



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KATI ATIK DEPOLAMA SAHASI
SIZINTI SUYUNDAKİ UÇUCU VE YARI
UÇUCU MİKROKİRLETİCİLERİN ANALİZİ
VE SIZINTI SUYU ARITMA TESİSLERİNDEKİ
GİDERİM PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Mehmet AKKUŞ

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



KATI ATIK DEPOLAMA SAHASI
SIZINTI SUYUNDAKİ UÇUCU VE YARI
UÇUCU MİKROKİRLETİCİLERİN ANALİZİ
VE SIZINTI SUYU ARITMA TESİSLERİNDEKİ
GİDERİM PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Mehmet AKKUŞ

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Agustos-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet AKKUŞ tarafından hazırlanan “Katı Atık Depolama Sahası Sızıntı Suyundaki Uçucu ve Yarı Uçucu Mikrokirleticilerin Analizi ve Sızıntı Suyu Arıtma Tesislerindeki Giderim Performanslarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 12/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

.....

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

.....

Üye

Prof. Dr. Bilgehan NAS

.....

Üye

Doç. Dr. Saliha DİNÇ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Pınar Sevim ELİBOL

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sadettin Erhan KESEN
LEE Müdürü

Bu tez çalışması, Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 16201106 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza
Mehmet AKKUŞ
Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KATI ATIK DEPOLAMA SAHASI SIZINTI SUYUNDAKİ UÇUCU VE YARI UÇUCU MİKROKİRLETİCİLERİN ANALİZİ VE SIZINTI SUYU ARITMA TESİSLERİNDEKİ GİDERİM PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

Mehmet AKKUŞ

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

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2021, 99 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Prof. Dr. Bilgehan NAS

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Doç.. Dr. Saliha DİNÇ

Dr. Öğr. Üyesi Pınar Sevim ELİBOL

Katı atık depolama, belediye katı atık yönetiminde kullanılan en önemli imha yöntemlerinden biridir. Katı atıkların bünyesinde bulunan organik maddelerin stabilizasyonu sonucu sızıntı suyu meydana gelmektedir. Tehlikeli bileşenler uygun olmayan depolama ve arıtma sonrasında sızıntı suyundan çevreye salınabilmektedir. Yüksek kirlilik yükü ve çeşitliliğine sahip sızıntı sularının deşarj standartlarına ulaşabilmesi için ileri teknoloji arıtma proseslerinin uygun kombinasyonları birlikte uygulanmaktadır. Dünyada ve ülkemizde hâlihazırdaki gerçek ölçekli sızıntı suyu arıtma tesisleri çoğunlukla klasik parametrelerin giderimi üzerine yoğunlaşmış fakat mikrokirleticilerin giderimi hedeflenmemiştir. Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi gibi ülkeleri bağlayıcı mevzuatlarla bazı mikrokirleticilerin izlenmesi önemli bir gereklilik haline gelmiştir. Bu tez çalışmasında ülkemizin değişik bölgelerinde kurulu üç adet sızıntı suyu arıtma tesisinin farklı kademelerinde mikrokirleticilerin akıbetleri ve bu tesislerin mikrokirletici giderim performansları incelenmiştir.

Sızıntı suyu arıtma tesislerinden (SAT) alınan numunelerde bazı geleneksel parametreler ile birlikte uçucu organik karbon bileşikleri (VOC'ler), polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), ftalat esterler, pestisitler ve metalleri içeren mikrokirleticiler (MK) analiz edilmiştir. Ham sızıntı suyunda MK konsantrasyonları ağır metaller için 2.4-8.0 mg/L, VOC'ler için 38-94 µg/L, ftalat esterler için 7.6-27 µg/L, pestisitler için 0.62-1.3 µg/L ve PAH'lar için 0.6-1.9 µg/L aralığında tespit edilmiştir. Arıtma tesislerinin KOİ giderim verimleri genellikle %70'in üzerinde gerçekleşirken, İSTAÇ Kömürçüoda SAT'da NF çıkışında %98 ile en yüksek verim elde edilmiştir. Toplam VOC'ler %93'ün üzerinde giderim verimi sağlanarak İSTAÇ SAT'da 0.7 µg/L, İZAYDAŞ SAT'da 1.2 µg/L ve Bursa Hamitler SAT'da 2 µg/L konsantrasyonuna kadar azalmıştır. İSTAÇ Kömürçüoda, İZAYDAŞ ve Bursa Hamitler SAT için PAH giderim verimleri sırası ile %89, %84 ve %77, ftalat ester giderim verimleri %60, %87 ve %81 ve pestisit giderim verimleri %84, %80 ve %79 olarak gerçekleşmiştir. Her üç SAT'da en fazla tespit edilen ağır metaller Cr, Ni ve Cu iyonları olmuş, konsantrasyonları sırası ile 0.95-1.8 mg/L, 1.6-2.2 mg/L ve 0.2-4.2 mg/L aralığında tespit edilmiş ve giderim verimleri %3 ile % 91 aralığında değişmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katı atık, düzenli depolama, sızıntı suyu, mikrokirletici, ileri arıtma

ABSTRACT

Ph.D THESIS

ANALYSIS OF VOLATILE AND SEMIVOLATILE MICROPOLLUTANTS IN LANDFILL LEACHATE AND INVESTIGATION OF TREATMENT PERFORMANCES IN LEACHATE TREATMENT PLANTS

Mehmet AKKUŞ

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

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

2021, 99 Pages

Jury

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Prof. Dr. Bilgehan NAS

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Assoc. Prof. Dr. Saliha DİNÇ

Assist. Prof. Dr. Pınar Sevim ELİBOL

Landfill is one of the most important disposal methods used in municipal solid waste management. Leachate occurs as a result of stabilization of organic materials in solid wastes. Hazardous components could be released into the environment from leachate as a result of improper disposal and treatment. Appropriate combinations of advanced technology treatment processes are applied together in order to reach the discharge standards of leachate with high pollution load and diversity. Real-scale leachate treatment plants in the world and our country mostly focused on the removal of classical parameters, but the removal of micropollutants was not targeted. Monitoring of micropollutants has become a requirement due to binding legislations such as the European Union water framework directive. So, in this thesis, the fate of micropollutants in different processes of three leachate treatment plants established in different regions of Turkey and the micropollutant removal performances of these plants were investigated.

A wide range micropollutants (MPs) including volatile organic carbons (VOCs), polycyclic hydrocarbons (PAHs), phthalate esters, pesticides and metals were analysed through out of the leachate treatment plants (LTP). MPs in raw leachate were detected in the range of 2.4-8.0 mg/L for metals, 38-94 µg/L for VOCs, 7.6-27 µg/L for phthalate esters, 0.6-1.3 µg/L for pesticides and 0.6-1.9 µg/L for PAHs. The maximum removal efficiency of COD was obtained as 98% for NF effluent of the İSTAÇ Kömürçüoda LTP while COD removal efficiencies of the three LTPs were generally performed over 70%. Total VOCs were decreased to 0.7 µg/L for İSTAÇ LTP, 1.2 µg/L for İZAYDAŞ LTP and 2 µg/L for Bursa Hamitler LTP with the removal efficiency of over 93%. The removal efficiencies of semi volatile MPs for İSTAÇ LTP, İZAYDAŞ LTP and Bursa Hamitler LTP were determined as 89%, 84% and 77% for PAHs, 60%, 87% and 81% for phthalate esters, 84%, 80% and 79% for pesticides, respectively. The most detected heavy metals were Cr, Ni and Cu cations, their concentrations detected in the ranges of 0.95-1.8 mg/L, 1.6-2.2 mg/L and 0.2-4.2 mg/L, respectively, and removal efficiencies ranged between 3% and 91%.

Keywords: Solid waste, landfill, leachate, micropollutants, advanced treatment

ÖNSÖZ

Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne sağladıkları 16201106 ve 17401126 nolu proje destekleri için teşekkür ederim. Ayrıca 17401126 nolu projede sunulan bazı bilgiler ortak çalışma sonucu olarak bu tezde de kullanılmıştır.

Doktora sürecimde hiçbir zaman desteğini ve bilgilerini benden eksik etmeyen, çalışmalarımın her aşamasında önerileri ile beni yönlendiren değerli hocam ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet Emin Argun'a teşekkürlerimi sunarım. Cihaz kullanımı ve deneysel çalışmalarda bilgi, fikir, tecrübe ve yardımlarını esigemeyen kıymetli hocalarım Sayın Doç. Dr. Saliha DİNÇ, Doç. Dr. Meryem KARA ve Dr. Öğr. Üyesi Pınar SEVİM ELİBOL'a teşekkürlerimi sunarım.

İSTAÇ Kömürcüoda SAT, İZAYDAŞ SAT, Bursa Hamitler SAT çalışanlarına ve Bursa Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden Dr. Öğretim Üyesi Ahmet Aygün'e numune teminindeki desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Mehmet AKKUŞ
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER.....	ix
ŞEKİLLER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Sızıntı Suyunda Geleneksel Kirleticiler ve Ağır Metaller	2
2.2. Sızıntı Suyunda Uçucu Mikrokirleticiler ve Kaynakları.....	3
2.3. Sızıntı Suyunda Yarı Uçucu Mikrokirleticiler ve Kaynakları.....	6
2.3.1. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)	6
2.3.2. Ftalik asit esterler (PAE).....	7
2.3.3. Pestisitler.....	8
2.4. Katı Atık Depolama Sızıntı Suyu Arıtımı.....	11
2.4.1. Geleneksel teknikler	11
2.4.2. Gelişmiş teknikler	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal	21
3.1.1. İzlenen uçucu ve yarı uçucu mikrokirleticiler	21
3.1.2. Kullanılan malzeme ve kimyasallar.....	22
3.1.3. Numune alınan sızıntı suyu arıtma tesisleriyle ilgili genel bilgiler	23
3.1.4. Numunelerin temini ve muhafazası	33
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. Metallerin analizinde uygulanan metotlar	34
3.2.2. Uçucu mikrokirleticilerin analizinde uygulanan metotlar	34
3.2.3. Yarı uçucu mikrokirleticilerin analizinde uygulanan metotlar	44
3.2.4. Validasyon çalışmaları ve analizlerin güvenilirliği	51
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	54
4.1. Klasik Parametrelerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi.....	54
4.2. Metallerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi	58
4.3. Uçucu Mikrokirleticilerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi.....	62
4.4. Yarı Uçucu Mikrokirleticilerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi	71
4.5. SAT'ların Karşılaştırılması	79
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	85

5.1. Sonuçlar.....	85
5.2. neriler	86
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŐ	Hata! Yer iőareti tanımlanmamıő.



ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Katı atık depolama sahası sızıntı suyunun yaşına göre bazı geleneksel parametreler açısından bileşimi	2
Çizelge 2.2. Düzenli depolama sızıntı sularında tespit edilen bazı BTEX türleri ve arıtma yöntemleri	5
Çizelge 2.3. Düzenli depolama sızıntı sularında tespit edilen bazı PAH türleri ve arıtma yöntemleri	9
Çizelge 2.4. Düzenli depolama sızıntı sularında tespit edilen bazı ftalat ester türleri ve arıtma yöntemleri	10
Çizelge 2.5. Geleneksel yöntemlerle sızıntı suyu arıtma için verim karşılaştırması (Bashir ve ark. (2014))	12
Çizelge 2.6. Sızıntı suyu arıtmada geleneksel teknolojilerin KOİ giderim performansları	12
Çizelge 2.7. Depolama sızıntı sularından BOİ ve KOİ gideriminde MBR performansı	15
Çizelge 2.8. Depolama sızıntı sularından amonyak gideriminde MBR performansı	18
Çizelge 2.9. Depolama sahası sızıntı suyunun AnMBR ile arıtımında biyolojik proses performansını etkileyen işletme parametreleri	19
Çizelge 2.10. Depolama sızıntı sularından ağır metallerin gideriminde MBR performansı	20
Çizelge 3.1. Tez çalışmasında analiz edilen uçucu MK'ler (VOC)	21
Çizelge 3.2. Tez çalışmasında analiz edilen yarı uçucu MK'ler	21
Çizelge 3.3. Tez çalışması boyunca kullanılan bazı cihaz ve malzemeler	22
Çizelge 3.4. Sızıntı suyu arıtma tesislerinde numune alınan üniteler	31
Çizelge 3.5. İSTAÇ SAT işletme verileri	31
Çizelge 3.6. İZAYDAŞ SAT işletme verileri	32
Çizelge 3.7. Hamitler SAT işletme verileri	32
Çizelge 3.8. Ağır metal ölçümünde uygulanan standart yöntemler ve elde edilen hassasiyet değerleri	34
Çizelge 3.9. Uçucu MK'lerin kimyasal yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri*	35
Çizelge 3.10. Hedef uçucu MK'lerin analizinde uygulanan metot parametreleri	39
Çizelge 3.11. Uçucu analitlere ait kalibrasyon verileri	41
Çizelge 3.12. Yarı uçucu MK'lerin kimyasal yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri*	45
Çizelge 3.13. Hedef yarı uçucu MK'lerin analizinde uygulanan metot parametreleri	47
Çizelge 3.14. Atrazine analitinin analizinde uygulanan metot parametreleri	48
Çizelge 3.15. Yarı uçucu MK analitlerine ait kalibrasyon verileri	49
Çizelge 3.16. Sızıntı suyu numunelerinde uçucu MK'ler için geri kazanım değerleri	53
Çizelge 3.17. Yarı uçucu MK'ler için geri kazanım ve tekrarlanabilirlik değerleri	53
Çizelge 4.1. Tez çalışması kapsamında numune alınan SAT'ların ham sızıntı suyu karakteristik değerleri	55
Çizelge 4.2. Klasik parametrelerin İSTAÇ SAT'ın farklı kademelerinde ortalama değerleri (n: 4)	57
Çizelge 4.3. Klasik parametrelerin İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerinde ortalama değerleri (n: 4)	57
Çizelge 4.4. Klasik parametrelerin Hamitler SAT'ın farklı kademelerinde ortalama değerleri (n: 4)	57
Çizelge 4.5. Uçucu MK'lerin toplam konsantrasyon, toplam yük ve işletme maliyeti değerleri	70

Çizelge 4.6. Yarı uçucu MK'lerin toplam konsantrasyon, toplam yük ve işletme maliyeti değerleri	78
--	----

ŞEKİLLER

Şekil 3.1. İSTAÇ Kömürcüoda katı atık bertaraf tesisi düzenli depolama alanı ve SAT'ın uydu görüntüsü (<i>Fotoğraf, Google Earth'ten alınmıştır.</i>).....	24
Şekil 3.2. İSTAÇ Kömürcüoda SAT numune alma noktaları (Akım şeması www.istac.com.tr 'den uyarlanmıştır.).....	24
Şekil 3.3. İSTAÇ Kömürcüoda SAT proses akım şeması (Akım şeması İSTAÇ'tan alınmıştır.).....	25
Şekil 3.4. İSTAÇ SAT numune alma noktalarına ait fotoğraflar; a) Lagün/ön çöktürme, b) Lagün çıkışı, ...	25
Şekil 3.5. İSTAÇ SAT'ın farklı kademelerine ait fotoğraflar	26
Şekil 3.6. İZAYDAŞ düzenli depolama alanı ve SAT'ın uydu görüntüsü (<i>Fotoğraf, Google Earth'ten alınmıştır.</i>)	27
Şekil 3.7. Kocaeli İZAYDAŞ SAT akım şeması ve numune alma noktaları	27
Şekil 3.8. İZAYDAŞ SAT numune alma noktalarına ait fotoğraflar; a) Çöp suyu giriş, b) Aerobik çıkışı/bioreaktör çıkışı, c) UF çıkışı, d) UF geri devir/anoksik havuz	28
Şekil 3.9. İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerine ve çalışanlarına ait fotoğraflar	28
Şekil 3.10. Hamitler SAT'ın üstten görünümü (<i>Fotoğraf, Google Earth'ten alınmıştır.</i>)	29
Şekil 3.11. Bursa Hamitler SAT akım şeması ve numune alma noktaları (Akım şeması, Kaşıkçı ve Çallı'dan (2011) alınmıştır.).....	30
Şekil 3.12. Hamitler SAT numune alma noktalarına ait fotoğraflar; a) Pompa istasyonu giriş, b) Aerobik lagün çıkış, c) Fakültatif lagün çıkış, d) AKR çıkış, e) Çamur susuzlaştırma giriş (Fotoğraflar, Kaşıkçı ve Çallı'dan (2011) alınmıştır.).....	30
Şekil 3.13. Tesislerden alınan numunelere ait fotoğraflar; a) İSTAÇ SAT, b) İZAYDAŞ SAT, c) Hamitler SAT	33
Şekil 3.14. VOC stok çözeltilerinin muhafazasında kullanılan malzemeler	37
Şekil 3.15. Uçucu analitlerin Headspace analizi için alınan numunelerin viallenmesi; a) İSTAÇ SAT, b) İZAYDAŞ SAT	37
Şekil 3.16. Uçucu analitler için Headspace çalışması	38
Şekil 3.17. Uçucu analitlere ait standart pikleri.....	39
Şekil 3.18. Uçucu analitlerin kalibrasyon verilerine ait kromatogramlarının karşılaştırılmış görüntüsü	40
Şekil 3.19. Uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri	42
Şekil 3.20. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu için işlem basamakları	46
Şekil 3.21. Yarıuçucu MK'lerin analizi için numunelere uygulanan ekstraksiyon ön işlemleri	46
Şekil 3.22. PAH, ftalat ester ve pestisit analitlerine ait standart pikleri	47
Şekil 3.23. Atrazine standardına ait kromatogram	48
Şekil 3.24. Yarı uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri	49
Şekil 3.25. Vekil (surrogate) standartlara ait kalibrasyon grafikleri	51
Şekil 4.1. Klasik parametrelerin İSTAÇ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları ve giderim verimleri	56
Şekil 4.2. Klasik parametrelerin İZAYDAŞ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları ve giderim verimleri	56
Şekil 4.3. Klasik parametrelerin Hamitler SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları ve giderim verimleri	56
Şekil 4.4. Metal konsantrasyonlarının İSTAÇ SAT'ın farklı kademelerinde değişimi..	59

Şekil 4.5. Metal konsantrasyonlarının İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerinde değişimi	60
Şekil 4.6. Metal konsantrasyonlarının Hamitler SAT'ın farklı kademelerinde değişimi	60
Şekil 4.7. İSTAÇ SAT'ın farklı kademelerinde metal giderim verimlerinin değişimi ..	61
Şekil 4.8. İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerinde metal giderim verimlerinin değişimi	61
Şekil 4.9. Hamitler SAT'ın farklı kademelerinde metal giderim verimlerinin değişimi	61
Şekil 4.10. Uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları	65
Şekil 4.11. Uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın dekantör giriş çamurunda ve NF konsantre suyunda yıllık ortalama konsantrasyonları	66
Şekil 4.12. Uçucu MK'lerin İZAYDAŞ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları	67
Şekil 4.13. Uçucu MK'lerin Hamitler SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları	68
Şekil 4.14. İSTAÇ SAT'da uçucu MK'lerin giderim verimleri	69
Şekil 4.15. İZAYDAŞ SAT'da uçucu MK'lerin giderim verimleri	69
Şekil 4.16. Hamitler SAT'da uçucu MK'lerin giderim verimleri	70
Şekil 4.17. Yarı uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları	75
Şekil 4.18. Yarı uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın dekantör giriş çamurunda ve NF konsantre suyunda yıllık ortalama konsantrasyonları	75
Şekil 4.19. Yarı uçucu MK'lerin İZAYDAŞ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları	76
Şekil 4.20. Yarı uçucu MK'lerin Hamitler SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları	76
Şekil 4.21. İSTAÇ SAT'da yarı uçucu MK'lerin giderim verimleri	77
Şekil 4.22. İZAYDAŞ SAT'da yarı uçucu MK'lerin giderim verimleri	77
Şekil 4.23. Hamitler SAT'da yarı uçucu MK'lerin giderim verimleri	77
Şekil 4.24. Uçucu MK'lerin analit bazında SAT'ların giriş ve çıkış kademelerindeki yıllık ortalama konsantrasyonları	80
Şekil 4.25. Yarı uçucu MK'lerin analit bazında SAT'ların giriş ve çıkış kademelerindeki yıllık ortalama konsantrasyonları	81
Şekil 4.26. Uçucu MK'lerin analit bazında SAT'lardaki spesifik giderim verimleri	82
Şekil 4.27. Yarı uçucu MK'lerin analit bazında SAT'lardaki spesifik giderim verimleri	83
Şekil 4.28. İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT'larda uçucu MK'lerin toplam giderim verimleri	84
Şekil 4.29. İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT'larda yarı uçucu MK'lerin toplam giderim verimleri	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

AAT	: Atıksu arıtma tesisi
AB-SÇD	: Avrupa Birliği Su Çerçeve Direktifi
AK	: Aktif karbon
AKM (MLSS)	: Karışık sıvı askıda katı madde (<i>mixed liquor suspended solids</i>)
AKR (SBR)	: Ardışık kesikli reaktör (<i>sequencing batch reactor</i>)
AOP	: İleri oksidasyon prosesleri (<i>advanced oxidation processes</i>)
BBP	: Benzyl butyl phthalate
BOİ	: Biyokimyasal (biyolojik) oksijen ihtiyacı
BTAK	: Biyolojik toz aktif karbon
BTEX	: Benzene-toluene-ethylbenzene-xylene
ÇBS (SRT)	: Çamur bekleme süresi/çamur yaşı (<i>solid/sludge retention time</i>)
ÇO	: Çözünmüş oksijen
DEHP	: Di-(2-ethylhexyl) phthalate
DNOP	: Di-n-octyl phthalate
EC	: Elektriksel iletkenlik (<i>electrical conductivity</i>)
GC-MS	: Gaz kromatografi-kütle spektrometresi
HBS (HRT)	: Hidrolik bekleme süresi (<i>hydraulic retention time</i>)
HF	: Hollow fiber
İLTEK	: İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
İSTAÇ	: İstanbul Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme San.Tic.A.Ş.
İZAYDAŞ	: İzmit Atık ve Artıkları Arıtma Yakma ve Değerlendirme A.Ş.
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
LOD	: Dedeksiyon (belirlenebilirlik) limiti
LOQ	: Kantifikasyon (ölçüm) limiti
MBR	: Membran biyo reaktör
MK	: Mikrokirletici
MSD	: Kütle seçici dedektör (<i>mass selective dedector</i>)
MWCO	: Molekül kütlesi kesme sınırı (<i>molecular weight cut off</i>)
NF	: Nano filtrasyon
ORP	: Oksidasyon-redüksiyon potansiyeli
OYH (OLR)	: Organik yükleme hızı (<i>organic loading rate</i>)
PAE	: Ftalik asit ester (<i>phthalic acid ester</i>)
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
RSD	: Relatif standart sapma (<i>relative standard deviation</i>)
SAT (LTP)	: Sızıntı suyu arıtma tesisi (<i>leachate treatment plant</i>)
SIM	: Seçilmiş iyon izleme (<i>selected ion monitoring</i>)
SVOC	: Yarı uçucu organik bileşik (<i>semi volatile organic compound</i>)
TKM	: Toplam katı madde
TMI	: Toplam metal iyonları
TN	: Toplam azot
UAKM(MLVSS)	: Uçucu askıda katı madde (<i>mixed liquor volatile suspended solids</i>)
UF	: Ultra filtrasyon
US-EPA	: Amerika Birleşik Devletleri-Çevre koruma örgütü
VOC	: Uçucu organik bileşik (<i>volatile organic compound</i>)
VS	: Vekil (surrogate) standart
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü (<i>World Health Organization</i>)

1. GİRİŞ

Artan nüfus ve değişen tüketim alışkanlıkları nedeniyle katı atık yönetiminde kontrolün giderek zorlaştığı dünyamızda kullanılan depolama yöntemi, atık kontrolünde sağladığı yararlar dışında kirlilik yükü ve çeşitliliği yüksek olan sızıntı sularına sebep olması açısından çevre kirliliğine sebep olabilmektedir. Sızıntı suyundaki kirletici potansiyeline karşı ülkeler ve ilgili kuruluşlar önlem almakta ve bununla ilgili ülkeleri bağlayan yasal düzenlemeler uygulanmaktadır. Bu bağlamda AB-SÇD'nin büyük önem verdiği kirleticiler listesinde yer alan mikrokirleticileri (MK), sızıntı suyunda tespit edip akıbetlerini belirlemek bir gereklilik haline gelmiştir.

Sızıntı suyu arıtma tesisleri, MK'lerin izlenmesi ve uygun arıtma prosesleriyle kontrolü bakımından ciddi amaç ve önem taşımaktadır. MK'lerin sızıntı suyunda analizi, uluslararası seviyede artsa da ülkemizde ilgili çalışmaların henüz yetersiz olduğu yeni bir alandır. Üstelik çalışmalar, çoğunlukla laboratuvar ölçekli olup tam ölçekli sızıntı suyu arıtma tesislerinde ve bu tesislerin farklı proseslerindeki MK analiz ve giderim performansları gibi konularda önemli eksiklikler bulunmaktadır. Ülkemizde hâlihazırda işletilen tesislerin büyük bir kısmı, tasarımı sırasında MK'lerin dikkate alınmadığı ve çoğunlukla geleneksel parametrelerin analizi ve takibi üzerine yoğunlaşmış tesislerdir.

Tez çalışmasında, ülkemizin değişik bölgelerinde işletilmekte olan tam ölçekli sızıntı suyu arıtma tesislerinde ham atıksudan başlayarak, tesislerin değişik kademelerinde MK'lerin akıbetlerinin belirlenmesi ve böylece proseslerin MK giderim verimlerine etkilerinin araştırılması amaçlandı. Ayrıca uçucu ve yarı uçucu MK'ler için ulusal veya uluslararası düzeyde biyolojik reaktör, membran filtrasyonu, ardışık kesikli reaktörler, stabilizasyon havuzları/lagünler gibi önemli arıtma kademelerinin hepsinin bir arada baz alınıp kıyaslandığı çalışmalar az sayıda ve sınırlı parametreler üzerinden bulunmaktadır. Bu bağlamda, tezdeki MK analiz sonuçları yoğun matrisli sızıntı sularında AB-SÇD gibi mevzuatlarda tanımlanan öncelikli kirleticilerin seviyelerinin ve arıtılabilirliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Sızıntı Suyunda Geleneksel Kirleticiler ve Ağır Metaller

Depolama alanları birçok toksik ve kanserojen organik madde kaynağıdır. Belediye katı atık depolama sahaları; doğal organik ve inorganik bileşiklerin yanında ağır metaller, dirençli organikler, hidrokarbonlar gibi çeşitli ksenobiyotik kirleticileri barındırır (Christensen ve ark., 2001; Kjeldsen ve ark., 2002). Çöp sızıntıları yüksek konsantrasyonda organik madde, amonyak azotu, ağır metaller ve inorganik tuzları içerebilir (Renou ve ark., 2008). Organik kirleticilerin, katı atık depolama sahası sızıntı suyunda çözünmüş ve koloidal formlarda bulunduğu bilinmektedir (Kalmykova ve ark., 2013). Plastik, cam, metal ve atık, tekstil, kozmetik ürünleri ve süresi dolmuş ilaçlar gibi son yıllarda sıkça kullandığımız maddeler, atıkların aerobik, anaerobik ve anoksik gibi biyolojik süreçlerde parçalanmasını zorlaştırmaktadır (Ismail ve ark., 2011). Depolama sahası sızıntı suyunun izlenmesi, yönetimi ve arıtılması aşamalarında etkin bir denetim sağlayan çok fazla mevzuat yoktur. Uygun olmayan depolama ve sızıntı suyu yönetimi sebebiyle tehlikeli bileşenler sızıntı suyundan çevreye salınabilmektedir. Bu nedenle, doğal ekosistemler için önemli bir tehdit oluşturdukları rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2009; Melnyk ve ark., 2015).

Yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) (6000-15.000 mg/L), amonyum iyonu içeriği (500-3000 mg/L) yanı sıra organik ve inorganik kaynaklı toksik bileşiklerin bulunması nedeniyle katı atık depolama alanı sızıntı sularının ciddi riskleri vardır (Kargi ve Pamukoglu, 2003). Çizelge 2.1, yaşına göre genç, orta ve yaşlı (stabilize/kararlı) olarak sınıflandırılabilen düzenli depolama sahası sızıntı suyu türlerini göstermektedir (Renou ve ark., 2008; Aziz ve ark., 2015; Abuabdou ve ark., 2020).

Çizelge 2.1. Katı atık depolama sahası sızıntı suyunun yaşına göre bazı geleneksel parametreler açısından bileşimi

<i>Parametre</i>	<i>Genç</i>	<i>Orta</i>	<i>Yaşlı (kararlı)</i>
Yaş (yıl)	<5	5-10	>10
KOİ (mgL ⁻¹)	>10000	4000-10000	<4000
pH	<6.5	6.5-7.5	>7.5
NH ₃ -N (mgL ⁻¹)	<400	MD	>400
BOİ ₅ /KOİ oranı	>0.3	0.1-0.3	<0.1
Organik bileşenler	UYA (%80)	UYA (%5-30)	Hümik ve fulvik asit
Biyobozunabilirlik	Yüksek	Orta	Düşük
Ağır metaller	Düşük-orta	Düşük	Düşük

KOİ: kimyasal oksijen ihtiyacı; BOİ: biyokimyasal oksijen ihtiyacı; NH₃-N: amonyum azotu; MD: mevcut değil; UYA: uçucu yağ asidi (mg/L)

Depolama alanlarına gelen pil, metal ambalajlar, kül, boya gibi maddeler sızıntı sularında ağır metallerin birikmesine neden olmaktadır. Ağır metaller çevre kirliliği bakımından oldukça olumsuz sonuçlara sebep olmakta ve insanlar için ciddi derecede kanser riski barındırmaktadırlar (Fu ve ark., 2012). Sızıntı sularında bulunan ağır metallerle ilgili az sayıdaki çalışmalardan birinde kompost sızıntı suyunda nikel ve kurşun bileşiklerinin konsantrasyonu sırası ile 589 µg/L ve 811 µg/L olarak tespit edilmiş, %89 ve %100 verimle giderilmiştir (Brown ve ark., 2013). Santinelli ve ark. (2012), depolama sızıntı suyunda nikel metalinin 48.6 µg/L olduğunu bildirmiş ve adsorpsiyon ile yapılan arıtmada %58 verim elde etmişlerdir.

2.2. Sızıntı Suyunda Uçucu Mikrokirleticiler ve Kaynakları

Uçucu organik bileşikler olarak bilinen VOC'ler, özellikle de benzene, toluene, ethylbenzene ve xylene izomerleri (topluca BTEX olarak adlandırılır) çöp sahası sızıntı suyunda bulunan başlıca kirleticilerdir. Bunlar arasında, benzene, toluene ve ethylbenzene son zamanlarda US EPA tarafından öncelikli kirletici olarak kabul edilmiştir (USEPA, 2014). BTEX bileşikleri, petrol ürünlerinin işlenmesi sırasında, çözücülerde, boya ve vernikler, tiner, yapıştırıcılar, plastikler, mürekkepler, kozmetikler ve farmasötik ürünler gibi tüketim mallarının üretimi sırasında oluşturulur ve kullanılır. BTEX'in çevreye salındığı ana kaynaklar, petrol ve kimya sanayileri ve diğer yanma süreçleridir. Doğal malzemeler yandığında da salınırlar. BTEX bileşiklerinin diğer doğal kaynakları, volkanlardan ve orman yangınlarından kaynaklanan gaz emisyonlarını içerir. BTEX bileşiklerinin insan yapımı temel salımları, motorlu taşıtlar ve uçaklardan çıkan emisyonlar ve sigara dumanından kaynaklanmaktadır. Ayrıca deniz suyunda, doğal gaz ve petrol yataklarının yakınında bulunabilir. VOC'ler atık maddelerin ayrıştırılması sırasında üretildiğinden, bozulma eğilimleri çöp sahasının kararlılık boyutunu değerlendirmek için analiz edilebilir. Sızıntı suyu içindeki VOC'lerin tespiti, belediye katı atık depolamada hala bozulan organiklerin olduğunu gösterir (Sizirici ve Tansel, 2010). Alifatik veya aromatik yapıya sahip bu hidrokarbon bileşiklerinin kaynama sıcaklığı 260°C'ye kadar çıkmakta ve fotokimyasal reaksiyonlar ile hava kirliliğine ciddi oranda sebep olmaktadır (Liotta, 2010). VOC'lerin insan sağlığı üzerindeki etkileri kanser ve kanserli olmayan akut, kronik olarak sınıflandırılabilir (Cohen ve ark., 2005; Kunzli ve Tager, 2005).

Dünyanın farklı yerlerinde bulunan depolama alanlarından alınan sızıntı suları kullanılarak yapılan incelemelerde uçucu organik kirleticiler içerisinde benzene türevi kirleticiler olan BTEX grubunun ön plana çıktığı görülmektedir (Riediker ve ark., 2000; Eganhouse ve ark., 2001; Davoli ve ark., 2003; Zou ve ark., 2003; Sizerici ve Tansel, 2010; Kumarathilaka ve ark., 2016). Bu kirleticilerin çok yoğun konsantrasyonlarda tespit edildiği çalışmalar arasında Sabel ve Clark'ın (1984) bulduğu sonuçlar (Benzene: 17-540 µg/L, Toluene: 7.5-1600 µg/L, Ethylbenzene: 12-820 µg/L) dikkat çekicidir. Danimarka'da incelenen deponi sızıntı suyunda Xylenes kirleticisinin bütün formlarının (*o,m,p*-Xylenes) toplamının 2226 ppb olduğu bulunmuştur (Baun ve ark., 2004). Sızıntı sularında yoğun biçimde bulunan Benzene için Först ve arkadaşlarının (1989) gözlemlediği 572 µg/L değeri kayıtlara başka bir çarpıcı sonuç olarak girmiştir. Ne var ki, literatür çalışmaları genel olarak uçucu organik kirleticilerin sızıntı sularındaki mevcudiyeti üzerine yoğunlaşmış, bu toksik bileşiklerin giderimi ile alakalı yeterli çözümler sunamamıştır (Çizelge 2.2). Nadir de olsa giderim çalışması içeren incelemelerden birinde Oturan ve ark. (2015), laboratuvar ölçekte elektro-fenton yöntemini kullanarak %97'lik yüksek arıtma verimini sağlamışlardır. Laboratuvar ölçekli başka bir çalışmada Scheutz ve ark. (2004) arıtma işlemi için oksidasyon prosesini kullanmışlardır.

Çizelge 2.2. Düzenli depolama sızıntı sularında tespit edilen bazı BTEX türleri ve arıtma yöntemleri

Lokasyon	Ölçek	Arıtma yöntemi /prosesi	Giderim, %	Uçucular (µg/L) – BTEX				Kaynak
				Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Xylenes	
Kore	-	-	-	32±61.8	259±287	-	-	(Kim ve ark., 2006)
ABD	-	-	-	10	11	52	137	(Kadlec ve Zmarthie, 2010)
İtalya	-	-	-	-	1.62	0.23	0.79	(Davoli ve ark., 2003)
Çin	-	-	-	0.73	0.12	-	-	(Zou ve ark., 2003)
Danimarka	Lab.	Oksidasyon	High	1.5	615	383	236	(Scheutz ve ark., 2004)
ABD	-	-	-	12	-	-	-	(Wood ve Porter, 1987)
ABD	-	-	-	17-540	7.5-1600	12-820	12-170	(Sabel ve Clark, 1984)
ABD Hawaii	-	-	-	0.47	-	-	-	(Mournighan ve ark., 2007)
İsviçre	-	-	-	8.8-128	-	-	-	(Riediker ve ark., 2000)
ABD	-	-	-	0-10	0-3.5	0-0.1	0-1	(Eganhouse ve ark., 2001)
İspanya	-	-	-	1.1-572	3.8-48	1.7-20	3.7-38	(Först ve ark., 1989)
ABD Wisconsin	-	-	-	1.4-220	1.2-610	1.4-180	2.5-240	(Friedman, 1988)
Sri Lanka	-	-	-	1.8-21.7	1.7-20.2	1.3-6.4	1.5-6.8	(Kumarathilaka ve ark., 2016)
ABD	-	-	-	23	333	72	-	(Gibbons ve ark., 1999)
ABD	-	-	-	0.18-4	1-7.6	3.9-19	5.8-28	(Sizirici ve Tansel, 2010)
Fransa	Lab.	Elektro-Fenton	97	0.2	1.21	0.84	1.94	(Oturam ve ark., 2015)
Danimarka	-	-	-	<0.42-38.9	1.4-241	2.5-150	7.4-2226	(Baun ve ark., 2004)
Dünya geneli				0-572	0-1600	0-820	0-2226	---

“-“: Veri yok/analiz edilmedi

2.3. Sızıntı Suyunda Yarı Uçucu Mikroirleticiler ve Kaynakları

Yarı uçucu kirleticiler olarak sınıflandırılan kaynama noktası 260-380°C aralığında olan (World Health, 1989) polisiklik aromatik hidrokarbon, ftalat ester ve pestisit türü organik bileşikler incelenmiştir.

2.3.1. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), iki veya daha fazla aromatik halka içeren kanserojen ve mutajenik tehlikeli organik kirletici maddelerdir. Bileşikteki halka sayısı artıkça sudaki çözünürlüğü azalan PAH'lar organik çözücülerde rahatlıkla çözünebilirler. PAH bileşiklerinin temel kaynakları arasında araç emisyonları, endüstriyel prosesler, fosil yakıtlar ve odun gibi organik materyallerin tam olarak yanmaması bulunmaktadır (Muangchinda ve ark., 2018). Orman yangınları veya volkanik püskürmeler gibi doğal süreçler de PAH emisyonlarına katkıda bulunur (Blanchard ve ark., 2004). Bu nedenle, PAH'lar endüstriyel deşarj, evsel atık su veya kentsel akıntılardan bir arıtma tesisine girebilir (Núñez-Delgado ve ark., 2018). Genotoksisite ve mutajenite özellikleri nedeniyle, 16 adet PAH bileşiği ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA, 2014) tarafından öncelikli kirleticiler olarak belirlenmiş ve bunlardan özellikle de Benzo[a]pyrene bileşiğinin yüksek kanserojen olduğu görülmüştür (Placha ve ark., 2009).

PAH'lar, canlılar için toksik olmakla beraber sızıntı sularında diğer kirletici türlerine göre daha az yoğunlukta bulunmaktadır (Kim ve Ohsako, 2002; Marttinen ve ark., 2003a; Öman ve Junestedt, 2008; Kalmykova ve ark., 2013). Literatürde sızıntı suyunda en yaygın bulunan PAH'lar; naphthalene, phenanthrene, fluoranthene türleridir (Çizelge 2.3). Laboratuvar ölçekli ve elektro-fenton prosesinin kullanıldığı bir çalışmada oldukça iyi PAH giderim verimleri (%98-100) elde edilmiştir (Oturam ve ark., 2015). İnsanlar ve özellikle de sucul ortam canlıları için kanserojenik ve toksik etki gösteren Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene ve Benzo[g,h,i]perylene kirleticilerinin çok düşük seviyelerde veya dedeksiyon limitlerinin altında kaldıkları görülmüştür (Kim ve Ohsako, 2002; Kadlec ve Zmarthie, 2010; Boonyaroj ve ark., 2012). ABD'de işletilen bir tesisteki sızıntı suyunda Naphthalene, Anthracene ve Fluoranthene konsantrasyonları sırasıyla 20.7 µg/L, 4.8 µg/L ve 6.4 µg/L olarak bulunmuştur (Kadlec ve Zmarthie, 2010). Pilot ölçekli tesiste anaerobik MBR yöntemi kullanılan bir çalışmada PAH kirletici türlerinin %59 verimle giderildiği bildirilmiştir (Xu ve ark., 2008).

2.3.2. Ftalik asit esterler (PAE)

Sızıntı sularında sık rastlanan kirleticilerden olan ftalik asit esterler (PAE); tarım ilaçları, kozmetik ürünleri, parfümeri ve yağlayıcılar gibi ürün kalitesini veya performansını arttırdığı için birçok kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yuan ve ark., 2002; Gómez-Hens ve Aguilar-Caballos, 2003). Bertaraf işlemi sırasında kozmetik, kişisel bakım ürünleri ve plastikleştiricilerden ftalat esterlerin emisyonu, doğal ortamda önemli bir ftalat ester kaynağı olmuştur (Sun ve ark., 2013). Potansiyel sağlık ve çevresel riskler nedeniyle ftalat esterlerin en önemli ve tehlikeli üyesi olan Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), AB-SÇD ve ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA, 2014) tarafından belirtilen öncelikli kirletici maddeler listesinde yer almaktadır. DEHP, Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı'nın raporunda insan sağlığına tehdit oluşturan potansiyel bir hayvan kanserojen olarak kabul edilmiştir (IARC, 2011). Ayrıca, ABD'de katı ve tehlikeli atık bertaraf sahalarındaki yeraltı suyunda en bol bulunduğu bildirilen yirmi organik kimyasaldan biridir (McNally ve ark., 2009). Ftalat esterler, plastikten çevreye doğrudan salınım, göç, sızma ve aşınma yoluyla kolayca salınırlar (Ternes ve ark., 2002). Ayrıca su veya organik çözücülerle kolayca serbest bırakılabilir ve daha sonra çevrede çeşitli ortamlara yayılabilir (Horn ve ark., 2004). Özellikle insan vücudu, ftalat esterlerden solunma, yutulma veya cilt emilimi yoluyla etkilenebilir (Huang ve ark., 2012; Kloting ve ark., 2015). Ftalat esterlerin biyo-birikiminin muhtemel olduğu ve düşük konsantrasyonlarda bile endokrin bozucu bileşikler olduğu gösterilmiştir (Jobling ve ark., 1995). Bununla birlikte DEHP, endojen östrojeni taklit edebilir ve östrojen reseptörüne bağlanabilir (Xi ve ark., 2012; Mankidy ve ark., 2013). DEHP ayrıca, tiroid hormonu ve büyüme hormonunun fonksiyonlarını bozarak sucul organizmalar üzerinde olumsuz etki yapabilir (Liu ve ark., 2009a). Ayrıca çoğu çalışma, ftalat esterlerin çok çeşitli bakteri ve aktinomisetler tarafından bozunabileceğini göstermiştir (Liang ve ark., 2008).

Deponi sızıntı sularındaki yüksek ftalat ester içerikleri son yıllarda tanımlanmıştır (Fang ve ark., 2009; Liu ve ark., 2010; Boonyaraj ve ark., 2012). Ftalat esterlerin giderim verimleri, farklı sızıntı suyu arıtma işlemleri arasında büyük ölçüde değişiklik göstermektedir (He ve ark., 2009; Zhang ve Wang, 2009; Cui ve ark., 2012; Boonnorat ve ark., 2014; Li ve ark., 2014). İncelenen düzenli depolama sızıntı sularının büyük çoğunluğunda DEHP kirleticisinin mevcut ve tespit edilen en yoğun ftalat ester türü olduğu görülmüştür. 2004 yılında Brezilya'da bulunan bir düzenli depolama sahası sızıntı suyunda yapılan incelemede DEHP için 93300 µg/L konsantrasyon değeri bulunmuştur

(dos Santos Freitas ve ark.). Çin’de bulunan tam ölçekli bir tesisteki sızıntı suyunda DEHP konsantrasyonu 261 µg/L olarak bulunmuş, membran filtrasyonu ile yapılan arıtmada %99 giderim verimi elde edilmiştir (Fang ve ark., 2017). Boonyaroj ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada ham sızıntı suyunda DEHP, BBP ve DNOP kirleticilerinin konsantrasyonları sırasıyla 505 µg/L, 42.2 µg/L ve 16.2 µg/L olarak tespit edilmiştir. Arıtma yöntemi olarak iki aşamalı MBR kullanılmış ve kirleticiler %77-96 verimle giderilmiştir (Çizelge 2.4). Bu sonuçlar ftalat esterlerin kirlilik seviyesinin antropojenik/insani kaynaklarla belirgin bir şekilde ilişkili olduğu fikrini güçlü bir şekilde desteklemektedir (Gao ve Wen, 2016).

2.3.3. Pestisitler

Besinsel maddelerin üretimi, tüketimi, hasatı, transferinde, depolama işlemlerinde besinlere zarar verici etki gösteren ve istenmeyen mikroorganizmaları uzaklaştırmak amacıyla kullanılan kimyasal ürünlerin tümü olan pestisitler; evsel ve endüstriyel atıklardan ve tarımsal mücadelelerde alıcı ortama karışan ve güç parçalanana maddelerdir. Pestisit türü MK’ler çoğunlukla böcek öldürücü (insektisit) ve bitki öldürücü (herbisit) grubundandır. Triazin grubu herbisitlerden olan Atrazine çimlenme öncesi ve filizlenme sonrası geniş yapraklı otları önlemek için kullanılırlar (Köck-Schulmeyer ve ark., 2013). Atrazine yeraltı sularında en çok tespit edilen pestisitlerdendir ve endokrin bozucu olduğu bilinmektedir (Gilliom ve ark., 2006). Chlorfenvinphos ve Chlorpyrifos zirai amaçlı ve evsel olarak zararlı böceklerin kontrolünde çok yaygın olarak kullanılan organofosfatlı pestisitlerdendir. Yaygın ve uygun olmayan kullanımı sağlık risklerini de beraberinde getirmektedir (Agudelo ve ark., 2012). Atıksularda ppt (ng/L) seviyelerinde bulunan Chlorpyrifos ve Chlorfenvinphos pestisit türlerinin depolama sızıntı sularında incelenmesine dair bir çalışma literatürde henüz bulunmamaktadır. Kısıtlı sayıdaki çalışmalardan birinde (Baun ve ark., 2004), Danimarka’daki depolama sahası sızıntı suyu örneğinde Atrazine için 160 ng/L konsantrasyon değeri tespit edilmiştir.

Çizelge 2.3. Düzenli depolama sızıntı sularında tespit edilen bazı PAH türleri ve arıtma yöntemleri

Lokasyon	Ölçek	Arıtma yöntemi /prosesi	Giderim, %	Yarı Uçucular (µg/L) - PAH								Kaynak
				Naphthalene	Anthracene	Fluoranthene	Benzo[b]fluoranthene	Benzo[k]fluoranthene	Benzo(a)pyrene	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Benzo[g,h,i]perylene	
Tayland	Pilot	İki aşamalı MBR	74-76	18.7	18.7	-	-	-	-	-	-	[1]
Japonya	Lab.	Adsorpsiyon	94-100	0.01-2.4	n.d.-0.03	0.002-0.07	(n.d.-0.005) ^a	n.d.-0.001	n.d.-0.01	n.d.-0.001	n.d.-0.001	[2]
Finlandiya	Pilot	Membran filtre	30-78	n.d.-2.7	n.d.-0.1	n.d.-0.1	-	-	-	-	-	[3]
Çin	Pilot	Anaerobik MBR	59	n.d.	-	0.123	0.012	-	0.03	-	0.047	[4]
İsveç	-	-	-	<0.05-8	0.01-0.3	0.01-0.87	(<0.01-0.2) ^a	<0.01-0.07	0.03-0.09	<0.03-0.09	<0.03-0.09	[5]
İsveç	-	-	-	0.02-3.8	<0.01-0.5	<0.01-1.5	(<0.01-0.41) ^a	<0.01-0.2	<0.01-0.09	<0.01-0.12	<0.01-0.12	[6]
ABD	-	-	-	20.7	4.8	6.4	-	-	-	-	-	[7]
Fransa	Lab.	Elektro-Fenton	98-100	1.27	0.037	0.125		0.037 ^a	0.015	0.008	0.019	[8]
Dünya geneli				0-20.7	0-18.7	0-6.4			0-0.2	0-0.09	0-0.12	---

n.d.: not detected; “-“: Veri yok/analiz edilmedi; ()^a: Benzo[b]fluoranthene + Benzo[k]fluoranthene; Naphthalene = 0,1-260 µg.L⁻¹ = (Christensen ve ark., 2001); MBR: membran biyoreaktör

[1]: (Boonyaraj ve ark., 2012)

[2]: (Kim ve Ohsako, 2002)

[3]: (Marttinen ve ark., 2003a)

[4]: (Xu ve ark., 2008)

[5]: (Öman ve Junestedt, 2008)

[6]: (Kalmykova ve ark., 2013)

[7]: (Kadlec ve Zmarthie, 2010)

[8]: (Oturam ve ark., 2015)

Çizelge 2.4. Düzenli depolama sızıntı sularında tespit edilen bazı ftalat ester türleri ve arıtma yöntemleri

Lokasyon	Ölçek	Arıtma yöntemi /prosesi	Giderim, %	Yarı Uçucular (µg/L) - PAEs			Kaynak
				Benzyl butyl phthalate-BBP	Di-(2-ethylhexyl) phthalate-DEHP	Di-n-octyl phthalate-DNOP	
İsveç	-	-	-	1	1-39	-	(Öman ve Junestedt, 2008)
Finlandiya'da 11 depolama sahası	Pilot	Membran filtre	71-84	n.d.-1	n.d.-89	n.d.-<1	(Marttinen ve ark., 2003a)
Avrupa'da 17 depolama sahası	-	-	-	n.d.-7	n.d.-460	-	(Jonsson ve ark., 2003)
Japonya'da 2 depolama sahası	-	-	-	0.7-7.8	9.6-49	-	(Asakura ve ark., 2004)
Düzenli depolama (Brezilya)	-	-	-	-	-	93300	(dos Santos Freitas ve ark., 2004)
Hubei'de üç depolama sahası, Çin	Lab.	Kompleksleşme-flokülasyon	60-98	n.d.-21.8	1.61-232.5	n.d.-521.1	(Zhang ve Wang, 2009)
ABD	-	-	-	1.2-2.1	5.1-15	-	(Kadlec ve Zmarthie, 2010)
Tayland	Pilot	İki aşamalı MBR	77-96	42.2	505	16.2	(Boonyaroj ve ark., 2012)
Polonya	-	-	-	<0.6-5	n.d.-73.9	<0.6-5	(Wowkonowicz ve Kijenska, 2017)
Çin	Tam	Membran filtre	98.8	-	260.9	-	(Fang ve ark., 2017)
Dünya geneli				0-42.2	0-505	0-93300	---

n.d.: not detected; “-”: Veri yok/analiz edilmedi, MBR: membran biyoreaktör

2.4. Katı Atık Depolama Sızıntı Suyu Arıtımı

Kirletici parametre çeşitliliği ve yoğunluğu bakımından evsel ve endüstriyel atıksulara göre daha kompleks yapıya sahip olan sızıntı sularında uygulanan arıtma prosesleri, geleneksel ve gelişmiş teknikler olarak sınıflandırılabilir.

2.4.1. Geleneksel teknikler

Sızıntı sularının arıtılmasında dengeleme, ön çöktürme gibi bazı fiziksel proseslerin yanında arıtma açısında en çok tercih edilen biyolojik ünitelerdir. Uygulamada aerobik, anaerobik sistemler veya bunların kombinasyonları kullanılabilir. Genel olarak literatür, geleneksel arıtma teknolojilerini kullanan tam ölçekli tesislerin çoğu için en az iki arıtma adımı olduğunu ve bu sayının organik yük ile arttığını göstermektedir (Abuabdou ve ark., 2020). Depolama sahası sızıntı suyu için uygun bir arıtma prosesinin seçimi, söz konusu duruma bağlı olarak biyolojik veya fizikokimyasal olabilir (Bashir ve ark., 2014; Postacchini ve ark., 2018). Örneğin biyolojik olarak parçalanabilen maddeleri gidermek için biyolojik arıtma işlemi, metalleri ve kolloidler gidermek için koagülasyon/flokülasyon, metalleri ve organikleri gidermek için adsorpsiyon uygulanabilir (Bashir ve ark., 2014; Lin ve ark., 2016; Tee ve ark., 2016). Genellikle tek bir teknoloji istenilen arıtmayı sağlayamadığı için farklı tekniklerle entegre bir sistem kullanılmaktadır (Aziz ve ark., 2015). Atık sudan biyolojik azot giderimi; amonifikasyon, nitrifikasyon/denitrifikasyon ve anammox olmak üzere üç önemli süreci içerir (Wiszniewski ve ark., 2006). Fiziksel tekniklerle giderilemeyen çözünmüş organik bileşikler, kimyasal oksidasyon ile giderilebilir. Kimyasal oksidasyon, biyolojik olarak parçalanamayan veya tehlikeli bileşikler de giderebilir (Abuabdou ve ark., 2020). Genel olarak aerobik biyolojik arıtma, çöp sızıntı suyunun arıtılması için en verimli ve güvenilir proseslerden biri olarak kabul edilir (Salem ve ark., 2008). Ardışık biyoreaktörün (AKR) proses esnekliği, nitelik ve nicelik açısından büyük farklılıklar gösteren çöp sahası sızıntı suyu arıtması düşünüldüğünde önemlidir (Renou ve ark., 2008).

Bashir ve ark. (2014), renk, KOİ ve amonyak giderim verimleri ile ilgili çöp sızıntı suyu için farklı geleneksel arıtma tekniklerini karşılaştırmıştır (Çizelge 2.5). Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, katyonik/anyonik iyon değişim arıtma yönteminin sızıntı suyundan renk (%96.8), NH₃-N (%93.8) ve KOİ (%87.9) giderimi için iyi sonuçlar elde ettiği tespit edilmiştir. Koagülasyon/flokülasyonun renk ve KOİ giderimlerinde etkili olduğu fakat NH₃-N'yi verimli bir şekilde gideremediği görülmüştür. Biyolojik arıtma

NH₃-N'yi (%71) etkin bir şekilde giderebildiği, ancak renk (%22) ve KOİ (%29) gidermeye yönelik performansının düşük olduğu bildirilmiştir. Karbon adsorpsiyonu, hem NH₃-N'nin (%92.6) hem de KOİ'nin (%68.4) stabilize sızıntı suyundan daha iyi giderildiğini göstermiştir. (Lavigne, 1979), kil filtrasyonu, çakıl filtrasyonu ve üç anaerobik lagünleme aşaması dâhil olmak üzere beş arıtma adımının bir kombinasyonu ile genç sızıntı suyu matrisinden %99.7 KOİ giderim verimi bildirmiştir (Çizelge 2.6). Tam ölçekte test edilen tek bir arıtma aşaması için KOİ giderim verimi, AKR'lerin yaşlı sızıntı suyu matrislerine uygulandığı çeşitli tesislerde %0-70 arasında değişmiştir.

Çizelge 2.5. Geleneksel yöntemlerle sızıntı suyu arıtma için verim karşılaştırması (Bashir ve ark. (2014)

Sızıntı suyu arıtma prosesleri	Kirleticilerin giderim verimi (%)		
	<i>Renk</i>	<i>KOİ</i>	<i>NH₃-N</i>
Biyolojik arıtma	Zayıf (%22)	Zayıf (%29)	Etkili (%71)
İyon değişimi - katyonik/anyonik	En iyi (%96.8)	En iyi (%87.9)	En iyi (%93.8)
Koagülasyon - flokülasyon	Başarılı (%92.2)	Başarılı (%84.5)	Verimli değil
Karbon adsorpsiyonu	Etkili (%86)	Etkili (%68.4)	Etkili (%92.6)

Çizelge 2.6. Sızıntı suyu arıtmada geleneksel teknolojilerin KOİ giderim performansları

<i>Proses (tam ölçek)</i>	<i>Aşama sayısı</i>	<i>BOİ/ KOİ</i>	<i>KOİ (mg/L)</i>	<i>KOİ (% verim)</i>	<i>Kaynak</i>
Kil ve çakıl filtrasyonu ve üç anaerobik lagün	5	0.6	35680	99.7	(Lavigne, 1979)
Havalandırma ve sulak alanlar	2	0.26	1182	88	(Martin ve Johnson, 1995)
Lagünler ve sulak alanlar	4	0.25	1200	88	(Maehlum, 1995)
Havalandırma ve sulak alanlar	2	0.26	118	88	(Martin ve Johnson, 1995)
AKR	1	0.2	229	15	(Robinson, 1999)
AKR	1	0.1	229	0	(Robinson, 1999)
AKR	1	0.2	1000	70	(Robinson, 1999)
AKR	1	0.25	790	42	(Robinson, 1999)
AKR	1	0.14	2460	46	(Obbard ve ark., 1999)

AKR: Ardışık kesikli reaktör

2.4.2. Gelişmiş teknikler

Sızıntı suyunda hedef MK türlerinin giderimine yönelik membran biyo reaktör teknikleri, oksidasyon yöntemleri gibi yeni nesil teknikler tek başına veya birkaçı kombine halde uygulanabilmektedir.

MBR ve sızıntı suyu arıtmada uygulamaları

Son yıllarda, MBR'ler kullanılarak sızıntı sularının arıtılmasına yönelik araştırma çalışmaları artış göstermektedir. Sentetik atıksuya %10 (v/v) depolama sızıntı suyu ilavesi, klasik aktif çamur (CAS) sistemi tarafından %80 oranda BOİ giderimi ile sonuçlanırken, MBR'nin BOİ giderimi ise %98 gibi yüksek bir seviyede sağlandığı bildirilmiştir (Puszczało ve ark., 2010). Başka bir çalışmada Hasar ve ark. (2009a), 1:5'lik oranda bir sızıntı suyu ve evsel atıksu karışımı ile beslenen batık bir MBR'de yaklaşık %99 oranında KOİ giderimi elde etmiştir. Sadri ve ark. (2008) ise, 0.90-2.74 g KOİ L⁻¹gün⁻¹ OYH'leri için %54-78 oranında KOİ giderim verimi bildirmiştir. Harici bir MBR'de, 2-3 günlük HBS, 1.9-2.7 g KOİ L⁻¹gün⁻¹ OYH'de yaşlı bir depolama sızıntı suyu için ortalama %76 KOİ giderimi elde edilmiştir (Aloui ve ark., 2009). Tam ölçekli bir tesiste, başlangıçtaki KOİ konsantrasyonu 5000 mgL⁻¹ ve düşük BOİ/KOİ oranı 0.05 olan yaşlı sızıntı sularından yaklaşık %76 KOİ giderildiğini bildiren Robinson (2007) tarafından ümit verici sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalar, Alvarez-Vazquez ve arkadaşlarının (2004) hem genç hem de yaşlı depolama sızıntı sularını arıtan MBR'lerin geleneksel biyolojik teknolojilere göre daha yüksek OYH'lerde başarılı bir şekilde işletilebildiği bulgularını doğrulamaktadır. Çizelge 2.7'daki tüm çalışmalar için yükleme hızlarının, geleneksel biyolojik sistemlere özgü bir değer olan 0.25 g KOİ L⁻¹gün⁻¹'den daha yüksek olduğu görüldü. Laitinen ve ark. (2006), depolama sızıntı suyu arıtımı için geleneksel bir ardışık kesikli reaktör ve kesikli bir MBR'ün performanslarını karşılaştırmış ve MBR'de büyük ölçüde daha düşük ve daha kararlı çıkış BOİ ve toplam askıda katı (TSS) konsantrasyonları gözlemlemiştir (Çizelge 2.7). Bu, MBR'lerin biyokütleyi daha iyi tutma kabiliyeti ile doğrudan ilişkilidir, çünkü AKR'deki daha yüksek BOİ ve TSS konsantrasyonları, hacim arttırıcı problemlerin ve reaktörden çıkan çamurun bir sonucudur. Yaşlı depolama sızıntı suyundan azot giderimi, Ahn ve ark. (2002) tarafından hem tam ölçekli geleneksel arıtmada hem de ters ozmos ünitesinin bağlı olduğu membran biyoreaktörden oluşan entegre bir membran sisteminde çalışıldı. Yazarlar MBR'yi kullanmanın, biyokütle tutulumunun (yüksek CBS'ler nedeniyle) ve nitrifikasyon oranının artmasına yol açtığı sonucuna varmışlardır. Aloui ve ark. (2009), MBR'yi, yüksek amonyak konsantrasyonlu (1000-2800 mgL⁻¹) yaşlı depolama sızıntı suyunu (BOİ/KOİ<0.2) arıtmak için kullandı. 2-3 günlük HBS'ler ile 100 mgL⁻¹ kadar düşük çıkış NH₃-N konsantrasyonları gözlenmiştir (Çizelge 2.8). Benzer şekilde yüksek NH₃-N konsantrasyonları (1100-2150 mgL⁻¹) olan yaşlı depolama sızıntı suyuna

amonyak sıyırma işlemi uyguladı (Hasar ve ark., 2009b). MBR beslemesindeki amonyak konsantrasyonları 200-1000 mgL⁻¹'e düşürüldü ve sonuç olarak MBR'de %87-98'lik NH₃-N giderim verimleri elde edildi. Sadri ve arkadaşlarının çalışmasında (2008) ise giriş NH₃-N konsantrasyonlarındaki (662±176 mgL⁻¹) büyük değişikliklere rağmen MBR'nin performansı sabit kalmıştır, çıkışta hiçbir kalıntı NH₃-N saptanmamıştır.

Bununla birlikte, batırılmış bir MBR'de azot giderimi, sürekli havalandırmadan kaynaklı oluşan aerobik koşullar nedeniyle düşüktür. Modern uygulama daha çok, alternatif olarak tek bir reaktörde anoksik ve aerobik koşullara ulaşmak için aralıklı havalandırma kullanımını tercih etmektedir (Chang ve ark., 2010). Bu aynı zamanda sızıntı suyu arıtımı için MBR'lerin çalışmasında da belirtilmiştir (Çizelge 2.8). Hasar ve arkadaşları (2009b), aralıklı havalandırma yoluyla MBR içerisinde hem aerobik hem de anoksik koşulları elde etti ve %85-92 TN giderme verimliliği sağladı.

Başka bir çalışmada, Xu ve arkadaşları (2008), MBR kullanarak anaerobik olarak ön-işleme tabi tutulmuş düzenli depolama sahası sızıntısında 17 organoklorin pestisit (OCP), 16 polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve 4-nonilfenolün (4-NP) oluşumu ve uzaklaştırılması üzerine bir araştırma yürüttüler. MBR'de 4-NP'nin (%96) yüksek oranda gideriminin sağlandığı; bununla birlikte hem OCP'lerin hem de PAH'ların ağırlıklı olarak anaerobik ön işlem prosesi ile arıtıldığı tespit edildi. Mevcut literatür MBR'lerin, ortaya çıkan MK'lerin giderilmesinde oldukça etkili olabildiğini göstermektedir.

Çizelge 2.7. Depolama sızıntı sularından BOİ ve KOİ gideriminde MBR performansı

Ölçek	Depolama yeri	Proses özellikleri/reaktör tipi ^a	Sızıntı suyu özellikleri		Hacim (L)	Membran konfigürasyonu ^c	Çalışma koşulları			Giderim performansı (%)		Kaynak
			KOİ (mgL ⁻¹)	BOİ/KOİ (yaş) ^b			OYH (gKOİ L ⁻¹ gün ⁻¹) ^d	HBS	ÇBS	BOİ	KOİ	
Pilot	Tayland	2 aşamalı MBR (anoksik tank + aerobik MBR)	2605–7318	Y + G (karma besleme)	1000 (MBR tank)	Batık (HF)	5.21–14.64	12 saat (MBR tank)	-	99.6	60–78	(Chiemchaisri ve ark., 2011)
Pilot	Tianjin (Çin)	Anaerobik ön arıtma / hava kaldırma biyoreaktörü	4670–6700	(G)	1000	Harici (UF/Tübüler)	-	-	-	-	87	(Li ve ark., 2010) ^h
Lab.	Tychy (Polonya)	%10 depolama sızıntı suyu + sentetik atıksu/AKR karışımı	3000–3500	0.06 (Y)	15	Batık (MF/Kapiler)	0.1 gKOİ gKM ⁻¹ gün ⁻¹	2–3 gün	15 gün	>98	89	(Puszczało ve ark., 2010)
Lab.	Jebel Chakir (Tunus)	Tam karışımli reaktör	7100–8000	0.18 (Y)	14	Harici (MF/Tübüler)	1.9–2.7	2–3 gün	-	>90	70–77	(Aloui ve ark., 2009) ^h
Tezgah (Bench)	Diyarbakır (Türkiye)	Depolama sızıntı suyu + evsel atıksu karışımı	8500–14200 750–2400 ^f	0.4–0.67 (G)	1.5	Batık (HF)	1.4–3.0 gKOİ gUAKM ⁻¹ gün ⁻¹	3.6–6.0 saat	5–30 gün	-	72–99	(Hasar ve ark., 2009a)
Lab.	Diyarbakır (Türkiye)	Amonyak sıyırma + koagülasyon / flokülasyon ön işlemi	8500–19200 ~7300 ^f	0.4–0.7 (G)	1.5	Batık (HF)	10–40	3.6–16.4 saat	10–50 gün	-	60–90	(Hasar ve ark., 2009b) ^h

Çizelge 2.7. Depolama sızıntı sularından BOİ ve KOİ gideriminde MBR performansı (devamı)

Tezgah (Bench)	Alsdorf-Warden (Almanya)	Bölümlendirilmiş aktif çamur tankı	2200	<0.05	50	Harici (UF/Tübüler)	-	70–170 saat	100 gün	91	~30	(Svojitka ve ark., 2009)
Lab.	Nakonpatom (Tayland)	Biyolojik toz aktif karbon-MBR	5000–6000 1000 ^f	~0.1 (Y)	40	Batık	-	1 gün	-	-	~83	(Ratanatamskul ve Nilthong, 2009)
Pilot	Zagreb (Hırvatistan)	Tam karışımli reaktör	1400–2800	0.46	40	Batık (HF)	-	8 saat	-	-	23	(Jakopović ve ark., 2008) ^h
Lab.	Winnipeg (Kanada)	Tam karışımli reaktör	2737–4079	0.11–0.18 (Y)	7.5	Batık (HF)	0.90–2.74	1–3.5 gün	30, 60 gün	>97	54–78	(Sadri ve ark., 2008)
Pilot	Pekin (Çin)	Anaerobik filtre ön arıtımı / hava kaldırma biyoreaktörü	10,084 9357 ^f	0.71 (G)	80	Hava kaldırma Harici (UF/HF)	-	9.5 gün	-	>99	89	(Xu ve ark., 2008) ^g
Tezgah (Bench)	Selanik (Yunanistan)	Membran ardışık kesikli reaktör	1391–3977	(Y)	5	Batık (UF/HF)	-	10 gün	sonsuz	-	40–60	(Tsilogorgis ve ark., 2008)
Tam	Dorset (Birleşik Krallık)	Seri 3 adet aerobik biyolojik tank	5000	0.05	3×40 m ³	Harici (UF/Tübüler)	-	-	-	>96	76	(Robinson, 2007) ^h
Lab.	Bangkok (Tayland)	Termofilik MBR	12000±1000	0.39–0.65 (O)	6	Batık	4.9–8.45 gBOİ L ⁻¹ gün ⁻¹	24 saat	-	>97	62–79	(Visvanathan ve ark., 2007)
Lab.	Ho Şi Min (Vietnam)	Tam karışımli reaktör	4000–39,600	>0.68 (G)	10	Batık (MF)	1.9–4.2	-	50 gün–sonsuz	-	84–97	(Nguyen ve ark., 2007)
Pilot	Finlandiya	Çift tank MBR (AKR + MBR)	2200±230	(G)	120(SBR) 60(MBR)	Batık	-	2–5 gün (MBR)	35–60 gün (MBR)	>97	>80	(Laitinen ve ark., 2006)
Pilot	Pekin (Çin)	Hava kaldırma biyoreaktörü	4200–15900	-	80	Hava kaldırma Harici (UF/HF)	~1–4	1.8–12.9 gün	-	>99	70–96	(Chen ve Liu, 2006) ^g
Pilot	Çin	Tankta anoksik + aerobik bölge	1500	-	2550	Batık (MF)	0.9–2.0	8.5 gün	-	-	75	(An ve ark., 2006)

Çizelge 2.7. Depolama sızıntı sularından BOİ ve KOİ gideriminde MBR performansı (devamı)

Lab.	Bangkok (Tayland)	Amonyak sıyırma ön işlemi / Tam karışımli reaktör	8000–9000	0.40–0.45 (O)	5	Batık (HF)	-	24 saat	-	~>95	~70	(Chaturapruet ve ark., 2005) ^h
Lab.	Bangkok (Tayland)	Amonyak sıyırma / Tam karışımli reaktör	8000±1000	0.4±0.05 (O)	5	Batık (MF/HF)	-	16, 24 saat	-	94–98 ^e	60–66 72–76 ^e	(Wichitsathian ve ark., 2004)
Tam	Penzberg (Almanya)	Seri 2 reaktör (denitrifikasyon + nitrifikasyon) + AK filtre	136–1980	~0.2	2×66 m ³	MF	-	-	-	95	65	(Schwarzenbeck ve ark., 2003) ^h
Lab.	Endonezya	Tam karışımli reaktör	1800	0.15–0.17	5	Harici (MF/HF)	-	24 saat	32 gün	98	31.3	(Setiadi ve Fairus, 2003)
Tam	Chung-Nam (Güney Kore)	Anoksik + aerobik bölmeleri olan havalandırma havuzu	400–1500	(Y)	-	Batık (MF/HF)	-	-	-	97	~38	(Ahn ve ark., 2002) ^h

^a MBR: membran biyo reaktör, AKR: ardışık kesikli reaktör, BTAK: biyolojik toz aktif karbon, AK: aktif karbon

^b Y: yaşlı, O: orta, G: genç (eğer depolama sızıntı suyu yaşı belirtilmemişse, BOİ/KOİ oranına göre varsayım yapılır)

^c UF: ultra filtrasyon, MF: mikro filtrasyon, HF: hollow fiber

^d Çizelgede belirtilen diğer birimler, KM: katı madde, UAKM(MLVSS): karışık sıvıda uçucu askıda katı madde, TKM: toplam katı madde

^e Amonyak sıyırılmasından sonraki verimler

^f Ön işlem veya seyreltme sonrası konsantrasyonlar

^g Çözünabilir KOİ cinsinden tüm KOİ değerleri

^h MBR'ye arıtma sonrası uygulanır (verimler sadece MBR içindir)

OYH: Organik yükleme hızı, ÇBS(SRT): çamur bekleme süresi, HBS(HRT): hidrolik bekleme süresi

Çizelge 2.8. Depolama sızıntı sularından amonyak gideriminde MBR performansı

Giriş sızıntı suyu özellikleri			HBS	Havalandırma özellikleri	Giderim Performansı (%)			Çıkış NH ₃ -N konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	Kaynak
NH ₃ -N (mgL ⁻¹)	TKN (mgL ⁻¹)	TN (mgL ⁻¹)			NH ₃ -N	TKN	TN		
218-1750	230-1960	-	12 saat	Sürekli	80-97	86	-	11-305	(Chiemchaisri ve ark., 2011)
820-960	-	-	-	-	~100	-	-	0-2	(Li ve ark., 2010)
950-1550	-	~2000	2-3 gün	12 saatlik döngü (7 saatlik havalandırma)	>95	-	>60	3-6.5	(Puszczało ve ark., 2010)
1000-2800	1200-3100	-	2-3 gün	Sürekli	~90	-	-	100-176	(Aloui ve ark., 2009)
1100-2150 30-180 ^a	-	-	3.6-6.0 saat	Kesik kesik	-	-	82-89	~1.3	(Hasar ve ark., 2009a)
200-1000 ^a	-	200-1000 ^b	3.6-16.4 saat	Kesik kesik	87-98	-	85-92 ^b	15-100	(Hasar ve ark., 2009b)
1200	-	-	70-170 saat	Tankta aerobik/anoksik bölmeler	90-99	-	-	10-150	(Svojitzka ve ark., 2009)
-	2000-3000 540-570 ^a	-	1 gün	Kesik kesik	-	~97	-	13 (TKN)	(Ratanatamskul ve Nilthong, 2009)
662±176	-	-	1-3.5 gün	Sürekli	>99	-	-	~0-8	(Sadri ve ark., 2008)
1000-1700	1300-1900	-	24 saat	Sürekli	60-75	60-75	-	400-450	(Visvanathan ve ark., 2007) ^c
210±90 ^d	-	240±80	2-5 gün	24 saatlik döngü: 2-3 saat havalandırma yok	>97	-	50-60	2.4±2.2 ^d	(Laitinen ve ark., 2006)

^a Amonyak sıyırma veya besin seyreltmesinden sonra MBR'deki konsantrasyonlar^b Toplam azot (TN), organik N içermez (sadece NO₂⁻ + NO₃⁻ + NH₄⁺)^c Termofilik MBR (45°C)^d Hem amonyak (NH₃) hem de amonyum (NH₄⁺) içerir

HBS(HRT): hidrolik bekleme süresi

Sızıntı suyu arıtmada MBR performansını etkileyen anahtar parametreler

Çizelge 2.9, AnMBR'lerin düzenli depolama sızıntı suyu arıtmada biyolojik proses performansını etkileyen işletme parametreleri hakkında özet bilgiler içermektedir (Abuabdou ve ark., 2020).

Çizelge 2.9. Depolama sahası sızıntı suyunun AnMBR ile arıtımında biyolojik proses performansını etkileyen işletme parametreleri

<i>İşletme parametreleri</i>	<i>Açıklama (Optimizasyon değerleri)</i>	<i>Atıksu türü</i>	<i>Kaynak</i>
HBS	Yüksek verim için uzun HBS teşvik edilir/desteklenir. (11.8 gün >HBS> 1.5 gün).	Depolama sızıntı suyu	(Lin ve ark., 2013)
OYH	Daha yüksek OYH iyi performans sağlar. KOİ giderimi sürekli prosesle devamlı geliştirildi. AnMBR, OYH artışı sırasında arıtmanın başlangıcında stabil bir mikrobiyal çeşitliliğe sahipken, yüksek OYH bakteri çeşitliliğini azaltır. OYH 2.5 kg KOİ/m ³ /gün'den fazla.	Depolama sızıntı suyu	(Ahmed ve Lan, 2012; Mnif ve ark., 2012; Lin ve ark., 2013)
ÇBS	Daha uzun ÇBS daha yüksek performans sağlar (70.5>ÇBS>20 gün).	Depolama sızıntı suyu	(Trzcinski ve Stuckey, 2009)
pH	Anaerobik parçalanma ideal olarak pH 6.5-8.5 aralığında gerçekleşir, bu nedenle AnMBR işlemi yaklaşık nötr pH'da (7.0<pH<8.0) çalışır.	Genel olarak atık su	(Weiland, 2010; Sanguanpak ve ark., 2015)
BOİ/KOİ oranı	Yeni sızıntı suyu için BOİ/KOİ oranındaki azalma verimliliği düşürdü. (BOİ/KOİ>0.40) Stabilize sızıntı suyu için BOİ/KOİ oranı (BOİ/KOİ<0.2) değerinde önemsiz hale gelir.	Depolama sızıntı suyu	(Ahmed ve Lan, 2012)
Sıcaklık	Metanogenez fazı yüksek sıcaklıklarla düzeldi. Yüksek sıcaklık, çamur deflokülasyonu ve HPM salınımı nedeniyle membran akısının azalmasına neden olur. 35°C ve 20°C'de %90'a yakın KOİ giderme verimleri kaydedildi.	Belediye atıksu	(Ndegwa ve ark., 2008; Ozgun ve ark., 2013; Gaur ve Suthar, 2017)

OYH: organik yükleme hızı, HBS: hidrolik bekleme süresi, ÇBS: çamur bekleme süresi
HPM: hücre dışı polimerik maddeler, AAKR: anaerobik ardışık kesikli reaktör

Çözelti pH'ı ile ilgili olarak yüksek asidik veya oldukça bazik çözeltiler, MK'lerin çözünürlüğünü etkilediği ve aynı zamanda mikrobiyal topluluğun büyümesini engellediğinden dolayı MK'lerin gideriminde önemli bir rol oynar (Cirja ve ark., 2007).

MK'lerin mikrobiyal büyümesi ve aktivitesinin yanı sıra çözünürlüğü ve diğer fizikokimyasal özellikleri sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenir. Lesjean ve ark. (2005), geleneksel AAT'de 12-25°C arasındaki sıcaklık değişiminin MK'lerin bozulma sürecinde çok az değişiklik gösterdiğini veya hiç değişiklik göstermediğini bildirirken MBR için giderim oranlarının mevsimsel değişikliklerden büyük ölçüde etkilendiğini bildirmiştir.

MBR işleminde orta derecede inatçı olduğu bildirilen bazı hidrofilik bileşikler için 10°C'de daha düşük ve daha değişken giderim verimi gözlenmiştir.

Ağır metallerin membran biyoreaktörler kullanılarak arıtılmasına yönelik literatür çalışmaları, yüksek giderim verimleri sağlandığını göstermektedir (Çizelge 2.10). Yapılan bir çalışmada granül aktif karbonun eklenmesinin, ağır metallerin ve MK'lerin giderilmesini ve biyoflokülasyonun yanı sıra flokların parçacık boyutunu arttırdığı ve böylece daha düşük kirlenme oranını sağladığı bulunmuştur (Wang ve ark., 2014).

Çizelge 2.10. Depolama sızıntı sularından ağır metallerin gideriminde MBR performansı

<i>Kaynak</i>	<i>Atıksu türü</i>	<i>Metal</i>	<i>Giriş konsantrasyonu (µg/L)</i>	<i>Giderim, %</i>
(Santinelli ve ark., 2012)	Depolama sızıntı suyu	Krom	136	93
		Nikel	48.6	58
(Fatone ve ark., 2008)	Atıksu	Krom	12-41	50'ye kadar
		Bakır	8-44	61'e kadar
		Nikel	21-65	22'ye kadar
(Brown ve ark., 2013)	Kompost sızıntı suyu	Alüminyum	39800	99.9
		Arsenik	634	97
		Baryum	1190	98.9
		Bor	4890	82.7
		Krom	401	98.8
		Kobalt	220	97.3
		Demir	50	99.9
		Kurşun	811	99.9
		Mangan	51000	99.9
		Molibden	147	93.2
		Nikel	589	88.8
		Stronsiyum	27100	89.2
		Titanyum	1370	99.5
		Vanadyum	136	98.5
		Çinko	13500	99.5
(Wang ve ark., 2014)	Depolama sızıntı suyu	Kadmiyum	0.12-0.2	54
		Krom	0.12-0.2	16.1
		Bakır	0.09-0.16	11.1
		Demir	0.028-0.048	90
		Kurşun	0.09-0.16	57.7
		Magnezyum	2.58-3.93	52
		Potasyum	50.3-69.7	1.4
		Sodyum	10.32-15.84	0.3

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. İzlenen uçucu ve yarı uçucu mikrokirleticiler

Bu tezde, geleneksel kirleticilerle birlikte AB-SÇD’de belirtilen öncelikli kirleticiler listesindeki MK’lerden uçucu ve yarı uçucu özelliğe sahip kirleticiler seçildi. Listede yer alan yarı uçucu türdeki PAH bileşiklerinden 8 adet, pestisitlerden 3 adet ve ftalat esterlerden ise 1 adeti seçilerek çalışıldı. Liste haricinde 2 adet ftalat ester türü daha incelendi. Uçucu MK’ler olarak ise AB-SÇD listesinde bulunan 2 adet VOC dışında 28 adet uçucu VOC daha çalışılmıştır. Belirlenen uçucu ve yarı uçucu MK’ler, sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez çalışmasında analiz edilen uçucu MK’ler (VOC)

1. Benzene	2. o-Xylene
3. cis-1,2-Dichloroethene(Z)	4. trans-1,3-Dichloropropene(E)
5. Trichloroethene	6. Chlorobenzene
7. Chloroform	8. 1,1,2-Trichloroethane
9. Tetrachloroethene	10. Styrene
11. 1,2-Dichloropropane	12. 1,2-Dibromoethane
13. Toluene	14. Dibromochloromethane
15. 1,2-Dichloroethane	16. 1,3-Dichlorobenzene
17. Ethylbenzene	18. Bromoform
19. cis-1,3-Dichloropropene(Z)	20. 1,4-Dichlorobenzene
21. m-Xylene	22. 1,1,2,2-Tetrachloroethane
23. p-Xylene	24. 1,2-Dichlorobenzene
25. Bromodichloromethane	26. 1,2,4-Trichlorobenzene
27. Isopropylbenzene	28. 1,2-Dibromo-3-chloropropane

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında analiz edilen yarı uçucu MK’ler

Kirletici grubu	Analitler	Kısaltma
PAH	Naphthalene	NAP
	Anthracene	ANT
	Fluoranthene	FLU
	Benzo[b]fluoranthene	B[b]F
	Benzo[k]fluoranthene	B[k]F
	Benzo(a)pyrene	B[a]P
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	I[1,2,3-cd]P
	Benzo[g,h,i]perylene	B[g,h,i]P
Ftalat ester	Benzyl butyl phthalate	BBP
	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP
	Di-n-octyl phthalate	DNOP
Pestisit	Chlorpyrifos	-
	Chlorfenvinphos	-
	Atrazine	-

3.1.2. Kullanılan malzeme ve kimyasallar

Uçucu MK analitleri çoklu bileşen standart şeklinde Accustandard'dan satın alınmıştır. Yarı uçucu grubunda yer alan atrazine, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(k)fluoranthene ve fluoranthene standartları Dr. Ehrenstorfer'den; Di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), benzyl butyl phthalate (BBP), Di-n-octyl phthalate (DNOP), anthracene, indeno(1,2,3-cd)pyrene ve naphthalene Sigma Aldrich'den satın alınmıştır. Vekil (surrogate) standart (2-fluorophenol, nitrobenzene-D5, 2-fluorobiphenyl, 2,4,6-Tribromophenol, p-Terphenyl-D14) ve iç standart (Acenaphthene-D10, chrysene-D12, naphthalene-D8, perylene-D12, phenanthrene-D10) çoklu bileşen standartları şeklinde Accustandard'dan satın alınmıştır.

Sızıntı suyu numunelerinden MK'lerin ekstraksiyonunda kullanılan dichloromethane ve n-hexane; ekstraktların temizliğinde (clean-up işlemi) kullanılan silika jel, cam yünü, sodyum sülfat ve uçucu MK'lerin analizinde kullanılan NaCl Merck'den (Germany) temin edilmiştir.

Sızıntı suyunda askıda katı madde tayinleri için kâğıt filtre (Sartorius-Germany, grade: 389, 110 mm.), nitrat analizleri için nitrat kitleri (LCK 339), amonyum analizleri için amonyum kitleri (LCK 303) kullanılmıştır. pH ayarlanması ve geleneksel parametrelerin analizinde kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Çalışmalarda kullanılan cihaz ve malzemeler liste halinde Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Tez çalışması boyunca kullanılan bazı cihaz ve malzemeler

<u>Cihaz ve Malzeme</u>	<u>Marka</u>	<u>Kullanım amacı</u>
GC-MS	Agilent	Uçucu ve yarı uçucu MK analizi
ICP-MS	PERKİN Elmer Elan Drc-e	Ağır metal analizi
Geri soğutuculu döner buharlaştırıcı sistemi	SCIOLOGEX RE 100 Pro	Ekstraksiyon ve numune deriştirme
Kimyasal standartlar ve analitik çözücüler	Accustandard Dr. Ehrenstorfer, Merck	Mikrokirletici analizi
Clean-up kolonları ve ayırma hunileri	Isolab	Ekstraksiyon
2 ml ve 20 ml'lik vialler	Agilent	Mikrokirletici analizi
UV-Vis. spektrofotometre	HACH LANGE DR 5000	Spektrofotometrik analiz
İletkenlik ölçüm cihazı	WTW Cond7110 inoLab	İletkenlik ölçümü
pH metre	WTW pH 315i	pH ölçümü
Etüv	Nüve FN 400	Katı madde analizi
Mikro pipet seti	Brand - Transferpette	Numune transferi
Hassas terazi	OHAUS Adventure Pro	Tartım
Termoreaktör	HACH DRB 200	KOİ analizi
Kâğıt filtreler	Sartorius	Katı madde analizi

3.1.3. Numune alınan sızıntı suyu arıtma tesisleriyle ilgili genel bilgiler

Tez çalışmasında analiz edilen numunelerin temini için, İstanbul Çevre Koruma ve Atık Maddeleri Değerlendirme Sanayi ve Ticaret A.Ş. (İSTAÇ) genel müdürlüğüne bağlı sızıntı suyu arıtma tesisi; İzmit Atık ve Artıkları Arıtma Yakma ve Değerlendirme A.Ş. (İZAYDAŞ) genel müdürlüğüne bağlı sızıntı suyu arıtma tesisi ve Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi genel müdürlüğüne bağlı Hamitler sızıntı suyu arıtma tesisi ile iletişime geçilerek gerekli yasal izinler alındı. Sızıntı suları uzun zamanda oluştuğu için içerdiği bileşenler ve kirletici konsantrasyonları günler, hatta 1-2 aylık sürelerde çok değişmemektedir. Bu yüzden dört mevsimi karakterize etmek üzere, 3 aylık periyotlarla mevsimsel olarak yılda toplamda 4 defa sızıntı suyu arıtma tesislerinin (SAT) farklı kademelerinden anlık numuneler alındı. Mevsimsel konsantrasyon değişimleri arasında anlamlı bir fark olmaması ($p>0.1$) sebebi ile sonuçlar ortalama konsantrasyonlar üzerinden verilmiştir. Analiz sonuçlarında Q testine göre anlamsız olan veriler ortalama dışında bırakılmıştır.

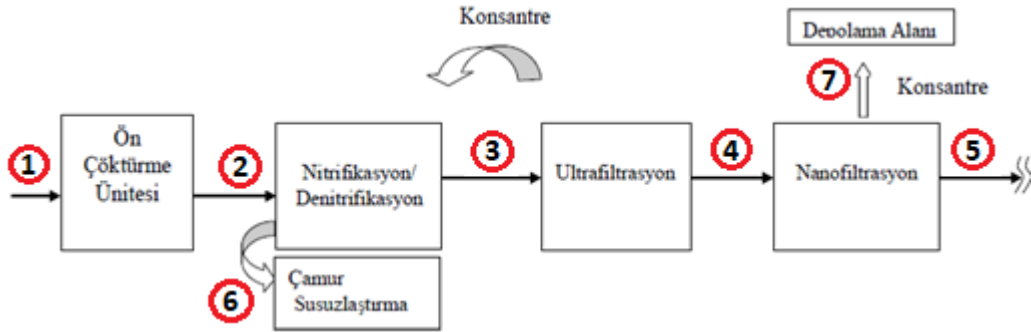
İSTAÇ Kömürcüoda sızıntı suyu arıtma tesisi

İstanbul'da Avrupa ve Asya yakası olmak üzere belediye atıklarının bertaraf edildiği iki adet düzenli depolama tesisi bulunmaktadır. İstanbul'da geri kazanılamayan günlük ortalama 18000 ton çöpün 12000 tonu Avrupa yakasında Silivri-Seymen (Odayeri) Atık Bertaraf Tesisi'nde, 6000 tonu ise Asya yakasındaki Şile-Kömürcüoda Katı Atık Bertaraf Tesisi'nde düzenli depolanarak bertaraf edilmektedir. Tez kapsamında temin edilen numuneler Kömürcüoda SAT'dan alınmıştır. Tesis, 2008 yılından itibaren faaliyette olup ön çöktürme, membran biyoreaktör (nitrifikasyon-denitrifikasyon ve ultra filtrasyon), nano filtrasyon ünitesi ve çamur susuzlaştırma ünitelerinden oluşmaktadır. Şekil 3.1'de uydu görüntüsü verilen Asya yakası Kömürcüoda Düzenli Depolama Sahası'nda yer alan SAT ile günde yaklaşık 2000 m³ çöp sızıntı suyu arıtılarak alıcı ortama verilmektedir.

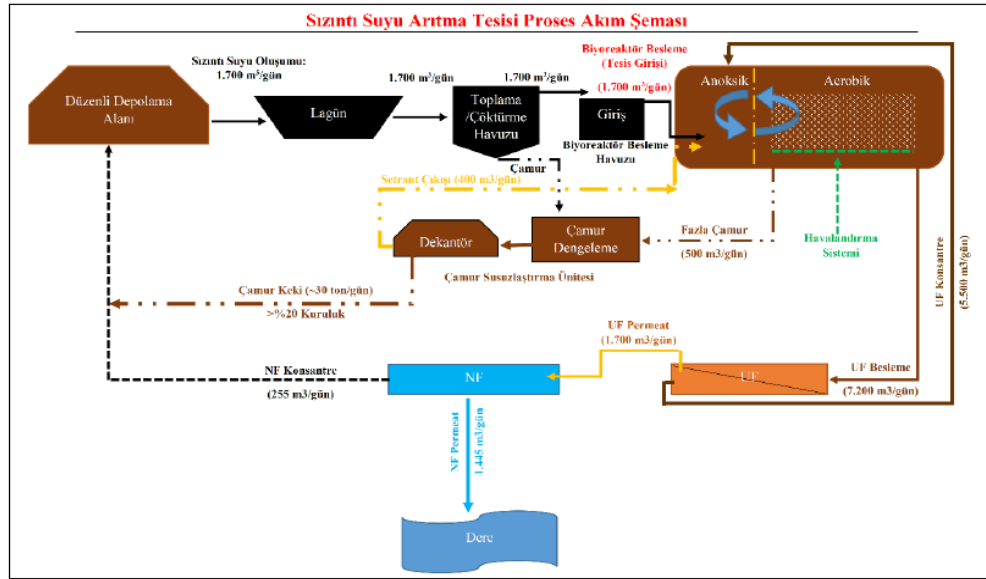


Şekil 3.1. İSTAÇ Kömürcüoda katı atık bertaraf tesisi düzenli depolama alanı ve SAT'ın uydu görüntüsü (Fotoğraf, Google Earth'ten alınmıştır.)

Tez çalışmaları kapsamında, İSTAÇ SAT'dan numunelerin alındığı üniteler Şekil 3.2'de ve tesisin detaylı proses akım şeması Şekil 3.3'te verilmiştir. Tesisin arıtma ünitelerine ve tesise ait bazı fotoğraflar ise sırasıyla Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.2. İSTAÇ Kömürcüoda SAT numune alma noktaları (Akım şeması www.istac.com.tr'den uyarlanmıştır.)



Şekil 3.3. İSTAÇ Kömürcüoda SAT proses akım şeması (Akım şeması İSTAÇ'tan alınmıştır.)



Şekil 3.4. İSTAÇ SAT numune alma noktalarına ait fotoğraflar; a) Lagün/ön çöktürme, b) Lagün çıkışı, c) Biyoreaktör çıkışı, d) UF, e) NF, f) Dekantör girişi, g) Konsantre/depolama alanı



Şekil 3.5. İSTAÇ SAT'ın farklı kademelerine ait fotoğraflar

İZAYDAŞ sızıntı suyu arıtma tesisi

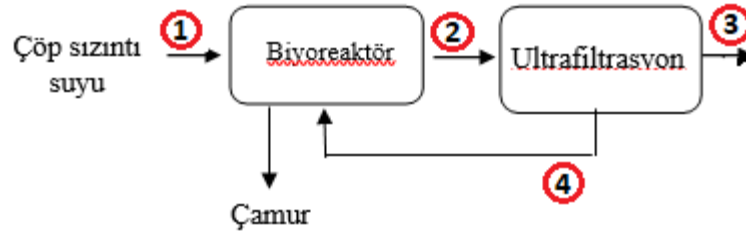
Kocaeli Büyükşehir Belediyesi iştiraklerinden İZAYDAŞ, evsel atık depolama alanlarından çıkan çöp sızıntı sularının arıtımında önemli bir misyon yüklenmiştir. Kocaeli'nin evsel çöplerinin depolandığı İzmit Solaklar'daki depolama alanlarında, 4 milyon tonu aşkın evsel atık bulunmaktadır (İZAYDAŞ, 2013). Oluşan çöp sızıntı suyunun arıtılması için tasarım debisi 500 m³/gün olan MBR (biyolojik arıtma + ultra filtrasyon) ve nano filtrasyon ünitelerini içeren SAT kurulmuştur (Şekil 3.6). Arıtma

tesisinin tasarımında doğrudan alıcı ortama verilebilecek veya tesis içi yol yıkama/tozuma önleme vb. amaçlarla kullanılabilecek kalitede su üretilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 3.6. İZAYDAŞ düzenli depolama alanı ve SAT'ın uydu görüntüsü (Fotoğraf, Google Earth'ten alınmıştır.)

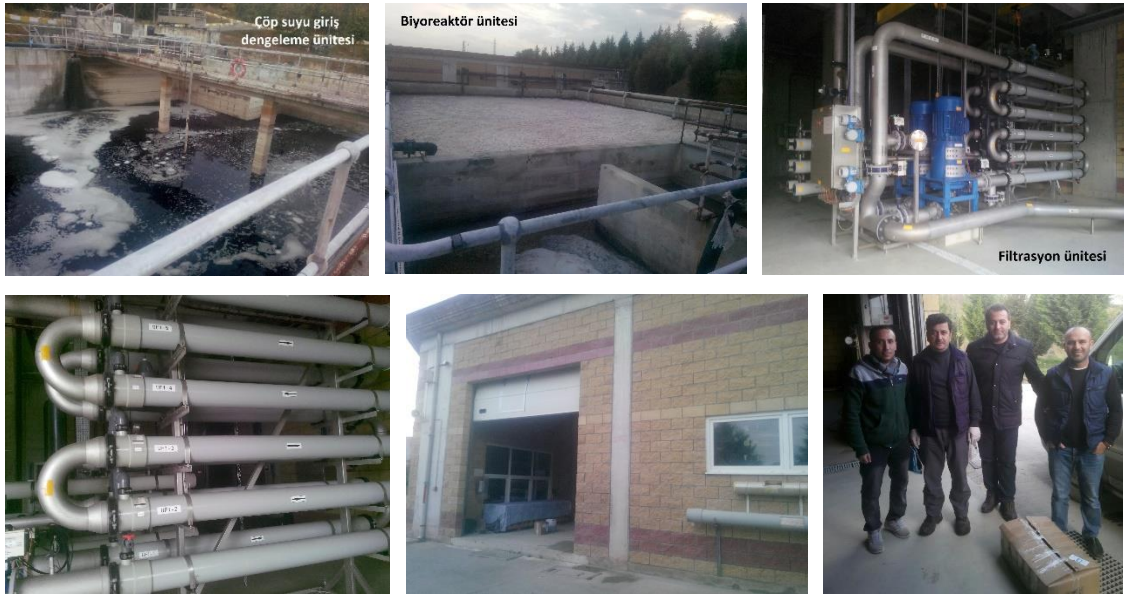
Tesisten numunelerin alındığı ünitelerin belirtildiği İZAYDAŞ sızıntı suyu arıtma tesisinin akım şeması Şekil 3.7'de; tesisin arıtma ünitelerine ve tesise ait bazı fotoğraflar ise sırasıyla Şekil 3.8'de ve Şekil 3.9'da verilmiştir. Tesisten numune alındığı dönemlerde nano filtrasyon üniteleri çalışmadığı için numune alınamamıştır.



Şekil 3.7. Kocaeli İZAYDAŞ SAT akım şeması ve numune alma noktaları



Şekil 3.8. İZAYDAŞ SAT numune alma noktalarına ait fotoğraflar; a) Çöp suyu giriş, b) Aerobik çıkışı/bioreaktör çıkışı, c) UF çıkışı, d) UF geri devir/anoksik havuz

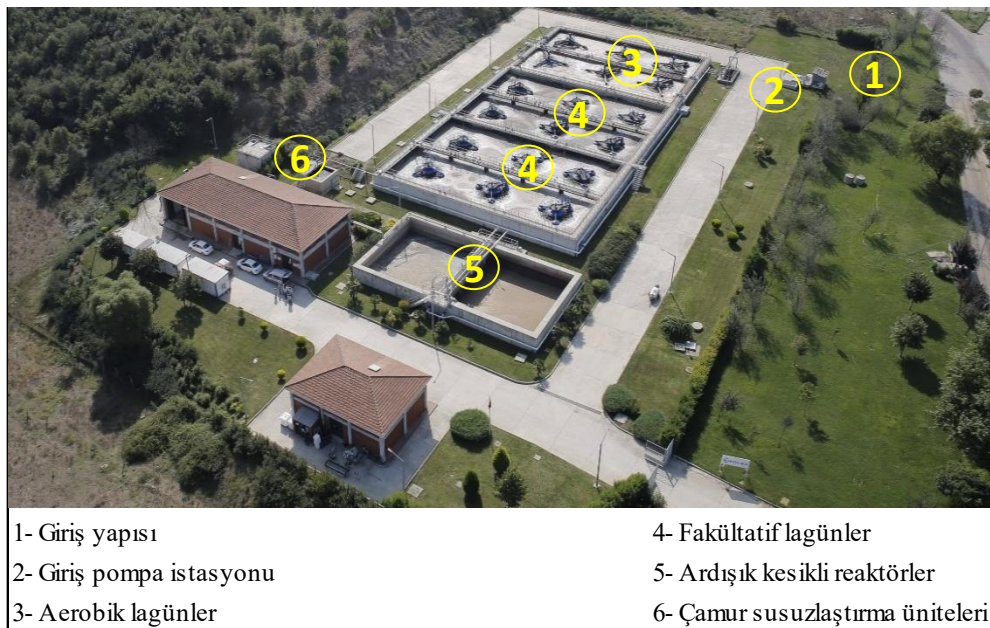


Şekil 3.9. İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerine ve çalışanlarına ait fotoğraflar

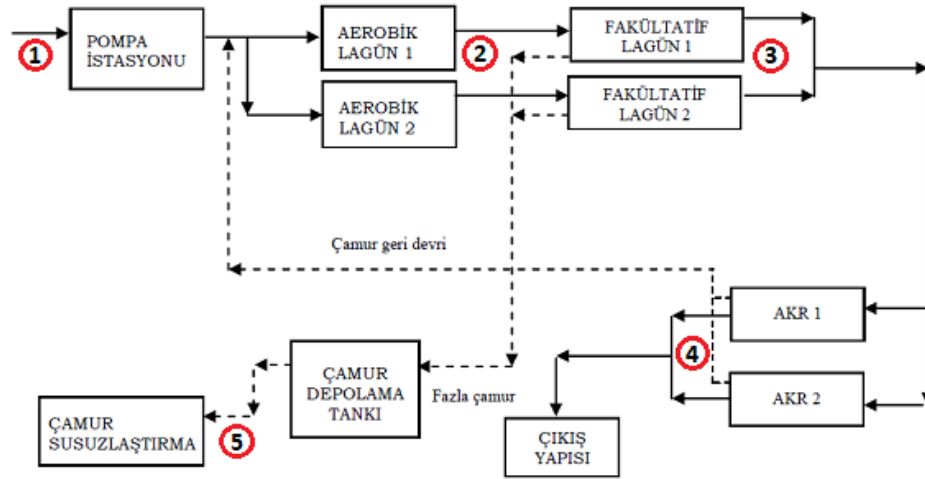
Hamitler sızıntı suyu arıtma tesisi

Bursa’da evsel katı atıklar Mayıs 1996’dan itibaren şehrin kuzeybatısında 77 hektar alan üzerine toplam 20 milyon ton nihai depolama kapasitesiyle kurulan Hamitler Katı Atık Depolama Sahası’nda depolanmaktadır. Bursa Hamitler Sızıntı Suyu Arıtma Tesisi 2004 yılında 500 m³/gün kapasiteli, aerobik ve fakültatif lagün ve ardışık kesikli aktif çamur sistemlerini içeren paralel 2 hattan oluşan 3 kademeli biyolojik arıtma ve çamur susuzlaştırma ünitelerini içermektedir. Tesisin üstten görünümü Şekil 3.10’da verilmiştir. Tesis çıkışı KOİ değeri aylık ortalama 3000 mg/L olacak şekilde işletilmekte ve arıtılan sızıntı suyu kanalizasyona deşarj edilerek Bursa-Batı Atıksu Arıtma Tesisine iletilmektedir (Aydoğan ve ark., 2007).

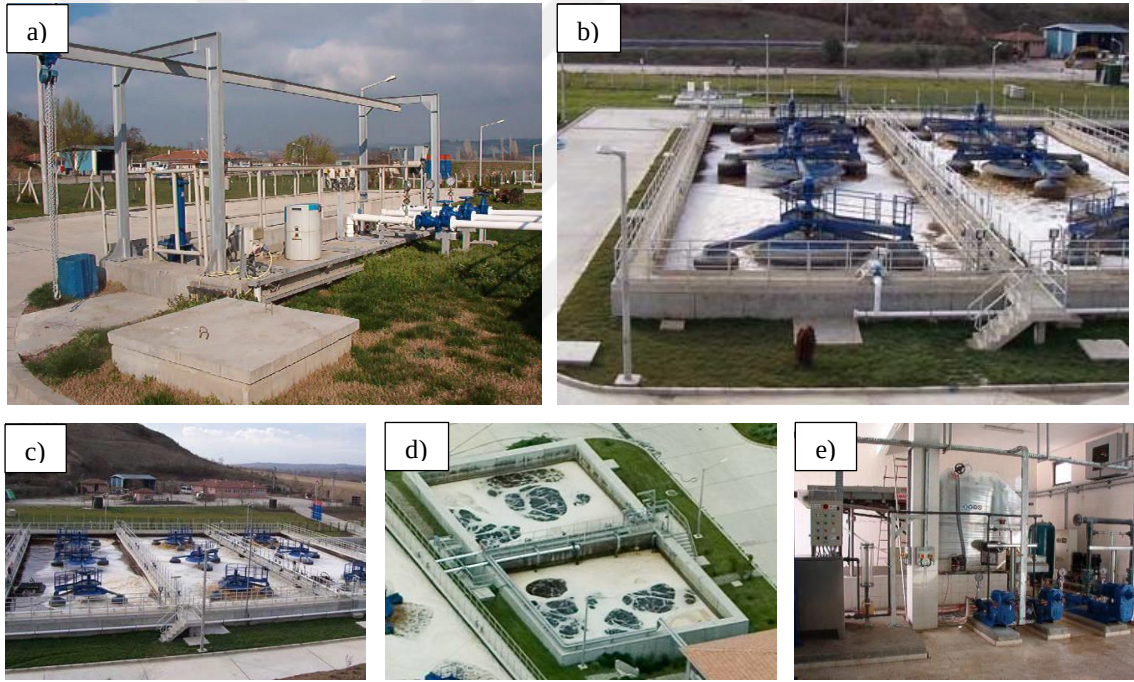
Tesise pompa istasyonu ile alınan sızıntı suyu önce tam karışimli aerobik lagünlere ve daha sonra üst tarafı aerobik, alt tarafı anaerobik koşullarda çalışacağı düşünüldükçe tasarlanmış fakültatif lagünlere alınır. Sızıntı suyu buradan cazibe ile Ardışık Kesikli Reaktörlere (AKR) geçer. Sırasıyla dolum/havalandırma/çöktürme/deşarj/çamur atımı fazlarında çalıştırılan AKR’lerde aerobik olarak arıtılan sızıntı suyu deşarj edilir. Aerobik ve fakültatif lagünlerin amacı sızıntı suyundaki organik maddenin giderimi ve üretilen fazla çamurun anaerobik stabilizasyonudur. AKR’ler ile aerobik ve fakültatif lagünlerde giderilemeyen organik maddenin nihai arıtımı hedeflenmiştir. Numune alma noktalarının belirtildiği Hamitler sızıntı suyu arıtma tesisinin akım şeması Şekil 3.11’de; tesisin arıtma ünitelerine ait fotoğraflar ise Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3.10. Hamitler SAT’ın üstten görünümü (Fotoğraf, Google Earth’ten alınmıştır.)



Şekil 3.11. Bursa Hamitler SAT akım şeması ve numune alma noktaları (Akım şeması, Kaşıkçı ve Çallı'dan (2011) alınmıştır.)



Şekil 3.12. Hamitler SAT numune alma noktalarına ait fotoğraflar; a) Pompa istasyonu giriş, b) Aerobik lagün çıkış, c) Fakültatif lagün çıkış, d) AKR çıkış, e) Çamur susuzlaştırma giriş (Fotoğraflar, Kaşıkçı ve Çallı'dan (2011) alınmıştır.)

Tesislerde numune alınan üniteler özetle Çizelge 3.4'te verilmiş olup her mevsimde 3 tesisten toplamda 16 adet numune alındı. İSTAÇ Kömürcüoda SAT ve İZAYDAŞ SAT için yatırım maliyeti, elektrik enerjisi kullanımı ve işletme maliyeti verileri sırası ile 7,000,000 \$ ve 3,570,000 \$, 25 kWh/m³ ve 18 kWh/m³, 5 \$/m³ ve 3 \$/m³ olarak bildirilmiştir. Numune alınan SAT'lara ait bazı işletme parametreleri Çizelge 3.5-Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Sızıntı suyu arıtma tesislerinde numune alınan üniteler

<u>İSTAÇ SAT</u>	<u>İZAYDAŞ SAT</u>	<u>Hamitler SAT</u>
1. Ham sızıntı suyu	1. Ham sızıntı suyu	1. Ham sızıntı suyu
2. Dengeleme lagünü	2. Biyoreaktör çıkışı	2. Aerobik lagün çıkışı
3. Biyoreaktör çıkışı	3. UF çıkışı	3. Fakültatif lagün çıkışı
4. UF çıkışı	4. UF geri devir/anoksik havuz	4. AKR çıkışı
5. NF çıkışı		5. Çamur susuzlaştırma girişi
6. Dekantör girişi		
7. NF konsantresi		

Çizelge 3.5. İSTAÇ SAT işletme verileri

Ünite/parametre	İşletme şartları	Ünite/parametre	İşletme şartları
Dengeleme ve ön çöktürme havuzu		Ultra Filtrasyon (UF)	
Debi	1700-2000 m ³ /gün	Membran türü	Çapraz akış (PVDF)
HBS	~27 gün	Akı	72 L/m ² .sa
Oluşan çamur	200 t/yıl	Pompa basıncı	>1.5 bar
Ardışık kesikli biyoreaktör (A/O)		Besleme suyu debisi	500 m ³ /sa
Çözünmüş oksijen	Anoksik: <0.5 mg/L	Ürün suyu debisi	80-95 m ³ /sa
	Aerobik: >2 mg/L	Geri yıkama frekansı	1/8 sa
pH	7.5-8.5	Kaset/Modül sayısı	8 kaset, 48 modül
ORP	Anoksik: -300-50 mV	Nano Filtrasyon (NF)	
	Aerobik: 50-300 mV	Membran türü	Çapraz akış, spiral sarımlı (PES) (Pentair, X-Flow)
HBS	~15 gün	Akı	16 L/m ² .sa
Çamur yaşı (SRT)	>20 gün	Pompa basıncı	<18 bar
MLSS	8-15 g/L	Besleme suyu debisi	80-96 m ³ /sa
Geri devir oranı	25*Q	Ürün suyu debisi	70-80 m ³ /sa
ÇHİ	60-70 mL/L	Konsantre suyu debisi	~15 m ³ /sa
Oluşan çamur	30 t/gün	Seri/Kademe/Modül sayısı	3/5 (duble)/60 modül
Çamur katı madde	%20	Top. geri kazanım	%85

Çizelge 3.6. İZAYDAŞ SAT işletme verileri

<u>Ünite/parametre</u>	<u>İşletme şartları</u>
Besleme debisi	500 m ³ /gün
<i>Biyoreaktörler</i>	
Çözünmüş oksijen	ort. 2 mg/L
pH	6.5-8.5
HBS	5 gün
Çamur yaşı	10 gün
MLSS konsantrasyonu (Askıda katı)	ort. 8 g/L
<i>Ultra Filtrasyon (UF)</i>	
Membran tipi	PVDF (Pentair, X-Flow Compact 27)
Akı değeri	50 L/m ² .sa
Pompa basınçları	5-6 bar
Besleme suyu debisi	120 m ³ /sa
Ürün suyu debisi	20 m ³ /sa (2 modül toplamı)
Geri devir su debisi (biyoreaktöre)	100 m ³ /sa
Geri yıkama sıklığı	8 saatte 1, ayda 1 kez kimyasal yıkama
Kullanılan temizleme kimyasalı	Sitrik asit, HCl, NaOH, NaOCl
Modül ve membran sayısı	2 modül, 6 membran/modül

Çizelge 3.7. Hamitler SAT işletme verileri

Ünite/parametre	İşletme şartları		
Tesis günlük debisi (m³/gün)	Tasarım: 500 m³/gün, İşletme: 200~700 m³/gün		
Biyolojik reaktörler			
	Aerobik Lagün	Fakültatif lagün	AKR
Çözünmüş oksijen (mg/L)	1.2-2.1	0.5-1.0	1-1.5
pH	7.9	8.3	8.4
Hidrolik bekleme süresi (Gün)	6.7	20.2	4.7
	1.680 m³ x 2	5.040 m³ x 2	1.176 m³
Çamur yaşı	Tasarım: 6.72 gün İşletme: 5-7 gün	Tasarım: 10 gün İşletme: 9-11 gün	Tasarım: 25.3 gün İşletme: 20-28 gün
MLSS konsantrasyonu (mg/L)	4871-10704	1077-4465	2831-5770
F/M, g ⁻¹	0.1-0.3	0.02-0.04	0.06-0.07
Hacimsel Yükleme, kgBOİ/m³g	0.2-1.5	0.03-0.15	0.2-0.5
Geri devir oranı	-	-	%50
Çamur susuzlaştırmaya giden çamur			
Çamur miktarı (ton/yıl)	768 ton	203 günün ortalaması. Her gün veya düzenli olarak çamur çekilmemektedir	
Çamur katı maddesi	429 ton kuru madde	265 günlük değerlerin toplamı	
Çamur katı madde oranı	%KM: %32	170 analizin ortalaması	

3.1.4. Numunelerin temini ve muhafazası

Sızıntı suyu arıtma tesislerine ait tesis kademelerinden daha önce belirtilen periyotlarda amber cam şişelerle alınan sızıntı suyu numuneleri, analiz öncesinde ön işlemleri (ekstraksiyonları) yapılmıyaya kadar +4°C’de muhafaza edildi. Üç farklı SAT’tan alınan numunelere ait fotoğraflar Şekil 3.13’te verilmiştir. Özellikle VOC’lerin analizi öncesinde, analitlerin su dışına çıkmaması, headspace vialinin camı ile reaksiyona girmemesi ve numunenin biyolojik olarak bozunmaması için numunelerin +4°C’de tutulmasına ve numune saklama alanında çözücü buharı olmamasına dikkat edildi. Yarı uçucu analizi için numune ekstraktları, 4 haftayı aşmayan sürelerde GC-MS’de analiz edildi. Numunelerin analizinde kalibrasyon işleminde kullanılan metotlar kullanıldı.



Şekil 3.13. Tesislerden alınan numunelere ait fotoğraflar; a) İSTAÇ SAT, b) İZAYDAŞ SAT, c) Hamitler SAT

3.2. Yöntem

Yarı uçucu MK’ler (PAH, ftalat esterler, pestisitler) ve uçucu MK’lerin analizleri Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi’nde (İLTEK) bulunan gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazında bizzat yapıldı ve ağır metallerin analizleri ise yine İLTEK bünyesinde bulunan ICP-MS laboratuvarından

hizmet alınarak yaptırıldı. Bunların dışında sızıntı suyu numunelerinde pH, iletkenlik, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), nitrat (NO_3^-), amonyak (NH_4^+), toplam katı madde (TKM) ve askıda katı madde (AKM) gibi klasik kirletici parametre analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Metallerin analizinde uygulanan metotlar

Metal/ağır metal analizi için alınan numuneler asitlendirildikten sonra analiz edilene kadar 4°C’de saklanmıştır. Numunelerin metal ölçümü için EPA 3051A metoduna göre mikrodalga yöntemi ile parçalama işleminin ardından EPA 200.8 metoduna göre analiz gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.8). Numuneler 0.45 µm membran fitreden süzildükten sonra ekstraksiyon işlemi için 1 mL numune üzerine 9 ml analitik saflıkta nitrik asit eklenerek basınca dayanıklı teflon kaba konulmuş ve 15 dk mikrodalga fırında çözündürme işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan numuneler tekrar 0.45 µm membran fitreden süzülerek gerekli ise seyreltme işlemi yapıldıktan sonra ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRC-e) kullanılarak metal içerikleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.8. Ağır metal ölçümünde uygulanan standart yöntemler ve elde edilen hassasiyet değerleri

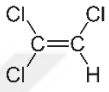
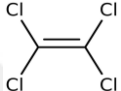
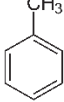
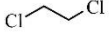
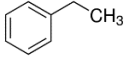
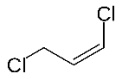
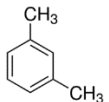
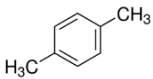
Ağır metaller	Cihaz	Metot	Ekstraksiyon	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	R ²	Geri kazanım (%)	RSD (%)
Krom	ICP-MS	EPA 200.8	EPA 3051A	17	50	>0.999	92.7	4.3
Nikel							93.0	4.0
Bakır							95.5	3.9
Arsenik							93.4	3.7
Kadmium							95.0	4.4
Kurşun							95.0	4.1

3.2.2. Uçucu mikrokirleticilerin analizinde uygulanan metotlar

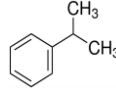
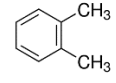
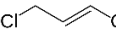
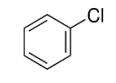
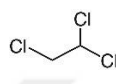
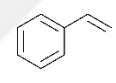
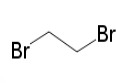
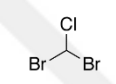
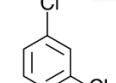
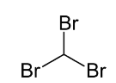
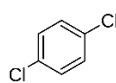
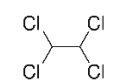
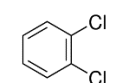
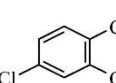
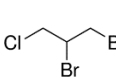
Tez çalışması kapsamında analizi yapılan hedef uçucu analitlerin kimyasal yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.9’da verilmiştir. Çoklu bileşen standardı şeklinde ticari olarak temin edilen uçucu özelliğe sahip analitlere ait standart çözeltilerin hazırlanmasında çözücü olarak metanol kullanıldı. Öncelikle 200 mg/L (ppm) konsantrasyonundaki ana stok çözeltilerinden 0.02-0.2-1-5-10-25-50 ppm olacak şekilde ara stok çözeltiler oluşturuldu. İç standart (internal) ise 1 ppm olarak hazırlandı. Bu çözeltiler, 10 ml’lik headspace cam şişeleri içerisinde hazırlandı ve buzdolabında -20°C’de muhafaza edildi. Uçucu analitlerin kayıplarını önlemek amacıyla kalibrasyon

çözeltilerinin bulunduğu şişelerin ağızları, PFTE kapaklarının yanı sıra silikon malzeme ile hava sızdırmayacak şekilde kapatılmıştır (Şekil 3.14).

Çizelge 3.9. Uçucu MK'lerin kimyasal yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri*

Analit (Mikrokirletici) adı	CAS No	Molekül formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kimyasal yapısı	log Kow
Benzene	71-43-2	C ₆ H ₆	78.11		2.13
cis-1,2-Dichloroethene(Z)	156-59-2	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.94		1.86
Trichloroethene	79-01-6	C ₂ HCl ₃	131.4		2.61
Chloroform	67-66-3	CHCl ₃	119.38		1.97
Tetrachloroethene	127-18-4	C ₂ Cl ₄	165.83		3.40
1,2-Dichloropropane	78-87-5	C ₃ H ₆ Cl ₂	115.96		1.98
Toluene	108-88-3	C ₇ H ₈	92.14		2.73
1,2-Dichloroethane	107-06-2	C ₂ H ₄ Cl ₂	98.96		1.48
Ethylbenzene	100-41-4	C ₈ H ₁₀	106.17		3.15
cis-1,3-Dichloropropene(Z)	10061-01-5	C ₃ H ₄ Cl ₂	110.97		2.06
m-Xylene	108-38-3	C ₈ H ₁₀	106.16		3.20
p-Xylene	106-42-3	C ₈ H ₁₀	106.16		3.15
Bromodichloromethane	75-27-4	CHBrCl ₂	163.8		2.0

Çizelge 3.9. Uçucu MK'lerin kimyasal yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri* (devamı)

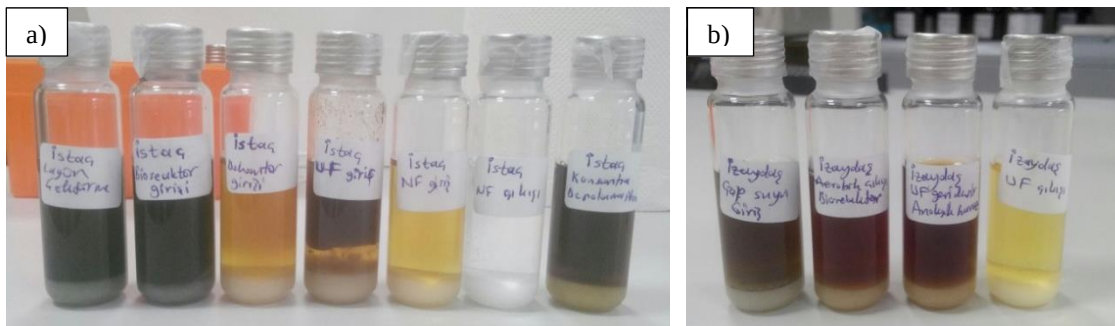
Isopropylbenzene	98-82-8	C ₉ H ₁₂	120.19		3.66
o-Xylene	95-47-6	C ₈ H ₁₀	106.16		3.12
trans-1,3-Dichloropropene(E)	10061-02-6	C ₃ H ₄ Cl ₂	110.97		2.03
Chlorobenzene	108-90-7	C ₆ H ₅ Cl	112.56		2.84
1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	C ₂ H ₃ Cl ₃	133.4		1.89
Styrene	100-42-5	C ₈ H ₈	104.15		2.95
1,2-Dibromoethane	106-93-4	C ₂ H ₄ Br ₂	187.86		1.96
Dibromochloromethane	124-48-1	CHBr ₂ Cl	208.28		2.16
1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147		3.53
Bromoform	75-25-2	CHBr ₃	252.73		2.40
1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	C ₆ H ₄ Cl ₂	147		3.44
1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	C ₂ H ₂ Cl ₄	167.8		2.39
1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	C ₆ H ₄ Cl ₂	147		3.43
1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.4		4.02
1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl	236.33		2.96

* Veriler <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> adresinden alınmıştır.



Şekil 3.14. VOC stok çözeltilerinin muhafazasında kullanılan malzemeler

Kalibrasyon çözeltileri, içinde 5 gr NaCl bulunan 20 ml'lik headspace vialine 9890 µl ultra saf su konulup, Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan VOC ara stok çoklu bileşen standartlardan 10 µl ve internal çoklu bileşen standarttan 100 µl ilave edilerek toplam 10 ml hacimlerde hazırlandı. Böylece 0.02-0.2-1-5-10-25-50 ppb şeklinde 7 adet kalibrasyon çözeltisi elde edildi. Uçucu analitlerin nicel analizi, iç standart (Çizelge 3.11) kullanılarak belirlendi. Bunun için iç standart konsantrasyonu 10 ppb olacak şekilde her bir çözeltiye 100 µl internal standart ilave edildi. Kalibrasyon çözeltileri hazırlanırken, VOC stok çoklu bileşen standartlarının ekleme (spike) işlemleri 10 µl'lik cam şırınga ile gerçekleştirildi. Kalibrasyon çözeltilerinden 25 ppb olanı, GC-MS cihazında SCAN modunda analiz edilerek analitlere ait piklerin kolonda tutulma süreleri (RT) belirlendi (Çizelge 3.11). Sahada örnekleme esnasında, içinde NaCl bulunan headspace viallere 9900 µl numune ve 100 µl internal standart eklenerek viallerin ağızları parafinle sıkıca kapatıldı ve soğuk zincir ile analizin yapılacağı laboratuvara ulaştırıldı (Şekil 3.15).



Şekil 3.15. Uçucu analitlerin Headspace analizi için alınan numunelerin viallenmesi; a) İSTAÇ SAT, b) İZAYDAŞ SAT

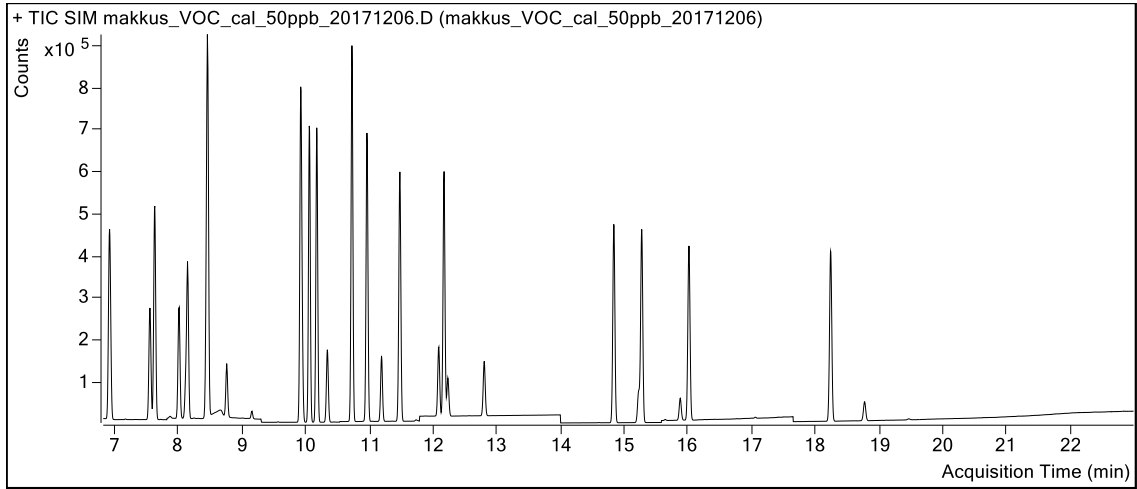
Uçucu analitlerin analizinde, Agilent DB-WAX (60m×0.25mm×0.25µm, 0-250°C) kapiler kolonu ile GC-MS Headspace ünitesi kullanıldı. Headspace ünitesi, çalkalama ve ısıtma gibi ön işlemleri analiz öncesinde gerçekleştirdiği için ayrıca bir ekstraksiyon işlemine gerek yoktur. Headspace ünitesinin çalışma koşulları için EPA method 5021A - “değişik örnek matrislerinde VOC’lerin Headspace analizi” (EPA, 2014) metodu kullanıldı. Bu metotta, headspace ünitesinde 85°C’de 15 dk boyunca ısıtma ve çalkalama işlemi uygulanarak kalibrasyon çoklu bileşen standardı/numune içerisinde bulunan tüm uçucu kirleticiler gaz faza geçirilip vialin üst boş kısmında toplandı (Şekil 3.16). Ardından gaz fazındaki kalibrasyon çözeltisi/numune, uçucu analitlerin analizlerine özel şırınga ve otosampler vasıtasıyla alınarak kolona split modda enjekte edildi. Ön işlemlerden sonra uçucu MK’lerin analiz metot şartları için Agilent firmasına ait “Environmental Volatiles using Headspace-GC/MSD Analyzer” (Szelewski, 2011) uygulama notları kullanılarak SIM modunda analitlerin kantitatif analizi gerçekleştirilip kalibrasyon verileri elde edildi. Uçucu MK’lerin analizinde kullanılan metot parametreleri Çizelge 3.10’da verilmiştir. Bütün uçucu analit piklerinin olduğu kromatogram Şekil 3.17’de, kalibrasyon verilerine ait kromatogramlarının karşılaştırılmış görseli ise Şekil 3.18’de verilmiştir.

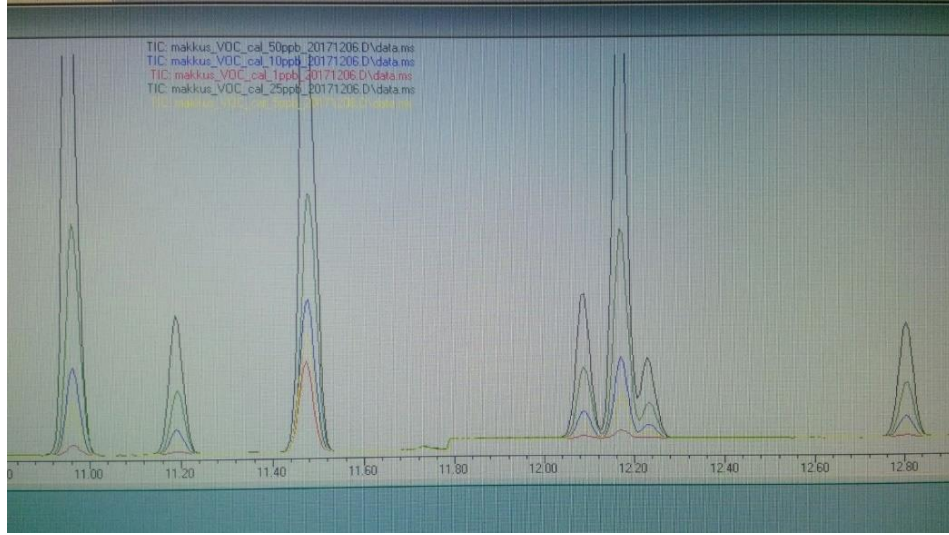


Şekil 3.16. Uçucu analitler için Headspace çalışması

Çizelge 3.10. Hedef uçucu MK'lerin analizinde uygulanan metot parametreleri

Inlet			
Sıcaklık	250°C		
Basınç	19 psi		
Toplam akış hızı	28.165 ml/dk		
Septum purge akış hızı	3 ml/dk		
Mod	Split (split ratio = 20:1)		
Split akış hızı	23.967 ml/dk		
Enjeksiyon hacmi	1000 µl		
Fırın			
	°C/dk	Sıcaklık (°C)	Kalış zamanı (dk)
Başlangıç		40	1
Rampa 1	10	250	1
Toplam çalışma süresi	23 dk		
Maksimum sıcaklık	250°C		
Kolon (Agilent DB-WAX - 60m x 0.25mm x 0.25µm)			
Basınç	19 psi - sabit basınç		
Akış hızı	1.1983 ml/dk		
MSD			
Küçük kütle	20 amu		
Büyük kütle	300 amu		
Frekans	5 tarama/dk		
Eşik	5		
Quadropol sıcaklığı	150°C		
Source sıcaklığı	230°C		
Transfer hattı sıcaklığı	250°C		

**Şekil 3.17.** Uçucu analitlere ait standart pikleri



Şekil 3.18. Uçucu analitlerin kalibrasyon verilerine ait kromatogramlarının çakıştırılmış görüntüsü

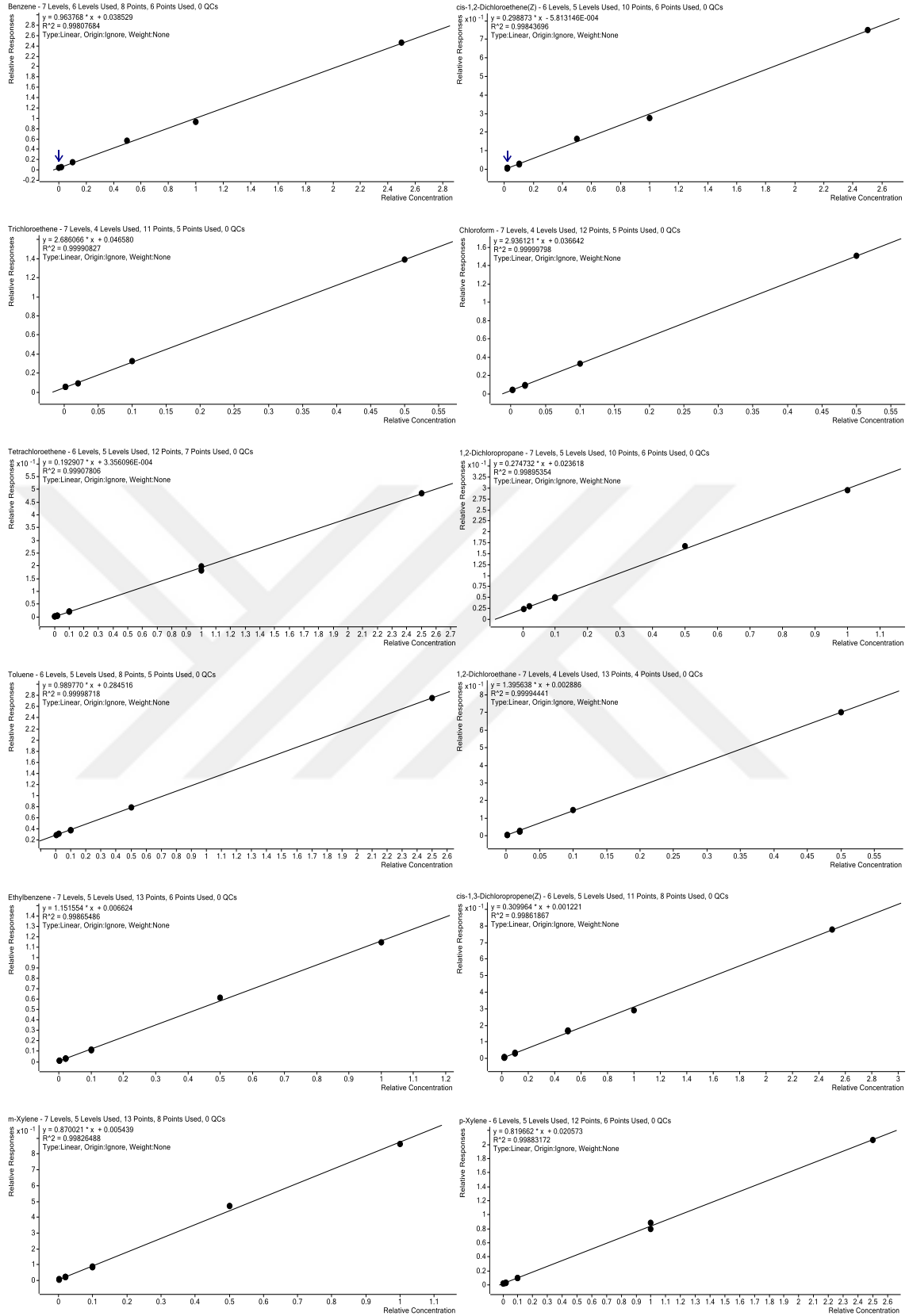
Elde edilen kalibrasyon verileri ile uçucu analitlere ait kalibrasyon eğrileri çizildi. Kalibrasyon eğrileri çizilirken en az 5 nokta alınmıştır. Uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri Şekil 3.19’da verilmiştir. Kalibrasyon grafiklerini oluştururken cihazdan kaynaklı hataları azaltmak amacıyla, iç standart ile kalibrasyon grafiği çizme yöntemi tercih edildi. Kalibrasyon grafikleri $R^2 \geq 0.99$ olacak şekilde çizildi (Çizelge 3.11). Kantitatif ölçme sınırı olan LOQ değerlerinin belirlenmesinde, analitlerin en düşük konsantrasyonundaki sinyal/gürültü oranları kullanıldı.

Tez çalışmasında numuneler analiz edilmeden önce analitlere ait kalibrasyon eğrileri, çoklu bileşen standardı okutularak kontrol edildi. Uygun olmayan kalibrasyonlar yenilendi. Tez çalışması boyunca kalibrasyon eğrileri 3 kez yenilendi.

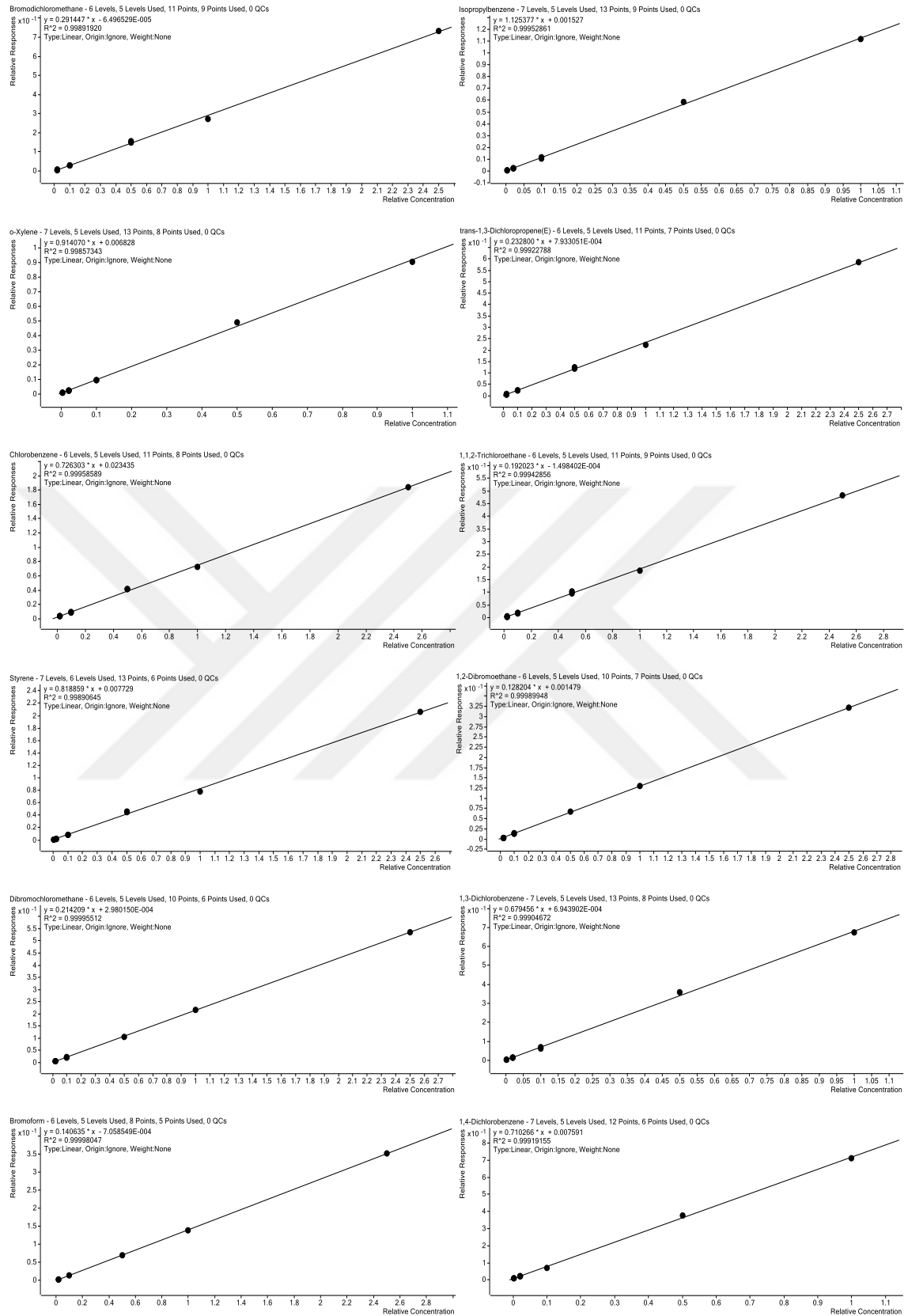
Çizelge 3.11. Uçucu analitlere ait kalibrasyon verileri

Analit (Mikrokirletici) adı	RT (dk)	Ana iyon (m/z)	Bağlı olduğu iç standart	R ² değeri	LOQ (ppt)
Benzene	6.92	78	1,4-Difluorobenzene	0.998	21.5
cis-1,2-Dichloroethene(Z)	7.56	61		0.998	122
1,2-Dichloropropane	8.45	63		0.999	10.7
cis-1,3-Dichloropropene(Z)	9.95	75		0.999	322.6
Bromodichloromethane	10.34	83		0.999	396.0
Isopropylbenzene	10.73	105		0.999	84.8
trans-1,3-Dichloropropene(E)	11.19	75		0.999	1005
1,1,2-Trichloroethane	12.09	97		0.999	408.2
1,2-Dibromoethane	12.24	107		0.999	819.7
Dibromochloromethane	12.81	129		0.999	344.8
1,3-Dichlorobenzene	14.84	146		0.999	134.2
Bromoform	15.23	173		0.999	312.5
1,4-Dichlorobenzene	15.28	146		0.999	32.0
1,2-Dichlorobenzene	16.02	146		0.999	105.8
1,2,4-Trichlorobenzene	18.25	180		0.999	52.4
1,2-Dibromo-3-chloropropane	18.78	157		0.999	2222
Trichloroethene	7.63	130	Bromochloromethane	0.999	20.5
Chloroform	8.02	83		0.999	56.8
1,2-Dichloroethane	8.76	62		0.999	151.5
Tetrachloroethene	8.15	166	Chlorobenzene-d5	0.999	67.1
Toluene	8.46	91		0.999	4.9
Ethylbenzene	9.93	91		0.999	80.3
m-Xylene	10.06	91		0.998	143.9
p-Xylene	10.18	91		0.999	68.0
o-Xylene	10.97	91		0.999	82.3
Chlorobenzene	11.48	112		0.999	44.5
Styrene	12.18	104		0.999	35.7
1,1,2,2-Tetrachloroethane	15.89	83		0.999	606.1

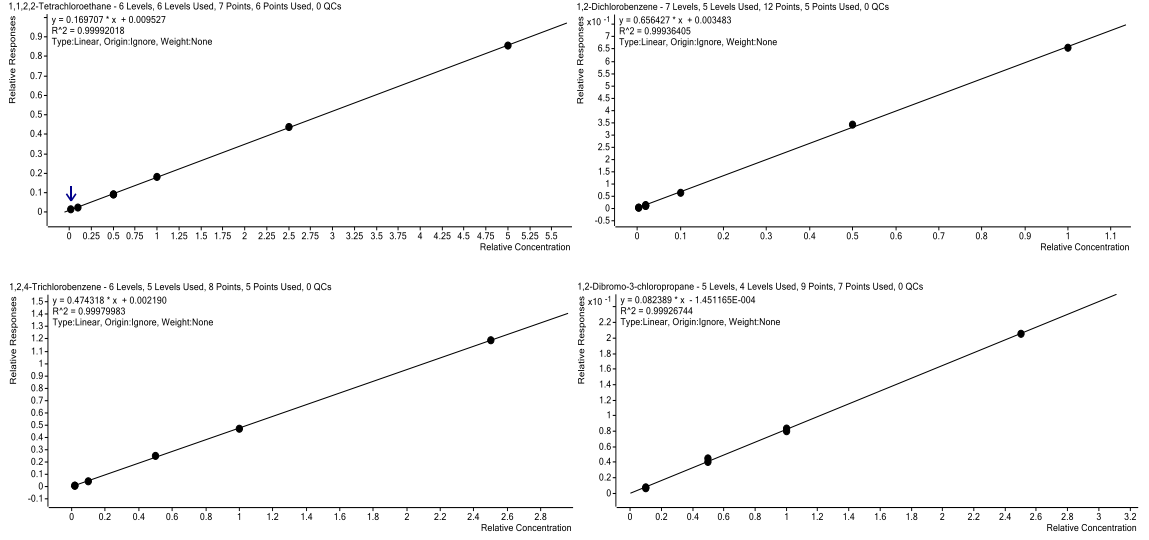
RT: Kolonda tutulma süresi



Şekil 3.19. Uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri



Şekil 3.19. Uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri (devamı)

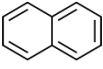
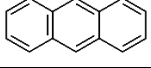
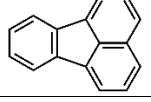
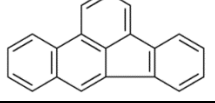
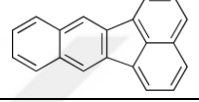
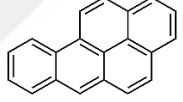
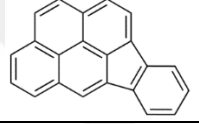
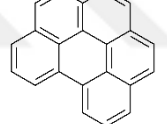
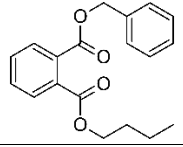
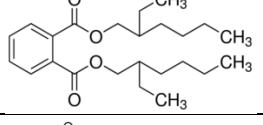
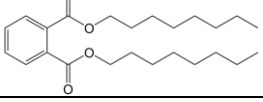
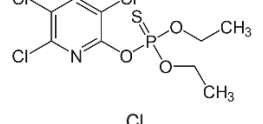
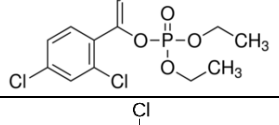
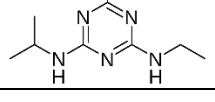


Şekil 3.19. Uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri (devamı)

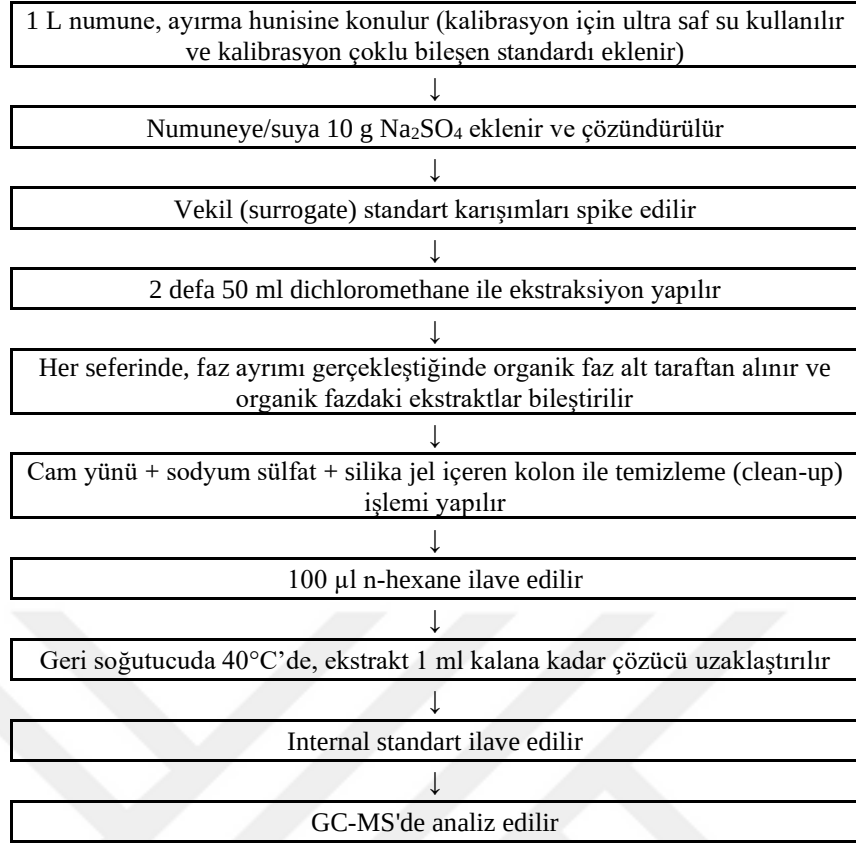
3.2.3. Yarı uçucu mikrokirleticilerin analizinde uygulanan metotlar

Yarı uçucu MK'ler, Avrupa Birliği Su-Çerçeve Direktifi listesindeki öncelikli kirleticilerin esas alınarak belirlenmiştir. Hedef analitlere ait kimyasal ve bazı fizikokimyasal özellikler Çizelge 3.12'de verilmiştir. Tekli standart olarak ayrı ayrı satın alınıp 2000 mg/L (ppm) konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanarak elde edilen yarı uçucu çoklu bileşen standardı daha sonra dichloromethane ile seyreltilti. Stok ve seyreltik çözeltiler buzdolabında +4°C'de muhafaza edildi. Oluşturulan seyreltik çözeltiler yardımıyla içinde 1 litre ultra saf su bulunan 1 litrelik ayırma hunilerine kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyonları; 0.05-0.2-0.5-1-5-10-20-25-40-50 ppb olacak şekilde spike işlemleri gerçekleştirildi. Yarı uçucu analitlerin de kantitatif (nicel) analizinde iç standart kullanıldı. İç standart ise çoklu bileşen standardı şeklinde temin edilmiş olup 5 ppb ve 10 ppb olacak şekilde kalibrasyon çözeltilerine spike edildi. Standart çözeltilerin kalibrasyon işlemlerinde ve katı atık depolama sahası sızıntı suyu numunelerinin ekstraksiyonunda sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği uygulandı. Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinde ftalat ester, pestisit ve PAH ekstraksiyonu için önerilen EPA 3510C (EPA, 1996) metodu ve atrazine ekstraksiyon metodu (Vitanov ve ark., 2003) birleştirildi. Sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu ile yarı uçucuların tamamının ekstraksiyonu sağlandı. Böylece hem zamandan hem de malzemedan tasarruf sağlandı. Ekstraksiyon işleminin basamakları özetle Şekil 3.20'de ve bu işlemlere ait bazı fotoğraflar Şekil 3.21'de verilmiştir.

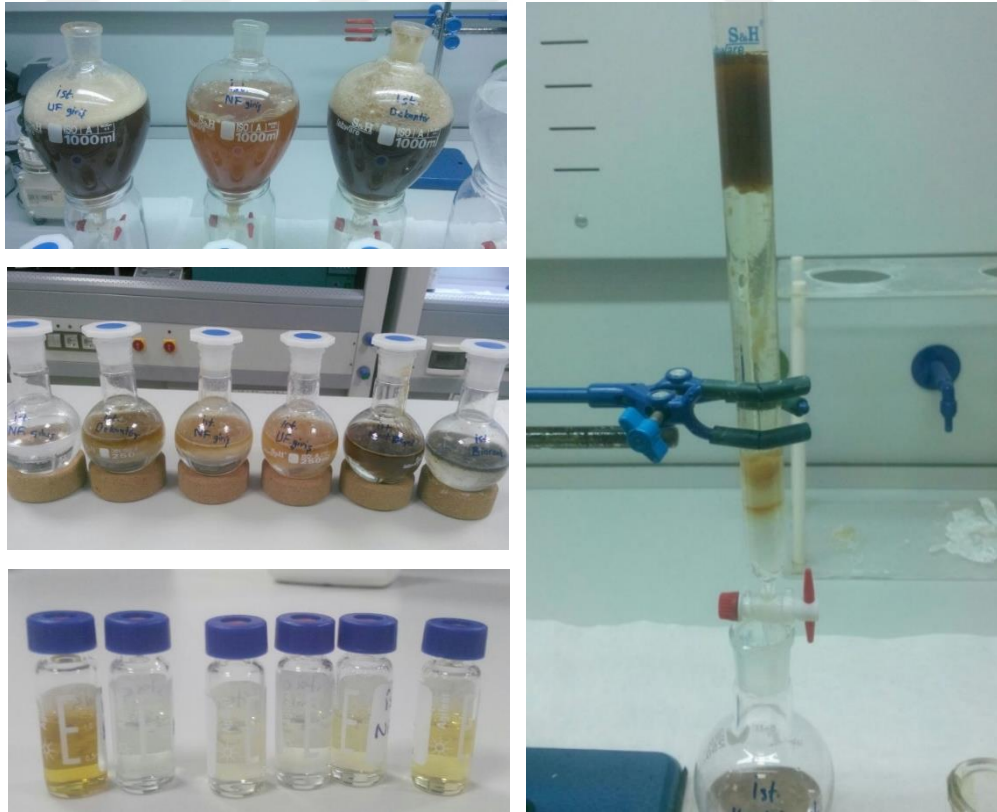
Çizelge 3.12. Yarı uçucu MK'lerin kimyasal yapıları ve bazı fizikokimyasal özellikleri*

Analit (Mikrokirletici) Adı	CAS No	Molekül Formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kimyasal yapısı	log Kow
Naphthalene	91-20-3	C ₁₀ H ₈	128.2		3.30
Anthracene	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	178.2		4.45
Fluoranthene	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	202.3		5.16
Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252.3		5.78
Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252.3		6.11
Benzo(a)pyrene	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.3		6.13
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	276.3		6.70
Benzo[g,h,i]perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	276.3		6.63
Benzyl butyl phthalate-BBP	85-68-7	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312.4		4.73
Di-(2-ethylhexyl) phthalate-DEHP	117-81-7	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6		7.60
Di-n-octyl phthalate-DNOP	117-84-0	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390.6		8.10
Chlorpyrifos	2921-88-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.6		4.96
Chlorfenvinphos	470-90-6	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	359.6		3.81
Atrazine	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.7		2.61

* Veriler <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> adresinden alınmıştır.

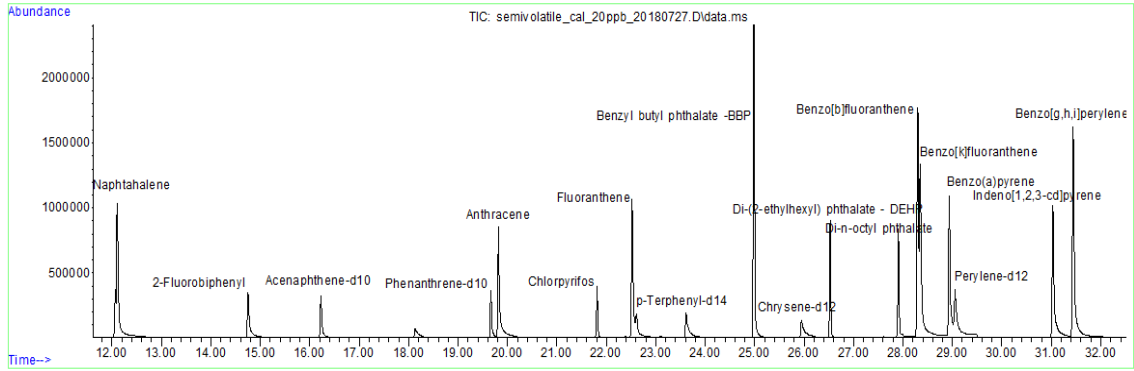


Şekil 3.20. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu için işlem basamakları



Şekil 3.21. Yarıuçucu MK'lerin analizi için numunelere uygulanan ekstraksiyon ön işlemleri

Yarı uçucu MK'lerin, Agilent HP-5MS (30m×0.25mm×0.25µm, 60-325°C) kolonu kullanılarak GC-MS (Agilent 7890B GC & 5977A MSD) cihazında gerçekleştirildi. Yarı uçucu MK'lerin analizinde kullanılan metot parametreleri Çizelge 3.13'te verilmiştir. Kalibrasyon çözeltilerinden 25 ppb konsantrasyonunda olanı, GC-MS cihazında EPA'nın 8270D (EPA, 2018) analiz metodu kullanılarak SCAN modunda analiz edilip analitlere ait piklerin kolonda tutulma süreleri (RT) belirlendi (Şekil 3.22).



Şekil 3.22. PAH, ftalat ester ve pestisit analitlerine ait standart pikleri

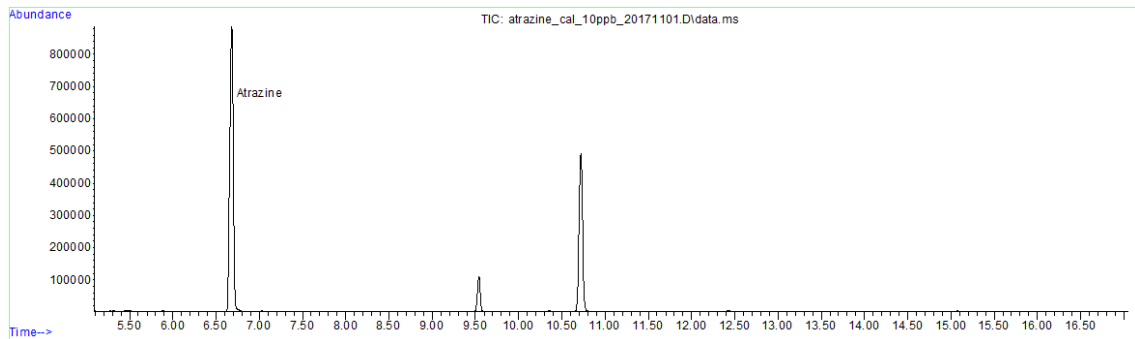
Çizelge 3.13. Hedef yarı uçucu MK'lerin analizinde uygulanan metot parametreleri

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

Atrazine analitinin tespit ve analiz işlemi için ayrıca metot uygulanmıştır. Bunun için Vitanov ve arkadaşlarının (2003) tarafından önerilen analiz metodu kullanıldı. Bu metoda ait şartlar ise Çizelge 3.14’te verilmiştir. Bu analite ait kromatogram ise Şekil 3.23’te verilmiştir.

Çizelge 3.14. Atrazine analitinin analizinde uygulanan metot parametreleri

Inlet			
Sıcaklık	280°C		
Basınç	7.3496 psi		
Toplam akış hızı	33.7 ml/dk		
Septum purge akış hızı	3 ml/dk		
Mod	Splitless		
Split akış hızı			
Enjeksiyon hacmi	2 µl		
Fırın			
	°C/dk	Sıcaklık (°C)	Kalış zamanı (dk)
Başlangıç		120	1
Rampa 1	30	190	0
Rampa 2	4	240	0
Rampa 3	45	295	0
Toplam çalışma süresi	17.056 dk		
Maksimum sıcaklık	350°C		
Kolon (Agilent HP-5MS - 30m x 0.25mm x 0.25µm)			
Basınç	7.3496 psi		
İlk akış hızı	0.7 ml/dk - sabit akış		
MSD			
Küçük kütle	35 amu		
Büyük kütle	300 amu		
Frekans	5.2 tarama/dk		
Eşik	5		
Quadropol sıcaklığı	150°C		
Source sıcaklığı	230°C		
Transfer line sıcaklığı	310°C		



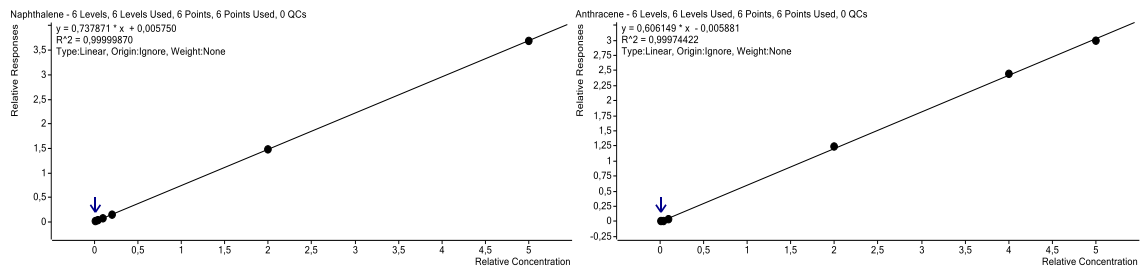
Şekil 3.23. Atrazine standardına ait kromatogram

Yarı uçucu MK'lerin kalibrasyon verileri yardımıyla en az 5 nokta esas alınarak analitlerin kalibrasyon eğrileri oluşturuldu (Şekil 3.24). Analitler, EPA 8270D metodunun önerdiği iç standartlara bağlanmıştır. Kalibrasyon eğrilerinde R^2 değerinin en az 0.99 olması koşulu aranmıştır. Kantitatif ölçme sınırı (LOQ) hesaplanırken analitlerin, en düşük konsantrasyonundaki sinyal/gürültü oranı kullanıldı. Yarı uçucu analitlere ait kalibrasyon verileri Çizelge 3.15'te verilmiştir.

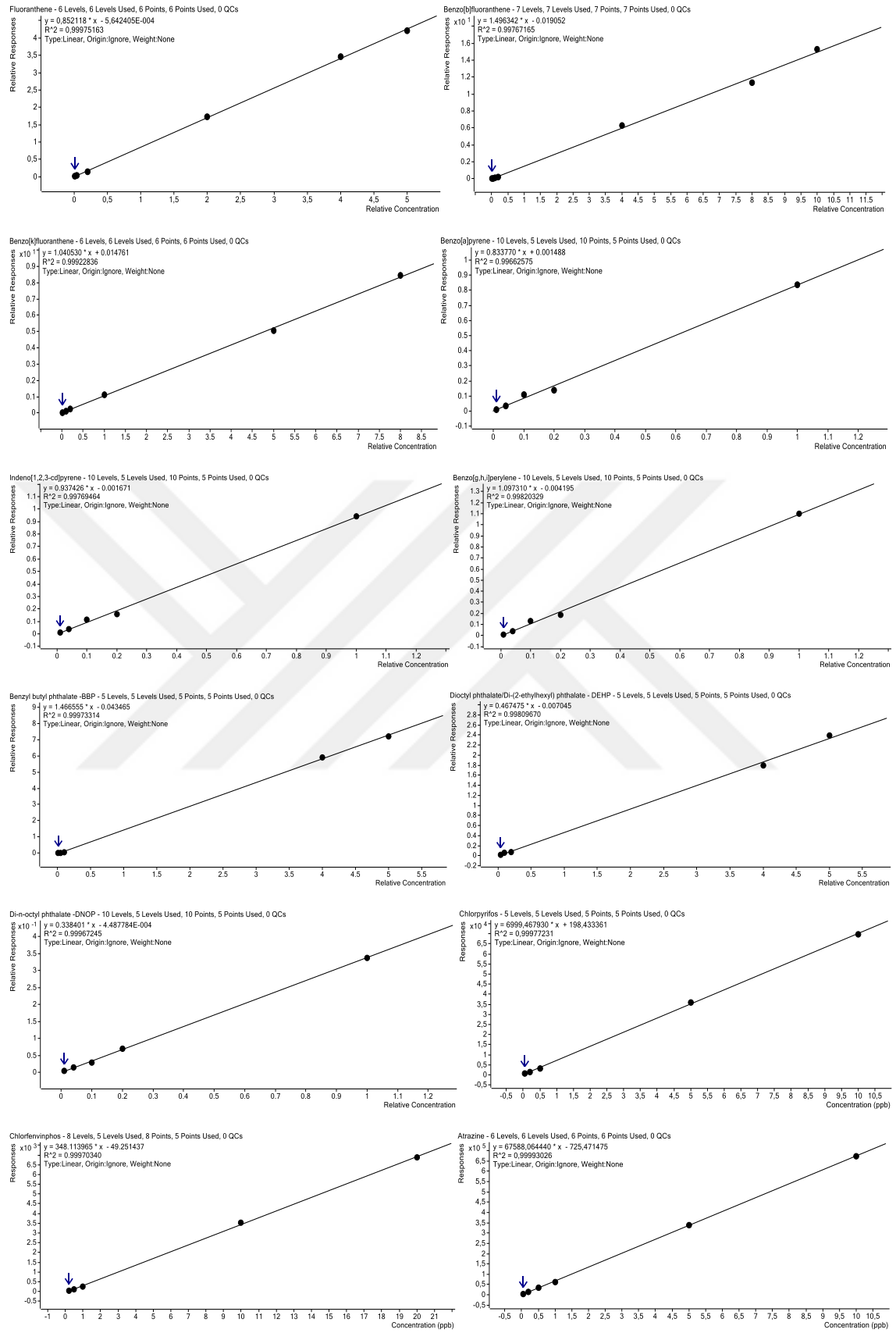
Çizelge 3.15. Yarı uçucu MK analitlerine ait kalibrasyon verileri

	Analit (Mikrokirletici) adı	RT (dk)	Ana iyon (m/z)	Bağlı olduğu iç standart	R^2 değeri	LOQ (ppt)
Surrogates	2-Fluorophenol	6.42	112	-	0.999	55.4
	Nitrobenzene-D5	10.62	82	-	0.999	208.3
	2-Fluorobiphenyl	14.89	172	Acenaphthene-D10	0.998	5.7
	2,4,6-Tribromophenol	18.26	330	Acenaphthene-D10	0.997	41.4
	p-Terphenyl-D14	23.75	244	Chrysene-D12	0.996	2.7
PAH	Naphthalene	12.25	128	Naphthalene-D8	0.999	3.6
	Anthracene	19.97	178	Phenanthrene-D10	0.997	9.0
	Fluoranthene	22.68	202	Phenanthrene-D10	0.999	7.6
	Benzo[b]fluoranthene	28.46	252	Perylene-D12	0.998	5.1
	Benzo[k]fluoranthene	28.51	252	Perylene-D12	0.998	6.5
	Benzo(a)pyrene	29.09	252	Perylene-D12	0.997	7.1
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	31.19	276	Perylene-D12	0.998	32.1
	Benzo[g,h,i]perylene	31.61	276	Perylene-D12	0.998	1.4
Ftalat ester	Benzyl butyl phthalate	25.14	149	Chrysene-D12	0.999	4.8
	Di-(2-ethylhexyl) phthalate	26.67	149	Chrysene-D12	0.999	14.9
	Di-n-octyl phthalate	28.05	149	Perylene-D12	0.999	0.5
Pestisit	Chlorpyrifos	21.96	97	-	0.998	122.3
	Chlorfenvinphos	22.76	267	-	0.999	107.3
	Atrazine	6.7	200	-	0.999	5.3

RT: Kolonda tutulma süresi

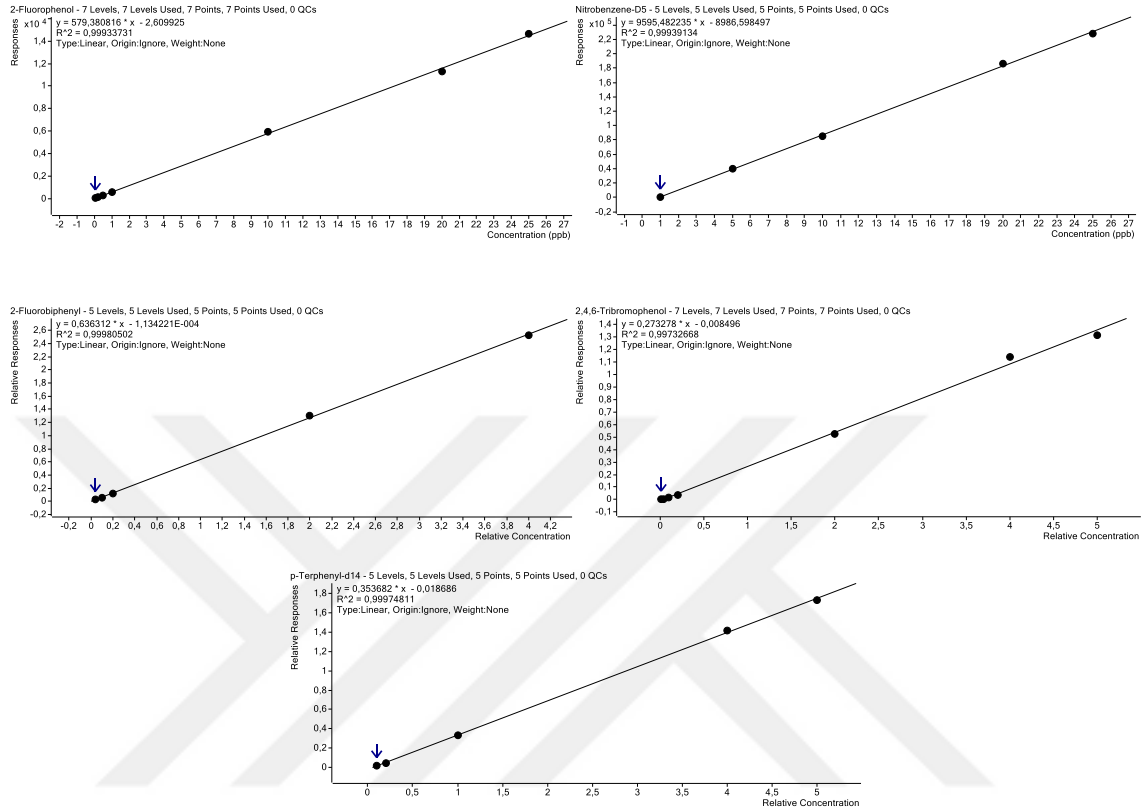


Şekil 3.24. Yarı uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri



Şekil 3.24. Yarı uçucu analitlere ait kalibrasyon grafikleri (devamı)

Analizciden ve kullanılan malzemelerden kaynaklı hataların bertarafı amacıyla ekstraksiyon ön işlemi öncesinde kalibrasyon standartlarına ve analiz edilen numunelere ilave edilen surrogate standartlara ait kalibrasyon grafikleri Şekil 3.25'te verilmiştir.



Şekil 3.25. Vekil (surrogate) standartlara ait kalibrasyon grafikleri

3.2.4. Validasyon çalışmaları ve analizlerin güvenilirliği

Analiz edilen MK parametrelerinin konsantrasyonlarının kantitatif ölçüm limitlerinin (LOQ) tespiti, kalibrasyon grafiklerinin doğrusallık değerlerini (R^2) belirleme, geri kazanım ve tekrarlanabilirlik çalışmaları gerçekleştirildi. Kalibrasyon grafiklerinde eğrilerin doğrusallığını (lineer) ifade eden R^2 değerlerinin 0.99'den büyük olması koşulu sağlandı. Analitlere ait pik alanlarının doğru hesaplanması adına cihazdan kaynaklanacak hataların bertarafı için yarı uçucu analitler, EPA 8270D metodunda; uçucu analitler ise EPA 8260C metodunda önerilen iç standartlara bağlandı. Bunun için her bir analiz öncesinde 1 mL'lik ekstraktlara 50 μ L iç standart ilave edilmiştir. Numunelerdeki MK geri kazanımlarını belirlemek için, ekstraksiyon işlemlerinin hemen başında kalibrasyon standartlarının spike edildiği ultra saf suya ve numunelere vekil standart/surrogate (VS) eklenmiş ve Eşitlik 3.1'e göre geri kazanım değerleri belirlenmiştir.

$$\%R = [Q_{vs}/C_{vs}] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; R= geri kazanım oranı, Q_{vs}= numunede okunan VS (deneysel) değeri, C_{vs}= numuneye eklenen VS'nin gerçek (teorik) değeri

Tekrarlanabilirlik değerleri, eş zamanlı ekstraksiyonu yapılan aynı konsantrasyona sahip 3-6 adet örneğin verilerinden Eşitlik 3.2'ye göre hesaplanmıştır. Dedeksiyon ve kantifikasyon limitleri (LOD ve LOQ) ise minimum standart konsantrasyonu (C) ve bu konsantrasyona ait pikin sinyal/gürültü oranı dikkate alınarak sırasıyla Eşitlik 3.3 ve Eşitlik 3.4'e göre hesaplanmıştır. Uçucu MK'ler için geri kazanım değerleri ise stok çoklu bileşen standartlarından kalibrasyon aralığındaki 3 farklı konsantrasyonda çoklu bileşen standardı okutularak elde edildi. Bu sayede, kalibrasyon eğrilerinin doğruluğunun kontrolü de sağlandı.

$$\%RSD = (\text{Standart sapma} / \text{Ortalama konsantrasyon}) \times 100 \quad (3.2)$$

$$LOD = 3.3 \times (C/s) \quad (3.3)$$

$$LOQ = 10 \times (C/s) \quad (3.4)$$

Uçucu MK'ler için ultra saf suya 5, 10 ve 25 ppb'lik çoklu bileşen standardı ilave edilerek geri kazanım çalışmaları gerçekleştirildi (Çizelge 3.16). 5 ppb'lik çoklu bileşen standart verisinde benzene ve Tetrachloroethene; 25 ppb'lik çoklu bileşen standart verisinde ise cis-1,2-Dichloroethene(Z) ve 1,2-Dichloroethane için standart metotlarda önerilen %70-120 aralığından daha yüksek değerler elde edilmiştir. Diğer MK'lerin bu aralık içerisinde kaldığı görülmektedir. Ayrıca 10 ppb'lik çoklu bileşen standart verisinde de bütün MK'ler için geri kazanım değerleri bu aralıkta elde edildi.

Yarı uçucu MK'ler için geri kazanım değerleri incelendiğinde su numunelerinde benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene ve fluoranthene için standart metotlarda önerilen %70-120 aralığından daha yüksek değerler elde edilmiştir (Çizelge 3.17). Diğer MK'lerin bu aralık içerisinde kaldığı görülmektedir. Tekrarlanabilirlik çalışmasından elde edilen sonuçların bağıl standart sapma değerleri %10'dan daha azdır.

Çizelge 3.16. Sızıntı suyu numunelerinde uçucu MK'ler için geri kazanım değerleri

Mikrokirletici	Geri kazanım (%)		
	5 ppb'lik çoklu bileşen standardı için	10 ppb'lik çoklu bileşen standardı için	25 ppb'lik çoklu bileşen standardı için
Benzene	125	86	95
cis-1,2-Dichloroethene(Z)	109	87	122
Trichloroethene	104	73	100
Chloroform	101	85	100
Tetrachloroethene	127	101	114
1,2-Dichloropropane	98	95	105
Toluene	105	89	91
1,2-Dichloroethane	97	80	129
Ethylbenzene	117	106	112
cis-1,3-Dichloropropene(Z)	102	99	106
m-Xylene	110	99	108
p-Xylene	118	107	110
Bromodichloromethane	98	100	108
Isopropylbenzene	103	98	97
o-Xylene	110	100	108
trans-1,3-Dichloropropene(E)	100	99	107
Chlorobenzene	108	109	110
1,1,2-Trichloroethane	96	101	115
Styrene	110	106	108
1,2-Dibromoethane	98	97	108
Dibromochloromethane	95	100	105
1,3-Dichlorobenzene	98	97	101
Bromoform	95	99	104
1,4-Dichlorobenzene	98	98	98
1,1,2,2-Tetrachloroethane	101	119	117
1,2-Dichlorobenzene	97	97	99
1,2,4-Trichlorobenzene	109	109	91
1,2-Dibromo-3-chloropropane	89	98	102

Çizelge 3.17. Yarı uçucu MK'ler için geri kazanım ve tekrarlanabilirlik değerleri

Mikrokirletici grubu/Analitler		Geri kazanım (%)	% RSD
PAH	Naphthalene	116	1.7
	Anthracene	114	2.4
	Fluoranthene	128	4.2
	Benzo[b]fluoranthene	137	5.3
	Benzo[k]fluoranthene	129	5.6
	Benzo(a)pyrene	124	3.7
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	90	3.3
	Benzo[g,h,i]perylene	89	5.1
Ftalat ester	Benzyl butyl phthalate - BBP	-	-
	Di-(2-ethylhexyl) phthalate - DEHP	99	4.6
	Di-n-octyl phthalate - DNOP	-	-
Pestisit	Chlorpyrifos	87	5.8
	Chlorfenvinphos	85	6.1
	Atrazine	93	5.9

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Klasik Parametrelerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi

İncelenen üç tesisin ham sızıntı sularının karakterizasyonu Çizelge 4.1'de, tesis ara kademeleri ve ölçümü yapılan diğer parametreler ile ilgili bilgiler ise Çizelge 4.2, Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'te verilmiştir. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve amonyak parametreleri üç farklı şehrin ham sızıntı suyunda sırası ile 18600, 15800, 10091 mg/L ve 3090, 7400, 3625 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. İSTAÇ Kömürcüoda SAT'da nano filtrasyon (NF) prosesinden sonra KOİ ve NH₃ sırası ile %98 ve %99 giderim verimleri ile artırılarak yaklaşık olarak evsel atıksulardaki konsantrasyon seviyelerine kadar azaltılabilirken (Şekil 4.1), İZAYDAŞ SAT'da ultra filtrasyon (UF) prosesinden sonra KOİ ve NH₃ sırası ile %69 ve %92 (Şekil 4.2), Hamitler SAT'da ardışık kesikli reaktör (AKR) prosesinden sonra sırası ile %80 ve %46 giderim verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.3). KOİ ve amonyak gideriminde benzer verimler membran biyoreaktör (MBR) proseslerinde de elde edilmiştir (Bohdziewicz ve ark., 2001; Insel ve ark., 2013; Saleem ve ark., 2018). Anoksik ve oksik bölmelerden oluşan biyoreaktörlerin KOİ ve NH₃ giderim verimleri her üç tesiste sırası ile %53-47, %32-84 ve %80-46 seviyelerinde kalmıştır. Yüksek organik yükün ve sızıntı suyu içindeki MK'lerden kaynaklanan spesifik toksisitelerin biyoreaktörlerde düşük KOİ giderimine sebep olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, İZAYDAŞ SAT'da olduğu gibi yüksek amonyak konsantrasyonunun KOİ giderimini olumsuz etkilemesi literatürle uyum içindedir (Wei ve ark., 2012). Toplam fosfor giderimi açısından İSTAÇ SAT tesisinin UF verimi %61 iken, NF çıkışında giderim verimi %93'e ulaşarak 0.8 mg/L seviyesine kadar düşmüştür. İZAYDAŞ SAT'da ise UF çıkışında giderim verimi %35 seviyesinde kalarak 10 mg/L seviyesine düşmüştür.

Tuzluluk giderimi sadece NF prosesinde gerçekleşmiş olup KOİ gideriminde elde edilen verimlere ulaşamamıştır. NF prosesinden sonra tuzluluk değerinde (EC ve TKM değerleri üzerinden) %50-67 seviyelerinde azalmalar tespit edilmiştir. UF proseslerinde ise tuzluluk giderimi %10-20 seviyesinde kalmıştır. Tesislerde bulunan proseslerden sadece NF'nin tuzluluk giderme özelliği olması ve gözenek boyutu kısıtları düşünüldüğünde bu oranın anlamlı olduğu görülmektedir.

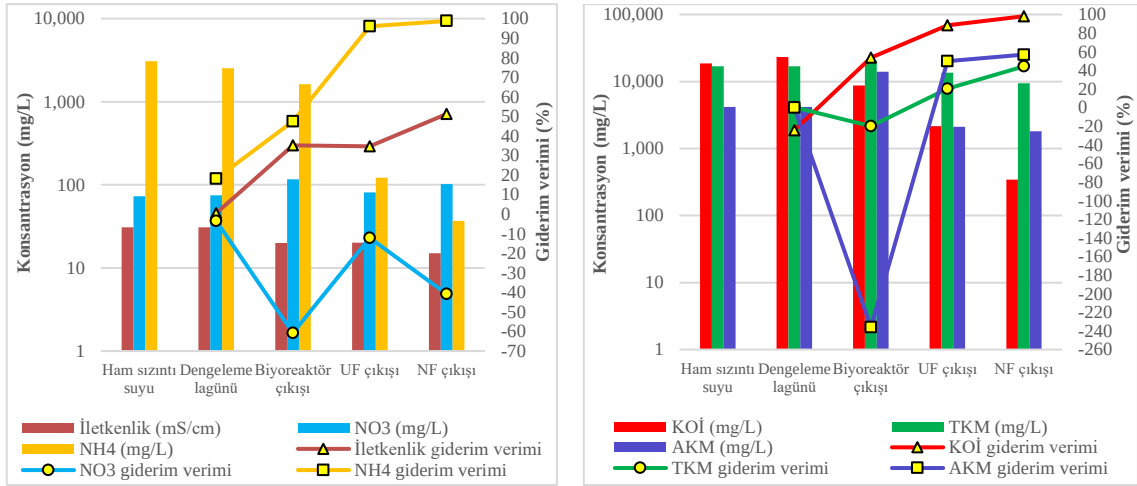
İSTAÇ SAT ham sızıntı suyunun siyah rengi, NF prosesinden sonra tamamen kaybolarak berrak bir renk almıştır. Bu durumun göstergesi olarak 436, 525 ve 620 nm'de

ölçülen absorbans değerlerinin sırası ile 2.7, 1.8 ve 1.5 cm^{-1} 'den 0.01, 0.007 ve 0.005 cm^{-1} değerlerine kadar düştüğü ölçülmüştür (Çizelge 4.2). Renk giderim verimleri, biyoreaktör çıkışlarında %0-20 seviyesinde iken, UF çıkışında %59-94'e ve NF çıkışında %99.7 seviyesine kadar artmıştır.

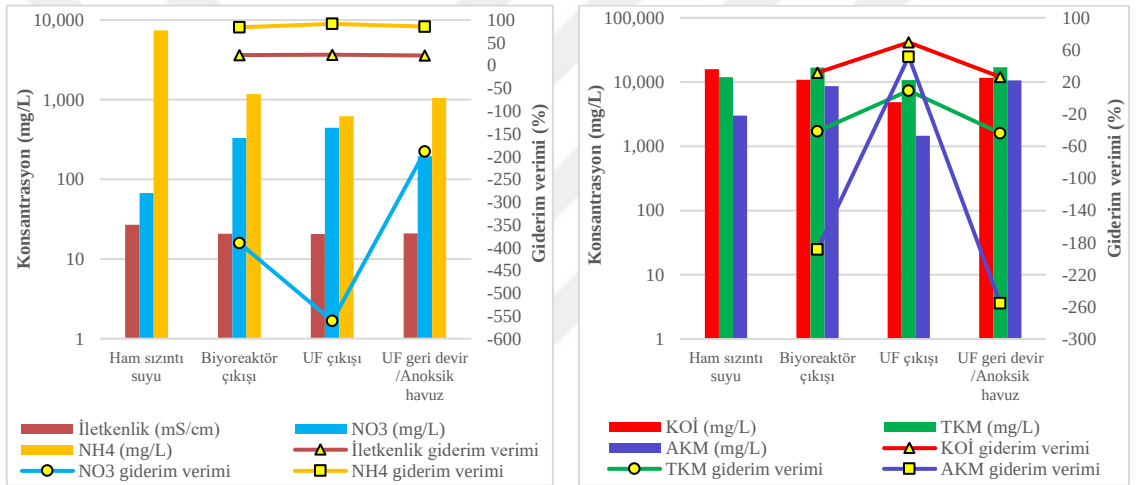
Her bir tesisin debi ve KOİ konsantrasyonları dikkate alınarak toplam yük hesaplandığında; tesis girişinde ve arıtılan suda sırası ile İSTAÇ SAT için 31715 kg /gün ve 497 kg/gün, İZAYDAŞ SAT için 7927 kg/gün, 2427 kg/gün ve Hamitler SAT için 5045 kg/gün ve 1000 kg/gün değerleri elde edilmiştir. Arıtma tesisi tarafından giderilen KOİ'nin kilogramı başına spesifik işletme maliyeti Kömürcüoda ve İZAYDAŞ SAT'ların her ikisi için de 0.27 \$/(kg KOİ_{giderilen}) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Tez çalışması kapsamında numune alınan SAT'ların ham sızıntı suyu karakteristik değerleri

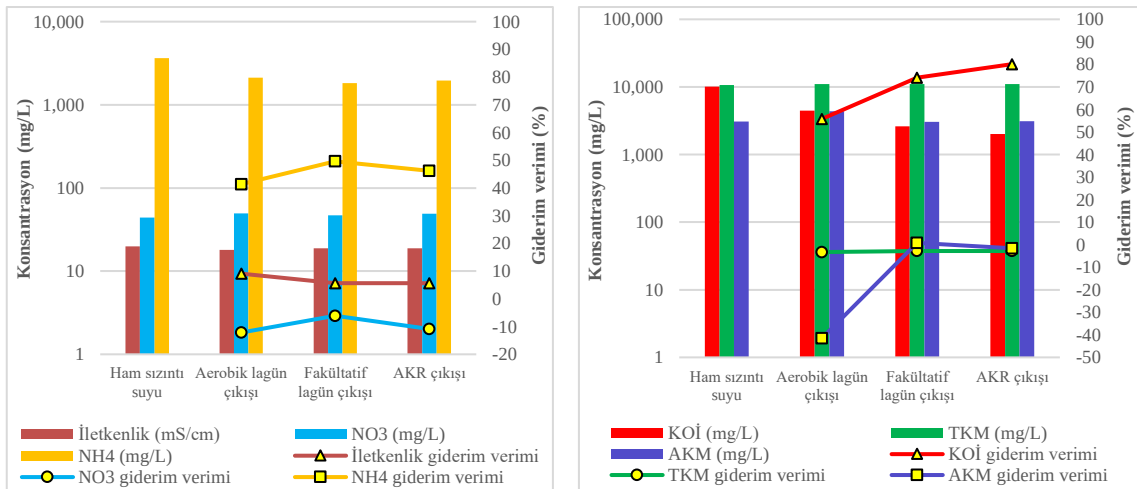
Parametre	İSTAÇ SAT	İZAYDAŞ SAT	Hamitler SAT
pH	8.2	8.9	7.3
EC (mS/cm)	30.9	27.0	19.9
KOİ (mg/L)	18656	15854	10091
NO₃ (mg/L)	73	67	44
NH₃ (mg/L)	3090	7412	3625
TKM (mg/L)	16900	11850	10700
AKM (mg/L)	4175	3000	3075



Şekil 4.1. Klasik parametrelerin İSTAÇ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları ve giderim verimleri



Şekil 4.2. Klasik parametrelerin İZAYDAŞ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları ve giderim verimleri



Şekil 4.3. Klasik parametrelerin Hamitler SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları ve giderim verimleri

Çizelge 4.2. Klasik parametrelerin İSTAÇ SAT'ın farklı kademelerinde ortalama değerleri (n: 4)

Tesis Üniteleri	pH	EC	KOİ	NO ₃	NH ₃	TKM	AKM	P _{top}	Abs ₂₇₂	Abs ₄₃₆	Abs ₅₂₅	Abs ₆₂₀
		mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
Ham sızıntı suyu	8,2	30.9	18656	73	3090	16900	4175	11.5	1.00	2.69	1.77	1.49
Dengeleme lagünü	8.3	30.8	23198	75	2530	16875	4175		1.01	2.94	1.89	1.61
Biyoreaktör çıkışı	8.5	20.1	8679	117	1624	20275	14025		0.85	2.39	1.37	1.10
UF çıkışı	8.2	20.2	2164	81	122	13500	2100	4.4	0.78	1.13	0.32	0.11
NF çıkışı	7.5	15.1	344	102	37	9425	1800	0.8	0.20	0.01	0.01	0.01
Dekantör girişi	8.5	20.6	12150	159	4745	20325	14800		0.87	2.43	1.45	1.17
NF konsantresi	7.2	24.2	14793	211	59	28250	3575		0.86	3.60	1.71	1.14

Çizelge 4.3. Klasik parametrelerin İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerinde ortalama değerleri (n: 4)

Tesis Üniteleri	pH	EC	KOİ	NO ₃	NH ₃	TKM	AKM	P _{top}	Abs ₂₇₂	Abs ₄₃₆	Abs ₅₂₅	Abs ₆₂₀
		mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
Ham sızıntı suyu	8.9	27.0	15854	67	7412	11850	3000	14.7	0.90	2.75	1.32	0.79
Biyoreaktör çıkışı	8.4	20.7	10850	330	1177	16750	8650		0.87	3.08	2.41	1.21
UF çıkışı	8.5	20.5	4855	446	618	10750	1450	9.5	0.65	0.56	0.15	0.05
UF geri devir/anoksik havuz	8.8	21.0	11694	195	1052	17025	10667		0.88	3.18	2.48	1.26

Çizelge 4.4. Klasik parametrelerin Hamitler SAT'ın farklı kademelerinde ortalama değerleri (n: 4)

Tesis Üniteleri	pH	EC	KOİ*	NO ₃	NH ₃	TKM	AKM	Abs ₂₇₂	Abs ₄₃₆	Abs ₅₂₅	Abs ₆₂₀
		mS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
Ham sızıntı suyu	7.3	19.9	10091	44	3625	10700	3075	0.91	2.06	1.21	0.98
Aerobik lagün çıkışı	7.9	18.1	4457	50	2125	11050	4350	0.92	2.29	1.36	1.08
Fakültatif lagün çıkışı	8.3	18.8	2614	47	1827	11000	3050	0.88	2.29	1.26	0.94
AKR çıkışı	8.4	18.7	2005	49	1950	11000	3125	0.87	2.34	1.31	0.99
Çamur susuzlaştırma girişi	7.7	19.9	14603	141	4448	36950	32225	0.92	2.81	2.34	2.19

* Sonbahar, kış ve ilkbahar numunelerinin ortalamasıdır

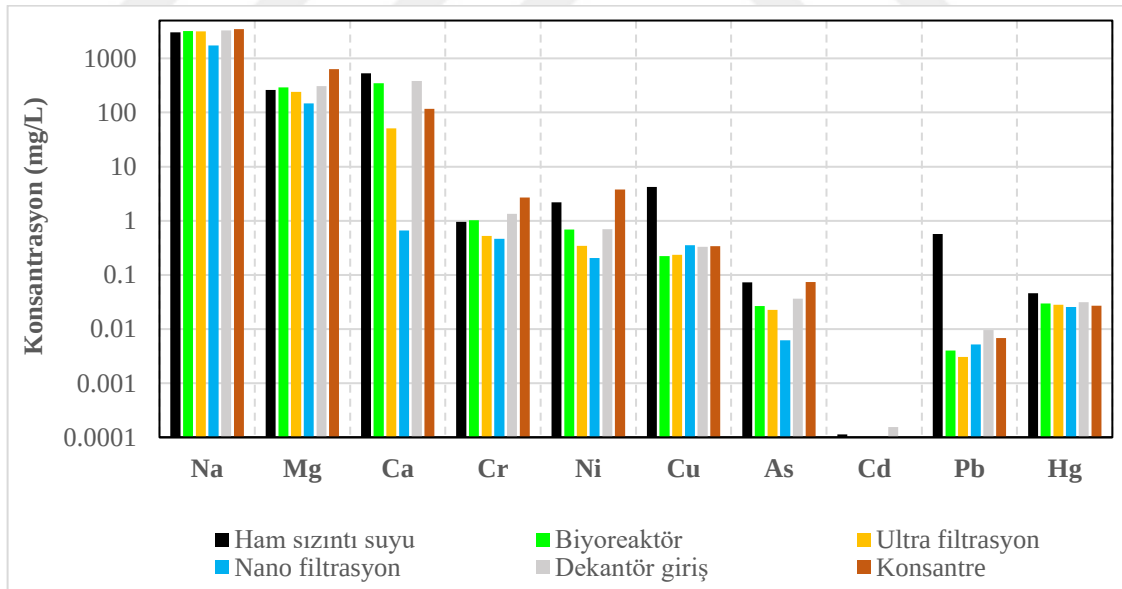
4.2. Metallerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi

Sızıntı suyu arıtma tesisleri boyunca metal iyonlarının değişimi Şekil 4.4-Şekil 4.6'da verilmiştir. Her üç SAT'da en fazla tespit edilen ağır metaller olan Cr, Ni ve Cu iyonlarının ortalama konsantrasyonları İSTAÇ SAT için sırası ile 0.95, 2.2 ve 4.2 mg/L, İZAYDAŞ SAT için sırası ile 1.6, 0.45 ve 0.24 mg/L ve Hamitler SAT için sırası ile 1.8, 0.46 ve 0.30 mg/L seviyesinde tespit edilmiş ve giderim verimleri İSTAÇ SAT için %51-91 aralığında, İZAYDAŞ SAT için %3-79 ve Hamitler SAT için %0-26 aralığında değişmiştir (Şekil 4.7-Şekil 4.9). Analiz edilen diğer ağır metaller (As, Cd, Pb ve Hg) İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT için sırası ile 0.1-571 µg/L, 0-103 µg/L ve 0.085-95 µg/L gibi düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. Diğer metal iyonlarından sodyum iyonu 3023, 2176 ve 1846 mg/L; magnezyum ve kalsiyum iyonları sırası ile 263, 111, 293 mg/L ve 527, 144, 303 mg/L konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Kuzey Norveç'te evsel katı atık depolama sahası sızıntı suyuna uygulanan arıtma sonucunda Ni iyonu için bu çalışmaya benzer giderim sonuçları ($Ni < 1$ mg/L) elde edilmiştir (Fu ve ark., 2012). Kulikowska ve Klimiuk (2008), Ca ve Mg iyonları için benzer konsantrasyonları (342 ve 281 mg/L) rapor etmişler, fakat Cu, Ni ve Cr iyonları için ise 15 ila 140 kat daha düşük konsantrasyonları (0.03, 0.07, 0.06 mg/L) bildirmişlerdir. Bu durumun yüksek metal içerikli atıkların (%6), arıtma çamurlarının, batarya ve küllerin düzenli depolama alanına boşaltılmasından; metallerin organik asitlerle çözünmesinden ve çözünmüş metallerin humik asit ve amonyak gibi bileşenler ile kompleksler yaparak çözünürlüklerinin artmasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir (Christensen ve ark., 2001; Li ve ark., 2020).

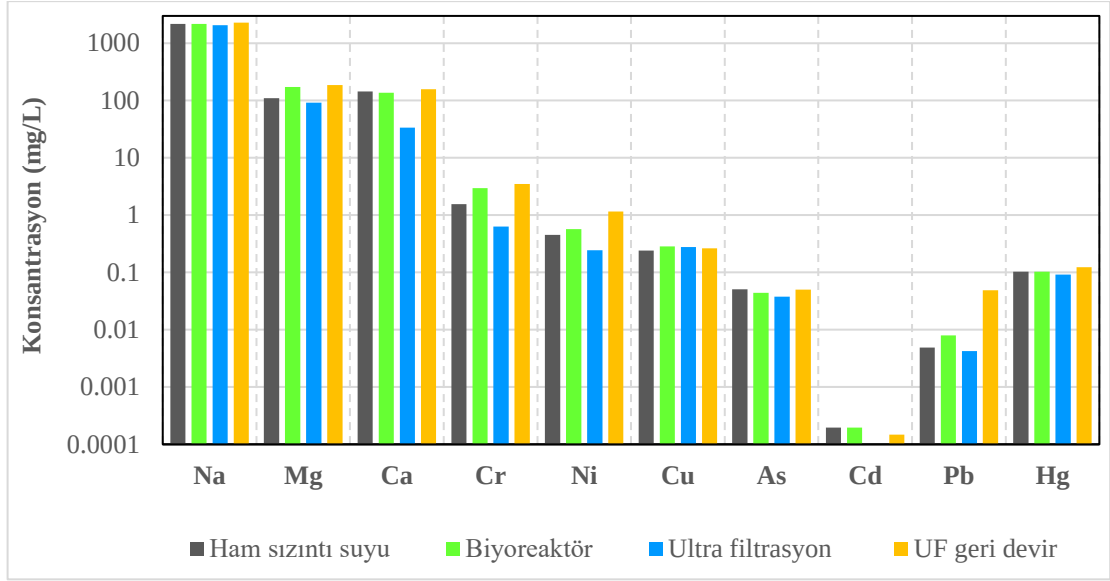
Ağır metal giderimlerinin çoğunun İSTAÇ SAT için biyoreaktörde sağlandığı ve kalan kısmının membran filtrasyonu ile giderildiği; Hamitler SAT için ise aerobik lagün prosesinde elde edildiği sonucuna varılmıştır (Şekil 4.7 ve Şekil 4.9). Kolloidlerin yanı sıra organik ve inorganik kompleksler, çöp sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonunu etkileyen önemli bir faktör olarak bilinmektedir ve serbest metal iyonları, toplam metal konsantrasyonunun tipik olarak %10'undan daha azını oluşturur (Baun ve Christensen, 2004). Bu yüzden, ağır metal iyonlarının giderimindeki temel mekanizmanın biyoreaktörlerde; askıda katılar ve kolloidlerin mikrobiyal biyopolimerler tarafından çöktürülmesi ve membran filtrasyonunda; kolloidlerin fiziksel ayrımı olarak ifade edilebilir (Agunbiade ve ark., 2019). İZAYDAŞ SAT için biyoreaktörde metal artışları görülse de bunun %83 seviyesindeki UF'den gerçekleşen geri devir sebebiyle olduğu

düşünülmektedir. Agunbiade ve ark. (2019), biyoflokülanların ağır metal gideriminde maksimum verimini pH 8’de elde etmişlerdir ki; bu çalışmada incelenen sızıntı sularının biyolojik ünitelerdeki pH değerleri 7.9-8.5 aralığında bulunmuştur. Bazı yüksek konsantrasyondaki iki değerlikli metal iyonları UF ve NF süreçlerinde giderilmişlerdir (Şekil 4.7). Bir değerlikli katyon olan sodyum (Na) iyonu ise sadece NF sürecinde giderilmiştir. Serbest iyonların, magnezyum katyonunun veya yaptığı komplekslerin kalsiyum (Ca) iyonuna göre daha küçük çapa sahip olması nedeni ile NF sürecinde daha düşük verimle giderilebildiği anlaşılmaktadır. Magnezyum’un iyon çapı 72 pm ve atomik kütlesi 24 g/mol iken kalsiyum’un 100 pm ve 40 g/mol’dür.

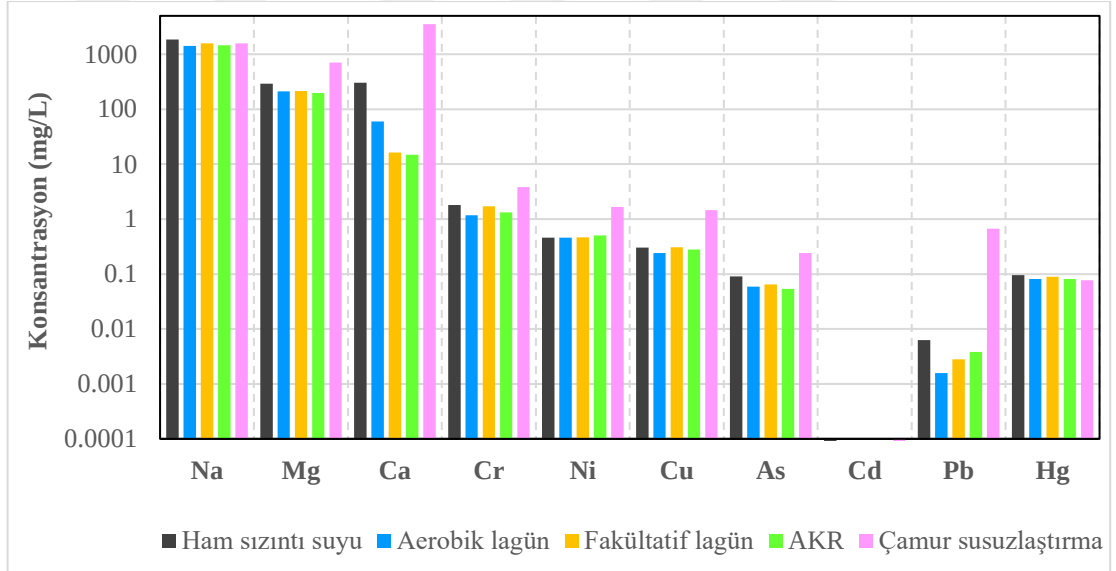
Ağır metal iyonlarının toplam yükü tesis girişinde ve arıtılan suda sırası ile İSTAÇ SAT için 14 kg/gün ve 1.5 kg/gün, İZAYDAŞ SAT için 1.21 kg/gün, 0.64 kg/gün ve Hamitler SAT için 1.34 kg/gün ve 1.09 kg/gün olarak hesaplanmıştır. Toplam metal iyonlarının (TMI) giderimi için spesifik işletme maliyeti Kömürcüoda SAT için 2.5 \$/(kg TMI_{giderilen}) ve İZAYDAŞ SAT için 22 \$/(kg TMI_{giderilen}) olarak hesaplanmıştır. İSTAÇ Kömürcüoda SAT’da NF prosesi ile yüksek metal iyonu verimlerinin elde edilmesi spesifik işletme maliyetinin diğer tesise göre düşük çıkmasında etkili olmuştur.



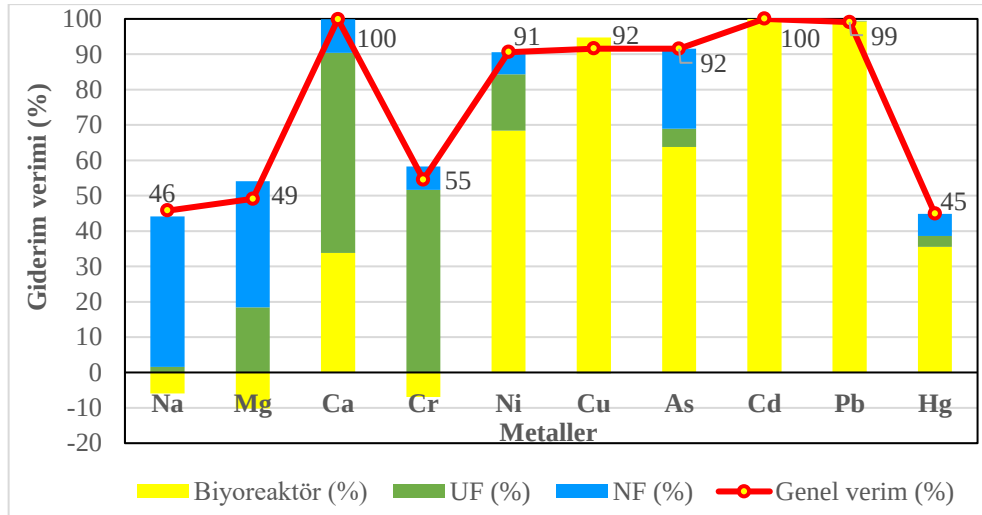
Şekil 4.4. Metal konsantrasyonlarının İSTAÇ SAT’ın farklı kademelerinde değişimi



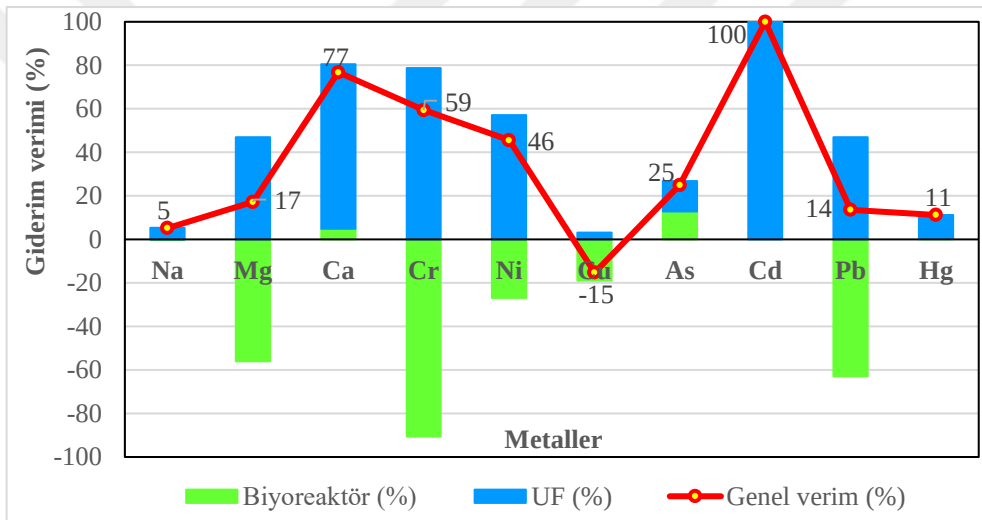
Şekil 4.5. Metal konsantrasyonlarının İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerinde değişimi



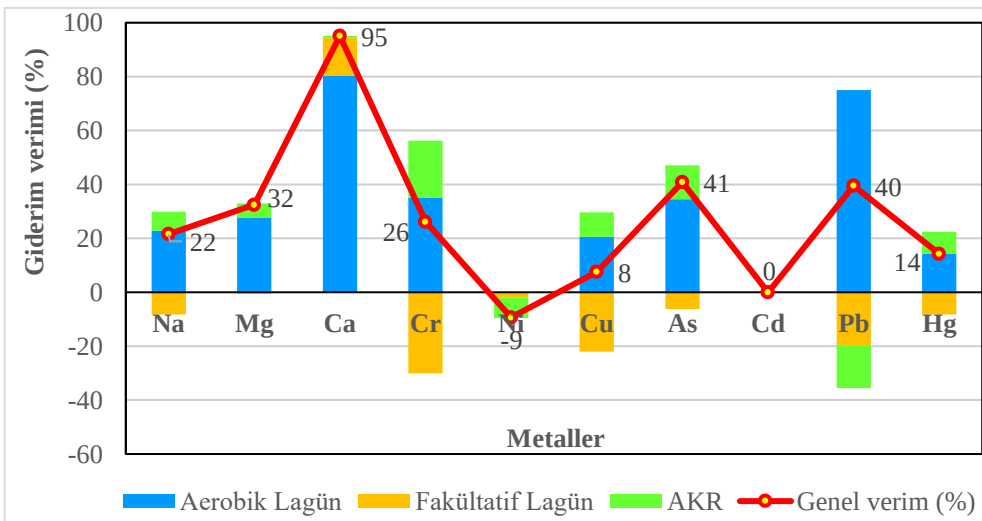
Şekil 4.6. Metal konsantrasyonlarının Hamitler SAT'ın farklı kademelerinde değişimi



Şekil 4.7. İSTAÇ SAT'ın farklı kademelerinde metal giderim verimlerinin değişimi



Şekil 4.8. İZAYDAŞ SAT'ın farklı kademelerinde metal giderim verimlerinin değişimi



Şekil 4.9. Hamitler SAT'ın farklı kademelerinde metal giderim verimlerinin değişimi

4.3. Uçucu Mikrokirleticilerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi

Tez çalışmasında 28 adet uçucu MK incelendi ve bunların tesis girişinde ve arıtılan suda sırası ile İSTAÇ SAT için 20 ve 8 adedi, İZAYDAŞ SAT için 16 ve 11 adedi ve Hamitler SAT için 18 ve 11 adedi tespit edilmiştir. İncelenen her üç tesiste de ham sızıntı suyundan arıtma tesisinin çıkışına kadar olan proseslerde, çamur ünitesi girişinde ve konsantre akımında en fazla bulunan uçucu organikler (VOC); benzene, toluene, ethylbenzene ve xylene'den oluşan BTEX grubu olmuştur. Ham sızıntı suyunda toplam VOC ve BTEX konsantrasyonu sırası ile İSTAÇ SAT için 38 ve 28 µg/L, İZAYDAŞ SAT için 94 ve 80 µg/L ve Hamitler SAT için 49 ve 41 µg/L iken arıtma tesisinin çıkışında yaklaşık %93'ün üzerinde giderim verimi sağlanarak İSTAÇ SAT için 0,7 ve 0,5 µg/L, İZAYDAŞ SAT için 1,2 ve 0,8 µg/L ve Hamitler SAT için 2 ve 0.4 µg/L konsantrasyonuna kadar azalmıştır (Şekil 4.10, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13). BTEX grubunun toplam VOC'ler içindeki oranı ham suda İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT'lar için sırası ile %74, %85 ve %83 iken arıtılmış suda %68, %67 ve %22'ye düşmüştür. Bu duruma BTEX grubunun daha uçucu olması ile biyolojik arıtma süreçlerinde daha fazla giderilmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. BTEX grubunun giderim verimi özellikle havalandırılmalı biyoreaktörlerde %90'ın üzerine çıkmaktadır. Çalışmada literatürle uyumlu bir şekilde monochlorobenzene'den trichlorobenzene'lere kadar değişen bir dizi chlorobenzene bulundu (Öman ve Junestedt, 2008). Saptanan en yüksek konsantrasyon 1.5 µg/L olarak tespit edildi. Sızırıcı ve Tansel (2010), sızıntı suyunda BTEX ve 1,4-dichlorobenzene konsantrasyonlarını 3.1, 3.4, 9.0, 13 ve 1.0 µg/L olarak tespit etmişlerdir ve bu da mevcut çalışmada elde edilen sonuçlara (0.24, 19, 2.2, 6.6, 0.9 µg/L) yakındır.

Bazı araştırmacılar, bu çalışmada elde edilen sonuçlara kıyasla ham sızıntı suyunda yaklaşık 1,5 ila 11 kat daha yüksek benzene, ethylbenzene, chlorobenzene ve dichloroethane konsantrasyonları tespit etmişlerdir (Kulikowska ve Klimiuk, 2008; Kadlec ve Zmarthie, 2010). VOC'lerin sızıntı suyundaki yüksek konsantrasyonlarının bir sonucu olarak ortam havasındaki konsantrasyonlarının da yüksek olması beklenmektedir. Bazı araştırmacılar ise, depolama sahasının havasındaki BTEX bileşiklerini araştırmış ve tez çalışması sonuçlarıyla uyumlu olan daha yüksek toluene ve xylene konsantrasyonları bildirmişlerdir (Chiriac ve ark., 2011; Yaghmaien ve ark., 2019). Uçucu organik bileşiklerin çamurdaki konsantrasyonlarının atıksuya göre çok az olması (Şekil 4.11), anoksik/aerobik biyolojik ünite de havalandırma işlemi ile uçmalarının ve biyolojik bozunmalarının asıl giderim mekanizmaları olduğunu ve adsorpsiyon ile giderimlerinin

minimum seviyede kaldığını göstermiştir. Çeşitli araştırmacılar tarafından bazı VOC'lerin bozunmasının denitrifikasyon prosesi ile arttığı gözlemlenmiştir. (Schreiber ve Bahr, 2002; Gusmão ve ark., 2007; Ribeiro ve ark., 2013). Ayrıca, Henry sabiti $100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ 'den yüksek olan monoaromatik bileşiklerin giderim verimlerinin, aerobik biyoreaktörlerde tek başına buharlaşma ile %30 arttığı bildirilmiştir (Byrns, 2001). Bu çalışmada aerobik reaktörde BTEX bileşiklerinin Henry sabitleri sırasıyla 543, 594, 844 ve $510\text{-}768 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$ olması önemli giderim verimlerinin nedeni olabilir (Mackay ve ark., 1979). Giderim verimleri, Strauss ve ark. (2004) tarafından elde edilen sonuçlara benzer olarak ethylbenzene>toluene>benzene>xylene sırasında elde edildi.

Bazı VOC türlerinin molekül kütlesi kesme sınırı (MWCO) olarak tanımlanan kısıt sebebi ile veya membran yapısındaki polimerik yapılardan kopmalar sebebi ile membran süreçlerinde daha düşük verimle giderildiği, hatta bazılarında artışlar olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.14 ve Şekil 4.15). BTEX bileşikleri, UF (MCWO:>50,000 Da) ve NF (MCWO:300 Da) membranlarının molekül kütlesi kesme sınırından daha düşük moleküler ağırlığa sahiptir. Bu nedenle, BTEX'in membran gözeneklerinden geçmesi beklenebilir (Aryanti ve ark., 2019). Ek olarak, uzun süreli kullanım durumunda basınç düşüşü (Demir ve ark., 2015) ve oksidatif hidroliz (Antony ve ark., 2010; Garcia ve ark., 2013) nedeniyle NF membran yüzeyinin hasar görmesi, düşük veya negatif giderim verimlerinin olası nedenleri olabilir. Ayrıca, VOC'ler gibi polar olmayan organiklerin membran-çözelti arayüzünde tercihli adsorpsiyonu ve ardından su akışı ile birlikte membrandan geçmelerinin bir sonucu olarak membran çıkışında artışlar olabilmektedir (Singh, 1996). Bununla birlikte, membranda kek oluşumu nedeniyle gözenek çapının azalması, VOC'lerin biyofilmlere adsorpsiyonu ve daha büyük kolloidlere adsorbe edildiğinde VOC'lerin giderilmeleri de mümkün olabilmektedir (Aryanti ve ark., 2019). BTEX'in İSTAÇ SAT arıtma tesisi genelinde, özellikle de biyoreaktörde giderim verimi, her prosesin yükleri dikkate alındığında %97'ye kadar ulaşmıştır.

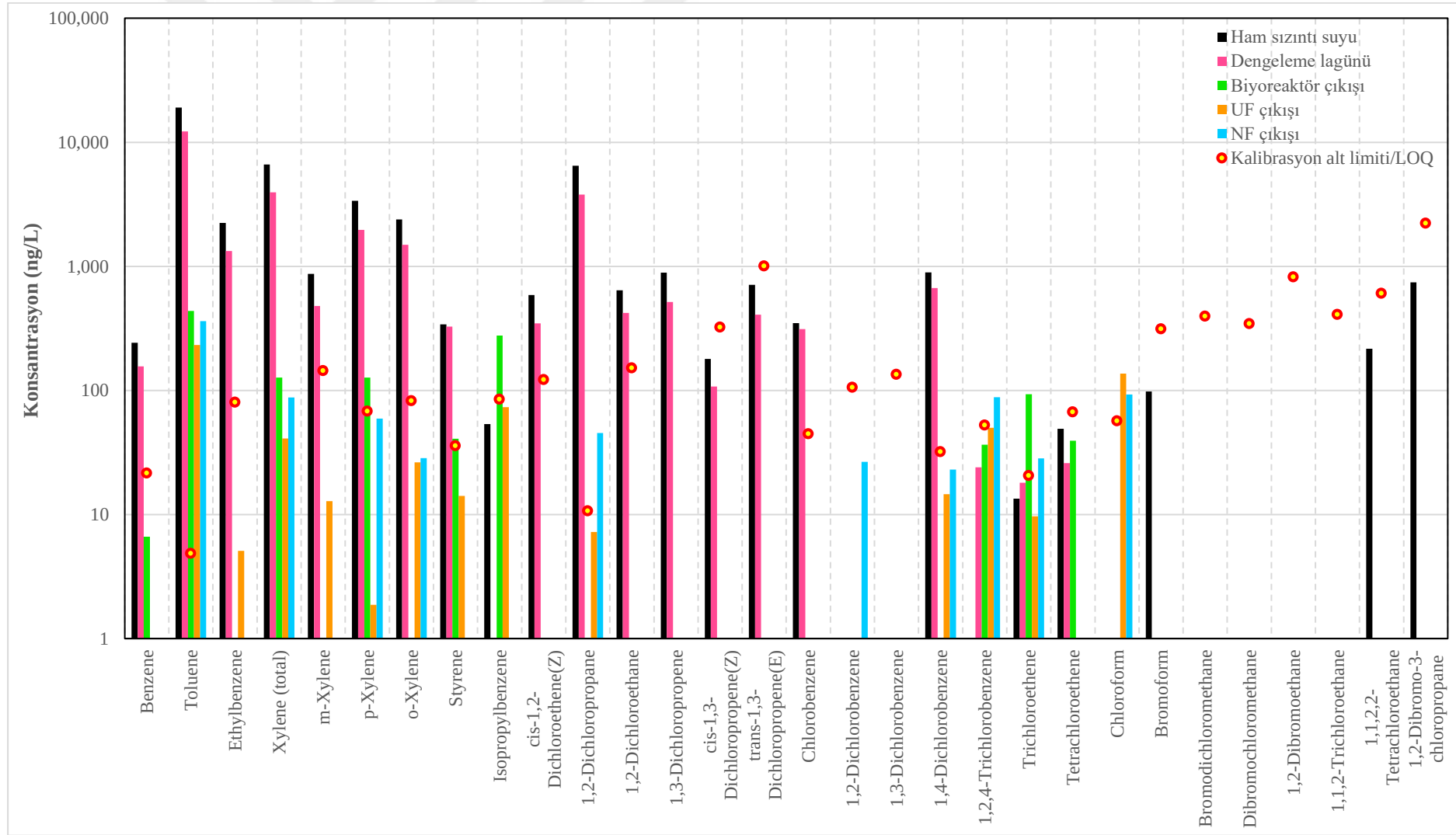
İSTAÇ ve İZAYDAŞ SAT'larda proses içlerinde kirletici giderimi olmasına rağmen geri devir sebebi ile biyoreaktöre gelen debinin fazla olması sonucunda daha fazla organik yük (biyoreaktör), bazı durumlarda da daha düşük debi (NF permeatı) konsantrasyon değerlerinin farklı çıkmasına sebep olmuştur. Bu durum, NF sürecinde yüksek giderim elde edilmesine rağmen permeat debisinin düşük olması ile çıkış konsantrasyonunun yüksek olmasına sebep olmaktadır. Debi ve yük değerleri dikkate

alınarak hesaplanan giderim verimlerinde daha dengeli bir VOC gideriminin olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, VOC'lerin büyük bir kısmı NF sürecinde giderildiği için konsantre akımdaki değerlerin UF çıkış suyu konsantrasyonlarına yakın olduğu tespit edilmiştir. Hamitler SAT'da tamamı biyolojik arıtmayı içeren üç farklı üniteye toplam HBS'nin yaklaşık 30 gün ve toplam çamur yaşının 42 gün gibi yüksek değerlerde olması VOC'lerin diğer iki tesise göre nispeten daha yüksek verimle giderilmesine sebep olmuştur (Şekil 4.16).

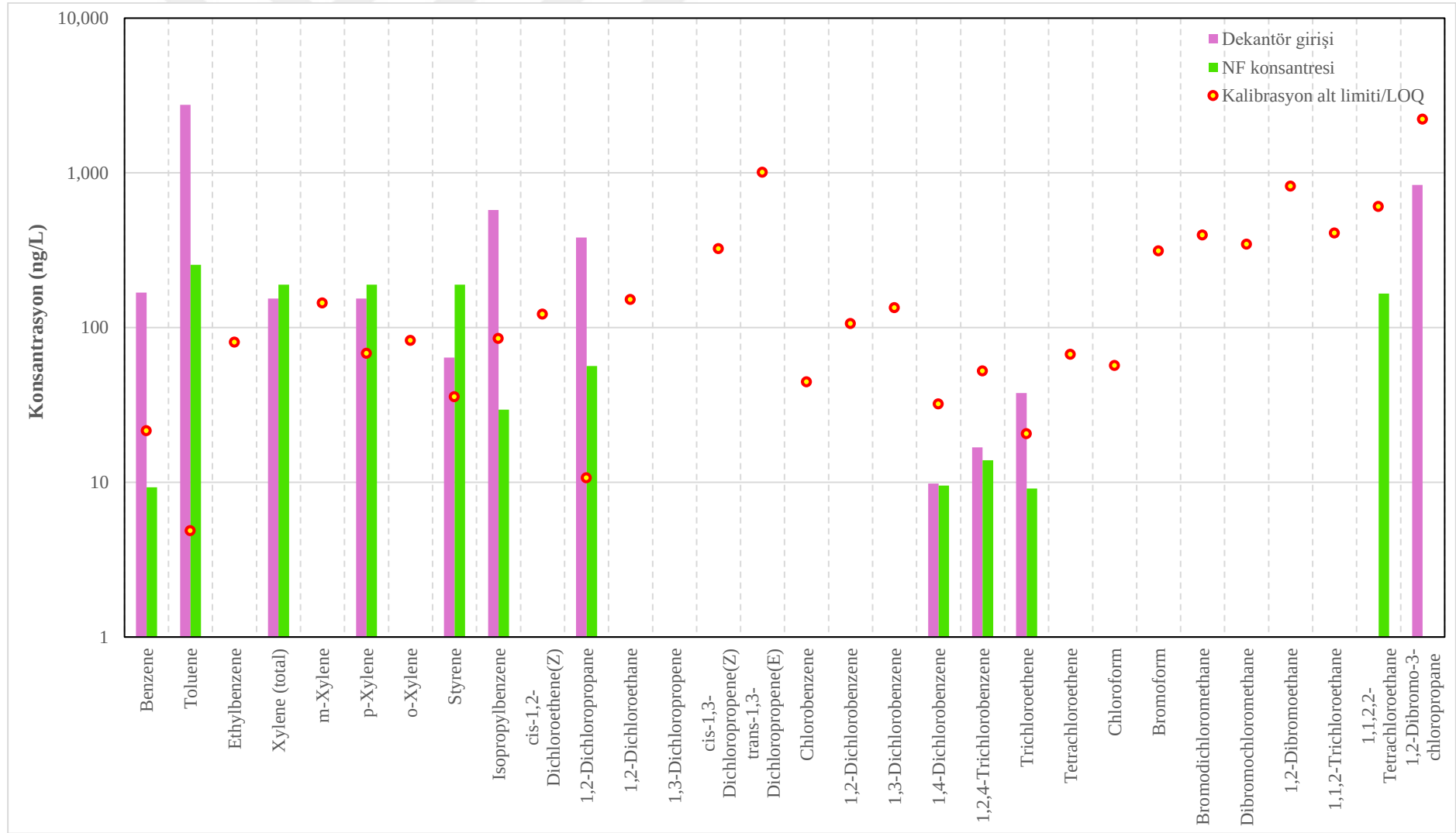
İSTAÇ SAT'ın çıkışında trichloroethene konsantrasyonunda artış gözlenmiştir (Şekil 4.10). Aerobik koşullar altında kararlı olan tetrachloroethene, hidroliz ile parçalanarak farklı formlara dönüşebilmektedir. Buna istinaden, arıtılmış sızıntı suyunda trichloroethene konsantrasyonlarındaki artışın Eşitlik 4.1'de verilen denklemdaki gibi hidroliz ile parçalanmadan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Tetrachloroethene, anaerobik ortamda bulunan bazı mikroorganizmalar (*dehalococcoides sp, vb.*) tarafından indirgeyici klorosuzlaştırma ile trichloroethene, dichloroethene, vinylchloride, ethene ve ethane gibi ara ürünlere dönüştürülebilmektedir (Watts, 2006). Bu şekilde kısmi bozunma yan ürünü olarak trichloroethene oluşması tetrachloroethene konsantrasyonundaki artışın başka bir nedeni olabilir (Deckard ve ark., 1994; Ryoo ve ark., 2001). Hamitler SAT'da 1,1,2,2-tetrachloroethane konsantrasyonundaki artışın tetrachloroethenedeki yüksek giderim verimi ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir (Şekil 4.13). Anaerobik veya fakültatif koşullarda tetrachloroethenin hidrojen katılımı ile tetrachloroethane bileşiğine dönüşmesi muhtemeldir (Schiffmacher ve ark., 2016).



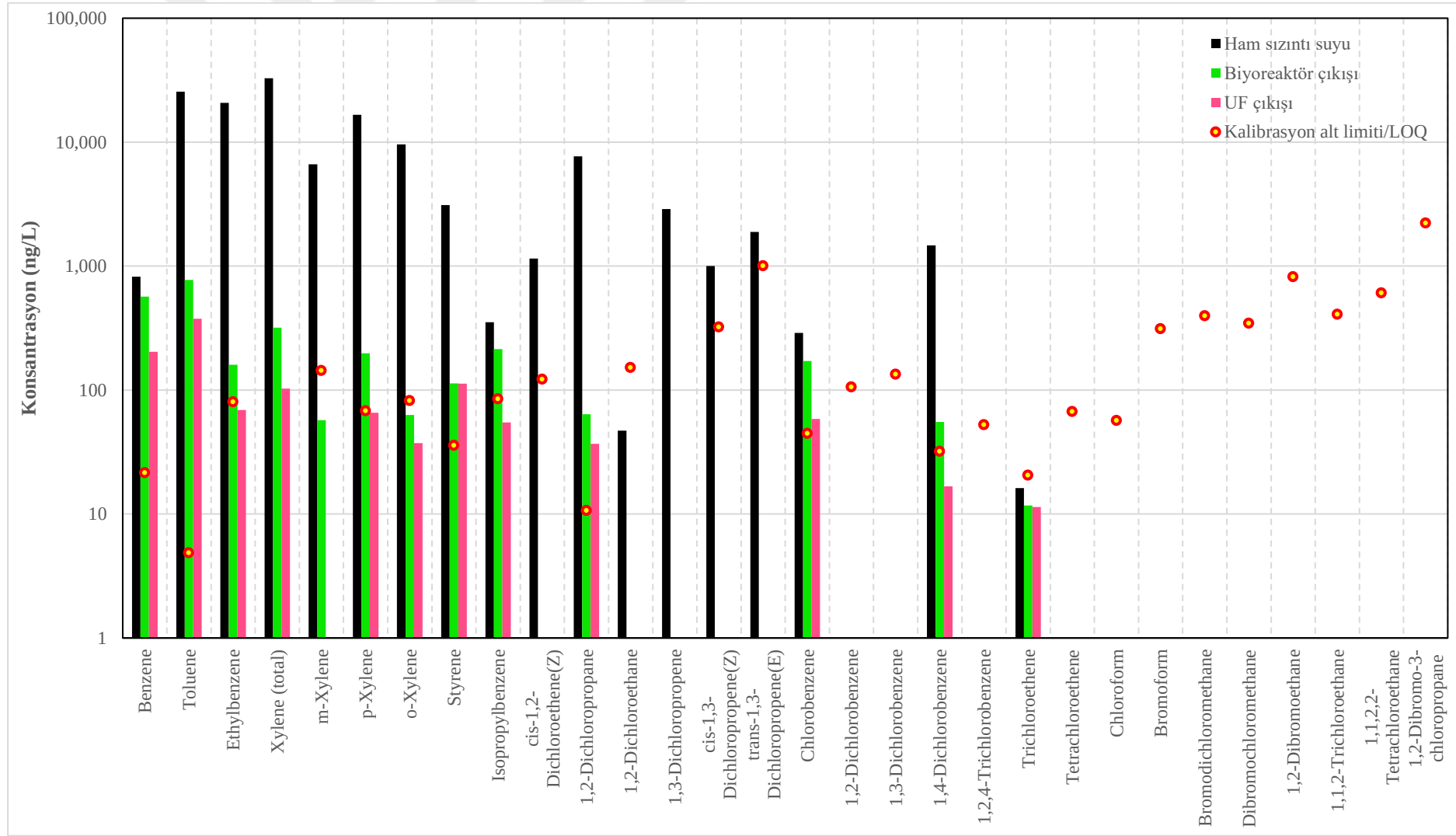
Uçucu organik bileşiklerin toplam yükü tesis girişinde ve arıtılan suda sırası ile İSTAÇ SAT için 65 g/gün ve 1.0 g/gün, İZAYDAŞ SAT için 47 g/gün, 0.6 g/gün ve Hamitler SAT için 24 g/gün ve 1.0 g/gün olarak hesaplanmıştır. VOC giderimi için spesifik işletme maliyeti İSTAÇ SAT için 0.13 \$/(g VOC_{giderilen}) ve İZAYDAŞ SAT için 0.03 \$/(g VOC_{giderilen}) olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.5).



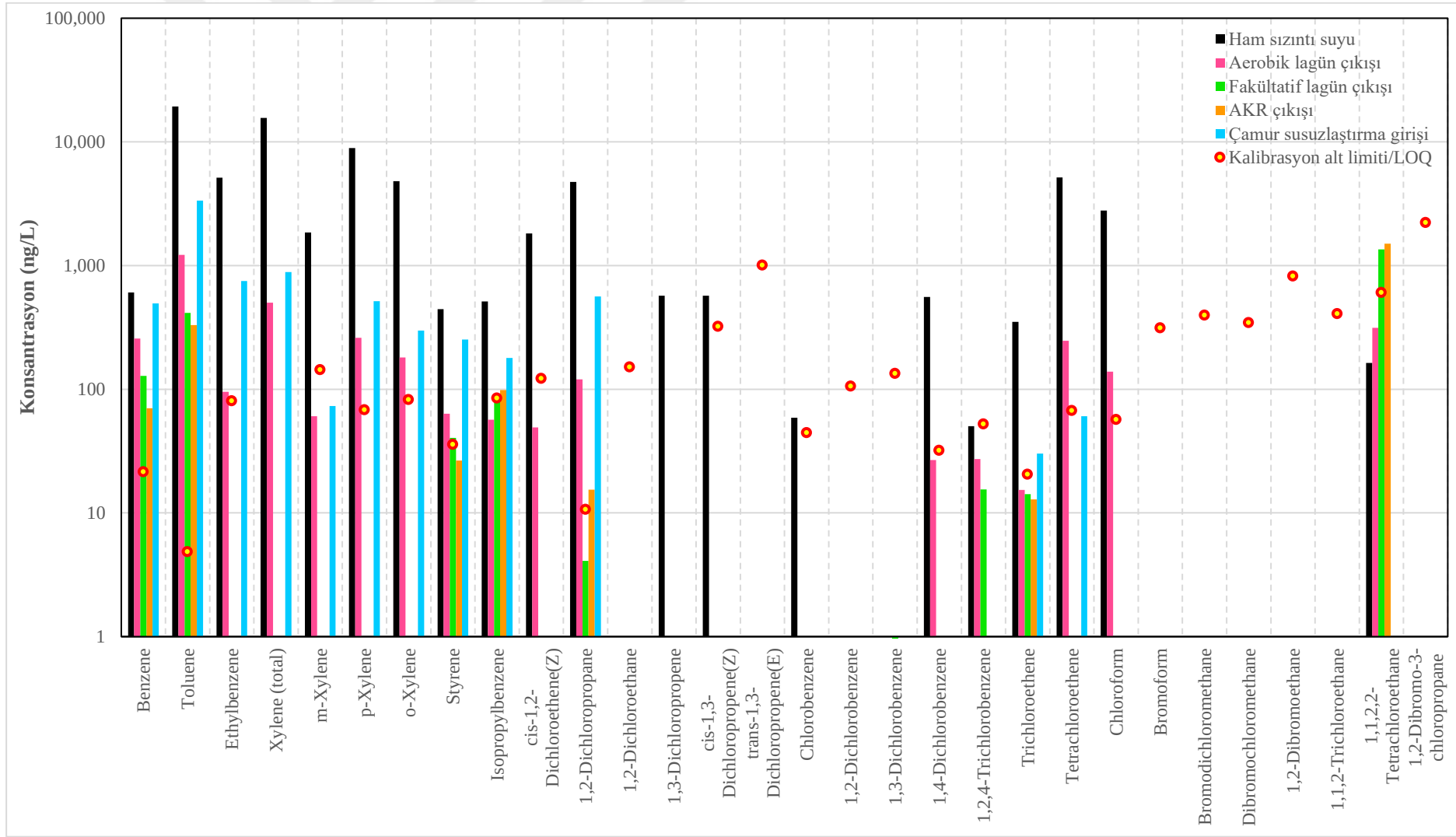
Şekil 4.10. Uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları



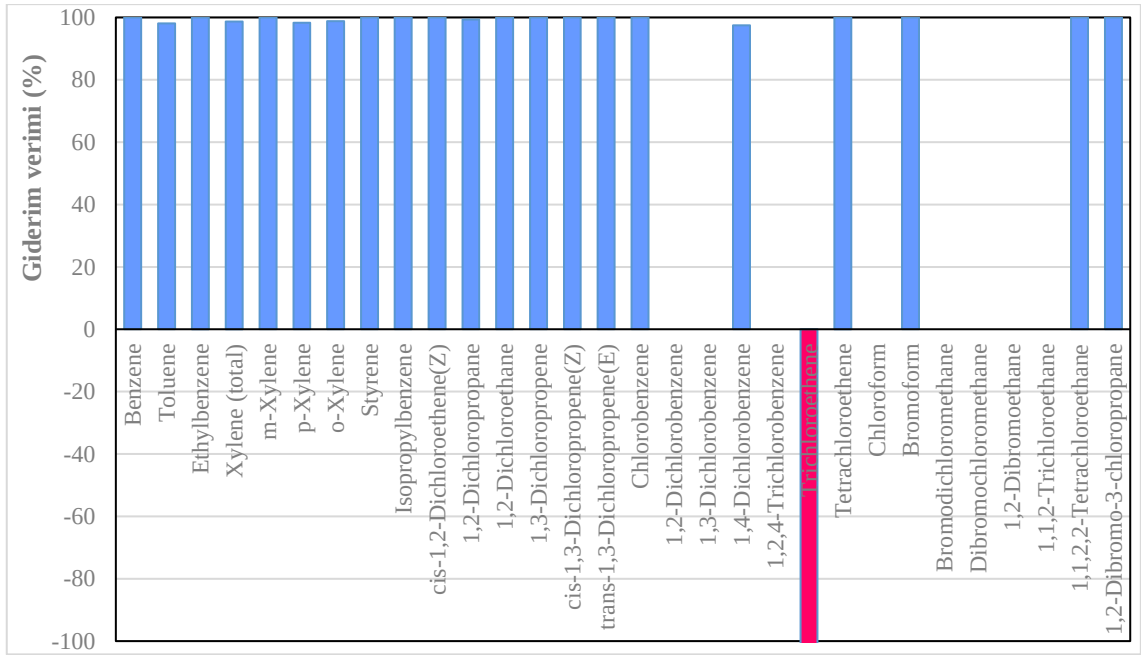
Şekil 4.11. Uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın dekantör giriş çamurunda ve NF konsantre suyunda yıllık ortalama konsantrasyonları



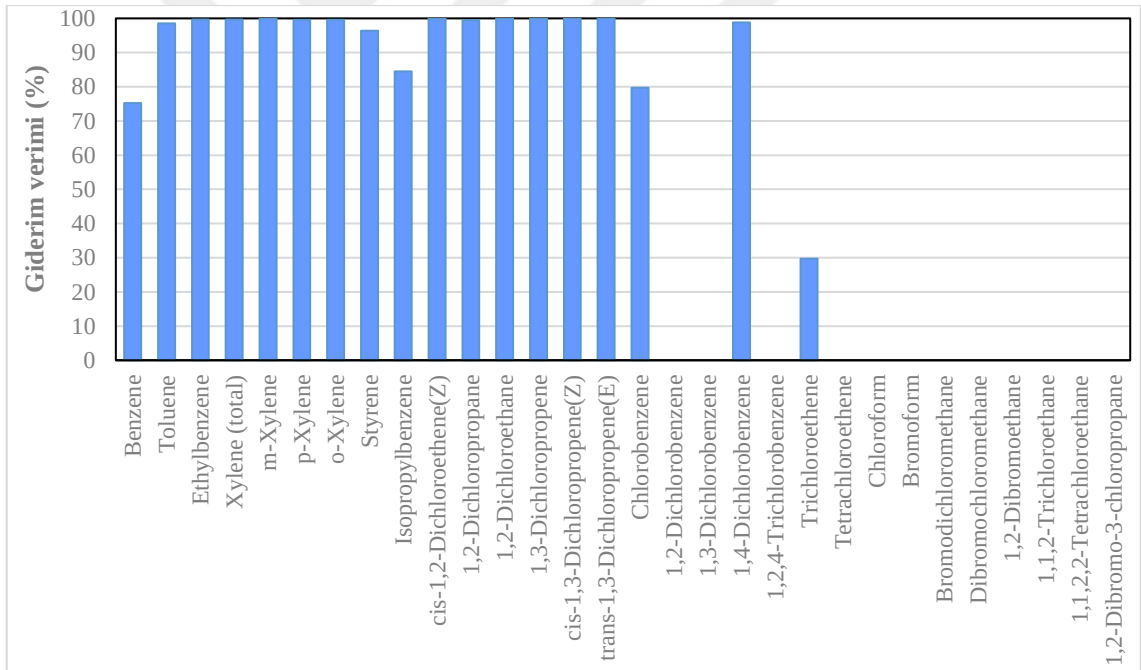
Şekil 4.12. Uçucu MK'lerin İZAYDAŞ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları



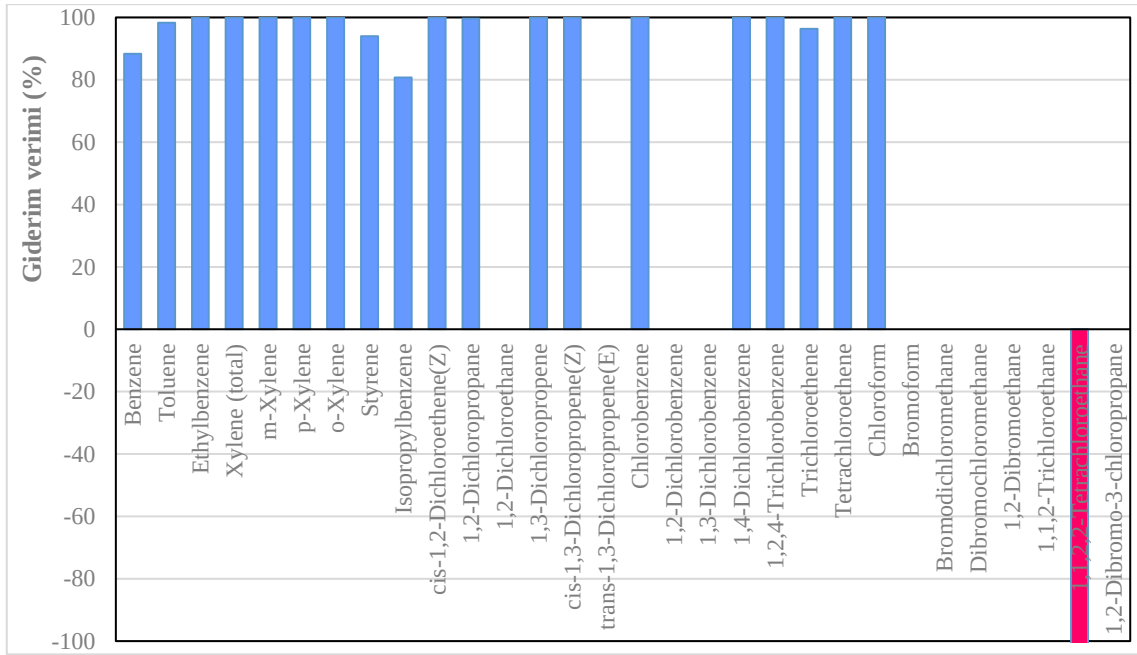
Şekil 4.13. Uçucu MK'lerin Hamitler SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları



Şekil 4.14. İSTAÇ SAT'da uçucu MK'lerin giderim verimleri



Şekil 4.15. İZAYDAŞ SAT'da uçucu MK'lerin giderim verimleri



Şekil 4.16. Hamitler SAT’da uçucu MK’lerin giderim verimleri

Çizelge 4.5. Uçucu MK’lerin toplam konsantrasyon, toplam yük ve işletme maliyeti değerleri

Tesis/üniteler	Uçucu MK konsantrasyonu (ng/L, yıllık ortalama)				Toplam yük (g/d)	İşletme maliyeti (\$/g VOC _{gid})
	BTEX	ΣVOCs	BTEX/ ΣVOCs (%)	Giderim (%)	ΣVOCs	ΣVOCs
<u>İSTAÇ SAT</u>						
Ham sızıntı suyu	28146	38262	74	BTEX = 98 ΣVOCs = 98	65.0	0.13
Dengeleme lagünü	17698	23947	74		40.7	
Biyoreaktör çıkışı	637	823	77		5.9	
UF çıkışı	316	468	67		1.5	
NF çıkışı	470	695	68		1.0	
Dekantör girişi	3125	3574	87		1.8	
NF konsantresi	484	798	61		0.2	
<u>İZAYDAŞ SAT</u>						
Ham sızıntı suyu	79944	93624	85	BTEX = 99 ΣVOCs = 99	47.0	0.03
Biyoreaktör çıkışı	1913	2472	77			
UF çıkışı	778	1164	67		0.6	
UF geri devir/anoksik havuz	6550	7750	85			
<u>Hamitler SAT</u>						
Ham sızıntı suyu	40722	48829	83	BTEX = 99 ΣVOCs = 96	24.0	-
Aerobik lagün çıkışı	2124	2691	79			
Fakültatif lagün çıkışı	563	1951	29			
AKR çıkışı	424	1953	22		1.0	
Çamur susuzlaştırma girişi	5521	6196	89			

MK: mikrokirletici, BTEX: benzene, toluene, ethylbenzene, xylene

4.4. Yarı Uçucu Mikrokirleticilerin SAT'ların Farklı Kademelerindeki Değişimi

Yarı uçucu organik bileşiklerin toplam konsantrasyonu ve yükü (SVOCs) ham sızıntı suyunda sırasıyla İSTAÇ SAT için 9 µg/L ve 15 g/gün, İZAYDAŞ SAT için 30 µg/L ve 15 g/gün, Hamitler SAT için 13.1 µg/L ve 7 g/gün olarak elde edildi (Çizelge 4.6). Ftalat ester ve PAH grubu MK'ler ham sızıntı suyunda İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT için sırası ile 7628 ve 609 ng/L, 26649 ve 1924 ng/L, 11100 ve 714 ng/L gibi yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmişlerdir (Şekil 4.17-Şekil 4.20). Kirletici konsantrasyonlarındaki bu farklılıklar depolama sahasının yaşına, gömülü atık türlerine, operasyonel prosedürlere ve meteorolojiye bağlanabilir (Yaghmaien ve ark., 2019). Benzer şekilde, araştırmacılar bazı SVOC'lerin konsantrasyonunu ftalat esterler için 0.05-360 µg/L aralığında (Wiszniewski ve ark., 2006; Boonyaroj ve ark., 2012; Feng ve ark., 2013; Kalmykova ve ark., 2013; Rocha ve ark., 2013; Kalmykova ve ark., 2014), PAH'lar için 0.01-18.7 µg/L aralığında (Marttinen ve ark., 2003a; Wu ve ark., 2011; Boonyaroj ve ark., 2012; Kalmykova ve ark., 2013; Kalmykova ve ark., 2014; Oturan ve ark., 2015) tespit etmişlerdir. İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT için toplam PAH giderim verimleri sırası ile %89, %84 ve %77, toplam ftalat esterler için giderim verimleri %60, %87 ve %81, toplam pestisit grubu için giderim verimleri %84, %80 ve %79 olarak gerçekleşmiştir. Yarı uçucu MK'lerin bu üç tesisteki spesifik giderim verimleri ise Şekil 4.21-Şekil 4.23'te verilmiştir.

İSTAÇ SAT'da arıtma prosesleri arasında SVOC'lerin giderim verimlerinde önemli farklılıklar gözlemlendi (p: 0.0003 ve F: 7.4). Aerobik ve membran arıtma prosesleri sırasında daha yüksek giderim verimleri elde edildi. İSTAÇ SAT'da membran prosesleri (UF+NF), her bir üniteye giren ve çıkan yükler dikkate alındığında bütün yarı uçucu MK'ler için en etkili arıtma süreçleri olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). MK'lerin membran prosesleri kullanılarak arıtımında nanofiltrasyon ve ters ozmozun ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyondan farklı olarak oldukça etkili olduğu görülmektedir (Kim ve ark., 2007). Giderim verimleri, membran tipine bağlı olarak %10 ile %95 arasında değişmektedir (Liu ve ark., 2009b). Kirleticilerin (yük, çözünürlük, difüzyon ve hidrofobiklik) ve membranların bazı fizikokimyasal özellikleri (elektrostatik etkileşim, boyut dışlama ve hidrofobik etkileşim), membran proseslerinde giderim mekanizmalarını etkilemektedir. Bazı hidrofobik bileşikler, membran üzerine adsorpsiyon yoluyla giderilebilir (Lefebvre ve ark., 2010). Hidrofobik bileşiklerin membran çalışma süresinin başlangıcında red seviyeleri yüksek olmasına rağmen, membran adsorpsiyon kapasitesine

ulaşıldığında membrandan geçmeleri beklenir. Bu nedenle, UF sonrası artan MK konsantrasyonunun, desorpsiyona bağlı olabileceği düşünülmüştür.

Ftalat esterler ve özellikle de DEHP bileşiği, çeşitli endüstriyel ve ticari ürünlerde yüksek oranda kullanımlarından dolayı sızıntı suyunda en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiş ve giderim verimleri nispeten daha düşük seviyelerde kalmıştır. Analiz edilen ftalat esterler arasından DEHP en sık karşılaşılan ve en yüksek konsantrasyonlarda tespit edilen kirletici olarak kaydedildi (Jonsson ve ark., 2003; Gao ve Wen, 2016; Wowkonowicz ve Kijenska, 2017). Avrupa Birliği mevzuatına göre, DEHP Avrupa'da öncelikli bir kirletici maddedir ve yüzey suyu için kabul edilebilir AB sınırı olan 1.3 µg/L'yi geçmemelidir (Directives, 2013). İSTAÇ SAT'da DEHP'nin ortalama konsantrasyonu Şekil 4.17'de gösterildiği gibi 7.2 µg/L olarak hesaplandı. Klasik arıtma tesislerinde ftalat esterlerin giderim verimlerinin %60 ile %100 arasında değiştiği belirtilmiştir (Marttinen ve ark., 2003b; Xue ve ark., 2010). Yüzey aktif maddelerin, düşük uçuculuklarından dolayı biyolojik bozunma veya adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırıldıkları bildirilmiştir (Knepper ve Berna, 2003). Bununla birlikte, proses çıkış konsantrasyonları dikkate alındığında özellikle İSTAÇ SAT için ftalat ester grubunda membran yapısından kaynaklanabileceği düşünülen artışlar gözlenmiştir. Analizi yapılan yarı uçucular içerisinde ftalat esterlerin oranı arıtma tesisinin girişinden çıkışına İSTAÇ için %87'den %96'ya artarken, İZAYDAŞ için %90'dan %87'ye ve Hamitler için %85'ten %83'e düşmüştür. İSTAÇ SAT'daki bu artış, tesis genelinde diğer MK'lere göre ftalat esterlerin daha az giderilmesinin sonucudur. Bununla birlikte anaerobik biyolojik prosesin olduğu dengeleme havuzunda DEHP'nin yüksek oranda giderilmesi, DEHP adsorbe edilmiş partiküllerin çökeltmesi ve kısmi biyobozunma nedeniyle olabilir (Yakamercan ve Aygün, 2020). Boonnorat ve ark. (2018), 5800 mg/L KOİ ve 24 saat HBS koşulları altında biyolojik olarak artırılmış aktif çamur sistemi ile MK'lerin biyolojik bozunmasını inceledi. Biyolojik olarak artırılmış ve biyolojik olarak artırılmamış sistem için DEHP'nin sırasıyla %58 ve %37 oranında giderildiğini gözlemlediler. Çin'de bulunan tam ölçekli bir tesisteki sızıntı suyunda DEHP konsantrasyonu 261 µg/L olarak bulunmuş, membran filtrasyonu ile yapılan arıtmada %99 giderim verimi elde edilmiştir (Fang ve ark., 2017). Boonyaraj ve ark. (2012), 12 saatlik HBS'de iki aşamalı MBR kullanarak çözünür DEHP'nin %66 giderildiğini gözlemlemiştir. Özellikle ftalat esterler başta olmak üzere bazı bileşiklerin konsantrasyonları, genellikle uzun süredir kullanımda olan membran filtrasyonundan

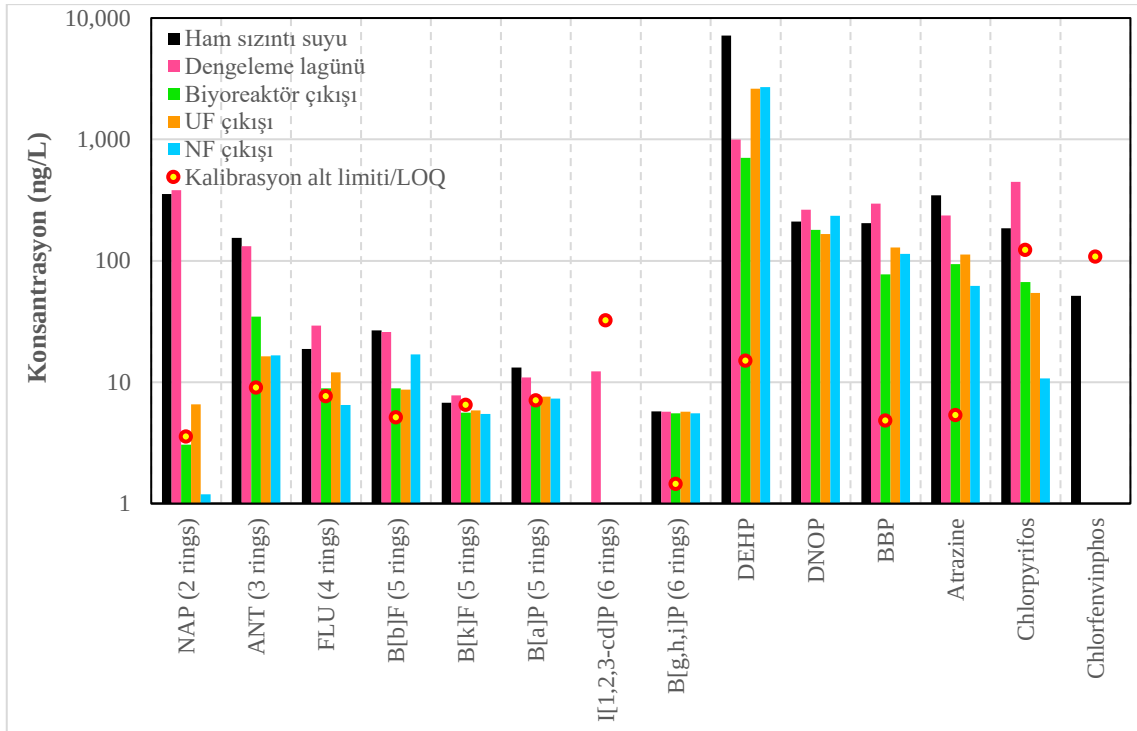
sonra artmaktadır. Bu durumun olası nedenleri şu şekilde belirtilebilir; (i) yüksek basınç düşüşü nedeniyle çatlamış modül tarafından membran yüzeyinde hasar (Demir ve ark., 2015) ve (ii) membranın oksidatif hidrolizi nedeniyle reddetme performansında bozulma (Antony ve ark., 2010; Garcia ve ark., 2013).

Sızıntı suyundan bazı MK'lerin giderilmesinde biyolojik arıtma prosesinin etkisiz olduğu rapor edilmiştir ki bu da bu tez çalışmasının bulguları ile uyumludur (Ma ve ark., 2020). Buna istinaden, indirgeyici anaerobik ortamda bazı PAH bileşiklerinin oluşması sebebi ile dengeleme havuzu ve fakültatif lagün gibi proseslerde PAH konsantrasyonları fazla değişmemiş, hatta Naphthalene ve Fluoranthene konsantrasyonları artmıştır. Anoksik/oksik biyolojik proses, UF'den gelen geri devir ile birlikte toplam yük düşünüldüğünde bütün yarı uçucuların giderimi için etkili olmuştur. Kirletici yükleri açısından giderim mekanizması İSTAÇ SAT için incelendiğinde; toplam PAH bileşiklerinin biyoreaktördeki giderim verimi %62 seviyesinde olmuştur. Ayrıca Henry sabitinin (K_H), PAH'ların giderim verimlerinde oldukça önemli farklılıklara neden olduğu gözlemlendi (p : 0.0002). Genel olarak, daha büyük molekül ağırlığına ve hidrofobikliğe ($\log K_{ow}$) sahip ve daha düşük uçuculuğa sahip (daha düşük K_H) MK'lerin çamur üzerinde adsorpsiyona meyilli olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.18). Bu sonuçlar literatürde bulunan çalışmalar ile de uyumaktadır (Wang ve ark., 1996; Byrns, 2001; Gao ve ark., 2014). Bu nedenle, özellikle yüksek K_H değerlerine sahip bazı PAH'lar, diğer arıtma proseslerine kıyasla biyoreaktörde önemli ölçüde giderilmiştir. Bu nedenle, dört ve daha fazla halkaya sahip yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar daha düşük giderim verimleri ile giderilirken, naphthalene ve anthracene gibi daha az aromatik halka sayısına sahip olan düşük molekül ağırlıklı PAH'lar ise daha yüksek verimle giderilmiştir. Bu durum, aromatik halka sayısı daha az olan PAH'lar için uçuculuğun temel giderim mekanizması olduğunu göstermektedir. Bu nedenle naphthalene ve anthracene, diğer PAH'lara kıyasla yüksek uçuculukları nedeniyle aerobik proseslerde hava sıyırma etkisi ile uzaklaşabilmektedir (Manoli ve Samara, 1999; Fatone ve ark., 2011; Sander, 2015). Zhang ve ark. (2015), biyolojik aşamada yüksek moleküler ağırlığa sahip PAH'ların %50'sinden fazlasının deşarj edilen çamura adsorbe edildiğini ve incelenen PAH'ların giderilmesi için ana mekanizmanın çamur üzerine adsorpsiyon olduğunu bildirmiştir. Ayrıca NO_3 birikiminin, biyolojik proseslerde benzofluoranthene bozunmasını arttırdığı bildirilmiştir (Guo ve ark., 2020), bu durum tez çalışmasında incelenen tesislerde

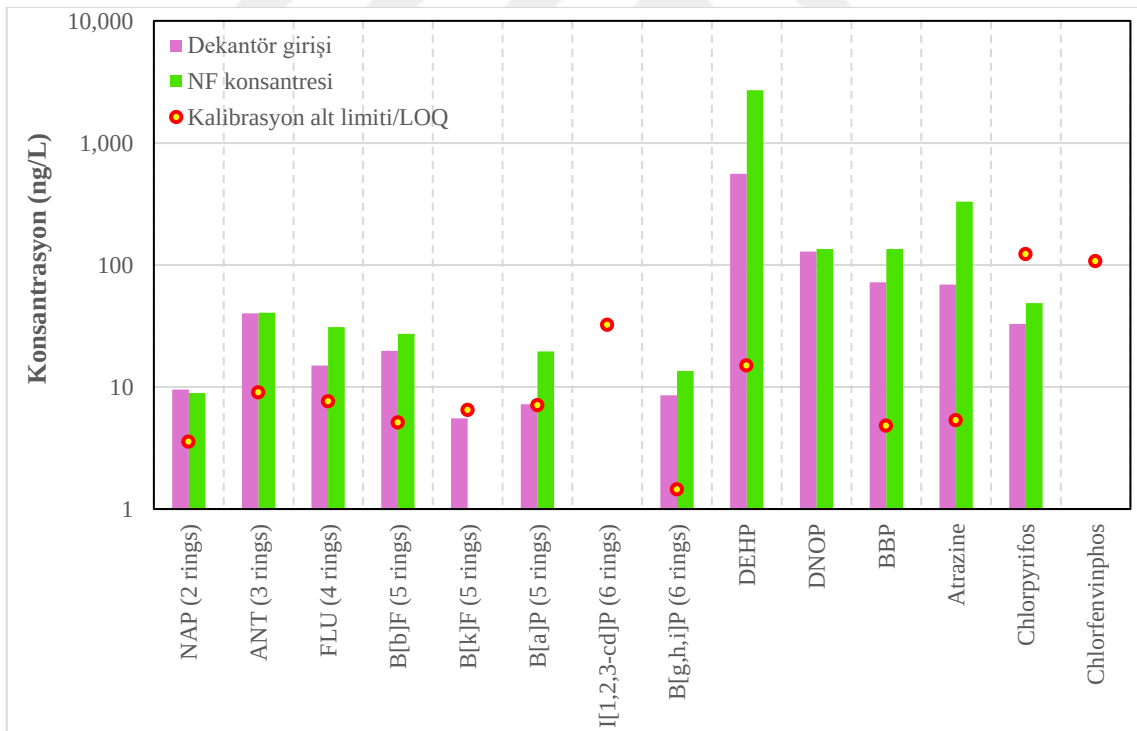
nitritfikasyon prosesi içeren ünitelerde PAH'ların giderilmesinin başka bir nedeni olarak söylenebilir.

Bu çalışmada pestisit grubu MK'lerden atrazine, chlorpyrifos ve chlorfenvinphos incelenmiştir. Toplam pestisitlerin ham sızıntı suyundaki konsantrasyonu İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT için sırası ile 615 ng/L, 927 ng/L ve 1305 ng/L iken arıtma tesislerinde %84, %80 ve %79 verimle arıtılmışlardır. Atıksu arıtma tesislerinde pestisitlerin/biyositlerin giderimlerinin yetersiz (<%50) olduğu çeşitli araştırmalar tarafından belirtilmiştir (Campo ve ark., 2013; Köck-Schulmeyer ve ark., 2013). Benzer şekilde, bu çalışmada biyoreaktör çıkışında toplam pestisit giderim verimi %40 olarak hesaplanmıştır. Kentsel atıksularda sıklıkla tespit edilen pestisitlerin akıbeti konvansiyonel arıtma sırasında çok net değildir. Pestisitler, düşük ila orta derecede hidrofobik bileşikler oldukları için çamurlarda düşük konsantrasyonlarda (<1-44 µg/kg kuru madde) (Campo ve ark., 2013) bulunmuştur (Wittmer ve ark., 2011). Bazı araştırmacılar aktif çamurdaki PAH gibi hidrofobik bileşiklerin %10 ile %90 arasında sorpsiyon ile giderilebileceğini belirtmişlerdir (Byrns, 2001; Manoli ve Samara, 2008). Literatür ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada biyobozunma/uçuculaşma sonucunda biyoreaktörde daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu durum, anoksik/aerobik biyoreaktördeki yüksek HBS (15 gün) ve CBS (>20 gün) değerleri nedeniyle biyokütle üzerinde adsorbe edilen SVOC'lerin daha fazla bozunmasının bir nedeni olabilir (Quan ve ark., 2005; Boonnorat ve ark., 2018). Bu çalışmada, biyoreaktör ve UF, yüksek CBS nedeniyle reaktörlerde yavaş büyüyen nitritfikasyon bakterilerinin artmasına destek veren MBR olarak çalışmıştır. Bu nedenle literatüre benzer şekilde daha yüksek biyobozunma verimleri elde edilmiştir (Roh ve ark., 2009; Pasquini ve ark., 2013). En fazla giderim sağlayan reaktörlerin biyoreaktör ve NF olduğu, buna karşın UF sürecinde MK konsantrasyonunda artışlar olduğu tespit edilmiştir.

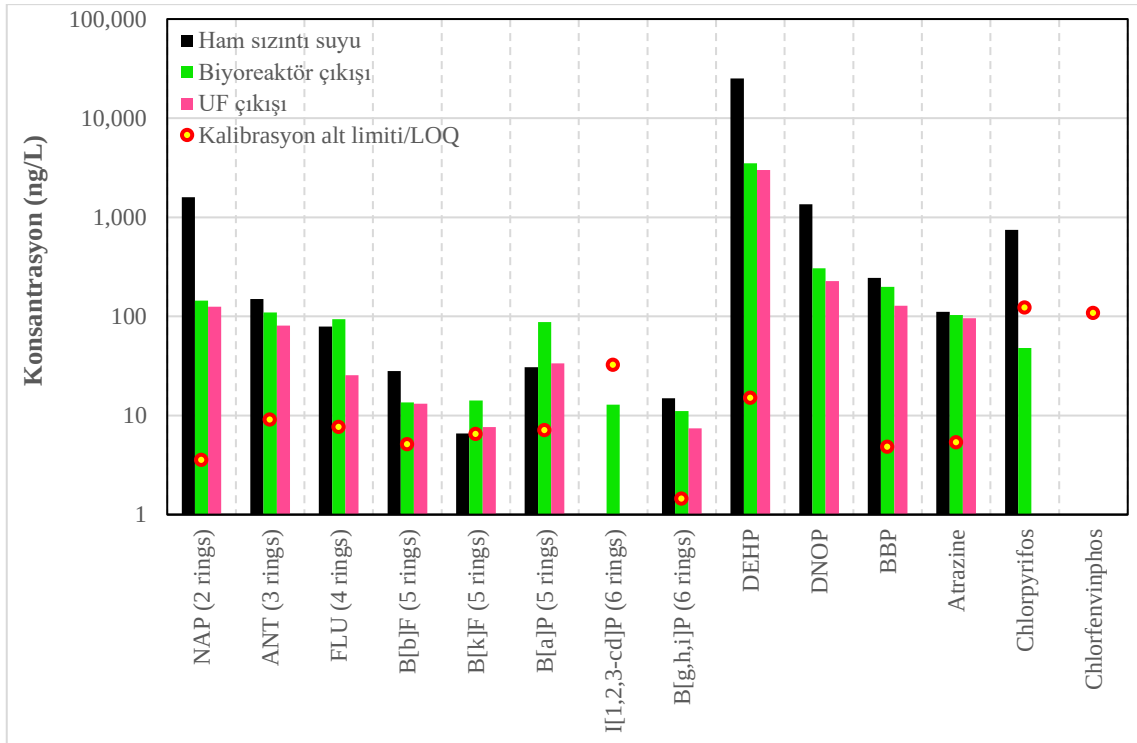
Yarı uçucu organik bileşiklerin toplam yükü tesis girişinde ve arıtılan suda sırası ile İSTAÇ SAT için 15 g/gün ve 5.0 g/gün, İZAYDAŞ SAT için 15 g/gün, 1.9 g/gün ve Hamitler SAT için 7 g/gün ve 1.3 g/gün olarak hesaplanmıştır. Yarı uçucu MK'lerin giderimi için spesifik işletme maliyeti İSTAÇ SAT için 0.35 \$/(g SVOC_{giderilen}) ve İZAYDAŞ SAT için 0.12 \$/(g SVOC_{giderilen}) olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).



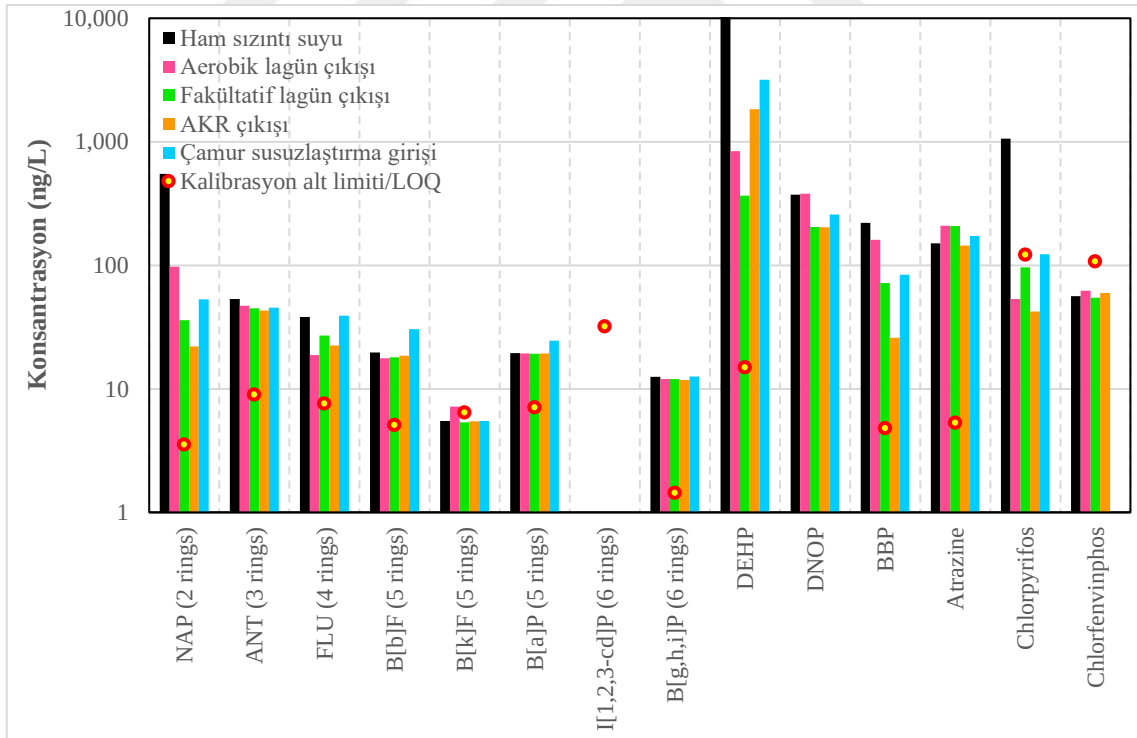
Şekil 4.17. Yarı uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları



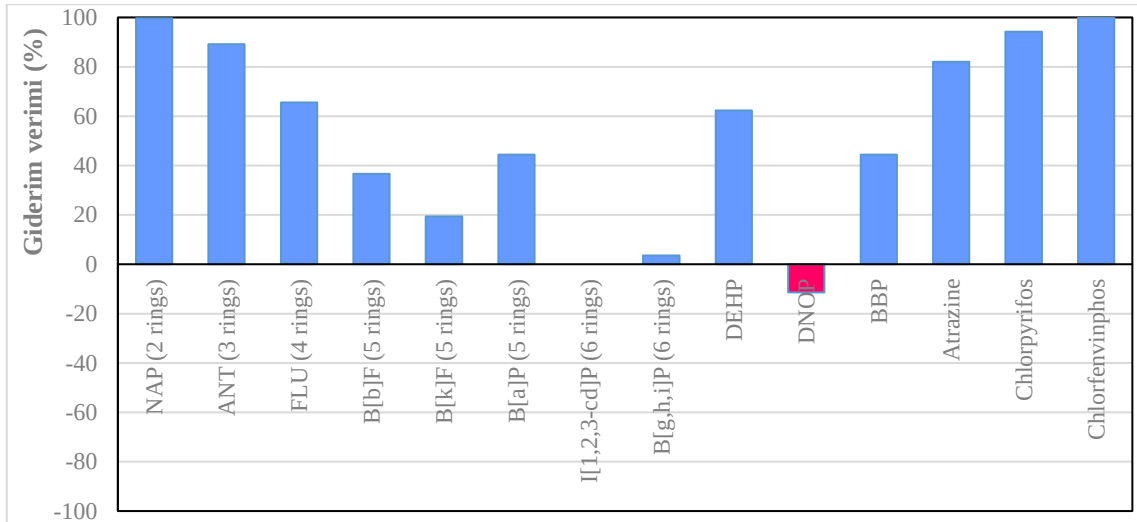
Şekil 4.18. Yarı uçucu MK'lerin İSTAÇ SAT'ın dekantör giriş çamurunda ve NF konsantre suyunda yıllık ortalama konsantrasyonları



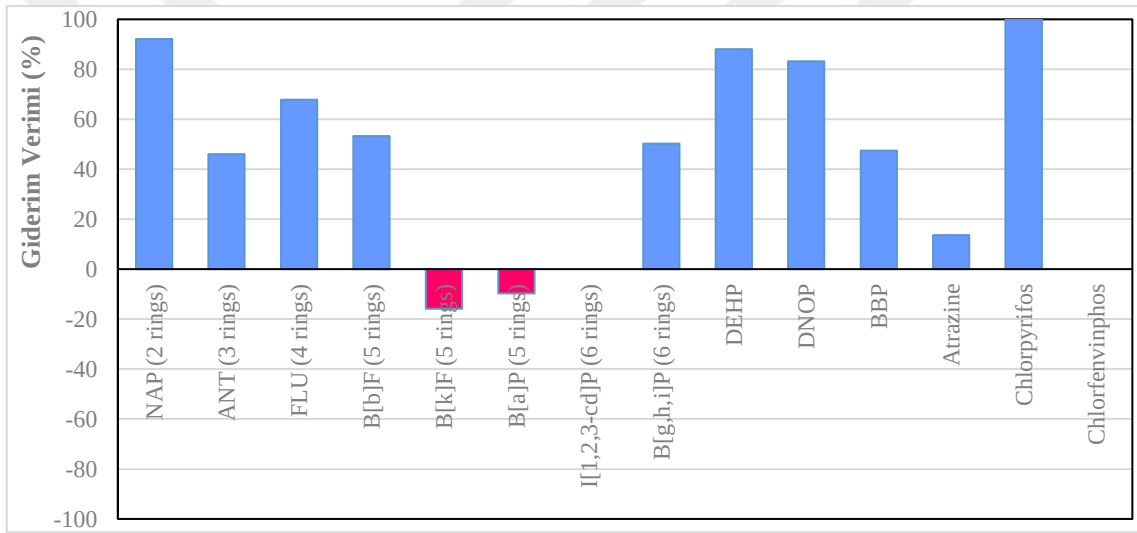
Şekil 4.19. Yarı uçucu MK'lerin İZAYDAŞ SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları



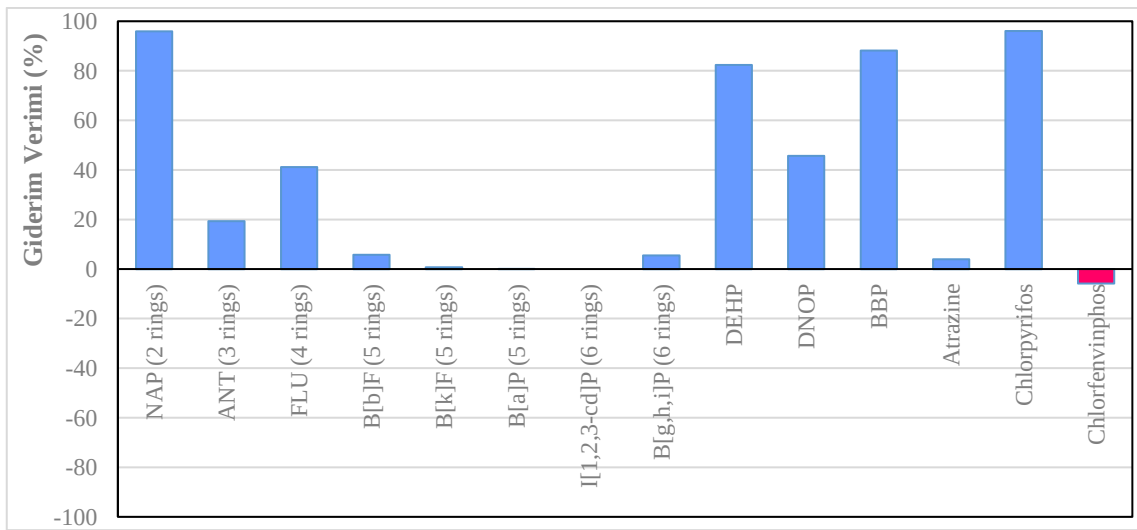
Şekil 4.20. Yarı uçucu MK'lerin Hamitler SAT'ın proses çıkışlarında yıllık ortalama konsantrasyonları



Şekil 4.21. İSTAÇ SAT’da yarı uçucu MK’lerin giderim verimleri



Şekil 4.22. İZAYDAŞ SAT’da yarı uçucu MK’lerin giderim verimleri



Şekil 4.23. Hamitler SAT’da yarı uçucu MK’lerin giderim verimleri

Çizelge 4.6. Yarı uçucu MK'lerin toplam konsantrasyon, toplam yük ve işletme maliyeti değerleri

Tesis/üniteler	Yarı uçucu MK konsantrasyonu (ng/L, yıllık ortalama)							Toplam yük (g/d)	İşletme maliyeti (\$/g SVOC _{gid})	
	ΣPAH	ΣFtalat	ΣPestisit	ΣSVOC	ΣPAH/ ΣSVOC (%)	ΣFtalat/ ΣSVOC (%)	ΣPestisit/ ΣSVOC (%)	Giderim (%)	ΣSVOC	ΣSVOC
İSTAÇ SAT										
Ham sızıntı suyu	609	7628	615	8852	7	86	7	ΣPAH = 89 ΣFtalat = 60 ΣPestisit = 84 ΣSVOC = 63	15.0	0.89
Dengeleme lagünü	619	1597	736	2952	21	54	25		5.0	
Biyoreaktör çıkışı	78	998	183	1260	6	79	15		9.1	
UF çıkışı	76	2951	204	3231	2	91	6		5.5	
NF çıkışı	70	3086	99	3255	2	95	3		4.7	
Dekantör girişi	119	795	113	1026	12	77	11		0.5	
NF konsantresi	166	3021	452	3639	5	83	12		0.9	
İZAYDAŞ SAT										
Ham sızıntı suyu	1924	26649	927	29500	7	90	3	ΣPAH = 84 ΣFtalat = 87 ΣPestisit = 80 ΣSVOC = 87	15.0	0.12
Biyoreaktör çıkışı	504	4018	267	4788	11	84	6			
UF çıkışı	312	3391	182	3885	8	87	5		1.9	
UF geri devir/anoksik havuz	526	3248	186	3960	13	82	5			
Hamitler SAT										
Ham sızıntı suyu	714	11100	1305	13121	5	85	10	ΣPAH = 77 ΣFtalat = 81 ΣPestisit = 79 ΣSVOC = 81	7.0	-
Aerobik lagün çıkışı	237	1383	404	2024	12	68	20			
Fakültatif lagün çıkışı	181	681	377	1239	15	55	30			
AKR çıkışı	162	2107	275	2543	6	83	11		1.3	
Çamur susuzlaştırma girişi	228	3568	396	4192	5	85	9			

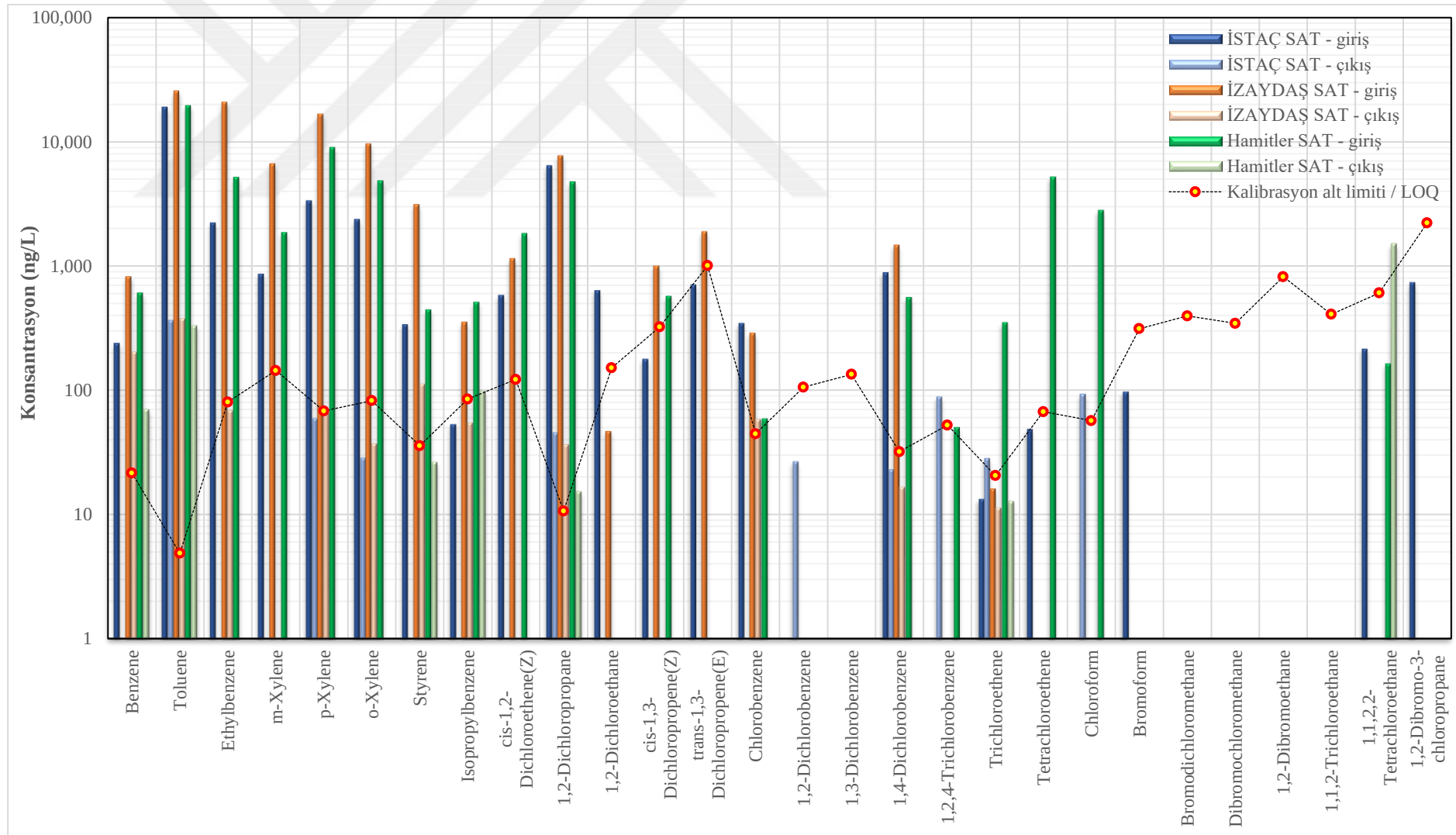
MK: mikrokirletici, SVOC: yarı uçucu mikrokirletici

4.5. SAT'ların Karşılaştırılması

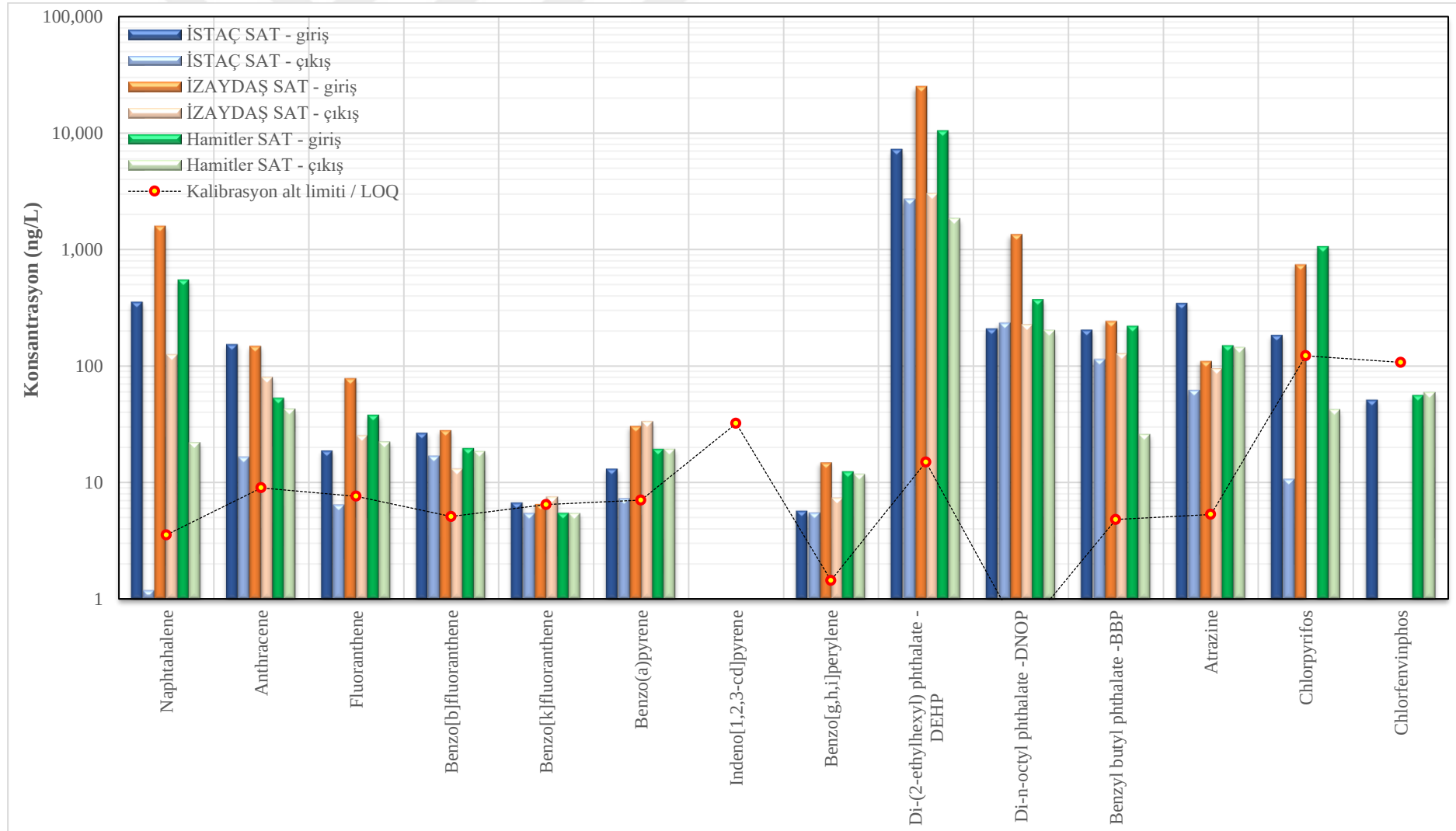
Uçucu ve yarı uçucu MK'lerin analit bazında sızıntı suyu arıtma tesislerinin giriş ve çıkış kademelerindeki yıllık ortalama konsantrasyonları Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekil 4.24'ten de anlaşılacağı üzere uçucu MK'ler için hem BTEX grubu uçucuları hem de diğer VOC'ler için en yüksek MK giriş konsantrasyonlarının genel olarak İZAYDAŞ SAT'da, en düşük giriş konsantrasyonlarının ise İSTAÇ SAT'da olduğu görülmüştür. Buna göre, ham sızıntı suyunda toplam VOC ve BTEX konsantrasyonları sırası ile İSTAÇ SAT için 38 ve 28 µg/L, İZAYDAŞ SAT için 94 ve 80 µg/L ve Hamitler SAT için 49 ve 41 µg/L olarak bulunmuştur. Yarı uçucu MK'lerde de yine en yüksek MK giriş konsantrasyonlarının genel olarak İZAYDAŞ SAT'da olduğu tespit edilmiş olup toplam SVOC konsantrasyon değerleri İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT için sırasıyla 9 µg/L, 20 µg/L ve 13 µg/L seviyesinde tespit edilmiştir. Her üç tesiste de ftalat ester türlerinin toplam miktarı, tesislerdeki bütün SVOC'lerin %85'inden fazlasına tekabül etmektedir. Tesisler arasındaki bu kirlletici konsantrasyonu farklılıklarını, düzenli depolama alanlarına gelen plastikleştiricilerin miktarları, türleri vb. birçok faktörün etkilediği düşünülmektedir.

Uçucu ve yarı uçucu MK'lerin analit bazında sızıntı suyu arıtma tesislerindeki spesifik giderim verimleri Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekil 4.26'ya göre membran ünitelerin yer aldığı İSTAÇ SAT, ham sızıntı suyunda tespit edilen 20 adet uçucu MK'den 19'unu gidererek MK sayısı bazında en etkin performansı gösterdiği görüldü. İSTAÇ SAT, yarı uçucu MK'ler için de en fazla MK giderimini sağlayan tesis olmuştur (Çizelge 4.27).

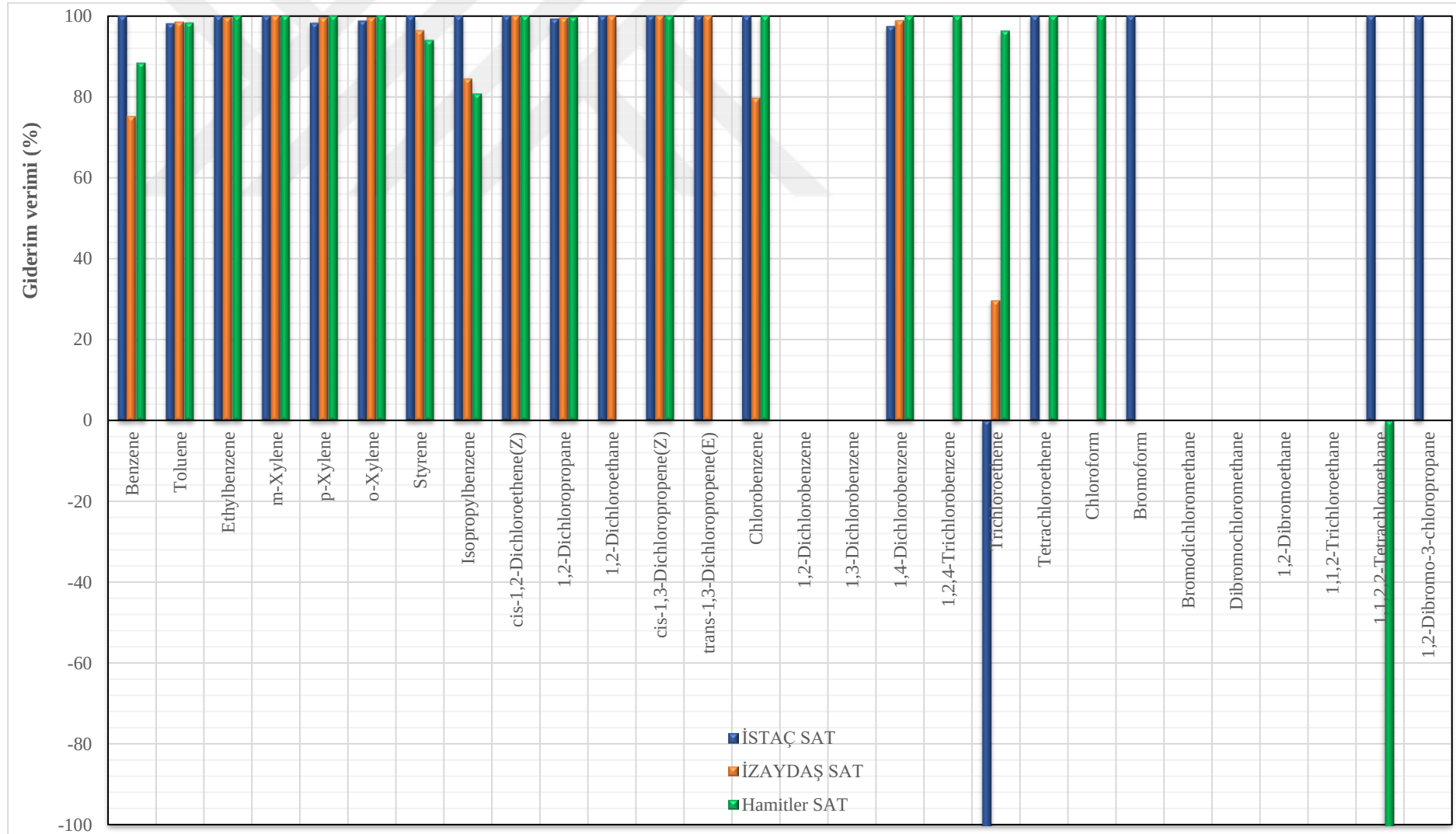
Uçucu MK'ler açısından toplam giderim verimleri dikkate alındığında İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT için toplam VOC giderim verimleri sırası ile %98, %99 ve %96, toplam BTEX için giderim verimleri %98, %99 ve %99 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.28). İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT için toplam PAH giderim verimleri sırasıyla %89, %84 ve %77, toplam ftalat ester giderim verimleri sırasıyla %60, %87 ve %81, toplam pestisit giderim verimleri sırasıyla %84, %80 ve %79 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.29).



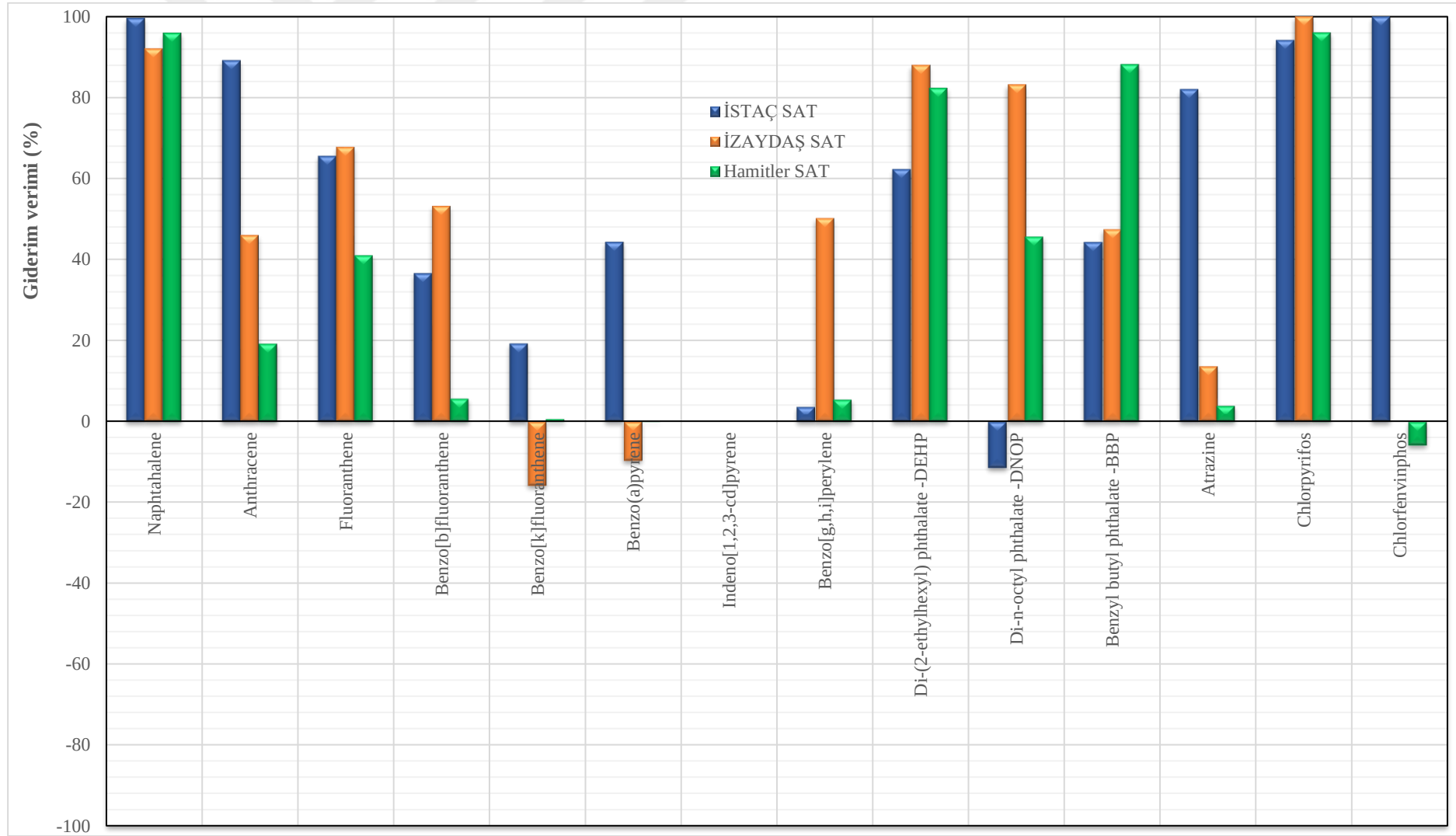
Şekil 4.24. Uçucu MK'lerin analit bazında SAT'ların giriş ve çıkış kademelerindeki yıllık ortalama konsantrasyonları



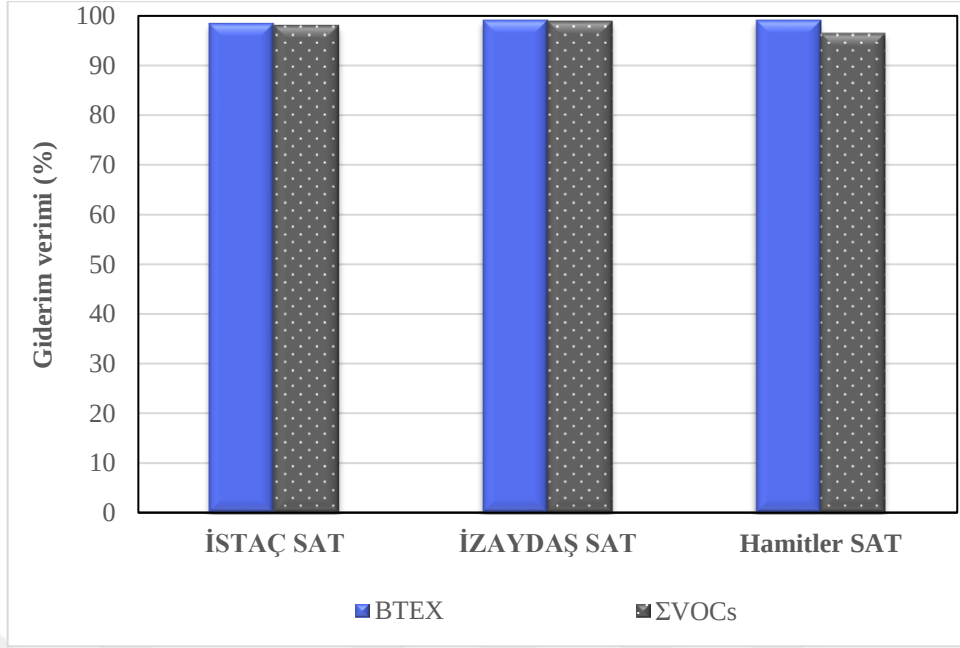
Şekil 4.25. Yarı uçucu MK'lerin analit bazında SAT'ların giriş ve çıkış kademelerindeki yıllık ortalama konsantrasyonları



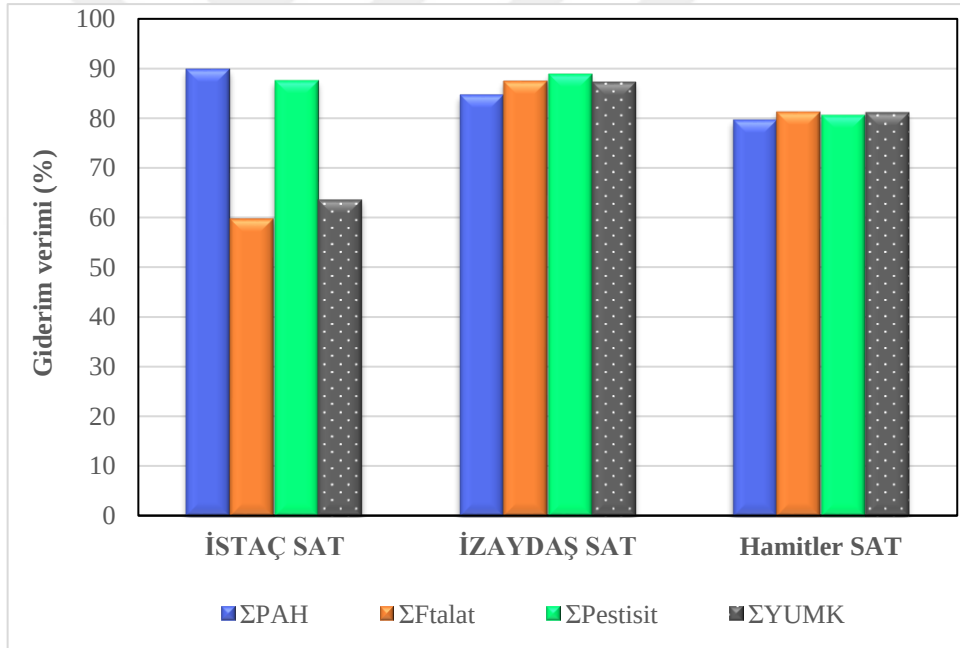
Şekil 4.26. Uçucu MK'lerin analit bazında SAT'lardaki spesifik giderim verimleri



Şekil 4.27. Yarı uçucu MK'lerin analit bazında SAT'lardaki spesifik giderim verimleri



Şekil 4.28. İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT'larda uçucu MK'lerin toplam giderim verimleri



Şekil 4.29. İSTAÇ, İZAYDAŞ ve Hamitler SAT'larda yarı uçucu MK'lerin toplam giderim verimleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı prosesler içeren Türkiye'nin en büyük üç sızıntı suyu arıtma tesisi boyunca geleneksel kirleticiler ile birlikte VOC'ler, PAH'lar, ftalat esterler, pestisitler ve metalleri içeren geniş aralıktaki MK'lerin konsantrasyon değişimleri ve akıbetleri incelenmiştir. İncelenen sızıntı suları yüksek konsantrasyonda makro ve mikro kirleticileri içeren yoğun kirlilik kaynakları olarak karakterize edilmiştir. MK konsantrasyonları ham sızıntı suyunda ağır metaller için 2.4-8.0 mg/L aralığında, VOC'ler için 38-94 µg/L, PAH'lar için 0.61-1.92 µg/L, ftalat esterler için 7.6-26.7 µg/L ve pestisitler için 0.62-1.31 µg/L aralığında tespit edilmiştir. Arıtma tesislerinin KOİ giderim verimleri genellikle %70'in üzerinde gerçekleşirken, İSTAÇ Kömürçüoda SAT'da NF çıkışında %98 ile en yüksek verim elde edilmiştir. KOİ gideriminde benzer verimler membran biyoreaktör (MBR) proseslerinin kullanıldığı literatür çalışmalarında da elde edilmiştir (Bohdziewicz ve ark., 2001; Insel ve ark., 2013; Saleem ve ark., 2018). Uçucu organik bileşikler (VOC) içerisinde en fazla monoaromatik hidrokarbonlar olan BTEX bileşikleri tespit edilmiş ve biyolojik proseslerde önemli oranda giderilmişlerdir. Henry sabiti 100 Pa·m³/mol'den yüksek olan monoaromatik BTEX bileşiklerinin (Henry sabitleri sırasıyla 543, 594, 844 ve 510-768 Pa·m³/mol) giderim verimlerinin, aerobik biyoreaktörlerde tek başına buharlaşma ile %30 arttığı bildirilmiştir (Byrns, 2001). BTEX bileşiklerinin Henry sabitleri, bu çalışmada aerobik reaktörde giderim verimlerinin yüksek olmasının nedeni olabilir (Mackay ve ark., 1979). Membran proseslerinin molekül ağırlığı engelleme sınırı (MWCO) sebebi ile VOC'lerin gideriminde verimlerinin düşük olduğu görülmüştür (Aryanti ve ark., 2019). Uçucu organik bileşiklerin aksine yarı uçucu MK'lerin gideriminde membran prosesleri daha verimli olmuştur. En yaygın tespit edilen PAH bileşikleri olan naphthalene ve anthracene, uçuculuğun temel giderim mekanizması olduğunu gösteren aerobik biyolojik ünitelerde daha yüksek verimle giderilmiştir (Manoli ve Samara, 1999; Fatone ve ark., 2011; Sander, 2015). Diğer bir önemli bulgu bazı yarı uçucu MK'lerin biyoreaktörlerdeki yüksek hidrolik bekleme süresi ve çamur yaşı sebebi ile biyolojik parçalanma veya uçma ile giderimlerinin literatüre göre daha yüksek olduğudur (Quan ve ark., 2005; Boonnorat ve ark., 2018). Ağır metal gideriminde temel mekanizmalar olarak; serbest iyonların adsorpsiyonu, mikrobiyal biyopolimerler vasıtası ile kolloidal formların birlikte çöktürülmesi ve kolloidal formların membran proseslerinde ayrılmasının etkili olduğu düşünülmektedir (Agunbiade ve ark., 2019).

5.2. Öneriler

Tez çalışmasında toplam 42 adet uçucu ve yarı uçucu MK incelendi ve çöp sızıntı sularında hala bilinmeyen birçok başka tehlikeli bileşiğin mevcut olduğu düşünülmektedir. Bu mevcudiyet, depolama sahası risk değerlendirmeleri ve sızıntı suyu arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. DEHP ve BTEX gibi bazı bileşikler oldukça yüksek konsantrasyonlarda tespit edildi ve gelecekteki izleme çalışmalarının bu tür bileşikler daha ciddi bir şekilde ele alması gerektiği sonucuna varıldı. Ayrıca; MK'lerin çevresel etkilerinin önemi doğrultusunda arıtma yöntemlerinin daha net ortaya konularak MK yönetim sistemlerinin geliştirilmesi ve yasal mevzuatın geliştirilmesi ve bu doğrultuda katı atık depolama sahalarında meydana gelen ve kirlilik yükü oldukça yüksek olan sızıntı sularının mevzuata uygun bir şekilde bertarafına yönelik çalışmaların arttırılması büyük önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- Abuabdou, S., Ahmad, W., Ng, C. ve Bashir, M., 2020, A review of anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) for the treatment of highly contaminated landfill leachate and biogas production: Effectiveness, limitations and future perspectives, *Journal of Cleaner Production*, 255, 120215.
- Agudelo, R., Jaramillo, M. ve Peñuela, G., 2012, Comparison of the removal of chlorpyrifos and dissolved organic carbon in horizontal sub-surface and surface flow wetlands, *The Science of the total environment*, 431, 271-277.
- Agunbiade, M. O., Pohl, C., Heerden, E. V., Oyekola, O. ve Ashafa, A., 2019, Evaluation of Fresh Water Actinomycete Biofloculant and Its Biotechnological Applications in Wastewaters Treatment and Removal of Heavy Metals, *International journal of environmental research and public health*, 16 (18), 3337.
- Ahmed, F. N. ve Lan, C. Q., 2012, Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review, *Desalination*, 287, 41-54.
- Ahn, W.-Y., Kang, M.-S., Yim, S.-K. ve Choi, K.-H., 2002, Advanced landfill leachate treatment using an integrated membrane process, *Desalination*, 149 (1), 109-114.
- Aloui, F., Fki, F., Loukil, S. ve Sayadi, S., 2009, Application of combined membrane biological reactor and electro-oxidation processes for the treatment of landfill leachates, *Water Sci Technol*, 60 (3), 605-614.
- Alvarez-Vazquez, H., Jefferson, B. ve Judd, S., 2004, Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: A brief review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1043-1049.
- An, K. J., Tan, J. W. ve Meng, L., 2006, Pilot study for the potential application of a shortcut nitrification and denitrification process in landfill leachate treatment with MBR, *Water Science & Technology: Water Supply*, 6.
- Antony, A., Fudianto, R., Cox, S. ve Leslie, G., 2010, Assessing the oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membrane—Accelerated ageing with hypochlorite exposure, *Journal of Membrane Science*, 347 (1), 159-164.
- Aryanti, N., Kusworo, T. D., Oktawan, W. ve Wardhani, D. H., 2019, Performance of ultrafiltration–ozone combined system for produced water treatment, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63 (3), 438-447.
- Asakura, H., Matsuto, T. ve Tanaka, N., 2004, Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan, *Waste Management*, 24 (6), 613-622.
- Aydoğan, N., Güngördü, A. ve Kaya, C., 2007, BUSKİ Genel Müdürlüğü Merkez İlçeler Atıksu Arıtma Tesisleri. 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi. İzmir: 27-33.
- Aziz, H. A., Bashir, M. ve Mojiri, A., 2015, Assessment of various tropical municipal landfill leachate characteristics and treatment opportunities, *Global NEST Journal*, 17, 1-13.
- Bashir, M. J. K., Aziz, H. A., Amr, S. S. A., Sethupathi, S. a. p., Ng, C. A. ve Lim, J. W., 2014, The competency of various applied strategies in treating tropical municipal landfill leachate, *Desalination and Water Treatment*, 54 (9), 2382-2395.

- Baun, A., Ledin, A., Reitzel, L. A., Bjerg, P. L. ve Christensen, T. H., 2004, Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests, *Water Research*, 38 (18), 3845-3858.
- Baun, D. L. ve Christensen, T. H., 2004, Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review, *Waste Management & Research*, 22 (1), 3-23.
- Blanchard, M., Teil, M. J., Ollivon, D., Legenti, L. ve Chevreuil, M., 2004, Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France), *Environmental Research*, 95 (2), 184-197.
- Bohdziewicz, J., Bodzek, M. ve Górska, J., 2001, Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate, *Process Biochemistry*, 36 (7), 641-646.
- Boonnorat, J., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W. ve Yamamoto, K., 2014, Removals of phenolic compounds and phthalic acid esters in landfill leachate by microbial sludge of two-stage membrane bioreactor, *Journal of Hazardous Materials*, 277, 93-101.
- Boonnorat, J., Techkarnjanaruk, S., Honda, R., Ghimire, A., Angthong, S., Rojviroon, T. ve Phanwilai, S., 2018, Enhanced micropollutant biodegradation and assessment of nitrous oxide concentration reduction in wastewater treated by acclimatized sludge bioaugmentation, *Science of The Total Environment*, 637-638, 771-779.
- Boonyaroj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Theepharaksapan, S. ve Yamamoto, K., 2012, Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate, *Bioresource Technology*, 113, 174-180.
- Brown, K., Ghoshdastidar, A. J., Hanmore, J., Frazee, J. ve Tong, A. Z., 2013, Membrane bioreactor technology: A novel approach to the treatment of compost leachate, *Waste Management*, 33 (11), 2188-2194.
- Byrns, G., 2001, The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants, *Water Research*, 35 (10), 2523-2533.
- Campo, J., Masiá, A., Blasco, C. ve Picó, Y., 2013, Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins, *Journal of Hazardous Materials*, 263, 146-157.
- Chang, J., Liang, W., Xiao, E. ve Wu, Z., 2010, Effect of intermittent aeration on the treatment performance in a submerged membrane bioreactor, *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 15 (5), 455-460.
- Chaturapuek, A., Visvanathan, C. ve Ahn, K. H., 2005, Ozonation of membrane bioreactor effluent for landfill leachate treatment, *Environ Technol*, 26 (1), 65-73.
- Chen, S. ve Liu, J., 2006, Landfill leachate treatment by MBR: Performance and molecular weight distribution of organic contaminant, *Chinese Science Bulletin*, 51, 2831-2838.
- Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Nindee, P., Chang, C. Y. ve Yamamoto, K., 2011, Treatment performance and microbial characteristics in two-stage membrane bioreactor applied to partially stabilized leachate, *Water Sci Technol*, 64 (5), 1064-1072.

- Chiriac, R., De Araujo Morais, J., Carre, J., Bayard, R., Chovelon, J. M. ve Gourdon, R., 2011, Study of the VOC emissions from a municipal solid waste storage pilot-scale cell: Comparison with biogases from municipal waste landfill site, *Waste Management*, 31 (11), 2294-2301.
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J. ve Heron, G., 2001, Biogeochemistry of landfill leachate plumes, *Applied Geochemistry*, 16 (7), 659-718.
- Cirja, M., Ivashchkin, P., Schaeffer, A. ve Corvini, P., 2007, Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR), *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 7, 61-78.
- Cohen, A. J., Ross Anderson, H., Ostro, B., Pandey, K. D., Krzyzanowski, M., Kunzli, N., Gutschmidt, K., Pope, A., Romieu, I., Samet, J. M. ve Smith, K., 2005, The global burden of disease due to outdoor air pollution, *J Toxicol Environ Health A*, 68 (13-14), 1301-1307.
- Cui, F., Lu, L., Liu, W., Xu, S. ve Xu, N., 2012, Removal of DBP and DEHP with DOM in combined landfill leachate biotreatment process, *Beijing Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 48, 792-800.
- Davoli, E., Gangai, M. L., Morselli, L. ve Tonelli, D., 2003, Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS, *Chemosphere*, 51 (5), 357-368.
- Deckard, L. A., Willis, J. C. ve Rivers, D. B., 1994, Evidence for the aerobic degradation of tetrachloroethylene by a bacterial isolate, *Biotechnology letters*, 16 (11), 1221-1224.
- Demir, I., Koyuncu, I., Guclu, S., Yildiz, S., Balahorli, V., Caglar, S., Turken, T., Pasaoglu, M. E., Kaya, R. ve Sengur-Tasdemir, R., 2015, An autopsy of nanofiltration membrane used for landfill leachate treatment, *The Scientific World Journal*, 2015.
- Directives, 2013, DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. UNION, T. E. P. A. T. C. O. T. E. Official Journal of the European Union
- dos Santos Freitas, L., Bertrand Campos de Araújo, M., Goreti Rodrigues Vale, M. ve Caramão, E. B., 2004, Application of activated carbon in the characterization of nitrogen compounds and phthalates in a landfill leachate, *Microchemical Journal*, 78 (1), 61-64.
- Eganhouse, R. P., Cozzarelli, I. M., Scholl, M. A. ve Matthews, L. L., 2001, Natural Attenuation of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Leachate Plume of a Municipal Landfill: Using Alkylbenzenes as Process Probes, *Groundwater*, 39 (2), 192-202.
- EPA, 1996, U.S. EPA. 1996. "Method 3510C (SW-846): Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction," Washington, DC.
- EPA, 2014, U.S. EPA. 2014. "Method 5021A (SW-846): Volatile Organic Compounds (VOCs) in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis," Washington, DC.

- EPA, 2018, U.S. EPA. 2018. "Method 8270E (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)," Washington, DC.
- Fang, C.-r., Long, Y.-y. ve Shen, D.-s., 2009, Comparison on the removal of phthalic acid diesters in a bioreactor landfill and a conventional landfill, *Bioresource Technology*, 100 (23), 5664-5670.
- Fang, C., Chu, Y., Jiang, L., Wang, H., Long, Y. ve Shen, D., 2017, Removal of phthalic acid diesters through a municipal solid waste landfill leachate treatment process, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20, 1-7.
- Fatone, F., Eusebi, A. L., Pavan, P. ve Battistoni, P., 2008, Exploring the potential of membrane bioreactors to enhance metals removal from wastewater: pilot experiences, *Water Sci Technol*, 57 (4), 505-511.
- Fatone, F., Di Fabio, S., Bolzonella, D. ve Cecchi, F., 2011, Fate of aromatic hydrocarbons in Italian municipal wastewater systems: An overview of wastewater treatment using conventional activated-sludge processes (CASP) and membrane bioreactors (MBRs), *Water Research*, 45 (1), 93-104.
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G. ve Oturan, M. A., 2013, Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review, *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964.
- Först, C., Stieglitz, L., Roth, W. ve Kuhn Münch, S., 1989, Quantitative Analysis of Volatile Organic Compounds in Landfill Leachates, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 37 (4), 287-293.
- Friedman, M., 1988, Volatile organic compounds in groundwater and leachate at Wisconsin.
- Fu, F., Xie, L., Tang, B., Wang, Q. ve Jiang, S., 2012, Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 189, 283-287.
- Gao, D.-W. ve Wen, Z.-D., 2016, Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes, *Science of The Total Environment*, 541, 986-1001.
- Gao, D., Li, Z., Wen, Z. ve Ren, N., 2014, Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China, *Chemosphere*, 95, 24-32.
- Garcia, N., Moreno, J., Cartmell, E., Rodriguez-Roda, I. ve Judd, S., 2013, The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse, *Environ Technol*, 34 (24), 3183-3189.
- Gaur, R. Z. ve Suthar, S., 2017, Anaerobic digestion of activated sludge, anaerobic granular sludge and cow dung with food waste for enhanced methane production, *Journal of Cleaner Production*, 164, 557-566.
- Gibbons, R. D., Dolan, D. G., May, H., O'Leary, K. ve O'Hara, R., 1999, Statistical Comparison of Leachate from Hazardous, Codisposal, and Municipal Solid Waste Landfills, *Groundwater Monitoring & Remediation*, 19 (4), 57-72.

- Gilliom, R., Barbash, J., Crawford, C., Hamilton, P., Martin, J., Nakagaki, N., Nowell, L., Scott, J., Stackelberg, P., Thelin, G. ve Wolock, D., 2006, The Quality of Our Nation's Waters—Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992-2001, p.
- Gómez-Hens, A. ve Aguilar-Caballos, M. P., 2003, Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22 (11), 847-857.
- Guo, Z., Kang, Y., Hu, Z., Liang, S., Xie, H., Ngo, H. H. ve Zhang, J., 2020, Removal pathways of benzofluoranthene in a constructed wetland amended with metallic ions embedded carbon, *Bioresource Technology*, 311, 123481.
- Gusmão, V. R., Chinalia, F. A., Sakamoto, I. K. ve Varesche, M. B. A., 2007, Performance of a reactor containing denitrifying immobilized biomass in removing ethanol and aromatic hydrocarbons (BTEX) in a short operating period, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2), 301-309.
- Hasar, H., Ipek, U. ve Kinaci, C., 2009a, Joint treatment of landfill leachate with municipal wastewater by submerged membrane bioreactor, *Water Sci Technol*, 60 (12), 3121-3127.
- Hasar, H., Unsal, S. A., Ipek, U., Karatas, S., Cinar, O., Yaman, C. ve Kınacı, C., 2009b, Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1), 309-317.
- He, P.-J., Zheng, Z., Zhang, H., Shao, L.-M. ve Tang, Q.-Y., 2009, PAEs and BPA removal in landfill leachate with Fenton process and its relationship with leachate DOM composition, *Science of The Total Environment*, 407 (17), 4928-4933.
- Horn, O., Nalli, S., Cooper, D. ve Nicell, J., 2004, Plasticizer metabolites in the environment, *Water Research*, 38 (17), 3693-3698.
- Huang, X. F., Li, Y., Gu, Y. H., Liu, M., Xu, Y., Yuan, Y., Sun, F., Zhang, H. Q. ve Shi, H. J., 2012, The effects of Di-(2-ethylhexyl)-phthalate exposure on fertilization and embryonic development in vitro and testicular genomic mutation in vivo, *PLOS ONE*, 7 (11), e50465.
- IARC, 2011, Agents Classified by the IARC Monographs, *World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- Insel, G., Dagdar, M., Dogruel, S., Dizge, N., Cokgor, E. U. ve Keskinler, B., 2013, Biodegradation characteristics and size fractionation of landfill leachate for integrated membrane treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 260, 825-832.
- Ismail, T., Tarek, D., Mejdi, S., Amira, B. y., Murano, F., Neyla, S. ve Naceur, J., 2011, Cascade bioreactor with submerged biofilm for aerobic treatment of Tunisian landfill leachate, *Bioresource Technology*, 102 (17), 7700-7706.
- İZAYDAŞ, 2013, Çöp sızıntı suyuna yeni arıtma tesisi, <http://www.izaydas.com.tr/1081-40-izmit-atik-ve-artiklari-aritma-yakma-ve-degerlendirme-haberSayfaDetay-cop-sizinti-suyuna-yeni-aritma-tesisi.html>
- Jakopović, H., Matosic, M., Muftic, M., Čurlin, M. ve Mijatović, I., 2008, Treatment of landfill leachate by ozonation, ultrafiltration, nano-filtration and membrane bioreactor, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 687-695.

- Jobling, S., Reynolds, T., White, R., Parker, M. G. ve Sumpter, J. P., 1995, A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic, *Environmental health perspectives*, 103 (6), 582-587.
- Jonsson, S., Ejlerstsson, J., Ledin, A., Mersiowsky, I. ve Svensson, B. H., 2003, Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills, *Water Research*, 37 (3), 609-617.
- Kadlec, R. H. ve Zmarthie, L. A., 2010, Wetland treatment of leachate from a closed landfill, *Ecological Engineering*, 36 (7), 946-957.
- Kalmykova, Y., Björklund, K., Strömwall, A.-M. ve Blom, L., 2013, Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater, *Water Research*, 47 (3), 1317-1328.
- Kalmykova, Y., Moona, N., Strömwall, A.-M. ve Björklund, K., 2014, Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters, *Water Research*, 56, 246-257.
- Kargi, F. ve Pamukoglu, M. Y., 2003, Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation, *Enzyme and Microbial Technology*, 33 (5), 588-595.
- KAŞIKÇI, K. ve ÇALLI, B., 2011, Investigation of Bursa Hamitler landfill leachate treatment plant, *Sigma*, 3, 65-74.
- Kim, K.-H., Baek, S. O., Choi, Y.-J., Sunwoo, Y., Jeon, E.-C. ve Hong, J. H., 2006, The Emissions of Major Aromatic Voc as Landfill Gas from Urban Landfill Sites in Korea, *Environmental Monitoring and Assessment*, 118 (1), 407-422.
- Kim, S. D., Cho, J., Kim, I. S., Vanderford, B. J. ve Snyder, S. A., 2007, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research*, 41 (5), 1013-1021.
- Kim, Y. ve Ohsako, M., 2002, A study on the appearance of persistent organic pollutants (POPs) in leachate treatment processes, *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, 20, 243-250.
- Kjeldsen, P., Barlaz, M. A., Rooker, A. P., Baun, A., Ledin, A. ve Christensen, T. H., 2002, Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (4), 297-336.
- Kloting, N., Hesselbarth, N., Gericke, M., Kunath, A., Biemann, R., Chakaroun, R., Kosacka, J., Kovacs, P., Kern, M., Stumvoll, M., Fischer, B., Rolle-Kampczyk, U., Feltens, R., Otto, W., Wissenbach, D. K., von Bergen, M. ve Bluher, M., 2015, Di-(2-Ethylhexyl)-Phthalate (DEHP) Causes Impaired Adipocyte Function and Alters Serum Metabolites, *PLOS ONE*, 10 (12), e0143190.
- Knepper, T. P. ve Berna, J. L., 2003, Chapter 1 Surfactants: Properties, production, and environmental Aspects, In: *Comprehensive Analytical Chemistry*, Eds: Elsevier, p. 1-49.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F. ve Barceló, D., 2013, Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact, *Science of The Total Environment*, 458-460, 466-476.

- Kulikowska, D. ve Klimiuk, E., 2008, The effect of landfill age on municipal leachate composition, *Bioresource Technology*, 99 (13), 5981-5985.
- Kumarathilaka, P., Jayawardhana, Y., Basnayake, B., Mowjood, M., Nagamori, M., Saito, T., Kawamoto, K. ve Vithanage, M., 2016, Characterizing volatile organic compounds in leachate from Gohagoda municipal solid waste dumpsite, Sri Lanka, *Groundwater for Sustainable Development*, 2, 1-6.
- Kunzli, N. ve Tager, I. B., 2005, Air pollution: from lung to heart, *Swiss Med Wkly*, 135 (47-48), 697-702.
- Laitinen, N., Luonsi, A. ve Vilen, J., 2006, Landfill leachate treatment with sequencing batch reactor and membrane bioreactor, *Desalination*, 191 (1), 86-91.
- Lavigne, R., 1979, THE TREATMENT OF LENDFILL LEACHATE USING A "LIVING FILTER".
- Lefebvre, O., Lee, L. Y. ve Ng, H. Y., 2010, Physico-chemical treatment of micropollutants: coagulation and membrane processes, *Treatments of micropollutants in water and wastewater. IWA Publishing, London*, 205-237.
- Lesjean, B., Gnirss, R., Buisson, H., Keller, S., Tazi-Pain, A. ve Luck, F., 2005, Outcomes of a 2-year investigation on enhanced biological nutrients removal and trace organics elimination in membrane bioreactor (MBR), *Water Sci Technol*, 52 (10-11), 453-460.
- Li, G., Wang, W. ve Du, Q., 2010, Applicability of nanofiltration for the advanced treatment of landfill leachate, *Journal of Applied Polymer Science*, 116 (4), 2343-2347.
- Li, L., Li, Z., Liu, D. ve Song, K., 2020, Evaluation of partial nitrification efficiency as a response to cadmium concentration and microplastic polyvinylchloride abundance during landfill leachate treatment, *Chemosphere*, 247, 125903.
- Li, P., Gao, X., Wu, J. H., Zhu, N. ve Wu, P., 2014, Characteristics of dissolved organic matters in waste incineration plant leachate treatment process, *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science*, 34, 2279-2284.
- Liang, D. W., Zhang, T., Fang, H. H. ve He, J., 2008, Phthalates biodegradation in the environment, *Applied microbiology and Biotechnology*, 80 (2), 183-198.
- Lin, C. K., Bashir, M. J., Abu Amr, S. S. ve Sim, L. C., 2016, Post-treatment of palm oil mill effluent (POME) using combined persulphate with hydrogen peroxide (S₂O₈²⁻/H₂O₂) oxidation, *Water Science and Technology*, 74 (11), 2675-2682.
- Lin, H., Peng, W., Zhang, M., Chen, J., Hong, H. ve Zhang, Y., 2013, A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives, *Desalination*, 314, 169-188.
- Liotta, L. F., 2010, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (3), 403-412.
- Liu, H., Liang, Y., Zhang, D., Wang, C., Liang, H. ve Cai, H., 2010, Impact of MSW landfill on the environmental contamination of phthalate esters, *Waste Management*, 30 (8), 1569-1576.
- Liu, Y., Guan, Y. T., Yang, Z. H., Cai, Z. H., Mizuno, T., Tsuno, H., Zhu, W. P. ve Zhang, X. H., 2009a, Toxicity of seven phthalate esters to embryonic development of the abalone *Haliotis diversicolor supertexta*, *Ecotoxicology*, 18 (3), 293-303.

- Liu, Z.-h., Kanjo, Y. ve Mizutani, S., 2009b, Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review, *Science of The Total Environment*, 407 (2), 731-748.
- Ma, X. Y., Dong, K., Tang, L., Wang, Y., Wang, X. C., Ngo, H. H., Chen, R. ve Wang, N., 2020, Investigation and assessment of micropollutants and associated biological effects in wastewater treatment processes, *Journal of Environmental Sciences*, 94, 119-127.
- Mackay, D., Shiu, W. Y. ve Sutherland, R. P., 1979, Determination of air-water Henry's law constants for hydrophobic pollutants, *Environmental science & technology*, 13 (3), 333-337.
- Maehlum, T., 1995, Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands, *Water Science and Technology*, 32 (3), 129-135.
- Mankidy, R., Wiseman, S., Ma, H. ve Giesy, J. P., 2013, Biological impact of phthalates, *Toxicology Letters*, 217 (1), 50-58.
- Manoli, E. ve Samara, C., 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18 (6), 417-428.
- Manoli, E. ve Samara, C., 2008, The removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the wastewater treatment process: Experimental calculations and model predictions, *Environmental Pollution*, 151 (3), 477-485.
- Martin, C. D. ve Johnson, K. D., 1995, The use of extended aeration and in-series surface-flow wetlands for landfill leachate treatment, *Water Science and Technology*, 32 (3), 119-128.
- Marttinen, S. K., Kettunen, R. H. ve Rintala, J. A., 2003a, Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates, *Science of The Total Environment*, 301 (1), 1-12.
- Marttinen, S. K., Kettunen, R. H., Sormunen, K. M. ve Rintala, J. A., 2003b, Removal of bis(2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant, *Water Research*, 37 (6), 1385-1393.
- McNally, D. L., Mihelcic, J. R. ve Stapleton, J. M., 2009, Bioremediation for soil reclamation, *Environmental and Ecological Chemistry*, 2, 448.
- Melnyk, A., Dettlaff, A., Kuklińska, K., Namieśnik, J. ve Wolska, L., 2015, Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill, *Science of The Total Environment*, 530-531, 18-27.
- Mnif, S., Zayen, A., Karray, F., Bru-Adan, V., Loukil, S., Godon, J. J., Chamkha, M. ve Sayadi, S., 2012, Microbial population changes in anaerobic membrane bioreactor treating landfill leachate monitored by single-strand conformation polymorphism analysis of 16S rDNA gene fragments, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 73, 50-59.
- Mournighan, R., Dudzinska, M. R., Barich, J., Gonzalez, M. A. ve Black, R. K., 2007, Chemistry for the Protection of the Environment, Springer Science & Business Media, p.

- Muangchinda, C., Rungsihiranrut, A., Prombutara, P., Soonglerdsongpha, S. ve Pinyakong, O., 2018, 16S metagenomic analysis reveals adaptability of a mixed-PAH-degrading consortium isolated from crude oil-contaminated seawater to changing environmental conditions, *Journal of Hazardous Materials*, 357, 119-127.
- Ndegwa, P. M., Hamilton, D. W., Lalman, J. A. ve Cumba, H. J., 2008, Effects of cycle-frequency and temperature on the performance of anaerobic sequencing batch reactors (ASBRs) treating swine waste, *Bioresource Technology*, 99 (6), 1972-1980.
- Nguyen, S., Soda, S., Sei, K., Lam, T. ve Ike, M., 2007, Performance of lab-scale membrane bioreactor for treatment of leachate from Go Cat landfill in Hochiminh City, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 43, 43-49.
- Núñez-Delgado, A., Sueiro-Blanco, P., Labandeira, S. S. ve Torrijos, R. C., 2018, Polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in a waste from fuel oil spill and its mixture with other materials: Time-course evolution, *Journal of Cleaner Production*, 172, 1910-1917.
- Obbard, J., Barr, M., Robinson, H. ve Carville, M., 1999, Landfill leachate: characteristics and biological treatment in Hong Kong.
- Oturan, N., van Hullebusch, E. D., Zhang, H., Mazeas, L., Budzinski, H., Le Menach, K. ve Oturan, M. A., 2015, Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes, *Environmental science & technology*, 49 (20), 12187-12196.
- Ozgun, H., Dereli, R. K., Ersahin, M. E., Kinaci, C., Spanjers, H. ve van Lier, J. B., 2013, A review of anaerobic membrane bioreactors for municipal wastewater treatment: Integration options, limitations and expectations, *Separation and Purification Technology*, 118, 89-104.
- Öman, C. B. ve Junestedt, C., 2008, Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds, *Waste Management*, 28 (10), 1876-1891.
- Pasquini, L., Munoz, J.-F., Rimlinger, N., Dauchy, X., France, X., Pons, M.-N. ve Görner, T., 2013, Assessment of the fate of some household micropollutants in urban wastewater treatment plant, *Chemical Papers*, 67 (6), 601-612.
- Placha, D., Raclavska, H., Matysek, D. ve Rummeli, M. H., 2009, The polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soils in the Region of Valasske Mezirici, the Czech Republic, *Geochemical transactions*, 10, 12.
- Postacchini, L., Ciarapica, F. E. ve Bevilacqua, M., 2018, Environmental assessment of a landfill leachate treatment plant: Impacts and research for more sustainable chemical alternatives, *Journal of Cleaner Production*, 183, 1021-1033.
- Puszczało, E., Bohdziewicz, J. ve Marszałek, A., 2010, The influence of percentage share of municipal landfill leachates in a mixture with synthetic wastewater on the effectiveness of a treatment process with use of membrane bioreactor, *Desalination and Water Treatment - DESALIN WATER TREAT*, 14, 16-20.
- Quan, C., Liu, Q., Tian, W., Kikuchi, J. ve Fan, S., 2005, Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical, di-2-ethylhexyl phthalate, by *Bacillus subtilis* No. 66, *Applied microbiology and Biotechnology*, 66 (6), 702-710.

- Ratanatamskul, C. ve Nilthong, N., 2009, Performance of Biological Powder Activated Carbon-Membrane Bioreactor (BPAC-MBR) for old-landfill leachate treatment, *International Journal of Environment and Waste Management*, 4.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F. ve Moulin, P., 2008, Landfill leachate treatment: Review and opportunity, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (3), 468-493.
- Ribeiro, R., de Nardi, I. R., Fernandes, B. S., Foresti, E. ve Zaiat, M., 2013, BTEX removal in a horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor under denitrifying conditions, *Biodegradation*, 24 (2), 269-278.
- Riediker, S., Suter, M. J. F. ve Giger, W., 2000, Benzene- and naphthalenesulfonates in leachates and plumes of landfills, *Water Research*, 34 (7), 2069-2079.
- Robinson, H., 1999, State of the Art Landfill Leachate Treatment Systems in the UK and Ireland, *Proceeding 4th Annual Landfill Symposium of the Solid Waste Association of North America (SWANA)*, June, 323-336.
- Robinson, T., 2007, Membrane bioreactors: Nanotechnology improves landfill leachate quality, *Filtration & Separation*, 44 (9), 38-39.
- Rocha, E. M., Mota, F. S., Vilar, V. J. ve Boaventura, R. A., 2013, Comparative analysis of trace contaminants in leachates before and after a pre-oxidation using a solar photo-Fenton reaction, *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (9), 5994-6006.
- Roh, H., Subramanya, N., Zhao, F., Yu, C.-P., Sandt, J. ve Chu, K.-H., 2009, Biodegradation potential of wastewater micropollutants by ammonia-oxidizing bacteria, *Chemosphere*, 77 (8), 1084-1089.
- Ryoo, D., Shim, H., Arengi, F. L., Barbieri, P. ve Wood, T. K., 2001, Tetrachloroethylene, trichloroethylene, and chlorinated phenols induce toluene-o-xylene monooxygenase activity in *Pseudomonas stutzeri* OX1, *Appl Microbiol Biotechnol*, 56 (3-4), 545-549.
- Sabel, G. V. ve Clark, T. P., 1984, Volatile organic compounds as indicators of municipal solid waste leachate contamination, *Waste Management & Research*, 2 (2), 119-130.
- Sadri, S., Cicek, N. ve Van Gulck, J., 2008, Aerobic treatment of landfill leachate using a submerged membrane bioreactor--prospects for on-site use, *Environ Technol*, 29 (8), 899-907.
- Saleem, M., Lavagnolo, M. C., Campanaro, S. ve Squartini, A., 2018, Dynamic membrane bioreactor (DMBR) for the treatment of landfill leachate; bioreactor's performance and metagenomic insights into microbial community evolution, *Environmental Pollution*, 243, 326-335.
- Salem, Z., Hamouri, K., Djemaa, R. ve Allia, K., 2008, Evaluation of landfill leachate pollution and treatment, *Desalination*, 220 (1), 108-114.
- Sander, R., 2015, Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent, *Atmos. Chem. Phys.*, 15 (8), 4399-4981.
- Sanguanpak, S., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W. ve Yamamoto, K., 2015, Influence of operating pH on biodegradation performance and fouling propensity in

- membrane bioreactors for landfill leachate treatment, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 64-72.
- Santinelli, M., Eusebi, A., Fatone, F., Carniani, E. ve Battistoni, P., 2012, Processes comparison for nickel and chrome removal from urban landfill leachate, *Desalination and Water Treatment*, 50, 132-139.
- Scheutz, C., Mosbæk, H. ve Kjeldsen, P., 2004, Attenuation of Methane and Volatile Organic Compounds in Landfill Soil Covers, *Journal of Environmental Quality*, 33 (1), 61-71.
- Schiffmacher, E. N., Becker, J. G., Lorah, M. M. ve Voytek, M. A., 2016, The effects of co-contaminants and native wetland sediments on the activity and dominant transformation mechanisms of a 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane (TeCA)-degrading enrichment culture, *Chemosphere*, 147, 239-247.
- Schreiber, M. E. ve Bahr, J. M., 2002, Nitrate-enhanced bioremediation of BTEX-contaminated groundwater: parameter estimation from natural-gradient tracer experiments, *Journal of Contaminant Hydrology*, 55 (1), 29-56.
- Schwarzenbeck, N., Leonhard, K. ve Wilderer, P. A., 2003, Treatment of landfill leachate--high tech or low tech? A case study, *Water Sci Technol*, 48 (11-12), 277-284.
- Setiadi, T. ve Fairus, S., 2003, Hazardous waste landfill leachate treatment using an activated sludge-membrane system, *Water Sci Technol*, 48 (8), 111-117.
- Singh, R., 1996, Removal of volatile organic compounds by ultrafiltration, *Desalination*, 104 (3), 203-213.
- Sizirici, B. ve Tansel, B., 2010, Projection of landfill stabilization period by time series analysis of leachate quality and transformation trends of VOCs, *Waste Management*, 30 (1), 82-91.
- Strauss, J., Riedel, K. ve Du Plessis, C., 2004, Mesophilic and thermophilic BTEX substrate interactions for a toluene-acclimatized biofilter, *Applied microbiology and Biotechnology*, 64 (6), 855-861.
- Sun, J., Huang, J., Zhang, A., Liu, W. ve Cheng, W., 2013, Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime, *Journal of Hazardous Materials*, 248-249, 142-149.
- Svojitka, J., Wintgens, T. ve Melin, T., 2009, Treatment of landfill leachate in a bench scale MBR, *Desalination and Water Treatment - DESALIN WATER TREAT*, 9, 136-141.
- Szelewski, M., 2011, Environmental Volatiles using Headspace-GC/MSD Analyzer, *Agient Technologies, Inc.*
- Tee, P. F., Abdullah, M. O., Tan, I. A. W., Rashid, N. Khairunnisa A., Amin, M. A. M., Nolasco-Hipolito, C. ve Bujang, K., 2016, Review on hybrid energy systems for wastewater treatment and bio-energy production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 235-246.
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U. ve Zulei-Seibert, N., 2002, Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental science & technology*, 36 (17), 3855-3863.

- Trzcinski, A. P. ve Stuckey, D. C., 2009, Continuous treatment of the organic fraction of municipal solid waste in an anaerobic two-stage membrane process with liquid recycle, *Water Research*, 43 (9), 2449-2462.
- Tsilogeorgis, J., Zouboulis, A., Samaras, P. ve Zamboulis, D., 2008, Application of a membrane sequencing batch reactor for landfill leachate treatment, *Desalination*, 221 (1), 483-493.
- USEPA, 2014, Priority Pollutant List, Environmental Protection Agency, Washington, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>:
- Visvanathan, C., Choudhary, M. K., Montalbo, M. T. ve Jegatheesan, V., 2007, Landfill leachate treatment using thermophilic membrane bioreactor, *Desalination*, 204 (1), 8-16.
- Vitanov, N. K., Lekova, K. I. ve Dobрева, N. I., 2003, Monitoring river water in the lower Danube for atrazine contamination, *Acta Chromatographica*, 13, 230-242.
- Wang, G., Fan, Z., Wu, D., Qin, L., Zhang, G., Gao, C. ve Meng, Q., 2014, Anoxic/aerobic granular active carbon assisted MBR integrated with nanofiltration and reverse osmosis for advanced treatment of municipal landfill leachate, *Desalination*, 349, 136-144.
- Wang, J., Liu, P. ve Qian, Y., 1996, Biodegradation of phthalic acid esters by acclimated activated sludge, *Environment International*, 22 (6), 737-741.
- Wang, Z., Huang, L., Tao, T., Fu, S., Zuo, J. ve Lv, B., 2009, Treatment of Landfill Leachate by Combined Photooxidation and Biological Anaerobic-Aerobic Method, *2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 1-4.
- Watts, P., 2006, Concise International Chemical Assessment Document 68: TETRACHLOROETHENE, *World Health Organization*.
- Wei, Y., Ji, M., Li, R. ve Qin, F., 2012, Organic and nitrogen removal from landfill leachate in aerobic granular sludge sequencing batch reactors, *Waste Management*, 32 (3), 448-455.
- Weiland, P., 2010, Biogas production: current state and perspectives, *Applied microbiology and Biotechnology*, 85 (4), 849-860.
- Wichitsathian, B., Sindhuja, S., Visvanathan, C. ve Ahn, K. H., 2004, Landfill leachate treatment by yeast and bacteria based membrane bioreactors, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 39 (9), 2391-2404.
- Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K. ve Weber, J. V., 2006, Landfill leachate treatment methods: A review, *Environmental Chemistry Letters*, 4 (1), 51-61.
- Wittmer, I. K., Scheidegger, R., Bader, H.-P., Singer, H. ve Stamm, C., 2011, Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides, *Science of The Total Environment*, 409 (5), 920-932.
- Wood, J. A. ve Porter, M. L., 1987, Hazardous Pollutants in Class II Landfills, *JAPCA*, 37 (5), 609-615.
- World Health, O., 1989, Indoor air quality: Organic pollutants, *Environmental Technology Letters*, 10 (9), 855-858.

- Wowkonowicz, P. ve Kijenska, M., 2017, Phthalate release in leachate from municipal landfills of central Poland, *PLOS ONE*, 12 (3), e0174986.
- Wu, Y., Zhou, S., Ye, X., Chen, D., Zheng, K. ve Qin, F., 2011, Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology, *Process Safety and Environmental Protection*, 89 (2), 112-120.
- Xi, W., Wan, H. T., Zhao, Y. G., Wong, M. H., Giesy, J. P. ve Wong, C. K., 2012, Effects of perinatal exposure to bisphenol A and di(2-ethylhexyl)-phthalate on gonadal development of male mice, *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (7), 2515-2527.
- Xu, Y., Zhou, Y., Wang, D., Chen, S., Liu, J. ve Wang, Z., 2008, Occurrence and removal of organic micropollutants in the treatment of landfill leachate by combined anaerobic-membrane bioreactor technology, *Journal of Environmental Sciences*, 20 (11), 1281-1287.
- Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H. ve Tanaka, H., 2010, Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation, *Water Research*, 44 (20), 5999-6010.
- Yaghmaien, K., Hadei, M., Hopke, P., Gharibzadeh, S., Kermani, M., Yarahmadi, M., Emam, B. ve Shahsavani, A., 2019, Comparative health risk assessment of BTEX exposures from landfills, composting units, and leachate treatment plants, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 12 (4), 443-451.
- Yakamercan, E. ve Aygün, A., 2020, Anaerobic/aerobic cycle effect on di(2-ethylhexyl) phthalate and pentachlorophenol removal from real textile wastewater in sequencing batch biofilm reactor, *Journal of Cleaner Production*, 273, 122975.
- Yuan, S. Y., Liu, C., Liao, C. S. ve Chang, B. V., 2002, Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments, *Chemosphere*, 49 (10), 1295-1299.
- Zhang, C. ve Wang, Y., 2009, Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation–flocculation process, *Waste Management*, 29 (1), 110-116.
- Zhang, W., Wei, C. ve An, G., 2015, Distribution, partition and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during coking wastewater treatment processes, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17 (5), 975-984.
- Zou, S. C., Lee, S. C., Chan, C. Y., Ho, K. F., Wang, X. M., Chan, L. Y. ve Zhang, Z. X., 2003, Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China, *Chemosphere*, 51 (9), 1015-1022.