

Bölgesel Doğal Malzeme ile Sulardan Arsenik Giderimi

Oğuzhan GÖK¹

Özgül ÇİMEN MESUTOĞLU^{1*}

ÖZET: Yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında arsenik varlığı içme suyu arıtma tesisleri için sorun teşkil etmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri (USEPA) içme sularında arsenik miktarı ile ilgili sınır değerini 1993 yılında yapmış olduğu düzenlemeyle $50 \mu\text{g L}^{-1}$ den $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ye indirmiştir. Ülkemizde içme ve kullanma sularında arsenik sınır değeri 2005 yılı itibariyle $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Arsenik limit değerinin $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olması arsenik arıtımındaki önemi artırmıştır. Bu nedenle yapılan çalışmada arsenik içeren suların doğal bir malzeme kullanılarak arıtımı araştırılmıştır. Arsenik giderimi için deneysel sistemde 120 rpm'de 1 dk hızlı karıştırma, 10 rpm'de 20 dk yavaş karıştırma yapıp; 30 dk çökeltme için beklenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda $50 \mu\text{g L}^{-1}$ başlangıç arsenik konsantrasyonunda, pH 8'de ve 15 g/100 mL doğal malzeme ile %96.2 arsenik giderim verimi elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda doğal malzemenin arsenik gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Arsenik, Doğal malzeme, Arıtım, İçme suyu

Arsenic Removal from Water with Regional Natural Material

ABSTRACT: The presence of arsenic in ground and surface water sources has been a problem for drinking water treatment facility. The United States (USEPA) and the World Health Organization (WHO) in 1993, reduced the amount of arsenic allowed in drinking water to $50 \mu\text{g L}^{-1}$ to $10 \mu\text{g L}^{-1}$. In our country, arsenic limit value in drinking and using water was determined as $10 \mu\text{g L}^{-1}$ in 2005. The application of the arsenic standard as $10 \mu\text{g L}^{-1}$ also restricted the use of some water sources supplied to our country and arsenic treatment became more important. For this reason, in the study carried out, the water containing arsenic was searched by using a natural material. For the arsenic removal, 1 minute of rapid mixing at 120 rpm, 20 minutes of slow mixing at 10 rpm in the experimental system; 30 min waiting for precipitation. In the experimental studies were performed at $50 \mu\text{g L}^{-1}$ initial arsenic concentration, pH 8 and 15 g/100 mL natural material; 96.2% arsenic removal efficiency was obtained. As a result of these results, it can be seen that natural materials can be used effectively in arsenic removal.

Keywords: Arsenic, Natural material, Treatment, Drinking water

¹ Oğuzhan GÖK (Orcid ID: 0000-0002-4092-414X), Özgül ÇİMEN MESUTOĞLU (Orcid ID: 0000-0001-6826-9768), Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Özgül Çimen Mesutoğlu, e-mail: ozgulcimen@gmail.com

Geliş tarihi / Received: 05.04.2018
Kabul tarihi / Accepted: 24.09.2018

GİRİŞ

Arsenik atmosferde, toprakta, kayalarda, doğal sularda ve organizmalarda bulunabilen bir elementtir (Zhu et al., 2018). Çevresel ortamlarda ppm'den ppb'ye çok farklı konsantrasyonlarda ve organik-inorganik formlarda bulunur (Yağmur ve Hancı, 2002). İnsan vücudunda organik arsenik türleri hızlı bir şekilde elimine edilir ve daha az zararlıdır (Ranjan et al., 2009). Doğal sularda daha çok dört farklı formda (-3, 0, +3 ve +5) bulunabilen inorganik sınıfta yer alan arsenik bileşiklerine rastlanır (Joshi et al., 2009). İnorganik arseniğin insanlar üzerindeki kronik zehirleyici etkisi düşük konsantrasyonlarda etkisini göstermektedir ve büyük bir kısmı içme sularından kaynaklanmaktadır (Guo et al., 2009; Nidheesh and Anantha Singh, 2017; Prum et al., 2018). Arsenik içeren suların içme suyu olarak kullanımı, ciddi sağlık problemlerine sebep olmaktadır. İçme sularında bulunan arseniğin insan sağlığı üzerindeki kronik toksikolojik etkileri çevresel problemleri de beraberinde getirmiştir. Birçok otoritenin tavsiye ettiği ve yasal olarak belirlediği limitlerin düşürülmesi gerekmiştir. 1993'te Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme suyundaki arsenik için üst sınırı $50 \mu\text{g L}^{-1}$ den $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ye indirmiştir (WHO, 1993). Türk Standartları Enstitüsü'nün arsenik parametresi ile ilgili yasal düzenlemesi "İçme ve Kullanma Sularına İlişkin Standartları" (TS 266)'dır. 2005 yılına kadar geçerliliğini koruyan TS 266'ya göre arsenik sınır değeri $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ydi. WHO ve U.S. EPA (EPA, 2002) tarafından arsenik standardı ile ilgili yapılan düzenlemeler dikkate alınarak 17 Şubat 2005 tarihli ve 25730 sayılı "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" ile ülkemizde de arsenik sınır değeri $10 \mu\text{g L}^{-1}$ olarak değiştirilmiştir (Alparslan ve ark., 2010).

Ülkemizde son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda arsenik gideriminin mevcut içme suyu arıtma tesislerinde konvansiyonel arıtma

yöntemleri ile yapılmasının önemini vurgulanmaktadır. Ayrıca son zamanlarda konvansiyonel sistemlerde kullanılan kimyasallar ile arsenik giderimine alternatif olarak doğal malzemeler ile de arsenik gideriminin gerçekleştirildiği raporlanmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ülkemizdeki yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında yüksek miktarlarda bulunan arseniğin, taş ocağı tesisinden temin edilen Doğal Malzeme (DM) ile gideriminin araştırılmasıdır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada arsenik gideriminde kullanılan DM, Konya-Ankara yolu üzerinde yer alan bir taş ocağı tesisinden temin edilmiştir. Ham ve toz hale getirilmiş DM'nin görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. DM deneylerde kullanılmadan önce 105°C 'de 24 saat etüvde bekletilmiş olup toz hale getirilmiş haliyle kullanılmıştır. DM'nin XRF analizi Aksaray Üniversitesi Bilimsel Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi Jeokimyasal Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Analiz için 20 mikron boyutuna öğütülen malzeme, PanAnalytical marka Axios Max Minerals model dalgaboyu dağılımlı X-Ray Floresans cihazına konularak ölçümü gerçekleştirilmiştir. Ateşte kayıp değeri olan LOI (Loss of Ignition) kül fırında 950°C 'de 12 saat bekletilerek bulunmuştur.

Hızlı karıştırma-yavaş karıştırma deneyleri karıştırma hızı ve süresinin ayarlanabildiği VELP Scientifica marka JLT6 jar test cihazında, 100 mL hacimli cam beherlerde DM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sistemde 120 rpm'de 1 dk hızlı karıştırma, 10 rpm'de 20 dk yavaş karıştırma yapılır; 30 dk çökeltme için beklenmiştir. Süpernatantlardan alınan örneklerin arsenik analizi yapılmadan önce 4000 rpm'de 3 dk santrifüjlenip, ardından $0.45 \mu\text{m}$ filtre kâğıdından geçirilmiştir. Arsenik ölçümleri ICP-OES (Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer, Optima 2100 DV) cihazında

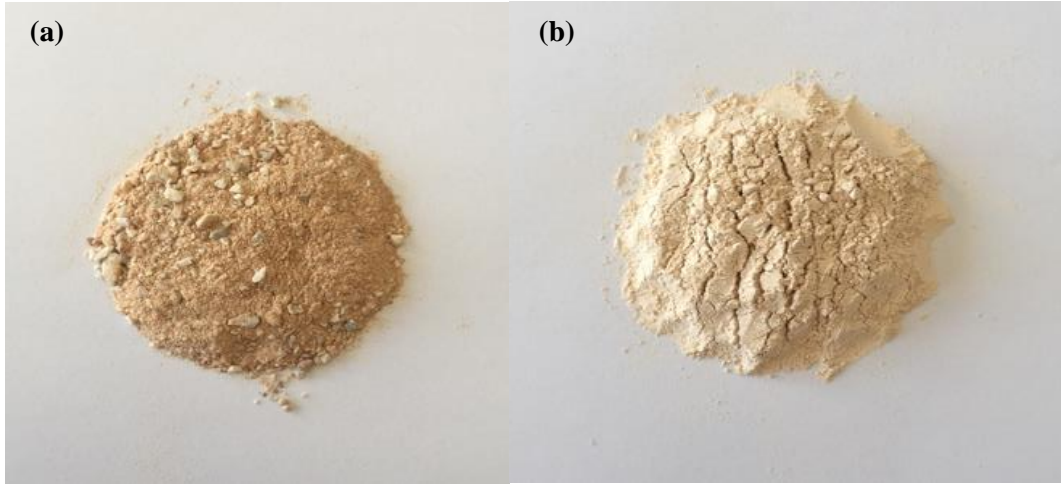
gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlamaları HACH marka HQ440d model pH metre ile Standart Metot 4500-H⁺ B yöntemiyle yapılmıştır.

Çalışmada arsenik giderim verimine pH'ın (pH 2, 4, 6, 8 ve 10), arsenik başlangıç konsantrasyonunun (10, 25, 50, 75 ve 100 µg L⁻¹) ve DM miktarının (5, 10, 15, 30 ve 50 g/100

mL) etkisi incelenmiştir. Deneysel sistemdeki yüzde (%) giderim verimleri Eşitlik 1. deki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{Giderim verimi} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} * 100 \quad (1)$$

Burada; C₀ (µg L⁻¹) başlangıç arsenik konsantrasyonu, C_e (µg L⁻¹) çıkış arsenik konsantrasyonudur.



Şekil 1. (a) DM; (b) Toz hale getirilmiş DM görüntüsü

BULGULAR VE TARTIŞMA

DM'nin Kimyasal Özellikleri

Çalışmada arsenik giderimi için kullanılan DM'nin XRF analizi yapılmış olup, sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1'de DM içeriği yüzde (%) cinsinden detaylı olarak görülmektedir. DM, deiyonize suda 24 saat bekletilerek arsenik ölçümü yapılmıştır ve suya 0.5 ppb'lik bir arsenik verdiği görülmüştür. DM içeriğinde %57.107

CaO, %2.232 SiO₂ ve %1.091 Al₂O₃ bulunmaktadır. Bu sonuç sebebiyle DM, tür olarak killi kireç taşı sınıfına girmektedir. LOI yüzdesinin yüksek olması ise malzemenin karbonatlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. DM içerisinde demir ve mangan oksitlerin bulunması da arsenik gideriminde adsorplama açısından önemli rol oynamaktadır (Hussam and Munir, 2007).

Çizelge 1. DM'nin XRF analizi

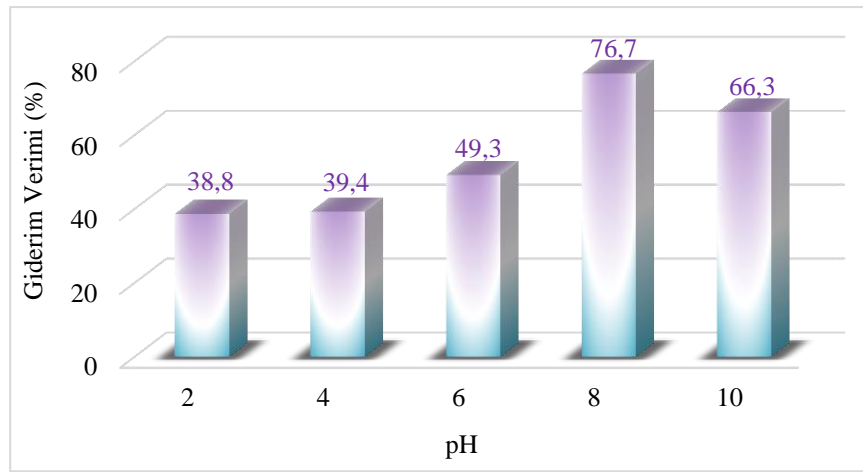
Element	Miktar (%)	Element	Miktar (%)
Na ₂ O	0.198	K ₂ O	0.060
MgO	0.212	MnO	0.027
Al ₂ O ₃	1.091	Fe ₂ O ₃	0.461
SiO ₂	2.232	TiO ₂	0.060
P ₂ O ₅	0.030	CaO	57.107
LOI	38.7		
TOPLAM			100.18

pH Etkisi

DM'nin arsenik giderimindeki etkisini belirlemek için çözelti pH değeri önemli bir yere sahiptir.

Şekil 2'de görüldüğü gibi pH 2-8 aralığında pH arttıkça arsenik giderim verimi %38.8'den %76.7'ye artış göstermiştir. pH 10'a çıkarıldığında ise %66.3 arsenik giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek giderim verimi pH 8'de gerçekleşmiştir. Bu sebeple

çalışmanın diğer aşamalarında çözelti pH'ı 8 kullanılmıştır. Namlı'nın 2014 yılında yaptığı boksit üretim çamuru ile As giderim çalışmasında 0.5 g L^{-1} çamur ile pH 5-6 aralığında %99.6 giderim verimi elde etmiştir. Öztel ve Akbal (2013) ise ortam pH'ının 6'dan daha yüksek olması sırasındaki As giderimindeki artışın doğal malzeme içerisinde bulunan demir ve alüminyumun koagülasyonu sonucu olduğunu tespit etmişlerdir

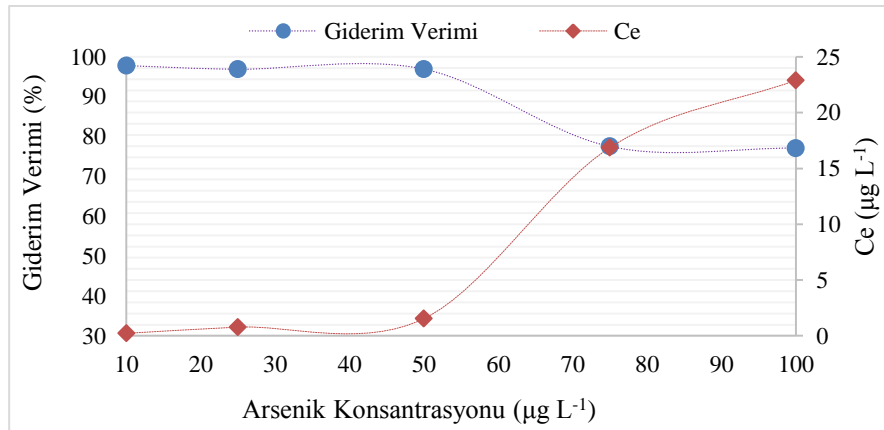


Şekil 2. pH değişiminin arsenik giderim verimine etkisi

Konsantrasyon Etkisi

Giderim verimine başlangıç konsantrasyonlarının etkisi için 10, 25, 50, 75 ve

$100 \mu\text{g L}^{-1}$ değerleri seçilmiştir. Deney sisteminde kullanılan DM miktarı $50 \text{ g}/100 \text{ mL}$ ve ortam pH'sı 8'dir. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te görülmektedir.



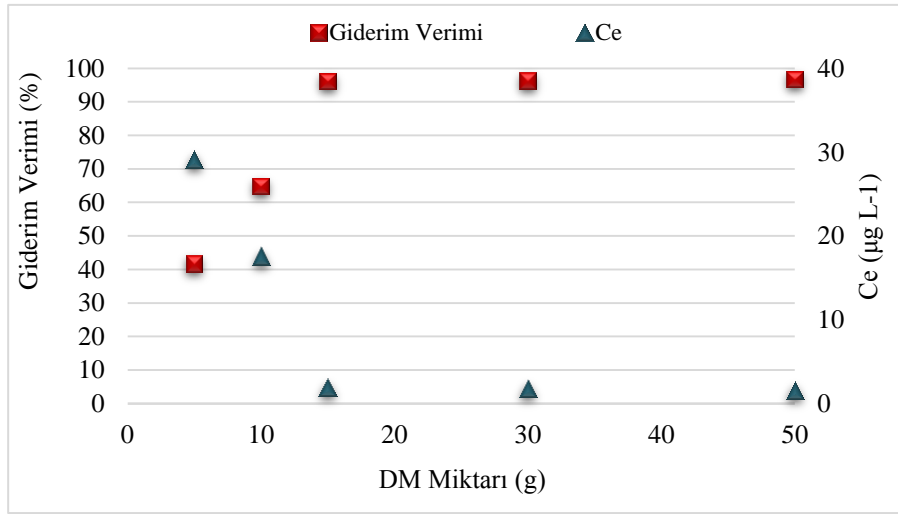
Şekil 3. Başlangıç arsenik konsantrasyonunun giderim verimine etkisi

Şekil 3'e göre arsenik konsantrasyonuna bağlı giderim verimi çalışmasında, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ den $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ye kadar %96-%97 aralığında verimler elde edilirken; arsenik konsantrasyonu 75 ve $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ye çıkartıldığında verimlerde bir düşüş gerçekleşmektedir (%77). Bu çalışma sonuçlarına bağlı olarak DM miktarının etkisi, arsenik konsantrasyonu $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de sabit tutularak devam edilmiştir. Özdemir (2016)'in yaptığı çalışmada barajlardan aldığı ham su numunelerinde (Arsenik= $55 \mu\text{g L}^{-1}$)

konvansiyonel arıtma sistemi ile %95 civarında arsenik giderimi sağlamıştır.

DM Miktarının Etkisi

Arsenik gideriminde deneysel sistemde kullanılan DM miktarının etkisi pH 8 ve başlangıç arsenik konsantrasyonu $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de incelenmiş olup sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Uygulanan DM miktarları 5, 10, 15, 30 ve 50 g/100 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. DM giderim verimine etkisi

Şekil 4 incelendiğinde, DM miktarının 5 g/100 mL'den, 15 g/100 mL'ye artırılmasıyla giderim veriminin de %41.8'den %96.2'ye arttığı görülmektedir. Miktarın 100 mL'de 30 ve 50 g'a çıkartılmasıyla ise giderim verimlerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle fazla miktarda malzemeye gerek duyulmadığı, arsenik gideriminin 15 g DM/100 mL ile yapılması uygun görülmüştür.

SONUÇ

Taş ocağı tesisinden temin edilen doğal bir malzeme olan DM ile yapılan çalışma sonucunda, arsenik gideriminde kullanılan optimum deneysel şartlar; pH 8, 15 g DM/100 mL miktarı ve $50 \mu\text{g L}^{-1}$ başlangıç arsenik konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında yapılan çalışmada elde edilen giderim

verimi %96.2 ($C_e=1.9 \mu\text{g L}^{-1}$) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında ön işleme tabi tutulmadan ham haliyle kullanılan DM'nin arsenik gideriminde etkili olduğu görülmektedir. Kullanılan malzeme içeriğindeki demir ve mangan oksitlerin adsorban; silisyum, alüminyum ve kalsiyum oksitlerin ise koagülant özellikte olması ile arsenik gideriminde etkili oldukları görülmüştür. USEPA, WHO ve ülkemizde yürürlükte olan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'in belirlediği arsenik sınır değeri olan $10 \mu\text{g L}^{-1}$ yi $50 \mu\text{g L}^{-1}$ başlangıç arsenik konsantrasyonunda sağlamaktadır. Yapılan çalışma laboratuvar ölçeğindedir, ancak daha detaylı çalışmalar yapılarak arsenik kirliliği oluşturan suların arıtımı için DM içeriğindeki malzemelerin kullanılabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alparslan MN, Dölgen D, Boyacıoğlu H, Sarptaş H, 2010. İçme Suyundan Kimyasal Yöntemlerle Arsenik Giderimi. İTÜ Dergisi/e Su Kirlenmesi Kontrolü, 20(1): 15-25.
- Guo H, Stüben D, Berner Z, Yu Q, 2009. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents. Applied Geochemistry, 24: 47-53.
- Hussam A and Munir AKM, 2007. A Simple and Effective Arsenic Filter Based on Composite Iron Matrix: Development and Deployment Studies for Groundwater of Bangladesh. Journal of Environmental Science and Health Part A, 42: 1869-1878.
- Joshi DN, Flora SJS, Kalia K, 2009. Bacillus sp. strain DJ-1, potent arsenic hypertolerant bacterium isolated from the industrial effluent of India. Journal of Hazardous Materials, 166: 1500-1505.
- Namlı S, 2014. Kırmızı Çamur ile Sulardan Arseniğin Giderilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Nidheesh PV and Anantha Singh TS, 2017. Arsenic Removal by Electrocoagulation Process: Recent Trends and Removal Mechanism. Chemosphere, 181: 418-432.
- Özdemir K, 2016. İçme Suyu Kaynaklarında Konvansiyonel Arıtma Yöntemi ile Arsenik Giderimi. Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(1): 195-202.
- Öztel MD ve Akbal M, 2013. İçme Sularında Arsenik Giderimi için Geleneksel ve Alternatif Teknolojiler. Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi Sigma, 31: 386-408.
- Prum C, Dolphen R, Thiravetyan P, 2018. Enhancing arsenic removal from arsenic-contaminated water by Echinodorus cordifolius endophytic Arthrobacter creatinolyticus interactions. Journal of Environmental Management 213: 11-19.
- Ranjan D, Talat M, Hasan SH, 2009. Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'. Journal of Hazardous Materials, 166: 1050-1059.
- Resmî Gazete, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik, T.C. Sağlık Bakanlığı, Sayı 25730.
- EPA, 2002. Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water, U.S. EPA/National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati.
- Yağmur F, Hancı İH, 2002. Arsenik. Sürekli Tıp Eğitimi Dergisi, 7: 250-251.
- WHO, 1993. Guidelines for Drinking-Water Quality, World Health Organization. Genova.
- Zhu N, Zhang J, Tang j, Zhu Y, Wu Y, 2018. Arsenic Removal by Periphytic Biofilm and Its Application Combined with Biochar. Bioresource Technology, 248: 49-55.