

172099

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜZEYSEL SU'LARDAKİ DOĞAL ORGANİK
MADDELERİN KİMYASAL KARAKTERİZASYONU
ve THM OLUŞUMUNA ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Müh. Edip AVŞAR
501031705**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08 Eylül 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 2006**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İsmail TORÖZ

Diğer Jüri üyeleri : Prof. Dr. Olcay TUNAY (İTÜ)

Prof. Dr. Miray BEKBÖLET (B. Ü.)

Şubat 2006

ÖNSÖZ

Dünyamız her geçen gün değişmekte ve gelişmekte, bu değişim ve gelişim sürecine paralel olarak da her geçen gün biraz daha kirlenmektedir. Doğanın kirlenmesini önlemek, onu korumak, gözetmek ve yok olmasını önlemek görevi de biz “Çevre Mühendisleri’ne” düşmektedir. Günümüzde korumamız, gözetmemiz gereken en önemli ve temel kaynaklardan biri de hiç şüphe yok ki içme suyu temin edilen sulardır. Su tüm canlıların yaşamlarını devam ettirmeleri için gerekli temel bir olgudur.

Beni böyle önemli bir konuya yönlendiren, bilgilenmemi ve kendimi geliştirmemi sağlayarak bana yeni bir ufuk açan hocam sayın Doç. Dr. İsmail TORÖZ’e, tezimi oluşturmamda ve düzeltmemde yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ’a, gerekli laboratuvar çalışmalarımı yapmamda bana yardımcı olan Araş. Gör. Vedat UYAK’a, devamlı yanımda olan çalışma arkadaşlarıma, ayrıca bugünlere gelmemi sağlayan, beni yetiştiren ve her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Eylül 2005

Edip AVŞAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM.1 GİRİŞ	1
BÖLÜM.2 ÇÖZÜNMÜŞ ORGANİK MADDE İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	5
2.1 ÇOM'un Genel Olarak Sınıflandırılması	6
BÖLÜM.3 İZOLASYON, FRAKSİYON VE KARAKTERİZASYON	9
3.1 İzolasyon, Fraksiyon ve Karakterizasyon Gereksinimi	9
3.2 ÇOM'un İzolasyon ve Fraksiyon Metotları	9
3.2.1 Reçine Adsorbsiyon Kromatografisi (RAK) ve Ters Ozmos (RO)	11
3.3 Karakterizasyon	19
3.3.1 UV Görünür Spektroskopisi ve SUVA	22
3.3.2 Doğal Organik Maddelerin Elementel ve Yapısal Bileşimi.....	23
3.3.3 Doğal Sulardaki ÇOM Bileşenlerinin Oluşumu ve Miktarı.....	25
3.3.4 Sudaki ÇOM Fraksiyonlarının Kimyasal Karakterizasyonu	26
BÖLÜM.4 KLORLAMA VE ORGANİK MADDE ARASI İLİŞKİ.....	32
4.1 Klorlama	32
4.1.1 Klor Kimyası	32
4.1.2 Klorlama Kimyası	33
4.1.3 Klorlama Yan Ürünleri	34
4.1.4 Klorlama İşlemi Değişkenleri	36
4.2 Doğal Organik Maddelerin Klorlama Üzerindeki Etkileri	38
4.3 Klor Tüketimi.....	39
4.4 Trihalometan Oluşumu	40
BÖLÜM.5 MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
5.1 Giriş.....	43
5.2 Reçine Adsorbsiyonu İçin Hesaplamalar	43
5.2.1 Tasarım Parametreleri	44
5.2.2 XAD-8 İçin Yatak Hacmi Hesabı	45
5.2.3 XAD-4 İçin Yatak Hacmi Hesabı	46
5.2.4 Kolon Alternatifleri.....	47
5.3 DeneySEL Prosedür.....	47

5.3.1 Reçinelerin Temizlenmesi.....	47
5.3.2 İzolasyon	50
5.3.3 Desorpsiyon	52
5.3.4 ÇOK Prosedürü.....	53
5.3.5 UV ₂₅₄ Prosedürü.....	54
5.3.6 SUVA Parametresi	55
5.3.7 Klorlama Prosedürü ve THM Oluşum Potansiyeli (THMFP)	55
6. DENEY SONUÇLARI	57
6.1 ÇOK Ölçüm Sonuçları.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
6.2 ÇOK Sonuçlarına Göre Kütle Dengesinin Kurulması	58
6.3 UV ₂₅₄ Ölçüm Sonuçları.....	59
6.4 UV ₂₅₄ ve ÇOK Sonuçları Kullanılarak SUVA Parametresinin Hesaplanması	59
6.5 THM Oluşum Potansiyeli (THMFP) Ölçüm Sonuçları	62
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	64
KAYNAKLAR	69
EKLER.....	73
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

BÇOK	:	Biyolojik Parçalanabilir Çözünmüş Organik Karbon
CH	:	Kloral Hidrat
¹³C NMR	:	Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans
CPN	:	Kloropikrin
ÇOM	:	Çözünmüş Organik Madde
DOM	:	Doğal Organik Madde
DYÜ	:	Dezenfeksiyon Yan Ürünleri
GAK	:	Granül Aktif Karbon
GC/MS	:	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi
HAA	:	Haloasetik Asit
HAN	:	Haloasetonitriller
HK	:	Haloketonlar
HOM	:	Hücre Dışı Organik Madde
ICR	:	EPA'nın Verdiği Bilgi Toplama Tüzüğü
İK	:	İnorganik Karbon
IR/FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
MCL	:	Maksimum Kirletici Seviyesi
MRDL	:	Çeşitli Dezenfektanlar İçin Maksimum Bakiye Dezenfektan Seviyesi
N	:	Normalite
POK	:	Partikül Organik Karbon
RAK	:	Reçine Adsorbsiyon Kromatografisi
RO	:	Ters Ozmos
SDOM	:	Su Kaynaklı Dayanıklı Organik Madde
SUVA	:	Spesifik Ultraviyole Absorbansı
TDOM	:	Toprak Kaynaklı Dayanıklı Organik Madde
THM	:	Trihalometan
THMFP	:	Trihalometan Oluşum Potansiyeli
TOH	:	Toplam Organik Halojenli Bileşikler
TOK	:	Toplam Organik Karbon
TK	:	Toplam Karbon
TTHM	:	Dört THM Türünün Toplamı
UF	:	Ultrafiltrasyon
UOK	:	Uçurulamayan Organik Karbon
USEPA	:	Amerika Çevre Koruma Örgütü
UV	:	Ultraviyole
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü
nm	:	Nanometre
µg	:	Mikro Gram

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1 : Amerika'daki bazı su kaynaklarının humik madde içerikleri.....	14
Tablo 3.2 : Kapsamlı fraksiyonlama metoduyla elde edilen fraksiyonların yüzde dağılımı.....	15
Tablo 3.3 : Kanada'daki Kuzey Saskatchewan Nehri'nden izole edilen ekstraktların elementel kompozisyonu.....	24
Tablo 3.4 : ¹³ C NMR ile Yakima Nehri'nin iki noktasından elde edilen ekstraktlardaki karbon dağılımı.....	25
Tablo 3.5 : RAK metoduyla sudan alınması amaçlanan çözünmüş organik madde fraksiyonları.....	27
Tablo 3.6 : Humik ve fulvik asitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	29
Tablo 4.1 : Kanseri gruplarına göre sınıflandırılmış klorlama yan ürünleri	36
Tablo 5.1 : XAD-8 reçinesi için debiye göre çalışma süresi hesabı.....	46
Tablo 5.2 : XAD-4 reçinesi için debiye göre çalışma süresi hesabı.....	46
Tablo 5.3 : Kolon alternatifleri.....	47
Tablo 5.4: TOK cihazı teknik özellikleri.....	54
Tablo 5.5 : UV görünür spektrofotometre cihazı teknik özellikleri	54
Tablo 5.6 : GC μ ECD cihazının teknik özellikleri	56
Tablo 6.1 : Ömerli yüzeysel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların ÇOK sonuçlarına göre dağılımı...	58
Tablo 6.2 : Ömerli yüzeysel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların kütle dengesi	61
Tablo 6.3 : Ömerli yüzeysel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların UV ₂₅₄ sonuçları.....	62
Tablo 6.4 : Ömerli yüzeysel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların UV ₂₅₄ ve TOK sonuçlarına göre hesaplanan SUVA değerleri	63
Tablo 6.5 : Her faz için bulunan THMFP ölçüm sonuçları	65

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : Dezenfeksiyon yan ürünlerinin yapısal formülleri.....	3
Şekil.3.1 : Reçine adsorbsiyonunun şematik gösterimi.....	18
Şekil.3.2 : ÇOM'un sınıflandırılması.....	21
Şekil 4.1 : Klor tüketimini arttıran alifatik organik bileşikler.....	40
Şekil.4.2 : THM oluşumunu arttıran alifatik organik bileşikler.....	42
Şekil 5.1 : Kolonun yatak hacmi.....	43
Şekil 5.2 : Reçinenin ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmesi.....	48
Şekil 5.3 : Soxhlet ekstraksiyon düzeneğinin şematik görünüşü.....	49
Şekil 5.4 : Soxhlet ekstraksiyon düzeneği.....	50
Şekil 5.5 : Filtrasyon düzeneği.....	51
Şekil 5.6 : Basitçe sistemin görünüşü.....	52
Şekil 5.7 : Sistemin genel görünüşü	53
Şekil 6.1 : Ömerli ham su numunesindeki ÇOK fraksiyonlarının yüzdesel dağılımı.....	59
Şekil 6.2 : Ömerli ham su numunesindeki ÇOK fraksiyonlarının kütleli dağılımı.....	59
Şekil 6.3 : Ham su ve kolon çıkışındaki SUVA değerlerinin dağılımı.....	64
Şekil 6.4 : Ham su ve fraksiyonların SUVA değerlerinin dağılımı.....	64
Şekil 6.5 : Oluşan µg THM miktarının (THMFP) her fraksiyon için gösterilmesi.....	65
Şekil 6.6 : Ham su ve fazların SUVA ve THMFP dağılımları.....	66

SEMBOL LİSTESİ

A^0	:	Angstrom
BV	:	Yatak hacmi
k'	:	Kolon kapasite faktörü
Q	:	Debi
V_0	:	Boşluk hacmi
V_E	:	Doygunluk için gerekli kırılma noktası hacmi
Λ	:	Dalga boyu
Φ	:	Porozite



ÖZET

İçme sularında dezenfeksiyon ve oksidasyon amacıyla kullanılan klor, sudaki doğal organik maddelerle (DOM) reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) olarak adlandırılan ve insan sağlığı açısından kanserojen etkiye sahip olduğu tahmin edilen trihalometanlar (THM) ve haloasetik asitler (HAA) gibi bileşikler oluşturmaktadır. Klor bu dezavantajına rağmen ülkemizde ve dünya çapında hala çok yaygın bir şekilde içme suyu arıtımında ön oksidasyon ve dezenfeksiyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Klorun su arıtımında fazla ilgi görmesinin nedeni, çok etkili bir dezenfektan olmasının yanı sıra kullanım kolaylığı ve düşük maliyete sahip olmasıdır. Amerika Birleşik Devletleri'nde THM'lerin 4 ve HAA'ların 5 türünün toplamı için EPA maksimum kirletici seviyesini (MCLs) TTHM'ler için 80 µg/L ve HAA₅ için 60 µg/L olarak belirlemiştir. Ülkemizde 2005 yılında çıkan 'İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik' e göre TTHM için sınır değer 100 µg/L olmakla beraber 31.12.2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak uygulanacaktır. Avrupa Birliği ise üye ülkelerde TTHM limit değerinin 100 µg/L olarak uygulanmasını zorunlu kılmıştır. ABD'deki içme suyu yönetmelikleri bu limitlerin sağlanması için içme suyu arıtma tesislerinin dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumunda en önemli rol oynayan ve öncü bileşikler (precursor) olarak adlandırılan toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonunu 2 mg/L'nin altına çekmelerini zorunlu kılmaktadır.

Bu çalışmada İstanbul'a su sağlayan Ömerli Barajı'ndan alınan ham su numunelerindeki, doğal organik maddeler XAD reçineleri kullanılarak karakterize edilmiş ve her fraksiyon ayrı ayrı klorlanarak dezenfeksiyon yan ürünü olan trihalometanların (THM'ler) oluşumları üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İzolasyon, XAD, Kimyasal karakterizasyon, Doğal organik madde, THM oluşumu

SUMMARY

When chlorine is applied to drinking water processes, it reacts with natural organic matter (NOM) and forms various types of chlorinated disinfection by-products (DBPs). These halogenated by-products are considered to be possible human carcinogens and named as trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs). Although chlorine has several disadvantages in water treatment, it is widely used for disinfection and oxidation purposes. Chlorine is preferred in water treatment mainly due to its high oxidation state, practical use, and low operation and maintenance cost. USEPA regulated TTHM and 5 species of HAA in potable water units at a level of 80 µg/L and 60 µg/L, respectively. TTHM level was regulated to be 100 µg/L but it is being regulated 150 µg/L to 31.12.2012 in Türkiye now. In addition, TTHM level was regulated to be 100 µg/L in European Community Countries. US Drinking Water Regulations force water utilities to further increase DBP precursor removal with removing TOC below 2 mg/L.

In this study, using XAD resins, we investigated changes on NOM fractions and THM formation in drinking water samples taken from Ömerli Dam in İstanbul.

Keywords: Isolation, XAD, Chemical characterization, Natural organic matter, THM formation

BÖLÜM.1 GİRİŞ

Yeryüzündeki tüm su kaynaklarında bir miktar doğal organik madde (DOM) bulunmaktadır. DOM terimi, sularda bulunan karmaşık yapıdaki organik maddeleri bütünsel halde tanımlamak için kullanılmaktadır.

Yüzey ve yeraltı sularında bulunan DOM karmaşık biyotik ve abiyotik reaksiyonların sonucu olarak oluşur. DOM'un karmaşık yapısını aydınlatmak ve DOM'u oluşturan bu karmaşık yapıların davranışlarını incelemek için DOM'u fraksiyonlarına ayırmak gerekmektedir. DOM, makro moleküllü humik maddeler, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, lipitler, karboksilik asitler, aminoasitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonları içeren heterojen bir karışımdır. Bu organiklerin çok sayıda içme suyu arıtma tesisinin etkinliğini ve tasarımını etkilediği bilinmektedir. Bu etkinin içme suyu endüstrisi yönünden önemi, DOM'un klorla etkileşip trihalometanlar (THM) gibi karsinojenliği muhtemel ürünler oluşturduğunun belirlenmesiyle daha da artmıştır. DOM'un klor, kloraminler, klor dioksit ve ozon gibi kimyasal oksidanlarla reaksiyona girmesi sonucu çok sayıda hem halojenli hem halojensiz yan ürünler verdiği görülmüştür. Bu oksidanların içme suyu arıtımında dezenfektan olarak kullanılmasından dolayı bu dezenfeksiyon yan ürünlerinden (DYÜ) yaygın olarak bahsedilir. Klor Amerika'da dezenfeksiyon amacıyla kullanılan en yaygın dezenfektandır. Trihalometanlar (THM), haloasetik asitler (HAA), haloasetonitriller (HAN), haloketonlar (HK), klorlu organikler (kloropikrin (CPN)), kloral hidrat (CH), siyanojen halojenürleri (siyanojen klorid (CNCl) ve siyanojen bromid (CNBr)), oksihalojenürler (klorit, klorat, bromat), aldehitler, aldoketoasitler (glioksalik asit, pirüvik asit, ketomalonik asit), karboksilik asitler, maleik asitler, klorofenoller, kloroanizoller tanımlanmış klorlama yan ürünleridir. Bu yan ürünlerin oluşumu, kullanılan dezenfektana, su içinde dezenfektanla tepkime verecek öncü bileşiklere ve ortam şartlarına bağlıdır. Trihalometanlardan biri olan kloroform ilk olarak J.ROOK'un 1974 yılında Hollanda'da yaptığı çalışma sonucu rapor edilmiştir. Kloraminler, klorla

karşılaştırıldığında daha az dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) oluşturduğundan dolayı şu an daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Son incelemelere göre, Amerika'da incelenen tesislerin %20'si kloramin kullanmaktadır. İleriki yıllarda DYÜ ile ilgili yönetmeliklerin daha sıkılaştırılmasıyla kloramin kullanımının daha popüler olacağı beklenmektedir. DOM, kompozisyon ve fizikokimyasal karakteristik olarak geniş çeşitlilik gösterir ve organik madde kaynağına, sıcaklık, iyon şiddeti, pH, suyun kation kompozisyonu; sedimentteki çözünürlüğü kontrol eden sorbentlerin yüzey kimyası, fotolitik ve mikrobiyal yıkım proseslerinin varlığına dayanır. Çözünmüş ve kolloidal fraksiyon (DOM'un 0.45 µm'lik filtreden geçen kısmıdır) DOM'un doğal sularda baskın olan ve fraksiyonlama işlemi için esas alınan kısımdır **(Leenheer ve Croué, 2003; Hrudey, 2003; Harrington, 1997; XAD Background, 2005; Kitiş, 2001; Wells Wei – Shih Wu, 1998;).**

Amerika Çevre Koruma Dairesi (USEPA) dezenfeksiyon sonucu oluşan DYÜ'lerin halk sağlığına olan etkisini minimize etmek için Dezenfektanlar/Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Yönetmeliği (D/DYÜ) adı altında uyulması zorunlu standartlar oluşturmuştur. Bu yönetmeliğin yürürlüğe girmesiyle çeşitli dezenfektanlar için maksimum bakiye dezenfektan seviyeleri (MRDLs) ve DYÜ'ler içinde maksimum kirletici seviyeleri (MCLs) belirlenmiştir. D/DYÜ yönetmeliği iki kısımdan oluşur: Aralık 1998'de yürürlüğe konan birinci kısımda dört trihalometan türü yani toplam THM (TTHM) olarak bahsedilen kloroform, bromoform, dibromokloro ve diklorobromo metan için maksimum kirletici seviyesi (MCL) 100'den 80 µg/L'ye düşürülmüştür. Beş adet haloasetik asidin toplamı (monokloro, dikloro, trikloro, monobromo ve dibromo asetik asit) için MCL değeri 60 µg/L olarak belirlenmiştir. İkinci kısımda MCL seviyelerinin ileride; THM'ler için 40, HAA₅'ler için ise 30 µg/L'ye düşeceği umulmaktadır. Buna rağmen uygulanan D/DYÜ yönetmeliği ile EPA'nın içme suyu öncelikli listesi içindeki; HAN, HK, CPN, CH, CNCl ve CNBr olarak adlandırılan DYÜ'lerden CNBr hariç diğerlerine limit getirilmemiştir. Buna ilave olarak, ileride çıkacak yönetmeliklerin DYÜ'leri gruplar halinde değil, tekil olarak içermesi beklenmektedir. Çünkü en son yapılan toksikoloji çalışmalarıyla, tekil olarak HAA ve THM türlerinin sağlık etkilerinin farklı olduğu; örneğin, bromodikloro-metanın kanser riskinin kloroforma göre daha yüksek olduğu görülmüştür **(Kitiş, 2001; Wells Wei – Shih Wu, 1998).**

DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ				
TRİHALOMETANLAR				
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	
Kloroform	Diklorobromo metan	Dibromokloro metan	Bromoform	
HALOASETONİTRİLLER				
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
Trikloro asetonitril	Dikloro asetonitril	Bromokloro asetonitril	Dibromo asetonitril	
HALOKETONLAR			HALOALDEHİT	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$	
1,1-Dikloropropanon	1,1,1- Trikloropropanon		Kloral hidrat	
HALOASETİKASİTLER				
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Monokloro asetik asit	Dikloro asetik asit	Trikloro asetik asit	Monobromo asetik asit	Dibromo asetik asit
$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	
Tribromo asetik asit	Bromokloro asetik asit	Bromodikloro asetik asit	Dibromokloro asetik asit	
SİYANOJEN HALOJENÜRLERİ			ÇEŞİTLİ	
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{Br}-\text{C}\equiv\text{N}$		$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	
Siyanojen klorür	siyanojen bromür		Kloropikrin	

Şekil 1.1: Dezenfeksiyon yan ürünlerinin yapısal formülleri

Dünya sağlık örgütü (WHO) için TTHM sınır değeri 460 µg/L, Avrupa Birliği (EC) için ise 100 µg/L olarak belirlenmiştir (**İSKİ Su Kalite Raporu, Temmuz 2005**).

Yönetmeliklerde zaman içinde yapılacak değişimler sonucu içme suyu arıtma tesislerinde DYÜ oluşumunu minimize etmek için daha kapsamlı önlemler alınması ve sistemin geliştirilmesi gerekecektir. ABD'deki içme suyu yönetmelikleri, limit değerlerin sağlanması için içme suyu arıtma tesislerinin dezenfeksiyon yan ürünleri oluşumunda en önemli rol oynayan ve öncü bileşikler (precursor) olarak adlandırılan toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonunu 2 mg/L'nin altına çekmelerini zorunlu kılmaktadır (**USEPA, 1994; Hrudey, 2003**).

Doğal organik maddenin başlıca bileşeni olan çözünmüş organik madde (ÇOM), karmaşık organik bileşiklerin heterojen bir karışımı olduğundan; bileşenlerinin yapısı hakkındaki bilgiler, tepkime oluşturma esasları bilindiği takdirde kontrol edilmeleri, limit değerlerle sınırlandırılmaları ve DYÜ oluşturma mekanizmalarının anlaşılması o derece kolaylaşır. DYÜ oluşumunu azaltmak için, ilk olarak tepkimeye girmesi en muhtemel bileşenler ve fizikokimyasal yapıları aydınlatılıp pratik olarak ölçülebilen parametrelere bağlandıktan sonra, DYÜ öncülerinin giderim teknikleri ve dezenfeksiyon pratikleri uygulanabilir. Genel olarak hidrofobik ÇOM en önemli DYÜ işaretçilerinden kabul edilir, ama dezenfektanlarla reaksiyona girip istenmeyen DYÜ'leri oluşturabilen hidrofilik ÇOM bileşikler de konvansiyonel metotlarla sudan arılamaz. Azot yönünden zengin yapılar (proteinle ilişkili ya da protein yapıda) problemlili hidrofilik ÇOM fraksiyonunun önemli bir işaretidir (**Leenheer ve Croué, 2003; Kitiş, 2001**).

Bu çalışmada, İstanbul'a su sağlayan Ömerli yüzeysel su kaynağındaki doğal organik maddelerin XAD reçineleri ile kimyasal karakterizasyonu yapılarak, karakterizasyon sonucu oluşan fraksiyonların THM oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Bu şekilde suda THM oluşumuna neden olan fraksiyonların daha etkin giderilmesi ve bu oluşum mekanizmasına yapılacak olan müdahalenin optimizasyonuna temel teşkil edecektir. Bu amaçla, gerekli deney sistemi İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında kurularak işletmeye alınmış ve düzenli şekilde çalışır hale getirilmiştir.

BÖLÜM.2 ÇÖZÜNMÜŞ ORGANİK MADDE İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Suda meydana gelen çeşitli biyojeokimyasal olaylar ÇOM'un fizikokimyasal yapısını etkilemektedir. Bu olaylar; alglerin ve sudaki bitkilerin karbon fiksasyonu, organik materyalin biyolojik olarak yıkımı ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arası dağılım, fotodegragasyon ve oksidasyondur. Ayrıca yüzeysel akışlar ve fırtınalar organik materyalin toprak ve bitki artıklarından ayrılıp yüzeysel sulara geçmesini sağlar. Sedimentten difüzyon yolu ile sulardaki organik madde çeşitlenir. Ayrıca yaşayan ya da çürümüş bitki topluluklarında sulardaki organik maddelerin çeşitliliğini arttıran önemli kaynaklardır. Organizmalar ÇOM'un biyolojik parçalanabilir fraksiyonunu büyümek ve metabolizma faaliyetlerini sürdürmek için enerji kaynağı olarak kullandıklarından dolayı, bu faaliyetler sonrası su sistemlerinde çoğu değişik kökenli ve oldukça stabil ÇOM bileşikleri oluşmasına neden olurlar. Bu yüzden mikrobiyolojik olaylar ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalar ÇOM'un kimyasal reaktivitesi ve yapısını yavaş olarak değiştirebilir **(Kitiş, 2001; Leenheer ve Croué, 2003)**.

Doğal sulardaki ÇOM varlığı, içme suyu arıtma tesislerinde ve su dağıtım sistemlerinde geniş çapta probleme neden olur. Bu problemler genel olarak şöyledir:

- DOM, makrofitler, algler ve bakteriler için karbon ve enerji kaynağıdır;
- Ayrıca çözünmüş oksijen, azot, fosfor, sülfür, birçok iz metal ve asiditeyi kontrol eder;
- ÇOM; hidrofobik organik bileşikler (pestisit gibi), metaller (örneğin kurşun, kadmiyum, bakır ve cıva), ve radyonükleitlerin (plütonyum ve uranyum gibi) taşınmasını sağlar. Böylece, su sistemlerinde hemen hemen hareketsiz olduğu düşünülen birçok kimyasal madde, yapı ve aktivite ilişkilerine bağlı olarak, arıtma tesisi ve dağıtım hattı boyunca taşınabilir (bunun nedeni organik maddelerin kuvvetli adsorblama özellikleridir);

- ÇOM, klor gibi kimyasal dezenfektanları tüketerek patojenik mikroorganizmaların dezenfeksiyon sürecini etkiler. Bu mikroorganizmaların sıvı katı ayırma prosesleri olan koagülasyon, flokülasyon, durultma ve filtrasyonla fizikokimyasal giderimi de gerekli koagülant dozunu arttırmasından dolayı ÇOM'dan etkilenir. Ayrıca koagülasyon prosesi ile elde edilmek istenen, bulanıklık renk giderimi gibi estetik standartları negatif yönde etkiler, arıtma tesisinin etkinliğini azaltır (aktif karbon ve membranlarda tıkanma gibi) ve korozyona neden olabilir;

Arıtma tesisi dışında doğal ortamda da ÇOM varlığının su kalitesi üzerine önemli etkileri vardır. Bu problemler:

- Su sistemlerindeki jeokimyasal proseslerde proton verici ve/veya olması;
- pH tamponlama özelliği, kirleticilerin taşınımı ve bozulması üzerine etkisi;
- Minerallerin çözünmesine ve çökelme reaksiyonlarına katılması nedeniyle genellikle su kalitesini kontrol edebilir;
- ÇOM yüzeysel sularda fotik zonun derinliğini kontrol edebilir;
- Nütrientlerin biyolojik olarak kullanılabilirliğini etkiler ve mikrobiyal gelişim için karbon kaynağı vazifesi görür;
- Ayrıca ÇOM karbonhidrat ve protein gibi mikrobiyal yönden önemli substratlara bağlanabilir ve biyolojik olarak kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümlerini değiştirebilir **(Leenheer ve Croué, 2003; Harrington, 1997; Kitiş, 2001; Workshop Results, 2001).**

2.1 ÇOM'un Genel Olarak Sınıflandırılması

ÇOM'un, karmaşık yapısından dolayı sınıflandırılabilmesi için çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve uygulanmıştır. Bu karmaşık yapı fizikokimyasal özellikler olan molekül ağırlığına, aromatikliğe ve fonksiyonel gruplara göre şekillenir. Her bileşen diğerlerinden yapıca farklı ve düşük konsantrasyonludur. Bu yüzden bileşenlerin tek tek araştırılmaları pratik değildir. Bu nedenle, bir yaklaşım ÇOM'un humik ve humik olmayan fraksiyonlara ayrılmasını göz önüne almıştır. Humik fraksiyon daha hidrofobik, karboksilik ve fenolik gruplu humik ve fulvik asitleri içermektedir. Diğer

tarafından humik olmayan fraksiyon daha düşük hidrofobik karakterde ve hidrofilik asitler, polisakkaritler, proteinler, peptidler, aminoasitler, düşük moleküler ağırlıklı asitler, lipitler ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal bileşikler içerir. Humik bileşikler biyolojik aktiviteler sonucu oluşan, heterojen organik maddelerdir. Genellikle, sarıdan siyah renge kadar karakterize edilirler, yüksek molekül ağırlıklı ve dayanıklıdır. Humik bileşiklerin yapıları tek ya da ortak olmadığından dolayı, ileri olarak sınıflandırılabilmesi için, su ortamında pH'a bağlı olan çözünürlükleri temel alınır. Buna göre:

- Fulvik asit fraksiyonu tüm pH aralığında çözünmüş haldedir;
- Humik asit fraksiyonu alkali ortamda çözünmüş haldedir ve pH 1–2 gibi düşük pH değerlerinde çöker;
- Humin fraksiyonu hiçbir pH'da çözünmez ve asit ya da bazla ekstrakte edilemez.

Humik asitler ve huminin çoğu toprakta ve sedimentte katı fazın bir parçası olarak bulunur, fulvik asit daha taşınabilir ve doğal sulardaki çözünmüş maddelerin önemli kısmından oluşur (**XAD Background, 2005; Harrington, 1997; Fujii ve diğ., 1998; Tipping, 2002; Swietlik ve diğ., 2003**).

Ayrıca humik maddeler orijinlerine bağlı olarak iki gruba ayrılabilir:

- Toprak kaynaklı dayanıklı organik madde (TDOM) toprağın, karasal bitkilerin ve oldukça aromatik bileşiklerin (örneğin lignin içeren) karışımıdır. TDOM karasal bitkilerden oluşmaktadır. Doğal sulardaki ÇOM'un çoğu bu sulara ait boşalma havzalarının topraklarından kaynaklanır. Fırtınalar ve yüzeye yakın yeraltı su akışları ile ÇOM yüzeysel sulara taşınır.
- Su kaynaklı dayanıklı organik madde (SDOM) ise ana olarak alifatik organik maddeleri içerir. Deniz yosunu ve siyanobakterlerin çürümesiyle bunlara ait biyokütle ve hücre içi bileşenler ortaya çıkar, bunlar çoğunlukla alifatik ve düşük fenolik ve aromatik yapılar (örneğin düşük lignin içeriği) olarak SDOM'un önemli kaynaklarıdır. SDOM, su kütlesinde büyüyen bitki ve hayvanlardan elde edilir. Bu oluşum; enzim (çoğu fenolaz enzimiyle)

vasıtasıyla olan oksidasyon reaksiyonlarıyla ya da doğal sularda aminoasitler ve şeker arasında gerçekleşen reaksiyonlarla (Browning reaksiyonları) gerçekleşir.

Sulardaki doğal organik madde boyutsal olarak da sınıflandırılabilir. Partikül fraksiyon, toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık %10-20'sini, çözünmüş fraksiyon ise %80-90'ını oluşturur. Çözünmüş fraksiyon işlemsel olarak 0.45 µm filtreden geçen DOM bileşenleri olarak tanımlanır. Gerçekte bu iki fraksiyon arası doğal bir sınır bulunmamaktadır (**Kitiş, 2001; XAD Background, 2005**).



BÖLÜM.3 İZOLASYON, FRAKSİYON VE KARAKTERİZASYON

3.1 İzolasyon, Fraksiyon ve Karakterizasyon Gereksinimi

Yüzeysel ve yeraltı sularında çok bol miktarda bulunan DOM'un içeriği; su havzası içinde bulunan canlıların çeşidi, toprak jeokimyası ile su kaynağındaki biyolojik aktivite gibi birçok faktöre bağlıdır. DOM'un yapısını (aromatik, alifatik ya da hidrofilik, transfilik, hidrofobik vs) büyüklüğünü (ortalama molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı) ve yük yoğunluğunu içeren karakteristiği DYÜ'leri oluşturan öncü bileşiklerin belirlenmesinde kullanılan önemli bir faktördür **(Cho, 1999; Harrington, 1997)**.

DOM'un doğal sularda ve arıtma tesislerinde oluşturduğu önceki bölümlerde geçen problemlerin çözümü için bu karmaşık yapının çözülmesi gerekir. Bu nedenle de izolasyon, fraksiyon ve bu işlemlere bağlı karakterizasyon yöntemleri geliştirilmiştir.

3.2 ÇOM'un İzolasyon ve Fraksiyon Metotları

ÇOM'un yapısal karakteristiğini ve reaktivite (reaksiyona girme kabiliyeti) davranışını belirlemek için yapılan çalışmalar ÇOM'un doğal sulardan izole ve konsantre edilmesini gerektirmektedir. Daha ileri olarak, ÇOM'un daha homojen bileşiklere fraksiyonlanması çeşitli karakterizasyon ve reaktivite çalışmalarının yorumlanmasını kolaylaştırır. ÇOM'un doğal sulardan izolasyonu için adsorbentle sorbe etmekten boyutsal olarak ayırma kadar çeşitli metotlar geliştirilmiş ve denenmiştir. Bu çalışmalarda ilk amaç, ÇOM'u sudan ayırarak konsantre etmektir. Esas ilgilenilen geri kazanım olduğundan, geliştirilen yöntem ile izole edilen kısmın, su kaynağındaki ÇOM'un orijinal reaktivitesini ne kadar temsil ettiği iyi bilinmiyordu. Genel olarak ÇOM'un izolasyon ve fraksiyonu için dünya çapında kabul edilmiş bir yöntem olmasa da reçine adsorbsiyon kromatografisi (RAK) ile ters

ozmos (RO) ya da ultrafiltrasyon (UF) fraksiyonlaması gibi membran prosesler yaygın olarak kullanılmaktadır.

ÇOM'un, DYÜ oluşumundaki etkisini araştırmak için iki ana yaklaşım vardır. Bunlar:

- ÇOM'un su hacminden fraksiyonlanması ve
- ÇOM izolasyon/fraksiyon çalışmalarıdır.

Bu iki yaklaşım arasındaki ana farklılık reaktivitelerin belirlenmesi için yapılan deneylerde kullanılan su numunelerinin kompozisyonlarındaki bütünlükte olan değişimlerdir.

Su hacminde yapılan fraksiyonlamada, ÇOM karışımı adsorbsiyon (granül aktif karbon ya da sentetik reçineler) ya da koagülasyon/flokülasyon gibi işlemler uygulanarak fizikokimyasal olarak ayrılır. İşlemden sonra suda kalan ÇOM bileşenleri su hacmi fraksiyonları kabul edilir. Bu fraksiyonların DYÜ oluşumu miktar olarak ölçülür ve ÇOM konsantrasyonu ve ultraviyole absorbansı gibi pratik olarak ölçülebilen parametrelerle ilişkilendirilir. Bu yaklaşımın önemli dezavantajı, düşük organik madde konsantrasyonu ve inorganik yapıların DYÜ'lerin oluşumuna olabilecek etkileridir. DYÜ kontrol stratejisi olarak ÇOM'un GAK adsorbsiyonu ve alum koagülasyonu ile giderilmesi için pek çok çalışma yapılmasına rağmen bu işlemlerin DYÜ oluşumunda ÇOM'un reaktivitesini belirlemede bir araç olarak kullanılmadığı iyi bilinmektedir.

İkinci yaklaşım ÇOM'un su kaynaklarından izolasyonu ve fraksiyonlanmasını içerir. Ters ozmos (RO) ve reçine adsorbsiyon kromatografisi (RAK) izolasyon için yaygın kullanılan metotlardır. Ultrafiltrasyonda (UF) ÇOM'un fiziksel ve kimyasal karakteristiği temel alınarak fraksiyonlanmasında kullanılabilir. Daha sonra ise DYÜ oluşumu fraksiyonların karakteristikleri ile ilişkilendirilebilir. RAK ve RO yöntemlerinin ¹³CNMR sonuçları kabaca birbirine yakın olmakla beraber RAK'da XAD-8 aromatik karbonu daha çok izole ederken RO ise heteroalifatik ve karbonil karbonunu hedef alır. (Kitiş, 2001; Kitiş ve diğ., 2002; Maurice ve diğ., 2002).

3.2.1 Reçine Adsorbsiyon Kromatografisi (RAK) ve Ters Ozmoz (RO)

Kolon kromatografisi metotları ile ÇOM' un doğal sulardan izolasyonu için çok çeşitli reçineler çeşitli başarı oranları ile çalıştırılmıştır. Amerika Jeolojik Araştırmalar Birimi'ndeki (USGS) araştırmacılar ÇOM' un izolasyonu ve fraksiyonu için detaylı prosedürler geliştirmiş ve yayınlamıştır. İzolasyon ve fraksiyon çalışmaları; ana olarak XAD reçineleri denilen iyonik olmayan, yüksüz, geniş yüzey alanlı makroporlu kopolimerlerden (iki ya da daha çok monomerden oluşan kimyasal bileşik) oluşan reçinelerle yapılır. Bu prosedürlerden biri kapsamlı fraksiyonlamadır. Bunun için XAD-8, MSC-1 ya da AG-MP-50 katyon değiştirici ve Duolite A-7 anyon değiştirici reçineler ard arda kullanılır. Bu kromatografik ayırım yönteminde, ÇOM bileşenleri, değişik sentetik reçinelerdeki adsorbsiyon ve geri eluasyon ilgilerine göre izole edilir ve fraksiyonlanır. Bu işlemle, ÇOM hidrofobik asitler (en çok humik ve fulvik asitler), nötraller ve bazlar ile hidrofilik asitler, nötraller ve bazlara fraksiyonlanır. Hidrofobik asitler daha ileri olarak humik ve fulvik asitlere fraksiyonlanabilir.

Humik maddeler şimdiye kadar birçok yöntemle (ultrafiltrasyon, solvent ekstraksiyonu, çöktürme, dondurup kurutma) sudan konsantre edilmişlerdir. Ancak adsorbsiyon kromatografisi için kullanılan makroporlu reçinelerin geliştirilmesiyle bu işlem bayağı basitleşmiş ve büyük hacimlerde kolaylıkla uygulanabilir hale gelmiştir. Reçineler sudaki organik maddeyi inorganik maddelerden ayırır **(Thurman ve Malcolm, 1981)**.

RAK uzun yıllardan beri kullanılmasına rağmen, son yıllarda teknikle ilgili kaygılar artmıştır. Bu kaygılar şunlardır:

- Reçineden gelen organik madde numuneye karışabilir;
- Bazı humik olmayan materyalde XAD-8 reçinesine adsorblanabilir;
- XAD reçineleri daha büyük humik asitleri ($MW > 30,000$ A⁰) konsantre edememek gibi boyutsal ayırımlar sergileyebilir;

- XAD reçinelerinin polifenolik maddelere karşı seçici olduğu düşünülmektedir;
- Bazı humik materyal düşük pH'da dönüşümsüz agregatlar oluşturabilir;
- Daha büyük moleküller geri eluasyon sırasında küçük porlara girip burada tutulabilir;
- XAD reçineleri ve ÇOM'un aromatik grupları arasında geri dönüşümsüz hidrofobik etkileşimler ve π - π etkileşimleri oluşabilir;
- İzolasyon prosedüründeki zorlu kimyasal koşullar (örneğin kuvvetli asit ve bazlarla yapılan aşırı pH ayarlamaları) ÇOM'un orijinal yapı ve reaktivitesini kimyasal olarak değiştirebilir;
- Prosesteki geri kazanım genel olarak %58 ile 95 arası değişir, bu nedenle ÇOM'un bazı bölümünün işlem boyunca reçineden kaybolması ya da geri kazanılamaması söz konusudur

(Kitiş, 2001).

XAD reçineleriyle yapılan fraksiyonlama tarihi gelişimi itibarıyla ikiye ayrılır. Bunlar kapsamlı fraksiyonlama ve XAD-8 ve XAD-4'ün ardışık kullanılması şeklindedir.

• **Kapsamlı Fraksiyonlama**

DOM'un içme suyu arıtma prosesleri üzerindeki etkisinin kontrollü bir şekilde tespit edilmesi için DOM'un sudaki inorganik yapılardan ayrılması istenir. DOM'un sudan % 100 oranında izole edilmesi pratikte imkânsızdır. DOM'u oluşturan yapılar içerisinde en fazla dikkati humik maddeler çekmektedir. Humik maddeler işletme şartları açısından, 0.45 μ m'lik filtreden geçen ve pH=2 de XAD-8 (noniyonik, makro gözenekli poli metil meta akrilat reçinesi) reçinesinin üzerinde adsorbe olan ve 0.1 N NaOH ile desorbe edilen organik maddeler olarak tanımlanmaktadırlar. Bu tanımlama Thurman ve Malcolm tarafından geliştirilen izolasyon prosedürü baz alınarak yapılmıştır. Bu tanım baz alınarak, ABD'deki su kaynaklarındaki toplam organik karbon (TOK) konsantrasyonunun % 30-70'ini humik maddelerin oluşturduğu tespit edilmiştir. Tablo 3.1 Amerika'daki bazı su kaynaklarının humik madde içeriklerini göstermektedir **(Harrington, 1997; Thurman ve Malcolm, 1981; Leenheer, 1981).**

Genel olarak humik maddelerin çözünürlük ve adsorbsiyon özellikleri bakımından üç ana fraksiyona ayrıldığı kabul edilir. Humik asitler bazda çözünür ama asitte çözünmez, fulvik asitler hem asit hem bazda çözünür. Humin, humik asidin mineral madde ile kuvvetli birleşiminden oluşur. Oldukça yoğunlaşmış çözünmeyen humik maddeden, mantarsı melaninlerden ve parafinik maddelerden meydana gelir. Geniş olarak, humik asitler ve humin toprakta ve sedimentte katı fazın parçası olarak bulunur, fulvik asit daha taşınabilir ve doğal sulardaki çözünmüş maddelerin önemli kısmından oluşur. Humik kelimesi genel olarak bütün humik maddeleri kapsar. Karbon bazında, fulvik asitler yaklaşık olarak su kaynaklarındaki humik maddelerin % 90'ını oluştururlar. Humik asitler kimyasal ve fiziksel karakterleri bakımından fulvik asitlerden oldukça farklıdır. DOM fraksiyonlarını izole etmek için kullanılan kapsamlı fraksiyonlamada numune birbirini takip eden ardışık reçinelerden geçirilmeden önce ortamdaki pH'larında 0.45 µm filtreden geçirilir. Reçinelerin çalışma mekanizmaları ise şöyledir:

XAD-8 Reçinesi Ortam pH'ında: Bu adım hidrofobik bazlarla hidrofobik nötral fraksiyonun bir kısmını toplar. Hidrofobik bazlar 0.1 N HCl kullanılarak reçineden desorbe edilir. Hidrofobik nötraller ise 0.1 N HCl ile desorbe olmaz, metanolle desorbe edilir.

XAD-8 Reçinesi pH=2'de: Bu adım hidrofobik asit ve kalan nötral fraksiyonu toplar. Hidrofobik asitler 0.1 N NaOH ile desorbe edilir. Humik maddeler, hidrofobik asitler olarak tanımlanabilir. 0.1 N NaOH ile reçineden desorbe edilemeyen hidrofobik nötraller ise metanol ile desorbe edilir. Bu hidrofobik nötraller bir önceki basamaktan elde edilenlerle birleştirilir.

AG MP-50 Katyon Değiştirici Reçine pH=2'de: Bu güçlü, asit makroporlu, polistiren sülfonat reçine, hidrofilik baz fraksiyonunu toplar. Hidrofilik bazlar reçineden 1 N amonyum hidroksit (NH₄OH) ile desorbe edilir.

Duolite A-7 Anyon Değiştirici Reçine pH=2'de: Bu zayıf baz, makroporlu, polifenolik reçine hidrofilik asit fraksiyonunu toplar. Hidrofilik asitler reçineden 3 N NH₄OH'la desorbe olur.

Kalan Çözelti: Hidrofilik nötral fraksiyonu bütün reçinelerden geçer (**Thurman ve Malcolm, 1981; Leenheer, 1981; Harrington, 1997; Leenheer ve Croué, 2003**).

Tablo 3.1: Amerika'daki bazı su kaynaklarının humik madde içerikleri

SU KAYNAĞI	HUMİK KARBONUN TOPLAM KARBONA ORANI (%)
Yeraltı suyu (Orange Şehri)	78–94
Suwannee Nehri	71
Grasse Nehri	63
Edisto Nehri	60
Florida Akiferi	58
Grasse Nehri	57
Ohio Nehri	56
Biscayne Akiferi	55
Güney Platte Nehri	51
Hawood's Mill Rezervuarı	49
Cobble Dağı Rezervuarı	49
Silverwood Gölü/Kaliforniya Sukemeri	47
Salt Nehri Projesi	43
Matthews Gölü/ Kaliforniya Sukemeri	42
Laurel Rezervuarı	40
Mississippi Nehri	40
Colorado Nehri	35
Chattahoochee Nehri	33

Elde edilen fraksiyonlar arasındaki ÇOK konsantrasyon dağılımı birçok suda değerlendirilmiş, suyun aktığı havzanın biyojeokimyasal karakteristiği ile çeşitlendiği ve mevsimsel olarak değiştiği görülmüştür. Tablo 3.2 Amerika'daki suların dağılımı ile ilgili örneği göstermektedir.

Amerika'da Fargo, Georgio yakınında bulunan Suwannee nehrinde DOM izolasyonu için RO sistemi kullanmış ve su kaynağındaki TOK'un %90 oranında izole edildiği hesaplanmıştır. Bununla beraber bu prosedür Suwannee Nehri gibi düşük organik içeriği olan sularda sınırlayıcıdır. Ayrıca sülfat DOM ile konsantre olur ve konsantrasyon prosesi sırasında DOM yapısını değiştirebilir.

Tablo 3.2: Kapsamlı fraksiyonlama metoduyla elde edilen fraksiyonların yüzde dağılımı

Kaynak	Hidrofobik			Hidrofilik		
	Bazlar	Nötraller	Asitler	Bazlar	Nötraller	Asitler
Güney Platte Nehri	1	32	18	25	6	18
Black Gölü	1	19	41	31	0	8
Ohio Nehri	0	25	32	7	0	36
Missouri Nehri	22	0	19	8	0	51
Suwannee Nehri	1	2	42	3	1	50
Mississippi Nehri	1	14	25	6	55 (asit ve nötral)	
Claytor Gölü	6	38	20	25	8	5

(Harrington, 1997)

- **XAD-8 ve XAD-4'ün Ardışık Kullanılması**

Daha sonra bu yaklaşımda yapılan modifikasyonla XAD-8 reçinesini takiben XAD-4 reçinesi eklenerek, boyut ve polarlığa göre sınıflanan hidrofobik DOM, ve transfilik DOM'un sırasıyla izolasyonu sağlanmıştır. Hidrofilik fraksiyon ise her iki kolondaki reçinede de tutulmaz. Su numunesi izolasyondan önce pH=2'ye getirilir. Geniş boyutta prosedürler humik maddenin yükünün kontrolüne dayanır. Moleküllerin yükü arttıkça (yüksek pH'a doğru) çözünürlükleri artar. Yük azaldıkça çökme ve hidrofobik yüzeye adsorbsiyon için yarışır. ÇOK çalışmalara bağlı olarak, asit baz nötral özelliğine göre 6 fraksiyona ayrılır. Bunlar:

- Hidrofobik asit
- Hidrofobik baz
- Hidrofobik nötral
- Hidrofilik asit
- Hidrofilik baz
- Hidrofilik nötraldır (Lee ve diğ., 2005; Leenheer, 2004; Ravichandran, 1999; Tipping, 2002).

XAD-8

- Akrilik ester
- Küçük spesifik yüzey alanlı (140 m²/g)

- Geniş por çaplıdır (250 Å)
- Hidrofobik asit fraksiyonuna (fulvik asitler) ilgilidir.

Bu özelliklerinden dolayı fulvik asit gibi büyük moleküller porlara kolayca difüze olur. 5–9 karbonlu alifatik karboksilik asitler, 1 ve 2 halkalı aromatik karboksilik asitler, 1–2 halkalı fenoller gibi sudaki humik maddeleri tutarlar.

XAD-4

- Stiren divinil benzen reçinedir.
- Yüzey alanı geniştir (750 m²/g).
- Küçük porludur.

İlgisi transfilik asit fraksiyonu üzerinedir. Küçük porlu olması yönüyle, küçük organik asitler için daha etkilidir. Polifonksiyonel organik asitler, 5 ya da daha az karbonlu düşük moleküler ağırlıklı alifatik asit çözeltilerini izole eder. Bu ilgi organik maddelerin sudaki çözünürlüğünün ve reçinenin kullanılabilir yüzey alanının bir fonksiyonudur. Çözünürlük arttıkça hesaplamalarda kullanılan k' (kolon kapasite faktörü) faktörü azalmaktadır.

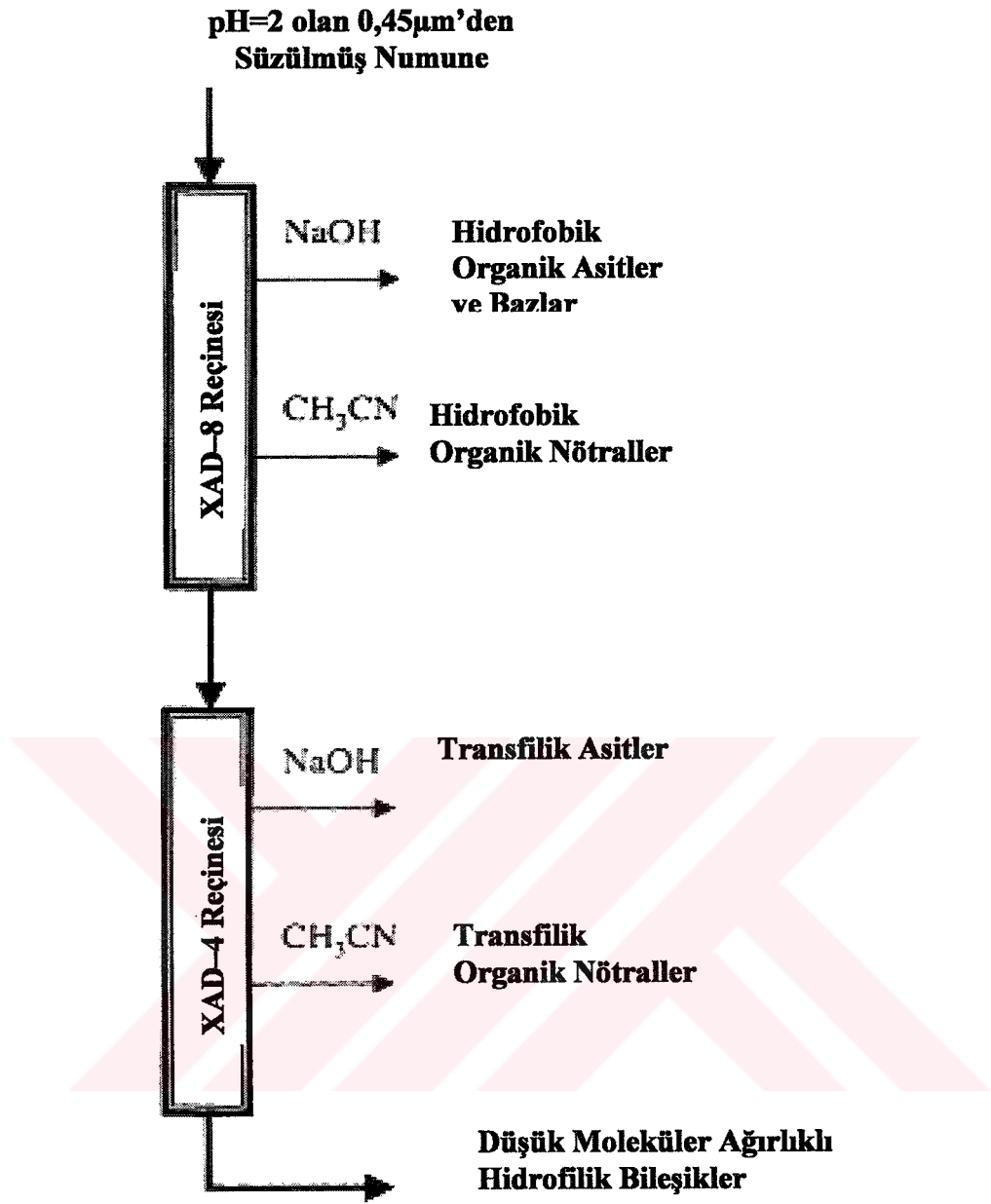
Polar olmayan çözünmüş organik maddelerin reçine üzerine sorbsiyonunda sürücü kuvvet hidrofobik etkidir. Her iki reçinede yüksüz haldeki, asitleri adsorblar, desorbsiyon ise asitlerin iyonik formda olduğu durumu tercih eder.

Reçine Hazırlama: Önce reçine boncukları 1 M NaOH ile yıkanır ve destile suyla durulanır. Reçine soxhlet ekstraksiyonuyla birbirini takip eden şekilde 48 saat metanol ve 48 saat asetonitrille yıkanır. Bu işlem 2 kere yapılır ve temizlenen reçine metanolde bekletilir. Cam kolonlar kullanılmadan önce reçineden kalan metanolla doldurulur ve destile suyla çalkalanır. Reçine daha iyi temizlensin diye kullanımdan önce 3 kez 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl ile durulanır.

Numune Filtrasyonu: Filtrasyon ÇOK'u süspanse organik karbon, bakteri, alg, kil mineralleri gibi takip eden analizleri engelleyebilecek ya da ÇOK'un kimyasal olarak bozulmasına neden olacak maddelerden ayırmak yönünden gereklidir.

İzolasyon Prosedürleri: Filtrelenen numuneler HCl ile pH=2'ye getirilerek ilk XAD-8 takiben XAD-4 reçinelerinden geçirilir (Şekil 3.1). ÇOM'un hidrofobik fraksiyonları XAD-8 reçinesinde kalır. XAD-4 reçinesinde ise transfilik asit fraksiyonu tutulmaktadır. Transfilik terimi orta polarlıkta olup XAD-4 reçinesinde tutulan faz anlamındadır, polisakkaritlerin büyük bölümünü ve sialik asit gibi deoksiamino şekerleri içerir. Her kolon 0,1 M NaOH'la desorplanarak ÇOM'un hidrofobik asit baz ve transfilik asit fraksiyonları elde edilir.

İstenirse ÇOM'un XAD-8 reçinesine sorbe edilen hidrofobik asit fraksiyonu humik ve fulvik asitlere ayrılır. Hidrofobik asit fraksiyonu >500 mg C/L ÇOK olacak şekilde konsantre edilir ve HCl ile pH=1'e getirilir. Humik asitler santrifüjle çöktürülerek alınır ve dondurularak kurutulur. Fulvik asit içeren üst faz çözeltisi ise katyon değiştirici reçineden geçirilir, dondurularak saklanır **(XAD Background, 2005; Analytical Grade Resin Selection Guide, 2005; Safety Data Sheet, 1998; Isolation of Aquatic Humic and Fulvic Acids, 2005; Leenheer, 2004; Ravichandran, 1999; Croue ve diğ., 2003; Marhaba, ve diğ.,2003).**



Şekil.3.1: Reçine adsorbsiyonunun şematik gösterimi

DOM fraksiyonunun kullanılması bize su kaynağındaki tüm DOM kaynağının arıtma prosesine etkisini göstermez. Örneğin humik ve fulvik asit bileşimi verilen sudaki TOK konsantrasyonunun %30-70'ini (Tablo 3.1) temsil eder. Bu fraksiyonlara özel çalışma diğer DOM bileşenlerinin davranışlarını aydınlatmaz. Burada ters ozmos (RO) izolasyonun bakış açısı daha iyidir. Çünkü yaklaşık TOK konsantrasyonunun %90'ını ele alır. Bununla beraber RO metodunun izole ettiği kül içeriği de reçine tekniğine göre daha fazladır. RO'nun izole ettiği organik materyal reçineye göre daha heterojendir. Heterojenliğin artması da verilerin yorumlanmasını zorlaştırır.

Bu yüzden, DOM izolasyonunda reçinenin RO'ya tercihinde bir neden olabilir. RO ve XAD metotlarının temel amaçlarının farklı olduğunu da unutmamak gerekir. RO DOM'un büyük kısmını izole etmek için dizayn edildiği halde XAD metodu farklı DOM fraksiyonlarını izole etmek içindir. DOM izolasyonunda diğer bir sakınca DOM'un fiziksel ve kimyasal bileşimindeki değişim potansiyelidir. Örneğin NaOH ile eluasyon basamağı hidroliz reaksiyonlarının gerçekleşmesi için daha elverişli durum sağlar **(Harrington, 1997; Maurice ve diğ., 2002).**

ÇOM'un doğal sulardan RO ile izolasyonu başarılı bir metot olarak görülmüştür. Bununla beraber bu proses ÇOM'u fraksiyonsuz olarak izole eder. RO'nun çeşitli avantajları şöyledir:

- Organik içerik su numunesinden çözelti kullanmadan konsantre edilebilir;
- Minimum fraksiyonlama ile yüksek ÇOM geri kazanımı sağlanır;
- Büyük hacimler çok kısa zamanda işlenebilir;
- Numuneler aşırı pH, sıcaklık, ya da kimyasal eklenmesi gibi zorlu şartlara maruz kalmazlar;
- Yüksek konsantrasyon faktörlerine ulaşılır.

Diğer yandan bazı dezavantajlar ise:

- Başarılı bir karakterizasyon ve reaktivite çalışmasıyla giderilmesi gereken inorganik iyonlarda, ÇOM'la birlikte konsantre edilebilir;
- Bazı ÇOM bileşenleri membrana sorbe olarak kayba uğrayabilir, sızıntı yoluyla kaçak ya da konsantrede çökme olabilir;
- Diğer izolasyon sistemlerine göre fiyatı çok pahalıdır.

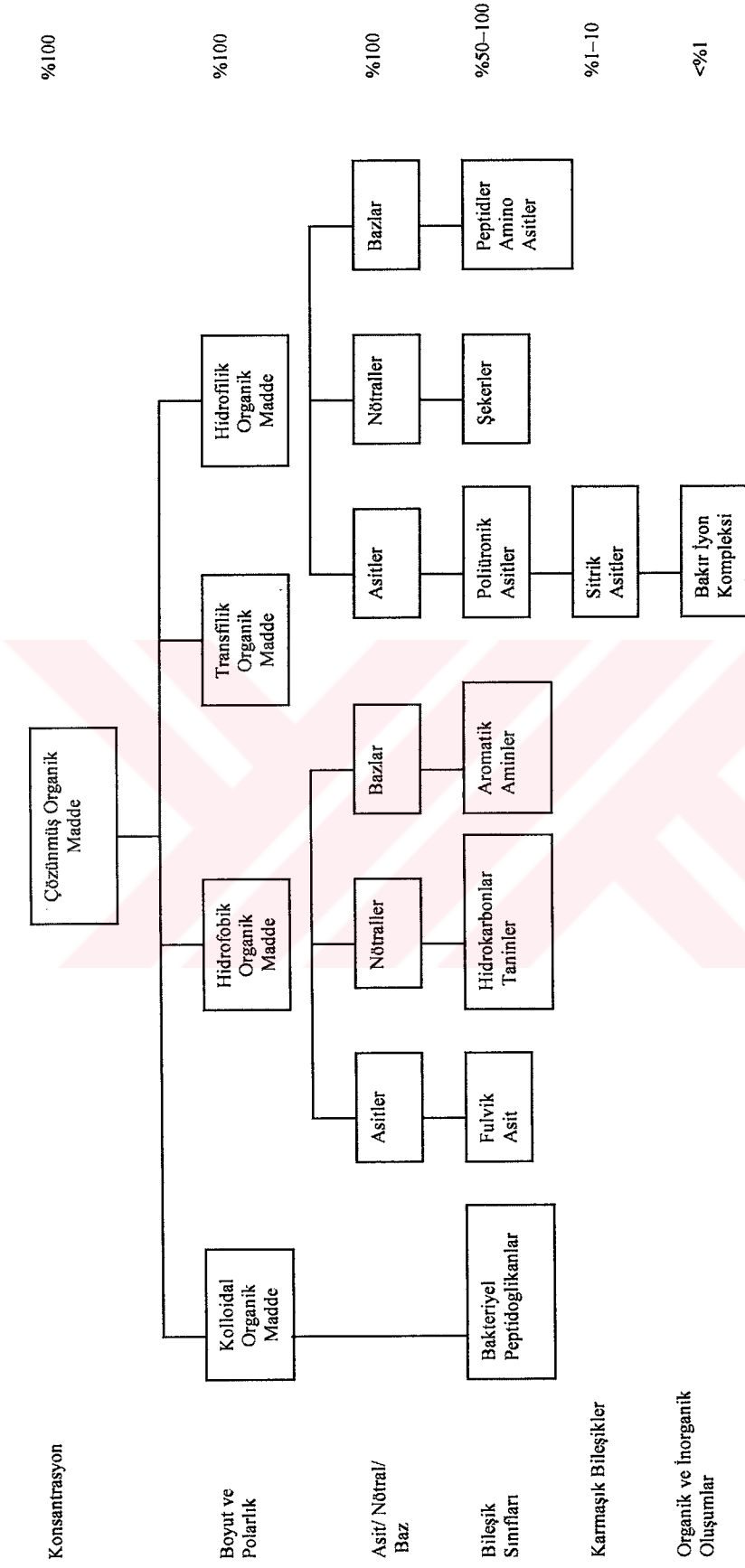
3.3 Karakterizasyon

XAD-8/XAD-4 reçineleri kullanılarak izole edilen fraksiyonlar fiziksel ve kimyasal özelliklerini içeren UV absorbansı, elementel kompozisyon, asit grup içeriği, fonksiyonel grup dağılımı ve molekül kütesine göre karakterize edilebilir. ÇOK konsantrasyonu yeraltı suyunda 0.1 mg/L ile bataklıklarda 50 mg/L gibi değerler

arası değişim gösterir. ÇOK konsantrasyonu yalnızca havzanın doğasına bağlı değildir. Mevsime bağlı değişikliklerden, yüzeysel akışlardan ve alg oluşumundan da etkilenir. DOM'un çoğunun hızlı biyodegradasyona dayanıklı olduğu düşünölmektedir.

DOM, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve bunlara eklenmiş fonksiyonel gruplardan oluşur. BOK, biyolojik parçalanabilir özönmüş organik karbon olarak açıklanır, biokötle üretiminin bir sonucudur. Amerika ve Fransa'da yapılan araştırmalarda su kaynaklarındaki BOK içeriğinin, DOM'un %40'ına kadar değişebildiği görölmüştür. Nehrin BOK içeriği DOM'un orijinine göre değişir. Biyolojik ve kimyasal arıtma ile DOM'un biyolojik parçalanabilen kısmı sudan giderilir ya da azaltılır **(Ravichandran, 1999; Leenheer ve Croué, 2003).**





Şekil 3.2: ÇOM'un sınıflandırılması

3.3.1 UV Görünür Spektroskopisi ve SUVA

Elektromanyetik spektrumun UV ve görünür bölgesi sırasıyla, 10–400 nm ve 400–800 nm arasındır. İzole edilmiş DOM, ışığı bu dalga boylarında absorblar. DOM’da bulunan ve birincil olarak DOM’un humik fraksiyonuyla ilgili olan kromoporlardan (elektromanyetik radyasyonu absorblayan fonksiyonel grup, renk yapısı) dolayı, birçok ham suyun absorbansı, spektrumda UV’den görünür bölgeye doğru eksponansiyel bir düşüş sergiler. Bu sınırlamaya rağmen, spesifik dalga boylarındaki absorbans değerleri (254, 280, 465, 665 nm) karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Örneğin 280 nm’deki absorbsiyon organik maddenin aromatikliği ve molekül ağırlığının korelasyonunu verir. Çünkü aromatik parçalarla ilişkili olan fonksiyonel gruplar, mineral yüzeylerle güçlü şekilde etkileşir ve metallerle kompleks oluşturur. UV absorbans ölçümü organik maddenin reaktivitesinin tahmini için değerli bir araçtır. Çünkü absorbans değerleri ÇOK konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişir. Doğal sulardaki ÇOK’un fotokimyasal reaktivitesi, en başta bol miktardaki humik ve fulvik asit içeriğine dayanır. Bu bileşiklerin yüksek aromatiklikleri ile ışık ve UV absorblama özellikleri bu aktiviteyi destekler. 254 nm’deki UV absorbansı sadece DOM konsantrasyonunu değil ayrıca DOM’un aromatikliğini ya da humik içeriğinin de gösterir ve temsil eder. Bu özelliği ile, çözünmüş organik maddedeki aromatik bileşikler ifade eder ve verilen bir yerde ki çözünmüş organik karbonun kimyasal doğasının tahmininde kullanılabilir Ölçülen absorbans değerleri (cm^{-1}) ÇOK konsantrasyonuna (mgC/L) bölünür ve sonuç spesifik UV absorbans (SUVA) değerini verir. ÇOM SUVA gibi basit parametrelerle karakterize edilebilir.

$$SUVA = \frac{UV_{\lambda}}{\text{ÇOM}} \times 100 \quad (3.1)$$

UV_{λ} genellikle cm^{-1} ve ÇOM mg/L birimleriyle ifade edilir. SUVA’nın birimi $\text{L m}^{-1} \text{mgC}^{-1}$ olduğundan, cm^{-1} biriminden m^{-1} ’e geçebilmek için 100 düzeltme faktörü kullanılır. SUVA, ÇOM’un yapısındaki aromatik yapıların doymamış çift

bağlarının ya da π - π elektron etkileşimlerinin nicel olarak ölçülmesini sağlayabilir. ÇOM karakterizasyonu için birçok değişik parametre arasında, UV absorbansı ve SUVA, ÇOM'un DYÜ oluşturma potansiyeli ile ilgili çalışmaların yorumlanması yönünden iyi uyum sağlamıştır. SUVA kısa zamanda az miktar numune ile belirlenebilir ve ön işlem gerektirmez. Bu özellikleri ile SUVA son zamanlarda su kalitesi araştırmalarında sıklıkla kullanılmıştır. Ayrıca, UV₂₅₄ ve toplam organik karbon (TOK) EPA'nın verdiği Bilgi Toplama Tüzüğünde (ICR) bulunmakla birlikte SUVA₂₅₄'de son zamanlarda yönetmeliklere alternatif bir uyum ölçütü olarak konulmuştur. DOM'un SUVA ve aromatik karbon içeriği arasında güçlü bir korelasyon vardır. Yüksek SUVA'ya sahip sular genellikle humik maddeler gibi hidrofobik DOM bakımından zengindirler ve THM oluşturma potansiyelleri daha yüksektir.

Su endüstrisi SUVA'yı dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) izlemek yerine eşdeğer bir parametre olarak inceler. Ancak düşük çözünmüş organik karbon içeren sulardaki yüksek nitrat içeriği bu ölçümde girişim yapabilir. Fulvik asit ve doğal su kütlelerinin SUVA'sının karşılaştırıldığı çalışmalarda, fulvik asidin SUVA'sının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ozonlanmış su kalitesi, ozonun aromatik yapıyı bozması nedeniyle ham su kalitesinden düşük SUVA'ya sahiptir, bu da DOM'un aromatik yapısının alifatik yapıdan daha fazla UV absorpladığını gösterir. SUVA ayrıca THM tahmininde diğer faktörlerle kullanılır ve THM oluşumuyla ilişkilendirilmiştir. (Sohn, 2000; Ravichandran, 1999; Bertilsson ve Bergh, 1999; Cho, 1999; Leenheer ve Croué, 2003; Workshop Results, 2001).

3.3.2 Doğal Organik Maddelerin Elementel ve Yapısal Bileşimi

Günümüze kadar humik maddelerin elementel kompozisyonu birçok çalışmada değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar humik maddelerin içinde yüksek miktarda karbon, hidrojen ve oksijen bulunduğunu göstermiş ve bunların dışında diğer önemli elementlerin ise azot, kükürt, fosfor ve halojenler olduğunu belirtmiştir. ABD'de yapılan çalışmalarda değerlendirilen humik asitler için, karbon miktarı % 52 ile 62 arasında değişirken, oksijen miktarı % 23 ile 40 arasında değişmektedir. Fulvik

asitler için ise, karbon oranı % 52 ile 63 arasında seyrederken oksijen miktarı % 29 ile 39 arasında değişmektedir.

Yeraltı sularından izole edilen humik maddeler yüzeysel sulardan izole edilen humik maddelere göre daha az oksijen içermektedirler. Genelde, humik maddeler her bir 1.5 – 3.5 karbon atomu başına 1 oksijen atomuna sahiptirler. Bu yüzden, humik maddeler hayli okside olmuş organik yapılardır ve su kimyası ve içme suyu arıtımı açısından oksijenin fonksiyonel grup dağılımı büyük önem arz etmektedir.

Sudaki hidrofilik DOM fraksiyonunun elementel kompozisyonu tam olarak bilinmemektedir. Tablo 3.3'den de görüldüğü üzere hidrofilik bazların elementel kompozisyonu azot içeriği bakımından diğer fraksiyonlardan önemli ölçüde farklıdır. Bununla beraber sudaki hidrofilik asitlerin, hidrofobik asitlere göre oksijen içeriği bir miktar daha fazladır.

Tablo 3.3: Kanada'daki Kuzey Saskatchewan Nehri'nden izole edilen ekstraktların elementel kompozisyonu

DOM Fraksiyonu	Karbon %	Hidrojen %	Oksijen %	Azot %	Molar C:O Oranı	Molar C:N Oranı
Hidrofobik Asit	47	4.7	42	0.7	1.5	76
Hidrofilik Asit	43	4.7	45	1.1	1.3	47
Hidrofilik Baz	17	6.4	25	18	0.9	1.1

DOM ekstraktlarının yapısal kompozisyonu karbon-13 nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (^{13}C NMR) yöntemi ile de değerlendirilebilmektedir. Bu teknik DOM ekstraktlarının birçok türündeki aromatik karbon miktarının tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Aromatik karbon fulvik asitlerin karbon içeriğinin % 10 ile 40'ını oluştururken, humik asitlerin karbon miktarının % 30 ile 50'sini oluşturmaktadır. Tablo 3.4'de Washington'daki Yakima Nehri'nden bir örneği göstermektedir. ^{13}C NMR çalışmalarından elde edilen veriler, humik ve fulvik asitlerdeki oksijenin; hidroksil, karboksil, fenolik ve karbonil fonksiyonel grupları arasında dağıldığını

göstermektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalar hidrofilik asitlerin fulvik asitlerden daha fazla miktarlarda bu fonksiyonel gruplara sahip olduğunu göstermiştir. Oksijenin bu fonksiyonel gruplar arasındaki dağılımı, içme suyu arıtımında kullanılan klorlama ve koagülasyon prosesleri üzerinde önemli etkilere sahip olduğunu göstermektedir. ^{13}C NMR metodu ile, karboksilik asit ve ester gruplarının fulvik asit içerisindeki karbonun % 15 ile 24'ünü oluşturduğu görülmüştür (Harrington, 1997).

Tablo 3.4: ^{13}C NMR ile Yakima Nehri'nin iki noktasından elde edilen ekstraktlardaki karbon dağılımı

Karbon Tipi	^{13}C NMR Değişim Aralığı	Kiona Washington		Cle Elum Washington	
		Fulvik Asit	Hidrofilik Asit	Fulvik Asit	Hidrofilik Asit
Doymuş alifatik karbon	0–60	34.2	32.0	33.7	30.5
Oksijen atomuna tek bağla bağlı alifatik karbon	60–90	12.8	18.0	13.8	20.5
Aromatik ve olefinik karbon	90–160	30.1	23.4	33.1	22.1
Karbonil ester ve kuinon karbonu	160–190	19.3	22.8	17.2	21.0
Karbonil karbonu	190–220	3.6	3.8	4.1	5.8

3.3.3 Doğal Sulardaki ÇOM Bileşenlerinin Oluşumu ve Miktarı

Geniş su ekosistemlerinin çoğunda ÇOM konsantrasyonları 0.5 ile 50 mg C/L arası değişir. Amerika'da ki birkaç yüz su kaynağında yapılan çalışmada ortalama ÇOM konsantrasyonunun 5 mg/L olduğu ve 1.5 ile 20 mg/L arası değiştiği görülmüştür. Renksiz, ÇOM içeriği 3–6 mg C/L olarak değişen tatlı su akımlarında genellikle humik ve fulvik asit miktarları sırasıyla yaklaşık %40–50 ve %4–10 arasındadır. Organik içeriğinden dolayı renklenmiş, Kanada, İskandinavya ve kuzey Rusya'da yaygın olan sularda humik madde miktarı, artan ÇOM miktarıyla artmakta ve ÇOM'un miktar olarak %60–80 arası kısmını oluşturmaktadır. Amerika'da analiz edilen çeşitli sularda humik ve humik olmayan fraksiyonlar sırasıyla ÇOM'un %16–56 ve %44–84 arası kısmını oluşturmaktadır. Göl ortamındaki doğal sularda karbonhidratlar tarafından oluşturulmuş, ÇOM'un % 1-2'sini (yıllık ortalama)

oluşturan küçük bir fraksiyon bulunmuştur. ÇOM'dan izole edilen yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonların içinde bu oran zaman zaman %50–60'a çıkabilmektedir. Amerika'daki Ogeechee Nehri'nde bulunan humik ve fulvik asitlerin içindeki yaklaşık karbonhidrat yüzdesi sırasıyla %5 ve %10'dur. Aynı nehirde toplam azot olarak amino asitler yaklaşık olarak fulvik ve humik asitlerin sırasıyla %20 ve 25'i olarak bulunmuştur. Amino asitler doğal sulardaki ÇOM'un %1–3 arası kısmını oluşturur, bunun %0.5'i serbest aminoasitler ve %2-3'ü humik-bağlanmış aminoasitlerdir. Yapılan araştırmalara göre ortalama bir gölde ÇOM'un ana bileşeni basit olarak humik maddeler (%50'ye kadar değişebilir) ve hidrofilik asitlere (%30'a kadar değişebilir) ayrılabilir. Kalan kısım ise karbonhidratlar (%10), amino asitler (%3), yağ asitleri (%7), ve hidrokarbonları (%1'den az) içerir (**Kitiş, 2001; Leenheer ve Croué, 2003**).

3.3.4 Sudaki ÇOM Fraksiyonlarının Kimyasal Karakterizasyonu

Tablo 3.5, RAK izolasyon metodunun kullanılmasıyla elde edilen değişik ÇOM fraksiyonlarının kimyasal yapılarını göstermektedir. Bununla beraber bu yapılar su kaynaklarına göre değişebilir, çeşitlenebilir ve bazılarının varlığı varsayıma dayalıdır. Ayrıca; bu fraksiyonların işlemsel olarak, reçine adsorbsiyonuna olan ilgileri temel alınarak tanımlandığı hatırlanmalıdır.

Tablo 3.5: RAK metoduyla sudan alınması amaçlanan çözünmüş organik madde fraksiyonları

ÇOM Fraksiyonları	Kimyasal Kompozisyon
Hidrofobik Asitler • Kuvvetli • Zayıf	Humik asit ve fulvik asit gibi humik maddeler, yüksek molekül ağırlıklı monokarboksilik asitler ($>C_9$), dikarboksilik asitler ($>C_{12}$) ve aromatik asitler, 1 ve 2 halkalı fenollerdir. Taninler, orta molekül ağırlığındaki alkil monokarboksilik asitler ($C_5 - C_8$), dikarboksilik asitler ($C_8 - C_{11}$) ve fenollerdir.
Hidrofobik Nötraller	Hidrokarbonların karışımıdır. Laktonlar, pirol, yüksek molekül ağırlıklı ($>C_6$) metil ketonlar, daha çok eterler, furanlar, ve yüksek molekül ağırlıklı ($>C_5$) alkil alkoller ve aldehitlerdir.
Hidrofobik Bazlar	Aromatik aminler, alkil piridinler, amfoterik proteinli materyaller, ve yüksek molekül ağırlıklı ($>C_{12}$) alkil aminlerdir.
Hidrofilik Asitler	Şeker asitleri, düşük molekül ağırlıklı monokarboksilik asitler ($C_1 - C_4$) ve dikarboksilik asitler ($C_2 - C_7$), hidroksi asitler ve sülfonik asitlerdir.
Hidrofilik Nötraller	Polisakkaritler, poliketonlar, amidler, düşük molekül ağırlıklı ($C_1 - C_4$) alkil alkoller, aldehitler ve ketonlardır.
Hidrofilik Bazlar	Amfoterik protein yapılı maddelerdir. Aminoasitler, pürinler, piridin, pirimidinler, hidroksi piridinler ve düşük molekül ağırlıklı ($C_1 - C_{11}$) alkil aminlerdir.

- **Humik Maddeler**

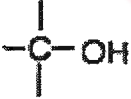
Doğadaki hidrofobik maddeler ÇOK'un %50–65 arası kısmını oluşturur. Bu fraksiyon daha ileri olarak hidrofobik nötral (%10) ve hidrofobik asit (%90) fraksiyonlarına ayrılır. Hidrofobik asitlerde ileri olarak humik ve fulvik asitler olarak bilinir. Doğal olarak oluşan humik madde üzerine hatırı sayılır önem ROOK'un içme suyunda bulunan THM'lerin humik ve fulvik asitlerin klorlanmasının direk sonucu olduğunu keşfetmesiyle verilmiştir. Humik maddeler genel olarak: doğal olarak oluşan, biyotik, heterojen organik maddelerdir, renk olarak sarıdan siyaha değişen,

büyük moleküler ağırlıklı ve dayanıklı olarak karakterize edilebilen maddeler olarak tanımlanır. Bu genel ve belirsiz tanım, humik maddelerin oldukça karmaşık ve değişken kompozisyonunun ve geçerli olan uygun analitik metotların tam karakterizasyondaki yetersizliğinin sonucudur. Ayrıca, uzun zamandır üzerinde çalışılmasına rağmen humik maddelerinin kesin oluşum mekanizmaları tam olarak bilinmemektedir. Eski çalışmalarla sudaki humik maddelerin baskın yapısının esasen aromatik olduğu ifade edilmesine rağmen, daha sonraki magnetik rezonans çalışmaları belli miktardaki alifatik yapıların varlığını göstermiştir. Aromatik bileşenler tek halkalı yapılardır ve halkanın 3'den 5. konuma kadar olan hidrojenleri, makromolekülün uzantıları için temel bağlantıyı ihtiva eden substitüent gruplarla yer değiştirebilir. Bu substitüent yapıları; 3-, 4-, ve 5-. halka konumundaki metoksil ($-OCH_3$), eter ve/veya hidroksil gruplarıdır. 1-. Halkada konumlanan substitüent olası olarak karboksil, aldehit ya da keton grubudur, fenilpropan yapıda ya da fenilpropandan türemiştir. Bu tip yapıların kaynağının lignin olduğu düşünülmektedir. Substitüentler izole edilmiş yan zincirler ya da aromatik yapılar arası bağlar olarak bulunabilirler. Doymamış ve çoğu kez polar yapıda fonksiyonel gruplar içerebilirler. Aromatik parçalar; aromatik eter yapılarına, alifatik-aromatik eter bağıyla ve alifatik hidrokarbonlarla bağlanırlar.

Yağ asidi ve uzun zincirli hidrokarbon yapıları gibi substitüentlerin varlığının humik maddelerin hidrofobikliğine katkısı vardır. Ayrıca humik materyaller alkil/aromatik birimlerin oksijen ve azot gruplarıyla bağlanmasından oluşan bir iskelete sahiptir. Baş fonksiyonel grupları karboksilik asit, fenolik ve alkollü hidroksiller, metoksil, karbonil, metil, keton ve kuinon gruplarıdır. Bu fonksiyonel grupların varlığı sudaki çözünürlüklerini sağlar. Benzokarboksilik asitlerin, furankarboksilik asitlerin, alifatik tek iki ve üç bazlı asitlerin ve karboksifenilik asitlerin metil esterleri, sudaki humik asitlerin metillenmiş permanganat ile yıkım ürünlerinin GS/MS'de (gaz kromatografi /kütle spektrometre) yapılan çalışmalarında bulunmuştur.

Humik ve fulvik asitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri takip eden tabloda verilmiştir:

Tablo 3.6: Humik ve fulvik asitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

ÖZELLİK	HUMİK ASİT	FULVİK ASİT
Ağırlık bazında elementel kompozisyon (%)		
C	50–60	40–50
H	4–6	4–6
O	30–35	44–50
N	2–4	<1–3
S	1–2	0–2
Kuvvetli asitte çözünürlük (pH=1)	Çözünmez	Çözünür
Fonksiyonel grup dağılımı	Fonksiyonel gruplardaki oksijen yüzdesi (%)	
Karboksil –COOH	14–45	58–65
Fenol 	10–38	9–19
Alkol 	13–15	11–16
Karbonil –C=O 	4–23	4–11
Metoksil –O–CH ₃	1–5	1–2

Genel olarak, humik asitler fulvik asitlere göre daha fazla hidrojen, karbon, azot ve sülfür, daha az oksijen içerir. Yapılan araştırmalara göre; huminler humik asitlere benzemekle beraber, daha büyük olmaları ve metallere ve killere daha sıkı bağlanmaları nedeniyle çözünmez duruma gelirler. Sudaki humik maddelerle ilgili önemli bir yönde, poliprotik asit olmaları ve birçok özelliklerinin karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplarına göre belirlenmesidir. Birçok suda pH 5–8 arası humik ve fulvik asitler tüm yük büyüklüğü pH'a bağlı olan organik polianyonlar şeklindedir (yüksek pH'da karboksilik ve fenolik fonksiyonel grupların iyonlaşmaya devam

etmesinden dolayı negatif yük fazladır). Polianyonlar gibi humik maddeler su kalitesinde anyon katyon dengesi, alkalinite, katyon değişim reaksiyonları, metal kompleksleşmesi gibi çeşitli problemler yaratabilir. Humik maddeler ve düşük moleküler ağırlıklı organik asitler doğal suların pH'nın hesaplanmasında faktör olabilirler.

Humik maddelerin reaktivitelerini etkileyebilen, boyutlarını kesin olarak hesaplamak pratik olarak mümkün değildir. Suda bulunan humik maddelerin önemli kısmı kolloidal boyut aralığındadır. Humik materyaller helezonlaşmış, uzun zincirli ya da üç boyutlu çapraz bağlı, elektrik yükü partikülün yüzeyine yayılmış makro moleküllerden oluşur. Yüklerin varlığı karşılıklı itmeden kaynaklanan ve molekül üzerinde maksimum yayılmaya neden olan iyonlaşmış asidik gruplardan kaynaklanır. Sudaki fulvik asitlerin yaklaşık molekül ağırlığı 1000 °A'dır. Sudaki humik asitler, moleküler ağırlık olarak daha büyüktür, yaklaşık 3000 °A'dır. Bununla beraber humik asitlerin büyük agregatları olarak düşünülen bazı kolloidal organik materyalin molekül büyüklüğü 20 ile 500 °A arasındadır. Humik maddelerin boyut ve şekli, su kimyası (pH, iyon şiddeti ve divalent katyonların varlığı), humik madde yapısının kimyasal kompozisyonu, molekül arası ve içi hidrojen bağı ve humik maddelerin konsantrasyonu ile değişir.

• Düşük Moleküler Ağırlıklı Hidrofilik Asitler

Düşük moleküler ağırlıklı hidrofilik asitler yüzey ve yeraltındaki ÇOK'un yaklaşık olarak sırasıyla %20–30 ve %50'sini oluştururlar. Bu asitlerin çoğu halen bilinmemektedir. Bunlar DYÜ'lerin oluşumunu kavrama ve yeni bilgiler elde etmek yönünden önemlidir. Hidrofilik asitler dallı ve sübstitüye olmuş organik asitlerdir, bazıları hafif renkli olmakla beraber sudaki humik maddelerin tanımının dışındadır. Bunların düşük moleküler ağırlıklı ve sudaki fulvik asitlerin sahip olduğuna göre karbon atomu başına daha çok asidik fonksiyonel grup içerdiği düşünülmektedir. Bu hidrofilik asitler sudaki humik maddelerin öncüsü sayılan organik poliasitleri de içerebilir.

- **Diğer ÇOM Yapıları**

ÇOM'un protein yapısında maddeleri ve karbonhidratları da içerdiği düşünülmektedir. Suda ve topraktaki ÇOM'da; karbonhidratların, protein yapısında maddelerin ve N-asetilamino şekerlerin varlığı Piroliz GC-MS ile gösterilmiştir. Azot, humik maddenin %0.5–2 arası kısmını oluşturur. Doğal sularda aminoasitler iki yolla ölçülür, bunlar: çözünmüş serbest ve çözünmüş birleşik aminoasitlerdir. Aminoasitler, proteinlerin yapıtaşlarıdır, çoğu yaşayan organizmadaki azotun bilinen en büyük rezervuarıdır. Aminoasitler, amino grupları, amonyum iyonu, amino şekerler ve nükleik asitler; toprakta, sedimentte ve sudaki organik azotun %95'den fazlasını oluşturur. Göl doğasında bulunan çözünmüş şeker halindeki organiklerin neredeyse tamamını polisakkaritler oluşturur. Alglerden kaynaklanan materyal, ya doğrudan alg hücrelerinin kendileri tarafından üretilir ya da hücreler tarafından saklanan hücre dışı organik maddeden (HOM) kaynaklanır. Alg kaynaklı HOM, polar ve büyük ölçüde alifatiktir. Aromatik yapı az ya da hiç yoktur ve polisakkarit karakterindedir. Nötral ve asidik polisakkaritler HOM'un %20–40 arası kısmını oluştururken üronik asitler yaklaşık olarak %2–10 arası kısmını oluştururlar. HOM'un yapısı ve özellikleri hem çalışılan organizmaya hem de büyüme fazına bağlıdır. HOM tipik olarak ışık ya da nütrientin sınırlı olduğu şartlarda ve kültürlerin büyüme fazı yavaşlarken alglerden hücre otolizi ve bozulmayla verilir. Bazıları yüksek moleküler ağırlıkta HOM üretebilmesine rağmen, çoğu türden kaynaklanan HOM'un kütlesi 2000 °A'dan küçüktür. Alg gelişiminin DYÜ öncülerinin üretimine sebep olduğu görülmüştür (Van, 2000; Swietlik, J. ve diğ., 2003; Kitiş, 2001; McKenzie, 1989).

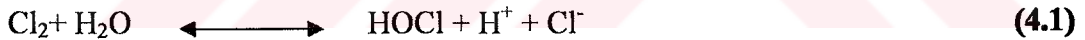
BÖLÜM.4 KLORLAMA VE ORGANİK MADDE ARASI İLİŞKİ

4.1 Klorlama

Klor, ucuz ve düşük dozlarda bile etkili bir dezenfektan olmasından dolayı dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kuvvetli bir dezenfektan olmasının yanısıra; bakiye miktarı sebebiyle, suyu kirlenmeye karşı dağıtım sisteminde de koruyabilmektedir. Dezenfeksiyon mekanizması ise kullanılan dezenfektana ve suda bulunan patojen mikroorganizmaların çeşidine göre değişim göstermektedir.

4.1.1 Klor Kimyası

Klor suda aşağıdaki reaksiyona göre hızlı şekilde hidrolize uğrar, hipokloröz asit ya da hipokloritle yer değiştirir.

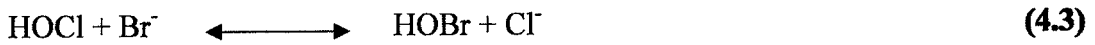


Hipokloröz asit zayıf bir asittir. Disosiyasyon sabiti 0 °C'de, 1.6×10^{-8} ve 25 °C'de 3.2×10^{-8} olduğu halde disosiyasyon ya da iyonize olur. pH 7.5 ve 25 °C'de esasen HOCl ve OCl⁻ molar derişimleri eşittir. Bu hidroliz ürünleri, klor gazına göre daha az toksik ve muhafazası daha kolaydır.

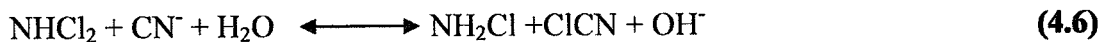
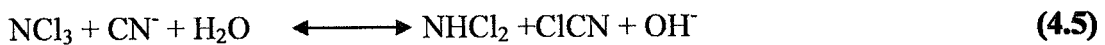


Yüksek pH değerlerinde OCl⁻ klorun önemli formunu oluştururken; düşük pH değerlerinde, HOCl baskın olur.

Eğer klor kaynağı olarak sodyum ya da kalsiyum hipoklorit kullanılırsa, hipoklorit iyonlarının suda çözünmesini sağlarlar. Hipoklorit iyonu çok hızlı olarak hipokloröz asitle denge haline geçer (eşitlik 4.2). Klor gazının hidroliziyle hidrojen iyonlarının oluşması pH'da düşme eğilimi yaratmasına rağmen, hipoklorit tuzlarının çözünmesi denge haline kadar hidrojen iyonlarını tüketir ve böylece pH yükselme eğilimine geçer. Ama bununla beraber alkalitesi aşırı yüksek olmayan suların arıtımında kullanılan mg/L düzeyindeki klorun pH üzerindeki etkisi çok düşüktür. Bunun için, aynı pH ve sıcaklıkta, dezenfeksiyona klor gazıyla ya da hipokloritle başlanması sulu çözeltinin kompozisyonunu değiştirmez. Eğer bromür iyonu varsa, eklenen klor, bromür iyonunu hızlı şekilde okside eder. Reaksiyon şu şekildedir:



Brom, HOBr ve OBr⁻ formlarında DOM'la oksidasyon ve katılma reaksiyonları vererek bromlu DYÜ'leri oluşturur. Ayrıca suda siyanür iyonu varsa siyanürlü dezenfeksiyon yan ürünü olan siyanojen klorid oluşturur. Siyanojen klorid oluşum mekanizması aşağıdaki gibidir.



(Wells Wei – Shih Wu, 1998; Sohn, 2000; Van, 2000)

4.1.2 Klorlama Kimyası

Klor türleri elektrofil ve DOM yapılarının elektron yönünden zengin kısımlarıyla etkileşme eğilimindedir. Aktif aromatik halkalar, alifatik β- dikarboniller ve amino azot elektron yönünden zengin organik yapılara örnektir. Organik bileşiklerle klor türleri arasındaki reaksiyonlar üç çeşittir. Bunlar:

- Organik fonksiyonel grupların oksitlenmesi
- Çift bağlara eklenme
- Elektrofilik değişim şeklinde

olur. Klorlu alifatik bileşikler, aromatik halkanın kopması sonucu ya da yan yana zincirlerin humik molekülleri okside etmesi ve takip eden halojen değişimi sonucu olabilir. Klorlanmış halkalı aromatik bileşikler bozulmadan kalabilir ve oldukça düşük klor dozu ve karbonlu substratlar kullanıldıysa tespit edilir. Buna karşı yapılan çalışmalarda, çeşitli klorlu aromatik asitlerin düşük klor dozajında bulunmazken yüksek klor dozajında tespit edildiği görülmüştür. Doğal sucul fulvik asitlerin klorlanmasıyla elde edilen sonuçlar DYÜ'nün çoğunun klor taşımadığını ve aromatik olduğunu ayrıca humik ya da fulvik asit makromoleküllerinde bulunan erimiş halka yapıların sonucu olabileceklerini göstermiştir. Klorlanmamış alifatik asitlerin, humik maddelerin halkalarının kopmasıyla oluşabileceği görülmüştür **(Kitiş, 2001; Sohn, 2000; Koechling, 1998; Wells Wei – Shih Wu, 1998).**

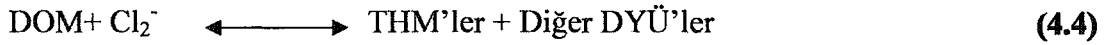
4.1.3. Klorlama Yan Ürünleri

Halojenli bileşiklerin, klorun doğal humik makro molekülün organik fonksiyonel gruplarıyla etkileşmesi sonucu oluştuğu kabul edilmiştir. THM oluşumu kullanılan klor miktarı ve sudaki humik materyal miktarına bağlıdır. Bu zamana kadar içme suyunda 1100'den fazla organik bileşik bulunmuştur ve çoğunun konsantrasyonu 1 µg/L'nin altındadır

Bu şekilde bulunan organik maddelerin çoğu uçucu özelliktedir. Klorlama sonucu oluşan en önemli tür olan kloroformun karsinojenliğinden şüphelenilmektedir. Kloroform pH'a bağlı olarak DYÜ'lerin %20-%25 arası kısmını oluşturmaktadır. İçme suyundaki uçucu bileşenler artırılmış sudaki toplam organik içeriğin yalnızca % 5-10 arası kısmını oluşturur; bundan dolayı organik materyalin önemli kısmı uçucu olmayan yapılardan oluşur. Bulunması ve hesaplanması daha zor olan sonraki bileşiklerin, humik asit klorlamasından sonra standart Ames Testi ile incelenen mutajenlikleri artmaktadır.

İçme suyunda yapılan klorlama işleminin organik maddelerden THM oluşturduğu bilinmektedir. Bu oluşumun en önemli işaretçisi doğal yollarla oluşan humik maddelerdir. Algler, azot içerikli protein bileşikleri ve taninler gibi bileşiklerde ayrıca klorlama sonucu halo-organikleri oluşturmaktadır.

Klorlama yapılan suda aşağıdaki reaksiyon oluşur:



Bu reaksiyondaki ürünlerin oluşmasında klor dozu, reaksiyon süresi, sıcaklık, bromür konsantrasyonu ve DOM tipi ve konsantrasyonu önemlidir. İçme suyunun klorlanması sonucu DYÜ'lerin oluşumu 1974 yılında ROOK tarafından doğal humik madde içeren suların klorlanmasıyla THM'lerin oluştuğunun gösterilmesine kadar bilinmiyordu. Daha sonra, çoğunlukla klorun organik bileşiklere bağlanmasının organik maddenin uçucu olmayan fraksiyonuna bağlı olduğu keşfedildi. THM'ler DYÜ'lerin yalnızca bir fraksiyonudur. Su kaynağına bağlı olarak toplam organik halojenlerin (TOH) %22 ile %67'sini oluştururlar. Gerçekte tüm tanımlanmış DYÜ'lerin %50'sinin TOH bileşeni olduğu belirlenmiştir. Bunun anlamı yaklaşık olarak toplam halojenli DYÜ'lerin yarısının ne olduğu tanımlanamamış halojenli bileşiklerden oluştuğudur. Bu tanımlanamayan DYÜ'ler GC ya da GC/MS'de saptanamayacak ya da kütüphane verileriyle eşlenemeyecek kadar büyük molekül ağırlıklıdır. TOK konsantrasyonun 5–7 mg/L olduğu klorlu Fluka humik asit çözeltilerinden elde edilen ekstraktlarda 782 bileşik tespit edilmiştir. Bu 782 bileşiğin yaklaşık 500 tanesi yalnızca klorlama işlemi ile ilişkilidir. Bu 500 yan üründen, 196 bileşik (hem tanımlanmış hem tanımlanamamış) 10 arıtma tesisinden alınan sularda yapılan GC/MS çalışmalarında bulunmuştur. Fluka humik asit klorlama ile ilgili çalışmalarda kullanılan model bir substrattır. Fluka humik asit ile ilgili daha ileri bilgi EK_1'de verilmiştir. THM'ler, dihaloasetonitriller ve kloropikrin her yerde bulundukları için bu 196 bileşiklik listeye alınmamışlardır. Araştırmalar; THM'ler, HAA'lar, HAN'lar gibi DYÜ'lerin, ölçülen toplam organik halojenlerin (TOH) %50'sini oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca Şekil 1.1'de gösterilen genel olarak tanımlanmış DYÜ'lerin diğerlerine göre daha yüksek seviyede ve daha sıklıkla olduğu rapor edilmiştir. Bunlar EPA'nın içme suyu öncelikli listesi ve ICR'nin

izleme listesi içindedir. Kanser gruplarına göre sınıflandırılmış klorlama yan ürünleri takip eden tabloda verilmiştir.

Tablo 4.1: Kanser gruplarına göre sınıflandırılmış klorlama yan ürünleri

Bileşik	Kanser grubu*
Kloroform	B2
Diklorobromometan	B2
Dibromoklorometan	C
Bromoform	B2
Dikloroasetik asit	B2
Trikloroasetik asit	C
Dikloroasetonitril	C
Dibromoasetonitril	C
Kloral hidrat	C
2-klorofenol	D
2,4-diklorofenol	B2
2,4,6- triklorofenol	D
MX	B2

*Grup A: insan için karsinojen;

*Grup B: insan üzerinde büyük olasılıkla karsinojen (B1: epidemiyolojik çalışmalarla elde edilen veriler sınırlı, B2: hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarla yeterli veri elde edilmiştir.);

*Grup C: insan üzerinde karsinojenliği muhtemel;

*Grup D: İnsan üzerindeki karsinojenliği sınıflandırılmamış;

*Grup E: İnsan üzerindeki karsinojenliği hakkında veri yoktur (**McKenzie, 1989; Wells Wei – Shih Wu, 1998; Nikolaou ve Lekkas, 2001; Van, 2000; Agarwal ve Neton, 1989**).

4.1.4 Klorlama İşlemi Değişkenleri

Klorlama sonucu DYÜ'lerin oluşumu, takip eden işlem değişkenlerinden etkilenir, bunlar:

- klor dozu
- pH
- sıcaklık
- reaksiyon süresi

- bromür konsantrasyonudur.

Yukarıdaki her değişkenin DYÜ oluşumu üzerine etkileri aşağıda açıklanmıştır.

Klor Dozu ve Bakiye Klor: Yüksek klor dozu ve bakiye klor içeriği; THM'e göre daha yüksek konsantrasyonda HAA oluşumuna, mono ve di halojenliler yerine daha fazla trihalojenli bileşik oluşumuna ve bromlu türler yerine daha fazla klorlu türlerin oluşmasına neden olur. Çeşitli çalışmalar, $Cl_2/ÇOM$ doz oranı arttıkça klor içeriğinin arttığını göstermiştir. Bununla beraber mg klor dozu başına ihtiyaç azalmaktadır. Bu şekilde artan dozla reaksiyonun, öncülerin kontrolünde olacağı umulmaktadır. Yüksek klor dozunda fulvik asit fraksiyonunda TOH'un oluşumu artmaktadır.

pH: pH'ın yükselmesi THM oluşumunu arttırırken HAA oluşumunu azaltmaktadır. Yüksek pH değerlerinde haloasetonitriller ve haloketonlar hidrolize uğrarlar. Bazı dezenfektanlar (klor gibi) elektrofildir ve humik maddelerin organik yapılarının elektron yönünden zengin bölgeleriyle etkileşme eğilimindedirler. pH, humik yapıların içindeki elektron dağılımından ve sudaki dezenfektan türlerinin dağılımından etkilenir. Bu yüzden pH, dezenfektan türleri ve humik maddelerin etkileşimleri yönünden önemli bir faktördür. Hidroliz, oksidasyon ve halojenlenme reaksiyonları arasındaki kinetik rekabet, DYÜ türlerinin dağılımının hesaplanmasında önemli bir faktör olması yönünden pH ile ilişkilidir. Kloroform oluşumu, düşük pH'da yapılan dezenfeksiyonla azaltılabilir.

Sıcaklık: Sıcaklık arttıkça reaksiyonlar hızlanır ve klorlama yan ürünü oluşumuna bağlı olarak gerekli klor dozu artar. Bu nedenle yaz aylarında daha yüksek konsantrasyonda klorlama yan ürünü beklenmektedir. Kloroform oluşumu sıcaklıktan daha fazla etkilenir.

Bekleme Süresi: Bekleme süresi arttıkça daha fazla dezenfektan tüketilir ve daha çok DYÜ oluşur. Haloasetonitriller ve haloketonlar başlangıçta oluşmaktadır.

Bromür Konsantrasyonu: Bromür iyonu varlığında, bromürün DOM'la etkileşen hipobromöz aside oksitlenmesiyle daha bromlu ve karışık şekilde kloro-bromo

türevleri oluşur. Yüksek bromür konsantrasyonu içeren sularda, bromoform ve dibromoasetik asit gibi bileşikler oluşan en baskın türler olabilir (Wells Wei – Shih Wu, 1998; Koechling, 1998; Nikolaou ve Lekkas, 2001).

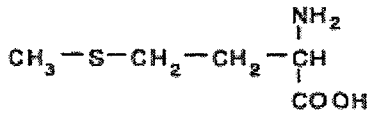
4.2 Doğal Organik Maddelerin Klorlama Üzerindeki Etkileri

DOM içme suyu arıtımında birçok nedenden dolayı klorlama işlemini etkilemektedir. DOM, patojenik mikroorganizmaların dezenfeksiyonu ya da demir iyonu gibi metallerin oksidasyonu işlemi için gerekli olan kloru tüketerek bu prosesleri olumsuz yönde etkiler. Bunun yanında klorla DOM arasında meydana gelen reaksiyon sonucu oluşan halojenli ve halojenli olmayan organik bileşiklerin (DYÜ) çoğu insan sağlığı açısından potansiyel kanserojen özellik gösterebilmektedir. Klorlama şartları değişmediği halde DOM karakteristiğindeki çeşitlilik ve Br konsantrasyonu DYÜ oluşumunda miktar ve tür yönünden değişime neden olur. THM'ler polar ve küçük molekül kütleli DOM'lardan oluşabilmektedir. DOM bileşikleri ile hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit (OCI) gibi klor türleri arasındaki ilişkinin boyutu ve doğası birçok faktöre bağlıdır. Sudaki klor türleri organik yapıdaki elektron açısından zengin olan uçlarla reaksiyona girme eğilimi taşır. Bundan dolayı çözeltide bulunan DOM türlerinin doğası DOM'un klorlama prosesi üzerindeki etkilerinin belirlenmesinde önemli rol oynar. pH; DOM'un yapısındaki elektron dağılımını ve sudaki klor türlerinin dağılımını etkilediği için, DOM ve klor türleri arasındaki ilişkide büyük öneme sahiptir. Hidroliz, oksidasyon ve halojenlenme reaksiyonlarında pH'ın, oluşan DYÜ türlerinin dağılımının belirlenmesinde önemli bir faktör olduğunu göstermektedirler. Öte yandan, bazı DOM bileşikleri ile klor türleri arasında meydana gelen reaksiyonlar oldukça yavaştır. Bu yüzden; klor dozu ve temas süresi, DOM ile klor türleri arasında meydana gelen reaksiyonların büyüklüğü ve hızının belirlenmesi açısından önemli değişkenlerdir. Eğer suda bromür ya da iyodür mevcutsa, klor bu halojenleri reaktif halojenlere oksitler. Bu proseste sıcaklık ayrıca önemli bir değişkendir (Harrington, 1997; Sohn, 2000).

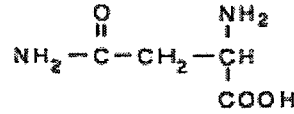
4.3 Klor Tüketimi

Suda çözünen maddenin mol sayısı başına tüketilen klor miktarı baz alındığında, fenol gibi hidroksi aktif aromatik maddeler, genellikle diğer maddelerden daha fazla klor tüketirler. Karbon bazında, meta-fenol mg C başına 7 ile 10 mg Cl_2 olarak HOCl tüketir. Diğer yandan, orto ve para fenol bileşikleri 3 ile 10 mg Cl_2 olarak HOCl tüketirler. Amino asitler tarafından aktive edilen aromatik yapılar ayrıca klorla oldukça yüksek reaktivitede reaksiyon vererek 3 ile 10 mg Cl_2 olarak HOCl tüketirler. Bu durumlarda klor tüketimi, amin ilave edilen uç ve aktif aromatik zincir üzerinde meydana gelir. Hidroksil ya da amino grupları yapısında bulundurmeyen aromatik yapıların tüketimi 0 ile 4 mg Cl_2 olarak HOCl tüketecek şekilde düşüktür.

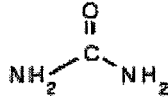
Aktif aromatik bileşikler, genellikle alifatik bileşiklere göre çözünmüş madde başına daha fazla klor tüketir. Ancak karbon bazında incelendiğinde bazı alifatik bileşiklerin klor tüketimide önemlidir. Örneğin, metiyonin ve asparjin çözünmüş madde molü başına 5.0 ve 4.1 mol hipokloröz asit tüketir. Karbon bazında bakıldığında ise bu iki amino asit 7.4 ve 6.1 mg Cl_2 /mg C tüketir. Üre ve 2,4-pentadien'de önemli oranda klor (22.4 ve 4.7 mg Cl_2 /mg C) tüketir. Bu yapılar takip eden şekilde verilmiştir. Fulvik asitlerin klor tüketimi 1.0 ile 1.7 mg Cl_2 /mg C arasında değişmektedir. Arıtılmamış sulardaki humik asitler için, klor tüketimi 2.0 ile 2.5 mg Cl_2 /mg C arasında değişmektedir. Humik maddeler için klor tüketimi, artan aktif aromatik karbon içeriği ile artış göstermektedir. Koagülasyondan sonra çözeltide kalan humik maddeler için, klor ihtiyacı üzerindeki kimyasal yapının etkisi bilinmemektedir. Doğal sulardaki klor tüketimi 1.1 ile 4.5 mg Cl_2 /mg C arasında değişmektedir. Bunun yanında, bu tüketimin bir kısmı inorganik ihtiyaçtan dolayı yükselir.



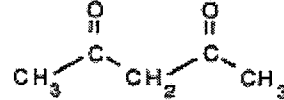
metiyonin



asparjin



üre



2,4 pentadien

Şekil 4.1: Klor tüketimini arttıran alifatik organik bileşikler
(Harrington, 1997)

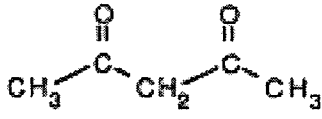
4.4 Trihalometan Oluşumu

Hidrofobik DOM fraksiyonları en yüksek THM oluşturma potansiyeline sahip ve en öncü bileşiklerin enbaşta gelenidir. DYÜ oluşum mekanizması DOM'un karmaşıklığından dolayı tam anlaşılamamıştır. Fenol içeren bazı fonksiyonel gruplar DOM'un reaktif parçaları kabul edilir. Kloroform oluşumunda etkin rol oynayan organik molekülün ana reaktif kısmının meta-dihidroksibenzen olduğunu öne süren çalışmalar literatürde mevcuttur. Organik maddelerle yapılan çalışmalar, organik yapıların halojenli DYÜ oluşumu üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Klor tüketiminde olduğu gibi, fenol ve hidroksi aktif aromatik bileşikler maddenin mol sayısı başına diğer kimyasallardan daha fazla kloroform oluşturur. Genelde; meta-fenol, fenole göre daha az klor tüketmesine karşın fenolden daha fazla kloroform oluşturur. Ayrıca, meta-fenol, orto ve para fenolden de daha fazla kloroform oluşturur. Karbon bazında, meta-fenol 80 ile 1600 µg CHCl₃/mg C oluştururken, orta ve para fenoller 2 ile 80 µg CHCl₃/mg C meydana getirirler. Amino aktif aromatik yapılarda ayrıca önemli miktarda kloroform meydana getirirler. Karbon bazında, bu organikler 2 ile 160 µg CHCl₃/mg C oluştururlar. Bünyesinde hidroksil ya da amino grupları bulunmayan aromatik yapılar için kloroform üretimi genellikle 10 µg CHCl₃/mg C ile sınırlanmıştır.

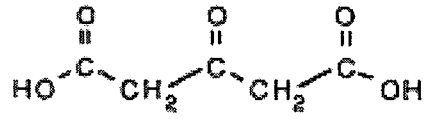
Aktif aromatik bileşikler genelde madde mol sayısı başına alifatik bileşiklerden daha fazla kloroform meydana getirirler. Öte yandan, bazı alifatik bileşiklerin neden olduğu kloroform üretiminin karbonun baz alınması durumunda önemli olduğu görülmektedir. Örneğin, 3-ketoglutarik asit, 2,4-pentadien ve aseton madde mol sayısı başına 940, 85 ve 13 mili mol kloroform üretirler, bunların yapıları takip eden şekilde verilmiştir. Fulvik asitlerin kloroform oluşturma miktarı 30 ile 130 µg CHCl₃/mg C iken humik asitler 50 – 80 µg CHCl₃/mg C oluştururlar.

Aynı kaynaktan izole edilmiş humik ve fulvik asitler karşılaştırıldığında, humik asitlerin fulvik asitlerden daha fazla kloroform oluşturduğu gözlenmiştir. Humik ve fulvik asitler tarafından oluşturulan kloroform miktarı fenol tarafından oluşturulan kloroform miktarı içinde karşılaştırılabilir. Fulvik asidin yapısında bulunan fenolik yapılar kloroform gibi organik halojenlerin oluşumunda önemli derecede öncü bileşik rolü üstlenir. Öte yandan diğer aromatik ve alifatik yapılarda öncü bileşik olabilirler.

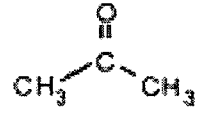
Koagülasyondan sonra çözültide kalan humik maddeler için, kloroform oluşumunun organik yapılar ile ilişkisi henüz belirlenememiştir. Diğer doğal organik madde fraksiyonlarında önemli miktarda trihalometan üretebilme kabiliyetine sahiptirler. Mississippi Nehrinde yapılan bir DOM fraksiyonlama çalışmasında hidrofobik nötraller 97 µg THM/mg C üretirken, hidrofobik asitler 76 µg THM/mg C üretmiştir. Öte yandan, hidrofilik asit ve nötrallerinin kombinasyonu 77 µg THM/mg C oluşturmuştur. Aynı çalışmada, bütün hidrofobik fraksiyonların kombinasyonu 83 µg THM/mg C üretirken, bütün hidrofilik fraksiyonların kombinasyonları ise 66 µg THM/mg C üretmiştir.



2,4 -pentadien



3-ketoglutarik asit



aseton

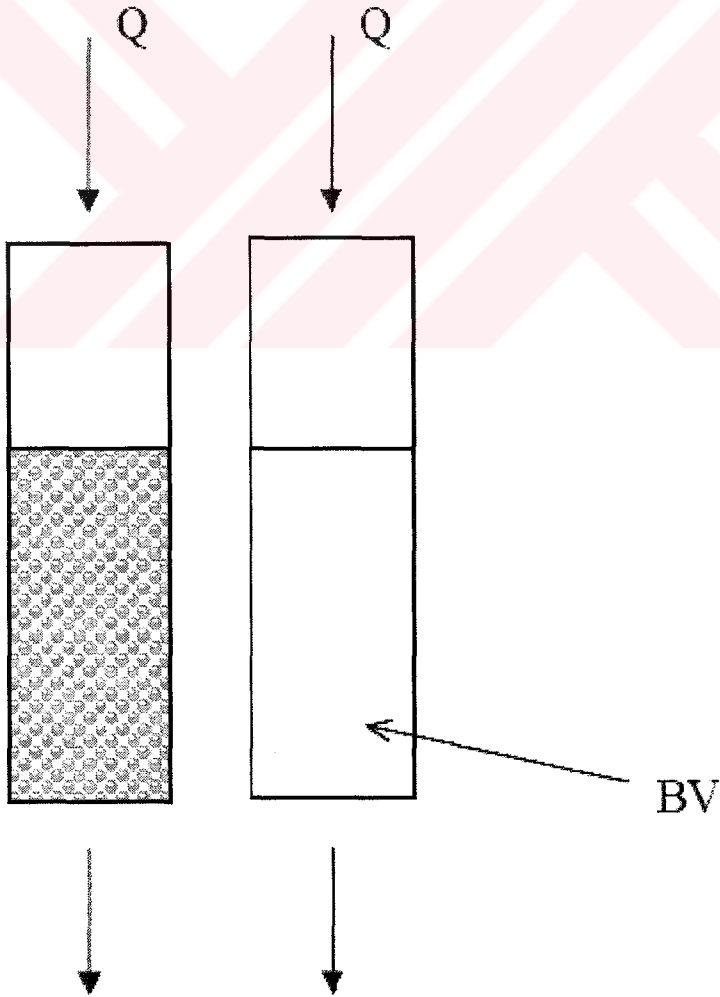
Şekil.4.2: THM oluşumunu arttıran alifatik organik bileşikler
(Harrington, 1997; Sohn, 2000)

BÖLÜM.5 MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 Giriş

Reçine adsorbsiyonu DOM'un kimyasal olarak karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin kullanılabilmesi için yapılacak reçine miktarı ve kolon boyutları ile ilgili hesaplamalar takip eden basamaklarda verilmiştir.

5.2 Reçine Adsorbsiyonu İçin Hesaplamalar:



Şekil 5.1: Kolonun yatak hacmi

5.2.1 Tasarım Parametreleri

- **Q:** Numune debisi
- **V:** Numune hacmi
- **BV:** Reçinenin yatak hacmi (12ml maksimum)
- **V₀ :** Reçinenin boşluk hacmi ($\Phi \times BV$)
- **Φ :** Reçinenin porozitesi (0.65)
- **V_E:** Reçinenin doygunluğa ulaşması için gerekli kırılma noktası hacmi
- **k' :** Kolon kapasite faktörü =
$$\frac{\text{Reçine üzerinde adsorblanan madde kütlesi}}{\text{Boşluk hacmindeki madde kütlesi}}$$

Numune hacmi ve kolon boyutları, ÇOM'un %50'sinin kolonda tutulması esasına göre seçilir (**Leenheer, 1981**). Çıkış konsantrasyonunun giriş konsantrasyonunun %50'si olduğu hacim V_E'dir, ancak bu parametre tasarım için yeterli değildir. Bunun için konsantrasyonun yarısının tutulduğu ve yarısının da tutulmak üzere alıkonulduğu hacim gerekir. Bu hacim "V_{E(0.5r)}" V_E hacminin iki katıdır.

$$V_E = V_0(1 + k'_{0.5r}) \text{ olduğuna göre bu formül } V_{E(0.5r)} \text{ hacmi için düzenlenirse} \quad (5.1)$$

$$V_{E(0.5r)} = 2V_0(1 + k'_{0.5r}) \text{ elde edilir.} \quad (5.2)$$

Bu hacim kolondaki reçineden geçirilebilecek numune hacmini ya da bilinen hacim için kullanılması gereken reçine miktarını verir. Uygun numune hacmi iki şekilde hesaplanabilir. Bu hesaplamalarda izlenecek yöntem aşağıdaki gibidir:

- Eğer numune hacmi sınırlayıcıysa $V_{E(0.5r)}$ yerine konur ve uygun BV için V_0 hesaplanır
- Eğer sınırlayıcı değilse BV ve V_0 yerine konularak $V_{E(0.5r)}$ bulunur.

k' 'nın gerçekliği termodinamiğe dayanmaz. Bazı reçine adsorbsiyon kapasiteleri %50 kırılma noktasına izin verir. Eğer kapasite aşılsa, kırılma noktasına erken gelinir. 15mg/L ÇOK konsantrasyonuna kadar sistem herhangi bir değişime (reçine ilavesi, numunenin seyreltilmesi gibi) gerek duymadan çalışır (**XAD Background, 2005; Leenheer,1981**).

XAD–8 reçinesi DOM'u hidrofobik (humik) fraksiyonlarını ayırmak için kullanılmaktadır. Reçine k' değeri 50 olacak şekilde çalıştırılır.

$$k' = (V/V_0) - 1 \quad (5.3)$$

Genel olarak k' 50 olarak kullanıldığında, humik maddenin %95'nin reçineye adsorbe olduğu düşünülür. Yüksek k' değerleri çıkıştaki daha yüksek hidrofobik karakteri düşük değerler ise daha hidrofilik karakteri işaret eder (**Koechling, 1998; XAD Background, 2005; Leenheer, 1981**).

5.2.2 XAD 8 İçin Yatak Hacmi Hesabı

- $V_{E(0.5r)} = 2V_0(1 + k'_{0.5r})$ formülünde 600 ml numune hacmi ne göre işlem yapmak için;
- Kolon kapasite faktörü 50 seçilir.
 $k'_{0.5r} = 50$;
- $V_0 = 5,88$ bulunur.

- Boşluk hacmi yatak hacmi ile porozite katsayısının çarpılmasıyla elde edilir.

$$V_0=(\Phi \times BV)$$

$$5,88 = 0.65 \times BV \text{ olduğuna göre;}$$

- $BV = 9$ ml bulunur.

Yatak hacmi kolon hacminin %50'sini geçmemelidir.

5.2.3 XAD-4 İçin Yatak Hacmi Hesabı

- $V_{E(0.5r)} = 2V_0(1 + k'_{0.5r})$ formülünde 530 ml numune hacmi ne göre işlem yapmak için;

- Kolon kapasite faktörü 50 seçilir.

$$k'_{0.5r} = 50;$$

- $V_0 = 5,2$ bulunur.

- Boşluk hacmi yatak hacmi ile porozite katsayısının çarpılmasıyla elde edilir.

$$V_0=(\Phi \times BV)$$

$$5,2 = 0.65 \times BV \text{ olduğuna göre;}$$

- $BV = 8$ ml bulunur. Yatak hacmi kolon hacminin %50'sini geçmemelidir.

Tablo 5.1: XAD-8 reçinesi için debiye göre çalışma süresi hesabı

Reçine	Debi	600 ml için çalışılacak süre
XAD-8	1.3 ml/dk	7.7 h
XAD-8	2 ml/dk	5.0 h

Tablo 5.2: XAD-4 reçinesi için debiye göre çalışma süresi hesabı

Reçine	Debi	530 ml için çalışılacak süre
XAD-4	1.0 ml/dk	8.8 h
XAD-4	1.5 ml/dk	5.8 h

Ömerli Ham Suyu'ndaki ÇOK konsantrasyonu 5mg/L civarında değişim göstermektedir. 5mg/L ÇOK konsantrasyonu için kırılma noktasına ulaşmadan kolondan geçirilebilecek numune hacmi literatürde yaklaşık olarak reçinenin yatak hacminin 50 katı olarak verilmiştir. Numune içeriğindeki ÇOK konsantrasyonu arttıkça geçirilmesi gerekli numune hacmi azalmaktadır (**Thurman ve Malcolm, 1981**).

Yukarıdaki açıklama dikkate alındığında XAD-8 için bu miktar 450 ml'den XAD-4 için 400 ml'den az olmamalıdır.

5.2.4 Kolon Alternatifleri

Kolon hacmi 50 ml olarak seçilmiştir (**XAD Procedure,2005**). Bu seçime bağlı olarak kolon alternatifleri takip eden tabloda gösterilmiştir.

Tablo 5.3: Kolon alternatifleri

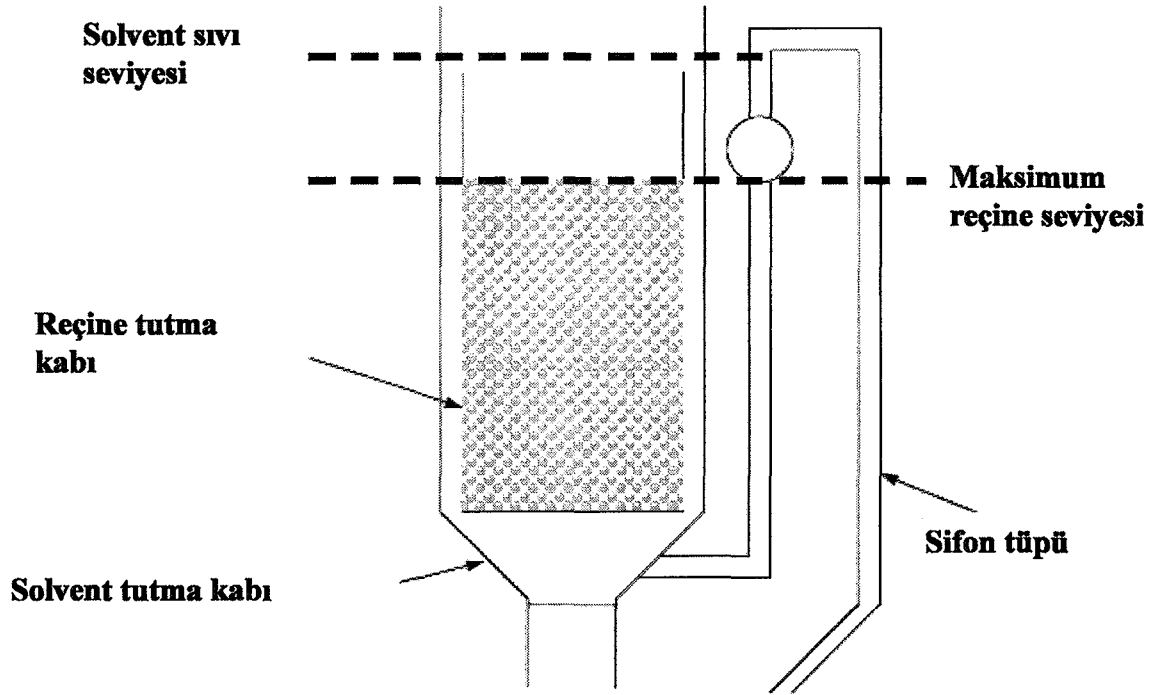
	Kolon 1	Kolon 2
Hacim	50 ml	50 ml
Çap	10 mm	20 mm
Yükseklik	160 mm	640 mm

desorbsiyon için gerekli Asetonitril miktarı mümkün olan en düşük pompa debisinde 1 saattir. NaOH çözeltisi XAD-8 için 300, XAD-4 için ise 100 ml alınmıştır.

5.3 Deneysel Prosedür

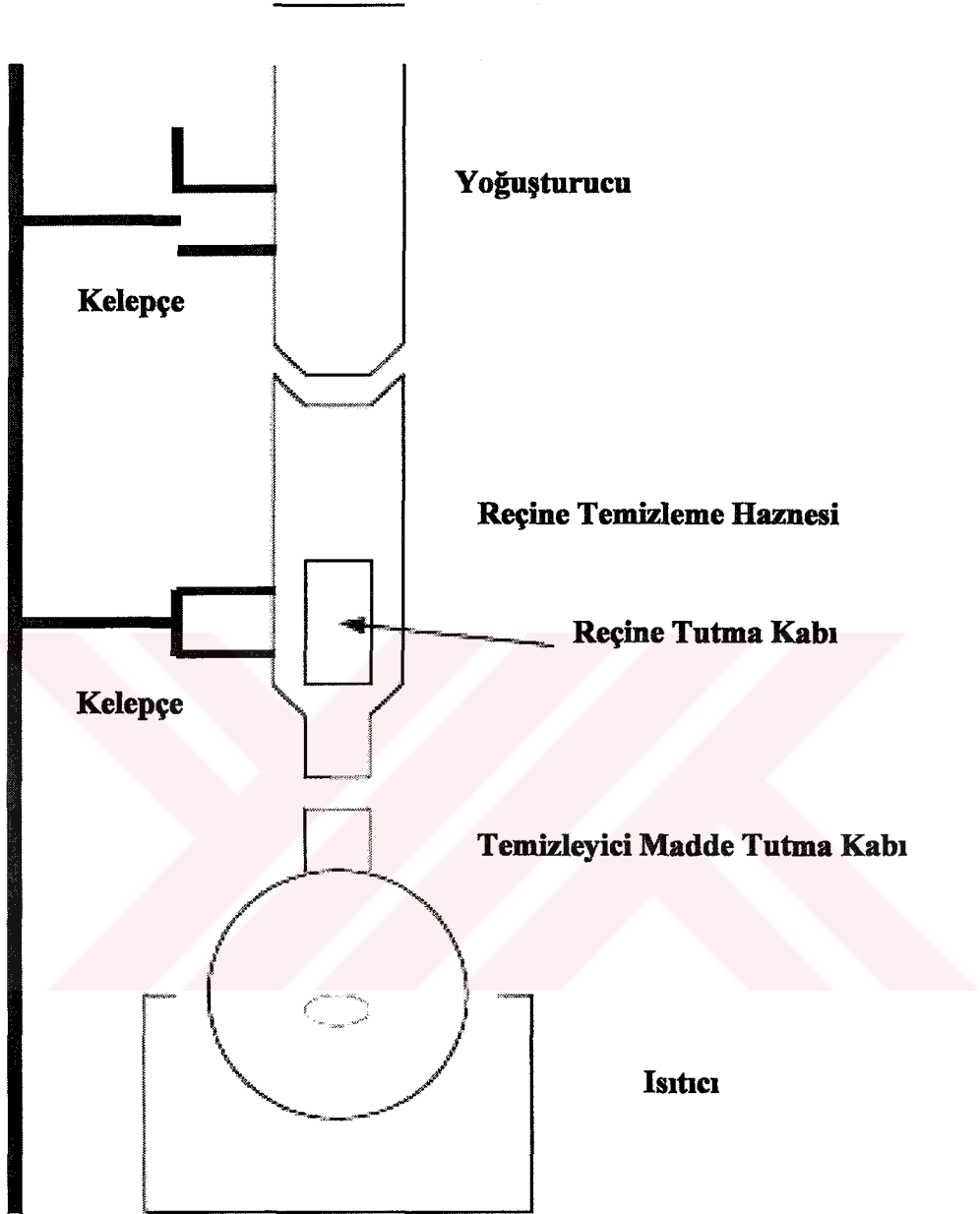
5.3.1 Reçinelerin Temizlenmesi:

Reçinelerin temizlenmesinde uygulanan ilk yöntem soxhlet ekstraksiyonu yöntemidir. Önce reçine boncukları 1 M NaOH ile yıkanır ve destile suyla durulanır. Daha sonra reçine soxhlet ekstraksiyonuyla birbirini takip edecek şekilde 48 saat metanol ve 48 saat asetonitrille yıkanır. Bu işlem 2 kere yapılır ve temizlenen reçine metanolde bekletilir. Reçinenin ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmesi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

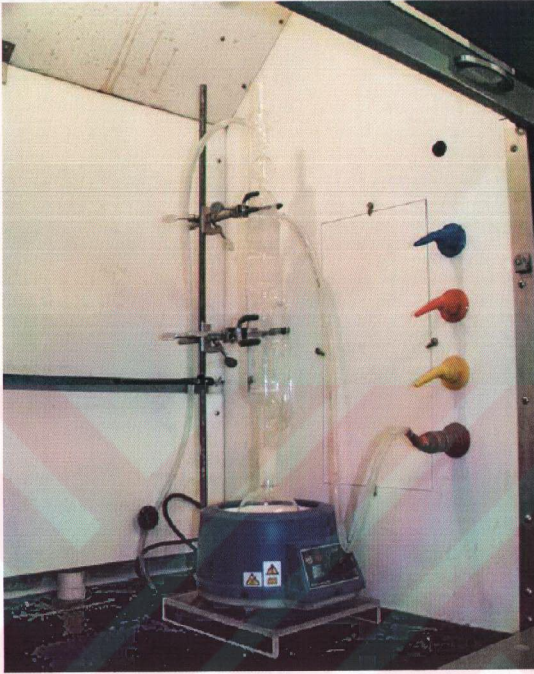


Şekil 5.2 Reçinenin ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmesi

Cam kolonlar kullanılmadan önce reçineden kalan metanolle doldurulur ve destile suyla çalkalanır. Reçine daha iyi temizlensin diye kullanımdan önce 3 kez 0.1 M NaOH-0.1 M HCl ile durulanır.



Şekil 5.3: Soxhlet ekstraksiyon düzeneğinin şematik görünüşü



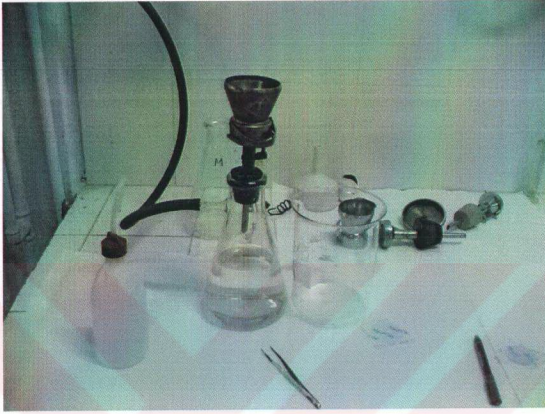
Şekil 5.4: Soxhlet ekstraksiyon düzeneği

İkinci yöntemde ise reçineler önce 48 saat metanolde bekletilir. Daha sonra ultrasafsudan geçirilir. Sonra 0.1N NaOH, sonra ultrasafsu, sonra 0.1 N HCl ve en son tekrar ultrasafsudan geçirilir. Bu yıkama absorbans 254 nm'de 0.010 ve 272 nm'de <0.005 olana kadar ultrasafsuyla devam eder (Ravichandran, 1999; XAD Procedure, 2005; XAD Resin Cleaning, 2005; Safety Data Sheet, 1998).

5.3.2 İzolasyon:

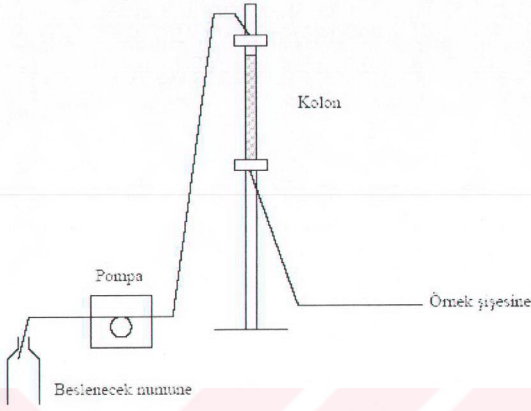
İyonik olmayan makroporlu reçineler hidrofobik, hidrofilik ve transfilik fazların ayırımında başarıyla kullanılmıştır.

Bu çalışmada, DOM'un önemli fraksiyonları olan hidrofobik hidrofilik ve transfilik fazları sudan ayırmak için sıralı iki kolon halinde seri olarak XAD-8 ve XAD-4 reçineleri kullanılır. Numuneler ilk olarak 0.45 µm'lik filtreden geçirilir.



Şekil 5.5: Filtrasyon düzeneği

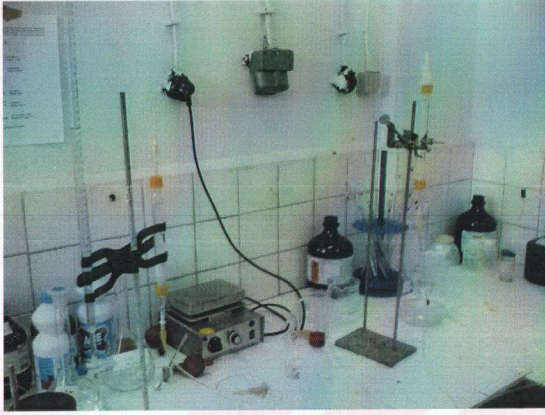
Filtrelenen numuneler derişik HCl kullanılarak ve pH değışimi pH metre ile kontrol edilerek pH=2'ye getirilir. Asitlendirilen numuneler ilk XAD-8 kolonundan takiben XAD-4 kolonundan geçirilir. ÇOM'un hidrofobik fraksiyonları XAD-8 reçinesi tarafından adsorblanarak alıkonulur. Numune takiben XAD-4 reçine kolonundan geçirilir, burada transfilik faz XAD-4 reçinesine sorbe olur. Çıkış suyunda ise her iki reçine tarafından tutulamayan hidrofilik faz bulunmaktadır (**XAD Background, 2005; XAD Procedure, 2005**).



Şekil 5.6: Basitçe sistemin görünüşü

5.3.3 Desorbsiyon:

Her kolon 0.1 M NaOH'la desorplanarak ÇOM'un hidrofobik asit, baz ve transfilik asit fraksiyonları elde edilir. Bu eluatlar hemen konsantre HCl ile pH=2'ye getirilerek yüksek pH'daki değişim minimize edilir (humik maddelerin oksitlenmesi önlenir). Ek bir adım olarak asetonitril kullanılarak nötral fraksiyonlarda alınabilir (Harrington, 1997; XAD Background, 2005; XAD Procedure, 2005; Isolation of Aquatic Humic and Fulvic Acids, 2005).



Şekil 5.7 Sistemin genel görüntüsü

Numunelerin TOK ölçümünde, eğer pH'ları 2'ye indirilmişse TOK cihazında tekrar asitlendirilmelerine gerek yoktur. Bu numuneler için asit debisi sıfır olarak ayarlanır (XAD Procedure, 2005).

Numunelerin asitliği iyi ayarlanmalıdır. Nitekim bu çalışma kapsamında yapılan ön deneylerde, TOK ölçüm aletinin verdiği asit miktarının NaOH'la desorbe edilen fazları yeteri derecede asitlendiremediği ve bu yüzden okunan sonuçların gerçek değerden çok yüksek (yaklaşık 10^3 kat) çıktığı görülmüştür. Elde edilen fazlardaki organik madde içeriğini belirlemek için her faz tek tek UV₂₅₄ ve ÇOK parametreleri yönünden analiz edilir.

5.3.4 ÇOK Prosedürü

ÇOK ölçümleri otomatik numune alıcıya sahip Shimadzu TOK-5000 cihazıyla, Standart Metot 3510B'de tarif edilen yakma infrared metoduyla yapılmıştır. Numune organik karbonu CO₂ gazına oksitleyen platinyum oksit katalizörüyle dolu ısıtılmış reaksiyon odasına enjekte edilmiştir. Oluşan inorganik CO₂ dağıtıcısız infrared analizörüyle ölçülür (Uyak ve diğ., 2004).

Tablo 5.4: TOK cihazı teknik özellikleri

SHIMADZU TOK-5000

Analizler:	TK, İK, TOK, UOK, and POK.
Metot:	Yakma/dağıtımsız infrared gaz analiz metodu
Yakma Sıcaklığı:	680°C
Ölçüm Aralığı:	4 ppb-4000 ppm TOK (5000 ppm'e kadar) İK, 400 ppm'e kadar POK)
Numune Enjeksiyon Hacmi:	4 -2000 µL

5.3.5 UV₂₅₄ Prosedürü

UV ölçümleri için Shimadzu 1601 marka UV Görünür Spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçümler 254 nm dalga boyunda yapılmıştır. Shimadzu marka UV-1601 model bu cihaz, çözelti içerisindeki iyonik veya noniyonik formdaki inorganik (NH_4^+ vb.) ve organik tür (anilin, nitrobenzen vb.) maddelerin kantitatif analizinde kullanılır. 190–1100 nm dalga boyu aralığında çözelti içerisine gönderilen ultraviyole ışınlarının madde tarafından adsorblanması tekniği ile çalışır. Sıvı veya atık sulardaki çeşitli kimyasal maddelerin kantitatif analizi yapılabilir.

Tablo 5.5: UV görünür spektrofotometre cihazı teknik özellikleri

UV-1601 GÖRÜNÜR SPEKTROFOTOMETRE (SHIMADZU)

Ölçüm Dalgaboyu Aralığı	:	190–1100 nm
Dalgaboyu Göstergesi	:	0,1 nm
Örnekleme Aralığı	:	1,0 nm 910 nm $\geq\lambda$ aralığı>500 nm 0,5 nm 500 nm $\geq\lambda$ aralığı>200 nm 0,2 nm 200 nm $\geq\lambda$ aralığı>100 nm 1,0 nm 100 nm $\geq\lambda$ aralığı
Fotometrik Sistem	:	Çift ışık saçan optik
Fotometrik Aralık	:	Absorbans -0,5–3,999Abs Transmitans 0–300 %
Fotometrik Doğruluk	:	-+0,004 Abs (1,0 Abs için) -+0,002 Abs (0,5 Abs için)
Boyutlar	:	550x470x380 (WxDxH)
Ağırlık	:	18 kg
Güç İhtiyacı	:	100, 120, 220, 230, 240 V 50, 160 Hz 160 V A

5.3.6 SUVA Parametresi

Önceden de belirtildiği gibi SUVA, ÇOM'un belirli bir dalga boyunda ölçülmüş UV absorpsiyonunun (λ , nm) ÇOM konsantrasyonuna bölünmesiyle elde edilir. UV_2 genellikle cm^{-1} ve ÇOM mg/L birimleriyle ifade edilir. SUVA'nın birimi $m^{-1} mg C^{-1} L$ olduğundan 100 katlık düzeltme faktörü ile kullanılır.

5.3.7 Klorlama Prosedürü ve THM Oluşum Potansiyeli (THMFP)

Numuneler Standart Metot 5710B'de verildiği şekilde 20 mg/L olacak şekilde klorlanmış, 7 günlük temas süresi sağlanmış ve daha sonra ölçüm aşamasına geçilmiştir. Tüm numunelerin pH'ları 1 N HCl ve 1 N NaOH kullanılarak 7 ± 0.2 olacak şekilde ayarlanmıştır. Nötralize edilen çözelti 25 ± 2 °C'de 7 günlük inkubasyona bırakılmadan önce fosfat çözeltisiyle tamponlanmıştır. 7 günlük sürenin sonunda numuneler NH_4Cl kullanılarak deklorize edilmiştir.

Su fazındaki klorlu uçucu organikler, ekstraksiyon solventi olarak pentan kullanıldığı zaman kolaylıkla ekstrakte edilebilirler. Bu çalışmada THM ölçümleri EPA 551 metodu kullanılarak yapılmıştır. Metot uyarınca 35 ml numune 40 ml'lik kapaklı vialle konulmuş daha sonra 8 g sodyum sülfat (Na_2SO_4) su fazındaki iyon şiddetini arttırmak suretiyle THM'lerin pentan fazına geçişini arttırmak ve pentanın sudaki çözünürlüğünü azaltmak için eklenmiştir. Her vialle 3 ml pentan konmuş vialler 1 dk çalkalanmış ve 3 dk bekletilerek faz ayrımı sağlanmıştır. Pentan ekstraktı pastör pipeti kullanılarak 1.8 ml'lik başka vialle alınmış ve 2 μL 'si elektron yakalama dedektörlü (ECD) ve kılcal kanallı gaz kromatograf (Hewlett Packard Gas, 6890 Seri 2) tarafından analiz edilmiştir.

Tablo 5.6: GC μ ECD cihazının teknik özellikleri

GC μECD'nin KARAKTERİSTİĞİ	
Analitik Kolon	
Model	DB 1
Üretici	J&W Scientific Folsom CA
Tip	Erimiş silika kapiler
Uzunluk	30 m
İç çap	0.32 mm
Film kalınlığı	1 μ m
Enjektör	
Enjeksiyon hacmi	2 μ L
Sıcaklık	200 °C
Dedektör	
Tip	μ ECD
Sıcaklık	300 °C
Fırın sıcaklığı Programı	35 °C de 9 dk tutulur daha sonra 1 °C/ dk'lık artışla 5 dk'da sıcaklık 40 °C'ye çıkarılır. 40 °C'de 3 dk tutulur, 6 °C/ dk artışla 13 dakikada sıcaklık 120 °C'ye çıkarılır, sonra 2 dk bekletilir. En son olarak 60 °C/ dk artışla 0.5 dakikada sıcaklık 150 °C çıkarılır ve 5 dk bekletilir.
Taşıyıcı gaz	
Tip	Azot
Toplayıcı akım	58.7 mL/dk
Taşıyıcı akım	1.3 mL/dk

Sistem HP Chemstation yazılımı desteklidir. Taşıyıcı gaz olarak helyum ve toplayıcı gaz olarak da azot gazı kullanılmaktadır. GC Elektron yakalama dedektörü analizlerinde kullanılan kolon; erimiş silis, uzunluğu 5.30 m, iç çapı 0.32 mm ve 0.30 μ m film kalınlıklıdır. Taşıyıcı gaz akımı 1.6 mL/ dk'dır. GC-ECD ile ilgili detaylı bilgi tabloda verilmiştir. Bu metodun duyarlılığı 0.1 μ g/L'dir (**Uyak ve diğ. , 2004**).

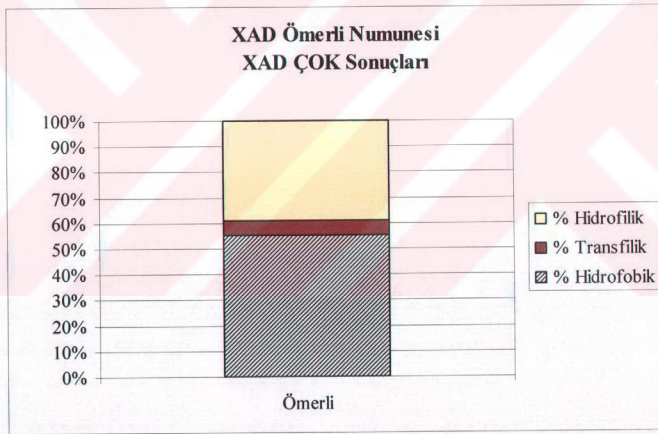
6. DENEY SONUÇLARI

Önceki bölümde anlatılan materyal ve yöntemler kullanılarak, Ömerli haziran ayı ham su numunesinde yapılmış deneylere ait sonuçlar takip eden sayfadan itibaren verilmiştir.

6.1 ÇOK Ölçüm Sonuçları:

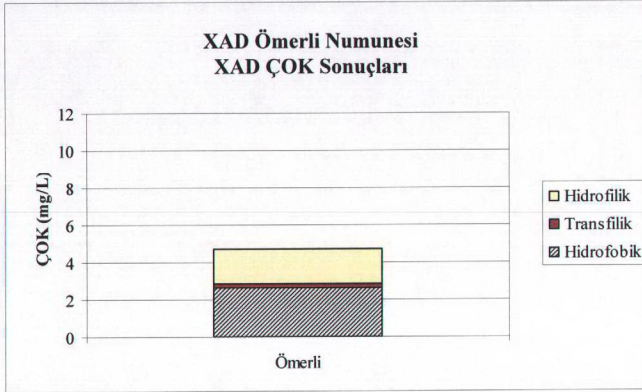
Önceki bölümde anlatılan Standart Metot 3510B yöntemine göre yapılan ölçümler sonucu Ömerli ham suyundan elde edilen ÇOK sonuçları ve bunların % olarak fraksiyonlar arası dağılımı aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Fazların yüzdesel dağılımı Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1: Ömerli ham su numunesindeki ÇOK fraksiyonlarının yüzdesel dağılımı

Tablo 6.1 ve şekil 6.1’de görüldüğü üzere hidrofobik faz ham suda baskın karakteri oluşturmaktadır. Ayrıca ham suda bulunan 4.71 mg ÇOK/L’nin fazlar arası dağılımı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 6.2: Ömerli ham su numunesindeki ÇOK fraksiyonlarının kütesel dağılımı

6.2 ÇOK Sonuçlarına Göre Kütle Dengesinin Kurulması

Her faz için TOK cihazında yapılan analizle elde edilen mg ÇOK/L mertebesindeki sonuçlar; numune hacimleriyle tek tek çarpılarak, her numune hacmindeki ÇOK kütlesi bulunmuş ve bunlar toplanarak ham su numunesindeki ÇOK kütlesiyle karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.2 her fazın içerdiği karbon miktarı esas alınarak oluşturulan kütle dengesini göstermektedir.

Fraksiyonlama sonucu elde edilen ÇOK fraksiyonlarının toplamı yüzde bazında ham suda bulunan ÇOK konsantrasyonuna göre % 7'lik bir fazlalık vermiştir.

Literatürde çalışmalar incelendiğinde bu çalışmalarda da benzer olarak fazlalıklar olduğu ve % 6 ile %24 arası değiştiği görülmüştür (XAD Example, 2005).

6.3 UV₂₅₄ Ölçüm Sonuçları

Fazlar için 254 nm dalga boyunda yapılan UV ölçüm sonuçları aşağıda tablo halinde verilmiştir.

6.4 UV₂₅₄ ve ÇOK Sonuçları Kullanılarak SUVA Parametresinin Hesaplanması

Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi her faz için hesaplanan SUVA değeri aşağıda, tablo 6.4’de verilmiştir.

Ayrıca takip eden sayfada verilen şekillerden şekil 6.3 ham suyun ve kolon çıkışlarındaki SUVA değerlerini şekil 6.4 ise ham su ve fazların SUVA değerlerini göstermektedir.

Tablo 6.1: Ömerli yüzeyel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların ÇOK sonuçlarına göre dağılımı

ÇOK (mg/L)			Hidrofobik		Hidrofilik		Transfilik	
Numune	Ham Su	Çıkış XAD8	Çıkış (Ham su ile Çıkış XAD8 arası farktır)	% Hidrofobik	Çıkış XAD4	% Hidrofilik	(XAD8 ile XAD4 çıkış arası farktır)	% Transfilik
Ömerli	4,71	2,1	2,61	55%	1,85	39%	0,25	5%

Tablo 6.2: Ömerli yüzeyel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların kütle dengesi

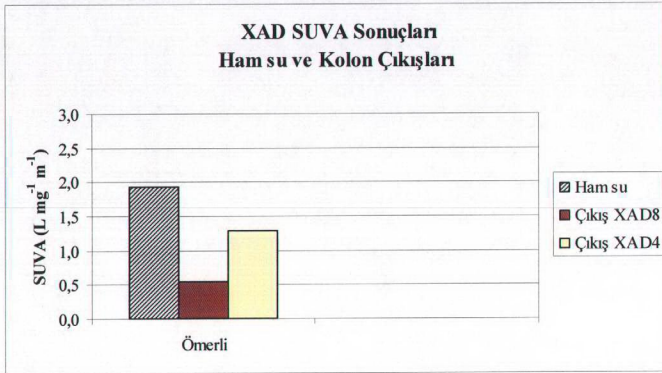
Numune	Ham su		XAD8 İzole (Hidrofofobik)			XAD4 İzolesi (Transfilik)			Çıkış XAD4 (Hidrofilik)			Kütle Farkı (mg)	G.kazanım Yüzdesi
	Hacim (L)	ÇOK (mg/L)	Kütle (mg)	Hacim (L)	ÇOK (mg/L)	Kütle (mg)	Hacim (L)	ÇOK (mg/L)	Kütle (mg)	Hacim (L)	ÇOK (mg/L)	Kütle (mg)	
Ömerli	0,6	4,71	2,83	0,30	4,10	1,23	0,1	8,2	0,82	0,53	1,85	0,98	107%

Tablo 6.3: Ömerli yüzeyel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların UV₂₅₄ sonuçları

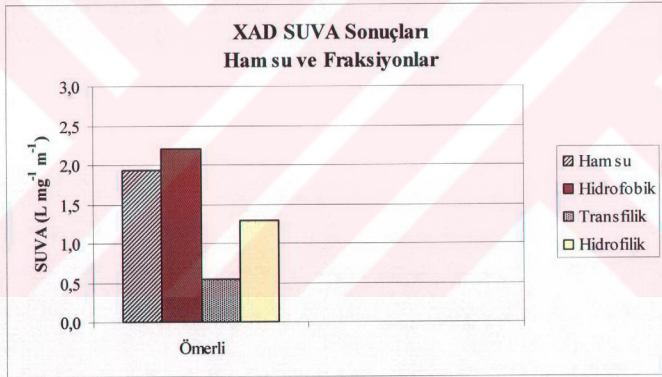
Numune	XAD8 İzole		XAD4 İzole		Çıkış XAD4	
	Ham Su	Çıkış XAD8	Transfilik	UV(cm ⁻¹)	Hidrofilik	UV(cm ⁻¹)
Ömerli	0,0912	0,0905	0,0115	0,045	0,024	

Tablo 6.4: Ömerli yüzeyel su kaynağından alınan su numunesinden elde edilen fraksiyonların UV₂₅₄ ve TOK sonuçlarına göre hesaplanan SUVA değerleri, (ÇOK :mg/l)

	Ham Su			XAD8 İzole			Çıkış XAD8			XAD4 İzole			Çıkış XAD4		
				Hidrofobik						Transfilik			Hidrofilik		
Numune	UV	ÇOK	SUVA	UV	ÇOK	SUVA	UV	ÇOK	SUVA	UV	ÇOK	SUVA	UV	ÇOK	SUVA
Ömerli	0,0912	4,71	1,9	0,0905	4,1	2,21	0,0115	2,10	0,5	0,045	8,2	0,55	0,024	1,85	1,28



Şekil 6.3: Ham su ve kolon çıkışındaki SUVA değerlerinin dağılımı



Şekil 6.4: Ham su ve fraksiyonların SUVA değerlerinin dağılımı

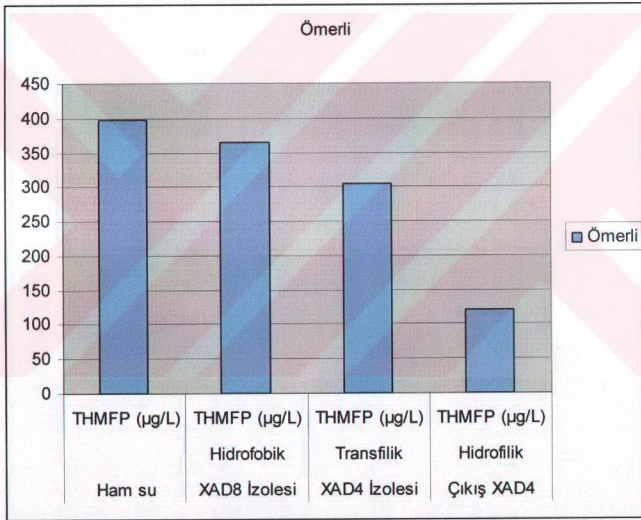
6.5 THM Oluşum Potansiyeli (THMFP) Ölçüm Sonuçları

Standart metod 5710B yöntemine göre önceki bölümde belirtildiği gibi hazırlanan fazlara ait numunelerin GC'de analiz edilmesiyle elde edilen $\mu\text{g/L}$ THM sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

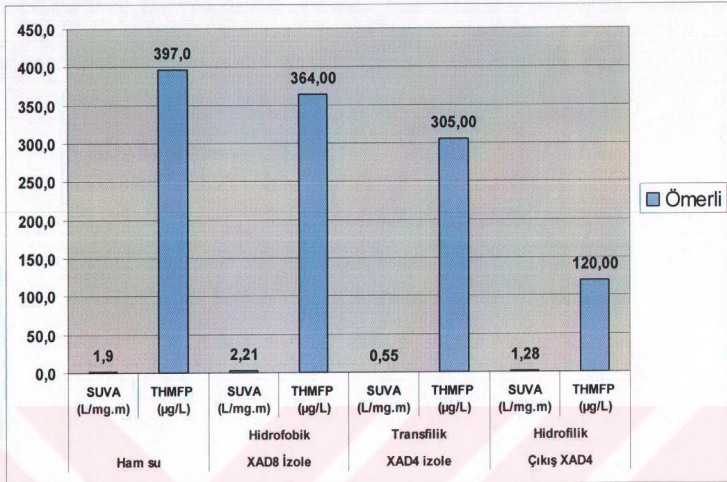
Tablo 6.5: Her faz için bulunan THMFP ölçüm sonuçları

	Ham su	XAD8 İzolesi	XAD4 İzolesi	Çıkış XAD4
		Hidrofobik	Transfilik	Hidrofilik
	THMFP ($\mu\text{g/L}$)	THMFP ($\mu\text{g/L}$)	THMFP ($\mu\text{g/L}$)	THMFP ($\mu\text{g/L}$)
Ömerli	397	364	305	120

Ham su ve her fazın THMFP'si aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 6.5: Oluşan μg THM miktarının (THMFP) her fraksiyon için gösterilmesi



Şekil 6.6: Ham su ve fazların SUVA ve THMFP dağılımları

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Yüzeysel sulardaki organik maddeler karmaşık bileşiklerdir. Bu karmaşıklık onların reaktifliklerinin belirlenmesinde çeşitli sorunlara neden olmaktadır. Yüzeysel sularda şu ana kadar konsantrasyonu 1 mg/L'nin altında yaklaşık 1100 civarında karmaşık yapıli bileşik tespit edilmiştir.

Organik maddelerin bu karmaşık yapısı nedeniyle su içindeki kompozisyonları, etkileşimleri ve bu etkileşimleri sonucu oluşacak etkilerinin araştırılarak belirlenmesi olgusunun madde bazında uygulanma zorluğu, yapısal olarak benzeyen gruplar halinde incelenmeleri gereksinimini doğurmuştur.

Bu sebeple de; izolasyon, fraksiyon ve karakterizasyon olguları oluşturulmuştur. Yüzeysel su kaynaklarının organik madde karakterleri, kendilerini besleyen diğer su kaynaklarının karakterine, mevsimlere ve çevrede yaşayan canlı ve biyolojik bozunmayla suya giren vejetasyona göre değişim göstermektedir.

Organik maddelerin reaksiyona girdiği önemli bir madde dezenfeksiyon için suya verilen klordur. Suyun klorlanması sırasında, doğal organik madde öncü bileşik olarak davranır. Klorla birleşen organik maddeler THM'leri oluşturmaktadır. İçme sularında THM oluşumu ilk olarak 1974 yılında J.ROOK tarafından klorlama sonucu kloroform oluştuğunun gösterilmesiyle ortaya çıkmıştır.

Yapılan araştırmalar THM'lerin insan sağlığına zararlı olduğunu göstermiş ve bu maddeler için yapılan araştırmalar sonucu giriş kısmında değinilmiş olan çeşitli sınır değerler belirlenmiştir. Ancak ülkemizde çözünmüş organik maddelerin fraksiyonlanmasına bağlı olarak THM oluşumunu inceleyen çok fazla çalışma mevcut değildir.

İçme suyu ile ilgili standart olan TS-266'da THM ile ilgili herhangi bir sınır değeri bulunmamaktadır. Ancak Sağlık Bakanlığı'nın Şubat 2005'de çıkardığı 'İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik' de içme suları için THM sınır değeri 100 (31.12.2012'ye kadar 150 µg/L olarak uygulanacaktır) µg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca ASKİ (Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi) ve İSKİ'nin (İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi) aylık su kalitesi raporlarıyla, içme suyu arıtma tesislerinin çıkış sularındaki, toplam THM konsantrasyonunun sınır değerlerin altında olduğunu tespit etmişlerdir (**İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik, 2005; ASKİ Su Kalite Raporu, Ağustos 2005; İSKİ Su Kalite Raporu, Temmuz 2005**).

Ancak THM oluşumu organik madde yapısına göre farklılık göstermektedir. Çeşitli su kaynaklarının kimyasal karakterleri de değişim gösterdiğinden dolayı oluşturacakları THM miktarları da farklı olacaktır. Bu durum konunun araştırılması gerekliliğini ve önemini daha da arttırmaktadır.

Bu yüzden bu konuda araştırma yapmak üzere ardışık çalışan XAD-8 ve XAD-4 reçineleri içeren, ardışık çalışan kolon kromatografi sistemi kurulmuş ve devreye alınmıştır. Yapılan ilk analiz sonuçlarına göre, sudan izole edilen organik karbon fraksiyonlarından yüzde olarak en fazla olanı hidrofobik karakterdeki fraksiyondur. Sonuçlar Tablo 6.1 ve bu tabloya göre oluşturulmuş olan Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de görülmektedir. Daha sonra sırasıyla hidrofilik ve transfilik fraksiyonlar gelmektedir.

Elde edilen kütle dengesi sonuçları, fraksiyonlardan elde edilen toplam organik karbon miktarının ham suda bulunan organik karbon miktarından %7 daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu fark Tablo 6.2'de kurulan kütle dengesinde görülmektedir. Sistem işletilirken örnek alınan prosedürlerden Colorado Üniversitesi'nde oluşturulan (**XAD Example, 2005**) prosedürden de görüldüğü üzere hesaplamalarda belli oranda kütleli fazlalıklar çıkabilmektedir. Bu prosedürdeki hesaplamalarda oluşan kütleli fazlalık %6 ile %24 arası değişmektedir.

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Güney Carolina'da Myrtle Beach Barajı'nı besleyen su kaynağı'nda yapılan bir çalışmada hidrofobik karakterli organik maddelerin konsantrasyonu diğerlerine göre daha yüksek çıkmıştır. New York'ta ki

Tomhannock Rezervuar'ında ise daha farklı olarak hidrofilik karakter yüksek çıkmıştır (**Kitiş ve diğ., 2002**).

Mt Vernon İçme Suyu Arıtma Tesisi'ni besleyen su kaynağında yapılan çalışmada ise hidrofobik karakter %52 civarında bulunurken hidrofilik karakter % 48 olarak hesaplanmıştır. Everett İçme suyu Arıtma Tesisi'ni besleyen su kaynağında ise hidrofobik karakter %55 hidrofilik karakter %45'dir (**Nikolaou ve Lekkas, 2001**).

Görüldüğü üzere yüzeysel su kaynaklarının kimyasal karakterleri birbirlerine göre farklılıklar gösterebilmekte ve kaynaktan kaynağa değişmektedir. Yukarıdaki iki paragrafta anlatılan örneklerle ilgili karşılaştırma tablosu EK_2; Şekil 1'de mevcuttur.

Doğal organik maddenin hidrofobik kısmı THM oluşumunda daha önemli ve aktiftir. Hidrofobik kısım THM oluşumunda öncü bileşik olarak görev yapmaktadır. Hidrofobik asit fraksiyonu özellikle öncü bileşik olarak davranmaktadır. Ömerli'de yapılan analiz sonucu hidrofobik fazın daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu sonuç suyun THM oluşumu yönünden önemli olan öncü bileşikleri içerdiğini göstermektedir. Hidrofobik kısım humik asitleri içermektedir. Humik asitlerde aromatik yapıda bulunmaktadır. Bu aromatik yapı yani halkalı bileşikler THM oluşumunda en fazla reaksiyon veren ve aktif olan kısımdır. Aromatikliğin ve dolayısıyla THM oluşumunun göstergesi olarak suda UV ve SUVA parametreleri kullanılmaktadır.

SUVA, UV ve TOK konsantrasyonuna bölünmesiyle elde edilen SUVA parametresidir. UV ölçümü 254 nm'de yapılmakta ve bu dalga boyunda aromatik yapı hakkında bilgi vermektedir. Literatürde yapılan araştırmalar, aromatik yapıyı ifade eden 254 nm' deki yüksek UV değerleri ile dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu arasında korelasyon olduğunu göstermiştir.

Örneğin Amerika'da Myrtle Beach Kaynağı'nda ÇOK konsantrasyonu 20.2 mg/L iken UV_{254} absorbanı 0.939 cm^{-1} ve SUVA parametresi $4.65 \text{ L/mg C m}^{-1}$ 'dir. Tomhannock su kaynağında ise ÇOK konsantrasyonu 3.3 mg C/L UV_{254} absorbanı

0.069 cm⁻¹ ve SUVA parametresi 2.09 L/mg C m'dir. Bu iki kaynağa ait karşılaştırmalı grafik EK_2; Şekil 2'de verilmiştir (**Kitiş, M. ve diğ., 2002**).

Yukarıdaki örneklerden de görüldüğü gibi, ÇOK konsantrasyonu UV absorpsiyon veya SUVA değeriindeki artışla beraber artmaktadır. Hidrofobik karakteri daha yüksek olan Myrtle Beach Kaynağı'nın hem UV hem SUVA değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Ömerli için bakıldığında hidrofobik karakterin daha baskın olduğu, buna bağlı olarak bu fazın UV (Tablo 6.3) ve SUVA (Tablo 6.4 ve Şekil 6.4) değerinin de, hidrofilik fazın UV ve SUVA değerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

THM oluşum potansiyeli yani THMFP' de, hidrofobik faza ve dolayısıyla yüksek UV ve SUVA değerine bağlıdır. Ömerli'de hidrofobik karakterin daha fazla olduğu ve bu karakter için bulunan THM değerinde daha yüksek olduğu sonuçlara (Tablo 6.5, Şekil 6.5, Şekil 6.6) bakıldığında anlaşılmaktadır.

Ömerli havzasında ticari amaçla tarımsal aktivite yürütülmemekte sadece günlük kullanım amacı ile bireysel seviyede ve ihtiyacı karşılayacak kadar tarım yapılmaktadır. Saha, doğal bitki örtüsünü oluşturan meşelerle örtülü iken, zamanla tahrip edilmiş daha sonra bunların yerine yeni ağaçlar (özellikle çamlar) dikilmiştir. Baraj çevresinde erozyon sedimantasyon ve aktif kütle hareketlerinin oluşturduğu ciddi problemler vardır. Bunlar üzerinde litoloji, tektonik, iklim, zayıf vejetasyon, yüksek eğim ve insan aktiviteleri etkilidir (**Hacıyakupoğlu ve diğ., 2003**). Buda Ömerli Havzası'ndaki organik maddenin önemli kısmının toprak kaynaklı dayanıklı organik madde olduğunu ve erozyon yoluyla su kütlesine girdiğini göstermektedir. Toprak kaynaklı dayanıklı organik maddeler aromatik yapı yönünden zengindir.

Yukarıdaki paragraflarda açıklandığı üzere çözünmüş organik karbonun humik kısmı (hidrofobik faz) humik olmayan kısma göre daha fazla THM oluşturmakta yani daha yüksek THMFP'sinin olduğu bilinmektedir. Bununla ilgili olarak daha önce çeşitli yüzeysel su kaynaklarında yapılmış çalışmalar ile ilgili değerlendirmeler EK_2; Şekil 3'de verilmiştir (**Nikolaou ve Lekkas, 2001**).

Hidrofobik yapıların fazla olduğu sularda toplam DYÜ oluşumunu engellemek daha zordur çünkü bu yapılar klasik su arıtma yöntemleriyle sudan giderilememektedir. Sularda hidrofobik/hidrofilik oranı arttıkça organik maddenin klorla etkileşimi ve THM oluşturma potansiyeli artmaktadır.

Suda bulunan bu organik maddelerin giderilmesi için çeşitli arıtma sistemleri mevcuttur. Bunlar genel olarak organik maddenin humik ya da humik olmayan yapısına ya da moleküler ağırlık dağılımına dayanmaktadır.

Humik maddeler için önerilen prosesler koagülasyon, adsorbsiyon ve membran prosesleri kapsamaktadır. Humik olmayan fraksiyonlar için ise önerilen membran ve biyodegragasyondur. Bunlar haricinde yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyonlar için koagülasyon ve membran, orta moleküler ağırlıkta olanlar için adsorbsiyon ve membran prosesler (UF ve NF) düşük moleküler ağırlıkta olanlar için ise membran ile ozonla indüklenmiş biyodegragasyon kullanılabilir. **(Van, 2000)**

KAYNAKLAR

- Agarwal, S.C., Neton, J.**, 1989, Mutagenicity and alkylating activity of the aqueous chlorination products of humic acid and their molecular weight fractions, *Sci Total Environ.*, Feb; 79(1):Abstract.
- Analytical Grade Resin Selection Guide**, 2005, Bio-rad Laboratories Headquarters, 1000 Alfred Nobel Drive Hercules, CA, USA
- ASKİ Su Kalite Raporu**, Ağustos 2005, Ankara Su ve Kanalizasyon İdaresi Web Sitesi
- Bertilsson, S., Bergh, S.**, 1999, Photochemical reactivity of XAD-4 and XAD-8 Adsorbable Dissolved Organic Compounds from Humic Waters, *Chemosphere*, Vol. 39, No. 13, pp:2289-2300, Elsevier Science Ltd.
- Cho, J.**, 1999, Natural Organic Matter (NOM) Rejection by, and Flux-Decline of, Nanofiltration (NF) and Ultrafiltration (UF) Membranes, *PhD Thesis*, Faculty of The Graduate Scholl of The University of Colorado, Boulder, Colorado
- Croue, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D. , Leenheer, J.A.** , 2003, Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River. evidence for the presence of nitrogenous binding site, *Environmental Science & Technology*, Jan 15;37(2):328-36,
- Fujii, R., Ranalli, A.J., Aiken, G.R. , Bergamaschi, B.A.** , 1998, Dissolved Organic Carbon Concentrations And Compositions, And Trihalomethane Formation Potentials In Waters from Agricultural Peat Soils, Sacramento-San Joaquin Delta, California: Implications for Drinking-Water Quality, Water-Resources Investigations Report, U.S. Geological Survey
- Hacıyakupoğlu, S., Ertok, T.A., Çelebi, N., Karahan, G., Öztürk, Z.F., Erginal, A. E., Kaya, H., Saygın, H.**, 2003, Büyükçekmece gölü havzası ile riva deresi havzası topraklarında Cs-137 ölçümleriyle erozyon araştırmaları, Kuvaterner Çalıştayı IV, İTÜ Avrasya Yer Bilimleri Enstitüsü
- Harrington, G.W.** , 1997. Characteristics Of Natural Organic Matter And Their Influence On Alum Coagulation, *PhD Thesis*, University of North Carolina, Chapel Hill, NC.

İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik, 17 Şubat 2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete

İSKİ Su Kalite Raporu, Temmuz 2005, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi Web Sitesi

Isolation of Aquatic Humic and Fulvic Acids, 2005, International Humic Substances Society Official Web Page

Kitiş, M., 2001. Probing Chlorine Reactivity Of Dissolved Organic Matter For Disinfection By-Product (DBP) Formation: Relation With Specific Ultraviolet Absorbance (SUVA) And Development Of The DBP Reactivity Profile, *PhD Thesis*, The Graduate Scholl of Clemson University, Clemson, South Carolina.

Kitiş, M, Karanfil, T., Wigton, A., Kilduff, J.E. , 2002, Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fraction, *Water Research* 36 (2002) 3834-3848, Elsevier Science Ltd.

Koechling, M.T., 1998, Assessment and Modeling of Chlorine Reactions with natural Organic Matter,: Impact of Source Water Quality and Reaction Conductions, *PhD Thesis*, University of Cincinnati, Ohio.

Leenheer, J.A., 1981, Comprehensive Approach to Preperative Isolation and fraction of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters, *Environmental Science & Techonology*, Vol:15, pp:578-587.

Leenheer, J.A., 2004, Comprehensive assessment of precursors, diagenesis, and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter, *Water Science and Technology*, Vol:4, pp:1-9.

Leenheer, J. A., Croué, J. P., 2003, Aquatic Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, January 1.

Marhaba, T.F., Pu, Y., Bengraïne, K., 2003, Modified dissolved organic matter fractionation technique for natural water, *Journal of Hazardous Materials* B101 (2003)43-53, Elsevier B.V.

Maurice, P.A. , Pullin, M.J., Cabanniss, S.E., Zhou, Q., Dejanovic, K.N., Aiken, G.R., 2002, A comparison of surface water natural organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates, *Water Research*, 36 (2002) 2357-2371, Elsevier Science Ltd

McKenzie, J.W., 1989, The Characterization and Chloration of an Isolated Aquatic Humik Substance, *PhD Thesis*, University of Massachusettes, Massachusettes.

- Nikolaou, A.D., Lekkas, T.D.**, 2001, The role of aquatic organic matter during formation of chlorine by-products: A Review, *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 29 (2001) 2-3, 63-77, Wiley- VCH, Verlag GmbH, 69451, Weinheim.
- Ravichandran, M.**, 1999, Interactions Between Mercury and Dissolved Organic Matter In The Florida Everglades, *PhD Thesis*, Faculty of The Graduate Scholl of The University of Colorado, Boulder, Colorado
- Safety Data Sheet**, 1998, Procedures for Preparing and Using Columns of Amberlite XAD, Diaion, Dowex, MCI GEL, Sepabeads, and Supelite DAX Adsorbent Resins, SUPELCO Bellefonte, PA
- Sohn, J.**, 2000, Comprehensive Assessment and Modeling of Disinfection By-Products (DBPs). DBP Precursors and Disinfectants, *PhD Thesis*, Faculty of The Graduate Scholl of The University of Colorado, Boulder, Colorado.
- Swietlik, J., Dabrowska, A., Stanislawiak, U.R., Nawrocki, J.**, 2003, Reactivity of natural organik matter fractions with chlorine dioxide and ozone, *Water Research* 38 (2004) 547-558, Elsevier Ltd.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L.** , 1981, Preperative Isolation of Aquatic Humic Substances, *Environmental Science & Techonology*, Vol:15, pp:463-466
- Tipping, E.**, 2002, Cation Binding By Humic Substance, *Cambridge Environmental Chemistry Series* (No. 12), pp: 1-10, Cambridge University Pres, Cambridge.
- US Environmental Protection Agency**, 1994, National Primary Drinking Water Regulations, Disinfectans and Disinfection By Products, Proposed Rule, Fed. Reg. , (59)145, 38668-38829
- Uyak, V., Toröz, I., Meriç, S.**, 2004, Monitoring and modeling of trihalomethanes (THMs) for a water treatment plant in İstanbul, *Desalination* 176 (2005) 91-101, Elsevier B.V.
- Van, D.**, 2000, Finite Fraction Method for Tracking Disinfection By-Product Precursors in Water Treatment, *PhD Thesis*, Faculty of New Jersey Instute of Tecnology.
- Wells Wei – Shih Wu**, 1998. The Effect Of Structural Characteristics Of Humic Substances On Disinfection By – Product Formation, *PhD Thesis*, University of Florida, Gainesville, FL.
- Workshop Results**, 2001, Utilization of NOM Characteristics To Improve Process Selection And Performance, , Berlin, October 10-12

XAD Background, 2005, Colorado University, Department of Civil, Environmental, and Architectural Engineering, Engineering Center ECOT 441, UCB 428 Boulder

XAD Example, 2005, Colorado University, Department of Civil, Environmental, and Architectural Engineering, Engineering Center ECOT 441, UCB 428 Boulder

XAD Procedure, 2005, Colorado University, Department of Civil, Environmental, and Architectural Engineering, Engineering Center ECOT 441, UCB 428 Boulder

XAD Resin Cleaning, 2005, Colorado University, Department of Civil, Environmental, and Architectural Engineering, Engineering Center ECOT 441, UCB 428 Boulder

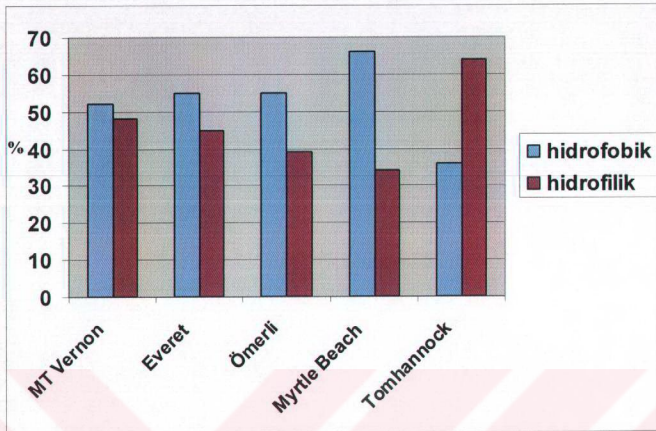


EKLER

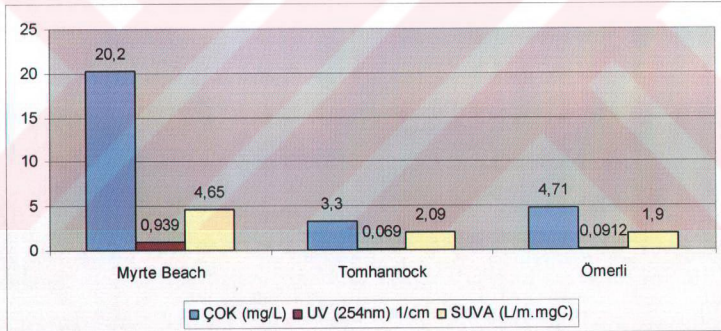
EK_1

Fluka Humik Asit

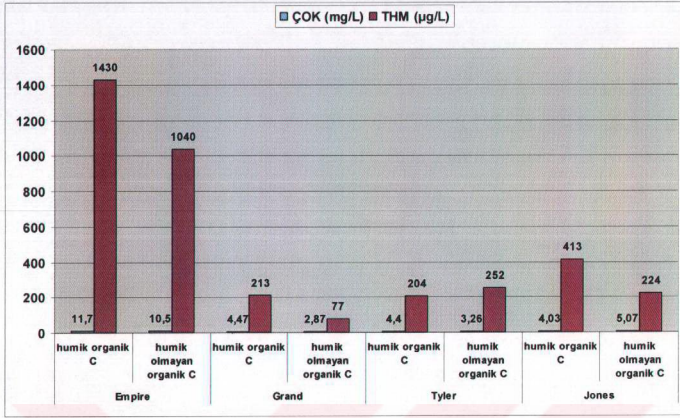
Fluka humik asidi çalışmalarda model substrat olarak kullanılır ve elementel ve oksijen içeren fonksiyonel gruplara göre analiz edilir. C:Cl oranı 1:1 ya da 1:0,3 olacak şekilde klorlanır ve takiben ultrafiltrasyonla molekül ağırlığı fraksiyonlarına ayrılır. Dondurularak kurutulmuş ve klorlanmış humik asit ve her bir moleküler ağırlık fraksiyonu, TOK, TOH, alkilleşme (bir ya da daha fazla alkil grubun bileşiğe katılma davranışı) aktivitesi ve mutajenlik için Ames/Salmonella/Microsome (TA98 ve TA100 türleri kullanılarak) tahlili kullanılarak analiz edilir. Sonuçlar genellikle humik asit klorlaması sırasında oluşan, uçucu olmayan mutajenikliği ve/veya alkilleşmeyi temsil eden maddeleri gösterir. Bu maddeler eşit olmayan çeşitli moleküler ağırlık fraksiyonlarına ayrılır. Bunların oluşumu klorlamaya ve TOK'a bağlıdır. Yüksek miktardaki alkilleşme ve mutajenik aktiviteler klorun artan dozuyla artış gösterir (**Agarwal ve Neton, 1989**).



Şekil 1 Çeşitli kaynakların hidrofilik ve hidrofobik faz dağılımı



Şekil 2 Myrtle Beach, Tomhannock ve Ömerli Su kaynaklarının ÇOK, UV ve SUVA bakımından karşılaştırılması



Şekil 3 Çeşitli yüzeysel su kaynaklarının THMFP'lerinin karşılaştırılması

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Edip AVŞAR

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmit, 22.09.1981

EĞİTİM DURUMU

Yüksek Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2003-....
Lisans:	Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü 1999-2003

İŞ GEÇMİŞİ

2005-.... Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi