

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON YÖNTEMİ İLE İÇME
SULARINDAN ARSENAT GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE GÜLŞEN

DENİZLİ, NİSAN - 2024

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON YÖNTEMİ İLE İÇME
SULARINDAN ARSENAT GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE GÜLŞEN

DENİZLİ, NİSAN - 2024

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

Emre GÜLŞEN

ÖZET

KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON YÖNTEMİ İLE İÇME SULARINDAN ARSENAT GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMRE GÜLŞEN

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, NİSAN - 2024

Arsenik, su kaynaklarında bulunabilen, zararlı etkileri nedeniyle ciddi sağlık sorunlarına yol açabilen doğal bir elementtir. İçme suyu kaynaklarında yüksek seviyelerde bulunan arsenik, insanların yaşam kalitesini ve sağlığını doğrudan etkilemektedir.

Bu tez çalışmasında, içme sularından arsenat giderimi için koagülasyon ve flokülasyon yöntemi değerlendirilmiş olup koagülant madde olarak demir (III) klorür ve demir (III) sülfat kullanılmıştır. Çalışmada, pH değerinin, koagülant madde türü ve miktarıyla başlangıç arsenat konsantrasyonunun arsenik giderim verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç farklı türde polielektrolit kullanımının miktar ve tür olarak arsenat giderim verimine etkisi incelenmiştir.

Çalışmaya göre, demir (III) klorür için optimum pH değeri 7, demir (III) sülfat için optimum pH değeri 8 olarak belirlenmiştir. Koagülant madde miktarı içinse, demir (III) klorür için 50 mg/L, demir (III) sülfat için ise 40 mg/L miktarlarının en etkili giderim oranlarını sağladığı görülmüştür. Bu miktarların üzerindeki artışların giderim verimliliğini önemli ölçüde iyileştirmemiştir. Başlangıç arsenat konsantrasyonunun arsenat giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde, her iki koagülant maddenin kullanımında da yüksek başlangıç arsenat konsantrasyonlarında yüksek verim elde edilmiş olmasına rağmen çalışılan tüm başlangıç arsenat konsantrasyon değerlerinde suda kalan arsenik konsantrasyonu içme sularında izin verilen maximum kirletici seviyesi olan 10 ppb'nin altına düşmüştür. Polielektrolit kullanımında, özellikle katyonik polielektrolitlerin eklenmesiyle, her iki koagülant maddeyle yapılan deneylerde giderim verimliliği önemli ölçüde artmıştır.

Araştırma, koagülasyon ve flokülasyon yönteminin demir bazlı koagülant maddelerin ve polielektrolitlerin kullanımıyla, içme suyundan arsenat gideriminde uygun bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Optimum pH seviyeleri, koagülant madde ve miktarıyla uygun polielektrolitlerin seçimi, içme sularından arsenatın giderilmesinde önemli bir etkinlik sağlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Arsenat, Koagülasyon, İçme Suyu, Demir tuzları

ABSTRACT

REMOVAL OF ARSENATE FROM DRINKING WATER BY COAGULATION AND FLOCCULATION

MSC THESIS

EMRE GÜLŞEN

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

(ADVISOR: PROF. DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, APRIL 2024

Arsenic is a natural element that can be found in water sources and cause serious health problems due to its harmful effects. High levels of arsenic in drinking water directly affect people's life quality and health.

In this thesis, the coagulation and flocculation method was evaluated for the removal of arsenate from drinking water, using iron (III) chloride and iron (III) sulfate as coagulants. The study investigated the effects of pH value, type and amount of coagulant, and initial arsenate concentration on the efficiency of arsenate removal. Additionally, the effect of using three different types of polyelectrolytes— anionic, cationic, and nonionic—on the efficiency of arsenate removal in terms of both quantity and type was examined.

According to the results of the study, the optimum pH value for iron (III) chloride was determined as 7, and for iron (III) sulfate, it was 8. For the amount of coagulant, 50 mg/L for iron (III) chloride and 40 mg/L for iron (III) sulfate were shown to provide the most effective removal rates. Increases beyond these amounts did not significantly improve removal efficiency. In experiments conducted to determine the effect of initial arsenate concentration on removal, both coagulants achieved higher efficiencies with higher initial arsenate concentrations, yet all tested initial arsenate concentration values resulted in residual arsenic levels in the water below the permissible maximum contaminant level of 10 ppb. The use of polyelectrolytes, particularly the addition of cationic polyelectrolytes, significantly increased the removal efficiency in the experiments with both coagulants.

The research was proven that the coagulation and flocculation method, using iron-based coagulants and polyelectrolytes, is a suitable method for arsenic removal from drinking water. The selection of optimal pH levels, coagulant type and amount, along with appropriate polyelectrolytes, was achieved significant efficiency in removing arsenate from drinking water.

KEYWORDS: Arsenate, Coagulation, Drinking Water, Iron Salts

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 TEZİN AMACI	3
2. ARSENİK.....	4
2.1 Arsenik Türleri ve Kimyası	5
2.1.1 Akut Arsenik Toksisitesi.....	10
2.1.2 Kronik Arsenik Toksisitesi	10
2.2 Arseniğin Kaynakları	11
2.2.1 Doğal Arsenik Kaynakları.....	12
2.2.2 Antropojenik Arsenik Kaynakları	13
2.3 Arsenik ile İlgili Standartlar	15
2.4 Arsenik Giderme Yöntemleri.....	17
2.4.1 Oksidasyon Prosesleri	18
2.4.2 Kireçle Yumuşatma.....	19
2.4.3 İyon Değiştirme.....	20
2.4.4 Membran Filtrasyon	22
2.4.5 Adsorpsiyon	24
2.5 Türkiye’deki Su Kaynaklarında Arsenik	26
2.6 Dünya’da Arsenik Problemi	28
2.7 Literatür Araştırması.....	30
3. KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON.....	33
3.1 Koagülasyon ve Flokülasyon	33
3.2 Koagülasyon Mekanizması.....	33
3.2.1 Elektriksel Çift Tabakanın Sıkıştırılması.....	34
3.2.2 Adsorpsiyon ve Yük Nötralizasyonu	34
3.2.3 Adsorpsiyon ve Tanecikler Arası Köprü Oluşumu.....	34
3.2.4 Çökelek İçine Hapsetme	35
3.3 Koagülant Maddeler	35
3.4 Flokülasyon Mekanizması.....	36
3.4.1 Katyonik Polimerler.....	36
3.4.2 Anyonyik Polimerler.....	37
3.4.3 Noniyonik Polimerler.....	37
4. MATERYAL VE METOD	38
4.1 Materyal.....	38
4.2 Deneysel Prosedür	39
4.3 Analitik Yöntem	41
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
5.1 pH Değişiminin Arsenat Giderimine Etkisi	42
5.2 Koagülant Madde Miktarı Değişiminin Arsenat Giderimine Etkisi.....	45
5.3 Başlangıç Arsenat Konsentrasyonunun Arsenat Giderimine Etkisi	49
5.4 Koagülant Yardımcı Maddelerin Arsenat Giderimine Etkisi	52

6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
7. KAYNAKLAR.....	62
8. ÖZGEÇMİŞ.....	73
Yayın Listesi.....	73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: AsO ₂ ⁻ S H ₂ O sistemi için geliştirilen Eh-pH diyagramı, 25°C, 101.3kPa.....	6
Şekil 2.2: Arsenit türlerinin pH değerine bağlı değişim diyagramı	7
Şekil 2.3: Arsenat türlerinin pH'a bağlı değişim diyagramı	8
Şekil 2.4: Doğada Arsenik Döngüsü	11
Şekil 2.5: İyon değiştirme reçinesi	21
Şekil 2.6: Basınçlı membran teknolojiler	23
Şekil 2.7: Adsorpsiyon prosesindeki temel kavramlar	225
Şekil 4.1: Deneysel prosedüre ait görüntüler.....	40
Şekil 5.1: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve 30 mg/L demir (III) klorür kullanımında pH değişiminin, arsenat giderme verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonu üzerine etkisi.....	42
Şekil 5.2: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve 30 mg/L demir (III) sülfat kullanımında pH değişiminin, arsenat giderme verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonu üzerine etkisi.....	43
Şekil 5.3: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve optimum ph değerinde (7) demir (III) klorür miktarı ile arsenat giderim veriminin ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi	466
Şekil 5.4: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve optimum ph değerinde (8) demir (III) sülfat miktarı ile arsenat giderim veriminin ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi	477
Şekil 5.5: Optimum ph değerinde (7) ve 50 mg/L demir (III) klorür kullanılması durumunda farklı başlangıç arsenat konsantrasyonları ile arsenat giderim verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi	50
Şekil 5.6: Optimum pH değeri (8) ve 40 mg/L demir (III) sülfat kullanılması durumunda farklı başlangıç arsenat konsantrasyonları ile arsenat giderim verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi	51
Şekil 5.7: Demir (III) klorür ile birlikte koagülant yardımcı madde kullanımının arsenat giderme verimine etkisi.....	53
Şekil 5.8: Demir (III) sülfat ile birlikte koagülant yardımcı madde kullanımının arsenat giderme verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonuna etkisi.....	55

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Çevresel ortamlarda arsenik konsantrasyonları	4
Tablo 2.2: Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
Tablo 2.3: Çözeltide arsenik türlerinin deprotonlanma reaksiyonları	7
Tablo 2.4: TSE ve farklı kuruluşlar tarafından kabul edilen limit değerler	17
Tablo 2.5: Arsenik giderim yöntemlerinin karşılaştırılması.....	18
Tablo 2.6: Bazı oksidan maddelerin avantajları ve dezavantajları	19
Tablo 2.7: Türkiye’de ölçülen arsenik konsantrasyonları.....	28
Tablo 4.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan musluk suyunun karakterizasyonu	38
Tablo 4.2: Kullanılan ticari koagülant yardımcı maddelerin türü, moleküler ağırlığı ve formu	39

ÖNSÖZ

Bu tezi, içme suyunun güvenliği konusuna olan ilgim ve toplum sağlığına katkıda bulunma arzusuyla hazırladım. Arsenik kirliliği, dünya çapında milyonlarca insanı etkileyen ve ciddi sağlık problemlerine sebep olan bir sorundur. Bu çalışma, bu önemli meseleye dikkat çekmeye çalışmaktadır.

Bu akademik yolculuğumda bana rehberlik eden danışman hocam Prof. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bilgi birikimi ve tecrübesi bu tezin temelini oluşturmuştur. Laboratuvar çalışmalarımnda deneylerin başarıyla tamamlanmasında destek olan Dr. Öğr. Üyesi Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca, her zaman yanımda olan ve bu süreçte bana güç veren ailem Rabia ve Ali GÜLŞEN'e, kardeşim Merve GÜLŞEN'e sevgi ve desteği için minnettarım.

Bu tez, su arıtma teknolojileri alanında koagülasyon ve flokülasyon yöntemlerinin etkinliğini araştırmakta ve arsenik giderimi için yenilikçi yaklaşımlar sunmayı amaçlamaktadır.

Bu tezin hazırlanmasında emeği geçen herkese kalpten teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın su kirliliğiyle mücadelede küçük ama önemli bir adım olmasını diliyorum.

Emre GÜLŞEN

1. GİRİŞ

Yeraltı sularında zararlı kirleticiler olarak tanımlanabilecek florür (F^-), nitrat (NO_3^-) ve arsenik (As) gibi maddelerin mevcudiyeti, yeraltı sularının kullanılabilirliğini oldukça sınırlı bir hale getirmektedir (Karabulut 2022). Bununla birlikte, endüstrileşme faaliyetleri ve doğal kaynaklara yönelik müdahaleler, çevre kirliliğinin hızla artmasına sebebiyet vermektedir. Çevre kirliliği bir kez kalıcı hale geldiğinde, düzeltilmesi zor ve hatta bazı durumlarda imkansız bir durumla karşı karşıya kalınmasına zemin hazırlamaktadır. Bu nedenle, çevre kirliliğini kontrol altına almak için uygun ve ekonomik bertaraf yöntemleri araştırılmalı ve uygulamaya geçirilmelidir. Aynı şekilde su kaynaklarının hızla azalması da bu sorunların bir parçasıdır ve farklı kirlilik seviyelerine maruz kalan su kaynakları, kullanım amaçlarına uygun bir şekilde en etkili ve ekonomik arıtma yöntemleriyle arıtılmalıdır (Karaman 2022).

Dünya genelinde yapılan birçok çalışma, yüksek arsenik konsantrasyonlarına sahip içme sularının kullanımının çeşitli sağlık sorunlarına yol açabileceğini bildirmiştir (Smedley ve Kinniburgh 2002; Rahman ve diğ. 2021). Bugün, dünya çapında yaklaşık 40 milyon insanın yaşadığı bölgelerde yeraltı sularındaki arsenik seviyelerinin tehlikeli olarak kabul edilen $50 \mu g/L$ değerinin üzerinde olduğuna dikkat çeken çalışmalar bulunmaktadır (Smith ve diğ. 2000; Smedley ve Kinniburgh 2002; Rahman ve diğ. 2021). Smith ve diğ. (2000), Bangladeş'in birçok bölgesinde bulunan su kaynaklarında ölçülen yüksek arsenik konsantrasyonunun neden olduğu sağlık sorunlarını tarihteki en büyük toplu zehirlenme vakası olarak tanımlamıştır. Bu olay, arseniğin toksisitesi hakkında fikir vermekle birlikte, aynı zamanda arsenik giderimi ile ilgili araştırmaların ne kadar önemli olduğunu da gözler önüne sermektedir.

Ülkemizde yer altı su kaynaklarındaki yüksek arsenik içeriği doğal süreçlerin etkisiyle meydana gelmektedir. Türkiye'de özellikle Ege Bölgesi'ndeki içme suyu kaynaklarında, arsenik için izin verilen maksimum kirletici seviyesi olan $10 \mu g/L$ seviyesinden daha yüksek miktarlarda arsenik bulunmuştur. Bu bölgede bulunan

maden yatakları, kaya/mineral içeriği ve volkanik yapı sebebiyle su kaynaklarındaki arsenik konsantrasyonu yükselmektedir (Bilici Başkan ve Pala 2009).

İçme ve kullanma suyunun sağlandığı yeraltı su kaynakları arsenik içermese bile, toprak zenginliği, yer kabuğu hareketleri, kuraklık, yoğun su tüketimi gibi doğal faktörler nedeniyle sonradan arsenik içerebilmektedir. İçme ve kullanma suyu kaynaklarında belirlenen sınır değerlerin üstünde bulunan arsenik kirliliğinin çeşitli yöntemlerle arıtılması büyük önem taşımaktadır. Arsenik giderim teknolojilerinin çoğu, geleneksel arıtım yöntemlerine dayanmaktadır. Bu sistemler içme suyu kaynaklarından arsenik giderimi sağlamak amacıyla uyarlanmaktadır. Kullanılan arıtım proseslerinin bazıları teknik olarak etkili olabilir, ancak maliyet açısından kullanımları sınırlı olabilmektedir (Spellman 2003).

Sulardan arsenik gideriminde kullanılan yöntemler arasında koagülasyon, flokülasyon ve çökeltme, membran filtrasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme, geçirimli reaktif bariyer, elektrokinetik arıtma, bitkilerle arıtma ve biyolojik arıtma gibi bir çok yöntem yer alabilir. Koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle arsenik giderimi, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı tarafından sulardan arsenik giderimi için seçilen ve en uygun teknolojiler olarak belirlenen 7 yöntem arasında yer almaktadır. Bu yöntemler, sulardaki arsenik konsantrasyonunu azaltma amacıyla önerilmiş ve sulardan arsenik giderimi için etkili çözümler olarak kabul edilmiştir (Bilici Başkan ve Pala 2009).

Sulardan arsenik gideriminde kullanılan çeşitli yöntemler arasında en yüksek verim elde edilerek en fazla uygulanan yöntemlerin başında, demir ve alüminyum tuzlarının koagülant madde olarak kullanıldığı koagülasyon ve flokülasyon yöntemi gelmektedir (Bilici Başkan ve Pala 2009).

Koagülasyon ve flokülasyon, arsenik giderimi için oldukça etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Zhenzhong ve diğ. 2007). Bu giderim işleminde yaygın olarak düşük maliyet söz konusudur (Mohan ve Pittman 2007). Özellikle demir oksit mineralleri ve demir oksit kaplı mineraller, arsenit ve arsenatın giderimi için son yıllarda başarıyla uygulanan yöntemler arasında yer almaktadır (Gimenez ve diğ. 2007).

1.1 TEZİN AMACI

Gerçekleştirilen bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı dünyada birçok ülkede ve Türkiye’de, içme suyu amaçlı olarak kullanılan yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında bulunan ve oldukça önemli bir problem olan arseniğin önemli bir türü olan arsenatın koagülasyon ve flokülasyon yöntemi kullanılarak gideriminin sağlanmasıdır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan koagülant maddeler arasında yer alan demir (III) klorür ve demir (III) sülfat gibi demir tuzlarının arsenat giderimi üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. Koagülasyon ve flokülasyon prosesinde etkisi önemli işletme parametreleri arasında yer alan pH, koagülant madde miktarı ve başlangıç arsenat konsantrasyonunun arsenat giderme verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda verimliliğinin artırılmasında katyonik, anyonik ve noniyonik polielektrolit kullanımının etkisi araştırılmıştır. Maksimum arsenat gideriminin sağlandığı optimum işletme koşulları belirlenmiştir.

2. ARSENİK

Arsenik yer kabuğunda en yüksek miktarda olan elementlerden biridir. Periyodik tabloda VA grubunda yer alarak metal olmayan/metaloid olarak sınıflandırılmaktadır. Tarım ve eczacılık gibi birçok endüstride hammadde olarak kullanılmasa da canlılar üstünde kanser yapıcı etkiye sebep olduğu bilinmektedir. Yeraltı suyunun toprak içerisindeki hareketiyle de bazı bileşik ve mineraller ile etkileşiminin sonucunda sulara arsenik kirliliği oluşabilmektedir (Bilici Başkan ve Pala 2009).

Doğal sulara arsenik varlığı, ortamın toprak yapısına ve çevresel kirliliğe bağlı olarak değişebilir. Arsenik, yer kabuğunun bileşiminde en yaygın olarak bulunan 20. element, deniz suyunda 14. element ve insan vücudunda 12. sırada bulunan bir elementtir (Çakmakçı ve diğ. 2008). Çeşitli çevresel ortamlarda bulunan arsenik konsantrasyonları aşağıdaki Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Farklı çevresel ortamlarda bulunabilen arsenik konsantrasyonları (Ning 2002)

Çevresel Ortam	Arsenik Konsantrasyon Aralığı
Karasal alanlardan yağışla, $\mu\text{g/L}$	0,460
Yeraltı (kuyu) suyu, $\mu\text{g/L}$	1,000-2000
Deniz suyu, $\mu\text{g/L}$	0,150-6,000
Volkanik kayalar, mg/kg	0,300-113,000
Biota-yeşil alg, mg/kg	0,500-5,000
Metamorfik kayalar, mg/kg	0-143
Hava, ng/m^3	1,5-53,0
Göl sedimentleri, mg/kg	2-300
Toprak, mg/kg (ppm)	0,100-1,000
Göller, $\mu\text{g/l}$	0,380-1,000
Kirlenmemiş okyanuslardan yağışla, $\mu\text{g/l}$ (ppb)	0,019
Tortul kayalar, mg/L	0,100-490,000
Biota-kahverengi, mg/kg	30
Akarsu, nehir sedimentleri, mg/kg	5-4
Nehirler, $\mu\text{g/L}$	0,200-264,000

Arsenik, kokusu, rengi ve tadı olmayan bir maddedir. Arsenik genellikle çevrede serbest formda bulunmaz, daha çok sülfür, oksijen ve demir ile bileşikler halinde mevcuttur. Deniz sularında arsenik genellikle $1,5 \mu\text{g/L}$ düzeyinde bulunurken,

yüzey sularında bu miktar 0,3 µg/L seviyesindedir. Ancak yer altı sularında bu oran 20 mg/L'ye kadar çıkabilmektedir. Toprakta ise arsenik miktarı genellikle 1-40 µg/g arasında değişmektedir (Thirunavukkarasu ve diğ. 2003).

Arseniğin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri ile inorganik ve organik formları sırasıyla aşağıdaki tabloda belirtilmiştir.

Tablo 2.2: Arseniğin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Özellik
Atomik Yarıçap	1.33 Å ⁰
Kristal Yapı	Kübik
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
Kaynama Noktası	876 – 603 °C
Yoğunluk	5.73 g cm ⁻³
Molar Hacmi	13.08 cm ³ mol ⁻¹
Erime Noktası	817°C
Donma Noktası	1081 K - 808°C

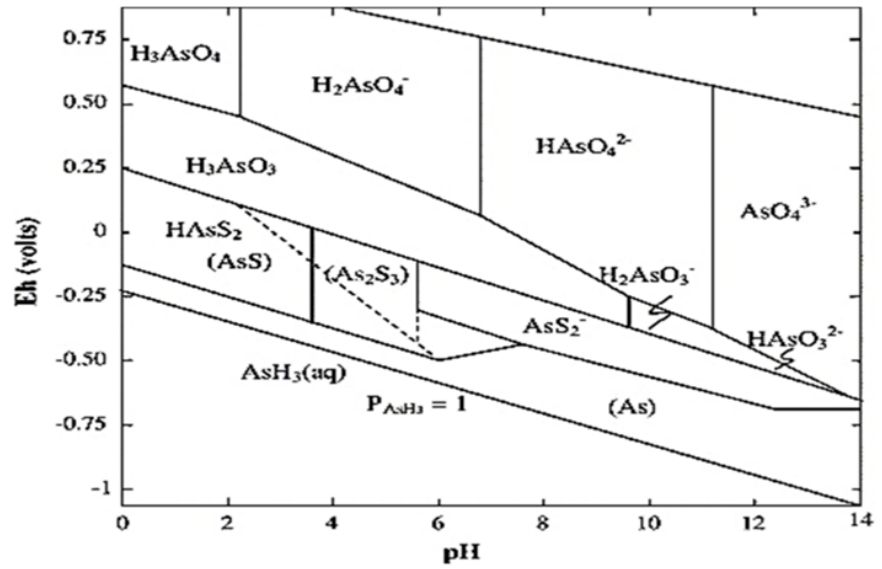
2.1 Arsenik Türleri ve Kimyası

Arsenik elementi saf halde kırılgan ve gri renkli bir metal olarak bulunmakta, yüksek sıcaklıklarda aniden buharlaşabilmektedir (süblimleşebilmektedir). Doğada arsenik organik ve inorganik formlarda mevcuttur. Klor, oksijen veya sülfür gibi elementlerle birleştiğinde, arsenik inorganik bileşikler oluştururken, karbon veya hidrojen gibi elementlerle birleştiğinde organik bileşikler oluşturmaktadır. İnorganik formları, hibritler, halojenler, oksitler, asitler ve sülfürlerle birleşerek doğada yer almaktadır (Smedley ve Kinniburgh 2002). Organik formları arasında ise metil ve dimetil arsenik bulunmaktadır. Arsenik, sulu ortamda genellikle inorganik formda bulunur ve katı maddenin suda çözünmesi sonucu oluşabilmektedir (Hung ve diğ. 2004).

Arsenik türleri ortamın pH ve redoks potansiyeline (Eh) göre değişim gösterebilmektedir. Ancak, sulu ortamda pH genellikle temel bir kontrol faktörüdür. Suda genellikle asidik karakterde bulunan arsenik asit (H₃AsO₄) ve arsenöz asit (H₃AsO₃) türleri çözeltinin pH değerine bağlı olarak farklı formlarda bulunabilmektedir (Sullivan ve diğ. 2010).

İnorganik arsenik, doğada en yüksek miktarda bulunan arsenik türü inorganik arsenik türü için Şekil 2.1'de pH ve Eh grafiği görülmektedir. Eh değerinin pozitif olması durumunda yani yükseltgenme durumunda arsenat (As(V)) baskın tür iken negatif olması durumunda yani indirgenme durumunda baskın arsenik türünün arsenit (As(III)) olduğu görülmektedir. Bu durum arsenit türünün yeraltı suyu kaynaklarında, arsenat türünün ise yüzeysel sularda bulunabileceğini göstermektedir (Brookins 1988; Bilici Başkan ve Pala 2009).

Şekil 2.1 aynı zamanda arsenik türlerinin Eh ve pH değişkenlerine göre termodinamik kararlılıklarını göstermektedir (Lu ve Zhu 2011).



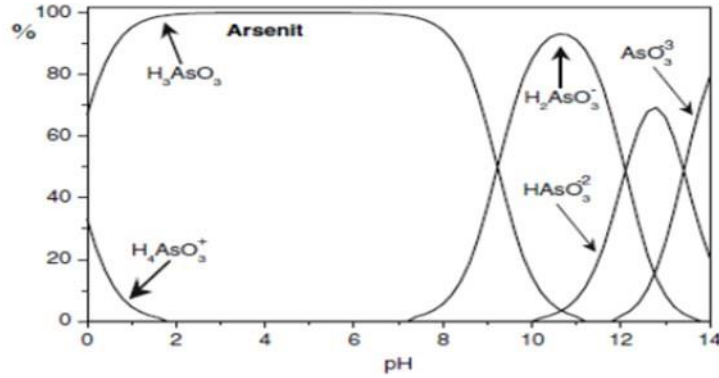
Şekil 2.1: İnorganik arsenik için Eh-pH diyagramı, 25°C, 101.3 kPa (Bissen ve Frimmel 2003)

Oksitleyici durumlarda (örneğin yüzey suları gibi) ve pH 5-12 arasında hüküm süren As(V) formları $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} iken indirgeyici koşullarda hüküm süren As(III) formları $H_2AsO_3^-$ ve $HAsO_3^{2-}$ olarak karşımıza çıkmaktadır. pH 9.2 değerinin altında olması koşullarında H_3AsO_3 ; pH 9.2 değerinden büyük olması koşullarında ise $H_3AsO_3^-$ formu baskın hale gelmektedir (Wang ve Mulligan 2006). As(V) ve As(III) için pKa değerlerine bağlı olarak deprotonasyon reaksiyonları aşağıdaki Tablo 2.3’de gösterilmiştir.

Tablo 2.3: Çözeltide arsenik türlerinin deprotonlanma reaksiyonları (Sullivan ve diğ. 2010)

As(III) için deprotonlanma reaksiyonları	
$\text{As(OH)}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{AsO(OH)}_2^-$	$\text{pK}_a = 9,32$
$\text{AsO(OH)}_2^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_2(\text{OH})^-$	$\text{pK}_a = 12,10$
$\text{AsO}_2(\text{OH})^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_3^{3-}$	$\text{pK}_a = 13,41$
As(V) için deprotonlanma reaksiyonları	
$\text{AsO(OH)}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_2(\text{OH})_2^-$	$\text{pK}_a = 2,2$
$\text{AsO}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_3(\text{OH})^-$	$\text{pK}_a = 6,96$
$\text{AsO}_3(\text{OH})^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$\text{pK}_a = 11,5$

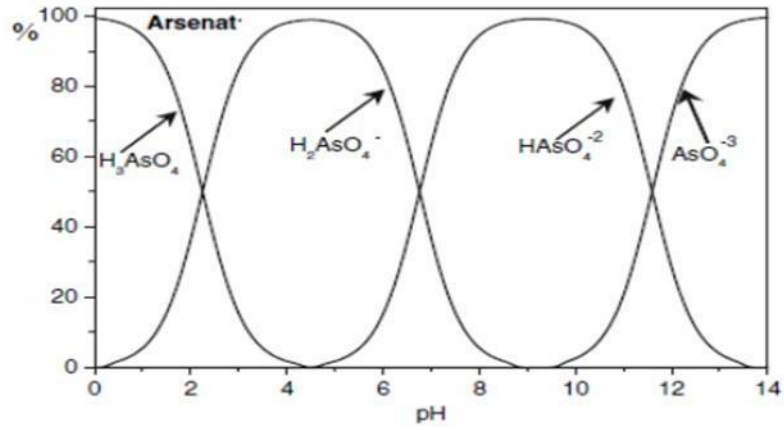
Arsenit türleri için pH değişimine bağlı olarak görülen dağılım grafiği Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Arsenit türlerinin pH değerine bağlı değişim diyagramı (Vaclavikova ve diğ. 2007)

Şekil 2.2 incelendiğinde, düşük pH değerlerinde (< 2), ortamda H_4AsO_3^+ formunun %20 oranında mevcut olduğu görülürken, suyun yaygın olarak bulunduğu pH aralığı olan 6 - 9 arasında, toplam arsenit formları içerisinde yüksüz H_3AsO_3 ve anyonik H_2AsO_3^- türlerinin baskın olduğu gözlenmektedir. pH değeri 6 iken, ortamda tamamen H_3AsO_3 türü mevcut olup, pH arttıkça H_2AsO_3^- formu oluşmaya başlamaktadır. pH değerinin 11 olması durumunda ise, yaklaşık %90 oranında H_2AsO_3^- ve yaklaşık % 5 oranında H_3AsO_3 bulunduğu görülür. pH değeri arttıkça HAsO_3^{2-} ve AsO_3^{3-} formları belirginleşmektedir.

Arsenat türleri için pH değişimine bağlı olarak görülen değişim grafiği Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3: Arsenat türlerinin pH'a bağlı değişim diyagramı (Vaclavikova ve diğ. 2007)

Oksitleyici koşullarda arsenik (+5) oksidasyon durumunda bulunmaktadır. Şekil 2.3 incelendiğinde, çözeltinin pH değeri 2'nin altındaysa H_3AsO_4 , çözelti pH değeri 2 ile 11 arasında ise H_3AsO_4 türünün $H_2AsO_4^-$ ve $HAsO_4^{2-}$ türlerine ayrıştığı

Arseniğin Sağlık Etkileri

Dünya genelinde, içme suyu kaynaklarında bulunan arsenik ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır (Chakrabarty 2015). Dünya Sağlık Örgütü'nün 2011 verilerine göre, dünyada yaklaşık 100 milyon insanın arsenik içeren suya maruz kaldığı belirtilmiştir. Arsenik, kimyasal formuna bağlı olarak farklı toksite derecelerine sahiptir. Bu elementin uzun süreli teması ve tüketimi, insan sağlığı için son derece zararlıdır.

İnorganik arsenik bileşikleri, organik bileşiklere göre çok daha toksiktir. Arsenik türlerinin zehirlilik sıralaması şu şekildedir: “Arsin > Arsenit (As^{+3}) > Organik As^{+3} > Arsenat (As^{+5}) > Organik As^{+5} > Arsonyum”. Özellikle arsenit, arsenata göre 60 kat, inorganik arsenik ise organik arseniğe göre 100 kat daha yüksek toksisiteye sahiptir. Arsenik, karaciğer, akciğer, böbrek, mesane ve cilt kanseri gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir (Hughes 2002).

Arsenik toksitesinin kronik belirtileri arasında güçsüzlük, ishal veya kabızlık gibi sindirim problemleri, ciltte pullanma ve renk değişikliği ile tümör oluşumu, sinir sistemi bozukluklarına neden olan felç ve bilinç bulanıklığı yer almaktadır. Ayrıca, yağ dokusunda hasar, kansızlık, tırnaklarda çizgilenme gibi etkiler görülebilmektedir. Arsenik içeren suyun uzun bir süre boyunca içilmesi sonucunda arsenikozis hastalığı

meydana gelebilir. İçme suyu yoluyla alınan arseniğin etkileri arasında çeşitli deri lezyonları, nörolojik etkiler, yüksek tansiyon, kalp-damar rahatsızlıkları, solunum problemleri, diyabet (özellikle tip 2), ödem, kangren, ülser, cilt ve diğer kanser türleri, düşük ve ölü doğumlar, prematürite, halsizlik, kilo kaybı, uyuşukluk, kansızlık ve bağışıklık sisteminin zarar görmesi gösterilebilmektedir (Lu ve Zhu 2011).

Yüksek doz arsenik alımının hemen ardından kısa süre içinde akut toksik etkiler gözlemlenebilmektedir. Ancak düşük dozlarda uzun bir süre boyunca alındığında etkiler uzun vadede kronik toksik etkiler şeklinde ortaya çıkabilmektedir. Su tüketimi nedeniyle akut toksik etkinin meydana gelmesi ile oluşan sağlık problemleri nadir bir durumdur. Genellikle uzun süreli düşük dozda alım daha yaygındır. Arsenik içeren suların içilmesiyle hastalık belirtilerinin ne zaman ortaya çıkmaya başladığına dair kesin bir belirleme yapılamamıştır (Ganie ve diğ. 2024).

Özetle arseniğin sağlık etkileri akut ve kronik arsenik toksisitesi haricinde şu başlıklar başlık altında toplanabilmektedir;

1. Cilt Problemleri: Arsenik maruziyeti ciltte pullanma, renk değişiklikleri ve tümör oluşumuna neden olabilir.
2. Nörolojik Sorunlar: Sinir sistemi üzerinde etkileri nedeniyle felç, bilinç bulanıklığı ve sinir sistemi bozuklukları gibi nörolojik sorunlara yol açabilir.
3. Kanserojen Etki: Arsenikli suların uzun süreli tüketimi kanserojen etkilere yol açabilir. Özellikle cilt, akciğer, mesane ve diğer kanser türleri riskini artırabilir.
4. Kalp-Damar Rahatsızlıkları: Yüksek arsenik maruziyeti kalp-damar sistemine zarar verebilir, yüksek tansiyon, kalp hastalıkları ve dolaşım bozuklukları riskini artırabilir.
5. Solunum Sorunları: Arsenik içeren suların buharının solunması solunum sistemi sorunlarına neden olabilir.
6. Üreme Sorunları: Arsenik, üreme sistemi üzerinde de olumsuz etkilere sahip olabilir, üreme sorunlarına ve düşük, ölü doğum gibi sonuçlara yol açabilir.
7. Bağışıklık Sistemine Zarar: Arsenik maruziyeti bağışıklık sistemi işlevlerini bozabilir, enfeksiyonlara ve hastalıklara karşı direnci azaltabilir.

8. Uyuşukluk ve Halsizlik: Kronik arsenik maruziyeti halsizlik, uyuşukluk ve genel yorgunluk hissi ile ilişkilendirilebilir (Jomova ve diğ. 2011).

2.1.1 Akut Arsenik Toksisitesi

Ağız yoluyla alındığında, 60.000 µg/L gibi yüksek dozlar ölümcül sonuçlar doğurabilir. Hayati tehlike yaratmayan dozlar ise kırmızı ve beyaz kan hücrelerinde azalmaya, kalp ritminde anormalliklere, kan damarlarında bozukluklara, el ve ayak fonksiyonlarında güçsüzlüğe ve ensefalopatiye yol açabilir. Aniden başlayan kusma, karın ağrısı, kanlı ishal ve aşırı vücut sıvısı kaybına bağlı olarak kan basıncının düşmesi ve sonrasında şok durumu ile kişinin yaşamını yitirmesi mümkündür. Bu tür zehirlenmeleri atlatanlarda ise ilerleyen dönemlerde kansızlık, karaciğer büyümesi, sinir iltihabı, idrar miktarında azalma ve derinin bakır rengi gibi görünümünde rahatsızlıklar meydana gelebilmektedir (Hughes 2002).

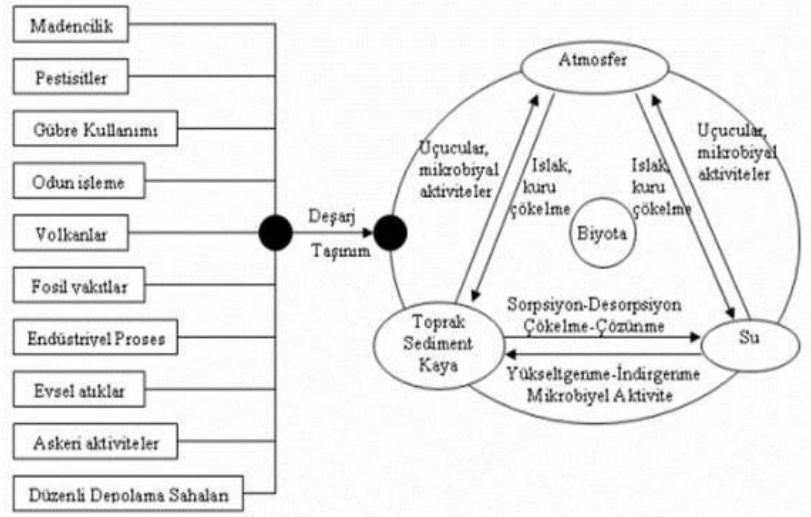
2.1.2 Kronik Arsenik Toksisitesi

Kronik arsenik toksititesi genellikle, uzun yıllar boyunca arsenik içeren suların tüketilmesi, altın, çinko, kalay, gümüş gibi minerallerin işlenmesi ile çeşitli faktörlerden kaynaklanan arsenik inhalasyonu sonucu oluşur. İnsanlarda arseniğin uzun vadeli toksik etkilerine dair veriler, özellikle kanser olmayan toksik etkiler (hematolojik sistem, üreme ve gelişimsel sistem, damar sistemi, deri lezyonları, diyabet ve solunum sistemi) ve kanserojen etkiler (akciğer, mesane, deri, böbrek ve karaciğer) şeklinde açığa çıkmaktadır (Atabey 2009).

Arseniğin içme ve kullanma sularında izin verilen miktarlarda veya bu miktarların altında bulunmasının sağlık riskleri hakkında yeterli bilimsel kanıt mevcut değildir. Aynı zamanda, sulardaki arsenik miktarının daha da düşürülmesinin sağlığa olumlu etkileri olup olmadığı da kesin olarak bilinmemektedir. Arsenik alımının azaltılmasının ciddi sağlık sorunlarına yol açabileceğini savunan araştırmacılar olduğu gibi, arseniğin suları tamamen terk etmesi gerektiğini iddia edenler de bulunmaktadır. Ancak bu görüşler henüz kesin bir kanıta dayandırılmamaktadır (Hughes 2002).

2.2 Arseniğin Kaynakları

Arseniğin doğadaki oluşumu ve döngüsü aşağıdaki şekil 2.4'te gösterilmiştir. Arsenik doğada hem doğal hem antropojenik olarak iki farklı şekilde bulunabilmektedir (Bilici Başkan ve Pala 2009).



Şekil 2.4: Doğada arsenik döngüsü (Bilici Başkan ve Pala 2009)

Arsenik, çevresel ortamlara farklı yollarla yayılabilir. Bu yayılım;

- Havaya, suya, toprağa ve sedimente geçiş ve dağılım yoluyla,
- Yükseltgenme-İndirgenme, metilleme ve degradasyon gibi biyodönüşümlerle,
- Mikroorganizmalar, makro algler, balıklar, karasal bitkiler, omurgasızlar ve kuşlar gibi canlılar aracılığıyla biyokümülyasyon yoluyla gerçekleştirilmektedir (Dünya Sağlık Örgütü 2001).

Arseniğin çevreye yayılma ve taşınma yolu genellikle sular olmaktadır. Arsenik, su aracılığıyla ekosistem içinde yayılırken, canlı organizmaların yapılarında birikime neden olabilmektedir. Sulardaki arsenik miktarının farklılığı, arazi yapısına, artezyen ve kuyu sularının kaynağına ve kirletici kaynakların durumuna bağlı olarak değişim gösterebilmektedir (Hughes 2002).

Arsenik, insan vücuduna içme suyu, gıdalar ve solunum yoluyla girebilirken, en büyük maruziyet kaynağı genellikle içme sularıdır. Yeraltı suları ve kuyu suları, topraktaki arseniğin suya geçmesi sonucu, yüzeysel su kaynaklarına göre daha yüksek konsantrasyonda arsenik içerebilirler. Dere, akarsu ve göller gibi yüzeysel sular, nispeten daha düşük arsenik içeriğine sahiptir. Ancak eğer yüzeysel su kaynakları yüksek arsenik konsantrasyonu içeriyorsa, bu genellikle endüstriyel atıkların sızmasından veya tarımda kullanılan pestisitlerin topraktan sulara geçmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca baraj gölleri içinde dip çamurunda arsenik birikimi olabilir. Baraj su seviyesi düştüğünde, yakın bölgelerden gelen suyun dip çamurundan alınması durumunda yüksek arsenik içeriği riski olabilmektedir (Tekbaş ve Oğur 2008).

2.2.1 Doğal Arsenik Kaynakları

Arsenik, genellikle sülfürce zengin mineral kuşaklarında eser miktarda bulunmakta ve fosil yakıtların ve jeotermal alanların içinde doğrudan bulunabilmektedir. Epitermal altın yataklarında, kurak ve yarı kurak bölgelerdeki yeraltı suyu rezervuar kayalarında, kıtasal açılma zonlarında ve “soğuk kütlenin sıcak kütleyle temas ettiği skarn zonları” adı verilen alanlarda da sıkça mevcuttur. Arsenik, genellikle diğer yaygın kayaç oluşturan minerallerin içinde değişen oranlarda bulunmakta, kimyasal yapısı özellikle kükürtü takip etmekte ve genellikle yüksek miktarda pirit (FeS_2) gibi sülfür minerallerinin bileşiminde bulunma eğiliminde olmaktadır. Pirit, önemli cevher yataklarının ana bileşenlerinden biridir ve düşük sıcaklıklarda indirgen koşullar altında oluşmaktadır. Bu tür piritler, modern jeokimyasal döngülerde kritik bir rol oynar ve birçok yeraltı suyu rezervuar kayasının yanı sıra nehirler, göller ve okyanuslarda da yaygın olarak bulunabilmektedir (Çakmakçı ve diğ. 2008).

Fosfat minerallerinde arsenik konsantrasyonu yüksek seviyelerde olmaktadır. fakat fosfat mineralleri oksit minerallerine göre daha az oranda arseniği içermektedir. Bu nedenle arsenik, fosfat minerallerine katkı yapsa da toplamda düşük oranda bulunmaktadır. Yani, arsenik fosfat mineralleri üzerinden çevreye çok küçük bir miktarda eklemektedir. Arsenik konsantrasyonu, birçok yaygın silikat mineralinde (örneğin kuvars, feldspat, mika, amfibol gibi) yaklaşık olarak 1 mg/kg veya daha

düşüktür. Karbonat minerallerinde ise bu değer genellikle 10 mg/kg'dan daha azdır. Şimdiye kadar gözlemlenen en yüksek arsenik konsantrasyonları, özellikle demirce zengin kayaçlarda bulunmuş ve bu değerler 2.900 mg/kg'a kadar çıkmıştır (Atabey 2009).

Yerkabuğunda ortalama arsenik konsantrasyonu genellikle 1,5 ila 5,0 mg/kg arasında değişmektedir. Doğal topraklarda ise arsenik konsantrasyonu tipik olarak 0,1 ila 40,0 mg/kg aralığında bulunabilir. Ortalama olarak ise genellikle 5 ila 6 mg/kg arasındadır (Ning 2002).

Arsenikli mineraller arasında en yaygın olanı arsenopirit (FeAsS) mineralidir. Arsenik içeren minerallerin yaklaşık %60'ını arsenatlar, %20'sini sülfürlü tuzlar ve kalan %20'sini arsenürlü, arsenitli ve oksitli tuzlar oluşturmaktadır (Çakmakçı ve diğ. 2008).

Arsenik, doğal olarak atmosferik ve jeokimyasal tepkimeler, biyolojik etkinlikler ve volkanik emisyonlar yoluyla taşınabilir. Toprak erozyonu ve liç gibi süreçlerle yılda yaklaşık 61.200 ton arsenik okyanuslarda çözünmüş ve asılı duruma geçmektedir. Çevresel arsenik sorunlarının büyük bir kısmı doğal taşınma sonucu ortaya çıkmaktadır (İkizoğlu 2008). Volkanik aktiviteler, arseniğin en önemli doğal kaynağıdır, düşük sıcaklıkta buharlaşarak atmosfere ve diğer çevresel bölgelere yayılmaktadır (Dünya Sağlık Örgütü 2001).

2.2.2 Antropojenik Arsenik Kaynakları

Su kaynaklarındaki arsenik konsantrasyonu, sadece insan faaliyetlerinden kaynaklanmayan etkenlere bağlı olarak da artabilir. Metal cevherlerinin işlenmesi, arsenik içeren pestisitlerin kullanılması ve ahşap koruyucu maddeler gibi kontrol edilemeyen insan kaynaklı aktiviteler, arseniğin çevreye doğrudan yayılmasına neden olabilir (Choong ve diğ. 2007). 1970'lerde, arsenik kullanımının yaklaşık olarak %80'i tarım amaçlı gerçekleşmekteydi. Ancak son yıllarda bu kullanım azalmış ve birçok ülke arsenik bileşiklerinin tarımda kullanımını yasaklamıştır. Bununla birlikte, hala bazı organik arsenik bileşikleri, örneğin MSMA (mono-sodyum metanearsonat) ve

DSMA (disodyum metanearsonat), pamuk tarlalarında insektisit ve herbisit olarak kullanılmaktadır (Shih 2005).

Arseniğin yeraltı sularında zenginleşmesi;

- Arsenik içeren tohumların kullanılmasından,
- Böcek ve yabancı ot ilaçlarının kullanılmasından,
- Çöp depolama sahalarından,
- Fabrika atıklarından,
- Jeotermal işletmeler ve kaplıcaların atık sularından,
- Kimyasal maddelerden,
- Kömürün yakılmasından,
- Madencilik yapılan bölgelerde asit maden drenajından,
- Uzun süreli yoğun gübreleme faaliyetlerinden kaynaklı oluşabilmektedir (Atabey 2009).

Fosil yakıtlar, çeşitli eser elementleri bünyesinde barındırmaktadır. Bu elementlerin konsantrasyonları yakıtın türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu bağlamda, dünya genelinde petrol ve kömürün yakılmasından kaynaklı olarak arsenik, kadmiyum, krom, bakır, nikel ve vanadyum gibi elementlerin yoğun bir şekilde atmosfere salındığı bilinmektedir. Dünya çapında üretilen birçok kömürde arsenik miktarı, belirlenen sınırların üzerindedir. Kömürün yanması sonucunda oluşan kül ve cüruf, ince cam benzeri parçalardan oluşur ve çevrede hareket edebilmektedir. Bu kül ve cüruf, potansiyel olarak zararlı birçok elementi yüksek oranlarda içerebilmektedir. Kömürün bileşimine bağlı olarak kül ve cüruf içerisinde yüksek seviyelerde arsenik bulunabilmektedir (Atabey 2009).

Jeotermal enerji genellikle çevre dostu bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ancak birçok jeotermal alan volkanik faaliyetlerle ilişkili sıcak su kaynaklarına sahip olmaktadır. Bu sıcak su kaynakları içinde yüksek arsenik konsantrasyonlarına sahip olanlar da bulunabilmektedir. Özellikle Yeni Zelanda gibi yerlerde, jeotermal enerji üretiminde kullanılan sıcak suların deşarj edildiği alıcı ortamlar, ciddi arsenik kirliliği sorunlarına yol açabilmektedir. Bu nedenle jeotermal enerji kullanımının çevresel etkileri dikkatli bir şekilde değerlendirilmelidir (Smith 2004).

Fosfat gübrelerinin uzun süreli kullanımı, toprağa önemli miktarda arsenik eklenmesine neden olmaktadır. Tarım alanlarında kullanılan gübrelerdeki arsenik konsantrasyonları, fosfat g brelerinde 1 - 1.200 arasında, nitrat g brelerinde ise 2 - 120 mg/kg arasında değişmektedir (Atabey 2009).

2.3 Arsenik ile İlgili Standartlar

Halk sağlığı açısından, içme sularında arsenik maruziyetiyle ilgili temel endişe, ani ve hızlı toksisite değil, uzun süreli maruziyet sonucu kansere yol açma ve uzun vadeli sağlık etkileri oluşturmasıdır.

Arsenik, birinci sınıf kanserojen madde olarak kabul edilmekte olup dünya genelinde yüz milyonlarca insanın sağlığını etkileyerek yüz binlerce  l me yol açmıştır (İkizoğlu 2008).

Arsenik, içme sularında bilinen en toksik madde olup Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı (IARC) tarafından 1. grup kanser yapıcı bileşik olarak tanımlanmıştır (67/548/EEC 1967; EPA 2000; IARC 2012). Bunun yanında DSÖ tarafından arsenik içeriğinin canlıların sağlığı üzerindeki etkileri, arıtma metotlarının seçimi ve temas s resinin artmasıyla oluşabilecek riskler göz önüne alınarak içme suları için izin verilen maksimum kirletici seviyesi düşürülmüştür. Sulardaki arsenik konsantrasyonu için kabul edilen sınır değerler; 1958’de 200  g/L ve 1963’de 50  g/L olarak belirlenmiştir (DSÖ 1993).

Belirlenen bu seviyelerin üstündeki arsenik miktarlarının toksik etkiye sebep olacağı kabul edilmiştir. İçme ve kullanma sularındaki arsenik miktarının sınır değerleri, ülkelerde kabul gören standartlara göre değişiklik göstermektedir. Tüm dünya çapında içme ve kullanma suyu kaynaklarındaki arsenik kirlenmesi ve canlılarda sebep olacağı sağlık etkilerini engelleyebilmek adına Amerika Birleşik Devletleri evre Koruma Ajansı tarafından içme sularında bulunabilecek arsenik miktarında kabul edilen sınır değer, 0,05 mg/L’den 0,01 mg/L’ye düşürülmüştür. DSÖ tarafından da bu değer 1993 yılında 0,01 mg/L’ye indirilmiştir. Bu gelişmelerin ardından ülkemizde de bu değer 2005 yılında yayımlanarak 2008 yılında yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik ile birlikte 0,01 mg/L’ye

düşürülmüştür. Ancak 17 Şubat 2005 tarihinde yürürlüğe giren bu yönetmelikte, belediyeler başta olmak üzere ilgili kurumlara bu kıstaslara uyum gayesiyle 3 yıllık geçiş süresi verilmiştir. Bu süre 17 Şubat 2008 tarihinde sona ermiştir. Standartlardaki bu düşüş dünyada ve ülkemizde bazı bölgelerde mevcut arıtma tesislerine yeni arıtma proseslerinin ilave edilmesi veya değiştirilmesi gerektiğini göstermiştir (Bilici Başkan ve Pala 2009).

DSÖ'nün ilan ettiği 10 µg/L 'lik limit değeri Japonya, Laos, Moğolistan, Namibya, Suriye, ABD tarafından da ulusal standart olarak kabul edilmiştir. 15 adet Avrupa Birliğine üye ülke 1998 yılında 10 µg/L'yi arsenik için zorunlu standart olarak kabul etmiştir.

ABD Ulusal Bilimler Akademisi'nin 1999 yılında yaptığı çalışmalarda o tarihlerde suda arsenik standardı olan 50 µg/L 'nin 1/100 oranında kanser riski taşıdığı sonucuna ulaşmıştır. Teklif edilen 10 µg/L 'lik standartın uygulanması durumunda bu riskin 1/3000-1/5000 aralığında azalacağını rapor etmiştir. İçme sularındaki arsenik için maksimum kirletici düzeyi 50'den 10 µg/L 'ye düşünce, içme suyu arıtımında kullanılacak uygulamalar bundan etkilenmiştir. Belirlenen bu değer arseniğin zehirliliğine bağlı olarak artan kanserojene dayanarak düşürülmüştür. Birçok ülkede bu değer 10 µg/L iken Kanada'da 25 µg/L'dir. DSÖ'nün belirlemiş olduğu sınır değere birçok gelişmekte olan ülke benimsemiş olup, hala birçok tesisin yetersiz olmasından dolayı çoğu yerde 50 µg/L'e göre işlemler yapılmaktadır.

50 µg/L limit değerinin geçerli olduğu, sağlıklı içme suyu sisteminden yoksun Bangladeş ve Hindistan gibi ülkelerde 10 µg/L standardının uygulanmasının henüz mümkün olmadığı belirtilmektedir (Anawar ve diğ. 2011).

Tablo 2.4'te dünyadaki farklı kuruluşlar tarafından belirlenmiş içme sularındaki arsenik konsantrasyonu ile ilgili limit değerlerin yıllar bazındaki değişimi görülmektedir. Kabul edilen bu limit değerler günümüzde içme sularından arseniğin tamamen arıtımı için kullanılacak teknolojilerin oldukça pahalı olması da göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

Tablo 2.4: Türk Standartları Enstitüsü ve farklı kuruluşlar tarafından kabul edilen limit değerler (Tekbaş ve Oğur 2008).

Kuruluş Adı	Arsenik (ppb)
DSÖ-1958	200
DSÖ-1963	50
DSÖ-1999	10
ABD EPA-1975	50
ABD EPA-2000)	10
Avrupa Topluluğu 1998	10
TSE 266-1997	50
Türkiye (İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, 17 Şubat 2005)	10

2.4 Arsenik Giderme Yöntemleri

Arsenikle kirlenmiş yeraltı veya yüzeysel su kaynaklarının arıtımı için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında oksidasyon (Pierce ve Moore 1982; Sorlini ve Gialdini 2010), çöktürme (Kumar ve diğ. 2004), adsorpsiyon (Bhatnagar ve diğ. 2010), iyon değişimi (Anirudhan ve Unnithan 2007) ve membran teknolojileri (Brandhuber ve Amy 2001) yer almaktadır. Bu yöntemlerin her birinin avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Ancak adsorpsiyon ile uzaklaştırma yöntemi etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Negrea ve diğ. 2014). Aktif karbon, modifiye kil mineralleri, zeolit gibi yüksek yüzey alanına ve uygun gözenek yapısına sahip çeşitli adsorban maddeler kullanılarak, mg/g seviyelerinde arseniğin giderilmesi mümkün olduğunu göstermiştir.

Tablo 2.5'te arsenik giderim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları verilmektedir.

Tablo 2.5: Arsenik giderim yöntemlerinin karşılaştırılması (Mohan ve Pittman 2007)

Yöntemler	Avantajlar	Dezavantajlar
Membran Filtrasyon	Yüksek giderim verimi, katı atıkoluşturmaz, diğer kirleticileri degiderebilir.	Yüksek yatırım ve işletim maliyeti, ön şartlandırma gerektirmesi.
Kireçle yumuşatma	Ticari olarak kolay ulaşılabilen bir kimyasaldır.	pH ayarı gereklidir ve toksik çamur oluşturur.
İyon değiştirme	İyi belirlenmiş malzeme ve kapasiteye sahiptir, pH değişiminden etkilenmez.	Yüksek maliyet, işletmesi zor, rejenerasyon sonrası oluşan atık, As (III) giderim verimi düşük, reçine ömrünün sınırlı olması.
Koagülasyon ve Flokülasyon	Kimyasal maddelere kolay ulaşılabilir, göreceli olarak düşük yatırım maliyeti, basit işletme, geniş pH aralıklarında çalışılabilir.	Toksik atık oluşturur, düşük verimde arsenik giderir, ön oksidasyon gerekebilir.
Oksidasyon	Göreceli olarak işletmesi kolaydır, düşük maliyet, organik ve inorganik kirlilikleri oksitler.	pH kontrolü gereklidir, hava ile oksidasyon genellikle As (V) giderimi sağlar.

2.4.1 Oksidasyon Prosesleri

Kimyasal oksidasyon prosesleri, su arıtımında klor ve ozon gibi kimyasal oksidantların kullanılması ile yaygınlaşmıştır.

Oksijensiz ortamda baskın olarak bulunan As (III) türlerinin giderimi, As (V) ile kıyaslandığında daha zorlu bir süreçtir. Bu sebeple, As (III) türlerinin okside edilerek As (V) haline getirilmesi, giderim verimini artırmak için önemlidir. Hava ile gerçekleşen oksidasyon yavaş bir proses olduğundan, farklı alternatif yöntemler tercih edilmektedir. Bu alternatif yöntemler arasında ozon, aktif karbon, demir ve mangan bileşikleri, mikrobiyolojik oksidasyon ve foto-kimyasal oksidasyon bulunmaktadır (Kitiş 2011).

Tablo 2.6’da bazı oksitleyiciler ve bunların avantajları ile dezavantajları verilmektedir.

Tablo 2.6: Bazı oksidan maddelerin avantajları ve dezavantajları (Kitiş 2011)

Oksidan Madde	Avantaj	Dezavantaj
Potasyum Permanganat	Beslemesi kolay, yan ürün oluşumu yoktur.	Pembe renkli su, yan ürünler bilinmiyor, çökelmeye neden olur.
Oksijen	Kolay besleme, yan ürün yok, sıyırmaya yardımcı, toksik değildir.	Zayıf oksitleyicidir, korozyon ve tortu oluşturabilir.
Klor	Kuvvetli oksidant, beslemesi kolay, dayanıklı bakiye, uzun yıllardır kullanılmaktadır.	Klorlu yan ürünler, tat ve kokuproblemi, pH değişimlerine karşı hassas olması.
Klor Dioksit	Kuvvetli oksidant, dayanıklı bakiye, yan ürün oluşumu yoktur, pH etkisi yoktur.	ClO_3 ve ClO_2 gibi yan ürün oluşturur, yerinde üretilmelidir, muhtemel hidrokarbon kokusu üretebilir.
Ozon	Kuvvetli oksidant, yan ürün oluşumu yoktur, koku ve tat problemi yoktur, yan ürünleri biyolojik olarak parçalayabilir, pH etkisi azdır.	Kısa yarı ömür, yerinde üretilmelidir, yoğun enerji tüketir, kompleks oluşumu ve beslemesivardır, korozyondur.

2.4.2 Kireçle Yumuşatma

Kireçle yumuşatma, genellikle sudaki sertliği gidermek için kullanılan bir yöntemdir ve kireç veya soda kullanılarak gerçekleştirilir. Sertlik, sudaki kalsiyum (Ca^{2+}) ve magnezyum (Mg^{2+}) iyonlarının varlığına bağlı olarak ortaya çıkar. Tipik bir kireçle yumuşatma prosesi, kireç veya soda eklenmesini takiben hızlı karıştırma, flok oluşumu, sedimentasyon ve filtrasyon gibi aşamalardan oluşur. Arsenik giderimi

için ise n çöktürme ve havalandırma gibi yöntemler arsenik bileşiklerini okside etmek amacıyla kullanılır. pH kontrolü, kirecin çökelmesi için önemli bir faktördür. Arsenik giderimi için uygun pH aralığı genellikle 9 - 12 arasındadır. pH değerinin 10,5 seviyesinin üzerinde olması durumunda, magnezyum hidroksit oluşumu As (V) bileşikleriyle birlikte arsenik giderimini sağlar. Arsenik giderim verimi, pH değerinin 10,5 üzerinde olması durumunda artış gösterir (Arıkan 2016).

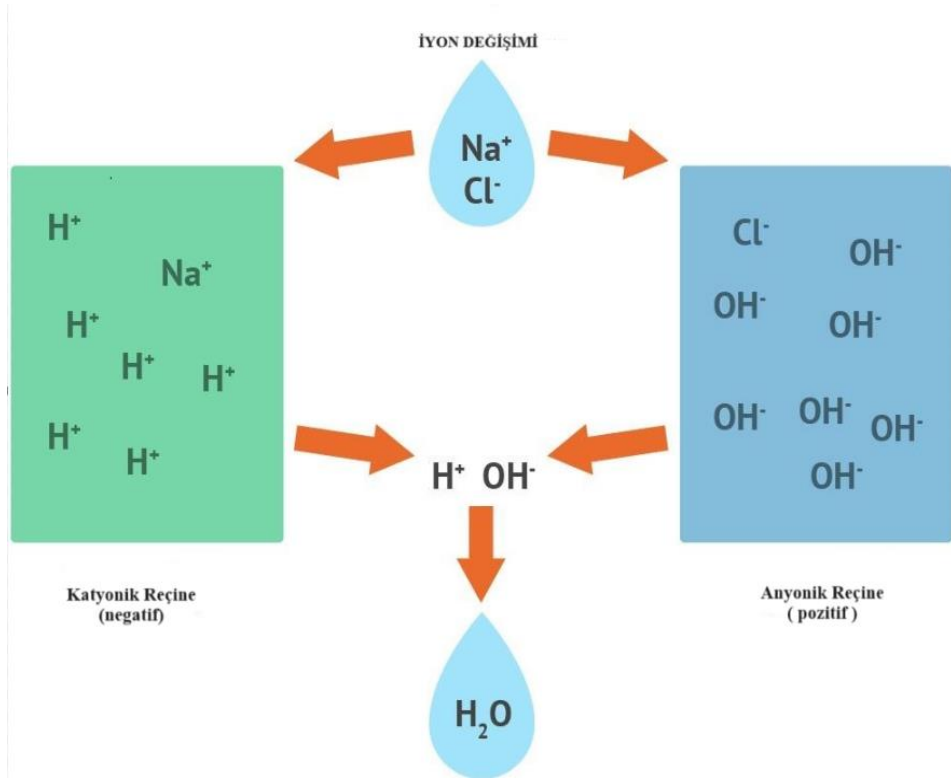
2.4.3 İyon Değiştirme

EPA, iyon değiştirme prosesini fiziksel-kimyasal bir süreç olarak tanımlamaktadır. Bu süreç, solüsyon fazındaki iyonların katı reçine fazındaki iyonlar ile yerini değiştirmesiyle gerçekleşir. Bu yöntemde, güçlü bağ yapısına sahip iyonlar, su ortamında yer değiştirmek için daha zayıf bağ yapısına sahip iyonlarla yer değiştirir. İyon değiştirme işlemi, anyon ve katyon reçineler olmak üzere iki tür reçine kullanılarak gerçekleştirilir. Anyon reçineler genellikle klor ve anyonik kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılırken, katyon reçineler sodyum, potasyum gibi katyonik kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılır. Ayrıca, karışık reçineler de mevcut olabilecek her iki kirletici türünün uzaklaştırılmasında kullanılır (EPA 2023a).

Bu yöntem, reçine yüzeyindeki elektrostatik etkileşimlerle tutulan iyonların benzer şekilde su içerisinde bulunan aynı değerdeki iyonlar ile yer değiştirmesi işlemidir. Reçineler; sentetik organik, anorganik ya da doğal polimer materyallerden oluşmakta olup kuvvetli asit, kuvvetli baz, zayıf asit ve zayıf baz olmak üzere dört tür iyon değiştirme reçinesi bulunmaktadır. Katyonların yer değişimi için kuvvetli/zayıf asit reçineleri, anyonların değişimi için ise kuvvetli/zayıf baz reçineler kullanılmaktadır. Su içerisinde bulunabilecek arsenik türleri genelde anyonik olduğundan kuvvetli/zayıf baz reçine türü arsenik gideriminde kullanılmaktadır (Chiavola ve diğ. 2015).

Kolon içerisine yerleştirilen reçineden arsenik içeren suyun geçmesiyle reçinenin cinsine göre reçine yüzeyinde bulunan klorür ya da hidroksil gibi iyonlar ile su içerisindeki arseniğin yer değiştirmesi sağlanmaktadır (Yolcubal 2009).

Şekil 2.5'te İyon değişirme reçinesi görünümü verilmektedir.



Şekil 2.5: İyon değişirme reçinesi (EPA, 2023a)

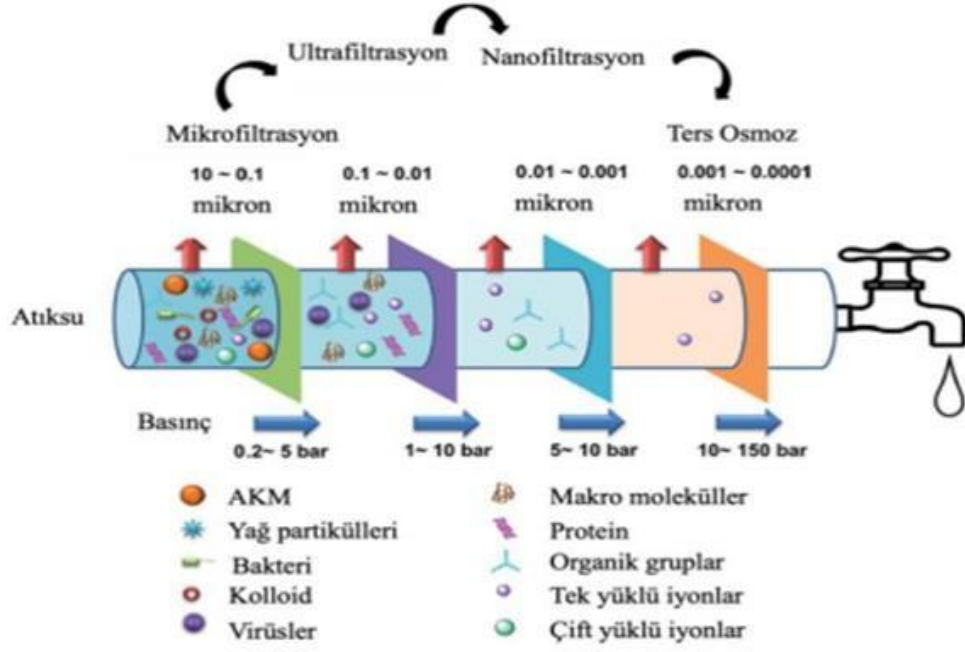
İyon değişim yöntemine arsenik arıtımı için As (III) formunun su ortamında bulunması durumunda, verimliliği artırmak için As (V) formuna oksitlenmesi gerekmektedir. Nitrat giderimi ve su yumuşatma amaçlarıyla kullanılan iyon değişirme yöntemi, arsenik giderimi için de kullanılmaktadır. Bu işlemde, genellikle birden fazla kolon ve güçlü baz anyonik reçineleri kullanılarak sürekli ve basınçlı sistemlerde arsenik giderimi gerçekleştirilir. Bu süreç için uygun pH aralığı genellikle 6,5 ile 9,0 arasındadır. Ancak, giderim verimi su içerisinde bulunan diğer anyonların varlığına bağlı olarak değişebilir. Bu anyonlar arasında sülfat ve nitrat en önemlilerindendir (EPA 2023b).

2.4.4 Membran Filtrasyon

Membranlar, iki farklı faz arasında (sıvı, gaz, buhar) ince ve seçici bir bariyer oluşturan tabakalardır. Membranlar, bitişik iki faz arasında transferi yönlendiren ve farklı türlerin geçişini kontrol eden ara yüzler olarak işlev görürler (Ulbricht 2006). Membranlar katı, sıvı veya jel halinde olabilirler. Moleküler elek gibi görev yapan membranlar tek bir katmandan veya birden fazla katmandan oluşabilirler. Bu membranlar, istenilen özelliklere göre seçici olarak türleri ayırmak ve elemek için kullanılırlar.

Arsenik gideriminde membran filtrasyon yöntemi etkili olmakla birlikte bu yöntem genelde yeraltı sularının ve içme sularının arıtılmasında kullanılmaktadır. Membran filtrasyon yönteminin dört türü nanofiltrasyon (NF), mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve ters ozmozdur (TO). Bu yöntemlerin hepsinde sistem basınçla çalıştırılmaktadır ve membranlar; membranlardan geçebilen parçacıkların büyüklüğüne veya membranın moleküler ağırlığına (yani gözenek boyutuna) göre sınıflandırılmaktadır (EPA 2005a). Membran filtrasyon yönteminin performansını etkileyen unsurlar; askıda katı maddeler, yüksek molekül ağırlığı, çözünmüş katı maddeler, organik bileşikler, kolloidler, arseniğin türü, pH ve sıcaklıktır. Membran filtrasyon prosesinin önemli dezavantajı besleme suyundaki büyük partiküllerin membranın tıkanmasına neden olabilmesidir (Çakmakçı ve diğ. 2008).

Şekil 2.6’da basınçlı membran teknolojileri ve bunların gözenek büyüklükleri verilmiştir.



Şekil 2.6: Basınçlı membran teknolojiler (Selatille vd.2018)

Membranların gözenekli ve gözeneksiz olmak üzere iki ana türü bulunmaktadır. Gözenekli membranlar, karışım içerisindeki birden fazla bileşeni ayırmak için kullanılır. Bu işlem sonucunda geçen kısım akı (süzüntü) olarak adlandırılırken, ayrılan kısım konsantre atık olarak ifade edilir. Membran türleri, gözenek boyutlarına göre belirlenmiştir (Saleh ve Gupta 2016).

MF: Gözenek yapısı yaklaşık 0,05 ile 5,0 mikrometre arasında değişir. Bu tür membranlar, büyük partiküllerin ve bazı patojenlerin giderilmesi için kullanılır.

UF: Gözenek boyutları 1000 ile 500,000 dalton arasında değişir. UF membranlar, virüsler gibi daha küçük partiküllerin giderilmesi için kullanılır. Özellikle 1000 dalton olan UF membranlar, dezenfeksiyon yan ürünlerini de gidermede etkili olabilir.

NF: Gözenek yapısı 200 ile 1000 dalton arasındadır. Bu tür membranlar, çift yüklü katyonları elemek ve yumuşatma gibi işlemler için kullanılır. RO kadar geçirimsiz olmamakla birlikte daha düşük basınçta çalışabilirler.

RO: En sıkı gözenek yapısına sahip olan RO membranları, tuzlar, iyonlar, organik bileşikler ve içme suyunun arıtılmasında kullanılır. Ancak daha yüksek basınç gerektiren bir teknolojidir (Sagle ve Freeman 2004).

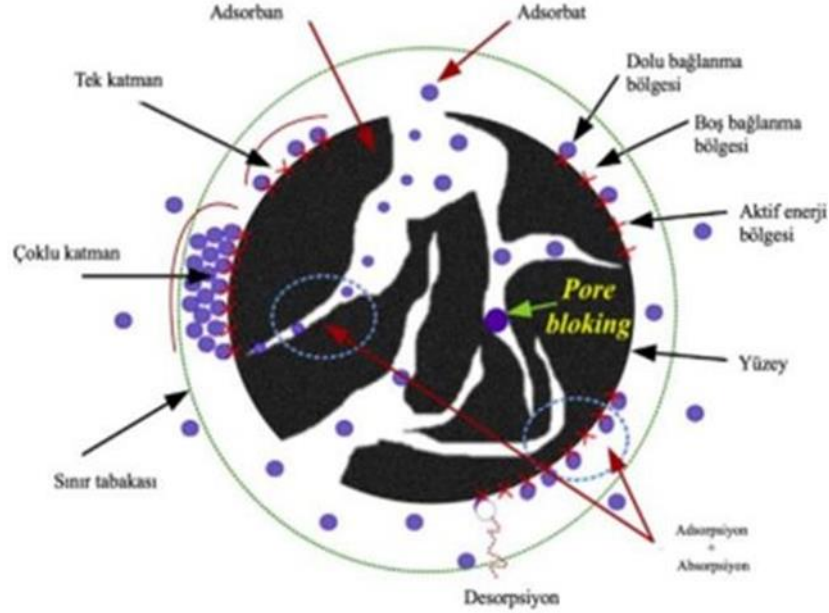
NF membranlar genellikle dezenfeksiyon yan ürünlerini giderme amaçlı kullanılırken, RO membranlar kadar sıkı olmadıklarından daha düşük basınçta çalışabilirler. UF ve MF membranlar ise partikül ve patojen giderimi için tercih edilir. Bu membran türlerinin kullanımı, işletim ve yatırım maliyetlerini düşürmek için RO membranlarının yerine tercih edilebilir (Saleh ve Gupta 2016).

2.4.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi, su içerisindeki kirletici maddelerin bir adsorban madde yüzeyinde tutunmasının sağlanarak su içerisinde uzaklaştırılması işlemidir. Adsorpsiyon, arsenik içeren yeraltı suyu ve içme suyunun arıtımında kullanılmaktadır. Bu yöntemde arsenik türleri, fiziksel ve kimyasal kuvvetler tarafından adsorban madde yüzeyine tutunur. Bu sayede suların içeriğindeki arsenik konsantrasyonu genel olarak 0,05 mg/L seviyesinin altına düşürülebilmekte olup duruma göre 0,01 mg/L'nin altına da inebilmektedir. Sistemin verimliliği, arıtılacak suyun içerisindeki kirletici çeşitliliğine ve özelliklerine bağlıdır. Arsenik adsorpsiyonu işleminde kullanılan bazı adsorban madde türleri, aktif alümina, aktif karbon, bakır-çinko granülleri, granül ferrik hidroksit, yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş zeolit olarak sıralanabilir (EPA 2005b).

Adsorpsiyon, katı yüzeylerdeki dengesiz moleküler kuvvetler ve doymamış bölgelerin etkisiyle ortaya çıkan bir mekanizmadır. Bu tür katı yüzeyler, sıvı veya gaz ile temas ettiklerinde adsorpsiyon süreci başlar. Bu süreçte, dipol momentleri, kutuplaşma güçleri, itici kuvvetler ve elektronların valans boşluklarında yeniden düzenlenmesi gibi fiziksel ve kimyasal güçler etkin rol oynar. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki ana türü vardır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın yüzeye zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlandığı bir süreçtir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorbat ile katı yüzey arasında elektron değişimi veya paylaşımı gibi kimyasal etkileşimlerle sonuçlanır (Bruch ve diğ. 2023).

Adsorpsiyon prosesleri düşük maliyetli ve kolay işletme süreçleri olup, yan ürün veya tehlikeli katı atık üretmezler. EPA tarafından en iyi uygun teknolojiler arasında değerlendirilen adsorpsiyon, su arıtma ve kirlilik giderme alanında önemli bir rol oynamaktadır (Albadarin ve diğ. 2017). Şekil 2.7’de de adsorpsiyon prosesinin temel kavramları açıklanmıştır.



Şekil 2.7: Adsorpsiyon prosesindeki temel kavramlar (Tran ve diğ. 2017)

Adsorpsiyon, katı yüzeylerdeki doymamış bölgelerin ve dengesiz moleküler kuvvetlerin, sıvı veya gaz moleküllerini yüzeyde tutma olayını ifade eder. Bu süreç, güçlerin dengelemesiyle, gaz veya sıvının yüzeyde adsorbe olması arasında kısmi bir denge oluşturur. Yüzeyde tutulan moleküllere “adsorbat” adı verilirken, yüzeyin kendisine “adsorban madde” denir. Sıvı veya gazın adsorpsiyon süreçleri rastgele olaylardır. Bu nedenle sistemdeki serbest enerjinin azalması sonucunda gerçekleşir. Gaz molekülleri adsorbe olduğunda, serbest durumlarına göre daha sınırlı bir özgürlük derecesine sahip olurlar. Bu, adsorpsiyon sırasında entropi azalmasına neden olur (Bansal ve Goyal 2005).

Adsorpsiyon prosesinin verimi; suyun pH değeri, arsenik türü, sistemin akış hızı ve tortu oluşumuyla ilgilidir. Bu yöntemde, arseniğin türlerine göre giderim verimi karşılaştırıldığında arsenatın uzaklaştırılmasının arsenitten daha etkili olduğu görülmüştür. Sulardan arseniğin düşük maliyetli ve kolay bir şekilde elde edilebilir

materyallerin adsorban madde olarak kullanıldığı adsorpsiyon yöntemi ile giderimi; yöntemin etkili, ekonomik ve kolaylıkla uygulanabilir bir yöntem olmasından dolayı oldukça önemlidir (Yolcubal 2009).

2.5 Türkiye’deki Su Kaynaklarında Arsenik

Türkiye’de, doğal inorganik arsenik tespit edilen bölgeler genellikle jeotermal kaynakların ve madencilik faaliyetlerinin yoğun olduğu alanlardır. Jeotermal kaynaklar sıcak su ve buharın yer yüzeyine çıktığı bölgelerdir ve bu tür kaynaklarda arsenik gibi elementler yüksek konsantrasyonlarda bulunabilir. Madencilik faaliyetleri ise toprak ve kayaçların işlenmesi sırasında arseniğin serbest bırakılmasına neden olabilir. Bu tür bölgelerde doğal olarak yüksek arsenik seviyeleri tespit edilmesi, yeraltı sularının, yüzey sularının ve yerel ekosistemlerin arsenik kirliliği riski altında olduğunu göstermektedir (Atabey 2009).

İç Anadolu Bölgesi ve Ege Bölgesi’nin iç bölümleri kapalı havzaların bulunduğu bölgeler olarak arsenik oluşumuna uygun alanlar olarak bilinmektedir. Bu bölgelerdeki jeolojik yapılar, arsenik birikiminin oluşması için uygun koşullar sağlar. Ayrıca, Batı ve Orta Anadolu graben sistemleri ve kırık hatları, jeotermal kaynakların varlığına işaret eder ve bu durum, bu tür kaynaklardan elde edilen sıcak su ve buharın içerdikleri arsenik ile yeraltı sularını zenginleştirebileceği anlamı taşır. Metalik madencilik faaliyetleri de bu bölgelerde yüksek arsenik konsantrasyonlarının ortaya çıkmasına neden olabilir. Madencilik sırasında arsenik içeren minerallerin işlenmesi veya bozunması sonucunda arsenik çevreye salınabilir, bu da yeraltı sularının ve çevre ekosistemlerinin arsenik kirliliği riskini artırır (Gündüz ve diğ. 2010).

Kütahya-Emet ve Bursa-Orhaneli akarsu havzaları, bölgedeki ana borat minerali olan kolemanit madenciliği ile tanınır. Ancak, bu bölgelerdeki kolemanitin diğer borat yataklarından farklı olarak arsenik mineralleri (realgar ve orpiment) içerdiği belirlenmiştir. Emet Çayı ve Orhaneli Çayı gibi su kaynaklarında yapılan çalışmalar, arsenik konsantrasyonlarının Emet Çayında 1,88-1907 µg/L, Orhaneli Çayı için ise 5,17-116 µg/L aralığında değiştiğini göstermiştir (Omwene ve diğ. 2019). Kütahya’nın Simav ovasında ise yüzey akiferinden alınan 27 kuyu örneğinde, ortalama 99,1 µg/L arsenik konsantrasyonu olduğu ve maksimum değerin 561,5 µg/L olduğu

tespit edilmiştir. Bu bölgede metamorfik kayaçların içerisinde arsenik içeren alanların ve sülfür mineralleri içeren bölgelerin önemli miktarda bulunduğu görülmüştür. Ayrıca, geçmişte aynı formasyonda bir Cu – Pb – Zn madeni işletildiği de belirlenmiştir. Bu faktörlerin arsenik kirliliğinin bu bölgelerdeki su kaynaklarında artmasına neden olabileceği gözlemlenmiştir (Gündüz ve diğ. 2010).

Balıkesir’e bağlı Bigadiç ilçesinde yapılan bir çalışma, bor madenlerinin çevresel etkilerini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, maden çevresindeki yeraltı sularında bor ve arsenik varlığı tespit edilmiştir. Yeraltı suyu örneklerindeki arsenik miktarı ise 33 - 911 µg /L arasında değişim göstermiştir (Gemici ve diğ. 2008).

Arslan ve diğ. (2017) tarafından Köprüören Havzası'nda (Kütahya) yapılan bir çalışmada, Gümüşköy'de bulunan gümüş madeni faaliyetlerinin çevresel etkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, maden faaliyetleri nedeniyle yüzey ve yeraltı sularında arsenik, kadmiyum, kurşun, antimon ve çinko gibi metallerin kirliliğine neden olduğu belirlenmiştir. Özellikle kaynak noktalarında 47 µg/L'ye kadar ve kuyularda ise 33 µg/L'ye kadar çözünmüş arsenik tespit edilmiştir.

Kayseri'deki Develi Kapalı Havzası'nda yapılan bir çalışmada, yeraltı sularında tespit edilen arsenik konsantrasyonları hakkında veriler elde edilmiştir. Bu verilere göre, kurak dönemde maksimum arsenik konsantrasyonu 593 µg/L, yağışlı dönemde ise 774 µg/L olarak saptanmıştır. Bu kirliliğin nedeni, volkanik kayaçların doğal olarak bünyelerinde barındırdığı arsenik gibi bazı ağır metallerin su-kayaç etkileşimi sonucunda suya geçmesi olarak açıklanmıştır. Bu kirliliğin jeojenik kökenli olduğu ve volkanik kaynaklı olduğu belirtilmiştir (Arslan ve diğ. 2017).

Türkiye’de maksimum kirletici seviyesinden daha yüksek konsantrasyonda arsenik içeren bazı su kaynakları ve buralarda ölçülen arsenik konsantrasyonları Tablo 2.7’de gösterilmiştir.

Tablo 2.7: Türkiye’de ölçülen arsenik konsantrasyonları (Bilici Başkan ve Pala, 2009).

Yerleşim Bölgesi	Arsenik Konsantrasyonu, µg/L
Emet-Kütahya İçme suyu kaynağı	448
Hisarcık-Kütahya	
Çeşme suyu	380
Kuyu suyu	50
Yüzeysel su	510
İğdeköy-Emet-Kütahya Yüzeysel su Yeraltı suyu	10-20 10-7754
Bursa İçme suyu kaynağı	0.051-21.423
Bigadiç-Balıkesir Yeraltı suyu	30-900
Eşme-Uşak Yeraltı suyu	50

2.6 Dünya’da Arsenik Problemi

Dünya genelinde farklı bölgelerde, birçok yeraltı su kaynağında 50 µg/L'nin üzerinde arsenik konsantrasyonlarına bağlı sorunlar tespit edilmiştir. Arsenik kaynaklı sorunlar en yaygın olarak Arjantin, Bangladeş, Şili, Çin, Macaristan, Hindistan'ın Batı Bengal bölgesi, Meksika, Romanya, Tayvan, Vietnam ve ABD özellikle Büyük Havza bölgesi gibi bölgelerde ortaya çıkmaktadır (Khosravi Darani ve diğ. 2022).

Toprak ve delta akiferlerindeki yeraltı sularında arsenik kirliliği görülen bölgeler arasında Bangladeş, Batı Bengal, Kuzey Çin, Tayvan, Vietnam, Nepal, Macaristan ve Romanya bulunmaktadır. Bu ülkelerdeki arsenik meselesi özellikle alüvyon akiferine açılan sığ kuyulardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca sülfür mineralizasyonu ve madenciliğe bağlı olarak arsenik kirliliği yaşayan ülkeler arasında ABD'nin bazı bölgeleri, Kuzey Meksika, Güneybatı İngiltere, Tayland, Yunanistan, Brezilya, Portekiz, Gana ve Avustralya yer almaktadır. Jeotermal bölgelerde ise arsenik kirliliği sorunu ise Japonya, Yeni Zelanda ve Batı ABD'nin Yellowstone bölgesinde gözlemlenmektedir (Abedin ve Shaw 2014).

Kuzey Arjantin'deki Monte Quemado ve Cordoba eyaletlerinde arsenik kirliliği Astolfi ve diğ. (1981) tarafından rapor edilmiştir. İlk olarak 1955 yılında fark edilen arseniğe bağlı deri hastalığı ve kanser oluşumu, Cordoba'daki yaklaşık 10.000 nüfuslu bölgede gözlemlenmiştir. Yapılan gözlemler sonucunda, içme suyu yoluyla düzenli

olarak alınan arsenik miktarının 100 µg/L'yi aşması durumunda zehirlenme belirtilerinin meydana geldiği ve bu arsenik maruziyetinin cilt kanserine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Bu konuda Astolfi ve diğer tarih araştırmacıların çalışmalarının yanı sıra Hopenhayn-Rich ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada önemli bulgular bulunmaktadır.

Macaristan'da yapılan araştırmalarda, 1941 ile 1983 yılları arasında kuyu sularında 60 – 4000 µg/L arasında değişen arsenik konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bu konuda Pataky ve Lusztig (1958) tarafından gerçekleştirilen çalışmalar önemli bulgular sunmaktadır. Bu dönemde birkaç bin kişide arsenik zehirlenmesine işaret eden belirtiler ve melanoz, hiperkeratoz, cilt kanseri, bronşit, gastroenterit veya hematolojik anomali gibi sağlık sorunlarının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir.

Sheikhi ve diğ. (2020) tarafından yapılan çalışmada, İran'ın Hashtroud kentinin kırsal bölgelerinde yeraltı suyunun arsenik dağılımı ve bunun sağlık riskleri incelenmiştir. Çalışma kapsamında 37 farklı köyde toplam 51 örnekleme noktasından su numuneleri alınmıştır. Bu örneklerin %78'inde (40 örnek) arsenik tespit edilmiştir. Arsenikle kirlenmiş bölgelerin %40'ından alınan örneklerde, 10 µg/L olarak belirlenen kılavuz değeri aşan miktarda çözünmüş arsenik bulunduğu rapor edilmiştir. En yüksek arsenik konsantrasyonu 245 µg/L olarak ölçülmüş ve çalışma alanında bulunan su kaynaklarının içme ve hijyenik amaçlar için uygun olmadığı vurgulanmıştır.

Mukherjee ve diğ. (2021) tarafından yapılan araştırmada, Hindistan'daki yeraltı suyunun arsenik seviyelerinin tahmin edilmesi amacıyla Random Forest modeli kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda, yaklaşık olarak 90 milyon insanın içilebilir limit olan ≥ 10 µg/L arsenik seviyesinin üzerinde bulunan su kaynaklarının kullanıldığı bölgelerde yaşadığı tahmin edilmiştir. Ancak modelden elde edilen sonuçlara göre, asıl risk altında olan nüfusun (268 milyon) daha yüksek olabileceği belirtilmiştir. Araştırmada saha verilerine dayanarak, en yüksek risk altındaki beş eyaletin Batı Bengal, Bihar, Uttar Pradesh, Assam ve Punjab olduğu tespit edilmiştir.

2.7 Literatür Araştırması

Dehghani ve diğ. (2005), tarafından yapılan araştırma kirli sudan arsenik giderimi için pıhtılaşma-adsorpsiyon prosesinin kullanımını incelemektedir. Çalışmanın ana bulgusu olarak pıhtılaşma-adsorpsiyon prosesi sudan arseniği etkili bir şekilde giderebildiği belirtilmiştir. Arsenik giderim verimliliği, kullanılan koagülant madde türü, kullanılan adsorban madde miktarı ve pH gibi faktörlere bağlıdır. Bu çalışmada, en yüksek arsenik giderim verimliliği demir klorürün koagülant madde olarak ve aktif karbonun adsorban madde olarak kullanılması durumunda elde edilmiştir. Optimizasyon sonucunda, suyun pH değerinin 7 olması durumunda, 1 litre suya 30 mg demir klorür ve 100 mg aktif karbon eklemek suretiyle arsenik giderim verimliliğinin %98'in üzerine çıkarılabileceği tespit edilmiştir.

Marshall ve diğ. (2005), tarafından yapılmış olan bu çalışma içme suyundan arsenik giderimi için pıhtılatırma/filtrasyon prosesinin kullanımını incelemektedir. Çalışmanın ana bulgularına göre, pıhtılatırma/filtrasyon prosesi, içme suyundan arseniği etkili bir şekilde giderebilmektedir. Arsenik giderim verimliliği, kullanılan koagülant madde türü, koagülant madde dozu, pH ve karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır. Çalışmada, en yüksek arsenik giderim verimliliği, koagülant madde olarak alüminyum klorür kullanılması ile elde edilmiştir. Optimizasyon sonucunda, suyun pH değerini 7'ye ayarlamak ve 1 litre suya 50 mg alüminyum klorür eklemek suretiyle arsenik giderim verimliliğinin %95'in üzerine çıkarılabileceği tespit edilmiştir.

Mondal ve diğ. (2006), tarafından ortaya koyulan çalışma yeraltı suyundan arsenik giderimi için pıhtılatırma prosesinin kullanımını incelemektedir. Çalışmanın ana bulgusu olarak, pıhtılatırma prosesi ile yeraltı suyundan arseniğin etkili bir şekilde giderebileceği görülmüştür. Arsenik giderim verimliliği, kullanılan koagülant madde türü, koagülant madde dozu, pH ve karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır. Çalışmada, en yüksek arsenik giderim verimliliği demir sülfatın koagülant madde olarak kullanılması ile elde edilmiştir. Optimizasyon sonucunda, suyun pH değerini 7'ye ayarlamak ve 1 litre suya 80 mg demir sülfat eklemek suretiyle arsenik giderim verimliliğinin %90'ın üzerine çıkarılabileceği tespit edilmiştir.

Pallier (2008), yapmış olduğu çalışmada arseniğin doğada her yerde mevcut olduğunu, arsenik mobilitesinin su kaynaklarının kirlenmesine ve dolayısıyla insan

sağlığına yönelik risklerin artmasına neden olduğunu ve inorganik formlarına maruz kalmanın ana yolunu temsil eden, içme suyunda izin verilen maksimum konsantrasyonunun bu nedenle 10 µg/L'ye düşürüldüğünü bildirmiştir. Çalışmada koagülasyon-flokülasyon ile arsenik giderimi amaçlanmış olup bu da analiz yöntemlerinin uyarlanması, arıtma süreçlerinin geliştirilmesini ve optimize edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Çalışmada alınan numunelerin matrisine bağlı olarak As (III) konsantrasyonu, hidrür üretimiyle atomik absorpsiyon spektrometrisi veya kare darbeleri katodik sıyırma polarografisi ile belirlenmiştir. Optimize edilmiş Fe(III) koagülasyon-flokülasyon ve elektrokoagülasyon işlemlerinin verimi, arsenik türüne, suyun pH değerine, uygulanan dozuna ve organik maddenin varlığına bağlı olarak etkinlik göstermiş ve bu parametreler ile ilgili reaksiyon mekanizmaları dolaylı olarak olumlu etkilenmiştir.

Yolcubal (2009) yapmış olduğu çalışmada içme sularındaki arseniğin giderimi için birçok yöntem geliştirildiği, bu teknolojilerin günümüzde ev tipinden, klasik arıtma tesisi ölçeğine kadar değişik boyutlarda %90'lara varan arsenik giderimi ile etkin bir şekilde kullanıldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca yer yüzeyinde yaygın olarak uygulanan arsenik arıtma teknolojilerinin adsorpsiyon, iyon değiştirme, çökeltme-beraber çökeltme ve membran filtrasyonu olduğu da gözlemlenmiştir. Bu çalışmada yaygın olarak kullanılan ve teknoloji haline dönüştürülmüş yüzey ve yeraltı suyu arıtma sistemleri ve geçirimli reaktif bariyer yerinde arıtma teknolojisi incelenmiş olup koagülasyon ve filtrasyon yönteminin kullanılabilirliği vurgulanmıştır.

Alpaslan ve diğ. (2010), tarafından yapılan çalışmada içme suyundan farklı kimyasal yöntemler kullanılarak arseniğin giderilmesi amaçlanmıştır. Arsenik gideriminin araştırılması için çalışmada kullanılan kimyasal destekli yöntemler, kireç-soda yöntemi, konvansiyonel koagülasyon-filtrasyon, koagülasyon destekli mikrofiltrasyon ve oksidasyon-filtrasyon yöntemleri olmuştur. Türkiye'deki içme suyu arıtma tesislerinde genellikle kimyasal arıtma ve filtrasyon üniteleri kullanıldığı, arsenik bakımından problemli yerlerde mevcut içme suyu arıtma tesislerinde modifikasyonlar yapılarak arsenik gideriminin sağlanabileceği ve bu kapsamda ön oksidasyon kademesinin eklenmesi, koagülant madde türü ve dozunun optimizasyonu, konvansiyonel filtrelerin modifikasyonu (adsorban özelliği olan malzemelerin

kullanılması), tesis sonunda adsorpsiyon, iyon değişimi, membran filtrasyon gibi sistemlerin kullanılması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Özdemir (2016) yapmış olduğu çalışmada içme suyu kaynaklarından konvansiyonel arıtma yöntemi kullanılarak arsenik giderimini amaçlamıştır. Çalışmada İstanbul ilinin önemli içme suyu kaynaklarından olan Terkos, Büyükçekmece Gölü ve Ömerli Barajından alınan su numunelerine laboratuvar ortamında belirli miktarlarda arsenik dozlaması yapılarak konvansiyonel arıtma prosesleri olan koagölasyon ve filtrasyon ile arsenik giderilmesi hedeflenmiş olup yapılan deneysel çalışmalarda Terkos, Büyükçekmece Gölü ve Ömerli Barajı ham sularında en yüksek arsenik gideriminin en yüksek alum dozunda yapılan koagölasyonla beraber filtrasyon sonucu meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca Büyükçekmece Gölü ve Ömerli Baraj'ından alınan yüksek konsantrasyonlu (55 µg/L arsenik içeren) ham su numunelerinde konvansiyonel arıtma sistemi ile % 95'den daha büyük oranlarda arsenik giderimi, Terkos Gölünden alınan düşük konsantrasyonlu (22 µg/L arsenik içeren) ham su numunelerinde konvansiyonel arıtma sistemi ile %95 oranında arsenik giderimi sağlandığı bildirilmiş ve arsenik bakımından problemli yerlerdeki mevcut içme suyu arıtma tesislerinde konvansiyonel arıtmaya alternatif olarak membran filtrasyon sistemleri, iyon değişirme ve aktif karbonla adsorpsiyon prosesleri gibi arıtma yöntemleri önerilmiştir.

Hering ve diğ. (2017) tarafından yapılan çalışmada koagölasyon/filtrasyon yönteminin kullanılmasının olumlu etkisinin, kapasitesi büyük tesislerde daha çok etkili olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada şili deneyimine dayanarak, 2,6 m³/gün değerini aşan akışlar için koagölasyon/filtrasyon yönteminin uygulaması tavsiye edilmiştir. Ayrıca Kuzey İtalya'daki Cremona şehrine hizmet veren tam ölçekli bir tesis için kum filtrasyonu sonrası ölçümlere dayalı olarak % 80'lik bir verimle arsenik giderimi rapor edilmiştir.

3. KOAGÜLASYON VE FLOKÜLASYON

3.1 Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon ve flokülasyon, su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan temel bir kimyasal arıtma yöntemidir. Bu yöntemler, su içindeki asılı kalan küçük partiküllerin bir araya gelerek daha büyük parçacıklar oluşturmalarını ve böylece suyun daha kolay arıtılmasını sağlar. Bu süreçler, özellikle bulanıklık, renk, organik ve inorganik maddelerin giderilmesinde etkili bir rol oynar (Sawyer ve diğ. 2003).

Su arıtma ve atıksu yönetimi süreçlerinde, su içerisindeki partiküllerin ve çözünmüş maddelerin giderilmesi büyük önem taşır. Bu partiküller genellikle kolloid boyutunda olup, yer çekimi etkisiyle çökemeyecek kadar küçük ve suda askıda kalacak kadar hafiftir. Kolloidler, suyun bulanıklığını artıran ve arıtma sürecini zorlaştıran partiküllerdir. Koagülasyon ve flokülasyon, bu kolloidlerin sudan ayrılmasını sağlamak için kullanılan kimyasal süreçlerdir (Gregory 2006).

Kolloidler, genellikle 1 nanometre ile 1 mikrometre arasındaki boyutlarda bulunan partiküller olup, su içinde stabil halde bulunurlar. Bu stabilite, kolloidlerin yüzeylerindeki elektriksel yükler nedeniyle oluşur. Kolloidlerin yüzeylerindeki negatif yükler, partiküllerin birbirine yaklaşmasını engelleyerek su içinde dağılmış halde kalmalarını sağlar. Koagülasyon süreci, bu yüzey yüklerini nötralize ederek kolloidlerin bir araya gelmesini ve daha büyük partiküller oluşturmalarını amaçlar. Bu büyük partiküller (floklar), flokülasyon süreciyle birleşerek çökmeye uygun hale gelirler (Duan ve Gregory 2003).

3.2 Koagülasyon Mekanizması

Koagülasyon, su içindeki kolloidlerin ve ince süspanse maddelerin destabilize edilme sürecidir. Bu işlem genellikle koagülant adı verilen kimyasal maddelerin eklenmesiyle gerçekleştirilir. Koagülantlar, partiküllerin yüzey yükünü nötralize ederek, bunların bir araya gelmesini ve daha büyük parçacıklar oluşturmalarını sağlar. Bu süreçte 4 ana mekanizma rol oynar: elektriksel çift tabakanın sıkıştırılması,

adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu, adsorpsiyon ve tanecikler arası köprü oluşturma ve çökelek içine hapsetme (Viessman ve Hammer 2005).

3.2.1 Elektriksel Çift Tabakanın Sıkıştırılması

Partiküllerin etrafındaki elektriksel çift tabaka, partiküllerin birbirini itmesini sağlar ve stabilize eder. Koagülant eklenmesi, bu çift tabaka sıkıştırarak partiküllerin birbirine yaklaşmasını ve etkileşime girmesini kolaylaştırır. Bu etkileşim sonucu, partiküller arasındaki itme kuvvetleri azalır ve agregasyon (birleşme) başlar. Bu mekanizma, su arıtımında partiküllerin bir araya gelerek daha büyük ve çökmesi kolay yapılar oluşturmaya yardımcı olur (MWH's Water Treatment Team 2005).

3.2.2 Adsorpsiyon ve Yük Nötralizasyonu

Koagülantlar, partiküllerin yüzeyine adsorbe olarak yüzey yüklerini nötralize eder. Bu nötralizasyon, partiküllerin birbirini itme kuvvetlerini azaltır ve bir araya gelmelerini sağlar. Örneğin, pozitif yüklü alüminyum veya demir iyonları, negatif yüklü partiküllerle etkileşime girerek yüzey yüklerini dengeler ve koagülasyonu başlatır. Bu mekanizma, koagülasyon sürecinde kritik bir rol oynar, çünkü partiküllerin yüzey yüklerinin nötralize edilmesi, flok oluşumunun ilk adımıdır (Cheremisinoff 1995).

3.2.3 Adsorpsiyon ve Tanecikler Arası Köprü Oluşumu

Bazı koagülant maddeler ve özellikle yüksek molekül ağırlıklı polimerler, partiküller arasında fiziksel köprüler oluşturarak daha büyük flokların oluşumunu sağlar. Bu mekanizma, partiküllerin birbirine yapışmasını ve stabil floklar oluşturmaya yardımcı olur. Köprü oluşturma, özellikle büyük ve stabil flokların oluşumu için önemli bir mekanizmadır ve su arıtma süreçlerinde sıkça kullanılır (Edzwald 2011).

3.2.4 Çökelek İçine Hapsetme

Çökelek içinde hapsetme mekanizması, daha büyük çökelek parçacıklarının (floklar) küçük kolloidal parçacıkları fiziksel olarak hapsederek onların çökmesini sağlamaktır. Koagülasyon ve flokülasyon işlemleri sırasında gerçekleşir ve çözelti içindeki partiküllerin daha büyük floklar oluşturmaya yardımcı olur. Koagülasyon sırasında, kimyasal koagülant maddeler suya eklenir. Bu koagülant maddeler, kolloidal parçacıkların yüzey yüklerini nötralize ederek onların küme oluşturmaya sağlar. Flokülasyon aşamasında ise polimerler gibi organik flokülantlar eklenir. Bu maddeler, küçük koagüle parçacıkları birbirine bağlayarak daha büyük floklar oluşturur. Flokülasyon sonucu oluşan büyük floklar, kolloidal parçacıkların etrafını sarak onları fiziksel olarak hapseder. Bu hapsetme, kolloidal parçacıkların çözeltiden ayrılmasını kolaylaştırır. Hapsedilen kolloidal parçacıklar, bu daha büyük flokların içinde stabilize edilir ve böylece çökme süreci hızlandırılır. Hapsedilmiş kolloidal parçacıkları içeren büyük floklar, yoğunluk farkı nedeniyle çökmeye başlar. Bu floklar, daha büyük ve daha ağır oldukları için, çözelti içerisinde daha hızlı çöker ve böylece suyun veya çözelti ortamının daha hızlı arıtılmasını sağlar (Gregory 2006; Letterman 1999; Duan ve Gregory 2003).

3.3 Koagülant Maddeler

Koagülant maddeler, su arıtımında yaygın olarak kullanılan kimyasal maddelerdir ve genellikle metal tuzları veya polimerlerdir. Bu maddeler, partiküllerin yüzey yüklerini nötralize ederek koagülasyon sürecini başlatır (Sawyer ve diğ. 2003).

En yaygın kullanılan koagülant maddeler şunlardır:

Alüminyum Sülfat (Alum): $Al_2(SO_4)_3$, su arıtma tesislerinde en yaygın kullanılan koagülant maddelerden biridir. Alum, suya ilave edildiğinde alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) oluşturur ve bu hidroksitler kolloidlerin yüzey yüklerini nötralize ederek flok oluşumunu sağlar (Letterman 1999).

Demir Klorür: $FeCl_3$, yüksek koagülasyon verimliliği sağlayan bir diğer yaygın koagülant maddedir. Ferrik klorür, suya ilave edildiğinde demir hidroksit

($\text{Fe}(\text{OH})_3$) oluşturur ve bu hidroksitler kolloidlerin yüzey yüklerini nötralize eder (Gregory 2006).

Demir Sülfat: $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$, özellikle yüksek organik madde içeren suların arıtımında etkili bir koagülant maddedir. Demir sülfat, suya ilave edildiğinde demir hidroksit oluşturur ve kolloidlerin birleşmesini sağlar (Duan ve Gregory 2003).

3.4 Flokülasyon Mekanizması

Flokülasyon, koagülasyon sonucu oluşan küçük parçacıkların (mikrofloklar) daha büyük parçacıklar (makrofloklar) haline gelmesi sürecidir. Bu süreçte flokülant adı verilen kimyasal maddeler kullanılır. Flokülantlar, partiküllerin birbirine yapışmasını sağlayarak daha büyük ve çökmesi daha kolay yapılar oluşturur (Sawyer ve diğ. 2003).

Koagülasyon ve flokülasyon prosesinde daha hızlı ve daha büyük flok oluşturmak amacıyla koagülant yardımcı maddeler de kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde polielektrolitlerin önemli bir yeri vardır.

Polielektrolitler, sentetik polimerler olup, su arıtma süreçlerinde yardımcı koagülant olarak kullanılırlar. Bu maddeler, partiküllerin büyümesine ve çökmesine yardımcı olurlar. Polielektrolitler, katyonik, anyonik veya nötr olabilirler ve partiküllerle etkileşime girerek koagülasyon ve flokülasyon süreçlerini desteklerler (Cheremisinoff 1995).

3.4.1 Katyonik Polimerler

Katyonik polimerler, pozitif yüklü polimerler olup, negatif yüklü partiküllerle birleşerek flok oluşumunu hızlandırırlar. Bu polimerler, partiküller arasında köprüler oluşturarak daha büyük ve daha stabil flokların oluşumunu sağlar. Katyonik polimerler, genellikle atık su arıtımında ve endüstriyel uygulamalarda kullanılır (Viessman ve Hammer 2005).

3.4.2 Anyonyik Polimerler

Anyonyik polimerler, negatif yüklü partiküller üzerinde etkili olup, özellikle organik maddelerin giderilmesinde kullanılır. Bu polimerler, su içindeki organik maddelerle etkileşime girerek flok oluşumunu teşvik eder. Anyonyik polimerler, özellikle yüzey suyu arıtımında etkilidir (Cheremisinoff 1995).

3.4.3 Noniyonik Polimerler

Non iyonik polimerler, hem katyonik hem de anyonik polimerlerle birlikte kullanılabilir ve geniş bir pH aralığında etkilidir. Bu polimerler, partiküller arasındaki etkileşimleri artırarak flok oluşumunu destekler. Noniyonik polimerler, özellikle içme suyu arıtımında yaygın olarak kullanılır (Crittenden ve diğ. 2005).

4. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmanın temel amacı, içme suyundan arsenat giderimi için koagülasyon ve flokülasyon prosesinin etkinliğini araştırmaktır. Gerçekleştirilen çalışmada, bu prorseslerde yaygın olarak kullanılan iki farklı demir tuzu olan demir (III) klorür ve demir (III) sülfat koagülant maddelerinin etkinliğinin karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Giderme verimi üzerine etkili parametreler arasında yer alan pH, koagülant madde miktarı ve başlangıç arsenat konsantrasyonunun etkisi incelenmiş ve maksimum arsenat giderme veriminin elde edildiği optimum noktalar belirlenmiştir. Ayrıca katyonik, anyonik ve noniyonik koagülant yardımcı madde kullanımının arsenat giderim veriminin arttırılmasına olan etkisi incelenmiştir.

4.1 Materyal

Koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinde kullanılmak üzere musluk suyundan hazırlanan 5 mg/L konsantrasyonunda stok arsenat çözeltisi kullanılmıştır. Bu stok çözelti, sodyum arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce hazırlanan stok çözelti istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan musluk suyunun fiziksel ve kimyasal bileşimi Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan musluk suyunun karakterizasyonu

Bileşenler	Konsantrasyon
pH	6,670
Bulanıklık, NTU	0,670
Klorür, mg/L	-
Nitrat, mg/L	6,570
Demir, mg/L	0,002
Alüminyum, mg/L	0,025
Manganez, mg/L	0,001
Sodyum, mg/L	7,830
İletkenlik, $\mu\text{S}/\text{cm}$	146,30
Sülfat, mg/L	42,540

Koagülasyon ve flokülasyon deneyleri için tüm çözeltiler saf su kullanılarak hazırlanmış ve tüm cam malzemelere asit yıkaması yapılmıştır.

Koagülasyon ve flokülasyon süreçlerinde etkili pH düzeylerini sağlamak için hidroklorik asit (HCl, %37) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılmıştır.

Koagülasyon ve flokülasyon yöntemi ile arsenat giderimi için koagülant madde olarak Fe(III) kaynağı olarak kullanılan demir (III) klorür ve demir (III) sülfattır. Bu amaçla 500-2500-5000 mg/L olarak hazırlanan stok demir tuzu çözeltileri, istenen konsantrasyonlarda seyreltilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu koagülant maddeler, koagülasyon sürecinde su numunelerinde bulunan arsenik ve diğer partiküllerin etkili bir şekilde çökeltilmesi için kritik öneme sahiptir.

Koagülant yardımcı madde olarak, Magnafloc LT22, Magnafloc LT27 ve Magnafloc LT20 adlı polielektrolitler kullanılmıştır. Kullanılan ticari flokülantların türü ve moleküler ağırlığı Tablo 4.2.'de listelenmiştir.

Tablo 4.2: Kullanılan ticari koagülant yardımcı maddelerin türü, moleküler ağırlığı ve formu

Flokülant	Tür	Moleküler Ağırlığı
Magnafloc LT22	Katyonik	Yüksek
Magnafloc LT27	Anyonik	Yüksek
Magnafloc LT20	Noniyonik	Orta

4.2 Deneysel Prosedür

Koagülasyon ve flokülasyon yöntemiyle arsenat giderimi deneyleri, standart jar testi cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İki farklı koagülant madde için farklı pH değerleri, farklı koagülant madde miktarları ve farklı başlangıç arsenat konsantrasyonlarına sahip su örneklerinde bir dizi jar testi gerçekleştirilmiştir.

Koagülant madde çeşitli başlangıç arsenat konsantrasyonuna sahip 1 L hacmindeki örneklere ilave edildikten sonra önce 120 ± 2 rpm hızında hızlı karıştırma gerçekleştirilmiştir. 3 dakikalık hızlı karışımın ardından, 45 ± 2 rpm hızında 30 dakikalık yavaş karıştırma sağlanmış ve ardından 30 dakikalık çökeltme süresi izlenmiştir. Koagülant madde eklenmeden önce, suyun pH değeri HCl veya NaOH

40

4.3 Analitik Yöntem

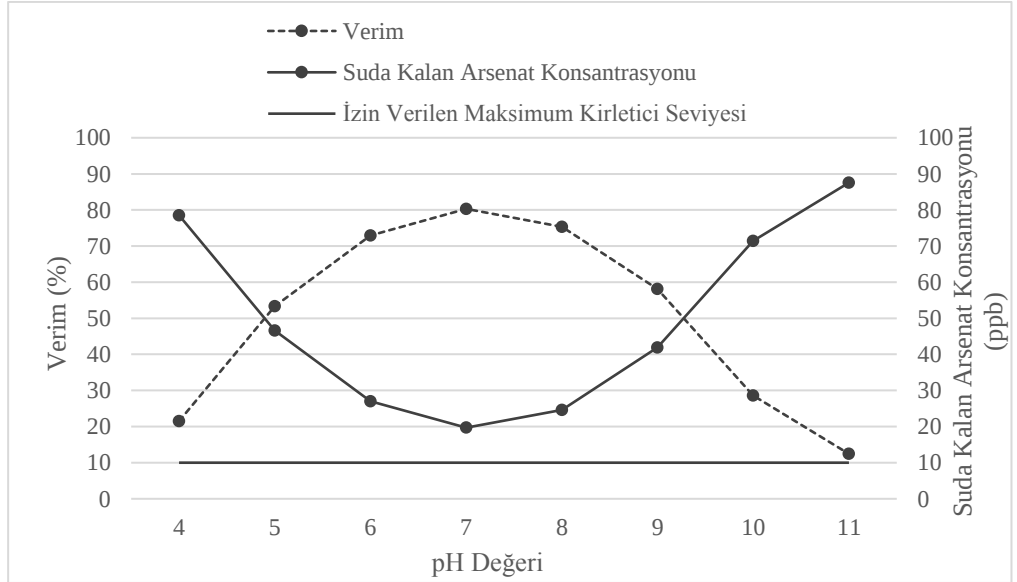
Araştırma kapsamında yapılmış olan deneyler Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yer alan İçme Suları Laboratuvarında gerçekleştirilmiş olup arsenik analizleri ise Pamukkale Üniversitesi bünyesinde bulunan İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (İLTAM) içerisinde yer alan laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. İLTAM’da yer alan ICP-OES indüktif olarak eşleşmiş plazma - optik emisyon spektrometrisi eser miktarda arsenat tayini için kullanılmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 pH Değişiminin Arsenat Giderimine Etkisi

Çeşme suyundan arsenat giderimi üzerine pH değişiminin etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda su örneklerine 30 mg/L demir (III) sülfat veya demir (III) klorür ilave edilmiştir. Numunelerin pH değerleri sırasıyla 4'ten 11'e kadar olacak şekilde ayarlanmıştır.

Demir (III) klorür kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon ve flokülasyon prosesi ile arsenat giderimi ile ilgili elde edilen sonuçlar Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



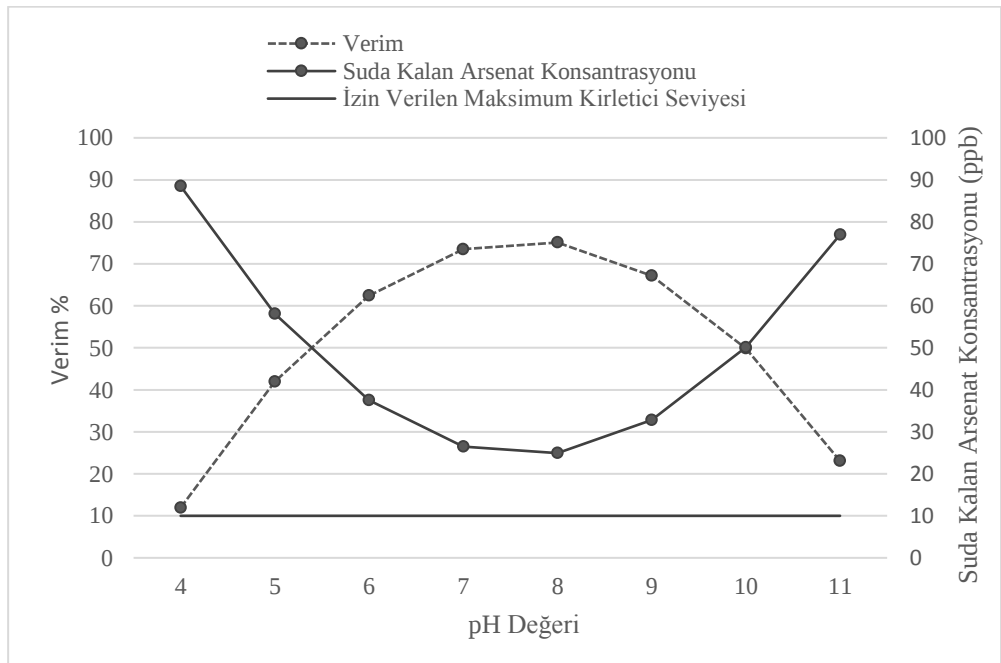
Şekil 5.1: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve 30 mg/L demir (III) klorür kullanımında pH değişiminin, arsenat giderme verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonu üzerine etkisi

Elde edilen sonuçlar, pH değerinin 7'ye kadar arttırılması durumunda arsenat giderim veriminin arttığını ve pH değerinin 7 olduğunda maksimum arsenat gideriminin %80,30 olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu noktadan sonra pH değerinin artışı ile arsenat giderim verimi azalmaya başlamıştır.

Bu sonuçlar, koagülant madde olarak demir (III) klorür kullanılması durumunda, pH değeri 7 iken en düşük suda kalan arsenat konsantrasyonuna ulaşıldığını göstermektedir. Bu sonuç bu pH seviyesinin koagülasyon ve flokülasyon

prosesi için etkili olduğunu işaret etmektedir. Bu durum demir (III) klorür koagülant madde kullanımında maksimum arsenat giderimi için optimum pH değerinin 7 olduğunu göstermektedir. Verilere göre, en etkili arsenat giderimi pH değerinin 7 olması durumunda maksimum arsenat giderme verimi % 80.30 olmuş ve suda kalan arsenat konsantrasyonu 19.70 µg/L olarak ölçülmüştür. Ancak bu değer, DSÖ tarafından izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L'nin üzerindedir.

Demir (III) sülfat kullanılarak gerçekleştirilen arsenat giderimi ile ilgili elde edilen sonuçlar Şekil 5.2’de gösterilmektedir.



Şekil 5.2: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve 30 mg/L demir (III) sülfat kullanımında pH değişiminin, arsenat giderme verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonu üzerine etkisi

Elde edilen sonuçlar ve pH değeri 8’e kadar pH artışı ile birlikte arsenat giderim veriminin arttığını ve pH değeri 8’de maksimum arsenat gideriminin %75,07 olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu noktadan sonra pH değerinin artışı ile arsenat giderim verimi azalmaya başlamıştır.

Demir (III) sülfat kullanılarak yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemi için farklı pH seviyelerinde kalan arsenat miktarları analiz edildiğinde, en düşük suda kalan arsenat konsantrasyonunun 24.93 µg/L olarak pH değerinin 8 olması durumunda elde

edildiği görülmektedir. Bu değer, DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L'nin üzerindedir. Ancak, bu pH seviyesi, demir (III) sülfat koagülantı için en yüksek giderim verimliliğini göstermektedir.

Gerçekleştirilen literatür incelemesinde, özellikle demir bazlı koagülant maddelerinin etkinliğinin pH değerine oldukça bağlı olduğu görülmüştür (Meng ve diğ. 2000). Demir (III) klorür kullanımı ile pH değerinin 7 olması durumunda en düşük seviyede suda kalan arsenat konsantrasyonuna ulaşılması, literatürdeki bulgularla uyumludur. Hering ve diğ. (1996) gerçekleştirdiği deneysel çalışmalarda demir (III) klorürün etkili bir koagülant madde olduğu ve nötr pH seviyelerinde arsenik gideriminde yüksek verimlilik sağladığını ortaya koymuştur. Inam ve diğ. (2021) demir (III) klorür kullanılarak arsenat gideriminin araştırıldığı bir çalışmada da benzer şekilde maksimum giderim verimliliği için en uygun pH değerinin 6 ile 7 arasında olduğu bulunmuştur. Bu aralığın dışındaki pH değerlerinde giderim verimliliği azalmıştır.

Amiri ve diğ. (2022) tarafından gerçekleştirilen ve koagülant madde miktarı, pH değeri ve karıştırma hızları gibi çeşitli işletme parametrelerini optimize etmek için istatistiksel bir deneysel tasarım yönteminin kullanıldığı bir çalışmada da pH değerinin arsenat giderim verimliliğini etkileyen önemli faktörlerden biri olduğu ve modelin optimal giderim koşullarını yaklaşık olarak pH değeri 7,37'de tahmin ettiğini belirlemişlerdir. Araştırma, pH artışının çamur hacminde bir azalmaya neden olabileceğini göstererek, pH ile koagülasyon-flokülasyon süreci verimliliği arasında karmaşık bir etkileşim olduğunu ortaya koymuştur.

Demir (III) sülfat ile yapılan koagülasyon flokülasyon prosesinin pH değerinin 8 olması durumunda en yüksek verimliliği sağlaması, alkali pH seviyesinde demir (III) sülfatın daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, DSÖ ve EPA gibi uluslararası kuruluşların belirlediği su kalitesi standartlarına uygun olarak arsenik gideriminde demir sülfatın etkili bir koagülant olduğunu desteklemektedir (DSÖ, 2017).

Düşük pH değerleri (asidik koşullar), koagülant maddelerin hidrolize olmasını ve bu nedenle arsenik gibi kirleticileri etkili bir şekilde çökmesini engellemektedir. Demir bazlı koagülant maddeler, asidik ortamlarda daha az etkili olabilir çünkü demir iyonlarının hidroksit formuna dönüşümü pH değerinin yükselmesiyle daha etkin olur.

Bu durum, demirin arsenik partikülleri ile etkileşime girmesini ve bunları çöktürmesini engellemektedir (Hering ve diğ. 1996).

Ayrıca, düşük pH koşullarında, arsenik daha çok arsenit (As(III)) formunda bulunur ve bu form, nötr veya hafif negatif yüklü olabilir. Asidik koşullarda, arsenit, hidrojen iyonlarıyla reaksiyona girerek H_3AsO_3 veya $H_2AsO_3^-$ gibi yüksüz veya daha az yüklü formlar oluşturmaktadır. Koagülasyon ve flokülasyon sürecinde, su içindeki negatif yüklü partiküllerin pozitif yüklü koagülant maddelerle etkileşimi önemlidir. Bu etkileşim, partiküllerin birbirine yapışmasını ve flokların oluşumunu sağlar. Düşük pH değerlerinde arsenitin yüksüz veya hafif negatif yüklenmesi, pozitif yüklü koagülant maddelerle yeterli etkileşime girememesi anlamına gelmektedir. Bu durum, flok oluşumunu ve dolayısıyla etkili bir çökelme sürecini engellemektedir. Arsenit, arsenat (As(V)) formuna göre koagülasyon ve flokülasyon prosesinde daha zor çöktürülebilmektedir. Arsenit, nötr ya da hafif alkali koşullarda arsenate dönüştürülerek daha etkin bir şekilde çöktürülür (Meng ve diğ. 2000). Bu nedenle bu çalışmada da sudan arsenat giderimi çalışılmıştır.

Koagülasyon ve flokülasyon prosesi ile arsenat giderimi için optimum pH seviyesi genellikle nötr veya hafif alkali koşullardır. Bu, koagülant maddelerin çözünürlüğü ve arsenik formlarının kimyasal özellikleri ile ilgilidir. Nötr ve hafif alkali pH koşulları, demir bazlı koagülant maddelerin en etkin olduğu ve arseniğin çöktürülmesi için uygun koşulları sağlar (Meng ve diğ. 2000).

5.2 Koagülant Madde Miktarı Değişiminin Arsenat Giderimine Etkisi

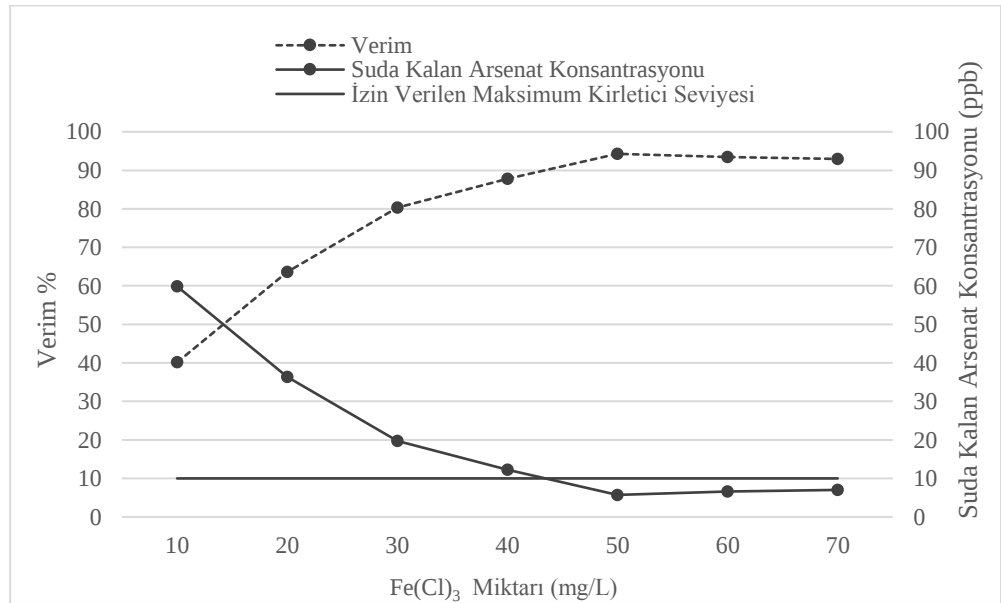
Optimum koagülant madde dozajının belirlenmesi, maliyet ve arıtma verimliliği açısından kritik öneme sahiptir. Düşük dozajlar yeterli koagülasyon sağlamayabilirken, fazla dozajlar ise gereksiz maliyet artışına sebep olmakta ve arıtma sonrası suyun kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Arsenik gideriminde koagülant madde miktarının optimize edilmesi, hem ekonomik verimliliği hem de çevresel etkileri dikkate alarak su arıtım süreçlerinin geliştirilmesinde önemli bir adımdır. İçme suyundaki arsenik için belirlenen ve izin verilen maksimum kirletici seviyelerine ulaşabilmek için, koagülant madde dozajının etkin bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. (Duan ve Gregory 2003).

Farklı koagülant madde miktarlarının arsenat giderimi üzerindeki etkisini tespit etmek için 100 ppb arsenat içeren su numunelerine farklı miktarlarda demir (III) klorür ve ya demir (III) sülfat eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Demir (III) klorür için belirlenen optimum pH değeri olan 7’de, demir (III) sülfat için ise belirlenen optimum pH değeri olan 8’de ve 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda, su örneklerine 10 mg/L ile 70 mg/L aralığında değişen miktarlarda demir (III) klorür veya demir (III) sülfat eklenmiştir.

Koagülant madde olarak demir (III) klorür kullanımı ile arsenat gideriminde elde edilen sonuçlar Şekil 5.3’te gösterilmiştir.

Demir (III) klorür kullanılması durumunda %94.28 olarak elde edilen en yüksek verim, 50 mg/L koagülant madde miktarı kullanılması durumunda gerçekleşmiştir. Bu miktarın üzerinde demir (III) klorür kullanımının arsenat giderim verimi üzerinde anlamlı bir etkisi olmamıştır. Bu nedenle arsenat giderimi sürecinde demir (III) klorür kullanımı için en etkili dozaj 50 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve optimum pH değerinde (7) demir (III) klorür miktarı ile arsenat giderim veriminin ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi

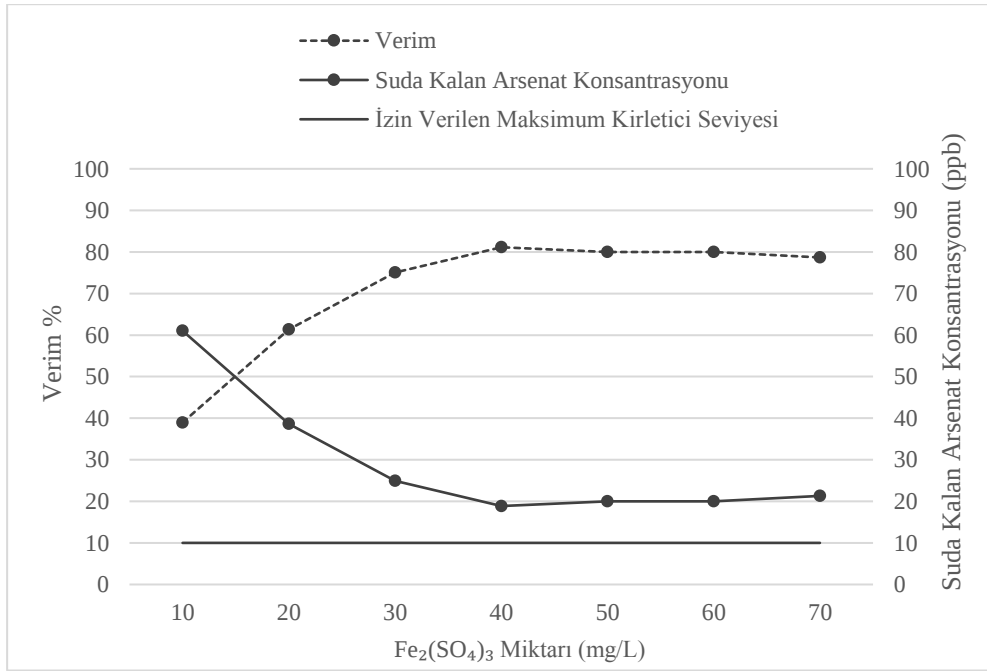
Sonuçlara göre, koagülant madde miktarı arttıkça arsenat giderim verimliliği de artmaktadır. Özellikle, koagülant madde miktarının 50 mg/L olduğu durumda en düşük kalan arsenat konsantrasyonu 5,72 µg/L elde edilmiştir. Bu değer, DSÖ

tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L'nin altındadır.

En düşük suda kalan arsenat konsantrasyonu 5.72 µg/L ve en yüksek giderim verimliliği %94.28 olarak, 50 mg/L koagülant madde miktarında ölçülmüştür. Bu sonuç, 50 mg/L koagülant dozajının arsenik giderimi için en etkili miktar olduğunu göstermektedir.

Koagülant madde miktarı 50 mg/L'nin üzerinde arttıkça kalan arsenik konsantrasyonları biraz artış göstermektedir. Bu durum, aşırı koagülant madde kullanımı durumunda partiküllerin yeniden stabilize olabileceğini ve giderim verimliliğinin azaldığını göstermektedir. Bu nedenle, optimum koagülant miktarının 50 mg/L olduğu ve bu miktarın üzerine çıkılmaması gerektiği sonucuna varılabilir.

Koagülant madde olarak demir (III) sülfat kullanımı ile arsenat gideriminde elde edilen sonuçlar Şekil 5.4'te gösterilmiştir.



Şekil 5.4: 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunda ve optimum ph değerinde (8) demir (III) sülfat miktarı ile arsenat giderim veriminin ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi

Koagülant madde olarak demir (III) sülfat kullanılması durumunda ise en yüksek verim %81.13 olarak bulunmuştur. Demir (III) sülfat kullanılarak yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemi için farklı koagülant madde miktarlarında kalan

arsenik miktarları analiz edildiğinde, en düşük suda kalan arsenik konsantrasyonunun 40 mg/L koagülant madde miktarında 18.87 µg/L olarak elde edildiği görülmektedir. Ancak bu değer, DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L'nin üzerindedir.

Verilere göre, en düşük suda kalan arsenat konsantrasyonu 18.87 µg/L ve en yüksek giderim verimliliği % 81.13 olarak, 40 mg/L koagülant madde miktarında elde edilmiştir. Bu sonuç, 40 mg/L koagülant dozajının arsenik giderimi için en etkili miktar olduğunu göstermektedir. Ancak bu seviyede bile kalan arsenik konsantrasyonu DSÖ tarafından belirlenen 10 µg/L sınırının üzerindedir.

Koagülant madde miktarının 40 mg/L'nin üzerine arttırılması, kalan arsenik konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltmamaktadır. Bu durum, aşırı koagülant kullanımının optimal verimlilik sağlamadığını ve belirli bir noktadan sonra verimlilikte artış olmadığını göstermektedir. Bu nedenle, optimum koagülant miktarının 40 mg/L olduğu ve bu miktarın üzerine çıkılmaması gerektiği sonucuna varılabilir.

Başlangıç arsenik konsantrasyonu 100 µg/L olan suyun güvenli içme suyu standartlarına ulaşması için, koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinin yanı sıra ek arıtma yöntemlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, iyon değişimi veya ters ozmoz gibi ileri arıtma teknolojileri bulunmaktadır.

Demir (III) sülfat ile yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinde koagülant madde miktarının 40 mg/L olduğu durumda, arsenik konsantrasyonunu DSÖ tarafından belirlenen 10 µg/L sınırının altına düşürmek mümkün olmamıştır.

Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de görüldüğü gibi, demir (III) klorür ve demir (III) sülfat kullanarak yapılan arsenat gideriminde, koagülant madde dozajının artması suda kalan arsenik konsantrasyonunda önemli bir düşüş sağlamıştır. Suda kalan en düşük arsenik konsantrasyonu 50 mg/L demir (III) klorür dozajında ve 40 mg/L demir (III) sülfat dozajında elde edilmiş, daha sonra koagülant madde miktarının artırılmasıyla suda kalan arsenat miktarında sadece küçük bir artış gözlemlenmiştir. Bu durum, dozaj artışının bir noktadan sonra giderim verimliliğine katkıda bulunmayabileceğini göstermektedir.

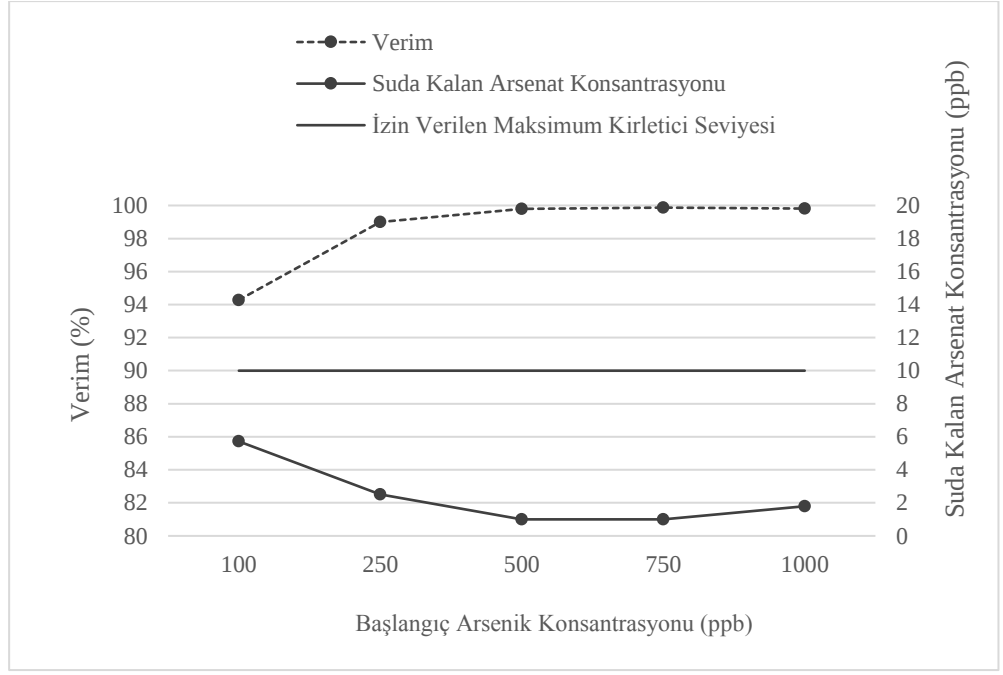
Koagülant madde miktarı, arsenat giderim veriminin belirlenmesinde oldukça önemli bir parametredir. Gerçekleştirilen çalışmada koagülant madde miktarındaki artış çözünür arsenat türlerinin çözünmeyen ürünlere dönüştürülmesini sağlayarak arsenat giderme veriminde önemli bir artışa neden olmuştur. Demir tuzlarının dozu arttırıldığında daha fazla demir oksit oluşmakta ve bu da arsenat için daha fazla yüzey alanı oluşturmaktadır (Bilici Başkan ve Pala, 2009).

Düşük koagülant madde miktarları, yeterli miktarda flok (çökelti) oluşumunu sağlayamamaktadır. Koagülasyon işlemi, su içerisindeki partiküllerin bir araya gelerek daha büyük ve ağırlıklı floklar oluşturmaya dayanır. Eğer koagülant madde miktarı yeterli değilse, bu floklar yeterince büyük ve ağır olmayacak, dolayısıyla verimli bir şekilde çökelmeyeceklerdir (Duan ve Gregory 2003). Yüksek koagülant madde dozları ise suda çözünmeyen aşırı miktarda flok oluşumuna neden olabilmekte, bu da suyun kalitesini düşürmekte ve filtrasyon süreçlerini zorlaştırmaktadır. Ek olarak, yüksek koagülant madde miktarları suda istenmeyen çökelmeler oluşturabilir ve suyun pH dengesini bozabilir (Eckenfelder 2000).

5.3 Başlangıç Arsenat Konsatrasyonunun Arsenat Giderimine Etkisi

Başlangıç arsenat konsatrasyonunun arsenat giderim verimi üzerindeki ilişkisini belirlemek için 250, 500, 750, 1000 ppb başlangıç arsenat konsatrasyonlarında çalışılmıştır. Deneyler demir (III) klorür ve demir (III) sülfat için belirlenen optimum pH değerlerinde ve optimum koagülant madde miktarı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

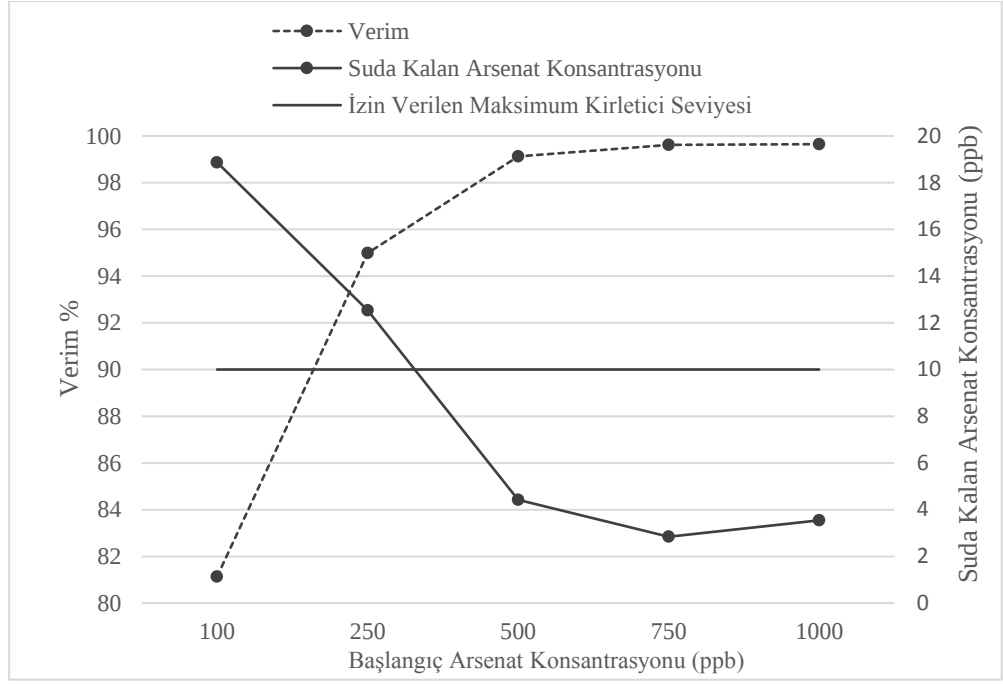
Şekil 5.5, pH değerinin 7 olması ve 50 mg/L demir (III) klorür kullanılması durumunda başlangıç arsenat konsatrasyonunun değişimi ile arsenat giderme verimliliğinin ve suda kalan arsenat konsatrasyonunun değişimini göstermektedir.



Şekil 5.5: Optimum pH değerinde (7) ve 50 mg/L demir (III) klorür kullanılması durumunda farklı başlangıç arsenat konsantrasyonları ile arsenat giderim verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi

Şekil 5.5'te, görüldüğü başlangıç arsenat konsantrasyonunun artmasıyla arsenat giderme verimliliğinde de artış görülmüştür. Özellikle 500 ppb ve üzeri konsantrasyonlarda verimlilik oranları %99'a ulaşmıştır. Bu da demir (III) klorürün yüksek başlangıç arsenat konsantrasyonlarına karşı etkili bir koagülant madde olduğunu göstermektedir. Demir (III) klorür kullanımı hem düşük hem yüksek başlangıç arsenat konsantrasyonlarında suda kalan arsenat konsantrasyonunun izin verilen maximum kirletici seviyesi altına düşmesine neden olmuştur.

Şekil 5.6, pH değerinin 8 olması ve 40 mg/L demir (III) sülfat kullanılması durumunda, farklı başlangıç arsenat konsantrasyonlarına karşı arsenat giderim verimliliği ve suda kalan arsenat konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Özellikle, başlangıç arsenat konsantrasyonunun artmasıyla verimlilik oranlarında bir artış gözlemlenmiş ve en yüksek verimlilik 750 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonunun olması durumunda elde edilmiştir. Bu sonuçlar, demir (III) sülfatın da demir (III) klorür gibi yüksek arsenat konsantrasyonlarında daha karşı etkili bir koagülant madde olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.6: Optimum pH değeri (8) ve 40 mg/L demir (III) sülfat kullanılması durumunda farklı başlangıç arsenat konsantrasyonları ile arsenat giderim verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonunun değişimi

Düşük başlangıç arsenat konsantrasyonlarında (100 ve 250 ppb), demir (III) sülfatın arsenat giderimi daha düşük olmuştur. Yüksek başlangıç arsenat konsantrasyonlarında (500, 750 ve 1000 ppb), arsenat giderim verimi artmıştır. Verilere göre, başlangıç arsenik konsantrasyonu 100 µg/L ve 250 µg/L olan sular için, demir (III) sülfat koagülantı kullanıldığında, kalan arsenik miktarı DSÖ tarafından belirlenen maksimum 10 µg/L sınırının üzerinde kalmaktadır. Ancak, 500 µg/L ve üzeri daha yüksek başlangıç arsenik konsantrasyonlarında, kalan arsenik miktarları DSÖ sınırının altında kalmaktadır. Şekil 5.6'da görüldüğü gibi, demir (III) sülfat, özellikle yüksek arsenik konsantrasyonlarında yüksek verimlilik göstermiştir.

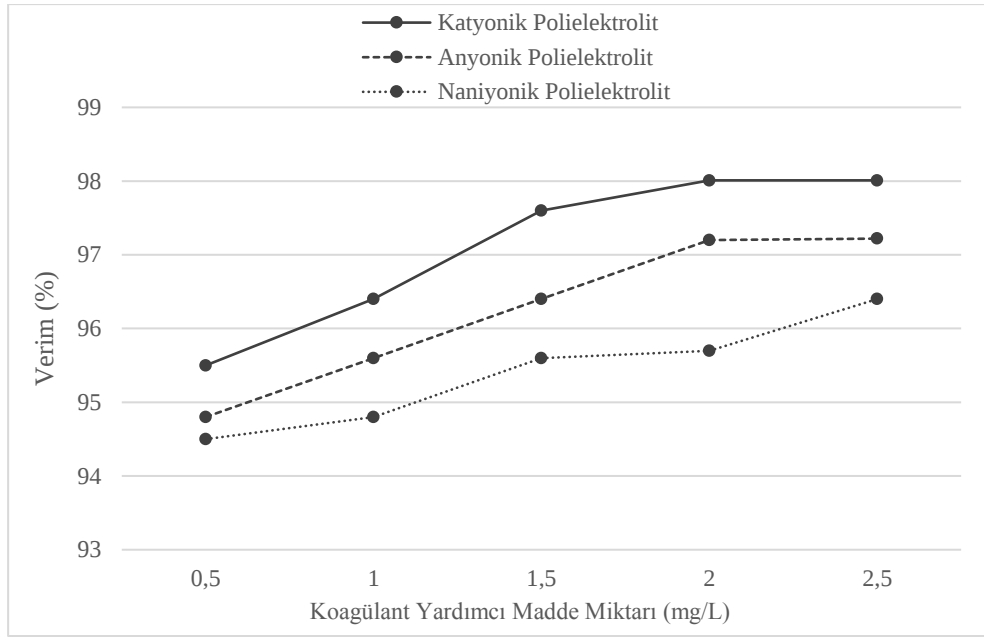
Hem demir (III) klorür hem demir (III) sülfat kullanılması durumlarında, düşük başlangıç arsenat konsantrasyonlarında elde edilen verimler daha düşük olmuştur. Bu, durum literatür ile de desteklenen bir bulgudur. Arsenik gibi ağır metallerin yüksek konsantrasyonları, koagülasyon işleminde daha fazla reaktif yüzey alanı sağlamakta, bu da flok oluşumunu ve ardından çökmeyi kolaylaştırabilmektedir (Hering ve diğ. 1996). Bu bulgular, su arıtma işlemlerinde başlangıç arsenat konsantrasyonunun dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerektiğini vurgulamaktadır (Hao ve diğ. 2018).

Çalışmadan elde edilen sonuçlar, özellikle yüksek başlangıç arsenat konsantrasyonlarında uygulanan yöntem ile içme suları için belirlenen maksimum kirlilik seviyesinin altına düşmüştür. Bu, demir (III) klorür ve demir (III) sülfatın yüksek başlangıç arsenat konsantrasyonlarına karşı etkili koagülant maddeler olduğunu ve uluslararası içme suyu standartlarına ulaşmak için kullanılabileceğini göstermektedir.

5.4 Koagülant Yardımcı Maddelerin Arsenat Giderimine Etkisi

Koagülant yardımcı maddeler, koagülasyon sürecinde kullanılan kimyasal maddeler olup, ana koagülantların etkinliğini artırarak partiküllerin çökmesini ve sudan ayrılmasını sağlar. Bu yardımcı maddeler, koagülasyon sürecinin verimliliğini artırmak, kullanılan koagülant miktarını azaltmak ve oluşan flokların özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılır. Koagülant yardımcı maddeler genellikle organik polimerlerdir ve katyonik, anyonik veya noniyonik formda olabilirler. Katyonik polimerler, partiküllerin negatif yüklerini nötralize ederek daha hızlı flok oluşumunu sağlar. Anyonik ve noniyonik polimerler ise partiküller arasında köprüler oluşturarak flokların büyümesini teşvik eder. Koagülant yardımcı maddelerin kullanımı, özellikle yüksek bulanıklığa sahip suların arıtımında ve düşük sıcaklık koşullarında koagülasyon verimliliğini önemli ölçüde artırır. Bu yardımcı maddeler ayrıca koagülasyon sürecinde oluşan çamurun hacmini azaltarak çamur yönetimini kolaylaştırır ve arıtma maliyetlerini düşürür (Bolto ve Gregory 2007).

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasında farklı koagülant yardımcı madde kullanımının arsenat giderimi üzerindeki etkisini tespit etmek için 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonuna sahip çeşme suyu kullanılmıştır. Demir (III) klorür için belirlenen optimum pH değeri olan 7 ve belirlenen optimum koagülant madde değeri olan 50 mg/L' de; anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç farklı türde polielektrolit kullanılmıştır. Polielektrolit türü ve miktarının demir (III) klorür kullanımı ile arsenat giderimi ile elde edilen verimin değişmesine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla su numunelerine 1 mg/L, 1,5 mg/L ve 2,5 mg/L olacak şekilde anyonik, katyonik ve non iyonik koagülant yardımcı maddeler eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.7'de gösterilmiştir.



Şekil 5.7: Demir (III) klorür ile birlikte koagülant yardımcı madde kullanımının arsenat giderme verimine etkisi

Şekil 5.7’ de görüldüğü gibi üç farklı koagülant yardımcı madde kullanımında suya eklenen koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenat giderme veriminde artış gözlenmiştir. Katyonik polielektrolit kullanımında maksimum %98’in üzerinde elde edilen verim 2,5 mg/L dozda, anyonik polielektrolit kullanımında maksimum %97’nin üzerinde elde edilen verim ve noniyonik polielektrolit kullanımında ise maksimum %96’nın üzerinde elde edilen verim 2,5 mg/L dozda gerçekleşmiştir.

Katyonik polimer ile yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemleri, koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenik giderim verimliliğinde belirgin bir artış sağlamaktadır. En yüksek giderim verimliliği 2.5 mg/L katyonik polimer ile %98.1 olarak ve suda kalan arsenat miktarı 1.9 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu değer, DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L sınırının oldukça altındadır.

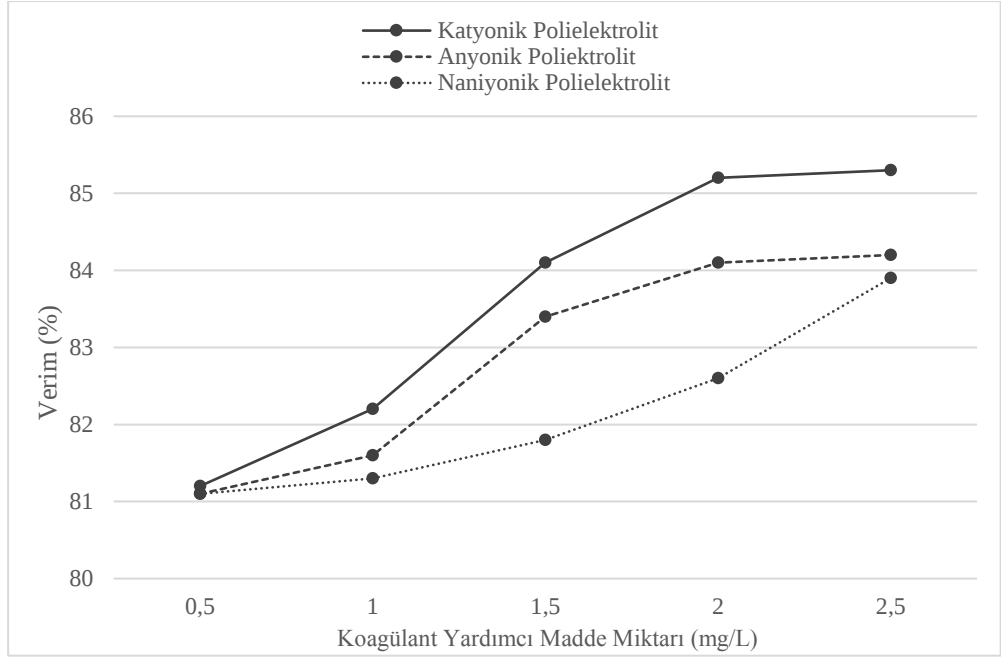
Anyonik polimer ile yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemleri de koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenik giderim verimliliğinde artış göstermektedir. En yüksek giderim verimliliği 2.5 mg/L anyonik polimer ile %97.22 olarak ve suda kalan arsenat miktarı 2.78 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu değer de DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L sınırının altındadır.

Noniyonik polimer ile yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemleri, koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenik giderim verimliliğinde artış sağlamaktadır. En yüksek giderim verimliliği %96.4 olarak 2.5 mg/L noniyonik polimer ile ve suda kalan arsenat miktarı 3.6 µg/L olarak elde edilmiştir. Bu değer de DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L sınırının altındadır.

Demir (III) klorür ve farklı tipteki koagülant yardımcı maddeler (katyonik, anyonik ve noniyonik polimerler) kullanılarak yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinde, başlangıç arsenik konsantrasyonunun 100 µg/L olduğu durumda tüm yardımcı maddeler DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L'nin altında kalan arsenik konsantrasyonları sağlamıştır. Katyonik polimerler en yüksek giderim verimliliğini sağlarken, anyonik ve noniyonik polimerler de etkili giderim sağlamıştır. Bu sonuçlar, koagülant yardımcı maddelerin koagülasyon sürecinde arsenik giderimini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

Şekil 5.7’de görüldüğü gibi, katyonik polielektrolit kullanımı anyonik ve noniyonik polielektrolit kullanımına göre arsenat gideriminde daha etkili olmuştur. Bu durum, katyonik polielektrolit kullanımının arsenik gibi anyonları etkili bir şekilde nötralize edebilme yeteneğinden kaynaklanmaktadır.

Demir (III) sülfat kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon ve flokülasyon prosesi ile arsenat gideriminde 100 ppb başlangıç arsenat konsantrasyonuna sahip çeşme suyunun pH değeri demir (III) sülfat için belirlenen optimum pH değeri olan 8’e ayarlanmış ve suya belirlenen optimum koagülant madde miktarı olan 40 mg/L olacak şekilde ayarlanmış; anyonik, katyonik ve noniyonik olmak üzere üç farklı türde polielektrolit ilave edilmiştir. Bu amaçla polielektrolit türü ve miktarının demir (III) sülfat kullanımı ile arsenat giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Su numunelerine 1 mg/L, 1,5 mg/L ve 2,5 mg/L olacak şekilde anyonik, katyonik ve non iyonik koagülant yardımcı maddeler eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.8’ de gösterilmiştir.



Şekil 5.8: Demir (III) sülfat ile birlikte koagülant yardımcı madde kullanımının arsenat giderme verimi ve suda kalan arsenat konsantrasyonuna etkisi

Şekil 5.8’ de görüldüğü gibi üç farklı koagülant yardımcı madde kullanımında da suya eklenen koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenat giderme veriminde artış görülmüştür.

Katyonik polimer ile yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemleri, koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenik giderim verimliliğinde artış sağlamaktadır. En yüksek giderim verimliliği %85.3 olarak 2.5 mg/L katyonik polimer ile suda kalan arsenat miktarı 14.7 µg/L olarak elde edilmiştir. Ancak bu değer, DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L sınırının üzerindedir.

Anyonik polimer ile yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemleri de koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenik giderim verimliliğinde artış göstermektedir. En yüksek giderim verimliliği %84.2 olarak 2.5 mg/L anyonik polimer ile suda kalan arsenat miktarı 15.8 µg/L olarak elde edilmiştir. Bu değer de DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L sınırının üzerindedir.

Noniyonik polimer ile yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemleri, koagülant yardımcı madde miktarı arttıkça arsenik giderim verimliliğinde artış sağlamaktadır. En

yüksek giderim verimliliği %83.9 olarak 2.5 mg/L noniyonik polimer ile suda kalan arsenat miktarı 16.1 µg/L olarak elde edilmiştir. Bu değer de DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L sınırının üzerindedir.

Demir (III) sülfat ve farklı tipteki koagülant yardımcı maddeler (katyonik, anyonik ve noniyonik polimerler) kullanılarak yapılan koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinde, başlangıç arsenik konsantrasyonunun 100 µg/L olduğu durumda, tüm yardımcı maddeler DSÖ tarafından belirlenen maksimum izin verilen arsenik konsantrasyonu olan 10 µg/L sınırının üzerinde kalan arsenik konsantrasyonları sağlamıştır. Bu sonuçlar, demir (III) sülfat ve bu yardımcı maddelerin birlikte kullanıldığında arsenik gideriminde yeterli verimlilik sağlamadığını göstermektedir ve ek arıtma yöntemlerinin gerekli olabileceğini işaret etmektedir.

Katyonik polielektrolit kullanımında maksimum %85,3 olarak elde edilen verim, anyonik polielektrolit kullanımında maksimum %84,2 olarak elde edilen verim ve noniyonik polielektrolit kullanımında maximum %83,9 olarak elde edilen verim 2,5 mg/L dozda gerçekleşmiştir.

Katyonik polielektrolitler, yüksek yüzey yüküne sahip arsenik gibi anyonları adsorbe etme yetenekleri nedeniyle, koagülasyon sürecinde önemli bir role sahiptir. Zhang ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada (2018), katyonik polielektrolitlerin, özellikle de yüksek moleküler ağırlıklı olanlarının, arsenik giderimi verimini artırdığını göstermiştir. Bu çalışma, katyonik polielektrolitlerin arsenik gideriminde %98'e varan verim sağlayabileceğini belirtmiştir. Bu sonuç, bu çalışmadan elde ettiğimiz bulgularımız ile uyumludur.

Katyonik polielektrolitler su içerisindeki negatif yüklü arsenat iyonları ile etkileşime girerek, onları daha büyük ve çökmeye daha yatkın floklar halinde birleştirebilme yeteneklerine sahiptir. Katyonik polielektrolitler, genel olarak su arıtma işlemlerinde kullanıldıklarında, çözelti içindeki negatif yüklü parçacıklarla güçlü elektrostatik etkileşimler kurabilirler. Bu özellik, katyonik polielektrolitlerin arsenik gibi anyonik kirleticilerin gideriminde özellikle etkili olmalarını sağlamaktadır. (Li ve diğ. 2022).

Anyonik polielektrolitler, genellikle negatif yüklü oldukları için, pozitif yüklü koagülant madde partikülleri ile etkileşime girerek flokülasyon sürecini desteklemektedir. Wang ve arkadaşlarının çalışması (2019), anyonik polielektrolitlerin flok oluşumunu hızlandırarak ve daha büyük floklar oluşturarak arsenik giderim verimliliğini artırabildiğini ortaya koymuştur. Ancak bu çalışma, anyonik polielektrolitlerin katyonik polielektrolitlere göre genellikle daha düşük verimlilikte olduğunu belirtmiştir. Aynı şekilde bu sonuçlar da bu çalışmadan elde edilen sonuçlara paralel bir bulgudur.

Anyonik polielektrolitler, su arıtma süreçlerinde koagülant partiküllerin etrafında bir yük kalkanı oluşturarak flokların daha büyük ve kararlı hale gelmesine yardımcı olur. Negatif yüklü oldukları için, katyonik polielektrolitler kadar doğrudan arsenik iyonları ile etkileşime girmezler. Bunun yerine, anyonik polielektrolitler koagülasyon sürecinde flokların büyüklüğünü ve kararlılığını artırarak dolaylı bir şekilde arsenik giderimine katkı sağlarlar. Bu özellikleri sayesinde, anyonik polielektrolitler su arıtma verimliliğini artırır (Bolto ve Gregory 2007)

Noniyonik polielektrolitler, hem katyonik hem de anyonik polielektrolitlere göre farklı bir mekanizma sunar. Bu polielektrolitler, daha çok stabilizasyon ve flokların su içindeki dağılımını iyileştirme yoluyla çalışır. Sharma ve arkadaşlarının çalışması (Sharma ve diğ. 2020), noniyonik polielektrolitlerin arsenik gideriminde önemli bir etkiye sahip olabileceğini, ancak genellikle katyonik polielektrolitler kadar etkili olmadığını göstermiştir. Bulgularımız da, noniyonik polielektrolitlerin diğer iki türe göre daha düşük verimlilik gösterdiğini doğrulamaktadır.

Bu sonuçlar, katyonik polielektrolitlerin bu deney koşulları altında arsenat gideriminde en yüksek verimliliği sağladığını göstermektedir.

Polielektrolitlerin kullanımı koagülasyon ve flokülasyon süreçlerini iyileştirebilmekte, ancak optimum dozajın ve polielektrolit tipinin belirlenmesi oldukça önemlidir (Patel ve diğ. 2020).

Gerçekleştirilen yüksek lisans tez çalışmasından elde edilen sonuçlar, farklı polielektrolit türlerinin arsenat giderimine etkilerini göstermektedir. Katyonik polielektrolitler, bu deney koşulları altında, su arıtma süreçlerinde arsenat gideriminde

en etkili polielektrolit türü olarak öne çıkmaktadır. Anyonik ve noniyonik polielektrolitler de önemli katkılar sağlamakla birlikte, katyonik polielektrolitler kadar yüksek verimlilik sağlamamıştır.

Guzman ve diğ. (2021) tarafından yapılan araştırma, koagülasyon ve flokülasyon süreçlerinde katyonik, anyonik ve noniyonik polimerlerin farklı etkilerini detaylı bir şekilde incelemiştir. Bu çalışmada, polimerlerin iyonik yükünün ve molekül ağırlığının, flok oluşum sürecini ve sonraki flokülasyon verimliliğini nasıl etkilediği ele alınmıştır. Özellikle katyonik polimerler, zıt yüklü partikülleri çekerek daha büyük flokların oluşumuna yardımcı olurken, anyonik ve noniyonik polimerler, daha zayıf floklar oluşturarak sedimentasyon sürecini yavaşlatmıştır. Araştırma, polimerlerin yapısal özelliklerinin, işlem verimliliği üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Kumar ve diğ. (2020) ise, arsenat giderimi için demir (III) klorür gibi geleneksel koagülant maddelerin yanı sıra poliakrilamid gibi polielektrolitlerin yardımcı koagülant madde olarak kullanımını analiz etmiştir. Çalışma, özellikle koagülant ve yardımcı koagülant madde dozajının artışının, arsenik gideriminde verimliliği arttırdığını ortaya koymuştur. Ayrıca, suyun pH değerinin ve karıştırma hızının, bu süreçte önemli rol oynadığı, pH değeri arttıkça arsenik gideriminin daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Chen ve diğ. (2018) araştırması, katyonik polielektrolitlerin içme suyu ve atıksu arıtımında kullanımını detaylı bir şekilde incelemiştir. Bu çalışma, katyonik polielektrolitlerin, özellikle yüksek yük yoğunluğuna sahip kirleticilerle etkileşime girerek onları daha büyük, çökmeye uygun partiküllere dönüştürdüğünü belirtmiştir. Araştırma aynı zamanda, anyonik ve noniyonik polielektrolitlerin, farklı kirleticilere karşı daha seçici olabildiklerini ve suyun genel kalitesini iyileştirebildiklerini göstermiştir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarına göre, demir (III) klorür için optimum pH değeri 7 ve demir (III) sülfat için optimum pH değeri 8 olarak belirlenmiştir. Koagülant madde miktarına ilişkin sonuçlar, demir (III) klorür için 50 mg/L ve demir (III) sülfat için 40 mg/L miktarlarının en etkili giderim oranlarını sunduğu belirlenmiştir. Başlangıç arsenat konsantrasyonunun etkisinin belirlenmesi için yapılan deneylerde, demir (III) klorür kullanımında 500 ve 750 ppb, demir (III) sülfat kullanımında ise 750 ppb konsantrasyonlarında en iyi giderim verimliliğine ulaşılmıştır. Polielektrolit kullanımı ise, özellikle katyonik polielektrolitlerin eklenmesiyle, hem demir (III) klorür hem de demir (III) sülfat ile yapılan deneylerde giderim verimliliğini %99'a varan ölçüde artırmıştır.

Bu çalışmada, içme suyundan arsenat giderimi için koagülasyon ve flokülasyon süreçlerinin etkinliğini incelenmiştir. Araştırma sonuçları, arsenat gideriminde pH seviyesinin, koagülant tipinin ve miktarının, başlangıç arsenik konsantrasyonunun ve koagülant yardımcı maddelerin kullanımının önemli etkileri olduğunu göstermiştir.

Araştırmanın önemli bulgularından biri, pH değerinin koagülasyon sürecindeki kritik rolüdür. Demir (III) klorür kullanıldığında, pH değeri 7'de en yüksek arsenat giderim verimliliğine ulaşılmış, demir (III) sülfat için ise pH değeri 8'de en iyi sonuçları vermiştir. Bu sonuç, pH değerinin demir bazlı koagülant maddelerin etkinliğinde önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

Bir diğer önemli bulgu, optimal koagülant dozajının belirlenmesidir. Çalışmada, demir (III) klorür için 50 mg/L ve demir (III) sülfat için 40 mg/L koagülant dozajı, arsenat gideriminde maksimum verimlilik sağlamıştır. Hem düşük hem de yüksek koagülant miktarlarının verimliliği olumsuz etkilediği saptanmıştır.

Ayrıca, başlangıç arsenat konsantrasyonunun koagülasyon verimliliğine etkisi de dikkate değerdir. Yüksek başlangıç arsenat konsantrasyonları, koagülasyon sürecinde daha yüksek verimlilikle sonuçlanmış, özellikle demir (III) sülfat kullanımında 750 ppm, demir (III) klorür kullanımında ise 500 ppm ve üzeri konsantrasyonlarda %99'a yakın verimlilik elde edilmiştir.

Polielektrolit kullanımının, özellikle katyonik polielektrolitlerin eklenmesiyle, giderim verimliliğini önemli ölçüde artırdığı gözlemlenmiştir.

Çalışmamız, demir (III) klorür ve demir (III) sülfatın farklı başlangıç arsenat konsantrasyonlarına karşı etkili koagülasyon ajanları olduğunu göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda bile, bu koagülant maddeler arsenat konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltmış ve uluslararası güvenli içme suyu standartlarına ulaşılmasını sağlamıştır.

Araştırma sonuçları, koagülasyon ve flokülasyon yönteminin, Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği uluslararası içme sularında izin verilen maksimum arsenik değeri olan 10 ppb'nin altında su elde etmek için etkili bir yöntem olduğunu doğrulamıştır. Bu yöntem, demir bazlı koagülantlar ve katyonik polielektrolitlerin kullanımıyla içme suyu arıtımında arsenat gideriminde etkili bir çözüm olarak öne çıkmaktadır. Optimal pH değerleri, koagülant madde miktarları ve uygun polielektrolitlerin seçimi, su arıtma stratejilerinde kritik faktörler olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma, koagülasyon ve flokülasyon yöntemlerinin içme sularından arsenat giderimindeki potansiyelini ortaya koymuş ve bu yöntemlerin uygulanabilirliğini göstermiştir.

Arsenik kirliliği, dünya çapında milyonlarca insanı etkileyen ve ciddi sağlık sorunlarına yol açabilen bir sorundur. Bu nedenle, arsenik giderimi konusunda daha fazla araştırma yapılması ve etkili çözümler geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Elde edilen sonuçlar bağlamında;

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, koagülasyon ve flokülasyon yöntemlerinin arsenat giderimindeki etkinliğini ortaya koymuştur. Ancak, daha yüksek verimlilikler elde etmek amacıyla, farklı koagülant ve polielektrolit kombinasyonlarının kullanımı üzerine ek optimizasyon çalışmaları yapılmalıdır.

Koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinin uzun vadeli performansı ve su kalitesi üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi için kapsamlı araştırmalar

gerçekleştirilmelidir. Bu, yöntemin sürdürülebilirliği ve ekonomik etkinliği hakkında daha derinlemesine bilgi sağlayacaktır.

Bu çalışmada kullanılan koagülasyon ve flokülasyon yöntemlerinin, farklı su matrisleri üzerindeki etkinliğinin araştırılması önerilmektedir. Böylece yöntemin geniş bir yelpazede uygulanabilirliği test edilebilir.

7. KAYNAKLAR

Abedin, A. and Shaw, R., “Global context of arsenic contamination in groundwater aquifers”, *Community, Environment and Disaster Risk Management*, (13), 23-49, (2014).

Ahuja, S., The problem of arsenic contamination of groundwater, in arsenic contamination of groundwater mechanism, analysis and remediation, ed. Ahuja, S. John New Jersey: Wiley and Sons., USA, (2008).

Albadarin, B. A., Collins, N. M., Naushad, M., Shirazian, S., Walker, G. and Mangwandi, C., “Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methyleneblue”, *CEJ*, 307, 264-272, (2017).

Alkan, U., Teksoy A. ve Başkaya, S., “Determination of optimum coagulation conditions for the removal of natural organic matter from surface waters”, *Ekoloji*, 15(59), 18-26, (2006).

Alpaslan, M. N., Dölgen, D., Boyacioğlu, H. and Sarptaş, H., “İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi”, *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 20(1), 15-25 (2010).

Amiri, S., Vatanpour, V. and He, T., “Optimization of coagulation-flocculation process in efficient arsenic removal from highly contaminated groundwater by response surface methodology”, *Molecules*, 27(22), 79-53, (2022).

Anawar, H.M., Akai, J., Mihaljević, M., Sikder, A.M., Ahmed, G., Tareq, S.M. and Rahman, M.M., “Arsenic contamination in groundwater of bangladesh: perspectives on geochemical”, *Microbial and Anthropogenic*, 3(4), 1050-1076, (2011).

Anirudhan, T.S., “Unnithan, M.R. arsenic (V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery”, *Chemosphere*, 66 (1), 60-66, (2007).

Anju, G., Anoop Krishnan, K., Shukla, S. S. and Sushil, M. K. S., “Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents, A Critical Review”, *Journal of Hazardous Materials*, (2007).

Arıkan, S., “Investigation of arsenic adsorption performance of the modified natural materials”, Doktora Tezi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim*

Dalı, İzmir, (2016).

Arslan, Ş., Yücel, Ç., Çallı, S.S. and Çelik, M., “Assessment of heavy metal pollution in the groundwater of the northern Develi Closed Basin, Kayseri, Turkey”, *BECT*, 99 (2), 244-252, (2017).

Astolfi, E., Maccagno A., Fernandez, J. C. G., Vaccaro, R. and Stimola, R., “Relation between arsenic in drinking water and skin cancer”, *Biological Trace Element Research*, 3(2), 133-143, (1981).

Atabey, E., Arsenik ve Etkileri, Ankara: Maden Teknik Arama, (2009).

Bansal, C.R. and Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, Florida: Taylor and Francis, (2005).

Bhatnagar, A., Vilar, V.J.P., Botelho, C.M.S. and Boaventura, R. A. R., “Coconut-based biosorbents for water treatment- a review of the recent literature”, *Advanced Colloid Interface Science*, 160, 1-15, (2010).

Bilici Başkan, M. and Pala, A., “İçme sularında arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme”, *PAJES*, 1, 69-79, (2009).

Bissen, M. and Frimmel, F. H., “Arsenic a review.part 1: occurrence, toxicity, speciation, mobility”, *Acta hydrochim hydrobiol*, 31(1), 9-18, (2003).

Bolto, B. and Gregory, J., “Organic polyelectrolytes in water treatment”, *JWR*, 41(11), 2301-2324, (2007).

Brandhuber, P. and Amy, P., “Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection”, *Desalination*, 140, 1-14, (2001).

Brookins, D.G., Eh-pH Diagrams for Geochemistry, 1, Springer-Verlag: Berlin, (1988).

Bruch, L. W., Milton, W.C. and Eugene, Z., “Interactions”, *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*, online edn, Oxford Academic, (2023).

Chakrabarty, N., Arsenic toxicity: Prevention and treatment, 1. Baskı, CRC press, 1-14, (2015).

Chen L., Shi F.M. and Zhou S.Y., "Use of cationic polyelectrolytes in water and wastewater treatment", *Water Science and Technology*, 2018. DOI: 10.2166/wst.2018.233, (2018).

Cheremisinoff, P. N., Handbook of water and wastewater treatment technology, New York: Routledge, (2019).

Chiavola, A., D'Amato, E., Gavasci, R. and Sirini, P., "Arsenic removal from groundwater by ion exchange and adsorption processes: comparison of two different materials", *IWA*, 15 (5), 981-989, (2015).

Choong, S. Y. T., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, G. and Azni, I., "Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview", *Desalination*, 217, 139-166, (2007).

Craig, P.J., "Organometallic compounds in the environment: An overview", *Organic Metal and Metalloid Species in the Environment*, 1-15, (1986).

Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. and Tchobanoglous, G., *MWH's water treatment: principles and design*, 3, Hoboken- New Jersey: John Wiley and Sons, (2005).

Çakmakçı, M., Başpınar, A. B., Balaban, Ü., Uyak, V., Koyuncu, K. C. and Kınacı, C., "İçme sularında arsenik ve giderme yöntemleri", *Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları Sempozyumu*, İstanbul, (2008).

Dehghani, M. H., Mahvi, A. A. and Nabizadeh, M. R., "Arsenic removal from contaminated water by coagulation-adsorption process", *JEHSE*, 169(3), 231-244 (2005).

Duan, J. ve Gregory, J., "Coagulation by hydrolysing metal salts", *Advances in Colloid and Interface Science*, (100), 475-502, (2003).

Dünya Sağlık Örgütü,. Environmental health criteria 224 arsenic and arsenic compounds (Second Edition). World Health Organization Library Cataloguing-inPublication Data. Geneva, (2001).

Dünya Sağlık Örgütü, Arsenic in drinking-water.(20 Ağustos 2023), https://cdn.DSÖ.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/arsenic.pdf?sfvrsn=fc79fced_4 , (2011).

Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley and Sons, New York, (1990).

Environmental Protection Agency (EPA), "Water Treatment Manuals-Filtration", *The Environmental Protection Agency-Ireland*, p.80, (1995).

Environmental Protection Agency, Reatment technologies for arsenic removal, <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20017IDW.PDF?Dockey=20017IDW.PDF>, (20 Augustos, 2023) (2005).

Environmental Protection Agency, <https://epacevre.com.tr/en/proje/ion-exchange-systems/18/> (20 Ağustos 2023a).

Environmental Protection Agency, *Ion Exchange System*. <http://gews.co.in/ion-exchange-system/> (20 Ağustos 2023b).

Environmental Protection Agency, *Technologies and Costs for Removal of Arsenic From Drinking Water*. EPA 815-R-00-028, Washington, D.C, (2000).

Flora, S. J. S. “Arsenic-induced oxidative stress and its reversibility”, *Free Radical Biology and Medicine*, (51), 257–281, (2011).

Fujimoto M., “The removal of arsenic from drinking water by carbon adsorbtion”, MStHesis, *Michigan State University*, Michigan, (2001).

Ganie, S. Y., Javaid, D., Hajam J. Y. and Reshi, M. S., “Arsenic toxicity: sources, pathophysiology and mechanism”, *Toxicology Research*, 13 (1), (2024).

Gemici, Ü., Tarcan, G., Helvacı, C. and Somay, A., “High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç borate deposits (Western Turkey)”, *Applied Geochemistry*, 23 (8), 2462-2476, (2008).

Gimenez, J., Martinez. M., J. De Pablo., M. Rovira. and L. Duro., “Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite”, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 575–580, (2007).

Gregory, J., *Particles in water: properties and processes*, London: Taylor and Francis Group, (2006).

Gunten, V.U., “Oxidation processes in water treatment are we on track”, *Environmental Science and Technology*, 52(9), 5062-5075, (2018).

Guzman F. et al. "The role of ionic charge and molecular weight in flocculation efficacy of polyelectrolytes", *JECE*, DOI: 10.1016/j.jece.2021.105703, (2021).

Gündüz, O., Simsek, C. and Hasozbek, A., “Arsenic pollution in the groundwater of simav plain, turkey: its impact on water quality and human health”, *Water Air Soil Pollut*, 205(1), 43-62, (2010).

Hao, L., Liu, M., Wang, N. ve Li, G. A, “Critical review on arsenic removal from water using iron based adsorbents”, *RSC Journal*, 8(69), 39545-39560,(2018).

Henke, K. R. and Hutchison, A., Arsenic Chemistry, Arsenic Environmental Chemistry, *Health Threats and Waste Treatment*, Ed. Henke, K.R., New York: Wiley, (2009).

Hering, J. G., Chen, P.-Y., Wilkie, J. A., Elimelech, M. ve Liang, S. “Arsenic removal by ferric chloride”, *AWW*, 88(4),155-167, (1996).

Hering, J. G., Katsoyiannis, I. A., Theoduloz, G. A., Berg, M. and Hug, S. J. “Arsenic removal from drinking water: Experiences with technologies and constraints in practice”, *ASCE*, 143(5), 03117002, (2017).

Hering, J. G., Katsoyiannis, I. A. and Theoduloz, G. A., “Arsenic removal from drinking water by iron-based coagulation: Towards optimization of the removal efficiency”, *IWA*, 117, 115-125, (2017).

Hopenhayn Rich, C., Biggs, M. L. and Smith, A. H., “Lung and kidney cancer mortality associated with arsenic in drinking water in Córdoba. Argentina”, *IJE*, 27(4), 561-569, (1998).

Hughes, M.F., “Arsenic toxicity and potential mechanisms of action”, *Toxicology Letters*, 133:1–16, (2002).

Hung, D. Q., Nekrassova, O. and Comptom, R.G., “Analytical method for inorganic arsenic in water: a review”, *Talanta*, 64, 269–277, (2004).

Inam, M. A., Khan, R., Lee, K. H. and Wie, Y. M., “Removal of arsenic oxyanions from water by ferric chloride optimization of process conditions and implications for improving coagulation performance”, *IJERPH*, 18(18), 9812, (2021).

İkizoğlu, E., “Sularda arsenik”, *Kimya Mühendisliği Dergisi*, 170, 28-30, (2008).

Jamova, K., Jenisova, Z., Feszterova, M., Baros, S., Liska, J., Hudecova, D., Rhodes, C.J. and Valko, M., “Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease”, *Applied Toxicology*, 31(2), 95-107, (2011).

Jekel M. and Amy G. Arsenic removal during drinking water treatment, *Interface science in drinking water treatment*, G. Newcombe and D. Dixon, 193-207, (2006).

Karabulut, B. Y., “Yarı kurak - kurak bir bölgenin yeraltı suyundan elektrokoagülasyon yöntemi ile florür, nitrat ve arsenik gideriminin araştırılması”, Doktora Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği*

Anabilim Dalı, Şanlıurfa (2022).

Karaman, K., “Koagülasyon-flokülasyon yöntemi ile kızılırmak nehri’ndeki fizikokimyasal kirleticilerin gideriminin araştırılması”, Yüksek lisans Tezi, *Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı*, Nevşehir, (2022).

Katsoyiannis, I. A., Tzollas, N. M., Tolkou, A. K., Mitrakas, M., Ernst, M. and Zouboulis, A. I., “Use of novel composite coagulants for arsenic removal from waters experimental insight for the application of polyferric sulfate (PFS)”, *Sustainability*, 9(4), 590, (2017).

Khalid, A., Jassim, A. M. and Mohammed, A. A., “Arsenic removal from aqueous solutions using iron electrocoagulation: effect of coagulation mechanism and sludge settling”, *Chemical Engineering Journal*. (2011).

Khosravi Darani, K., Rehman, Y., Katsoyiannis, I.A., Kokkinos, E. and Zouboulis, A.I. “Arsenic exposure via contaminated water and food sources”, *Water*, 14(12),1884, (2022).

Kohnhorst, A. and Paul P., “Testing simple arsenic removal methods”, *Water, Sanitation And Hygiene: Challenges of The Millennium*. 26th WEDC Conference. 177 – 181, (2000).

Kulaç S., “Deri endüstrisinin atık sularının elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılması”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Sakarya, (2004).

Kumar A. et al., "Effectiveness of polyacrylamide and other polymers in arsenic removal from water," *Chemosphere*, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127312 , (2020).

Kumar, P. R., Chaudhari, S., Khilar, K.C. and Mahajan, S.P., “Removal of arsenic from water by electrocoagulation”, *Chemosphere*, 55 (9), 1245-1252, (2004).

Lakshamanan, A., “Systematic study of arsenic removal from drinking water using coagulation – filtration and electrocoagulation-filtration”, PhD Thesis, *University of Houston, USA*, (2007).

Largitte, L. and Pasquier, R. A., “Review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon”, *ChERD*, 109, 495-504, (2016).

Letterman, R. D. Water quality and treatment: a handbook of community water

supplies, 5, New York: McGraw-Hill, (1999).

Lin, C., Wei, H., Li, H. and Duan, X., "Structures of cationic and anionic polyelectrolytes in aqueous solutions: the sign effect", *Soft Matter*, 18(8), 1603-1616, (2022).

Lin, H. and Wang, C., "Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two step method", *Elsevier Science B.V.*, B90, 205-216, Taiwan, (2002).

Lu, P. and Zhu, C., "Arsenic Eh–pH diagrams at 25oC and 1 barl", *EESRJ*, 62, 1673-1683, (2011).

Marshall, K. W., Edwards, J. T. and Bossart, D. L., "Arsenic removal from drinking water by coagulation/filtration", *JEE*, (2005).

Mohan, D. and Pittman, C. U., "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical reviewl", *JHM*, 142,1-53, (2007).

Molin, M., Ulven, S. M., Meltzer, H. M. and Alexander, J., "Arsenic in the human food chain, biotransformation and toxicology review focusing on seafood arsenic", *Journal of trace elements in medicine and biology*, 31, 249-259, (2015).

Mondal, S., Majumder, B. K., and Mohanty, B., Arsenic Removal from Groundwater by Coagulation Process. Desalination. (2006).

Mukherjee, A., Sarkar, S., Chakraborty, M., Duttagupta, S., Bhattacharya, A., Saha, D., Bhattacharya, P., Mitra, A. and Gupta, S., "Occurrence, predictors and hazards of elevated groundwater arsenic across India through field observations and regionalscale AI-based modeling", *Science of the Total Environment*, 759, 143511, (2021).

Negrea, A., Popa, A., Ciopec, M., Lupa, L., Negrea, P., Davidescu, M. C., Motoc, M. and Minzatu, V., "Phosphonium grafted styrene–divinylbenzene resins impregnated with iron(III) and crown ethers for arsenic removal", *Pure Appl. Chem*, 86(11), 1729– 1740, (2014).

Nguyen T. and Lee J., "Ageing effects on the performance of polymer solutions in water treatment," *Environmental Science and Technology*, 2021. DOI: 10.1021/acs.est.0c07359 , (2021).

Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P. and Du Laing, G., "Technologies for arsenic removal from water: current status and future perspectives", *IJERPH*, 13(1), 62, (2016).

Ning, R. Y., “Arsenic removal by reverse osmosis”, *Desalination*, 143, 237-241, (2002).

Omwene, P. I., Öncel, M. S., Çelen, M. and Kobya, M., “Influence of arsenic and boron on the water quality index in mining stressed catchments of emet and Orhaneli streams (Turkey)”, *EMAP*, 191(4), 199, (2019).

Özdemir, K., “İçme suyu kaynaklarında konvansiyonel arıtma yöntemi ile arsenik giderimi”, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6(1), 195-202, (2016).

Özyonar, F. ve Karagözoğlu, B., “İçme sularından elektrokoagülasyon ve kimyasal koagülasyon ile bulanıklığın giderimi”, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 27(1), (2012).

Pallier, V., “Elimination de l’arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d’eaux faiblement minéralisées (Doctoral dissertation, Limoges), (2008).

Pataky, J. and Lusztig, G., “Arsenic liver cirrhosis in several members of a family”, *J. InnerMed.*, 17, 668-671, (1958).

Patel, H., Vashi, R. T. and Patel, S. A., “Review on the use of polyelectrolytes in water treatment”, *WST*, 81(6), 1131-1145, (2020).

Pierce, M. L. and Moore, C. B., “Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide”, *JWR*, 16, 1247-1253, (1982).

Prange, A. and Jantzen, E., “Determination of organometallic species by gas-chromatography inductively - coupled plasma-mass spectrometry”, *JAAS*, 10, 105-109, (1995).

Rahman, A., Mondal, N. C. and Fauzia. F., “Arsenic enrichment and its natural background in groundwater at the proximity of active floodplains of Ganga River, northern India”, *Chemosphere*, 265, 129096, (2021).

Reddy, P. G., “Removal of arsenic from drinking water by iron oxide coated pumice stone” PhD Thesis, *The University of Texas at El Paso*, (2004).

Sagle, A. and Freeman, B., “Fundamentals of membranes for water treatment”, *The Future of Desalination in Texas*, 2 (137), (2004).

Saleh, A. T. and Gupta, K. V., Nanomaterial and Polymer Membranes, An overview of membrane science and technology, 1 , *Elsevier*, 1-23, (2016).

Sawyer, C. N., McCarty, P. L. and Parkin, G. F., *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, 5, New York: McGraw Hill, 587-590, (2003).

Selatile, K. M., Ray, S. S., Ojijo, V. and Sadiku, R., “Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination”, *RSC Advances*, 8, 37915, (2018).

Sharma, A., Lee, B. K. and Kim, J. H., “Comparative study on the arsenic removal efficiency of cationic, anionic, and nonionic polyelectrolytes in water treatment”, *JWR*, 174, 115614, (2020).

Sheikhi, S., Faraji, Z. and Aslani, H., “Arsenic health risk assessment and the evaluation of groundwater quality using GWQI and multivariate statistical analysis in rural areas, Hashtroud, Iran”, *ESPR*, 28, 3617-3631, (2020).

Shih, M. C., “An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes”, *Desalination*, 172, 85-97, (2005).

Singh, A., Sharma, R.K. and Agrawal, M., “Arsenic removal from groundwater by coagulation process using iron coagulants”, *JEM*, 277, 111389, (2021).

Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied Geochemistry*, 17, 517–568, (2002).

Smith, H. A., Lingas, E. O. and Rahman, M., “Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency”, *Bulletin of the World Health Organization (DSÖ)*, 78 (9), 1093-1103, (2000).

Smith, L. B., *Arsenic treatment by ozonation and cartridge filtration*, Doktora Tezi, *University of Alaska Anchorage*, Alaska, (2004).

Sorlini, S. and Gialdini, F., “Conventional oxidation treatments for the removal of arsenic with chlorine dioxide, hypochlorite, potassium permanganate and monochloramine”, *JWR*, 44 (19), 5653-5659, (2010).

Spellman, F. R., *Handbook water and wastewater treatment plant operations*, Florida: CRC press, (2003).

Sullivan, C., Tyrer, M., Cheeseman, C. R. and Graham N. J. D., “Disposal of water treatment wastes containing arsenic”, *STOTEN*, 408, 1770-1778, (2010).

Şanlıyüksel Yücel, D. ve Baba, A., *Türkiye’de asit maden göllerine Çan (Çanakkale)havzası’ndan güncel birkaç örnek*. Mavi Gezegen, (2013).

Tekbaş, Ö. F. ve Oğur, R., “Arsenik, içme suları ve sağlık”, *YAYED*, 4(42), 48-52, (2008).

Thirunavukkarasu, O. S. Viraraghavan, T. and Subramanian, K. S., “Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide”, *Water SA*, 29, 161–170, (2003).

Tran, N. H., You, S. J., Bandegharai, H. A. and Chao, H. P., “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review”, *JWR*, 120, 88-116, (2017).

Ulbricht, M., “Advanced functional polymer membranes”, *Polymer*, 47, 2217-2262, (2006).

USEPA., Special report on ingested inorganic arsenic, Skin cancer; nutritional essentiality, Washington, DC, *United States Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum* (EPA625/3-87/013), (1988).

Vaclavikova, M., Gallios, G., Hredzak, S. and Jakabsky, S., “Removal of arsenic from water streams: an overview of available technologies”, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10, 89-95 , (2007).

Viessman, W. and Hammer, M. J., *Water Supply and Pollution Control*, 6, Pearson Prentice Hall, (2005).

Wang, L., Li, A., Chen, Z., Xu, Z. and Yu, G., “The role of anionic polyelectrolytes in the removal of arsenic from water by coagulation processes”, *Journal of Hazardous Materials*, 371, 484-493, (2019).

Wang, S. and Mulligan, C. N., “Occurrence of arsenic contamination in canada: sources, behavior and distribution”, *Science of the Total Environment*, 366, 701-721, (2006).

Waychunas, G. A., Rea, B. A., Fuller, C. C. and Davis, J. A., “Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate”, *Geochimica et Cosmochimica*, 57, 2251-2269, (1993).

World Health Organization DSÖ, “Arsenic in drinking-water”, World Health Organization (DSÖ) Guidelines for Drinking-water Quality, (2011).

World Health Organization (DSÖ), “Guidelines for drinking-water quality”, first addendum to the fourth edition, (2017).

Yağmur, F. ve Hancı, İ.H., “Arsenik”, *Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi*, 7, 250-251, (2002).

Yeşiltaş, H. K. ve Ersü, Ç. B., “Narenciye atıksularının arıtılabilirliğinde koagülasyon- flokülasyon metodunun uygulanabilirliği”, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(3), 126-137, (2021).

Yılmaz, M., “Ramat yıkama sularındaki metalik altının polielektrolit/ metal iyon/klor gazı ile geri kazanımı”, *YTÜ*, (2007).

Yolcubal, İ., “Arsenikle kirlenmiş yeraltısularının temizlenmesinde kullanılan arıtma teknolojileri”, *Tıbbi Jeoloji Çalıştayı*, Ürgüp, 44-60, (2009).

Zhang, H., Li, Y., Jin, Z. and An, Q., “Efficiency of cationic polyelectrolytes in the coagulation-flocculation process of water treatment”, *ESPR*, 25(22), 22085-22098, (2018).

Zhenzhong, L., Huiping, D. and Jian, Z., “Arsenic in drinking water and its removal” *Chinese Journal of Population Resources and Environment(CJPRE)*, 5(3), 23-30, (2007).

8. ÖZGEÇMİŞ