T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİYARBAKIR ATIKSU ÇAMURLARINDAN HÜMİK ASİT ARAŞTIRILMASI VE KİMYASAL ANALİZLER BAKIMINDAN İNCELENMESİ

Halit BİÇİMLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Haziran-2019

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Halit BİÇİMLİ tarafından yapılan "Diyarbakır Atıksu Çamurlarından Hümik Asit Araştırılması ve Kimyasal Analizler Bakımından İncelenmesi konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

	Ünvanı	Adı Soyadı
Başkan	: Prof. Dr.	Abdulkadir LEVENT
Üye (Danışman)	: Doç. Dr.	M. Zahir DÜZ
Üye	: Doç. Dr.	Ersin KILINÇ

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 08/07/2019

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2019

Prof. Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Tez konumu seçen ve tezimin yürütülmesinde her türlü destek ve yardımını aldığım değerli danışman hocam Doç. Dr. M. Zahir Düz'e, Lisansüstü tez çalışmalarmma yardımını esirgemeyen hocam Doç. Dr. Ersin Kılınç'a teşekkürlerimi sunarım.

Numune toplamamda ve verdikleri teknik bilgi desteğinden dolayı DİSKİGenel Müdürlüğü çalışanlarına, teknik desteklerinden dolayı başta Dr. Kimyager Şeref Kaplan, Kimya Mühendisi Meryema Sayınbatur, Kimyager Oya Alim Polat ile diğer mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tezimin yürütülmesi esnasında bana büyük sabırlar gösteren ve her an yanımda olan eşim Sevda Biçimli, kızım Naz Biçimli ve oğlum Yusuf Şirin Biçimli'ye sevgilerimi sunarım.

Lisansüstü eğitimini kazandığımı duyup sevinen ve başarılar dileyen canım rahmetli babam Mehmet Şirin Biçimli'yi özlem ve sevgiyle anıyorum. Bu çalışmamı ona ithaf ediyorum.

İÇİNDEKİLER **Sayfa**

TEŞEKKÜR ..... **I**

İÇİNDEKİLER ..... **II**

ÖZET ..... **IV**

ABSTRACT ..... **V**

ÇİZELGE LİSTESİ ..... **VI**

ŞEKİL LİSTESİ ..... **VII**

KISALTMA VE SİMGELER ..... **IX**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Atıksu Arıtma Çamuru 3

1.2. Hümik Maddeler ve Özellikleri 7

1.2.1. Hümik Maddelerin Sınıflandırılması 8

1.2.2. Hümik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri 12

1.2.3. Hümik Maddelerin Ekstraksiyonu ve Fraksiyonlandırılması 14

1.3. Toksik Elementler ve Canlılardaki Fonksiyonları 14

1.3.1. Kurşun 16

1.3.2. Kadmiyum 17

1.3.3. Krom 17

1.3.4. Bakır 18

1.3.5. Nikel 18

1.3.6. Çinko 19

1.3.7. Civa 19

1.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi 20

2. KAYNAK ÖZETLERİ **27**

3. MATERYAL VE METOT **33**

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar 33

3.2. Örnekleme 35

3.3. Atıksu Arıtma Çamurundan Hümik Asit Eldesi 38

4. BULGULAR VE TARTIŞMA **39**

4.1. Atıksu Analiz Sonuçları 39

4.2. Atıksu Arıtma Çamurunun Kimyasal Bileşiminin ICP-OES ile İncelenmesi 41

4.2.1. ICP-OES Kalibrasyon Çalışmaları 41

4.2.2. ICP-OES ile Yapılan Ölçüm Sonuçları 45

4.3. Atıksu Arıtma Çamuru Analiz Sonuçları 45
4.4. Hümik Asit Eldesi 48
4.5. Hümik Asidin FT-IR ile Karakterize Edilmesi 48
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 51
6. KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 63

ÖZET

DİYARBAKIR ATIKSU ÇAMURLARINDAN HÜMİK ASİT ARAŞTIRILMASI VE KİMYASAL ANALİZLER BAKIMINDAN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Halit BİÇİMLİ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2019

İçme suyu olarak kullanılacak suların arıtma işlemleri sırasında elde edilen atıksu çamuru çeşitli yöntemlerle bertaraf edilmektedir. Bununla birlikte bu çamurların yüksek miktarda organik madde ve beraberinde hümik asit, fulvik asit gibi değerli bileşenleri içerdikleri de bilinmektedir.

Tez çalışmaları kapsamında Diyarbakır Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Atık Su Arıtma tesisinden elde edilen atıksu arıtma çamurundan hümik asit elde edilmiştir. Bu kapsamda proses içerisinde 6 farklı noktadan 3 tanesi sıvı 3 tanesi katı çamur olmak üzere elde edilen numunelerden katı olanlara, bazik ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen hümik asitlerin kimyasal yapıları FT-IR ile incelenmiştir. Tarımsal amaçla kullanım potansiyelini ortaya koymak için mikrodalga fırın ile çözünürleştirme işlemi sonrasında hümik asitlerin içerdikleri Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg konsantarsyonları ICP-OES ile ölçülmüştür.

Sonuçlar değerlendirildiğinde oksidasyon işlemi uygulanmamış ham çamur (çürüme öncesi), çürümüş çamur (dekantör öncesi) ve stabilize çamur içerisindeki hümik asit miktarları %3.5, %2.8 ve %3.2 olarak, oksidasyon işlemi uygulanmış ham çamur (çürüme öncesi), çürümüş çamur (dekantör öncesi) ve stabilize çamur içerisindeki hümik asit miktarları %30, %20 ve %4.8 olarak, belirlenmiştir. ICP-OES ile yapılan analiz sonuçları göz önüne alındığında ise atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asitlerin Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg konsantarsyonlarının sınır değerlerin altında olduğu ve hümik asitlerin tarımsal amaçla kullanılabileceğini ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atıksu arıtma çamuru, hümik asit, ICP-OES, tarımsal kullanım

ABSTRACT

INVESTIGATION OF HUMIC ACID FROM SEWAGE SLUDGE OF DIYARBAKJIR AND EXAMINATION IN VIEW OF CHEMICAL ANALYSIS

MSc THESIS

Halit BİÇİMLİ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2019

The wastewater sludge obtained during the treatment of the water to be used as drinking water is disposed of with various methods. However, these sludges are also known to contain high amounts of organic material and valuable components such as humic acid and fulvic acid.

Within the scope of the thesis, humic acid was obtained from wastewater treatment sludge obtained from Diyarbakır Metropolitan Municipality, Water and Sewage Administration, Waste Water Treatment Plant. In this scope, the basic extraction process applied to the solids from the samples obtained from 6 different points in the process, 3 of which were liquid and 3 of them as solid sludge. Chemical structures of the obtained humic acids were investigated by FT-IR. In order to demonstrate the potential for agricultural use, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn and Hg concentrations of humic acids were measured by ICP-OES after digestionby microwave oven.

When the results were evaluated, the amount of humic acid (pre-decay), decayed sludge (pre-decanter) and the amount of humic acid in stabilized sludge were determined as %3.5, %2.8 ve %3.2 for the samples that oxidation did not applied,the amount of humic acid (pre-decay), decayed sludge (pre-decanter) and the amount of humic acid in stabilized sludge were determined as %30, %20 ve %4.8 for the samples that oxidation applied. When the results of ICP-OES analysis are taken into consideration, it is seen that humic acids obtained from wastewater treatment sludge are below the limit values of Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn and Hg and humic acids can be used for agricultural purposes.

Key Words: Wastewater treatment sludge, humic acid, ICP-OES, agricultural use

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge NoSayfa

Çizelge 1.1.	Atıksu arıtma çamuru bertaraf yöntemleri	4
Çizelge 1.2.	Atıksu arıtma çamurunun sınıflandırılması	5
Çizelge 1.3.	Hümik ve fulvik asit miktarlarının çeşitli doğal kaynaklarda değişimi	11
Çizelge 1.4.	Hümik asitin elementel analiz sonuçları	12
Çizelge 1.5.	Hümik asitteki fonksiyonel grupların asiditeye katkısı	13
Çizelge 1.6.	Farklı yasal düzenlemelere göre Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg için içme sularında bulunmasına müsaade edilen maksimum konsantrasyon değerleri	15
Çizelge 1.7.	Farklı yasal düzenlemelere göre Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg için atıksu arıtma çamurunda bulunmasına müsaade edilen maksimum konsantrasyon değerleri	15
Çizelge 2.1.	Yağı uzaklaştırılmış hümik asidin 13C NMR spektrumu değerlendirilmesi	29
Çizelge 2.2.	Aerobik ve anaerobik olmak üzere iki farklı stabilizasyon prosedürüne uğramış atık su arıtma çamurundan elde edilen hümik asitlerin elementel analiz içeriği	30
Çizelge 3.1.	Mikrodalga fırın için sıcaklık programı	33
Çizelge 3.2.	ICP-OES deneysel çalışma şartları	34
Çizelge 4.1.	Diski atıksu arıtma tesisinin faklı noktalarından alınan atıksuyun fizikokimyasal analiz sonuçları	40
Çizelge 4.2.	Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg elementlerine ait ICP-OES analizleri sonucunda elde edilen analitiksel özellikler	45
Çizelge 4.3.	Atıksu arıtma çamuru (ham çamur) fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametre analiz sonuçları	46
Çizelge 4.4.	Atıksu arıtma çamurundan elde edilen eluata ilişkin fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametre analiz sonuçları	47
Çizelge 4.5.	Prosesin farklı noktalarından alınan atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asit miktarları	48
Çizelge 4.6.	Atıksu arıtma çamuru (ham çamur) ve atıksu arıtma çamurundan elde edilen eluat içerisindeki toksik elementlerin, mevzuat sınır değerleri ile karşılaştırılması	52

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Sayfa	
Şekil 1.1.	Hümik maddelerin sınıflandırılması	9
Şekil 1.2.	Hümik asidin basitleştirilmiş molekül yapısı	10
Şekil 1.3.	Hümik asidin molekül yapısı	10
Şekil 1.4.	Ftalat ve salisilat benzeri metal kompleksleşmesi, Me: metal iyonu	13
Şekil 1.5.	Hümik maddelerin fraksiyonlandırılması	14
Şekil 1.6.	ICP torcunun yandan görünüşü ve çalışması	21
Şekil 1.7.	ICP'de kullanılan plazma içerisindeki bölgeler	22
Şekil 1.8.	Plazma şartlarında gerçekleşen olaylar	23
Şekil 1.9.	Plazmadaki sıcaklık bölgeleri	24
Şekil1.10.	ICP-OES cihazının şematik gösterimi	25
Şekil 2.1.	Atık su arıtma çamurundan ultrafiltrasyon fraksiyonlandırma yöntemi ile elde edilen hümik ve fulvik asidin FT-IR spektrumu	27
Şekil 2.2.	Yağı uzaklaştırılmış hümik asidin 13C NMR spektrumu	28
Şekil 2.3.	Polonya'da 4 farklı şehir atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asidin1H NMR spektrumları	29
Şekil 2.4.	Hümik asidin termokemoliz hücreli GC-MS ile yapılan analiz çalışmalarından elde edilen kromatogram	31
Şekil3.1.	İleri Biyolojik Atıksu Artıma Tesisinin havadan çekilmiş görüntüsü	36
Şekil 3.2.	Biyolojik arıtma tesisisin proses aşamaları	37
Şekil 3.3.	Atıksu arıtma çamurundan hümik asit eldesi için uygulanan deneysel işlemler	38
Şekil 4.1.	ICP-OES ile elde edilen Pb kalibrasyon grafiği	41
Şekil 4.2.	ICP-OES ile elde edilen Cd kalibrasyon grafiği	42
Şekil 4.3.	ICP-OES ile elde edilen Cr kalibrasyon grafiği	42
Şekil 4.4.	ICP-OES ile elde edilen Cu kalibrasyon grafiği	43
Şekil 4.5.	ICP-OES ile elde edilen Ni kalibrasyon grafiği	43
Şekil 4.6.	ICP-OES ile elde edilenZn kalibrasyon grafiği	44
Şekil 4.7.	ICP-OES ile elde edilenHg kalibrasyon grafiği	44
Şekil 4.8.	Ham çamurdan elde edilmiş hümik asitin FT-IR spektrumu	48
Şekil 4.9.	Çürümüş çamurdan elde edilmiş hümik asitin FT-IR spektrumu	49
Şekil 4.10.	Stabilize çamurdan elde edilmiş hümik asitin FT-IR spektrumu	49
Şekil 4.11.	Stabilize çamurdan elde edilmiş hümik asitlerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu	53

KISALTMA VE SİMGELER

AAS : Atomik Absorpsyon Spektrofotometresi

AES : Atomik Emisyon Spektrofotometresi

AKM : Askıda Katı Madde

AOX : Absorbe Edilebilir Organik Halojenler

ATSDR : United States Agency For Toxic Substances and Disease Registry

BOİ : Biyolojik Oksijen İhtiyacı

ÇKM : Çözünmeyen Katı Madde

DEHP : Diftalat(2-ethylhexy)

DİSKİ : Diyarbakır Su ve Kanalizasyon İdaresi

DNA : Deoksiribonükleik Asit

EU : European Union

EPA : Environmental Protection Agency

ETAAS : Elektrotermal Atomik Absorpsyon Spektrofotometresi

FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectrometer

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

ICP-MS : İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrofotometresi

KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

LAS : Lineer Alkil Benzen

LOD : Limit of Detection

LOQ : Limit of Quantification

NMR : Nükleer Manyetik Rezonans

NPE : Nonil Fenol Etoksilat

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

TKM : Toplam Katı Madde

PAH :Poli Aromatik Hidrokarbon

PCB : Poli Klorlanmış Bifenil

USA : Amerika Birleşik Devletleri

WHO : World Health Organisation

1.GİRİŞ

Dünya nüfusunun artış hızı, mevcut gıda, sağlık, barınma gibi temel yaşam ihtiyaçları ile orantılı değildir. Sosyal bir varlık olarak insanın içerisinde yaşadığı ortamın bir parçası olduğu düşüncesi göz önüne alındığında ise temel yaşamsal faaliyetlerinin sürdürülmesi noktasında ihtiyaçların karşılanamaması ise ciddi bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.

Canlılık faaliyetlerini sürdürmek için bütün canlıların ihtiyaç duyduğu en temel unsurların başında temiz hava, temiz su ve gerekli besin öğelerine sahip temel beslenme şekli gelmektedir. Bununla birlikte heterojen ve kontsolsüz bir büyüme eğilimi gösteren endüstri, beraberinde antropojenik kaynaklı hava, su ve gıda kirliliğine de yol açmaktadır. Doğrudan bakıldığında çevresel kirlilik olarak karşımıza çıkan bu durum, kirletici unsurların doğaya karışması sonrasında temel doğa döngüleri ile bitkiye geçmesine ve besin zinciri yoluyla da canlılarda maruziyete neden olmaktadır.

Özellikle su kaynakların yetersizliği ve tarımsal faaliyetlerin giderek azalma eğiliminün görüldüğü dünyamızda, zaten kısıtlı olan doğal kaynakların da en etkin bir şekilde kullanılması, gelinen noktada bir zorunluluk olarak karşımıza çıkmaktadır. Global çevresel kirliliği göz önüne aldığımızda ise zaten kısıtlı olan kaynakların, ancak kirletici parametreler açısından ulusal ve ulusararası yasal mevzuatlarda müsaade edilen sınır değerlerin altında olduğu takdirde kullanılabileceği gibi bir realite mevcuttur. İçme amaçlı kullanılacak suların, şehir ana şebekelerine girişi öncesi fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtmaya tabi tutulması ve arıtılan suyun da rutin analizi gerekmektedir.

Su arıtma işlemi sırasında, uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemler sırasında kirletici nitelikte olan parametreler içme suyundan aşamalı olarak uzaklaştırıldığından dolayı kirletici bileşenler atıksu ve atıksu arıtma çamuru olarak tanımlanan fazlarda birikmektedir. Bütün süreç sonunda ise içilebilecek nitelikte temiz içme suyu ile birlikte bertaraf edilmesi gereken atıksu ve atıksu arıtma çamuru son ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Atıksu arıtma çamurunun bertaraf işlemleri için yapılaması gereken tesis maliyeti ise arıtma tesisi maliyetinin yaklaşık yarısına karşılık gelmektedir.

Atıksu arıtma çamurunun; makro ve mikro besin elementleri ve toprak düzenleyicisi olan hümik asit ve fulvik asit gibi değerli bileşenleri içermesi nedeni ile, uygun ekstraksiyon işlemlerinin uygulanması ile atıksu arıtma çamurunun tarımsal faaliyetlerde kullanılabilmesi de mümkündür.

Yapılan deneysel ve uygulama çalışmalarında, hümik asitlerin tarımsal faaliyetlerde ürün verimliliğini doğrudan arttırıcı etkiye sahip olduğunun ortaya koyulması ile birlikte, atıksu arıtma çamuru gibi kaynakların doğaya tekrar geri beslenmesinin sürdürülebilir bir yöntem olduğu sonucu ortaya çıkmıştır.

Tezçalışmaları kapsamında Diyarbakır Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Atık Su Arıtma tesisinden elde edilen atıksu arıtma çamurundan, bazik ekstraksiyon yöntemi uygulanarak hümik asit elde edilmiştir. Elde edilen hümik asidin kimyasal özellikleri incelenerek, tarımsal amaçlı kullanım potansiyeli araştırılmıştır.

1.1.Atıksu Arıtma Çamuru

İçme suyu elde etmek amacıyla, kaynaktan gelen suya fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin ayrı ayrı uygulanması gerekmekte olup bu süreçler sonrasında %0.25-12 oranında katı madde açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu katı madde atıksu arıtma çamuru olarak tanımlanmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda, atıksu arıtma işlemleri sırasında açığa çıkan çamurların farklı özellik ve bileşimde olduğu belirlenmiştir (Orhon 1991). Örneğin ön çökeltim çamuru %3-5 oranında, kimyasal çamur %2-4 oranında ve biyolojik çamur ise %1 oranında katı madde içermektedir. Elde edilen bu atıksu çamurunun uygun yöntemlerle bertaraf edilmesi ise bir zorunluluktur. Çünkü suyun arıtılması sırasında, suda bulunmasına izin verilmeyen bütün bileşenler sudan uzaklaştırılmakla birlikte uzaklaştırılan bu bileşenler atık suyun sıvı ve katı kısımlarında biriktirilerek uzaklaştırılmaktadır. Dolayısıyla atıksu ve arıtma çamuru içerisindeki bileşenlerin ilgili çevre mevzuatlarına uygun bir şekilde bertaraf edilmesi gerekmektedir.

Atıksu arıtma tesislerinin toplam yatırım maliyetleri göz önüne alındığında, açığa çıkan atık çamurun bertaraf edilmesi için yapılması gereken yatırım miktarının, toplam yatırım maliyetinin yaklaşık yarısına karşılık geldiği görülmektedir. Yapılan araştırmalara göre, tarımsal faaliyetlerin ana ekonomik başlıklar arasında yer aldığı bölgelerde, atıksu arıtma çamurunun bertarafı için harcanması gereken yatırım maliyetinin de arttığı belirlenmiştir.

Göz önüne alınması gereken diğer bir önemli konu da artan nüfusun barınma ihtiyacının yeterli miktarlarda karşılanamadığı yerlerde, şehir merkezlerinden biraz daha uzakta yaşamayı tercih etmek durumunda kalan bireylerin atıksu arıtma çamuruna yakın yerleri tercih etme eğilimi göstermesidir (Winkler 1993).

Endüstriyel atık su arıtma sistemlerinin deşarj noktalarında yeraltı sularına veya nehir, dere sularına kontrolsüz drenaj ise çevre problemlerinin, kalıcı sağlık problemleri ile daha da ciddi bir tablo ortaya koymaktadır.

Bu amaçla uygulanan yöntemler Çizelge 1.1'de detaylı olarak verilmiştir

Çizelge 1.1. Atıksu arıtma çamuru bertaraf yöntemleri (Diyarbakır Atıksu Arıtma Tesisi Çamur Yönetim Planı 2016)

Yöntem	Bertaraf Yolu
Düzenli depolama	Katı çamurun düzenli depolanması
Toprakta kullanma	Yarı katı çamurun toprağa serpilmesi (Parçalama olmadan)
Toprakta kullanma	Katı çamurun toprağa serpilmesi (Anaerobik parçalama ile)
Toprakta kullanma	Yarı katı çamurun toprağa serpilmesi (Aerobik parçalama ile)
Toprakta kullanma	Çamurun arazi rehabilitasyonunda veya şehrin yeşil alanlarında kullanılması
Toprakta kullanma	Çamurun ormanda kullanılması
Yakma	Çamurun tek başına yakılması
Yakma	Çamurun başka bir katkı maddesiyle birlikte yakılması
Yakma	Çamurun ıslak oksidasyon yöntemiyle yakılması

Değişik bertaraf yöntemleri bulunmasına rağmen bunlardan doğru olanı seçmek için atıksu arıtma çamurunun özelliklerinin de iyi bilinmesi gerekmektedir. Çünkü ilgili atıksu çamurunun elde edildiği tesiste uygulanan bertaraf prosedürüne bağlı olarak boya, sülfat, Hg, As gibi toksik organik ve inorganik bileşen içerme ihtimali bulunmaktadır. Evsel amaçlı kullanım için arıtma işlemine tabi tutulan sudan oluşan atık ile endüstriyel faaliyetler sonucunda kullanılan suyun arıtma işlemi sonucunda elde edilen atıksu arıtma çamuru aynı özellikte değildir. Çizelge 1.2.'de atıksu arıtma çamurunun sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 1.2. Atıksu arıtma çamurunun sınıflandırılması

Arıtma çamuru türü	Atıksu kaynağı	Arıtma yöntemi	Bileşenler
Hidrofilik organik	Evsel	Tüm biyolojik veya fiziko-kimyasal arıtmalar	Organik madde/kuru madde=%40-90 -protein maddeleri -hayvansal ve bazen mineral yağlar ve gres -Hidrofilik hidroksitler (Al-Fe) -hidrokarbonlar
	Gıda sanayi	Çökeltme veya biyolojik safsızlaştırma	
	Tekstil sanayi, organik kimya sanayi	Flokülasyon, çöktürme ve biyolojik	
	Biyolojik arıtma	Biyolojik	
Hidrofilik yağlı	Rafineri	Yağ ayırma	-mineral yağlar ve gres -hidrokarbonlar -hidroksitler Biyolojik organik madde
	Mühendislik faaliyetleri	Flokülasyon, çökeltme, flotasyon	
	Soğuk haddehane	Biyolojik arıtma	
Hidrofobik yağlı	Çelik haddehane	Çökeltme	-yoğun ve kolayca çökebilir kuru madde -önemli miktarda mineral yağ ve gres
Hidrofilik inorganik	Nehirler ve kuyu suyu	Kısmen karbonat giderimi	-CaCO3(%50-55), Fe ve Al hidroksitler (%20-30) -Organik madde (%10-20)
	Yüzey işleme	Nötralizasyon+flokülasyon	-Mineral+organik -Mineral+organik+hayvansal yağlar ve organik madde
	İnorganik kimya sanayi	Klarifikasyon+biyolojik arıtma	
	Boyahane		
	Tabakhane		
Hidrofobik inorganik	Demir çelik sanayi	Çökeltme	
	Kömür yıkama		-düşük metal hidroksit içeriği -düşük organik madde
	Baca gazı arıtma	Nötralizasyon (kireç)	
Fibröz	Kağıt fabrika	-Flokülasyon a.Çökeltme b. Biyolojik arıtma	a. %20-80 kuru maddeli fiber +Al hidroksitler b.Fzikokimyasal /biyolojik çamur: %75-85/%25-15
	Kağıt hamur fabrika	a. Flokülasyon b. Biyolojik arıtma	a. Yüksek fiber içeriği b. Çamur konsantrasyonu %3-5, fiziksel-kimyasal/biyolojik=%50-%50

Atıksu arıtma işlemi sırasında elde edilen çamur çeşitli ön işlemler uygulandıktan sonra toprağa da tekrar geri verilebilir. Bu amaçla stabilizasyon işlemine

tabi tutulması gerekmektedir (Appels ve ark. 2008). Bu kapsamda doğaya geri verilecek çamurun doğaya zarar vermeyecek nitelikte olduğunun da önceden araştırılması gerekmektedir. Çünkü çamurda bulunabilecek kötü koku, olası gaz çıkışı, patojen nitelikteki mikroorganizmalar ciddi bir risk oluşturma potansiyelindedir (Tchobanoglous ve ark. 2003). Stabilizasyon aşamasında kullanılan başlıca yöntemler;

- Anaerobik çöktürme (Valderrama ve ark. 2013)
- Aerobik çöktürme (Ghazy ve ark. 2011)
- Kompostlama (Murray ve ark. 2008)
- Kurutma (Roxburgh ve ark. 2006)
- Kireç ile stabilizasyon (Akyarlı ve Şahin 2005)

şeklinde sıralanabilir.

Stabilize edilmiş olan ham çamurun doğaya sorunsuz bir şekilde verilebilmesi mümkün olup bu şekilde doğaya verilen ham çamur biyokatı olarak da tanımlanabilmektedir (Bilgin ve ark. 2002). Atıksu arıtma çamurun fiziksel özellikleri ve kimyasallar içeriği üzerine yapılan çalışmalara göre, atıksu arıtma çamuru (Navas ve ark. 1998, Bozkurt ve ark. 2000, Dolgen ve ark. 2007, Singh ve ark. 2007);

-yüksek miktarda organik madde içerir
-mikro ve makro besin elementleri içerir
-mikro ve makro besin elementlerini kontrollü bir şekilde toprağa verebilir
-içeriğinde toksik metal katyonları bulunmaktadır
-toksik organik bileşenler ve patojenler içerebilmektedir.

Atıksu arıtma çamurunun bu özellikleri göz önüne alındığında bertaraf yöntemleri ile kullanılamaz hale getirmek yerine tarımsal arazilerde kullanılma potansiyeli üzerinde yoğunlaşılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda içerdiği azot, fosfor ve makro-mikro besin elementlerinden dolayı uygun bir şekilde toprağa verilmesi durumunda tarımsal amaçlı kullanılabileceği önerilmiştir (Larson ve ark. 1974, Özyazıcı ve Özyazıcı 2012).

Bir diğer çalışmada ise atıksu arıtma çamurunun tarımsal kullanılabilirliğini ortaya koymak için çürümüş çamur havada kurutulduktan sonra tarımsal uygulaması yapılarak ürün verimliliği üzerine olan etkisi değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre atıksu

arıtma çamuru içerdiği fosfor ve azottan dolayı yararlanabilir bir kaynak iken potasyum yönünden yetersiz kaldığı ortaya çıkmıştır (Williams 1979).

Atıksu arıtma çamurunun haricinde evsel atıklardan elde edilmiş kompost, zeytinyağı fabrikasından elde edilen atıklar da benzer özelliklere sahip olup tarımsal amaçla kullanım potansiyelleri bulunmaktadır. Bunun altında yatan temel nedenlerin başında ise bu atıkların içeridikleri hümik maddelerdir (Senesi ve ark. 2002).

1.2.Hümik Maddeler ve Özellikleri

Genel bir sınıflandırma ile organik maddeler; bitki ve hayvan atıklarının, mikroorganizma ve diğer canlıların doğal bir süreçle çürümesi sonucu oluşan maddeler olarak tanımlanmakla birlikte bu maddelerin özelliklerine bağlı olarak bu çürüme süreci zamansal değişiklikler göstermektedir. Süreç sonucunda oluşan organik maddeler ise hümik maddeler ve hümik olmayan maddeler olarak ikiye ayrılmaktadır (Zengin ve Kaya 2007, Ok 2007).

Hümik olmayan maddeler genellikle düşük molekül ağırlıkları ile karakterize olup organik bir ana fonksiyonel grup altında tanımlanabilmekte iken hümik maddeler kömür, göl, nehir ve toprak gibi değişik çevresel ortamlarda bulunabilmekte ve biyopolimer olarak da tanımlanabilen kompleks bir kimyasal yapıya sahip olmaktadırlar. Topraklar, hümik madde açısından en zengin bileşime sahip olup %70'e yakın bir miktarda hümik madde içerdiği bilinmektedir. Organik maddelerden, hümik madde oluşumu 'hümidifikasyon' olarak tanımlanmaktadır (Tochiyama ve ark. 2000).

Hümik maddeler açısından zengin bileşime sahip topraklarda yapılan çalışmalarda daha yüksek verimlilik elde edilmiştir. Bununla birlikte inorganik gübre kullanımına rağmen toprakta yeterli miktarda hümik madde bulunmadığı durumlarda verimliliğin düşük olmasıyla birlikte çevresel sorunların da ortaya çıktığı görülmüştür. Bunun temel nedeni ise bitki büyümesi için gerekli bileşenlerin toprak ve gübreden karşılanması ile birlikte hümik maddelerin toprağın fizikokimyasal özelliklerinin tamamlayıcısı olmasıdır (Keskin 2007). Hümik maddelerce zengin topraklarda bu tür sorunların gözlenmesinden dolayı gübre kullanımının yanı sıra toprağa hümik asit uygulaması çiftçilikte başvurulan temel yöntemlerin başında gelmektedir (Tan 2004, Petit 2006). Bununla birlikte hümik veya fulvik asidin tek başına gübre olarak

kullanılması ve bu şekilde tanımlanması doğru olmamakla birlikte toprak düzenleyicisi olarak tanımlanmaları daha doğru olmaktadır (Anonim 1999).

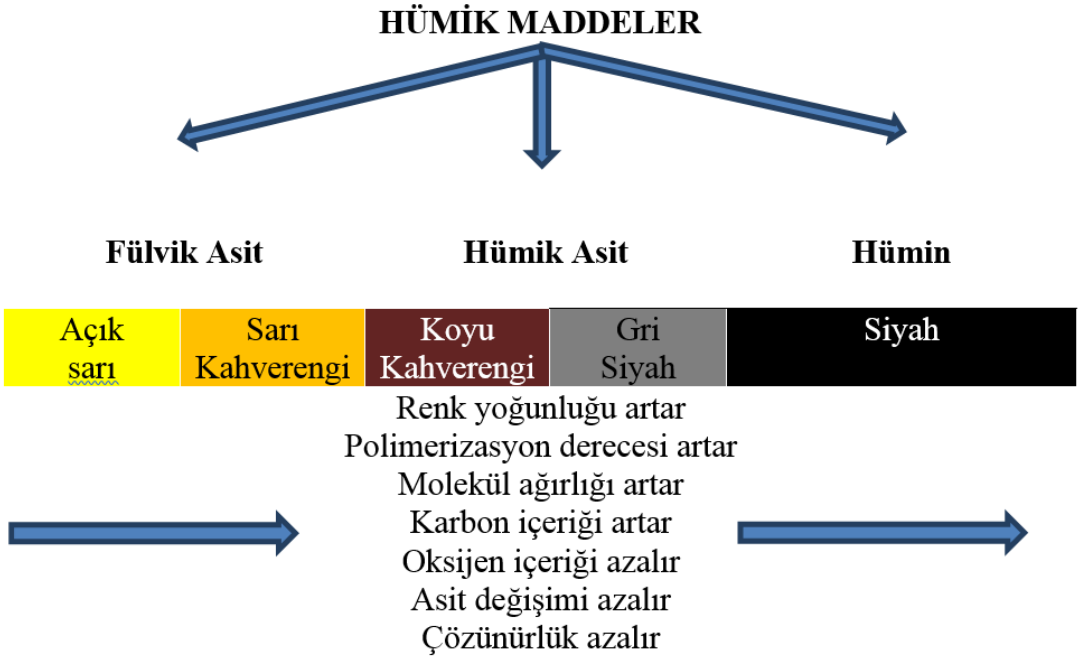
Hümik maddelerin; bitkilerin büyümesi için gerekli olan makro besin elementlerinin bitki tarafından alımını kolaylaştırması nedeniyle bitki gelişimini hızlandıran bir özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bunun temel nedeni, hümik maddelerin yapısında yer alan fonksiyonel grupların, metal katyonları ile yüksek kompleksleşme eğilimi göstermesidir.

Hümik maddelerin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Stevenson 1982; Sutlon ve Spotito, 2005; Anirudhan ve ark 2008);

- Bitkinin mikro ve makro besin elementlerini alımını düzenlerler
- Bitkinin fotosentez yeteneğini arttırılar (karbondisoksit alınımını arttırarak)
- Doğal bir tampon görevi görerek bulunduğu çevresel ortamın pH'sını düzenlerler
- Bitki büyümesinde önemli rol oynayan vitaminlerin taşınımını kolaylaştırırlar
- Pestisitlerin ve diğer tarım ilaçlarının adsorpsiyonu yoluyla toksisitelerini azaltırlar
- Erozyonun azaltılmasında olumlu etkileri vardır
- Toprağın daha koyu renkte olmasını sağlayarak sıcaklığın absorpsiyonunu ve toprağın sıcaklığını arttırırlar
- Toprağın havalanmasını arttırırlar
- Su tutma özellikleri sayesinde kuraklığı önlerler

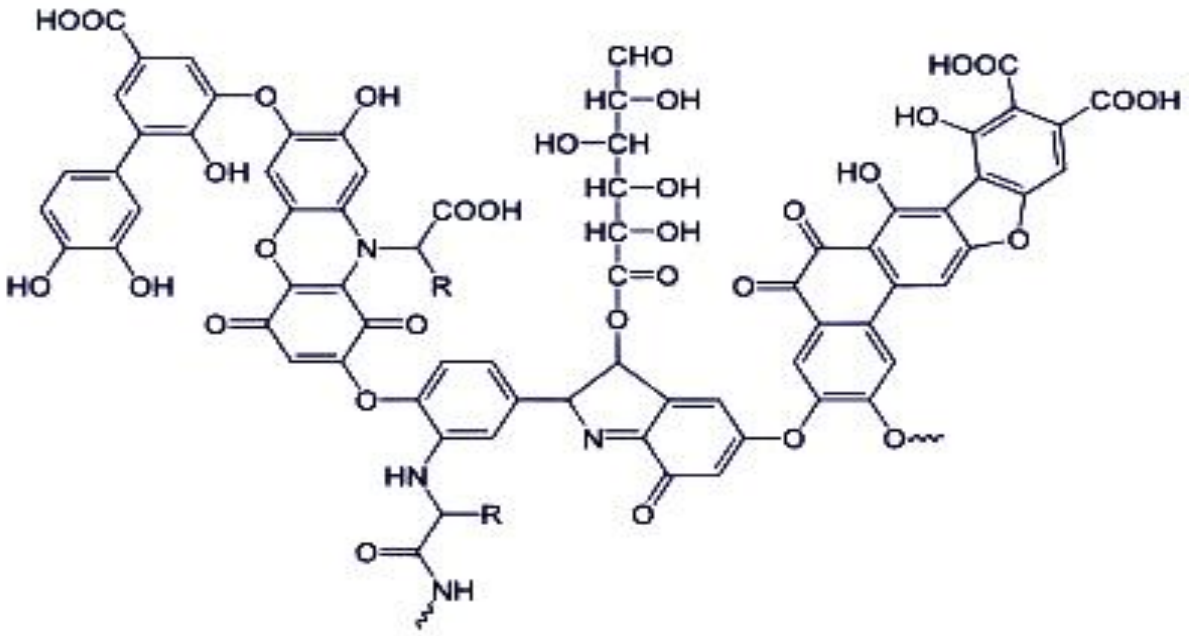
1.2.1.Hümik Maddelerin Sınıflandırılması

Hümik maddeler; fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından oluşan yapısal değişikliklere bağlı olarak genel sınıflandırma başlığıaltında fülvik asit, hümik asit ve hümin olmak üzere Şekil 1.1'de gösterildiği gibi 3 alt gruba ayrılmaktadırlar (Spark 2003).

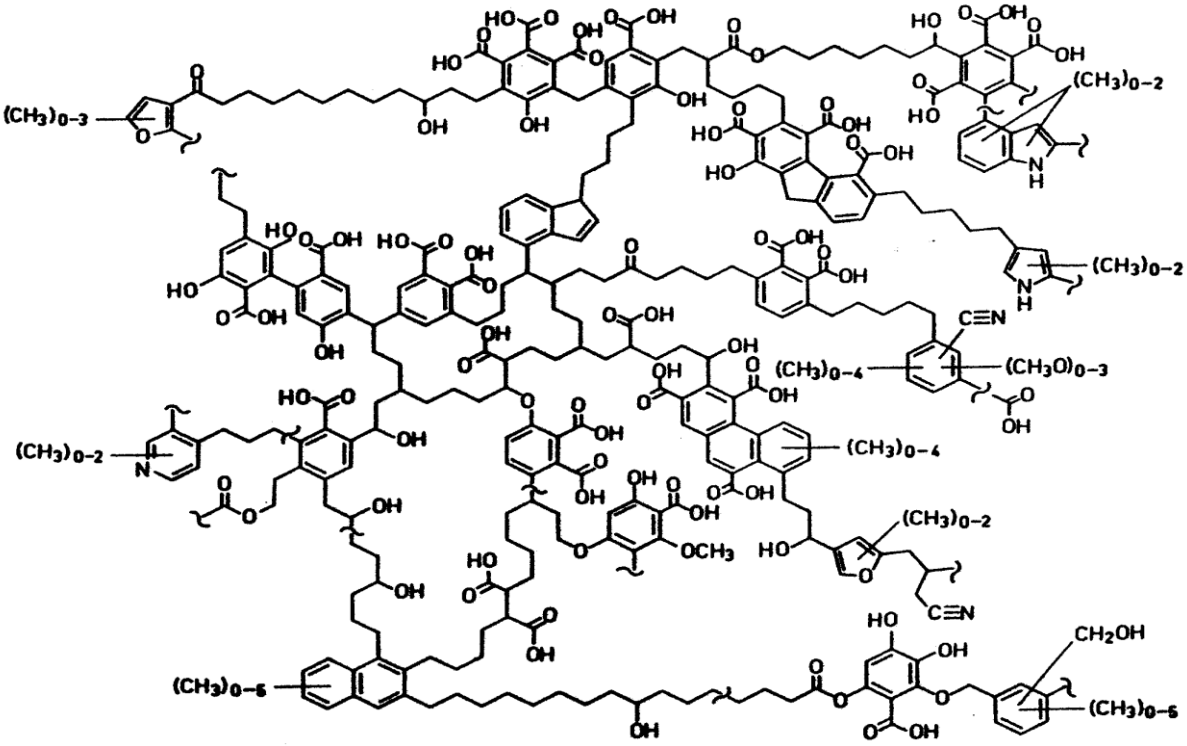


Şekil 1.1. Hümik maddelerin sınıflandırılması (Spark 2003).

Moleküler yapı göz önüne alındığında, hümik asidin, fulvik asitten daha büyük olduğu bilinmektedir. Hümik asidin basitleştirilmiş molekül yapısı Şekil 1.2'de, fenolik, karboksilik, salisilik, ftalat, nitro gruplarınca detaylı kompleks yapısı ise Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Hümik asidin basitleştirilmiş molekül yapısı (Stevenson 1982)



Şekil 1.3. Hümik asidin molekül yapısı (Schulten ve Schnitzer 1993)

Hümik asitler içerisindeki fonksiyonel grupların doğal olarak asidik özellik gösterdiklerinden bazik çözücülerde çözünmektedirler. Yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarının yanı sıra kahverengi-siyah renge sahiptirler. Fulvik asit ise humik asidin aksine tüm pH'larda çözülebilir özellikte olup kahverengi-sarı renge sahiptir. Fulvik ve humik asitlerin doğal çevre ortamlarındaki miktarları ise tamamen değişiklik göstermektedir (Stevenson 1982). Humik asitlerin yarı ömürleri ortalama 100 yıl iken fulvik asidin yarı ömrü ise 10-50 yıl arasındadır. Hümik ve fulvik asitlerin miktarları yapılan araştırma sonuçlarına göre; linyit ve leonardit bilinen en zengin hümik asit kaynakları olup bu nedenle ekonomik değerleri oldukça yüksektir. Leonardit; %65-85 hümik asit, %15-20 nem, %86 organik madde, %1.2 Ca, %0.12 Mg, %0.05 P, %0.76 K ve %1.85 Fe içermektedir (Anonim 2006b). Çizelge 1.3.'de görüldüğü gibi doğal kaynaklar açısından yapılan değerlendirmelere göre hümik ve fulvik asit miktarları oldukça geniş bir aralıkta değişiklik göstermektedir. İçerdikleri fonksiyonel gruplar açısından hümik ve fulvik asit benzerlik göstermekle birlikte hümik asidin karbon miktarının artması ve oksijen miktarının azalması fulvik aside dönüşümü ile orantılıdır. Karboksilat ve metoksi kök grubunun miktarları fulvik asitte, hümik aside göre daha fazla bulunurken hümik asitte ise eter grupları daha fazla bulunmaktadır. Bu genel değerlendirmeye göre ise karboksilat ve metoksi gruplarının eter gruplarına indirgendiği söylenebilir.

Çizelge 1.3. Hümik ve fulvik asit miktarlarının çeşitli doğal kaynaklarda değişimi (Anonymous 2006a)

Doğal kaynak	Hümik ve fulvik asit miktarı, %
Leonardit	40-85
Siyah peat	10-40
Sapropel peat	10-20
Kahverengi kömür	10-30
Hayvan gübresi	5-15
Kompost	2-5
Toprak	1-5
Atık çamur	1-5
Sert kömür	1-5

Toprak düzenleyici olarak kullanılan hümik asidin, katı ve sıvı olmak üzere iki farklı ticari formu bulunmaktadır. Farklı fiziksel formları mevcut olduğundan dolayı katı olarak tohum ve toprağa, sıvı olarak bitki ve toprağa uygulanabilmektedir. Katı haldeki hümik tozunun; en az %25 toplam organik madde, en az %5 hümik+fulvik asit, en az %3 hümik asit, en çok %30 nem içermesi ve 10 mm'lik elekten %90'lık bir kısmının geçmesi gerekmektedir. Sıvı haldeki formunun ise en az %15 hümik+ fulvik asit içermesi, en az %7'lik bir hümik asit içeriğine sahip olması ve pH değerinin toprak pH'sına uygun olması gerekmektedir (Kolsarıcı ve ark. 2003).

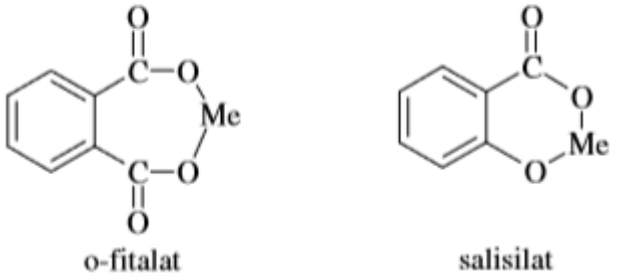
Hümik asit içerisindeki elementlerin miktarsal değişimini belirlemek amacıyla Elementel Analiz cihazı ile yapılan çalışma sonuçlarına göre; hümik asit zengin bir karbon kaynağıdır (Çizelge 1.4.).

Çizelge 1.4. Hümik asitin elementel analiz sonuçları (Tan 2004; Ok 2007)

Element	%
Karbon (C)	50-60
Oksijen (O_2)	32-38
Hidrojen (H)	3-6
Azot (N)	2-4
Kükürt (S)	0-2

1.2.2.Hümik Asidin Fizikokimyasal Özellikleri

Elde edildiği doğal kaynağa bağlı olarak hümik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişiklik gösterebilmektedir. Yapı incelendiğinde ise karboksil grubunun en zengin organik fonksiyonel yapı olduğu bilinmektedir. Metal iyonlarının kompleksleşerek bağlanmasında da karboksil grupları oldukça etkilidir (Cafe ve Robb 1982). Metal iyonları, hümik asit yapısında yer alan fonksiyonel gruplar ile ftalat ve salisilat örneklerinde olduğu gibi (Şekil 1.4.) bağlanabilirler. Yapı içerisinde yer alan fenolik hidroksil grubu ile karboksil grupları arasında şelatlama yolu ile metal iyonlarının bağlanması da mümkündür.



Şekil 1.4. Ftalat ve salisilat benzeri metal kompleksleşmesi, Me:metal iyonu (Pandey ve ark. 1999)

Hümik asit yapısında yer alan karboksil, fenolik hidroksil, alkolik hidroksil ve karbonil gruplarının toplam asiditeye katısının anlaşılması bu değerli maddenin şelatlama yeteneğinin neden bu kadar yüksek olduğunun anlaşılmasına da katkı sağlamaktadır (Çizelge 1.5.).

Çizelge 1.5. Hümik asitteki fonksiyonel grupların asiditeye katkısı(Tan 2004; Ok 2007)

Asitlik kaynağı	**mmol/kg**
Karboksil asitliği	3100±200
Fenolik hidroksil asitliği	4200±300
Alkolik hidroksil asitliği	1300±300
Karbonil asitliği	1300±100
Toplam asitlik	7200±400

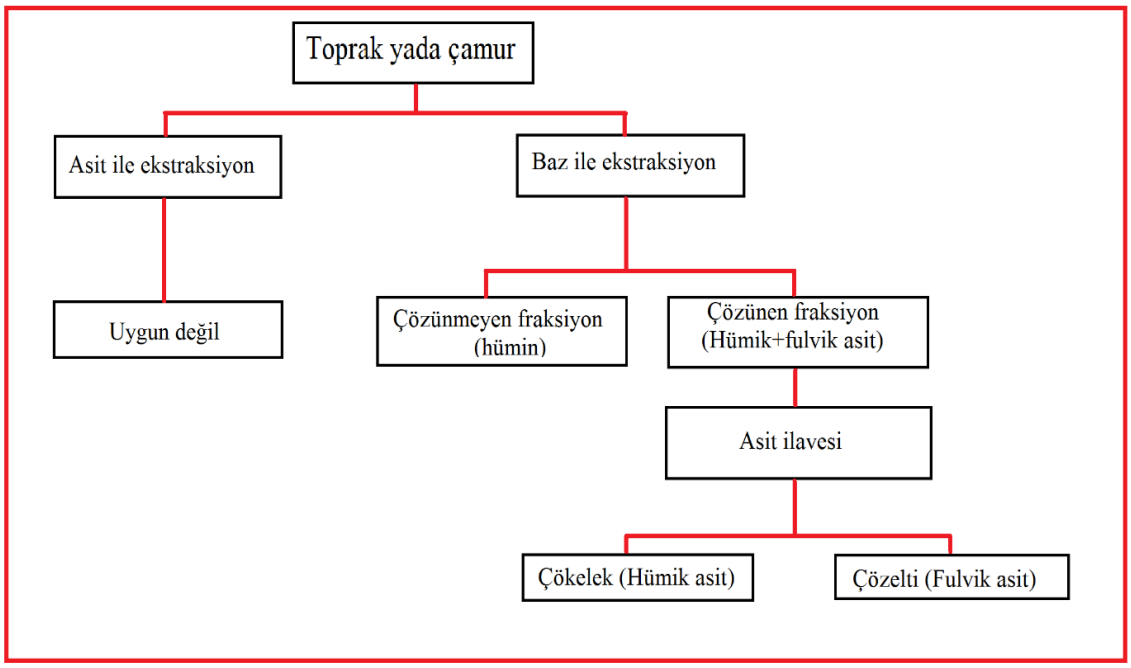
Hümik asidin standart indirgenme elektrot potansiyeli 0.70 V olarak ölçülmüştür ve bu potansiyel hümik asidin indirgeyici bir rol oynadığını göstermekle birlikte metal şelatlama kapasitesinin yüksek oluşunu da açıklamaktadır (Meng 1998).

Hümik asitlerin hoş olmayan tat ve kokuları bulunduğu için içme amaçlı kullanılacak sulara ultrafiltrasyon gibi bir ön işlem uygulanmasını gerektirmektedir. Ters osmoz yöntemi de istenmeyen özelliklerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilir (Meng 1998).

Hümik asitlerin bir diğer özelliği de ultraviyole ve görünür alandaki ışınların iletilmesini sağlayabilmelidir (Filella 1990).

1.2.3. Hümik Maddelerin Ekstraksiyonu ve Fraksiyonlandırılması

Organik maddelerin büyük bir kısmını oluşturan hümik maddelerin, bulundukları ana matriksten ekstrakte edilerek fraksiyonlarına ayrılması amacıyla sistematik bir yaklaşım uygulanması gerekmektedir. Yapılan deneysel çalışmalara göre hümik maddelerin asidik özelliklerinden dolayı bazik çözeltiler ile yapılacak ekstraksiyon işlemleri daha başarılı olabilmektedir. Bu amaçla kullanılan bazlar arasında en etkili olan ise NaOH'dur. NaOH ile yapılan ekstraksiyon sonrasında hümik asit çözünmeyen fraksiyon olarak çökerken fulvik asit çözünür fraksiyon olarak çökeleğin üzerinde çözeltide kalacaktır (Ok 2007). Toprak veya atıksu çamuru gibi doğal bir kaynaktan hümik maddelerin fraksiyonlandırılması Şekil1.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Hümik maddelerin fraksiyonlandırılması (Özkan 2008)

1.3. Toksik Elementler ve Canlılardaki Fonksiyonları

Evsel kullanım amacıyla içme suyuna uygulanan işlemler sırasında doğal suyun içerdiği bazı metal katyonlarının da ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Toksik olduğu bilinen bu metal iyonlarının başında krom (Cr), bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), nikel (Ni), civa (Hg) gelmekte olup çinko (Zn) için de yasal düzenlemeler ve sınır değerler mevcuttur. World Health, Organisation (WHO), European Union (EU), Environmental Protection Agency (EPA) ve Türk Standartları Enstitüsü (TSE)

tarafından toksik metal iyonlarının da bulunduğu pek çok parametre açısında sınır değer getirilmiştir. Çizelge 1.6.'de bu sınır değerler sunulmuştur.

Çizelge 1.6. Farklı yasal düzenlemelere göre Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg için içme sularındabulunmasına müsaade edilen maksimum konsantrasyon değerleri (Çalık 2005)

Element	Birim	WHO	EU	TSE
Pb	µg/L	10	10	10
Cd	µg/L	3	5	5
Cr	µg/L	50	50	50
Cu	µg/L	2000	2000	2000
Ni	µg/L	20	20	20
Zn	-	-	-	-
Hg	µg/L	1	1	1

İçme amacıyla kullanılacak sularda Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg konsantrasyonlarının belirtilen sınır değerlerin altında olması yasal bir zorunluluk olup ilgili yönetmelikler dahilinde bu toksik metal iyonlarının haricinde pek çok paramatreye de yer verilmiş olup bu parametreler için verilen sınır değerlerin de sağlanması gerekmektedir.

İçme sularında bulunmasına belirli sınırlar dahilinde müsaade edilebilen bu parametreler arasındaki toksik nitelikteki Cr, Cu, Cd, Pb, Al, Fe ve Zn, şehir su arıtma sistemlerinde çeşitli yöntemlerle uzaklaştırıldıktan sonra biriktikleri atık su arıtma çamurunda da belirli sınır değerleri aşması durumunda çevreye zararlı olabileceğinden yasal mevzuatlara uyması gerekmektedir.

Ülkemizde, Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği (Resmi Gazete 2010b) kapsamında toprakta kullanılabilecek stabilizearıtma çamurunda müsaade edilen maksimum ağır metal muhtevatları belirlenmiştir (Çizelge 1.7.).

Çizelge 1.7. Farklı yasal düzenlemelere göre Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg için atıksu arıtma çamurunda bulunmasına müsaade edilen maksimum konsantrasyon değerleri (Çalık 2005)

Ağır Metal (Toplam)	Sınır Değerler (mg/kg fırın kuru materyal)
Pb	1200
Cd	40
Cr	1200
Cu	1750
Ni	400
Zn	4000
Hg	25

Bu metallerin toksisiteleri göz önüne alındığında hem içme sularında hem de bu suların insani kullanım amacıyla kullanımı öncesi arıtımından elde edilen atıksu arıtma çamurunda belirlenen sınır değerleri aşmamaları gerekmektedir. Bu elementlere insanların gıda, hava gibi değişik kaynaklardan da maruziyeti söz konusu olduğundan toksisitelerinin anlaşılması konunun önemini de ortaya koyacaktır.

1.3.1. Kurşun

Pb'nun doğal olarak kaya ve toprakta bulunduğu sularda bulanmadığı bilinmekle birlikte antropojenik kaynaklardan deşarj yoluyla sulara karıştığı değerlendirilmektedir. Bu elementin yer kabuğundaki konsantrasyonu ise ortalama 16 mg/kg'dır. Diğer taraftan, Pb'nun içme ve kullanma sularının taşınımında kullanılan boruların yapılarında bulunmasına da izin verilmemektedir. Çünkü pH ve sertlik değeri düşük olan sular Pb ile reaksiyona girerek onları bikarbanotları halinde çözebilir (Yalçın ve Gürü 2012).

Eser miktarının normal büyüme ve sağlıklı gelişim için gerekli olduğu iddia edilen Pb, yetersizliği durumunda hafif düzeyli anemiye yol açmaktadır (Aksoy 2000). Pb vücuda alınma şekline de bağlı olarak indirgenme, yükseltgenme ve kompleksleşme reaksiyonları sonucunda daha toksik formlarına da dönüşebilir. Bununla birlikte %90'ından daha fazlası ise çözünmeyen bileşikleri halinde dışkı ile dışarı atılmaktadır. Çözünür özellikte olan Pb türleri ise karaciğerde metabolizasyona uğramaktadırlar. Sürekli Pb maruziyeti ise karaciğerin işlevini tam olarak yerine getirmesini engellemekle birlikte kana karışma ihtimali de oldukça yüksektir. Kana karışan Pb ise değişik doku ve organlarda birikme özelliğine sahiptir. Bu nedenle toksik etkilerinin maruz kalınmadan yıllar sonra ortaya çıkma ihtimali de oldukça yüksektir (Dökmeci 2001). Maruziyet miktarının yüksek olması durumunda ise kronik hastalıklar ve kanser oluşum ile sonuçlanan hastalıklar oluştuğu rapor edilmiştir (ATSDR 2007). Değişik çevre ve gıda numunelerindeki Pb miktarının değerlendirilmesi sırasında Pb da dahil olmak üzere pek çok toksik metal iyonunun hareketli formda olduğu ve topraktan bitkiye geçerek besin zincirine de dahil olduğunu göz ardı etmemek gerekmektedir.

1.3.2.Kadmiyum

Oldukça toksik özellikte olduğu bilinen Cd'un erime noktası 320.9 ^{o} C olup bir geçiş elementidir. Herhangi bir biyolojik aktiviteye sahip olmadığı bilinmekle birlikte bazı kaynaklar tarafından kanserojen olarak kabul edilmektedir. Periyodik grupta aynı grupta yer aldığı Zn ile benzer özellikler göstermesine rağmen Zn biyolojik metabolizma içerisinde gerekli bir element olmasına rağmen Cd tam tersi bir özelliğe sahiptir. Bu toksik elementin öncelikle pillerde kullanımı ve kullanılamayacak durumda olana pillerin çevreye atılması sonucu toprak ve su gibi doğal örneklerde kirliliğe yol açtığı ve dolaylı yöntemlerle besin zincirine karıştığı değerlendirilmektedir (Weggler ve ark. 2004). Tütün ve tütün mamullerinin kullanımının da bu toksik elemente maruz kalma nedenleri arasında olduğu bilinmektedir.

Besin zincirine karışması sonrasında vücut içerisinde alındığında insanda en büyük tehlikeli etkilerini böbrek fonksiyonlarını bozarak gösterdiği düşünülmektedir (Manahan 2003).

1.3.3.Krom

Cr; +3 ve +6 olmak, üzere iki farklı oksidasyon basamağına sahip olan oldukça toksik bir elementtir. pH 4 civarında +3 formunda kararlı halde bulunurken, pH değerinin bazik bölgeye kayması ile hidrolize uğrayarak kendisinden yaklaşık 100 kat kadar daha toksik olan formül Cr^{+6}'ya dönüşmektedir. Bu elementin kararlı olan her iki türünün de toksik özelliklerinin yanında biyolojik mekanizmalarda gerekliliği de birebirinden farklıdır (Yalçın ve Gürü 2012). Örneğin Cr^{+3} insülin ile etkileşime girmesi sonucunda kan glikoz düzeyinin dengelenmesinde görev yapmaktadır. Bu durumda yetersiz Cr^{+3} bulunduğu durumlarda insülin görevini yeterli miktarda yerine getirememektedir. Bununla birlikte kolesterol mekanizmalarının da düzenlenmesinde görev yaptığı da bilinmektedir (Almeida ve ark. 2004). Hücre duvarının temel bileşenlerinden olduğu bilinen kolesterolün damar sertliğine karşı koruyucu etkisi de bulunduğundan Cr eksikliğinin damar sertliğini de tetiklediği bildirilmiştir (Yensan 1995).

1.3.4. Bakır

Cu yer kabuğunda yüksek miktarda bulunan, endüstri ve sanayide oldukça yoğun kullanımı olan bir elementtir. Antropojenik faaliyetler sonucunda toprak ve yeraltı suları gibi doğal kaynaklara karışarak besin zincirine dahil olan bir elementtir. Biyolojik metabolizmamızda Cu; bakır çinko süperoksit dismutaz enziminin de ana bileşeni olarak görev görmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu içeriği düşük olan besinlerden oluşan diyet ile yapılan beslenme sonucunda yüksek kolesterolemi ve buna bağlı kardiyovasküler rahatsızlıkların arttığı tespit edilmiştir (Belce 2002). Yetersiz miktarda Cu alımının, Fe'in bağırsaklarda emilimini de azalttığı ve sonucunda demir yetersizliğinden kaynaklı anemiye neden olduğu yönünde klinik sonuçlar da yayınlanmıştır (Baysal 2000).

Vücuda yeterli miktarının alınmaması bazı hastalıkları tetiklerken fazla miktarda alınması de toksik etkilerinin ortaya çıkmasına ve hastalıklara neden olmasını sağlamaktadır. Vücut içerisindeki bazı enzimlerin fonksiyonlarını bozucu nitelikte rol oynaması sonucunda karaciğerde fonksiyon bozuklukları oluşturduğu rapor edilmiştir. Wilson hastalığı; vücutta fazla miktarda Cu birikmesi ile karakterize bir hastalık olup karaciğer ve sindirim sisteminde çeşitli bozukluklar şeklinde semptomlara sahiptir (Baysal 1999).

1.3.5. Nikel

Sulu ortamda Ni(II) olarak kararlı halde bulunan Ni özellikle paslanmaz çelik yapımında kullanılmakta olan bir geçiş elementidir (Habashi 1997). Lağım sularının karıştığı toprakların Ni içeridiği bilinmekle birlikte biyobirikim yoluyla çevre numunelerinde birikme özelliği gösteren bu toksik elemente sigara içmek suretiyle de maruz kalmak kaçınılmazdır (Kartal ve ark. 2004).

Vücuda alındıktan sonra radikalik bir davranış gösteren Ni; DNA üzerinde oksidasyona yol açmakta ve bunun sonucunda da mutasyonlara neden olmaktadır (Çokadar ve ark. 2003). Ni ve bileşikler IARC tarafından toksik ve kanserojen olarak tanımlanmakla birlikte Ni bileşikleri bu metalin kendisinden daha toksik olarak kabul edilmektedir. Toksik etkilerine en fazla maruz kalan organlar ise akciğer, kalp ve böbreklerdir (Akgöl ve ark. 2006).

1.3.6. Çinko

Geçiş gurubu elementler arasında yer alan hemen hemen biyolojik, çevre ve gıda numunelerinin tamamında bulunmaktadır. Vücutta Zn emilimi, beraberinde tüketilen diğer besin öğelerine direk olarak bağlıdır. Protein açısından fakir diyetle beslenen kişilerde Zn emiliminin daha yüksel olduğu bilinmektedir (David 1999). Yetişkinlerin vücudunda 1.0-2.5 g Zn bulunduğu belirtilmekte olup en yüksek Zn konsantrasyonu diş ve kemiklerde bulunmaktadır (Underwood 1977). Zn, aynı zamanda bakır çinko süperoksit dismutaz enziminin de temel bileşenidir. Bilinen en iyi enzim örneği bakır çinko süperoksit dismutaz olmasına rağmen Zn'nun yer aldığı bilinen toplam enzim sayısı 200'ün üzerindedir (Maret 1994). Zn'nun; yağ, karbonhidrat, ve proteinlerin işlevlerini yerine getirmesinde önemli bir rol oynadığı da bilinmektedir (Kupka ve Fawzi 2002). Özellikle altının çizilmesi gereken bir husus da; HIV pozitif hastalarda dolaşımda yer alan T lenfosit miktarının düşük olmasının nedenlerinden biri de Zn eksikliğidir.

Zn eksikliği beslenme problemleri ile karakterize büyüme geriliğinin de göstergesi olarak değerlendirilebilir. Kilo kaybı, oligospermi, yara iyileşme hızında düşüklük, karanlığa alışma zorluğu gibi durumların nedenlerinin başında Zn eksikliği bulunmaktadır (Maureen 1998).

1.3.7.Civa

Hg ve bileşiklerinin oldukça toksik ve kanserojen olduğu uzun bir süredir bilinmektedir. Bu toksik metal oldukça düşük bir buhar basıncına sahip olup ve oda sıcaklığında sıvı şekilde bulunmaktadır. Hg'nın en büyük kaynağı volkanlar ve okyanus su seviyesindeki yükselmelerdir. Amerika Birleşik Devletleri'nde (USA) yapılan çalışmalarda hava numunelerindeki Hg miktarının 10-20 ng/m^3, göl sularında ise 0.5-4 ng/L konsantrasyonlarında olduğu belirlenmiştir (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50). Hg'nın maruziyet sonrasında vücutta birikme özelliği de bulunmaktadır.

Toksik özelliklerinin anlaşılması sonrasında diş amalgamlarında kullanımı da sonlandırılan Hg günümüzde termometrelerde bile kullanılmamaktadır. Maruz kalma

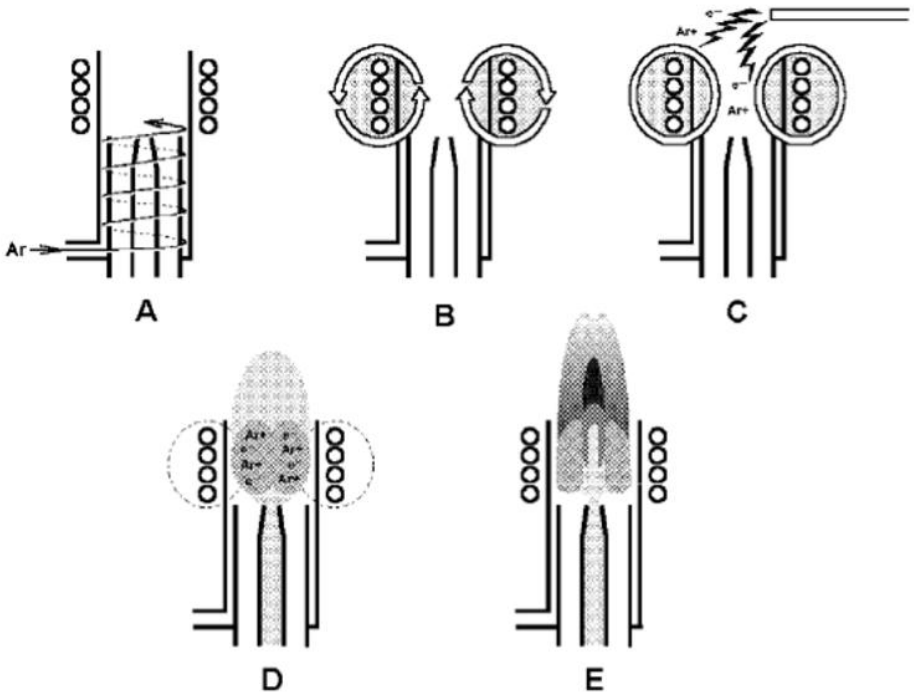
sonrasında glutatyon peroksidaz seviyesinde düşmeye neden olduğu şeklinde bilimsel sonuçlar mevcuttur (Yadav ve ark. 2014). Zihinsel tepkilerde olumsuz değişiklikler, sağlıksız diş eti, uzun süreli maruz kalma sonrasında bunama belirtileri gibi sağlık sorunları da gözlemlenmiş olup pekçok kanser türünün oluşumunu da tetiklediği bildirilmiştir (WHO, Concise International Chemical Assessment Document 50).

1.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi

İnorganik eser element analizlerinde Atomik Absorpsyon Spektrofotometresi (AAS), Atomik Emisyon Spektrofotometresi (AES), Elektrotermal Atomik Absorpsyon Spektrofotometresi (ETAAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi (ICP-OES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS) kullanılan başlıca teknikler olup her bir tekniğin kendine özgü avantaj ve dezavantajları mevcuttur.

AAS kullanımı en ucuz çözümlerden biri olmasına rağmen eser düzeydeki element analizlerinde duyarlılığın yetersiz kalması ve ölçümü yapılacak her bir element için ayrı bir oyuk katot kullanılması gibi bir zoruınluluğu vardır. Duyarlılık problemi grafif fırın kullanımı ile ortadan kaldırılmasına rağmen GF-AAS tekniği de ucuz olmamakla birlikte analizlerin zaman alması gibi bazı olumsuz yönleri bulunmaktadır. ICP-MS tekniğinin kullanımı ultra eser düzeylerde bile ölçüm imkânısağlamasına rağmen cihazın fiyatı oldukça yüksektir. ICP-OES cihazı ise AAS'den dah iyi bir duyarlılık sağlamakla birlikte ICP-MS ve GF-AAS cihazlarından daha düşük maliyetli olmasından dolayı analitik ölçüm laboratuvarlarında oldukça tercih edilmektedir.

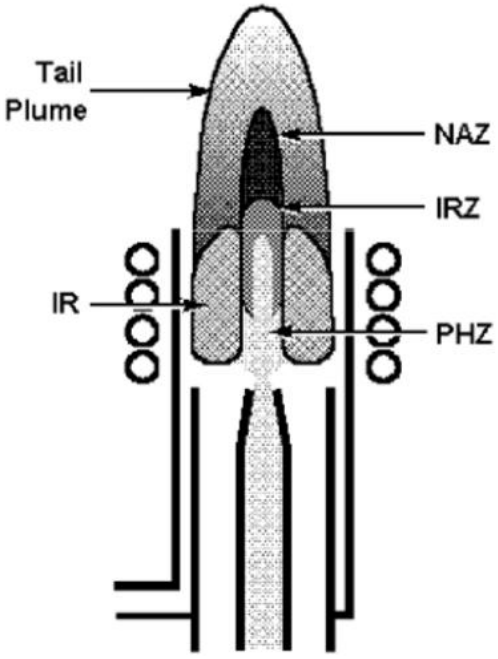
Günümüzde optik emisyon spektrometresi için kullanılan indüktif eşleşmiş plazma boşalımı 1970'lerde Velmer'in açıkladığıyla çok büyük benzerlikler taşır (Şekil 1.6.). Argon gazı, kuars veya diğer uygun maddelerden yapılmış iç içe geçmiş üç borudan ibaret olan bir torcun içine yönlendirilir. Yükleme bobini olarak adlandırılan bakır bir bobin torcun ucuna çevrelenmiştir ve radyo frekans jeneratörüne bağlanmıştır (Boss ve Fredeen 2006).



Şekil 1.6. ICP torcunun yandan görünüşü ve çalışması A. Torch içerisine argon gaz akışı, B. Yükleme bobinine radyo frekansının uygulanması, C. Bakır bobinden çıkan kıvılcımla argondan serbest elektronların oluşumu, D. Serbest elektronların radyo frekansı etkisiyle hızlandırılması sonucunda iyonlaşmaya yol açarak plazma oluşumu, E. Aerosol halindeki örneğin plazmaya verilişi (Boss ve Fredeen 2006)

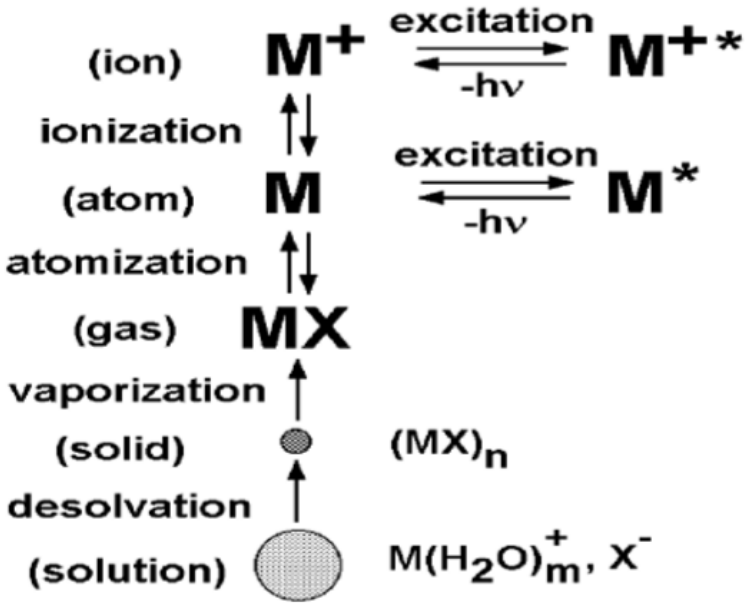
Radyo frekans gücü (700-1500 Watt) yükleme bobinine uygulandığında bobin içinde, veya oscillate, jeneratörün frekansıyla ilgili bir hızda ileri geri hareket eder.ICP cihazlarının çoğunda bu frekans genellikle 27-40 MHz dolayındadır. Bobin içindeki akımın bu radyo frekans titreşimi torcun ucundaki alanda ayarlanabilir bir elektrik ve magnetik alana neden olur. Argon gazının torcun içinde dönmeye başlamasıyla, argon atomlarından elektron açığa çıkmasına neden olacak bir kıvılcım uygulanır. Ardından bu elektronlar magnetik alan tarafından tutulur ve hızlandırılır. Böylece bir bobin kullanarak elektronlara ilave enerji verilmesi indüktif eşleşme olarak bilinir. Bu yüksek enerjili elektronlar sırayla daha fazla elektron açığa çıkararak diğer argon atomlarıyla çarpışırlar. Argon gazının bu çarpışma iyonlaşması bir zincir reaksiyon halinde devam eder, gaz argon atom, elektro ve iyonlarına parçalanır, bu indüktif eşleşmiş plazma boşalımı olarak bilinir. RF enerjisi sürekli indüktif eşleşme süreci içinden geçirilir ve torc ile yükleme bobini içinde ICP boşalımı sürdürülür.

ICP boşalımı; çok yoğun, parlak beyaz ve gözyaşı damlası şeklinde görülür. Şekil 1.7. bu boşalımın bir kesitini göstermektedir. Koirtyohann farklı bölgeler için farklı kısaltmalar yapmıştır. Yükleme bobininden plazmanın olduğu yere indüktif enerji transferinin gerçekleştiği bölge indüksiyon bölgesi (IR-induction region) olarak bilinir. Argondan yayılan beyaz ışık da bu bölgeden yayılır. İndüksiyon bölgesine ve plazmanın merkezine örneğin gönderilmesini sağlaması ICP'ye eşsiz analitik yetenekler sağlar.



Şekil 1.7. ICP'de kullanılan plazma içerisindeki bölgeler (Boss ve Fredeen 2006)

Örneklerin çoğu ICP'ye sıvı olarak verilir, sisleştiriciden geçirildikten sonra bir sis olarak. Örnek aerosolü iç (veya sisleştirici) argon akışıyla plazmanın merkezine taşınır. Bu noktada ICP boşalımının birkaç fonksiyonu vardır. Şekil 1.8'de bir örnek damlası plazmaya erişildiğinde gerçekleşen olayları göstermektedir.



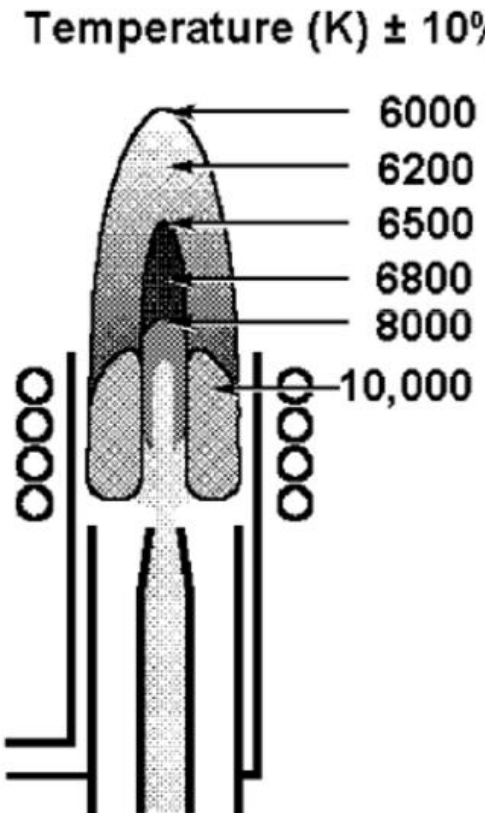
Şekil 1.8. Plazma şartlarında gerçekleşen olaylar (Boss ve Fredeen 2006)

Yüksek sıcaklık plazmasının ilk fonksiyonu çözücüyü aerosolden uzaklaştırmaktır, desolvatlaşma, genellikle örnek mikroskopik tuz parçacıkları halinde kalır. Ardından tuz parçacıkları gaz içinde belli moleküllere parçalanır (vaporization), ve sonra atomlara ayrışırlar (atomization).Bu işlemlerin çoğu genelde Şekil 2.3'de gösterilen ön ısıtma bölgesinde (PZE-preheating zone) olur, atomik absorpsiyon spektrometresinde kullanılan alev ve fırında da aynı işlemler gerçekleşir. Örnek aerosolleri desolvatlaştırıldığında, buharlaştırıldığında ve atomlaştırıldığında plazmanın bir ya da iki fonksiyonu kalır. Bu fonksiyonlar uyarma ve iyonlaştırmadır. Bir atom veya iyonun karakteristik ışınını yayması için elektronlarından birinin bir uyarılma işlemi ile daha yüksek bir enerji seviyesine çıkması gerekir. Bazı elementler için iyonlaşma da gerekebilir çünkü elementlerin çoğu uyarılmış iyonlar tarafından ICP'den yayılan en güçlü emisyon çizgilerine sahiptir. Uyarılma ve iyonlaşma işlemi genellikle başlangıç ışıma bölgesinde(IRZ-initial radiation zone) ve normal analitik bölgede (NAZ-normal analytical zone) olur. Tipik olarak analitikemisyonlarının ölçüldüğü bölge NAZ bölgesidir.

ICP'de uyarılma ve iyonlaşmanın mekanizması hala tam olarak anlaşmamasına rağmen ICP'deki uyarılma ve iyonlaşma işlemlerinin çoğunun enerjili elektronlar ile

analitik atomlarının çarpışmasının bir sonucu olarak ortaya çıktığına inanılmaktadır. Bu işlemlerde argon iyonunun rolüyle ilgili spekülasyonlar da vardır. Her durumda diğer emisyon teknikleri üzerine ICP'nin asıl avantajı farklı örnek tiplerinde geniş bir aralıkta bulunan elementlerin tekrarlanabilir analizi, atomlaşma, uyarılma, buharlaşma ve iyonlaşma verimliliğidir.

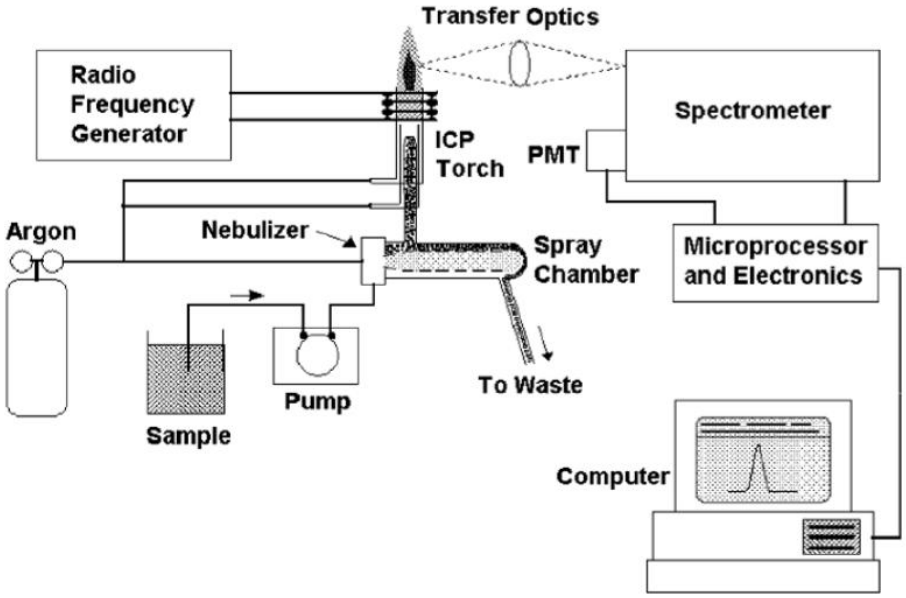
ICP'nin alev ve fırın tekniklerine en büyük üstünlüklerinden biri de plazma içindeki yüksek sıcaklıklardır. Şekil 1.9'da ICP'nin farklı bölgeleri için yaklaşık sıcaklıklar gösterilmektedir. Alev ve fırında üst sıcaklık 3300 K civarındayken plazma merkezindeki gaz sıcaklığı 6800 K'dir. Üstelik iyileştirilmiş uyarılma ve atomlaşma verimlilikleri ile ICP'nin daha yüksek sıcaklıkları alev ve fırında bulunan kimyasal girişimlerin çoğunu azaltır veya ortadan kaldırır.



Şekil 1.9. Plazmadaki sıcaklık bölgeleri (Boss ve Fredeen 2006)

ICP-OES'de örnek genellikle cihazın içine bir sıvı akışıyla taşınır Cihazın içinde sıvı sisleştirme olarak bilinen bir işlemle aerosole dönüştürülür. Örnek aerosolleri plazma tarafından çözücüsünün uzaklaştırılacağı, buharlaştırılacağı, atomlaştırılacağı, uyarılacağı ve/veya iyonlaştırılacağı plazmaya taşınır. Uyarılmış atom ve iyonlar; bir

yayarlar. Işınlar tayin edilir ve analizci için konsantrasyon bilgilerini vermek üzere elektrik sinyallerine dönüştürülür. Şekil 1.10'da ICP-OES cihazının genel bir görünüşü verilmiştir.

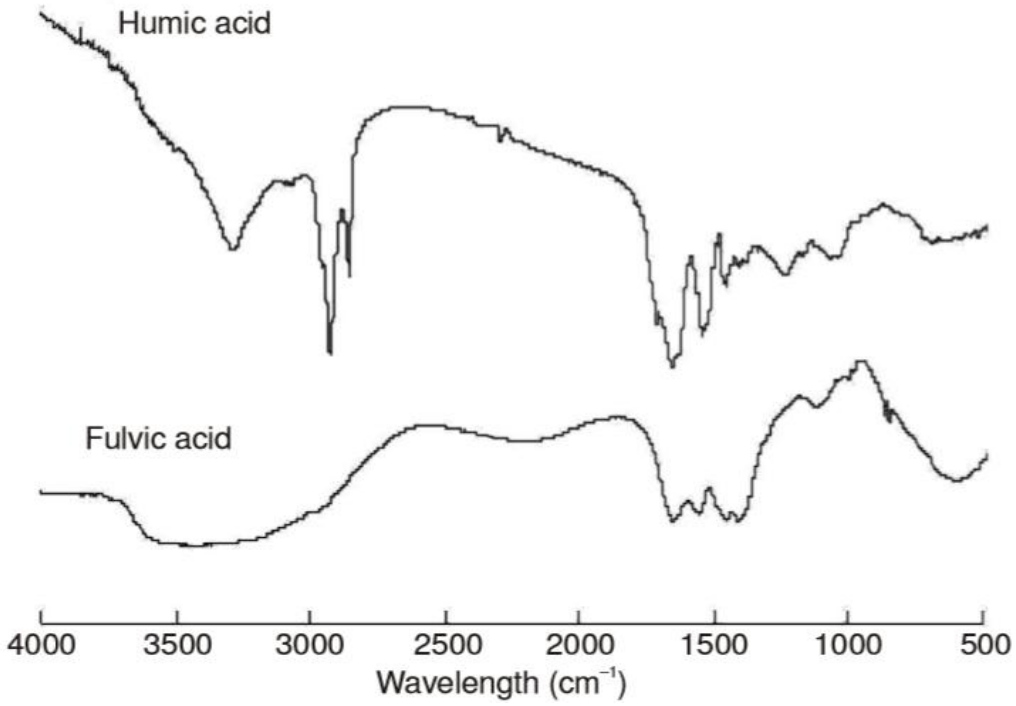


Şekil 1.10. ICP-OES cihazının şematik gösterimi (Boss ve Fredeen 2006)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Hümik asit doğada pek çok kaynakta ve değişik miktarlarda bulunmakla birlikte tez çalışmaları kapsamında yapılan literatür tarama çalışmalarında hümik asit kaynağı olarak atıksu arıtma tesisi çamurları göz önüne alınmıştır.

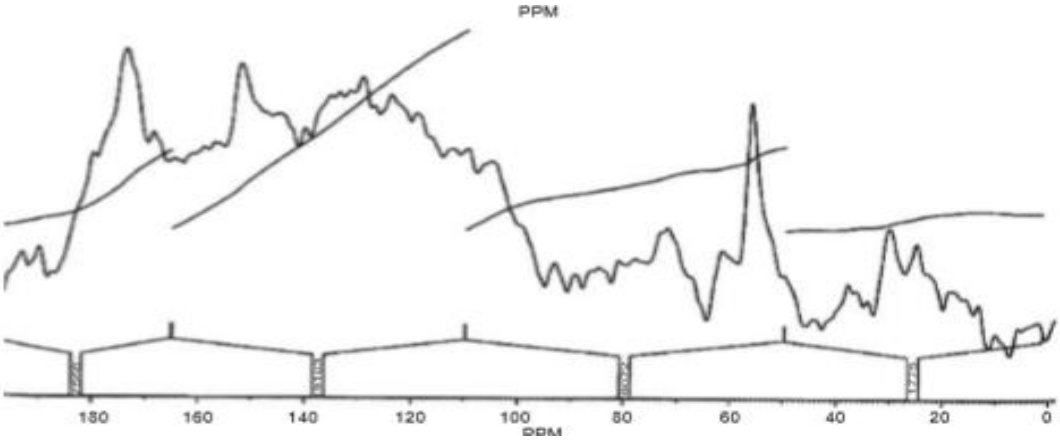
Çin'de biyolojik arıtma yöntemlerinin de uygulandığı bir atıksu arıtma tesisinden elde edilen çamurdan (su miktarı %98, pH değeri 7.1, askıda katı madde miktarı 19.6 g/L ve uçucu askıda katı madde miktarı 10.3 g/L) ultrafiltrasyon fraksiyonlandırma yöntemi ile hümik ve fulvik asit elde edilerek karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen hümik asit miktarı, fulvik asit miktarının 8 katından daha fazladır. Fulvik asidin daha fazla oksijenli fonksiyonel grup içerdiği, hidrokarbon içeriğinin, alifatik ve aromatik yapıların daha düşük miktarda olduğu moleküler ağırlık dağılımının hümik aside göre çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Elde edilen hümik asidin elementel analiz içeriği de araştırılmış olup %C=46.79±2.40, %H=7.89±0.78, %N=5.55±0.62 olarak belirlenmiştir (Li ve ark. 2013). Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) kullanılarak elde edilen hümik ve fulvik asidin moleküler yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Atık su arıtma çamurundan ultrafiltrasyon fraksiyonlandırma yöntemi ile elde edilen hümik ve fulvik asidin FT-IR spektrumu (Li ve ark. 2013)

Bari/İtalya'da geleneksel biyolojik arıtmaya uğramış ve ardından aerobik stabilizasyon işlemine tabi tutulmuş atıksu arıtma çamuru (kuru madde miktarı 16.4 g/kg, pH:6.9, elektriksel iletkenlik 3.2dS/m, toplam organik karbon 384.7 g/kg, toplam azot 31.6 g/kg, Cu 254.3 mg/kg, Zn 682 mg/kg, Cd 18.3 mg/kg, Pb 40.3 mg/kg) elde edilen hümik asit metal bağlama kapasitesi floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonalrı ile etkileşim sonrasında hümik asidin floresans şiddetinde azalma olduğu belirlenmiştir. Metal iyonlarının, hümik aside bağlanma kapasitesi hesaplanmış ve Pb(II)> Cu(II)> Cd(II)> Zn(II) olarak hesaplanmıştır (Plaza ve ark. 2006).

Morokko/Fas'ta anaerobik stabilizasyon sonrası elde edilen atıksu arıtma çamurundan hümik asit eldesi öncesinde serbest yağlar kloroform-metanol ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmıştır. Sonrasında 0.1 M NaOH ekstraksiyonu işlemi ile hümik asit elde edilerek yapısal değişiklikleri incelenmiştir. Elde edilen yağı uzaklaştırılmış hümik asidin elementel analiz içeriği de araştırılmış olup %C=51.14, %H=6.45, %N=6.10, %O:36.31 olarak belirlenmiştir. 6 ay bekleme işlemi sonrası hümik asit dönüşümü yapılmış olan çamurun 13C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumu da alınmıştır (Şekil 2.2) (Amir ve ark. 2005). Aynı araştırmacıların bir başka çalışmasında ise atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asidin yapısal özelliklerinin FT-IR, elemental analiz, 13C NMR gibi enstrümental yöntemlerle incelendiği bir başka çalışmada, elde edilen hümik asidin eterleşmiş periferal uzun zincir lipidik, peptidik ce karbonhidrat benzeri bileşenlerden oluşan bir kimyasal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir(Amir ve ark. 2004).



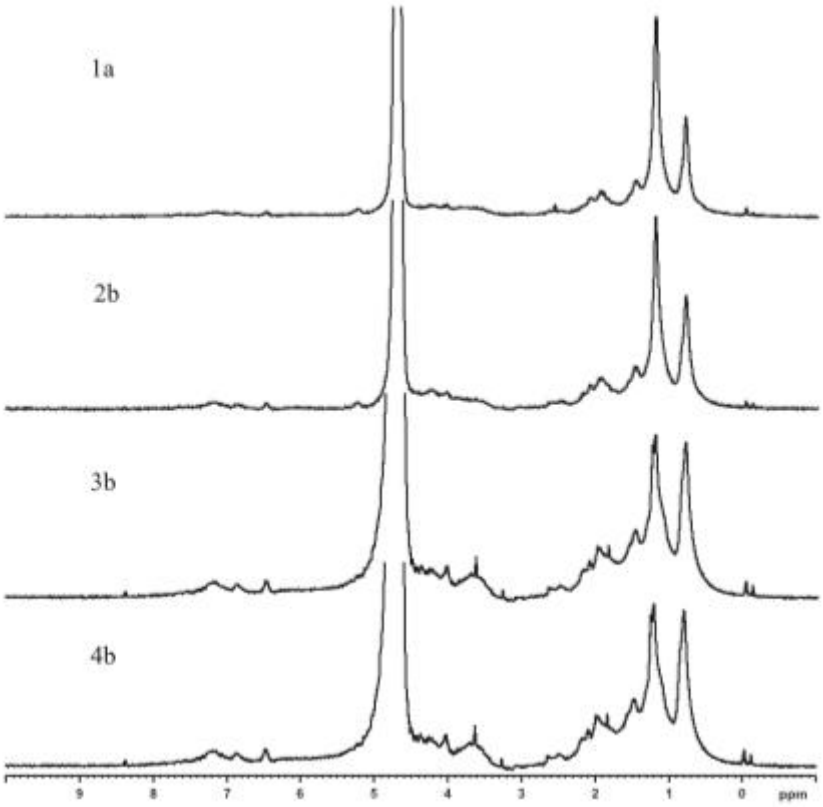
Şekil 2.2. Yağı uzaklaştırılmış hümik asidin 13C NMR spektrumu (Amir ve ark. 2005)

Yapısal tayin mümkün olmamakla birlikte molekül yapı tahminine yönelik yapılan değerlendirmeler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Yağı uzaklaştırılmış hümikasidin 13C NMR spektrumu değerlendirilmesi(Amir ve ark. 2005)

Sinyal, ppm	Tahmini kimyasal yapı
0-50	Alkil zincirdeki parafinik C
50-110	O ve N sübstitüe alifatik C
110-130	Sübstitüe olmamış aromatik C
130-145	C sübstitüe aromatik karbon
145-160	O veya N sübstitüe aromatik karbon
160-200	Karboksilik karbon, ester veya amid

Polonya'da 4 ayrı şehirdeki atıksu arıtma çamurundan ayrı ayrı elde edilen hümik asitler elementel analiz ve 1H NMR ile incelenmiştir. Nitrifikasyon ve denitrifikasyon işleminin uygulanıp uygulanmamasına bağlı olarak %N miktarında değişiklik gözlemlenmekle birlikte C, H ve O miktarları literatür ile uyumludur. 4 farklı hümik asidin 1H NMR spektrumları Şekil 2.3'de verilmiştir. 3.6-6.5 ppm arasında gözlemlenen pik N veya O atomlarına bağlı hidrojenler olduğu ve 4.3-3.2 ppm'lik kaymalar olduğu gözlemlenmiştir (Polak ve Sulkowski 2006).



Şekil 2.3. Polonya'da 4 farklı şehir atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asidin 1H NMR spektrumları (Polak ve Sulkowski 2006)

İspanya'da aerobik ve anaerobik olmak üzere iki farklı stabilizasyon prosedürüne uğramış atık su arıtma çamurundan elde edilen hümik asitler in elementel analiz içeriği, hümik asit miktarı doğada en fazla olan leonardite ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Aerobik ve anaerobik olmak üzere iki farklı stabilizasyon prosedürüne uğramış atık su arıtmaçamurundan elde edilen hümik asitlerin elementel analiz içeriği

Hümik asit kaynağı	%C	%H	%N	%O	C/H	C/N	O/H
Aerobik stabilizasyon çamuru	61.1	7.2	8.0	23.7	8.5	7.6	3.3
Anaerobik stabilizasyon çamuru	59.7	7.9	8.2	24.3	7.6	7.3	3.1
Leonardite	60.0	3.5	1.4	35.0	16.9	42.0	10.0

Atıksu arıtma çamuırundan hümik asit eldesi için uygulanan bazik esktroksiyon işlemine alternatif olarak Sephadex jel fraksiyonlandırma kolonları ile elde edilen hümik asitlerin peptidik zincir ve periferik lipidik yapılar taşıyan lignin benzeri yapıda olduğu belirlenmiştir (Amir ve ark. 2003).

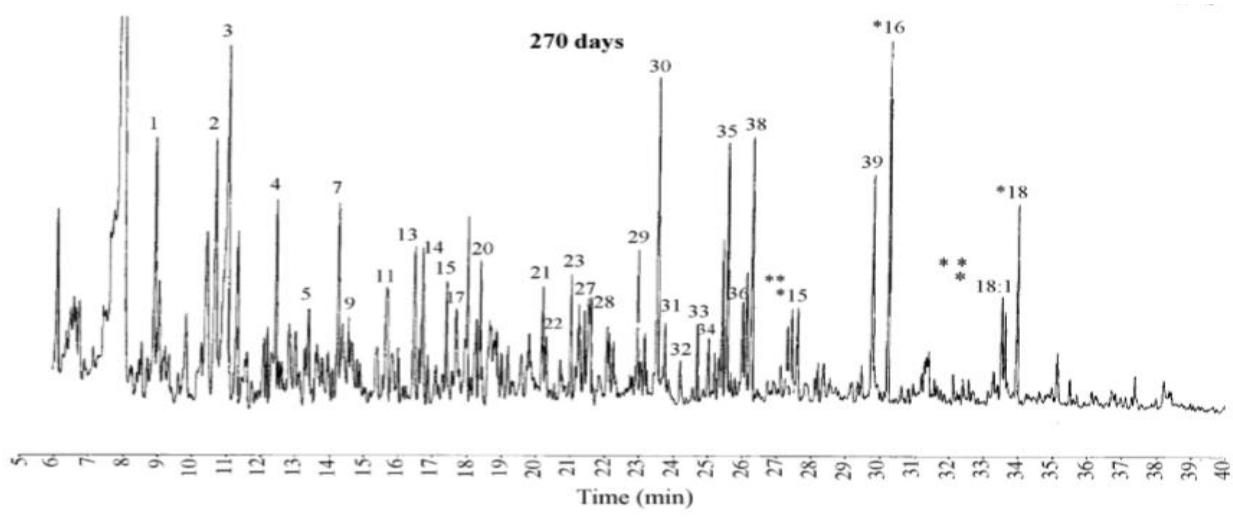
Atıksu arıtma çamurunun bazik ekstraksiyon ve ultrafiltrasyon işlemine tabi tutulması ile elde edilen hümik asidin molekül ağırlığının 50 kDa üzerinde olduğu belirlenmiştir. En iyi NaOH miktarı ise 0.1 mol/L olarak belirlenmiştir. Anaerobik parçalanma sırasında organik maddelerin parçalanmasından dolayı hümik asiten oluşan çözünmüş organik karbonunun fulvik asitten oluşma oranının %60'dan fazla olduğu belirlenmiştir (Li ve ark 2014).

Atıksu arıtma çamuru, hayvan dışkısı kaynaklı gübre ve solucan gübresinden elde edilmiş olan hümik asitlerin yapısı FT-IR, 1H ve 13C NMR ile incelenmiş olup aynı kimyasal yapıya sahip oldukları ancak aktif fonksiyonel grupları farklı miktarlarda içerdikleri belirlenmiştir (Deiana ve ark. 1990).

Atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asidin kimyasal bileşiminin belirlenmesi amacıyla termokemoliz hücreli gaz kromatografisi- kütle spektrometri (GC-MS) ile

yapılan analiz çalışmalarından elde edilen kromatogram Şekil 2.4'de verilmiştir. Sonuçlara göre hümik asit biyopolimerik yapısı içerisinde yağ asidi metil esterlerinin tespit edilmiş olması ölmüş mantar, alg ve mikroorganizma varlığını açıkça göstermektedir. Tespit edilen diğer ana bileşenler 4-metoksitoluen, 1-metoksi-4-vinil benzen, 4-metoksibenzenaldehit, 4-metoksi asetofenon, 4-metoksibenzoik asit metil ester, 3-(4-metoksiffenil)-propionik asit metil ester, 3-(4-metoksiffenil)-2-propenoik asit metil ester, 1,2-dimetoksibenzen, 4-etil-2-metoksifenol, 2-metoksi-5-vinilfenol, 3,4-dimetoksibenzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzoik asit metil ester, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-propan-2-on, 1-(3,4-dimetoksifenil)-etanon, 3,4-dimetoksibenzoik asit metil ester, 2-(3,4-dimetoksifenil)-2-propenoik asit metil ester, 2,6-dimetoksifenol, 3,4,5-trimetoksi benzaldehit, 1,2,3-trimetoksi-5-propilbenzen, 3,4,5*trimetoksiasetofenon, 2,6-dimetoksi-4-propenilfenol, 3,4,5-trimetoksibenzoik asit metilester, 4-metoksifenol, 2-metoksi-4-metilfenol, 4,5-dimetoksibenzen-1,3-diol, 1,4-dimetoks-2-metilbenzen, 2-hidroksi-5-metilasetofenon, 1,2,4-trimetoksibenzen, 2-hidroksi-3-izopropil-6-metilsiklohekzil-2-enon, 5-allil-2-metoksifenol, izoftalik asit, 1,4-dimetoksi-2,3,5,6-tetrametilbenzen, 1-(3,5-dimetoksifenil)-propan-2-on, 1-metil-2,5-propilidindio olarak özetlenebilir (Amir ve ark. 2006).

"



Şekil 2.4.Hümik asidin termokemoliz hücreli GC-MS ile yapılan analiz çalışmalarından elde edilen kromatogram

3.MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihaz ve Kimyasallar

Tez süreci boyunca yapılan deneysel çalışmalar Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Kimyasal Analiz Laboratuvarı'nda ve DİSKİ Su – Atıksu Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hgçözeltileri High Purity Standards-Charleston; SC. Standards marka ve 1000 µg mL^{-1}derişimdeki sertifikalı standartlardan hazırlanmış olup daha düşük konsantrasyondaki çözeltiler saf su ile seyreltilme ile elde edilmiş ve polietilen deney tüleri içerisinde buzdolabında saklanmıştır. Deneylerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir.

Tartım amacıyla Denwer marka analitik hassas terazi kullanılmış olup çözeltilerin pH değeri Mettler Toledo marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür.Sıcaklık, pH ve iletkenlik ölçümlerinde Thermo marka Orion 5 star portatif çoklu ölçüm cihazı, çöken madde miktarı tayininde VITLAB marka Imhoff hunileri, belirli sıcaklıkda ısıtma ve kurutma işlemlerinde Binder marka etüv, askıda katı madde tayininde Milipore marka filtrasyon düzeneği, nem tayininde Precisa HA300 nem tayin cihazı, kül tayininde MIPRO marka kül fırını, biyokimyasal oksijen ihtiyacı tayininde Oxitop marka WTW OC 100 marka cihaz (indikatör olarak N-allylthiourea, %1'lik sulu çözeltisi kullanıldı).

Çamur örneklerinin metal analizleri öncesinde çözünürleştirilmesi amacıyla sıcaklık ve basınç kontrollü mikrodalga fırın kullanılmıştır (Berghof MWS3, Germany). Yaklaşık 1.0 g örnek tartım sonrası HCl:HNO_3 (1:1, v/v) ile Çizelge 3.1'de verilen sıcaklık programı ile çözünürleştirildi.

Çizelge 3.1. Mikrodalga fırın için sıcaklık program

	Basamak			
	1	**2**	**3**	**4**
T, C	90	120	150	90
Ta, k[a]	5	5	5	5
Zaman, dk[b]	5	5	2	5

[a] Bekleme zamanı
[b] Ardışık iki sıcaklık arasındaki zaman

Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg konsantrasyonları indüktif eşleşmiş plazma optic emisyon spektrometresi ile ölçülmüştür (ICP-OES; Perkin Elmer Optima 2100 DV). ICP-OES cihazının çalışma şartları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. ICP-OES deneysel çalışma şartları

Parametre	
RF gücü, W	1450
Plazma gaz akış hızı, L dk^{-1}	15
Yardımcı gaz akış hızı, L dk^{-1}	0.2
Nebulizer gaz akış hızı , L dk^{-1}	0.8
Örnek akış hızı , L dk^{-1}	1.5
Görüntüleme modu	Aksiyal
Okuma	Pik alanı
Kaynak gecikme zamanı, s	15
Okuma gecikmesi, s	50
Tekrar	3
Zemin düzeltme	2 noktalı manuel düzeltme
Sprey çemberi	Scott tipi
Nebulizer	Çapraz akış gem tipi
Dedektör	CCD
Purge gazı	Azot
Shear gazı	Hava
Gas	Argon
Analitik dalga boyları	Pb 220.353 nm
	Cd 228.804 nm
	Cr 267.716 nm
	Cu 327.393 nm
	Ni 231.604 nm
	Zn 206. 200 nm
	Hg 194.168 nm

Atık su numunelerinde rutin parametreler olarak biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam azot, toplam fosfor, toplam fosfat, NH_4^+,NH_4-N, NO_3, NO_3-N, NO_2, NO_2-N, kül, iletkenlik, atıksu sıcaklığı, pH, askıda katı madde (AKM), toplam kuru madde (TKM), çamur hacmi, çamur hacim indeksi, organik asit, kireç, çözünmeyen katı madde (ÇKM)parametrelerinin analizi HACH DR2800 cihazı ile yapıldı. NH_4-N ve NH_4^+ analizi için sırasıyla 2-47 mg/L ve 2.5-60 mg/L lineer çalışma aralığında LCK303 ve 1-12 mg/L ve 1.3-15 mg/L lineer çalışma aralığında LCK305 kitleri, kimyasal oksijen ihtiyacı tayini için sırasıyla 15-150 mg/L ve 100-2000 mg/L lineer çalışma aralığında LCK514 ve LCK 314 kitleri, NO_3-N ve NO_3 analizi için sırasıyla 0.25-13.5 mg/L ve 1-60 mg/L lineer çalışma aralığında LCK339 kiti, NO_2-N ve NO_2 analizi için sırasıyla 0.6-6 mg/L ve 2-20 mg/L lineer çalışma aralığında LCK342 kiti, PO_4-P ve PO_4 analizi için sırasıyla 0.5-50 mg/L ve 1.5-15 mg/L lineer çalışma aralığında LCK348 kiti, PO_4-P ve PO_4 analizi için sırasıyla 2-20 mg/L ve 4.5-45 mg/L lineer çalışma aralığında LCK350 kiti, toplam organik karbon analizi için sırasıyla 2-65 mg/L lineer çalışma aralığında LCK380 kiti, toplam organik karbon analizi için sırasıyla 2-65 mg/L lineer çalışma aralığında LCK380 kiti, toplam azot analizi için sırasıyla 5-40 mg/L ve 20-100 mg/L lineer çalışma aralığında LCK238 ve LCK338 kitleri,

3.2.Örnekleme

Atıksu arıtma çamuru örnekleri DİSKİ, İleri Biyolojik Atıksu Artıma Tesisinden (Eski Mardin yolu, 7. Km, Dicle Nehri kenarı) temin edilmiştir. Tesiste belirlenen 6 farklı noktadan alınan örneklerden 3 tanesi sıvı iken 3 tanesi de çamur şeklinde biokatıdır.

1. Tesis girişi (sıvı)
2. Ön çökeltme havuzu çıkışı (sıvı)
3. Tesis çıkışı (sıvı)
4. Ham çamur (çürüme öncesi, biokatı)
5. Çürümüş çamur (dekantör öncesi, biokatı)
6. Stabilize çamur (biokatı)

Tesisin havadan çekilmiş görüntüsü Şekil 3.1'de verilmiştir.



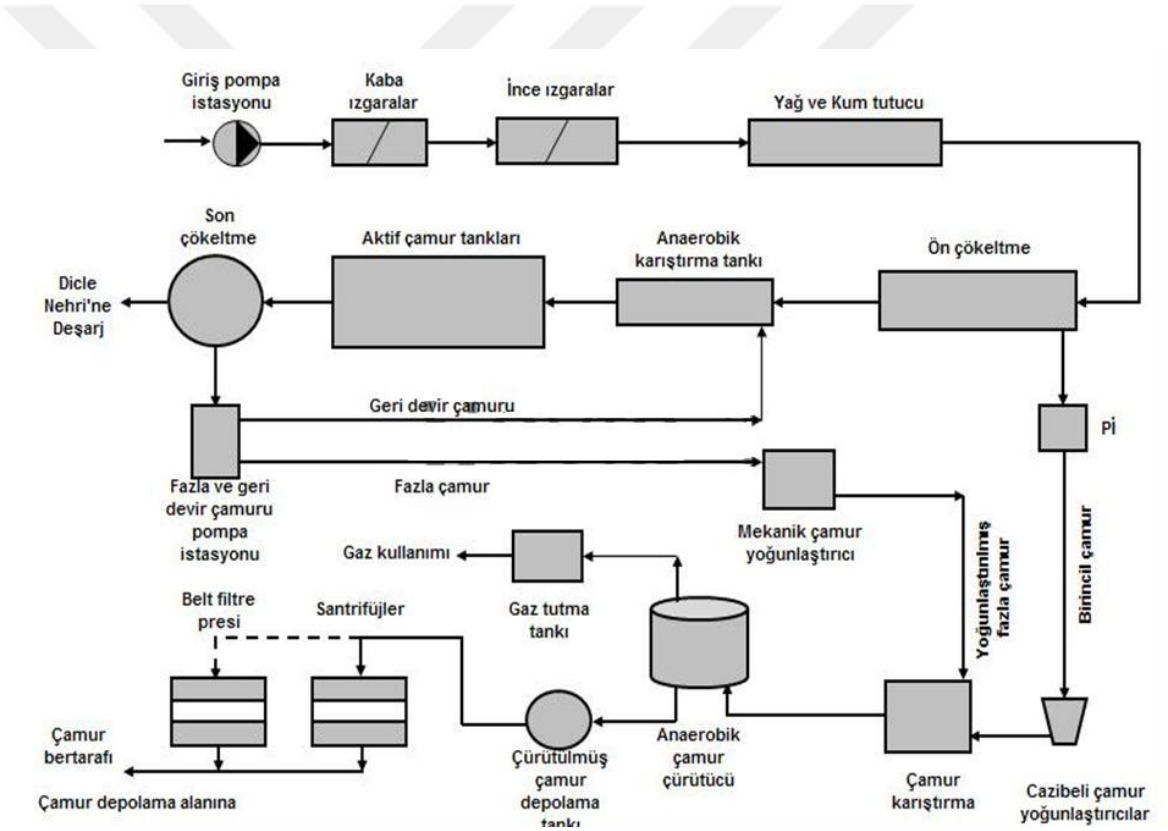
Şekil 3.1. İleri Biyolojik Atıksu Artıma Tesisinin havadçan çekilmiş görüntüsü

Atıksu arıtma tesisinde yer alan ana üniteler ve bu ünitelerin içerdikleri alt üniteler aşağıda sıralanmıştır.

1. Fiziksel arıtma ürünleri
    - Giriş pompa istasyonu
    - Kaba ızgara
    - İnce ızgara
    - Havalandırmalı kum ve yağ tutucu
    - Ön çökeltim havuzları
2. Biyolojik arıtma ürünleri
    - Bio-fosfor havuzları
    - Havalandırma havuzları
    - Çökeltim havuzları

3. Geri devir ve fazla çamur terfi merkezi
4. Çamur arıtma üniteleri
    - Çamur havuzu
    - Çamur yoğunlaştırıcı
    - Digester
    - Santrifüj dekantör ünitesi

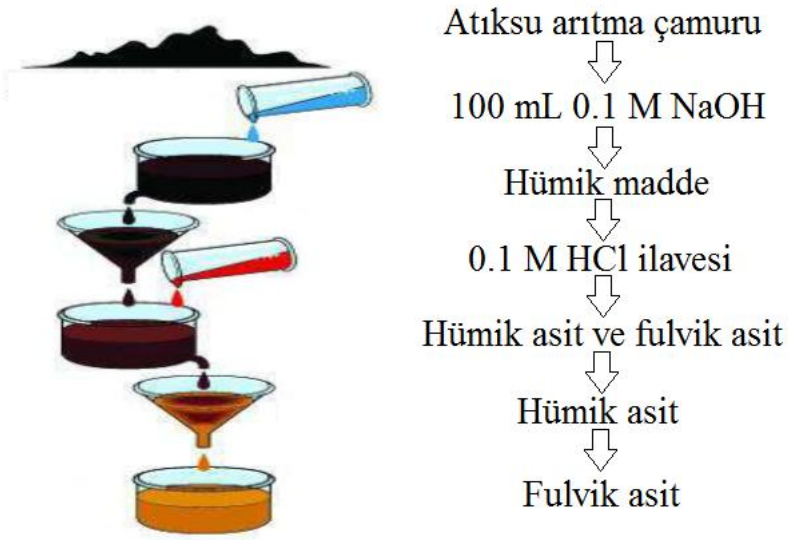
Biyolojik arıtma tesisisin proses aşamaları ise Şekil3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Biyolojik arıtma tesisisin proses aşamaları

3.3. Atıksu Arıtma Çamurundan Hümik Asit Eldesi

Ham çamur (çürüme öncesi), çürümüş çamur (dekantör öncesi) ve stabilize çamur örneklerinden hümik asit eldesi için iki farklı deneysel yöntem uygulandı. Bunlardan ilki belirli sıcaklıkta etüv içerisinde bekletilerek yapılan oksidasyon işlemi, diğeri ise oksidasyon işlemine tabi tutmadan direk olarak hümik asit eldesidir. Deneysel akış şeması Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Atıksu arıtma çamurundan hümik asit eldesi için uygulanan deneysel işlemler

Oksidasyon işlemi uygulanan örnekler için yaklaşık 100 g çamur örneğinin nemi uçurulduktan sonra kalan katı madde etüvde 100 ℃'de 24 saat oksidasyona uğratıldı . Süre sonunda okside edilmiş çamur örneği üzerine 100 mL 0.1 M NaOH ilave edilerek 70 ℃'de 10 saat karıştırıldı. Süspansiyon, 6000 devirde 5 dak santrifüjlendirilerek sonra dekantasyonla elde edilen hümik asitli çözelti erlene alınarak 0.1 M HCl ile titre edilerek hümik asit çöktürüldü. Çökmenin tamamlanması için süspansiyon 6000 devirde 5 dak santrifüj edildi. Hümik asit kısmı çökelekte kalırken, fulvik asit kısmı ise çözelti olarak ayrıldı. Elde edilen hümik asit, 105 ℃'de 5 saat kurutulartak sabit tartıma getirildi.

Oksidasyon işlemi uygulanmayan örneklerde ise ; etüvde 100 ℃'de 24 saat oksidasyon işlemi uygulanmadan direk olarak bazik ekstraksiyon işlemi uygulandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Atıksu Analiz Sonuçları

Atıksu, DN2000 mm çaplı betonarme bir boru hattı ile tesise alınmakta ve hemen girişte by-pass hattı ile pompa giriş kolektörü olarak ikiye ayrılmaktadır. By-pass hattı direkt olarak Dicle Nehrine doğru inşa edilmiştir.Boruların herbiri için, seçilen kapasite:4230 m^3/saat, seçilen yüksek basınç: 6-7.31 mss'dir. Tesiste ön çökeltim amacıyla 4 adet havuz kullanılmakta olup, birim hacimleri 2160 m^3/adet'tir.

Tez kapsamında çamurun elde edildiği atıksuyun rutin parametreleri olarak biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam azot, toplam fosfor, toplam fosfat, NH_4^+,NH_4-N, NO_3, NO_3-N, NO_2, NO_2-N, kül, iletkenlik, atıksu sıcaklığı, pH, askıda katı madde (AKM), toplam kuru madde (TKM), çamur hacmi, çamur hacim indeksi, organik asit, kireç, çözünmeyen katı madde (ÇKM), bakımından yapılan analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Diski atıksu arıtma tesisinin faklı noktalarından alınan atıksuyun fizikokimyasal analizsonuçları

31.12.2004 Tarih ve 25687 Sayılı Resmi Gazete Tablo 21.4: Sektör: Evsel Nitelikli Atıksular(Sınıf 4: Kirlilik Yükü Ham BOİ Olarak 6000 Kg/Gün'den Büyük, Nüfus > 100000)												A2 Limit	
Parametre	**Birim**	**A1**	**ÖÇÇ**	**A2**	**D1**	**D2**	**D3**	**D4**	**H1**	**H2**	**GDÇ**	**2h**	**24h**
BOİ	mg/l	240	160	7	X	X	X	X	X	X	X	X	25
KOİ	mg/l	767	414	31	X	745	980		X	X	X	X	125
Toplam azot	mg/l	38.7	39.4	11.7	X	X	X	X	X	X	X	X	10
Toplam fosfor	mg/l	4.7	4.3	0.82	X	X	X	X	X	X	X	X	1
Toplam fosfat	mg/l	14.5	13.0	2.5	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NH_4^+	mg/l	30.7	X	1.9	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NH_4-N	mg/l	23.8	X	1.5	X	X	X	X	X	X	X	X	2
NO_3	mg/l	3.8	X	35.4	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NO_3-N	mg/l	0.8	X	8	X	X	X	X	X	X	X	X	5
NO_2	mg/l	0.92	X	1.1	X	X	X	X	X	X	X	X	X
NO_2-N	mg/l	0.28	X	0.30	X	X	X	X	X	X	X	X	0,5
Kül	%	X	X	X		68.3	57.4		71	70	7	X	X
İletkenlik	µs/cm	930	971	816	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Atıksu suıcaklığı	°C	8.7	9.0	9.6	X	24.5	24.5	24.5	21	21	21	X	X
pH	-	7.6	7.7	7.9	X	7.0	6.8		7.0	7.0		X	6-9
AKM	mg/l	468	196	16	X	X	X	X	X	X	X	X	35
AKM	g/l	X	X	X	X	X	X	X	7.0	6.1	7.2	X	X
TKM	g/l	X	X	X	X	23.9	3.4		X	X	X	X	X
Çamur Hacmi	ml/l	X	X	X	X	X	X	X	660	600	1000	X	X
Çamur Hacim İndeksi	%	X	X	X	X	X	X	X	94	98	139	X	150
Organik Asit	mg/l	X	X	X	X	132	130	X	X	X	X	X	X
Kireç	ml	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
ÇKM	ml/l	30	7	0	X	X	X	X	X	X	X	X	X

31.12.2004 Tarih ve 25687 Sayılı Resmi Gazete Tablo 21.4: Sektör: Evsel Nitelikli Atıksular(Sınıf 4: Kirlilik Yükü Ham BOİ Olarak 6000 Kg/Gün'den Büyük, Nüfus > 100000)													
Parametreler	Birim	BELT1	BELT2	BELT3	BELT4	BELT5	DBÇ	HÇ	DGÇ	DÇÇ(%)	DSS	GDÇ	OV
TKM	g/l	39.1	29.1	31.8			19.5	3.7	35.9	24.2			
Kül	%	X	X	X	X	X	71.0	X	69.8	65.9	X	X	X

Açıklamalar : A1: Giriş Analiz Kabini, A2: Çıkış Analiz Kabini, ÖÇÇ:Ön Çökeltim Çıkışı, D1-D2-D3-D4: Digester Sirkülâsyon 1-2-3-4, H1-H2: Havalandırma 1-2, GDÇ: Geri Dönen Çamur,Belt Press 1-2-3-4-5, DGÇ: Dekantör Giriş Çamuru, DÇÇ: Dekantör Çıkışı Çamuru, DBÇ: Digester Besleme Çamuru HÇ:Ham Çamur Ünitesi DSS:Digester sentrat suyu OV:overflow suyu

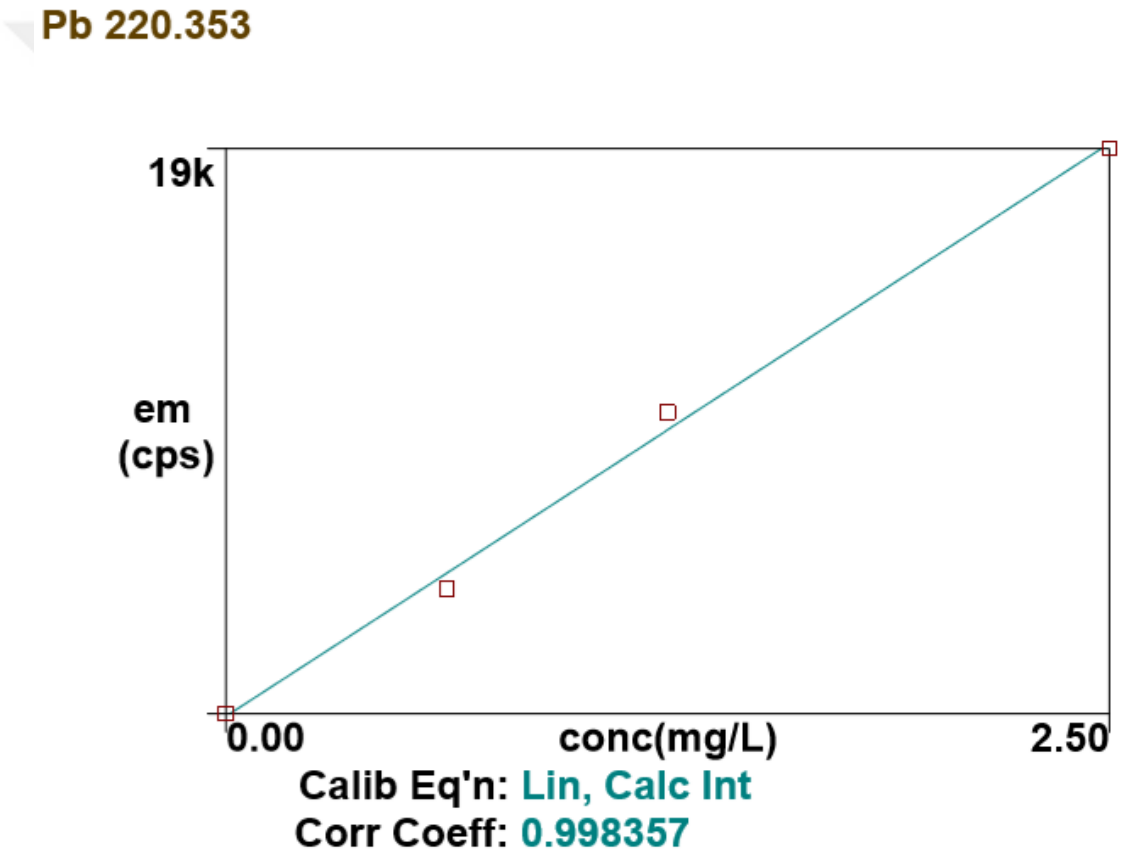
Not : A1, ÖÇÇ ve A2 numuneleri 24 saatlik kompozit numuneye aittir, diğer numuneler ise anlık alınmıştır

4.2. Atıksu Arıtma Çamurunun Kimyasal Bileşiminin ICP-OES ile İncelenmesi

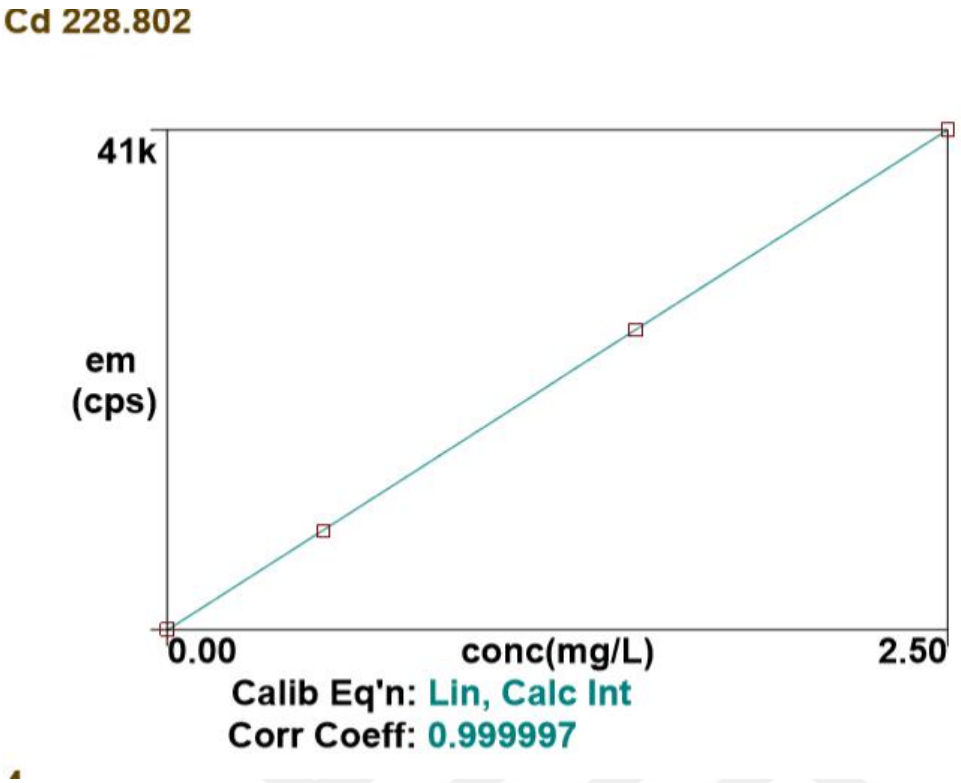
4.2.1. ICP-OES Kalibrasyon Çalışmaları

Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg elementlerinin 0.1-2.5 mg/L derişim aralığında hazırlanankalibrasyon çözeltilerinin emisyon değerleri ICP-OES ile ölçülerek lineer kalibrasyon eşitlikleri elde edilmiştir.

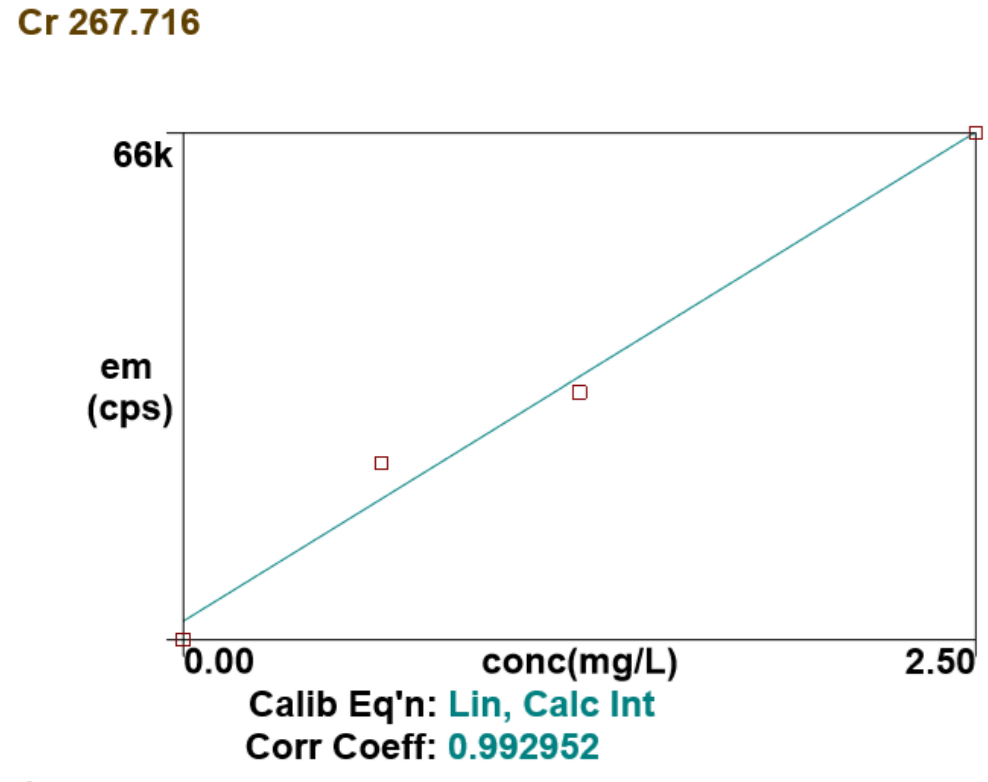
Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg elementlerine ait lineer kalibrasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4.1-7'de verilmiştir.



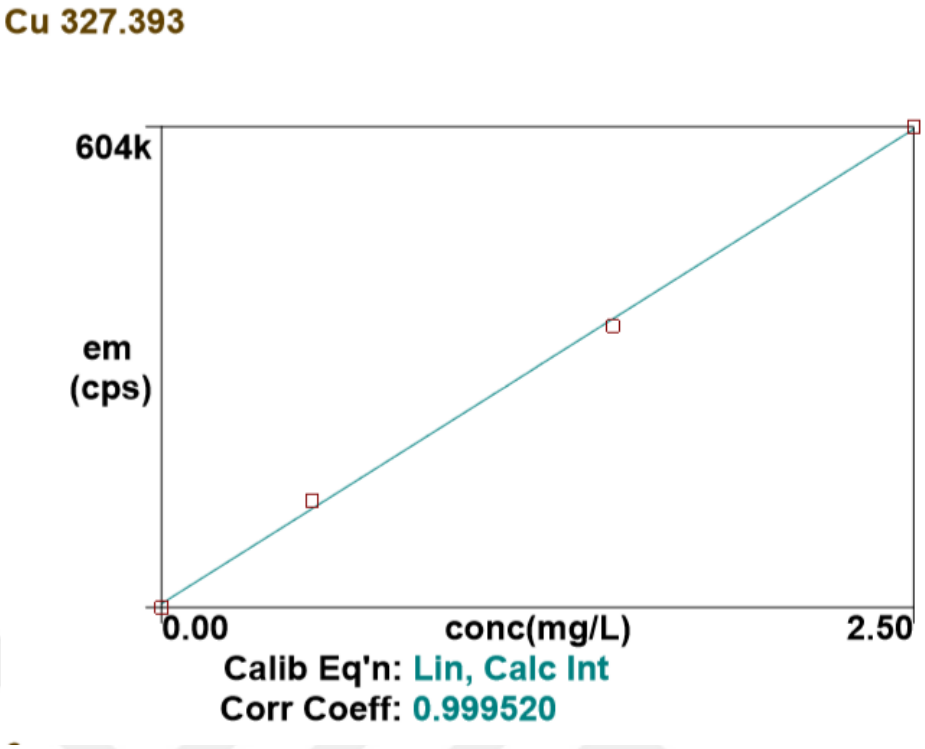
Şekil 4.1. ICP-OES ile elde edilen Pb kalibrasyon grafiği



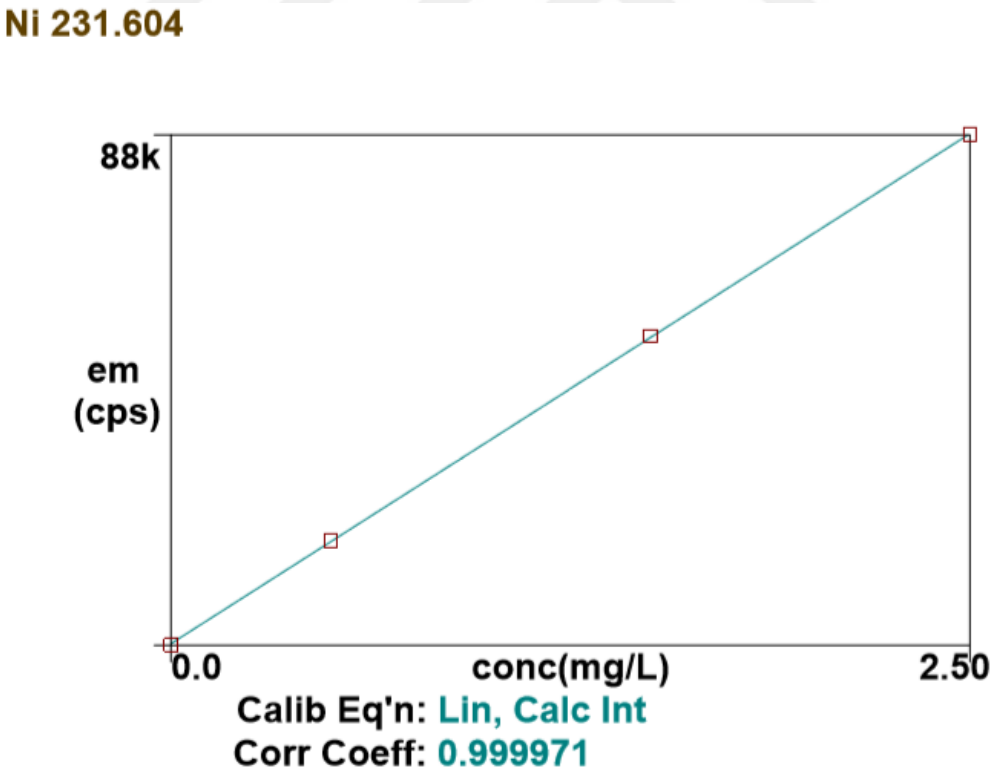
Şekil 4.2. ICP-OES ile elde edilen Cd kalibrasyon grafiği



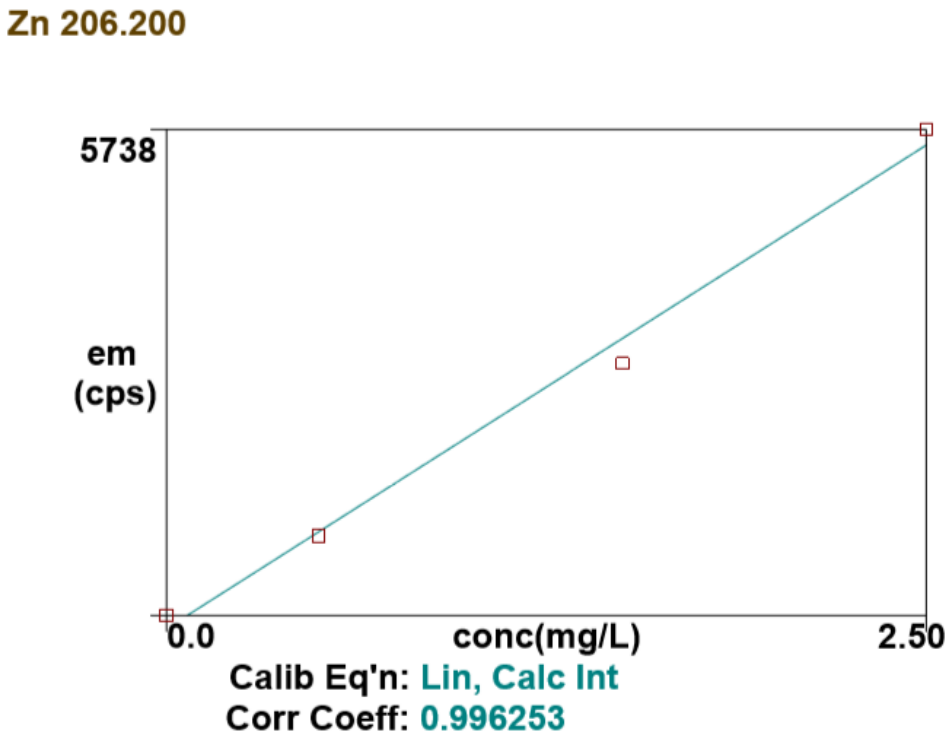
Şekil 4.3. ICP-OES ile elde edilen Cr kalibrasyon grafiği



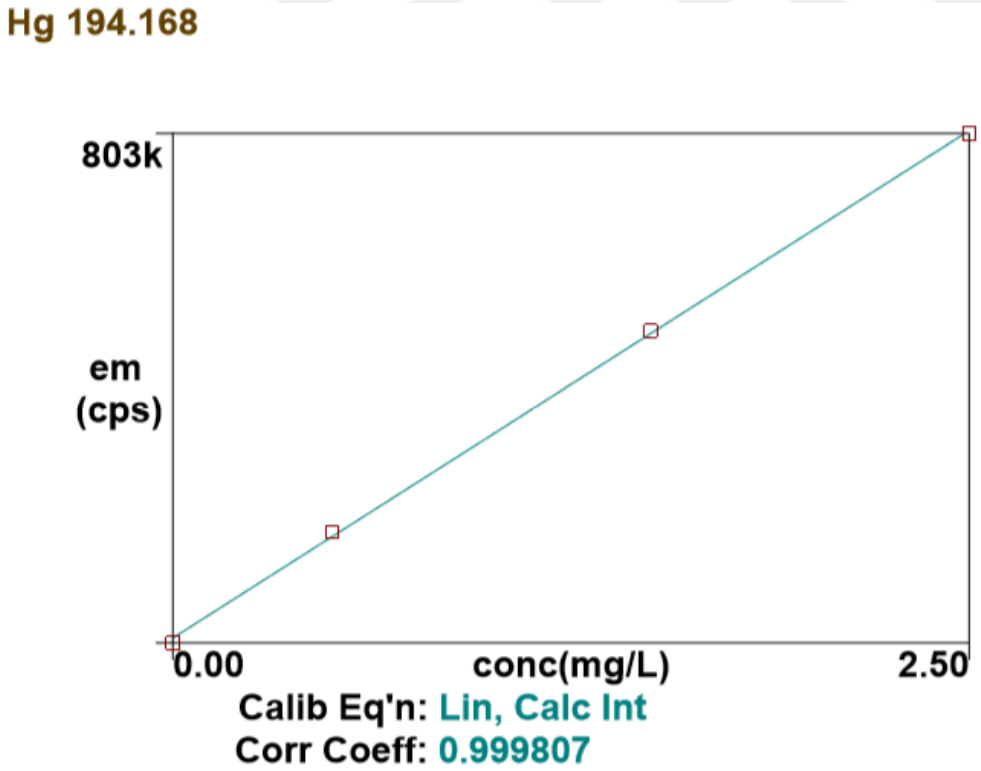
Şekil 4.4. ICP-OES ile elde edilen Cu kalibrasyon grafiği



Şekil 4.5. ICP-OES ile elde edilen Ni kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6. ICP-OES ile elde edilen Zn kalibrasyon grafiği



Şekil 4.7. ICP-OES ile elde edilen Hg kalibrasyon grafiği

4.2.2. ICP-OES ile Yapılan Ölçüm Sonuçları

Atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asit içerisindeki Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg elementlerine ait ICP-OES analizleri sonucunda elde edilen analitiksel özellikler eğim, kayma, korrelasyon katsayısı (r^2), gözlenebilme sınırı-limit of detection (LOD), tayin limiti-limit of quantification (LOQ) Çizelge 4.2'de verilmiştir. LOD (limit of detection-gözlenebilme sınırı) ve LOQ (limit of quantification-tayin sınırı) 3(sd)/m ve 10(sd)/m ; sd: standart sapma, m:eğim, formulünden hesaplandı.

Çizelge 4.2. Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg elementlerine ait ICP-OES analizleri sonucunda elde edilen analitiksel özellikler

Element	**Aralık**	**Eğim**	**Kayma**	**r^2**	**LOD** µg/L	**LOQ** µg/L
Pb	0.1-2.5 mg/L	19180	-87.2	0.9983	4.1	13.5
Cd	0.1-2.5 mg/L	162400	-42.9	0.9999	3.8	12.5
Cr	0.1-2.5 mg/L	63870	2449.0	0.9929	1.6	5.3
Cu	0.1-2.5 mg/L	476700	4690.2	0.9995	0.9	3.0
Ni	0.1-2.5 mg/L	43920	296.1	0.9999	1.9	6.3
Zn	0.1-2.5 mg/L	5707	-153.5	0.9962	1.1	3.6
Hg	0.1-2.5 mg/L	7518	53.4	0.9998	4.5	15

4.3. Atıksu Arıtma Çamuru Analiz Sonuçları

Atıksu arıtma işlemi sırasında oluşan atıksu arıtma çamurunun toplam katı madde içeriği %76.01 olarak belirlenmiştir. Atıksu arıtma çamuru (ham çamur) fiziksel kimyasal ve biyolojik parametre analiz sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Atıksu arıtma çamuru (ham çamur) fiziksel, kimyasal ve biyolojik parametre analiz sonuçları

Parametre	Birim	Sonuç
Pb	mg/kg	25.8
Cd	mg/kg	0.92
Cr	mg/kg	71.6
Cu	mg/kg	124.7
Ni	mg/kg	43.7
Zn	mg/kg	1227
Hg	mg/kg	<0.2
AOX	mg/kg	<57
C/N	-	6.9
DEHP	mg/kg	3.9
İletkenlik	µS/cm	4340
LAS	mg/kg	81.1
NPE	-	<0.76
PAH	mg/kg	< 0.05
PCB	mg/kg	<0.004
PCDD/F	ng/kg	33
pH	-	6.96
Toplam N	mg/kg	14736
Toplam P	mg/kg	3860
Toplam katı madde	%	74.1
Yanma kaybı	%	67.9
Organik madde	%	34.76
E.coli	EMS/g	16000

Atıksu arıtma çamurdan elde edilen eluata ilişkin fiziksel kimyasal ve biyolojik parametre analiz sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Analiz edilen parametrelerin sonuçları karşılaştırmalı olarak Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik kapsamında belirtilen sınır değerler ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Resmi Gazete 2010a).

Çizelge 4.4. Atıksu arıtma çamurundan elde edilen eluata ilişkin fiziksel, kimyasal ve biyolojikparametre analiz sonuçları

Parametre	**Birim**	**Sınır değer**	**Sonuç**
Pb	mg/L	1.0	<0.004
Cd	mg/L	0.1	<9.0E-4
Cr	mg/L	1.0	0.06
Cu	mg/L	5.0	0.019
Ni	mg/L	1.0	0.18
Zn	mg/L	5.0	0.42
Hg	mg/L	0.02	0.011
Sb	mg/L	0.07	0.038
As	mg/L	0.2	0.018
Ba	mg/L	10.0	0.61
F^-	mg/L	15	1.63
Cl^-	mg/L	1500	65.3
Mo	mg/L	1.0	0.11
Se	mg/L	0.05	0.02
SO_4^{2-}	mg/L	2000	512
Toplam çözünmüş madde	mg/L	6000	3921
Çözünmüş organik karbon	mg/L	80	2105

4.4. Hümik Asit Eldesi

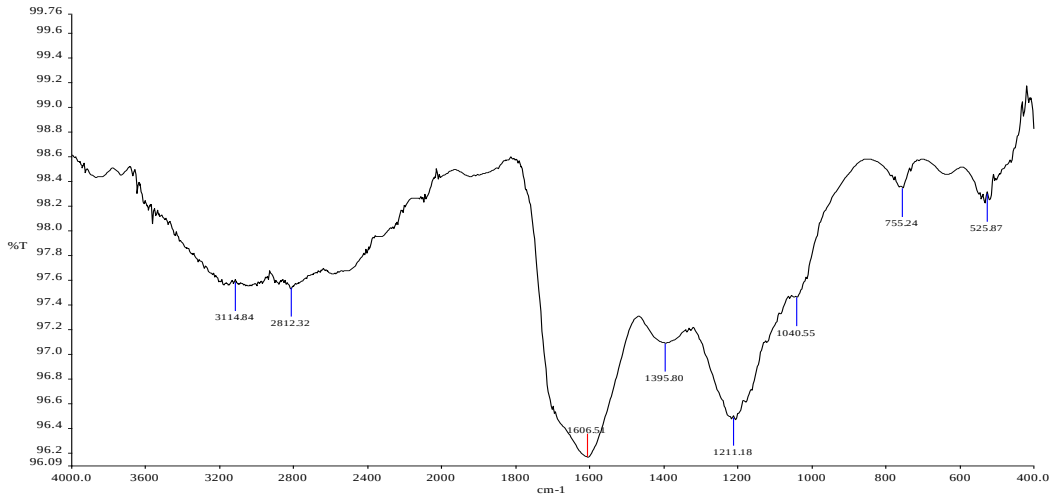
Proses üzerinde 3 tanesi sıvı, 3 tanesi s,spansiyon olmak üzere 6 ayrı örnek alınmış olup katı örnekler hümik aside dönüştürülmüştür. Atıksu arıtma çamurlarından hümik asit elde edilmesi sırasında oksidasyon işleminin etkisini araştırmak amacıyla ikiye ayrılan çamur örneklerinin bir kısmından oksidasyon işlemine tabi tutularak, kalan kısmından ise oksidasyon işlemi uygulanmadan hümik asit elde edilmiştir. Atıksu arıtma çamuru örneklerinden elde edilen hümik asit miktarları Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Prosesin farklı noktalarından alınan atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asit miktarları

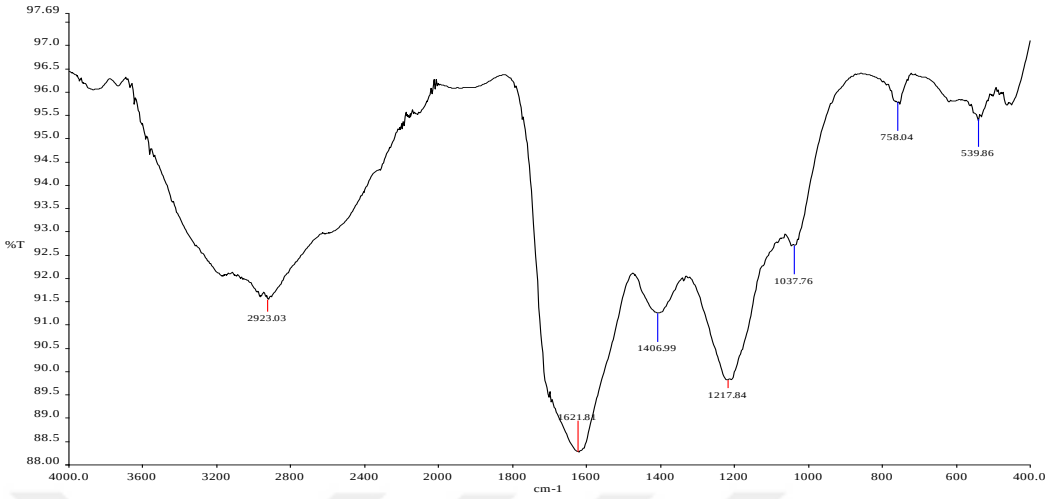
	Numune	Hümik asit, %
Oksidasyon uygulanmamış çamur	Ham çamur (çürüme öncesi)	3.5
	Çürümüş çamur (dekantör öncesi)	2.8
	Stabilize çamur	3.2
Oksidasyon uygulanmış çamur	Ham çamur (çürüme öncesi)	30
	Çürümüş çamur (dekantör öncesi)	20
	Stabilize çamur	4.8

4.5.Hümik Asidin FT-IR ile Karakterize Edilmesi

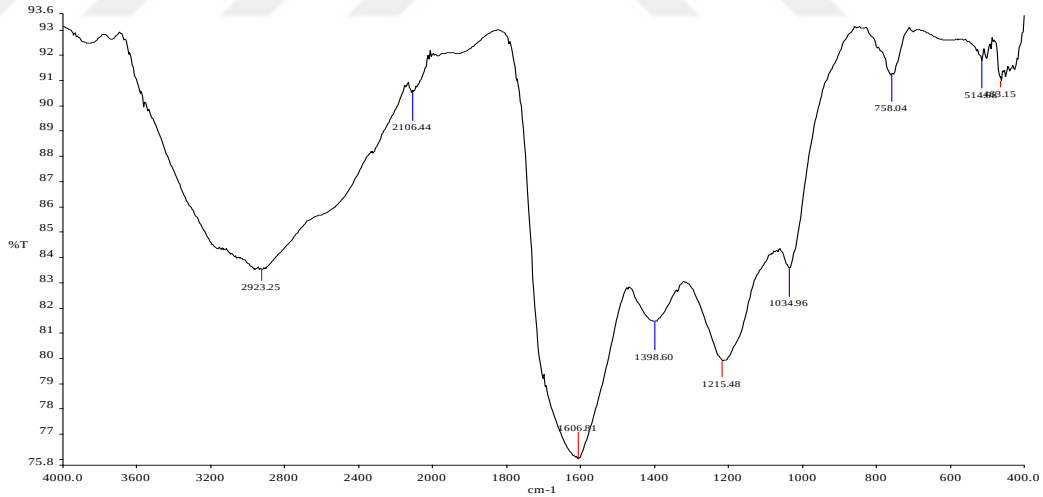
Yapısal değişiklikleri incelemek amcacıyla ham çamurdan (çürüme öncesi), çürümüş çamurdan (dekantör öncesi) ve stabilizeçamurdan elde edilmiş olan hümik asitlerin FT-IR spektrumları alınmıştır. Sonuçlar sırasıyla Şekil 4.8, 4.9. ve 4.10.'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Ham çamurdan (çürüme öncesi) elde edilmiş hümik asitin FT-IR spektrumu



Şekil 4.9. Çürümüş çamurdan (dekantör öncesi) elde edilmiş hümik asitin FT-IR spektrumu



Şekil 4.10. Stabilize çamurdan elde edilmiş hümik asitin FT-IR spektrumu

Oksidasyon işlemine tabi tutulmuş atıksu arıtma çamurlarından elde edilen hümik asitlerin Şekil 4.8-10'da verilen FT-IR spektrumları incelendiğinde 31114 cm^{-1} bölgesinde çıkan geniş pikin H-bağlı N-H gruplarının yanı sıra H-bağlı alkol, fenol ve organik asit yapılarındaki -OH'lardan kaynaklandığı, 2812 cm^{-1} 'de çıkan pikin alkil yapısından kaynaklanan C-H gerilmesine ait olduğu, 1606 cm^{-1}civarındaki pikin olası amid, keton ve kinon gruplarında yer alan aromatik ve olefinik amitlerdeki C=C, C=O titreşimlerinden oluştuğu, 1600 cm^{-1} 'de çıkan pikin aromatik C=C, COO^-, $-CH_3$ bağ titreşimlerinden dolayı oluştuğu, amit yapısından kaynaklı bandın 1395 cm^{-1}'de pik verdiği, fenolik OH ve COO^-, $-CH_3$ bağ titreşimlerinden dolayı 1400 cm^{-1}civarında ayrı bir pik şeklinde oluştuğu, 1211 cm^{-1}civarındaki pikin amit veya aromatik eter yapısından dolayı, 1040 cm^{-1}'de gözlenen pikin ise karbonhidrat ve aromatik eterlerden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır.

Atıksu arıtma çamurundan elde edilen hümik asitlere ait kaydedilen FT-IR spektrumları, literatürde sunulan spektral verilerle karşılaştırılmıştır. Yapılan değerlendirmelere göre, elde edilen hümik asit yapısal açıdan literatürde sunulan hümik asit yapıları ile örtüşmektedir (Amir ve ark. 2005; Polak ve Sulkowski 2006).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez kapsamında Diyarbakır Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Atık Su Arıtma tesisinden elde edilen atıksu arıtma çamurundan hümik asit elde edilmesi ve elde edilen hümik asidin ve atıksu arıtma çamurunun kimyasal özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla tesis prosesinden tesis girişi, ön çökeltme havuzu çıkışı, tesis çıkışından sıvı örnekler ile birlikte çürüme öncesi, dekantör öncesi ve stabilize çamur olmak üzere katı örnekler alınmıştır.

Tesis girişinden alınan sıvı atıksuyun fizikokimyasal analizleri Çizelge 4.1.'de sunulmuş olup atıksu numunesinde (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam azot, toplam fosfor, toplam fosfat, NH_4^+, NH_4-N, NO_3, NO_3-N, NO_2, NO_2-N, kül, iletkenlik, atıksu sıcaklığı, pH, askıda katı madde (AKM), toplam kuru madde (TKM), çamur hacmi, çamur hacim indeksi, organik asit, kireç ve çözünmeyen katı madde (ÇKM) analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre atıksu, Evsel Nitelikli Atıksular kapsamına girmekte olup bu atıksu uıygulanan biyolojik arıtma ve elektroliz işlemi sonrasında Dicle Nehri'ne deşarj edilebilir niteliktedir.

Tesis bünyesinde uygulanan atıksu arıtma işlemleri sırasında, tesisin farklı noktalarından elde edilen atıksu artıma çamuru, Toprak Kirliliği Kontrol Mevzuatına göre toksik elementler açısından sınır değerleri aşmadığı durumlarda doğaya bertaraf edilmektedir. Bu nedenle tez çalışmaları kapsamında elde edilen atıksu arıtma çamuru ve atıksu artıma çamurundan elde edilen eluat içerisindeki Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg konsantrasyonlarının ölçülmesi yasal bir zorunluluk olduğundan mikrodalga çözünürleştirme işlemi sonrasında sıvı hale getirilen çamur örnekleri ve eluatlar içerisindeki element konsantrasyonları ICP-OES ile ölçülmüştür. Atıksu arıtma çamuru (ham çamur) ve atıksu arıtma çamurundan elde edilen eluat içerisindeki Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn ve Hg konsantrasyonları, mevzuat sınır değerleri ile karşılaştırılmalı olarak Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Atıksu arıtma çamuru (ham çamur) ve atıksu arıtma çamurundan elde edilen eluat içerisindeki toksik elementlerin, mevzuat sınır değerleri ile karşılaştırılması

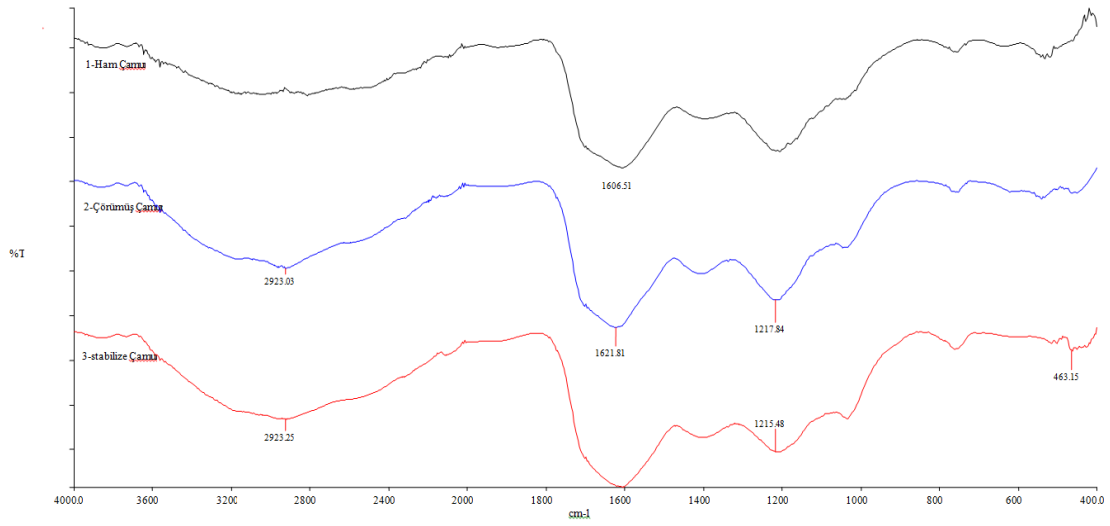
Parametre	Birim	Atıksu arıtma çamuru	Atıksu arıtma çamurundan elde edilen eluat	Mevzuat sınır değeri
Pb	mg/kg	25.8	<0.004	1200
Cd	mg/kg	0.92	<9.0E-4	40
Cr	mg/kg	71.6	0.06	1200
Cu	mg/kg	124.7	0.019	1750
Ni	mg/kg	43.7	0.18	400
Zn	mg/kg	1227	0.42	4000
Hg	mg/kg	<0.2	0.011	25

Çizelge 4.6'da verilen sonuçlar göz önüne alındığında Diyarbakır Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Atık Su Arıtma tesisinden elde edilen atıksu arıtma çamuru, doğaya bertaraf edilebilecek niteliktedir. Bununla birlikte bu atıksu arıtma çamurunun organik madde içeriğinin yüksek olmasından dolayı hümik asit elde edilebilecek potansiyelde olduğu da açıktır.

Tez kapsamında yapılan çalışmaların ikinci bir kısmı olarak atıksu arıtma çamurundan, bazik ekstraksiyon işlemi ile elde edilen hümik maddeler HCl ilavesi ile çöktürüldükten sonra fulvik asitten ayrılarak elde edilmiştir. Organik maddeden hümik asit eldesi sırasında oksidasyon işleminin, hümik asit verimine etkisini incelemek amacıyla alınan çamur örnekleri ikiye ayrılarak bir kısmı oksidasyon işlemine tabi tutulurken bir kısmına ise oksidasyon işlemi uygulanmadan hümik asit elde edilmiştir. Çizelge 4.5'de sunulan sonuçlardan da açıkça görüldüğü gibi oksidasyon işlemi uygulanmadığında en yüksek hümik asit miktarı %3.5 ile ham çamurdan elde edilmiş iken en düşük hümik asit miktarı ise çürümüş çamurdan elde edilmiştir. Ham çamur örneğine oksidasyon işlemi uygulandığında elde edilen hümik asit miktarı uygulama yapılmamış çamura göre 8.57 kat daha fazladır. Çürümüş çamur örneğine oksidasyon işlemi uygulandığında elde edilen hümik asit miktarı uygulama yapılmamış çamura göre 7.14 kat daha fazladır. Stabilize çamur örneğine oksidasyon işlemi uygulandığında elde edilen hümik asit miktarı uygulama yapılmamış çamura göre 1.5 kat daha fazladır.

Hümik asit eldesinde oksidasyon işleminin uygulanması sonrasında elde edilen hümik asit miktarının çok daha yüksek olmasının temel nedeni, oksidasyon işlemi sırasında uygulanan sıcaklığın etkisi ile oluşan kimyasal reaksiyonların, çamurdan hümik asit dönüşümünü arttırmasıdır. Ham çamur içerisindeki hümik asit miktarının, çürümüş çamurdan elde edilen hümik asit miktarından daha fazla olmasının temel nedeni ise çamur kütlesi içerisindeki metan gazının açığa çıkması ile organik yan maddelerin azaldığı şeklinde açıklanabilir.

Atıksu arıtma çamurlarından elde edilen hümik asidin fonksiyonel yapısı FT-IR ile incelenmiş olup karşılaştırmalı spektrum Şekil 4.11'de verilmiştir. Literatür araştırmalarına göre elde edilen hümik asidin fonksiyonel yapısı, literatür ile uyumludur.



Şekil 4.11. Stabilize çamurdan elde edilmiş hümik asitlerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

Stabilize çamur örneklerinden elde edilen hümik asit miktarının diğerlerine göre daha düşük olmasının temel nedeni ise stabilizasyon işlemi sırasında ortama ilave edilen polimerlerden kaynaklı kütle artışı olarak değerlendirilmektedir. Polimer ilavesi yapılmış ve stabilize çamur olarak adlandırılan kısmımda ise sonradan ilave edilen ve maliyetli olan polimerler tekrar kullanılabilir duruma getirilebilir.

Sonuç olarak Diyarbakır Büyükşehir Belediyesi, Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü, Atık Su Arıtma tesisinden elde edilen atıksu arıtma çamuru toksik bileşenlerin konsantrasyonları açısından Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre

sınır değerlerin altında olup hümik asit elde edilmesi amacıyla uygun bir kaynak olarak değerlendirilebilir.

6.KAYNAKLAR

Akgöl, S., Kusvuran, E., Kara, A., Şenel, S., Denizli, A.2006. Porous dye affinity beads for nickel adsorption from aqueous solutions: A kinetic study. ***Journal of Applied Polymer Science,*** 100: 5056-5065.

Aksoy, M. 2000. Beslenme Biyokimyası. Hatipoğlu Yayınevi, Sayfa: 554-561. Ankara.

Akyarlı, A.,Şahin, H. 2005. Arıtma çamurunun Bertarafında Kireç Kullanımı, I. Ulusal Arıtma Çamuru Sempozyumu, 23-25 Mart 2005, İzmir, S. 191200.

Pereira, A.,Amorim, L.İ, Silva, I.G. 2004. Development of methodologies to determine aluminyum, cadmium, chromium and lead in driking water by ET AAS using permanent modifiers. ***Talanta,*** 64(2): 395-400.

Amir, S.,Hafidi, M., Bailly, J., Revel, J. 2003. Characterizationofhumicacids extracted from sewage sludge during composting and of their Sephadex® gel fractions. ***Agronomie, EDP Sciences***, 23 (3): 269-275.

Amir, S.,Hafidi, S., Merlina, S., Hamdi, S., Revel, J. 2004. Elemental analysis, FTIR and 13C-NMR of humic acids from sewage sludge composting.***Agronomie, EDP Sciences***, 24: 13-18.

Amir, S. Hafidi, M., Merlina, S., Revel, J., 2005. Structural changes in lipid-free humic acids during composting of sewage sludge. ***International Biodeterioration & Biodegradation***, 55 (4): 239-246.

Amir, S., Hafidi, M., Lemee, L., Merlina, G., Guiresse, A., Pinelli, E., Revel, J., Bailly, J., Amblès, A. 2006. Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. ***Process Biochemistry***, 41(2): 410-422.

Anonim 1999Humic acid structure and properties. Bio Ag Technologies International West Sacramento, California.

Anonim, 2006a. Humik asitlerin yararları. Erişim: [http://www.izotar.com/teknik10.html] Erişim Tarihi: 04.05.2019

Anonim, 2006b Erişim: [http://www.orfeteknik.com.tr/orta-kutuphane2.html], Erişim Tarihi:02.04.2019

Anirurdhan, A.,Suchithra, T.S., Rijith, P.S. 2008. Amine-modified polyacrylamide–bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions.***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,*** 326: 147-156**.**

Appels, L., Dewil, R., Baeyens, J. 2008, Ultrasonically enhanced anaerobic digestion of sludge.***International Journal of Sustainable Engineering***, 2 (1): 94-104.

ATDSR (United States Agency For Toxic Substances and Disease Registry) 2007. Toxicological Profile for Lead US. Department of Health and Human Services p.582

Baysal, A.1999. Beslenme. Hatipoğlu Yayınevi, Sayfa: 131-147. Ankara.

Baysal, A.2000. Genel Beslenme. 10. Baskı, Hatipoğlu Yayınevi, Sayfa: 45-50. Ankara.

Belce, A. 2002. Mineraller, Editörler: Onat, T., Emerk, K., Sözmen, E.Y., İnsan Biyokimyası, Palme Yayıncılık, 529-537, Ankara

Boss, C.B.,Fredeen, K.J. 2006. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer, 2nd edition, USA

Cafe, M.C., Robb, I.D.1982. The adsorption of polyelectrolytes on barium sulfate crystals. ***Journal of Colloid and Interface Science***, 86: 411-421.

Çalık, O. 2005. Diyarbakır kent merkezindeki içme suyu şebekesi ile konut su depolarının fiziki özelliklerinin bakteriyolojik kirlilik üzerine etkileri. Uzmanlık Tezi, Dicle Üniversites, Tıp Fakültesi Halk Sağlığı Anabilim Dalı Diyarbakır, 16-74.

Çokadar, H., İleri R., İzgi, B. 2003. Nikel(II) iyonunun sulu ortamdan granül aktif karbon (GAK) ile giderilmesi.***Ekoloji Çevre Dergisi,*** 46: 38-42.

David, B.M. 1999. Trace elements. Editörler: A.B. Carl, R.A.Edward , Tietz Textbook of Clinical Chemistry. W. B. Sounders Company, 1029-1055.Philadelphia, USA

Filella, M., Buffle, J., Leeuven, H.P.V. 1990. Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants : Part I. Voltammetry of labile metal—fulvic complexes.***Analytica Chimica Acta,*** 232, 209-223.

Deiana, S.,Gessa, C., Manunza, B., Rausa, R., Seeber, R. 1990. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge. manure and worm compost, ***Soil Science.*** 150: 419-424.

Diyarbakır Atıksu Arıtma Tesisi Çamur Yönetim Planı, Draft Versiyon Türkçe Sunumu, SAFEGE Consulting Egineers, 20.10.2016

Dökmeci, Ġ. 2001. Toksikoloji. Palme Yayıncılık, Sayfa: 333-370, İstanbul.

Ghazy, M.R, Dockhorn, T. and Dichtl, N. 2011. Economic and environmental assessment of sewage sludge treatment processes application in Egypt, Fifteenth International Water Technology Conference, 28-30 May 2011, Alexandria, Egypt.

Habashi, F. 1997. Handbook of extractive metallurgy,Wileyvch, Yayın no:2, Sayfa: 110, Germany

Hernandez, T.,Moreno, J.I., Costa, F. 1988. Characterization of sewage sludge humic substances.***Biological Wastes***, 26: 167-174.

Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. 2004. Metallerin çevresel etkileri. II, ***TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, Metalürji Dergisi***, 136: 46-51.

KESKİN, A. 2007. Kentsel arıtma çamurlarının tarımsal amaçlı kullanımı. Erişim: [http://www.tarimmerkezi.com/yazar_kose.php?hid=2331]. Erişim Tarihi: 15.02.2019.

Kupka, R., Fawzi, W. 2002. Zinc nutrition and HIV infection. ***Nutrition Reviews,*** 60: 6979-6986.

Kolsarıcı, Ö., Kaya, M.D., Day, S., İpek, A., Uranbey, S. 2003. Farklı humik asit dozlarının ayçiçeğinin (Helianthus annuus L.) çıkış ve fide gelişimi üzerine etkileri. Akdeniz Üniversitesi.***Ziraat Fakültesi Dergisi***, 18(2): 151-155

Li, H., Li, Y., Li C.2013. Characterization of humic acids and fulvic acids derived from sewage sludge.***Asian Journal of Chemistry***, 25 (18): 10087-10091.

Huan, Li., Youkang, Li., Shuxin, Z., Chenchen, Li.2014. Extracting humic acids from digested sludge by alkaline treatment and ultrafiltration.***Journal of Materical Cycles and Waste Management***,16:93-100.

Larson, W.E., Susag, R.H., Dowdy, R.H., Clappa, C.E., Larson, R.E. 1974. Use of sewage sludge in agriculture with adequate environmental safeguards, Sludge Handling and Disposal Seminar, 18-19 September 1974, Toronto, Sludge Handling and Disposal Seminar Proceedings, 27-46, Toronto.

Manahan, S.E. 2003. Toxicological Chemistry and Biochemistry, CRC Press, Limited Liability Company (LLC), 3rd edition, Sayfa 198. Netherland.

Maret, W. 1994. Oxidatıve metal release from metallothione in via zincthiol/disulfide interchange,***Proceedings of the National Academy of Sciences,***9: 237-241.

Maureen, M.B. Zinc deficiency and child development. 1998. ***The American Journal of Clinical Nutrition***,68: 464-469.

Zengin, M.,Kaya, Y. 2007. Hümik madde, Türkiye'nin hümik madde potansiyeli ve kullanım alanları, İstanbul Gübre Sanayi A.Ş.

Meng, J., 1998. Spectroscopic Study of organo – clay and humic acid. Doktora Tezi, Wyoming University Department of Chemistry, Laramie, 126.

Murray, A., Horvath, A., Nelson, K.L. 2008. Hybrid life-cycle environmental and cost inventory of sewage sludge: treatment and end use scenarios: acase study from China.***Environment Scienceand Technology,***42: 3163-3169.

Ok, S.S. 2007. Humik maddelerin yapısal özellikleri ve tarımsal önemi. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, Basılmamış Ders Notları, Ankara

Özkan, A.2008. Humik asit içeren toprak düzenleyicilerinin humik asit kapsamlarının uygun yöntemlerle belirlenmesi, Yüskek Lisans Tez, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 96.

Özyazıcı, MA.,Özyazıcı, G., 2012. Arıtma çamurunun toprağın bazı temel verimlilik parametreleri üzerine etkileri. ***Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi,*** 27(2):101-109.

Pandey Pandey, A., S. Pandy, V. Misra, P. N. Vistwanathan, 1999, Chem. Ecol. ,16, 269-282

PETTIT, R.E. 2006. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin. Erişim : [http://humusandcarbon.blogspot.com/2006/04]. Erişim Tarihi: 09.03.2019

Plaza, C.,Brunetti, G., Senesi, N., Polo, A. 2006. Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy.***Environment Science and Technology,*** 40: 917-923.

Polak, J.,Sułkowski, W.W. 2006. Influence of the treatment process on nitrogen content in humic acids extracted from sewage sludge.***Polish Journal of Environmental Studies***, 15: (4), 573-577.

Resmi Gazete, 26 Mart 2010a, Sayı 27533, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik

Resmi Gazete 8 Haziran 2010b, Sayı 27605, Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği

Roxburgh, R., Sieger, R., Johnson, B., Rabinowitz, B., Goodwin S., Crawford G., Daigger G. 2006. Sludge Minimization Technologies-Doing More to Get Less,WEFTEC, Sayfa: 210, Germany.

Schulten, H.R.,Schnitzer, M. 1993. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. ***Naturwissenschaften***, 80: 27-34.

Senesi, N., Brunetti, G., La Ghezza, V. 2002. The effect of organic amendment on native soil humic substances, with emphasis on the use of olive-oil mill wastewaters. Editörler: Lynch,J.M., Schepers, J.S.,Unver,I., Innovative SoilPlant Systems for Systainable Agricultural Practices OECD Publication, 243-263, Paris, France,

Sparks, D.L.İ. 2003. Environmental Soil Chemistry. 2. ed. Academic Press, Sayfa 82San Diego.

Stevenson, F.J. 1982. Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions. WileyInterscience, Sayfa 202, New York.

Sutlon, R., Spotito, G. 2005. Molecular structure in soil humic substances.***Environmental Science Technology***, 39: 90-99.

Tan, H.K. 2004. Humic Matter in Soil and the Environment, Marcel Dekker. Sayfa 190, New York.

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel H.D., Jones E.A. 2003. Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Metcalf and Eddy Inc. McGraw-Hill, Sayfa 120, New York.

Tochiyama, O., H. Yoshino, T. Kubota, M. Sato, K. Tanaka, Y. Niibori, T. Mitsugashitra. 2000. Complex formation of Np(V) with humic acid and polyacrylic acid.***Radiochimica Acta***, 88: 547-552.

Underwood, J.E. 1977. Zinc: Trace elements in human and animal nutrition, AcademicPress, Sayfa:196-237, New York

Valderrama, C., Granados, R., Cortina, J.L., Gasol, C.M., Guillem, M., Josa A. 2013. Comparative LCS of sewage slude valorisation as both fuel and raw material substitude in clinker production.***Journal of Cleaner Production,***51: 205-213.

Yadav, A., Choudhary, P., Kumar, A., Millo, T., Gupto, S..K. 2014. Mercury poisoning: analytical aspects with brief overview.***Journal of Indian Academy of Forensic Medicine***, 36(3): 297-302.

Yalçın, H. Gürü, M. 2002. Su Teknolojisi. Palme Yayıncılık, Sayfa 100, Ankara.

Yensan, M. 1995. İnsan Biyokimyası. Genişletilmiş 7. Baskı, Güneş Kitabevi, Sayfa 644-646, Ankara.

Weggler, K., McLaughlin, M. J., Graham, R. D. 2004. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium.***Journal of Environmental Quality,*** 33 (2): 496–504.

Williams, J.H. 1979. Utilization of sewage sludge and other organic manures on agricultural land, First European Symposium: Treatment and Use of Sewage Sludge, 1315 February 1979, Cadarache, First European Symposium: Treatment and Use of Sewage Sludge Proceedings, 227-242, Cadarache.

Winkler M., 1993. Sewage sludge treatments, ***Chemistry and Industry***, 7: 237-240.

WHO, Concise International Chemical Assessment Document 69, Cobalt and inorganic cobalt compounds,

ÖZGEÇMİŞ

- Adı Soyadı : Halit BİÇİMLİ
- Doğum Yeri : Diyarbakır/Silvan
- Doğum Tarihi : 28.11.1979
- Medeni Hali : Evli
- Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

- Lise : Diyarbakır Atatürk Lisesi(1996-1999)
- Lisans : Dicle Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2001-2006)

Çalıştığı Kurumlar

- Milli Eğitim Müdürlüğü, Ücretli Öğretmenlik-2008
- Erpınar Su Dolum Tesisi-Mesul Müdürlük-2009
- Diyarbakır DİSKİ Genel Müdürlüğü-2011-devam

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ İNTİHAL FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Halit BİÇİMLİ
ÖĞRENCİ NO	15803015
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2015 - 2019
YARIYIL	☐ Güz ☒ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	☒ Yüksek Lisans ☐ Doktora
TEZ KONUSU	DİYARBAKIR ATIK SU ÇAMURLARINDAN HUMİK ASİT ARAŞTIRILMASI VE KİMYASAL ANALİZLER BAKIMINDAN İNCELENMESİ
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	63
BENZERLİK ORANI	%21
RAPORLAMA TARİHİ	14/06/2019

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 75 sayfalık kısmına ilişkin, 14/06/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 21 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐ Kaynakça hariç
☒ Alıntılar dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Halit BİÇİMLİ
21.06.2019

TEZ DANIŞMANI	Prof.Dr. Haluk AYDIN
Doç.Dr. M. Zahir DÜZ	Anabilim Dalı Başkanı
21.06.2019	21.06.2019

Formdaki bilgiler bilgisayar ortamında doldurulmalıdır. El yazısı ile doldurulan formlar geçersiz sayılmaktadır.

KGK-FRM-340/00