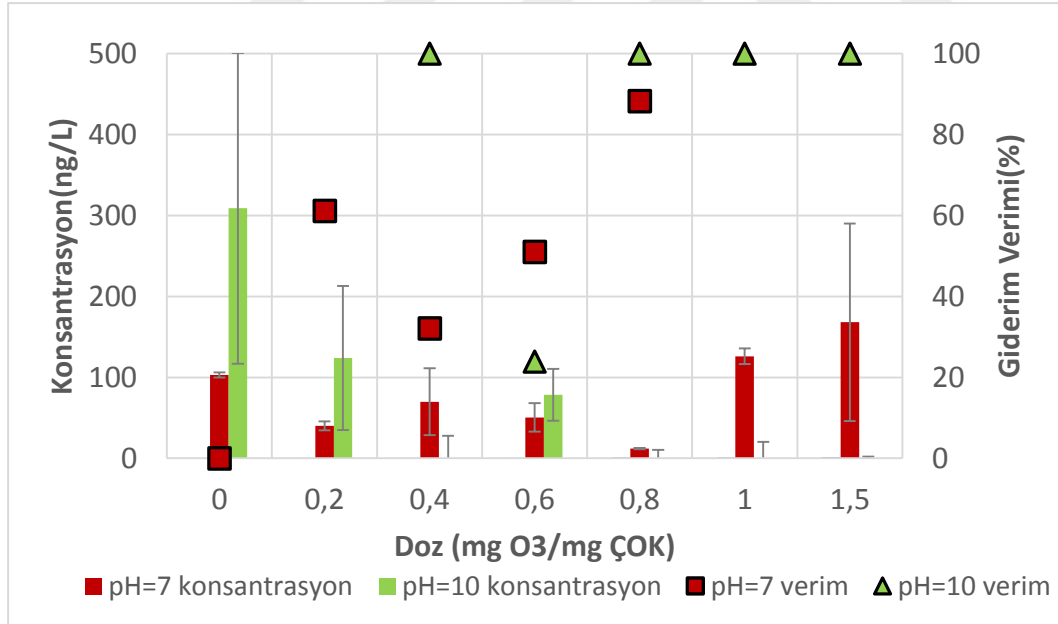
Yaz döneminde yapılan ozonlama deneyi sonucunda BPA konsantrasyonu her iki pH değerinde de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda yaklaşık %80 giderim verimine ulaşmıştır. İki pH değeri karşılaştırıldığında genel olarak verimlerin birbirine yakın çıkmasına rağmen 0,2-0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon gibi bazı ozon dozlarında fark söz konusudur.



Şekil 4.67: BPA'nın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında ölçüm limitinin altındadır.

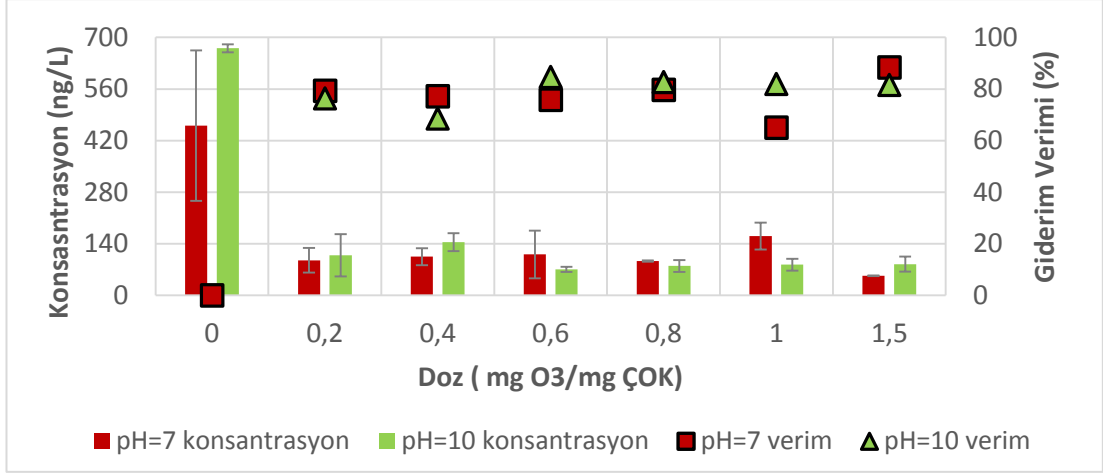
Kış döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında 103 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.68'de gösterilmektedir.



Şekil 4.68: BPA'nın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

pH 7 değerinde BPA da giderim 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda yaklaşık %80 civarında gerçekleşmiştir. pH 10 giderim verimleri pH 7'ye göre daha yüksektir.

İlkbahar döneminde, BPA konsantrasyonu tesis çıkışında 460 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.69'da gösterilmektedir.

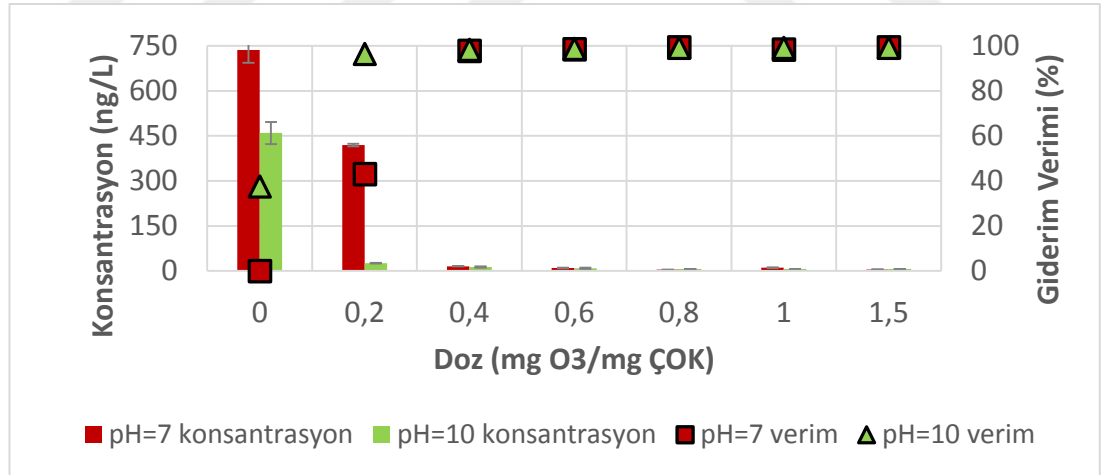


Şekil 4.69: BPA'nın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda yaklaşık %80 civarında BPA giderimi gerçekleşmiştir. İki pH değerinde de benzer verimler gözlenmiştir.

4.2.3 Diklofenak

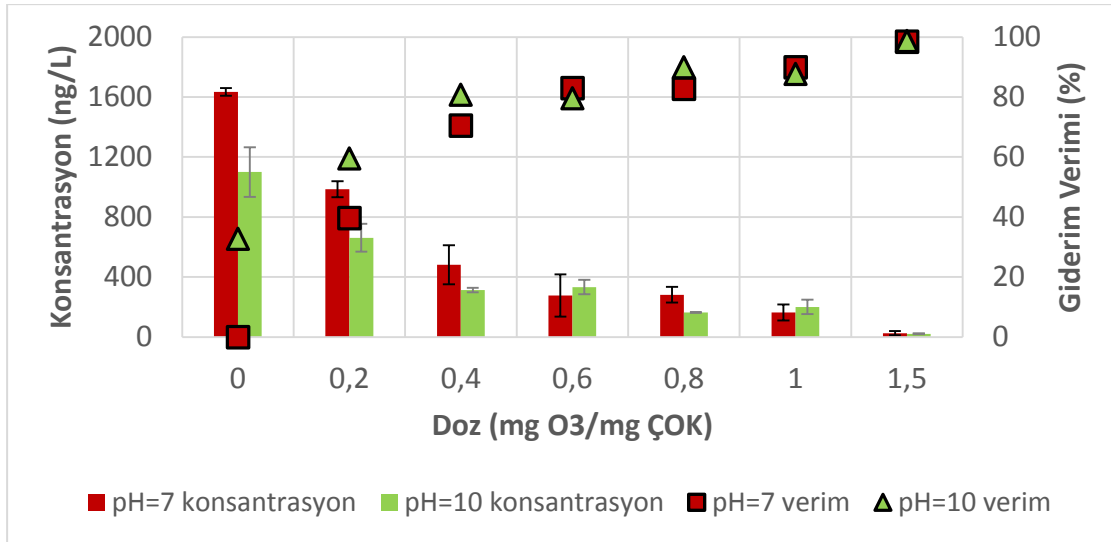
Yaz döneminde, diklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 736 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.70'de gösterilmektedir.



Şekil 4.70: Diklofenak'ın yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Diklofenak için 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren her iki pH değerinde de yaklaşık %100'lük bir giderim söz konusudur.

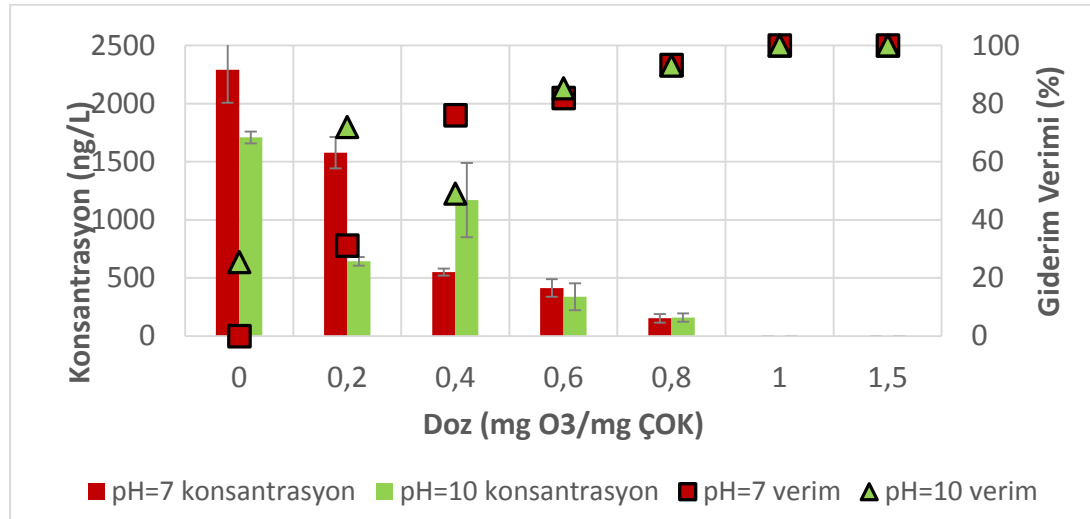
Sonbahar döneminde, diklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 1634 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.71'de gösterilmektedir.



Şekil 4.71: Diklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yaz dönemine göre diklofenak konsantrasyonu daha fazladır ve 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren iki pH değerinde de benzer giderim verimleri gözlenmiştir. Maksimum giderim verimine en yüksek dozda ulaşılmış olup, bu değer %100 seviyesindedir.

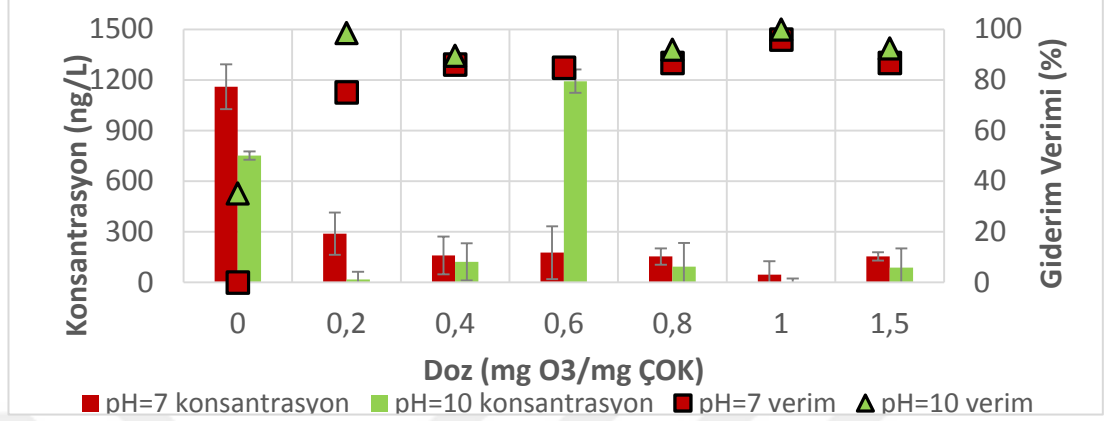
Kış döneminde diklofenak konsantrasyonu, tesis çıkışında 2291 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.72'de gösterilmektedir.



Şekil 4.72: Diklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yüksek çıkış konsantrasyonuna sahip olmasına rağmen 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda yaklaşık %100'lük bir giderim vardır. 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren iki pH değerinde de benzer giderim verimleri gözlenmiştir.

İlkbahar döneminde diklofenak konsantrasyonu, tesis çıkışında 1159 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.73Şekil 4.71’de gösterilmektedir.



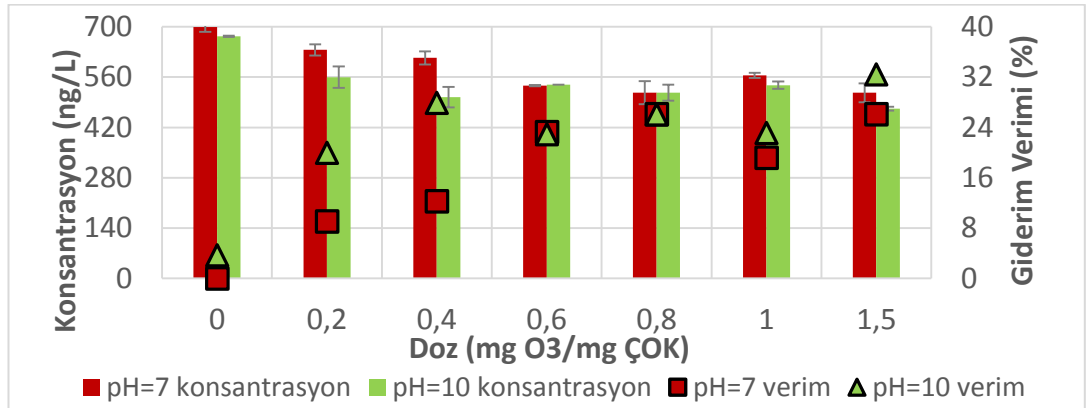
Şekil 4.73: Diklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yüksek çıkış konsantrasyonuna sahip olmasına rağmen 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda yaklaşık %100'lük bir giderim vardır. 0,4- 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu gibi bazı ozon dozlarında nerdeyse aynı giderim verimleri elde edilmiştir.

4.2.4 4- OH Diklofenak (Hidroksidiklofenak)

Yaz döneminde, hidroksidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında ölçüm limitinin altındadır.

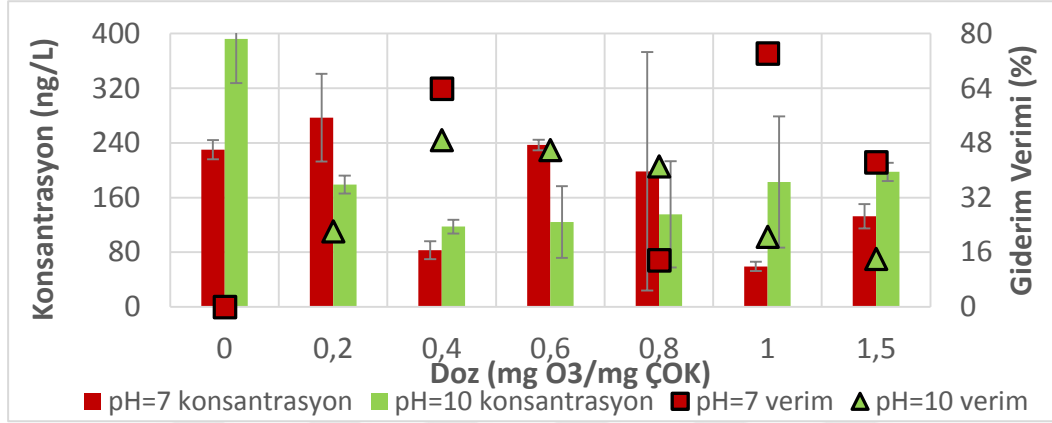
Sonbahar döneminde, hidroksidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 699 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar mevsiminde hidroksidiklofenak için elde edilen ozonlama sonuçları Şekil 4.74'te verilmektedir.



Şekil 4.74: Hidroksidiklofenak'ın sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Şekilden de anlaşılacağı gibi hidrokisidiklofenak giderim verimi maksimum %30 seviyelerine ulaşmıştır.

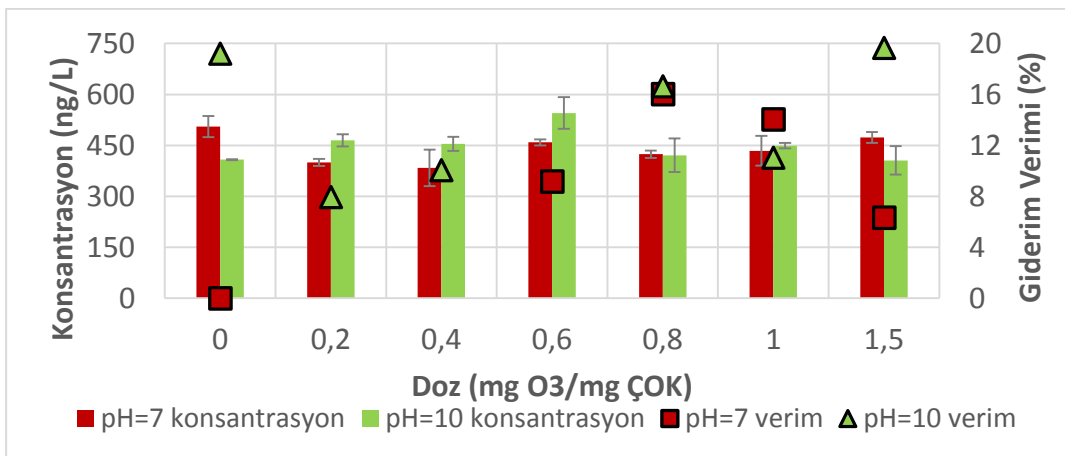
Kış döneminde, hidrokisidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 230 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış mevsiminde hidrokisidiklofenak için elde edilen ozonlama sonuçları Şekil 4.75'te verilmektedir.



Şekil 4.75: Hidrokisidiklofenak'ın kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Hidrokisidiklofenak konsantrasyonu değişen ozon dozlarında bazen artışa geçmiş bazen ise azalmıştır. pH 7 için 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimi elde edilirken pH 10 için 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum giderim verimi sağlandığı görülmüştür.

İlkbahar döneminde, hidrokisidiklofenak konsantrasyonu tesis çıkışında 505 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar mevsiminde hidrokisidiklofenak için elde edilen ozonlama sonuçları Şekil 4.76'da verilmektedir.



Şekil 4.76: Hidrokisidiklofenak'ın ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Şekilden de anlaşılacağı gibi hidrokisidiklofenak giderim verimi maksimum %20 seviyelerine ulaşmıştır.

4.2.5 Dihidrohidroksi diklofenak

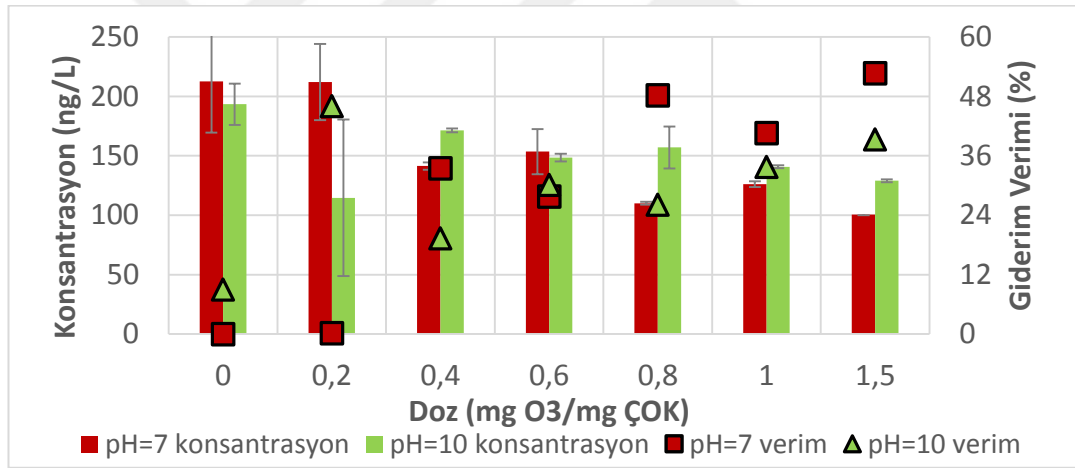
Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında dihidrohidroksi diklofenak konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.6 EE2 (Etinilöstradiol)

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında EE2 konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.7 İbuprofen

Yaz döneminde, ibuprofen konsantrasyonu tesis çıkışında 212 ng/L olarak ölçülmüştür. İbuprofen'in ozonlama deney sonuçları Şekil 4.77'de gösterilmektedir.

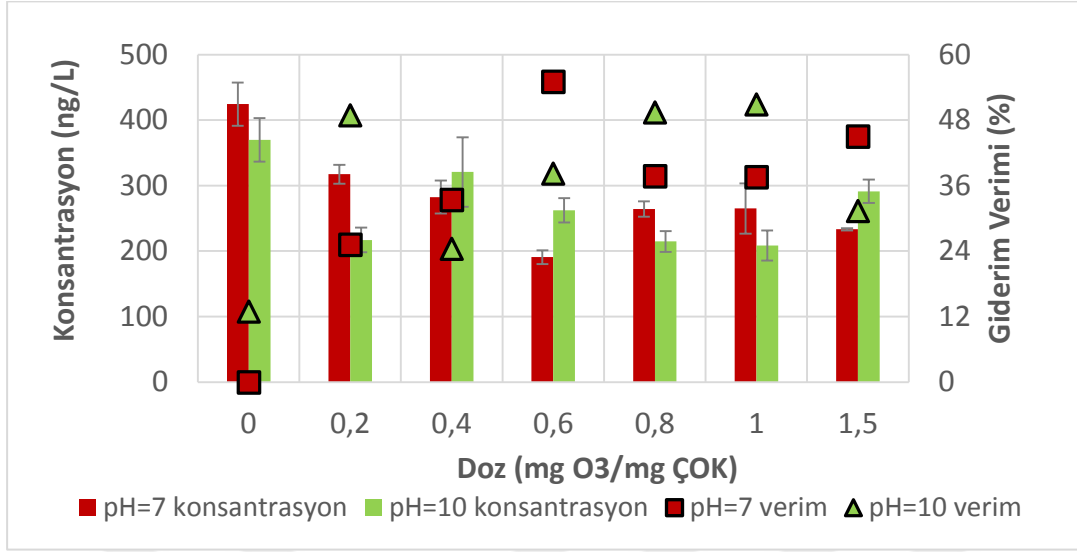


Şekil 4.77: İbuprofen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Genellikle pH 7 değerinde iken giderim verimleri pH 10'a oranla daha yüksektir. Maksimum %50 giderim verimine ulaşılmıştır.

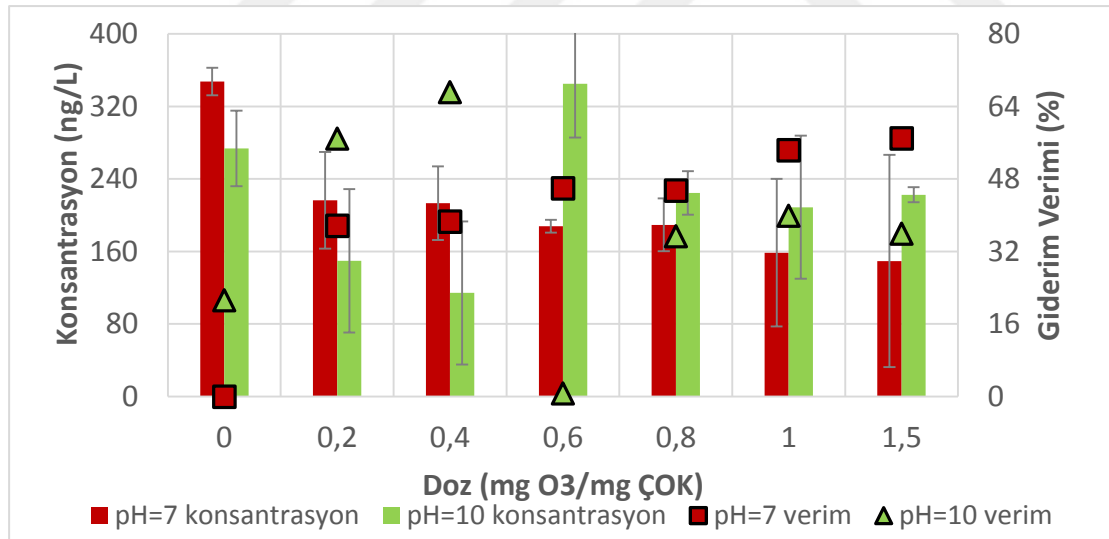
Sonbahar döneminde, ibuprofen konsantrasyonu tesis çıkışında 424 ng/L olarak ölçülmüştür. İbuprofen'in ozonlama deney sonuçları Şekil 4.78'de gösterilmektedir.

Sonbahar döneminde giderim verimleri karşılaştırıldığında aynı dozda bir pH'da düşük verim gözlenirken diğerinde görece yüksek verim gözlenmektedir ve bütün dozlar için bu durum söz konusudur. Maksimum giderim verimine pH 7'de 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmış olup, %60'lık bir giderim söz konusudur.



Şekil 4.78: İbuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

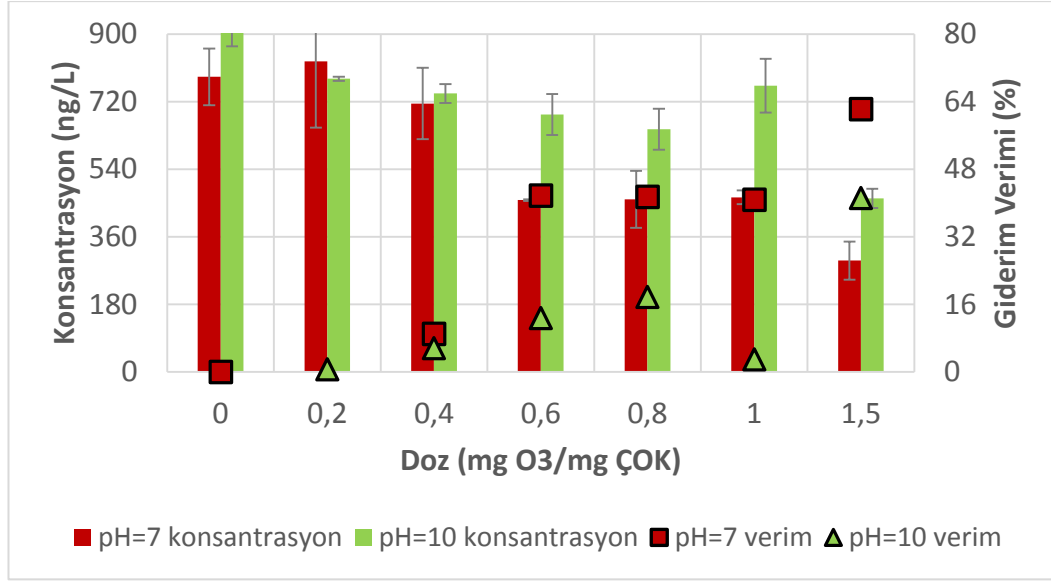
Kış döneminde, ibuprofen konsantrasyonu tesis çıkışında 347 ng/L olarak ölçülmüştür. İbuprofen'in ozonlama deney sonuçları Şekil 4.79'da gösterilmektedir.



Şekil 4.79: İbuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış mevsiminde, maksimum giderim verimine pH 10'da 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmış olup, % 67'lik bir giderim söz konusudur. Düşük ozon dozlarında pH 10'un verimi yüksek iken, yüksek ozon dozlarında pH 7'nin verimi yüksektir.

İlkbahar döneminde, ibuprofen konsantrasyonu tesis çıkışında 786 ng/L olarak ölçülmüştür. İbuprofen'in ozonlama deney sonuçları Şekil 4.80'de gösterilmektedir.



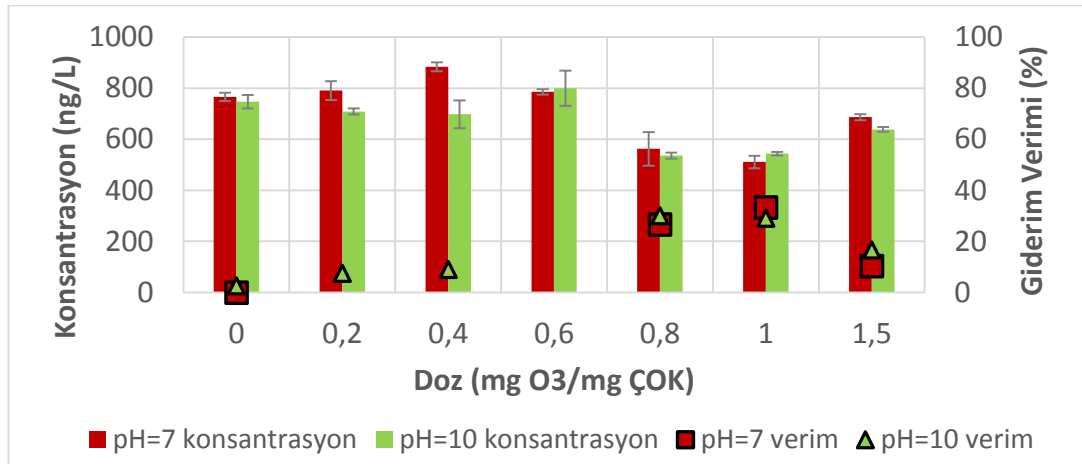
Şekil 4.80: İbuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar mevsiminde, maksimum giderim verimine pH 7'de 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmış olup, % 64'lük bir giderim söz konusudur. Genel olarak pH 7'deki giderim verimleri pH 10'dan yüksektir.

4.2.8 1OH-ibuprofen (Hidroksi ibuprofen)

Yaz döneminde, hidroksiibuprofen konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

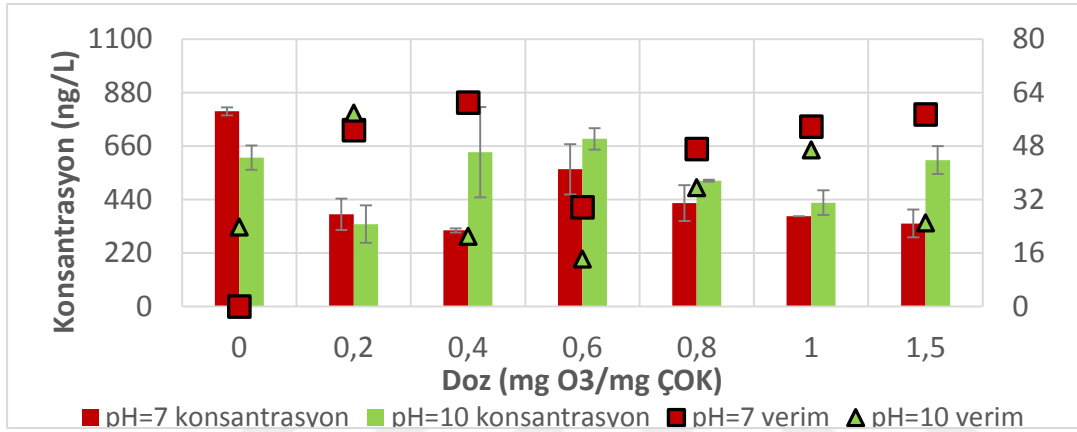
Sonbahar döneminde, tesis çıkışında 766 ng/L hidroksiibuprofen konsantrasyonu ölçülmüştür. Sonbahar dönemi hidroksiibuprofenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.81'de yer almaktadır.



Şekil 4.81: Hidroksiibuprofen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Hidroksiibuprofenin maksimum giderim verimine pH'ın 7 olduğu ve ozon dozunun 1 mg O₃/mg ÇOK olduğu durumda ulaşılmıştır. pH 7 olduğunda düşük dozlarda bir giderim verimi elde edilememesine rağmen artan dozlarda % 30 seviyesinde bir giderim elde edilmiştir. pH 10'da ise maksimum giderim verimine (%30) 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmıştır.

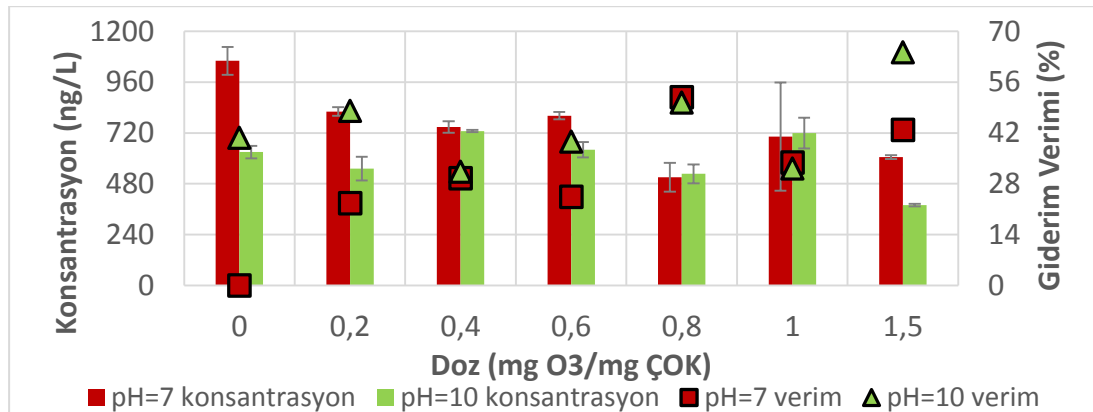
Kış döneminde, tesis çıkışında 803 ng/L hidroksiibuprofen konsantrasyonu bulunmaktadır. Kış dönemi hidroksiibuprofenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.82'de yer almaktadır.



Şekil 4.82: Hidroksiibuprofen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Genel olarak bütün dozlarda giderim verimi pH 7 için %50 civarındadır, pH 10 değerinde giderim verimleri daha düşüktür.

İlkbahar döneminde, tesis çıkışında 1061 ng/L hidroksiibuprofen konsantrasyonu ölçülmüştür. İlkbahar dönemi hidroksiibuprofenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.83'te yer almaktadır.



Şekil 4.83: Hidroksiibuprofen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Hidroksiibuprofenin maksimum giderim verimine pH'ın 10 olduğu ve ozon dozunun 1,5 mg O₃/mg ÇOK olduğu durumda ulaşılmıştır. pH 7'de ise maksimum giderim verimine (%56) 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmıştır.

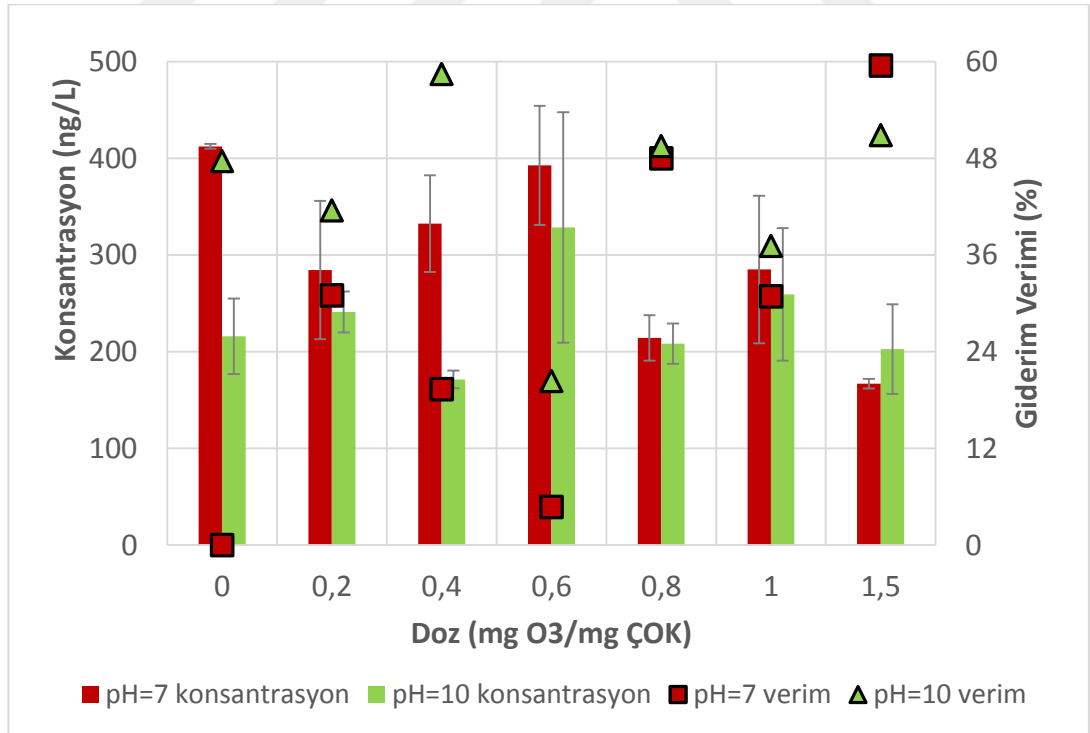
4.2.9 2OH-ibuprofen

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında 2OH-ibuprofen konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.10 Kafein

Yaz döneminde, kafein konsantrasyonu tesis çıkışında 412 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi kafeinin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.84'te yer almaktadır.

Şekilden anlaşılacağı gibi kafein için genel olarak pH 10'daki giderim verimleri pH 7 değerinden yüksektir. Maksimum giderim verimi %60 seviyesine ulaşmıştır. Bu değere pH 7 iken 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda, pH 10 iken 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmıştır. Literatür verilerine göre ozonlama ile kafeinde %50-80 arası bir giderim verimi elde edilebilmektedir (Sui ve diğ., 2010).

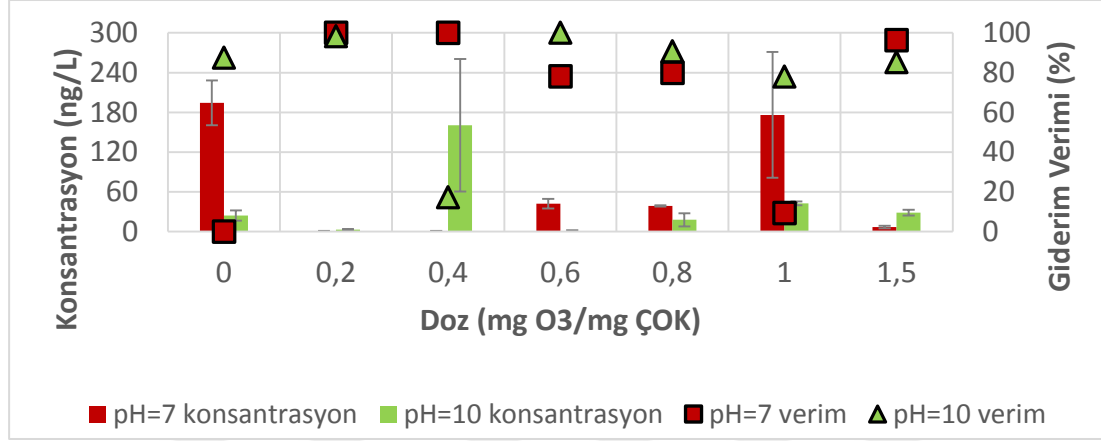


Şekil 4.84: Kafein'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında kafein konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

4.2.11 Paraksantin

Yaz döneminde, paraksantin konsantrasyonu tesis çıkışında 194 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi paraksantin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.85'te yer almaktadır.



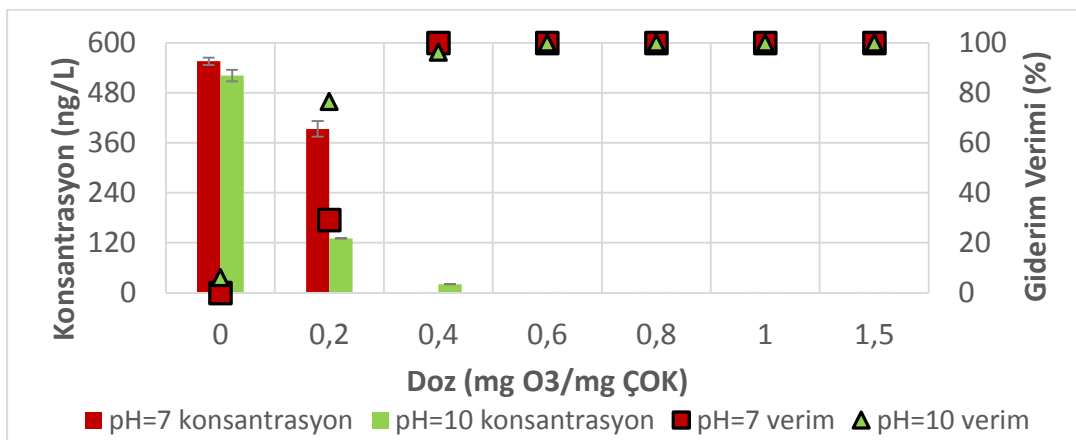
Şekil 4.85: Paraksantin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kafeinin metaboliti olan paraksantin, maksimum giderim verimine 0,2 (pH=7 ve 10) ve 0,4 mg O₃/mg ÇOK (pH=7) ozon dozunda sahiptir.

Sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında paraksantin konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmuştur.

4.2.12 Karbamazepin

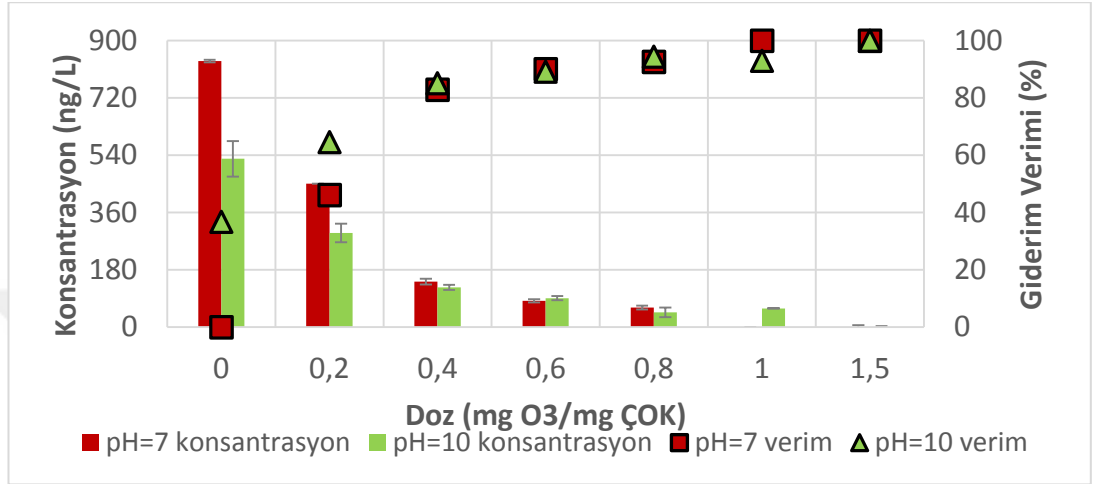
Yaz döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 556 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.86'da gösterilmektedir.



Şekil 4.86: Karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren her iki pH değerinde de %100'lük bir giderim söz konusudur.

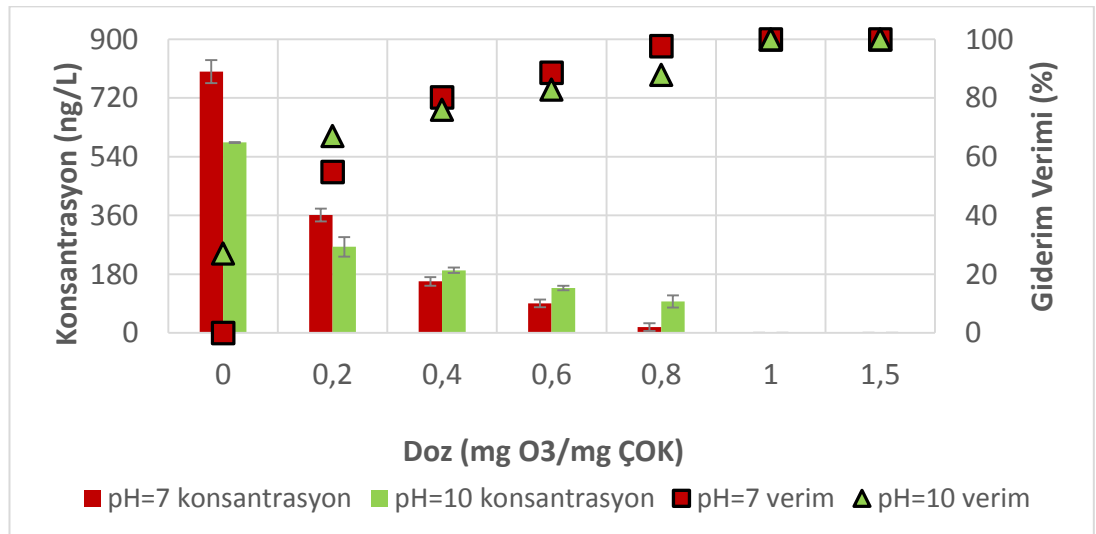
Sonbahar döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 836 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.87'de gösterilmektedir.



Şekil 4.87: Karbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İki pH değeri için de aynı dozlarda benzer giderim verimleri elde edilmiştir. Maksimum giderim verimi %100'dür.

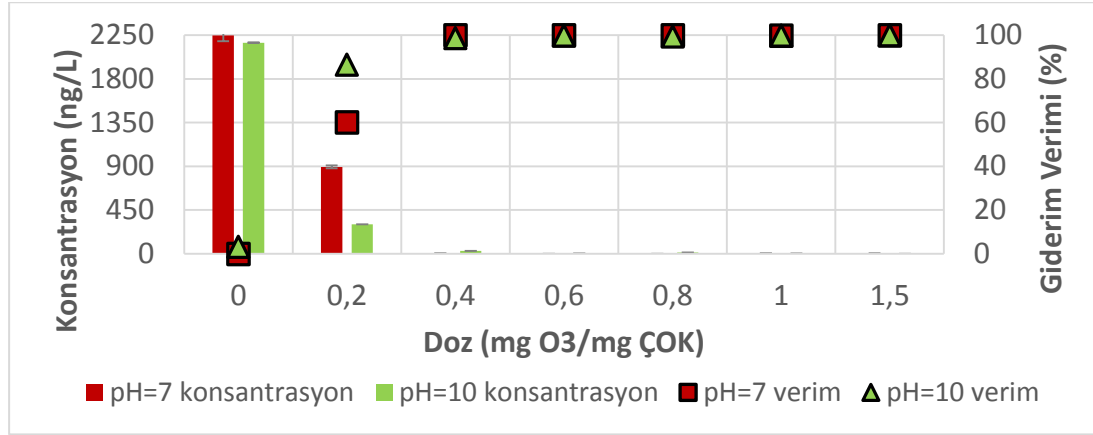
Kış döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 801 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.88'de gösterilmektedir.



Şekil 4.88: Karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İki pH değeri için de aynı dozlarda benzer giderim verimleri gözlemlenmiştir. Maksimum giderim verimi %100 olup yüksek ozon dozunda elde edilmiştir.

İlkbahar döneminde, karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 836 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.89'da gösterilmektedir.

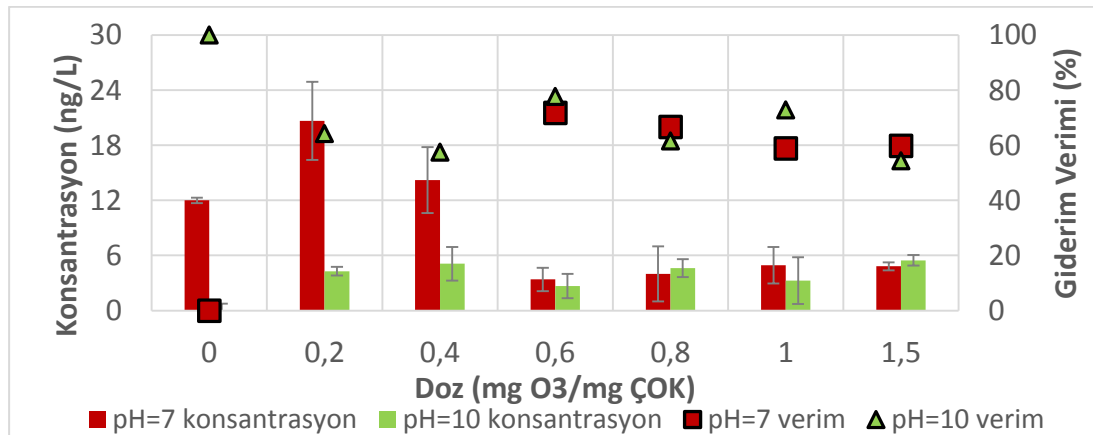


Şekil 4.89: Karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İki pH değeri için de aynı dozlarda benzer giderim verimleri elde edilmiştir. Maksimum giderim verimi %100'dür.

4.2.13 Dihidrohidroksi karbamazepin

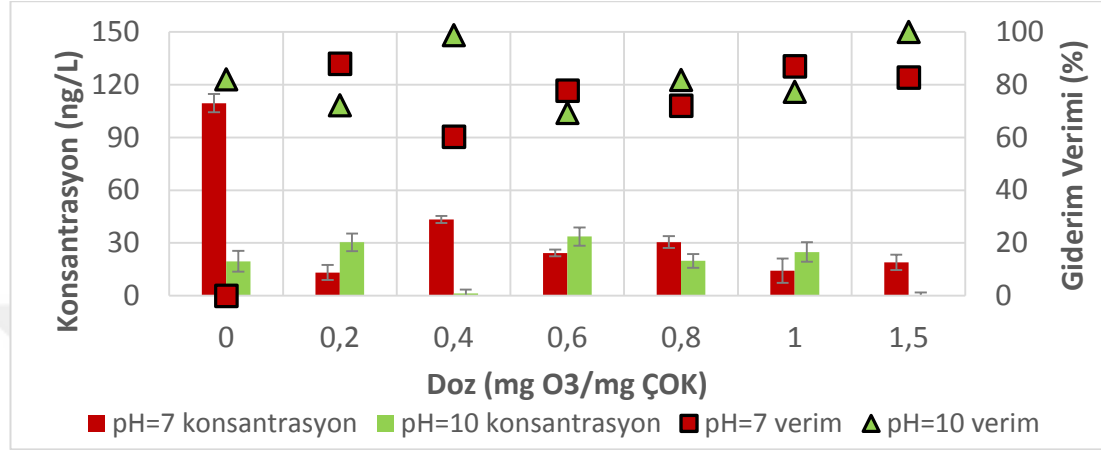
Yaz döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 12 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.90'da dihidrohidroksi karbamazepinin yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.90: Dihidrohidroksi karbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Yaz döneminde ozonlama deneyinde genellikle pH 10'da yüksek giderim verimi elde edilmiştir.

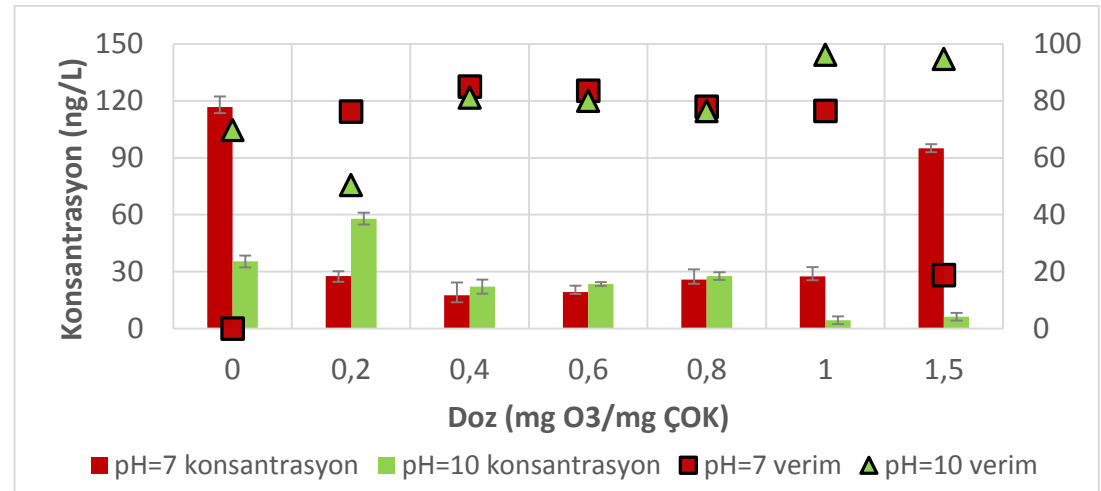
Sonbahar döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 110 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.91'de dihidrohidroksi karbamazepinin sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir



Şekil 4.91: Dihidrohidroksi karbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde 0,4 ve 1,5 mg O₃/mg ÇOK dozunda (pH=10) maksimum %100 seviyelerinde giderim verimi elde edilmiş, diğer dozlarda bu değerden daha düşük verimlere ulaşılmıştır.

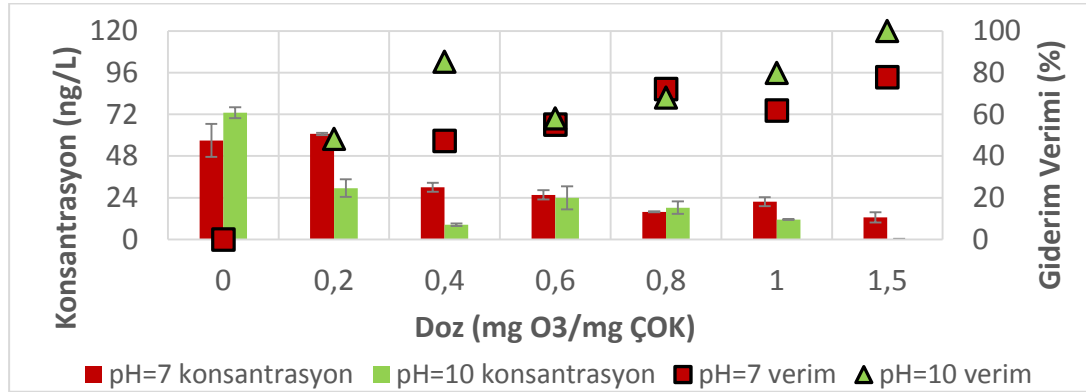
Kış döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 117 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.92'de dihidrohidroksi karbamazepinin kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.92: Dihidrohidroksi karbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Kış döneminde 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda (pH=10) maksimum %100 seviyelerinde giderim verimi elde edilmiştir, diğer dozlarda bu değerden daha düşük verimlere ulaşılmıştır.

İlkbahar döneminde, dihidrohidroksi karbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 57 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.93'te dihidrohidroksi karbamazepinin ilkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.

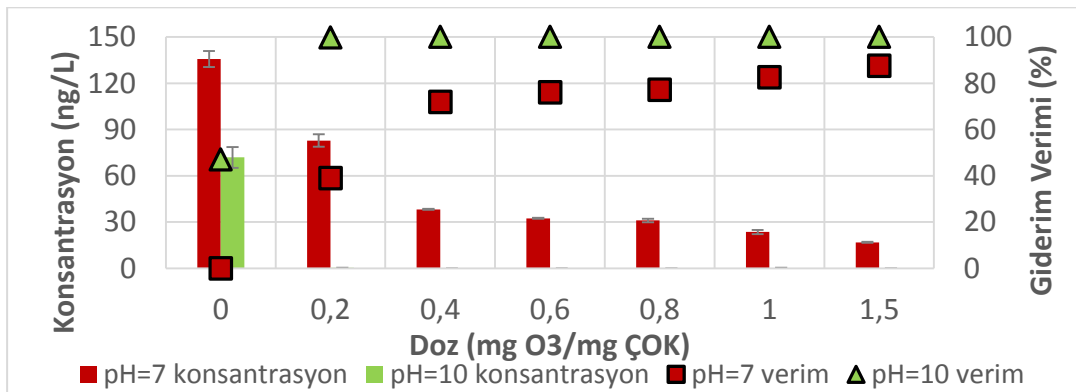


Şekil 4.93: Dihidrohidroksi karbamazepin'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda (pH=10) maksimum %100 seviyelerinde giderim verimi elde edilmiştir, pH 7'de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda bu verime ulaşılmıştır.

4.2.14 Epoksikarbamazepin

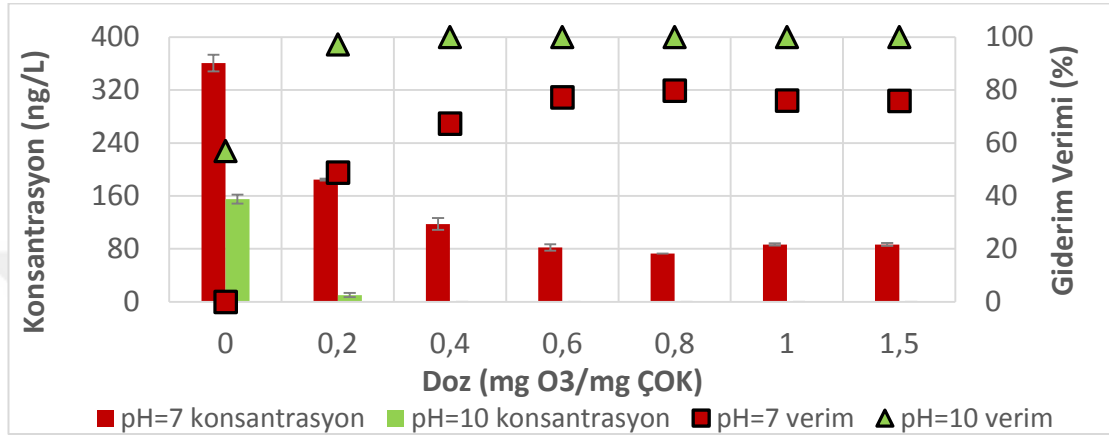
Yaz döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 136 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.94'te epoksikarbamazepinin yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.94: Epoksikarbamazepin'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

pH 7 iken artan ozon dozlarında epoksikarbamazepinin giderim verimi artmaktadır. pH 10 değerinde ise 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren giderim verimi sabit olmakla beraber %100 seviyelerindedir.

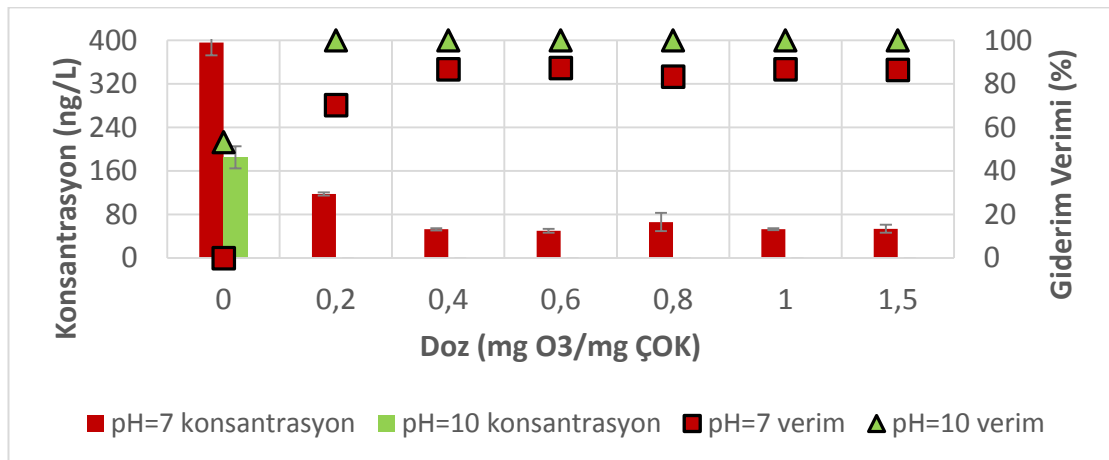
Sonbahar döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 361 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.95'te epoksikarbamazepinin sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.95: Epoksikarbamazepin'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

pH 7 iken artan ozon dozlarında epoksikarbamazepinin giderim verimi artmaktadır. pH 10 değerinde ise 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren giderim verimi sabit olmakla beraber %100 seviyelerindedir.

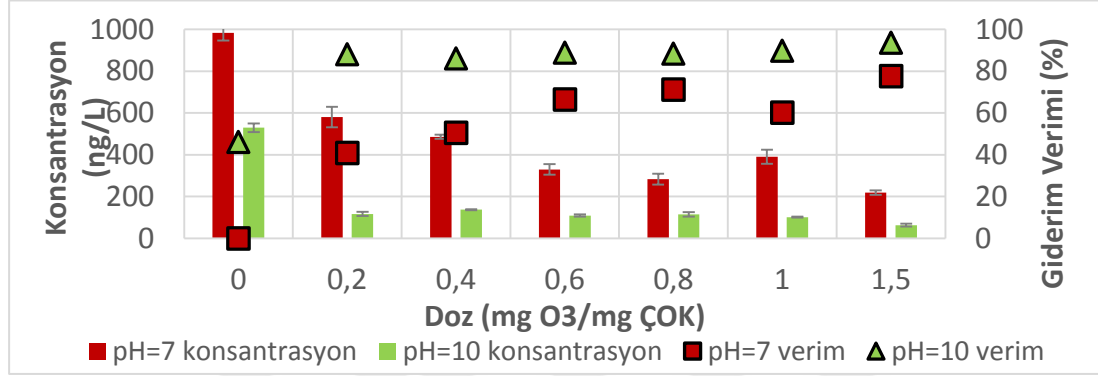
Kış döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 396 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.96'da epoksikarbamazepinin kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.96: Epoksikarbamazepin'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

pH 7 iken artan ozon dozlarında epoksikarbamazepinin giderim verimi artmaktadır. pH 10 değerinde ise 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren giderim verimi sabit olmakla beraber %100 seviyelerindedir.

İlkbahar döneminde, epoksikarbamazepin konsantrasyonu tesis çıkışında 983 ng/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.97’de epoksikarbamazepinin ilkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları grafikte gösterilmiştir.



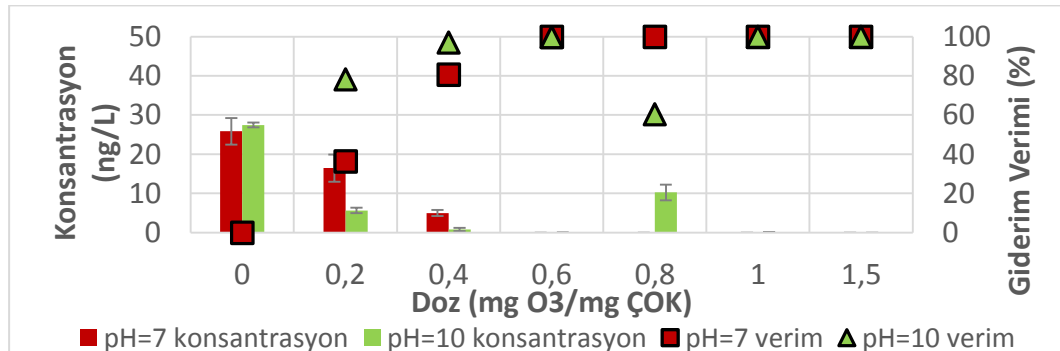
Şekil 4.97: Epoksikarbamazepin’in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

pH 7 iken artan ozon dozlarında epoksikarbamazepinin giderim verimi artmaktadır. pH 10 değerinde ise 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren giderim verimi fazla değişmemekle birlikte %90 seviyelerindedir.

4.2.15 Naproksen

Yaz ve sonbahar döneminde, tesis çıkışında naproksen konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

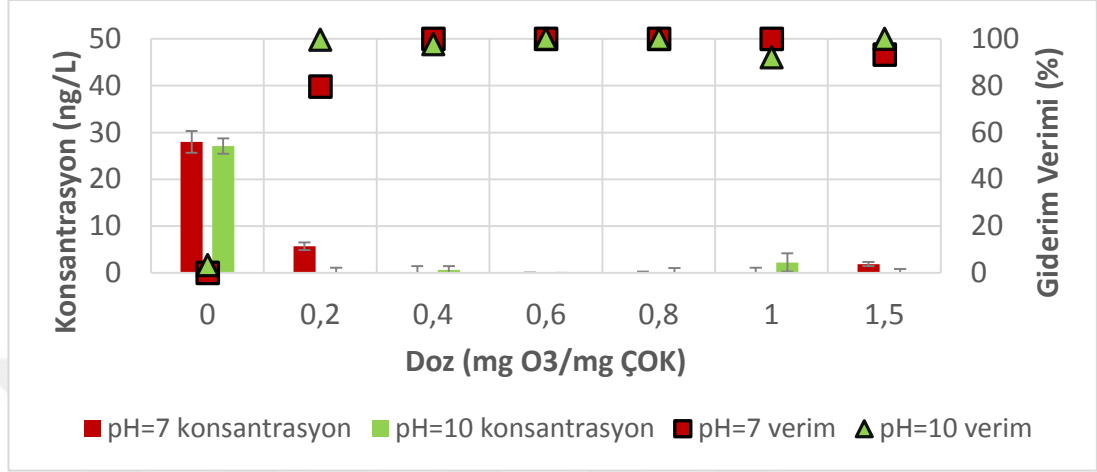
Kış döneminde, tesis çıkışında naproksen konsantrasyonu 26 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.98’de gösterilmektedir.



Şekil 4.98: Naproksen’in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İki pH değeri için de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren yüksek giderim verimi elde edilmiştir.

İlkbahar döneminde, tesis çıkışında naproksen konsantrasyonu 28 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.99'da gösterilmektedir.

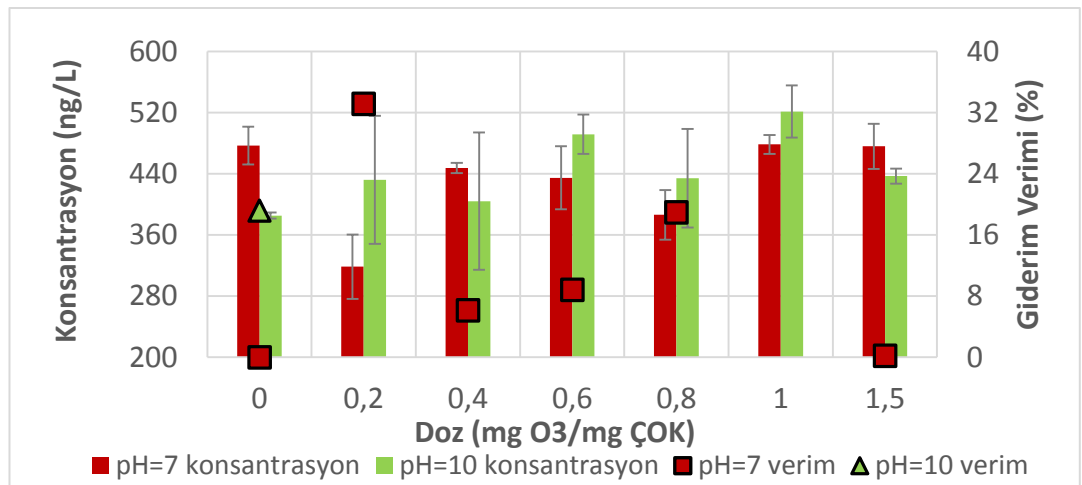


Şekil 4.99: Naproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İki pH değeri için de 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren yüksek giderim verimi elde edilmiştir.

4.2.16 O-desmetilnaproksen

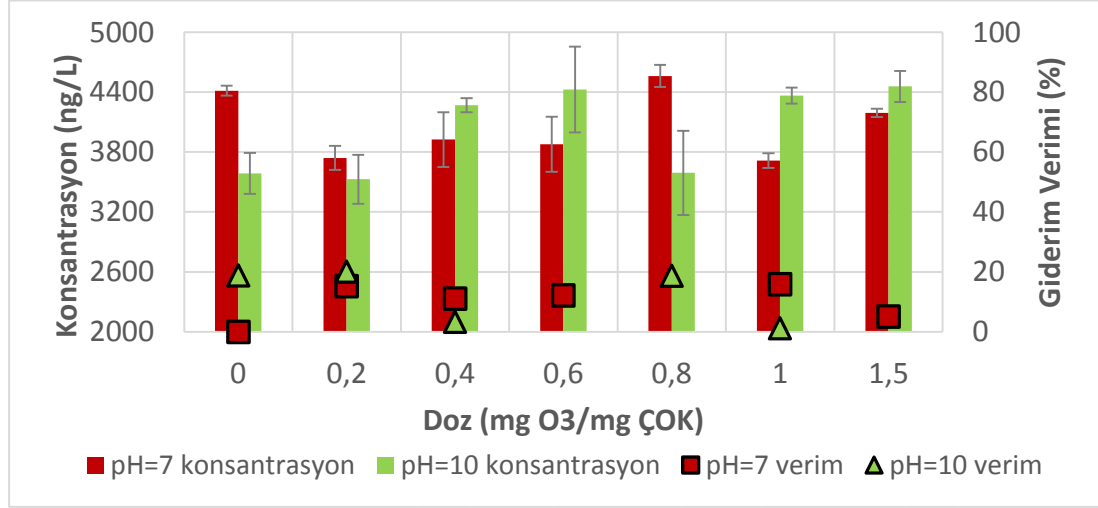
Yaz döneminde, tesis çıkışında o-desmetilnaproksen konsantrasyonu 477 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz döneminde o-desmetilnaproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.100'de gösterilmektedir.



Şekil 4.100: O-desmetilnaproksen'in yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Maksimum %30'luk giderim verimine 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmıştır. Diğer dozlarda giderim verimi daha düşüktür ve pH 10 değerinde neredeyse hiç giderim yoktur.

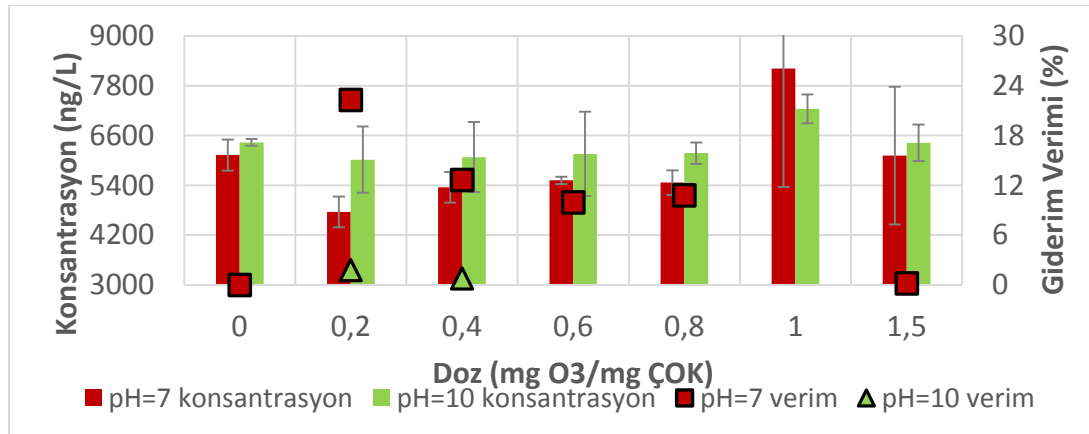
Sonbahar döneminde, o-desmetilnaproksen konsantrasyonu tesis çıkışında ise 4415 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar döneminde o-desmetilnaproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.101'de gösterilmektedir.



Şekil 4.101: O-desmetilnaproksen'in sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Maksimum %20'lik giderim verimine 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmıştır. Diğer dozlarda giderim verimi daha düşüktür.

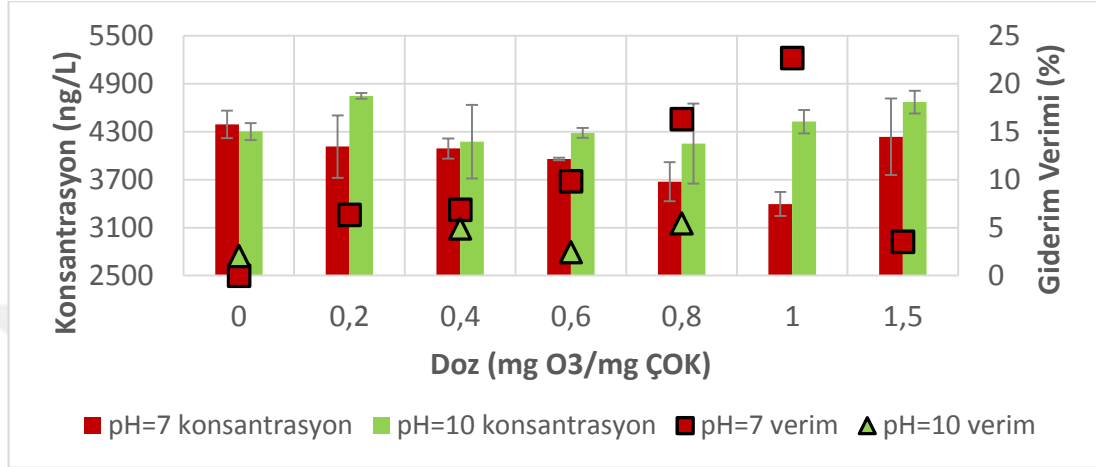
Kış döneminde, o-desmetilnaproksen konsantrasyonu tesis çıkışında 6129 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış döneminde o-desmetilnaproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.102'de gösterilmektedir.



Şekil 4.102: O-desmetilnaproksen'in kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Maksimum %20'lik giderim verimine 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda ulaşılmıştır. Diğer dozlarda giderim verimi daha düşüktür.

İlkbahar döneminde, o-desmetilnaproksen konsantrasyonu tesis çıkışında ise 4391 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar döneminde o-desmetilnaproksenin ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.103'te gösterilmektedir.



Şekil 4.103: O-desmetilnaproksen'in ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Maksimum %23'lük giderim verimine 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda (pH=7) ulaşılmıştır. Diğer dozlarda giderim verimi daha düşüktür.

4.2.17 NDMA

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında NDMA konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.18 Östron (E1)

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında E1 konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.19 E1-Glukunorit

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında E1-glukunorit konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.20 E1- Sülfat

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında E1-sülfat konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.21 Östradiol (E2)

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında E2 konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

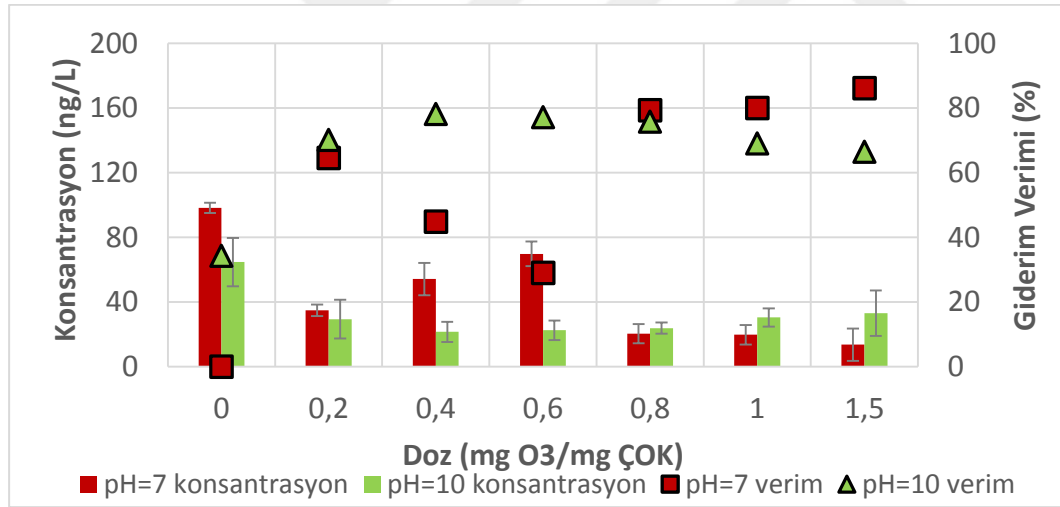
4.2.22 Östriol (E3)

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında E3 konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.23 Propranolol

Yaz ve kış döneminde, tesis çıkışında propranolol konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

Sonbahar döneminde, tesis çıkışında propranolol konsantrasyonu 98 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.104'te gösterilmektedir.

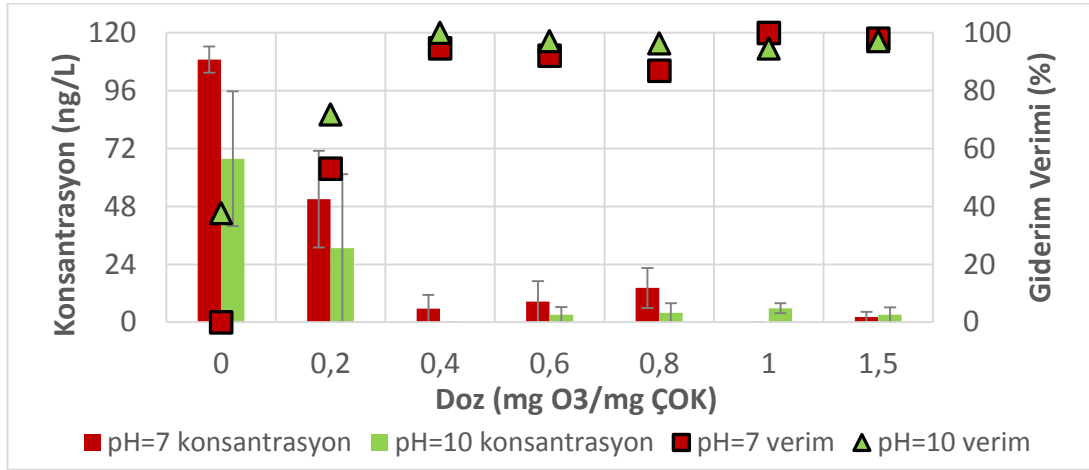


Şekil 4.104: Propranolol'un sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Ozonlama prosesinde pH 7 değerinde de pH 10 değerinde de maksimum %80 giderim verimine ulaşılmıştır.

İlkbahar döneminde, tesis çıkışında propranolol konsantrasyonu 109 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.105'te gösterilmektedir.

Ozonlama prosesinde pH 7 değerinde de pH 10 değerinde de maksimum %100 giderim verimine ulaşılmıştır.



Şekil 4.105: Propranolol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

4.2.24 4-Hidroksipropranolol

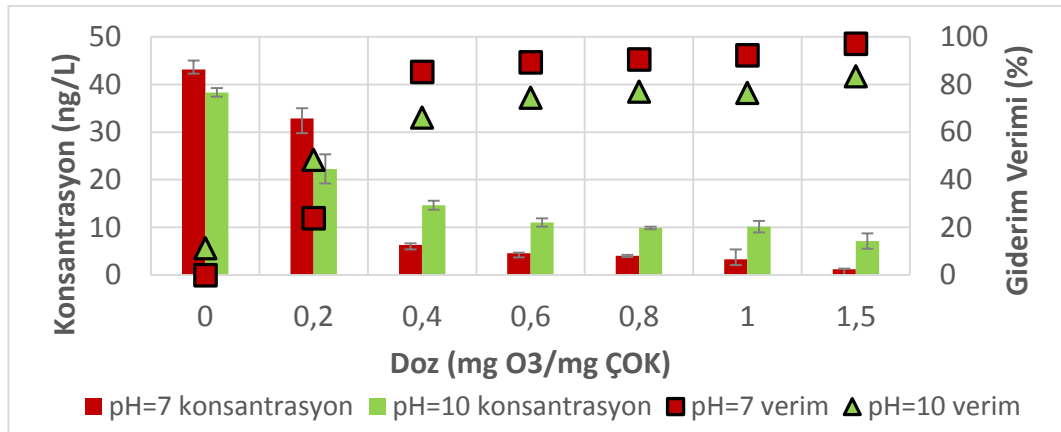
Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında 4-hidroksipropranolol konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.25 Siprofloksasin

Yaz, sonbahar, kış ve ilkbahar dönemlerinde, tesis çıkışında siprofloksasin konsantrasyonu ölçüm limitinin altında bulunmaktadır.

4.2.26 Sülfametoksazol

Yaz döneminde, sülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 43 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.106'da gösterilmektedir.

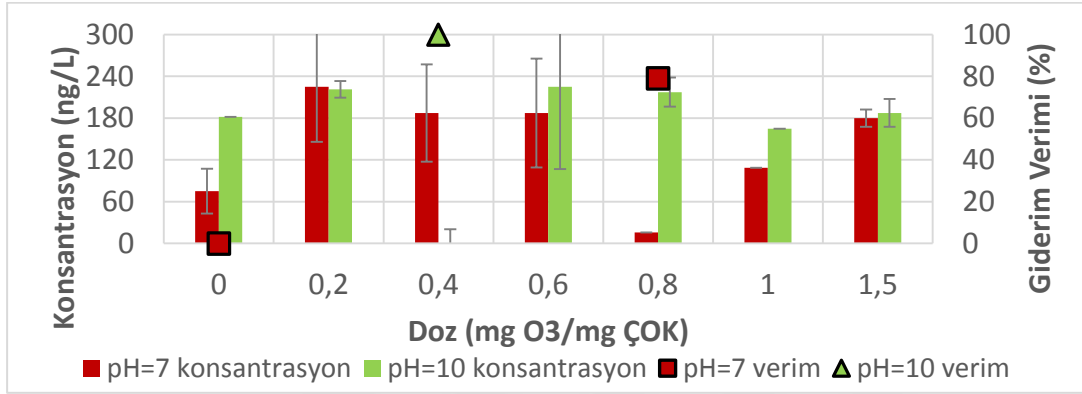


Şekil 4.106: Sülfametoksazol'un yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sülfametoksazolün giderim verimi pH 10'a oranla pH 7'de daha yüksektir. Düşük ozon dozund bile (0,4 mg O₃/mg ÇOK) %80'in üzerinde giderim verimi elde edilmiştir.

Sonbahar döneminde, tesis çıkışında sülfametoksazol konsantrasyonu ölçüm limitinin altındadır.

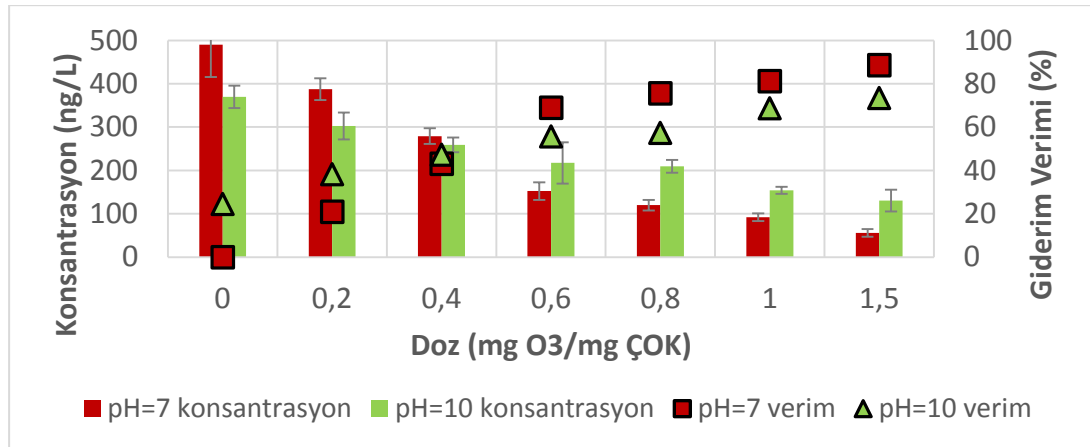
Kış döneminde, sülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 75 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.107'de gösterilmektedir.



Şekil 4.107: Sülfametoksazol'ün kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sülfametoksazolün kış mevsiminde ozonlama ile gitmediği görülmektedir, pH 10 için sadece 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda, pH 7 için ise 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda giderim olduğu görülmektedir.

İlkbahar döneminde, sülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 490 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.108'de gösterilmektedir.

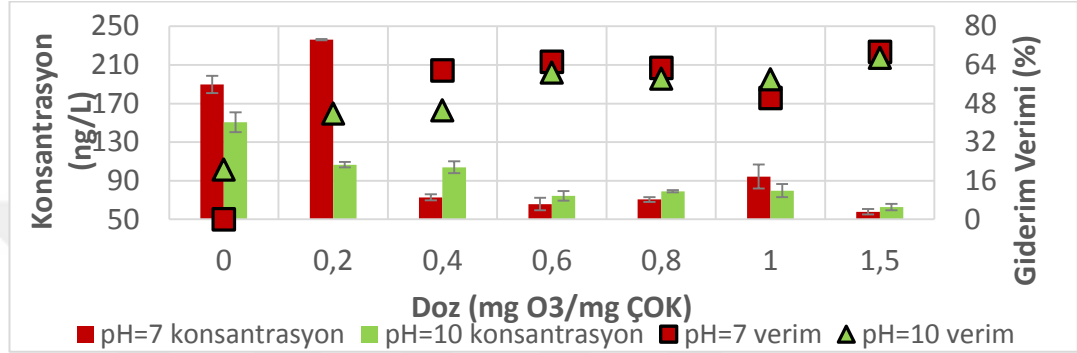


Şekil 4.108: Sülfametoksazol'ün ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sülfametoksazolün giderim verimi pH 10'a oranla pH 7'de daha yüksektir. Düşük ozon dozunda bile (0,4 mg O₃/mg ÇOK) %60'ın üzerinde giderim verimi elde edilmiştir.

4.2.27 Asetilsülfametoksazol

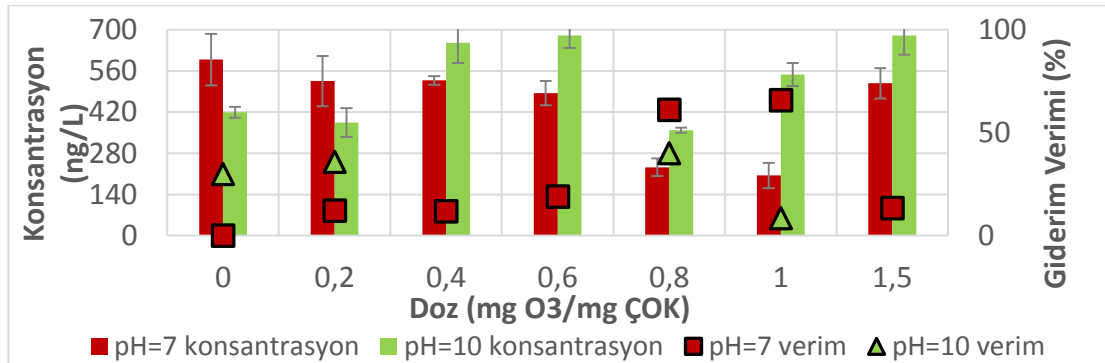
Yaz döneminde, asetilsülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 190 ng/L olarak ölçülmüştür. Yaz dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.109'de gösterilmektedir.



Şekil 4.109: Asetilsülfametoksazol'ün yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

0,2-0,4 mg O₃/mg ÇOK gibi bazı dozlarda iki pH değeri için giderim verimleri arasında farklılıklar olsa da birbirine benzer sonuçlar elde edilen dozlar da (0,6 -0,8 mg O₃/mg ÇOK) vardır. pH 7'de 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu %64'lük bir asetilsülfametoksazol giderimi için yeterlidir.

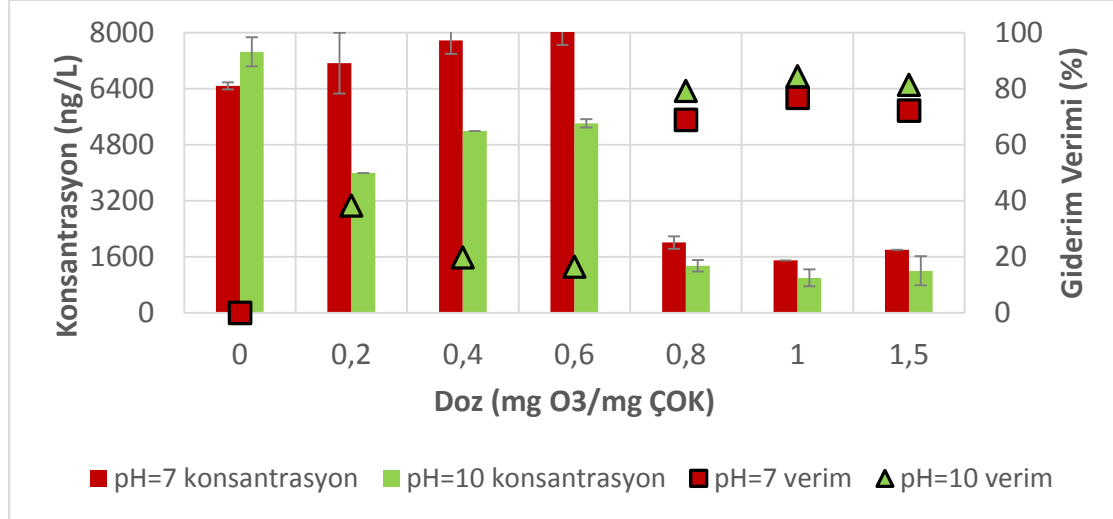
Sonbahar döneminde, asetilsülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 599 ng/L olarak ölçülmüştür. Sonbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.110'da gösterilmektedir.



Şekil 4.110: Asetilsülfametoksazol'ün sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Sonbahar döneminde bu metabolitte 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum %66'lık bir giderim verimi söz konusudur.

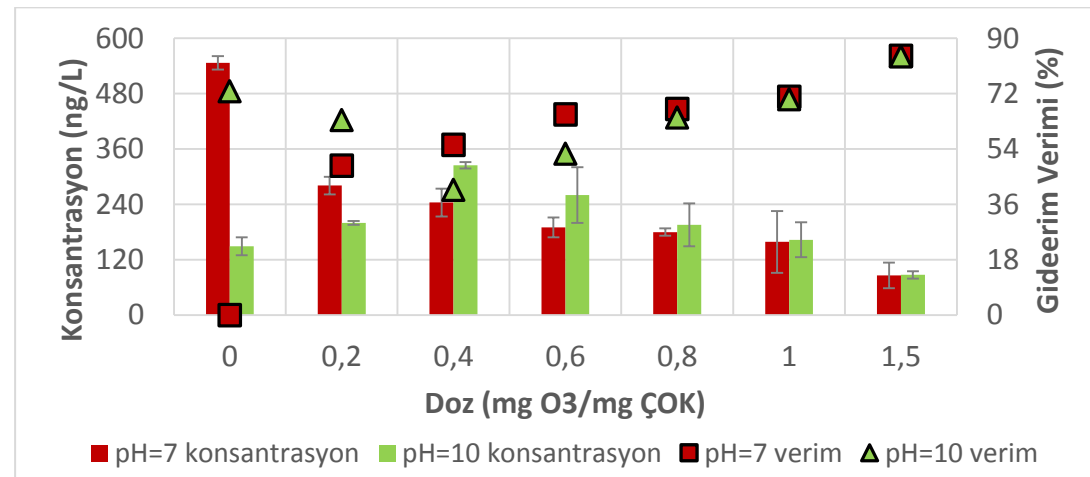
Kış döneminde, asetilsülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 6487 ng/L olarak ölçülmüştür. Kış dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.111'de gösterilmektedir.



Şekil 4.111: Asetilsülfametoksazol'un kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

Asetilsülfametoksazolün kış mevsiminde ozonlama 0,8 mg O₃/mg ÇOK ve bu değer üstündeki ozon dozlarında yaklaşık %70 verimle giderilebildiği görülmektedir.

İlkbahar döneminde, asetilsülfametoksazol konsantrasyonu tesis çıkışında 599 ng/L olarak ölçülmüştür. İlkbahar dönemi ozonlama deneyi sonuçları Şekil 4.112'de gösterilmektedir.

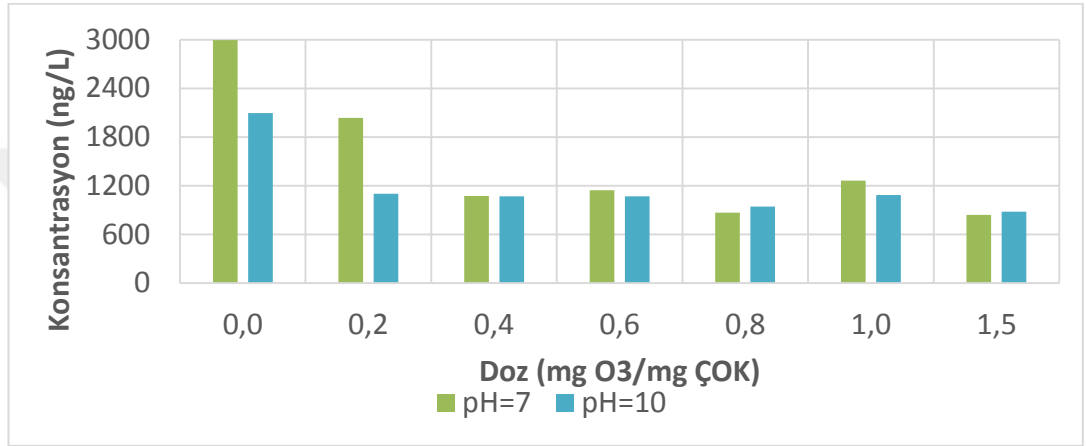


Şekil 4.112: Asetilsülfametoksazol'un ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyon değişimi ve giderim verimleri.

İlkbahar döneminde bu metabolitte 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda maksimum %84'lük bir giderim verimi söz konusudur.

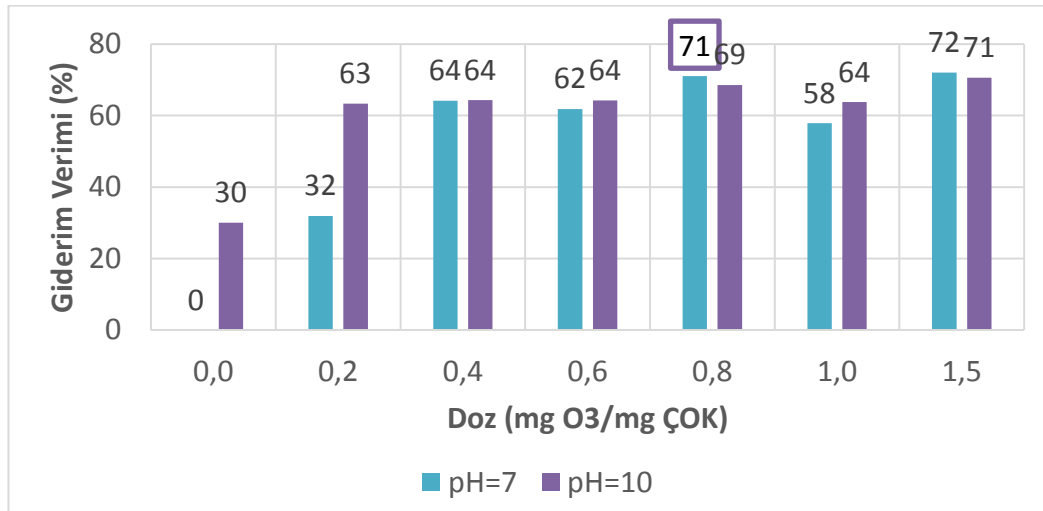
4.2.28 Toplam Mikroirleticiler

Yaz döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikroirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikroirleticilerin yaz dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.113'te gösterilmektedir.



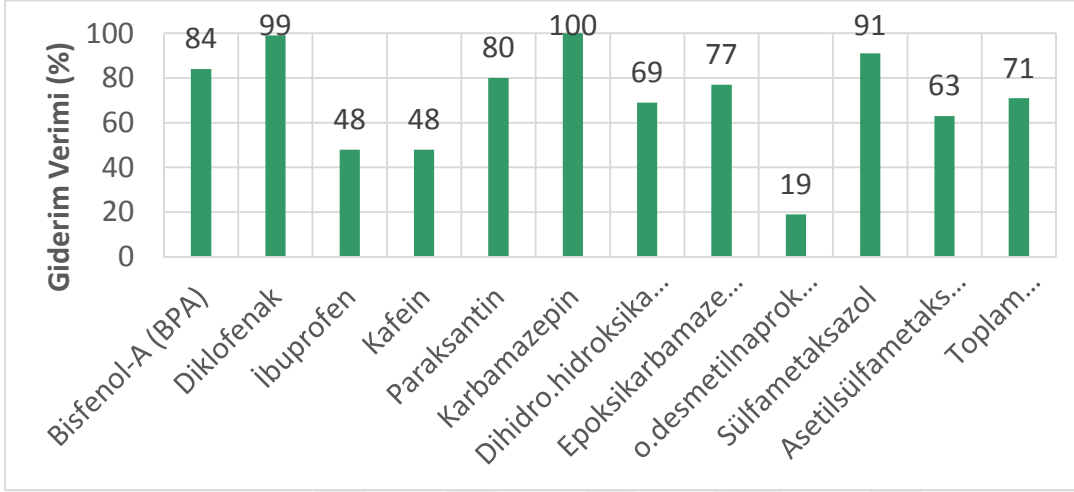
Şekil 4.113: Tüm mikroirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

Şekil 4.113'ye göre ozonlamada konsantrasyonların genellikle azaldığı gözlenmektedir. Bu konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.114'te grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.114: İncelenen atıksu örneğindeki mikroirleticilerin yaz mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine pH 7 değerinde 1,5 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda rastlanmaktadır ancak optimum ozon dozu için pH 7’de 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu seçilmiştir. Bunun sebebi %1’lük bir giderim verimi artışı için daha fazla ozon kullanılmasının maliyeti arttıracak olmasıdır. Şekil 4.115’te optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



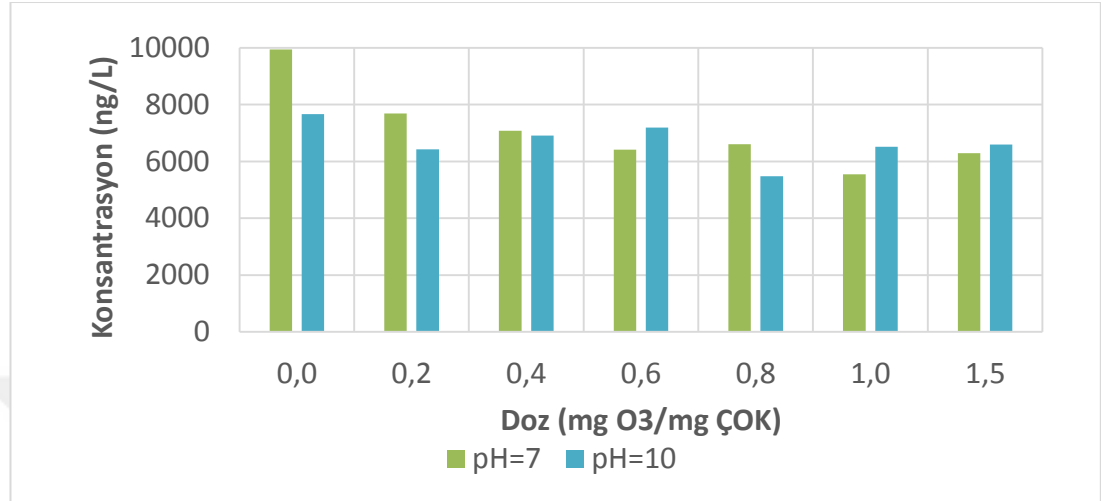
Şekil 4.115: İncelenen atıksu örneğindeki mikrokirleticilerin yaz mevsiminde optimum ozon dozuna göre (pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 11 mikrokirleticinin 6 tanesinin %75’in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.5’te tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.5: AAT B yaz dönemi, pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

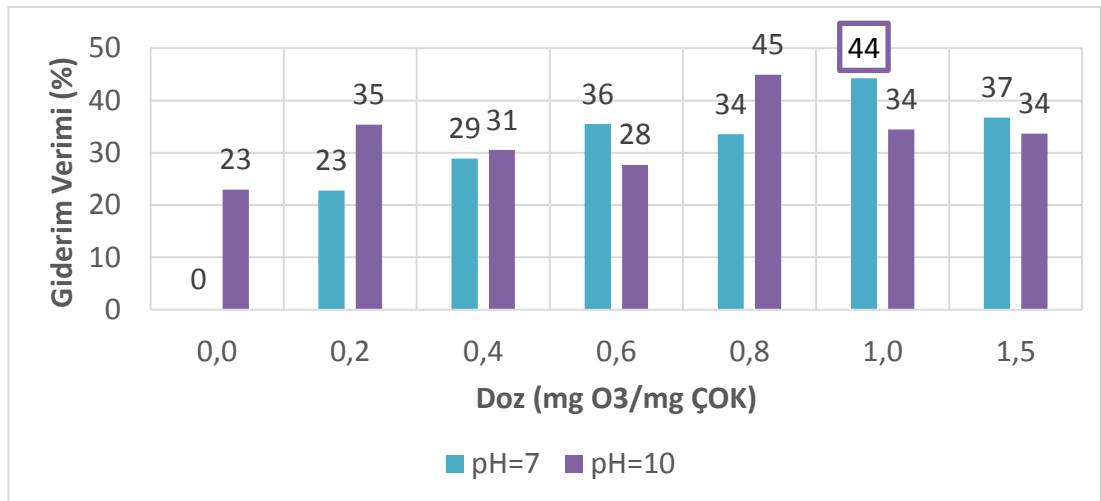
Giderim Verimleri	% 0-25 (Hiç Giderilemeyen)	% 25-50 (Düşük)	% 50-75 (Orta)	% 75-100 (Yüksek)
Mikro-Kirleticiler	O.desmetil-naproxen	Kafein İbuprofen	Dihidrohidroksi-karbamazepin Asetil-sülfametoksazol	Bisfenol-A (BPA) Diklofenak Karbamazepin Sülfametaksazol Paraksantin Epoksi-karbamazepin

Sonbahar döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikrokirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikrokirleticilerin sonbahar dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.116’da gösterilmektedir.



Şekil 4.116: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

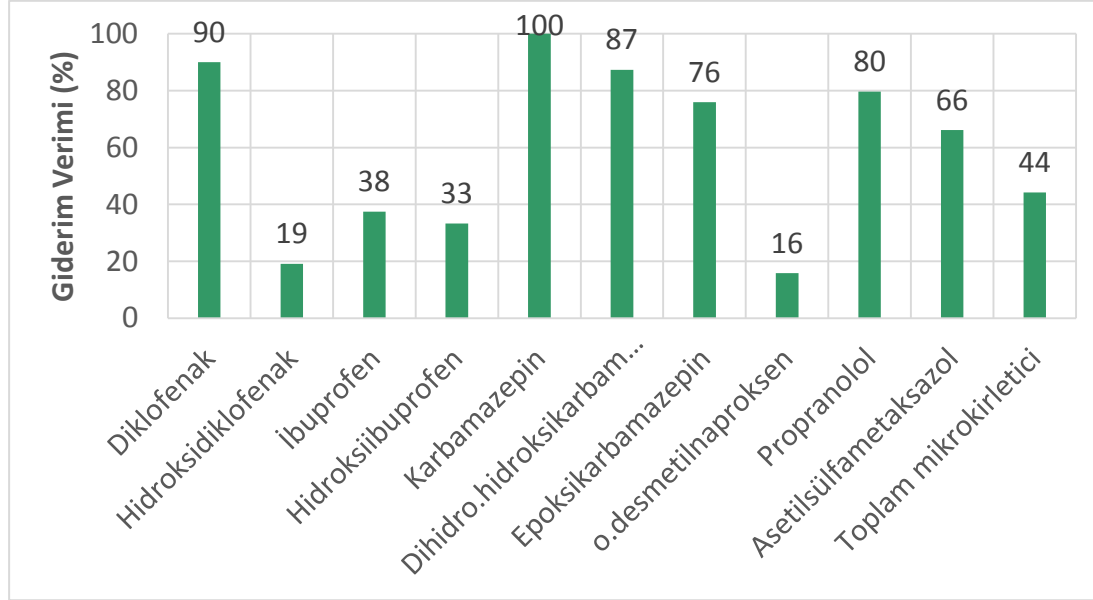
Şekil 4.116’ya göre ozonlamada konsantrasyonların genellikle azaldığı gözlenmektedir. Bu konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.117’de grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.117: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine pH 10 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda rastlanmıştır ancak pH 7 değerinde 1 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu optimum ozon dozu olarak seçilmiştir, bunun sebebi sadece %1’lik giderim verimi

artışı için pH değerinin ayarlanmasına (ilave kimyasal madde kullanılmasına) gereksinim duyulmamasıdır. Şekil 4.118’de optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



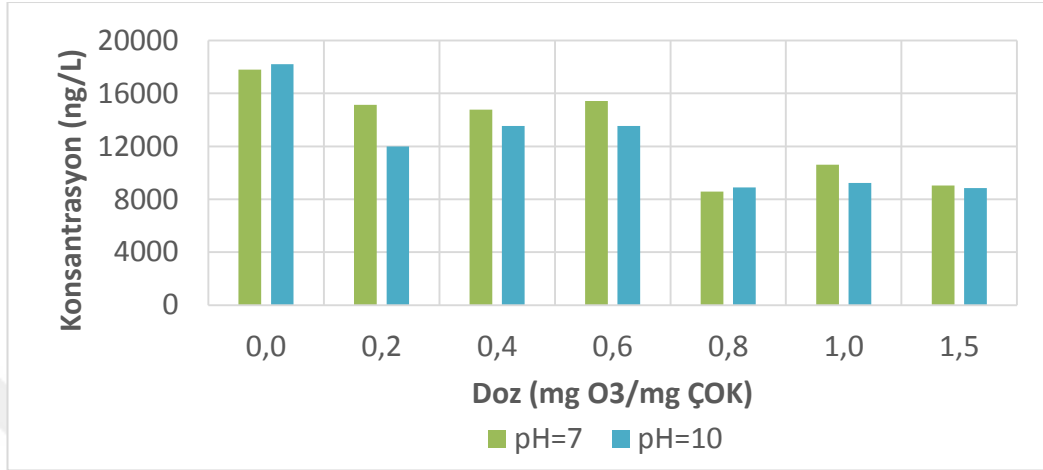
Şekil 4.118: Tüm mikrokirleticilerin sonbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre (pH=7 - 1 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 10 mikrokirleticinin 5 tanesinin %75’in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.6’de tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.6: AAT B sonbahar dönemi, pH=7 - 1 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

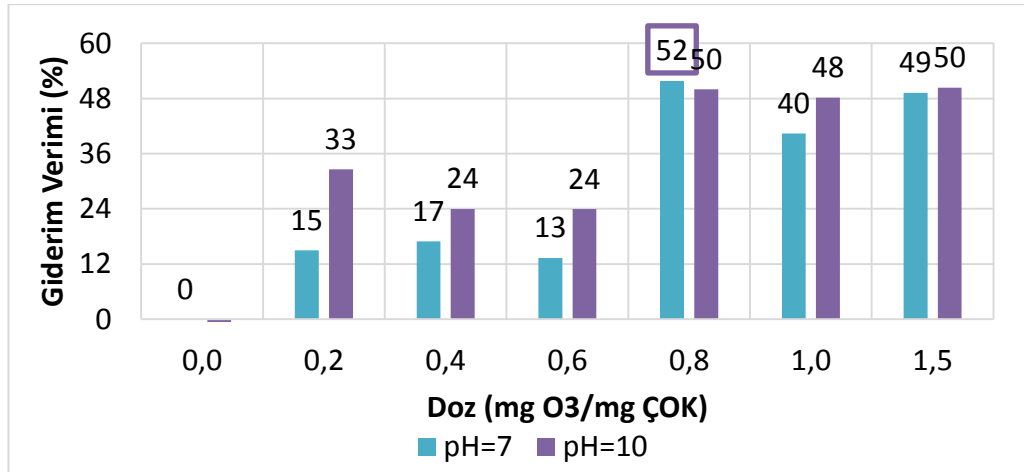
Giderim Verimleri	% 0-25 (Hiç Giderilemeyen)	% 25-50 (Düşük)	% 50-75 (Orta)	% 75-100 (Yüksek)
Mikro-Kirleticiler	O.desmetil-naproksen Hidroksi-diklofenak	Hidroksi-ibuprofen İbuprofen	Asetil-sülfametoksazol	Diklofenak Karbamazepin Dihidrohidroksi-karbamazepin Epoksi-karbamazepin Propranolol

Kış döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikrokirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikrokirleticilerin kış dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.119’da gösterilmektedir.



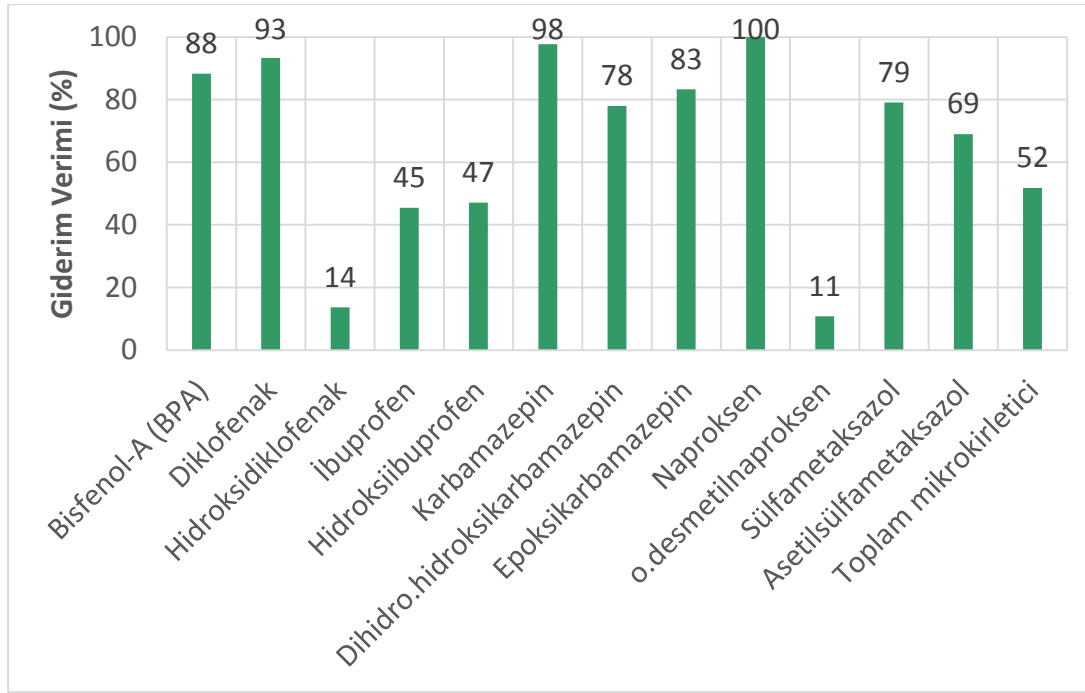
Şekil 4.119: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

Şekil 4.119’e göre ozonlamada konsantrasyonların genellikle azaldığı gözlenmektedir. Bu konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.120’de grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.120: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine yüksek ozon dozlarında ulaşılmış ve pH 7 değerinde 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu optimum ozon dozu olarak seçilmiştir. Şekil 4.121’de optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



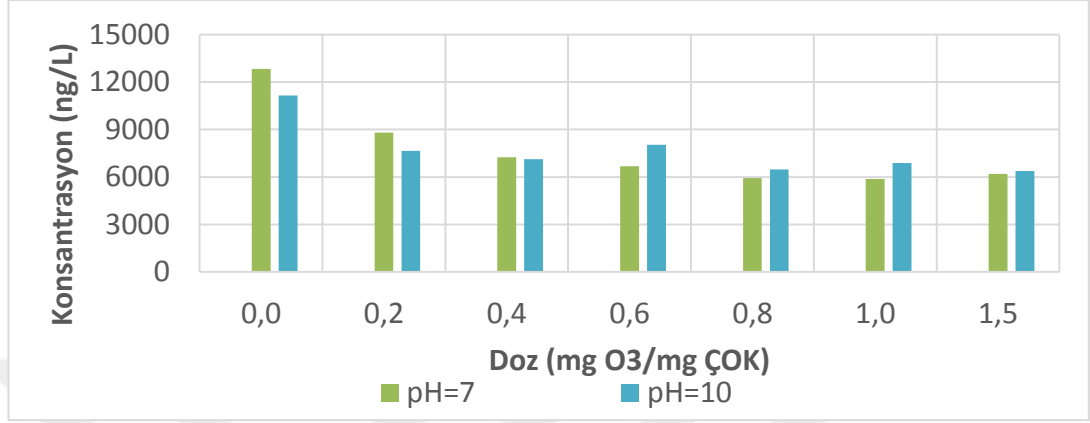
Şekil 4.121: Tüm mikrokirleticilerin kış mevsiminde optimum ozon dozuna göre (pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 12 mikrokirleticinin 7 tanesinin %75'in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.7'de tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.7: AAT B kış dönemi, pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

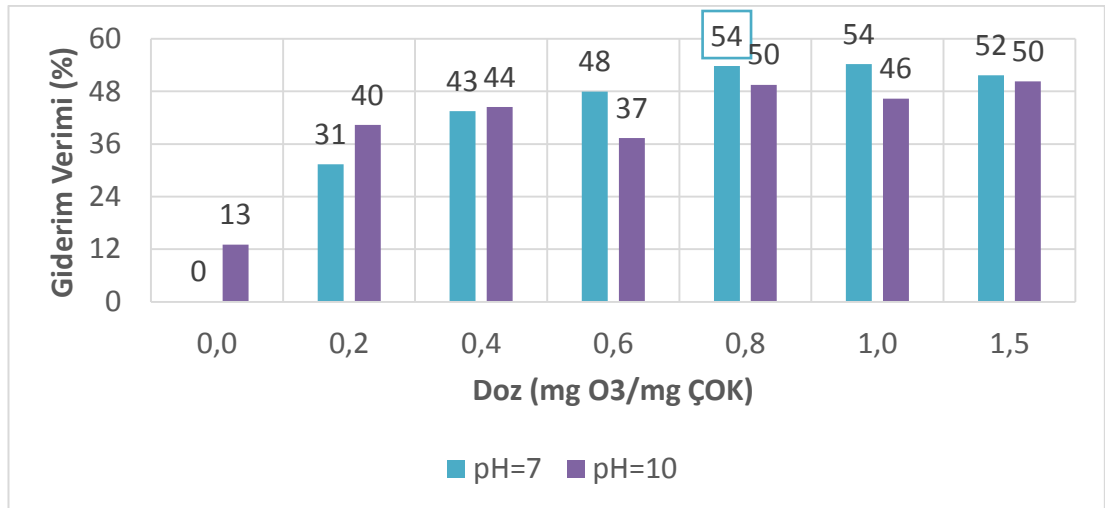
Giderim Verimleri	% 0-25 (Hiç Giderilemeyen)	% 25-50 (Düşük)	% 50-75 (Orta)	% 75-100 (Yüksek)
Mikro-Kirleticiler	Hidroksi-diklofenak O.desmetil-naproksen	İbuprofen Hidroksi-ibuprofen	Asetil-sülfametoksazol	Bisfenol-A (BPA) Diklofenak Dihidrohidroksi-karbamazepin Epoksikarbamazepin Naproksen Sülfametoksazol Karbamazepin

İlkbahar döneminde ozonlamanın optimum dozuna karar verebilmek için toplam mikrokirletici miktarı üzerinden farklı pH ve ozon dozuna göre grafikler oluşturulmuştur. Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar dönemi için konsantrasyonları toplamını gösteren grafik Şekil 4.122’de gösterilmektedir.



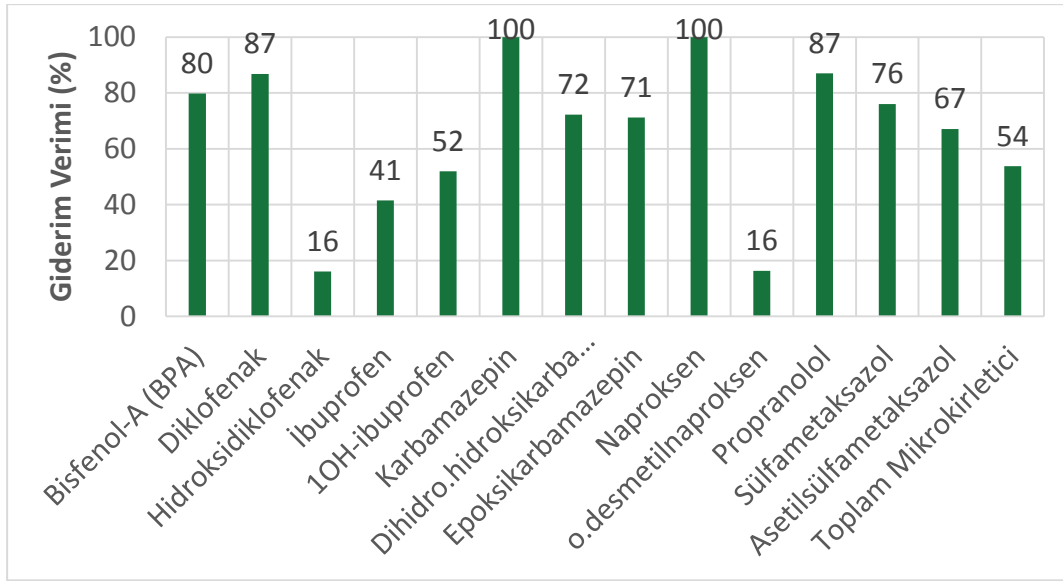
Şekil 4.122: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.

Şekil 4.122’ye göre ozonlamada konsantrasyonların genellikle azaldığı gözlenmektedir. Bu konsantrasyon değerleri yardımıyla giderim verimi hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.123’te grafik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.123: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Grafik değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine yüksek ozon dozlarında ulaşılmış ve pH 7 değerinde 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu optimum ozon dozu olarak seçilmiştir. Şekil 4.124’te optimum ozon dozunda her bir mikrokirletici için elde edilen giderim verimi verilmektedir.



Şekil 4.124: Tüm mikrokirleticilerin ilkbahar mevsiminde optimum ozon dozuna göre (pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK) giderim verimleri.

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi her mikrokirletici tekil olarak değerlendirildiğinde maksimum giderim verimine sahip olduğu doz farklılık göstermektedir. Ancak incelenen atıksu örneği içinde bütün halinde bulunmaları sebebiyle değerlendirmeleri toplam üzerinden (kümülatif olarak) yapılmalıdır. Bu sonuçlara göre 13 mikrokirleticinin 6 tanesinin %75'in üzerinde bir giderim verimiyle artıldığı görülmektedir. Çizelge 4.8'de tüm mikrokirleticilerin giderilme dereceleri verilmiştir.

Çizelge 4.8: AAT B ilkbahar dönemi, pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK (optimum şartlar) için mikrokirleticilerin giderim verimleri (%).

Giderim Verimleri	% 0-25 (Hiç Giderilemeyen)	% 25-50 (Düşük)	% 50-75 (Orta)	% 75-100 (Yüksek)
Mikro-Kirleticiler	O.desmetil-naproksen Hidroksidiklofenak	İbuprofen	Hidroksi-ibuprofen Asetil-sülfametoksazol Dihidrohidroksi-karbamazepin Epoksikarbamazepin	Bisfenol-A (BPA) Diklofenak Karbamazepin Naproksen Propranolol Sülfametoksazol

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 İleri Biyolojik AAT A

Yaz döneminde, tesis çıkışında o-desmetil naproksen, dihidrohidroksi karbamazepin ve asetilsülfametoksazol konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun %52'sini meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımında ise (pH=7 - 0,4 mg O₃/mg ÇOK), sırasıyla o-desmetil naproksen (%55), kafein (%18) ve asetilsülfametoksazol (%10) sırasıyla baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun % 83'ünü oluşturmaktadırlar.

Sonbahar döneminde, tesis çıkışında o-desmetil naproksen, hidroksi ibuprofen ve ibuprofen konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun %64'ünü meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımında ise (pH=7 - 0,6 mg O₃/mg ÇOK), benzer biçimde sırasıyla o-desmetil naproksen (%48), hidroksi ibuprofen (%22) ve ibuprofen (%16) baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun % 86'sını oluşturmaktadırlar.

Kış döneminde, tesis çıkışında o-desmetil naproksen, BPA ve hidroksiibuprofen konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun %72'sini meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımında ise (pH=7 - 0,4 mg O₃/mg ÇOK), sırasıyla o-desmetil naproksen (%67), hidroksiibuprofen (%18) ve ibuprofen (%7) baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun % 92'sini oluşturmaktadırlar.

İlkbahar döneminde, tesis çıkışında kafein, o-desmetil naproksen ve hidroksiibuprofen konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun %73'ünü meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımında da (pH=7 - 0,6 mg O₃/mg ÇOK), benzer biçimde sırasıyla kafein (%46), o-desmetil naproksen (%37) ve hidroksiibuprofen (%6) baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun % 89'unu oluşturmaktadırlar.

Metabolitler ana maddelere oranla daha düşük ozon reaktivitesine sahiptir. Bu durum, elektron yoğunluğunu değiştirerek reaksiyonun yavaşlamasına yol açan hidroksil veya asetil grubunun reaktif kısım üzerindeki koruyucu etkisine bağlı olarak açıklanabilir (Margot ve diğ., 2013).

Her bir mikrokirleticinin optimum ozon dozundaki giderim verimi, mevsim bazında Çizelge 5.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1: AAT A, mevsimsel olarak mikrokirleticilerin optimum ozon dozunda giderim verimleri.

Mikrokirleticiler	Giderim Verimi (%)			
	Yaz pH=7 0,4 mg O ₃ /mg ÇOK	Sonbahar pH=7 0,6 mg O ₃ /mg ÇOK	Kış pH=7 0,4 mg O ₃ /mg ÇOK	İlkbahar pH=7 0,6 mg O ₃ /mg ÇOK
Atenolol	52	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti
Bisfenol-A (BPA)	98	100	98	98
Diklofenak	98	100	84	87
Hidroksidiklofenak	12	14	24	19
Dihidrohidroksi- diklofenak	< Ölçüm Limiti	37	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti
İbuprofen	< Ölçüm Limiti	45	57	43
Hidroksiibuprofen	< Ölçüm Limiti	40	51	45
Kafein	45	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti	41
Paraksantin	93	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti	94
Karbamazepin	100	100	100	100
Dihidrohidroksi Karbamezapin	85	< Ölçüm Limiti	64	77
Epoksikarbamazepin	87	80	86	76
Naproksen	96	99	100	97
O-Desmetilnaproksen	18	10	13	17
Propranolol	79	76	< Ölçüm Limiti	71
Sülfametoksazol	86	89	75	84
Asetilsülfametoksazol	72	60	61	73
Toplam Mikrokirleticiler	63	47	61	45

Tablodan da anlaşılacağı gibi dört mevsimde de BPA, diklofenak, karbamazepin, epoksikarbamazepin, naproksen ve sülfametoksazol yüksek (%75’in üzerinde) giderim verimine sahiptir. Buna karşın, hidroksidiklofenak ve o- desmetil naproksen dört mevsimde de sınırlı (%10-25 aralığında) bir verimle giderilebilmiştir. Bazı mikrokirleticiler ise, giderme verimleri görece düşük olmakla beraber mevsimsel olarak farklılıklar sergilemişlerdir.

O-desmetil naproksen hem ozonlama sırasında sınırlı bir verimde giderime uğramış hem de – tesis çıkışında en baskın tür olmasına bağlı olarak – ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun çoğunluğunu meydana getirmiştir. Eğer o-desmetil naproksen değerlendirme dışında bırakılırsa, genel giderim verimleri mevsim sırasına göre; yaz için %77, sonbahar için %62, kış için %82 ve ilkbahar için de %54 değerine yükselmektedir.

Düşük reaktifliğe sahip mikrokirleticilerin giderim verimleri ozon dozu, atıksu karakteri (ozonla tepkimeye girebilen ve / veya hidroksil radikalini yakalayabilen maddelerin varlığı, pH vb.) gibi faktörlerden daha fazla etkilenmektedir (Margot ve diğ., 2013).

pH değerleri kıyaslandığında epoksikarbamazepin gibi bazı mikrokirleticilerde aynı dozlarda benzer verimler elde edildiği, birtakım mikrokirleticilerde (örneğin, paraksantinde) ise pH 7'deki giderim verimlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. pH 10'daki giderim verimlerinin genelde daha düşük olmasının sebebi, alkali koşullarda gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında hidroksiibuprofen ve o-desmetilnaproksen konsantrasyonlarında yaşanan artışa bağlanabilir.

Giderim veriminin yüksek dozlarda artıyor olmasına karşın daha düşük dozların optimum olarak belirlenmesinin sebebi, sınırlı bir ilave giderim verimi elde etmek üzere numuneye görece fazla ozon dozlamasının hem maliyeti, hem de toksik yan ürün olan bromatın oluşma riskini arttıracak olmasıdır.

5.2 İleri Biyolojik AAT B

Yaz döneminde, tesis çıkışında diklofenak, karbamazepin ve o-desmetil naproksen konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun %60'ını meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımında ise (pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK), sırasıyla o-desmetil naproksen (%44), kafein (%25) ve ibuprofen (%13) baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun % 82'sini oluşturmaktadırlar.

Sonbahar döneminde, tesis çıkışında o-desmetil naproksen, diklofenak ve karbamazepin konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun % 69'unu meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımı ise (pH=7 - 1 mg O₃/mg ÇOK), sırasıyla o-desmetil naprok (%67), hidroksidiklofenak

(%10) ve hidroksiibuprofen (%9) baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun % 86'sını oluşturmaktadırlar.

Kış döneminde, tesis çıkışında o-desmetil naproksen, diklofenak ve hidroksi ibuprofen konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun %81'ini meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımında ise (pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK), benzer biçimde sırasıyla o-desmetil naproksen (%64), asetilsülfametoksazol (%23) ve hidroksi ibuprofen (%5) baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun %92'sini oluşturmaktadırlar.

İlkbahar döneminde, tesis çıkışında o-desmetil naproksen, karbamazepin ve diklofenak konsantrasyonları baskın türler olup toplam konsantrasyonun %71'ini meydana getirmektedirler. Optimum ozon dozunda ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımında ise (pH=7 - 0,8 mg O₃/mg ÇOK), sırasıyla o-desmetil naproksen (%62), hidroksiibuprofen (%9) ve ibuprofen (%8) baskın olan türlerdir ve ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun % 79'unu oluşturmaktadırlar.

Metabolitler ana maddelere oranla daha düşük ozon reaktivitesine sahiptir. Bu durum, elektron yoğunluğunu değiştirerek reaksiyonun yavaşlamasına yol açan hidroksil veya asetil grubunun reaktif kısım üzerindeki koruyucu etkisine bağlı olarak açıklanabilir (Margot ve diğ., 2013).

Her bir mikrokirleticinin optimum ozon dozundaki giderim verimi, mevsim bazında Çizelge 5.2'de gösterilmektedir.

Tablodan da anlaşılacağı gibi dört mevsimde de yüksek (%75'in üzerinde) giderim verimine sahip mikrokirleticiler, BPA, diklofenak, karbamazepin, epoksikarbamazepin, naproksen ve sülfametoksazoldür. Kafein ve ibuprofen gibi maddelerde orta seviyede (%40-50 bandında) bir giderim elde edilmiştir. Buna karşın, hidroksidiklofenak ve o-desmetil naproksen dört mevsimde de sınırlı (%10-20 aralığında) bir verimle giderilebilmiştir. Bazı mikrokirleticiler ise, giderme verimleri görece düşük olmakla beraber mevsimsel olarak farklılıklar sergilemişlerdir.

O-desmetil naproksen hem ozonlama sırasında sınırlı bir verimde giderime uğramış hem de – tesis çıkışında en baskın tür olmasına bağlı olarak – ozonlama sonrasında artakalan toplam mikrokirletici konsantrasyonunun çoğunluğunu meydana getirmiştir. Eğer o-desmetil naproksen değerlendirmeye tabi tutulmazsa, genel giderim verimleri

mevsim sırasına göre; yaz için %81, sonbahar için %67, kış ve ilkbahar için de %73 değerine yükselmektedir.

Çizelge 5.2: AAT B, mevsimsel olarak mikrokirleticilerin optimum ozon dozunda giderim verimleri.

Mikrokirleticiler	Giderim Verimi (%)			
	Yaz	Sonbahar	Kış	Yaz
	pH=7 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK	pH=7 1 mg O ₃ /mg ÇOK	pH=7 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK	pH=7 0,8 mg O ₃ /mg ÇOK
Bisfenol-A (BPA)	84	< Ölçüm Limiti	88	80
Diklofenak	99	90	93	87
Hidroksidiklofenak	< Ölçüm Limiti	19	14	16
İbuprofen	48	38	46	41
Hidroksiibuprofen	< Ölçüm Limiti	33	47	52
Kafein	48	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti
Paraksantin	80	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti
Karbamazepin	100	100	98	100
Dihidro.Hidroksi Karbamazepin	69	87	78	72
Epoksikarbamazepin	77	76	83	71
Naproksen	< Ölçüm Limiti	< Ölçüm Limiti	100	100
O.Desmetilnaproksen	19	16	11	16
Propranolol	< Ölçüm Limiti	80	< Ölçüm Limiti	87
Sülfametoksazol	91	< Ölçüm Limiti	79	76
Asetilsülfametoksazol	63	66	69	67
Toplam Mikrokirletici	71	44	52	54

5.3 Genel Değerlendirme

Mikrokirletici bazında genel değerlendirme yapıldığında ilk mikrokirletici olan atenololün AAT A'da ve sadece yaz mevsiminde ölçüm limitlerinin üstünde bulunduğu ve artan ozon dozlarında giderim veriminin arttığı gözlenmiştir.

BPA'nın giderim verimine bakıldığında optimum ozon dozunda AAT A için ortalama %98'lik bir giderim, AAT B için de %84'lük bir giderim söz konusudur. Literatür verileri (Singh ve diğ., 2015), 0,4 ve 0,7 mg O₃/mg ÇOK ozon dozlarının her ikisinde de BPA giderim veriminin %80'in üzerinde olduğunu ortaya koymaktadır; dolayısıyla deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin literatürdeki verilerle örtüştüğü gözlemlenmiştir.

Diklofenak AAT A'da ortalama %92 giderim verimiyle arıtılırken, AAT B'de de aynı ortalama giderim verimine sahiptir. Bu bilgi literatür verileriyle karşılaştırılmak istendiğinde, diklofenak için 0,4-1 mg O₃/mg ÇOK doz aralığında %80'den fazla giderim verimine ulaşılabildiği görülmüştür (Hollender ve diğ., 2009).

İbuprofen AAT A'da ortalama %46 giderim verimiyle arıtılırken, AAT B'de %43'lük bir giderim verimine sahiptir. Elde edilen sonuçlar literatür verileriyle kıyaslandığında elde edilen giderim verimlerinin literatürdeki ortalama değerlerin biraz altında kaldığı saptanmıştır; düşük ozon, yüksek hidroksil reaktivitesine sahip ibuprofenin 0,8 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu için ortalama %60 düzeyinde giderim verimine sahip olduğu ortaya konmuştur (Margot ve diğ., 2013).

Kafein, AAT A'da ortalama %43, AAT B'de ise ortalama %48 oranında giderilmiştir. Literatür verilerine göre, ozonlama sonunda kafeinde %50-80 aralığında giderim verimi elde edilebilmektedir (Sui ve diğ., 2010).

Karbamazepin, iki arıtma tesisinde %100'lük bir giderim verimiyle arıtılmıştır. 0,2-1,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozları uygulanarak yapılan çalışmalarda, 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozu hariç diğer dozlarda %100 ve bu orana yakın giderim verimlerine ulaşılmıştır (Mohapatra ve diğ., 2014).

Naproksen, iki arıtma tesisinde de yaklaşık %100'lük bir giderim verimine sahiptir. Naproksenin düşük ozon dozlarında bile iyi bir giderim verimine sahip olduğu başka çalışmalarla da desteklenmektedir. 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren %80'den fazla giderim verimi gözlenmiştir (Justo ve diğ., 2013).

Propranolol, iki arıtma tesisinde de yaklaşık %80 düzeyinde bir giderim verimine sahiptir. Propranolol, yüksek ozon reaktivitesine sahip bir maddedir; yapılan çalışmalar, 0,3 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda bile propranolol için %90'dan fazla giderim verimine erişilebildiğini ortaya koymuştur (Margot ve diğ., 2013).

Sülfametoksazol, iki arıtma tesisinde de yaklaşık %80'lik bir verimle giderilmiştir. Yüksek ozon reaktivitesine sahip olan sülfametoksazolün 0,3 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda bile %90'dan fazla giderim verimine sahip olduğu literatür çalışmalarında yer almaktadır (Margot ve diğ., 2013).

Yürütülen deneysel çalışmalarda, sadece ana maddeler değil; aynı zamanda metabolitler de incelenmiştir. Diklofenağın metabolitleri hidroksi diklofenak ve dihidrohidroksi diklofenak, ibuprofenin metaboliti hidroksi ibuprofen, kafeinin metaboliti paraksantin,

karbamazepinin metabolitleri dihidrohidroksi karbamazepin ve epoksikarbamazepin, naproksenin metaboliti o-desmetilnaproksen ve sülfametoksazolün metaboliti asetilsülfametoksazol ölçülen metabolitlerdir. Bazı metabolitlerde (hidroksidiklofenak ve o-desmetilnaproksen) sınırlı (ortalama %15-20 aralığında değişen) giderim verimi gözlemlenmiştir. Hidroksi ibuprofen ve asetilsülfametoksazol için genel itibarıyla orta düzeyde (%50-70 bandında yer alan) giderim verimi saptanmış, dihidrohidroksi karbamazepin, epoksikarbamazepin ve paraksantinde ise yüksek (%80-85 civarında) giderim verimi elde edilmiştir.

Ozonlama sırasında bazı mikrokirletici konsantrasyonlarında dalgalanmalar gözlenmiştir. Bu durumun ana maddelerin parçalanması sonucu oluşan metabolitlerin birleşerek ve / veya atıksuda bulunan diğer maddelerle etkileşime geçerek yeniden ana maddeleri meydana getirmesinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

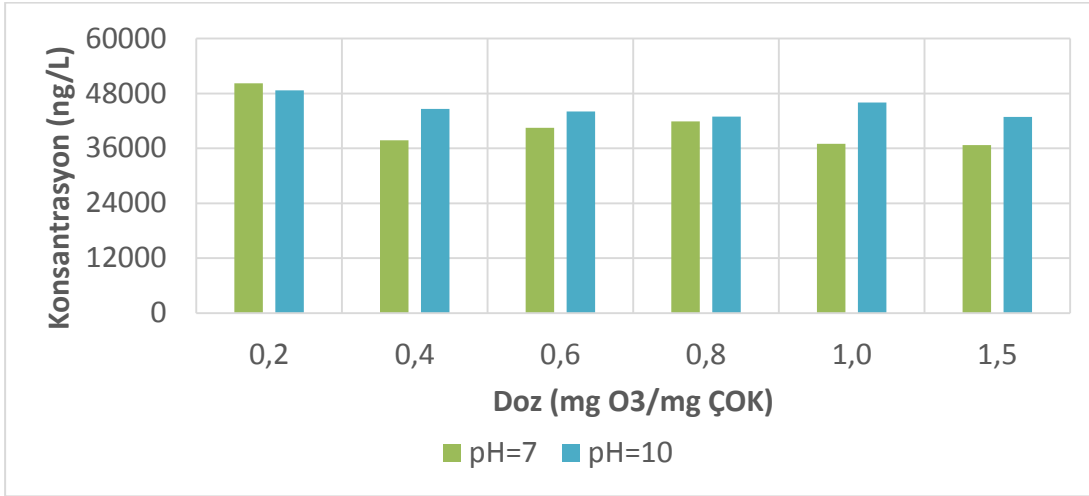
Metabolitler, genelde ozonlamada ana madde kadar yüksek giderim verimleriyle arıtlanamamıştır; çünkü metabolitler, ana maddelere oranla daha düşük ozon reaktivitesine sahiptir. Bu durum, elektron yoğunluğunu değiştirerek reaksiyonun yavaşlamasına yol açan hidroksil veya asetil grubunun reaktif kısım üzerindeki koruyucu etkisine bağlı olarak açıklanabilir (Margot ve diğ., 2013).

Dört mevsim için arıtma tesislerinin giderim verimleri değerlendirildiğinde, ortalama %55 düzeyinde bir giderim verimi söz konusudur. Sonbaharda giderim veriminin azalması, genel giderim verimi ortalamasının da düşmesine sebep olmuştur. Mikrokirletici giderim veriminde mevsim bazında yaşanan değişiklikler, biyolojik arıtma çıkış numunesinin kompozisyonundaki / yapısındaki (fiziksel ve kimyasal karakteristiklerindeki) farklılıklara bağlı olarak açıklanabilir. Toplam mikrokirletici giderim verimi için bir öngörüle ve / veya genellemede bulunulabilmekle birlikte, kesin bir değerin verilmesi – söz konusu gerekçelerden ötürü – pek mümkün değildir.

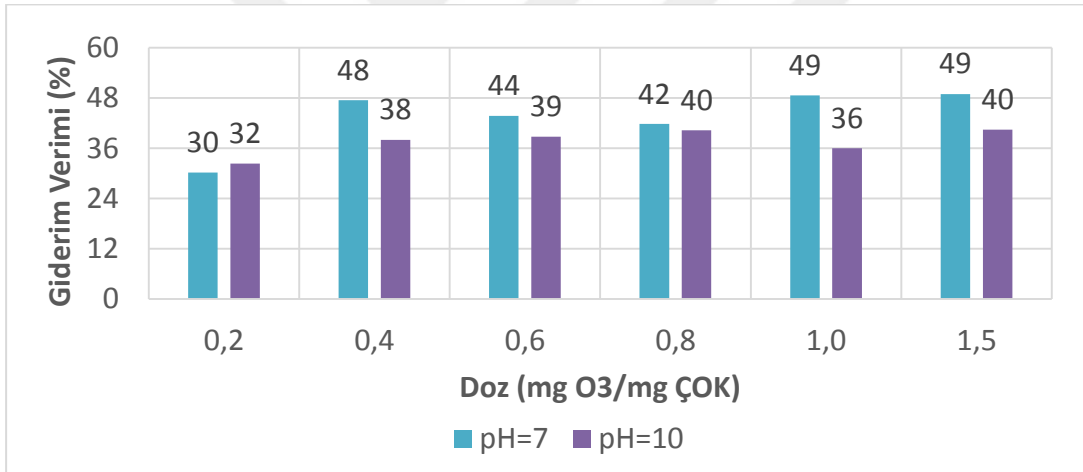
Her bir atıksu arıtma tesisinin 0,2-1,5 mg O₃/mg ÇOK doz aralığında ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımlarındaki toplam mikrokirletici konsantrasyonu yıl bazında kümülatif olarak değerlendirildiğinde, AAT A için sırasıyla konsantrasyon değerlerini gösteren Şekil 5.1 ve giderim verimlerini gösteren Şekil 5.2’de elde edilmiştir.

Adı geçen şekillerde yer alan büyüklükler incelendiğinde, pH 10 için neredeyse dozdan bağımsız sabit (ortalama %38 düzeyinde) bir giderim verimi söz konusudur.

pH 7 için ise, 0,4 mg O₃/mg ÇOK ozon dozundan itibaren ortalama %46 civarında bir sabit giderim verimi gözlenmiştir.



Şekil 5.1: AAT A’da tüm mikrokirleticilerin yıl bazında kümülatif olarak ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.



Şekil 5.2: AAT A’da tüm mikrokirleticilerin yıl bazında kümülatif olarak ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

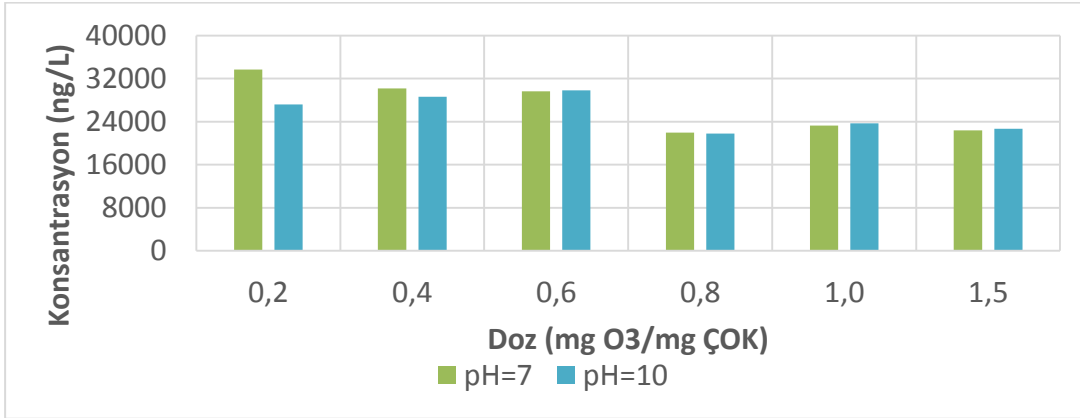
Ozonlanmamış biyolojik arıtma çıkış akımlarında, ortalama pH ve toplam alkalinite değerleri sırasıyla $7,65 \pm 0,02$ ve $300 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak ölçülmüştür. Söz konusu pH değerinde, hidroksil ve karbonat alkaliniteleri ihmal edilebilecek seviyededir; bu yüzden, toplam alkalinitinin tamamının bikarbonat alkalinitesinden ileri geldiği belirlenmiştir. Orijinal pH değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında, pH ve toplam alkalinite değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. pH değeri 10’a ayarlanan ozonlanmamış biyolojik arıtma çıkış akımlarında ise, toplam alkalinite $500 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak ölçülmüştür; söz konusu pH değerinde hidroksil, karbonat ve bikarbonat alkalinitelerinin dağılımı sırasıyla 5, 240 ve $255 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ şeklinde

olmuştur. pH=10 değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında, pH ve toplam alkalinite değerlerinde belirgin bir değişim saptanmamıştır (sırasıyla 9,9 ve 480 mg CaCO₃/L). Bu gözlemlerin ışığında, pH 10'daki toplam mikrokirletici giderim verimlerinin genelde daha düşük olmasının sebebinin hidroksil radikalini yakalayabilen karbonat ve bikarbonat iyonlarının varlığından; bir başka deyişle, alkalinite tüketiminden kaynaklanmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Mikrokirletici bazında ayrıntılı bir inceleme yapıldığında, pH 10 değerindeki toplam mikrokirletici giderim verimlerinin daha az olmasının hidroksiibuprofen ve o-desmetilnaproksen konsantrasyonlarında ozonlama sonrasında yaşanan artıştan ileri geldiği belirlenmiştir. Orijinal pH değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında, hidroksiibuprofen ve o-desmetilnaproksen konsantrasyonlarında herhangi bir değişim gözlenmemesine karşın; pH=10 değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında, hidroksiibuprofen ve o-desmetilnaproksen konsantrasyonlarında sırasıyla %50 ve %30 oranında bir artış tespit edilmiştir. İbuprofenin metaboliti olan hidroksiibuprofenin ozonlama sonrasındaki konsantrasyonu, ozonlama aracılığıyla giderilen ibuprofen miktarı kadar artış göstermiştir. Benzer biçimde, naproksenin metaboliti olan o-desmetilnaproksen ozonlama sonrasındaki konsantrasyonu, neredeyse ozonlama aracılığıyla giderilen naproksen miktarı kadar artış kaydetmiştir. Her iki metabolit için saptanan bu durum, alkali koşullarda meydana gelen hidroksil radikallerinin ibuprofen ve naproksenin atıksuda bulunduğu düşünülen diğer metabolitleriyle etkileşime geçerek fazladan hidroksiibuprofen ve o-desmetilnaproksen meydana getirmesine bağlı olarak açıklanabilir.

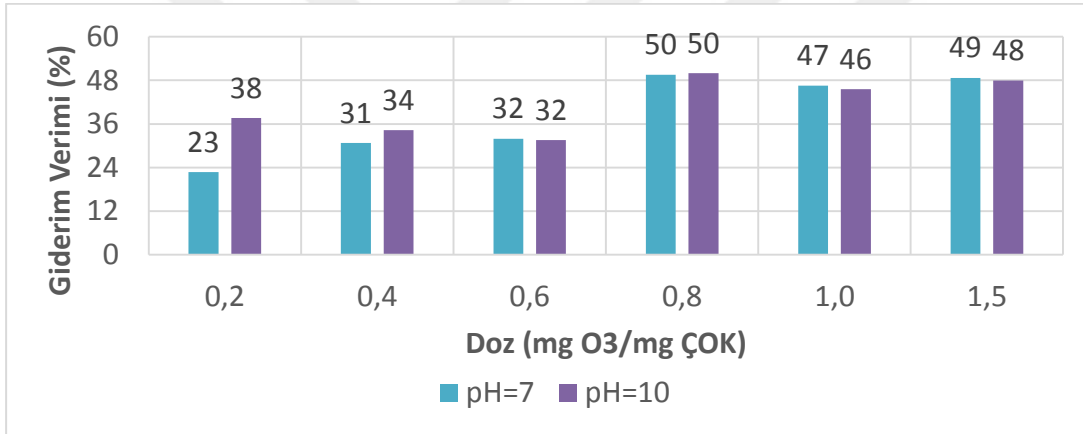
Her bir atıksu arıtma tesisinin 0,2-1,5 mg O₃/mg ÇOK doz aralığında ozonlanan biyolojik arıtma çıkış akımlarındaki toplam mikrokirletici konsantrasyonu yıl bazında kümülatif olarak değerlendirildiğinde, AAT B için sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'te gösterilen veriler elde edilmiştir.

Adı geçen şekillerde yer alan büyüklükler incelendiğinde, pH 10 için düşük (0.2-0,6 mg O₃/mg ÇOK aralığındaki) ozon dozlarında ortalama %35; yüksek (0.8-1,5 mg O₃/mg ÇOK aralığındaki) ozon dozlarında da ortalama %47 düzeyinde bir giderim verimi söz konusudur. pH 7 için ise, 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda %23 olan giderim verimi, 0,4 ve 0,6 mg O₃/mg ÇOK ozon dozlarında %31-32'ye, 0,8 mg O₃/mg ÇOK ve üzeri dozlarda da yaklaşık %50'ye ulaşmıştır. 0,2 mg O₃/mg ÇOK ozon dozunda pH 10'daki toplam mikrokirletici giderim verimi pH 7'dekine oranla daha

büyükken, 0,4 mg O₃/mg ÇOK ve üzeri dozlarda her iki pH değerinde de birbirine yakın toplam mikrokirletici giderim verimleri gözlenmiştir.



Şekil 5.3: AAT B’de tüm mikrokirleticilerin yıllık toplam olarak ozonlamada pH ve doza bağlı konsantrasyonları.



Şekil 5.4: AAT B’de tüm mikrokirleticilerin yıllık toplam olarak ozonlamada pH ve doza bağlı giderim verimleri.

Ozonlanmamış biyolojik arıtma çıkış akımlarında, ortalama pH ve toplam alkalinite değerleri sırasıyla $7,20 \pm 0,02$ ve $200 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak ölçülmüştür. Söz konusu pH değerinde, hidroksil ve karbonat alkaliniteleri ihmal edilebilecek seviyededir; bu yüzden, toplam alkalinitinin tamamının bikarbonat alkalinitesinden ileri geldiği belirlenmiştir. Orijinal pH değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında, pH ve toplam alkalinite değerlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. pH değeri 10’a ayarlanan ozonlanmamış biyolojik arıtma çıkış akımlarında ise, toplam alkalinite $350 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ olarak ölçülmüştür; söz konusu pH değerinde hidroksil, karbonat ve bikarbonat alkalinitelerinin dağılımı sırasıyla 5 , 168 ve $177 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ şeklinde olmuştur. pH=10 değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında, pH değerinde belirgin bir değişim saptanmamıştır ($9,6$); toplam alkalinite konsantrasyonu

ise, 100 mg CaCO₃/L'lik bir düşüş göstererek 250 mg CaCO₃/L'ye inmiştir. pH=10 değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında hidroksil, karbonat ve bikarbonat alkalinitelerinin dağılımı sırasıyla 2, 68 ve 180 mg CaCO₃/L şeklinde olmuştur; bir başka deyişle, toplam alkalinitedeki düşüşün tamamı, karbonat alkalinitesinin tüketilmesinden kaynaklamıştır. Mikrokirletici bazında ayrıntılı bir inceleme yapıldığında, her iki pH değerinde gerçekleştirilen ozonlama deneyleri sonrasında, hidroksiibuprofen ve o-desmetilnaproksen konsantrasyonlarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Her iki metabolit için saptanan bu durum, karbonat iyonlarının alkali koşullarda meydana gelen ve ozondan daha yüksek oksidasyon kapasitesine sahip hidroksil radikallerini yakalayarak toplam mikrokirletici giderim verimlerinde ilave bir artışı engellemesine bağlı olarak açıklanabilir.

Deneysel veriler, optimum ozon dozunun AAT A için 0,4-0,6 mg O₃/mg ÇOK, AAT B için ise 0,8-1 mg O₃/mg ÇOK aralığında olduğunu ortaya koymuştur. AAT B'ye farklı sektörlerden kaynaklanan ve ön arıtmadan geçirilen atıksu akımlarının karışması sonucu tesis çıkış numunelerinde bulunan birtakım bileşikler ozonun fazladan harcanmasına yol açmış ve kullanılan ozon dozunda artış yaşanmıştır.

Elde edilen verilerden yola çıkarak atıksu arıtma tesislerinde mikrokirleticilerin varlığı ve giderimi üzerine daha fazla araştırma yapılması gerektiği anlaşılmaktadır; böylelikle oluşacak olan veri tabanı sayesinde mikrokirleticilerin giderimleri için yol haritası oluşturulabilir. Mikrokirleticilerin transformasyon ürünleri ile ilgili fazla literatür verisine ulaşamamaktadır. Bu durum, mikrokirleticilerin dönüşümlerini ve giderim verimlerini yorumlamada sınırlama getirmektedir; bu yüzden, transformasyon ürünleri ve dönüşüm mekanizmaları araştırılması gereken bir diğer konu olarak belirmektedir.

Ozonlama hem yapılan tez çalışması, hem de incelenen literatür çalışmaları itibarıyla mikrokirletici giderimi açısından etkin bir teknoloji olarak görünmektedir. Ancak yan ürün oluşturabilme potansiyeli olduğundan dolayı ozonlama sonrasında meydana gelebilecek yan ürünlerin kapsamlı kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmalıdır. Ayrıca laboratuvarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalar belirli bir seviyeye geldiğinde laboratuvar ölçekli çalışma sonuçları, yürütülecek fayda maliyet analizinin yanısıra pilot tesiste elde edilecek verilerle de desteklenmelidir.



KAYNAKLAR

- Abegglen, C.** (2009). Eliminating micropollutants: wastewater treatment methods. *Eawag News*, 67e, 26-27.
- Abu Hasan, H., Abdullah, S. R., Al-Attabi, A. W., Nash, D. A., Anuar, N., Rahman, N.ve Titah, H. S.** (2016). Removal of ibuprofen, ketoprofen, COD and nitrogen compounds from pharmaceutical wastewater using aerobic suspension-sequencing batch reactor (ASSBR). *Separation and Purification Technology*, 157, 215–221.
- Agüera, A., Barceló, D., Bayona, J. M., Buttiglieri, G., Díaz-Cruz, M. S., Fernández-Alba, A. R., . . . Rosal, R.** (2009). *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste* (D.BarcelóveM.Petrovic Eds.).
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S.ve Xu, J.** (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *J Hazard Mater*, 323(Pt A), 274-298. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.045
- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F.ve Jekel, M.** (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res*, 55, 185-193. doi: 10.1016/j.watres.2014.02.025
- Aydın, E.ve Talınlı, I.** (2013). Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. *Chemosphere*, 90(6), 2004-2012. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.10.074
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F.ve Silva, A. M.** (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res*, 94, 257-279. doi: 10.1016/j.watres.2016.02.047
- Bui, X. T., Vo, T. P., Ngo, H. H., Guo, W. S.ve Nguyen, T. T.** (2016). Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications. *Sci Total Environ*, 563-564, 1050-1067. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.191
- Bulloch, D. N., Nelson, E. D., Carr, S. A., Wismann, C. R., Armstrong, J. L., Schlenk, D.ve Larive, C. K.** (2015). Occurrence of Halogenated Transformation Products of Selected Pharmaceuticals and Personal Care Products in Secondary and Tertiary Treated Wastewaters from Southern California. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 2044–2051. doi: 10.1021/es504565n

- Clouzot, L., Choubert, J. M., Cloutier, F., Goel, R., Love, N. G., Melcer, H., . . . Vanrolleghem, P. A.** (2013). Perspectives on modelling micropollutants in wastewater treatment plants. *Water Sci Technol*, 68(2), 448-461. doi: 10.2166/wst.2013.272
- Derco, J., Valičková, M., Šilhárová, K., Dudáš, J.ve Luptáková, A.** (2013). Removal of selected chlorinated micropollutants by ozonation. *Chemical Papers*, 67(12). doi: 10.2478/s11696-013-0324-x
- Dudziak, M.ve Burdzik, E.** (2016). Oxidation of bisphenol A from simulated and real urban wastewater effluents by UV, O₃ and UV/O₃. *Desalination and Water Treatment*, 57(3), 1075-1083. doi: 10.1080/19443994.2014.988409
- Elovitz, M. S., von Gunten, U.ve Kaiser, H.-P.** (2000). Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. II. The Effect of Temperature, pH, Alkalinity, and DOM Properties. *Ozone: Science & Engineering*, 22(2), 123-150. doi: 10.1080/01919510008547216
- Fernandez-Fontaina, E., Gomes, I. B., Aga, D. S., Omil, F., Lema, J. M.ve Carballa, M.** (2016). Biotransformation of pharmaceuticals under nitrification, nitrataion and heterotrophic conditions. *Science of the Total Environment*, 541, 1439–1447.
- Fernández, M., Fernández, M., Laca, A., Laca, A.ve Díaz, M.** (2014). Seasonal occurrence and removal of pharmaceutical products in municipal wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 495-502. doi: 10.1016/j.jece.2014.01.023
- Garcia-Rodríguez, A., Fontàs, C.ve Matamoros, V.** (2014). Formation potential of N-nitrosamines during the disinfection of treated wastewaters with sodium hypochlorite. *Desalination and Water Treatment*. doi: 10.1080/19443994.2013.797663
- Gerrity, D., Pisarenko, A. N., Marti, E., Trenholm, R. A., Geringer, F., Reungoat, J.ve Dickenson, E.** (2015). Nitrosamines in pilot-scale and full-scale wastewater treatment plants with ozonation. *Water Res*, 72, 251-261. doi: 10.1016/j.watres.2014.06.025
- Glaze, H.** (1986). Reaction Products Of Ozone : A Review. *Environmental Health Perspectives*, 69, 151-157.
- Guedes-Alonso, R., Santana-Viera, S., Sosa-Ferrera, Z.ve Santana-Rodríguez, J.** (2015). Molecularly imprinted solid-phase extraction coupled with ultra high performance liquid chromatography and fluorescence detection for the determination of estrogens and their metabolites in wastewater. *J. Sep. Sci.*, 38, 3961–3968.
- Hollender, J., Zimmermann, S., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., . . . and Siegrist, H.** (2009). Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environ. Sci. Technol.*, 43(20), 7862-7869. doi: 10.1021/es9014629

- Huber, M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., Mcardell, C., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T., and Von Gunten, U.** (2005). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.*, 39(11), 4290-4299. doi: 10.1021/es048396s
- Hubner, U., von Gunten, U.ve Jekel, M.** (2015). Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds - a critical review. *Water Res*, 68, 150-170. doi: 10.1016/j.watres.2014.09.051
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N.ve Gamal El-Din, M.** (2006). Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science & Engineering*, 28(6), 353-414. doi: 10.1080/01919510600985937
- Justo, A., Gonzalez, O., Acena, J., Perez, S., Barcelo, D., Sans, C.ve Esplugas, S.** (2013). Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. *J Hazard Mater*, 263 Pt 2, 268-274. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.030
- Knopp, G., Prasse, C., Ternes, T. A.ve Cornel, P.** (2016). Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. *Water Res*, 100, 580-592. doi: 10.1016/j.watres.2016.04.069
- Kovalova, L., Siegrist, H., von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., . . . McArdell, C. S.** (2013). Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environ Sci Technol*, 47(14), 7899-7908. doi: 10.1021/es400708w
- Li, W. C.** (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environ Pollut*, 187, 193-201. doi: 10.1016/j.envpol.2014.01.015
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., . . . Wang, X. C.** (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci Total Environ*, 473-474, 619-641. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., . . . Barry, D. A.** (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon? *Sci Total Environ*, 461-462, 480-498. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034
- McArdell, C. S.** (2015). The first full-scale advanced ozonation plant in teh Dübendorf WWTP running; the new Swiss water protection act approved. *Norman Bulletin*(4), 36-37.
- Mehrnia, M.** (2016). *Sulu Çözümlerindeki Endokrin Bozucu Kimyasalların Uv/H₂O₂-Ozon Prosesleri İle Uzaklaştırılması*. Hacettepe Üniversitesi.

- Memmert, U., Peither, A., Burri, R., Weber, K., Schmidt, T., Sumpter, J. P. ve Hartmann, A.** (2013). Diclofenac: New data on chronic toxicity and bioconcentration in fish. *Environ Toxicol Chem*, 32(2), 442-452. doi: 10.1002/etc.2085
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., Picard, P. ve Surampalli, R. Y.** (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Sci Total Environ*, 470-471, 58-75. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.09.034
- Papageorgiou, M., Kosma, C. ve Lambropoulou, D.** (2016). Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of the Total Environment*, 543, 547-569.
- Pehlivanoğlu-Mantaş, E., Aydın, E., Doğruel, S. ve Erdim, E.** (2016). Tübitak 114Y487 No'lu Araştırma Projesi Gelişme Raporu.
- Pookpoosa, I., Jindal, R., Morknoy, D. ve Tantrakarnapa, K.** (2015). Occurrence and efficacy of bisphenol A (BPA) treatment in selected municipal wastewater treatment plants, Bangkok, Thailand. *Water Sci Technol.*, 72(3), 463-471. doi: 10.2166/wst.2015.232
- Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., Ferro-Garcia, M. A., Prados-Joya, G. ve Ocampo-Perez, R.** (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.07.059
- Rosal, R., Rodriguez, A., Perdigon-Melon, J. A., Petre, A., Garcia-Calvo, E., Gomez, M. J., . . . Fernandez-Alba, A. R.** (2010). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res*, 44(2), 578-588. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.004
- Sgroi, M., Roccaro, P., Oelker, G. ve Snyder, S. A.** (2016). N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of wastewater and water treatment polymers. *Chemosphere*, 144, 1618-1623. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.023
- Singh, S., Seth, R., Tabe, S. ve Yang, P.** (2015). Oxidation of Emerging Contaminants during Pilot-Scale Ozonation of Secondary Treated Municipal Effluent. *Ozone: Science & Engineering*, 37(4), 323-329. doi: 10.1080/01919512.2014.998755
- 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 Res*, 44(2), 417-426. doi: 10.1016/j.watres.2009.07.010
- Tijani, J. O., Fatoba, O. O. ve Petrik, L. F.** (2013). A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(11). doi: 10.1007/s11270-013-1770-3

- Uslu, M., Seth, R., Jasim, S., Tabe, S.ve Biswas, N.** (2015). Reaction Kinetics of Ozone with Selected Pharmaceuticals and Their Removal Potential from a Secondary Treated Municipal Wastewater Effluent in the Great Lakes Basin. *Ozone: Science & Engineering*, 37(1), 36-44. doi: 10.1080/01919512.2014.929520
- Uzun, S.** (2011). Use of Ozone For Improving of Water Quality and Its Chemical Effects. *Turkish Bulletin of Hygiene and Experimental Biology*, 68(2). doi: 10.5505/TurkHijyen.2011.46330
- Vieno, N.ve Sillanpää, M.** (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review. *Environ Int*, 69, 28-39.
- Von Sonntag, C.ve Von Gunten, U.** (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater From Basic Principles to Applications*. UK: IWA Publishing.
- Walker, S. D.ve McEldowney, S.** (2013). Molecular docking: A potential tool to aid ecotoxicity testing in environmental risk assessment of pharmaceuticals. *Chemosphere*, 93(10), 2568-2577. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.074
- Wang, L., Li, Y., Shang, X.ve Shen, J.** (2014). Occurrence and removal of N-nitrosodimethylamine and its precursors in wastewater treatment plants in and around Shanghai. *2014*, 8(4), 519–530. doi: 10.1007/s11783-013-0610-4
- Yan, Q., Gao, X., Huang, L., Gan, X. M., Zhang, Y. X., Chen, Y. P., . . . Guo, J. S.** (2014). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the largest municipal wastewater treatment plant in Southwest China: Mass balance analysis and consumption back-calculated model. *Chemosphere*, 99, 160-170.
- Zemann, M., Wolf, L., Pöschko, A., Schmidt, N., Sawarieh, A., Nayef Seder, N., . . . Goldscheider, N.** (2014). Sources and processes affecting the spatio-temporal distribution of pharmaceuticals and X-ray contrast media in the water resources of the Lower Jordan Valley, Jordan. *Science of the Total Environment*, 100–114.
- Zhang, B., Xian, Q., Yang, G., Gong, T., Li, A.ve Feng, J.** (2015). Formation potential of N-nitrosamines from soluble microbial products (SMPs) exposed to chlorine, chloramine and ozone. *RSC Adv.*, 5(102), 83682-83688. doi: 10.1039/c5ra14631c
- Zhu, B., Ben, W., Yuan, X., Zhang, Y., Yang, M.ve Qiang, Z.** (2015). Simultaneous detection of endocrine disrupting chemicals including conjugates in municipal wastewater and sludge with enhanced sample pretreatment and UPLC-MS/MS. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 17, 1377–1385.
- Zhu, S.ve Chen, H.** (2014). The fate and risk of selected pharmaceutical and personal care products in wastewater treatment plants and a pilot-scale multistage constructed wetland system. *Environ Sci Pollut Res*, 21, 1466–1479.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Zuhale Çetinkaya Ateşçi
Doğum Tarihi ve Yeri : 17.09.1992 - Mustafakemalpaşa
E-posta : zuhalctnkaya@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

