



**ERGENE HAVZASINDAKİ YÜZEYSEL SULARDA
PERFLOROOKTAN SÜLFONAT (PFOS) VE
PERFLOROOKTANOİK ASİT (PFOA)
BİLEŞİKLERİNİN KONSANTRASYON TAYİNİ VE
ARITILABİLİRLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ayşenur ÖZVARDARLI

Doktora Tezi

**Çevre Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ
2020**

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**ERGENE HAVZASINDAKİ YÜZEYSEL SULARDA
PERFLOROOKTAN SÜLFONAT (PFOS) VE PERFLOROOKTANOİK
ASİT (PFOA) BİLEŞİKLERİNİN KONSANTRASYON TAYİNİ VE
ARITILABİLİRLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Ayşenur ÖZVARDARLI

ÇEVRE BİLİMLERİ VE TEKNOLOJİLERİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

TEKİRDAĞ-2020

Her hakkı saklıdır.



Bu tez TÜBİTAK tarafından 118Y065 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

Doktora Tezi

ERGENE HAVZASINDAKİ YÜZEYSEL SULARDA PERFLOROOKTAN SÜLFONAT (PFOS) VE PERFLOROOKTANOİK ASİT (PFOA) BİLEŞİKLERİNİN KONSANTRASYON TAYİNİ VE ARITILABİLİRLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Ayşenur ÖZVARDARLI

Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Bilimleri ve Teknolojileri Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Gerek evsel/kentsel gerekse endüstriyel atık suların, arıtıldıktan sonra alıcı su ortamlarına herhangi bir olumsuz etki olmadan deşarj edilebilmeleri için, su kaynaklarında miktarları giderek artan kalıcı organik kirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesi gerekmektedir. Birleşmiş Milletler Çevre Programı-UNEP tarafından hazırlanan ve kalıcı özellik göstermeleri sebebiyle çevre ve insan sağlığını olumsuz olarak etkileyen maddelerin kullanılmasına yasaklama ve sınırlama getiren Kalıcı Organik Kirleticilere ilişkin Stockholm Sözleşmesi, 23 Mayıs 2001 tarihinde imzalanan ve 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe giren küresel nitelikli bir anlaşmadır. Bu sözleşmeye ülkemiz 12 Ocak 2010 tarihi itibarıyla taraf olmuştur. Ülkemizde “Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği” kapsamında PFOS ve türevleri, yerüstü su kaynakları için öncelikli maddeler olarak belirlenmiş ve bu kimyasallara çevresel kalite standardı getirilmiştir. Ergene Havzası’nda toplam 1500’e yakın sanayi tesisi ve işletme bulunmaktadır ve bu tesislerin yaklaşık 700’e yakını su kullanan ve atık su oluşturan tesislerdir. Tekstil atık suyu başta olmak üzere birçok atık suyun içinde bulunan PFOS ve PFOA kirleticilerinin başta Çorlu ve Çerkezköy olmak üzere bölgedeki yüzeysel su kaynaklarında da tespit edilmesi beklenmektedir. Bu bileşiklerin Ergene Havzası’ndaki su ortamlarında hangi seviyelerde olduğuyla ilgili kapsamlı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu projede, endüstriyel faaliyetler ile yoğun bir şekilde kirletilmiş bulunan Ergene Havzası’ndaki yüzeysel suların (Çorlu ve Çerkezköy Bölgeleri) kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde, her mevsimde 2 kere olmak üzere numune alınmış ve PFOA ve PFOS konsantrasyonları tayin edilmiştir. Bu kirleticilerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde BS ISO 25101-2009 ekstraksiyon metodu ve LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır. Bu kimyasalların giderimi için sentetik numuneler hazırlanarak, Aktif Karbon Adsorpsiyonu, Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon ve Nanofiltrasyon yöntemleri ile PFOS ve PFOA giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda, bu kirleticilerin giderimi için toz aktif karbon ile yapılan çalışmaların daha iyi sonuç verdiği ve giderim verimlerinin %90’ın üzerinde olduğu; nanofiltrasyon ile giderim verimlerinin değişik membranlar için farklı basıçlarda %50-90 arasında değiştiği; farklı persülfat dozlarında ve farklı sıcaklıklarda sülfat radikali ile oksidasyon çalışmaları sonunda ise, PFOS kirleticisinin hiç giderilemediği, PFOA kirleticisinin de 2 saatlik oksidasyon süresi sonunda yaklaşık % 50 giderildiği ve 5 saat sonunda verimin %90’lara ulaştığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Öncelikli Kirleticiler, Ergene Havzası, PFOS/PFOA, Arıtma Alternatifleri

2020, 131 Sayfa

ABSTRACT

PhD Thesis

QUANTITATIVE DETERMINATION OF PERFLUOROOCTANE SULFONATE (PFOS)
AND PERFLUOROOCTANOIC ACID (PFOA) COMPOUNDS IN SURFACE WATERS
IN ERGENE WATERBASIN AND EVALUATION OF THE TREATABILITY OF THESE
COMPOUNDS

Ayşenur ÖZVARDARLI

Tekirdağ Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

It is necessary to discharge treated domestic or industrial wastewater into receiving water environment by eliminating any adverse effect arising from persistent organic pollutants of which its concentration have been increasing in water sources. Stockholm Convention is a global treaty on Persistent Organic Pollutants (POPs), that was signed on 23 May 2001 and entered into force 17th May 2004. Turkey became a part of this convention on 12 January 2010. In our country PFOS and its derivatives have been identified as specified pollutants for surface water resources within the context of "Surface Water Quality Management Regulation". There are approximately 1500 industrial plants and enterprises in the Ergene Basin, and nearly 700 of these facilities are water-consuming and wastewater-generating. These PFOS and PFOA pollutants, which are found in wastewater, especially in textile wastewater, are expected to be present in surface water resources in Çorlu and Çerkezköy Region. There is no comprehensive study on the concentrations of these compounds in water environments in the Ergene Basin. In this project, samples were taken from surface waters (Çorlu and Ergene Rivers) in the Ergene Basin, which was heavily polluted by industrial activities, in winter, spring and summer seasons, twice in each season and PFOA/PFOS concentrations were determined. BS ISO 25101-2009 extraction method and LC-MS/MS were used to determine the concentration of these pollutants. Synthetic samples were prepared for the removal studies of these chemicals and for that Activated Carbon Adsorption, Sulfate Radical Based Oxidation and Nanofiltration methods were performed. The results of the study revealed that powder activated carbon for the removal of these pollutants yielded better results and the removal efficiencies were above 90%. The removal efficiencies with nanofiltration ranged between 50-90% using different membranes. At the end of the oxidation with sulphate radical at different persulphate doses and different temperatures studies, it was found that PFOS pollutant could not be removed at all, PFOA pollutant was removed by 50% after 2 hours of oxidation time and the yield reached 90% after 5 hours.

Keywords: Priority Pollutants, Ergene River Basin, PFOS/PFOA, Nanofiltration, Sulphate Radical-Based Oxidation, Activated Carbon Adsorption.

2020, 131 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGE DİZİNİ.....	v
ŞEKİL DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TEŞEKKÜR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Perfloroalkil Bileşiklerin Özellikleri	1
1.2. Perfloroalkil Bileşiklerin Kullanım Alanları	1
1.3. Perfloroalkil Bileşiklerin Kullanımına Karşı Alınan Tedbirler	2
1.4. Perfloroalkil Bileşiklerine Alternatif Olarak Üretilen Bileşikler.....	4
1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	6
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	8
2.1. PFAS Kirleticilerinin Özellikleri	8
2.2. PFAS Kontaminasyonu	10
2.3. PFAS Bileşiklerine Maruz Kalma Yolları	14
2.4. PFAS Bileşiklerinin Sağlık Üzerine Etkileri	16
2.5. Risk Değerlendirmesinde Epidemiyolojik Veriler	19
2.6. Aktif Karbon ile PFOS - PFOA Adsorpsiyonu	24
2.6.1. Adsorpsiyon İzotermi	32
2.6.2. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	33
2.7. Sülfat Radikali Bazlı PFOS - PFOA Oksidasyonu	34
2.8. Nanofiltrasyon Membranları ile Arıtma	37
2.8.1. Giderme Verimi	38
2.8.2. Konsantrasyon Polarizasyonu.....	39
2.8.3. Membran Tıkanması.....	40
2.8.4. Nanofiltrasyon ile PFOS-PFOA Giderimi.....	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	47
3.1. Numune Alma Noktaları.....	47
3.2. Numune Toplama	48
3.3. Kullanılan Reaktifler ve Ölçüm Yöntemi	48

3.4. Aktif Karbon ile Adsorpsiyon	54
3.5. Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon	55
3.6. Nanofiltrasyon Membranları ile Filtrasyon	55
3.7. Nanofiltrasyon ve Aktif Karbon Kombinasyonu	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	59
4.1. LC-MS/MS Ölçümleri	59
4.1.1. Kromatografik Tanımlama	63
4.1.2. Metodun Analitik Performansı	64
4.2. PFOS/PFOA Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi	65
4.2.1. Mevsimsel değerlendirme.....	65
4.2.2. Mekansal değerlendirme.....	72
4.2.3. Ölçüm Sonuçlarının Çevresel Kalite Standartları İle Karşılaştırılması.....	73
4.2.4. Elde Edilen Sonuçların Literatür Verileri İle Karşılaştırılması	76
4.2.5. Genel Değerlendirme.....	78
4.3. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılabilirlik Sonuçları.....	79
4.3.1. Adsorpsiyon İzotermi	82
4.3.2. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	84
4.4. Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon ile Arıtılabilirlik Sonuçları	86
4.5. Nanofiltrasyon Membranları ile Arıtılabilirlik Sonuçları	90
4.6. Nanofiltrasyon ve Aktif Karbon Kombinasyonu ile Arıtılabilirlik Çalışmaları	106
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	108
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ	121

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 2.1. PFOS ve PFOA bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri.....	9
Çizelge 2.2. Farklı ülkelerde insan kanında tespit edilmiş PFOS konsantrasyonları.....	12
Çizelge 2.3. NHANES biyoizleme datalarından elde edilen, kan serumunda tespit edilen PFOS/PFOA kirleticilerinin geometrik ortalamaları.....	18
Çizelge 2.4. İnsanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan PFAS çalışmalarından elde edilen datalardan ATSDR'nin elde ettiği bulgular.....	22
Çizelge 3.1. MRM Dataları.....	53
Çizelge 3.2. Sterlitech marka nanofiltrasyon filtrelerinin özellikleri.....	56
Çizelge 4.1. Yüzeysel su numunelerinde mevsimsel PFOS konsantrasyonları (ng/L).....	66
Çizelge 4.2. Yüzeysel su numunelerinde mevsimsel PFOA konsantrasyonları (ng/L).....	66
Çizelge 4.3. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği-PFOS ve türevleri ÇKS değerleri.....	73
Çizelge 4.4. Literatürde yüzeysel sularda tespit edilen PFOS/PFOA konsantrasyonları.....	77
Çizelge 4.5. PFOS ve PFOA kirleticilerinin temas süresine bağlı giderim verimleri.....	80
Çizelge 4.6. PFOS ve PFOA kirleticilerinin adsorban dozuna bağlı giderim verimleri.....	81
Çizelge 4.7. Freundlich izotermi için sabitler.....	84
Çizelge 4.8. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonu için kinetik parametreler (t=120 dk, C0= 500 µg/L, m= 0,1g/L, pH= 3).....	84
Çizelge 4.9. Sülfat radikali bazlı oksidasyonda sıcaklığın PFOA giderimine etkisi.....	87
Çizelge 4.10. Temas süresi ve sıcaklığın PFOA giderim verimine etkisi.....	88
Çizelge 4.11. Persülfat dozlarının ve temas süresinin PFOA giderim verimine etkisi.....	89

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. PFOA ve PFOS bileşiklerinin kimyasal yapısı	8
Şekil 3.1. Numune alma noktaları	47
Şekil 3.2. Numunelerin ekstraksiyon aşamaları	50
Şekil 3.3. MeOH ile elde edilen kromatogram	52
Şekil 3.4. Enjeksiyonlar arası blank numunesine ait kromatogram	52
Şekil 3.5. Acetonitril ile elde edilen kromatogram.....	52
Şekil 3.6. Enjeksiyonlar arası blank numunesine ait kromatogram	53
Şekil 3.7. Nanofiltrasyon düzeneği.....	57
Şekil 4.1. PFOA molekülünün yavru iyonlarını gösteren kromatogram.....	60
Şekil 4.2. PFOS molekülünün yavru iyonlarını gösteren kromatogram	60
Şekil 4.3. Saf suya 0,25-10 ppt aralığındaki konsantrasyonlarda PFOS PFOA standart mix eklenerek ekstrakte edilen numuneler ile elde edilmiş kalibrasyon eğrileri Sırasıyla PFOA ve PFOS.....	61
Şekil 4.4. Ultrasafsuya 10 ppt (ekstraksiyon sonrasında 10 ppb ye eşdeğer) spike yapılarak elde edilen kromatogram	62
Şekil 4.5. Yüzeysel numunesine ait bir kromatogram.....	63
Şekil 4.6. PFOS ve PFOA moleküllerine ait alıkonma zamanları	63
Şekil 4.7. PFOA LOD değerini gösteren kromatogram	64
Şekil 4.8. PFOS LOD değerini gösteren kromatogram.....	65
Şekil 4.9. Çerkezköy OSB-Giriş noktası örnekleme sonuçları	67
Şekil 4.10. Velimeşe noktası örnekleme sonuçları.....	67
Şekil 4.11. Deri-OSB noktası örnekleme sonuçları.....	68
Şekil 4.12. Çorlu bölgesinde alınan numunelerin mevsimsel karşılaştırması	69
Şekil 4.13. Bakırca noktası örnekleme sonuçları	70
Şekil 4.14. Algıda noktası örnekleme sonuçları	70
Şekil 4.15. Sevindikli noktası örnekleme sonuçları	71
Şekil 4.16. Çerkezköy bölgesinde alınan numunelerin mevsimsel karşılaştırması.....	71
Şekil 4.17. Örnekleme noktası bazında karşılaştırma-PFOS konsantrasyonları	73
Şekil 4.18. Örnekleme noktası bazında karşılaştırma-PFOA konsantrasyonları.....	73
Şekil 4.19. Yerüstü Su Kütlelerinin Sınıflandırma Şeması	75
Şekil 4.20. PFOS sonuçlarının yıllık ortalama ÇKS değerleri ile karşılaştırılması.....	76
Şekil 4.21. PFOA kirleticisinin adsorpsiyon ile temas süresine bağlı giderim verimi.....	80

Şekil 4.22. PFOS kirleticisinin Adsorpsiyon ile Temas Süresine Bağlı Giderim Veri	80
Şekil 4.23. PFOS-PFOA kirleticilerinin adsorpsiyon ile temas süresine bağlı giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	81
Şekil 4.24. Farklı adsorban dozlarında PFOA kirleticisine ait giderim verimi	82
Şekil 4.25. Farklı adsorban dozlarında PFOS kirleticisine ait giderim verimi.....	82
Şekil 4.26. Farklı adsorban dozlarında PFOA – PFOS kirleticilerine ait giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 4.27. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonu için Freundlich İzoterm Grafikleri (t=120 dk, C0= 500 µg/L, m= 0,1g/L, pH= 3)	83
Şekil 4.28. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonu için Pseudo Second Order Modeli Grafikleri (t=120 dk, C0= 500 µg/L, m= 0,1g/L, pH= 3)	85
Şekil 4.29. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonunda Elovich eşitliğin grafiği ((t=120 dk, C0= 500 µg/L, m= 0,1g/L, pH= 3).....	86
Şekil 4.30. Sülfat radikali bazlı oksidasyonda sıcaklığın PFOA giderimine etkisi.....	87
Şekil 4.31. Temas süresi ve sıcaklığın PFOA giderim verimine etkisi	89
Şekil 4.32. Persülfat dozlarının ve temas süresinin PFOA giderim verimine etkisi	90
Şekil 4.33. Persülfat dozlarının PFOA giderim verimine etkisi (Süre: 780 dk).....	90
Şekil 4.34. DL membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren safsu numunesi süzüntü akısının değişimi	92
Şekil 4.35. NF90 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren safsu numunesi süzüntü akısının değişimi.....	93
Şekil 4.36. NF270 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren safsu numunesi süzüntü akısının değişimi.....	94
Şekil 4.37. DL membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren yüzeysel su numunesi süzüntü akısının değişimi	95
Şekil 4.38. NF90 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren yüzeysel su numunesi süzüntü akısının değişimi	96
Şekil 4.39. NF270 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren yüzeysel su numunesi süzüntü akısının değişimi	97
Şekil 4.40. 5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF270 membranı ile giderme verimleri	99
Şekil 4.41. 0,5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF270 membranı ile giderme verimleri	99

Şekil 4.42. 5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF90 membranı ile giderme verimleri	100
Şekil 4.43. 0,5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF90 membranı ile giderme verimleri	100
Şekil 4.44. 5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın DL membranı ile giderme verimleri	101
Şekil 4.45. 0,5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın DL membranı ile giderme verimleri	101
Şekil 4.46. 3 farklı membran ile farklı basınçlarda PFOA giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	102
Şekil 4.47. 3 farklı membran ile farklı basınçlarda PFOS giderim verimlerinin karşılaştırılması.....	103
Şekil 4.48. Bakırca numunesine 5 ppm kirletici eklenerek 6 bar basınçta 3 farklı membranla arıtılması sonucu elde edilen giderme verimleri.....	105
Şekil 4.49. Bakırca numunesine 0,5 ppm kirletici eklenerek 6 bar basınçta 3 farklı membranla arıtılması sonucu elde edilen giderme verimleri.....	106
Şekil 4.50. Nanofiltrasyon ve Aktif Karbon Kombinasyonu ile edilen giderme verimleri....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR

ATSD	: Agency for Toxic Substances and Disease Registry
EFSA	: European Food Safety Authority
EPA	: Environmental Protection Agency
FOSA	: Perfluorooctane sulfonamide
HFPO-DA	: Hexafluoropropylene oxide dimer acid
IARC	: International Agency for Research on Cancer
LC MS/MS	: Liquid Chromatography Mass Spectrometry
OECD	: Organization for Economic Cooperation and Development
PFAA	: Perfluoroalkyl acids
PFAS	: Per- and Polyfluoroalkyl substances
PFBA	: Perfluorobutyric acid
PFBS	: Perfluorobutanesulfonic acid
PFC	: Perfluorinated chemicals
PFCA	: Perfluorinated carboxylic acid
PFDeA	: Perfluorodecanoic acid
PFHpA	: Perfluoroheptanoic acid
PFHxA	: Perfluorohexanoic acid
PFHxS	: Perfluorohexane sulfonic acid
PFNA	: Perfluorononanoic acid
PFOA	: Perfluorooctanoic acid
PFPeA	: Perfluoropentanoic acid
PFSA	: Perfluorosulfonic acids
PFOS	: Perfluorooctane sulfonic acid
PFOSA	: Perfluorooctane sulfonamide
PFUA	: Perfluoroundecanoic acid
POPs	: Persistent Organic Pollutants

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimi ile bana destek olan çok kıymetli danışman hocam Prof.Dr. Yalçın GÜNEŞ'e saygılarımı ve şükranlarımı sunarım. Enerjisi, bilgi birikimi ve inancıyla çalışmamın her aşamasında zorlukların üstesinden gelmenin yolunu gösteren sevgili arkadaşım, saygıdeğer hocam Doç.Dr. Asude HANEDAR'a; değerli zamanını ayırıp, bilgisi ve desteği ile her ihtiyaç duyduğumda yanımda olan danışman hocamın çok değerli eşi Doç.Dr. Elçin GÜNEŞ'e sonsuz teşekkürler.

Güler yüzünü ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Gül KAYKIOĞLU'na, arıtma çalışmalarında verdiği teknik destekten dolayı Sayın hocam Prof.Dr. Ali Rıza DİNÇER'e çok teşekkür ederim. Çalışmamda örnekleme noktalarının seçiminde destek veren, sevgisi ve enerjisi ile günümü keyifli geçirmeme vesile olan çalışma arkadaşım, can dostum Gıda Mühendisi Elif ŞENTÜRK'e en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Dünyanın en özverili iki güzel insanı biricik anneme ve babama minnettlerimi sunarım. Sevgisi ve sonsuz sabrı ile hayatıma değer katan kıymetli eşim Serkan ÖZVARDARLI'ya, hayatımın en güzel armağanları biricik yavrularım Enes ve Yusuf ÖZVARDARLI'ya yürek dolusu sevgiler.

Bu tez çalışmasındaki analizlerin gerçekleştirilebilmesi için gerekli mali destek TÜBİTAK 118Y065 no'lu proje tarafından sağlanmıştır.

Aralık, 2020

Ayşenur ÖZVARDARLI
Çevre Yüksek Mühendisi

1. GİRİŞ

1.1. Perfloroalkil Bileşiklerin Özellikleri

PFC (Perfluorinated chemicals) olarak adlandırılan PFAS (perfluoroalkyl substances) bileşikleri doğada kendiliğinden oluşmayan sentetik kimyasallardır. Güçlü karbon-flor bağlarından dolayı moleküller kimyasal olarak çok stabil ve biyolojik bozunmaya karşı oldukça dirençlidirler. İşlem görmüş yüzeylerdeki yüzey gerilimini azaltmak gibi bir üstünlüğünden dolayı ve son derece stabil olmalarından dolayı, 200'ün üstünde farklı ticari ve endüstriyel yüzey uygulama ürünlerinde tercih edilen yüzey aktif maddelerdir (Environmental Protection Agency [EPA], 2011). Perflorokarboksilik asitler (PFOA (perfluorooctanoic acid) gibi; C8 olarak da adlandırılmaktadır) ve Perflorosülfonatlar (PFOS gibi) gibi pek çok çeşidi mevcuttur. Güçlü karbon-flor bağları PFAS bileşiklerinde yer alan perfluoroalkil zincirinin son derece stabil ve nonreaktif olmasına neden olur. PFOS bileşiği, çok güçlü asitler ve yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve çevre ortamında bozunmaya uğramaz. Basit PFOS yapısı dayanıklıdır ve daha kompleks olan PFOS türevi kimyasallar, kullanım süresinde basit PFOS yapısına parçalanır. PFOS'ın yüzey aktif madde özelliği son derece düşük yüzey gerilimi sağlar. Perflorokarbon zinciri hem oleofobik hem de hidrofobiktir; bu yüzden su, yağ ve kiri iter ve elektriği izole eder (Persistent Organic Pollutants Review Committee [POPRC], 2016).

1.2. Perfloroalkil Bileşiklerin Kullanım Alanları

Yan zincirli florlu polimerler tekstil endüstrisinde oldukça geniş kapsamda kullanılmaktadır. Tüm mevsim giyilebilen kıyafetler, şemsiyeler, güneş şemsiyeleri, çadırlar, döşeme kumaşları, deri, ayakkabı, kilim, halı gibi ürünlerin üretiminde su, yağ ve lekeyi uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Florlu kimyasallar yine su geçirmeyen ve yağ geçirmeyen kağıt üretiminde kullanılmaktadır. PFOS türevleri de tabak, gıda kutuları, patlamış mısır ambalajı, pizza kutuları gibi gıda ile temas halinde olan uygulamalarda ve karton, konteyner, maske kâğıtları gibi gıda ile temasta olmayan uygulamalarda kullanılmaktadır. PFOS türevleri otomobil cilaları, alkali temizleyicileri, diş temizleyiciler, bulaşık makinası deterjanları, halı leke çıkarma ürünleri, araba yıkama ürünleri gibi çeşitli endüstriyel ve evsel temizlik ürünlerinde kullanılmaktadır. Aynı şekilde PFOS türevleri yüzey gerilimini azaltmak üzere çeşitli kaplama, boya ve vernik gibi maddelerde kullanılmaktadır. PFOS türevleri yağ ve maden endüstrisinde kaynaktan çekilen yağın ya da gazın geri kazanımını artırmak için ve bakır ve altın madenlerindeki cevherlerden metal geri kazanımını

artırmak için kullanılmaktadır. PFOS bazlı kimyasallar dijital kameralar, cep telefonları, yazıcılar, tarayıcılar, uydu iletişim sistemleri, radar sistemleri gibi pek çok elektrik ve elektronik ekipmanda kullanılmaktadır. 0,1 % Potasyum Perflorooctane sülfonate içeren hidrolik yağlar buharlaşmayı, yangını ve korozyonu önlemek amacıyla sivil ve askeri hava araçlarında 1970'lerden beri kullanılmaktadır. N-Ethyl perfluorooctane sulfonamide (EtFOSA; sulfluramid) hem yüzey aktif maddesi olarak hem de tropikal bölgelerde termitlere, hamamböceklerine ve diğer böceklere karşı ve Brezilya'da yaprak kemiren karıncalara karşı kullanılan bir pesitisittir. 2006 OECD araştırmalarına göre yılda 17 ton kadar sulfluramid insektisit olarak kullanılmaktadır. Sulfluramidin %10'u PFOS'a bozunmaktadır. Avrupa Birliği'nde PFOS artık insektisit olarak kullanılmamaktadır fakat Çin ve Brezilya'da kullanıldığı bilinmektedir. Video endoskoplar hastaları muayene etmek ve tedavi etmek için kullanılan cihazlardır ve bunların %70'i (yaklaşık 200.000 endoskop CCD renk filtresi (charged coupled device; digital görüntü almak için kullanılan bir teknoloji) az miktarda (150 ng) PFOS içermektedir. Teknik olarak artık PFOS içermeyen CCD filtreler üretilebilmektedir fakat halen 200.000 adet PFOS içeren endoskop mevcuttur. Yine cerrahi örtüler ve kıyafetler gibi medikal kumaşlarda yan zincirli florlu polimerler (PFAS- veya fluorotelomer-bazlı (meth)acrylate polymers and polyurethanes gibi) su, yağ ve lekeyi ayırmak için yüzeyleri modifiye etmek amacıyla kullanılmaktadırlar. PFOS ayrıca krom kaplama sanayinde yüzey aktif madde, ıslatıcı madde ve duman baskılayıcı olarak kullanılmaktadır. Florlu yüzey aktif maddeli yangın söndürme köpükleri, havalimanlarındaki ve petrol rafinerilerindeki sıvı yakıt yangınlarını söndürmede çok etkilidir ancak PFOS'ın direk olarak çevre ortamına bırakılmasına neden olur (POPRC, 2016).

1.3. Perfloroalkil Bileşiklerin Kullanımına Karşı Alınan Tedbirler

1960-1970'li yıllarda, endüstri ve tarım alanlarında kimyasal maddelerin ve pestisitlerin kullanımının önemli ölçüde artış göstermesi ve bu maddelere düşük dozlarda dahi maruz kalmanın kansere, merkezi ve periferik sinir sisteminde hasara, immün sistem hastalıklarına, üreme bozukluklarına ve gelişim geriliğine yol açtığı bilimsel olarak kanıtlanması sonucu, uluslararası bir farkındalık gelişmiştir ve "Kalıcı Organik Kirleticiler" olarak adlandırılan kimyasalların kullanımına sınırlama getirilmesi ya da üretiminin durdurulması konusu gündeme gelmiştir. Kalıcı Organik Kirleticiler, çevre ortamlarında bozunmaya karşı direnç gösteren, canlı organizmalarda biyobirikim gösteren, insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkiler gösteren bu kimyasal bileşiklerin kullanımının azaltılması ve

çevreye salınımının elimine edilmesi için uluslar arası arenada ivedi global bir hareket başlamıştır (Earth Negotiations Bulletin, 2013).

Birleşmiş Milletler Çevre Programı-UNEP tarafından hazırlanan ve kalıcı özellik göstermeleri sebebiyle çevre ve insan sağlığını olumsuz olarak etkileyen maddelerin kullanılmasına yasaklama ve sınırlama getiren Kalıcı Organik Kirleticilere ilişkin Stockholm Sözleşmesi, Türkiye'nin de aralarında olduğu 125 ülke tarafından 23 Mayıs 2001 tarihinde imzalanan ve 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe giren küresel nitelikli bir anlaşmadır. Amacı, insan sağlığını ve çevreyi Kalıcı Organik Kirletici Maddelerin zararlı etkilerinden korumaktır. Toplam 184 ülkenin taraf olduğu sözleşmeye ülkemiz, 12 Ocak 2010 tarihi itibarıyla taraf olmuştur. Bu sözleşmede yer alan 12 kimyasal maddeye 2010 yılında 9 adet ve 2011 yılında 1 adet olmak üzere 10 farklı kimyasal madde daha eklenmiştir. 2010 yılında listeye eklenen kimyasallar arasında PFOS ve türevleri de yer almaktadır (Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Kimyasallar Yönetimi Dairesi Başkanlığı [CYGM], 2018). Bu listeye eklenen diğer kimyasallarla birlikte kalıcı organik kirleticilerin sayısı 2019 yılı itibarıyla 35 olmuştur. PFOS ve tuzları ile perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOS-F) bu sözleşmenin Ek B (sınırlama getirilenler) kısmında yer almaktadır. Stockholm Sözleşmesinin taraflarının katıldığı 4. toplantıda, PFOS ve tuzlarının ve PFOS-F bileşiğinin, anlaşmanın 3. Bölüm Ek B'de belirtildiği üzere kabul edilebilir amaçlar ve spesifik istisnalar dışında üretiminin ve kullanımının, tüm taraflarca elimine edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu toplantıda PFOS, PFOS tuzları ve PFOSF'in impregnasyon, kaplama, metal kaplama, yangın söndürme köpüğü ve benzeri uygulamalarda yüzey aktif maddesi olarak kullanımına alternatif ürünler tartışılmış, fakat mevcut alternatiflerin ideal olmadığı, ekonomik ve teknik açıdan PFOS'a eşdeğer olmadığı ve çevre ve sağlık açısından zararlı olabileceği belirtilmiştir (Stockholm Convention Persistent Organic Pollutants [SCPOPs], 2013). Stockholm Sözleşmesinin Ek A kısmına PFOA, bu molekülün tuzları ve PFOA türevleri eklenmiştir. Ayrıca PFHxS (Perfluorohexane sulfonic acid) bu listeye eklenmesi önerilen ve inceleme komitesinin gündeminde olan diğer kimyasallardan biridir (SCPOPs, 2019).

Stockholm Sözleşmesinin taraflarının katıldığı 9. toplantıda, PFOS ve tuzlarının ve PFOSF'un (perfluorooctane sulfonyl fluoride) üretimi ve kullanımında artık "spesifik istisnalar" ibaresinin kaldırılması tavsiye edilmiştir. Kabul edilebilir amaçlar için kullanımında da sadece yaprak kesici karıncalar için pestisit olarak sulfüramid kullanımını tavsiye etmiştir. Bu toplantıda PFOS, tuzları ve PFOSF içeren yangın söndürme köpüklerinin

kullanımına yasak getirilmesi, ithalat ve ihracatının yasaklanması ve çevreye zarar vermeyecek şekilde uzaklaştırılması için en geç 2022 yılının sonuna kadar süre verilmiştir (POPRC, 2019).

Sözleşme kapsamında, kalıcı organik kirleticilere ilişkin bir ulusal uygulama planı hazırlanması ve bu planın periyodik olarak güncellenmesi, söz konusu kimyasalların stoklarının ve salınımlarının azaltılması veya ortadan kaldırılmasına yönelik önlemlerin alınması, sözleşme kapsamında verilen özel muafiyetlerin kaydının tutulması ve verilerin düzenli olarak sözleşme sekreteryasına raporlanması, kamuoyunun bilgilendirilmesi, bilinçlendirilmesi ve eğitim faaliyetleri, yerine getirilmesi gereken yükümlülükler arasındadır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı [CSB], 2012).

1.4. Perfloroalkil Bileşiklerine Alternatif Olarak Üretilen Bileşikler

3M firması 2002 yılında gönüllü olarak PFOS üretimini yavaş yavaş kullanımdan kaldırarak yerine daha kısa zincirli perflorinli kimyasallar üretmeye başlamıştır. Amerika'da gönüllü olarak askıya alınan üretimden sonra, 2003 yılında PFOS ve PFOS-F üretimi Çin'de başlamıştır. 2006 yılında Çin'deki PFOS-F üretimi yılda 200 tonu geçmiştir ve bunun 100 tonu Brezilya ve Avrupa Birliği üyeleri olmak üzere birçok ülkeye ihraç edilmiştir. 2003 yılında Almanya 60 tondan ve İtalya 20 tondan daha az PFOS üretimi gerçekleştirmiştir. 2006 yılında Amerika'daki yıllık PFOS kullanımının 8 tondan daha az olduğu ve İrlanda'nın aynı yıl sadece 10 kg ithal ettiği belirtilmiştir. Tahminlere göre PFOS türevlerinin üretimi için temel kimyasal olan PFOS-F üretimi 1970-2002 yılları arasında 96.000 tondur. Japonya, ABD ve Avrupa'daki florokimyasal üreticileri PFOS ve PFOA'ya bozulan C8-perflorotelomerin 2015'e kadar elimine edilmesi için gönüllü olarak fikir birliğinde bulunmuşlardır (SCPOPs, 2013).

PFOS'a alternatif olarak en çok kullanılan florotelomerler, PFCA (perfluoroalkyl carboxylic acids) bileşiğinin öncü molekülüdür. Daha önce tercih edilen C3-fluorotelomerler olmasına rağmen bu bileşiğin bozularak, uzak yerlere taşınma özelliği olan PFOA'ya parçalandığı görülmüştür. Bu yüzden AB, Japonya ve ABD gönüllü olarak PFOA'nın ve PFOA'ya ayrılan kimyasalların 2015'e kadar elimine edilmesi konusunda EPA'nın çalışmalarına katkı vermek hususunda fikir birliğinde bulunmuşlardır. PFOS ve türevlerinin tehlikeli olduğu ve herhangi bir bozunma göstermediği için çevreye bırakıldığında ortamda çok uzun bir süre bozunmadan kalacağı bilinmektedir. Bu toplantıda, son depo alanının su

ortamları olduğu muhtemel olan bu bileşiğin üretimi ve kullanımı hakkında sınırlama getirilmesinin önemi konuşulmuştur (SCPOPs, 2013). Ne yazık ki PFOS/ PFOA ve bu bileşiklerin tuzları gibi PFAS'ların biyolojik toksisitesi ve çevredeki olumsuz etkileri dolayısıyla üretimden yavaş yavaş kaldırılması, florokimyasal endüstrisinin bu kimyasalların yerine geçebilecek başka kimyasallar üretmesi ile sonuçlanmıştır. Bunlardan birisi perfluoroether karboksilik asit sınıfından olan ve ticari ismi GenX olan HFPO-DA (heptafluoropropylene-oxide-dimer-acid)'tir (EPA, 2018).

Genx, yüksek performanslı floropolimerleri PFOA kullanmadan üretmek için kullanılan bir yardımcı kimyasal prosesin ve kimyasalın ticari ismidir ve bu teknoloji DuPont tarafından 2009 yılında üretilmiştir. Genx teknolojisi ile bağlantılı olan en önemli kimyasallar HFPO dimer asit ve onun amonyum tuzudur. Bu kimyasal proses 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoicacid (FRD-903) kullanarak, 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoate (FRD-902) ve heptafluoropropyl 1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether (E1) üretir. GenX terimi aynı zamanda HFPO dimer asiti ve onun amonyum tuzunu (hexafluoropropylene oxide) ifade etmek için de kullanılır (EPA, 2018). 2018 yılından itibaren Avrupa'da Genx üretiminin 10-100 ton/yıl olduğu belirtilmiştir. PFOA üretimi durdurulduktan sonra Amerika'da üretimi artan Genx, Kuzey Karolina'da Cape Fear nehrine deşarj edilmiş ve bölgedeki yüzeysel sularda ve içme sularında tespit edilmiştir. Kuzey Karolina'da Sağlık ve İnsan Servisi Departmanı içme sularında HFPO-DA için 140 ng/L sınır değeri belirlemiştir. 2018 yılının sonlarında HFPO-DA bileşiği de içme sularında belirlenecek diğer PFAS'lara eklenerek EPA'nın Metot 537.1 listesine dahil edilmiştir (Mullin vd., 2019).

Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) 4 karbonlu PFAS'tır ve US üreticileri tarafından üretimine gönüllü olarak son verilen PFOS'ın yerine geliştirilmiş bir kimyasaldır. PFBS de çevrede yüzeysel sularda, içme sularında ve halı ve halı temizleme ürünlerinde, zemin cilaları ve gıda paketleri gibi tüketici ürünlerinde tespit edilmiştir (EPA, 2018).

PFOS ve PFOA bileşiklerinin üretiminin azaltılarak durdurulması kararından sonra üreticiler bu bileşikleri, kendi deyimleriyle daha az toksik ve daha az biyobirikime yol açan benzer kimyasallarla değiştirmeye başlamalarına rağmen, bu kimyasalların PFAS bileşiklerinden bu anlamda farklı olduğunu gösteren kimyasal özelliklerine ve toksisitelerine ilişkin kamu ile paylaşılmış herhangi bir bilgi mevcut değildir. Ayrıca bu bileşiklerin bilinen PFAS bileşiklerine dönüşebileceğine dair bilgiler mevcuttur. Aynı zamanda yeni üretilen bu

bileşiklerin etkisinin daha az olduğu ve dolayısıyla daha fazla miktarda kullanılması gerektiği ayrı bir endişe konusudur (Food and Water Watch [FWW], 2019).

PFAS bileşiklerinin geçmişi ile ilgili önemli tarihler şu şekilde sıralanabilir;

- 1938- Dr Plunket tarafından PTFE keşfedildi.
- 1949- Dr Plunket'in çalıştığı DuPont firması TEFLON markasını piyasaya sürdü.
- 1956- 3M firması Scotchguard markalı koruyucu satmaya başladı.
- 1962- FDA (Food and Drug Administration) Teflon markalı PTFE mutfak eşyalarının kullanımına izin verdi
- 1967-FDA gıda paketlenmede kullanılan Zonyl ürününün kullanımını onayladı.
- 1976-Taves vd. kanda PFOA tanımladı.
- 1978-3M firması çalışanlarının kanında PFOA tespit edildiğini açıkladı.
- 1984-Washington yakınlarında yerel içme suyu kaynağında PFOA tespit edildi.
- 1988-3M firması, EPA'ya insan kanı numunelerinde florlu kimyasalların varlığını rapor etti.
- 2000-EPA C8 bazlı kimyasalların üretimini azaltmaya gittiğini duyurdu.
- 2002-EPA C8 ile bağlantılı olarak ortaya çıkan hastalıkları inceledi ve SNUR (significant new use rules) yayımladı
- 2003-EPA üreticilerle yasal tedbirler onay işlemi başlattı.
- 2006-EPA ve 8 büyük firma 2010/2105 PFOA yönetim programı başlattı.
- 2009- PFOS ve bağlantılı kimyasalllar Dirençli Organik Kirleticilerle ilgili olan Stockholm Sözleşmesinin Ek B kısmında yer aldı.
- 2010-Üretimden kaynaklanan PFOS/PFOA emisyonu ve ürün miktarındaki seviyeleri %95 oranında azaltıldı (Lindstrom, Stynar ve Libelo, 2011).
- 2015-Emisyondan ve ürünlerden uzun zincirli PFC'ların elimine edilmesi için çalışmalar yapılmaya başlandı.
- 2016- Amerika'da Cape Fear nehrine yakın içme suyu arıtma tesisinde yüksek konsantrasyonda Genx bileşiği tespit edildi.

1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

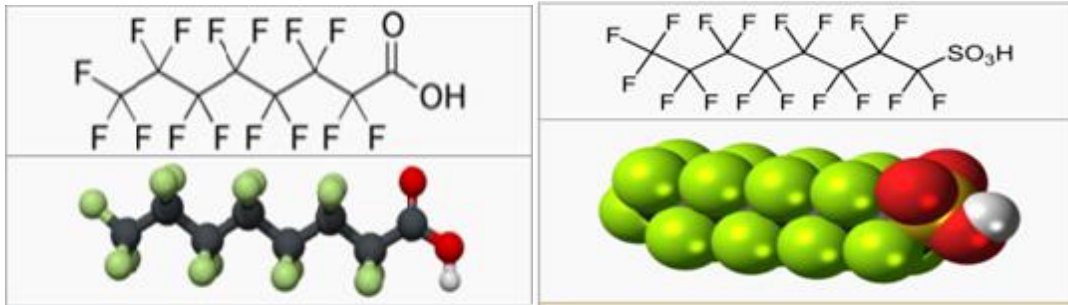
Bu araştırmanın amacı, 700'e yakını su kullanan ve atık su oluşturan tesisler olmak üzere toplam 1500'e yakın sanayi tesisi ve işletmenin yer aldığı Ergene Havzasının Çorlu ve Çerkezköy bölgelerindeki yüzeysel su kaynaklarında PFOS ve PFOA kirleticilerinin

konsantrasyonlarının tayin edilmesidir. Bu bileşiklerin Ergene Havzası'ndaki su ortamlarında hangi seviyelerde olduğuyla ilgili kapsamlı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Türkiye'nin de taraf olduğu Stockholm Sözleşmesi gereği bu maddelere ilişkin ulusal uygulama planlarının hazırlanması gerekmektedir. Ayrıca PFOS ve türevleri, ülkemizde Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır ve bu kimyasallar için bu yönetmelikte nehir ve göller için Çevre Kalite Sınır değerleri (ÇKS) bulunmaktadır. Bu projede, endüstriyel faaliyetler ile yoğun bir şekilde kirletilmiş bulunan Ergene Havzası'ndaki yüzeysel sulardan (Çorlu ve Çerkezköy bölgesi) kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde, her mevsimde 2 kere olmak üzere numune alınmış ve PFOA ve PFOS konsantrasyonları tayin edilmiştir. Bu kirleticilerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde BS ISO 25101-2009 ekstraksiyon metodu ve LC-MS/MS cihazı kullanılmıştır. Bu kimyasalların giderimi için sentetik numuneler hazırlanarak, Aktif Karbon Adsorpsiyonu, Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon ve Nanofiltrasyon yöntemleri ile PFOS ve PFOA giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. PFAS Kirleticilerinin Özellikleri

Perflorinli kimyasallar doğada doğal olarak bulunmayan, insanlar tarafından üretilen florlu bileşiklerdir. Tipik çevre koşullarında hidroliz, fotoliz ya da biyo bozunmaya uğramazlar, son derece dirençlidirler. Çalışmalar, doğal hayatta biyo birikme ve biyo artış potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir (EPA, 2011). Perflorooktan (PFO) yüzey aktif maddeleri son 50 yıldır ticari ve endüstriyel alanda yüzey koruyucu ürünler olarak kullanılmaktadır. Hidrofilik bir başlangıç grubuna bağlı flor molekülleri ile doymuş hidrofobik C-8 zinciri ile karakterize olan perflorooktane yüzey aktif maddeleri, suyu ve yağı birbirinden ayırmak için yüzeylere uygulanır. Perflorinli kimyasallarda hidrojen atomları yerine flor atomları içeren bir karbon zinciri mevcuttur ve bir ya da daha fazla fonksiyonel grup bu zincirin ucuna eklenir. Güçlü karbon-flor bağlarından dolayı moleküller kimyasal olarak çok stabil ve biyolojik bozunmaya karşı oldukça dirençlidirler. İşlem görmüş yüzeylerdeki yüzey gerilimini azaltmak gibi bir üstünlüğünden dolayı ve son derece stabil olmalarından dolayı, 200'ün üstünde farklı ticari ve endüstriyel yüzey uygulama ürünlerinde tercih edilen yüzey aktif maddelerdir (EPA, 2011). PFOA ve PFOS bileşiklerinin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de ve özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Fujii, Tanaka, Pham ve Qui, 2007).



Şekil 2.1. PFOA ve PFOS bileşiklerinin kimyasal yapısı

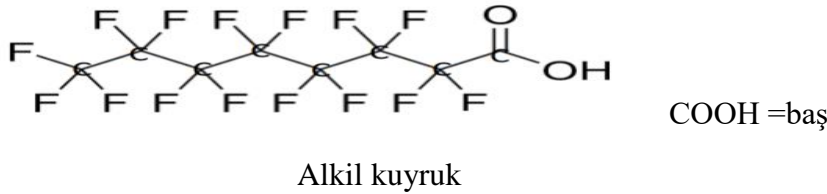
Çizelge 2.1. PFOS ve PFOA bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri

Özellik	PFOA	PFOS
Molekül ağırlığı (g/mol)	414	500
25 °C’de sudaki çözünürlüğü	3400 mg/L	570 mg/L (saf suda)
Erime noktası	45-50 °C	≥ 400 °C
Kaynama noktası	189-192 °C	Ölçülebilir değil
Buhar basıncı	1333 Pa (25 °C)	3,31x10 ⁴ Pa (20 °C)
pKa	2,5	-3,27
pH	2,6	7-8 (PFOS’ın potasyum tuzu için)

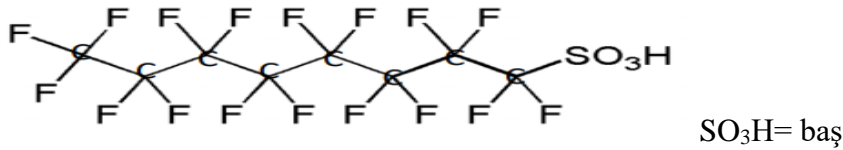
Kaynak: Fujii, Tanaka, Pham ve Qui, 2007

PFAS bileşikleri per ve poly fluoroalkil bileşiklerdir. Perfluoroalkil bileşikler, tamamen florlu alkil kuyruğa sahiptir. Perfluoroalkil karboksilatlar (PFCA bileşikleri (PFOA gibi) ve Perfluoroalkil sulfonatlar (PFSA bileşikleri (PFOS gibi)) olarak sınıflandırılırlar.

PFOA

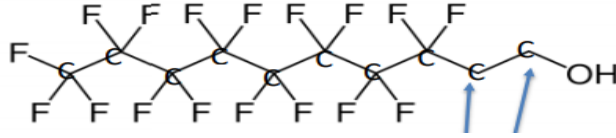


PFOS

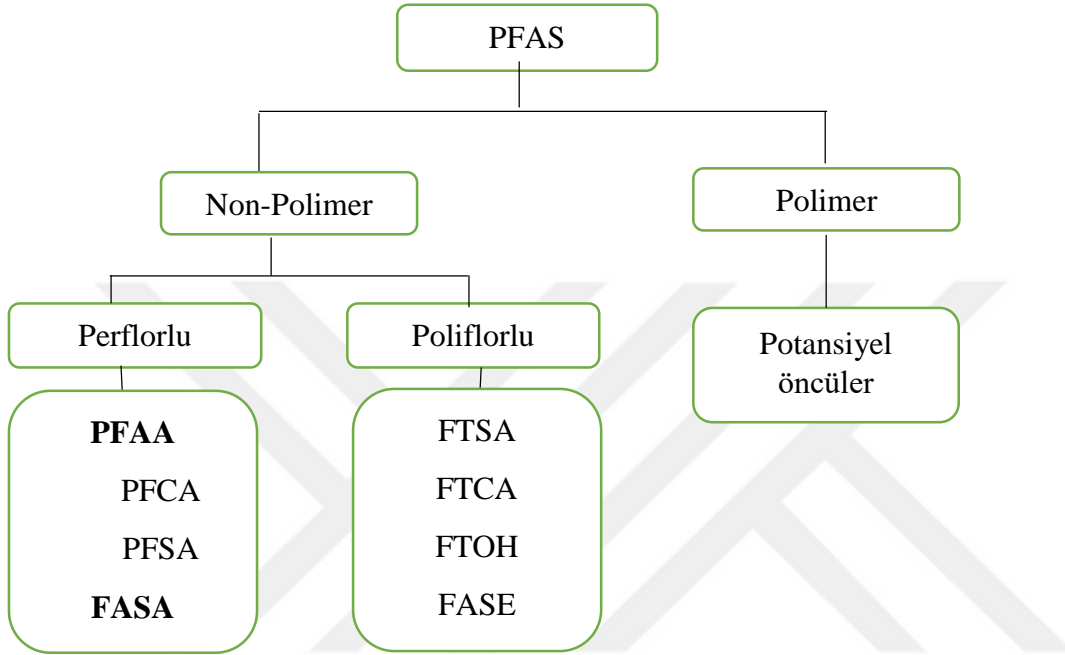


PFCA+PFSA bileşikleri PFAA bileşikleri olarak adlandırılırlar (Perfluoroalkil asitler)

Polyfluoro alkil bileşikler, en az bir karbon atomuna hidrojen ya da oksijen atomunun bağlanması ile oluşur. Polifluoroalkil bileşikler PFAA bileşiklerine parçalanır. Bu da onların öncü iyonlar olarak adlandırılmasının nedenidir (Environmental Business Council of New England [EBCNE], 2018).



Fluorotelomer alkol (8:2 FTOH) Flor bağlanmamış bir ya da daha fazla karbon atomu



2.2. PFAS Kontaminasyonu

PFAS ile ilgili kontaminasyonlara dair raporlar 1970-80'li yıllarda başlamıştır. İnsanların gıda, gıda paketleri, içme suyu gibi pekçok yolla maruz kaldığı bu bileşikler, US'de 2003-2004 yıllarında yapılan çalışmada halkın %98'inden fazlasının kanında tespit edilebilir seviyelerde bulunmuştur. İnsanların ve hayvanların vücutlarında biyoakümülyasyon olarak adlandırılan bir prosesle, bu bileşiklerin konsantrasyonlarının zaman içerisinde arttığı tespit edilmiştir. Örneğin PFOA, biyoakümülyasyon eğiliminden dolayı ve insan vücudunda yarılanma ömrünün çok uzun olmasından dolayı, bu bileşiğe maruz kalınma ortadan kalksa bile uzun süre vücutta varlığını sürdürür (FWW, 2019).

PFOS, bir tuz olarak daha hidrofildir ve suda çözünür. Ayrışmamış asit ve sulfonamidler daha az hidrofildir ve tuzlarına nazaran daha uçucudurlar ve bu yüzden hava akımı ya da okyanus akıntılarıyla uzak bölgelere taşınırlar.

PFOS ve PFOA insan vücudunda oldukça kalıcıdır ve çok yavaş yok olur. Her ikisi de kanda daha yüksek seviyede olmak üzere idrar, anne sütü ve kordon kanında tespit edilmiştir. Potansiyel toksisite ve biyo birikme özelliklerinden dolayı insan sağlığı için tehlikeli maddelerdir. İnsanların en çok maruz kaldığı PFAS kaynakları; kontamine olmuş içme suları, bazı balık ve kabuklu deniz canlılarını tüketme, PFAS ihtiva eden yiyecek ambalajları (son zamanlarda kullanımı durduruldu), leke tutmayan halı gibi tekstil ürünlerinden elden ağıza transfer ve bu kimyasalların kullanıldığı endüstrilerde çalışan işçilerin direk teması şeklindedir. PFOS ve PFOA'nın yüzeysel sularda ve içme sularında mevcut olması bazı çevre sorunları oluşturmaktadır. Yüzeysel sularda yaşayan hayvanlar tarafından vücutlarına alınması ve besin zincirinden biyo birikimi söz konusudur. Kontamine olmuş içme sularını ve su canlılarını tüketen insanlar da hayvanlar kadar sağlık riski altındadır (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2017).

Balıklardaki kontaminasyonla ilgili Japonya'nın çeşitli bölgelerinden toplanılan balıkların kan ve karaciğer örneklerinde PFOS konsantrasyonu 2-834 ng/ml olarak tespit edilmiştir. Amerika'nın NewYork eyaletinde toplanan tüm balıkların ve kuşların karaciğer numunelerinde PFOS tespit edilmiş olup konsantrasyonu balıklarda 9-315 ng/g , kuşlarda ise 11-882 ng/g (yaş ağırlık) olarak belirlenmiştir (Fujii vd., 2007).

Giesy ve Kannan (2001) tarafından yapılan bir çalışmada PFOS pek çok hayvan dokusunda tespit edilmiştir. Hatta endüstriyel bölgelerden çok uzak olan Kuzey Kutbu ve Kuzey Pasifik Okyanusundaki hayvanlarda tespit edilmiştir. Bazı Alaska kutup ayılarının karaciğerlerinde 180-680 ng/g PFOS tespit edilirken, USA'da kontamine bir bölgede bazı bizonların karaciğerlerinde 970-3.680 ng/g PFOS tespit edilmiştir. İnsan kan örneklerinde PFOA konsantrasyonları PFOS'a göre 2-7 kat daha azdır. Çeşitli ülkelerde insan kanı örneklerinde tespit edilen PFOS konsantrasyonu Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Fujii vd., 2007). Amerika'nın genel popülasyonunu etkileyen ve içme sularında PFAS kontaminasyona neden olan Mid Ohio Valley'de meydana gelen olayda, bölgedeki su kaynakları, yakındaki DuPONT firmasında üretilen kimyasallardan dolayı kontamine olmuştur. 2007 yılından itibaren kontamine olan bölgelerdeki sular granül aktif karbon ile filtrelenmiştir ve serum numunelerindeki PFOA konsantrasyonunda yıllık ortalama %26 civarında bir azalma görülmüştür (Bartell vd., 2010).

Çizelge 2.2. Farklı ülkelerde insan kanında tespit edilmiş PFOS konsantrasyonları

Ülke	Numune sayısı	Ortalama (ng/ml)
ABD	175	49,5
Kolombiya	56	8,2
Brezilya	27	12,1
İtalya	5	4,3
Polonya	25	44,3
Hindistan	45	2
Malezya	23	12,4
Kore	50	21,1
Japonya	38	17,1
ABD	645	34,9
Japonya	26	8,1
Japonya	10	9
İsveç	66	18,2

Kaynak: Fujii vd. (2007)

Afrika ülkelerinde içme suyundaki PFAS kontaminasyonu ile ilgili çok az veri olsa da Essumang vd. (2017) 14 PFAS bileşiği için 2 farklı nehirde ve içme sularında çalışmalar yapmışlardır (Gana'nın Kakum ve Pra nehirlerinde). Her iki kaynaktan da PFOA/PFOS/PFHxA, PFDA ve PFPeA en çok tespit edilen bileşikler olmuş ve toplam PFAA ortalamaları nehirlerde 281-398 ng/L; ve bu nehirlerden temin edilip arıtılarak içme suyu olarak kullanılan musluk suyunda ise 197-200 ng/L olarak tespit edilmiştir. PFOS ve PFOA bileşiklerinin, toplam PFAA'nın %99'luk kısmını teşkil ettiği bildirilmiştir.

Avustralya'da Thompson, Eaglesham ve Muller (2011) içme suyu olarak temin edilen musluk suyunda en sık rastlanan PFAA bileşiklerini analiz etmiş ve numunelerin %49'unda en fazla PFOS, ve %44'ünde ise en fazla PFOA tespit etmiş, en yüksek konsantrasyon PFOS için 16 ng/L; PFHxS ve PFOS için sırasıyla 13 ve 9,7 ng/L olarak tespit edilmiştir.

Hindistan'da Sharma vd. (2016) içme suyu kaynaklarında 21 farklı PFAS bileşiği tespit etmişlerdir. Tüm numunelerde PFHxA 0,8-4,9 ng/L ve PFHpA 0,5-3,5 ng/L aralığında tespit edilmiş ve diğer PFAS molekülleri ise metot tayin limitinin altında kalmıştır. Güney Kore'de Kim, Lee v Oh (2019) insan serumu, ev tozu, 1 günlük kompozit yiyecek numuneleri, içme suyu ve mendil numunelerinde 15 farklı PFAS bileşiği tespit etmiştir. İçme sularında 10 farklı PFAS kimyasalı 0,370-10,8 ng/L aralığında tespit edilmiş olup en sık tespit edilen bileşik PFOA olmuştur.

Japonya'da Takagi vd. (2011) içme suyu arıtma tesisinin her kademesinden aldıkları numunelerde PFOS ve PFOA bileşiklerini araştırmışlardır. Tüm kademelerde tespit edilen PFOS 1,3-3,7 ng/L; PFOA ise 6,5-48 ng/L aralığında tayin edilmiştir. Kum filtresi ve ozonlama sonrası alınan numunelerle, ham su arasında bu bileşiklerin konsantrasyonları açısından çok fark görülmemiştir. Fakat aktif karbon basamağından sonra alınan numunenin analiz sonucu, bu basamakta iyi bir arıtma verimi elde edildiğini göstermiştir.

Çin'de Tian vd. (aktaran Domingo, 2019) 981 gebe kadının kan örneklerinde 11 farklı PFAS analizi yapmıştır. Musluk suyu tüketen anne adaylarında, arıtılmış su tüketen anne adaylarındakinden daha fazla miktarda PFAS tespit edilmiştir. Zhang vd. (2019), 28 Çin şehriden topladığı içme suyu ve kan örneklerinde birbirine paralel sonuçlar elde ettiklerini beyan etmişlerdir. İçme sularında PFOA ve PFOS için ortalama 2,5-0,7 ng/L; kan örneklerinde ise ortalama 2,1-2,6 ng/mL olarak tayin etmişlerdir.

Li vd. (aktaran Domingo, 2019) Çin'de 79 farklı şehirden aldığı içme suyu numunelerinde toplam PFAA konsantrasyonunu 1,49-174,93 ng/L aralığında tayin etmişlerdir.

Tan vd. (aktaran Domingo, 2019) Çin'de, Doğu Çin'in içme suyu kaynağı olarak kullanılan en büyük göl ve nehirlerden ve musluk sularından aldıkları numunelerde 17 farklı PFAS bileşiği taramıştır. Musluk suyunda toplam PFAS konsantrasyonu 1,4-175 ng/L aralığında tespit edilirken, 3 farklı bölgeden alınan musluk sularında PFOA endişe verici bir şekilde yüksek konsantrasyonda, 115-151 ng/L olarak tayin edilmiştir.

Çin'de Pan vd. (aktaran Domingo, 2019) tarafından yapılan çalışmada 2 farklı içme suyu arıtma tesisinde 18 PFAS kimyasalının toplam konsantrasyonu arıtma girişinde 19,6-232 ng/L ve arıtma çıkışında 15,5-234 ng/L olarak tespit edilmiştir.

Brezilya'da Quinete vd. (2009) Rio de Janerio eyaletinden temin ettikleri içme suyu numunelerinde PFOS ve PFOA dahil 10 PFC kimyasalını taramışlardır. Tüm numunelerde PFOS PFOA ve PFHxS sırasıyla 0,58-6,70; 0,35-2,82; 0,15-1 ng/L aralığında tespit edilmiştir. Numunelerin %90'ında PFHpA 0,1-2,21 ng/L aralığında bulunmuş olup, diğer bileşikler nadir tespit edilmiştir.

US'de Daly vd. (2018) yaptıkları araştırmada New Hampshire'da 1578 kişinin katıldığı çalışmada, kan numunelerinde oldukça yüksek konsantrasyonda PFOS, PFOA ve PFHxS tespit etmişlerdir. (sırasıyla ortalama 8,6 µg/L; 3,1 µg/L ve 4,1 µg/L). Bu insanların tükettikleri içme suyunda da analiz yapan araştırmacılar serumdaki konsantrasyonları ile paralel sonuçlar elde etmişlerdir.

Fransa'da Boiteux vd. (2012) yaptıkları çalışmada 331 ham su ve 110 arıtılmış su numunelerinde 10 farklı PFAS bileşiğini tayin etmişler ve PFOS, PFOA, PFHxS, PFHxA bileşiklerinin en sık rastlanan bileşikler olduğunu bildirmişlerdir. Le Coadou vd. (2017) 10 farklı PFAS bileşiğini, 40 farklı marka şişelenmiş suda tespit etmişlerdir. 6 farklı PFAS bileşiği 4 numunede 0,6-9,5 ng/L aralığında olup, toplam PFAS konsantrasyonu 20 ng/L yi geçmemiştir.

İsveç'te 2012 yılında yapılan bir araştırmada Gyllenhammar vd. (2015) PFAS bileşikleri ile kontamine olmuş içme sularında PFHxS ve PFOS konsantrasyonlarını 25-45 ng/L aralığındaki seviyelerde tespit etmişlerdir.

2.3. PFAS Bileşiklerine Maruz Kalma Yolları

İnsanlar PFAS bileşiklerine su, gıda (özellikle deniz ürünleri), gıda paketleri ve mutfak gereçleri gibi pekçok yolla maruz kalmaktadırlar. Test yapılan Amerikalıların hemen hemen hepsinin kanında bir ya da daha fazla PFAS bileşiği tespit edilmiştir. PFAS bileşiklerinin geniş çaplı kullanımı, bu kimyasalların nehir, toprak, hava, ev tozu, yiyecek ve içecek, içme suyu, yüzeysel sular ve yer altı suyu gibi çevrelerde mevcut olması ile sonuçlanmıştır. Döşeme ve halı gibi tüketici ürünlerinden açığa çıkan ve ev tozuna karışarak solunum yoluyla; içme suyu, gıda ve gıda paketleri vasıtasıyla da ağız yoluyla vücuda girer. Bu kalıcı ve biyobirikim gösteren kimyasallara maruziyet ortadan kalksa bile insan vücudunda uzun süre varlığını sürdüren bu kimyasallardan PFOA'in yarı ömrünün

(kimyasalın konsantrasyonunun yarıya inmesi için geçen süre) 2,3-3,8 yıl, PFOS'ın ise 5,4 yıl olduğu tahmin edilmektedir (Natural Resources Defense Council [NRDC], 2019).

Birden fazla PFAS içme sularında gıdalarda, tozda, kişisel bakım ürünlerinde ve çeşitli çevre ortamlarında bulunmuştur. EPA'nın UCMR3 (Unregulated Contaminant Monitoring Rule) çalışması kapsamında yapılan analizlerde, içme suyunda PFOA, PFOS, PFNA, PFHxA, PFBS, PFHpA'in birlikte bulunduğu görülmüştür. Yine US'de gıda temas materyalleri ve paketlerde tespit edilebilir düzeyde PFOA, PFOS, PFHxS, PFDA, PFHpA, PFDoA, PFHxA, PFBA, PFPeA, PFUA 8:2 FTOH tespit edilmiştir. Halı, kıyafet, dış ipi gibi tüketici ürünlerinin 9 farklı PFAS bileşiği içerdiği belirtilmiştir. Yine evlerden ve ofislerden alınan toz numunelerinde yüksek konsantrasyonda 8:2 FTOH, PFDA, PFHpA, PFNA, 10:2 FTOH, PFDoA ve PFTE tespit edilmiştir (NRDC, 2019).

Herzke ve D'Hollander (aktaran Ghisi, 2019) yaptıkları çalışmada Belçika, Çek Cumhuriyeti, İtalya ve Norveç'te çeşitli meyve, sebze ve tahıllarda PFAS bileşikleri tespit ettiklerini bildirmişlerdir. PFAS bileşiklerinin tüm dünya genelinde, direk insanlar için besin olarak ya da hayvanlar için yem olarak tüketilen bitkilerdeki birikimini gösteren çeşitli bilimsel yayınlar vardır.

Llorca ve Xiao (aktaran Ghisi, 2019) gerek evsel gerekse endüstriyel atıksu arıtma tesislerinin çıkış suyunda yüksek konsantrasyonda tespit edilen PFCA VE PFSA bileşiklerinin, bu vasıta ile çevreye taşındığını bildirmişlerdir. Bush, Huset, Weber (aktaran Ghisi, 2019) PFOS ve diğer uzun zincirli PFSA ve PFCA'lerin çöp sahalarından yer altı sularına karıştığını bildirmişlerdir. Ghisi (2019), bitkilerin bu bileşiklerle kontamine olmasının en önemli sebebinin, tarım arazilerinin bu yüzeysel sular ve yer altı sularıyla sulanması olduğunu belirtmiştir. Sepulvado, Zareitalabad (aktaran Ghisi, 2019) diğer bir sebebin de toprak düzenleyici olarak tarım arazilerinde kullanılan atık çamur olduğunu vurgulamıştır. Chen (aktaran Ghisi, 2019), PFAS bileşiklerinin atıksu arıtma tesisinde, zincir uzunluğu ve fonksiyonel gruplarındaki farklılığa göre hem arıtılmış su kısmında, hem de amfifilik özelliğinden dolayı atık çamur kısmında bulunabileceğini bildirmiştir. Kraft (aktaran Wilhelm, 2008) Almanya'da endüstriyel atık çamurun toprak düzenleyici olarak kullanıldığı belli bölgelerde PFOS ve PFOA konsantrasyonları 0,3 m derinlikte sırasıyla 1000 ve 910 mikrogram/kg kuru ağırlık ve 0,3-0,6 m derinlikte ise 5500-810 mikrogram/kg kuru ağırlık olarak tespit edilmiştir.

Toprakdan bitkiye PFOS ve PFOA geçişi ile ilgili sistematik bir alışma Stahl vd. (2009) tarafından yapılmış ve araştırmalarında buğday, yulaf, patates, mısır ve çim yetişen toprağa 0,25-50 mg/kg toprak olacak şekilde eklenen bu bileşiklerin tüm bitkilerde biriktiği ve patates hariç tüm bitkilerde PFOA konsantrasyonunun PFOS'a göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu birikimin topraktaki kirletici konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak arttığı, bu kirleticilerin bitkinin depolama organlarından ziyade yeşil kısımlarda biriktiği görülmüştür. 0-50 mg/kg toprak olarak PFOS/PFOA eklediği toprakta yetiştirdiği patates bitkisinde testler gerçekleştirmiştir. 1 mg kirletici/kg toprak dozunda, soyulmuş patatesten bu kimyasallar tespit edilmezken, kabuklarında 2-13 mikrogram/kg yaş ağırlık olarak tespit edilmiştir. Lechner ve Knapp (aktaran Ghisi, 2019), bu kirleticiler ile kontamine olmuş arıtma çamuru uyguladıkları toprakta yetiştirdikleri havuç, patates ve salatalık sebzelerinde çalışmalar yapmış ve benzer şekilde bitkilerin yenilebilir kısımlarında daha az birikim olduğunu bildirmişlerdir. Bu 3 bitki arasında en çok birikim havuta olmuştur, bu da bu bitkinin suyu ve besin maddelerini absorpsiyondaki rolü ile bağdaştırılmıştır.

Sonuç olarak PFAS bileşiklerinin konsantrasyonlarına, zincir uzunluklarına, fonksiyonel gruplarına, bitki türüne, toprak ve biyokütle karakteristiklerine göre bitkiler tarafından farklı miktarda absorplandığı bildirilmiştir. Özellikle toprağın organik madde miktarı ve karakteristiğinin absorpsiyonda önemli rol oynadığı görülmüştür. Bunun yanında, C8 bileşikleri olarak bilinen PFOS ve PFOA'in yerine son yıllarda üretilen ve kullanılan C4-C6 bileşikleri yapraklarda ve meyve kısmında birikim gösterirken, uzun zincirli bileşiklerin daha çok kök kısmında biriktiği görülmüştür (Ghisi, Vamerali, Manzetti, 2019).

2.4. PFAS Bileşiklerinin Sağlık zerine Etkileri

Perfloroalkil bileşikleri solunum ya da ağız yoluyla insan ya da hayvan metabolizmasına dahil olur. Fakat bu bileşiklerin toksisite mekanizmaları tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Kemirgen hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda hepatotoksisite, immunotoksisite ve üreme toksisitesi görülmüştür (ATSDR, 2018).

Perfloroalkil bileşikler, bu bileşiklerin üretildiği tesislerde çalışan işçilerde ve yakın civarda ikamet eden insanlarda ve Amerika'da genel populyasyonda tespit edilmiştir. Pekçok epidemiyoloji çalışması yapılarak, bu bileşiklerin sağlık üzerinde olumsuz etkileri araştırılmıştır ve pekçok hastalığa neden olabileceği ileri sürülmüştür. Bunlar arasında hamileliğe bağlı hipertansiyon, karaciğer hasarı, toplam kolesterol ve LDL yükselmesi, tiroid

hastalıkları riski, aşılarla karşı antikör cevabında azalma, astım tanısındaki artış, üremede azalma, düşük doğum kiloları gibi çeşitli sağlık çıktılarına vurgu yapılmıştır (ATSDR, 2018).

Uluslararası kanser araştırma ajansı (IARC 2017), PFOA bileşiğinin insanlar için olası kanserojen olduğunu bildirmiştir. EPA (2016e,2016f) da yine aynı şekilde PFOS ve PFOA bileşiklerinin insanlarda kanserojen etkileri olduğuna dair kanıtların olduğunu rapor etmiştir. Bu bileşiklere yüksek oranda maruz kalan kişilerde testis ve böbrek kanseri görüldüğü de vurgulanmıştır.

Deney hayvanları üzerinde ağız yoluyla verilmek suretiyle yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin başlıca karaciğer toksisitesine, gelişme toksisitesine ve bağışıklık toksisitesine yol açtığı tespit edilmiştir. Fakat bu çalışmaların çoğunda verilen doz oldukça yüksektir ve deney hayvanlarının kanında, bu bileşiklerin üretildiği tesislerde çalışan işçilerin kanında bulunandan daha fazla konsantrasyondadır. PFOA bileşiğinin yarılanma süresinin insanlarda 4 yıl civarında olduğu, kemirgenlerde ise birkaç saat ile birkaç gün arasında olduğu belirtilmiştir (ATSDR, 2018).

Biyogörüntüleme çalışmaları Amerikanların yaşamları boyunca birden fazla PFAS kimyasalına kronik olarak maruz kaldığını göstermektedir. NHANES (Ulusal Sağlık ve Beslenme İnceleme Araştırması) neredeyse her Amerikalının kanında (genç çocuklar da dahil) PFOS, PFOA, PFHxA, PFNA tespit etmiştir. Yine aynı çalışma kapsamında bunlar dışında 8 farklı PFAS kanda tespit edilmiştir. Bunlar MeFOSAA, PFDeA, PFUA, PTFHPa, PFBS, FOSA, EtFOSAA, PFDoA ve PFHpA bileşikleridir (NRDC, 2019).

Amerika'da NHANES tarafından, 12 yaş ve üstündeki insanların kan serumunda yapılan testlerde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir. Kan serumunda tespit edilen bu kimyasalların konsantrasyonları ppb seviyesindedir fakat içme suları ile karşılaştırma yapılabilmesi için ppt seviyesinde verilmiştir (NRDC, 2019).

Çizelge 2.3. NHANES biyoizleme datalarından elde edilen, kan serumunda tespit edilen PFOS/PFOA kirleticilerinin geometrik ortalamaları

Araştırma yılı	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)
1999-2000	5.210	30.400
2003-2004	3.950	20.700
2005-2006	3.920	17.100
2007-2008	4.120	13.200
2009-2010	3.070	9.320
2011-2012	2.080	6.310
2013-2014	1.940	4.990

Kaynak: Natural Resources Defense Council (NRDC), 2019

ATSDR (2018) raporunda, PFOS ve PFOA dahil olmak üzere bazı PFAS bileşiklerin Çin, Kore, Japonya, Malezya, Kamboçya, Hindistan, Kore, Vietnam, Endonezya, Norveç, Filipinler, İsveç ve Amerika'da anne sütünde de tespit edildiğini bildirmiştir.

İçme sularında PFAS konsantrasyonu her ne kadar düşük olsa da zaman içerisinde kan serumunda birikime yol açıyor olması bu bileşiklere maruziyetin dominant kaynağının içme suları olduğu anlamına gelmektedir. PFOA'nın serumdan temizlenmesi yavaş olduğundan ve kanda biriktiğinden dolayı insan kanındaki seviyesi içme suyu ile vucuda alınan seviyesinden 100 kat daha fazladır (NRDC, 2019).

Bu kimyasalların benzer özellikler göstermesi ve birlikte tespit edilmesi, çalışmalarda etkisi test edilen bir kimyasalın dozunun yanında diğerlerinin dozu da hesaba katılacak olursa olumsuz etkilerin boyutunun da artacağı aşıkardır (NRDC, 2019).

EPA tarafından yayımlanan "sağlık önerisi" yasal bir düzenleme değildir. Bu sağlık etkileri, analitik metodolojiler ve içme suyu konsantrasyonu ile ilgili arıtma teknolojileri hakkında bilgi sağlamaktadır. EPA süt veren annelerde yaşam boyu sağlık önerileri hesabında günlük içme suyu tüketim miktarını 0,054 L/kg-gün olarak alıp, vücut ağırlık parametresini de kullanmıştır. Bu bileşiklere çok farklı kaynaklardan maruz kalınıyor olsa da bunları miktar olarak karakterize etmekle ilgili bilgi olmadığından, EPA relative kaynak katkısının

%20'sinin içme suyundan, %80'inin de diğer kaynaklardan olduğu bilgisini kullanmıştır (NRDC, 2019).

31 Ekim 2019'da yayımladığı raporda US Food and Drug Administration (FDA) 16 farklı per ve poly floroalkil bileşiği için farklı gıda gruplarında metot valide ettiklerini bildirmiştir. Haziran 2019'da bazı gıda ürünleri ile yapılan çalışmada hem metot validasyonu gerçekleştirilmiş ve hem de test edilen her bir grup gıda için MDL (metot tespit limiti) belirlemiştir. Sonuçlar daha önce yapılan analizlerin sonuçlarına göre düşük çıkmıştır. Daha önceki raporunda belli PFAS kimyasalları (pek çok gıdada düşük seviyede olsa da) 91 numunun 14'ünde tespit edilmiş olmasına rağmen 2017'de yapılan çalışmada gıdalarda tespit edilen PFAS kimyasallarının çoğu bu gıdalarda tespit edilmemiştir. Son çalışmada PFAS kimyasallarından bazılarının, 91 numuneden sadece 2'sinde (hindi kıyması ve çipura) tespit edilebilir seviyede olduğu görülmüştür. Ayrıca daha önceki çalışmada çikolatalı keklerde tespit edilen yüksek miktardaki PFAS bileşiklerinin, çikolatanın metotta yanlış pozitif ürettiği bunun da hem çikolatalı sütte hem de çikolatalı keklerde yanlış sonuca neden olduğu tespit edilmiştir. Son yapılan çalışmada her iki gıdada da bu PFAS'lar tespit edilmemiştir. Buna rağmen yer altı suyu PFAS ile kirlenmiş olan 2 çiftlikten alınan süt numunelerinde yine en az 1 PFAS yüksek konsantrasyonda tespit edilmiş ve insan sağlığı açısından olumsuz olduğu düşünüldüğünden bu sütler piyasaya sürülmemiştir. (2018-2019 çalışmasındaki süt numunelerinde PFOS 1.620-5.680 ng/kg olarak tespit edilmiştir.) Food and Drug Administration [FDA], 2019).

2.5. Risk Değerlendirmesinde Epidemiyolojik Veriler

Sağlığa yönelik doğru ve uygun sınır değerler belirlenirken mevcut tüm toksikolojik bulgular değerlendirilmektedir. İnsanların maruz kaldığı kimyasalların etkilerini değerlendirmede epidemiyolojik çalışmalar önemli bilgi sağlarlar. Buna rağmen insan sağlığı çalışmalarında bu epidemiyolojik datalar her zaman kullanılmaz. Risk değerlendirmesi için insan üzerindeki çalışmaların hayvanlarla yapılan çalışmalarla birlikte değerlendirilmesi gerekir. 2018 yılında Avrupa Gıda Güvenlik Otoritesi (EFSA), epidemiyolojik çalışmalardan elde edilen sonuçlardan yola çıkarak sağlık rehberinde PFOA ve PFOS için limit değerler belirlemiştir. EFSA serumda günlük tolere edilebilir doz olarak PFOA için 0,8 ng/kg/vücut ağırlığı ve PFOS için ise 1,8 ng/kg/vücut ağırlığı olarak belirlemiştir. Bu değerler EPA'nın belirlediği referans doz olan 20 ng /kg/vücut ağırlığı değerlerinden yaklaşık 10-20 kat daha azdır.

Ocak 2009'da USEPA su ofisi, PFOA ve PFOS için içme suyunda risk değerlendirmesi bakımından “Geçici sağlık önerileri” (PHA- provisional health advisories) yayımlanmıştır. Bu öneriler kısa süreli maruz kalmada PFOS için 0.2 µg/L ve PFOA için 0.4 µg/L olarak belirlenmiştir. Fakat EPA 2016 yılında yaşam boyu sağlık tavsiyesinde her iki kirletici için de bu limiti 0,07 µg/L olarak belirlemiştir. Fakat henüz yasal olarak uygulanabilir bir düzenleme mevcut değildir. Ekim 2009'da EPA'nın Katı Atık ve Acil Müdahale Ofisi, “PFOS ve PFOA Toksisitesi” adı altında bir protokol yayımlamıştır. Bu protokolle su ve diğer çevre materyalleri için alt-kronik referans değer belirlenmiştir. Bu kimyasal maddelerin sağlık üzerinde yaptığı olumsuz etkiler hayvanlarla yapılan çalışmalarda kanıtlanmış olmakla beraber, maruz bırakılan kimyasal dozu birçok insanda rastlanan konsantrasyondan çok daha yüksek tutulmuştur. En göze çarpan sağlık etkileri karaciğer fonksiyonlarında değişimler ve karaciğer büyümesi, hormon seviyelerinde değişiklik; örneğin testosteron sentezinde azalma, T4 ve TSH seviyelerinin etkilenmesi ve gelişimle ilgili diğer olumsuz sonuçlardır. PFOS ve PFOA maruziyetine bağlı olarak düşük kiloda doğumlar, kısa gebelik süresi, yapısal bozukluklar, doğum sonrası gelişim ve büyümenin gecikmesi, doğum öncesi ölümlerin artması, düşük gibi gelişimle ilgili ve üreme ile ilgili etkiler görülmüştür.

OECD ve EPA'nın test rehberine uygun olarak HFPO dimer asiti ve onun amonyum tuzunun hayvanlar (sıçan ve fare) üzerinde toksisite çalışmaları yapılmıştır. Bu toksisite çalışmaları 0,5-1.000 mg/kg-gün arasında değişen dozlarda yapılmış ve karaciğer toksisitesi (karaciğer büyümesi, hepatoselüler hipertrofi ve tek hücre nekrozu), böbrek toksisitesi (böbrek büyümesi), immune etkiler (antikor baskılama), üreme etkileri (erken doğum ve genital gelişimin gecikmesi) ve kanser (karaciğer ve pankreatik tümörler). Toksisite çalışmaları özellikle karaciğerin, HFPO dimer asiti ve onun amonyum tuzuna karşı oldukça hassas olduğunu göstermiştir. Aynı toksisite çalışmaları PFBS için de gerçekleştirilmiş ve bu kimyasalın özellikle tiroid ve böbreklere zarar verdiği tespit edilmiştir (EPA, 2018).

Yine 2018 Kasım'da EPA, Genx kimyasalları olarak ta bilinen HFPO dimer asiti ve onun amonyum tuzu ile PFBS bileşiği için insan sağlığı toksisite değerleri (referans dozlar) belirlemiştir (EPA, 2018). Yapılan çalışmalarda sıçanlarda Leydig hücre testis tümörü tespit edilmesi ve C8 sağlık projesi kapsamında test edilen kişilerde testis ve renal tümörlerin tespit edilmesine dayanarak EPA, PFOA'in insanlar için potansiyel kanserojen olduğunu açıklamıştır (EPA, 2016).

EPA'nın PFOS ve PFOA için belirlediği sağlık öneri seviyesi olan 70 ppt seviyesini değerlendirmek üzere epidemiyolojik dataları kullanan Michigan PFAS Bilim Öneri Paneli, 70 ppt PFOA içeren içme suyunu tüketen bir insanda bu bileşiğin serumdaki konsantrasyonunu yetişkinlerde yaklaşık 10.000 ppt ve suyu daha çok tüketen süt veren annelerde ve bebeklerde 16.500 ppt olabileceğini tahmin etmiştir.

2018 yılında Michigan PFAS Bilim Danışma Panelinde, güçlü toksikolojik bulgular ve destekleyen epidemiyolojik kanıtlara dayandırılarak, PFAS'ın immunolojik etkilerininin ATSDR'nin sağlık için endişe vericiler (health condition of concern) listesine eklenmesi önerilmiştir. Kısa zincirli PFAS'lar da (PFBS, PFOS yerine; GENx ise PFOA yerine üretilmiş kısa zincirli kimyasallardır) çeşitli sağlık etkileri ile gündeme gelmiştir. İnsanlarda yarı ömrü daha kısa olduğu varsayılarak daha güvenli alternatifler olarak üretilmişlerdir fakat bu kimyasallarla ilgili maruziyete bağlı toksik etkileri hakkında mevcut çok az çalışma vardır. Fakat mevcut deliller kısa zincirli PFAS'ların da uzun zincirliyle benzer olumsuz sağlık etkilerine sahip olduklarını göstermektedir. Hatta kısa zincirli olanların uzun zincirli olanlara göre çevre ortamlarında daha hareketli olduğu belirtilmiştir (NRDC, 2019).

İnsanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, benzer olumsuz etkiler ve kanser riski gözlemlenmiştir. Haziran 2018'de ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) tarafından minimum risk seviyesi PFNA ve PFHxS bileşikleri için de belirlenmiştir. Bu bileşikler PFOS ve PFOA'nın bulunduğu ortamlarda tespit edilen diğer bileşiklerdir.. ATSDR Haziran 2018'de perfloroalkil bileşikleri için bir toksikolojik profil taslağı yayımlanmıştır. Bu profildeki kimyasallar, NHANES 2003-2004 araştırmasında ve diğer izleme çalışmalarında kan serumunda tespit edilen PFAS kimyasallarını kapsar. Bu 14 perfloroalkil bileşiği aşağıdaki gibidir.

Perfluorobutyric acid (PFBA)	Perfluorohexanoic acid (PFHxA)
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	Perfluorooctanoic acid (PFOA)
Perfluorononanoic acid (PFNA)	Perfluorodecanoic acid (PFDeA)
Perfluoroundecanoic acid (PFUA)	Perfluorododecanoic acid (PFDoA)
Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS)	Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)
Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS)	Perfluorooctane sulfonamide (PFOSA)
2-(N-Methyl-perfluorooctane sulfonamide) acetic acid (Me-PFOSA-AcOH)	
2-(N-Ethyl-perfluorooctane sulfonamide) acetic acid (Et-PFOSA-AcOH)	

ATSDR Perfloroalkiller için Toksikolojik profilinde 14 PFAS bileşiği için “çok önemli” olarak durum değerlendirmesi yapmıştır. Bu değerlendirmeler sonucu PFAS maruziyeti ile pekçok hastalık arasında tutarlı bir ilişki tespit edilmiştir. Aşağıdaki tabloda bu profilde değerlendirilen 14 PFAS bileşiğinin sağlık etkileri özetlenmiştir (NRDC, 2019)

Çizelge 2.4. İnsanlar ve hayvanlar üzerinde yapılan PFAS çalışmalarından elde edilen datalardan ATSDR'nin elde ettiği bulgular

	İmmün Azalan antikor cevabı, aşılara yetersiz cevap, artan astım tanısı	Gelişme ve üreme Gebeliğe bağlı hipertansiyon, azalan üreme, doğum kilolarında azalma.	Lipitler Serum lipitlerinde artış, özellikle toplam kolesterol ve LDL'de	Karaciğer Serum enzimlerinde artış ve serum bilirubin seviyelerinde azalma	Endokrin Tiroid hastalıklarında artış riski, endokrin bozulması	Vücut ağırlığı Kilo kaybı	Kan Azalan kırmızı kan hücresi miktarı, azalan hemoglobin ve hematokrit seviyesi
PFOA	x	x	x	x	x	x	x
PFOS	x	x	x	x	x	x	x
PFHxS	x			x			x
PFNA	x		x			x	
PFDeA	x	x	x	x	x	x	
PFDoA	x	x				x	
PFUA	x	x				x	x
PFHxA		x					x
PFBA		x		x	x		x
PFBS				x			x

Kaynak: Natural Resources Defense Council (NRDC), 2019

Epidemiyolojik çalışmalar ve diğer datalar, PFOA ile testis ve böbrek kanseri arasında bağlantı olduğunu, bunun yanında yüksek kolesterol, ülseratif kolit, tiroid hastalıkları, gebeliğe bağlı hipertansiyona da yol açtığını göstermiştir. 1950'li yıllardan beri DuPont tesisinden kaynaklanan PFOA emisyonundan dolayı Mid Ohio vadisinde yaşayan kişilerden toplanan sağlık bilgileri ve kanda tespit edilen PFOA miktarı, 2005-2013 yılları arasında C8 Bilim paneli tarafından tespit edilmiştir (C8 Science Panel, 2017).

WHO'ya bağlı kanser araştırmaları ajansı IARC (International Agency for Research on Cancer), hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalardan elde edilen ve insanlar üzerinde yapılan sınırlı delillere dayanarak testis ve renal kansere yol açtığı gerekçesiyle PFOA'ı insanlar için

olası kanserojen olarak Grup 2B de sınıflandırmıştır. C8 sağlık projesi çalışması kapsamında insanlardan alınan örnek sonuçlarından ve özellikle DuPont Washington Work tesisinde (Parkersburg) alışanlardan alınan örnek sonuçlarından yola çıkarak bu bileşiğin kanserojen olduğu kanısına varılmıştır (IARC, 2019).

Araştırmalarda 1952-2008 yılları arasında West Virginia Parkersburg DuPont tesisinde çalışıp hayatını kaybeden 5791 çalışanın ölüm sebepleri incelenmiş ve PFOA'ın kronik böbrek hastalıklarına yol açtığı görülmüştür (NRDC, 2019).

İstatistiksel olarak yeterli olmasa da çalışma ortamlarında maruz kalmanın böbrek ve testis kanserinden başka kanserlere de yol açtığı ile ilgili pozitif bağlantılar vardır. 2016 yılında U.S. Ulusal Toksikoloji Programı PFOS ve PFOA'ın immunotoksitesini değerlendirmek üzere sistematik bir derleme oluşturmuştur. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalardan edinilen yüksek seviyede geçerliliği olan çalışmalardan ve insanlarda yapılan ve orta derecede kanıt olan çalışmalardan elde edilen sonuçlar, bu bileşiklerin bağışıklık sistemine zarar verdiğini ortaya koymuştur. Hayvanlar üzerinde yapılan alışmalar, PFOA'e maruziyetin enfeksiyon hastalıklarına karşı direnci azalttığını, otoimmün hastalık vakalarını artırdığı (insan alışmaları); PFOS'a maruziyetin hastalıklara karşı direnci ve immun hücre aktivitesini azalttığını göstermiştir (U.S. Department of Health and Human Services, [HHS], 2016).

1950'den, PFOA (C8) kontaminasyonunun tespit edildiği yıl olan 2002'ye kadar Parkersburg ve West Virginia bölgelerinin arasında kalan içme suyu kaynaklarının PFOA ile kontamine olduğunun anlaşılması üzerine gerçekleştirilen C8 Sağlık Projesi, büyük bir epidemiyolojik bir çalışmadır. Bu alışma 18 yaş üstü 69.030 kişi üzerinde yapılmıştır. Bu çalışmadan alınan veriler kandaki PFOA miktarı ile yüksek kolesterol, ülseratif kolit, tiroid fonksiyonları, testis kanseri, böbrek kanserinin bağlantılı olduğunu göstermiştir. PFOA ile kontamine olan bölgelerde yaşayan insanların kanında tespit edilen PFOA konsantrasyonun, Amerika'nın diğer bölgelerindeki popülasyonla karşılaştırıldığında %500 daha fazla olduğu görülmüştür (ATSDR, 2017).

Çoğunlukla kemirgen hayvanlar üzerinde olmak üzere amerika bıldırcını, balık, Daphnia magna, bakteri ve tavşan gibi organizmalarda pekçok toksikokinetik ve toksikolojik çalışma yapılmıştır. Bu alışma sonuçları 1 mg/kg vücut ağırlığı dozunda 28 gün sonunda hepatotoksisite meydana geldiğini göstermiştir. Gomis vd. tarafından elde edilen toksikolojik

datalar HFPO-DA'in uzun zincirli PFOA'e nazaran daha toksik olduğunu göstermiştir (Mullin vd., 2019).

2.6. Aktif Karbon ile PFOS - PFOA Adsorpsiyonu

Odun kömürü, şimdiki adıyla aktif karbon, eski Mısırlılarda tedavi amaçlı kullanılırdı. Karbonun gazları adsorpladığı, ilk olarak 18.yy da Scheele tarafından beyan edilmiştir. 1790 yılında Lowitz suların koku ve tat giderimi için toz halinde odun kömürünü deneysel olarak kullanan ilk kişidir. Su arıtma tesisinde ilk kullanımını ise Amerika'da 1929'da klorofenolik bileşiklerin giderimi için olmuştur. 1939'da bu uygulamayı içme sularından koku giderimi için kullanan 400 arıtma tesisi olduğu bildirilmiştir (Kouyoumdjiev, 1992).

Aktif karbon düşük maliyeti ve geniş kullanım alanından dolayı en popüler ve en çok kullanılan adsorbandır. Aktif karbon yüzeyleri genellikle birkaç fonksiyonel grup içeren ve polar olmayan yapıda olduğu için hidrofobik kirleticilerin giderilmesi için kullanımı uygundur. Bu yüzden ticari pek çok aktif karbon çeşidi PFOS ve PFOA gideriminde kullanılmıştır. 2005 yılında 3M firması GAC kullanarak atıksuyunda %99 oranında PFOS giderimi elde etmiştir. Bundan sonra da PFOS/PFOA giderimi için pek çok ticari aktif karbon kullanılmıştır ve toz aktif karbonun granül aktif karbona göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi olduğu tespit edilmiştir. Ucuz olmasına ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasına rağmen, aktif karbonun metanol ve etanol ile rejenerasyonu kolay değildir. Bu yüzden aktif karbonun yeniden kullanımı söz konusu değildir ve kullanılan aktif karbonun uygun bir şekilde bertaraf edilmesi gerekir (Du vd., 2014).

Adsorban üzerine adsorpsiyon prosesi genellikle 3 basamakta gerçekleşir. İlk basamak harici difüzyon; adsorbatın solüsyondan adsorbanın dış yüzeyine hareket etmesi, ikinci basamak iç partikül difüzyonu; adsorbatın adsorban içerisindeki adsorpsiyon bölgelerine difüzyonu ve son basamak, adsorbatın adsorban üzerindeki aktif bölgelerde adsorplanmasıdır. Adsorpsiyon 2 şekilde gerçekleşir: Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat molekülleri ve adsorban yüzeyinde bulunan atomlar arasındaki moleküller arası kuvvetler (Van der wals) ve elektrostatik kuvvetler ile gerçekleşir. Adsorban ve adsorbat arasındaki moleküller arası çekim kuvvetleri, adsorbatın kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden daha büyükse gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon ise, adsorban ve adsorbat arasındaki kimyasal etkileşim sonucunda gerçekleşir. Adsorbat, adsorban yüzeyine kimyasal bağlar oluşturarak bağlanır. Bu etkileşim fiziksel adsorpsiyondan çok daha kuvvetlidir, fakat

fiziksel adsorpsiyonun tersine sadece tek tabaka adsorpsiyonu gözlenir. Adsorpsiyon tersinir bir prosestir. Bu prosesin tersi desorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri arasında bir denge vardır (İzmir Institute of Technology, 2009).

Adsorpsiyon yüzeyde gerçekleştiğinden, adsorbanın yüzey özellikleri oldukça önemlidir. Geniş yüzey alanı adsorbanın en önemli özelliği olup adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması anlamına gelir. Adsorpsiyon kapasitesi adsorbanın birim kütle ya da hacmi tarafından bağlanan adsorbat miktarıdır. Aktif karbon, çok gözenekli olması ve yüzey alanının geniş olması gibi önemli adsorpsiyon özelliklerinden dolayı pek çok endüstri prosesinde kullanılır.

Aktif karbon yüzeyi genellikle birkaç fonksiyonel grup içeren non polar yapıya sahip olduklarından, hidrofobik kirleticilerin giderilmesinde uygundur. Tipik PFC molekülünün C-F zinciri hidrofobik olmasına rağmen, sulfonat ve karboksil gibi fonksiyonel gruplar hidrofiliktir ve bu özellikleri, moleküllerin sudaki çözünürlüklerini artırır. Dolayısıyla suların ve atıksulardan PFC gideriminde adsorpsiyon uygun bir tekniktir. Sediment ve mineraller gibi doğal materyaller üzerine adsorpsiyon da PFC moleküllerinin taşınmasında ve dönüşüm proseslerinde rol alır (Du vd., 2014).

Adsorpsiyon kinetikleri, adsorban ve adsorbat özelliklerinden ve adsorbanın gözenek boyutundan ve partikül çapından etkilenir. Toz aktif karbon hızlı adsorpsiyon gösterir ve denge süresi genellikle 1-3 saattir. Yapılan bir çalışmada Pseudo second order modeline göre adsorpsiyon hız sabiti k_2 ; PFOS için 0,01-8,06 g/mg/sa aralığında tespit edilmiştir. Bu değer GAC ile elde edilen hız sabitinden (1.4×10^{-4} g/mg/sa) çok daha yüksektir. Punyapalakul vd. (aktaran Du vd., 2014) gözenek çapı büyük olan adsorbanların (mezoporus), gözenek çapı küçük olan (mikroporus) adsorbanlara göre PFOS VE PFOA'ı daha hızlı adsorbe ettiklerini ve bu proseste partikül içi difüzyonun önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Partikül içi difüzyon modelinin GAC ve reçine ile elde edilen adsorpsiyon kinetiklerine uyduğunu fakat PAC ile elde edilenlere uymadığını, bunun da granüler gözenekli adsorbanlarda prosesin partikül içi difüzyonla kontrol edildiği anlamına geldiğini belirtmiştir. Çalışmalar sonunda elde edilen izoterm dataları, PFOS ve PFOA'ın adsorpsiyon kapasitesinin GAC ile 160-229 mg/g ve 112-161 mg/g olarak; PAC ile 374-550 mg/g ve 175-524 mg/g olarak elde etmiştir. İyon değiştirici reçinelerle elde edilen adsorpsiyon kapasitesi ise aktif karbona göre çok daha yüksek olarak elde edilmiştir. Elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin PFOS için 2.575 mg/g ve PFOA için 1.206 mg/g olduğu rapor edilmiştir (Du vd., 2014).

Atıksulardan PFOS ve PFOA gideriminde adsorpsiyon etkili bir metottur ve aktif karbon, reçine, kitosan, hidrokalsit, alümina silika, zeolit ve organo montmorillonite gibi çeşitli adsorban maddeler kullanılmıştır. Alumina, silika, montmorillonit ve zeolit gibi ticari inorganik adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olduğu; anyon değişim reçineleri ve çapraz bağlı kitosanın PFOS ve PFOA gideriminde yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir. Buna rağmen gözenekli yapıya sahip adsorbanlarda partiküller arası difüzyon yavaş olduğundan sorpsiyon hızı tatmin edici değildir. Ayrıca bu iki adsorban pahalıdır (Deng vd., 2015). Örneğin çapraz bağlı kitosan ile PFOS adsorpsiyon kapasitesi 2.745 mg/g olarak (Zhang, Deng, Yu, Huang, 2011); yine hazırlanan quaternized pamuk ile PFOA adsorpsiyon kapasitesi 1.280 mg/g olarak elde edilmiştir (Deng vd., 2012). Alumina ile yapılan çalışmada PFOS için 22,3 µg/g ve PFOA için ise 13,9 µg/g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir (Yu vd., 2012).

Ticari olarak üretilen aktif karbonlar mikro gözeneklere sahiptir, bu da PFOS ve PFOA'nın difüzyonu ve GAC'nin iç gözeneklerine adsorpsiyonu için olumsuz bir durumdur. PFOS ve PFOA'nın oluşturduğu miseller ve hemimiseller aktif karbonun mikro gözeneklerini tıkayarak, iç yüzeylerin adsorpsiyonda etkili olmasına engel olur. PAC, GAC'a göre daha hızlı ve yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olsa da yeniden kullanılma olasılığı yoktur. Şayet hazırlanan GAC'ların gözenekleri ticari olarak mevcut olanlardan daha büyük olursa, bu durum bileşiklerin adsorpsiyonu artırılabilir (Deng vd., 2015).

Farklı adsorbanlarla yapılan çalışmalarda PFC'ların adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir modeli ile uyum sağladığı ve bu sonuçlardan adsorpsiyon kapasitesinin elde edilebileceği ve sorpsiyon prosesi boyunca çoklu tabaka adsorpsiyonun gerçekleştiği pek çok çalışmada belirtilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi adsorban özellikleri ile yakından ilgilidir fakat solüsyonun pH değeri de oldukça önemli bir etkidir. Pek çok anyonik kirletici gibi PFAS'ların da adsorpsiyonları artan pH ile düşmektedir. Buna rağmen solüsyonda belli miktarda iki değerlikli katyonların bulunmasının pH etkisini değiştirdiği görülmüştür. You, Kwon, Zhou, Kwadijk (aktaran Du vd., 2014) yaptıkları çalışmalarda Ca^{+2} ve Mg^{+2} bulunan solüsyonlarda pH arttıkça adsorpsiyonun da arttığı görülmüştür. Çünkü solüsyonun pH değeri arttıkça adsorban yüzeyinde çift değerlikli katyonları bağlamak için daha bazik bölgeler oluşur. Bu da çift değerlikli katyonların köprü etkisi ile PFC bileşiklerinin aktif karbon yüzeyine daha iyi tutunmasını sağlar.

Suda birlikte bulunan inorganik katyonlar ve anyonların PFC adsorpsiyonuna etkisi karmaşıktır. Elektriksel çift tabaka baskısı, yüzey yükü nötralizasyonu, çift değerlikli katyon köprü etkisi, salting out ve rekabetli adsorpsiyon gerçekleşebilir.

Elektrostatik etkileşim, hidrofobik etki, π - π bağları, hidrojen bağları, iyon değiştirme, ve van der Waals kuvvetleri gibi pek çok etkileşimin çeşitli adsorbanlar üzerine PFC adsorpsiyonunda etkili olduğu bildirilmiştir. Bu etkileşimler arasında π - π bağlarının etkili olması imkansız görünmektedir. Çünkü bu PFC moleküllerinde π elektronları bulunmamaktadır. PFC'lerin küçük molekül boyutları ve düşük polarize olma özelliklerinden dolayı, bu moleküllerin adsorpsiyonunda van der Waals kuvvetlerinin önemli bir rol oynamadığı da rapor edilmiştir (Deng vd., 2012).

Sorpsiyon prosesindeki elektrostatik etkileşim solusyonun pH değerinden ve iyonik kuvvetinden etkilenir. Çeşitli pH değerleri, yüzey fonksiyonel grupların proton alıp veya proton vermesi yoluyla adsorbanların yüzey yükünü değiştirebilir. pH değerinin yükselmesiyle adsorban yüzeyi negatif yüklü olma eğilimi gösterir bu da daha güçlü elektrostatik itme ya da daha zayıf PFC anyon çekimi anlamına gelir. Tersine solusyonun artan iyon kuvveti, adsorbanın elektriksel çift tabakasını baskılayabilir. Bu da hem adsorban yüzeyi ile PFC molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimi (itme veya çekme) zayıflatır hem de PFC anyonları arasındaki elektrostatik itme kuvvetini zayıflatır (Deng vd., 2015).

Adsorban yüzeyindeki pozitif yüklü fonksiyonel gruplar (protonlanmış gruplar) PFC moleküllerinin anyonik fonksiyonel başlarını elektrostatik olarak çekerken, negatif yüklü adsorbanlar elektrostatik olarak iter. Bunun yanında, -NH ve -OH gibi bazı polar fonksiyoneller de anyonik PFC moleküllerinde kısmen zayıf iyon-dipol etkileşim oluştururlar. Böyle bir etkileşim de esasen elektrostatik etkileşimdir ve çeşitli dipol gruplara sahip olan bazı adsorbanlara olan adsorpsiyonda önemli rol oynarlar. Yüklü yüzey ile PFC'lar arasındaki direk adsorpsiyonun yanında, adsorban yüzeyler üzerine adsorbe edilmiş maddelerin yarattığı bir elektrostatik etkileşimin de sorpsiyon prosesinde önemli rol aldığı belirtilmiştir. PFC moleküllerini adsorbe ettikten sonra daha fazla net negatif yük taşıyan adsorbanlar üzerinde adsorplanan PFC molekülleri, solüsyondaki ya da adsorban yüzeyindeki diğer PFC iyonlarına karşı itme kuvveti uygulayarak onların adsorpsiyonu ya da difüzyonunu engeller. Benzer olarak, adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin düşük olmasına neden olan ve çoğunlukla negatif yüklü halde bulunan adsorplanmış büyük doğal organik maddeler de anyonik PFC moleküllerine karşı itici elektrostatik etkileşime neden olabilirler. Buna karşı çift değerlikli

katyonların adsorban yüzeyi üzerindeki negatif bölgeleri pozitif bölgelere dönüştürerek PFC'ları elektrostatik olarak çekmek için bir köprü görevi görürler (Pan vd., 2009).

Hidrofobik etkileşim, polar olmayan hidrofobların çekimi ve su moleküllerinin itilmesi olayıdır ve bu da sulu çözeltilerdeki agregasyonun entropik eğiliminden kaynaklanmaktadır. PFC'ların, elektrostatik itme kuvvetine karşı koyup, adsorbanların negatif yüklü yüzeylerine adsorplanabildiği; daha hidrofobik olan PFC'ların daha az hidrofobik olanlara nazaran daha fazla adsorplandığı bildirilmiştir. PFC'lardaki hidrofobik C-F zincirlerinin, adsorbanların hidrofobik bölgelerine difüzyonu oldukça olası bir durumdur. Buna rağmen PFC'lardaki C-F zincirinin oleofobik özelliklerinden dolayı hidrofobik adsorbanlara olan adsorpsiyonunda bir çelişki vardır. Oleofobisite ve hidrofobisite birbirinin tersidir ve isim olarak ta hidrofobik demek oleofilik demektir. PFC moleküllerinin oleofobik özelliğine rağmen, oleofilik yüzeylere sahip olan hidrofobik organik adsorbanlar PFC'ları adsorplayabilir. Chen vd. (aktaran Du vd., 2014) yaptığı çalışmada, PFC adsorpsiyonunda suda çözünmeyen dizel yağının etkili olduğunu tespit etmiştir. Bu da PFC iyonlarının organik hidrofobik yüzeylere doğal olarak adsorplandığının kanıtıdır. Adsorban yüzeyi hidrofobik olsa da, PFC molekülleri su fazında kalmaktansa katı yüzeye adsorplanmayı tercih ederler. PFC moleküllerindeki C-F zincirleri, bilinen hidrokarbonlardan tamamen farklı olarak hem hidrofobik hem de oleofobiktir. Hidrofobisite yaygın olarak Kow (octanol-su ayırma katsayısı) ile ölçülür fakat PFC'ların octanolde düşük çözünürlüklerinden dolayı bu değer deneysel metotlarla elde edilemez. Çalışmalar sediment, kum ve kil ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da hidrofobik etkileşimin önemli bir rol oynadığını göstermiştir (Higgins ve Luthy, 2006; Johnson vd.,2007).

Solusyonda elektrolitlerin bulunması adsorbanların elektriksel çift tabakasını baskılar ve böylece PFC'lar ile adsorban yüzeyleri arasındaki çekimi azaltır (Tang vd., 2010). Çift değerlikli katyonlar (Ca^{2+} Mg^{2+} ve Cu^{2+} gibi) zeta potansiyelinin artmasından tespit edilebileceği gibi adsorbanların yüzey negatif yüklerini nötralize eder. Bu katyonlar ayrıca çift değerlikli katyon köprüsü etkisiyle, PFC anyonları ile negatif yüklü gruplar (karboksil, fenolik ya da hidroksil gruplar) arasında bir köprü oluşturmak üzere rekabete girerler. Çalışmalar Mg^{2+} 'un sadece karboksil grupları arasında; Ca^{2+} 'un ise düşük kovalent yapısı ve zayıf hidrasyonundan dolayı hem karboksil hem de sülfonat grupları arasında köprü oluşturduğunu göstermiştir. Bu özellikleri, sediment, mineral materyaller, multi walled karbon nanotüpler, siyah karbon, poliamid filmler ve modifiye edilmiş mezoporlu SiO_2

hollow nanopartiküller gibi pekçok farklı adsorbanla yapılan deneylerde de gözlemlenmiştir. Bazı çalışmalarda solusyona tuz eklenmesiyle PFC çözünürlüğünün azaldığı, daha fazla PFC'un solusyondan ayrılarak adsorban yüzeyine hareket ettiği tespit edilmiştir. Buna salting out etkisi adı verilmektedir. Fakat bu etkinin dominant rol oynayabilmesi için solüsyonda yeterli miktarda tuz olmalıdır. İnorganik iyonların PFC adsorpsiyonu üzerindeki etkisi karışıktır ve iyonların konsantrasyonu ve türleri ile yakından ilgilidir. Solüsyondaki katyonlar gibi inorganik anyonlar da adsorpsiyon prosesinde PFC'larla rekabet halindedir ve PFC'ların adsorpsiyonunu azaltır. Çalışmalar, inorganik anyonların (Cl^- , SO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$) kitosan, böhmit ve reçine gibi adsorbanlara PFC'ların adsorpsiyonunu engellediğini göstermiştir. Bu anyonların adsorpsiyondaki etkileri karmaşık olup, konsantrasyon ve türleriyle yakından ilgilidir. Elektrolit eklenmesinin, adsorbanların elektriksel çift tabakasına baskı yaparak adsorban yüzeyi ve PFC arasındaki çekimi etkilediği görülmüştür (Du vd., 2014).

PFOS ve PFOA gibi uzun C-F zincirine sahip olan PFC'lar yüzey aktif maddelerdir ve C-F zincirlerinin hidrofobik agregasyonu yoluyla suda miseller ve hemimiseller oluşturdukları bildirilmiştir. PFOS'ın daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması bu moleküllerin daha hidrofobik olmasındandır. PFOS daha uzun perflorlu zincire sahip olduğundan adsorplanan PFOS molekülleri, hemimisel ya da misel oluşturmak üzere diğer PFOS moleküllerini de adsorplamak ister. Güçlü hidrofobisiteye sahip olan PFC'lar düşük cmc (kritik misel konsantrasyonu) değerine sahiptir ve kolaylıkla misel ve hemimisel oluşturabilirler. Literatüre dayanarak verilen bilgiye göre PFC'ların hidrofobik kuyrukları birlikte agragat (hemimisel ve misel) oluşturma eğilimindedirler. Çok tabakalı yapı ya da misel hemimisel oluşumu PFC adsorpsiyonunu artırırken, diğer taraftan da adsorbanın iç taraflarına doğru PFC'ların difüzyonunu bloke etme ihtimali vardır (Yu vd., 2009).

Daha uzun zincirli C-F içeren PFCA ve PFSA'ların sudaki çözünürlükleri daha azdır ve daha hidrofobiktir ve bu yüzden adsorpsiyonda hidrofobik etkileşim söz konusu olduğunda adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir. Daha küçük PFC moleküllerinin yapısal etkisi daha zayıftır ve aktif karbon gözeneklerine ve anyon değiştirme reçinelerine olan difüzyonları büyük moleküllere göre daha hızlıdır. Bu da daha hızlı adsorpsiyon kinetikleri veya daha fazla adsorpsiyon anlamına gelir (Yu vd., 2009).

PFSA'lerin aktif karbon, reçine, silika, zeolit, sediment ve çamur gibi adsorbanlara sorbsiyonunun, aynı karbon sayısına sahip olan PFCA'lara nazaran daha fazla olduğu; bunun da PFSA'lerin, PFCA'lere göre daha hidrofobik olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. C-F

zincir uzunluğunun artması ile PFC'ların çeşitli adsorbanlara tutunması arasında doğru orantılı bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir (Higgins ve Luthy, 2006).

PFOS ve PFOA perfloroalkil karbon zinciri ve hidrofilik baş grup içeren amfifilik moleküllerdir. Düşük pK_a değerlerinden dolayı PFOS VE PFOA daha çok anyon olarak bulunurlar (pH 5-8 olduğu şartlarda). Çalışmalar bu moleküllerin doğal adsorbanlara (sediment, toprak, demir oksit, ve kum gibi) sorpsiyonunun temel olarak hidrofobik etki ve Coulomb etki (ya da elektrostatik etkileşim) ile gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Hidrofobik etki sorpsiyon için hareket ettirici kuvvettir. Elektrostatik etkileşim adsorbanın ortam pH'sındaki yüzey yükünden etkilenir, fakat adsorbana özgü parametreler (anyon değiştirme kapasitesi ya da demir oksit miktarı gibi) PFAA sorpsiyonunu artırmaz. Elektrostatik etkileşim solüsyonun kimyasal yapısı ile ilgilidir (solüsyon pH değeri, Ca^{2+} ve iyonik güç gibi) PFOS -PFOS molekülleri arasındaki itici kuvvetler ve sorbent solüsyonunun yüzeyinde oluşan hemimisel yapı gibi diğer mekanizmaların da adsorpsiyonda etkili olduğu ileri sürülmüştür. Karbonlu maddeler içeren adsorbanlara organik kirleticilerin adsorpsiyonu, elementel yapı, yüzey asitliği ya da bazlığı, pH_{pzc} gibi sorbentin yüzey kimyası gibi adsorbana özgü pek çok faktörden etkilenir. Spesifik uygulamalarda uygun adsorbanların seçimi için gözenek boyutu dağılımı, gözenek hacmi ve şekli gibi fiziksel özellikler de önemlidir. Bu kimyasal faktörlerin yanında, çeşitli fonksiyonel gruplar halinde karbon taban düzleminde bulunan, O, H ve N gibi heteroatomlar da yüzey kimyasını etkiler. Sorbat molekülleri ve aktif karbon arasındaki etkileşimde, partikülün mikroporozit etkisi ve boyut dağılımının da önemli rol oynadığı belirtilmiştir. Mikroporozit etkisi, mikro gözenekler içerisindeki yüksek sorpsiyon enerji bölgelerinin olması demektir ve bu gözenek boyutları adsorplanması istenen moleküllerin gözenek boyutlarından çok az büyüktür (Zhi ve Liu, 2015).

Adsorban yüzeyindeki bazı organo fonksiyonel gruplar ve organik maddeler hidrofobik etkileşim yoluyla belli bir dereceye kadar PFC sorpsiyonunu artırır. Sediment, çamur gibi organik maddeler içeren bazı adsorbanlarda organik madde içeriği önemlidir. Pek çok çalışmada yüzey alanı, organik karbon miktarı, iyon değiştirme kapasitesi ve kum miktarı farklı olan çeşitli sedimentlerle yapılan çalışmalarda, PFC adsorpsiyonunda organik karbon miktarının en önemli parametre olduğu belirtilmiştir. Hatta diğer parametrelerle arasında herhangi bir korelasyon olmadığı da belirtilmiştir. Jeon vd. (aktaran Du vd., 2014 mineral maddeleri organik maddeler (nehir suyundan elde edilen doğak organik maddeler), tannic asit ve hümik asit gibi organik maddelerle kaplanmış ve PFC adsorpsiyonunda sedimentler ve

mineral maddeler arasındaki farkı ve organik maddelerin etkisini araştırmıştır. PFC'ların mineral maddelere olan sorpsiyonunun, aynı sedimentte olduğu gibi, içerdikleri organik karbon ile doğrudan orantılı olduğu görülmüştür. Bu sonuç sedimentteki organik fazın PFC'ların adsorpsiyonu tespit etmek için kesin faktör olduğunu göstermektedir (Zhou vd., 2010).

PFC sorpsiyonu adsorbanın yüzey kimyası ile de yakından ilgilidir. Genel olarak adsorbanın içerdiği bazik grup fazlaysa adsorblanan PFC miktarı da fazla olur. Bazı bazik gruplar protonlanmaya meyillidir ve pozitif yüklü adsorbanlar PFC iyonlarının adsorpsiyonu için idealdir (Punyapalakul, Suksomboon, Prarat, Khaodhiar, 2013).

Diğer kalıcı organik kirleticilerden farklı olarak PFOS ve PFOA'nın sudaki çözünürlükleri fazladır ve bu yüzden sucul ortamlarda kolay hareket ederler. Aynı zamanda hidrofobik zincir ve hidrofilik fonksiyonel gruplar içermesi bu bileşiklerin çevre ortamlarında bulunan çeşitli katı maddelerin yüzeyine adsorplanmasına olanak sağlar. Higgins ve Luthy (2006) bu bileşiklerin sedimete adsorpsiyonunda, sedimentin yapısında bulunan minerallere nazaran organik karbonun dominant parametre olduğunu belirtmiştir. PFOS'un adsorpsiyon davranışını test etmek amacıyla yapılan çeşitli çalışmalarda goethite, kaolinite, Ottawa kumu, demir oksit, kaplanmış kum ve Michigan Gölü'nden alınmış sediment kullanılmıştır. Alumina doğal su ortamlarında çok bulunur. pH_{pzc} değeri 7-10 arasında belirlenmiştir ve doğal yüzeylerde pozitif yük taşır. Alumina, proton almış yüzeyi sayesinde elektrostatik etkileşim ile negatif yüklü bileşikler kendine çeker (Wang ve Shih, 2011).

Doğal organik maddeler ve organik kirleticiler suda ve atıksuda mevcut olup PFC adsorpsiyonuna önemli etkileri vardır. Doğal su ve atıksularda aktif karbonun adsorpsiyon performansının oldukça azaldığı tespit edilmiş fakat suyun önce H_2O_2 ile ön işleme tabi tutularak PFC dışındaki majör organik maddelerin giderilmesi ile adsorpsiyonun yeniden artması, organik maddelerin adsorpsiyonda önemli etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Yu ve Zhang (2012) aktif karbonla atıksulardan PFC giderimini, farklı boyuttaki organik maddelerin varlığında incelemiştir. Sonuçlar, boyutları <1 kDa olan küçük organik moleküllerin >30 kDa olan makromoleküllere göre daha fazla rekabet gösterdiklerini ortaya koymuştur. PFC'ların molekül ağırlıklarına yakın moleküllerin PFC'lerin sorpsiyonunu daha fazla azalttığı görülmüştür (Yu vd., 2012).

Çözünmüş organik makro moleküller, solüsyondaki PFC'leri tutarak adsorban maddelere tutunmasını azaltır ve aynı zamanda bu moleküller adsorban maddelere tutunmada PFC'lerle rekabet ederler. Diğer yüzey aktif maddeler de PFC adsorpsiyonunu etkiler. Pan vd. (2009) katyonik yüzey aktif madde olan HDTMAB ve anyonik yüzey aktif madde olan sodyum dodesilbenzen sülfonat SDBS'in PFOS'un doğal sedimentlere tutunmasına etkilerini araştırmıştır. 3,61-36,1 mg/L konsantrasyonundaki HDTMAB'ın sedimente adsorpsiyonunu artırdığı görülmüştür. SDBS ninde 4,34 mg/L konsantrasyonunda PFOS adsorpsiyonunu artırdığı fakat 21,7 -43,4 mg/L konsantrasyonlarında inhibe ettiği görülmüştür.

2.6.1. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltilde kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır Mane vd. (alıntı Kaykioğlu, 2012) Adsorpsiyon izotermi, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu, q_e ile çözeltilde kalan madde konsantrasyonu, C_e , arasındaki denge durumunu ifade eden bir eğridir. C_e ile q_e değerleri arasındaki ilişki bir ya da birden fazla denge izoterm modeline uyabilir. Bu denge parametrelerinin analizinde kullanılan pek çok izoterm eşitliği mevcuttur. Su ve atıksu arıtmada aktif karbon uygulamalarında en çok kullanılan izotermier Freundlich ve Langmuir izotermieridir (Sahu ve Singh, 2019).

Bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermier kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan toz aktif karbonla PFOS/PFOA adsorpsiyonun Freundlich izotermi ile daha iyi açıklanabildiği sonucuna varılmıştır. Freundlich modeli, adsorban yüzeyinde gerçekleşebilecek olan adsorpsiyon yoğunluğunu belirlemek için kullanılan amiripik bir eşitliktir. Freundlich izotermi, heterojen adsorban yüzeyinde çoklu tabaka adsorpsiyonu gerçekleştiğini varsayar. Freundlich model ve bu modelin lineerize edilmiş eşitliği Eşitlik 2.1 ve 2.2.'de verilmiştir.

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.1)$$

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (2.2)$$

Burada;

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözeltilde kalan PFOS/PFOA konsantrasyonu (mg/L),

q_e ; birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f ; deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi

n ; adsorpsiyon yoğunluğudur.

2.6.2. Adsorpsiyon Kinetikleri

Dinamik şartlardaki adsorpsiyon prosesi, kütle transfer katsayısı ve prosesin itici gücü ile direk orantılı olan adsorpsiyon hızı, kinetik eşitlik ile karakterize edilebilir. Sorpsiyon kinetikleri kirletici bileşiklerinin aktif karbona adsorplanma hızını ifade etmektedir. Pseudo birinci dereceden kinetik model sıvı/katı sistemlerdeki sorpsiyon kinetiklerini tanımlamak için oldukça yaygın kullanılmaktadır.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte k_1 ; pseudo first order adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}), q_e ; denge durumunda adsorplanmış miktar (mg/g), q_t ; t süresinde adsorplanmış miktardır (mg/g). Eşitlik sınır şartları $t=0, q_t=0$ ve $t=t, q_t=q_t$ kullanılarak eşitlik 2.4'deki gibi elde edilmektedir.

$$(\log q_e - \log q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.4)$$

t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğine çizilen doğru, sistem için pseudo first order eşitliğinin uygulanmasını göstermektedir. q_e ve k_1 değerleri grafiğin eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilmektedir (Aydın vd. (aktaran Kaykıoğlu ve Gunes, 2012)).

Pseudo ikinci dereceden kinetik modelindeki varsayım, sorpsiyon hızının kimyasal sorpsiyon ile kontrol edildiği ve sorpsiyon kapasitesinin, sorbent üzerindeki aktif bölgelerin sayısı ile orantılı olduğudur. Bu modele ait eşitliğin lineerize edilmiş formu eşitlik 2.5 ve 2.6'daki gibidir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{1}{qe} \cdot t \quad (2.6)$$

Eğer başlangıç adsorpsiyon hızı, h (mg/g.dk) ise, eşitlik 2.7'deki gibi olacaktır.

$$h = k_2 qe^2 \quad \frac{t}{qt} = \frac{1}{h} + \frac{1}{qe} t \quad (2.7)$$

t 'ye karşı (t/qt) grafiğinin eğimine çizilen düz çizgi, sistem için pseudo second order eşitliğinin uygulanmasını göstermektedir. Daha sonra q_e ve k_2 , grafiğin eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilmektedir. Burada k_2 (kg/(mg.dk)); sorpsiyon hız sabitidir.

Elovich modeli aslında orjinali gazların katı yüzeyler üzerinde kimyasal sorpsiyonunu tanımlamak üzere geliştirilmiştir. Heterojen yüzeyli sorbant sistemler için uygundur. Son yıllarda Elovich modeli sulu çözeltilerde bulunan kirleticilerin sorpsiyon proseslerini tanımlamak üzere uygulanmaktadır. Elovich modeli eşitlik 2.8 ile ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta qt) \quad (2.8)$$

$t=0$ 'dan $t=t$ ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t$ sınır şartları için basitletilmiş Elovich eşitliği 2.9'daki gibidir.

$$Qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.9)$$

Elovich katsayıları α ve β olup, sırasıyla başlangıç adsorpsiyon hızını (mg/g.dak) ve yüzey alanı ile ilgili Elovich katsayısını (g/mg) ifade etmektedir. Eğer adsorpsiyon sistemi bu modele uyumlu ise, $\ln(t)$ 'ye karşı q_t grafiğinde $(1/\beta)$ 'nın eğimi ve $(1/\beta) \ln(\alpha\beta)$ 'nin kesimi ile birlikte lineer bir ilişki oluşmaktadır (Halwany E., aktaran Kaykıoğlu ve Gunes, 2012).

2.7. Sülfat Radikali Bazlı PFOS - PFOA Oksidasyonu

PFOA, yapısındaki yüksek enerjili karbon-flor bağlarından dolayı kimyasal olarak durağandır ve kimyasal ve mikrobiyolojik arıtmalara karşı direnç gösterir, zor bozunur. Serbest radikaller üretmek üzere güçlü oksidanlar kullanılan ileri oksidasyon prosesleri

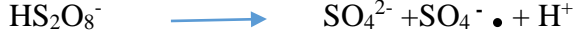
(AOPs) ile PFOS ve PFOA kirleticilerinin giderim çalışmaları laboratuvar ölçekli olarak gerçekleştirilmiştir. Bugüne kadar PFOA giderimi için sonoliz, elektrokimyasal arıtma, fotokataliz ve UV fotolizi gibi pek çok ileri oksidasyon prosesi uygulanmış ve iyi giderim verimleri elde edildiği belirtilmiştir. Bunun yanında PFOS'un dönüşümünde de UV ile fotoliz, boron katkılı elektrot, kritikaltı suda sıfır değerlikli demir gibi bazı teknolojilerin etkili olduğu görülmüştür. Bu yöntemler hem çok maliyetlidir hem de arazide uygulaması zordur. Fenton reaktifi (H_2O_2 ve Fe^{+2} tuzları), alkali ozonlama ve peroxone (O_3 ve H_2O_2 karışımı) gibi ileri oksidasyon proseslerinde kullanılan hidroksil radikalının PFOA gideriminde pek etkili olmadığı tespit edilmiştir (Park vd. 2016).

Persülfat anyonu ($S_2O_8^{2-}$) güçlü ve nispeten stabil bir oksidandır ($E_0=2,01$ eV) ve sıcaklık, ışık ya da kimyasal aktivasyon (bir baz ya da metal iyonlarıyla) koşullarında yüksek oksitleme potansiyeli gösterebilecek serbest radikaller üretecek şekilde aktive edilebilir. Persülfat anyonu $SO_4^{\cdot-}$ ($E_0= 2,6$ V), OH^{\cdot} ($E_0= 2,7$ V) ve $O_2^{\cdot-}$ ($E_0= -0,33$ V) radikallerini oluşturarak aktivasyon gerçekleşikten sonra farklı organik kirleticileri parçalayabilir. Persülfatın PFOA gideriminde kullanıldığı çalışmalarda fotoliz, UV, mikrodalga gibi farklı aktivasyon metotları kullanılmıştır. Sıcaklık aktiviteli ($85^{\circ}C$) persülfat oksidasyonunun PFOA'yı flor ve CO_2 ' e parçaladığı çalışmalarda belirtilmiştir. Persülfat sıcaklık, UV ışığı, güçlü baz ve demir (Fe^{2+}) gibi geçiş metalleri ile aktive edilerek serbest radikaller oluşturduğu belirlenmiştir. PFOA giderimi için benzer sonuçlar demir ile aktive edilmiş mikrodalga hidrotermal sisteminin kullanıldığı çalışmada da elde edilmiştir (Lee vd. (2010)). Tüm bu çalışmalarda PFOA konsantrasyonu $1-2 \times 10^5$ ug/L gibi oldukça yüksektir ve sularda tespit edilen PFOA konsantrasyonunu temsil etmemektedir. Fakat Liu vd. (2012) sıcaklık ile aktive edilmiş ($85^{\circ}C$) persülfat oksidasyonunda 200 ug/L konsantrasyonunda PFOA ile deneylerini gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmalar, artan sıcaklık ve azalan pH değerlerindeki şartlarda PFOA'in oksidasyonunun arttığını göstermiştir (Lee vd. 2010; Liu vd. 2012).

PFOA'nın persülfat ile gideriminin sıcaklık ve pH açısından daha normal koşullarda yapıldığı çalışma sayısı çok azdır. Demir ile modifiye edilmiş diatomit ile alkali koşullarda yaptığı çalışmada Yin vd., PFOA degradasyonunun çok az olduğunu tespit etmiştir. Sahada uygulanabilecek şartlarda aktif persülfat ile PFOA giderimi için pH, sıcaklık, persülfat miktarı ve reaksiyon süresi gibi parametreler test edilmiştir (Yin vd., 2016).

Liang ve Lee (2015) tarafından yapılan bir çalışmanın sonucuna göre aktive edilmiş persülfat solüsyonunda $pH < 3$ iken $SO_4^{\cdot-}$ iyonları predominant oksidan radikali iken; nötral pH

solüsyonunda hem SO_4^{2-} hem de OH^- iyonları ve $\text{pH} > 12$ de OH^\bullet predominant serbest radikal olarak mevcuttur. Asidik pH değerinde aşağıda reaksiyon gerçekleşmektedir.

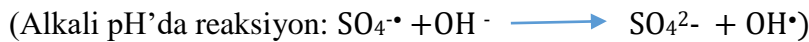


Yapılan çalışmalarda buna ek olarak solüsyonun pH değerini ayarlamak için kullanılan H_2SO_4 ya da HCl asit reaktiflerinden H_2SO_4 'in PFOA degradasyon mekanizmasına pozitif yönde katkı sağladığı gözlemlenmiştir. HCl kullanılan durumda Cl^- iyonlarının aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi reaktif serbest radikalleri bağlaması ile PFOA ve serbest radikaller arasındaki reaksiyonu inhibe ettiği tespit edilmiştir.



Klor $^\bullet$, pH'ya bağlı olarak değişkenlik gösterir. pH 5 ve üzerinde ise klor $^\bullet$, Cl^- 'un rejenerasyonu ile HO^\bullet 'e dönüşür. pH 5'ten küçükse Cl^- , ClO_3^- e okside olur. Asidik şartlarda SO_4^{2-} bağlayarak, PFOA ile rekabete girer ve tüm klor ClO_3^- e dönüşüncüye kadar PFOA giderimi sağlanamaz. 1mM konsantrasyonunda Cl^- ihtiva eden yer altı suyunda sıcaklık aktiviteli persülfat ile arıtma gerçekleştirilecekse ve Dünya Sağlık Örgütü'nün geçici yönergesinde belirtilen 700 ug/L den fazla PFOA içeriyorsa ClO_3^- oluşumu kaçınılmazdır.

Alkali şartlarda ise OH^- iyonları OH^\bullet üretmek üzere sülfat radikallerini yok edebilir. Bu birçok organik kirletici için sistemdeki pH'nın düşmesi ve reaksiyon hızının artması anlamına gelir. Fakat OH^- 'in sulu çözeltilerde PFOA ile reaksiyonu oldukça zayıftır ve giderim verimini azaltır.



Sıcaklık aktiviteli persülfat oksidasyonunda PFOA'nın PFOA-PFHpA-PFHxA-PFPeA-PFBA-PFPrA-TFA- oluşturacak şekilde bozunmaya uğradığı düşünülmektedir. Oluşan ürünlerin daha kısa zincirli olduğu, F^- ve CO_2 ortaya çıktığı ve Hori vd. (2010) 'nin

yaptığı çalışmanın sonucunda olduğu gibi, düşük miktarda perfloroalkil alkollerini ortaya çıkardığı gözlemlenmiştir (Yin vd., 2016).

Sıcaklık aktiviteli persülfat ile PFOS'un bozunma potansiyeli, 50 °C ve 70°C'lerde farklı persülfat dozlarında test edilmiştir. Fakat herhangi bir dönüşüm tespit edilememiştir. PFOS'un oksidasyonu da (100.000 ug/L gibi yüksek bir PFOS konsantrasyonu ile) çeşitli aktivasyon metotları kullanılarak (hidrotermal, yüksek sıcaklık ve basınç, UV ışığı, ultrasonik, Fe²⁺) test edilmiştir ve elde edilen en iyi sonuç 20 mol %F⁻ üretimi ve yaklaşık 20 mol %PFOS giderimi olarak belirtilmiştir (Yang vd., 2013). Bruton ve Sedlak (2018) tarafından yapılan çalışmada 50mM gibi yüksek dozda persülfat kullanarak bile PFOS giderimi elde edilmediği görülmüştür. Bu bulgu Park vd. (2016)'nin çalışması ile uyumaktadır. Fakat Yang vd. (2013) 'te yaptığı çalışmada PFOS'un kısa zincirli PFCA'lara dönüştüğü ile ilgili kuşkulu yorumları vardır. Persülfat aktivasyonunun hangi sıcaklıkta gerçekleştirildiğinin belirtilmediği, sadece persülfat ile oda sıcaklığında 12 saat sonunda %1,45 PFOS deflorinasyonu elde edilmesinin analiz için kullanılan cihazın hassasiyetinin değişmiş olma ihtimalinden kaynaklanabileceği yorumu yapılmıştır.

2.8. Nanofiltrasyon Membranları ile Arıtma

Nanofiltrasyon membranı, ultrafiltrasyon ve ters osmoz membranları arasında bulunan bir membran türüdür ve genel olarak düşük moleküler ağırlığa sahip organik çözeltilerin ayırımında kullanılmaktadır. UF membranlarının tutamadığı çözünmüş tuzları, düşük molekül ağırlıklı organik maddeleri ve organik boyayı tutabilmektedirler. Ancak, giderme verimi, ters osmoz membranlarına göre daha düşüktür. NF membranları gözeneksiz yapısı ve çözelti-difüzyon taşıma mekanizması olan ters osmoz membranlarından farklı olarak, gözenekli ve gözeneksiz membran arayüzünde hem eleme hem de difüzyon taşıma mekanizmaları ile çalışmaktadırlar. Bu nedenle, nanofiltrasyon membranları, "gevşek" ters osmoz (gözeneksiz, difüzyon) ve "sıkı" ultrafiltrasyon (gözenekli, eleme) arası bir ara kesitte kendine yer bulmaktadır. NF membranlarının bu "gevşek" özelliği, TO membranlarına kıyasla daha düşük basınçta daha yüksek su akıları (su geri kazanımı) ile çalıştırılmasını sağlamaktadır. Bu durum, önemli enerji tasarrufuna sağlamaktadır (Fane vd. (aktaran T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı [CSB], 2018).

Nanofiltrasyon teknolojisi 1980'lerden beri içme suyu hazırlama ve gıda üretim prosesleri gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. İçme suyu üretiminde

NF'nin sudaki pestisit, endokrin bozucular gibi mikro kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki etkisinin yanında, suda bulunması istenen tuzları uzaklaştırmadan sudaki sertliğin azaltılmasını sağlaması bakımından önemli bir tekniktir. NF membranları organik polimerler, seramikler ya da çapraz bağlı polimerler gibi çeşitli materyallerden üretilir. Çapraz bağlı polimerik membranlar yüksek basınç altında fonksiyon göstermeleri, yüksek sıcaklıklara ve yüksek pH değerlerine karşı dayanıklı olmaları açısından avantajlıdır. Membranlar Dalton olarak cut-off değerlerine göre sınıflandırılırlar. NF membranlar 90-1.000 Daltons (g/mol) aralığındadır. Membranın cut off değerini aşan bir molekül (molekül ağırlığı bu değerden daha yüksek olan) membranda tutulur. Buna rağmen molekülün membranda tutulmasının, daha ziyade molekülün boyutlarına (molekülün boyu ve genişliği) bağlı olduğu bildirilmiştir. Membran üzerinde tutulmayı etkileyen diğer faktörler de, molekülün hidrofobik olması, moleküller arası kuvvetler ve molekül ve membran arasındaki kuvvetlerdir. NF membranları, membran arayüzünde hem eleme hem de difüzyon taşıma mekanizmaları ile çalışmaktadırlar. Buna ek olarak, çoğu NF membranının yüzeyi yüklüdür ve böylece elektrik etkileşimleri NF membranlarının taşıma ve seçicilik özelliklerine katkıda bulunmaktadır. Çok değerlikli iyonların gideriminde elektrostatik etkileşimler söz konusudur (Lindegren, 2015).

2.8.1. Giderme Verimi

Membranlarda giderme verimi, membran tarafından tutulan, ya az çözünürlüğe sahip ya da membran boyunca daha yavaş difüze olan çözünen madde miktarının bir göstergesidir. Membran sisteminde iki çeşit giderme verimi söz konusudur. Bunlar, gözlenen giderme verimi ($R_{gözlenen}$ veya R_o) ve gerçek giderme verimi ($R_{gerçek}$ veya R_g)'dir. Gözlenen giderme verimi, elde edilen süzüntü akımı konsantrasyonu ile besleme akımı konsantrasyonu arasındaki giderme verimini ifade etmektedir. Gerçek giderme verimi ise membran yüzeyindeki konsantrasyonla ilgilidir. Membran yüzeyinde oluşan konsantrasyon polarizasyonu, membran yüzeyinde konsantrasyon artışına sebep olmaktadır. Membran yüzeyindeki konsantrasyon değeri cm ile gösterilmektedir. Bu durumda gerçek giderme verimi, elde edilen süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderme verimini ifade etmektedir (CSB, 2018).

$$R_o(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (2.10)$$

$$Rg(\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.11)$$

Burada,

C_p : süzüntü akımı konsantrasyonu

C_f : besleme akımı konsantrasyonu

C_m : membran yüzeyindeki konsantrasyonu ifade etmektedir.

NF membranlarının küçük gözenekli olmaları ve düşük molekül ağırlıklı bileşikler tutabilmeleri sayesinde, giderme verimleri yüksektir. Ancak, su akılarının düştüğü durumlarda NF membranların yüksek basınçlarda işletilmesi enerji tüketimini artırabilmektedir (CSB, 2018).

2.8.2. Konsantrasyon Polarizasyonu

İdeal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç, membranın direncidir (R_m). Membran, çözelti içindeki çözünmüş maddeleri geri çevirmektedir. Bunun sonucunda membran üzerinde çözünmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da ilave bir direnç oluşturmaktadır. Meydana gelen bu direnç, konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak adlandırılmaktadır. Zamanla membran kenarında meydana gelen konsantrasyon artışı daha da artmaktadır. Bunun sonucu, jel polarizasyonu (R_g) veya kek tabakası direnci olarak adlandırılan bir direnç tabakası daha oluşmaktadır. Membran gözenekleri üzerinde kirleticilerin adsorplanması ile de bir direnç oluşmaktadır (R_a). Membran gözenekleri üzerinde, kirleticilerin adsorplanması, aynı zamanda boşluk çapının daralmasına da sebep olmaktadır. Adsorpsiyon, ayrıca membran yüzeyinde de meydana gelebilmektedir. Membran, besleme çözeltisi içindeki maddeleri tutarak diğer tarafa temiz suyun geçmesini sağlamaktadır. Membrana yeterli basınç uygulandığında, temiz su membrandan geçerken membrandan geçemeyen çözünmüş maddeler membran yüzeyinde birikmektedir ve konsantrasyonu artmaktadır. Bu konsantrasyon artışı, membran yüzeyinden geriye doğru bir difüzyon akınının oluşmasına sebep olmaktadır. Yatay akışlı bir membran prosesinde, membrana yakın kısımlarda akışkanın hızı azalmaktadır. Membran yüzeyindeki hız azalmasının sebebi, viskozite artışına bağlı olarak kayma gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeyde akışkan hızı sıfır olmaktadır. Akış hızının değişim gösterdiği ve azaldığı bölgede, sınır tabakası oluşmaktadır. Bu sınır tabakasındaki konsantrasyon artışı,

konsantrasyon polarizasyonudur. Aynı zamanda membran yüzeyinde meydana gelen birikme, geriye doğru difüzyon akımının oluşmasını sağlamaktadır (CSB, 2018).

2.8.3. Membran Tıkanması

Membran yüzeyinde veya içerisinde gözeneklerin tıkanması veya daralması aracılığıyla partiküllerin veya diğer kirleticilerin birikmesi, membran geçirgenliğinin azalmasına sebep olmaktadır. Membranda meydana gelen performans azalmasına membranın tıkanması adı verilmektedir. Membran tıkanması 3 farklı şekilde açıklanabilir. Bunlar tersinir, tersinir olmayan ve geri dönüştürülemez membran tıkanmasıdır. Tersinir tıkanmada kirleticiler membran yüzeyine serbestçe yapışmıştır ve fiziksel bir yıkama ile giderilebilir. Tersinir olmayan tıkanmada ise gözenek tıkanması ve kirleticilerin yüzeye sıkıca bağlanması sonucu oluşur ve kimyasal temizleme ile giderilebilir. Geri dönüştürülemez tıkanmada ise kimyasal temizleme de dahil herhangi bir şekilde tıkanma giderilemez. Membran yüzeyindeki yüksek organik madde konsantrasyonları, membrana doğru organik madde adsorplanmasını ve çözülmüş organik maddelerin jel tabakasının membran yüzeyine çökmesini artırmakta ve böylelikle membrandan akı geçişini kısıtlamaktadır (CSB, 2018).

Çalışmalar membrandaki akı, çapraz akış hızı ve geri kazanım parametrelerinin sabit koşullarda olmasının önemli olduğunu göstermektedir. Tıkanmadan kaynaklanan kontaminasyonun membrandan taşınmasını engellemek için akının sabit tutulması gerekir. Buna rağmen Appleman, Dickenson, Bellona ve Higgins, (2013) tarafından yapılan çalışmada membranda tıkanma olmasına rağmen giderim veriminin arttığı görülmüştür.

2.8.4. Nanofiltrasyon ile PFOS-PFOA Giderimi

NF membranları ile çeşitli PFAS bileşiklerinin tamamen giderimi elde edilmiştir. Buna rağmen NF membranlarla PFAS giderimi molekül ağırlığı/geometri, fonksiyonel gruplar, hidrofobisite ve pK_a gibi çeşitli fizikokimyasal özelliklerle; pH, sıcaklık, suda bulunan anyon, katyon ve doğal organik maddeler gibi su kalite parametrelerinden ve ayrıca membran özellikleri ve işletme koşullarından etkilenir (Appleman, Dickenson, Bellona ve Higgins, 2013). PFOS ve PFOA'nın pK_a değerleri düşük olduğundan bu hedef moleküller pH 7.5'ta negatif yüklüdürler ve çözümlenirler. Bu yüzden PFOS/PFOA ile negatif yüklü membran arasında elektrostatik itme vardır ve bu da hedef moleküllerin geri kazanımına katkı sağlar.

Bununla birlikte PFOS ve PFOA bileşiklerinin molekül ağırlığı MWCO'dan büyük ve PFOS'ın zincir uzunluğunun NF membran gözenek boyutundan büyük olması da giderime katkı sağlar. Yüksek basınçlı membranlarla yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalar membran gözenek boyutu/molekül ağırlığı cut off (MWCO) değerlerinin PFAS gideriminde önemli rol oynadığını göstermiştir (Tang vd., Steinle Darling ve Reinhard, Appleman vd. (aktaran Appleman, Dickenson, Bellona ve Higgins, (2013)). 300 Dalton'dan büyük molekül ağırlığa sahip PFAS'ların daha iyi verimle giderilmesi söz konusudur. FOSA gibi nötral PFAS moleküllerinin giderimi değişebilir ve nispeten daha azdır (Steinle Darling ve Reinhard, 2008). Boyut dominant faktör olsa da, eğer çözünmüş maddenin molekül ağırlığı membranın MWCO değerinden küçük veya yakınsa yük, hidrofobisite ve dipol moment gibi faktörlere bağlı olan çözünen-membran etkileşiminin de giderim veriminde önemli rolü vardır. Membran yüzeyine adsorpsiyon ve geri difüzyon olayının da PFAS gideriminde önemli rol oynadığı bildirilmiştir (Kwon vd. (aktaran Appleman, Dickenson, Bellona ve Higgins, (2013)). Membran yüzeyinde oluşan tabakanın, tutulan PFAS moleküllerinin geri difüzyonunu engelleyerek zamanla PFAS moleküllerinin membrandan geçişine neden olabileceği ve net giderimi azalttığı bildirilmiş olsa da (Steinle Darling ve Reinhard,2008) membran yüzeyinde oluşan tıkanmanın PFAS giderim performansını artırdığını gösteren sonuçlar da alınmıştır.

Bunun yanında bu moleküllerin hidrofobik organik maddeler olması ($\log K_{ow} > 2$) da NF membran adsorpsiyonuna katkı sağlamaktadır. Yüksek konsantrasyon, membran yüzeyinde membran gözeneklerinin daralmasına ve tıkanmasına yol açarak boyut eleme etkisini artırır. Bu da geri kazanımın artması anlamına gelir (Wang vd.,2018).

Appleman, Dickenson, Bellona ve Higgins, (2013) yaptıkları çalışmada NF270 membran kullanarak PFOS ve PFOA dahil çeşitli PFAS'ların giderimini araştırmıştır. PFBS ve PFHxS dışında tüm bileşikler tespit limitinin altında kalmıştır. Sırasıyla (300-314 g/mol) molekül ağırlığına sahip bu moleküller nispeten düşük molekül ağırlıklı oldukları için, çıkış suyunda tespit edilmiştir. Bu da NF membranlarla PFAS tutulmasında boyut etmeninin önemli bir mekanizma olduğunu göstermektedir. Buna rağmen bu moleküllerde sırasıyla %93 ve %97 oranında bir giderim söz konusu olmuştur. Aynı araştırmacılar filtrasyon prosesi boyunca membran tıkanmasının sık sık görüldüğünü bunun da PFAS giderim performansını azalttığını ifade etmiştir. Tıkanmış membran ile akının %35 oranında düştüğünü, fakat tıkanmış membrandan elde edilen süzüntüde PFAS tespit etmediklerini, buna rağmen

tıkanmamış membran süzütüsünde bu molekülleri tespit ettiklerini belirtmişlerdir. Bu da tıkanmaya neden olan tabakanın giderim verimini artırdığını göstermektedir.

Hang vd., (2015) NF270 ve NF90 membran filtreleri ile yaptığı çalışmada çeşitli konsantrasyonlarda PFOA ile çözelti konsantrasyonunun giderim verimine etkisini araştırmıştır. Besleme suyundaki PFOA konsantrasyonu 1.000 mg/L'den 3.899 mg/L'ye çıktığında tutulmanın %98'den %99,3'e çıktığı görülmüştür. Bunun nedeninin de konsantrasyon polarizasyonu gerçekleşirken, PFOA misellerinin büyük agregatlar oluşturmasından dolayı olduğu varsayılmaktadır. Bu da hem boyut etmenini hem de elektrostatik itme olayını artırarak giderim verimini yükseltmektedir.

NF membranlar ile yüklü organik ve inorganik bileşiklerin giderilmesinde elektrostatik etkileşimi etkileyen membran yüzey yükü de önemli rol oynamaktadır. Negatif yüklü membranlarla nanyonik PFOA moleküllerinin tutulması çözeltinin pH değerinden önemli derecede etkilenir. Hang vd., (2015) pH 4-8 arasında çalışmalar yürütmüştür. Çeşitli konsantrasyonlarda PFOA ile çalışarak pH etkisinin transmembran basıncına ve PFOA geri kazanımına etkisini araştırmıştır. En yüksek transmembran basıncı pH 4'te görülmüştür. İzoelektrik nokta pH'sı 4 olan NF membranı için, PFOA ile membran arasındaki elektrostatik itme azdır ve PFOA nispeten daha az negatif yüklü membran yüzeyinde adsorplanabilir. Daha yüksek pH değerlerinde (6-10) hem membran hem de PFOA negatif yüklenir ve elektrostatik itme PFOA'nın NF membranına adsorpsiyonunu engeller. pH 10'da ise PFOA giderim veriminin diğer pH değerlerinde olduğundan daha az olduğu görülmüştür. Bu da gözeneklerin şişmesi ile açıklanmıştır. Luo vd., (2013) çalışmasında bu durumu, çözeltinin pH değerinin yükselmesiyle birlikte, fonksiyonel grupların tamamen ayrılmasının negatif yüklü polimer zincirlerin birbirini itmesine yol açtığı, böylece membran gözeneklerinin açık kalarak giderim veriminin azaldığını ifade etmiştir.

Steinle Darling ve Reinhard, (2008) NF270 membranı ile 15 farklı PFAS bileşiğinin gideriminde pH'nın etkisini değerlendirmiştir. Özellikle pH 2 değerinde, pK_a değeri 1'den düşük olan PFAS bileşiklerinin gideriminde elektrostatik itmenin etkisinin çok az olduğunu bildirmiştir. Buna rağmen FOSA için (pK_a 6,5) pH'nın FOSA giderimine etkisi dikkat çekici olmuştur. FOSA'nın artan pH ile gideriminin arttığı (pH 2,8'de iken %70 alıkonma gözlemlenirken pH 10'da bu değer %99'a çıkmıştır. Bu da çözelti pH'sının artması ile elektrostatik itmenin daha dominant olduğunu göstermektedir (Banks vd., 2019).

Boo vd. (aktaran Banks vd., 2019) ara yüzey polimerizasyonu yoluyla poliamid ultra ince tabaka oluşturarak modifiye ettiği ince film kompozit NF270 membranı, NaCl, CaCl₂ ve Na₂SO₄ varlığında PFOA'nın giderimi için kullanmıştır. 5mM konsantrasyonunda tuz içeren çözeltilerle yapılan çalışmada modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş olan NF270 membranlarla PFOA gideriminin tuz içermeyen çözeltilerle yapılan çalışmadaki PFOA giderimi ile benzer olduğu görülmüştür. Çalışılan şartlarda NF membranı ile PFOA gideriminde yapısal engellemenin dominant bir rol oynadığı varsayılmıştır.

Nyugen vd. (aktaran Zhou vd., 2018) yaptıkları bir çalışmada artan yüzey heterojenliği ile geri kazanımın doğru orantılı olduğu görülmüştür. Membran yüzeyindeki kalınlık ile geri kazanım ve adsorpsiyon pozitif yönde ilişkilendirilebilir. Anyonların varlığı da membran yüzeyine PFOS moleküllerinin bağlanmasında pozitif yönde etki göstermiştir. Cl⁻ iyonu SO₄⁻² PO₄⁻³'e göre adsorpsiyonu daha fazla artırmıştır. SO₄⁻² ve PO₄⁻³, filtrasyon boyunca membran yüzeyinde agregat oluşturmuş ve elektriferous jel tabakası formasyonu oluşmuştur. Bu da PFOS'un elektrostatik etkileşimini önemli ölçüde artırmıştır. Anyonik değerlik arttıkça NF membran yüzeyinde PFOS adsorpsiyonunun azalmasına neden olurken, güçlü elektrostatik etkileşimden dolayı PFOS geri kazanımı artmıştır. Yani anyon değerlikleri arttıkça daha fazla negatif zeta potansiyeli oluşur bu da güçlü elektrostatik etkileşimden dolayı PFOS geri kazanımını artırır (Zhou vd., 2018).

Wang vd. (2013), Zhao vd. (2016), Ahn vd. (2008) (aktaran Banks vd., 2019) yaptıkları çalışmalarda Mg²⁺ ve hümik asitin, PFOS molekülleri ve yakın çevresi arasındaki ara yüzey proseslerinde önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir. NF270 ile yapılan çalışmada PFOS giderimi Mg²⁺ etkisi ile %94,1 den %98,6 ya çıkmıştır. Bunun da Mg²⁺ ile SO₃⁻ grupları ile PFOS molekülleri arasındaki kompleks oluşturma ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Böylece PFOS molekül boyutu artmakta bu da öne çıkan büyüklük etmeni mekanizması ile PFOS giderimini artırmaktadır. Zhao vd. (2015) çeşitli konsantrasyonlarda hümik asit ile yaptığı deneylerin sonucunda (5-20 mg/L) PFOS gideriminde çok önemli olmayan bir oranda artış (%94,1'den %95,1'e artış) olduğunu görmüştür. Sadece hümik asitle yapılan çalışmaya göre hem hümik asit hem de Mg²⁺ kullanılan sistemde daha iyi verim elde edilmiştir.

PFOS gideriminde katyonların etkisi ile yapılan çalışmalarda, 0,1-2 mM konsantrasyonda FeCl₃, CaCl₂, NaCl kullanılarak hazırlanan solüsyonda 100 ppb PFOS için giderim %92,43 iken, Na konsantrasyonu 2 mM'da %93,14 e yükselmiştir. Yine Ca⁺² ve Fe⁺³

varlığında geri kazanım sırasıyla %97 ve %97.94'e yükselmiştir. Bu da solüsyonda bulunan katyonların PFOS geri kazanımına katkı sağladığını ve yüksek konsantrasyonlarda ve artan değerliklerde geri kazanımı artırdığını göstermektedir (Banks vd., 2019). Yine yapılan başka bir çalışmada solüsyondaki yüksek değerlikli katyonların, membran absorpsiyonunu artırdığı görülmüştür. FeCl₃ ve PFOS içeren solüsyonun absorpsiyonunun NaCl içeren solüsyona göre 3 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Adsorblanan PFOS ve PFOA katyon komplekslerinin membran yüzeyindeki gözenekleri bloke eden ve daraltan bir jel oluşturduğu bunun da membranın süzme özelliğini artırdığı görülmüştür. Buna ek olarak, membran yüzeyinde adsorblanan katyonlar, yüzey yükünü negatiften pozitifeye değiştirmektedir. Bu ise negatif yüklü PFOS moleküllerinin yüzeyine daha fazla tutunmasına neden olmaktadır. Bu yüzden solüsyonda katyonların bulunması membran yüzeyine PFOS adsorpsiyonunu artırır ve bu da sonuç olarak daha fazla giderime neden olur. Bu olayın sebebi ise daha fazla yüke ve değerliğe sahip olan katyonların PFOS molekülündeki SO₃ gruplarının bağlanması ve böylece daha kalın jel katmanının oluşmasıdır (Zhou vd., 2018).

Zhou vd. (aktaran Banks vd., 2019) Ca⁺² un PFOS molekülleri ile koordineli olup 2 büyük bileşik oluşturduğunu göstermiştir (CF₃(CF₂)₇-SO₃-Ca-O₃S(CF₂)₇CF₃ ve CF₃(CF₂)₇SO₃-Ca). Bu da daha fazla PFOS geri kazanımına olanak sağlamıştır. Fe³⁺ ve PFOS'ın birleşerek Fe-PFOS bileşiklerini oluşturduğunu ve bunun da geri kazanımın yükselmesinde etkisi olduğunu tespit etmiştir.

Bazı çalışmalar suda bulunan ve membran gözenek boyutundan daha büyük olan diğer organik bileşiklerin, PFAS giderme verimine katkı sağladığını ve bunun da membran tıkanmasının hem membran yapısı ile ilgili olan boyut ayırma mekanizmasını ve PFAS ve diğer organik maddeler arasındaki elektrostatik itmeyi artırdığını göstermiştir. Buna rağmen bazı çalışmalarda doğal organik maddelerle tıkanan membranda bazı PFAS moleküllerinin gideriminin azaldığı sonucu elde edilmiştir. Bunun nedeninin de muhtemelen konsantrasyon polarizasyonunun artması ve tıkanmış membran yüzeyindeki geri difüzyonun engellenmesine bağlı olduğu bildirilmiştir (Banks vd., 2019).

Toure ve Sadmani (2019), laboratuvarında hazırlanmış saf suda, yüzeysel sularda ve yer altı sularında NF membranlar ile PFOS/PFOA giderimini test etmişlerdir. Saf suya 1 ug/L konsantrasyonunda PFOS/PFOA eklenerek elde edilen sentetik su ve aşağıda karakteristikleri verilen ve içerdikleri PFOS/ PFOA konsantrasyonları metot tespit limitlerinden az olduğu için ihmal edilen ve yine 1 ug/L konsantrasyonunda bu bileşiklerden eklenen nehir ve yer altı

suları kullanılmıştır. UVA 254 ve Spesifik UVA 254 değerlerinin nehir suyuna göre yeraltı suyunda daha fazla miktarda olmasının doğal organik maddelerin hidrofobik fraksiyonlarının (hümik bileşikler gibi) dominant olduğunu göstermektedir. Başka çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da doğal sularda bulunan çözünmüş organik maddelerin ve katyonların, NF ile spesifik organik mikrokirleticileri gidermede önemli etkileri olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada PFOS molekül ağırlığı PFOA'ye nazaran daha büyük olmasına rağmen daha düşük giderme verimi elde edilmiştir. Bunun nedeni PFOS (Log Kow= 4,5) a göre daha hidrofobik olan PFOA'nın (LogKow=6,4) daha iyi giderilmesinde membran adsorpsiyonunun dominant rol oynamış olabileceğidir. Her iki molekülün de saf sudan giderilme verimi doğal sulardan giderilme verimine göre %38 daha az olarak tespit edilmiştir. Bu da bu bileşiklerin sudaki matrix bileşenlerinin, PFOS/PFOA gideriminde önemli bir rol oynadıklarını göstermektedir. Yeraltı sularında giderimin (>%80) yüzeysel sulara göre (%66-79) ve saf suya göre (%42-71) daha fazla olduğu görülmüştür. Suda ve yeraltı suyunda bulunan katyonlar PFOS iyonlarının polar ve hidrofilik sulfonat (-SO₃⁻) baş grubuna bağlanarak makromoleküler kompleksler oluştururlar ve böylece boyut ayırma olayı gerçekleşir. Yer altı sularında ve yüzeysel sularda çözünmüş organik karbon mevcut olması da verimi artırmaktadır. Bu da PFOS/PFOA katyon kompleksinin ve çözünmüş organik maddenin neden olduğu membran tıkanmasının sinerjik etkisinden kaynaklanabilir (Toure ve Sadmani, 2019).

Yüzey pürüzlülüğünün, membran geçirgenliğinde ve tıkanmasında önemli rolü vardır. Yüzey pürüzlülüğü, tıkanma ve lokal kütle transferi açısından önemli bir yüzey parametresidir. Daha pürüzlü olan membranlarının yapışma gücünün (adhesive force) daha fazla olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Membran karakterizasyonunda gözenek boyutu ve gözenek boyutunun dağılımı önemli parametrelerdir. Yapılan bir çalışmada AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) kullanılarak NF90 ve NF270 membranların gözenek boyutları tespit edilmiştir. İki membrandaki gözenek sayılarının da farklı olduğu görülmüştür. Pürüzlülük değeri NF90 için ortalama 22,7632 nm; NF270 için ise bu değer ortalama 3,3611 nm olarak hesaplanmıştır. NF90'ın NF 270'e göre daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. (Hilal vd. 2005) Bu da NF90 ile PFOS/PFOA giderim veriminin daha yüksek elde edilmesinin sebeplerindedir.

NF90 ve NF270 membranları poliester destek, mikro gözenekli polisülfon orta tabaka ve ultra ince tam aromatik poliamid aktif tabaka (NF90) ve ultra ince modifiye, piperazin bazlı yarı aromatik poliamid aktif tabakadan (NF270) oluşmuştur. Membranlar hidrofilik olup

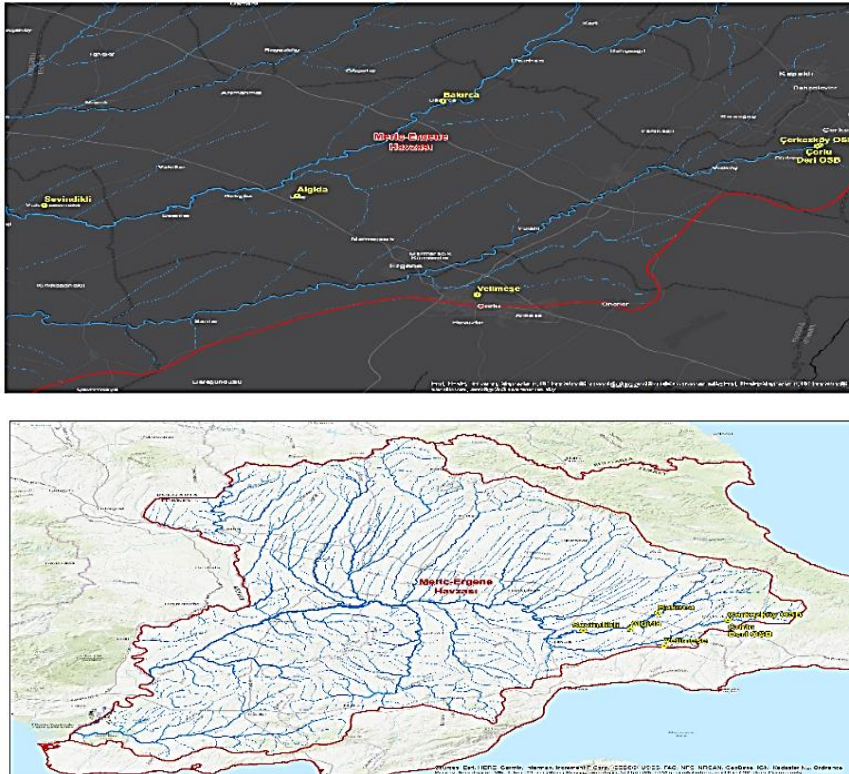
yüzeyleri negatif yüklüdür, bu da negatif yüklü kirleticilerin giderilmesi için ideal bir durumdur. Yapılan bir çalışmada bu membranların zeta potansiyelleri pH 6,2 de NF 90 için -18 mV ve NF270 için -10 mV olarak hesaplanmıştır (Richards vd. 2013).

NF270'in poliamiddan üretilmiş seçici tabakası, çözünür karboksilik ve amino grupları içerir. Yapılan bir çalışmada verilen bilgiye göre membran izoelektrik noktası (IEP) pH 5-6 arasındadır. $pH < 5$ 'te membran yüzeyindeki amin fonksiyonel gruplarına proton eklenir, NH_2 , NH_3^+ 'e dönüşür ve sonunda pozitif yüklü olur. $pH > 6$ 'da ise membran yüzeyindeki karboksil gruplarından proton eksilir $COOH$, COO^- ya dönüşür ve negatif yüklü olur. Yapılan bir çalışmada pH değerinin bir perflorlu bileşik olan PFHXA'in giderimine etkisi araştırılmıştır. Başlangıçta pH 3.3 iken amin gruplarına proton eklenmesi sonucu NF270 membranının pozitif yüklü olduğu, membran yüzey yükü ve PFHXA iyonları arasında elektron itimi gerçekleşir. PFHXA iyonu ($R-COO^-$) nin hidrofilik yüklü baş grubu ve membran yüzey yükü arasındaki elektrostatik çekimden dolayı membran yüzeyine adsorblanmış olabilir. PFHXA iyonun yüklü baş grubu NF270 membran yüzeyine adsorblandıktan sonra PFHXA iyonun hidrofobik kuyruğu sulu faza doğru hareket eder. Bu da membran yüzeyinin daha nötral olmasını sağlar. Böylece PFHXA iyonları membrandan kolayca geçer ve böylece daha az PFHXA geri kazanımına neden olur. Giriş suyu pH'sı 7 ve 10'a yükseldiğinde NF270 membran yüzeyi karboksil grupların proton vermesi sonucu negatif yüklü olur PFHXA iyonları ve membran yüzeyi arasındaki itme meydana gelir ve bu da daha fazla PFHXA geri kazanımına izin verir. (Zeng, Tanaka, Suziki ve Fujii, 2017).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Numune Alma Noktaları

PFOS ve PFOA konsantrasyonlarının tayin edileceği yüzeysel su numuneleri, Ergene Havzası içinde tekstil vb. sanayi kollarının faaliyeti sonucu kirlenmiş olan ve Ergene Nehri'nin kollarını oluşturan “Çorlu Bölgesi” ve “Çerkezköy Bölgesi “ olmak üzere iki farklı nehir kolundan alınmıştır. Numune alınan bölgenin havzadaki yerini gösteren haritalar Şekil 3.1'de verilmiştir. Örneklemeler mevsimsel değişikliklerin izlenebilmesi için 3 farklı mevsimde (kış-ilkbahar-yaz) ve her mevsimde 2'şer defa olmak üzere 6 kere yapılmıştır. Kirlenmenin etkisini gösterebilmek amacıyla numuneler, Çorlu ve Çerkezköy Bölgesindeki nehirler üzerinde 3'er nokta olmak üzere 6 ayrı noktadan alınmıştır. Bu çalışma kapsamında toplam 36 adet yüzeysel su numunesi analizi yapılmıştır. Yüzeysel su numuneleri; Çerkezköy Bölgesindeki nehir kolunun “Bakırca”, “Algıda”, “Sevindikli” mevkilerinden, Çorlu Bölgesindeki nehir kolunun “Çerkezköy OSB giriş”, “Velimeşe”, “Çorlu Deri Organize Sanayi” mevkilerinden alınmıştır.



Şekil 3.1. Numune alma noktaları

3.2. Numune Toplama

Numuneler toplanırken Uluslararası Standartta belirtildiği üzere (BS ISO 25101-2009) “Su Kalitesi-Perfluorooctanesulfonate (PFOS) ve Perfluorooctanoate (PFOA) Belirlenmesi-Katı Faz Ekstraksiyonu ve Sıvı Kromatografi/Kütle Spektrometresi Kullanarak Filtrelenmemiş Numuneler için Metot”) numunenin kompozisyonunda değişikliğe neden olabilecek floropolimer plastikler, politetrafloroetilen (PTFE) ve floroelastomer materyal içeren kaplar tercih edilmemiş, numune toplamak için 1,5 L hacminde PET (Polietilen tereftalat) şişeler kullanılmıştır. Kullanılmadan önce safsu ile çalkalanmış ve numune alma noktasında önce numune ile çalkalanmış ve 1,5 L numune alınmıştır. Numuneler toplandıktan sonra analizi yapılincaya kadar en fazla 1 hafta soğutucuda (4 ± 2) °C’de saklanmıştır. 500 ml hacminde numune, cam filtrasyon düzeneği kullanılarak önce kaba filtre kağıdından daha sonra 0,45 µm gözenek çaplı filtre kağıdından süzümüştür.

3.3. Kullanılan Reaktifler ve Ölçüm Yöntemi

Çalışmalar sırasında kullanılan reaktifler ve ölçüm yöntemleri aşağıdaki gibidir.

- Ultrasaf su
- Asetik asit, (CH₃COOH): 99,9%, Sigma
- Amonyak solusyonu, (NH₃): 25%, Sigma
- Amonyum asetat, (CH₃COONH₄): 97%, Sigma
- Metanol (CH₃OH), HPLC grade, Sigma
- PFOA ve PFOS standard solüsyonları: 1000 mg/L PFOA stok solüsyonu, toz halde temin edilen analitik standardın MeOH ile çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. PFOS ise 100 mg/L konsantrasyonunda stok solüsyon olarak temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanmak üzere çeşitli konsantrasyonlarda PFOS-PFOA mix çözeltileri, stok solüsyonların MeOH ile seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.
- Asetat buffer: 0,025 mol/l, pH 4: 349,5 ml ultrasaf suya 0,5 ml asetik asit ilave edilir. 0,116 g of amonyum asetat 60 ml of ultrasaf suda çözündürülür. 200 ml asetik asit çözeltisi ile 50 ml amonyum asetat solusyonu karıştırılır.

-Amonyak/metanol solüsyonu: 0,4 ml 25% amonyak solüsyonu 99,6 ml metanol ile karıştırılır.

-SPE Ekstraksiyon materyali: Partikül boyutu 30 µm olan, iki polietilen frit arasında sıkıştırılmış 150 mg WAX (weak anion exchange) polimerik ters faz sorbent içeren 6 ml'lik Oasis WAX Vac Kartuş -

Numunelerin ekstraksiyon aşamasında, SPE (Solid phase extraction) kartuşları Supelco marka vakum manifolda yerleştirilmiştir. Önce 4 ml amonyak/metanol solüsyonu; 4 ml metanol ve 4 ml ultrasaf su ile şartlandırılmıştır. Daha sonra 500 ml hacmindeki numuneler dakikada 2-3 ml geçecek şekilde kartuşlardan geçirilip, atılmıştır. Numunenin tamamı bitene kadar sistemin sürekli çalışır durumda olması sağlanmış, kartuşun kuru kalmamasına dikkat edilmiştir. Numunelerin tamamı kartuşlardan geçirildikten sonra, kartuşlar içerisinde hiç numune kalmayacak şekilde 30 saniye boyunca vakum altında tutulmuştur. 30 saniyenin yeterli gelmediği durumlarda süre biraz daha uzatılmış fakat bu sürenin 2 dakikayı geçmemesine dikkat edilmiştir. Kuruyan kartuşlardan 4 ml asetat tampon çözeltisi geçirilerek eluat atılmıştır. Kartuşlar 2 dk daha vakum altında tutularak içerisinde kalıntı kalmaması sağlanmıştır. Temiz polipropilen deney tüpleri vakum manifolda yerleştirilerek elusyon yapılmıştır ve eluat bu tüplerde toplanmıştır. Elusyon 4 ml metanol ve ardından 4 ml %0,1'lik amonyak/metanol çözeltisi ile yapılmıştır. Elusyon dakikada 0,5 ml geçecek şekilde yapılmıştır. Elde edilen 8 ml'lik eluat azot altında uçurulmuştur. 0,5 ml MeOH ile çözülen eluat multivortex kullanılarak 2 dk çalkalanmıştır. Şırınga ile alınıp, 0,22 µm gözenek çapında PTFE şırınga filtre kullanılarak süzülmüştür ve 200 µL hacimde insert içeren autosampler viallerine alınarak enjeksiyona hazır hale getirilmiştir. Numunelerin ekstraksiyon aşamaları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Numunelerin ekstraksiyon aşamaları

Sıvı Kromatografi Kütle Spektrometresi (LC-MS); Sıvı kromatografisinin (HPLC) fiziksel ayırma kapasitesi ile kütle spektrometresinin (MS) kütle analiz kapasitesinin birleşiminden oluşan çok yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip güçlü bir tekniktir. Bu sistem UPLC (Ultra Pressure Liquid Chromatography) sıvı kromatografisi, iyon kaynağı, kütle analizörü, detektör ve yazılımdan oluşmaktadır. UPLC karışım halindeki maddelerin fizikokimyasal yapılarına göre farklı tutunma zamanlarında birbirinden ayrılmasını sağlayarak bu maddeleri farklı zamanlarda iyon kaynağına gönderir.

MS tekniği maddeleri m/z (kütle/yük) oranlarına göre ayırmak üzere dizayn edilmiş bir sistemdir. Tandem MS (MS/MS) tekniği ise şeçilen ana iyonların (precursor ions) fragmanlarına (product ions) parçalandığı bir tekniktir. Numunedeki moleküller önce iyonlaştırma tekniği olan ESI (Electrospray ionization) kullanılarak iyonlaştırılır ve Q1 giriş quarupolnde spesifik bir m/z oranına sahip ana iyon seçilir. Bu iyonlar daha sonra parçalanma hücresi olan Q2 de azot gazı yardımıyla fragmanlarına parçalanır. Bu fragmanlar Q3'te de bir filtrelemeye tabi tutularak dedektöre gönderilir. Dedektöre ulaşan iyonlar voltaj sinyaline çevrilen bir akım oluştururlar ve bu akım dedektöre giren iyonların miktarıyla direk orantılıdır. Kütle spektrometresi bu voltaj sinyalini kontrol eder ve bilgiye dönüştürülen sinyal belli bir m/z oranı için iyon yoğunluğunu temsil eder. Bu bilgi ise software ile kütle spektrumu olarak görüntülenir.

UPLC Koşulları (Ultra Performans Sıvı Kromatografisi) :

Sıvı Kromatografi Sistemi: ABSciex Eksigent Expert Ultra LC 100

Enjeksiyon Hacmi: 10 µL

Akış hızı: 0,3 ml/dk

Mobil Faz: Mob A: 20 mM amonyum asetat içeren ultrasaf su Mob B: % 0,2 formik asit içeren asetonitril

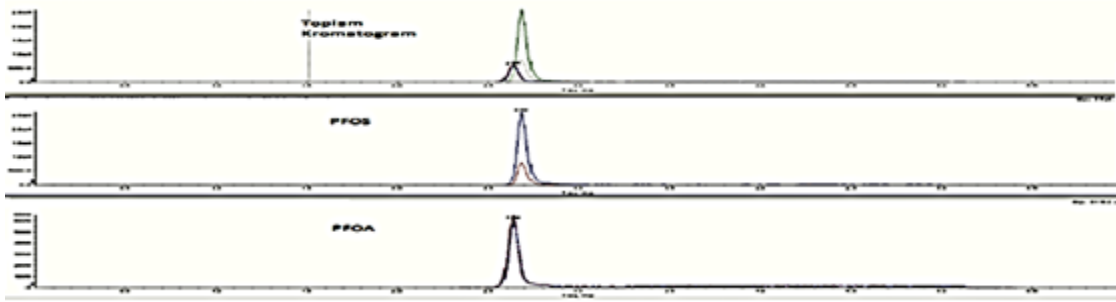
Kolon: AQ C18 3µm 2.1*50 mm (GL Sciences Inert Sustain)

Kolon fırını: 40 °C

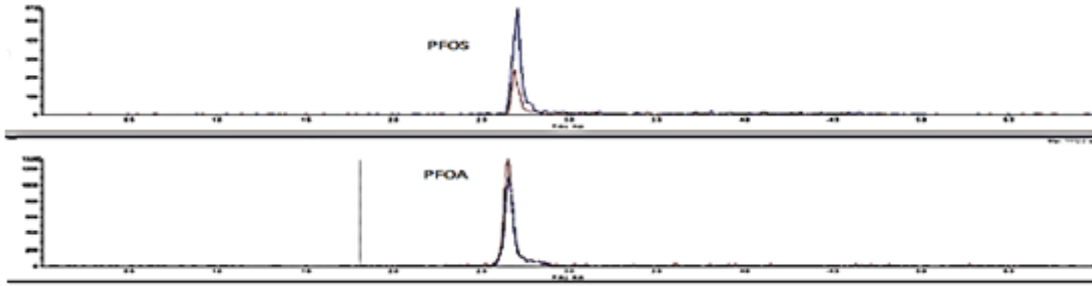
Gradient Programı:

Süre	Akış (ml/dk)	Mobil faz A (%)	Mobil faz B (%)
00:00:01	0,3	60	40
00:01:00	0,3	60	40
00:02:00	0,3	10	90
00:04:00	0,3	10	90
00:05:00	0,3	60	40
00:06:00	0,3	60	40

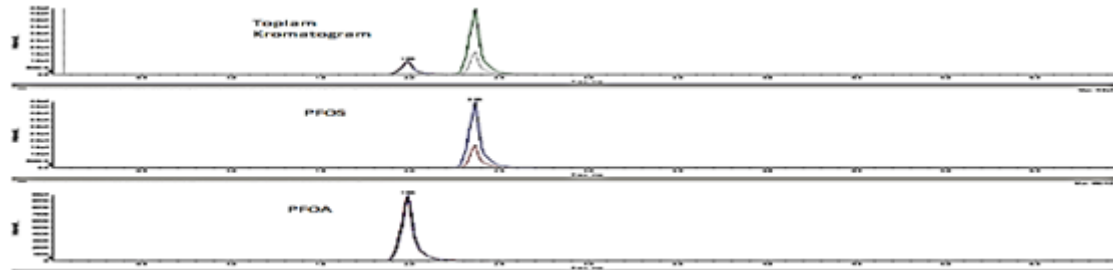
PFOS /PFOA moleküllerinin UPLC sisteminde birbirinden ayrılması için Mobil faz olarak önce A hattında 20 mM amonyum asetat içeren ultrasaf su ve B hattında Metanol kullanılmıştır. Fakat Şekil 3.3'deki kromatogramda görüldüğü gibi PFOS/PFOA piklerinin alıkonma zamanları birbirine çok yakın olmuş ve ardından verilen blank numunesinde kalıntı (carryover) gözlenmiştir. (Şekil 3.4) Bu yüzden B hattı %0,2 formik asit içeren asetonitril olarak değiştirilmiştir. Bu durumda hem pikler birbirinden daha iyi ayrılmış (Şekil 3.5), hem de enjeksiyonlar arası kalıntı sorunu ortadan kalkmıştır (Şekil 3.6).



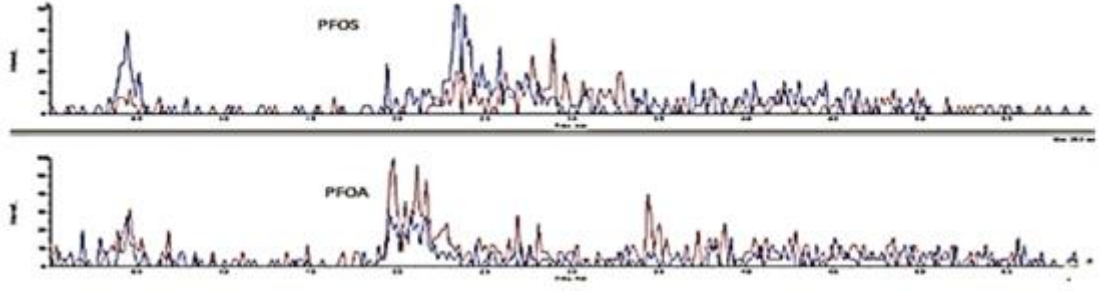
Şekil 3.3. MeOH ile elde edilen kromatogram



Şekil 3.4. Enjeksiyonlar arası blank numunesine ait kromatogram



Şekil 3.5. Asetonitril ile elde edilen kromatogram



Şekil 3.6. Enjeksiyonlar arası blank numunesine ait kromatogram

MS/MS Kütle Dedektörü Koşulları:

Cihaz türü: Sıralı quadropole (ABSciex 3200 Q-Trap (MS/MS))

İyonizasyon: ESI Negatif

Mode: MRM (Multiple Reaction Monitoring)

Sıcaklık: 450 C°

Curtain Gaz: 30

Collision Gaz: Orta

İyon kaynağı Gaz 1 (GS1): 40

İyon kaynağı Gaz 2 (GS2) : 50

Çizelge 3.1’de MRM datası (Multiple Reaction Monitoring) verilmektedir.

Çizelge 3.1. MRM Dataları

Molekül	Q1 Kütle (Da)	Q3 Kütle (Da)	DP (volt)	EP (volt)	CEP (volt)	CE (volt)	CXP (volt)
PFOA 1	412.852	169,000	-25	-4,5	-30	-24	-2
PFOA 2	412.852	369,000	-25	-4,5	-30	-12	-4
PFOS 1	498,916	80,000	-80	-10,5	-20	-74	0
PFOS 2	498,916	98,900	-80	-10,5	-20	-62	0

3.4. Aktif Karbon ile Adsorpsiyon

Sentetik olarak hazırlanmış belirli konsantrasyonlarda PFOS ve PFOA içeren su numuneleri toz aktif karbon ile adsorpsiyon prosesine tabi tutulmuştur. Deneyler kesikli olarak, oda sıcaklığında İKA- KS 260-B Dijital çalkalayıcıda yürütülmüştür. Adsorpsiyon deneylerinde önce en uygun pH değeri tespit edilmiştir. 100 ml hacimdeki 500 ppb konsantrasyonlarında PFOS/PFOA kirleticileri içeren solüsyonlara 0,05 gr aktif karbon ilave edilmiştir. Solüsyonların pH değerleri 0,5 M HCl ve 0,1-1 M NaOH kullanarak pH 3, pH 7 ve pH 10'a ayarlanmıştır. Numuneler 200 rpm çalkalama hızında 2 saat çalkalanmaya bırakılmıştır. 30 dk çöktürme süresinden sonra her birinden 500 µl numune alınarak %50 (v:v) MeOH ile seyreltilip 0,22 µm şırınga filtreden süzülerek LC MS MS cihazına enjekte edilmiştir. Aynı şartlarda aktif karbon olmadan şahit numunelerle de çalışılmıştır. En iyi giderim veriminin pH 3 değerinde olduğu tespit edildikten sonra diğer çalışmalarda numunelerin pH'sı 3'e ayarlanmıştır.

Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmasında optimum temas süresinin etkisini tespit etmek amacıyla 1-5-15-30-45-60-90-120. dakikalarda ölçüm alınmıştır. Bu çalışmada da yine 100 ml saf su ile pH 3 değerinde 500 ppb kirletici konsantrasyonunda, 0,01 gr aktif karbon kullanılarak çalışılmıştır. Belirlenen süreler sonunda numune almak için çalkalayıcı durdurulmuş ve aktif karbonun 30 dk çökmesi beklenmiştir. Bu süre sonunda 500 µL numune alınarak %50 (v:v) MeOH ile seyreltilip 0,22 um şırınga filtreden süzülerek LC MS MS cihazına enjekte edilmiştir.

Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmasında aktif karbon miktarının giderim verimine etkisini tespit etmek amacıyla (0,01-0,1 gr arasında) 6 farklı aktif karbon dozunda çalışılmıştır. 100 ml saf su numunelerinin pH değeri 0,5 M HCl kullanarak 3'e ayarlanmıştır. 500 ppb konsantrasyonunda PFOS ve PFOA eklenmiştir. 200 rpm'de 2 saat boyunca çalkalayıcıda tutulmuştur. 3 saat çöktürüldükten sonra 500 µL numune alınarak %50 MeOH (v:v) ile seyreltilip 0,22 µm şırınga filtreden süzülerek enjeksiyona hazır hale getirilmiştir.

Aktif karbonun pHpzc (point of zero charge pH'sı) değeri şu şekilde tespit edilmiştir. 0,01 M 50 ml NaCl solüsyonu konik bir tüpe hazırlanmıştır. pH 3-7-10 olacak şekilde 0,01 M HCl ya da NaOH ile pH ayarlanmıştır. Her bir solüsyona 0,15 gr aktif karbon ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat çalkalanmıştır. Bu süre sonunda her bir solüsyonun pH değeri ölçülmüştür. Başlangıç pH değeri ile son ölçülen pH değeri aynı olan solüsyonun pH değeri

aktif karbonun pH_{pzc} olarak alınmıştır. Bu da pH 7 değerinde hazırlanan solüsyon olduğundan bu değer aktif karbonun pH_{pzc} değeri olarak alınmıştır Yu vd. (2009).

3.5. Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon

Sülfat radikali ($SO_4^{\cdot-}$) bazlı oksidasyon amacıyla potasyum peroksidisülfat ($K_2S_2O_8$) kimyasalı kullanılmış ve termal aktivasyon yöntemi ile sülfat radikali üretilmiştir. Literatür araştırmaları sonucunda, sülfat radikali ile PFOS ve PFOA kirleticilerinin giderim çalışmalarında düşük pH değerlerinde daha iyi giderim verimi elde edildiği görüldüğü için bu çalışmada pH 3 değerine ayarlanmıştır. 100 ml saf suya 500 ppb konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA eklenerek numune pH değeri H_2SO_4 ile 3'e ayarlanarak analizler gerçekleştirilmiştir. PFOS-PFOA konsantrasyonları 100 mL saf suda 500 ppb olacak şekilde cam beher içinde hazırlanan numuneler için kontakt termometreli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Sıcaklığın giderim verimine etkisinin belirlenmesi için 40-50-60-70-80 °C'lerde çalışılmış ve her bir çalışmada 74 mM oksidan kullanılmıştır. 5 saat sonunda her bir numuneden 500 µL alınarak hemen buzlu su içerisine konularak reaksiyonun durması sağlanmıştır. Numuneler alınırken beher üzerinde su seviyesi ölçülerek buharlaşma kaybı saf su ilavesi ile engellenmiştir. Numune sıcaklığı istenilen seviyeye getirildikten sonra $K_2S_2O_8$ eklenmiştir. Temas süresinin verime etkisini tespit etmek amacıyla 15-30-45-60-120-300-780 ve 1.260. dk'larda numuneler alınmıştır. Persülfat dozunun giderim verimi üzerindeki etkisi 7,4 mM, 37 mM ve 74 mM oksidan dozajlarında 70 °C sıcaklıkta test edilmiştir.

3.6. Nanofiltrasyon Membranları ile Filtrasyon

Nanofiltrasyon ile PFOS ve PFOA kirleticilerinin arıtılabilirlik çalışmalarında Sterlitech firması tarafından üretilen CF042 ticari isimli membran modülü kullanılmıştır. CF042 laboratuvar ölçekli çapraz akışlı bir filtrasyon ünitesi olup, kısa zaman ve minimum besi suyu miktarı ile hızlı şekilde filtrasyon testlerinin yapılmasına olanak sağlamaktadır. Deneylede, membran modülünü basınçlandırmak için, 8 bar basınca kadar çıkabilen diyaframlı bir pompa kullanılmıştır. Deneylede Sterlitech firmasından temin edilmiş olan NF270, NF90 ve GE DL membran filtreleri kullanılmıştır. 305 x 305 mm boyutlarında temin edildiği için modül boyutlarına uygun şekilde kesilerek her bir deneyde ayrı filtre kullanılmıştır. Filtre özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Sterlitech marka nanofiltrasyon filtrelerinin özellikleri

Seri Adı	NF 90	NF 270	DL
Kullanıldığı alan	Endüstriyel/Ticari	Yüzeysel/Yer altı	Gıda/Endüstriyel
Tip	Düşük enerji,düşük	Organik madde	Düşük
pH aralığı	2-11	2-11	2-10
Akı (GFD)/psi	46.0-60.0/130	72.0-98.0/130	28/220
MgSO4 Giderimi	99.0%	99.2%	98.0%
Gözenek boyutu	~200-400 Da	~200-400 Da	~150-300 Da
Polimer	Poliamid TFC	Poliamid TFC	Poliamid TFC

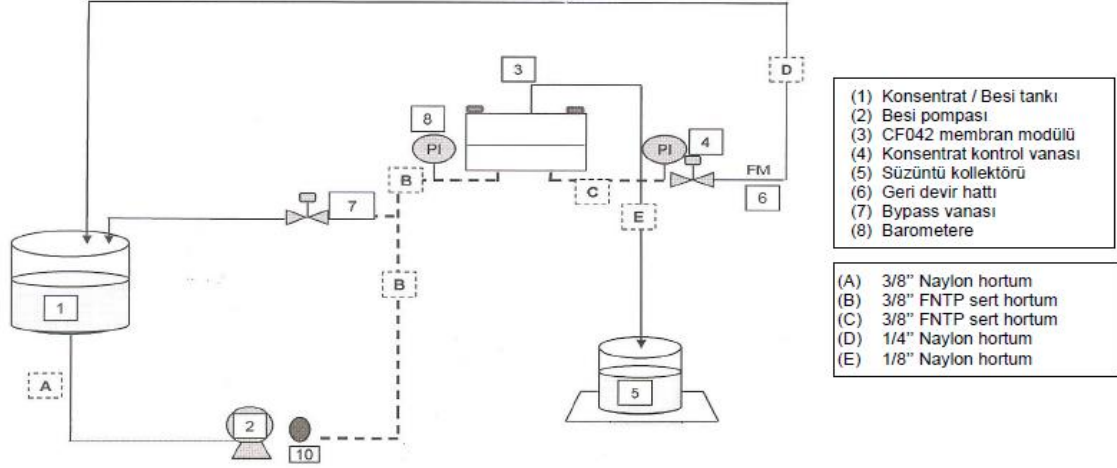
Kaynak: sterlitech.com

Modülün ikiye ayrılabilen gövde kısmının üst bölümünde, membran desteği ve süzüntü taşıyıcısı olarak görev yapan, paslanmaz çelikten üretilmiş bir destek mevcuttur. Modül gövdesi, paslanmaz çelikten 4 vida ile sıkıştırılıp, modülün basınç altında çalışmasına olanak vermektedir. Atıksu giriş akımı modülün alt kısmından verilmektedir. Akış, bir manifold yardımıyla membran üzerindeki oyuklardan, membran boyunca hareket etmektedir. Akış membrana ulaştığı zaman, membran boyunca yüzeysel olarak devam etmektedir. Atıksu akımının bir kısmı membranı geçer ve modülün üzerinde bulunan süzüntü taşıyıcısına doğru hareket eder. Süzüntü taşıyıcısını da geçen akım, membran modülünün üst kısmındaki manifolddan modülü terk eder. Membranı geçemeyen konsentrat akımı ve kirlilikler, membran üzerinde dolaşmaya devam eder ve bir manifoldda toplanır. Daha sonra ayrı bir hat üzerinden, konsentrat akımı, besi suyu tankına geri çevrilmektedir.

CF042 membran modülünün işletme parametreleri aşağıdaki gibidir;

- Etkin membran alanı: 42 cm²
- Maksimum basınç: 69 bar (1.000 psi)
- Maksimum işletme sıcaklığı: 80 °C
- pH Aralığı: kullanılan membrana göre değişmektedir

Nanofiltrasyon ünitesi deney düzeneği akım şeması Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Nanofiltrasyon düzeneği

Deneyleerde Sterlitech firmasından temin edilen NF270, NF90 ve GE DL filtreleri kullanılmıştır.

DOW NF270 Nanofiltrasyon (NF) Membran, 305 x 305 mm boyutlarında,

DOW NF90 Nanofiltrasyon (NF) Membran, 305 x 305 mm boyutlarında

GE DL Nanofiltrasyon (NF) Membran, 305 x 305 mm boyutlarında temin edilmiş ve modül boyutlarına uygun şekilde kesilerek kullanılmıştır.

Filtreler bir gece boyunca ultra saf su içerisinde bekletilmiştir. Hang vd. (2015). Her bir membran çalışmadan önce modüle yerleştirilerek 6 bar basınçta yarım saat boyunca şartlandırılmıştır. Arıtma çalışmaları, PFOS/PFOA kirleticilerinin 2 litre saf suya 0.5 ppm ve 5 ppm olarak iki farklı konsantrasyonda eklenmesiyle elde edilen numunelerde ve 2, 4, 6 bar basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yüzeysel su numunelerinden (Bakırca) birisi seçilerek aynı şekilde bu numunelere de ayrı ayrı 0.5 ve 5 ppm PFOS/PFOA kirleticileri eklenerek 6 bar basınçta giderim çalışmaları yapılmıştır.

Filtre işletme basıncının atıksu çıkış karakteristiğine etkileri araştırılmıştır. Belirli bir süre çalıştırılarak akının kararlı hale gelmesi sağlanmış, kararlı hale gelen membranlarda, 60 dakika sonucundaki akılar belirlenerek genel bir akı değerlendirilmesi yapılmış ve süzüntü kaliteleri belirlenmiştir. Bu amaçla NF270, NF90 ve GE DL filtreleri kullanılmıştır. Deneyleerde nanofiltrasyon işletme basıncı literatür dikkate alınarak 2 bar, 4 bar ve 6 bar olacak şekilde ayarlanmıştır. Her denemede yeni bir membran kullanılmıştır. Membranların

performanslarının değerlendirilmesinde süzüntü suyu kalitesi ve akı en önemli izleme parametrelerindendir.

3.7. Nanofiltrasyon ve Aktif Karbon Kombinasyonu

Nanofiltrasyon deneylerinde 6 bar basınçta çalıştırılan sistemde başlangıçta 5 ppm kirletici konsantrasyonu ile 3 farklı membran kullanılarak gerçekleştirilen arıtma çalışmalarının sonunda 100 ml'nin üzerindeki hacimlerde elde edilen arıtılmış su numuneleri aktif karbon ile adsorpsiyona tabi tutulmuştur. 100 ml numunenin pH değeri 0,5 M HCl ile 3'e ayarlanmıştır. 0,03 gr toz aktif karbon ilave edilerek 1 saat boyunca dijital çalkalayıcıda tutulmuştur. Bu süre sonunda numunelerdeki aktif karbonun çökmesi için ½ saat beklenmiştir. Her bir numuneden 500 µL olarak %50 (v:v) oranında MeOH ile seyreltilip 0,22 µm şırınga filtreden süzülerek enjeksiyona hazır hale getirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. LC-MS/MS Ölçümleri

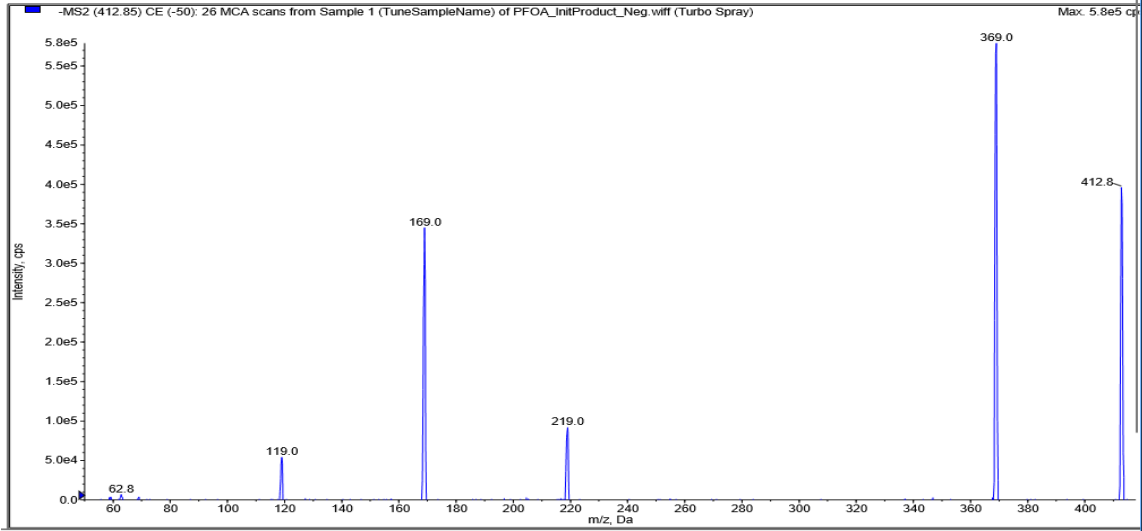
Literatürde PFAS bileşiklerinin cam yüzeye yapışma özelliğinin olduğu belirtilse de (Ahrens vd., 2015; Hansen vd., 2002) ve aynı zamanda USEPA ve ISO standart metodlarında da PFAS standartlarına ait solüsyonların, ekstraktların ve numunelerin cam yüzeylere temas etmemesi gerektiğini vurgulanmış olsa da sadece bu konuya odaklanarak ayrıntılı analizlerin yapıldığı bir çalışmada Lath vd. (2018) bilinenin aksine PFOA bileşiğinin PP yüzeylere sorpsiyonunun cam yüzeylere olduğundan daha fazla olduğunu yaptıkları deneysel testlerle ispat etmişlerdir. Bu çalışmada endüstriyel atıksuların deşarj edildiği yüzeysel sulardan numune alındığı için, ekstraksiyon metodunun başlığında “filtrelenmemiş numuneler için metod” ibaresi geçse de, alınan numunenelerin önce kaba filtre kağıdından, sonra da 0,45 µm gözenek çaplı filtre kağıdından süzülmesi gerekmiştir. Filtrasyon düzeneği cam malzemedendir olduğundan dolayı cam yüzeye adsorpsiyonun söz konusu olup olmadığı test edilmiştir. 50 ppt konsantrasyonunda PFOS-PFOA ihtiva eden solüsyon 500 ml distile su ile hazırlanıp cam filtre düzeneğinden süzülerek ekstrakte edilmiş, ayrıca aynı özelliklere sahip başka bir numune de süzülmeden ekstrakte edilerek PFAS kirleticilerine ait konsantrasyonlar karşılaştırılmıştır. Sonuçlar arasında önemli bir fark tespit edilmemiştir.

Matrix interferansı, numunede tespit etmek istediğimiz kirletici moleküller ile birlikte ekstrakte olan diğer kirleticilerden kaynaklanabilir. Bu tür interferans içme suları ve yeraltı sularında ihmal edilebilir olsa da atıksularda ve yüzeysel sularda PFAS moleküllerinin kütle dedektöründe tespiti sırasında iyonizasyonun artışı ya da baskılanmasına neden olabilir ve bu da kantitatif analiz sonuçlarını olumsuz yönde etkiler. Bu çalışmada matrix interferansı gözlemlenmiş ve dolayısıyla analitlerin miktar tayininde, PFOS/PFOA kirleticilerinin bir yüzeysel suya eklenip ekstrakte edilmesiyle elde edilen geri kazanım değerleri göz önünde bulundurulmuştur.

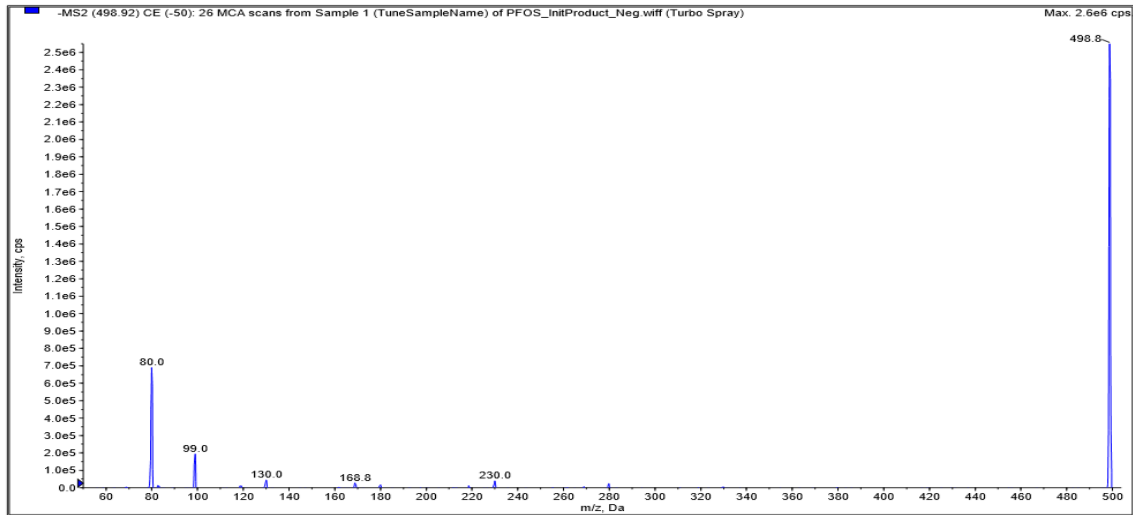
İnterferans HPLC sistemindeki tubing, solvent emme filtreleri, valf contaları, degaze ekipmanları gibi PTFE ya da diğer floropolimer malzemelerden oluşan parçalardan da kaynaklanabilir. Bunun için blank kontaminasyonu, numune enjeksiyonu öncesi ve 10 numune enjeksiyonu sonrasında olmak üzere sadece MeOH enjeksiyonu yapılarak test edilmiştir. HPLC sisteminden kaynaklı bir kalıntı olmadığı tespit edilmiştir. PTFE şırınga

filtre ucu ile saf metanol süzülerek PTFE malzemesinden kaynaklanabilecek olası bir interferans test edilmiştir ve herhangi bir kontaminasyonun söz konusu olmadığı görülmüştür.

PFOS ve PFOA moleküllerinin kromatografik olarak tanımlanması MRM iyon çiftleri (Multiple Reaction Monitoring) kullanılarak yapılmıştır. Bu moleküllerin yavru iyonlarına ait kromatogram Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ deki gibidir.



Şekil 4.1. PFOA molekülünün yavru iyonlarını gösteren kromatogram

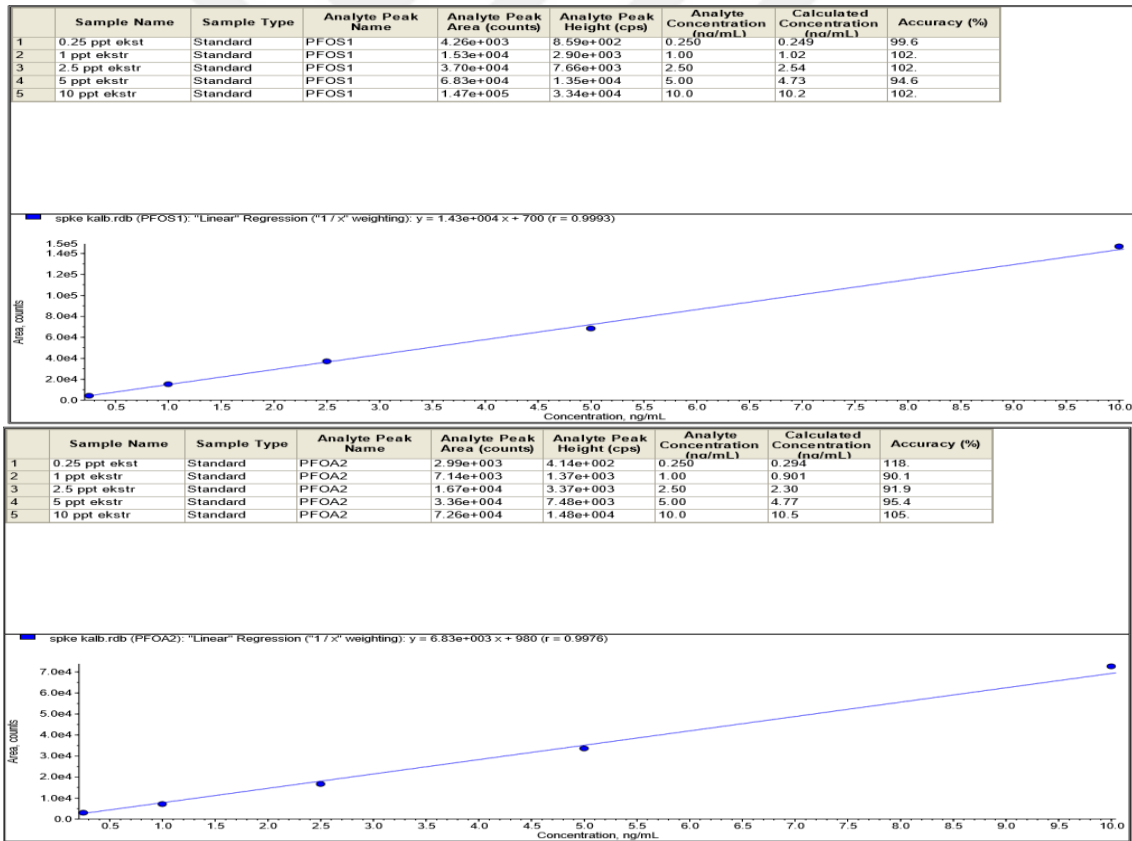


Şekil 4.2. PFOS molekülünün yavru iyonlarını gösteren kromatogram

Yüzeysel su numunelerinin ekstraksiyonundan önce, saf suya bilinen konsantrasyonlarda kirleticiler eklenerek elde edilen numuneler çalışılmıştır. 500'er ml 4 farklı numune saf su ile hazırlanmıştır. Numunedeki PFOS/PFOA konsantrasyonları 10 ppt-

25 ppt -50 ppt ve 100 ppt olacak şekilde, seyreltilmiş mix solüsyondan ilave edilmiştir. Bu ekstraksiyon sonunda elde edilen numuneler LC-MS/MS cihazına enjekte edilerek kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

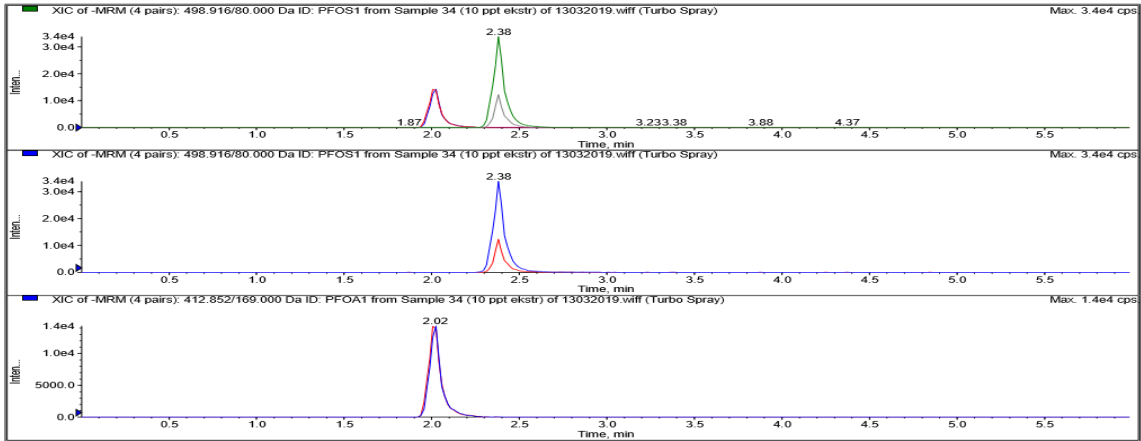
Yüzeysel su numuneleri ekstrakte edildikten sonra, bu numunelerdeki PFOS/PFOA konsantrasyonlarının düşük olduğu ve yukarıda oluşturulan eğrinin (10-100 ppt) dışında kaldığı görülmüştür. Bu yüzden yine saf suya PFOA/PFOS konsantrasyonları 0,25-1-2-5 ppt olacak şekilde spike yapılmış ve ekstraksiyon yapılmıştır. Bu numunelerin enjeksiyonlarından elde edilen verilerle yeni bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş (Şekil 4.3) ve analitlerin konsantrasyonları bu eğri kullanılarak hesaplanmıştır. Yüzeysel su numuneleri de aynı yöntemle ekstrakte edilmiş ve yukarıda bahsedildiği gibi oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılarak ve yüzeysel suya bu kirleticilerin eklenmesiyle elde edilen geri kazanım oranları da göz önünde bulundurularak, PFOS/PFOA konsantrasyonları hesaplanmıştır.



Şekil 4.3. Saf suya 0,25-10 ppt aralığındaki konsantrasyonlarda PFOS PFOA standart mix eklenerek ekstrakte edilen numuneler ile elde edilmiş kalibrasyon eğrileri Sırasıyla PFOA ve PFOS

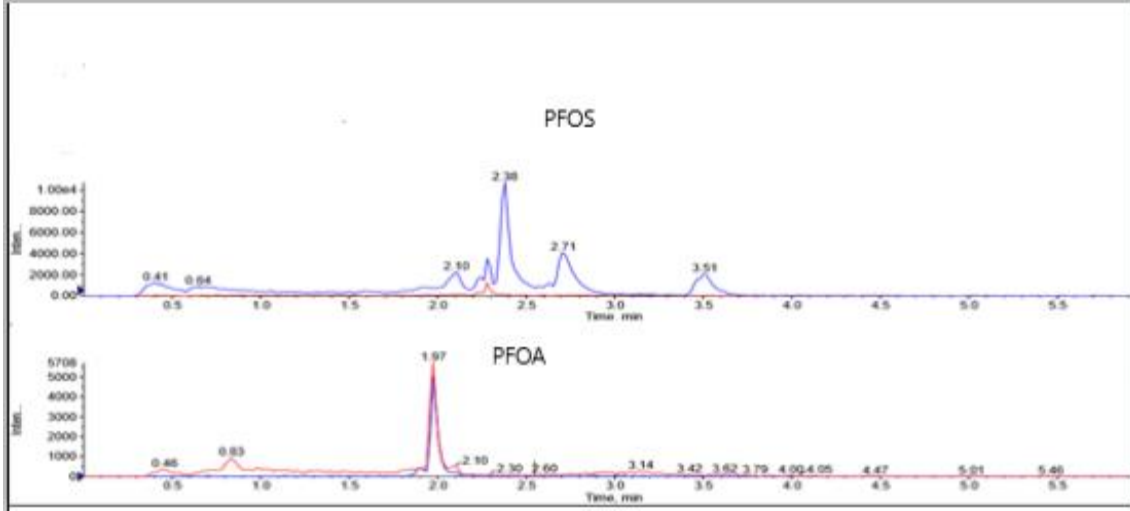
Geri kazanım çalışması 2 farklı konsantrasyonda (10 ve 50 ppt) test edilmiştir. Bunun için 500 ml distile suya ekstraksiyon öncesinde belirtilen konsantrasyonlarında PFOS/PFOA standart mix çözeltilerden eklenmiştir ve ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Yine 500 ml distile su ekstraksiyon basamaklarından geçirildikten sonra ekstraksiyon sonunda azot altında uçurulduktan sonra 0,5 ml MeOH ile çözme aşamasında, bu hacimdeki PFAS konsantrasyonları 10 ppb ve 50 ppb olacak şekilde standart mix çözeltilerden eklenmiştir (Başlangıçta 500 ml olan numune hacmi ekstraksiyon sonrasında 0,5 ml olduğu için kirletici konsantrasyonu başlangıçta örneğin 10 ppt iken, 0,5 ml hacimde 1000 kat artıp 10 ppb olduğu için). 10 ppt konsantrasyondaki kirleticilerin mevcut olduğu saf suyun ekstraksiyonu sonucu elde edilen kromatogram Şekil 4.4'teki gibidir.

Geri kazanım oranı, ekstraksiyon öncesinde distile suya yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda PFOS/PFOA karışımı eklenerek elde edilen numunedeki kirleticilerin pik alanları ile, distile suya ekstraksiyon aşamalarından sonra enjeksiyon öncesinde aynı konsantrasyonda PFAS eklenmiş numunedeki kirleticilerin pik alanları karşılaştırılarak elde edilmiştir. Geri kazanım PFOS için %95; PFOA için %100 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında organik madde miktarı en az olan Bakırca yüzeysel su numunesine de aynı işlemler uygulanmış ve geri kazanım değerleri PFOS için %82 ve PFOA için ise %90 olarak elde edilmiştir. Yüzeysel su numunelerinin konsantrasyonları hesaplanırken Bakırca numunesine spike yapılarak elde edilen geri kazanım değerleri göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 4.4. Ultrasafsuya 10 ppt (ekstraksiyon sonrasında 10 ppb ye eşdeğer) spike yapılarak elde edilen kromatogram

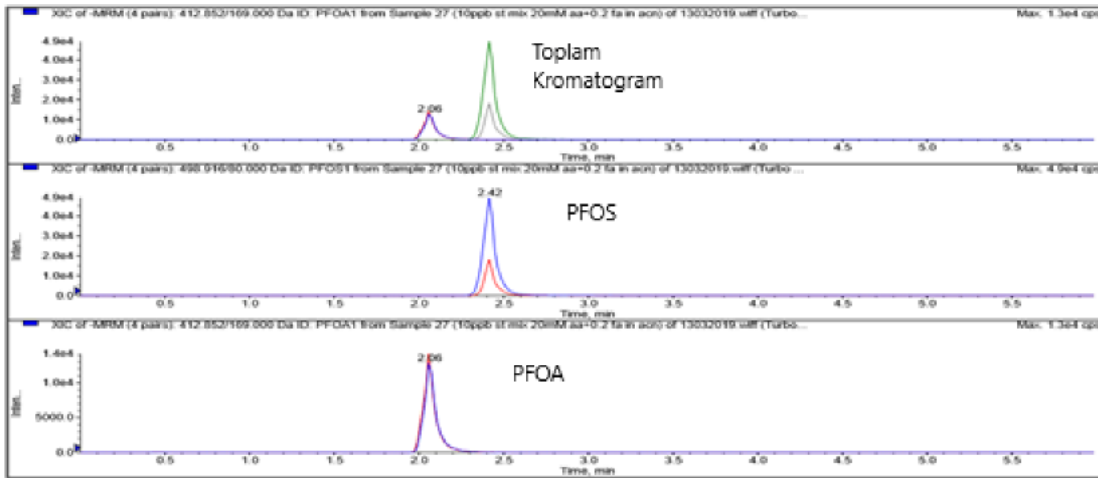
Matrix etkisinden dolayı yüzeysel su numunelerinde tespit edilen kirleticilerin piklerine ait alıkonma zamanlarında çok önemli bir fark olmazken, Şekil 4.5’de görüldüğü gibi PFOS’a ait pikte bir tümsek oluşmuştur.



Şekil 4.5. Yüzeysel numunesine ait bir kromatogram

4.1.1. Kromatografik Tanımlama

PFOS ve PFOA moleküllerinin tanımlanması MRM iyon çiftleri (Multiple Reaction Monitoring) ve alıkonma zamanına göre yapılmıştır. Kalibrasyon eğrileri pik alanına karşı analit konsantrasyonu grafiği ile oluşturulmuştur. Bu bileşiklerin alıkonma zamanları ve MRM iyon çiftleri Şekil 4.6’da verilmiştir.



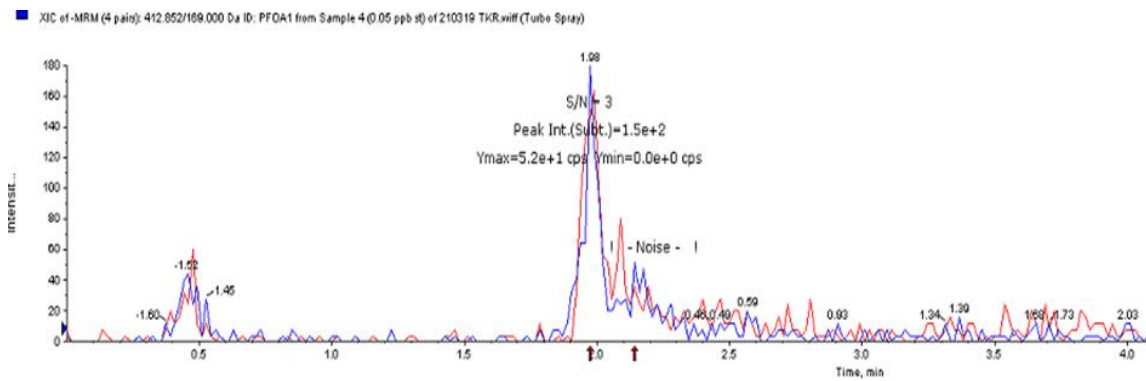
Şekil 4.6. PFOS ve PFOA moleküllerine ait alıkonma zamanları

4.1.2. Metodun Analitik Performansı

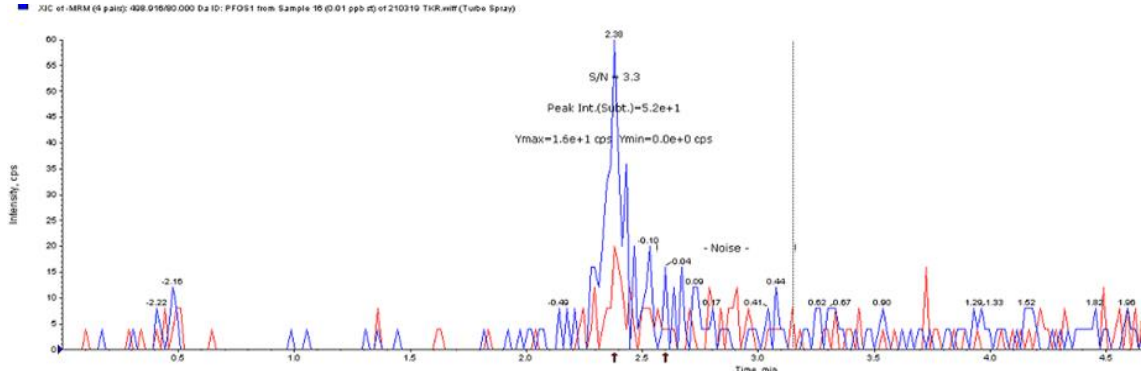
Bu çalışmada uygulanan ekstraksiyon metodunun analitik performansı, doğrusallık, geri kazanım, tekrarlanabilirlik, tespit limit (LOD) ve tayin limiti (LOQ) parametreleri ile değerlendirilmiştir.

Kalibrasyon eğrisi eşitliğini elde etmek için en küçük kareler metodu kullanılmıştır. ($y = ax + b$) 0,25-10 ppb arasında elde edilen kalibrasyon eğrisinde doğrusallığı gösteren r değeri Şekil 4.3'de görüldüğü PFOA için 0,9976 ve PFOS için ise 0,9993 olarak elde edilmiştir. Cihaz performansını test etmek üzere 10 ppb konsantrasyonunda standart mix çözelti ile hazırlanan numune ard arda 10 kere enjekte edilmiş ve %RSD PFOS ve PFOA için sırasıyla 1,30 ve 1,65 olarak elde edilmiştir.

Cihaz LOD: Tespit limiti zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analit derişimidir. Bu değer solvent içerisinde kirleticilere ait saf standartlarla hazırlanan çözeltideki aranan analit piklerine ait sinyal/gürültü oranının 3'e eşit olduğu konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Bu değer PFOA için 0,05 ppb ve PFOS için yaklaşık 0,01 ppb olarak tespit edilmiştir. (Şekil 4.7) LOQ tayin limiti sinyal/gürültü oranının 10 a eşit olduğu analit konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu değerler PFOA için yaklaşık 0,25 ppb ve PFOS için ise 0,05 ppb olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7. PFOA LOD değerini gösteren kromatogram



Şekil 4.8.PFOS LOD değerini gösteren kromatogram

4.2. PFOS/PFOA Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

Ölçüm periyodu boyunca kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde toplam 6 farklı periyotta numune alınmıştır. Numuneler, Ergene Nehri'nin kollarını oluşturan tesis deşarjlarının yoğunlaştığı noktaları kapsayacak şekilde “Çorlu Bölgesi” ve “Çerkezköy bölgesi “ olmak üzere iki farklı nehir kolundan 3'er nokta olmak üzere toplam 6 noktadan alınmıştır. Ölçülen PFOS ve PFOA sonuçları her bir örnekleme noktası ve periyod için sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir. Aşağıdaki bölümlerde analiz sonuçları sırasıyla mevsimsel ve mekânsal açıdan değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçların sınır değerlerle ve literatürle karşılaştırması yapılmıştır.

4.2.1. Mevsimsel değerlendirme

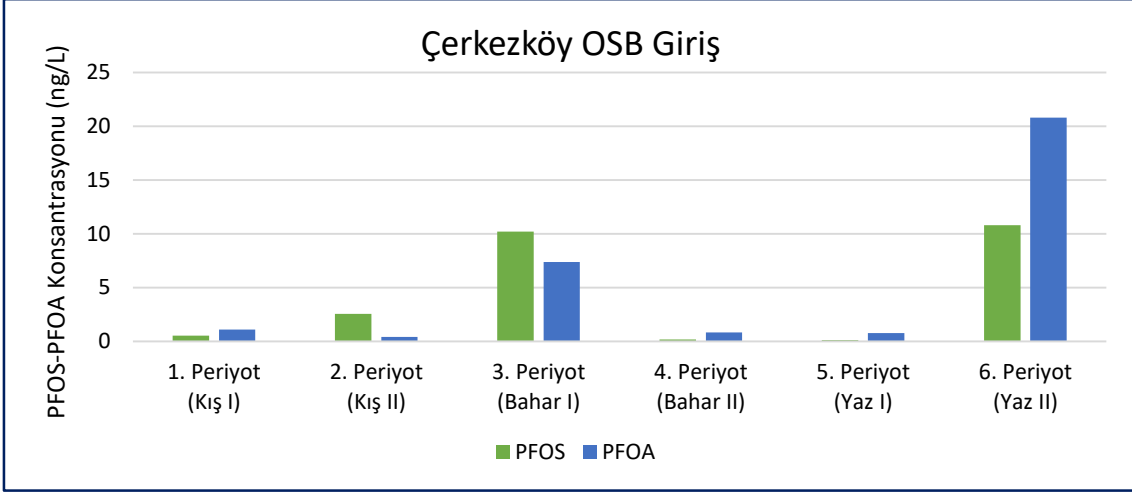
Elde edilen analiz sonuçları, her bir örnekleme noktası için farklı periyotlarda elde edilen sonuçlar bakımından değerlendirilmiştir. Değerlendirme sıralamasında memba-mansab ilişkisi dikkate alınmıştır. Çerkezköy OSB-Giriş noktası, Çorlu bölgesinde tesis deşarjlarının başladığı nehir kolu hattının membaında bulunan bir nokta olup bu noktada diğer noktalara göre nispeten düşük konsantrasyon seviyeleri beklense de sonuçlar her mevsimde bu yönde olmamıştır. Çerkezköy OSB Giriş noktasından alınan numunelerde kirletici konsantrasyonları Şekil 4.9'da grafik olarak verilmiştir. Bu noktada 6 periyotta gerçekleştirilen PFOS ve PFOA analizi sonuçlarının ortalaması sırasıyla 4,1 ve 5,2 ng/L olarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, bahar döneminin ilk periyodunda (Bahar I) ve yaz döneminin ikinci periyodunda (Yaz II) alınan numunelerde PFOS seviyesinin yüksek konsantrasyonlara ulaştığı ve 10 ng/L civarında olduğu belirlenmiştir. PFOA seviyesi de bahar I ve yaz II dönemlerinde yüksek bulunmuş olup en yüksek seviyeler 20 ng/L civarında ölçülmüştür.

Çizelge 4.1. Yüzeysel su numunelerinde mevsimsel PFOS konsantrasyonları (ng/L)

Numune alma noktası	1.Periyot Kış I	2.Periyot Kış II	3.Periyot Bahar I	4.Periyot Bahar II	5.Periyot Yaz I	6.Periyot Yaz II	Ortalama
Çorlu Bölgesi							
Çerkezköy OSB	0,54	2,56	10,20	0,18	0,13	10,80	4,10
Velimeşe	2,85	3,83	1,43	1,32	0,13	6,50	2,70
Deri OSB	2,00	1,21	1,34	0,59	0,16	12,74	3,00
Çerkezköy Bölgesi							
Bakırca	0,41	0,38	0,13	0,47	0,85	8,42	1,80
Algida	0,93	1,73	0,54	0,65	0,58	4,68	1,50
Sevindikli	2,35	1,80	2,15	1,35	0,88	15,25	4,00

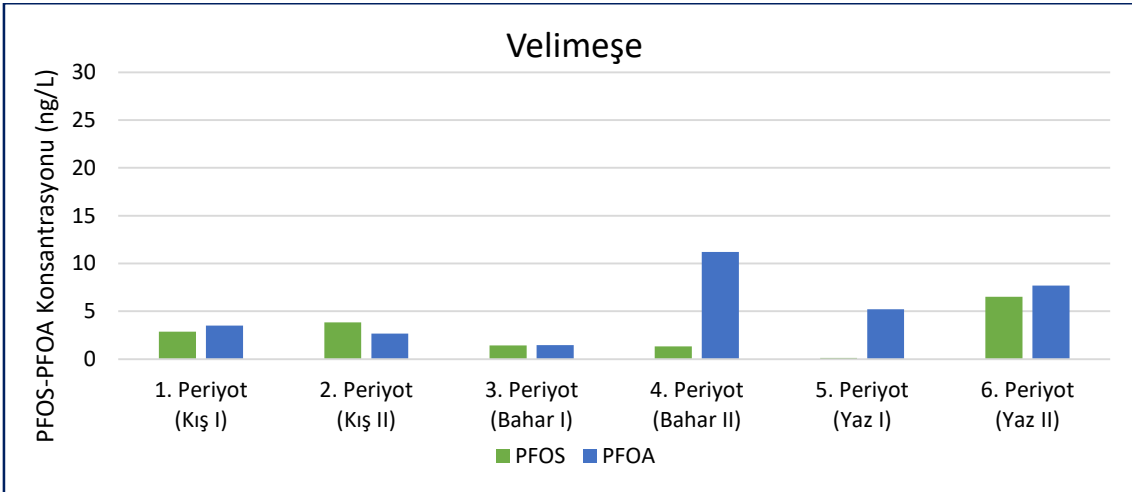
Çizelge 4.2. Yüzeysel su numunelerinde mevsimsel PFOA konsantrasyonları (ng/L)

Numune alma noktası	1.Periyot Kış I	2.Periyot Kış II	3.Periyot Bahar I	4.Periyot Bahar II	5.Periyot Yaz I	6.Periyot Yaz II	Ortalama
Çorlu Bölgesi							
Çerkezköy OSB	1,10	0,40	7,39	0,83	0,76	20,80	5,20
Velimeşe	3,51	2,67	1,47	11,20	5,20	7,70	5,30
Deri OSB	4,82	2,82	1,33	9,27	3,45	15,2	6,10
Çerkezköy Bölgesi							
Bakırca	0,79	0,80	0,26	6,40	6,28	26,40	6,80
Algida	2,65	0,68	0,47	1,88	3,07	23,40	5,40
Sevindikli	2,32	1,53	0,95	6,30	3,62	22,75	6,20



Şekil 4.9. Çerkezköy OSB-Giriş noktası örnekleme sonuçları

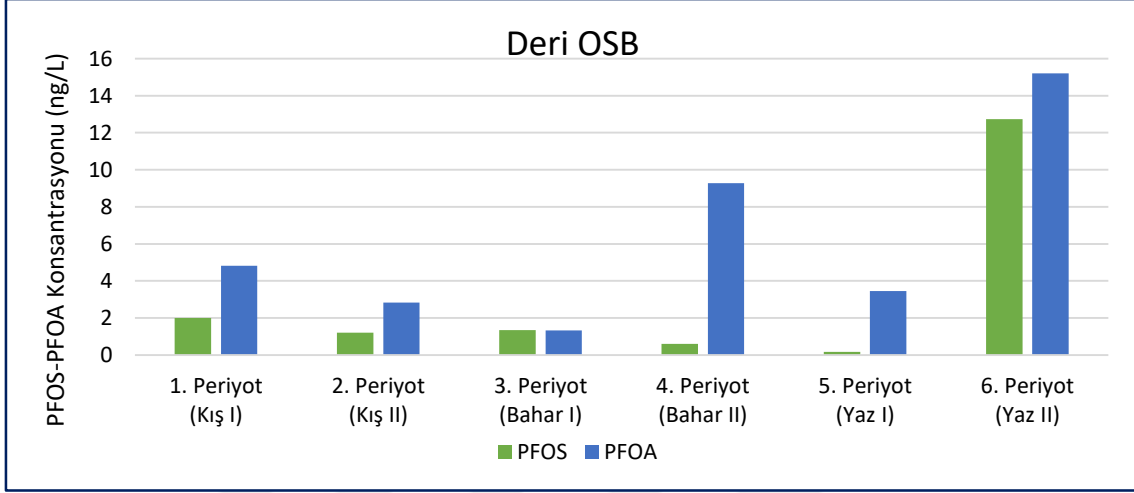
Çorlu bölgesinde bir diğer ölçüm noktası olan Velimeşe noktasında 6 periyotta gerçekleştirilen PFOS ve PFOA analiz sonuçları Şekil 4.10'da grafik olarak verilmiştir. Bu noktada 6 periyotta ölçülen PFOS ve PFOA konsantrasyon seviyelerinin ortalaması sırasıyla 2,7 ve 5,3 ng/L olarak tayin edilmiştir. Yaz II döneminde alınan numunelerde PFOS konsantrasyonunun diğer dönemlere göre yüksek seviyelere ulaştığı ve 6,5 ng/L olduğu belirlenmiştir. En düşük seviye yaz dönemi 1. periyotta 0,13 ng/L olarak ölçülmüştür. PFOA ise 11,2 ng/L seviyesi ile bahar II döneminde en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 4.10. Velimeşe noktası örnekleme sonuçları

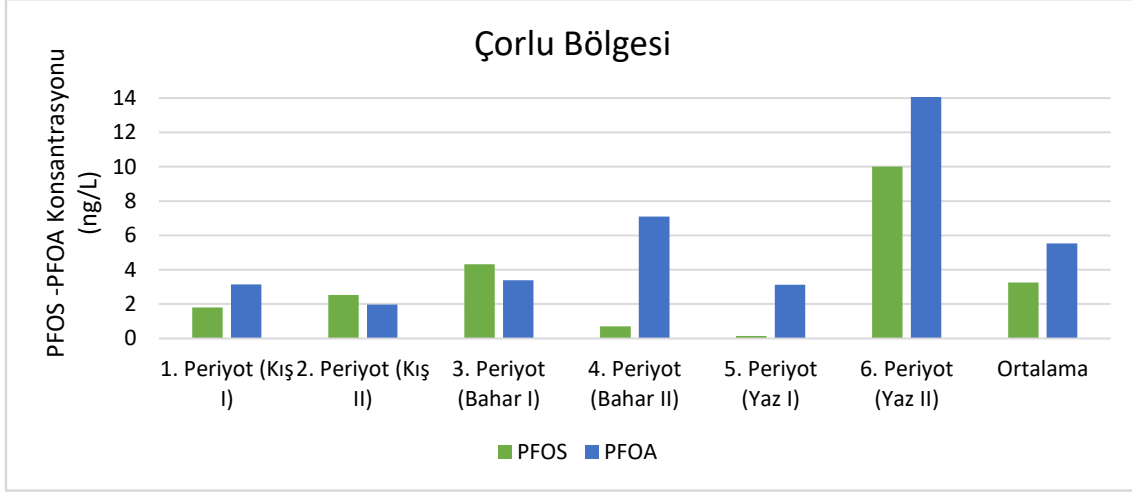
Çorlu bölgesinde 3. nokta olan Deri OSB noktasından alınan numune sonuçları Şekil 4.11'de grafik olarak verilmiştir. Bu noktada 6 periyotta gerçekleştirilen PFOS ve PFOA analizi sonuçlarının ortalaması 3,0 ve 6,1 ng/L olarak bulunmuştur. Örnekleme sonuçlarına

bakıldığında PFOS kirleticisi için 12,74 ng/L olarak en yüksek konsantrasyon yaz II periyodunda tayin edilmiştir. Yaz I sonuçları düşük seviyelerde kalmıştır. PFOA kirleticisi ise Yaz II periyodunda 15,2 ng/L olarak en yüksek seviyede tayin edilmiştir. En yüksek ölçülen 2. periyot, 9,27 ng/L olarak Bahar II dönemi olmuştur.



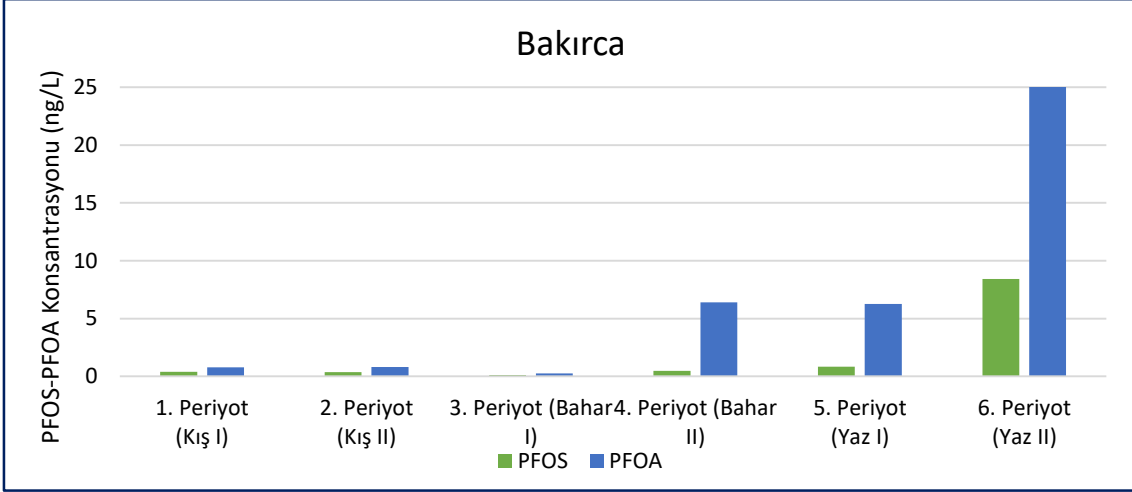
Şekil 4.11. Deri-OSB noktası örnekleme sonuçları

Çorlu Bölgesindeki nehir kollarından alınan 3 numunenin her bir periyod için ortalaması Şekil 4.12’de verilmiştir. Bölgede her üç numunenin tüm dönem ortalaması PFOS ve PFOA için birbirine çok yakın olup sırasıyla 3,25 ve 5,54 ng/L olarak bulunmuştur. Genel olarak yaz II periyodunda en yüksek seviyeler elde edilmiştir. Bölgede bu periyotta düşük seviyelerde yağış alınmış olup, bu durum ölçülen yüksek konsantrasyon seviyelerinin nedeni olarak düşünülmüştür. Yağışın düşük olduğu dönemlerde kirleticiler yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşmaktadır.



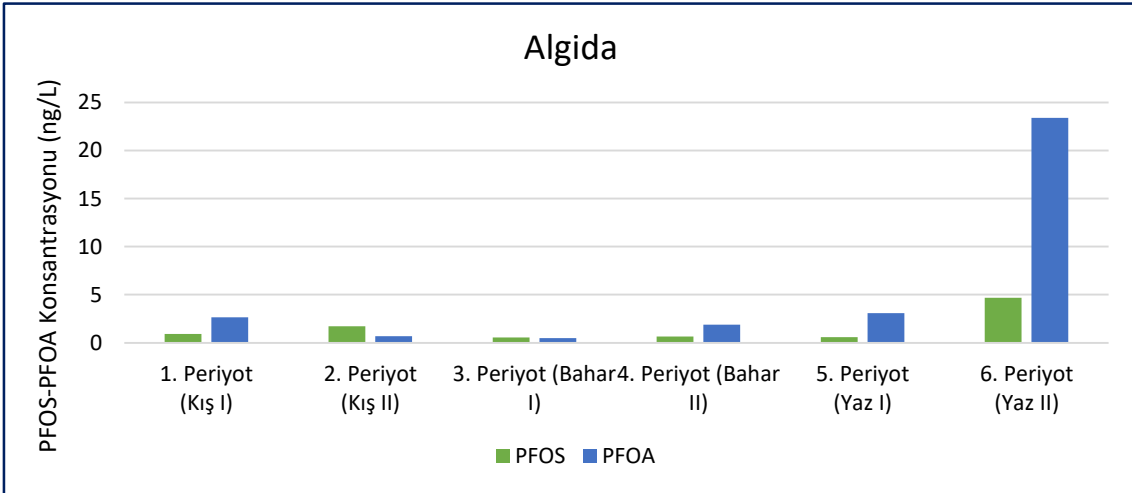
Şekil 4.12. Çorlu bölgesinde alınan numunelerin mevsimsel karşılaştırması

Çerkezköy Bölgesinde tesis deşarjlarının başladığı nehir kolu hattının membainda olan nokta ise Bakırca noktası olup, bu örnekleme noktasında nispeten düşük konsantrasyon seviyeleri beklense de bazı periyotlarda yüksek konsantrasyonlar tayin edilmiştir. Bu noktadan alınan numune sonuçları Şekil 4.13’ de verilmiştir. Bu noktada 6 periyotta gerçekleştirilen PFOS ve PFOA analizi sonuçlarının ortalaması sırasıyla 1,8 ve 6,8 ng/L olarak bulunmuştur. Örnekleme sonuçlarına bakıldığında PFOS sonuçları için yaz döneminin 2. Periyodu dışında tamamının 1 ng/L’nin altında ve civarında seviyelerde ölçüldüğü ve yaz döneminin ikinci periyodunda (yaz II) alınan numunede ise 8,42 ng/L ile en yüksek değerde olduğu belirlenmiştir. PFOA analiz sonuçları ise bahar ve yaz periyotlarında artış göstermiş ve 26,4 ng/L ile yaz II periyodunda en yüksek değere ulaşmıştır.



Şekil 4.13. Bakırca noktası örnekleme sonuçları

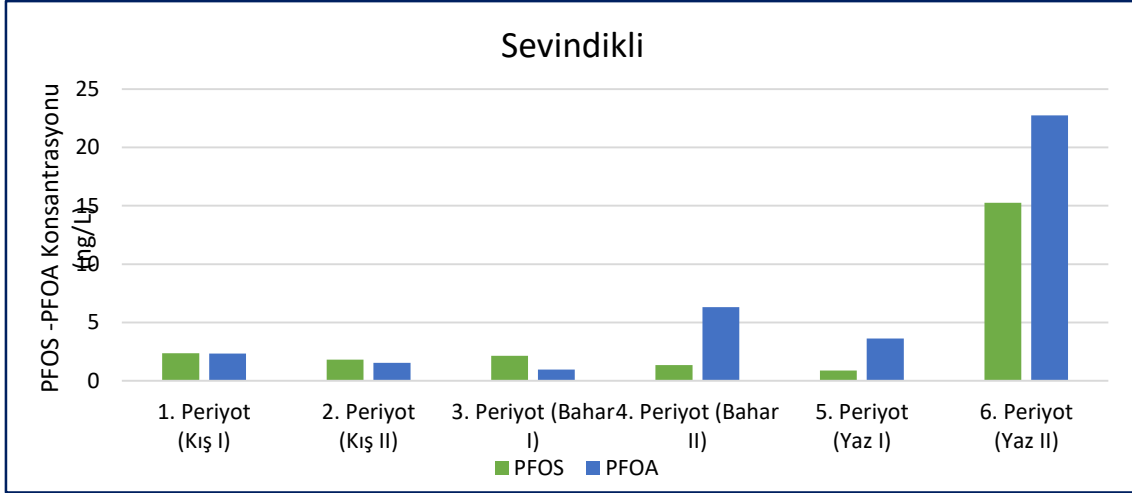
Algida noktası Çerzekköy bölgesinde tesis deşarjlarının yoğunlaşmaya başladığı bölgededir. Bu noktada ölçülen değerler Şekil 4.14’de verilmiştir. Alınan numune sonuçlarına göre, bölgede PFOS ve PFOA analiz sonuçlarının tüm örnekleme periyodu için ortalaması sırasıyla 1,5 ve 5,4 ng/L olarak bulunmuştur. PFOS sonuçlarına bakıldığında en yüksek seviyeye 4,68 ng/L olarak Yaz II periyodunda rastlanmıştır. PFOA konsantrasyonu ciddi bir artışla 23,4 ng/L olarak Yaz II periyodunda tayin edilmiştir.



Şekil 4.14. Algida noktası örnekleme sonuçları

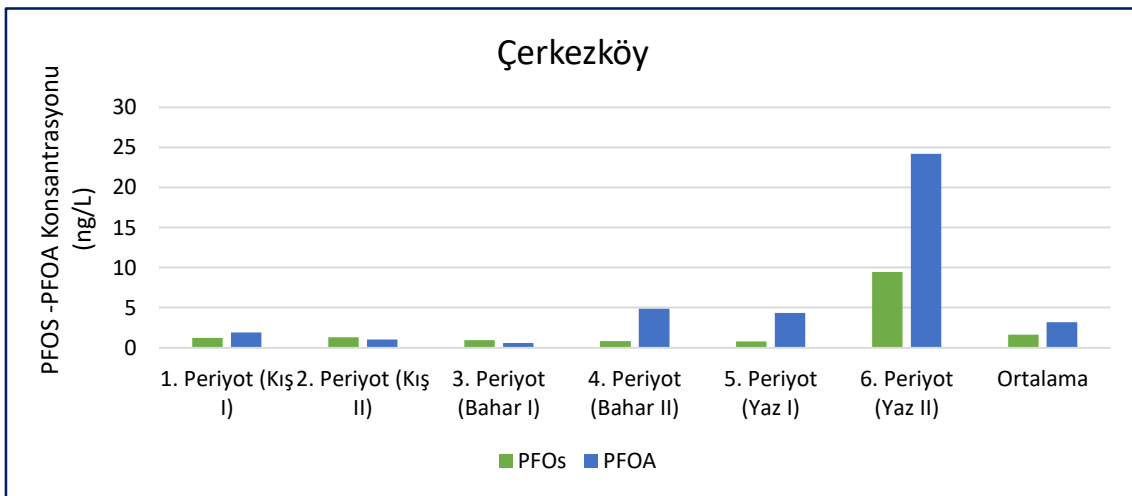
Çerzekköy bölgesindeki 3. nokta Sevindikli noktası olup bu noktada ölçülen değerlerin yüksek seviyede olması beklenmektedir. Bu noktadan alınan ölçüm sonuçları Şekil 4.15’de verilmiştir. Sevindikli noktasında PFOS ve PFOA analiz sonuçları ortalaması sırasıyla 4,0 ve 6,2 olarak belirlenmiştir. PFOS sonuçlarına bakıldığında çoğu periyotta genel

olarak birbirine yakın değerler tespit edildiği ve en yüksek seviyeye yaz II periyodunda çıkarak 15,25 ng/L'ye ulaştığı rastlandığı görülmüştür. PFOA sonuçları için de yine yüksek seviyeler bahar II ve yaz II periyodlarında tespit edilmiş olup, en yüksek konsantrasyon 22,75 ng/L olarak yaz II periyodunda tayin edilmiştir.



Şekil 4.15. Sevindikli noktası örneklem sonuçları

Çerkezköy Bölgesindeki nehir kollarından alınan 3 numunenin her bir periyod için ortalaması Şekil 4.16'da verilmiştir. Bölgede her üç numunenin tüm dönem ortalamasına göre PFOS ve PFOA analizlerinin ortalama sonuçları sırasıyla 1,61 ve 3,17 ng/L olarak bulunmuştur. Her iki kirletici için de en yüksek seviyeler yaz II numunelerinde tespit edilmiştir. Özellikle bahar sonunda ve yaz sonunda bölgede görülen düşük yağış seviyeleri, bu periyotlarda ölçülen yüksek konsantrasyonların nedeni olarak düşünülmüştür.



Şekil 4.16. Çerkezköy bölgesinde alınan numunelerin mevsimsel karşılaştırması

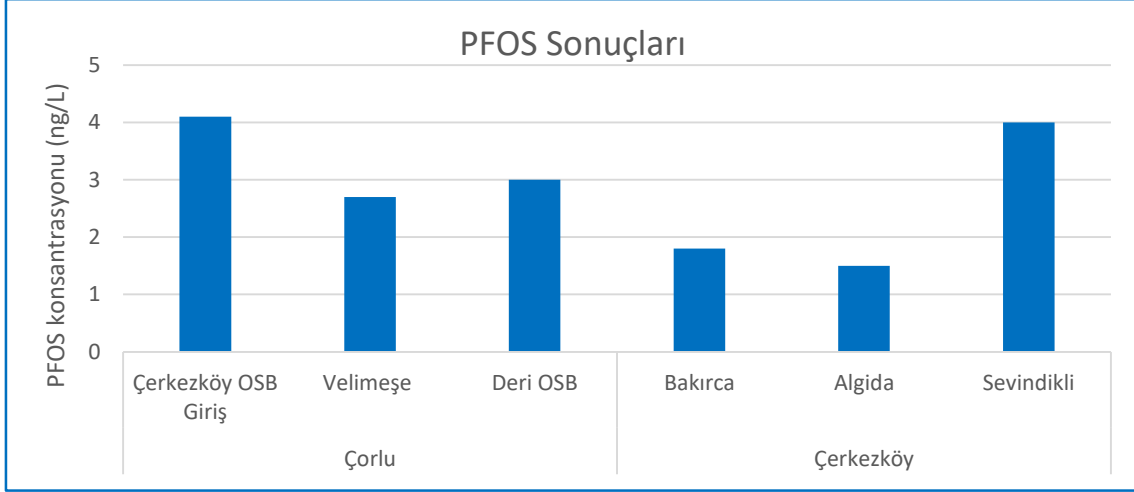
4.2.2. Mekansal değerlendirme

Analiz sonuçlarının örnekleme noktalarına göre değerlendirilmesinde, tek bir noktada 6 periyod boyunca tespit edilen PFOS ve PFOA sonuçlarının aritmetik ortalaması alınmıştır. PFOS ve PFOA sonuçlarının ortalama değerlerinin gösterildiği grafikler sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

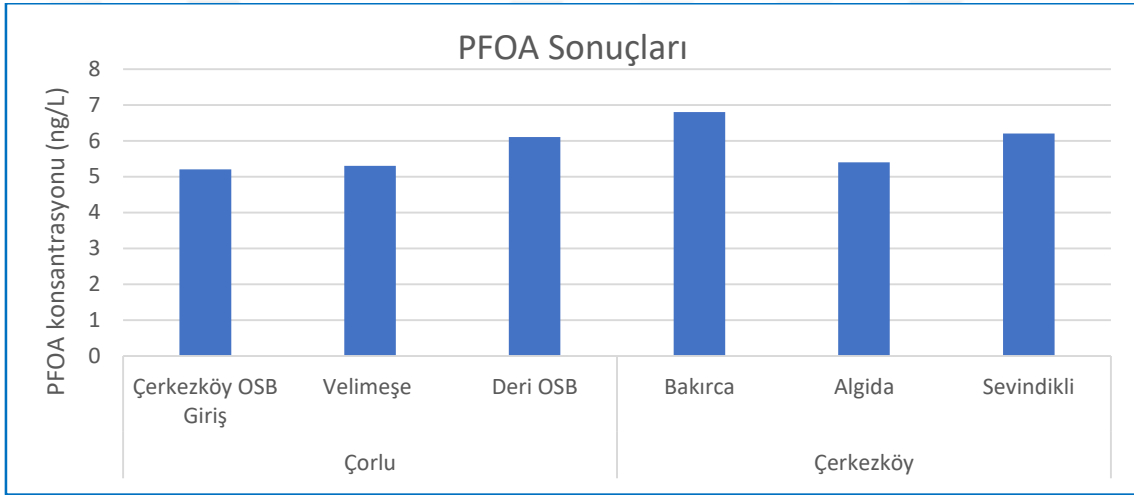
Örnekleme noktalarına göre elde edilen PFOS sonuçlarının ortalamalarına bakıldığında orlu bölgesinde ölçülen seviyelerin erkezky bölgesine göre nispeten daha yüksek seviyelere ulaştığı tespit edilmiştir. orlu bölgesinde en yüksek seviye olarak 12,74 ng/L PFOS, Deri OSB noktasında tayin edilmiştir. erkezky OSB-Giriş, bölgenin membasında belirlenen bir nokta olup bu noktadan önce bilinen önemli bir tesis deşarjı söz konusu değildir. Ancak bu noktada bazı periyotlarda ölçülen değerler, bir başka kirli nokta olan Deri OSB noktasından daha yüksek seviyelere ulaşmıştır. Bu durum memba olarak belirlenen erkezky OSB-Giriş bölgesinde bir kontaminasyon ya da kaçak bir deşarjın söz konusu olabileceğini göstermektedir.

erkezky bölgesinde ise Bakırca noktası beklendiği üzere PFOS seviyesinin çoğu periyotta en dşuk tespit edildiği noktadır. Bu noktadan sonra tesis deşarjlarının arttığı Algıda noktasında PFOS konsantrasyonları çoğu periyotta Bakırca noktasındakine göre biraz daha yüksek seyretmiştir. Mansap noktası olarak seçilen Sevindikli numunelerinde PFOS seviyesi her periyotta en yüksek konsantrasyonda belirlenmiştir.

Örnekleme noktalarına göre elde edilen PFOA sonuçlarının ortalamalarına bakıldığında orlu bölgesi ve erkezky bölgesinde sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir. En yüksek konsantrasyonlar yaz II periyodunda tayin edilmiş olup, bu durum numune alınan dönemde debinin çok azalmış olması ile açıklanmıştır.



Şekil 4.17. Örneklem noktası bazında karşılaştırma-PFOS konsantrasyonları



Şekil 4.18. Örneklem noktası bazında karşılaştırma-PFOA konsantrasyonları

4.2.3. Ölçüm Sonuçlarının Çevresel Kalite Standartları İle Karşılaştırılması

Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (YSKY)'nde, Nehirler-Göller ve Kıyı-geçiş suları için yıllık ortalama ve Maksimum Çevresel Kalite Standardı (ÇKS) değerleri yalnızca PFOS ve türevleri için bulunmaktadır. Bu değerler Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği-PFOS ve türevleri ÇKS değerleri ($\mu\text{g/L}$)

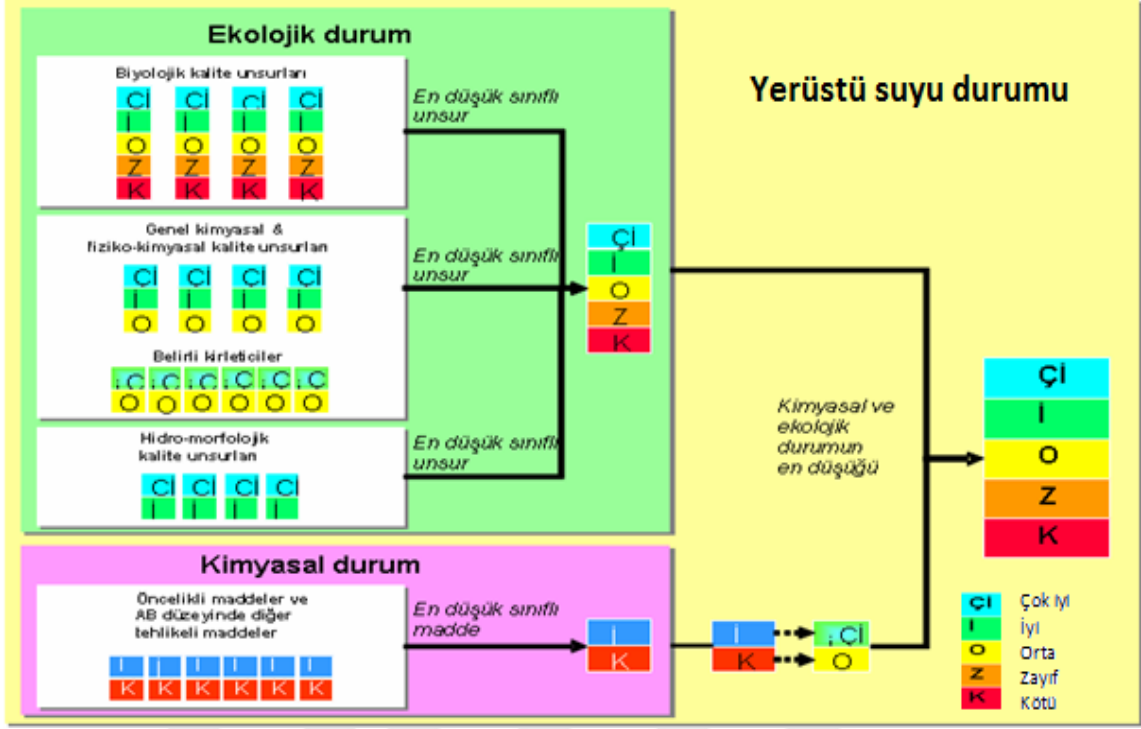
Madde Adı	Nehirler ve Göller		Kıyı ve Geçiş Suları	
	Yıllık Ortalama	Maksimum ÇKS	Yıllık Ortalama	Maksimum ÇKS
	$6,5 \times 10^{-4}$	36	$1,3 \times 10^{-4}$	7,2

Nehir havza izleme çalışmalarında, nehir ve göllerde yapılan izleme sonuçları fiziko-kimyasal açıdan “YSKY Ek-5 Tablo-2: Kıtaıçi Yerüstü Su Kaynaklarının Genel Kimyasal ve Fizikokimyasal Parametreler Açısından Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri” dikkate alınarak yapılmakta ve bu değerlendirmeye göre sular, fizikokimyasal durum açısından “çok iyi, iyi, orta ve zayıf” kalite durumu olmak üzere 4 sınıfa ayrılmaktadırlar. Kimyasal açıdan değerlendirme ise “YSKY Ek 5 Tablo 4: Yerüstü Su Kaynakları için Belirli Kirleticiler ve Çevresel Kalite Standartları ve Tablo 5: Yerüstü Su Kaynakları için Öncelikli Maddeler ve Çevresel Kalite Standartları” dikkate alınarak yapılmaktadır. Sınır değeri bulunan PFOS parametresi “Öncelikli Maddeler” listesinde bulunup bu parametre sonuçlarının değerlendirilmesi YSKY Madde 13’de izleme verilerinin değerlendirilmesi ile ilgili esaslara göre şu şekildedir:

“Ek-5 Tablo 5’te yer alan öncelikli maddelere ilişkin su kalitesi izleme sonuçlarının değerlendirilmesinde, kendi su kütlesi kategorisine (nehirler/göller, kıyı ve geçiş suları) göre 1 yıllık izleme sonuçlarının aritmetik ortalaması yıllık ortalama çevresel kalite standardı (YO-ÇKS) ile karşılaştırılır. Olağanüstü hallerde (kaza, doğal afet ve benzeri hallerde) ise, herhangi bir belirli kirletici ve/veya öncelikli maddeye ait tekil izleme verisi maksimum izin verilebilir çevresel kalite standardı (MAK-ÇKS) ile karşılaştırılır. Yapılan değerlendirme neticesinde, izleme verilerinin hem MAK-ÇKS hem de YO-ÇKS değerlerinden düşük olması halinde alıcı ortam çevresel kalite standardı değerleri sağlanmış olur.”

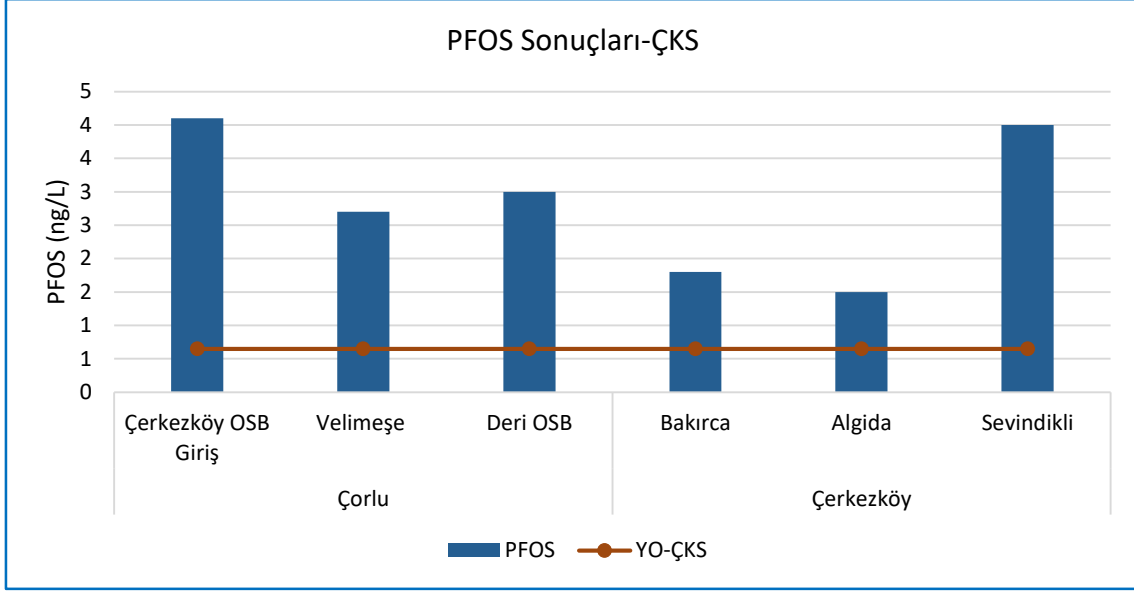
Nehir havza yönetim planı çalışmalarında elde edilen kimyasal değerlendirme sonucu, fizikokimyasal ve biyolojik izleme sonuçları ile birlikte değerlendirilip, su kütlesinin “durumu” şekil 4.19’da verilen şemaya göre tespit edilmekte ve belirlenen hedefe göre su kütlesinin su durumunun “iyi su durumu” ve üzerine çıkarmak için gereken tedbirler 6 yıllık döngüler için planlanmaktadır.

“Meriç-Ergene Nehir Havza Yönetim Planı” su kütlesi değerlendirme sonuçlarına göre havzada 73 su kütlesinde ölçüm yapılmış ve bunlardan sadece 4 su kütlesinde su kütlesi durumu “iyi ve üzeri olarak belirlenmiştir. Bu projede PFOS ve PFOA ölçümleri yapılan su kütleleri de iyi su durumu hedefine ulaşamayan su kütlelerindedir.



Şekil 4.19. Yerüstü Su Kütlelerinin Sınıflandırma Şeması

Bu çalışmada elde edilen PFOS sonuçları da YSKY Ek 2 Tablo 5’te verilen PFOS ve türevleri için yıllık ortalama ve Maksimum ÇKS değerleri için değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan hiçbiri Maksimum ÇKS değeri olan 36 µg/L olan değerini aşmamıştır. Örnekleme sonuçlarının ortalamasının Yıllık ortalama ÇKS ile karşılaştırması her bir örnekleme noktası için yapılan ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.20’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere örnekleme noktalarının tamamında PFOS konsantrasyonu yıllık ortalama ÇKS değerini aşmıştır.



Şekil 4.20. PFOS sonuçlarının yıllık ortalama ÇKS değerleri ile karşılaştırılması

4.2.4. Elde Edilen Sonuçların Literatür Verileri İle Karşılaştırılması

Bu çalışmada elde edilen sonuçların dünyanın çeşitli yerlerinde yüzeysel sularda yapılan ölçüm sonuçları ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaçla 7 farklı ülkede yapılan 19 çalışma sonucu bu çalışma sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Özellikle Japonya ve Çin gibi uzak doğu ülkelerinde yapılan bazı çalışmalarda yüzeysel sularda PFOS ve/veya PFOA seviyeleri yüksek konsantrasyonlarda tayin edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen değerlerin Çorlu ve Çerkezköy bölgeleri için ayrı ayrı olmak üzere 6 nokta ve 6 örnekleme periyodu için toplam 36 değerinin maksimum ve minimum seviyeleri belirlenmiş ve karşılaştırma buna göre yapılmıştır. Literatür verileri ile karşılaştırmada, bu çalışmada tayin edilen kirletici konsantrasyonlarından daha yüksek seviyede olan literatür sonuçları “sarı” renk ile gösterilmiştir. Bu değerlendirmeye göre ölçüm sonuçları literatürle uyumludur ve genellikle literatürdeki değerlerden daha düşük seviyelerdedir. Almanya ve Çin’de yapılmış bazı çalışmalarda ise bu kirletici seviyeleri, bu çalışmada elde edilen konsantrasyonların altında kalmıştır.

Çizelge 4.4. Literatürde yüzeysel sularda tespit edilen PFOS/PFOA

		PFOS (ng/L)	PFOA (ng/L)
Japonya		0,4-123	4,2-2600
Japonya		0,3-157	çalışılmadı
İspanya		1,09-275	0,79-43
Çin		0,4-3,32	1,83-10,7
Japonya-Tokyo		0,9-58	çalışılmadı
Singapur		2,2-87,3	5,7-91,5
Hindistan		3-29	4-93
Japonya		0,26-22	5,2-92
Çin		<0,5-30,2	0,1-223
Avusturya		<4-35	<1,1-19
Çin		0,4-12,78	0,96-4534
Çin		2,3-33	<2-11
Çin		0,09-285	0,11-26
İspanya		2,4-171	0,8-11
Almanya		0,04-4,6	0,16-6,5
İspanya		0,04-2709	0,16-68
Hindistan		3-29	4-93
Japonya		0,3-135	çalışılmadı
Almanya		2-26	2-48
Tekirdağ	Çorlu	0,13-12,7	0,40-20,8
	Çerkezköy	0,13-15,2	0,26-26,4

Kaynak: Fujii vd., 2007.

4.2.5. Genel Değerlendirme

Proje kapsamında numuneler Ergene Nehri'nin kollarını oluşturan tesis deşarjlarının yoğunlaştığı noktaları kapsayacak şekilde "Çorlu Bölgesi" ve "Çerkezköy bölgesi" olmak üzere iki farklı nehir kolundan 3'er nokta olmak üzere toplam 6 noktadan alınmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre bölgede farklı endüstriyel deşarj hatlarına sahip numune alma noktalarının tamamında genel olarak bahar ve yaz dönemlerinde alınan numunelerde yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşılmıştır. Yağışın düşük olduğu aylarda deşarj baskın bir şekilde akmaya devam eden nehir ve kollarında kirletici konsantrasyon seviyelerinde yükselme gözlenmektedir. Bölgede bahar aylarında ve yaz aylarının başında oldukça düşük seviyede yağışlar alınmış, yağın yağışlar ise şiddetli ancak oldukça kısa süreli olmuştur. Bölgede mevsimsel olarak görülen yüksek konsantrasyon trendinin, yağış miktarından oldukça etkilendiği belirlenmiştir.

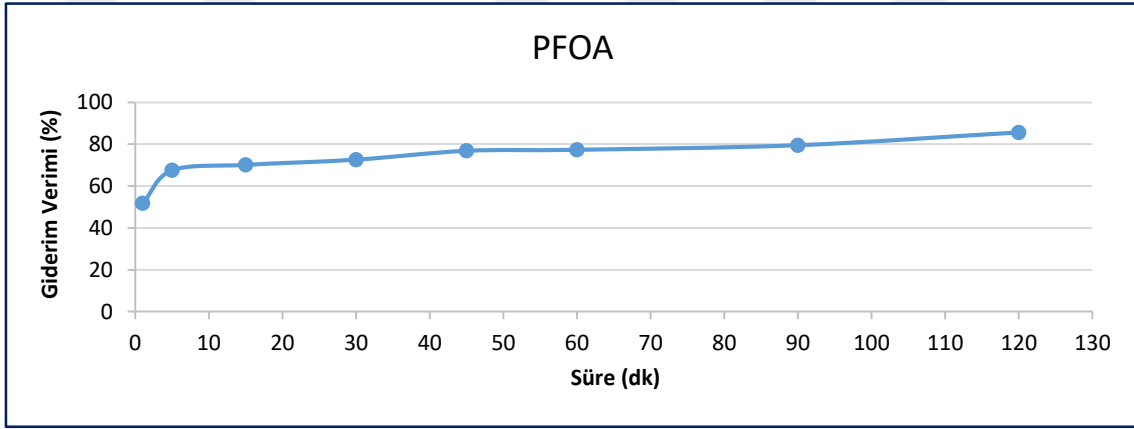
Ölçüm sonuçlarının örnekleme noktaları bazında değerlendirmesinde her iki kirletici için de her iki bölgedeki örnekleme noktalarında birbirine yakın seviyeler tespit edilmiştir. Yıllık ortalama konsantrasyonlar baz alındığında PFOA seviyeleri ve PFOS'a göre daha yüksek değerlerdedir. Bu çalışmada elde edilen PFOS sonuçları literatür değerleri ile uyumlu bir aralıkta tespit edilmiştir. Analiz sonuçları, YSKY Ek 2 Tablo 5'te verilen PFOS ve türevleri için yıllık ortalama ve Maksimum ÇKS değerleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan hiçbiri maksimum ÇKS değerini aşmamıştır. Bu çalışmada elde edilen PFOS sonuçları da YSKY Ek 2 Tablo 5'te verilen PFOS ve türevleri için yıllık ortalama ve Maksimum ÇKS değerleri için değerlendirilmiştir. Yıllık ortalama ÇKS ile karşılaştırmada ise her iki bölgede de yıllık ortalama ÇKS değerinin aşıldığı gözlenmiştir. ÇKS değerleri kirleticilerin kalıcılık ve insan sağlığına etkileri gibi pek çok özellikleri dikkate alınarak bilimsel çalışmalar ile belirlenmiş değerler olup, ülkemizde uygulanan yönetmelik limitleri tüm Avrupa'da uygulanan limit değerlere benzerdir. Bu seviyede konsantrasyonlar, ilgili tedbirin alınmasını gerektirecek seviyelerdir. Tesis deşarjlarından kaynaklandığı bilinen bu kirleticiler için gerekli arıtma teknolojilerinin ve verimlerinin belirlenmesi, yüzeysel su kalitesinin yükseltilmesi ve sürdürülebilmesi için oldukça önemlidir.

4.3. Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Arıtılabilirlik Sonuçları

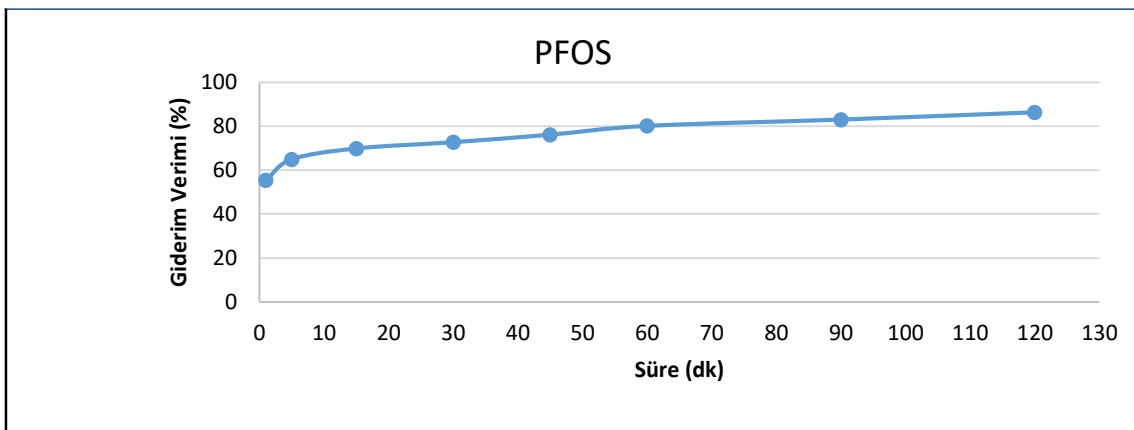
Aktif karbon adsorpsiyonu çalışmalarında toz aktif karbon kullanılarak öncelikle optimum pH değeri tespit edilmiştir. 500 ppb giriş PFOA ve PFOS konsantrasyonlarında, 100 ml hacimde 0,05 gr aktif karbon dozlarında üç farklı pH (pH 3-7-10) değerlerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. En yüksek giderim verimi pH 3 değerinde elde edilmiştir. PFOS ve PFOA bileşiklerinin düşük pK_a değerlerine sahip olmalarından kaynaklanan anyonik özellikleri ve aktif karbonun ($pH_{pzc}=7.5$) pozitif yüzey yükü göz önünde bulundurulduğunda sorbat ve sorbent arasında elektrostatik bir etkileşimin meydana geldiği düşünülmektedir. PFOA'nın pK_a değeri konusunda kesinlik olmayıp bu değer -0,5 ile 3,8 arasında olduğu belirtilmiştir. USEPA bu değer 2,5 olduğunu bildirmiştir. pH değerinin adsorpsiyonda etkisi önemlidir. Solüsyonun pH değeri 3 iken yani PFOA'nın pK_a değerine çok yakinken, bazı PFOA molekülleri nötral moleküller halinde bulunabilir, fakat pK_a değeri -3,27 olduğundan tüm PFOS molekülleri anyonik formda bulunurlar. (Higgins ve Luthy,2006; Johnson vd.,2007). Buna dayanarak pH 3 değerinde PFOS moleküllerinin çok daha fazla adsorplanması beklenirken, her iki kirletici için de yakın seviyelerde giderim elde edilmiştir. Toz aktif karbon kullanılarak temas süresinin PFOS ve PFOA giderimine etkisini incelemek için pH 3 değerinde çalışılmıştır. 100 ml saf sudaki konsantrasyonları 500 ppb olacak şekilde ilave edilen PFOS ve PFOA kirleticilerine ait giderim verimleri Çizelge 4.5 ve Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de verilmiştir. Çizelgeden ve şekillerden de görüldüğü gibi, belirlenen temas süreleri sonunda elde edilen giderim verimleri, her iki kirletici için de yüksek olarak elde edilmiştir. 1.dakikada giderim verimleri %50'nin üzerindedir. Her iki kirleticinin de giderim verimleri 120.dakikada %86 civarında olmuştur. Bu sonuçlar, analizde kullanılan toz aktif karbon ile PFOS ve PFOA'nın etkin bir şekilde giderilebildiğini göstermektedir. PFOS-PFOA kirleticisinin adsorpsiyon ile temas süresine bağlı giderim verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PFOS ve PFOA kirleticilerinin temas süresine bağlı giderim verimleri

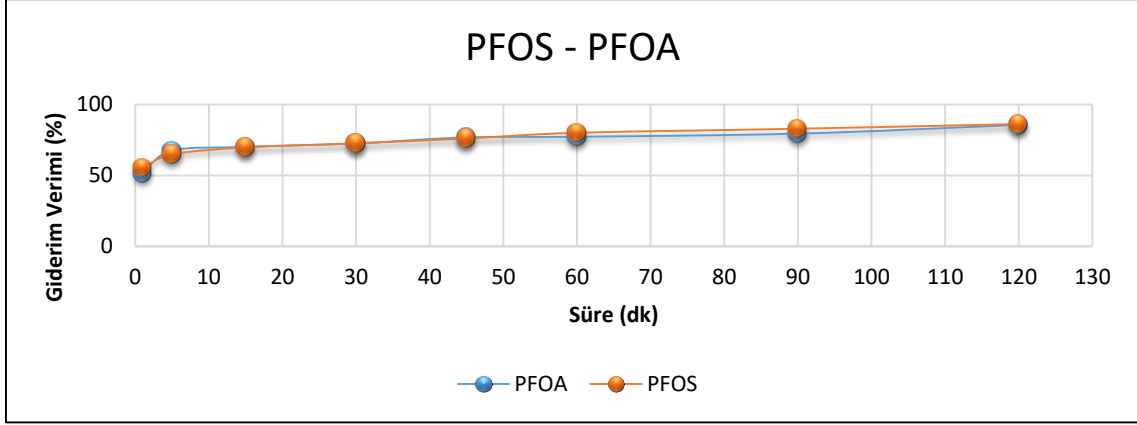
Temas Süresi (dk)	Giderim Verimi (%)	
	PFOS	PFOA
1	55	52
5	65	68
15	70	70
30	73	73
45	76	77
60	80	77
90	83	80
120	86	86



Şekil 4.21. PFOA kirleticisinin adsorpsiyon ile temas süresine bağlı giderim verimi



Şekil 4.22. PFOS kirleticisinin Adsorpsiyon ile Temas Süresine Bağlı Giderim Veri

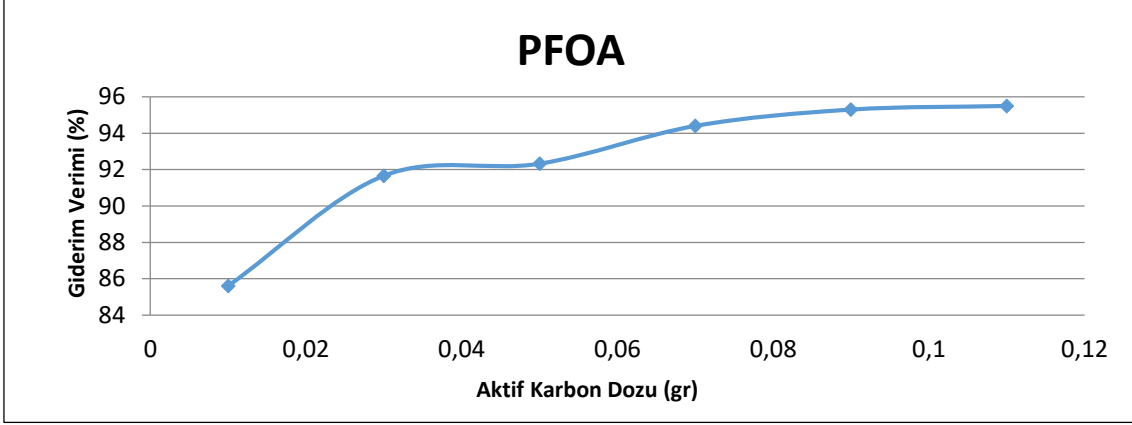


Şekil 4.23. PFOS-PFOA kirleticilerinin adsorpsiyon ile temas süresine bağlı giderim verimlerinin karşılaştırılması

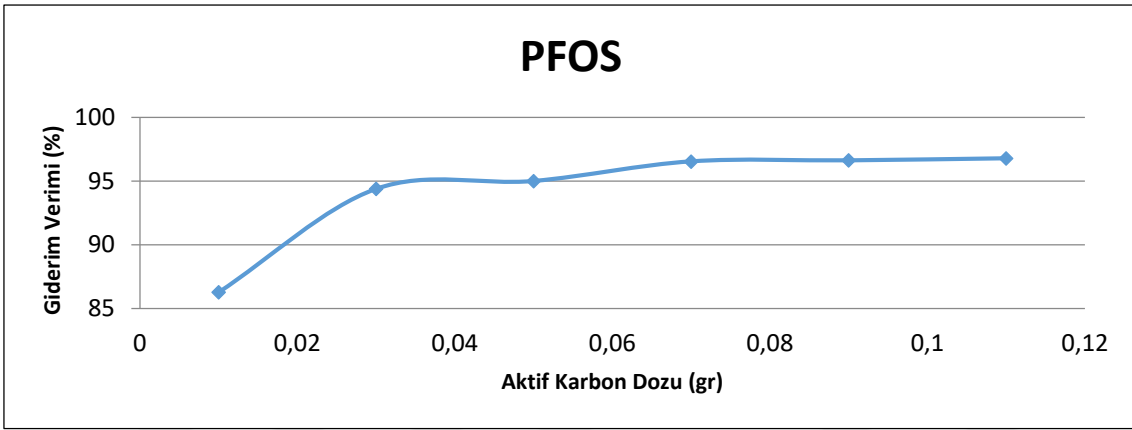
Aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmasında aktif karbon miktarının giderim verimine etkisini tespit etmek amacıyla 6 farklı adsorban dozunda (0,01-0,1 gr arasında), pH'3'te ve 120 dk temas sürelerinde, 500 ppb kirletici konsantrasyonunda çalışılmıştır. Farklı dozlarda aktif karbon kullanılarak elde edilen giderim verimleri Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir. Tablo ve şekiller incelendiğinde her iki kirletici için adsorpsiyon denge noktasına 0,09 g/100ml (0,9 g/L) aktif karbon dozunda ulaşıldığı görülmektedir. Çizelgede görüldüğü üzere 0,01 g/100 ml dozlarında dahi PFOS ve PFOA giderim verimleri oldukça yüksek olup %86 civarlarındadır. Farklı adsorban dozlarında PFOA – PFOS kirleticilerine ait giderim verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.26'da verilmektedir.

Çizelge 4.6. PFOS ve PFOA kirleticilerinin adsorban dozuna bağlı giderim verimleri

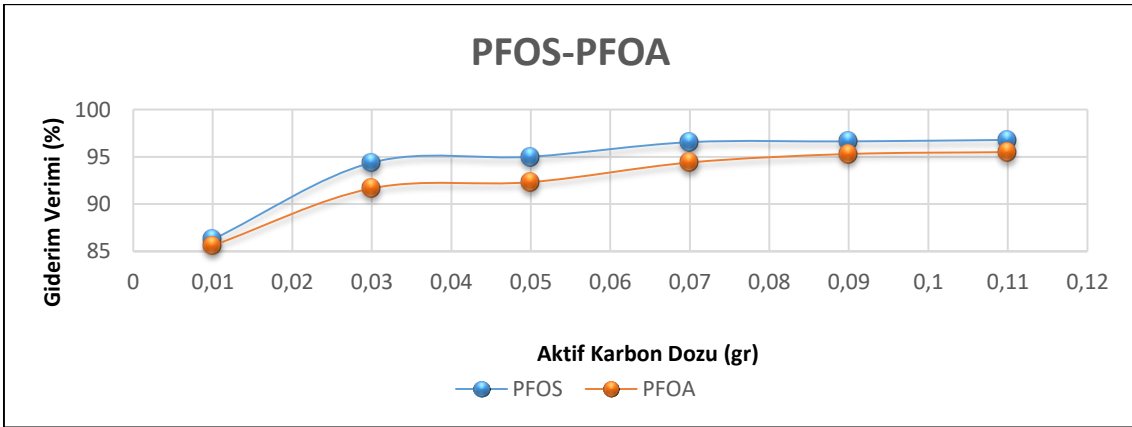
Aktif Karbon Dozu (gr/100 ml)	Giderim Verimi (%)	
	PFOS	PFOA
0,01	86	86
0,03	94	92
0,05	95	92
0,07	97	94
0,09	97	95
0,11	97	96



Şekil 4.24. Farklı adsorban dozlarında PFOA kirleticisine ait giderim verimi



Şekil 4.25. Farklı adsorban dozlarında PFOS kirleticisine ait giderim verimi

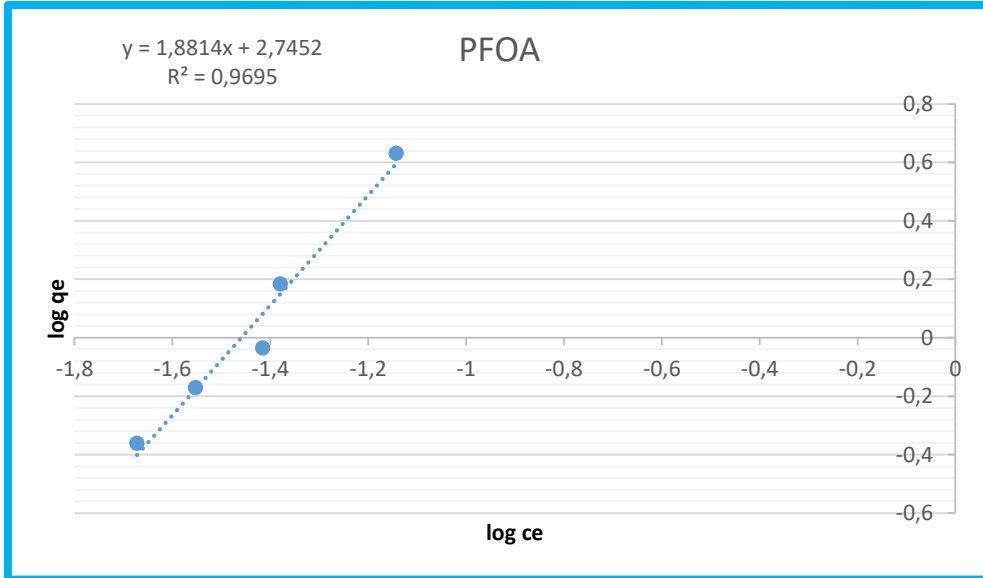
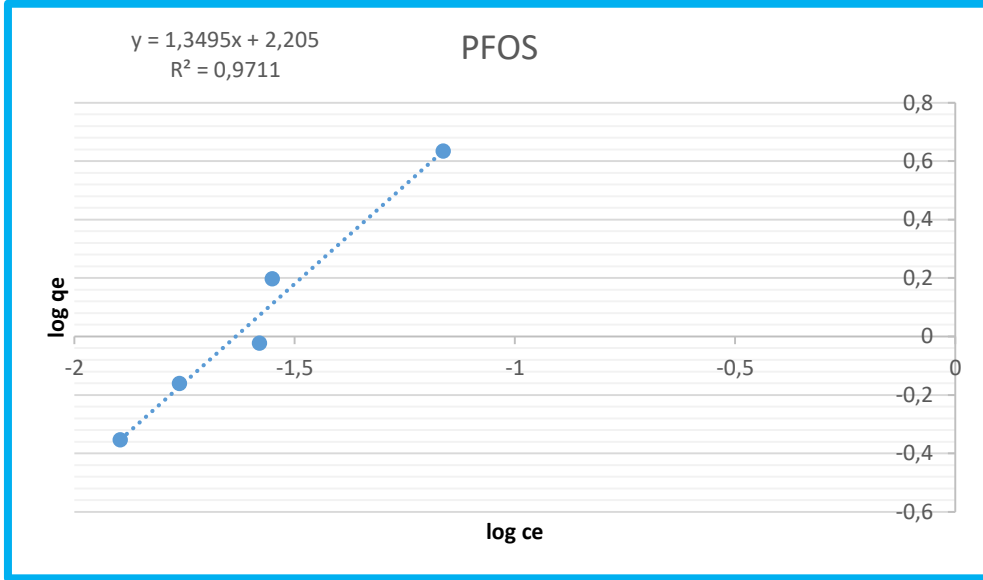


Şekil 4.26. Farklı adsorban dozlarında PFOA – PFOS kirleticilerine ait giderim verimlerinin karşılaştırılması

4.3.1. Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları için 2 model test edilmiştir. Sonuçlar, PFOS/PFOA kirleticilerinin kullanılan toz aktif karbon ile adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeli ile

açıklanabileceğini göstermiştir. Freundlich izotermine ait grafikler Şekil 4.27’de verilmiştir. Freundlich izotermi için K_f ve n değerleri ve korelasyon katsayıları (R^2) Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.27. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonu için Freundlich İzoterm Grafikleri ($t=120$ dk, $C_0= 500$ $\mu\text{g/L}$, $m= 0,1\text{g/L}$, $\text{pH}= 3$)

Çizelge 4.7. Freundlich izotermi için sabitler

Bileşik	Freundlich İzotermi		
	K_f	n	R^2
PFOS	167.32	0,74	0,9711
PFOA	555.90	0,53	0,9695

4.3.2. Adsorpsiyon Kinetikleri

Bu çalışmada kullanılan toz aktif karbon ile PFOS/PFOA gideriminin kinetiklerinin değerlendirilmesi için çeşitli denemeler yapılmıştır. 120 dakika sonra PFOS/PFOA adsorpsiyonunda önemli sayılmayacak artışlar meydana gelmiş ve denge durumuna ulaştığı kabul edilerek, kinetik değerlendirmeler yapılmıştır. Bu çalışmada pseudo birinci dereceden, pseudo ikinci dereceden ve Elovich olmak üzere 3 farklı kinetik model kullanılmıştır.

R^2 değerinin 1'e eşit ya da 1'e yakın olduğu yüksek korelasyon katsayısı değerleri gösteren modeller, adsorpsiyon sisteminin kinetiklerini başarılı olarak gösteren modellerdir. Bu çalışmadaki adsorpsiyon hızının karakterize edilmesinde, Pseudo ikinci dereceden ve Elovich modellerinin uygun olduğu görülmüştür ve bu modellere ait korelasyon katsayıları her iki kirletici bileşik için de 1'e yakın elde edilmiştir. Bu modellere ait hız sabitleri, R^2 değerleri ve kinetik modellerin grafikleri Çizelge 4.8'de ve Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmiştir.

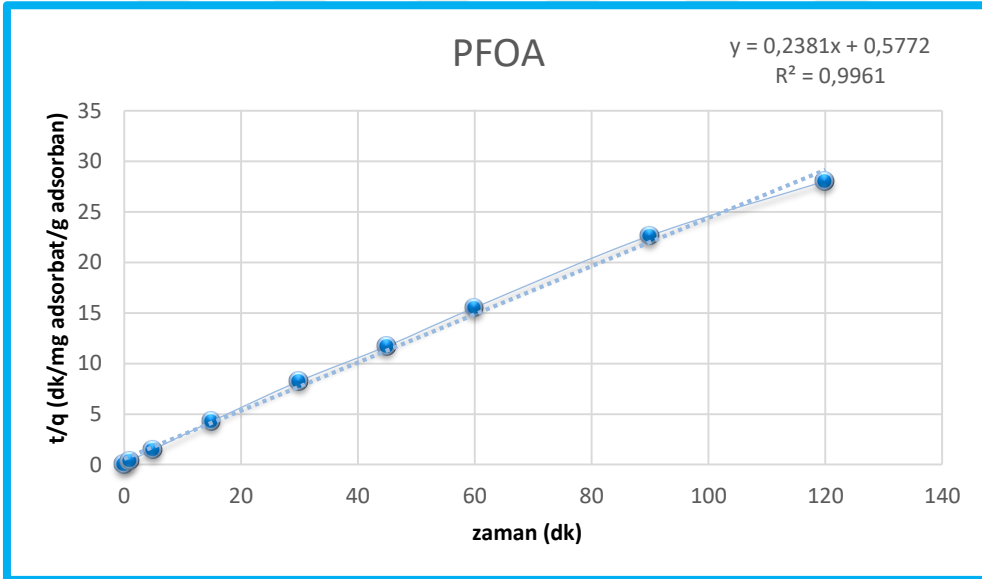
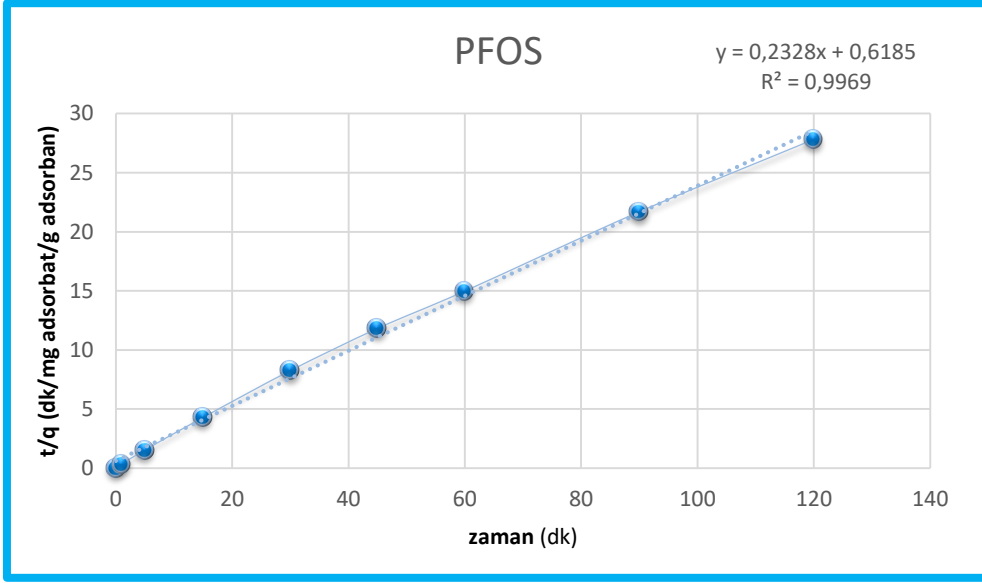
Çizelge 4.8. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonu için kinetik parametreler (t=120 dk, C0= 500 μ g/L, m= 0,1g/L, pH= 3)

Pseudo Second Order Modeli

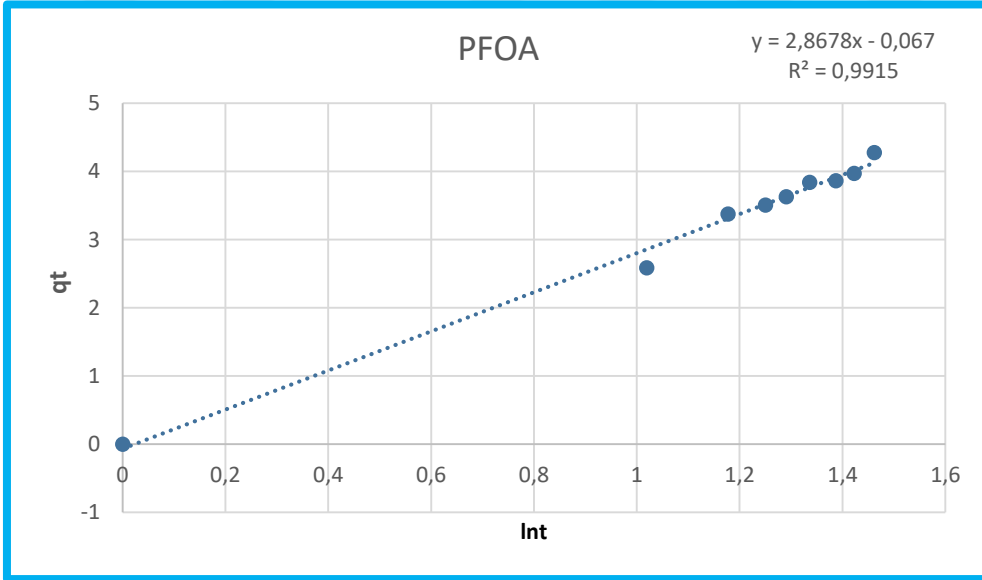
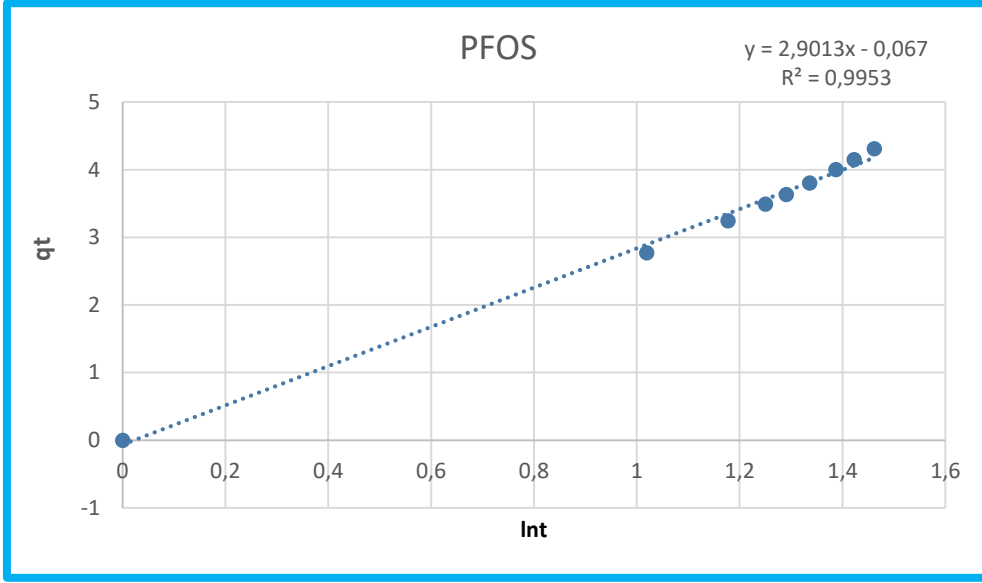
Bileşik	$q_{e,calc}$ (mg/g)	h (g/mg.dk)	k_2 (g/mg.dk)	R^2
PFOS	4,29	1,62	0,088	0,9969
PFOA	4,20	1,75	0,099	0,9961

Elovich Modeli

Bileşik	β	α	R^2
PFOS	0,34	2,79	0,9953
PFOA	0,35	2,70	0,9915



Şekil 4.28. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonu için Pseudo Second Order Modeli Grafikleri (t=120 dk, C₀= 500 µg/L, m= 0,1g/L, pH= 3)



Şekil 4.29. PAC ile PFOS/PFOA adsorpsiyonunda Elovich eşitliğin grafiği (($t=120$ dk, $C_0=500$ $\mu\text{g/L}$, $m=0,1$ g/L, $\text{pH}=3$)

4.4. Sülfat Radikali Bazlı Oksidasyon ile Arıtılabilirlik Sonuçları

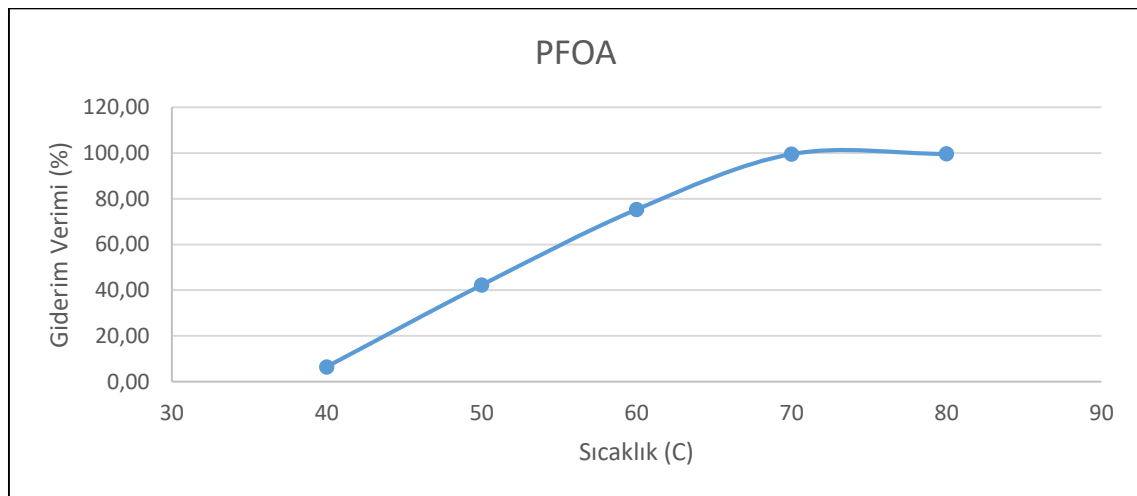
Sülfat radikali bazlı oksidasyonda PFOS kirleticisi için arıtma çalışmaları yapılmış, fakat herhangi bir giderim elde edilemediğinden bu veriler rapor edilmemiştir. Literatürdeki çalışmaların bir kısmında persülfat kullanarak yapılan arıtma çalışmalarında asidik koşullarda daha iyi verim elde edildiği görülmüştür. Buna istinaden tüm çalışmalarda çözeltilerin pH değeri H_2SO_4 ile 3'e ayarlanmıştır. Aktive edilmiş persülfat ile PFOA'nın ileri kimyasal oksidasyonunda öncelikle optimum sıcaklığın belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Sıcaklığın giderim verimine etkisinin belirlenmesi için 40-50-60-70-80 °C'lerde çalışılmıştır. 500 ppb

PFOA konsantrasyonunda 100 ml hacim üzerine 74 mM oksidan eklenerek 5 saat sonunda elde edilen giderim verimleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Temas süresinin giderim verimine etkisini tespit etmek amacıyla 50 °C ve 70 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık kullanılmıştır. 15-30-45-60-120-300-780. ve 1.260.dk’ larda numuneler alınmıştır. Persülfat dozunun giderim verimi üzerindeki etkisini belirlemek için 7,4mM, 37 mM ve 74 mM ve 70 °C sıcaklık kullanılarak denemeler yapılmıştır.

Çizelge 4.9 ve Şekil 4.30’da sıcaklığın PFOA giderimine etkisi ile ilgili sonuçlar incelendiğinde en düşük giderim veriminin 40 °C’de gerçekleştiği ve optimum sıcaklığın ise 70 °C olduğu görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda giderim veriminin değişmediği, bundan dolayı daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadığı görülmektedir. Sıcaklık aktiviteli persülfat oksidasyonunun PFOA’i flor ve CO₂’e parçaladığı çalışmalarda belirtilmiştir. Fakat bu yöntem enerji harcayan oldukça pahalı bir yöntemdir.

Çizelge 4.9. Sülfat radikali bazlı oksidasyonda sıcaklığın PFOA giderimine etkisi

Sıcaklık (°C)	Giderim Verimi
40	6
50	42
60	75
70	99
80	99

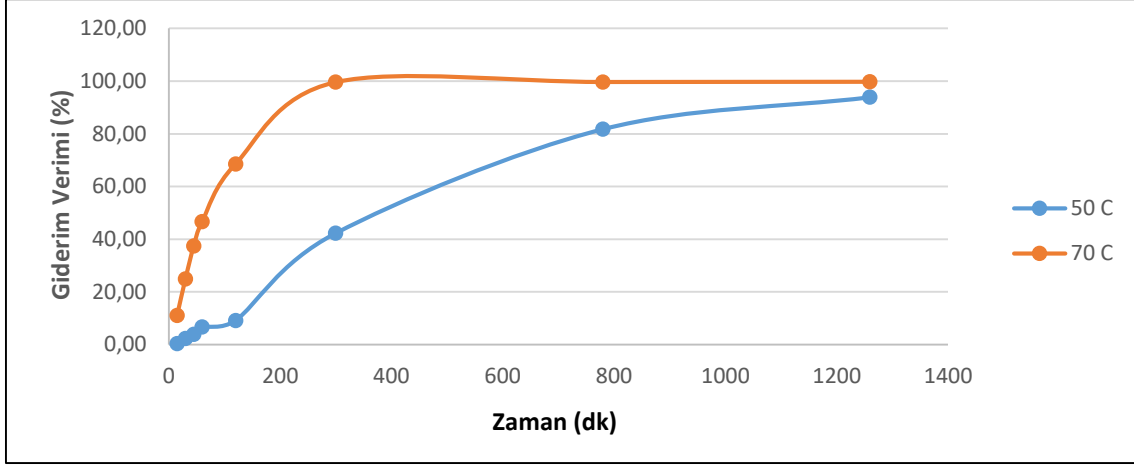


Şekil 4.30. Sülfat radikali bazlı oksidasyonda sıcaklığın PFOA giderimine etkisi

Optimum temas süresinin PFOA giderimine etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışma sonuçları Çizelge 4.10’da ve Şekil 4.31’de verilmektedir. Çalışmada 50 °C ve 70 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık değeri, 15-1.260 dk. temas süresi ve 74 mM oksidan kullanılmıştır. Tablo ve şekilden de görüldüğü gibi temas süresi arttıkça sülfat radikali bazlı oksidasyon sonrası PFOA giderim verimleri de artmaktadır. 70 °C gibi persülfatın aktif olduğu yüksek sıcaklıklarda, 300 dk’lık oksidasyon sonucunda %99’luk giderim verimine ulaşılmasına karşın, 50 °C’de %90’ın üzerindeki giderim verimine ancak 1.260 dk’da ulaşılabilmektedir. Ayrıca Şekil 4.31’de görüldüğü gibi, yüksek sıcaklıkta daha kısa sürelerde denge noktasına ulaşılmaktadır. farklı sıcaklıklarda (50 ve 70 °C), farklı persülfat dozları uygulanarak test edilmiştir. Artan sıcaklık ve artan persülfat dozlarında ve daha uzun reaksiyon sürelerinde daha yüksek PFOA degradasyon verimi elde edilmiştir. Çalışmalarda sucul çevre şartlarındaki pH’lar dikkate alınmadan, inorganik ve organik maddelerin etkisi araştırılmadan deneyler yürütülmüştür.

Çizelge 4.10. Temas süresi ve sıcaklığın PFOA giderim verimine etkisi

Temas süresi (dk)	Giderme Verimi	
	50 °C	70 °C
1260	94	100
780	82	100
300	42	100
120	9	69
60	7	47
45	4	38
30	2	25
15	0,35	11

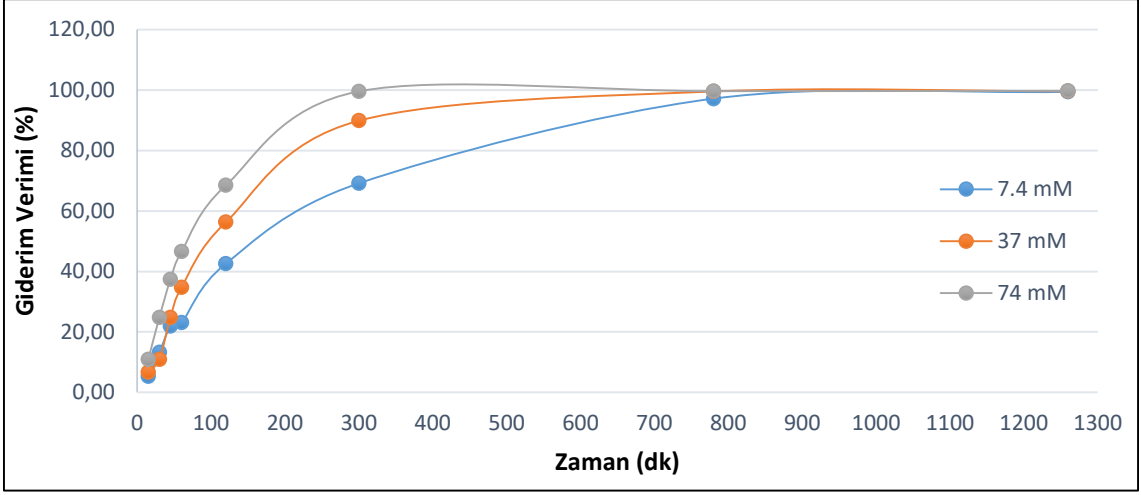


Şekil 4.31. Temas süresi ve sıcaklığın PFOA giderim verimine etkisi

Persülfat dozunun PFOA giderimine etkisinin araştırılması için, yapılan çalışmada 70°C çalışma sıcaklığı, 15-1260 dk oksidasyon süresi ve 7,4 mM, 37 mM ve 74 mM oksidan dozları kullanılmıştır. Çizelge 4.11 ve Şekil 4.32’de yapılan bu çalışmanın sonuçları verilmiştir. Tablo ve şekilden de görüldüğü gibi yüksek persülfat dozlarında daha fazla sülfat radikali oluşacağından daha yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Şekil 4.32 incelendiğinde yüksek persülfat dozlarında denge durumuna daha çabuk ulaşıldığı ve 300 dk’da %100 giderme veriminin elde edildiği görülmektedir. Bununla birlikte ortama persülfat eklenmesi sonucu sülfat konsantrasyonunun artması da göz önünde bulundurulmalıdır. Dolayısıyla düşük debili akımlarla çalışma yapılırken daha büyük reaktör hacimleri tercih edilip bekleme süresi artırılarak daha düşük persülfat dozları da tercih edilebileceği dikkate alınmalıdır.

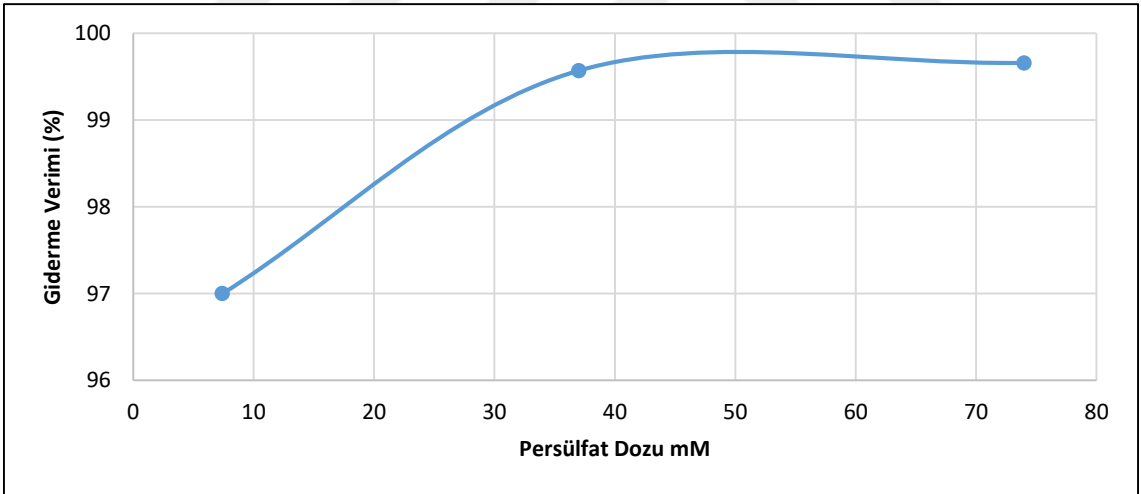
Çizelge 4.11. Persülfat dozlarının ve temas süresinin PFOA giderim verimine etkisi

Temas süresi (dk)	Oksidan Dozu		
	7,4 mM	37 mM	74 mM
1260	99	100	100
780	97	100	100
300	69	90	100
120	43	56	69
60	23	35	47
45	22	25	38
30	13	11	25
15	5	7	11



Şekil 4.32. Persülfat dozlarının ve temas süresinin PFOA giderim verimine etkisi

Şekil 4.33'de 780 dk'lık temas süresinde, persülfat dozunun PFOA giderimine etkisi görülmektedir. Görüldüğü gibi 780 dk'lık temas süresinde, 37 mM oksidan dozunda giderim verimi açısından dengeye ulaşılmıştır. Bu sonuca göre bu temas sürelerinde yüksek verimler için 37 mM'ın oksidan dozlarına ihtiyaç yoktur.



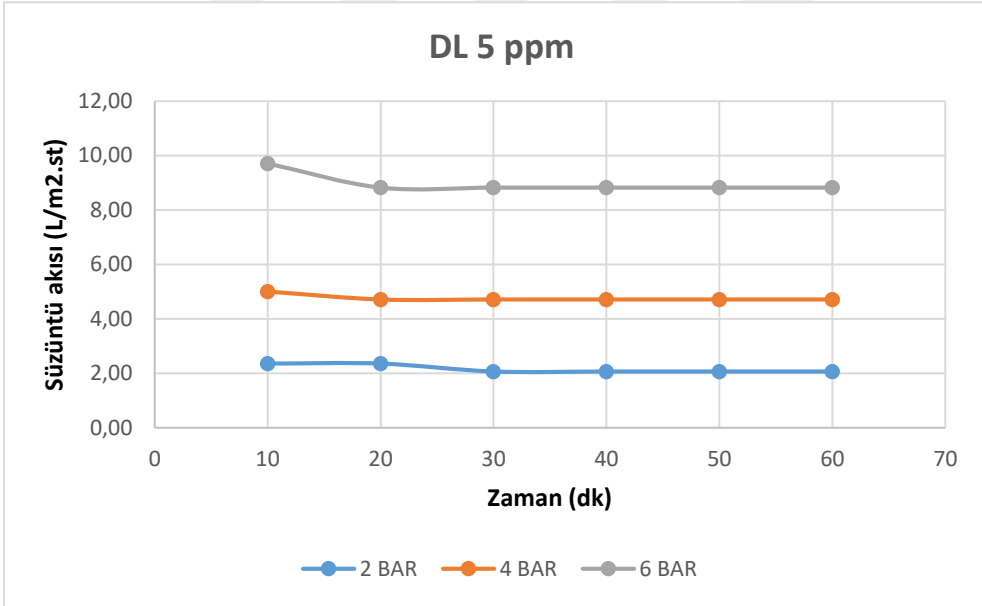
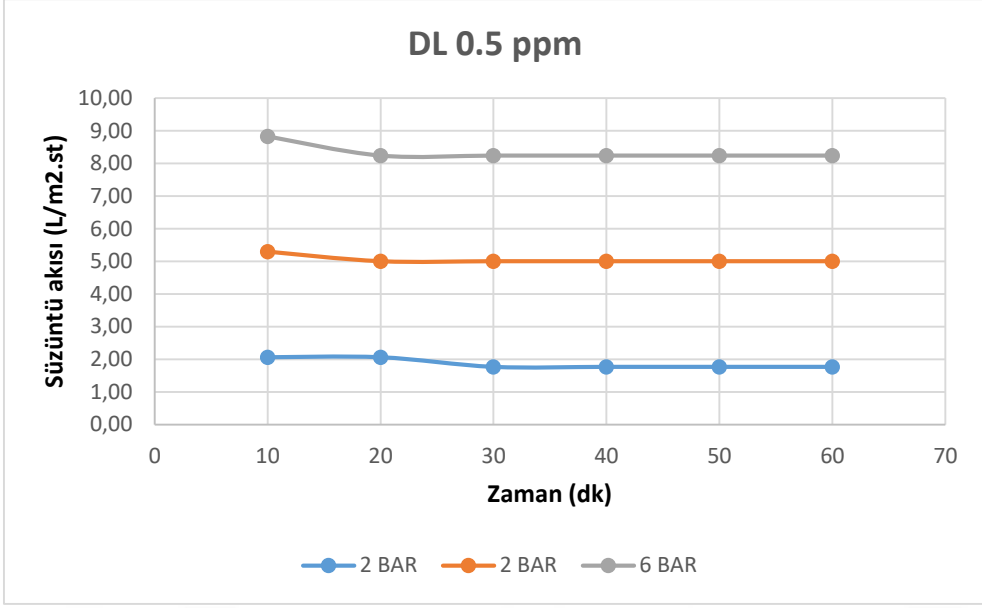
Şekil 4.33. Persülfat dozlarının PFOA giderim verimine etkisi (Süre: 780 dk)

4.5. Nanofiltrasyon Membranları ile Arıtılabilirlik Sonuçları

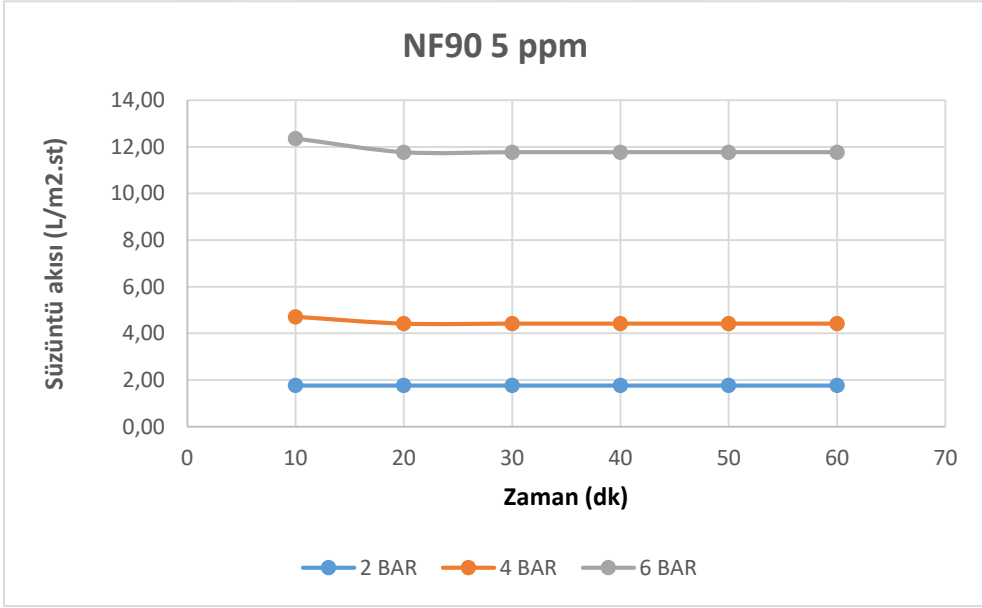
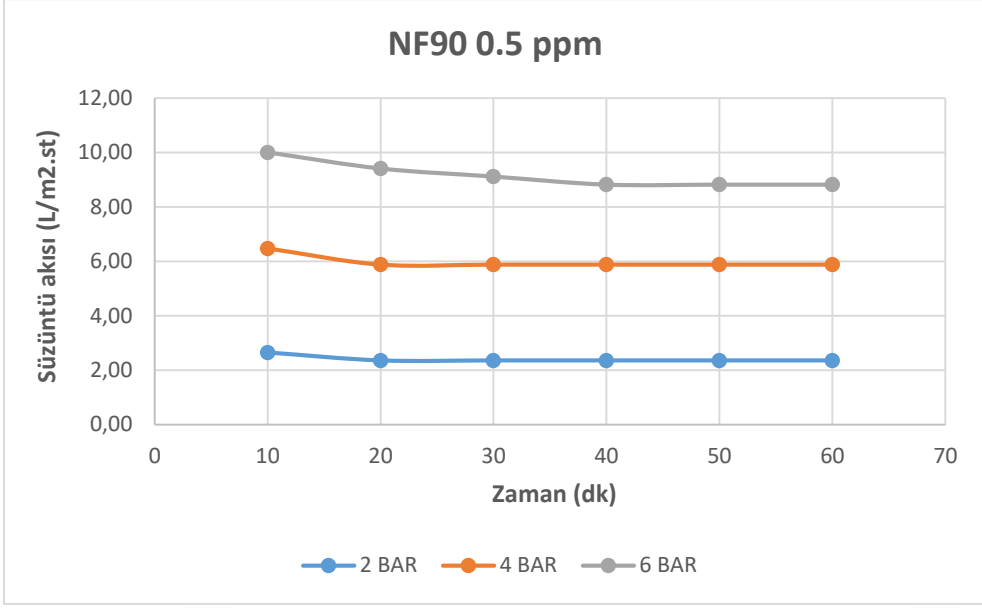
Membran proseslerde süzöntü akısı, yani işlem sonucunda elde edilen arıtılmış akım miktarı önemli bir parametredir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, $m^3/m^2.s$ veya $L/m^2.sa$ gibi birimlerle ifade edilmektedir. Membran filtrasyonunda, membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile orantılıdır. Projede akı hesabı, membran süzöntü suyunun belirli aralıklarda hacminin ölçülmesi ile

yapılmıştır. Akı (J_v) ($L/m^2.st$) şeklinde hesaplanarak grafikler oluşturulmuştur. DL, NF90 ve NF270 membranları kullanılarak 2 bar, 4 bar ve 6 bar basınç uygulanarak oluşturulan akı grafikleri Şekil 4.34 ile Şekil 4.36 arasında verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi saf su ile hazırlanan numunelerde basınç artışı ile akı da artmaktadır. Ayrıca bütün basınçlarda başlangıçta akı azalırken sonra sabitlenmektedir. Yine tüm basınç değerlerinde hemen hemen 30 dk sonrasında süzüntü akısı sabit bir değere ulaşmaktadır. Akı hesaplamaları sonucunda debisi bilinen bir atıksuyun arıtılması için ne kadarlık bir membran alanına ihtiyaç duyulacağı hesaplanabilmekte ve proses tasarımı yapılabilmektedir.

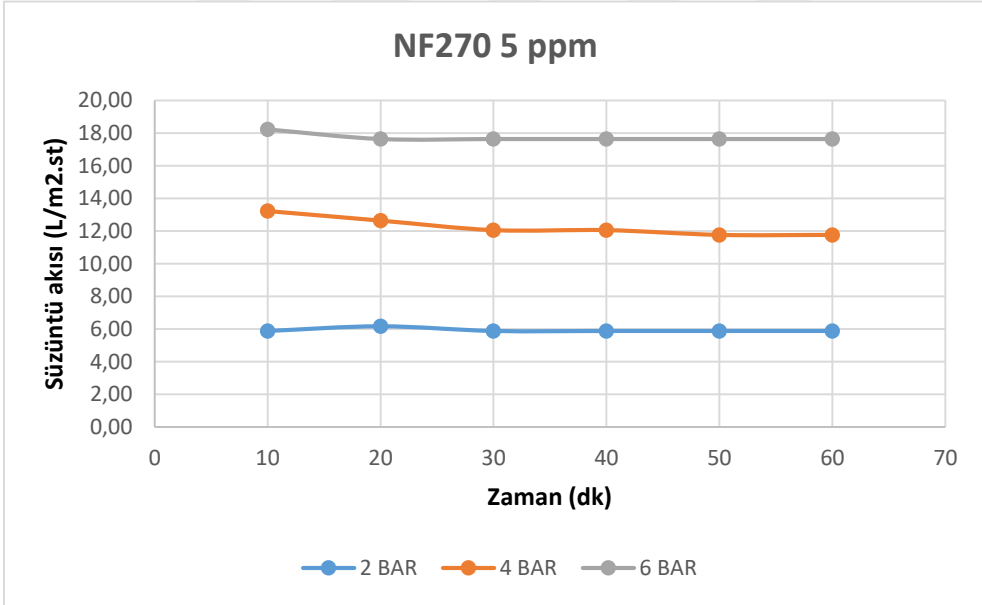
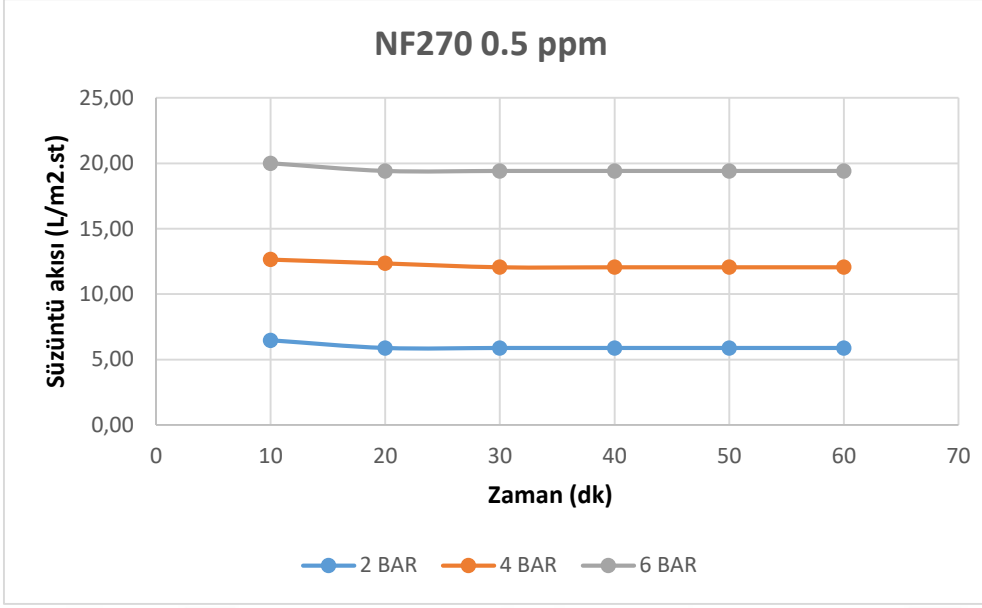
Ayrıca Bakırca mevkiinden Yaz II periyodunda alınan su numunesine 0,5 ppm ve 5 ppm olmak üzere iki farklı konsantrasyonda PFOS/PFOA kirleticileri eklenerek 6 bar basınçta 2 saat süre ile arıtma çalışması yapılan numunelere ait akı grafikleri de Şekil 4.37 ve Şekil 4.39 arasında verilmiştir. Yüzeysel su numunelerine ait süzüntü akıları zamanla azalmış ve DL membran ile 90. ve 100. dakikalar arasında; NF270 membran ile 100. ve 110. dakikalar arasında; NF90 membran ile 60. ve 80. dakikalar arasında sabit değere ulaşmıştır. Kullanılan üç membranın da başlangıç akı değerlerine bakıldığında da gözenek genişliği açısından NF270>DL>NF90 olduğu görülmektedir. Buna rağmen yüzeysel sularda 2 saat sonunda akının en fazla azaldığı membran, %54-60 oranında azalma ile NF270 olurken; %40 azalma ile DL membran ve %32-44 azalma ile NF90 membran izlemektedir. NF270 membranı diğer membranlara nazaran daha geniş gözeneklere sahip olmasına rağmen 2 saat sonunda en fazla akı azalmasının görüldüğü membran olmuştur. Bunun sebebi membran yüzeyinde çözünmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmesi sonucu konsantrasyon polarizasyonu direnci oluşması ve akının zamanla azalmasına neden olmasıdır. NF270 membran yüzeyinde oluşan bu tıkanmanın PFOS/PFOA giderim verimine etkisi, yüzeysel suda 0.5 ppm kirletici konsantrasyonunda elde edilen giderme veriminin önemli oranda yükselmesini açıklamaktadır.



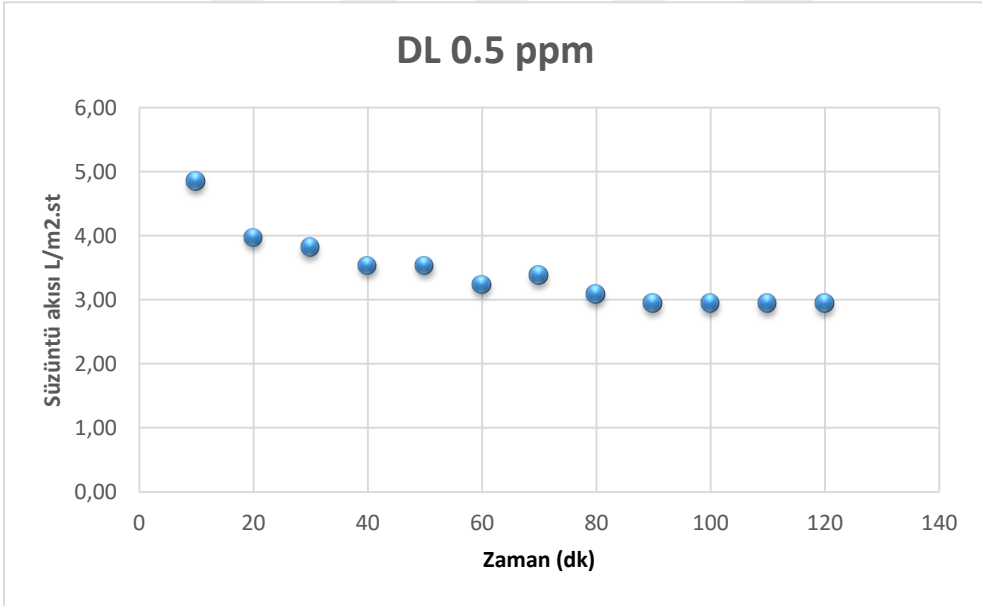
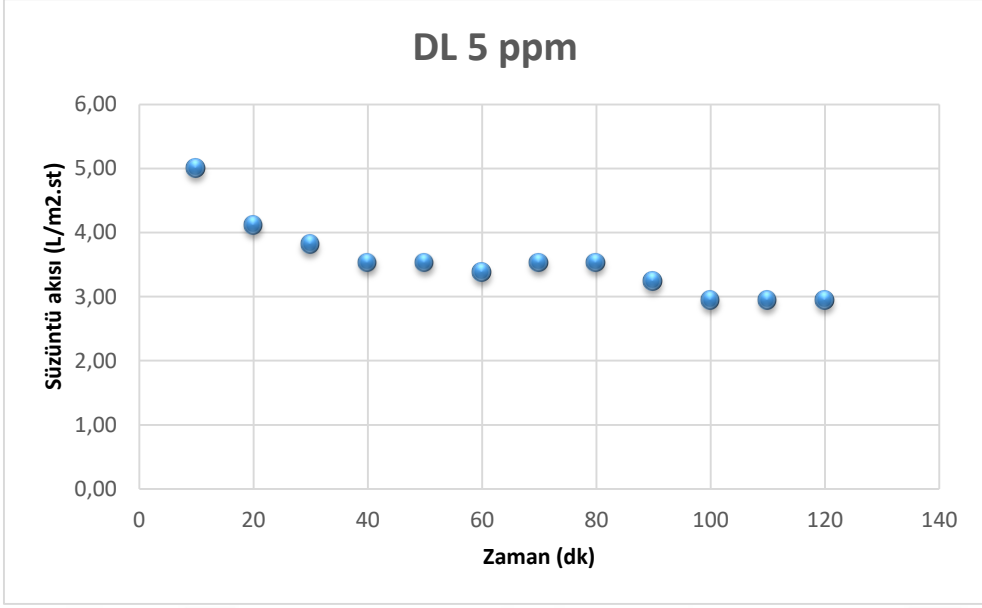
Şekil 4.34. DL membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirlenici konsantrasyonlarında kirlenici içeren safsu numunesi süzuntu akısının değışimi



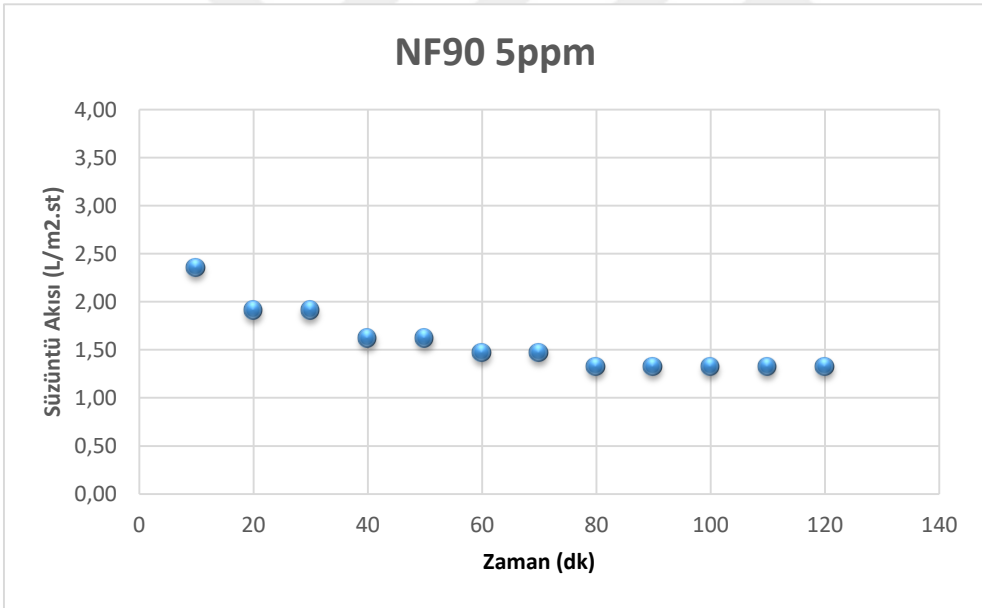
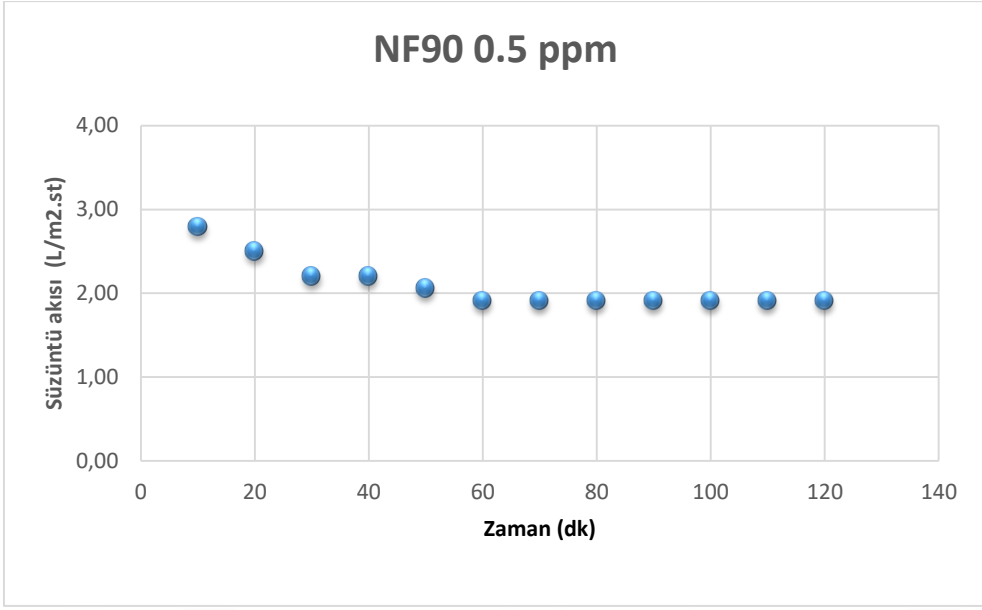
Şekil 4.35. NF90 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren safsu numunesi süzüntü akısının değışimi



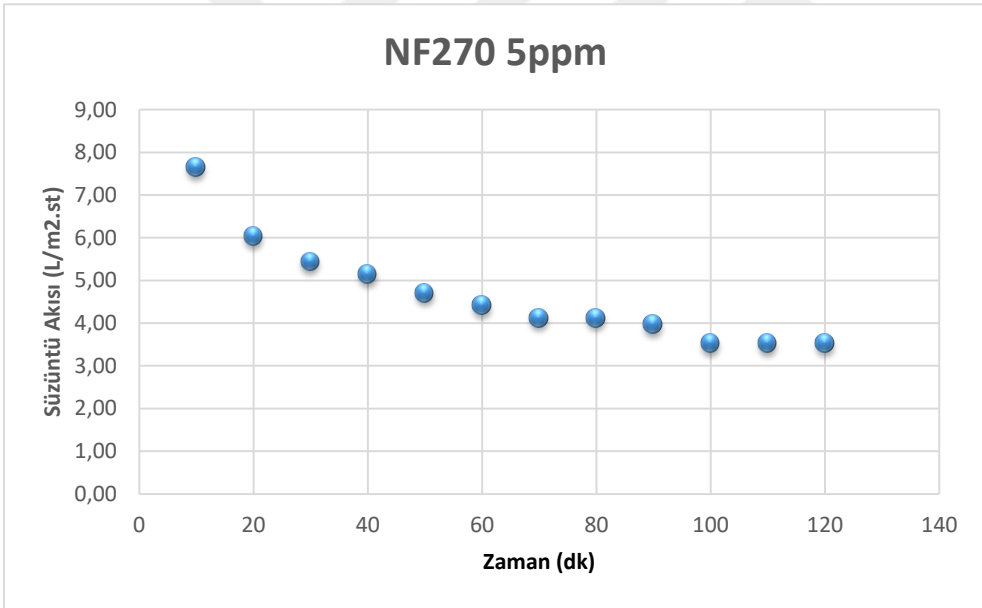
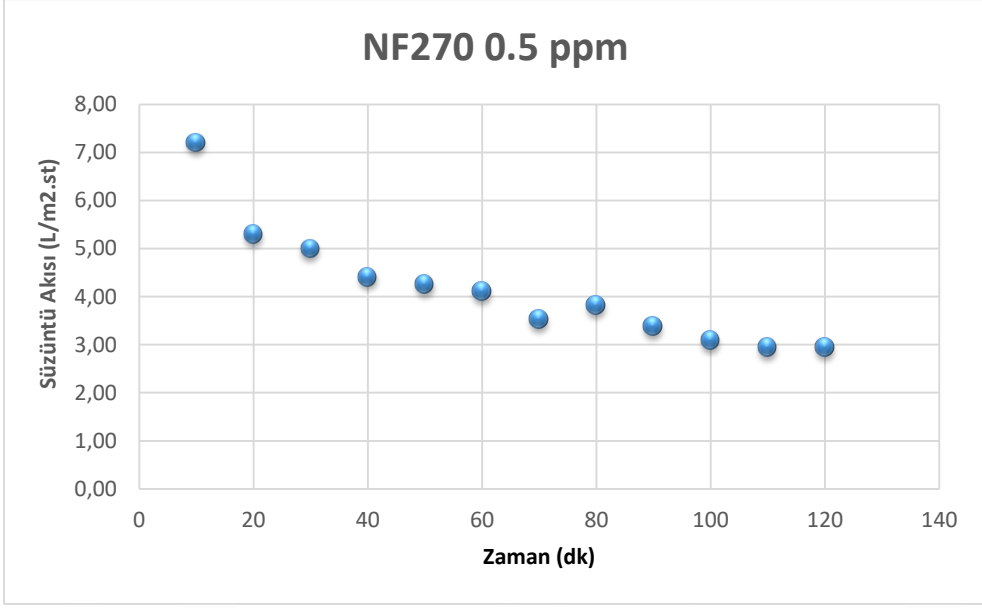
Şekil 4.36. NF270 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren safsu numunesi süzüntü akısının değışimi



Şekil 4.37. DL membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren yüzeyel su numunesi süzüntü akısının değışimi



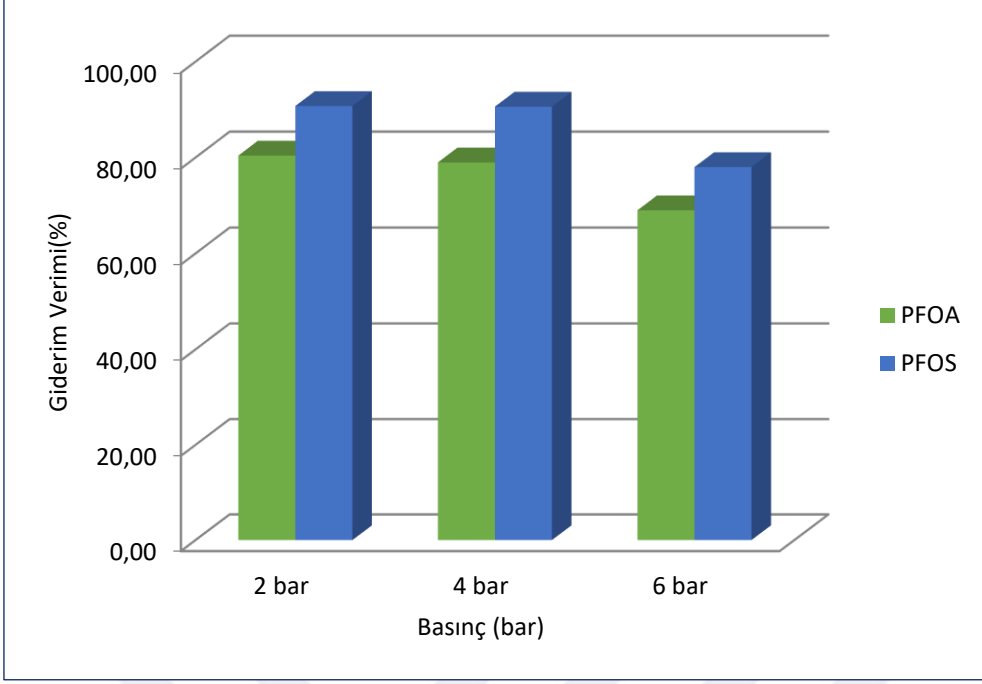
Şekil 4.38. NF90 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren yüzeysel su numunesi süzüntü akısının değışimi



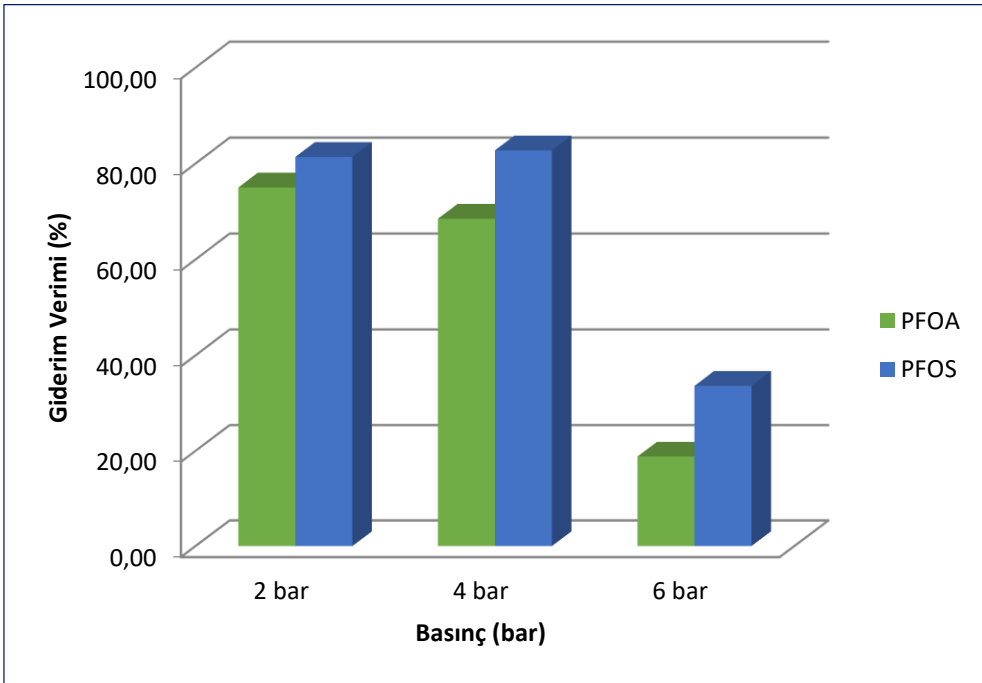
Şekil 4.39. NF270 membranı ile 0,5 ppm ve 5 ppm kirletici konsantrasyonlarında kirletici içeren yüzeysel su numunesi süzüntü akısının değışimi

Şekil 4.40 ve Şekil 4.45 arasında membran türüne ve basınca bağılı iki farklı başlangıç konsantrasyonlarında, PFOS ve PFOA'in gözlenen giderim verimleri verilmiştir. Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'deki grafiklerde ise giderme verimleri tek bir grafikte karşılaştırılmıştır. Gözlenen giderme verimi, elde edilen süzüntü akımı konsantrasyonu ile besleme akımı konsantrasyonu arasındaki giderme verimini ifade etmektedir. Sonuçlar incelendiğinde bütün

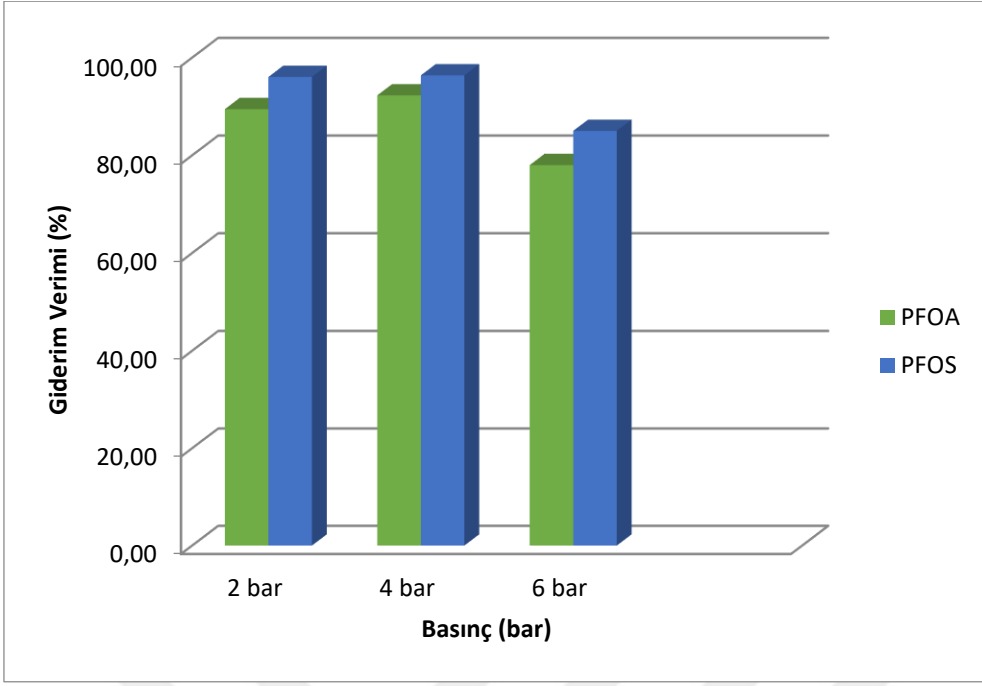
membran türlerinde ve kirletici konsantrasyonlarında 2 bar basınç değerinde en yüksek giderim veriminin elde edildiği görülmektedir. NF90 ve NF270 membranlarında 2 bar ve 4 bar basınçlarda giderme verimi yaklaşık aynı değerlerde elde edilmiştir. Basınç 6 bar değerine çıkarıldığında ise her iki membranda da giderme veriminin azaldığı görülmüştür. DL membranda da giderme verimi basınç arttıkça azalmıştır. Basınç artışı ile giderim veriminin azaldığına dair literatürde de çalışmalar mevcuttur. Benzer sonuçlar dimetil fitalat kirleticisinin giderimi için yapılan çalışmada da elde edilmiştir. Transmembran basıncının membran performansı üzerindeki etkisini araştırmak için çapraz akışlı nanofiltrasyon sistemi, 5 bar, 6 bar ve 7 bar basınçlarda çalıştırılmıştır. NF90 ve NF270 membranlarının her ikisinde de transmembran basıncının artışı ile kirletici giderim veriminin azaldığı görülmüştür. NF270 ile 7 bar basınçta giderim verimi %14'e düşmüştür. NF90 ile giderim verimi artan basınçla düşüş göstermiş olsa da 7 bar basınçta %92,5 giderim verimi elde edilmiştir (Zhu, 2015). Ducom ve Cabassud (1999) tarafından uçucu organik bileşiklerle yapılan çalışmada, NF200 membran kullanılarak kloroform giderim deneyinde de benzer bir durum gözlenmiştir. Transmembran basıncı arttıkça kloroform giderim veriminin azaldığı, bunun sebeplerinden birinin membran yüzeyinin yüksek basınçta aşınması olabileceği fakat bu durumda akının da artması beklenirken böyle bir durumun gözlemlenmediği belirtilmiştir. İkinci sebep olarak membranın şişerek gözenek çaplarının genişlemiş olabileceği ve son olarak ta kloroformun membran yüzeyine absorplanması ile membranda difüzyonun gerçekleşmiş olabileceği belirtilmiştir. Nghiem vd, (2004) östrojen hormonlarının gideriminde sekiz farklı ticari nanofiltrasyon membranları kullanmışlar ve bazı membranlarla yapılan çalışmalarda transmembran basıncı arttıkça giderim veriminin azaldığını tespit etmişlerdir. Bunun nedeninin, artan basınçla birlikte akının artması ve bu yüzden membran gözenekleri arasındaki sürüklenme kuvvetinin de artması olduğunu belirtmişlerdir. Bunun neticesinde kirletici desorpsiyonunun artmış olabileceği ya da kirleticinin membran üzerinde bekleme süresinin azalması sonucu adsorpsiyon için yeterli zamanın olmamasının giderim veriminin azalmasına neden olabileceği hipotezlerine varılmıştır. Bennani ve M'hiri (2013) yaptıkları çalışmada DL nanofiltrasyon membranını kullanarak ağır metal giderimini incelemişlerdir. 2-8 bar arasında çalıştırılan çapraz akışlı düzenekte, artan basınçla birlikte giderim veriminin azaldığını tespit etmişlerdir.



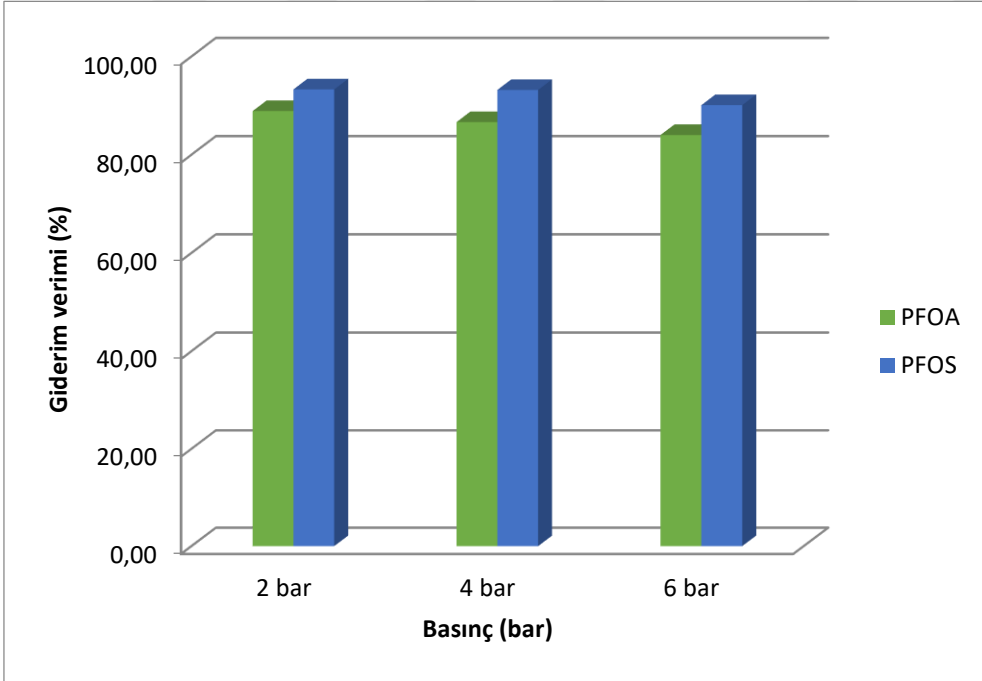
Şekil 4.40. 5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF270 membranı ile giderme verimleri



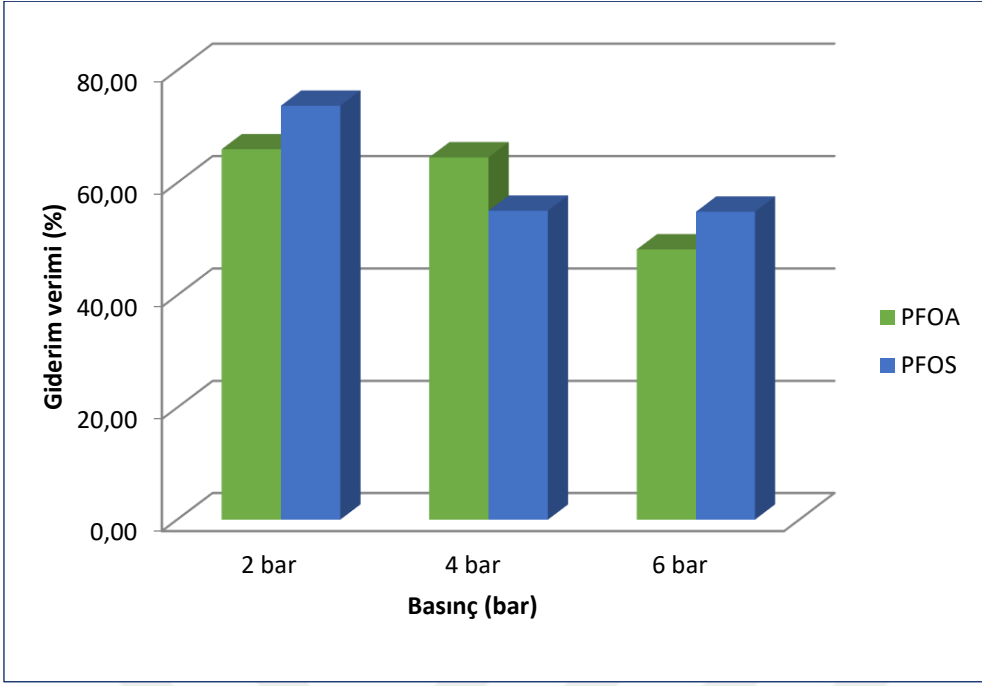
Şekil 4.41. 0,5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF270 membranı ile giderme verimleri



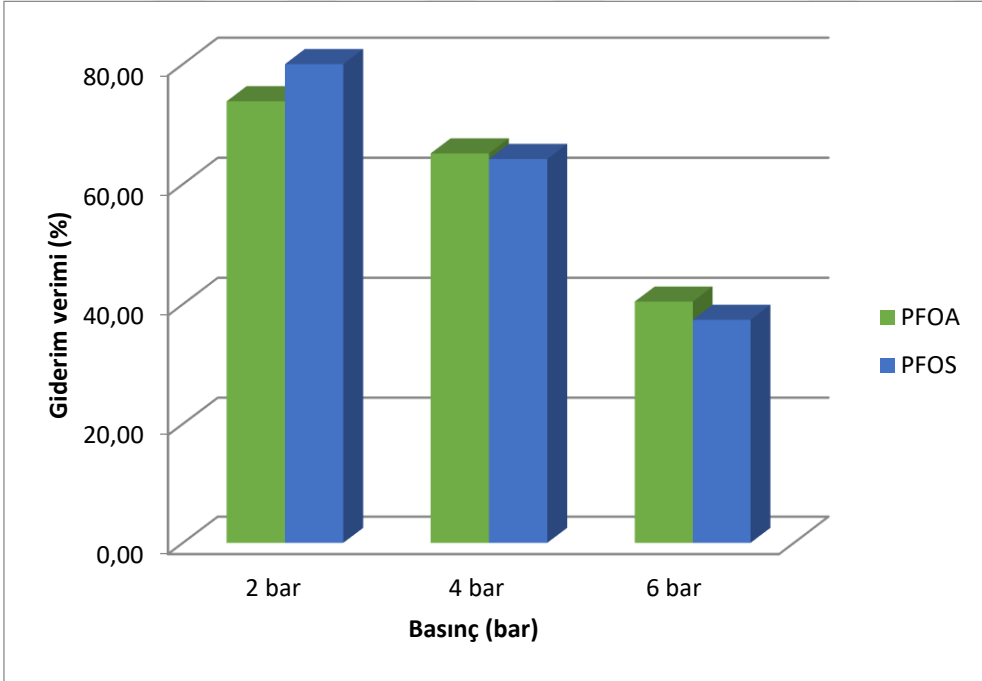
Şekil 4.42. 5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF90 membranı ile giderme verimleri



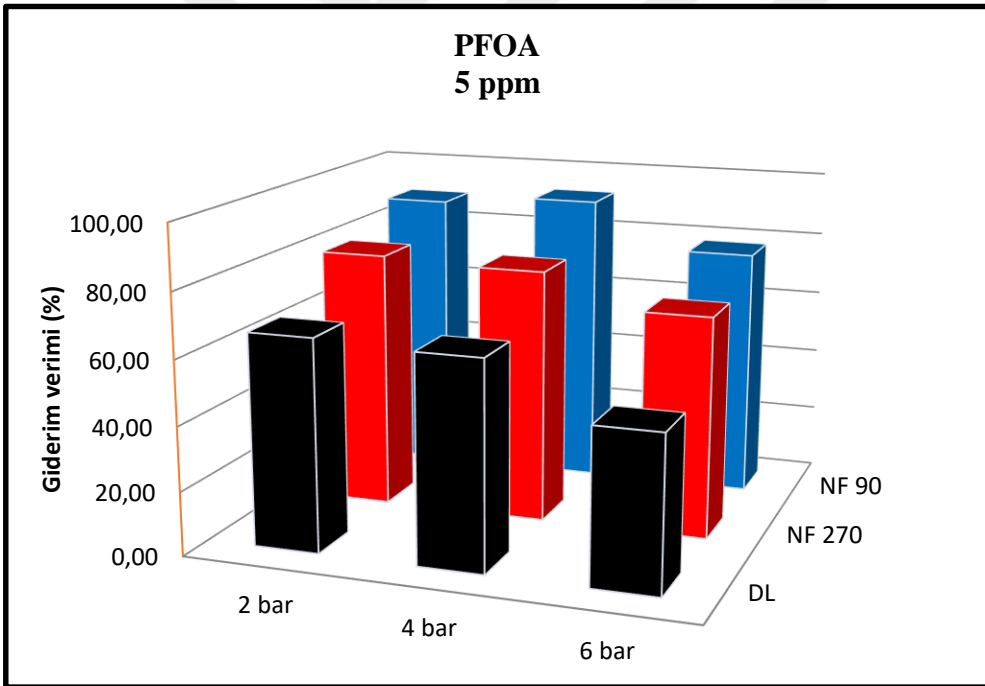
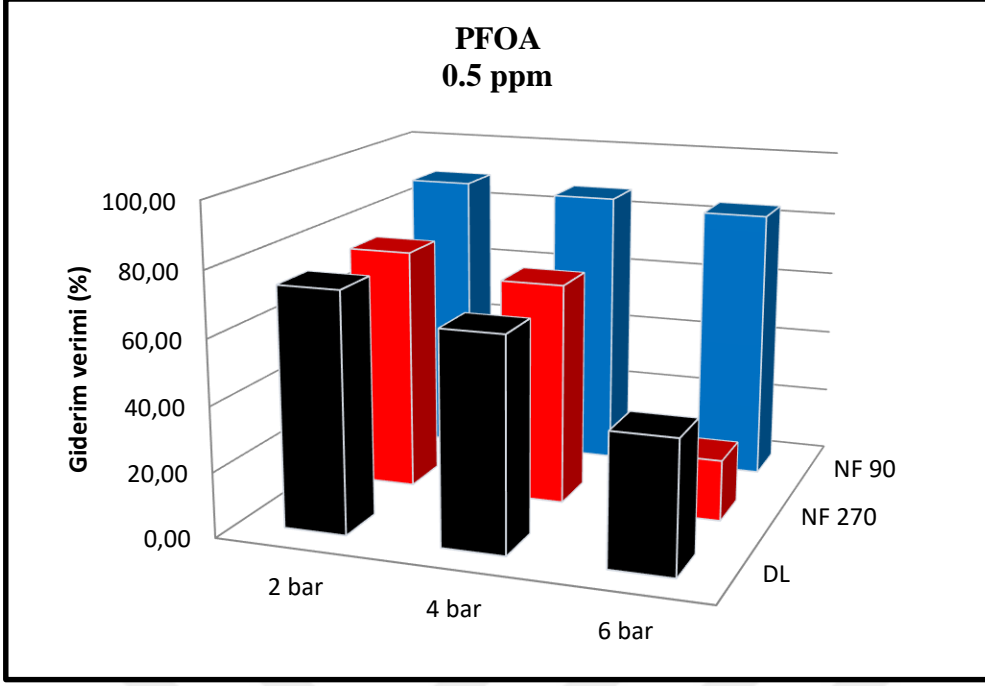
Şekil 4.43. 0,5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın NF90 membranı ile giderme verimleri



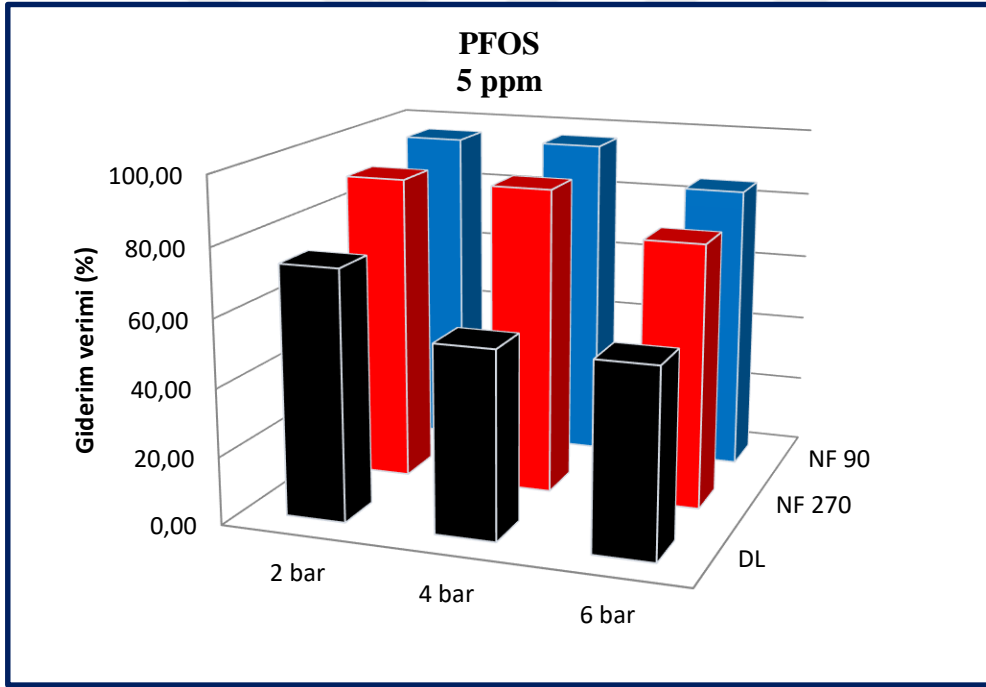
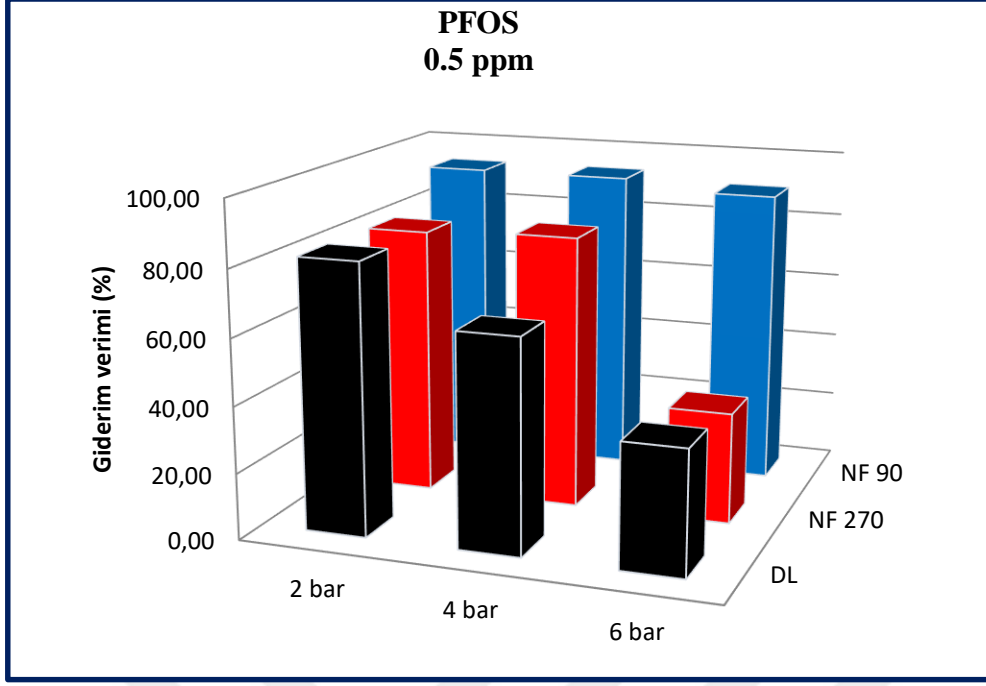
Şekil 4.44. 5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın DL membranı ile giderme verimleri



Şekil 4.45. 0,5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA'nın DL membranı ile giderme verimleri



Şekil 4.46. 3 farklı membran ile farklı basınçlarda PFOA giderim verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.47. 3 farklı membran ile farklı basınçlarda PFOS giderim verimlerinin karşılaştırılması

Yüzeysel sularda NF270 membran ile 6 bar basınçta çalışma sonucunda 5 ppm konsantrasyondaki PFOA ve PFOS kirleticilerinin giderim verimleri aynı şartlarda saf suda çalışılarak elde edilen giderim verimleriyle karşılaştırılmış ve verimin yüzeysel sularda PFOA ve PFOS için sırasıyla %69'dan %49'a ve %78'den %73'e düştüğü gözlemlenmiştir. Fakat kirletici konsantrasyonları 0,5 ppm'e düşürüldüğünde bu durum tersi yönde trend göstererek,

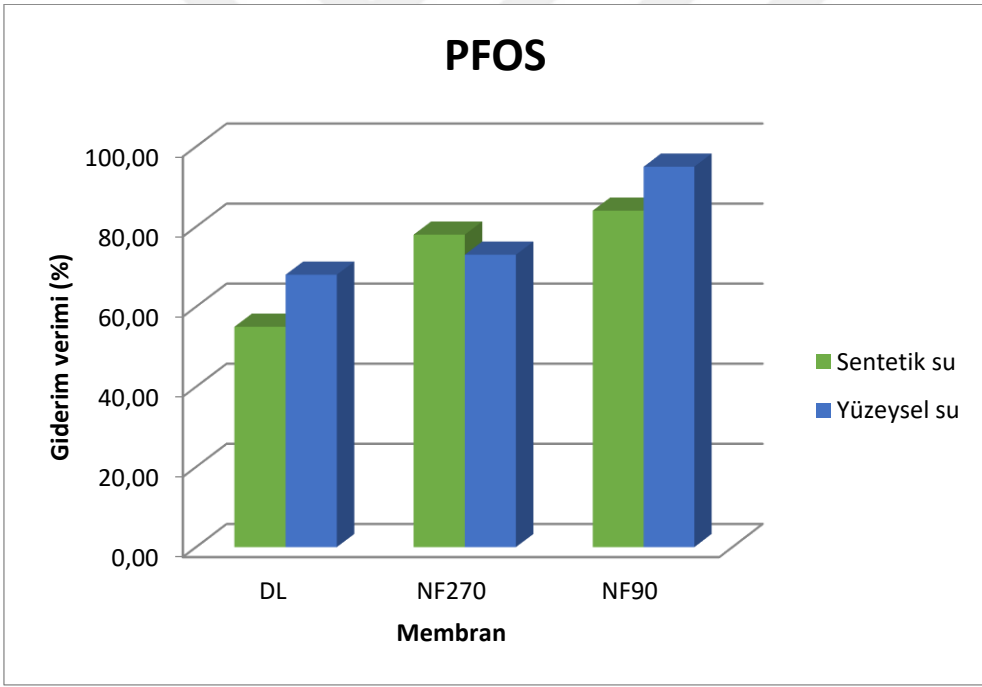
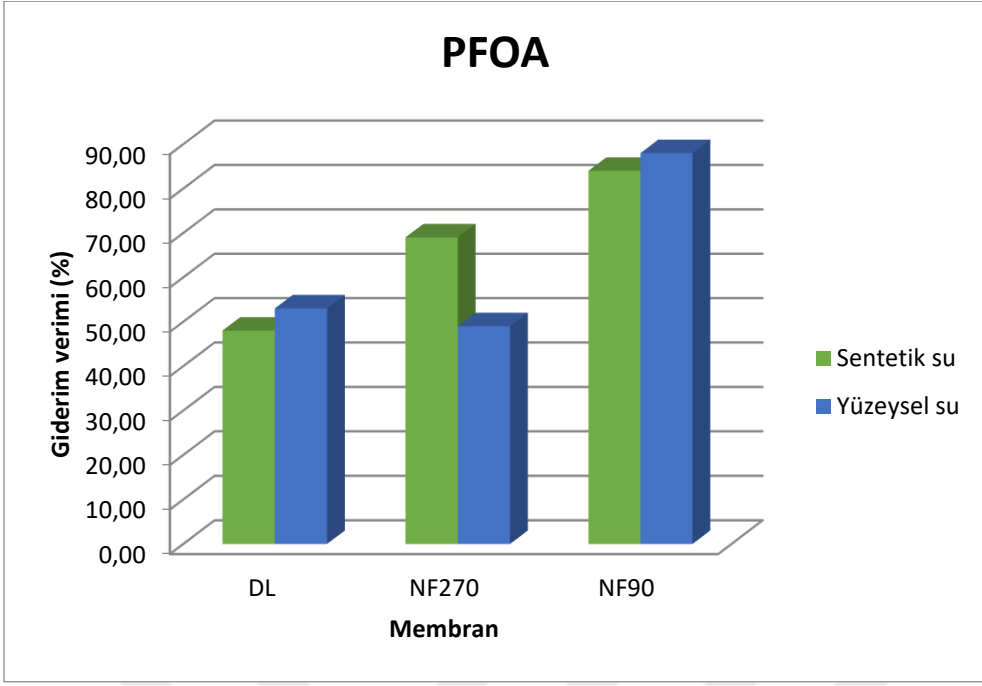
PFOA ve PFOS için sırasıyla %19'dan %64'e ve %34'ten %96'ya bir artış olduğu tespit edilmiştir. Bu membran türünde kirleticilerin konsantrasyonunun da giderme verimi üzerinde önemli etkisi olduğu görülmektedir.

Aynı şekilde yüzeysel sularda DL membran ile 6 bar basınçta çalışma sonucunda 5 ppm konsantrasyonlarındaki PFOA ve PFOS kirleticilerinin giderim verimleri, aynı şartlarda saf suda çalışılarak elde edilen giderim verimleriyle karşılaştırılmış ve verimin yüzeysel sularda PFOA ve PFOS için sırasıyla %48'den %53'e ve %54'ten %68'e yükseldiği görülmüştür. Kirletici konsantrasyonlarının 0,5 ppm olduğu durumda da aynı şekilde giderim verimlerinde PFOA ve PFOS için sırasıyla %40'tan %53'e ve %37'den %63'e bir artış olduğu tespit edilmiştir.

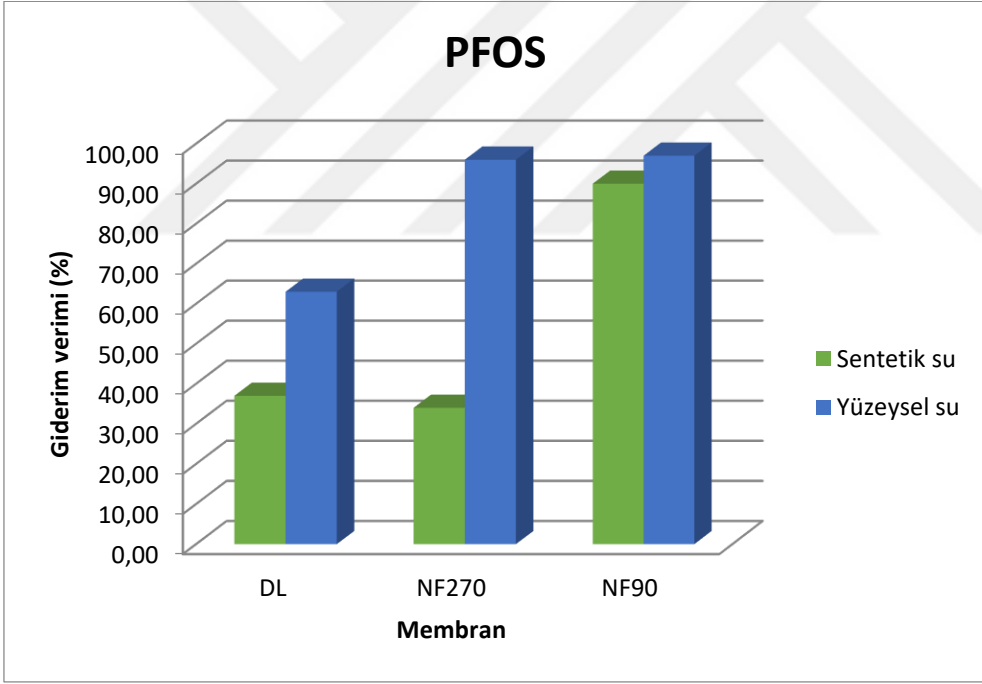
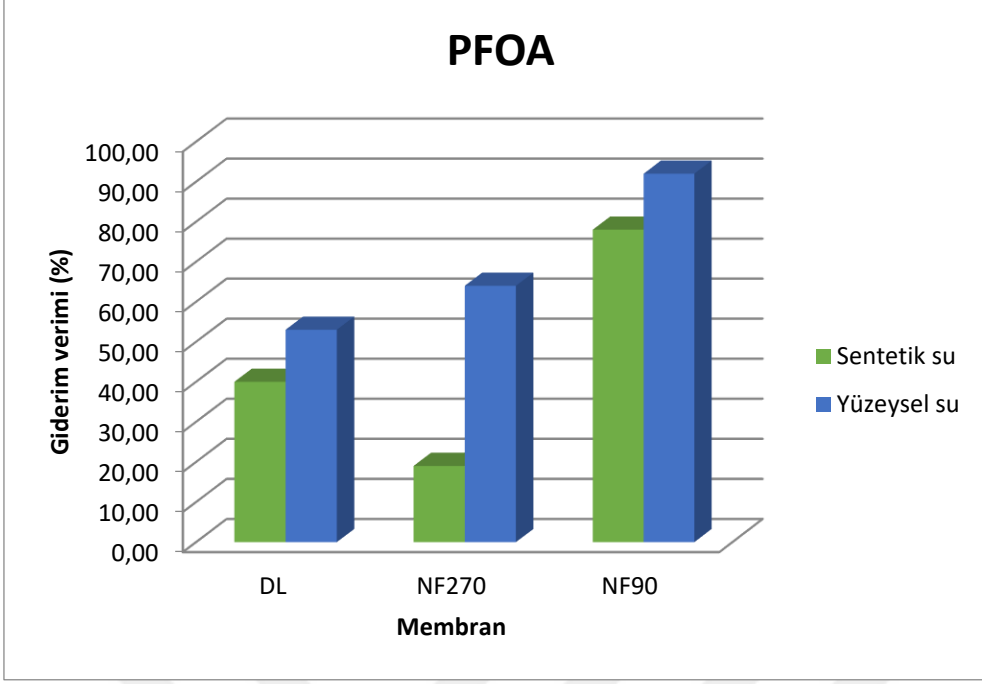
Yüzeysel sularda NF90 membran ile 6 bar basınçta çalışma sonucunda da yine her iki konsantrasyondaki kirleticilerin giderim verimleri, aynı şartlarda saf suda çalışılarak elde edilen giderim verimleriyle karşılaştırılmış ve verimin yüzeysel sularda artış gösterdiği sonucuna varılmıştır. 5 ppm konsantrasyonlarındaki PFOA ve PFOS için bu verim sırasıyla %78'den %88'e ve %84'ten %95'e bir artış olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde 0.5 ppm konsantrasyonlarındaki PFOA ve PFOS için verim sırasıyla %84'ün %92'ye ve %90'dan %97'ye artış olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda NF90 ve DL membranlarında konsantrasyon artışı ile verimin arttığı da gözlemlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonda membran yüzeyindeki membran gözeneklerinin tıkanması ile boyut eleme etkisi artmış, bu da giderim veriminin artması ile sonuçlanmıştır.

Nanaofiltrasyonla arıtma çalışmalarında kullanılan 3 farklı membranda da PFOS giderim verimleri PFOA giderim verimlerine göre biraz daha yüksek elde edilmiştir. Bunun nedeni de PFOS molekül ağırlığının daha büyük olmasıdır. Aynı şekilde yüzeysel sularda bulunan katyonların PFOS iyonlarının polar ve hidrofilik sulfonat ($-SO_3^-$) baş grubuna bağlanarak makromoleküler kompleksler oluşturduğu ve böylece boyut ayırma mekanizması ile giderim veriminin arttığı söylenebilir.

Kullanılan membranlardan giderme veriminin tüm basınçlarda en yüksek elde edildiği membranın NF90 olduğu görülmektedir. NF90 membranının yüzey pürüzlülüğünün daha fazla olmasının giderim veriminin yüksek olmasına katkı sağladığı görülmektedir. Ayrıca zamanla akıdaki azalmanın en az olduğu membran olduğundan PFOS/PFOA kirleticilerinin gideriminde en etkili membran olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.48. Bakırca numunesine 5 ppm kirletici eklenerek 6 bar basınçta 3 farklı membranla arıtılması sonucu elde edilen giderme verimleri

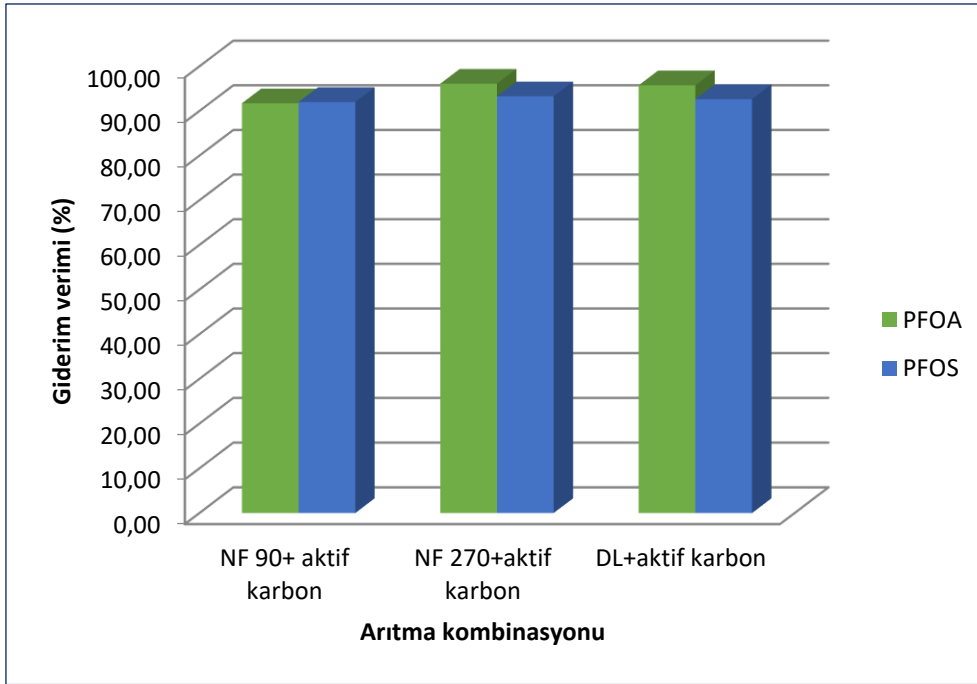


Şekil 4.49. Bakırca numunesine 0,5 ppm kirletici eklenerek 6 bar basınçta 3 farklı membranla arıtılması sonucu elde edilen giderme verimleri

4.6. Nanofiltrasyon ve Aktif Karbon Kombinasyonu ile Arıtılabilirlik Çalışmaları

Şekil 4.51’de görüldüğü gibi içerisinde 5 ppm konsantrasyonlarında PFOS ve PFOA kirleticileri eklenmiş olan sentetik suların 3 farklı nanofiltrasyon membranı ile 6 bar basınçta

çalıştırılan sistemde arıtılmasının ardından aktif karbon ile de arıtmaya tabi tutulması sonucu %92-96 giderim verimi elde edilmiştir. PFOS kirleticisi için bu şartlarda yalnızca DL membran ile filtrasyon sonucu elde edilen giderme verimi %55 iken, 2. Basamak arıtma olarak aktif karbon ile adsorpsiyonundan sonra elde edilen giderme verimi %93'e çıkmıştır. PFOA için ise bu değer %48'den %96'ya çıkmıştır. Bu durum NF270 membranının kullanıldığı durumda PFOS için %78'den %93'e çıkarken; PFOA için %69'dan %96'ya çıkmıştır. NF90 mmebranında ise giderme verimi PFOS için %85'den %92'ye çıkarken; PFOA için %78'den % 92'ye çıkmıştır.



Şekil 4.50. Nanofiltrasyon ve Aktif Karbon Kombinasyonu ile edilen giderme verimleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Proje kapsamında numuneler, tesis deşarjlarının yoğunlaştığı noktaları kapsayacak şekilde, Ergene Nehri'nin kollarını oluşturan “Çorlu Bölgesi” ve “Çerkezköy Bölgesi “ olmak üzere iki farklı nehir kolundan 3'er nokta olmak üzere toplam 6 noktadan; her mevsimde 2 kere olmak üzere 3 mevsim boyunca alınmıştır.

Ekstraksiyon basamağından önce numunelerin süzülmesi için cam filtrasyon düzeneği kullanıldığı için PFOS/PFOA moleküllerinin cam yüzeye adsorpsiyonunun söz konusu olup olmadığı test edilmiş ve adsorpsiyonun gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

Bu kirleticilerin konsantrasyon tayini için kullanılan LC MS/MS cihazının HPLC sisteminden kaynaklı ya da ekstraksiyonda kullanılan PTFE malzemeden kaynaklanabilecek olası bir interferans test edilmiştir ve herhangi bir kontaminasyonun söz konusu olmadığı görülmüştür.

PFOS /PFOA moleküllerinin UPLC sisteminde birbirinden ayrılması için Mobil faz olarak önce A hattında 20 mM amonyum asetat içeren ultrasaf su ve B hattında Metanol kullanılmıştır. Metanol kullanılan durumda PFOS/PFOA piklerinin alıkonma zamanları birbirine çok yakın olmuş ve ardından verilen blank numunesinde kalıntı (carryover) gözlenmiştir. Bu yüzden B hattı %0,2 formik asit içeren asetonitril olarak değiştirilmiştir. Bu durumda hem pikler birbirinden daha iyi ayrılmış hem de enjeksiyonlar arası kalıntı sorunu ortadan kalkmıştır.

Safsuya 2 farklı konsantrasyonda PFOS/PFOA kirleticileri eklenerek elde edilen geri kazanım oranı PFOS için %95; PFOA için %100 olarak hesaplanmıştır. Bunun yanında organik madde miktarı en az olan Bakırca yüzeysel su numunesi kullanılarak elde edilen geri kazanım değerleri PFOS için %82 ve PFOA için ise %90 olarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre bölgede farklı endüstriyel deşarj hatlarına sahip numune alma noktalarının tamamında genel olarak bahar ve yaz dönemlerinde alınan numunelerde yüksek konsantrasyon seviyelerine ulaşılmıştır. Yağışın düşük olduğu aylarda deşarj baskın bir şekilde akmaya devam eden nehir ve kollarında kirletici konsantrasyon seviyelerinde yükselme gözlenmektedir. Bölgede bahar aylarında ve yaz aylarının başında oldukça düşük seviyede yağışlar alınmış, yağın yağışlar ise şiddetli ancak oldukça kısa süreli olmuştur.

Bölgede mevsimsel olarak görünen yüksek konsantrasyon trendinin, yağış miktarından oldukça etkilendiği belirlenmiştir.

Ölçüm sonuçlarının örnekleme noktaları bazında değerlendirmesinde her iki kirletici için de Çorlu ve Çerkezköy bölgesindeki örnekleme noktalarında birbirine yakın seviyeler tespit edilmiştir. Yıllık ortalama konsantrasyonlar göz önünde bulundurulduğunda PFOA seviyeleri, PFOS'a göre biraz daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. PFOA konsantrasyonu en düşük 0,26 ng/L, en yüksek 26,40 mg/L; PFOS konsantrasyonu ise en düşük 0,13 ng/L, en yüksek 15,25 ng/L olarak elde edilmiştir. Farklı ülkelerde yüzeysel su numuneleri ile yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında, bu çalışmada tayin edilen PFOS/PFOA konsantrasyonlarının literatür verileriyle uyumlu olduğu ve çoğu çalışmada elde edilen değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Analiz sonuçları, YSKY Ek 2 Tablo 5'te verilen PFOS ve türevleri için yıllık ortalama ve Maksimum ÇKS değerleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan hiçbiri maksimum ÇKS değerini aşmamıştır. Yıllık ortalama ÇKS ile karşılaştırmada ise yıllık ortalama ÇKS değeri olan 0,65 ng/L limitinin aşıldığı gözlenmiştir. ÇKS değerleri kirleticilerin kalıcılık ve insan sağlığına etkileri gibi pek çok özellikleri dikkate alınarak bilimsel çalışmalar ile belirlenmiş değerler olup, ülkemizde uygulanan yönetmelik limitleri tüm Avrupa'da uygulanan limit değerlere benzerdir. Elde edilen sonuçlar, ilgili tedbirin alınmasını gerektirecek seviyelerdedir. Tesis deşarjlarından kaynaklandığı bilinen bu kirleticiler için gerekli arıtma teknolojilerinin ve verimlerinin belirlenmesi, yüzeysel su kalitesinin yükseltilmesi ve sürdürülebilmesi için oldukça önemlidir. Literatür özetinde belirtildiği gibi, bu kirleticiler bozunmaya son derece dayanıklı olduğu ve canlıların bünyelerinde toksik etkilere sebep olduğu için, bu kirleticilerin giderilmesiyle ilgili önlemler en kısa sürede alınmalıdır.

Ergene Havzası gibi sanayileşmenin ve tarımın yoğun olduğu ve buna bağlı olarak çevre kirliliğinin de yoğun olduğu bölgelerde benzer çalışmaların en kısa sürede başlatılması ve sistematik olarak bu ve benzeri öncelikli kirleticilerin izlenmesi çalışmaları hızlandırılmalıdır. Ergene Havzası'nda, "Ergene Havzası Koruma Eylem Planı'nda" belirtildiğine göre 5 adet ortak endüstriyel atıksu arıtma tesisi yapım aşamasındadır. Bu tesislerin de PFOS ve PFOA gibi öncelikli kirleticileri giderme verimleri izlenmeye başlanmalı ve bu kirleticilerin giderebilmesi için gerekli ünitelerin en kısa sürede projelere dahil edilmesi düşünülmelidir.

Bu çalışmada PFOS ve PFOA kirleticilerinin giderilebilmesi için adsorpsiyon, oksidasyon ve filtrasyon olmak üzere üç farklı yöntem denenmiştir. Adsorpsiyon için toz aktif karbon, oksidasyon için sıcaklık aktivasyonlu persülfat oksidasyonu ve filtrasyon için nanofiltrasyon membranları kullanılmıştır. Çalışma sonucunda en verimli yöntemin toz aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon yöntemi olduğu ortaya konmuştur.

Aktif karbon adsorpsiyonunda her iki kirletici için de çok iyi giderme verimleri elde edilmiş olmasına rağmen, PFOS kirleticisi, PFOA'ya göre biraz daha fazla adsorplanmıştır. Sorbsiyon kapasitesinin azalan pH ile arttığı görülmüştür. Ancak standartları karşılaması halinde pH 7 civarında da adsorpsiyon yönteminin kullanılması da önerilebilir. Deneyle kesikli adsorpsiyon yöntemi ve toz aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Büyük çaplı uygulamalara başlanmadan önce granüler aktif karbon ve sürekli akış kolonları kullanılarak pilot ölçekli çalışmalar mutlaka yapılmalıdır. Toz aktif karbon uygulaması yapılacaksa geri kazanılmasının olmadığı ve çıkış akımından ayrılması gerektiği unutulmamalıdır.

Çalışmada ayrıca persülfat oksidasyonu ile sülfat radikali oluşturularak, PFOS ve PFOA giderimleri incelenmiştir. Persülfatın aktivasyonu amacıyla termal aktivasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde PFOS kirleticisi herhangi bir bozunmaya uğramazken, PFOA gideriminde uzun süreli arıtma sonunda yüksek verimler elde edilmiştir. Her ne kadar düşük debili çalışmalarda sıcaklıkla aktivasyon uygun görünse de, içme suyu arıtımı gibi büyük çaplı uygulamalarda yüksek enerji maliyetinden dolayı ve PFOS kirleticisi için uygun bir yöntem olmadığından dolayı bu arıtma metodunun uygulamada yerinin olmadığı düşünülmektedir. Bu teknolojinin sınırlamalarından biri de reaksiyon sonunda tehlikeli yan ürünlerin ortaya çıkmasıdır. Ayrıca suya persülfat eklenmesi ile sülfat kirleticisinin de ilave edildiği göz önünde bulundurulmalıdır.

Çalışmada kullanılan bir diğer yöntem nanofiltrasyon membranları ile filtrasyondur. Çalışmada 3 farklı membran ve 3 farklı basınç değeri kullanılarak akı değerleri ve giderim verimleri ölçülmüştür. Giderim verimleri saf suda ve yüzeysel suda test edilmiştir. Deneysel şartlar altında kullanılan membranlardan en iyi giderim verimi elde edilen membran NF90 olmuştur. Ayrıca en uygun basınç tüm membranlarda 2 bar olarak tespit edilmiştir. Büyük çaplı uygulamalarda membran seçimi yapılırken çıkış standartları ve maliyet mutlaka dikkate alınmalıdır.

Sonuç olarak, tam ölçekli uygulamalarda PFOS ve PFOA giderimi için gerek aktif karbon adsorpsiyonu gerekse nanofiltrasyon uygulamalarının kullanılabileceği görülmektedir. Bu metotların hâlihazırda işletilmekte olan su/atıksu arıtma tesislerine dahil edilmesi, pekçok mikrokirleticinin yanında bahsi geçen perflorlu kimyasalların da giderilmesinde etkili olacaktır.



KAYNAKLAR

- Appleman, T., Dickenson, E., Bellona, C. ve Higgins, C. (2013). Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 740-746.
- Banks, D., Jun, B., Heo, J., Her, N., Park, C. ve Yoon, Y. (2019). Selected advanced water treatment technologies for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, A review. *Separation and Purification Technology*, 231, 115929.
- Bartell, S.M., Calafat, A.M., Lyu, C., Kato, K., Ryan, P.B., Steenland, K. (2010). Rate of decline in serum PFOA concentrations after granular activated carbon filtration at two public water systems in Ohio and West Virginia. *Environmental Health Perspectives*, 118(2), 222–228.
- Bennani, C. ve M'hiri, O. (2013). Comparative study of the removal of heavy metals by two nanofiltration membranes. *Desalination and Water Treatment* 1-7.
- Boiteux, V., Dauchy, X., Rosin, C., Munoz, J.F. (2012). National screening study on 10 perfluorinated compounds in raw and treated tap water in France. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 63 (1), 1–12.
- Bruton, S. ve Sedlak, D. (2018). Treatment of perfluoroalkyl acids by heat –activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation. *Chemosphere*, 206, 457-464.
- Daly, E.R., Chan, B.P., Talbot, E.A., Nassif, J., Bean, C., Cavallo, S.J., Metcalf, E., Simone, K., Woolf, A.D. (2018). Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) exposure assessment in a community exposed to contaminated drinking water, New Hampshire, 2015. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 221 (3), 569–577.
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wnag, B., Huang, J. ve Yu, G. (2014). Adsorption behaviour and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents. A review. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 443-454.
- Deng, S., Nie, Y., Haung, Q., Meng, P., Huang, J. ve Yu, G. (2015). Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 282, 150-157.

- Deng, S., Zheng, Y., Xu, F., Wang, B., Huang, J. ve Yu, G. (2012). Highly efficient sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on a quaternized cotton prepared by atom transfer radical polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 193, 154-160.
- Deng, S., Zhang, Q., Nie, Y., Wei, H., Wang, B., Huang, J., Yu, G. ve Xing, B. (2012). Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environmental Pollution*, 168, 138-144.
- Domingo, J. ve Nadal, M. (2019). Human exposure to per- nad polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature. *Environmental Research* 177, 108648.
- Ducom, G. ve Cabassud, C. (1999). Interest and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production. *Desalination*. 124, 115-123.
- Essumang, D.K., Eshun, A., Hogarh, J.N., Bentum, J.K., Adjei, J.K., Negishi, J., Nakamichi, S., Habibullah-Al-Mamun, M., Masunaga. (2017). Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Pra and Kakum River basins and associated tap water in Ghana. *Science Total Environment*. 579, 729–735
- Fujii, S., Polrasert, C., Tanaka, S., Pham, N. ve Qui, Y. (2007). New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds.-a review paper. *Journal of Water Supply*, 56 (5), 313-326.
- Gallenkemper, M., Wintgens, T. ve Melin, T. (2003). Nanofiltration of endocrine disrupting compounds. *Water Science and Technology*. *Water Supply Vol 3 No 5–6* pp 321–327.
- Ghisi, R., Vamerali, T. ve Manzetti, S. (2019). Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental Research* 169, 326-341.
- Giesy, J. ve Kannan, K. (2001). Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental Science and Technology*, 35(7), 1339-1342.
- Gyllenhammar, I., Berger, U., Sundström, M., McCleaf, P., Eurén, K., Eriksson, S., Ahlgren, S., Lignell, S., Aune, M., Kotova, N., Glynn, A. (2015). Influence of contaminated drinking water on perfluoroalkyl acid levels in human serum—A case study from Uppsala, Sweden. *Environmental Research*, 140, 673–683.
- Hang, X., Chen, X., Luo, J., Cao, W. ve Wan, Y. (2015). Removal and recovery of perfluorooctanoate from wastewater by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 145, 120-129.

- Hilal, N., Zoubi, H., Darwish, N. ve Mohammed, A. (2005). Characterisation of nanofiltration membranes using Atomic Force Microscopy. *Desalination*. 177(2005) 187-199.
- Hori, H., Nagano, y., Murayama, M., Koike, K. Ve Kutsuna, S. (2012). Efficient decomposition of perfluoroether carboxylic acids in water with a combination of persulfate oxidant and ultrasonic irradiation. *Journal of Fluorine Chemistry*, 141, 5-10.
- Higgins, C. ve Luthy, R., (2006). Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science and Technology*, 40,23, 7251-7256.
- Johnson, R., Anschutz, A., Smolen, J. ve Simcik, M. 2007. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, iron oxide surfaces. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52 (4).
- Kim, D.H., Lee, J.H., Oh, J.E. (2019). Assessment of individual-based perfluoroalkyl substances exposure by multiple human exposure sources. *Journal of Hazardous Materials*. 365, 26–33.
- Lath, S., Knight, E., Navarro, D., Kookana, R. ve McLaughlin, M. (2019). Sorption of PFOA onto different laboratory materials: Filter membranes and centrifuge tubes. *Chemosphere*, 222, 671-678.
- Le Coadou, L., Le Ménach, K., Labadie, P., Dévier, M.H., Pardon, P., Augagneur, S., Budzinski, H. (2017). Quality survey of natural mineral water and spring water sold in France: monitoring of hormones, pharmaceuticals, pesticides, perfluoroalkyl substances, phthalates, and alkylphenols at the ultra-trace level. *Science of the Total Environment* 603–604, 651–662.
- Lee, Y., Lo, S., Chiueh, P., Liou, Y. ve Chen, M. (2010). Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation. *Water Research* 4, 886-892.
- Lindgren, K. (2015). *Evaluation of the removal efficiency of per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water using nanofiltration membranes, active carbon and anion exchange* (Master Thesis), Uppsala University.
- Lindstrom, A., Strynar, M. ve Libelo, L. (2011). Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. *Environmental Science and Technology*, 45,19 7954-7961

- Liu, C., S., Higgins, C.P., Wang, F. ve Shih, K. (2012). Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water. *Separation and Purification Technology*, 91, 46-51.
- Mullin, L., Katz, D., Riddell, N., Plumb, R., Burgess, J., Yeung, L. ve Jogsten I. (2019). Analysis of hexafluoropropylene oxide-dimer acid (HFPO-DA) by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS): Review of current approaches and environmental levels. *Trends in Analytical Chemistry*, 118, 828-839.
- Nghiem, L., Manis, A., Soldenhoff, K. ve Schafer, A. (2004). Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 242, 37-45.
- Orhon, A. (2015). *Yerüstü sularında bulunan tehlikeli maddelere ilişkin çevresel kalite standartlarının geliştirilmesine yönelik metodoloji* (Uzmanlık Tezi), T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı.
- Pan, G. ve Jiang, G. (2009). Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments. *Environmental Pollution*, 157, 325-330.
- Pan, G., Jia, C., Zhao, D., You, C., Chen, H. ve Jiang, G. (2009). Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments. *Environmental Pollution* 157, 325-330.
- Park, S., Lee, L., Medina, V., Zull, A. ve Waisner, S. (2016). Heat activated persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in situ groundwater remediation. *Chemosphere*, 145, 376-383.
- Pramanik, B., Pramanik, S. ve Suja, F. (2015). A comparative study of coagulation, granular and powdered activated carbon for the removal of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment. *Environmental Technology*, 36(20):2610-2617.
- Punyapalakul, P., Suksomboon, K., Prarat, P. ve Khaodhiar, S. (2013). Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas. *Science Technology* 48, 775-788.
- Quinete, N., Wu, Q., Zhang, T., Yun, S.H., Moreira, I., Kannan, K. (2009). Specific profiles of perfluorinated compounds in surface and drinking waters and accumulation in mussels, fish, and dolphins from southeastern Brazil. *Chemosphere* 77, 863-869.

- Richards, L., Richards, B., Corry, B. ve Schafer, A. (2013). Experimental energy barriers to anions transporting through nanofiltration membranes. *Environmental Science and Technology*. 47(4),1968-1976.
- Sahu, O, ve Singh, N. (2018). Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. *Woodhead Publishing*, 367-416.
- Sharma, B.M., Bharat, G.K., Tayal, S., Larssen, T., Bečanová, J., Karásková, P., Whitehead,P.G., Futter, M.N., Butterfield, D., Nizzetto, L. (2016). Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River basin: emissions and implications for human exposure. *Environmental Pollution* 208, 704–713
- Stahl, T., Heyn, J., Thiele, H., Hüther, J., Feiling, K., Georgii, S., Brunn, H. (2009). Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57: 289-298
- Steinle-Darling,E. ve Reinhard, M. (2008). Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. *Environmental Sciences and Technologies*, 1.42, 5292-5297.
- Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S.,Kannan, K. (2011). Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Research* 45, 3925–3932.
- Tang, C.Y., Shiang Fu, Q. , Gao, D. , Criddle, C.S. ve Leckie, J.O. (2010). Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *Water Resources* 44, 2654-2662.
- Thompson, J., Eaglesham, G., Mueller, J. (2011). Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water. *Chemosphere* 83 (10),1320–1325
- Toure, H., ve Sadmani, A. (2019). Nanofiltration of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid as a function of water matrix properties. *Water Supply*, 19 (8): 2199–2205.
- Yang, S., Cheng, J., Sun, J., Hu, Y. ve Liang, X. (2013). Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation. *PLoS ONE* 8(10): e74877.
- Yin,P., Hu,Z., Song, X., Liu, J. ve Lin, N. (2016). Activated persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in groundwater under acidic conditions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13 (6), 602.

- Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Haung, J. ve Yu, G. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resins: Kinetic and isotherm study. *Water Research*, 43-4, 1150-1158.
- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B. ve Zhang, W. (2012). Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 225–226, 99-106.
- Wang, F. ve Shih, K. (2011). Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: influence of solution pH and cations. *Water Research*, 45-9, 2925-2930.
- Wang, J., Wang, L., Xu, C., Zhi, R., Miao, R., Liang, T., kinetic, X., Lv, Y. ve Liu, T. (2018). Perfluorooctane sulfonate and perfluorobutane sulfonate removal from water by nanofiltration membrane: The roles of solute concentration, ion strength, and macromolecular organic foulants. *Chemical Engineering Journal*, 332, 787-797.
- Wilhelm, M., Kraft, M., Rauchfuss, K. ve Hölzer J. (2008). Assessment and Management of the First German Case of a Contamination with Perfluorinated Compounds (PFC) in the Region Sauerland, North Rhine-Westphalia. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 71: 725–733
- Zeng, C., Tanaka, S., Suzuki, Y. ve Fujii, S. (2017). Impact of feed water pH and membrane material on nanofiltration of perfluorohexanoic acid in aqueous solution. *Chemosphere*, 2017 599-604.
- Zhang, Q., Deng, S., Yu, G. ve Huang, J. (2011). Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: sorption kinetics and uptake mechanism. *Biosource Technology*, 102, 2265-2271.
- Zhang, S., Kang, Q., Peng, H., Ding, M., Zhao, F., Zhou, Y., Dong, Z., Zhang, H., Yang, M., Tao, S., Hu, J. (2019). Relationship between perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate blood concentrations in the general population and routine drinking water exposure. *Environment International*, 126, 54–60.
- Zhi, Y. ve Liu, J. (2015). Adsorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous adsorbents: Effect of carbon surface chemistry. *Environmental Pollution*, 202: 168-176.

Zhou, C., Hu, G., Hou, D., Yu, L., Wang, J., Cao, A. ve Zhai, Y. (2018). Study on the effects of cations and anions on the removal of perfluorooctane sulphonate by nanofiltration membran. *Seperation and Purification Technology*, 202, 385-396.

Zhou, Q., Deng, S., Yu, Q., Zhang, Q., Yu, G., Huang J. ve He, H. (2010). Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites. *Chemosphere*, 78 pp. 688-694.

Zhu, L. (2015). Rejection of organic micropollutants by clean and fouled nanofiltration membranes. *Journal of Chemistry*, 934318.

EPA-United States Environmental Protection Agency. (2014). *Emerging contaminants fact sheet-PFOS-PFOA*. Erişim adresi:

<https://nepis.epa.gov/Exe/tiff2png.cgi/P100LTG6.PNG?-r+75+g+7+D%3A%5CZYFILES%5CINDEX%20DATA%5C11THRU15%5CTIFF%5C00000916%5CP100LTG6.TIF>

T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2018). *Su/atıksu arıtılması ve geri kazanılmasında membran teknolojileri ve uygulamaları, cilt 1: Membran teknolojileri ve su arıtma*. Erişim adresi:

<http://www.cevreshirkutuphanesi.com/assets/files/slider/cilt-1.pdf>

Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Kimyasallar Yönetimi Dairesi Başkanlığı. (2018). *Türkiye’de kalıcı organik kirleticilerin (KOK’lar) yönetimi ulusal uygulama planı*. Erişim adresi:

[https://webdosya.csb.gov.tr/db/kimyasallar/editordosya/2_%20UUP_Ekler_Taslak_Tr\(1\).pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/kimyasallar/editordosya/2_%20UUP_Ekler_Taslak_Tr(1).pdf)

TC. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. (2012). *Kalıcı organik kirleticilere ilişkin stockholm sözleşmesi’nde listelenen perflorooktan sülfonik asit (PFOS) ve ilgili kimyasalların envanteri kılavuzu taslak*. Erişim adresi:

<https://webdosya.csb.gov.tr/db/kok/editordosya/UNEP-POPS-GUID-2012-PFOS%20Envanteri-Tr.pdf>

İzmir Institute of Technology Chemical Engineering Department. (2008-2009). *Spring semester adsorbtion in solution*. Erişim adresi:

<https://studylib.net/doc/7883414/adsorption-in-solution>

- Kouyoumdjiev, M. S. (1992). *Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven DOI: 10.6100/IR387873. Erişim adresi: <https://pure.tue.nl/ws/files/2098864/387873.pdf>
- Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü. (2014). *Kalıcı organik kirleticilere ilişkin stockholm sözleşmesi ulusal uygulama planı*. Erişim adresi: <http://cygm.csb.gov.tr/kimyasallar-yonetimi-i-538>
- POPRC-Stockholm Convention Persistent organic pollutants review committee (2016). *Consolidated guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and its related chemicals*. Erişim adresi: <http://chm.pops.int/Implementation/PFOS/Guidance/tabid/5225/Default.aspx>
- POPRC-Stockholm Convention Persistent organic pollutants review committee (2019). *Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its fifteenth meeting* Erişim adresi: <http://www.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC15/Overview/tabid/8052/Default.aspx>
- ATSDR-Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2017). *An overview of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances and interim guidance for clinicians responding to patient exposure concerns interim guidance revised*. Erişim adresi: https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/docs/pfas_clinician_fact_sheet_508.pdf
- Food and Water Watch. (2019). *These chemicals are forever: water contamination from PFOA, PFOS and other PFASs*. Erişim adresi: https://www.foodandwaterwatch.org/sites/default/files/ib_1812_pfas-web.pdf
- EPA (2018). *Draft toxicity assessments for GenX chemicals and PFBS*. Erişim adresi: https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/factsheet_pfbs-genx-toxicity_values_11.14.2018.pdf
- Environmental Business Council of New England. (2018). *Contaminants of emerging concern-update on PFAS*. Erişim adresi: <https://ebcne.org/wp-content/uploads/2018/06/Presentations-EBC-Connecticut-Program-Contaminants-of-Emerging-Concern-Update-on-PFAS.pdf>

NRDC. (2019). Reade, A., Quinn, T., Schreiber, J. (2019). *Scientific and policy assessment for addressing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water*. Erişim adresi:

https://www.nrdc.org/sites/default/files/media-uploads/nrdc_pfas_report.pdf

ATSDR. (2018). *Toxicological profile for perfluoroalkyls. Draft for public comment*. Erişim adresi:

<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf>

FDA. (2019). *Per and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*. Erişim adresi:

<https://www.fda.gov/food/chemicals/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>

EPA. (2016). *Drinking water health advisory for perfluorooctanoic acid (PFOA)*. Erişim adresi:

https://www.epa.gov/sites/production/files/201605/documents/pfoa_health_advisory_final_plain.pdf

IARC. (2019). *List of classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans, Volumes 1 to 125*. Erişim adresi:

<https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications/>

U.S. Department of Health and Human Services. National Toxicology Program. (2016). *NTP Monograph on Immunotoxicity Associated with Exposure to Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)*. Erişim adresi:

https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/ohat/pfoa_pfos/pfoa_pfosmonograph_508.pdf

Earth Negotiations Bulletin. (2013). *Summary of the ninth meeting of the persistent organic pollutants review committee of the Stockholm Convention: 14-18 october 2013. Vol. 15 No. 211*. Erişim adresi:

<https://enb.iisd.org/download/pdf/enb15211e.pdf>