



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**SU DÖNGÜSÜ İÇERİSİNDEKİ BAZI KİRLETİCİLERİN TESPİT
EDİLMESİ VE BİYOMEMBRAN İLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şahin AKPINAR

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Fatma GÜRBÜZ**

AKSARAY, 2020



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**SU DÖNGÜSÜ İÇERİSİNDEKİ BAZI KİRLETİCİLERİN TESPİT
EDİLMESİ VE BİYOMEMBRAN İLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şahin AKPINAR

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Fatma GÜRBÜZ**

AKSARAY, 2020

Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 172301406 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, Şahin AKPINAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SU DÖNGÜSÜ İÇERİSİNDEKİ BAZI KİRLETİCİLERİN TESPİT EDİLMESİ VE BİYOMEMBRAN İLE GİDERİMİ**” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ/OY ÇOKLUĞU ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Fatma GÜRBÜZ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Mehmet KILIÇ

Süleyman Demirel Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Üye: Prof. Dr. Levent ALTAŞ

Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.....

Tez Savunma Tarihi: 19 Kasım 2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Şahin AKPINAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez dönemim boyunca, yaptığım bütün araştırmalarda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren ve kendisi ile çalışmaktan büyük onur duyduğum danışman hocam Sayın Prof. Dr. Fatma GÜRBÜZ'e,

Tez çalışmam boyunca yine bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Prof. Dr. Mehmet ODABAŞI hocama, Prof. Dr. Levent ALTAŞ hocama, Öğr. Gör. Samet ÖZCAN Hocama, Aksaray Üniversitesi ve Çevre Mühendisliğindeki Hocalarıma, bana destek veren kardeşim Doç. Dr. Selçuk AKPINAR'a, Ayrıca hayatımın her anında yanımda olan ve desteklerini bir an olsun esirgemeyen canım aileme, Sonsuz Teşekkürler.

Şahin AKPINAR

AKSARAY, 2020

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Su Kirliliği	3
2.2 Su Kirliliğinde Besin Elementlerinin Rolü	6
2.2.1 Nitrat	7
2.2.2 Fosfat	9
2.3 Su Kirliliğinde Ağır Metallerin Rolü	11
2.3.1 Kurşun.....	12
2.3.2 Cıva.....	12
2.3.3 Kadmiyum	13
2.3.4 Sulardan ağır metal giderim yöntemleri	14
2.4 Su Kirliliğinde Pestisitlerin Rolü	15
2.4.1 Sulardan pestisit giderim yöntemleri	17
2.4.2 Trifluralin.....	18
2.4.3 Trifluralinin toksisitesi	19
2.4.4 Trifluralinin çevresel etkileri	19
2.5 Su Kirliliğinde Türkiye’deki Mevcut Durum.....	20
2.6 Su Kirliliği ve Olumsuz Etkileri.....	21
2.7 Ekstraselüler Polimerik Madde (EPS).....	23
2.7.1 EPS kullanım alanları	25
2.7.2 EPS’nin su arıtımında kullanım alanları.....	26
2.7.3 Bağlı büyüyen sistemler	27
2.7.4 Askıda büyüyen sistemler.....	28
2.8 Kriyojel.....	29
2.8.1 Kriyojel oluşumu	31
2.8.2 Kriyojel kolonun hazırlanışı ve karakterizasyonu	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	33
3.1 Çalışma Bölgesi.....	33
3.2 Su Örneklemeleri.....	34
3.3 Su Kalite Parametre Analizleri	34
3.4 Siyonabakteri Besiyeri	35
3.5 EPS Ekstraksiyonu ve Membran Kolon Hazırlanması.....	37
3.5.1 1 ve 2 nolu Kriyojel kolonun hazırlanması	37
3.5.2 EPS ekstraksiyonu	38
3.5.3 EPS katkılı polimerik biyomembranların (3 ve 4 nolu kriyojel kolonların) sentezi	39
3.6 EPS Katkılı HEMA Kriyojel Kolonun Hazırlanması.....	40
3.7 EPS Membranlara Fe ³⁺ Bağlanması.....	41
3.8 Biyomembran Kolonun Karakterizasyon Çalışmaları	42
3.8.1 Taramalı elektron mikroskop ile karakterizasyon (SEM)	43
3.8.2 FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi) çalışmaları.....	45

3.9 Su Örneklerinin Biyomembran ile Adsorbsiyon Deneyleri	45
3.10 Trifluralin Giderim Çalışmaları.....	45
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	47
4.1 FTIR Analizi Bulguları	47
4.2 Su Kalite Analizi Bulguları	47
4.3 Trifluralin Bulguları	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ.....	78

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SU DÖNGÜSÜ İÇERİSİNDEKİ BAZI KİRLETİCİLERİN TESPİT EDİLMESİ VE BİYOMEMBRAN İLE GİDERİMİ

Şahin AKPINAR

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma GÜRBÜZ

ÖZET

Su kirliliği ve atıksu arıtım yetersizliği küresel ölçekte önemli bir sorundur. Klasik atıksu arıtma tesislerinde arıtılamayan bazı kirleticiler(Ağır metal ve Pestisitler) veya istenilen seviyeye düşürülemeyen bazı kirleticileri(Nitrat, Fosfat) gidermekte yetersiz kalmakta ve içme suyu kaynaklarında artık bu tür kirleticilere rastlanılagelir bir duruma gelinmiştir. Sonuç olarak, bu tür kirleticiler arıtılmış atıksu deşarjlarında bulunabilmekte ve yüzey sularıda dahil olmak üzere su ortamında mevcut olabilmektedirler. Bu nedenle, su kaynakları artan bir şekilde pek çok kaynaktan gelen bu kirleticilere maruz kalabilmekte ve bu durum ekosistemler ve insan sağlığı için bir tehdit oluşturabilmektedir. Sularda bulunan çeşitli kirleticilerin yeni geliştirilmiş EPS(Ekstraselüler Polimerik Madde) katkılı aynı ortamda polimerleştirilen hidroksietilmetakrilat (HEMA) ve glisidilmetakrilat (GMA) monomerleri içine gömülerek EPS gömülü poly(HEMA-co-GMA) biyomembranlar oluşturulmuştur. Ligand olarak metallere karşı yüksek afinite gösteren Fe^{3+} (Demir) bağlanmıştır. Ankara Çayı üzerindeki 4 noktadan 3 defa örneklemeler yapılmıştır. Ve bu noktalardaki kriter değerleri belirlenmiştir. Daha sonra orjinal su numuneleri hazırlamış olduğumuz biyomembranlardan geçirilerek bu membranların kirleticileri giderimindeki performansları incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda besi elementleri olan (Nitrat ve Fosfat), ağır metallerde(Kurşun, Cıva, Kadmiyum) ve pestisitte de(Trifluralin) giderim çalışmaları dikkate alınmıştır. Örneklemeler Ocak, Temmuz ve Ekim aylarında gerçekleştirilmiştir. KOİ giderimleri en düşük 2 nolu kolonda %60,18;en yükek 5 nolu kolonda %94,14 giderim sağlanmıştır. NO_3^- giderimleri en düşük 1 nolu kolonda %79,79, en yüksek 4 nolu kolonda %99,87 giderim sağlanmıştır. Ekim ayında yapılan örneklemede kriyojel kolonda KOİ giderimleri %70-79 olarak gerçekleşmiştir. NO_3^- giderimleri %90-94 olmuştur. Analiz sonuçlarında en iyi giderim verimi elde ettiğimiz 5 nolu HEMA kriyojel kolon ile bir herbisit olan Trifluralinin çözücü içerisindeki çözeltiden giderimi test edilmiştir. Trifluralinin adsorbsiyonu sırasında 50-100-200 ppm konsantrasyonları çalışılmış, sırasıyla %92-93-93 giderimleri elde edilmiştir. Yapısında negatif ve pozitif yüklü ligandların kullanılmış olduğu kolonların atıksu arıtımında yüksek verim gösterdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: EPS, Nitrat, KOİ, Trifluralin, Biyomembran, Atıksu.

Aralık, 2020; 78 sayfa

M.Sc. THESIS

DETECTION OF SOME POLLUTANTS IN THE WATER CYCLE AND THEIR REMOVAL via BIOMEMBRANES

Şahin AKPINAR

**Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Fatma GÜRBÜZ

ABSTRACT

Water pollution and wastewater treatment inadequacy is an important global problem. In conventional wastewater treatment plants, some pollutants (Heavy metals and Pesticides) that cannot be treated or some pollutants that cannot be reduced to the desired level (Nitrate, Phosphate) are inadequate and such pollutants are now encountered in drinking water sources. As a result, such pollutants can be found in treated wastewater discharges and exist in the aquatic environment, including surface waters. Therefore, water resources can be increasingly exposed to these pollutants from many sources, which can pose a threat to ecosystems and human health. EPS embedded poly (HEMA-co-GMA) biomembranes were formed by embedding various pollutants in water into hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and glycidylmethacrylate (GMA) monomers polymerized in the same environment with the addition of EPS (Extracellular Polymeric Substance). Fe³⁺ + (Iron), which has high affinity for metals, is bound as a ligand. 3 samplings were made from 4 points on Ankara Stream. And the criteria values at these points have been determined. Then, the original water samples were passed through the biomembranes we prepared, and their performance in removing the pollutants was examined. As a result of the studies carried out, removal works for nutrients (Nitrate and Phosphate), heavy metals (Lead, Mercury, Cadmium) and pesticide (Trifluralin) were taken into consideration. Sampling was carried out in January, July and October. The lowest COD removals were 60.18% in column 2, and 94.14% in the highest column 5. NO₃-removals were 79.79% in the lowest column no.1, 99.87% removal was achieved in the highest column no.4. In the sampling performed in October, COD removals in the cryogel column were realized as 70 - 79 %. NO₃-removals were 90 - 94%. In the analysis results, the removal of Trifluralin, an herbicide, from the solution in the solvent was tested with the HEMA cryogel column no. 5, where we obtained the best removal efficiency. During the adsorption of trifluralin, concentrations of 50-100-200 ppm were studied, respectively 92-93-93% removals were obtained. It has been observed that columns in which negatively and positively charged ligands are used in their structure show high efficiency in wastewater treatment.

Keywords: EPS, Nitrate, COD, Trifluralin, Biomembrane, Wastewater.

December, 2020; 78 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Trifluralin moleküler yapısı.	18
Şekil 2.2. EPS yapısının şeması.	24
Şekil 2.3. Kriyojel oluşum aşamaları.	31
Şekil 2.4. Kriyojellerin oluşumu:	32
Şekil 3.1. Numune alım noktaları.	33
Şekil 3.2. Kriyojel (Kolon 1 HEMA).	37
Şekil 3.3. Biyomembran (Kolon 2 HEMA+EPS).	38
Şekil 3.4. <i>Arthrospira maxima</i> 'nın laboratuvarında ürettiğimiz kültürü ve EPS.	39
Şekil 3.5. Biyomembran (Kolon 3).	40
Şekil 3.6. Biyomembran (Kolon 4).	40
Şekil 3.7. HEMA, GMA'lı Biyomembran (Kolon 5).	41
Şekil 3.8. EPS katkılı polimer membrana Fe ⁺³ bağlanması.	42
Şekil 3.9. Kriyojel kolona Fe ⁺³ bağlanması.	42
Şekil 3.10. Boş kriyojel kolonun SEM görüntüsü.	43
Şekil 3.11. Yalın EPS polimerik yapının SEM görüntüsü.	44
Şekil 3.12. Kompozit yapının (HEMA-EPS) SEM görüntüsü.	44
Şekil 3.13. Trifluralin standartı GC kromatografisi ve kalibrasyon eğrisi.	46
Şekil 4.1. EPS nin karakterisasyonu FTIR analizi.	47
Şekil 4.2. Numune 1 KOİ, PO ₄ , SO ₄ , NO ₃ giderim verimleri.	54
Şekil 4.3. Numune 2 KOİ, NO ₃ , PO ₄ , SO ₄ giderim verimleri.	54
Şekil 4.4. Örnekleme noktaları açısından atıksuyun KOİ, NO ₃ ve Cl konsantrasyonları.	57
Şekil 4.5. K5 ile yapılan % adsorbsiyon verimleri.	57
Şekil 4.6. Trifluralin GC kromatografisi.	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. AB Su Çerçeve direktifi öncelikli maddeler	6
Çizelge 2.2. Dünya ve Türkiyedeki nitrat ve nitrit konsantrasyonları	8
Çizelge 2.3. Kıta içi yüzeysel su kaynaklarının kalite sınıfları	10
Çizelge 2.4. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri	11
Çizelge 3.1. Karşık endüstriyel atık suların alıcı ortamda deşarj standartları	35
Çizelge 3.2. Solüsyon 1 ile besi yeri hazırlanması	37
Çizelge 3.3. Solüsyon 2 ile besi yeri hazırlanması	37
Çizelge 3.4. Solüsyon 3 ile besi yeri hazırlanması	37
Çizelge 4.1. Ocak ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,45)	49
Çizelge 4.2. Ocak ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,36)	50
Çizelge 4.3. Temmuz ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,50)	51
Çizelge 4.4. Temmuz ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,55)	53
Çizelge 4.5. Ekim ayı su örnekleme kolon çalışması numune 1, numune 2	55
Çizelge 4.6. Ekim ayı su örnekleme kolon çalışması numune 3, numune 4	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AATTUT	Atıksu Arıtma Tesisi Teknik Usuller Tebliği
AB	Avrupa Birliği
AKM	Askıda Katı Madde
As	Arsenik
Br	Bromür
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BİS	Bisakrilamid
Cd	Kadmiyum
Cl	Klor
CN	Siyanür
Cr	Krom
Cu	Bakır
ÇKS	Çevresel Kalite Standartları
DDT	Dikloro difenil trikloroethan
EDC	Endokrin Bozucu Kimyasallar
EDTA	Etilen Diamin Tetra Asetik Asit
EPS	Ekstraselüler Polimerik Madde
F	Flor
Fe	Demir
GMA	Glisidil Metakrilad
GPS	Global Positioning System (Küresel Konumlama Sistemi)
HEMA	Hidroksietil Metakrilad
Hg	Cıva
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
mL	Mililitre
MBR	Membran Biyoreaktör
MTBE	Metil-Tert-Butil Eter
İOP	İleri Oksidasyon Prosesi
PAH	Poli Aromatik Hidrokarbonlar
Pb	Kurşun
pH	Power of Hydrogen
PCB	Poliklorlu Bifenil
PPCP	Kişisel Sağlık ve Kozmetik Ürünleri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SKKY	Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SM	Standart Metot
TÇO	Toplam Çözünmüş Oksijen
TEMED	Tetrametilen Diamin
TKM	Toplam Katı Madde
TUİK	Türkiye Ulusal İstatistik Kurumu
TÜRKAK	Türk Akreditasyon Kurumu
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WFD	Su Çerçeve Direktifi
YSKYY	Yüzeyel Su Kalitesi Yönetmeliği
µL	Mikrolitre

1. GİRİŞ

Su, insanlığın varoluşundan itibaren bütün uygarlıklar için çok önemli bir doğal kaynak olmuştur. Teknolojik gelişmeler sonucu sudan yararlanma şekli ve miktarının fazlaşmış, su kaynaklarının içme suyu, sulama suyu ve enerji üretimi gibi çeşitli alanlarda kullanımı artmıştır. Devletlerin ekonomik olarak büyümesinde su büyük öneme sahiptir (Edebali, 2010). Ancak hızlı nüfus artışı, teknolojinin gelişmesi, hızla artan sanayileşme ve kentleşmenin de artması sonucu sürdürülebilir olmayan su kullanımı sonucunda su kaynaklarımız üzerinde önemli baskılar oluşmuştur (Atıcı ve Ahıska, 2005). Sulardaki kirlilik düzeyinin gittikçe artışı, devletleri bu konuda daha da dikkatli davranmaya zorlamış, bu da bu alanda pek çok hukuksal düzenlenmenin yapılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır (Akkaya ve Kulga, 2001).

Yapılan çalışmalar sonucunda günümüzdeki kullanılabilecek yerüstü ve yeraltı suyu kapasitesinin yıllık ortalama 110 milyar m³ olduğu belirlenmiştir. Bu miktarın 95 milyar m³ 'ünün ülkemizdeki kaynaklardan oluşan nehirlerden, 3 milyar m³ 'ün ülkemiz dışından giriş yapan nehirlerden, 12 milyar m³ 'ünün ise yeraltı sularından kaynaklandığı hesaplanmıştır (Altınbilek, 2000). Kişi başına düşen tüketilebilecek su miktarı, yaklaşık olarak 1430 m³/yıl civarında olduğu ve su tüketimi açısından diğer bazı ülkeler ve dünya ile kıyaslandığında su fakiri bir ülke olduğumuzu ortaya koymaktadır ((URL-1). 2040 yılı nüfus projeksiyonuna göre nüfusumuzun 100 milyona ulaşacağı hesaplanmıştır (TÜİK, 2019a). Dolayısıyla birey başına düşen tüketilebilecek su miktarının düşeceği öngörülmektedir. Bu yüzden su kaynaklarının sürdürülebilir bir yaklaşımla kullanılması gerekmektedir (URL-2).

Su döngüsü içerisinde artan miktarda spesifik kirleticilerin (Ağır metaller, İlaç kalıntıları, Pestisitler, Endokrin Bozucu Kimyasallar, Nitrat, Fosfat vb.) görülmesi ve içme suyunda da bu kirleticilere rastlanmaya başlanması sonucunda klasik atıksu arıtım tesislerine bazı ilave ileri arıtım proseslerinin eklenmesi ihtiyacını oluşturmuştur (Holling-Sorensen vd., 1998; Vergili vd., 2005). İleri arıtım prosesleri; Ultrafiltrasyon, Ozonlama, Fenton, Fosfat giderimi, Ters osmoz, İyon değiştirme, Adsorpsiyon prosesleridir (Me'ndez-Arriaga vd., 2009).

Son yıllarda membran teknolojileri içerisinde yer alabilecek polimer tabanlı alternatif kriyojel uygulamaları geliştirilmiştir (Gürbüz vd., 2019). Bu yapılar makrogözenekli

ve sucul ortamdan uygun ligandlarla kirleticiye özel olarak üretilmektedir. Kriyojeller kolon, disk ve küre şeklinde sentezlenebilmektedir. Kütle transferi için daha düşük bir dirence sahip olan kriyojeller; bu özelliklerinden dolayı yüksek akış hızlarında bile daha iyi giderim sağlar (Baydemir vd., 2009). Çalışmamızda kullanılan kriyojel içerisinde adsorbant özelliğini arttırmak üzere farklı yapılar ve bir siyona bakteri olan *Arthrospira maxima*'dan ekstraselüler polimerik bileşenler (EPS) dahil edilmiştir. Hazırlamış olduğumuz HEMA katkılı biyomembran kriyojel kolonlar ile Ankara Çayı üzerinde ve Tatlar arıtım tesisi sonrasında yapılan örneklemler ile evsel ve endüstriyel atıksulardaki ağır metal, nitrat, sülfat, KOI ve bir herbisit olan sentetik trifluralinin giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Su Kirliliği

Su kirliliği; okyanus, göl, deniz, nehir ve yeraltı suları gibi su barındıran havzalarda görülen kirliliğe verilen genel addır. Su kirliliği, kirliliğin olduğu havzanın etrafında ya da içerisinde yaşayan bütün canlılara zarar verdiği gibi, çeşitli türlerin ve biyolojik toplulukların yok olmasına sebep olmaktadır (Pink, 2006). Özellikle 20. ve 21. yüzyılda dünya nüfusunun hızla artması, düzensiz şehirleşme, teknoloji ile sanayinin hızla gelişmesi ile plansız endüstrileşme ve doğal kaynakların ölçsüz kullanımı çevre sorunlarının da hızla artmasına sebep olmuştur (Akyüz, 2015).

Başlıca su kirletici kaynakları arasında (evsel atıksular, tarımsal atıklar, endüstriyel atıksular) gösterilebilir. Dünyanın birçok yerinde, genellikle kırsal ve endüstriyel bölgelerden deşarj edilen atıksular tüm canlılar için çok tehlikeli ve zehirli olan nikel, kurşun, demir, bakır, arsenik, cıva ve krom gibi ağır metalleri barındırırlar. Ağır metallerin toksik özellikleri ekosistem üzerindeki tüm canlı yaşamı tehdit etmektedir. Eser miktarda da olsa bu elementi barındıran sular çeşitli faaliyetlerle besin zincirine girmekte ve zincirin ilk halkasından itibaren az miktarda dahi, zincirin üst halkasında yer alan canlılar ve özellikle insanlar için tehdit eder bir potansiyele sahip olmaktadır. Bundan dolayı bu atıksuların ağır metal içeriklerinin, alıcı ortamlara deşarj edilmeden önce belirlenen su standartlarına göre izin verilen limit değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir (Mohan ve Pittman, 2006).

Atık sulardaki ağır metal varlığı, genellikle endüstriyel kullanımlardan ileri gelse de pestisit kullanımlarına bağlı olarak tarımsal faaliyetler sonucu oluşan atıklarda da, ağır metallere rastlanılmaktadır (Silva vd., 2006). Tarımsal üretimi artırmak amacıyla arazilere atılan kimyasal gübreler, zararlı hayvanları bertaraf için kullanılan bir takım kimyasal içerikli maddeler yağmur suları ile toprak altına nüfuz ederek yer altı sularının kirlenmesine sebep olmaktadır. Yüzeysel akışlar sonucunda nehirlerle karışan bu kimyasal maddeler içerisinde yaşayan canlıların yaşamını tehdit edebilir (Özcan, 2010). Kurşun, Cıva, Çinko, bakır ve diğer ağır metal içeriklerini barındıran birçok pestisit piyasada satılmaktadır (Aysan, 2014). Bu kimyasallar içerisindeki maddeleri minimum seviyeye getirmek için ne kadar uğraşılsa da hayvan ve bitki döngüsünde bu kimyasal maddelerin konsantrasyonunun ve oranının artması

engellenememektedir. Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan bir önemli problem de yer altı sularında oluşan nitrat varlığıdır ki sularda nitratin artışı önemli sağlık problemlerine neden olmaktadır (Ardıç, 2013).

Su kirliliğinin başlıca sebepleri arasında gösterilen en önemli etken evsel ve endüstriyel nitelikli atık suların yeterince arıtilamamasıdır ki, bu tüm dünyada olduğu gibi yurdumuzun da temel sorundur. Evsel, endüstriyel ve tarımsal atıkların her geçen gün daha da artması su kaynaklarını kirletmektedir. Arıtım teknolojilerindeki gelişmelere rağmen bazı kirleticilerin arıtilamadığı ve içme suyu döngüsüne tekrar dahil olduğu tespit edilmiş tüm ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de öncelikli kirleticiler su yönetimi yönetmeliğinde yer almıştır. Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisleri (AAT) özellikle düşük konsantrasyondaki kirleticileri ve kalıntıları gideremez. Kirleticilerin düşük konsantrasyonda olmaları ve çok çeşitli olmaları arıtma işlemi boyunca tespit ve analiz uygulamalarını daha zor bir hale getirmektedir. Genelde bu kirleticiler mikrokirleticiler olup suda düşük konsantrasyonlarda, ng/l ve µg/l seviyesinde bulunurlar. Mikrokirleticilerin kaynağı; kullanmış olduğumuz ilaçlar, endokrin bozucu kimyasallar, pestisitler, ağır metaller ve kişisel bakım ürünlerinin bileşenleridir. Atıksu arıtımından sonra tamamen arıtilamamış bu sular ekosistem üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır. Bu olay, su kaynaklarının kalitesinin bozulmasına ve sucul ekosistemin değişmesine sebep olmaktadır (Huerta-Fontela vd., 2011; Nas vd., 2017)

Ülkemizde ve Dünya'da da kullanılıp arıtılan suyun yaklaşık %10'u evlerde, %70'i tarımda, %20'si ise sanayide tüketilmektedir. İçilebilecek düzeydeki sulardaki kirlenme her geçen gün artış göstermektedir. Oluşan bu şartlar insan ve çevre sağlığı için uzun vadede sıkıntılı durumlara işaret etmektedir. Bundan dolayı Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından Öncelikli kirleticilerin listesi belirlenmiştir. Bu listede: İlaçlar, Endokrin Bozucu Kimyasallar (EDC'ler), Polibromlu difenil eterler, Algal toksinleri, Cryptosporidium ve Giardia, Organotinler, Metil Tert Butil Eter (MTBE), Dibutil Ftalatlar (DBP), Perklorat ve Arsenik yer almaktadır (Richardson, 2001). Su kirliliğinin devamlı artış göstermesi, dünya devletlerini daha dikkatli davranıp, gerekli önlemleri almaya teşvik etmiştir. Bu sorun bu alanda pek çok yasanın düzenlenmesine sebep olmuştur. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı da, açıkladığı son çevre sorunları değerlendirmesinde

Türkiye'nin en önemli çevre probleminin su kirliliği olduğunu beyan etmiştir (URL-3). Türkiye İstatistik Kurumunun (TÜİK) yayınladığı 2016 yılı içme suyu raporlarına göre şebekeye verilen içme suyunun sadece %57,4'ü arıtılabildiğini rapor etmiştir Bu verilere dayanarak evlerde veya işletmelerde tüketilen suyun %42,6'sının yeterince temiz olmadığı anlaşılmıştır. Ülkemizdeki 1397 belediyeden sadece 1018'nin atık su arıtma tesisi bulunmaktadır. Bunların 409 adedi Biyolojik Arıtma, 30 adedi Biyolojik Arıtım ile derin deniz deşarjı, 164 adedi İleri Biyolojik Arıtma, 24 adedi ileri Biyolojik Arıtma ile derin deniz deşarjı, 260 adedi yapay sulak alan tesisi ve 131 adet paket biyolojik arıtma tesisi bulunmaktadır (Çevre Şehircilik Bakanlığı, 2017).

Avrupa Birliği çevreye risk oluşturacak maddeleri önceliklendirmiştir (Çizelge 2.1) Polibromlu Difenil Eterler (PBDE'ler) ,Endokrin Bozucu Bileşikler (EDC)- Alkilfenoller-Deterjanlar, Ftalatlar, İlaç ve Kişisel Bakım Ürünleri (PPCP), Diklofenak, İbuprofen, Hayvancılıkta kullanılan veteriner ilaçlarını dikkat edilmesi gereken kirleticiler sınıfına dâhil etmiştir (Richardson, 2001). AB, Endokrin Bozucu Maddeler İçin Strateji Yönetmeliği (30 Mart 2000) (5257/00) çıkarmış, 32 öncelikli maddeler içerisine EDC, Oktilfenoller, Nonilfenoller ve Di (2-etilheksil) ftalat (DEHP) eklenmiştir. Avrupa Birliği Su çerçeve direktifi öncelikli maddelere ait liste Çizelge 2.1'de belirtilmiştir.

Çizelge 2.1. AB Su çerçeve direktifi öncelikli maddeler (YSKYY, 2012).

Numara	Öncelikli Madde Adı	Öncelikli Tehlikeli Madde	Sağlık Etkileri
(1)	Alachlor		Kanserojen, göz, karaciğer
(2)	Antrasen	X	Kanserojen
(3)	Atrazin		Memelilerde Salgı bezi ve tümör oluşumu
(4)	Benzen		Sinir sistemi, felç riski
(5)	Bromlu difenil eter ⁴	X	Endokrin sistemi
(6)	Kadmiyum ve bileşikleri	X	Kanser, kemik kırılması
(7)	Kloroalkanlar C10-13 ⁴		Kanserojen
(8)	Chlorfenvinphos		Nörotoksin etki
(9)	Chlorpyrifos		Kan hücreleri, sinir sistemi
(10)	1,2-dicloroethane		Kanserojen
(11)	Dichloromethane		Üreme sistemi
(12)	Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)		Endorin sistem
(13)	Diuroun		Kanserojen
(14)	Endosulfan	X	Üreme ve gelişim bozukluğu, Nörotoksik
(15)	Fluoranthene		Kanserojen
(16)	Hexachlorobenzene	X	Kanserojen, Karaciğer
(17)	Hexachlorobutadiene	X	Merkezi sinir sistemi
(18)	Hexachlorocyclohexane	X	Kanserojen
(19)	Isoproturon		Karaciğer büyümesi
(20)	Kurşun ve bileşikleri		Sinir sistemi, Kalp damar
(21)	Cıva ve bileşikleri	X	Sinir sistemi, Kardiyovasküler, Böbrekler
(22)	Naftalin		Gırtlak ve akciğer kanseri
(23)	Nikel ve bileşikleri		Kanserojen
(24)	Nonilfenol	X	Üreme sistemi, Pankreas
(25)	Oktil fenol	X	Üreme sistemi, Kardiyovasküler
(26)	Pentachlorobenzene	X	Kanserojen, üreme sistemi
(27)	Pentachlorop enol		Kanserojen
(28)	(Benzo(b)fluoranthene)		Kanserojen
(29)	Simazite		Böbrek, Tiroid, Karaciğer, Kan ile ilgili problemler
(30)	(Tributyltin-cation)	X	Üreme sistemi
(31)	Trichlorobenzenes		Solunum problemi
(32)	Trichloromethanes (chloroform)		Merkezi sinir sistemi problemleri
(33)	Trifluralin		Kanserojen

Sudaki spesifik kirleticilerden (Nitrat ve Fosfat), Avrupa Birliği (AB) tarafından, 2012 yılında çıkarılan Su Çerçeve Direktifi kapsamında, öncelikli kirletici maddeler arasında olan kadmiyum, kurşun, cıva ve trifluralin yapılan çalışmamızda dikkate alınmıştır.

2.2 Su Kirliliğinde Besin Elementlerinin Rolü

Mikroorganizmaların büyümesi için azot ve fosfor elementleri temel bileşenlerdir. Bu elementlere besin elementleri (nütrient) denir. Azot, proteinlerin sentezi için

temel yapı taşıdır. Biyolojik arıtımda azot konsantrasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Bunun yanında yüzeysel sulara verilen atıksu deşarjları nedeniyle meydana gelen alg ve yosunların kontrolü için, alıcı ortamlara verilmeden önce azotun uzaklaştırılmasına veya miktarının azaltılması gerekmektedir. Atıksularda azot, üreye ve proteinli maddelere bağlı olarak bulunur. Bu maddelerin ayrışması ile azot, amonyağa dönüşür. Oksijenli ortamda bakteri faaliyetleri sonucunda amonyak oksitlenerek nitrit ve nitrat haline gelir. Atıksularda nitrit azotu önemli değildir. Çünkü nitrit kararsız olup kolaylıkla nitrata dönüşmektedir (Hamlin, 2006).

2.2.1 Nitrat

Nitrat, amonyağın oksidasyonu sonucu, organik azotun biyolojik parçalanması ile son ürün olarak sulara bulunur. Sulara nitrat düzeyi arttıkça, su kalitesi düşmektedir. Nitrat, yüzey ve yeraltı sularında insan kaynaklı ya da doğal olarak bulunmaktadır. Hayvansal ve bitkisel atıkların parçalanması, katı atık deponi sahalarında oluşan sızıntı suları, endüstriyel (nitrik asit, azotlu gübre endüstrileri vs.) ve evsel atıksular, gübre kullanımı ve sulama ile oluşan yüzey akış suları, nitrat kirlenmesinin başlıca kaynaklarını oluşturur (Keskin, 2009). Evsel kirlilik kaynakları; kanalizasyon şebekeleri ve septik tanklardır. Kanalizasyon sisteminde farklı nedenlerle oluşan hasarlar ve tahribatlar sebebiyle sızmalar olur. Kanalizasyon sisteminde oluşan sızıntılar, yeraltı sularına organik, inorganik veya bakteriyel kirleticiler olarak etkilemektedir (Çakmak, 2007). Farklı endüstriyel kuruluşlar da nitrat kaynaklarının oluşmasına etki eder. Kaynakların başlıcaları; gıda üretimi tesisleri, hayvan kesiminin yapıldığı mezbahalar, çeşitli kimyasal endüstriler, tekstil endüstrisi, yapay gübre ve nitroselüloz fabrikaları, deri endüstrileri, süt endüstrisi, bira fabrikaları ve koklaştırma tesisleridir. Bunun yanı sıra tekstil sanayisi için hammadde üretimi yapan tesisler, kereste ve kontraplak üretimi yapan fabrikalar, azot bileşiklerin kullanıldığı ilaç endüstrisi, temizlik malzemeleri, metal ve plastik sanayileride örnek gösterilebilir. Tarımsal faaliyetlerde en önemli harcama kalemlerinden biri de gübredir. Yeteri kadar kullanılmadığında ürün verimi ve kalitesinde önemli kayıplara sebep olabilmektedir. Özellikle fosforlu ve azotlu gübrelerin çok miktarda kullanılması ile yeraltı ve yüzey sularının kirliliğine, sebebiyet vermektedir.

Yüzey su kaynaklarına ulaşan karbonlu, azotlu maddeler ve fosfor gibi besleyici maddelerin; su ortamlarında aşırı beslenme olarak tanımlanan “ötrofikasyon” olayına sebep olmaktadır. Sulardaki azot miktarının artması balıklar ve diğer akuatik yaşam üzerinde de toksik etki yapmaktadır (Samsunlu, 2008).

Amerika Çevre Koruma Ajansı (USEPA) bebeklerde methemoglobinden korumak amacıyla içme sularında Nitrat konsantrasyonunu 10 mg/l NO₃-N olarak belirlemiştir (Yang vd., 2007). Ülkemizde Türk Standartları TS 266’ya ve Dünya Sağlık Örgütü’ne (WHO) göre içme sularında Nitrat için limit değer 50 mg/l olarak belirlenmiştir. Yüzey sularında, nitrat miktarının 5 mg/L’den az olması gerektiği bildirilmiştir (Anonim, 2004). Dünya ve Türkiye’deki nitrat ve nitrit konsantrasyonları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Dünya ve Türkiye’deki nitrat ve nitrit konsantrasyonları (Ardıç, 2013).

Standartlar	Parametre (mg/L)	
	Nitrat(NO ₃)	Nitrit(NO ₂)
İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 2005	50	0.5
TS, 266 (Türk Standartları)	50	0.5
WHO (Dünya Sağlık Örgütü)	50	3
Avrupa Birliği İçme Suyu Standardı	50	0.5
USEPA	45	1

Klasik içme suyu arıtımlarında klorlama, ozonlama, koagülasyon, filtrasyon ve UV yöntemleriyle içme sularından nitrat giderimi yüksek oranda olamamaktadır. Biyokimyasal denitrifikasyon, ters osmoz ve iyon değiştirme gibi teknolojilerinin uygulanması nitrat giderimi için daha uygundur. Fakat bu teknolojilerin uygulanması suyun arıtma maliyetini yükseltmektedir. İyon değişimi yönteminde nitrat iyonları ile beraber sülfatlarda ortamdan uzaklaştırılmaktadır. İyon değiştiricinin gözeneklerinin dolması ile geri yıkama uygulanması sonucu oluşan konsantre iyonları içeren geri yıkama sıvısının arıtılması gerekmektedir. Ters ozmos yöntemi, diğer yöntemlere göre daha avantajlı olmasına rağmen, uygulanabilirliği ekonomik olarak oldukça sınırlıdır. Bu sebeplerden dolayı alternatif arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Çakıcı, 2007).

2.2.2 Fosfat

Fosfat; deterjanlar, temizlik faaliyetlerinde kullanılan ve içerisinde esas temizleyici olarak kullanılan alkil aril sülfonat ya da alkil sülfat tarzındaki anyonik yüzey aktif maddeler ile temizlik işlemine yardım eden maddeler bulunan granül, toz, yumuşak kıvamlı veya sıvı haldeki karışımlara denir. Fosfat kirliliği, sulardaki biyolojik etkinliğe doğrudan etkili olması nedeni ile önemlidir. Deterjanların deşarj edilen alıcı ortamlara etkileri, köpük oluşturma, sudaki canlılar üzerine olumsuz etkileri, ötrofikasyon, biyolojik ayrışma sonucu oksijen tüketimi ve içme sularına etkileri olarak belirtilebilir (Egemen, 2006). Atıksular ile beraber akarsulara ve durgun sulara karışan deterjanlar köpük oluşumu nedeni ile sulardaki oksijen dengesini bozarlar. Yüzey aktif maddeler suyun yüzey gerilimini azalttıklarından dolayı arıtma tesislerinde askıda maddelerin çökmesine engel olurlar. Gelişim aşamasında olan su canlıları üzerinde olumsuz etki yaptıkları belirtilmiştir (Guha ve Jaffé, 1996). Fosfor, sucul sistemdeki çok yönlü ve kompleks kimyasal dengelerin önemli faktörlerinden biridir. Evsel nitelikli atıksulardaki fosforun yaklaşık %50'si tüketilen deterjanın yapısındaki fosfattan oluşur. Tarımsal faaliyetler sonucu suya karışan fosfor miktarı 0,2 – 1 kgP/ha yıldır. Alıcı ortama gelen sulardaki fosforun %9'u tarımsal faaliyetlerden, %91'i de endüstriyel ve evsel atıklar sonucunda oluşmaktadır (Egemen, 2011). Deterjanlar yapılarında fosfor içermesi sebebiyle alıcı ortamlarda ötrofikasyona sebep olurlar. Doğal koruma ve rekreasyon alanlarında toplam fosfat yoğunluğunun ötrofikasyon için sınır değeri 0,05 mg/L olarak verilmiştir (Anonim, 2004).

Fosfor akuatik ortamlarda özellikle derin olmayan göllerde, bitki ve alglerin büyümesini sınırlayan bir besin elementidir (Moss vd., 2003). Fosfor doğal ortamlarda farklı formlarda bulunabilir. Yapılan araştırmalarda, parçacıklara bağlı fosfatın da bir süre sonra %15–40 oranında ortofosfata dönüştüğü tespit edilmiştir. Fosfatın suda çözünmüş hali ortafosfattır. Ortofosfat toplam fosforun %10'u kadardır ve bu da, algler ve bitkiler tarafından kullanılabilir niteliktedir (Jeffries ve Mills, 1990).

Atıksulardan fosfat giderimi göllerin ötrofikasyondan korunması için önem arz etmektedir. Atıksulardan fosfat giderimine yönelik farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunlar; biyolojik, kimyasal, fiziksel giderimler ile birlikte, stabilizasyon havuzlarında

sayılabilir. Biyolojik arıtma sisteminde ortam şartlarının aerobik ve anaerobik olması durumlarında sıvı fazdaki fosfat konsantrasyonu farklılık göstermektedir. Anaerobik ortam şartlarında sıvı fazda fosfat konsantrasyonu yükselmekte ve organizmalar ortama fosfat vermektedirler. Aerobik ortam şartlarında sıvı fazdaki fosfat organizmalar tarafından tutulduğundan fosfat konsantrasyonu azalmaktadır (Li vd., 2003). Kimyasal arıtma fosfor gideriminde kullanılan en yaygın teknolojidir. Bu giderimde alum ve demir tuzları kullanılmaktadır. Fakat son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte biyolojik fosfor giderimine yönelik prosesler geliştirilmiştir. Fosfor giderimi biyolojik olarak yapıldığında, kimyasal maliyetini ortadan kaldırması ve kimyasal arıtma göre daha az çamur oluşturmasıdır. Biyolojik fosfor giderimi atıksuda bulunan fosforun, mikroorganizmaların hücre yapısına girmesi ve son çöktürme tankında çamurla beraber sudan uzaklaştırılarak gerçekleşmektedir. Böylelikle deşarj suyunda istenilen fosfor konsantrasyonuna ulaşılabilir (Korkusuz vd., 2005).

Fiziksel giderim yönteminde; iyon değiştirme, ters osmoz ve ultrafiltrasyon sistemleri kullanılmaktadır. Fiziksel giderimde yüksek oranlarda fosfor giderimi sağlanmakla beraber kullanılan malzemeler nedeniyle işletme ve ilk yatırım maliyetleri fazla olabilmektedir. Bununla birlikte, iyon değiştirme de olduğu gibi ek sistem ihtiyacı gerektiren durumların ortaya çıkması işletme maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır (Divrikoğlu, 1994). Stabilizasyon havuzlarında fosforun alg içerisine alınması, adsorpsiyon ve dip çamuruna çökeltme biçiminde olmaktadır. Fakültatif stabilizasyonda fosfor giderimi %40-60 aralığında olup anaerobik stabilizasyonda en çok %20 dolayındadır. Böylece stabilizasyon havuzlarındaki toplam fosfor giderimi %70 civarında olduğu öngörülmüştür (Şengül, 1987). Kıtaiçi yüzeysel su kaynaklarına ait parametreler Çizelge 2.3'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.3. Kıtaiçi yüzeysel su kaynaklarının kalite sınıfları.

Su Kalite Parametreleri (mg/L)	SU KALİTE SINIFLARI			
	I	II	III	IV
NH ₄	<0,2	0,2-1	1-2	> 2
NO ₂	< 0,002	0,002-0,01	0,01-0,05	> 0,05
NO ₃	< 5	5-10	10-20	> 20
T. PO ₄	< 0,02	0,02-0,16	0,16-0,65	> 0,65

2.3 Su Kirliliğinde Ağır Metallerin Rolü

Yoğunluğu 5 g/cm³'ten büyük olan metaller ağır metal olarak tanımlanmıştır. Ağır metaller (nikel, krom, kadmiyum, kobalt, arsenik, bakır, demir, cıva, kurşun vb.) önemli çevre kirliliklerine neden olur (ATSDR, 2007). Çevre kirliliği ve ekosistem dengesinin bozulmasında önemli rol oynayan endüstri kuruluşları; cam endüstrileri, demir-çelik, atık sularında ağır metal içeren çimento, çöp ve atık yakma tesisleri vb. gelmektedir. Bu kuruluşlar, faaliyetlerindeki prosesler gereği birtakım ağır metalleri kullanmakta ve atıklarında demir, bakır, cıva, kurşun, kadmiyum ve gümüş gibi metal iyonlarını barındırmaktadır (Freedman, 1997). Ağır metal içeren bu türdeki atıklar iyi bir arıtım yapılmadan nehir, deniz, göl ve okyanus gibi alıcı ortamlara verilmesi, sudaki canlıları ve suyu kullanan canlı sistemleri için toksik etki oluşturabilmektedir (Novotny, 2003). Arıtma sistemlerinde parçalanamayan bu tür maddeler, özellikle biyolojik arıtım süreçlerinde önemli rolü bulunan mikroorganizmalar (aktif çamur vb.) içinde çok az miktarlarında bile toksik etki yaptığı için arıtmı engellediği görülmektedir.

Metal kirliliği konsantrasyonu yüksek olan atık suları; başlıca maden işletmeleri (bakır, krom, kurşun, demir, gümüş, çinko, altın ve uranyum üretimine yönelik faaliyetler sonucunda), metal endüstrileri (krom, bakır, çinko, demir-çelik vb.) ve diğer metal kaplama, kurşun-batarya, seramik ve tekstil endüstrileri oluşturmaktadır (Akikol, 2005). Ağır metallerin insan sağlığı üzerine olan etkileri Çizelge 2.4'te belirtilmiştir.

Çizelge 2.4. Ağır metallerin insan sağlığı üzerine etkileri.

Ağır Metaller	Sistem/Organ	AğırMetal Etkisi
Hg, Pb ²⁺	Merkezi sinir sistemi	Beyinde tahribat Nörolojik fonksiyonların azalması
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg,	Üretim sistemleri	Çocuk düşürme
Pb, Cd,	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması hafif anemi (kan eksikliği) Anemi
Cd, Hg, Zn, Cu	Solunum Sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronjit etkileri solunum yolları iltihabı akut zehirlenmeler
Hg, Cu	Beyin	Deformasyon
Cd	Akciğer	Kanser
Cd, Se, Zn	İskelet	Osteomolozisi Dişlerde çürüme Adele ağırları
Cd,	Kromozom	Kromozomal bozukluk

2.3.1 Kurşun

Kurşun periyodik tabloda IVA grubunda yer almaktadır. Kurşunun atom numarası 82, atomik ağırlığı 207,19 yoğunluğu 11,3 g/cm³, kaynama noktası 1740 °C, erime noktası ise 327,5 °C, parlak mavi-gri renkte bir metaldir. Kurşun bilinen en eski ağır metallerden bir tanesidir ve günümüzde halen çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Kurşun, toprağa bir kez düşünce, toprak parçalarına sıkıca tutunur ve toprağın üst kısmında kalır. Bundan dolayı geçmişte benzinde, duvar boyasında ve pestisitlerde kullanılan kurşun, topraktaki kurşun miktarını önemli derecede etkilemiştir (Skerfving ve Bergdahl, 2007). Atmosfer kirliliğine en çok sebep olan metal önce demir sonra kurşundur. Kurşun madenlerinde ve metal endüstrilerinde, petrol rafinerileri, boya endüstrisi, akü ve pil fabrikaları ve patlayıcı sanayi atıksularında da kurşun kirliliğine rastlanmaktadır. Asidik maden drenajlarında 0,02-2,5 mg/L, pil fabrikası atıksularında 5-66 mg/L, tetra etil kurşun üreten fabrika atıksularında 125-150 mg/L organik, 65-85 mg/L inorganik kurşun bulunduğu tespit edilmiştir. Kurşun, insanlar, hayvanlar ve fitoplanktonlar için ciddi bir tehdit oluşturan en bol toksik metallerden biridir. İnsanda doğrudan emilir, kana karışır ve yumuşak dokularda, kemiklerde ve dişlerde depolanır (%95 kemikler ve dişler) (David vd., 2003). Ayrıca böbreği de etkileyebilir ve en önemlisi sinir sistemi ve beyinde oluşturduğu hasarlardır. Anemi, ensefalopati, hepatit ve nefritik sendromlarının sebeplerinden biridir. Kurşun, çevredeki varlığı, toksisitesi ve yaygın bulunması sebebi ile özellikle dikkat çekicidir (Abdel-Halim vd., 2003). Aynı zamanda iyi bilinen yüksek derecede toksik, öncelikli kirleticisi metal olarak kabul edilir (Mondal, 2009). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) göre içmesuyunda izin verilen maksimum kurşun sınırı (MPL) 0,05 mg / L'dir. Atık sudaki Pb (II) için, Çevre Koruma Ajansı (EPA), tarafından izin verilen sınır değeri 0,05 mg/Ldir (Goel vd., 2005; Uçun vd., 2003).

2.3.2 Cıva

Cıva (Hg (II)) iyonu, en tehlikeli toksik ağır metallerden biri olarak kabul edilir (Carter vd., 2014). İki değerlikli Hg (II) son derece çözünürdür ve sonuç olarak denizi, toprağı kirlendirir. Ayrıca Hg (II) iyonu, bakteriler tarafından organik Hg (II) 'ye dönüşebilir ve besin zincirine girebilir (Cho vd., 2012). Ek olarak, inorganik Hg (II) iyonları metil civaya dönüşebilir. Dolayısıyla bu suların ve yiyeceklerin tüketilmesi, biyoakümüülasyon ve beyin hasarına neden olur. İnsanlarda karaciğer, böbrek ve

akciğerleri etkiler (Fitzgerald ve Lamborg, 2007), merkezi sinir sistemi bozuklukları, görme ve işitme kaybı ve Minamata hastalığına (Balamurugan ve Lee, 2015) neden olmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO), kabul edilebilir maksimum seviye olarak içme suyundaki Hg (II) 6 µg/L iken, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı maksimum alımın 2 µg/L olmasını önermektedir (USEPA, 2009).

Ağır metaller sucul flora ve fauna için nispeten düşük konsantrasyonlarda bile toksiktir. Ekosistemlerde cıva doğal ve yaygın olarak ortaya çıkan toksik metaldir. Elektrik, boya, mantar ilaçları, klor-alkali, kâğıt ve kâğıt hamuru, ilaç vb. gibi çok çeşitli endüstrilerde kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde, klor-alkali endüstrisi en büyük cıva tüketicisidir ve cıva kirliliğinin en büyük tek kaynağıdır. Cıva ve ilgili bileşikleri canlı organizmalar tarafından yutulduğunda toksiktir. Cıvanın özel bir özelliği de biyolojik dokular ve genel olarak biyolojik sistemden yavaş eliminasyon edilmesidir. Cıvanın toksik etkisinden kaynaklanan sağlık tehlikeleri içinde en çok bilineni minimata hastalığına neden olmasıdır (Mohan vd., 2001). Cıvanın toksikolojik etkileri, cıva bileşiğinin türüne, miktarına yutulmuş ve vücuda giriş şekline göre değişir. Bu kanserojen, mutajenik, teratojenik ve tirozinemiye teşvik eder. Ayrıca körlüğe, zihinsel ve duygusal bozulmaya, istemsizliğe neden olur (Zhang vd., 2005).

2.3.3 Kadmiyum

Kadmiyumun simgesi Cd ve atom numarası 48' dir. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Vücudumuzda 40 mg' a kadar kadmiyum bulunabilmektedir. Günlük olarakta 40 µg'a kadar kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Diğer ağır metallere göre suda çözünme özelliğinin yüksek olması deniz canlıları ve bitkiler tarafından Cd²⁺ halinde biyolojik sistemlere alınmasına ve birikmesine neden olur. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir (Kahvecioğlu vd., 2003). Kadmiyum (Cd) dünyadaki en zehirli kirleticilerden biridir. Kalıcılığı, toksisitesi nedeniyle toprak ortamı ve biyolojik birikim potansiyeli yüksektir (Bebiano vd., 1994; Zhou ve Song, 2004). Kadmiyum, birikim yoğun olduğu böbrekleri, proksimal tübül hücreleri etkiler. Aynı zamanda birçok akıl hastalıkları, özellikle şiddet ve diğer ilgili davranış ve zihinsel tutum bozukluklarına, hatta "İtai-itai hastalığı"na

neden olmaktadır (Horiguchi vd., 1994; Sun vd., 2009). Bu nedenle, Cd, Avrupa Birliği tarafından 2006'dan itibaren Tehlikeli Maddeler Direktifi ile yasaklanmıştır (URL-4).

Kadmiyum eser miktarlarda bile toksiktir. İnsanların uzun süreli maruz kalması durumunda, tübüler proteinüri ile karakterize böbrek fonksiyon bozukluğuna sebebiyet verdiği bildirilmiştir. Yüksek oranda kadmiyuma maruz kalındığında, solunan toz ve dumanlardan kaynaklanan tıkayıcı akciğer hastalığına, pnömoniye yol açabilir. Göğüs ağrısı, köpüklü ve kanlı balgamla öksürük ve aşırı sulu sıvı birikimi nedeniyle akciğer dokularının kaplamasının ölümü ile karakterizedir. Kadmiyum kemik defektleriyle de ilişkilidir; osteomalazi, osteoporoz ve spontan kırıklar, artmış kan basıncı ve miyokardik fonksiyon bozukluğuna bağlı etkileride tespit edilmiştir. Maruz kalmanın ciddiyetine bağlı olarak, etki semptomları bulantı, kusma, karın krampları, dispne ve kas zayıflığıdır. Şiddetli maruz kalma pulmoner odema ve ölüme neden olabilir. Kadmiyuma ve bileşiklerine subkronik inhalasyona maruz kaldıktan sonra pulmoner etkiler (amfizem, bronşiolit ve alveolit) ve böbrek etkileri oluşabilir (McCluggage, 1991; Young, 2005; Durube vd., 2007).

2.3.4 Sulardan ağır metal giderim yöntemleri

Ağır metal giderim yöntemleri; arasında adsorpsiyon, membran filtrasyon, elektro kimyasal giderim, iyon değişimi, koagülasyon-flokülasyon ve kimyasal çöktürme sayılabilir. Adsorpsiyon, bir adsorbent yüzeyine çözünür gazların ve sıvıların eklenmesi ile oluşur. Adsorpsiyonun kalitesi, adsorpsiyonun özelliklerine bağlı olan adsorpsiyon kapasitesi ile orantılıdır. Ağır metallerin giderimi için farklı sentetik ve doğal adsorbentler kullanılmıştır. (Fiyadh vd., 2019). Membran filtrasyonun sulu ortamda uygulanması için dikkat edilmesi gereken temel faktörler, hidrofiliklik derecesi, çözelti akışı, gözenek büyüklüğü ve dağılımı, yüzey yükü ve ayırma işlemine etki eden fonksiyonel grupların bulunmasıdır. Bu özellikler, ağır metal giderimini, su üretim hızını ve membran performansı üzerinde oldukça etkilidir (Abdullah vd., 2019). Elektrokimyasal yöntemler kullanılarak yapılan ağır metal giderimi etkili bir arıtma yöntemi olarak belirtilmiştir. Bu yöntemle, elektrokimyasal hücrede anodik ve katodik reaksiyonlar ile elementlerin metalik durumunda ağır metallerin geri kazanılması hedeflenir. Ağır metal iyonlarının atık sulardan gideriminde kullanılan yöntemlerinde bazıları; elektro- flotasyon, elektro-depozisyon

ve elektro- koagülasyon, teknikleridir (Vardhan vd., 2019). İyon değiştirme, sulu ortamda bulunan metal iyonlarının fonksiyonel grup halinde elektrostatik bir kuvvet yardımıyla katı yüzeyinde bulunan anyonik karakterde iyonlarla yer değiştirme esasına dayanan ağır metal giderim yöntemidir (Levchuk vd., 2018). Bu yöntem daha çok kolon sistemlerinde kullanılmaktadır. Arıtımı yapılacak olan metal kolondan geçirilerek kolon içinde bulunan reçine tarafından tutulan metal ortamdan giderilir. Bu yöntemin dezavantajları; sistemin ekonomik ve reçinelerin her metale uygulanamaması kullanımını sınırlandırmaktadır (Saltabaş, 1998). Ağır metalleri gidermek için kullanılan bir diğer yöntemde koagülasyon-flokülasyon yöntemidir. Koagülasyon yönteminde ortama bir koagülant ekleyerek kolloidal parçacıkların kararsızlaştırılarak çöktürölmesi prensibine dayanmaktadır. Parçacık boyutunu büyötmek için, koagölasyonu dengesiz parçacıkların floklaşması izler. Bu yöntemdeki amaç, pH ayarlamasını ve parçacıklar arasındaki itici kuvvetlerin etkisini kırmak için koagölant olarak alum- ferrik tuzlarının kullanılmasını kapsamaktadır (Kurniawan vd., 2006). Kimyasal çöktürme, metal iyonlarının suda az çözünen tuzları ile çökmesi prensibine dayanmaktadır. Kimyasal çöktürme yönteminde ağır metallerin, hidroksit ve sülfür bileşiklerinin çözünlölükleri az olduğundan metal iyonunun olduğu ortama bu bileşikler verilerek metallerin tuz oluşturarak çökmesi sağlanır (Gürbüz, 2006). Kimyasal çöktürmenin en önemli dezavantajları; bertaraf sorunlarına sebep olan büyük hacimlere ulaşan çamurlar ve susuzlaştırma nedenleridir (Saltabaş, 1998).

2.4 Su Kirliliğinde Pestisitlerin Rolü

Pestisitler, hayvanların ve insanların besin kaynaklarına, yaşadığı ekosisteme zarar veren böcekler, yumuşakçalar, bitki patojenleri, kuşlar, yabani otlar, memeliler, nematodlar, balıklar ve mikroorganizmalar gibi zararlı biyolojik organizmaları kontrol altına almak, engellemek ya da zararlarını azaltmak amacıyla kullanılan kimyasal maddelerdir. Hızlı artış göştiren insan nüfusu ihtiyaçları arttırmakta, yaşamı daha standart hale getirmek, tarımsal üretimi ve verimliliği arttırmak amacıyla yapılan uygulamalar, kullanılan kimyasal maddeler yaygın ve bilinçsiz kullanımlarının sonucu olarak hava, toprak ve su kirlenmesine, bitki ve hayvan sağlığına ve varlığına zarar verebilmektedir. Bunlar arasında pestisitler tarımsal mücadele, halk sağlığı, çevre sağlığı ve veteriner hekimliği alanlarında etkili bir

şekilde kullanılmaktadır. Gerekli doz ve sürelerde, amacına uygun şekilde uygulandığında fayda sağlayan bu kimyasallar, bilinçsiz ve yoğun kullanımlarının sonucu olarak bir yandan hedef olmayan canlıları etkileyebilirken diğer yandan toprak ve sucul ekosistemi kirletebilirler. Pestisitler, bölgesel ya da yerel olarak kullanılsa bile toprağa sızma, atmosfere buharlaşma, absorpsiyon/desorpsiyon yolu ile bitkiler tarafında bünyelerine alınır. Bölgesel ya da küresel anlamda bir ekosistemden ötekine mikrobiyel, fotodegradasyon ya da kimyasal bozunmaya uğrayarak taşınabilirler (Mensah vd., 2014). Su ekosistemine ulaşmaları, su kaynaklarına yapılan direk uygulamalar, püskürtme yolu ile dağılım ya da yer altı sularına karışma yoluyla olmakta ve canlı yaşamını tehdit etmektedir. Pestisitlerin doğada taşınım miktarını ise suda çözünübilirliği, buhar basıncı, toprağa bağlanma eğilimi ve zamanla yıkımlanmaya gösterdiği direnç gibi çeşitli kimyasal özellikleri belirleyici olur (Deeppa vd., 2011). Büyük çoğunluktaki pestisitler organik moleküler yapıları ve hidrofobik özelliklerinden dolayı su yüzeyindeki süspanse partiküllere bağlanırlar ya da baraj, göl ve deniz dip kısımlarındaki sediment tabakasında birikirler. Bundan dolayı sediment tabakasından beslenen dip balıkları, bentik omurgasızlar ve diğer omurgalı canlılara göre bu kontaminantlara maruz kalma açısından daha fazla risk altında kalmaktadırlar. Herbisitler (Bitki öldürücüler) tarım ilaçları içerisinde %47'lik payla ilk sırayı almaktadır. Bunu %29 ile insektisitler (Böcek öldürücüler), fungusitlerde (Küf ve Mantar öldürücüler) %19'luk bir orana sahiptir. Kullanılan pestisitlerin %70'den fazlasını herbisitler ve insektisitler oluşturmaktadır. Diğer pestisit grupları ise %5'lik bir orana sahiptir (URL-5).

Pestisitlerin sınıflandırılması çeşitli şekillerde yapılmaktadır. Bunlar; I. Hedef alınan organizmaya göre gruplandırma a. Akarisitler (akarları öldüren pestisitler) b. İnsektisitler (böcekleri öldüren pestisitler) c. Nematisitler (nematotları öldüren pestisitler) d. Rodentisitler (fare gibi kemirgenleri öldüren pestisitler) e. Fungusitler (bitki üzerindeki mantarları öldüren pestisitler) f. Herbisitler (yabancı otları öldüren pestisitler) II. Kullanma şekillerine göre gruplandırma a. Gaz b. Toz c. Püskürtme III. Etkili maddelerine göre gruplandırma a. İnorganik maddeler b. Doğal Organik maddeler - Bitkisel maddeler - Petrol yağları c. Sentetik organik maddeler -Organik fosforlu maddeler - Organik klorlü maddeler - Diğer sentetik organik maddeler (EPA, 2005).

Türkiye’de 2018 yılı sonu itibari ile ruhsatlandırılmış aktif madde sayısı 385 olup, bu aktif maddeleri içeren bitki koruma ürünü sayısı ise yaklaşık 5.160’tır (URL-6). 2017 yılında yaklaşık 55.000 ton pestisit ve hammaddesi ithalatı gerçekleştirilmiştir. Bu kimyasallara ilave olarak feromon tuzaklar, biyolojik mücadele ürünleri, mikroorganizmalar, bitki gelişim düzenleyicileri, bakırlı ve kükürtlü preparatlar ve ihraç amaçlı ithal edilen pestisitler de bulunmaktadır. Yıllık ortalama 5.000-6.000 pestisit ya da pestisit hammaddesi ithalat onayı düzenlenmektedir. Türkiye’de pestisitlerin senelik olarak ekonomik pazar payı yaklaşık 2-2,5 milyar TL’dir (Bayram, 2018).

2.4.1 Sulardan pestisit giderim yöntemleri

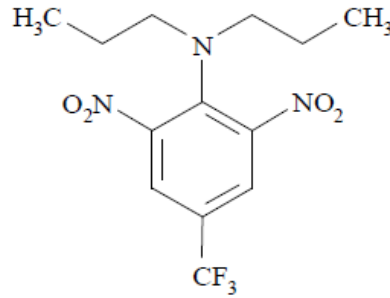
Pestisitlerin giderilmesi amacıyla çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler (adsorpsiyon, koagülasyon, oksidasyon, biyolojik arıtma, katalitik parçalama, membran filtrasyon, dezenfeksiyon, vb.) kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemler, pestisitleri kısmi olarak parçalarken, pestisit parçalanma verimi artırılacak pestisit yapısına bağlı olarak değişmektedir (Benitez vd., 2001). Son yıllarda, kimyasal, fotokimyasal, fotokatalitik ve elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla OH radikalleri üretimine dayalı ileri oksidasyon prosesleri (İOP), su sistemlerinden pestisit türü kirleticilerin giderimine yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Finçur vd., 2017). Tüm atık çeşitleri ve konsantrasyonlarının arıtımında İOP’ların kullanılması giderim verimlerinin yüksek olmasına rağmen oluşturacağı toksik temelli ara ürünler, yüksek enerji harcaması, reaktif maliyeti, hala İOP proseslerinin geniş çaplı uygulamaları önünde zorluklar oluşturmaktadır (Comninellis vd., 2008). Teknolojinin gelişmesi ile “hibrit sistem uygulaması” pestisitlerin arıtımı için önerilmektedir (Xiong vd., 2017). Bir ön arıtım metodu olarak kullanılan ileri oksidasyon proseleri, inhibitör bileşikler biyolojik olarak kolayca parçalanabilir ara ürünlere dönüştürülmesinde veya bu bileşiklerin konsantrasyonlarını azaltarak inhibisyon derecelerinin düşürülmesinde kullanılırlar (Oller vd., 2007). Biyolojik arıtma farklı türdeki birçok atıksuyun arıtımı için verimli bir yöntem olmasına rağmen biyolojik olarak kararlı veya toksik organik bileşiklerin arıtılmasında yeteri kadar etkili değildir. İleri oksidasyon prosesleri oldukça kararlı ve biyolojik parçalamayı inhibe edici bileşiklerin biyolojik parçalanma kapasitesini arttırarak biyolojik tekniklerle birlikte kullanımını destekler. İOP, biyolojik arıtma tekniklerine göre oldukça verimli fakat pahalı bir yöntemdir.

Bununla birlikte, bu iki arıtım metodunun birlikte kullanımı daha verimli ve ekonomik bir arıtma tekniğini ortaya koyar (Ortega Mendez vd., 2015).

2.4.2 Trifluralin

Dinitroaniline grubu bir herbisittir ve AB çerçeve direktifi tarafından sularda önceliklendirilen maddeler içinde yer almaktadır. Molekül ağırlığı 335,28 gr/mol, erime noktası 46-47 °C, kaynama noktası 139 °C'dir (Şekil 2.1). Suda çözünmez, organik solventler içerisinde farklı miktarlarda çözünür. Fiziksel görünümü hafif kristal şekilde olup, sarı renklidir. Trifluralin üretiminde olası kirletici, N-nitroso-din-propilamindir, ayrıca NDPA veya nitrosamin olarak bilinir. Nitrozamin bir kanserojendir. Mevcut tüm teknik kayıtlar trifluralin CSF'lerde 0,5 ppm seviyesini yansıtır (Çebi vd., 2019).

Yaygın ismi; Trifluralin. Kimyasal ismi; -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine. Kimyasal grubu; Dinitroaniline. CAS Numarası; 1582-09-8. OPP Kimyasal Kodu; 036101. Ampirik formülü; C₁₃H₁₆F₃N₃O₄. Ticari ve diğer isimleri; Treflan, L-36352, Crisalin, Su Seguro Carpidor, Trefanocide, Treficon, TR-10, Triflurex, Trim, Ipersan, Sinflouran, Ipifluor. Trifluralinin moleküler yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1.Trifluralin moleküler yapısı.

1963 yılında kullanılmaya başlanan trifluralin, yabani ot ve bitkilerin kontrol edilmesinde genellikle süs bitkilerinde çok sık bir şekilde kullanılmaktadır. Tarımsal anlamda, buğday, pamuk, şeker pancarı, brokoli, domates, lahana, soğan, yeşil yapraklı sebzeler ve soya fasulyesi üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra ağaçlar, otsu ve odunsu bitkiler, sarmaşıklar gibi bitkilerin korunması için kullanımı da mevcuttur (URL-7). 2001 yılında Amerika Birleşik

Devletleri'nde yaklaşık 17 milyon dönüm arazide kullanıldığı EPA tarafından bildirilmiştir (USEPA, 2001). Trifluralin püskürtme ekipmanları ile uygulanabilir, traktörle çekilir yer bomları, traktörle çizilmiş granüler yayıcılar, itmeli tip yayıcılar, "kanatlı" yayıcılar ve ticari granül çim dağıtıcılar ile uygulanabilmektedir. Trifluralin uçucu olmasına rağmen, sahada öncelikle toprakla dağılır. Trifluralinin yarılanma ömrü 116 ila 201 gündür. Laboratuvar verileri trifluralinin kumlu balçıkta hareketli olmadığını göstermektedir (USEPA, 1996; 2001).

2.4.3 Trifluralinin toksisitesi

Trifluralin EPA (Environmental Protection Agency), FAO (Food and Agriculture Organization) ve Uluslararası Kanseri Araştırma Merkezi verilerine göre kanserojen bir maddedir ve suda yaşayan canlılar için düşük dozlarda yüksek derecede toksiktir. Trifluralinin ve türevlerinin bu olumsuz özelliklerinden dolayı, su ve toprak kaynaklarında hareketini ve kalıntı olarak birikmesini inceleyen bazı araştırmalar yapılmıştır (Kodesova vd., 2011; Querejeta vd., 2014; Çebi vd., 2019). Trifluraline maruz kalma sağlık açısından; mukozal tahriş, merkezi sinir sistemi reflekslerinde zayıflama, baş dönmesi, baş ağrısı, mide bulantısı, görme bozukluğu, titreme ve akciğer ödemi gibi sorunlara neden olmaktadır. Türkiye trifluralin'nin kullanımını 2013 yılı itibariyle yasaklanmıştır. Pestisitlerin farklı ekolojik zincirdeki biyolojik parçalanma oranları ile bitkisel ve ona bağlı olarak ta hayvansal ürünlerindeki kalıntıları ile toksik etkileri uzun seneler sürmektedir (Çebi vd., 2019). Yapılan araştırmalarda erkek ve dişi sıçanlarda kanserojenliğe dair sınırlı kanıt mevcuttur. Kombine kötü huylu ve iyi huylu mesanedeki artışa dayalı dişilerde tümörler, erkek sıçanlarda renal pelvis karsinomları ve tiroid bezi, foliküler hücre tümörleri tespit edilmiştir (Emerson vd., 1980).

2.4.4 Trifluralinin çevresel etkileri

Trifluralin, aktif toprak ortamında orta derecede kalıcıdır ve taşınabilir değildir. Trifluralin'in topraktaki kalıcılık süresi; yüzey toprak sıcaklığı, toprağın nemine ve uygulama dozuna bağlı olmaktadır. Trifluralinin dayanıklılığı yüksek, hareketliliği çok düşük olduğundan ve yapılan araştırmalarda belirtilenlere göre beş ile altı ay sonra bile toprakta belirlenebildiğini ifade etmiştir (Moore vd., 2007). Su ile hemen karışmaları ve uzun süre bozunmadan kalabilmeleri Trifluralinin en önemli

özelliğidir. Bunun yanında trifluralinin fizikokimyasal özelliklerinden dolayı toprakta uzun süre kalmakta ve yeraltı su kaynaklarına ulaşabilmektedir (Çebi vd., 2019).

Su hayvanları (balık ve omurgasızlar) için trifluralin, toksik kabul edilir. Nesli tükenmekte olan türler için orta ila çok toksiktir ve akut toksisite riskleri oluşturur. Trifluralin suda çözünemediğinden sedimentte adsorbe olan trifluralin, sedimentten beslenerek yiyecek arayan balık türleri için risk oluşturmaktadır (USEPA, 1996).

2.5 Su Kirliliğinde Türkiye’deki Mevcut Durum

Dünya, nüfusun hızla artmasının beraberinde getirdiği artan besin ihtiyacını karşılayabilmek için, son yüzyılda yoğun şekilde kullanılan tarımsal kimyasallardan kaynaklanan çevre ve toprak kirliliği ile karşı karşıyadır. Araştırmalar tarımın gelecekte daha da yoğun olarak yapılacağını işaret etmektedir. Buna paralel olarak ortaya çevresel sorunlar çıkmaktadır. Ekolojik dengenin ve biyolojik gelişimin bozulması, tarımsal ürünlerdeki kimyasal artıklar insan sağlığını tehdit eder hale gelmiştir. Yoğun gübre ve pestisit kullanımı genellikle insan ve çevresi için önemli tehlikelerin oluşumuna neden olmaktadır (Yıldırım ve Çakmak, 1999). Gübre, tarımsal üretimde en önemli girdilerden biridir. Yeteri kadar uygulanmadığında kalite ve verimde önemli kayıplara neden olmakta, fazla uygulanması durumunda ise özellikle azot ve fosforlu gübrenin yıkanması ile taban ve yüzey sularının kirliliğine, azot oksit (NO , N_2O , NO_2) emisyonu ile hava kirliliğine neden olmaktadır (Güler, 2004). Türkiye’de özellikle de endüstri tesislerinin ürettiği sıvı atıkları ile su kirliliğine ve dolaylı olarak yine su kirliliğine bağlı, toprak ve bitki örtüsü üzerinde çok fazla kirlenmeye neden olduğu ve hızlı bir şekilde çevrenin yok olmasına neden olduğu belirtilmektedir. Tarımdaki zararlılar için yapılan ilaçlamalarda havadaki ilaç taneciklerinin rüzgârlar ile sulara bulaşması ya da pestisit imalatı yapan tesislerin atıklarının kapalı havzalara veya nehirlerle deşarj edilmesi kaynaklarımızın kimyasal maddeler ile kirlenmesine sebep olmaktadır. Öte yandan, kimyasal içerikli gübrelerin bilinçsiz ve fazla kullanımı belli bir süre sonra toprağın verimini düşürerek kıraçlaştırmaktadır. Doğal süreçler ve diğer etmenler de su kirlenmesine sebep olmaktadır (Gökçay, 2008).

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın 2016 yılı bilgilerine dayanılarak hazırlanmış olan Türkiye Çevre Sorunları ve Öncelikleri Değerlendirme Raporunda su kirliliğinin ülkemizin en önemli çevre sorunu olduğunu belirtmektedir. 81 ilin verileri incelendiğinde Türkiye'de 30 ilimizde su kirliliğinin daha büyük sorun teşkil ettiği görülmüştür. Bu şehirlerimizde olan 158 yerüstü su kaynağında yapılan kalite kontrol ölçümlerinde, 33 noktanın (kaynakların %21'inde) suyunun kirli, 52 noktanın ise (kaynakların %33'ünde) çok kirli olduğu ölçülmüştür. Bunlar içindeki 15 ilden 67 yeraltı kaynağına ait verileri kapsayan rapor, bu kaynaklardan 46 tanesinin (%69'unun) iyi kalitede, 21 tanesinin (%31'inin) ise düşük kalitede olduğunu belirtmektedir.

2.6 Su Kirliliği ve Olumsuz Etkileri

Pestisitlerin konvansiyonel arıtım yöntemleri ile yeteri kadar arıtılamadığı ve doğada uzun süre bozunmadan kaldıkları bilinmektedir (Curutiu vd., 2017). Türkiye'de yapılan birçok çalışma su kaynaklarında ve sedimentlerde pestisit varlığını ortaya koymaktadır. Uzun yarıömürlere sahip pestisitlerin su kaynaklarına ulaşması, sucul canlılara zarar vermekte, bu suların içme suyu kaynağı olarak kullanılması insanlar için de bir tehlike arz etmektedir (Pazı vd., 2013). Tarım alanlarında uygulanan pestisitler, yağış, rüzgâr, toprakta sızma, atmosferik taşınım gibi mekanizmalar ile su kaynaklarına ulaşmaktadır. Ankara'da içme suyu kaynağı olarak kullanılan yüzeysel sular da yapılan bir çalışmada ise sivrisinek ve karasinek mücadelesinde kullanılan temefos, diflubenzuron ve Smethopren pestisitlerine rastlanmıştır (Asaroğlu, 2009). Pestisitlerin canlı organizmalar üzerindeki etkileri genel olarak, kardiyovasküler sistemde, sinir sisteminde, duyu organlarında, solunum sisteminde (akciğer fonksiyonunu azaltarak) tahribata sebebiyet verdiği bulunmuştur (Alavanja vd., 2013). Cilt iltihaplanması (dermatitis), baş ağrısı ve bulantı gibi olumsuz etkiler de rapor edilmiştir. Karbamat ve organofosfat (diazinon, orten, malation, parathion vb.) içeren insektisitler, sinir sisteminde asetilkolini, asetik asit ve koline parçalayan esterase enzimini bloke edip parçalamayı engellemek suretiyle etkili olan insektisitlerdir. Karbamatlar ise, sinir sisteminde kolinesteraz enziminin etkisini yok ettiği eritrositlerin (kırmızı kan hücreleri) zar özelliklerini değiştirerek eritrosit fonksiyonunu engellediği tespit edilmiştir (Öncüer, 1995). Akut olarak (Solunum ya

da cilt yoluyla) sonucunda dakikalar içinde ölüme neden olabilecekleri rapor edilmiştir (Damalas ve Eleftherohorinos, 2011).

Endüstriyel faaliyetler sonucunda hava, toprak ve su ortamlarına yayılan ağır metaller besin zinciri yoluyla ya da havadan aerosol olarak solunmaları sonucunda insan ve hayvanların bünyesine ulaşarak etkin olurlar. Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir, ancak yüksek dozları insan sağlığını olumsuz etkiler. Kurşun, insan metabolizması ve ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal özelliğini taşımaktadır. İnsan vücudundaki kurşun miktarı ortalama olarak 125-200 mg civarındadır. Kana karışan kurşun kemiklere ve diğer organlara yayılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak çözünerek böbreklerde tahribata neden olur. Beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarının bozulmasına sebep olur (Kahvecioğlu vd., 2006).

Kurşun endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerde yaygın olarak kullanılması nedeniyle çevrede sık rastlanılan bir elementtir. Otomobil endüstrisi, batarya ve benzin katkısı olarak tetraetil ve tetrametil olarak kullanılmasının yanı sıra kurşun içeren pestisidlerin kullanılmasıyla da su ve toprağa ulaşabilmektedir. Topraktaki kurşun konsantrasyonu 150 ppm'i geçmediği sürece insan ve bitkiler açısından tehlike oluşturmaz. Fakat konsantrasyon 300 ppm'i aştığında potansiyel olarak insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır (Dürüst vd., 2004). Son yıllarda artan endüstriyel faaliyetler, aşırı ve bilinçsiz yapılan kimyasal gübre ve pestisit kullanımı, atık suların su kaynaklarına karıştırılması ve sulama suyu olarak kullanılması, toprak ve suyun Cd içeriğini arttırmaktadır. Kadmiyum kaynakları; su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazları, kabuklu deniz ürünleridir. Kadmiyum özellikle yeniden şarj edilebilen bataryalarda ve alaşımlarda kullanılmaktadır (Özkan, 2009). Kadmiyumun doğada yayılım miktarı yaklaşık 25.000 – 30.000 tondur ve bunun 4.000 – 13.000 tonu insan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkmaktadır. Bunun dışında, kadmiyum tarımsal topraklara fosforlu gübreler yoluyla ulaşarak bu alanlarda birikebilmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalarda, çözülebilir fosforlu gübreler MAP (monoamonyum fosfat) ve DAP

(diamonyum fosfat) tarımsal alanlarda kullanıldığında kadmiyum içeriğinin arttığı, özellikle DAP uygulanan topraklarda kadmiyum ve çinko yönünden artış belirlenmiştir (Tok, 1997).

Kadmiyumun suda çözünürlüğü yüksektir. Bu nedenle bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır. Normal olarak insan vücudunda 40 mg kadar kadmiyum bulunabilmektedir. Kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki akciğer ve prostat kanseridir. Kemik erimesi, kansızlık, diş dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi önemli etkilerindendir (Yağmur vd., 2003).

Cıva; tarımda, elektrik endüstrisinde, çimento endüstrisinde, kâğıt ve selüloz üretiminde, boyalarda, katalizör olarak kimya endüstrisinde, pek çok elektrik prizinde cıva iletici olarak, floresan ampullerin üretiminde, termometre, barometre ve manometrelerde, dolgu maddesi (amalgamlarda) olarak diş hekimliğinde kullanımı çevresel kirlenmeye neden olmaktadır. İnorganik cıva bileşikleri ve pestisitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Organik cıva bileşikleri kâğıt ve selüloz endüstrisinde antibakteriyel olarak da kullanılmaktadır.

Nitrat ve nitritlerin çevre kirliliği açısından bakıldığındaki etkileri, hayvan ve insanlarda alınan doz miktarının ortaya çıkardığı akut ve kronik nitrit ve nitrat zehirlenmeleri ile ilgili olarak değerlendirilmektedir. Su ve besin yoluyla vücuda alınan nitratların, bir kısmı bağırsak yapısındaki mikroorganizmalar ve diğer bir kısımda çeşitli etkili mikroorganizmalar tarafından hidroksilamine ve amonyağa indirgenirler. Asit ortamında nitratın bu indirgenme ürünü olan aminler ve amidlerle reaksiyona girerek N-nitroso bileşiklerini oluşturur. Meydana gelen bu bileşiklerin hayvan ve insanlarda kanserojen etki yaptıkları bilinmektedir (Tricker ve Preussman, 1991; Servi, 1991; Weyer, 2001; Çakmak vd., 2009, Weyer 2011).

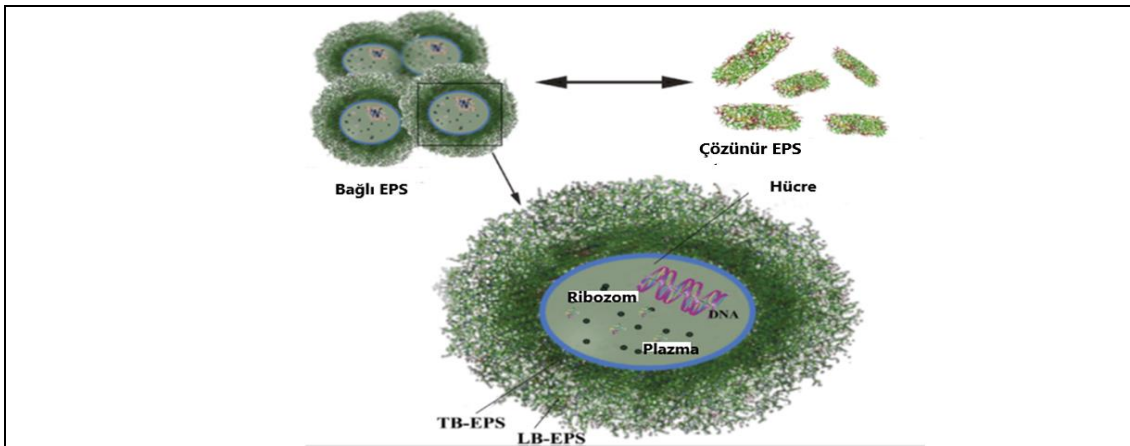
2.7 Ekstraselüler Polimerik Madde (EPS)

EPS kısaca; mikroorganizmaların salgıları, makromoleküllerin hücresel yıkımı ve hidrolizi sonucu ortaya çıkan polisakarit, protein, nükleik asit, lipid yapısındaki ve çeşitli mikrobiyal agregaların içlerinde bulunan diğer polimerik bileşiklerin geneline

verilen addır (Nielsen ve Jahn, 1999). Aslında, EPS esas olarak mikroorganizmalardan yüksek moleküler ağırlıklı salgılar ve hücrel liziz ve makromoleküllerin hidrolizi ürünleridir. EPS eldesinde kullanılan mikroorganizmalar grubu içerisinde siyanobakteriler oldukça fazla çalışılmıştır (Kumar, 2012).

Siyanobakteri prokaryot olmasına karşın fotosentetik pigmentleri nedeniyle mavi yeşil alg olarakta bilinirler. Bu grup çok geniş su habitatlarında yayılım gösterebilen en eski organizma grubudur (Hitzfeld vd., 2000). Bazı siyanobakteri üyelerinin toksin ürettiği belirlenmiştir. EPS'ler pek çok farklı Siyanobakteri'den özellikle *Artrospira* sp., *Anabaena variabilis*, *Nostoc calcicola*, *Limnithrix redekei* PUPCCC116 ve pek çok diğer siyanobakteriden elde edilir (Pengfu vd., 2001).

Siyanobakteriyel Ekstraselüler Polimerik Maddeler (EPS), olumsuz koşullar sırasında mat oluşumu ve stres toleransında önemli fizyolojik rol oynarlar. Bu moleküller, proteinler, fosfolipitler ve nükleik asitler dâhil olmak üzere çok çeşitli karakterde polisakkaritleri içeren oldukça heterojen polimerlerdir. Bu nedenle EPS'ler, yapısal olarak çeşitli polisakkaritlerin kaynağı olarak, biyoremediasyon, gıda ve farmasötik endüstrilerinde özel uygulamalar için kaynak oluştururlar. EPS'ler tipik olarak proteinler, üronik asitler (esas olarak glukuronik ve galakturonik), pirüvik asit ve O-metil, O-asetil ve sülfat grupları (örn, N-asetilglukozamin) varlığından dolayı, doğada karmaşık yapılar oluştururlar (Mayer vd., 1999). EPS yapısı, Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. EPS yapısının şeması.

EPS'nin en önemli işlevleri: açlık döneminde karbon ve enerji rezervleri olarak görev yapmak ve bu reaksiyonlar için gerekli enzimatikleri bünyesinde tutmak,

yüzeylere tutunmak, bakteriyel hücreleri floklarda biriktirmek, flock yapısının stabilizasyonu sağlamak, biyositlere ve zorlu çevre koşullarına karşı koruyucu özellik göstermek, su tutmak, hücrelerin metal, besin maddeleri alımına yardımcı olmak, mikrobiyal ekler sağlamak, hücreler arası işbirliği ve iletişimi sağlamaktır (Comte vd., 2006).

EPS'yi oluşturan homopolisakkaridlerin çoğunluğu nötr olmasına rağmen birçok bakteriyel EPS negatif yük taşır ve yüksek kütleye sahiptir. Ayrıca polisakkaridler hidrofilik özellik taşımakla birlikte çoğu polimerler lipofilik, hidrofilik ve biyofilm yapısında olabilen heterojenlerdir (Gugliandolo vd., 2003).

Yüksek moleküllü heteropolisakkaritler, lineer veya 2-10 monosakkaritten oluşan dallanmış tekrarlanan ünitelerinden oluşmaktadır. Bu monomerler, heksozlar, pentozlar, üronik asitler ve deoksi-şekerler olduğu tespit edilmiştir. Fosfat, sülfat, asetat ve piruvat karakteristik bileşenlerdir; proteinler ve lipitler de yan zincirleri oluşturur. EPS, hidrojen bağı, hidrofobik ve elektrostatik etkileşimler yoluyla hücre yüzeyine bağlanırlar. Bundan başka, fosfolipitler bağlanma noktası olarak görev yaparlar ki bu bölgelerde hücre duvarına kovalent olarak bağlanmıştır (Trabelsi, 2009).

2.7.1 EPS kullanım alanları

EPS'ler yeni işlevsellikleri kimyasal, fiziksel ve maddenin sıvı halindeki benzer özellikleri göstermesinden dolayı yeni biyomateriyaller gibi hareket ederler. Mayalanma, kozmetik sanayi, tekstil sanayi, deterjan, yapıştırıcı, mikrobiyal olarak zenginleştirilmiş petrol iyileştirmeleri, eczacılık ve gıda katkı maddesi olarak oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler (Yalpani ve Sandford, 1987; Becker vd., 1998). EPS'ler aynı zamanda insanlar üzerinde antivirüs, anti-tümör (Kitazawa vd., 1991) ve ateş düşürücü etken madde olarak, ilaç sanayisinde de kaplama materyali olarak pek çok fizyolojik aktivitelere katkıda bulunurlar ayrıca trombosit yığınları birikmesi, interferon ve faktör sentezlerini uyaran koloniler için teşvik edici olarak kullanılırlar. 40.000-70.000 Da gibi düşük mol ağırlıklı olanlar tıpta en çok kullanılanlardır. Dekstran-demir bileşeni anemi vakalarında, dekstrankalsiyum kompleksi ise hayvan beslemede hipokalsemi tedavisinde kullanılır. Ağ yapılı sephadeks dekstranlar ise, biyolojik maddelerin saflaştırılması ve fraksiyonlara

ayrılmasında devreye girerler (Calazans vd., 1997). Yapılan araştırmalar neticesinde EPS'lerin kolesterol seviyesini dūřürdüėü, bağırsak florasını dūzenlediėi ve antiölser aktivitesine sahip olduğu tespit edilmiştir (Tavernier vd., 1997). Bunun yanısıra farmakolojinin farklı birçok alanında ve kimya alanında inceltici olarak EPS'den yararlanılmaktadır (Lee vd., 1997). Jel formasyonu flokulasyon, polimer, nano ölçekte fibriller elde edilerek geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Özellikle güçlendirici olarak kullanılmaları dışında doku mühendisliğinde (Boland vd., 2004, 2005) özel filtrelerin yapımında ve koruyucu kıyafetlerin yapımında (Schreuder-Gibson vd., 2002) nanometre çapında i boşluğa sahip elyafların yapımında kullanılmaktadırlar. Doku yeniden yapılandırma ile doku iyileştirilmesi yaralı lezyonların tedavisinde en ideal uygulamadır. Ve gerçekten pek çok biyo uyumlu materyal ve yapı, daha önce kullanılan ilaç yaklaşımlarıyla birlikte potansiyel yardımcı doku yeniden yapılandırma araştırmaları devam etmektedir. Bir Siyanobakteri olan, *Arthrospira* sp. zararsız gıda ve ilaç katkısı olarak ve tedavi edici fonksiyonları olan pek çok biyoaktif bileşene sahiptir. Polimer olarak Polycaprolactone biouyumlu ve biodegrade edilebilir özelliklerinden doku mühendisliğinde yaygın kullanıma sahiptir. EPS'ler pek çok farklı Siyanobakteri'den özellikle *Anabaena variabilis*, *Nostoc calcicola*, *Limnithrix* redekei PUPCCC116 ve pek çok diğer siyanobakteriden elde edilir (Pengfu vd., 2001). Çözünebilir ve bağlı EPS fiziksel ve kimyasal metotlar ile ayrılabilirken çözünebilir EPS sadece santrifüj ile elde edilebilir. Comte vd. (2006)'da işaret ettiği gibi EPS miktarı kadar, kimyasal kompozisyonu da ekstrakte yöntemine bağlı olarak değişir.

Siyanobakteriyel EPS genel olarak yüksek oranda Uronik asitten (COH-COOH) dolayı iyonik karakter gösterirler. Ayrıca EPS'nin yapısında yüksek oranda doğal şekerler; glikoz mannoz arabinoz ve ksiloz da gözlenmiştir (Gloaguen vd., 1995; De Philippis, 1998). Bundan başka bazı siyanobakteriyel EPS'lerin, ester link ile bağlı asetil grupları, peptitler, ramnoz ve fukoz gibi deoksi şekerler içerdiği gösterilmiştir. Bu yapılar hidrofobik yapılar kazandırır, bunların dışındaki yapılar hidrofoliktir.

2.7.2 EPS'nin su arıtımında kullanım alanları

Biyolojik atıksu arıtımında mikroorganizmalar biyofilm, çamur flokları ve granüller gibi mikrobiyal agregatlar şeklinde bulunurlar (Leng vd., 2015b; Jiang vd., 2016a). Hücre evi olarak tanımlanan, EPS'ler mikroorganizma kümelerinin etrafında bulunan

üç boyutlu dış stres faktörlerine karşı oluşturulan koruyucu bir tabaka olduğu belirtilmiştir (Flemming ve Wingender, 2001a, b). EPS'nin özellikle biyofilmler, çamur flok ve granülleri içindeki kimyasal bileşimlerini ve fiziko kimyasal özelliklerini, araştırmak için birçok çalışma yapılmıştır (Cao vd., 2015; Zhu vd., 2015). Bu çalışmalarda EPS'nin biyofilmlerde ana bileşen olduğu ve toplam biyofilm içerisinde EPS'nin oranının %50 ila %80 olduğu tespit edilmiştir (Flemming ve Wingender, 2010; Leng vd., 2015a; Meng vd., 2016). EPS'nin atıksu arıtımında fonksiyonel olduğu iki proses mevcuttur. Bunlar bağlı büyüyen sistemler, askıda büyüyen sistemler sistemleridir (Shi vd., 2017).

2.7.3 Bağlı büyüyen sistemler

Biyofilm tabakası mikroorganizma, yüzey ve ekstraselüler polisakkaritten (EPS) meydana gelir. EPS, biyofilm tabakasında bakterilerin hücre dışına saldıkları maddelerdir ve bakterilerin birlikte tutunmasını sağlar. Bu jelsi tabaka (ekzopolisakkaritler) negatif yüklüdür ve fazla miktarlarda besin moleküllerini kendilerine bağlar. Besinsiz kalma durumunda bakterilerin kendilerinin ya da diğer türlerin ürettiği EPS tabakasını parçalayarak beslenme amacıyla tükettikleri de bilinmektedir (Türetgen, 2005). Biyofilmler yüzeye bağlanan ekstraselüler polisakkarit matriksindeki canlı hücreler, ölü hücreler ve hücre yıkıntılarından oluşmaktadır. Substratlar, nutrientler, inhibitörler ve elektron alıcılar sıvı sınır tabakası boyunca ortam sıvısından filme difüze olmakta ve büyüme için hücreler tarafından kullanılmaktadır. Biyofilmin dışına reaksiyon ürünlerinin zıt difüzyonu da mevcuttur. Gaz şeklindeki son ürünlerin dışarı difüzyonu yavaş olduğundan biyofilm içerisinde birikmelere sebep olur. Biriken gaz kabarcıkları biyofilm yapısını bozduğu için biyofilmde sıyrılma gerçekleşmektedir. Biyofilmlerin iç özellikleri; yaşı, kalınlığı, yoğunluğu, porozitesi ve eğriliği bütünlüğü ile büyük ölçüde farklı olmaktadır. Özellikle biyofilmlerde substrat ve mikrobiyal dağılımlar biyofilm kalınlığı ile değişmektedir (Hibiya vd., 2004). Biyofilmlerde difüzyon; biyofilm yoğunluğu, yaşı, kalınlığı, filamentlerin kalınlığı, film türleşmesi, elektrostatik etkileşimler tarafından etkilenmektedir. Aerobik solunum, oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarında önemli olan oksijen geçişi, biyofilm yapısı ve hücrelerin kullanım hızıyla değişmektedir (Bishop vd., 1995). Biyofilm mikroorganizmaları atıksularda mevcut olan organik maddeyi ayrıştırmaktadır. Biyofilm kalınlığındaki artış

biyofilmin daha derin tabakalarına oksijen difüzyonunu sınırlamaktadır. Malzeme yakınında anaerobik ortam oluşmakta ve daha derindeki mikroorganizmalar organik maddelerin azalan miktarlarıyla yüzleşmekte ve büyüme içsel solunuma girmektedir. Biyofilmler yüzeyden kopmakta ve kopmayı yeni bir biyofilm oluşumu izlemektedir (Bitton, 1999). Biyolojik olarak ayrışabilen organik maddenin varlığından dolayı azalan nitrifikasyon heterotrofik ve ototrofik bakteriler arasındaki rekabetin bir sonucudur. Sabit Film Prosesinde, ana özellik mikroorganizmaların tutunarak oluşturduğu bir yapıdır. Bazı çalışmalarda çözünmüş ve kolloidal organik kirleticilerin giderimi için geniş, spesifik yüzey alanlarda biyofilm oluşturulmuştur (Huang vd., 2016b). Atıksu kalitesi genel performans ve giderimi için çok önemlidir. Biyofilmlerin çoğunda mikroorganizmalar kuru ağırlığın %10'dan az iken, EPS'nin miktarı %90 üzerindedir (Flemming ve Wingender, 2010). Biyofilmlerin içerisinde EPS'nin, mekanik dayanıklılık, yüzeylere yapışma ve üç boyutlu yapı sağladığı tespit edilmiştir. EPS matrisi olmayan biyofilm yoktur; EPS ve biyofilm özellikleri güçlü bir şekilde ilişkilidir. Sabit film işlemlerinin performansı EPS biyofilmlerin özelliklerini büyük ölçüde belirlemektedir (Flemming vd., 2016).

2.7.4 Askıda büyüyen sistemler

Aktif çamur prosesi askıda büyümeli bir prosestir. İngiltere'de 1914 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında en yaygın şekilde kullanılan biyolojik bir prosestir. Klasik aktif çamur prosesi havalandırma tankı, çökelme tankı, çamur geri devir hattı ve çamur atma hattından oluşmaktadır. Bu proses temel olarak organik maddeyi CO_2 , H_2O , NH_4 ve yeni hücre biyokütlesine oksitleyen aerobik bir arıtmadan ibarettir. Aktif çamur flokları hem bakteriyel hücre hem de inorganik ve organik partikülleri içermektedir. Flok boyutu $<1\mu\text{m}$ ile $\geq 1000\mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Flok içindeki canlı hücreler toplam hücrelerin %5-20'si kadardır. Aktif çamur flokları prokaryatik (bakteriler) ve ökaryatik (protozoa, nematod ve rotiferler) mikroorganizmaların geniş bir aralığını kapsamaktadır. Binlerce bakteri türü aktif çamurda gelişmektedir. Bunlar organik maddelerin oksidasyonundan ve nutrient dönüşümlerinden sorumludur ve mikrobiyal biyokütlenin floklaşmasına yardım eden polisakkaritler ve diğer polimerik maddeleri (EPS) üretmektedirler. Aktif çamur proseslerinin temeli mikroorganizmaların çamur içindeki organik bileşikler koagülasyonuna, adsorpsiyonuna ve oksidasyonuna

dayanır. Atıksuyun özelliğinin yanı sıra çamurun da özellikleri, genel performans ve verimlilik için çok önemlidir. Çamurun temel bileşeni EPS'dir ve aktif çamur kütlesinin %80'ini oluşturur (Yu vd., 2006). Geleneksel olarak aktif çamur proseslerinde, EPS çamurun yapısını oluştururken mikroorganizmalar arası iletişimi de sağlar. Aktif çamurun stabilitesi EPS'nin miktarı ile yakından ilgilidir, aktif çamur ne kadar çok EPS içerirse dayanıklılığı da o kadar çok artar. EPS'nin protein içeriği çamurun hidrofobik yapısını etkiler ve flokların oluşumunu sağlar (Sheng vd., 2010; Ding vd., 2015c).

2.8 Kriyojel

Bir jel çeşidi olan kriyojel kelimesinin kökeni Yunancadan gelmektedir. Yunanca'da "kryos" buz ya da donma anlamına gelir (Lozinsky, 2002). Kriyojeller, serbest radikal polimerizasyonu ile sıfırın altındaki sıcaklıklarda monomer veya polimer öncülleri kullanılarak sentezlenen, hidrofilik ve süpermakrogözeneklere sahip, genellikle elastik ve sünger benzeri yapıda jellerdir (Andaç vd., 2016). Bu jeller kimyasal ya da fiziksel olarak çapraz bağlanmış homojen ya da heterojen polimer ağlarının oluşturulmasıyla elde edilebilirler (Kathuria vd., 2009). Makrogözenekli yapılarındaki morfoloji ile beraber difüzyon akışı ve kütle aktarımını kesintisiz olarak yaparlar (Baran vd., 2017).

Ozmotik, mekanik ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle biyolojik kullanımlarda kriyojeller büyük bir önem kazanmıştır. Bu sebepten dolayı birçok uygulamalarda kendilerine yer bulmuşlardır. Bu uygulamalar; biyolojik nanopartiküllerin kromatografisinde veya biyopolimerlerin hücrelerin immobilizasyonunda faydalanılmıştır. Bunun yanı sıra, kriyojeller makrogözenekli yapısı ile hızlı şişme kinetiği gösterir ve bu özelliği ile kriyojeller, birçok disiplinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Arvidsson vd., 2003).

Kriyojeller; polimerik yapıların fiziksel veya kimyasal çapraz bağlanmasıyla meydana gelebilir. Kriyotropik jelleşme ile oluşturulan polimer yapısı donmamış sistemlere nispeten çok farklıdır. Kriyojeller, kullanım şekillerine göre silindir, granüller veya disk biçimlerinde oluşturulabilirler. Makrogözenekler ve süngerimsi yapılar kriyojellerin en belirgin özelliklerindendir. Makrogözeneklerine su alıp şişebilirler. Mekaniksel baskı uygulanması ile makrogözeneklerdeki su dışarı

çıkarılabilir. Kriyojellerin morfolojik özellikleri sıcaklık, kriyojelin donmuş durumda kalma zamanı, donma/erime hızları, çözücü türü, çözünen veya çözünmeyen katkı maddeleri gibi etkenler ile değişebilir (Öncel, 2013).

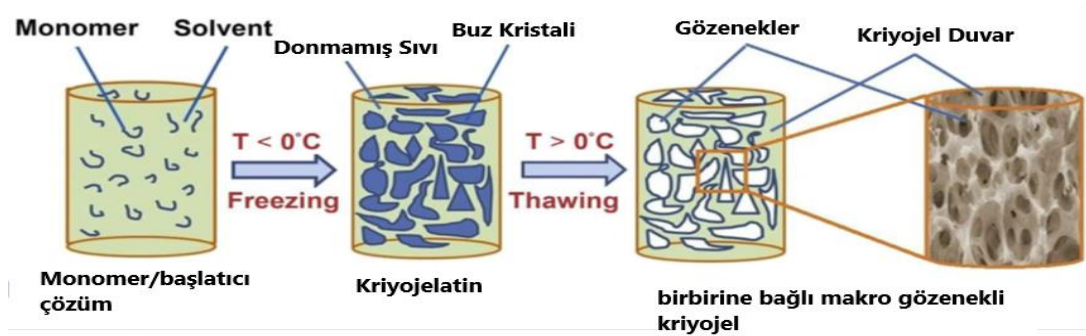
Akrilamid bazlı kriyojeller, şimdiye kadar en çok kullanılan ve tam olarak karakterize edilebilmiş kriyojel çeşididir. Bu kriyojellerin kullanım alanlarından biri de toksik metaller ve ağır metallerin giderimidir. Bu kriyojellerin avantajları direk olarak proseslere uygulanabilmeleri, düşük maliyetleridir (Efe, 2015). Ayrıca kriyojellerin kolon uygulamalarında düşük hidrolik direnç sayesinde ayırım hızlı olur. Bu da en önemli avantajlarından biridir. Süper makrogözenekli jellerin gözenek boyutları 200 µm ye kadar ulaşabildikleri için tanecik içeren akışkanlar, kan, atık su gibi örneklerde rahatlıkla kullanılabilir (Kavoshchian, 2015).

Kriyojel oluşurken, öncelikle kullanılan polimer öncülleri uygun çözücü içinde çözülür. Bu çözücü genellikle saf sudur. Daha sonra bu çözücü birbirine bağlı büyük buz kristallerini oluşturur (Efe, 2015). Oluşan buz kristalleri kalıp görevi görür (Yetişkin, 2015; Lozinsky vd., 2003; Lozinsky, 2002; Tuncaboylu ve Okay, 2010; Kavoshchian, 2015). Polimer öncülleri ise bu buz kristalleri etrafında ağ yapıyı oluştururlar (Yetişkin, 2015; Lozinsky vd., 2003; Tuncaboylu ve Okay, 2010; Efe, 2015). - 10 °C ila - 20 °C sıcaklıkları aralığında oluşan buz kristalleri arasında donmamış bölgeler bulunur. Bu bölgelerin donmamasının sebebi ise buz kristalleri ayrılmaya başladığında donmayan sıvı fazdaki madde konsantrasyonunun artmasıdır. Konsantrasyonun artması o bölgelerin donmalarını güçleştirir. Yarı donmuş fazda ortamda bulunan çözünmüş reaktifler jelleşme reaksiyonun gerçekleştiği donmamış sıvı fazda yoğunlaşır. Böylece polimer zincirleri gözeneklerden gözenek duvarlarına geçer ve kriyojel oluşur (Yetişkin, 2015). Tepkime sonlandığında ise oluşturulan karışım oda sıcaklığına getirilir. Bu aşamada oluşmuş olan buz kristalleri erir ve kriyojel elde edilir (Efe, 2015). Gözenek duvarının etrafındaki çözücünün yüzey geriliminden dolayı buz kristallerinin erimesi sayesinde kriyojellerdeki gözenekler dairesel şekle sahip olur (Denizli ve Küfrevioğlu, 2009; Efe, 2015).

Kriyojellerin önemli bir dezavantajı, düşük yüzey alanlarından kaynaklanan düşük adsorpsiyon kapasiteleridir.

2.8.1 Kriyojel oluşumu

Kriyojel oluşumu; makroskopik olarak donmuş karışım içerisinde bulunan donmamış sıvı mikrofaz içerisinde gerçekleşir. Reaksiyona giren bütün maddeler donmamış halde bulunan sıvı mikrofazda toplanmış iken, çözücünün belirli bir bölümü donmadan kalır. Donmamış halde bulunan sıvı mikrofazda yürütülen kimyasal tepkimelerin hızlandırılmasında; çoğunlukla sıfırın altında bir sıcaklıkta belirlenmiş aralık gözlenmektedir. Kriyojel oluşum aşamaları Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



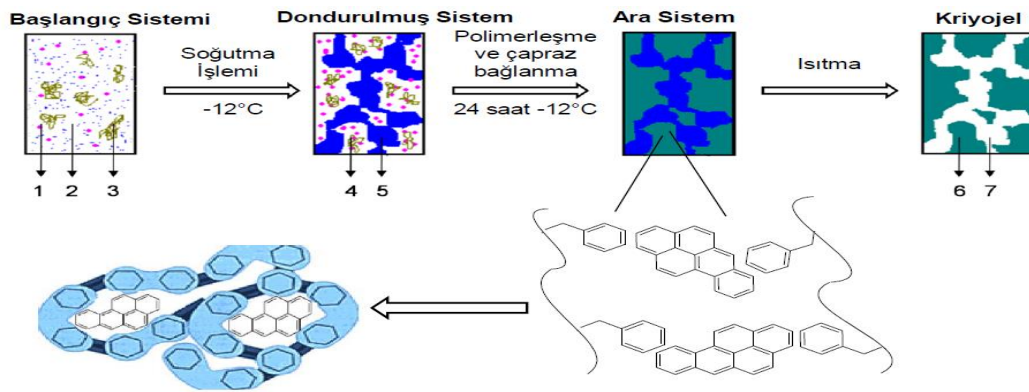
Şekil 2.3. Kriyojel oluşum aşamaları (İngavle vd., 2015).

Buz kristallerinin erimesinden sonra sürekli ve birbirine bağlı gözenek sistemleri meydana gelmektedir. Yapının ve kristal yapıların büyüklüğü buz çözülmesinden sonra meydana gelen gözeneklerin şekil ve büyüklüğüyle saptanmaktadır. Donmanın meydana geldiği sıcaklık, çözeltideki monomer/makromerler, reaksiyon karışımının polimerizasyon zamanı, çapraz bağlayıcı, numune büyüklüğü, çekirdeklenme gibi etkenler içeriğin ilk yoğunluğuna bağlıdır (Plieva vd., 2005).

2.8.2 Kriyojel kolonun hazırlanışı ve karakterizasyonu

Kriyojelleşme olayında, meydana gelen buz kristalleri porojen bir şekilde ve erimesinin ardından birbirine bağlı olan gözenekler için kalıp gibi davranırlar. Kriyojeller genel olarak -10 ile -20 °C gibi düşük sıcaklık aralığında sulu ortamda sentezlenirler. Tepkime ortamı soğumaya bırakıldığında donmuş halde bulunan monolitik blok yapısı iki temel parçadan meydana gelir. Kimyasal etkileşim donmamış sıvı mikrofaz içerisinde meydana gelir. Reaktif bulunmayan çözücünün kristalleri donma esnasında büyür. Ayrıca, donmuş kalıp devamlı bir sistem meydana gelene kadar diğer kristal yapılarla bağlantı kurar. Kimyasal tepkimeler sona erince,

erime olayıyla beraber sistemde bulunan sıvı çözücüyle dondurulmuş devamlı olarak makrogözenekli kanalları olan bir matriksten oluşur (Plieva vd., 2007). Yarı donmuş tepkime ortamında ise çözünmüş reaktifler kimyasal tepkimenin olduğu donmamış olan sıvı mikrofazda yoğunlaşır. Bundan dolayı, polimer zincirleri gözeneklerden gözenek çeperlerine taşınarak kriyojeller oluşur ve şekillenir. Geleneksel bir jeldeki polimer konsantrasyonu ile mukayese edildiğinde gözenek çeperleri daha fazla polimer derişimine sahip olur. Gözenek duvarlarındaki yükselen polimer derişimi kriyojelin sertliğinin mekaniksel olarak istenilen seviyede olmasına olanak sağlar (Plieva vd., 2005). Kriyojellerin oluşumu Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Kriyojellerin oluşumu: 1- Çözeltideki monomerler, 2- Çözücü, 3- Çözeltideki makromoleküller, 4-, Donmamış sıvı mikrofaz, 5- Dondurulmuş çözücünün polikristalleri, 6- Polimerik kriyojel iskeleti, 7- Makrogözenekler (Redry vd. 2013).

2-hidroksietil metakrilat (HEMA), biyolojik moleküllerin ve enzimlerin immobilizasyonuna izin veren ve düşük sıcaklıklarda (-20'den +10°C'ye) polimerleşen suda çözünür bir monomerdur. Polimer iskeletindeki hidroksietil gruplarının varlığı materyale yüksek hidrofilisite ve iyi biyoyumluluk kazandırır. Bunun yanında bu gruplar yeni monomerler hazırlamakta kullanılabilir. HEMA polimerinin sertliği hidrojelin hazırlanması sırasında suyun miktarı değiştirilerek kolayca modifiye edilebilmekte ve enzim immobilizasyonunda matriks olarak başarılı bir şekilde kullanılabilir. Bu özelliklerinden dolayı HEMA'yı enzim elektrotlarında çok sık olarak kullanılan metakrilat immobilizasyon desteği yapmaktadır. Bunun yanında HEMA'nın diğer monomerlerle kopolimerizasyonu optik özellikleri, şişme derecesi, mekanik dayanıklılığı ve oksijen geçirgenliği gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen hidrojeller oluşturabilmektedir (Perez vd., 2006).

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Çalışma Bölgesi

Ankara Büyükşehir Mücavir alanı içerisindeki Ankara Çayı üzerinde bulunan Tatlar atık su arıtma tesisi çıkışı, 1 km öncesi, 1 km sonrası ve 2 km sonrası çalışma bölgesi olarak belirlenmiştir (Şekil 3.1). Bu bölgenin seçilmesinde Ankara Çayının geçtiği güzergâh üzerinde Sincan Organize Sanayi Bölgesi Arıtma Tesisi bulunmakta ve deşarjı da Ankara Çayına yapılmaktadır. Tatlar Atıksu Arıtma tesisinde deşarjı yine bu çaya yapılmaktadır. Bu bölgede yoğun tarımsal faaliyetlerde yürütülmektedir.

Ankara'nın içinden geçerek evsel ve endüstriyel atık yükünü çeken Ankara Çayı, Sakarya Nehrine dökülen 140 km uzunluğunda İç Anadolu Bölgesi'nde bir akarsudur. Aydos Dağlarından doğarak Çubuk Çayı, İdris Dağından doğan Kayaş vadisinden geçen ve birçok derenin birleşerek oluşturduğu Hatip Çayı (Günel ve Kılıcı, 2015) ile birleşerek Ankara Çayı adını alır. Ankara Çayına, Elmadağ'dan ve Haymana yaylasından doğan Mogan ve Eymir göllerinin çıktısını de alan İncesu, Mürted Ovası'ndan geçen Ova Çayı ve Maliköy yakınlarında Haymana suyu birleşir. Daha sonra Ayaş ve Beypazarı ilçelerinden geçerek Sakarya Nehrine dökülür (Atıcı, 1997). Bu çalışmanın ileride yapılacak Ankara Çayını koruma amaçlı çalışmalara bir temel oluşturacağı düşünülmektedir. Numune alım noktalarına ait harita görüntüsü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Numune alım noktaları.

- 1- Tatlar atıksu arıtma tesisi çıkışı 1 km sonrasında
- 2- Tatlar arıtma tesisi çıkışı 2 km.sonrasında
- 3- Tatlar arıtma tesisi 1 km öncesinde
- 4- Tatlar arıtma tesisi çıkışı

- 1- Numune ITRF 3 Dereceli Y=453793.70 X=4416840.14 Z=757,75
- 2- Numune ITRF 3 Dereceli Y=452671.35 X=4415185.75 Z=756,75
- 3- Numune ITRF 3 Dereceli Y=454575.27 X=4418394.40 Z=759,50
- 4- Numune ITRF 3 Dereceli Y=454032.07 X=4417909.64 Z=758,25

3.2 Su Örneklemeleri

Örneklemeler 4 farklı noktadan alınmıştır. Analizler su parametrelerindeki değişiklikleri tespit edebilmek için 2 farklı dönemde ve Ekim ayında yapılmıştır. Ankara ili meteorolojik verilerine göre kış dönemindeki yağmur ve kar miktarı en çok Aralık - Ocak aylarında görülmektedir. Yaz ayında da en kurak ayların Temmuz – Ağustos ayları olması nedeni ile çalışma periyotları bu şekilde seçilmiştir. 1. Ankara Büyükşehir Belediyesi Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi 1 km çıkışında. 2. Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi çıkışı (2km uzaklıktan). 3. Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi 1 km öncesi. 4. Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi Çıkışı.

Seçilen 1, 2 ve 3 nolu numune alım noktaları arasında yoğun tarımsal faaliyetlerin yapılıyor olmasından dolayı seçilmiştir. 4 nolu numune noktası da Tatlar Atıksu Arıtma Tesisi çıkış noktasıdır.

Daha önceden belirlemiş olduğumuz numune yerlerinde standart numune alma kapları ile su kirliliği kontrolü yönetmeliğinde tarif edilen şartlara göre alınmıştır. Alınan numunelerin laboratuvara ulaşmadan önce özelliklerini kaybetmemesi ve nakil sırasında kirlenmemesi için 500-1000 ml hacime sahip olan amber şişelerde korunmuştur.

Su kalitesindeki değişiklikleri tespit edebilmek için numuneleri yağışların fazla olduğu Ocak ayı ve yağışların az olduğu Temmuz ayı içerisinde alınmıştır. Numunelerin alınma saatleri 10:00 ile 17:00 saatleri arasında yapılmıştır.

3.3 Su Kalite Parametre Analizleri

Yerinde yapılacak analizler: Sıcaklık, pH, iletkenlik, çözünmüş oksijen, (WVR). Laboratuvar ortamında yapılacak olan analizler, Standart metotlara göre BOİ (SM

5210 B), KOİ (SM 5220 C), TKM (SM2540 D), TÇO (SM 2540 C), Renk, Bulanıklık parametreleri olup suyun kalitesini belirlemeye yönelik analizlerdir, analizler SKKY Tablo 19 temel alınarak planlanmıştır, analizler Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır. İnorganik anyonların ölçülmesi SM 4110 EPA 300.1, Metal analizleri EPA 200.7 ICP OES Cihazı kullanılarak yapılmıştır. SKKY (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği) Karışık Endüstriyel Atık Suların Alıcı Ortamda Deşarj Standartlarına ait parametreler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Tez çalışması kapsamında SKKY Tablo 19 da ki parametreler ölçülmüştür. Fakat giderim çalışmalarında KOİ, Nitrat, ağır metallerden ise, kurşun, cıva ve kadmiyum üzerinde de özellikle durulmuştur.

Çizelge 3.1. Karışık endüstriyel atık suların alıcı ortamda deşarj standartları.

PARAMETRE	BİRİM	KOMPOZİT NUMUNE 2 SAATLİK	KOMPOZİT NUMUNE 24 SAATLİK
KOİ	mg/L	400	300
T. Fosfor	mg/L	2	1
Cr ⁺⁶	mg/L	0,5	0,5
Pb	mg/L	2	1
CN ⁻	mg/L	1	0,5
Cd	mg/L	0,1	-
Fe	mg/L	10	-
F ⁻	mg/L	15	-
Cu	mg/L	3	-
Zn	mg/L	5	-
Hg	mg/L	-	0,05
SO ₄	mg/L	1500	1500
Kjeldahl Azotu	mg/L	20	15
pH	mg/L	6-9	6-9

3.4 Siyanobakteri Besiyeri

Günümüzde yetiştiriciliği de yapılan en önemli alg türlerinden birisi de siyanobakter sınıfına ait olan spirulinadır. Bu tür içinden özellikle *Spirulina platensis* ve *Spirulina maxima* ticari değere sahip olan ve üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı türlerdir (Richmond, 1986). *Spirulina*, besin olarak uzun süredir kullanılan mikroskobik ipliksi, bir siyanobakteri türüdür. Adını filamentlerinin spiral yapısından alır. *Spirulina*’nın büyümesi için yüksek bazik ortam gereklidir (Zarouk, 1966; Richmond, 1988). *Arthrospira maxima* kültürünün çoğaltılmasında besiyeri olarak Zarouk kültür ortamı kullanılmıştır. Bu besiyerinin bileşimleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Solüsyonlar ayrı hazırlanıp sterilizasyon sonrası solüsyon 1, 500ml solüsyon 2, 500ml ve solüsyon 3 den 2ml alınarak besi yeri hazırlanmıştır (Çizelge 3.2, 3.3 ve 3.4).

Çizelge 3.2. Solüsyon 1 ile besi yeri hazırlanması.

Solüsyon 1, Besin elementi	Miktar / 500mL
NaHCO ₃ (Sodyum bikarbonat)	16,80 g
Na ₂ CO ₃ (Sodyum karbonat)	8,06 g
K ₂ HPO ₄ (Potasyum bifosfat)	1,00 g

Çizelge 3.3. Solüsyon 2 ile besi yeri hazırlanması.

Solüsyon 2, Besin elementi	Miktar / 500mL
NaNO ₃ (Sodyum nitrat)	5,00 g
K ₂ SO ₄ (Potasyum sülfat)	2,00 g
NaCl (Sodyum klorür)	2,00 g
MgSO ₄ .7H ₂ O (Magnezyum sülfat. 7H ₂ O)	0,40 g
CaCl ₂ (Kalsiyum klorür)	0,02 g
FeSO ₄ .7H ₂ O (Demir sülfat. 7H ₂ O)	0,02 g
Na ₂ EDTA (Sodyum – EDTA)	0,16 g

Çizelge 3.4. Solüsyon 3 ile besi yeri hazırlanması.

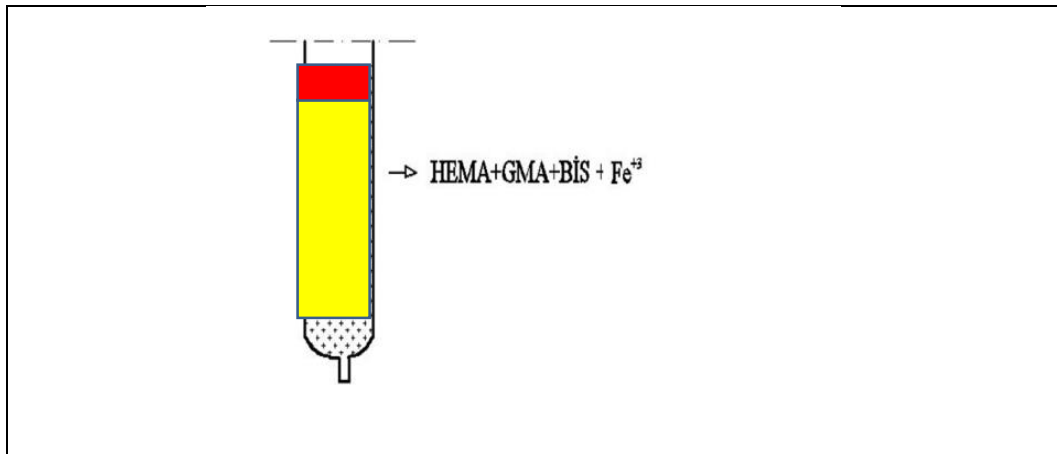
Solüsyonu 3, Mikro element	Miktar / 1000mL
ZnSO ₄ .7H ₂ O (Çinko sülfat. 7H ₂ O)	0,001 g
MnSO ₄ .7H ₂ O (Mangan sülfat. 7H ₂ O)	0,002 g
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O (Sodyum molibdat. 2H ₂ O)	0,01 g
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (Kobalt nitrat. 6H ₂ O)	0,001 g
CuSO ₄ .5H ₂ O (Bakır sülfat. 5H ₂ O)	0,00005 g
FeSO ₄ .7H ₂ O (Demir sülfat. 7H ₂ O)	0,7 g
Na ₂ EDTA (Sodyum EDTA)	0,8 g

3.5 EPS Ekstraksiyonu ve Membran Kolon Hazırlanması

EPS farklı uygulamalar ile elde edilebilir. 1-Fiziksel ekstraksiyon yöntemleri (ultrasonikasyon, katyon değişim reçinesi, ısıtma, yüksek hızda santrifüj 2-Kimyasal ekstraksiyon yönteminde kimyasal maddelerin (etilen-diamin tetraasetik asit (EDTA), aldehit solüsyonu) eklenmesini içerir. Fiziksel ekstraksiyon yöntemlerinde genellikle dış kuvvetleri kullanır. Ultrasonik, santrifüjleme veya ısıtma ile oluşturulan EPS'yi hücrelerden ayrılması ve çözelti içinde çözülmesi için yapılmıştır.

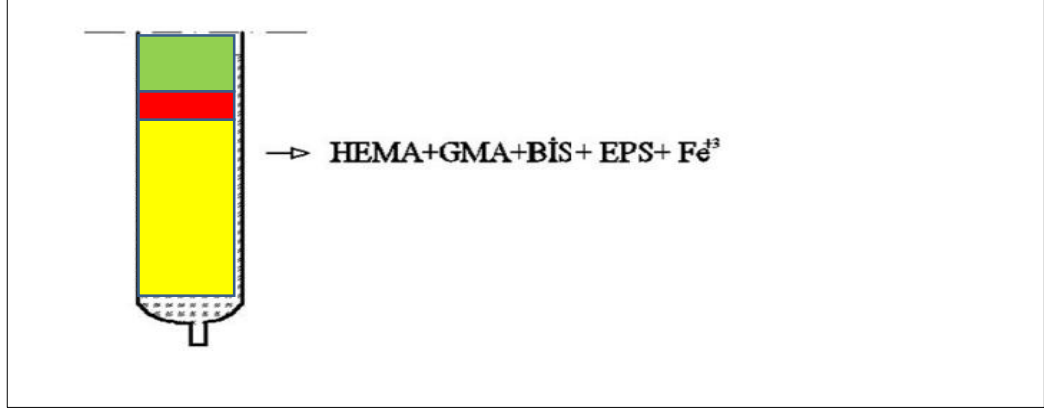
3.5.1 1 ve 2 nolu Kriyojel kolonun hazırlanması

40 µL HEMA (hidroksietil metakrilat) monomer olarak ve 20 mg MBAA (*N,N'* metilen bisakrilamid çapraz bağlayıcı olarak 2,5 ml saf su içerisinde çözülmüştür. Serbest radikal polimerizasyonu, APS (amonyum persülfat) ve TEMED (*N,N,N',N'*-tetrametil etilendiamin) çifti ile oluşturulmuştur. Başlatıcı olarak 20 mg APS %1 (w/v) olacak şekilde eklenmiştir. Aktive edici olarak ise 20 µL TEMED %1 (w/v) eklenmiştir. Hazırlanan yeni karışım şırınga kolonlarına dökülerek dondurucuya konulmuştur. -12°C'de 24 saat boyunca dondurucu içinde bekletilen kriyojeller alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır. Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için saf su ile yıkanarak sağlanmıştır. Elde edilen membran kriyojeller, +4°C'de %0,02 sodyum azit (NaN_3) çözeltisinde saklanmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Kriyojel (Kolon 1 HEMA).

İkinci örnek kolonda, bu hazırlamış olduğumuz kriyojel kolon (Şekil 3.3) içerisine 500 mg EPS (Ekstraselüler polimerik madde) ilave edilmiştir.



Şekil 3.3. Biyomembran (Kolon 2 HEMA+EPS).

3.5.2 EPS ekstraksiyonu

Arthrospira maxima bir siyanobakteri türüdür, yüksek protein içeriği (kuru ağırlığının %50-70'i), çeşitli biyolojik etkinlikleri ve bakteri tarafından üretilen polimerik yapılardan dolayı bu kolonlarda kullanılmıştır (Challouf vd., 2011). *Arthrospira maxima*'dan elde edilen hücre dışı polimerik maddeler (EPS) (81-98 kDa gibi bir kütleye sahiptir ve büyük oranda şekerler (glukoz, galaktoz, fruktoz, ramnoz, ksiloz manoz ve arabinoz), proteinler ve üronik asitler gibi polisakkaritleri içerirler (Trabelsi vd., 2009; Delattre vd., 2016). Bir siyanobakteri türü olan (EPS), *Arthrospira maxima* kültürü (Kaplan Can vd., 2019), devamlı ışık altında (floresan beyaz ışık $25 \mu\text{Em}^2 \text{s}^{-1}$) ve 28°C de mineral tuzları içeren Spirulina besisi yerinde (Zorouk, 1966) üretilmiştir. Bakterinin EPS üretimini sağlamak için stres şartları (Nitrat elementi eksikliği) oluşturulduktan sonra, iki haftalık hücre kültüründen EPS ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarında *Arthrospira maxima*'dan üretilen EPS Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



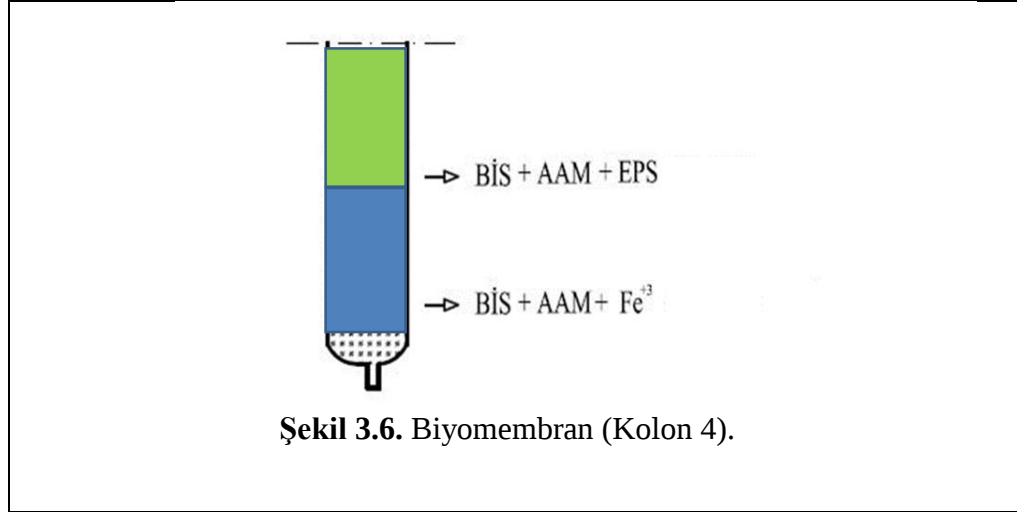
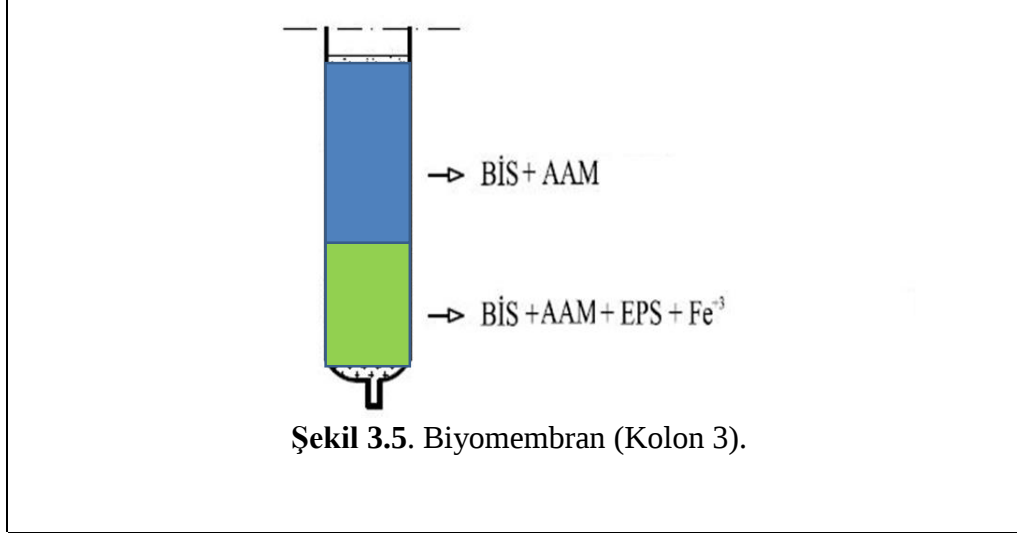
Şekil 3.4. *Arthrospira maxima*'nın laboratuvarında ürettiğimiz kültürü ve EPS.

EPS elde edilmesi ve ekstraksiyonu Wang vd. (2010) ve Kaplan Can vd. (2019) göre yapılmıştır. Besin açlığındaki hücreler durgun faza geçtikten sonra besi yeri, siyanobakterial hücre kitlesinden santrifüj ile (1500 rpm, 5 min.) uzaklaştırılmıştır. Yaş hücre pelleti daha sonra 100 mL, 0.01(w/w) KCl içeren ortama geçirilip (3.5 Hz) de aralıklı (1 dakika) ultrasonikasyon ile parçalanmış ve pellet bir kez daha 4 °C ve 5000 rpm de 15 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra vakum altında Whatman GF/C filtre kullanılarak tuzlardan arındırma işlemi, ultra saf su kullanılarak yapılmıştır.

3.5.3 EPS katkılı polimerik biyomembranların (3 ve 4 nolu kriyojel kolonların) sentezi

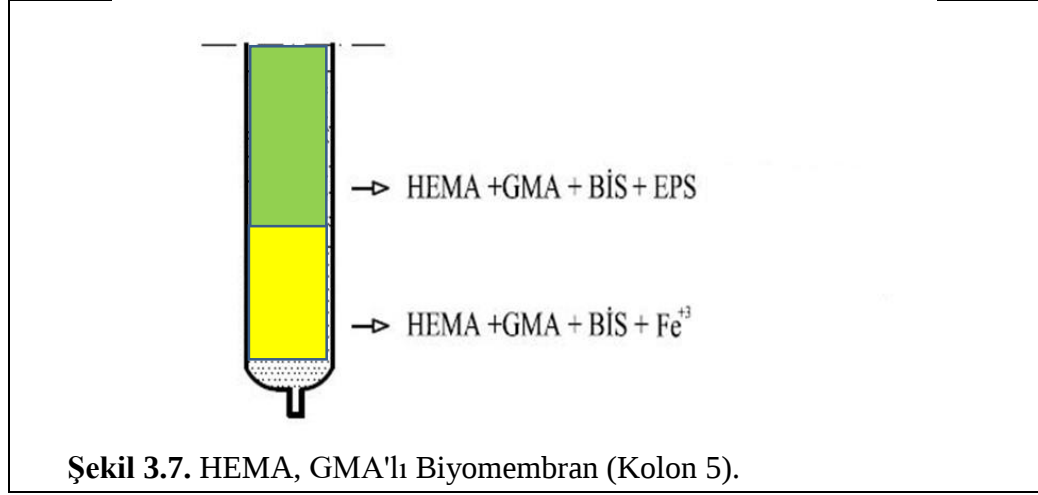
EPS katkılı polimerik biyo-membran kolonların hazırlamak için bir falcon tüp içerisine 400 mg metilen Bis, 400 mg akrilamidamin (AAM) (çapraz bağlayıcı olarak) katılarak 10 mL saf su ilave edildikten sonra karıştırılmış ve üzerine eklenen 500 mg EPS ile karıştırılarak homojen bir ortam oluşturulmuştur. Serbest radikal polimerleşmesi APS (amonyum persülfat) ve TEMED (*N,N,N',N'*-tetrametil etilendiamin) çifti ile oluşturulmuştur. Toplam çözeltiye, 200 µL (10% (w/v) APS daha sonra 15 µL TEMED katılarak 1.5 dk. süre karıştırılmış ve 25 mg 'lık kolon kalıbı içerisine dökülmüştür. Önceden hazırlanmış olan plastik şırıngalarda 18 saat süreyle -12°C buzlukta dondurucu içinde bekletilen kriyojeller alınıp oda sıcaklığına getirilmiştir. Oda sıcaklığında kriyojellerin içerisinde donmuş olarak bulunan suyun erimesiyle, birbiriyle bağlantılı makrogözeneklerin oluşması sağlanmıştır.

Reaksiyona girmeyen monomer ve başlatıcının yapıdan uzaklaştırılması için saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen membran kriyojeller, +4°C’de %0,02 sodyumazit (NaN_3) çözeltisinde içeren çözeltide saklanmıştır (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6).



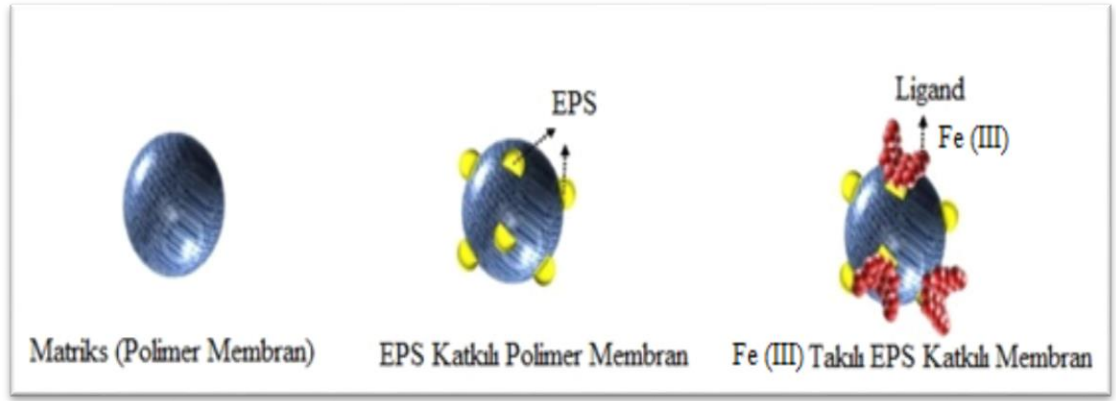
3.6 EPS Katkılı HEMA Kriyojel Kolonun Hazırlanması

Yukarıda (Başlık 3.5) verilen yöntemden farklı olarak 40 μL HEMA (hidroksietil metakrilat) monomeri 5 mL saf su içerisinde çözülmüş ve üzerine 40 μL GMA (glisidil metakrilat) monomeri eklenmiştir. Bu yöntemde çapraz bağlayıcı olarak 200 mg MBAA (*N,N'*-metilen bisakrilamid) kullanılmış ve 5 mL saf su içerisinde ultrasonik homojenizatör yardımıyla çözülmüştür (Şekil 3.7).



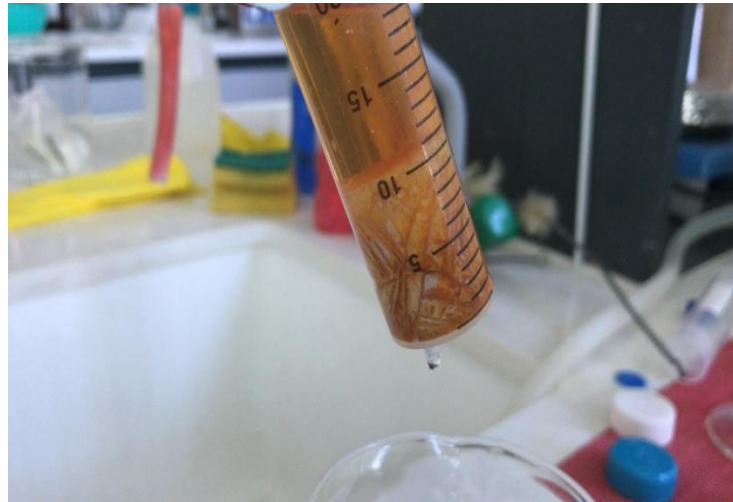
3.7 EPS Membranlara Fe^{3+} Bağlanması

EPS'nin Fe^{3+} iyonlarının bağlanması üzerine oldukça yüksek bir etkisi bulunmaktadır. Ekstraselüler polimerik maddelerin de yüksek metal akümüasyonu potansiyeli ile metal iyonlarına seçici olarak bağlandığı belirtilmiştir. Bununla beraber bu yapıların varlığı bakterinin üreme ve türüne bağlıdır. Bu polimerler anyonik potansiyele sahiptirler. Ancak metal katyonlarına bağlanırlar ve bazı durumlarda kapsülün yapısına katılır veya hücre etrafında çökelerek azalırlar (Yee ve Fein 2000). Bakteriler tarafından sentezlenen ekstrasellüler polisakkaritler aynı zamanda çeşitli katyonların toksisitesine karşı dirençte de görev alır. Bu özelliğe sahip bakteriler geniş çeşitlilikteki metalleri akümüle etme eğilimindedir (Srinath vd., 2002). EPS-PHEMA kompozit kriyojellere Fe^{3+} bağlamak için 200 mL, 50 ppm'lik Fe^{3+} iyonları içeren çözelti hazırlanarak pH 5'e getirilmiştir (0,5 M HCl çözeltisi ile). EPS-PHEMA kompozit kriyojeller, pompa yardımı ile 2 saat süresince Fe^{3+} iyonları etkileşime tabi tutulmuştur. Fe^{3+} iyonları tutunduktan sonra Fe^{3+} -EPS-PHEMA kompozit kriyojeller 2 saat süresince ultra saf su ile şartlandırılmıştır. Fe^{3+} iyonları kaynağı olarak 1000 ppm atomik absorpsiyon standart çözeltisi (%10 HNO_3 içeren) kullanılmıştır (Şekil 3.8). İmmobilizasyon uygulandıktan sonra, Fe^{3+} başlangıç ve denge çözeltileri iyonlarının derişimi grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AA800, Perkin Elmer, Bodenseewerk, Germany) ile okunmuştur. Adsorplanan Fe^{3+} iyonları, ilk konsantrasyonu ve dengedeki haline geldikten sonraki Fe^{3+} iyonlarından yararlanılarak hesaplanmıştır. EPS katkılı polimer membrana Fe^{3+} bağlanması Şekil 3.8 ve 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8. EPS katkılı polimer membrana Fe^{+3} bağlanması.

Fe^{3+} ile tutunan EPS-PHEMA kompozit kriyojellerde Fe^{3+} sızıntı kontrolü, pH 5-7 arasındaki ve 1,0 M NaSCN içeren bir tüp içinde bekletilmiş (Şekil 3.9) ve Fe^{3+} -EPS-PHEMA kompozit kriyojeller 1 gün boyunca ortam ısısında karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler, AAS aygıtında okunmuştur.



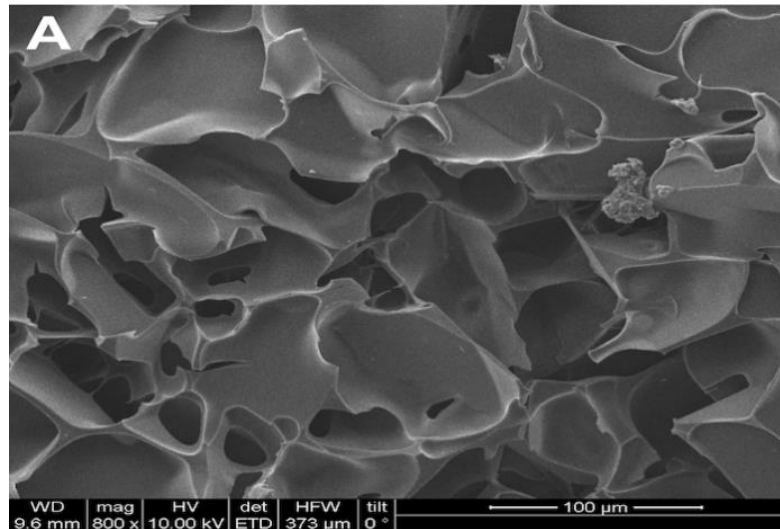
Şekil 3.9. Kriyojel kolona Fe^{+3} bağlanması.

3.8 Biyomembran Kolonun Karakterizasyon Çalışmaları

EPS kullanılarak ve kullanılmayarak hazırlanan polimerik membranların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) ile incelenmiştir.

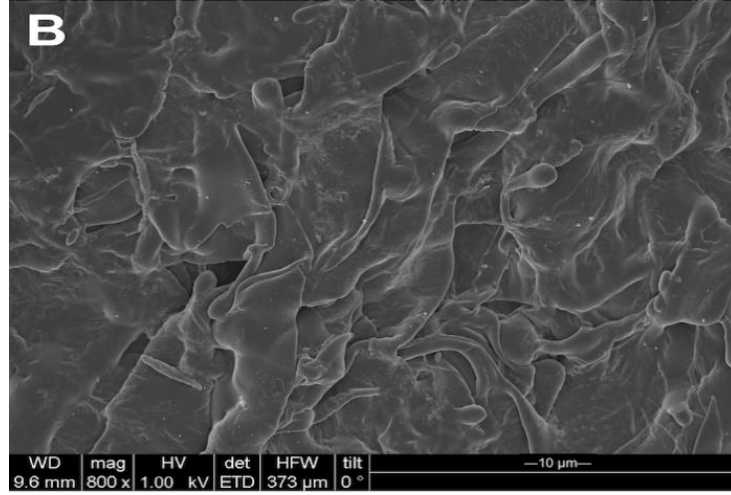
3.8.1 Taramalı elektron mikroskop ile karakterizasyon (SEM)

Kriyojelleşme prosedüründe, polimerizasyondan sonra buz kristallerinin çözülmesi ile birbirine bağlı süpermakrogözenekli bir ağ yapısı oluşmaktadır. Kriyojellerin sahip olduğu bu süpermakrogözenekli yapı düşük akış direnci oluşturmakta bu sayede difüzyon akışı ve kütle aktarımı kolaylıkla sağlanmaktadır. Hazırlanan ilk kolonlar olan PHEMA, EPS ve EPS-PHEMA kompozit kriyojellerin yüzey yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskobundan (SEM) yararlanılmıştır. Kolonlar, ultra saf suda şartlandırıldıktan sonra alkol ile muamele edilmiştir. Bu sayede, kolondaki su molekülleri ile etanol moleküllerinin yer değişimi sağlanmış olup, kolonlar 60°C’de vakum etüvüne alkolü buharlaştırmak için konulmuştur. Kolonlar üçboyutlu yapı özelliklerini yitirmeden SEM taramasına sokulmuştur. Üç yapının da SEM görüntüleri Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12’ de gösterilmiştir.



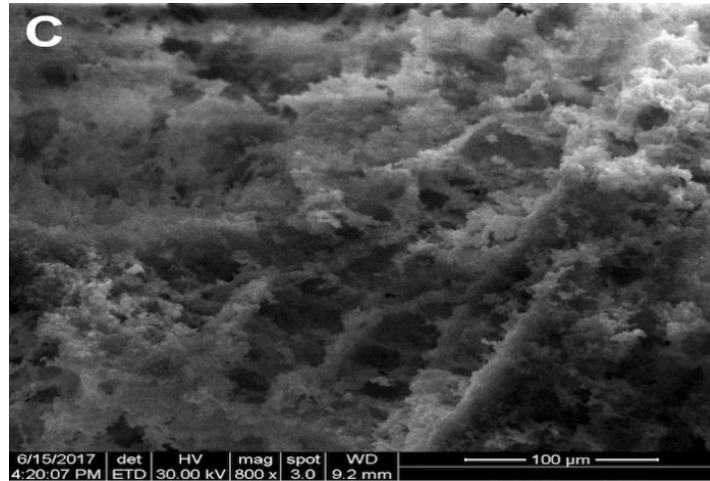
Şekil 3.10. Boş kriyojel kolonun SEM görüntüsü.

Alınan mikrograflardan da görüleceği üzere, boş HEMA geniş gözeneklere ve düşük yüzey alanı olan polimerik bir yapıya sahiptir. SEM’deki makrogözeneklere bakılacak olursa 30-80 µm arasında gözenekler olduğu görülmektedir. Bu da kriyojellerin kolon akış dinamiğinin oldukça düzgün olmasını sağlamaktadır. Kriyojellerin gözenek boyutlarının 10-250 µm aralığında değişim göstermesi, onların biyolojik makromoleküllerle çalışılırken herhangi bir difüzyon sorunu olmaksızın kullanımına olanak sağlamaktadır (Kumar vd., 2003).



Şekil 3.11. Yalın EPS polimerik yapının SEM görüntüsü.

Saf EPS'nin SEM görüntüsü incelendiğinde ise fazla gözenek yapısına sahip olmayan fakat engebeli bir yığın yapının olduğu görülmektedir.



Şekil 3.12. Kompozit yapının (HEMA-EPS) SEM görüntüsü.

İki yapısında kompozit özellikte olması, gözenekli ve daha geniş bir yüzey alanı oluşturmaktadır. EPS yapısı, kriyojelin çeperlerine homojen olarak dağılarak, boş kriyojele göre daha geniş bir yüzey alanı sağlamıştır. Burada büyük moleküler yapılara sahip maddeleri barındıran hareketli fazın bile, gözeneklerde konvektif akışı sebebi ile kütle aktarım direnci pratik olarak ihmal edilebilecek seviyededir. EPS'nin PHEMA kriyojele gömülmesi adsorpsiyon prosesinde hem seçicilik hem de yüksek yüzey alanının elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

3.8.2 FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) çalışmaları

Hazırlanacak olan membranların yapısal analizleri FTIR-ATR spektroskopisi (Perkin Elmer, Spectrum 100, USA) ile incelenmiştir. Bu sebeple numuneler vakum etüvünde kurutularak havanda dövülmüş ve toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numuneler FTIR-ATR cihazının örnekleme bölümünde preslendikten sonra yüzeyden gelen toplam ışık yansıması 4000-400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında ve 4 cm⁻¹ çözünürlükle ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir.

3.9 Su Örneklerinin Biyomembran ile Adsorbsiyon Deneyleri

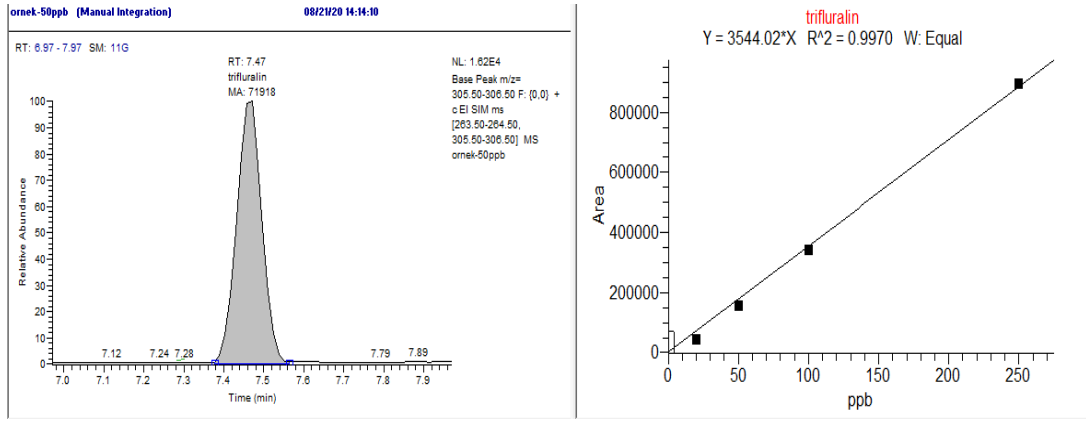
Kirletici veya kalıntı tespiti sonrasında önemli oranda kirletici içeren su örneklerinin adsorpsiyon deneyleri çalışılacaktır. Bir peristaltik pompa yardımı su örnekleri, biyomembran kolonlarından geçirildikten sonra, örnekler yeniden analiz edilecek ve giderim etkinliği Eşitlik 1 ile % (µg/mg) olarak belirlenecektir (3.1).

$$Q = [(C_o - C_f)/C_o] \times 100 \quad (3.1)$$

3.10 Trifluralin Giderim Çalışmaları

Bir herbisit olan trifluralin (CAS numarası 1582-09-8) sentetik olarak temin edilmiştir. Bunun için 0,1g Trifluralin (Sigma-Aldrich USA) 5 mL asetonitril içinde çözülerek 100 mL ye saf su ile seyreltilerek stok çözeltisi hazırlanmıştır. Stok trifluralinden giderim çalışmalarını net bir şekilde gözlemleyebilmek amacıyla 50-100-200 ppb konsantrasyondaki sentetik çözelti örnekleri hazırlanmış ve çalışılmıştır. Bu konsantrasyonlarda trifluralin içeren örneklerde adsorbsiyon çalışmaları için en iyi sonucu elde ettiğimiz 5 nolu kolon çalışılmıştır.

Çalışmamızda Thermo Scientific™ TRACE GC Ultra gaz kromatografı, TriPlus RSH sıvı oto örnekleyci Thermo Scientific™ TSQ™ 9000 üçlü kademeli kütle spektrometresi (Thermo Fisher Scientific, Austin, TX, USA) analiz için kullanılmıştır. Trifluralin standartlarının kromatogramları (Şekil 3.13) verilmiştir.



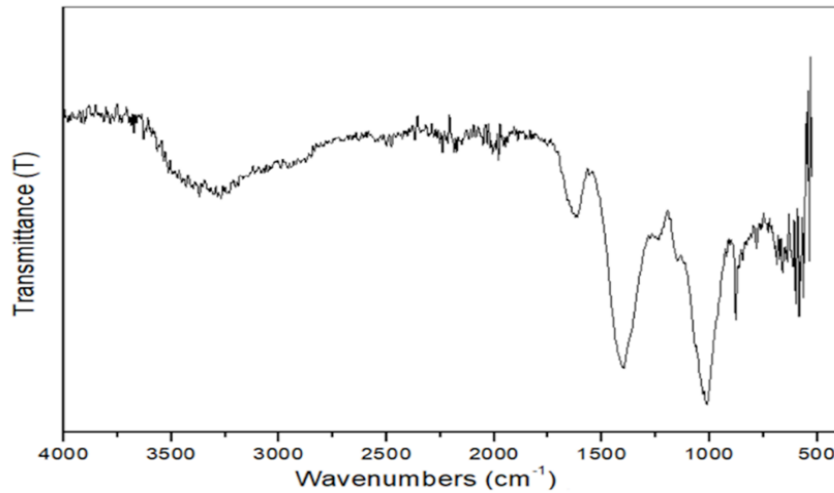
Şekil 3.13. Trifluralin standartı GC kromatografisi ve kalibrasyon eğrisi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 FTIR Analizi Bulguları

Bakteriden elde edilen ekstraselüler polimerik yapılar için kapsamlı bir karakterizasyon çalışması, daha önce 2019 yılı içinde yapılarak (Kaplan Can vd., 2019) literatüre verilmiştir. Benzer bulgular yaptığımız FTIR analizi ile de tespit edilmiştir. Spektrum incelendiğinde EPS yapısında bol miktarda, -OH, -COOH ve NH_2 fonksiyonel grupları görülmüştür.

Spektrumlarda 1400 cm^{-1} pik etrafında geniş bir adsorpsiyon bölgesi göstermektedir. Bu da O-H bağının gerilmesine atfedilir. 1000 cm^{-1} spektrumunda ise hidroksil fonksiyonel grupların C-H bağlarının gerilmesinden kaynaklanıyor olabilir (Wang vd., 2008). İki pik noktasının oluşması proteine özgü spektrumlarda gözlemlenir (Şekil 4.1). EPS'nin yapısında karbonhidratlar mevcuttur. Aynı zamanda karbonhidrat ve karbonhidrat benzeri maddelerin karakterini göstermektedir (Croue vd., 2003).



Şekil 4.1. EPS nin karakterisasyonu FTIR analizi.

4.2 Su Kalite Analizi Bulguları

KOİ su ve atıksularda kirliliğin derecesini gösteren en önemli parametrelerden birisidir ve atıksudaki organik maddelerin kimyasal stabilizasyonları için gerekli oksijen miktarını ifade eder. SKKY'ne (2004) göre KOİ parametresi için alıcı ortam standartı 400 mg/L olup, Çizelge 3.1'e göre atıksu arıtma tesisi çıkış sularının KOİ

değeri ortalama olarak 245,5 mg/L'dir. KOİ parametresi açısından kullanılabilirliği mümkündür.

BOİ, sularda mikroorganizmalarca ayrıştırılabilen organik maddelerin miktarını belirlemede kullanılan bir parametre olup, bu maddelerin ayrıştırılabilmesi için gerekli oksijen miktarını ifade eder. Su kaynaklarının kirlilik dereceleri ile atıksuların kirlenme potansiyellerinin belirlenmesinde, arıtma tesisi tasarım ve işletmesinde, alıcı ortama deşarj uygunluğunun kontrol edilmesinde önemli bir parametredir. SKKY (2004) deşarj standartlarına göre, evsel nitelikli atıksu arıtma tesisi çıkış sularının BOİ değeri 50 mg/L AATTUT (Atıku Arıtma Tesisi Teknik Usuller Tebliği) (2010) sulama suyu kriterlerine göre de <20 mg/L olmalıdır. AATTUT'de yüzeysel sulama için klor konsantrasyonu <140 mg/L ol/an sular I. sınıf su, 140-350 mg/L olan sular II. sınıf su, >350 mg/L olan sularda III. sınıf su yani kullanımında zarar derecesi tehlikeli olan su olarak değerlendirilmektedir. AATTUT'de yüzeysel sulama için klor konsantrasyonu <140 mg/L olan sular I. sınıf su, 140-350 mg/L olan sular II. sınıf su, >350 mg/L olan sularda III. sınıf su yani kullanımında zarar derecesi tehlikeli olan su olarak değerlendirilmektedir.

AKM, doğal sularda ışık geçirgenliğini azaltarak canlı hayatını olumsuz etkilemekte, kanallarda ve arıtma sistemlerinde tıkanma, birikme sorununa yol açmaktadır. Yüksek derişimde askıda katı madde arıtma tesisi çıkış suyu kalitesini ve alıcı ortamı olumsuz etkiler. Alıcı ortamda çökme ve dip çamuruna neden olmaktadır. AKM, sulama sistemini tıkadığı için de önemlidir.

Azot-Fosfor miktarının fazla olması sularda ötrofikasyona sebep olmaktadır. Nitrat sularda EPA'ya göre 10 mg/L, TS 266'ya göre 50 mg/L arasında olmalıdır. Atık sularda ağır metallerin fazla olması toksisiteye sebep olarak hem canlı yaşamı tehdit eder hem de yeraltı sularının kirlenmesinde etkili bir rol oynar. Kurşun, krom, kadmiyum, çinko, bakır ve civa gibi ağır metaller ve oluşturdıkları bileşikler mikroorganizmalar için zehirlidir. Bu nedenle atıksuyun biyolojik arıtımı safhasında sorunlar yaratırlar. Evsel atıksularda ağır metaller ve zehirli elementler bulunmaz.

Yapılan analizler SKKY Çizelge 3.1 temel alınarak planlanmıştır. Ocak, Temmuz ve Ekim aylarına ait su kalite analiz bulguları Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Ocak ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,45).

Analizler (mg/L)	Numune 1					Parametre (mg/l; ph hariç)	Kompozit Numune 24 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
	Giriş Kons	K1		K2 (EPS)				
		Çıkış Kons	% Giderim	Çıkış Kons	% Giderim			
KOI	280	31	88,93	168,50	60,18	KOI	400	300
T. PO ₄ ³⁻	2,57	-	100	0,05	98,05	T. PO ₄ ³⁻	2	1
NO ₃ ⁻	17,37	3,51	79,79	12,52	27,92	NO ₃ ⁻		
SO ₄ ²⁻	283,96	75,39	73,45	185,15	34,8	SO ₄ ²⁻	1500	1500
Cr ⁺⁶	0,0357	-	100	-	-	Cr ⁺⁶	0,5	0,5
Pb	LOQ<50	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Pb	2	1
Hg	0,0047	0,0045	4,25	0,0046	2,12	Hg	-	0,05
CN ⁻	0,01	0,01	-	0,009	10	CN ⁻	1	0,5
Cd	0,2893	-	-	0,1757	39,27	Cd	0,1	-
Fe	2,9204	-	-	1,1198	61,65	Fe	10	-
F ⁻	0,9045	0,2419	73,26	0,2271	74,89	F ⁻	15	-
Cl ⁻	216,5	66,8	69,15	150,3	30,58	Cl ⁻	3	-
Br ⁻	1,67	0,0005	99,98	0,1715	89,73	Br ⁻	3	-
Cu	LOQ<50	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Cu	3	-
Zn	LOQ<50	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Zn	5	-

1 ve 2 nolu kolonlarımızda Cr⁺⁶ gideriminde yüksek oranda giderim verimi sağlanmıştır. KOI de 1 nolu kolonumuz %88,93, 2 nolu kolonumuz %60,18 giderim sağlamıştır. Toplam Fosfatta 1 nolu kolonda %100, 2 nolu kolonda %98,05 giderim sağlanmıştır. Nitratta 1 nolu kolonda %79,79, 2 nolu kolonda %27,92 giderim sağlanmıştır. Sülfatta 1 nolu kolonda %75,39, 2 nolu kolonda %34,8 giderim sağlanmıştır. 1 nolu kolonda siyanür, kadmiyum, demir ve çinkoda giderim sağlanamamıştır. 2 nolu kolonda Siyanürde %10, Kadmiyumda %39,27, Demirde %61,65 giderim sağlanmıştır. Florürde 1 nolu kolonda %73,26 2 nolu kolonda %74,89 giderim sağlanmıştır. Klorürde 1 nolu kolonda %69,15 2 nolu kolonda %30,58 giderim sağlanmıştır. Bromda 1 nolu kolonda %99,98 2 nolu kolonda %89,73 giderim sağlanmıştır. Askıda katı maddeler 1mm ile 1 µ çap büyüklüğünde olup, su rengini etkilerler ve bulanıklıktan sorumludurlar. İçme suyu temini için arıtım sırasında sorun oluştururlar. Bu tanecikler suda kararlı değildirler. Elektrolit

derişimi yüksek sularda (Örneğin denizlerde) çökelirler. KOI organik maddenin tamamının oksidasyonu için gerekli olan oksijen miktarını belirler. Bu amaçla belirli miktardaki su örneğinde bulunan organik madde $K_2Cr_2O_7$ yardımı ile okside edilir. Böylelikle sulardaki tüm organik maddeler analiz kapsamına alınmış olur. Kıta İçi Su Kalite Standartları na göre, yüzeysel sularda nitrat düzeyleri 5 mg/l (sınıf 1), 10 mg/l (sınıf 2), 20 mg/l (sınıf 3) ve >20 mg/l (sınıf 4) olarak sınırlandırılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre 2.sınıf su kalitesine sahiptir. Nitratlarda bulunan Oksijenlerin Demire olan ilgisinden dolayı Nitrat iyonları yüksek oranda uzaklaştırılmıştır. Üzerinde negatif yüklü iyonlar (Cl, F, Br) da demire karşı yüksek afinite göstermektedir. Bundan dolayı negatif yük taşıyan iyonlarda giderim verimleri yüksek oranda olmuştur. SKKY'ne göre diğer tüm parametreler limit değerlerinin altında kaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.2. Ocak ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,36).

Analizler (mg/L)	Numune 2					Paramet re(mg/L)	Kompozi t Numune 2 saat	Komp ozit Numu ne 24 saat
	Giriş Kons	K1		K2 (EPS)				
		Çıkış Kons	% Gideri m	Çıkış Kons	% Giderim			
KOI	234	35,5	84,83	106,67	54,41	KOI	400	300
T. PO ₄ ³⁻	4,96	-	100	-	100	T. PO ₄ ³⁻	2	1
NO ₃ ⁻	13	9,35	28,08	0,2363	98,18	NO ₃ ⁻		
SO ₄ ²⁻	283,04	196,2	30,68	196,58	30,55	SO ₄ ²⁻	1500	1500
Cr ⁺⁶	LOQ<50	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Cr ⁺⁶	0,5	0,5
Cr ⁺⁶	LOQ<50	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Cr ⁺⁶	0,5	0,5
Hg	0,0049	0,0047	4,25	0,0044	10,2	Hg	-	0,05
CN ⁻	0,002	0,0016	20	0,015	25	CN ⁻	1	0,5
Cd	0,183	0,1233	32,62	LOQ<25	-	Cd	0,1	-
Fe	1,5251	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Fe	10	-
F	0,4782	-	100	0,1157	73,98	F	15	-
Cl ⁻	209,69	146,48	30,14			Cl ⁻	3	-
Br	0,3343	0,22	34,19			Br		
Cu	LOQ<50	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Cu	3	-
Zn	LOQ<50	LOQ<50	-	LOQ<50	-	Zn	5	-

1 ve 2 nolu kolonlarda Fosfat giderimi yüksek oranda olmuştur. KOI giderimi 1 nolu kolonda %84,83 2 nolu kolonda %54,41 olmuştur. Nitrat giderimi 1nolu

kolonda %28,08 2 nolu kolonda %98,18 giderim sağlanmıştır. Sülfat giderimi 1 nolu kolonda %30,68 2 nolu kolonda %30,55 giderim sağlanmıştır. Siyanür giderimi 1 nolu kolonda %20 2 nolu kolonda %25 giderim sağlamıştır. Kadmiyumda 1 nolu kolonda %32,62, 2 nolu kolonda giderim sağlanamamıştır. Aynı şekilde Demir ve Çinkoda da giderim sağlanamamıştır. Florürde 1 nolu kolonda %100 giderim sağlanırken 2 nolu kolonda %73,98 giderim olmuştur. Klorürde 1 nolu kolonda %30,14, giderim olurken 2 nolu kolonda giderim olmamıştır. Bromda 1 nolu kolonda %34,19 giderim olmuştur. Demirin kolonlarda ligand olarak kullanılması yapısında Oksijen bulunduran grupların ortamdaki uzaklaştırılabilmesi için eklenmiştir. Sonulardan da görüleceği üzere NO₃, SO₄, PO₄ giderimleri yüksek oranda olmuştur. Bakır, Çinko ve Demirdeki değerlerin sınırın altında kaldığı tespit edilmiştir. SKKY'ne göre diğer tüm parametreler limit değerlerinin altında kaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3. Temmuz ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,50).

Analizler (mg/L)	Numune 1							Parametre(mg/l;ph hariç)	Kompozit Numune 2 Saat	Kompozit Numune 24 Saat
	Giriş Kons	K3		K4 (EPS)		K5 (HEMA)				
		Çıkış Kons	% Giderim	Çıkış Kons	% Giderim	Çıkış Kons.	% Giderim			
KOI	256		100	-	100	-	100	KOI	400	300
T. PO ₄ ³⁻	0,083	0,05	36,75	0,014	82,33	0,0333	60,26	T. PO ₄ ³⁻	2	1
NO ₃ ⁻	1754,81	15,14	99,14	41,5	97,63	15,81	99,1	NO ₃ ⁻		
SO ₄ ²⁻	1,64	-	100	-	100	-	100	SO ₄ ²⁻	1500	1500
Cr ⁺⁶	0,0612	0,0079	87,09	0,0067	89,05	0,0103	83,17	Cr ⁺⁶	0,5	0,5
Pb	0,0623	0,009	85,55	0,008	87,16	0,0036	94,22	Pb	2	1
Hg	0,093	0,091	2,15	0,091	2,15	0,089	4,30	Hg	-	0,05
CN ⁻	0,025	0,013	48	0,014	44	-	-	CN ⁻	1	0,5
Cd	0,0458	-	100	-	100	-	100	Cd	0,1	-
Fe	1,117	0,092	91,76	0,055	95,08	0,109	90,24	Fe	10	-
F	0,79	0,55	30,38	0,51	35,44	0,53	32,91	F	15	-
Cl ⁻	156,51	117,08-	25,19	130,92	16,35	114,25	27,0-	Cl ⁻		
Br	0,2843	0,078	72,56	0,2285	19,63	0,2543	10,55	Br		
Cu	0,073	0,0256	64,93	0,0239	67,26	0,0356	51,23	Cu	3	-
Zn	0,603	0,074	87,73	0,109	81,92	LOQ<50	100	Zn	5	-

3,4 ve 5 nolu kolonlarda Kadmiyum ve Sülfat giderimleri yüksek oranda olmuştur. Fosfat giderimi 3 nolu kolonda %36,75, 4 nolu kolonda %82,33, 5 nolu kolonda %60,26 olmuştur. Nitrat giriş konsantrasyonu Ocak ayına göre çok yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi kullanılan pestisit miktarının artması, mevsimsel olarak değişen su miktarına bağlı olabilir. Nitrat giderimi 3 nolu kolonda %99,14, 4 nolu kolonda %97,63, 5 nolu kolonda %99,10 olmuştur. Krom giderimi 3 nolu kolonda %87,09, 4 nolu kolonda %89,05, 5 nolu kolonda %83,17 olmuştur. Kurşun giderimi 3 nolu kolonda %85,55, 4 nolu kolonda 87,16, 5 nolu kolonda %94,22 olmuştur. Siyanur giderimi 3 nolu kolonda %48, 4 nolu kolonda %44, 5 nolu kolonda giderim sağlanamamıştır. Demir giderimi 3 nolu kolonda %91,76, 4 nolu kolonda %95,08, 5 nolu kolonda %90,24 giderim olmuştur. Florür giderimi 3 nolu kolonda %30,38, 4 nolu kolonda %35,44, 5 nolu kolonda %32,91 olmuştur. Klorda 3 nolu kolonda %25,19, 4 nolu kolonda %16,35, 5 nolu kolonda %27 olmuştur. Bromda 3 nolu kolonda %72,56, 4 nolu kolonda %19,63, 5 nolu kolonda %10,55 olmuştur. Bakırda 3 nolu kolonda 64,93, 4 nolu kolonda 67,26, 5 nolu kolonda %51,23 giderim olmuştur. Çinkoda 3 nolu kolonda %87,73, 4 nolu kolonda %81,92, 5 nolu kolonda %100 giderim sağlanmıştır. Temmuz ayındaki 1.numunede dikkat çeken parametre Nitrat konsantrasyonunun sınır değerlerinin üzerinde çıkmasıdır. Hazırlamış olduğumuz biyomembran kolonlarımızın nitrat giderimleri çok iyi sonuçlar vermiştir (Şekil 4.1 ve 4.2). Kıtaiçi Su Kalite Standartları na göre, yüzeysel sularda nitrat düzeyleri 5 mg/l (sınıf 1), 10 mg/l (sınıf 2), 20 mg/l (sınıf 3) ve >20 mg/l (sınıf 4) olarak sınırlandırılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre 4.sınıf su kalitesine sahiptir. Buda Ankara Çayının nitrat açısından yüksek konsantrasyona sahip olduğunu ve buna karşı tedbir alınmasına işaret etmektedir Ayrıca KOI gideriminde de adsorbsiyon oranı çok iyi olmuştur. Diğer parametrelerde SKKY'ne göre limit değerler altında kaldığı tespit edilmiştir.

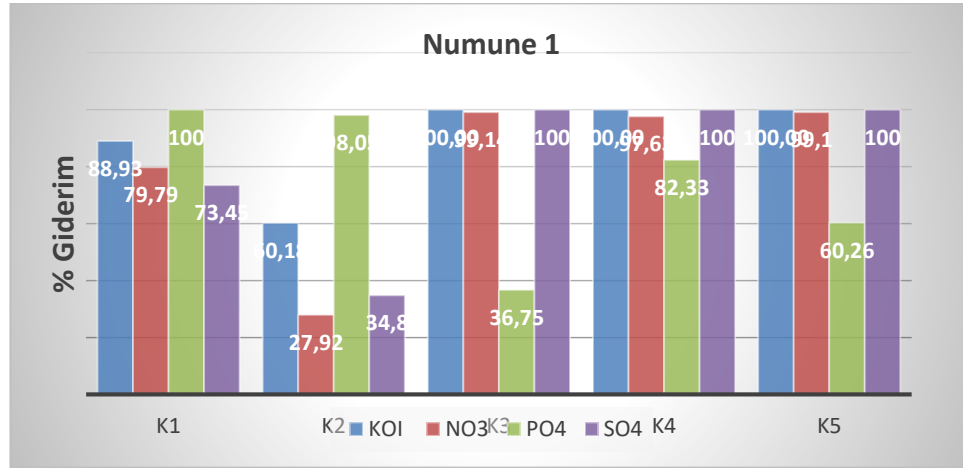
Çizelge 4.4. Temmuz ayı su örnekleme kolon çalışması (pH 7,55).

Analizler (mg/L)	NUMUNE 2							Parametre (mg/L ;pH hariç)	Kompozit Num 2 Saat	Kompozit Num. 24 Saat
	Giriş Kons	K3		K4 (EPS)		K5 (HEMA)				
		Çıkış Kons	% Giderim	Çıkış Kons	% Giderim	Çıkış Kons.	% Giderim			
KOI	212	19,58	90,07	15,8	92,25	12,42	94,14	KOI	400	300
T. PO ₄ ³⁻	0,077	0,066	14,06	0,0352	54,17	0,030-	100	T. PO ₄ ³⁻	2	1
NO ₃ ⁻	1769,56	2,245	99,87	2,5239	99,86	55,83	96,84	NO ₃ ⁻		
SO ₄ ²⁻	1,65	-	100	-	100	-	100	SO ₄ ²⁻	1500	1500
Cr ⁺⁶	0,027	0,008	70,37	0,0105	61,11	0,165	38,74	Cr ⁺⁶	0,5	0,5
Pb	0,0216	0,009	58,33	0,009	58,33	0,0178	17,59	Pb	2	1
Hg	0,091	0,089	2,20	0,090	1,10	0,088	3,30	Hg	-	0,05
CN ⁻	0,01	0,006	40	0,005	50	0,003	70	CN ⁻	1	0,5
Cd	0,0081	-	100	-	100	-	100	Cd	0,1	-
Fe	0.679	0.083	87.78	0.055	91.9	0.059	91.31	Fe	10	-
F	0,59	0,35	40,61	0,39	33,9	0,37	37,29-	F	15	-
Cl ⁻	141,87	110,66	22,00	108,1	23,8	100,57	29,11-	Cl ⁻		
Br	0,3207	0,1308	59,21	0,2641	17,65	0,222	30,78	Br		
Cu	0,036	0,026	27,78	0,027	25	0,032	11,11	Cu	3	-
Zn	0,438	0,035	92	0,098	77,63	0,054	87,67	Zn	5	-

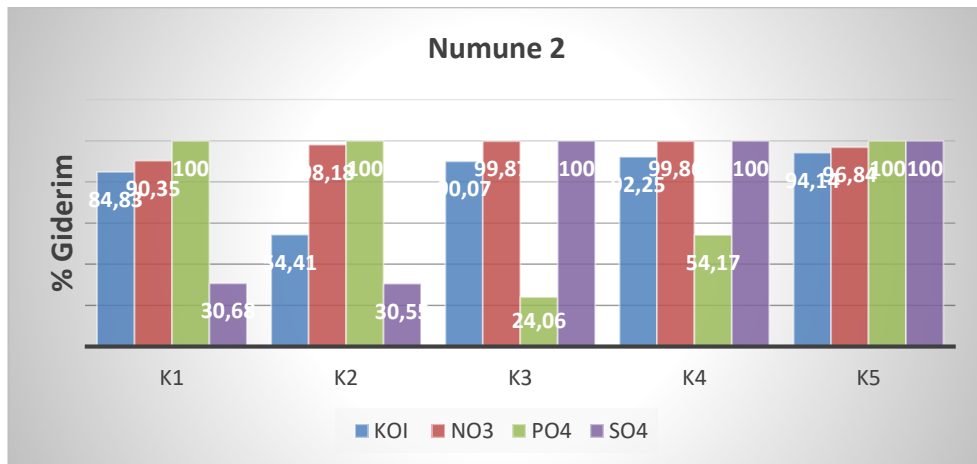
3,4 ve 5 nolu kolonlarda Sülfat ve Kadmiyum giderimi yüksek oranda olmuştur. KOI giderimi 3 nolu kolonda %90,07, 4 nolu kolonda %92,25, 5 nolu kolonda %94,14 olmuştur. Fosfatta 3nolu kolonda %14,06, 4 nolu kolonda %54,17, 5 nolu kolonda %100 giderim olmuştur. Nitrat giderimi 3 nolu kolonda %99,87, 4 nolu kolonda %99,86, 5 nolu kolonda %96,84 olmuştur. Kromda 3 nolu kolonda %70,37, 4 nolu kolonda %61,11, 5 nolu kolonda %38,74 giderim olmuştur. Kurşun giderimi 3 nolu kolonda %58,33, 4 nolu kolonda %58,33, 5 nolu kolonda %17,59 olmuştur. Siyanür gideriminde 3 nolu kolonda %40, 4 nolu kolonda %50, 5 nolu kolonda %70 olmuştur. Demir gideriminde 3 nolu kolonda %87,78, 4 nolu kolonda %91,9, 5 nolu kolonda %91,31 olmuştur. Florda 3 nolu kolonda %40,61, 4 nolu kolonda %33,9, 5 nolu kolonda %37,29 giderim olmuştur. Klorda 3 nolu kolonda %22, 4 nolu kolonda %23,8, 5 nolu kolonda %29,11 giderim olmuştur. Bromda 3 nolu kolonda %59,21, 4 nolu kolonda %17,65, 5 nolu kolonda %30,78 giderim olmuştur. Bakırda 3 nolu

kolonda %27,78, 4 nolu kolonda %25, 5 nolu kolonda %11,11 giderim olmuştur. Çinkoda giderim verimi 3 nolu kolonda %92, 4 nolu kolonda %77,63, 5 nolu kolonda %87,67 olmuştur. Diğer parametrelerde SKKY'ne göre limit değerler altında kaldığı tespit edilmiştir. Kıta İçi Su Kalite Standartları na göre, yüzeysel sularda nitrat düzeyleri 5 mg/l (sınıf 1), 10 mg/l (sınıf 2), 20 mg/l (sınıf 3) ve >20 mg/l (sınıf 4) olarak sınırlandırılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre 4.sınıf su kalitesine sahiptir. Bu da Ankara Çayının nitrat açısından yüksek konsantrasyona sahip olduğunu ve buna karşı tedbir alınmasına işaret etmektedir.

Örnekleme noktası 1 ve 2 den alınan atık su örnekleri ile farklı kolonlar ile yapılan denemeler sonucu Kolonların KOİ, PO₄, SO₄, NO₃ giderim verimleri Şekil 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Numune 1 KOİ, PO₄, SO₄, NO₃ giderim verimleri.



Şekil 4.3. Numune 2 KOİ, NO₃, PO₄, SO₄ giderim verimleri.

Örnekleme noktasındaki test parametrelerinin giriş konsantrasyonu farklılıklarından dolayı farklı adsorbsiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Ancak KOİ ve Nitrat giderimleri dikkate alınarak yapılan değerlendirme sonucu Ekim ayı örneklemeleri test parametrelerin adsorbsiyon çalışmaları ile K 5 ile çalışılmıştır (Şekil 3.7).

Çizelge 4.5. Ekim ayı su örnekleme kolon çalışması numune 1, numune 2.

K5 (HEMA)							Parame tre(mg/l; ph hariç)	Komp ozit Numu ne 2 Saat	Komp ozit Numu ne 24 Saat
Analizler mg/L	Numune 1 (pH 6.62)			Numune 2 (pH 6.4)					
	Giriş Kons	Çıkış Kons	% Giderim	Giriş Kons	Çıkış Kons	% Giderim			
KOI	181	53	70,72	143	30	79,02	KOI	400	300
T. PO ₄ ³⁻	2,746	0,2	92,71	2,37	0,05	97,89	T. PO ₄ ³⁻	2	1
NO ₃ ⁻	68,85	6,8	90,12	74,45	6,62	91,11	NO ₃ ⁻		
SO ₄ ²⁻	1,97	1,21	39,79	2,03	1,19	41,37	SO ₄ ²⁻	1500	1500
Cr ⁺	0,047	0,006	87,23	0,02	0,013	35	Cr ⁺	0,5	0,5
Pb	0,008	0,001	87,5	0,004	0,003	25	Pb	2	1
CN	0,036	0,024	33,33	0,068	0,045	33,82	CN	1	0,5
Cd	0,001	-	100	0,004	-	100	Cd	0,1	-
Fe	0,133	0,025	81,20	0,158	0,023	85,44	Fe	10	-
F	0,644	0,443	31,21	0,31	0,232	25,16	F	15	-
Cl	202,4	85,38	57,81	225,49	96,33	57,28	Cl		
Br	0,004	0,003	25	1,347	0,05	96,29	Br		
Cu	0,015	0,009	40	0,015	0,013	13,33	Cu	3	-
Zn	0,103	0,004	96,11	0,158	0,051	67,72	Zn	5	-

Ekim ayı içerisinde yapmış olduğumuz analiz çalışmalarında giderimi yüksek olan EPS katkılı HEMA biyomembran kolon ile bir analiz daha yapılmıştır. Bu kolonda BOİ, Yağ ve Gres, Kadmiyum giderimlerinde %100 verim elde edilmiştir. AKM de %76,21-78,26-85,64-95,19 verimleri elde edilmiştir. KOİ de 62,93-83,42-61,59-72,57 verimleri elde edilmiştir. Fosfatta %92,71-97,89-99,34-87,59 giderim verimleri elde edilmiştir. Nitrat gideriminde %90,12-91,11-94,11-90,94 verimleri elde edilmiştir. Silfatta %39,79-41,37-81,35-84,75 giderimleri olmuştur. Kromda %87,28-35-84,98-66,67 giderimleri olmuştur. Kurşunda %87,5-25-90,90-66,67 giderim verimleri olmuştur. Siyanürde %33,30-33,82-41,30-48,97 giderim verimleri olmuştur. Demirde %81,20-85,44-95,38-81,48 giderim verimleri olmuştur. Florda %31,21-25,16-72,31-32,50 giderim verimleri olmuştur. Klorürde %57,81-57,28-89,17-68,41 giderim verimleri olmuştur. Bakırda %40-13,33-42,11-16,67 giderim verimleri olmuştur. Çinkoda %96,11-67,72-77,78-61,81 giderim verimleri olmuştur. Özellikle nitrat giderimlerinin hazırlamış olduğumuz kolonlarda giderim verimleri

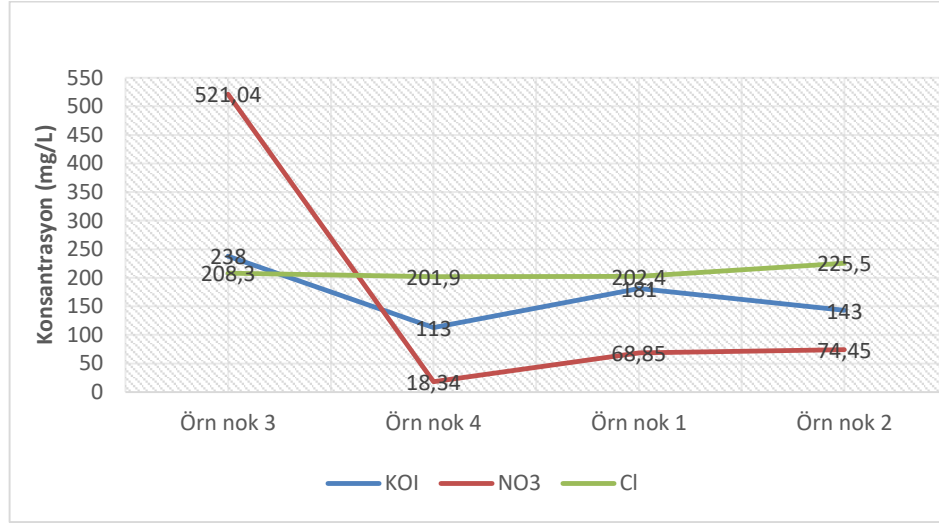
oldukça yüksek olmuştur. Ankara çayı üzerinde yoğun olarak yapılan tarımsal faaliyetlerin bunda katkısı olduğu düşünülmektedir. Bunun yanında KOI gideriminde de yüksek giderim verimleri gözlenmiştir. Ekim ayında yapılan analizlerde klor giderimlerinin de yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6. Ekim ayı su örnekleme kolon çalışması numune 3, numune 4.

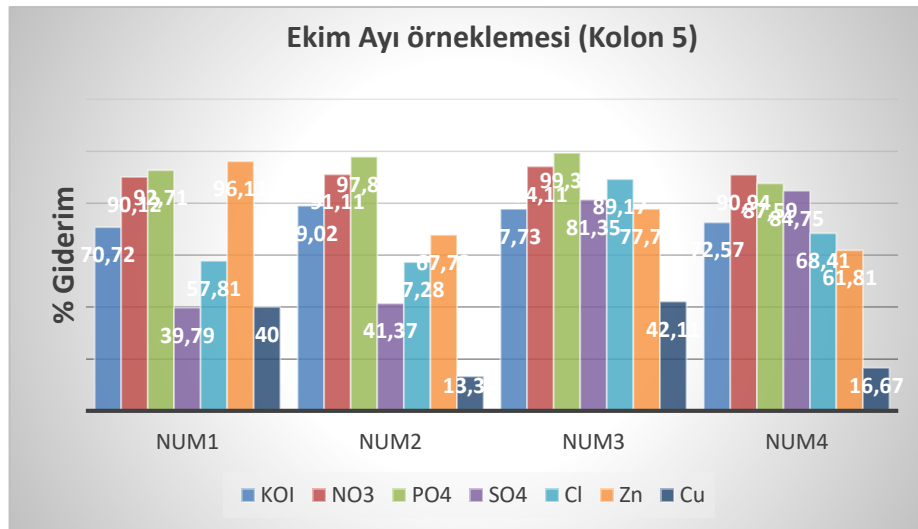
K5 (HEMA)							PARAME TRE(mg/L ;pH hariç)	Komp ozit Numu ne 2 Saat	Komp ozit Numu ne 24 Saat
Analizl er mg/L	Numune 3 (pH 6.96)			Numune 4 (pH 6,38)					
	GİRİŞ Kons	ÇIKIŞ Kons	% Gideri m	GİRİŞ Kons	ÇIKIŞ Kons	% Giderim			
KOI	238	53	77,73	113	31	72,57	KOI	400	300
T. PO ₄ ³⁻	3,05	0,02	99,34	0,185	0,023	87,59	T. PO ₄ ³⁻	2	1
NO ₃ ⁻	521,04	30,67	94,11	18,34	1,66	90,94	NO ₃ ⁻		
SO ₄ ²⁻	2,199	0,41-	81,35	2,040	0,311	84,75	SO ₄ ²⁻	1500	1500
Cr ⁺	0,031	0,0045	84,98	0,012	0,004	66,67	Cr ⁺	0,5	0,5
Pb	0,011	0,001	90,90	0,003	0,001	66,67	Pb	2	1
Hg	LOQ<25	LOQ<25	-	LOQ<25	LOQ<25	-	Hg	-	0,05
CN	0,046	0,027	41,30	0,049	0,025	48,97	CN	1	0,5
Cd	LOQ<25	LOQ<25	-	LOQ<25	LOQ<25	-	Cd	0,1	-
Fe	0,260	0,12	95,38	0,081	0,015	81,48	Fe	10	-
F	0,377	0,1044	72,31	0,40	0,27	32,5	F	15	-
Cl	208,30	22,56	89,17	201,96	63,79	68,41	Cl		
Br	0,307	-	100	0,037	-	100	Br		
Cu	0,019	0,011	42,11	0,012	0,010	16,67	Cu	3	-
Zn	0,09	0,02	77,78	0,055	0,021	61,81	Zn	5	-

Ekim ayında yapılan örneklemede 3 numaralı örnekleme noktası Tatlar AAT 1 km.yukarisından alınmıştır. KOI değerinin yüksek çıkmasını Ankara Çayı üzerinde bulunan Sincan Organize Sanayisinin arıtma tesisinin deşarjının buraya yapılmasına bağlamaktayız. Nitrat konsantrasyonunun yüksek çıkması ise yine Ankara Çayı üzerinde yapılan yoğun tarımsal faaliyetlere ve çaya yakın yerlerde yapılan hayvancılık faaliyetlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Klor miktarının fazlalığını ise çaya yapılan geçici deşarjlardan olduğu düşünülmektedir. Diğer parametrelerin limit değerlerin altında kaldığı görülmüştür. 4 numaralı örnekleme noktası Tatlar AAT deşarj noktasıdır. Çıkış noktası parametreleri incelendiğinde nitrat konsantrasyonunun yüksek çıktığı görülmüştür. Bunun nedeni tesiste nitrat giderim prosesinin olmamasından kaynakladığı tahmin edilmektedir. Fakat tesiste yapılan ikinci kademe projelendirmesinde nitrat giderimi prosesinin yapılması planlanmaktadır. Tatlar AAT nin gideriminin yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.1).

Örnekleme noktası 1 ve 2 noktalarında nitrat konsantrasyonlarının yüksek çıkması o bölgede yapılan yoğun tarımsal faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. 2.örnekleme noktasındaki nitrat değerinin biraz daha yüksek çıkmasının nedeni aradaki bölgenin daha yoğun tarım arazisi kapsamından dolayı olduğu düşünülmektedir. 1 numaralı örnekleme noktasındaki klor miktarındaki artış Tatlar köyünün atıksu deşarjından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2 numaralı noktada konantrasyonun düşük çıkması suyun 2 kilometrede seyreltiğine işaret etmektedir. Diğer parametrelerin limit değerleri içinde kaldığı görülmüştür (Şekil 4.4). Ekim ayında 4 farklı örnekleme noktasında test parametrelerinin K5 ile yapılan % adsorbsiyon verimleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Örnekleme noktaları açısından atıksuyun KOİ, NO₃ ve Cl konsantrasyonları.



Şekil 4.5. K5 ile yapılan % adsorbsiyon verimleri.

Bir araştırmada su arıtımı uygulamaları için kriyojel bazlı biyoreaktör kullanımının fenol, kresoller ve klorofenoller giderimlerinin çok iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir (Berillo vd., 2019). Aktif karbon gömülü kompozit membran kriyojeller ile atık sulardan bor giderimi için çalışılmıştır. Bor'un atık sulardaki geri kazanımı %83,24 oranında başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Girgin, 2019). PVA kriyojel membranlar ile metal iyonlarının tutunması ile ilgili olarak yapılan çalışmada atık sulardaki Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Pb^{+2} ağır metallerin gideriminde (%60 Ni, %11 Pb) etkili olduğunu belirtmişlerdir (Papancea vd., 2010). Önnby (2013) su arıtımında kriyojel esaslı adsorbantlar kullanarak yaptığı çalışmada Arsenik (III) giderimi üzerine çalışmıştır. Yaptığı araştırmada kriyojellerin Arsenik gideriminde başarılı bir performans (%95) gösterdiğini belirtmiştir. Yeraltı sularında Arsenik, metaller ve anyonların adsorbsiyonunun çalışıldığı bir makalede (PEI)- destekli Fe^{3+} -bağlı poly-(HEMA-co-GMA) hibrit kolon kullanılmıştır. Arsenik %56,8-95,2 oranında giderilmiş, Li ve V gibi metallerin giderimi %90 üzerinde gerçekleşmiştir (Gürbüz vd., 2019).

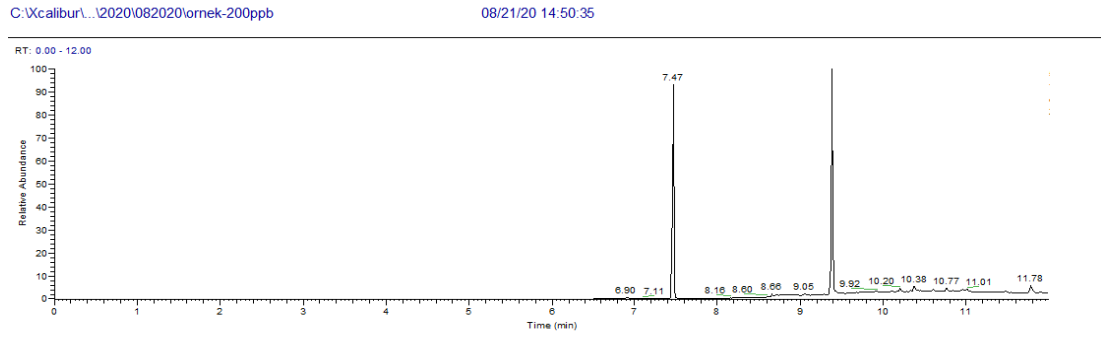
EPS nin metallere olan affinetesi pek çok literatürde gösterilmiştir örneğin EPS'nin etkileşimi, Zn^{+2} aerobik granüler çamur üzerine adsorbsiyonu işlemi sırasında değerlendirilmiştir. Aerobik granüllerin ağır metal giderimi (%78,88) için etkili bir biyosorbent olabileceği ve EPS benzeri maddelerin Zn^{+2} ile bağlamada önemli bir rol oynadığı sonucunu belirtmişlerdir (Wei vd., 2015). Bizim çalışmamızda Zn giderimleri %90 üzerinde olmuştur.

Yapılan başka bir araştırmada atık sulardaki gümüş iyonlarının tutulmasını sağlamak amacı ile PHEMA kriyojel hazırlanmış ve çalışma sonucunda kriyojellerin yüksek oranda Ag (%72,8) iyonlarını tuttuğu belirtilmiştir (Şarkaya vd., 2018).

Yapılan bir çalışmada jelatin içeren HEMA-GMA kriyojel diskler ile endüstriyel atık sulardaki fenolün giderimi için kullanmışlardır. Kriyojel disklerde jelatin kullanarak fenolün gideriminde %91 oranında giderim sağladığını tespit etmişlerdir (Soomro vd., 2016). Başka bir fenol adsorbsiyon çalışmasında süper gözenekli kriyojel kompozitlere nanoparçacıklı Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} bağlanarak fenol bileşiklerin ve boyar maddelerin giderimi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda giderim veriminin çok iyi olduğu belirtilmiştir (Şahiner vd., 2015).

4.3 Trifluralin Bulguları

Sularda yaptığımız adsorbsiyon çalışmaları sonrasında en iyi sonuç elde ettiğimiz 5 nolu kolon ile sentetik Trifluralin çözeltisinden 50-100-200 ppb konsantrasyondaki örnekleri çalışılmıştır. Çalışma sonunda Trifluralin, %92-93-93 oranında sentetik ortamından biyomembran adsorbsiyonu ile uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.11). Farklı su bileşenlerinin olduğu gerçek su örneklerinde adsorbsiyon oranının düşeceği öngörülmüştür. Trifluralin GC kromatografisi Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Trifluralin GC kromatografisi.

EPS ile Pestisit içeren atıksuların arıtımı ile ilgili herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Fakat pestisit içeren atıksu arıtımında bir siyanobakteri türü olan *Synechocystis* sp. ve *Phormidium* sp. ile yapılan bir tez çalışmasında, insektisitlerden “İmidakloprid” (IMI) ve preemerjans herbisit grubundan “Knockdown 48 SL” giderimi değerleri laboratuvar koşullarında ve BG 11 besiyerlerinde geliştirilen kültürlerde incelenmiştir. Farklı pestisit konsantrasyonlarındaki IMI ile yapılan çalışmada en yüksek giderim miktarı *Synechocystis* sp. mikroorganizmasında %87, *Phormidium* sp. da ise %69, ve KD 48 SL ile yapılan çalışmada en yüksek giderim *Synechocystis* sp.’de %57, *Phormidium* sp. da ise %47 görülmüştür.

Tania vd. (2019) tarafından yapılan bir araştırmada adsorpsiyonu yüksek kapasiteli kriyojeller ile fitotoksik ilaçların giderimi ile makro gözenekli, metakrilikasit ve 2hidroksietil metakrilat kriyojeller ile çalışmışlardır. Yapılan çalışmada kriyojel materyaller mekanik özellikleri iyi, yüksek şişme oranına ve sisplatin (%50) için yüksek afiniteye sahip özellikler göstermiştir. Deneysel sonuçlar kriyojelin ilaç üretilen fabrikalarda ve hastane atık sularında bu durumun adsorbant olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Song vd. (2013) tarafından tetrasiklinin hücre dışı polimerik maddeler ile arasındaki etkileşimiyle antibiyotiklerin giderimi araştırılmış

ve bu antibiyotik grubu üzerindeki EPS ile etkileşime girdiklerinde birlikte bir kompleks oluşturdıkları bulunmuştur. Tetrasiklinin baskılanmış Nanopartikül gömülü kriyojel sentezi ile ilgili doktora çalışmasında, PHEMA MIP kriyojelin antibiyotiklerdeki etken madde olan Tetrasiklin moleküllerine karşı yüksek afinite gösterdiği belirtilmiştir (Yeşilova, 2019).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, bir bakteri türü olan *Arthrospira maxima* (A. Maxima) dan elde edilen ve hücre dışı polimerik yapılar (Ekstraselüler Polimerik Madde, EPS) olarak isimlendirilen farklı fonksiyonel gruplara sahip yapılar HEMA ve glisidil metakrilat ile muamele edilerek EPS katkılı polimerik membranlar hazırlanmış ve daha sonra fonksiyonel gruplara Fe^{3+} metali immobilize edilmiştir. Sorbent olarak kullanılan Fe^{3+} takılı EPS katkılı biyomembranların farklı türdeki kirleticilere karşı adsorpsiyon performansları incelenmiştir.

Ankara Çayı ve Tatlar A.A.T. çıkışıda dahil olmak üzere 4 örnekleme noktasında su ve sediment örneklemleri alınmıştır. Numuneler Ocak, Temmuz ve Ekim aylarında yapılmıştır. Ocak ayı içinde yapılan ölçümlerde EPS katkılı, Fe^{+3} bağlı HEMA kriyojellerimizin ağır metal adsorbsiyonlarının çok iyi olmadığı görülmüştür. Bu nedenden dolayı Temmuz ayında yapmış olduğumuz örneklemlerde 3 farklı biyomembran hazırlanmıştır. Bu konfigürasyonlar ile ağır metal ve kirleticiyi tutma oranlarını arttırma hedeflenmişti. Özellikle 4 ve 5 nolu biyo-membran kolonlar ile daha iyi sonuçlar kaydedilmiştir. Kolonlardan ilki yine HEMA katkılı kriyojel, diğeri ise AAM (Akrilamidamin) katkılı kriyojel kolondur. Ocak ayında yapılan analizlerde pH 7,45-7,36, Temmuz ayı içinde 7,50-7,55 ve Ekim ayında 6,62-6,4-6,96-6,38 olarak ölçülmüştür. Bu değerler SKKY Çizelge 3.1’de belirtilen limitler (6-9) arasında kaldığı görülmüştür. İletkenlik değerleri 1250 μ S/cm, 1188 μ S/cm olarak ölçülmüştür. İletkenlik değerleri 700-3000 μ S/cm aralığında olduğundan dolayı tarımsal sulamada kullanılan 2. Sınıf sulama suyu kalitesine sahiptir. 1 ve 2 nolu kolonlarda KOI giderimleri %88,93-60,18-35,5-54,41 olarak ölçülmüştür. Kolon 3,4, ve 5’te giderimler %90-%100 arasında ölçülmüştür. Kolon 3 ve kolon 4’ün yapılarında akrilamidin olması, kolon 5’in yapısında EPS’nin olması dolayısıyla daha yüksek giderim verimi gözlenmiştir. BOI, yağ ve gres 1 ve 2 nolu kolonlarımızda yüksek oranda giderilmiştir. Aynı şekilde kolon 3,4 ve 5’te de yüksek giderim verimi gözlenmiştir. Fosfatta 1 ve 2 nolu kolonlarda giderim verimleri %100-98,05 aralığında olmuştur. Kolon 3,4 ve 5’te giderim verimleri %60 ile %100 aralığında olmuştur. Bunun sebebi 3,4 ve 5 nolu kolonlarımızdaki demir miktarının %50 oranında azaltılmasından ötürü olduğu düşünülmektedir. Fosfatlar demir iyonları üzerinden giderilmekte demir miktarı %50 oranında azaltıldığı için fosfat

giderimi buna bağılı olarak bir miktar düşmüştür (Kolon 1 ve 2'ye kıyasla). Nitratlarda oksijen içermesi ve demir iyonlarına karşı yüksek ilgisinden dolayı kolonlardan büyük oranda giderilmiştir. Genel olarak yapısında oksijen bulunan grupların (PO_4 , NO_3^- , SO_4^-) demir iyonlarına karşı yüksek ilgisi vardır. Bundan dolayı da yüksek oranda uzaklaştırılmıştır. Kadmiyum da 1 ve 2 nolu kolonlarda %39,27-%32,62 arasında giderim sağlanmıştır. Kolon 3,4 ve 5'te yüksek oranda giderim verimleri elde edilmiştir. Florida negatif yüklü olduğu ve pozitif yüklere karşı bir ilgisi olduğundan dolayı 1 ve 2 nolu kolonlarda %78-%100 arasında giderim olmuştur. Kolon 3, 4 ve 5'te ise bu oran %35 seviyelerine düşmüştür. Bunun sebebi ise 3, 4 ve 5 nolu kolonları %50 oranında küçültüp demir oranının da yarıya inmesine bağlamaktayız. 1 ve 2 nolu kolonlarda Flor, Klor, Brom gibi halojenler yapısında pozitif yüklü liganda bir afinite göstererek ortamdan uzaklaştırılmıştır. Yapısında negatif yüklü baskın olan iyonlar üzerinde demirin ligand olarak kullanıldığı kolonlara yüksek afinite göstermiştir. Bazı iyonların tutulumunda düşüklük görülmüştür. Bu da örnekleme yapılan noktaların ortam pH'sının farklılığına bağlanmıştır. Kolon 1 ve 2'de pozitif yüklü olan iyonların (Cd, Pb, Fe, Cr, Cu, Zn) kolon 3, 4 ve 5'e göre çok yüksek giderim veriminin olmadığı görülmüştür. Bu da aktif olarak kullanılan demir ligandına bağlanmıştır. Giderimin %30 civarında olması da ortamdaki EPS gruplarındaki aktif gruplara bağlanmıştır. Kolon 3'ün yapısında akrilamidin olması, kolon 4'ün yapısındaki akrilamid ve demir kolon 5'in yapısındaki HEMA ve EPS'nin olması dolayısıyla daha yüksek verim gözlenmiştir. Atıksulardan farklı türdeki kirliliklerin gideriminde yapısında Fe^{3+} gibi katyonik bir ligandı bulunan ve yapısında anyonik ligand olarak bulunan kolonların yüksek giderim gösterdiği tespit edilmiştir.

Sularda yaptığımız analiz çalışmalarında en iyi verimi 5 nolu kolonda elde ettik. 5 nolu kolon ile Trifluralin farklı konsantrasyondaki örnekleri üzerinde çalışılmıştır. Çalışma sonunda Trifluralin, %92-92-93 oranında sentetik ortamından biyomembran adsorbsiyonu ile giderilmiştir. Farklı su bileşenlerinin olduğu gerçek su örneklerinde adsorbsiyon oranının düşeceği öngörülmüştür.

Kriyojellerin en önemli özelliği bu jellerin süper makro gözenekli oluşudur. Gözenek boyutu ayarlanabilir ve farklı faktörlerle kontrol edilebilir. Birbiri ile bağlantılı gözenekler sayesinde kriyojeller kullanılarak herhangi bir direnç ve geri akış

KAYNAKLAR

- Abdel-Halim H., Shehata A. ve El-Shahat F., 2003. Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials, *Water Res*, 37, 7, 1678-83.
- Abdullah N., Yusof N., Lau W.J., Jaafar J. ve İsmail A.F., 2019. Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane Technologies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17-38.
- Akikol, İ., 2005. Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Akkaya, C. ve Kulga, D., 2001. Su ve toprak kaymaları yönetiminde havza yönetim modelinin önemi, İzmir III Ulusal Hidroloji Kongresi.
- Akyüz, E., 2015. Çevre sorunları ve insan hakları ilişkisi, *Akademik Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 3, 15, 427- 436.
- Alavanja, M.C.R, Ross M.K. ve Bonner M.R. 2013. Increased cancer burden among pesticide applicators and others due to pesticide exposure. *Cancer Journal for Clinicians*, 63, 2, 120-142.
- Altınbilek, D., 2000. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü DSİ Bülteni, 463, 2.
- Andaç, M., Galaev, I.Y. ve Denizli, A., 2016. Affinity based and molecularly imprinted cryogels: Applications in biomacromolecule purification, *J. Chromatogr. B.*, 1021, 69–80.
- Anonim 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 31 Aralık 2004/25687 sayılı Resmi Gazete, Başbakanlık Basımevi, Ankara.
- Ardıç, C., 2013. İçme suyundaki nitrat konsantrasyonunun insan sağlığı üzerine oluşturduğu risklerin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Arvidsson, P., Plieva, F.M., Lozinsky, V.I., Galaev, I.Y. ve Mattiasson, B., 2003. Direct chromatographic capture of enzyme from crude homogenate using immobilized metal affinity chromatography on a continuous supermacroporous adsorbent, *Journal of Chromatography A Abbreviation*, 986, 2, 275-290.
- Asaroğlu M., 2009. Ankara ili sınırları içindeki bazı yüzey suyu kaynaklarında pestisit kalıntı düzeylerinin araştırılması, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Atıcı, T. ve Ahiska, S., 2005. Pollution and Algae of Ankara stream, *Gazi University Journal of Science*, 18 (1), 51-59.

- Atıcı, T., 1997. Sakarya nehri kirliliği ve algler, *Ekoloji Çevre Dergisi*, Sayı: 24: 28-32.
- ATSDR, 2007. Agency for toxic substances and disease registry, Toxicological Profile for Lead. Atlanta, Georgia, USA.
- Aysan, H., 2014. Doğal mineral (şabazit) kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile sudan krom vı ve nikel giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Balamurugan, A. ve Lee, H., 2015. Aldoxime-derived water-soluble polymer for the multiple analyte sensing: consecutive and selective detection of Hg²⁺, Ag⁺, ClO⁻, and cysteine in aqueous media. *Macromolecules*, 48, 12, 3934–3940.
- Baran, N.Y., Acet, Ö. ve Odabaşı, M., 2017. Efficient adsorption of hemoglobin from aqueous solutions by hybrid monolithic cryogel column, *Materials Science and Engineering*, 73, 15-20.
- Barlas, H., 2002. Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar, İstanbul.
- Baydemir, G., Bereli, N., Andaç, M., Say, R., Galaev, I.Y. ve Denizli, A., 2009. Bilirubin recognition via molecularly imprinted supermacroporous cryogels, *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, 68, 33-38.
- Bayram, Y., 2018. Bitki koruma ürünleri ve makinelerinin mevcut durumu, denetimi ve işleyiş pratiği, 293-305. In: *Teoriden Pratiğe Kimyasal Mücadele* Ed: Nevzat Birişik. T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Ankara.
- Bebiano, M.J., 1994. Involvement of metallothionein in cadmium accumulation and elimination in the clam *Ruditapes decussata*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 53:726-732.
- Becker A., Katzen F., Pühler A. ve Lelpie, L., 1998. Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 145-152.
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T. ve Garcia, J., 2001. Organic matter removal from wastewaters with manure, household waste or sewage sludge, *Process Biochemistry*, 37, 257-265.
- Berillo, D.A., Caplin, J.L., Cundy, A.B. ve Savina, I.N., 2019. A cryogel-based bioreactor for water treatment applications. *Water Res.* 153, 324–334.
- Bishop, P.L., Zhang, T.C. ve Fu, Y.C., 1995. Effects of biofilm structure, microbial distributions and mass transport on biodegradation processes, *Water Science and Technology*, 31, 1, 143-152.
- Bitton, G., 1999, *Wastewater Microbiology*, Wiley-Liss, New York, 578.

- Boland, E.D., Matthews, J.A., Pawlowski, K.J., Simpson, D.G., Wnek, G.E. ve Bowlin, G.L. 2004. Electrospinning collagen and elastin: preliminary vascular tissue engineering, *Frontiers in Bioscience* 9, 1422-1432.
- Bound, J.P. ve Voulvoulis, N., 2004. Pharmaceuticals in the aquatic environment a comparison of risk assessment strategies. *Chemosphere*, 56, 1143-1155.
- Calazans G.M.T., Lopes C.E., Lima R.M.O.C. ve Franc FP., 1997. Antitumor activities of levans produced by *zymomonas mobilis* strains, *Biotechnol Lett*, 19, 19-21.
- Cao, L., Yuan, X.Z., Li, H., Li, C.Z., Xiao, Z.H., Jiang, L.B., Huang, B.B., Xiao, Z.H., Chen, X.H. ve Wang, H., 2015. Complementary effects of torrefaction and copelletization: energy consumption and characteristics of pellets. *Bioresour. Technol.* 185, 254-262.
- Carter, K.P., Young, A.M. ve Palmer, A.E., 2014. Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems, *Chem. Rev.* 114, 4564–4601.
- Challouf, R., Trabelsi, L., Ben Dhieb, R., El Abed, O., Yahia, A., Ghazzi, K., Ben Ammar, J., Omran, H. ve Ben Ouada, H., 2011. Evaluation of cytotoxicity and biological activities in extracellular polysaccharides released by cyanobacterium *Arthrospira platensis*, *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 54, 4, 831-838.
- Cho, E.S., Kim, J., Tejerina, B., Hermans, T.M., Jiang, H., Nakanishi, H., Yu, M., Patashinski, A.Z., Glotzer, S.C., Stellacci, F. ve Grzybowski, B.A. 2012. Ultrasensitive detection of toxic cations through changes in the tunnelling current across films of striped nanoparticles. *Nature Materials*, 11, 978-985.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poulios, I. ve Mantzavinos, D., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769-776.
- Comte, S., Guibaud, G. ve Baudu, M., 2006. Biosorption properties of extracellular polymeric substances EPS resulting from activated sludge according to their type: soluble or bound, *Process biochemistry*. 41, 4, 815-823.
- Comte, S., Guibaud, G. ve Baudu, M., 2006. Relations between extraction protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties: part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods. *Enzyme Microb Technol* 38, 237–245.
- Croue, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D. ve Leenheer, J.A., 2003. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology* 37, 2, 328–336.

- Curutiu C., Lazar V. ve Chifiriuc MC., 2017. Pesticides and antimicrobial resistance: from environmental compartments to animal and human infections. 373-392.
- Çakıcı, H., 2007, Yavaş kum filtresinde biyolojik denitrifikasyonla içme sularında nitrat giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Sivas.
- Çakmak, B., Yıldırım, M. ve Aküzüm,T., 2008, Türkiye’de tarımsal sulama yönetimi, sorunlar ve çözüm önerileri. TMMOB. 2. Su Politikaları Kongresi. 215-224.
- Çakmak, O., 2007, Eskişehir ilinde yeraltı ve yüzeysel sulardaki nitrat kirliliğinin kirlletici kaynakları göz önünde bulundurularak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Çebi, Ü.K, Çakır, R. ve Tok, H.H., 2019. Tarla koşullarında uygulanan trifluralin herbisidinin toprakta taşınımı ve birikimi, Toprak Bilimi ve Besleme Dergisi, 7, 1, 1 – 9.
- Damalas, C.A. ve Eleftherohorinos, I.G., 2011. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators, International Journal of Environmental Research and Public Health, 5.
- Daughton, C.G. ve Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change, Environmental Health Perspectives, 107, 6, 907-938.
- David Tin Win, Than Myint Myint ve Tun Sein., 2003. Lead removal from industrial waters by water hyacinth. AU J. T., 6, 4, 187-192
- De Philippis, R., Margheri, M. C., Materassi, R. ve Vincenzini, M., 1998. Potential of unicellular cyanobacteria from saline environments as exopolysaccharide producers. Appl Environ Microbiol 64, 1130–1132.
- Deeppa T, Lakshmi G, Lakshmi P. ve Sreekanth S., 2011. Ecological effects of pesticides. In: Stoytcheva M, ed. Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management. Rijeka: InTech; p.327-36.
- Delattre, C., Pierre, G., Laroche, C. ve Michaud, P., 2016. Production, extraction and characterization of microalgal and cyanobacterial exopolysaccharides, Biotechnology advances. 34, 7, 1159-1179.
- Denizli, A. ve Küfrevioğlu, Ö.İ., 2009. Protein kromatografisi ve yeni nesil polimerik sistemler. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Divrikoğlu, F.,1994. Azotlu atıksuların arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M.O.C. ve Ekwurugwu, J.N., 2007. Heavy metal pollution and human biotoxic effects, *International Journal of Physical Sciences*, 2, 5, 112- 118.
- Dürüst, N., Dürüst, Y., Tuğrul, D. ve Zengin, M., 2004. Heavy Metal Contents of *Pinus Radiata* Trees of İzmit, Turkey, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 16, No. 2, 1129-1134.
- Edebali, S., 2010. Sulu çözeltilerden krom iyonlarının uzaklaştırılmasında sorpsiyon ve sorpsiyon – mikrofiltrasyon hibrit sisteminin uygulanması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Efe, H., 2015. Lizozim adsorpsiyonu için yeni nesil kriyojellerin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Egemen, Ö., 2006. Su kalitesi. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, 14, 6, 150, Bornova-İzmir.
- Egemen, Ö., 2011. Su kalitesi 7. Baskı, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Yayın No:14, 150, Bornova-İzmir.
- Emerson J.L., Pierce E.C. ve McGrath. J.P., 1980. The chronic toxicity of compound 36352, triXuralin, given as a component of the diet to Fischer 344 rats for two years. Studies R-87 and R97, submitted by Elanco Products Co., division of Eli Lilly Co., as cited in IRIS and discussed in Peer Review of TriXuralin by the Toxicology Branch Peer Review Committee, April 11, 1986 memorandum from R. Bruce Jaeger.
- Fınçur, N.L., Krstić, J.B., Šibul, F.S., Šojić, D.V., Despotović, V.N., Banić, N.D., Agbaba, J.R. ve Abramović, B.F., 2017. Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products, *Chemical Engineering Journal*, 307, 1105-1115.
- Fitzgerald W.F. ve Lamborg, C.H., 2007. Marine biogeochemical cycling of mercury, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2, 641–662.
- Fiyadh S., AlSaadi M., Jaafar W., AlOmar M., Fayaed S., Mohd N., Hin L. ve Shafie A., 2019. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes, *Journal of Cleaner Production*, 230, 783-793.
- Flemming, H.C. ve Wingender, J., 2001a. Relevance of microbial extracellular polymeric substances, EPSs, ePart I: structural and ecological aspects. *Water Science Technology, Journal of the International Association*, 43, 1-8.
- Flemming, H.C. ve Wingender, J., 2001b. Relevance of microbial extracellular polymeric substances, EPSs, ePart II: technical aspects. *Water Science Technology, Journal of the International Association*, 43, 9-16.
- Flemming, H.C. ve Wingender, J., 2010. The biofilm matrix. *Nat. Rev. Microbiol.* 8, 623.

- Freedman, B., 1995. Environmental ecology, the ecological effects of pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press.
- Giger, W., Alder, A. C., Golet, E. M., Kohler, H. P. E., McArde, C. S., Molnar, E., Siegrist, H. ve Suter, M. J. F., 2003. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. *Chimia, Aarau*, 57, 485–491.
- Girgin, H.D., 2019. Atık suların bor ayırımı için kompozit kriyojel sistemin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gloaguen, V., Morvan, H. ve Hoffmann, L., 1995. Released and capsular polysaccharides of Oscillatoriaceae, Cyanophyceae, Cyanobacteria, *Arch Hydrobiol Suppl Algol Stud* 78, 53–6.
- Goel J, Kadirvelu K, Rajagopal C. ve Kumar Garg V., 2005. Removal of lead II by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies. *J Hazard Mater*, 125, 1-3, 211-20.
- Gökçay, C.F., 2008. Endokrin bozucular, *Güncel Pediatri*, 6, 76-82.
- Gugliandolo, C., Maugeri, T.L., Caccamo, D. ve Stackebrandt, E., 2003. *Bacillus aeolus* sp. nov. a novel thermophilic, halophilic marine *Bacillus* species from Eolian Islands, Italy, *Systematic and Applied Microbiology*, 26, 2, 172-176.
- Guha, S. ve Jaffé, P.R., 1996. Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environmental Science & Technology*, 30, 2, 605-611.
- Güler, S., 2004. Dünya'da ve Türkiye'de gübre tüketiminde yaşanan gelişmeler. In: Karaman MR, Brohi A R (eds) Türkiye 3. Ulusal Gübre Kongresi, Tarım-Sanayi-Çevre, 11-13 Ekim 2004, Tokat, 47-54.
- Günel, G. ve Kılıcı, A., 2015. Ankara şehri 1924 haritası: eski bir haritada Ankara'yı tanımak, *Ankara Araştırmaları Dergisi* 3,1, 78-104.
- Gürbüz, F., Akpınar, Ş., Özcan, S., Acet, Ö. ve Odabaşı, M., 2019. Reducing arsenic and groundwater contaminants down to safe level for drinking purposes via Fe³⁺-attached hybrid column. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191, 12.
- Gürbüz, M.G., 2006. Bakır(II) ve Nikel(II) İyonlarının Enteromorpha prolifera' ya biyosorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Hai, F.I., Yamamoto, K. ve Lee, C.H., 2014. Membrane biological reactors: Theory, modeling, design, Management and Applications to Wastewater Reuse. IWA Publishing, London.

- Hajizadeh, S., Kirsebom, H., Leistner, A. ve Mattiasson, B., 2012. Composite cryogel with immobilized concanavalin A for affinity chromatography of glycoproteins. *J. Sep. Sci.*, 35, 2978–2985.
- Hamlin, H.J., 2006, Nitrate toxicity in Siberian sturgeon *Acipenser baeri*, *Aquaculture*. 253, 688-693.
- Hibiya, K., Nagai, J., Tsuneda, S. ve Hirata, A., 2004, Simple prediction of oxygen penetration depth in biofilms for wastewater treatment, *Biochemical Engineering Journal*, 19, 61-68.
- Hitzfeld, B., Lampert, C., Späth, N., Mountfort, D., Kaspar, H. ve Dietrich, D., 2000. Toxin production in cyanobacterial mats from ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica. *Toxicon*, 38, 1731-1748.
- Holling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P. F., Ingerslev F. Holten Lutzhoft H. C. ve Jorgensen S. E., 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment, A Review, *Chemosphere*, 36, 357-394.
- Horiguchi H., Teranishi, H., Niiya, K., Aoshima, K., Keiko, A., Terutaka, K., Nobuo S. ve Minoru, K., 1994. Hypoproduction of erythropoietin contributes to anemia in chronic cadmium intoxication: clinical study on Itai-itai disease in Japan, *Arch Toxicol*, 68: 632-636.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T. ve Ventura, F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Wateres*, 45, 1432-1442.
- Jeffries, M. ve Mills, D., 1990. *Freshwater Ecology: Principles and application*, Belhaven Press, London.
- Jiang, L., Yuan, X., Xiao, Z., Liang, J., Li, H., Cao, L., Wang, H., Chen, X. ve Zeng, G., 2016a. A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: energy input and pellet properties. *Energy Convers. Manag.* 126, 509-515.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., 2006. metallerin çevresel etkileri-I. www.metalurji.org.tr/dergi/dergi136/d136_4753.pdf Erişim tarihi: 01.02.2004.
- Kaplan Can, H., Gürbüz, F. ve Odabaşı, M., 2019. Partial characterization of cyanobacterial extracellular polymeric substances for aquatic ecosystems. *Aquatic Ecology*, 53,3, 431-440.
- Kathuria, N., Tripathi. A., Kar, K.K. ve Kumar.A., 2009. *Acta Biomater* 406– 418.
- Kavoshchian, M., 2015. Bilirubin Uzaklaştırılması için HSA takılı phema kriyojellerin hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

- Keskin, T.E., 2009, Nitrate and heavy metal pollution resulting from agricultural activity: a case study from Eskipazar, Karabuk, Turkey, *Environmental Earth Sciences*. 61, 703-721.
- Kirsebom, H., Topgaard, D., Galaev, I.Y. ve Mattiasson, B., 2010. Modulating the porosity of cryogels by influencing the nonfrozen liquid phase through the addition of inert solutes. *Langmuir*, 26, 16129–16133.
- Kitazawa H., Toba T., Itoh, T., Kumano, N., Adachi, S. ve Yamaguchi, T., 1991. Antitumoral activity of slime-forming, Encapsulated *Lactococcus lactis* subsp. *cremoris* Isolated from Scandinavian ropy sour milk, viili, *Animal Science Technology*, 62, 277-283.
- Ko, E.J., Kim, K.W, Kang, S.Y., Kim, S.D., Bang, S.B., Hamm, S.Y. ve Kim, D.W., 2007. Monitoring of environmental phenolic endocrine disrupting compounds in treatment effluents and river waters, Korea, *Talanta*, 73, 4, 674–683.
- Kodesova R, Kocarek M, Kodes V, Drabek O, Kozak J. ve Hejtmankova K., 2011. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *Journal of Hazardous Materials* 186, 540–550.
- Korkusuz. E.A.. Beklioğlu. M. ve Demirer. G.N., 2005. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey, *Ecological Engineering*, 24, 3, 187-200.
- Kris-Etherton, P.M., Hecker, K.D., Bonanome, A., Coval, S.M., Binkoski, A.E., Hilpert, K.F.A., Griel E. ve Etherton, T.D., 2002. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. *American J. Med.*, 113,9, 71-88.
- Kumar, A., Plieva, F.M., Galaev, I.Y. ve Mattiasson, B., 2003, Affinity fractionation of lymphocytes using a monolithic cryogel, *Journal of Immunological Methods*, 283, 185-194.
- Kumar, T., 2012. Microbial extracellular polymeric substances production, isolation and applications, *IOSR Journal of Pharmacy*, 2, 2, 276-281.
- Kurniawan T., Chan G., Lo W. ve Babel S., 2006. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, 118, 1–2, 83-98.
- Lee I.Y., Seo W. T., Kim G. J., Kim M. K., Ahn S. G., Kwon G. S. ve Park Y. H., 1997. Optimization of fermentation conditions for production of exopolysaccharide by *Bacillus polymyxa*, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 16, 2, 71-75.
- Lee, M.M., 2007. Endocrine disrupters, A Current Review of Pediatric Endocrinology, 109-18.

- Leng, L., Yuan, X., Shao, J., Huang, H., Wang, H., Li, H., Chen, X. ve Zeng, G., 2015a. Study on demetalization of sewage sludge by sequential extraction before liquefaction for the production of cleaner bio-oil and bio-char. *Bioresour. Technol.* 200, 320-327.
- Leng, L.J., Yuan, X.Z., Huang, H.J., Wang, H., Wu, Z.B., Fu, L.H., Peng, X., Chen, X.H. ve Zeng, G.M., 2015b. Characterization and application of bio-chars from liquefaction of microalgae, lignocellulosic biomass and sewage sludge. *Fuel Process. Technol.* 129, 8-14.
- Levchuk Í., Marquez J. ve Sillanpaa M., 2018. Removal of natural organic matter NOM from water by ion exchange – A review, *Chemosphere*, 192, 90-104.
- Li, C., Cabassud, C., Reboul, B. ve Guigui, C., 2015. Effects of pharmaceutical micropollutants on the membrane fouling of a submerged MBR treating municipal wastewater: Case of continuous pollution by carbamazepine. *Water Research*, 69, 183-194.
- Li, J., Xu, N.S. ve Su, W.W., 2003. Online estimation of stirred-tank microbial photobioreactor cultures based on dissolved oxygen measurement. *Biochem. Engin. J.* 14, 51-65.
- Lozinsky, V. I., Galaev, I. Y., Plieva, F. M., Savina, I. N., Jungvid, H. ve Mattiasson, B., 2003. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest, *Trends in Biotechnology*, 21, 10, 445-451.
- Lozinsky, V.I., 2002. Cryogels on the basis of naturel and synthetic polymers: preparation, Properties and Application. *Russian Chemical Reviews*, 71, 489-511.
- Lozinsky, V.I., 2018. Cryostructuring of polymeric systems. 50. cryogels and cryotropic gel-formation: terms and definitions. 4, 3, 77;105.
- McCluggage, D., 1991. Heavy Metal Poisoning, *NCS Magazine*. Published by The Bird Hospital, CO, U.S.A. www.cockatiels.org/articles/Diseases/metals.html.
- Me´ndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R. A., Pe´trier, C., Esplugas, S., Gimenez J. ve Pulgarin. C., 2009. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes, *Water Research* 43, 3984-3991.
- Meng, L. Xi, J.Y. ve Yeung, M., 2016. Degradation of extracellular polymeric substances EPS extracted from activated sludge by low-concentration ozonation. *Chemosphere*, 147, 248-255.
- Mensah P, Palmer C. ve Muller W., 2014. Lethal and sublethal effects of pesticides on aquatic organisms: the case of a freshwater shrimp exposure to Roundup. In: Larramendy ML, Soloneski S, eds. *Pesticides - Toxic Aspects*. In Tech; p.163-85. ed from activated sludge by low-concentration ozonation. *Chemosphere* 147, 248-255.

- Metzler, M. ve Pfeiffer, E., 2001. Chemistry of natural and anthropogenic endocrine active compounds. In: Metzler M ed. The handbook of environmental chemistry, Endocrine Disruptors Part 1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.63-80.
- Mohan Dinesh, Pittman Jr. ve Charles U., 2006. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water Journal of Hazardous Materials, B137, 762–811.
- Mondal, M.K., 2009. Removal of Pb II ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. Journal of environmental management, 90,11, 3266-3271.
- Moore M.T, Lizotte R.E, Knifht S.S, Smith S. ve Copper C.M., 2007. Assessment of pesticide contamination in three Mississippi Delta oxbow lakes using *Hyaella azteca*, Chemosphere 67, 11, 2184-2191.
- Moss, B., Stephen, D., Alvarez, C., Becares, E., Van de Bund, W. ve Collings, S.E., 2003. The determination of ecological status in shallow lakes-a tested system, ECOFRAME, for implementation of the European Water Framework Directive. Aquat Conservation Mar Freshw Ecosyst, 13, 507–549.
- Nas B., Taylan D., Ateş H., Argun E. ve Yel E., 2017. Treatment alternatives for micropollutant removal in wastewater, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 5, 2, 133-143.
- Nielsen, P.H. ve Jahn, A., 1999. Extraction of EPS, in Microbial extracellular polymeric substances, Springer, 49-72.
- Novotny, V., 2003. Water Quality, Diffuse pollution and watershed management, John Wiley&Sons, Inc.
- Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J.A., Maldonado, M.I., Gasso, R., 2007. Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system, Catalysis Today, 129, 69-78.
- Ortega Mendez, J.A., Herrera, Melian, J.A., Arana, J., Dona Rodrigez, J.M. ve Gonzalez Diaz, O., 2015. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenolformaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques, Applied Catalysis, B, 163, 63-73.
- Öncel, P., 2013. İlaç salımı için moleküler baskılanmış kriyojel membranlar, Yüksek lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Öncüler, C., 1995. Tarımsal zararlılarla savaş yöntemleri ve ilaçları, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova-İzmir.
- Önnby, L., 2013. Water treatment using cryogel-based adsorbents - Targeting environmental pollutants at low concentrations. Department of Biotechnology, Lund University.

- Özkan, G., 2009, Endüstriyel bölge komşuluğunda kıyıs alandaki hava kalitesi; muallimköy’de partikül maddede ve topraktaki ağır metal kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Koceli.
- Papancea, A., Valente, A.J.M. ve Patachia, S., 2010. PVA cryogel membranes as a promising tool for the retention and separation of metal ions from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 3, p. 1567-1573.
- Pazı İ, Gönül L.T. ve Küçüksezgin F., 2013. Pesticide and PCB residues in biotic and abiotic environment in Lake Bafa. *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 30, 4, 175-182.
- Pengfu, L., Harding, S.E. ve Liu, Z., 2001. Cyanobacterial exopolysaccharides: their nature and potential biotechnological applications. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 18,1, 375-404.
- Perez, J.P.H., Cabarcos, E.L. ve Ruiz, B.L., 2006. The application of methacrylatebased polymers to enzyme biosensors. *Biomolecular Engineering*, 23, 233- 245.
- Pink, D.H., 2006. Investing in tomorrow's liquid gold, URL Adres:<http://finance.yahoo.com/columnist/article/trenddesk/3748> Erişim tarihi: 01.03.2019.
- Plieva, F.M., Galaev, I.Y. ve Mattiasson, B., 2007. Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications, *Journal of separation science*. 30, 11, 1657-1671.
- Plieva, F.M., Karlsson, M., Aguilar, M.-R., Gomez, D., Mikhalovsky, S. ve Galaev, I.Y., 2005. Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels, *Soft Matter*. 1, 4, 303-309.
- Querejeta G.A, Ramos L.M, Hughes E.A, Vullo D, Zalts A. ve Montserrat J.M., 2014. Environmental fate of trifluralin, procymidone and chlorpyrifos in small horticultural production units in Argentina. *Water, Air, & Soil Pollution* 225, 1952.
- Richmond, A., 1986. Outdoor mass cultures of microlagae, A. Richmond Editör, *Handbook of Microlagal Mass Cultures of Microalgae*, CRC Press, INC., Boca Raton, Florida, 285-329.
- Richmond, A., 1988. *Micro-Algal biotechnology, Spirulina*. Cambrige university press, pp:103.
- Saltabaş, Ö., 1998. Ağır metallerin cansız biyokütle ile uzaklaştırılmasına etki eden faktörler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Samsunlu, A., 2008. Çevre mühendisliği kimyası, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Schreuder-Gibson, H., Gibson, P., Senecal, K., Sennett, M., Walker, J., Yeomans, W., Ziegler, D. ve Tsai, P., 2002. Protective textile materials based on electrospun nanofibers. In 39th International Man-made Congress, Dornbirn/Austria.
- Sheng G.P., Yu H.Q. ve Li X.Y., 2006. Stability of sludge flocs under shear conditions: Roles of extracellular polymeric substances, EPS, Biotechnology and Bioengineering, 93, 1095–1102.
- Shi, Y.J., Xing, S.F., Wang, X.H. ve Wang, S.G., 2013. Changes of the reactor performance and the properties of granular sludge under tetracycline TC stress. Bioresource Technology 139, 170-175.
- Skerfving, S. ve Bergdahl, I.A., 2007. Handbook on the Toxicology of Metals. Ed.: Academic Press, Inc, Chapter 31.
- Song, C., Sun, X., Xing, S., Xia, P. F., Shi, Y.J. ve Wang, S.G., 2014. Characterization of the interactions between tetracycline antibiotics and microbial extracellular polymeric substances with spectroscopic approaches. Environ Sci Pollut Res 21, 1786–1795
- Soomro, R., Perin, I., Memon, N., Bhanger, M.I. ve Denizli, A., 2016. Gelatin-loaded p(HEMA-GMA) cryogel for high-capacity immobilization of horseradish peroxidase, Artif Cells Nanomedicine Biotechnology 44, 1708–1713.
- Şahiner, N. Seven, F. ve Al-lohedan, H., 2015. Superporous Cryogel-M (Cu, Ni, and Co) Composites in Catalytic Reduction of Toxic Phenolic Compounds and Dyes from Wastewaters, Water, Air, & Soil Pollution, 226,4, 122.
- Şarkaya, K., Bakhshpour, M. ve Denizli, A., 2018. Ag⁺ ions imprinted cryogels for selective removal of silver ions from aqueous solutions. Separation Science and Technology, 54,18, 2993-3004.
- Şengül, F., 1987. Atıksularda fosfor arıtımı, Uluslararası Çevre’87 Seminer Bildirileri, İstanbul, 547-555.
- T.C. Resmi Gazete, Su kirliliği kontrolü yönetmeliği, 31.12.2004, 25687.
- Tavernier P., Portais J. C., Nava Saucedo J. E., Courtois J., Courtois B. ve Barbotin J. N., 1997. Exopolysaccharide and poly-b-hydroxybutyrate coproduction in two rhizobium meliloti strains, Applied Environ Microbiol, 63, 21-26.
- Ternes, T. ve Joss, A., 2007. Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management, IWA Publishing, UK.

- Ternes, T., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Glude, B., Preuss, G., Wilme, U. ve Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science & Technology - ACS Publications*, 36, 3855–3863.
- Tok, H.H., 1997. Çevre kirliliği, Trakya Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü Yayınları, Tekirdağ.
- Trabelsi, L., M'sakni, N.H., Ouada, H.B., Bacha, H. ve Roudesli, S., 2009. Partial characterization of extracellular polysaccharides produced by cyanobacterium *Arthrospira platensis*, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14, 1, 27-31.
- Tuncaboylu, D.C. ve Okay, O., 2010. Hierarchically macroporous cryogels of polyisobutylene and silica nanoparticles, *Langmuir*, 26, 10, 7574-7581.
- Türetgen, İ., 2005, Su sistemlerinde mikrobiyal biyofilm oluşumunun incelenmesi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ucun H, Bayhana Y.K, Kaya Y, Cakici A. ve Algur O.F., 2003. Biosorption of lead II from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Desalin.* 154, 3, 233-8.
- Vardhan K., Kumar P. ve Panda R., 2019. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives, *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197.
- Vergili, İ., Kaya, Y., Gönder, Z.B. ve Barlas H., 2005. İlaç aktif maddelerinin sucul çevrede bulunuşları, davranışların ve etkileri *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 4, 284-291.
- Wang, Z.W., Wu, Z.C., Ying, X. ve Tian, L.M., 2008b. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: membrane foulant and gel layer characterization. *Journal of Membrane Science* 325, 1, 238–244.
- Wei, D., Li, M., Wang, X., Han F., Li, L., Guo, J. ve Ai, L., 2016. Extracellular polymeric substances for Zn II binding during its sorption process onto aerobic granular sludge, *Journal of Hazardous Materials*, 301, 407–415.
- Xiong, H., Zou, D., Zhou, D., Dong, S., Wang, J. ve Rittmann, B.E., 2017. Enhancing degradation and mineralization of tetracycline using intimately coupled photocatalysis and biodegradation ICPB, *Chemical engineering journal*, 316, 7-14.
- Yağmur, B., Hakerlerler, H ve Kılınç, R., 2003. Gübreler ve insan sağlığı. *Çiftçi Dergisi* sayı:2, 7, 14084.

- Yalpani M. ve Sandford P. A., 1987. Commercial polysaccharides: recent trends and developments. In: Yalpani M., editor, Industrial Polysaccharides Genetic Engineering, Structure/Property Relations and Applications. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 311-35.
- Yang, C.Y., Wu D.C. ve Chang, C.C., 2007. Nirate in drinking water and risk of death from colon cancer in Taiwan, Environment international. 33, 649-653.
- Yee, N., Fein, J.B., ve Daughney C.J., 2000. Experimental study of the pH, ionic strength, and reversibility behavior of bacteria–mineral adsorption.
- Yeşilova, E., 2019. Tetrasiklin baskılanmış nanopartikül gömülü kriyojel sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon parametrelerinin incelenmesi, Doktora tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Yetişkin B., 2015. Mekanik olarak dayanıklı tek-, çift- ve üç-ağ yapıları fibroin kriyojellerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıldırım, M. ve Çakmak, B., 1999. Sulama ve çevre kirliliği. 7. Kültür Teknik Kongresi, 253-259.
- Yılmaz, M., 2006. Bazı Bacillus türlerinin ekzopolisakkarid (EPS) üretimi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde.
- Young, R.A., 2005. Toxicity profiles: toxicity summary for cadmium, risk assessment information system, RAIS, University of Tennessee, URL Adres: rais.ornl.gov/tox/profiles/cadmium.shtml Erişim tarihi: 13.03.2019.
- Yu, T., Lei, Z. ve Sun, D.Z., 2006. Functions and behaviors of activated sludge extracellular polymeric substances (EPS): a promising environmental interest, Journal of Environmental Sciences, 18, 420-427.
- Zarouk, C., 1966. Contribution à l'étude d'une cyanophycée. Influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de Spirulina maxima (Setch. et Gardner) Geitler, Ph. D. Thesis, University of Paris, France.
- Zhang, F.S., Nriagu, J.O. ve Itoh, H., 2005. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. Water Research 39, 389–395.
- Zhu, L., Zhou, J.H., Lv, M.L., Yu, H.T., Zhao, H. ve Xu, X.Y., 2015. Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE, Chemosphere 121, 26-32.
- URL-1< <http://www.tusam.net/makaleler.asp?id=928&sayfa=0>>, Erişim tarihi: 04.06.2007
- URL-2< <https://www.imo.org>.2008>, Erişim tarihi: 22.03.2008

URL-3< http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1027>, Erişim tarihi:
01.03.2019.

URL-4<[https:// www.ab.gov.tr />](https://www.ab.gov.tr/), Erişim tarihi: 10.12.2005

URL-5<[https:// www.tarimsalpazarlama.com/makale.php?id=3051](https://www.tarimsalpazarlama.com/makale.php?id=3051)>, Erişim
tarihi:13.01.2009

URL-6<<https://www.bku.tarim.gov.tr/>>, Erişim tarihi: 10.12.2018.

URL-7<<http://www.toxipedia.org/display/toxipedia/Trifluralin>>, Erişim tarihi:
05.04.2015.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Şahin AKPINAR

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Ön lisans : Selçuk Üniversitesi, Gülnar M.Y.O. Harita ve Kad.,1991-1993

Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 2013-2017

Yüksek Lisans : Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği A.B.D., 2017-2020

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler

1. Gurbuz, F., Akpınar, Ş., Ozcan, S., Acet, Ö. ve Odabaşı, M., 2019. Reducing arsenic and groundwater contaminants down to safe level for drinking purposes via Fe³⁺-attached hybrid column. Environmental Monitoring and Assessment,191, DOI - 10.1007/s10661-019-7862-9