

48119

ÇEŞİTLİ ADSORBANLAR İLE HÜMİK BİLEŞİKLERİNİN ADSORPSİYONU
ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.Müh.Selma KAYA

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 OCAK 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 3 ŞUBAT 1995

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Nursen İPEKÖĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Olcay TÜMAY

Prof.Dr. Hasancan OKUTAN

ŞUBAT 1995

ÖNSÖZ

Hümik maddeler sulara bulunan doğal kaynaklı maddeler olup önemli bir su kirleticisidirler. Kendileri sulara renk ve koku problemlerine sebep oldukları gibi, suların dezenfeksiyonu sırasında kanserojen olarak bilinen trihalometanları oluştururlar. Bu nedenle sulara mutlak giderilmeleri gereklidir. Düşük konsantrasyonlarda bulundukları için de özel yöntemlerle sulara uzaklaştırılmaları gereklidir.

Dünyada yapılan çalışmaların çoğu hümik bileşiklerin yapılarını ve sulara davranışlarını araştırma yönündedir. Giderilme konusunda çok farklı sonuçlar içeren az sayıda çalışma mevcuttur. Türkiye'de ise ancak bir iki çalışmaya rastlamak mümkündür.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde destek sağlayan tüm Temel İşlemler Anabilim dalı çalışanlarına teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince desteğini ve yardımını benden eksik etmeyen değerli hocam Prof.Dr.Nursen İPEKOĞLU'na, Arş.Gör.Yük.Kim.Müh.Gülen ÇİFTÇİ'ye, deneylerimin U.V spektrumlarını çeken Sayın Hanife AKSU'ya, deney verileri ile ilgili şekillerin çizilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm sevgili arkadaşım Aylin AKOVA'ya ve ayrıca tezimi büyük bir titizlikle ve özenle yazan Zeynep KILIÇ CERİT'e yardımlarından dolayı teşekkür eder, yaşamım boyunca her yaptığım işte maddi ve manevi olarak beni destekleyen sevgili aileme minnettarlığımı sunarım.

OCAK, 1995

Kim.Müh. Selma KAYA

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖNSÖZ.....	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	X
SUMMARY.....	XI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. HÜMİK MADDELER.....	2
2.1. Hümik Maddelerin Tarihçesi ve Gelişimi	2
2.2. Hümik Maddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.3. Hümik Maddelerin Diğer Özellikleri...	6
2.4. Kömür İle Hümik Madde Arasındaki İlişki.....	9
2.5. Toprak İle Hümik Madde Arasındaki İlişki.....	12
2.5.1. Humus Nedir.....	12
2.5.1.1. Topraktaki Humus ve Organik Mad- denin Fonksiyonları.....	13
2.5.1.2. Topraktaki Organik Maddenin Bileşimi.....	15
2.5.1.3. Humusun Kaynağı, Oluşumu ve Dağılımı.....	17
2.5.1.4. Humusun Kaynağına İlişkin Teoriler.....	22
2.6. Su İle Hümik Madde Arasındaki İlişki..	23
2.6.1. Sudaki Hümik Maddelerin Yapısal Karakterizasyonu.....	23
2.6.2. Sudaki Hümiklerin Kimyasal Bileşimi	24
2.6.2.1. Aromatik Komponentler.....	24
2.6.2.2. Polisiklik Aromatik Komponentler.	25
2.6.2.3. Açılmış Halka (Fused-Ring) Komponentleri.....	25
2.6.2.4. Alifatik Komponentler.....	25
2.7. Hümik Asitin Yapısı ve Bileşimi.....	27

2.7.1. Hümik Asit Kavramı İle İlgili Görüşler.....	28
BÖLÜM 3. HÜMİK MADDELERİN BAĞLANMA ŞEKİLLERİ....	31
3.1. Hümik Maddelerin Kompleks Oluşturma Mekanizmaları.....	33
3.1.1. Metal Yer Değiştirme Reaksiyonu....	34
3.1.2. Bağ Yer Değiştirme Reaksiyonu.....	35
3.1.3. Çift Yer Değiştirme Reaksiyonları..	36
BÖLÜM 4. HÜMİK MADDELERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ.....	39
4.1. Dezenfeksiyonla Hümik Madde Arasındaki İlişki.....	39
4.1.1. Klorlama.....	39
4.1.1.1. Trihalometanlar.....	41
4.1.1.1.1. Genel Görünüş.....	41
4.1.1.1.2. Genel Mekanizma.....	42
4.1.1.1.3. Su.....	43
4.1.1.1.4. Hava.....	43
4.1.1.1.5. Yiyecekler.....	43
4.1.1.1.6. Metabolizma.....	44
4.1.1.1.7. Sağlık Etkileri.....	44
4.1.1.1.7.1. Zehirlilik.....	44
4.1.1.1.7.2. Kanserojenlik.....	45
4.1.1.1.7.3. Epidemioloji.....	
4.1.2. Ozonlama.....	46
4.2. Renk.....	48
4.2.1. Rengin Kaynağı.....	49
4.2.2. Rengin Giderilmesi.....	49
4.2.3. Sağlık Etkileri.....	49
4.2.4. Diğer Hususlar.....	50
4.3. Tat ve Koku.....	50
4.4. Türbidite.....	51
4.4.1. Türbiditenin Diğer Su Kalitesi Parametreleriyle Olan İlişkisi.....	51
4.4.2. Sağlık Etkileri.....	52
BÖLÜM 5. HÜMİK ASİTİN ANALİTİK TAYİN YÖNTEMLERİYLE SAPTANMASI.....	53
5.1. UV Absorpsiyon İle Hümik Asitin Saptanması	53

5.2. Kurşun Nitratla Gravimetrik Saptanması	53
5.3. Demir (III) Klorürle Gravimetrik Saptanması.....	54
BÖLÜM 6. YAPAY HÜMİK ASİTLER.....	55
BÖLÜM 7. HÜMİK ASİTİN KULLANILMA ALANLARI.....	58
BÖLÜM 8. SULARDAKİ HÜMİK BİLEŞİKLERİN GİDERİLMESİ İÇİN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	59
BÖLÜM 9. ADSORBAN OLARAK KULLANILAN MADDELER HAKKINDA KISA BİLGİLER.....	64
9.1. Mısır Koçanı.....	64
9.2. Piring Kabuğu	66
9.3. Bentonit.....	67
9.4. Klinoptilolit.....	68
9.5. Aktif Alümina.....	69
BÖLÜM 10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	71
10.1. Deneylerde Kullanılan Çalışmalar.....	71
10.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar.....	71
10.3. Deneylerde Kullanılan Hümik Maddenin IR Spektrumu.....	71
10.4. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi.	72
10.5. Ön Denemeler.....	74
10.6. Deneyin Yapılışı.....	75
10.7. Mısır Koçanı İle Yapılan Deneyler....	76
10.9. Piring Kabuğu İle Yapılan Deneyler...	79
10.9. Bentonit İle Yapılan Deneyler.....	80
10.9.1. Bentonit İle Yapılan Hümik Madde Adsorpsiyonuna pH Etkisi.....	81
10.9.2. Bentonit İle Yapılan Hümik Madde Adsorpsiyonuna Tanecik Boyutu Etkisi	86
10.9.3. Bentonit İle Yapılan Hümik Madde Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi.....	89
10.10. Klinoptilolit.....	95
10.11. Aktif Alümina.....	95
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	96
KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	102

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil: 2.1. Fulvik Asitin Tahmini Kimyasal Yapısı.....	5
Şekil: 2.2. Fulvik Asitin Hipotetik Bir Molekülü.....	7
Şekil: 2.3. Ligninden Hümik Asitin Olası Oluşumu Oluşumu.....	10
Şekil: 2.4. Hümik Asitten Kömür Oluşumu Prosesi.....	11
Şekil: 2.5. Organik Madde.....	16
Şekil: 2.6. Topraktaki Organik Madde.....	16
Şekil: 2.7. Humusun Doğal Sentezi	18
Şekil: 2.8. Hümik Asit Monomeri ve Molekülü.....	27
Şekil: 3.1. Sentetik Bir Organik Bileşiğin (Üzeri Çizgili Daire) Bir Hümik Asitle İç Etki- leşimi.....	33
Şekil: 3.2. Hümik Asitin Çift Yer Değiştirme Reaksi- yonu Örneği.....	37
Şekil: 6.1. Hümik Asit İçin Önerilen Kinhidron Modeli	56
Şekil: 6.2. Hidrokinon İçin Önerilen Radikal Oluşumu	56
Şekil: 10.1. Hümik Maddenin (Fluka) IR Spekturumu....	73
Şekil: 10.2. Hümik Maddeye Ait Standart Eğri.....	76
Şekil: 10.3. (53-75 µm) Boyutundaki Bentonit ve 40mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile T=18°C'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona pH Etkisi	83
Şekil: 10.4. (53-75 µm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile T=18°C'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona pH Etkisi	85
Şekil: 10.5. (53-75 µm Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile T=18°C'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde pH-Boyut İlişkisi.....	85

- Şekil: 10.6. (53-75 μm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile $T=18^{\circ}\text{C}$ 'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde pH-Adsorpsiyon Yüzdesi İlişkisi..... 86
- Şekil: 10.7. (53-75 μm), 75-106 μm , 106-180 μm) Boyutlarındaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^{\circ}\text{C}$ 'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Tencik Boyutu Etkisi..... 88
- Şekil: 10.8. (53-75 μm , 75-106 μm , 106-180 μm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^{\circ}\text{C}$ 'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Tanecik Boyutu Etkisi..... 89
- Şekil: 10.9. (53-75 μm) Boyutundaki Bentonit ve 40mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^{\circ}\text{C}$ 'de 1,3 ve 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Zamanın Etkisi..... 91
- Şekil: 10.10. (53-75 μm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^{\circ}\text{C}$ 'de, 1,3 ve 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Zamanın Etkisi..... 93
- Şekil: 10.11. (53-75 μm , 75-106 μm , 106-180 μm) Boyutlarındaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^{\circ}\text{C}$ 'de 1,2, 3,4,5 ve 6 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Zaman-Boyut İlişkisi..... 93
- Şekil: 10.12. (53-75 μm , 75-106 μm , 106-180 μm) Boyutlarındaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^{\circ}\text{C}$ 'de 1,2,3 4,5 ve 6 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Zaman-Adsorpsiyon Yüzdesi İlişkisi 94

TABLO LİSTESİ

Tablo: 2.1. Hümik ve Fulvik Asitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
Tablo: 2.2. Humuslu Suyun Kimyasal Bileşimi.....	21
Tablo: 2.3. İndirgenme Ürünlerinin Özeti ve Hümik Makromoleküllerdeki Olası Kaynakları....	26
Tablo: 4.1. Bir Hümik Asitin (Fluka) Klorinasyon Yan Ürünleri.....	41
Tablo: 4.2. Trihalometanların Yapısal Formülleri ve İsimleri.....	42
Tablo: 4.3. Sulardaki Hümik Maddelerin Ozonlanması Sonucu Suda Bulunabilecek Bileşikler	47
Tablo: 5.1. Sudaki Hümik Asit Çözeltilerinin 300nm'deki Absorbans Değerleri.....	48
Tablo 9.1. Mısır Koçanının Bileşimi ve Özellikleri.	66
Tablo: 10.1. Mısır Koçanının 30 dk. Süreyle Yörüngesel Karıştırıcıyla Karıştırılması Sonucu Elde Edilen Değerler.....	77
Tablo: 10.2. Mısır Koçanının Mekanik Karıştırıcıyla Üç Saat Süreyle 250 rpm'de Karıştırılması Sonucu Elde Edilen Değerler.....	77
Tablo: 10.3. Mısır Koçanının Mekanik Karıştırıcıyla Üç Saat Süreyle 300 rpm'de Karıştırılması Sonucu Elde Edilen değerler.....	78
Tablo: 10.4. Mısır Koçanının Mekanik Karıştırıcıyla Üç Saat Süreyle 750 rpm'de Karıştırılması Sonucu Elde Edilen Değerler.....	78
Tablo: 10.5. Deneylerde Kullanılan Bentonitin Teknik ve Kimyasal Özellikleri.....	80
Tablo: 10.6. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisinin (53-75 µm) Boyutundaki Bentonitle pH 4,8 ve 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	82

Tablo: 10.7. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltilisinin (53-75 µm) Boyutundaki Bentonitle pH 4,8 ve 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Freundlich Sabitleri.....	83
Tablo: 10.8. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltilisinin Farklı Boyutlardaki (53-75 µm, 106-180 µm) 1 g/l Konsantrasyonundaki Bentonitle pH 4,6,8,10 ve 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	84
Tablo: 10.9. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltilisinin Farklı Boyutlardaki (75-106 µm), 106-180 µm) Bentonitle pH 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	87
Tablo: 10.10. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltilisinin Farklı Boyutlardaki (75-106 µm, 106-180 µm) Bentonitle pH 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Freundlich Sabitleri.....	88
Tablo: 10.11. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltilisinin (53-73 µm) Boyutundaki Bentonitli pH 12'de 1 ve 3 Saat süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	90
Tablo: 10.12. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltilisinin (53-75 µm) Boyutundaki Bentonitle pH 12'de 1 ve 3 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Freundlich Sabitleri.....	91
Tablo: 10.13. (C =40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki, Hümik Madde Çözeltilisinin (53-75 µm, 75-106 µm, 106-180 µm) Boyutlarındaki 1 g/l Konsantrasyonundaki Bentonitle pH 12'de 1,2,3,4,5 ve 6 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler.....	92

ÖZET

Doğal suların çoğu bitki ve hayvan yaşamından gelen organik maddeler ile organiklerin ve minerallerin sentezinden kaynaklanan bileşikler içermektedir. Bu bileşiklerin sulardan giderilmesi ve suyun içme suyu olarak kullanılabilir hale gelmesi için yasalarca belirlenen konsantrasyonların altına indirilmeleri gerekmektedir.

Suda çözünmüş halde bulunan doğal organik maddeler arasında hümit bileşikler önemli bir yer kaplamaktadır. Hümit maddeler birçok fonksiyonel grup (alkol, fenol, kinon, metoksi, karboksil) içeren büyük molekül ağırlıklı kompleks yapıda maddelerdir. Bu bileşikler sudaki rengin nedenidirler, iyon değiştirme ve kompleks oluşturma özelliklerine sahiptirler, toksik maddeler (ağır metaller, pestisidler) için taşıyıcı görevi görürler, su dağıtım sisteminde aşınmaya, reçineler ile membranların tıkanmasına neden olurlar. Klorlama sırasında oluşan ve kanser yapıcı özelliği olan trihalometanlar ve kötü tat ile kokuya neden olan klorofenol bileşiklerinin oluşumunda rol oynarlar. Bu yüzden günümüzde hümit maddeleri sudan uzaklaştırmak zorunluluğu doğmuştur. Daha önce bu amaçla oksidasyon, flokülasyon, filtrasyon, aktif karbon, iyon değiştirici reçine, ultrafiltrasyon ve ters osmoz gibi çeşitli ayırma teknikleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada değişik adsorbanlar denenerek hümit maddelerin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla organik kökenli bileşikler (mısır koçanı, pirinç kabuğu) ve doğal mineraller (bentonit, zeolit, aktif alümina) kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorban olarak bentonit bulunmuştur. Tanecik boyutu, pH, sorbent konsantrasyonu, zaman gibi çeşitli parametreler incelenmiş ve yüksek pH'larda, küçük tanecik boyutunda ve uzun süreli adsorpsiyonda % 100'e varan adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir.

A STUDY ON THE ADSORPTION OF HUMIC SUBSTANCES BY DIFFERENT ADSORBENTS

SUMMARY

Humic acid and related substances are widely distributed in terrestrial soils, natural waters, marine and lake sediments, peat bogs, shales, and brown coals. They are important in the transportation and enrichment of mineral surfaces in sediments and sedimentary rocks and they serve as precursors of coal and kerogen. It has been concluded that the amount of organic carbon in the earth as humic acids (60×10^{11} tons) exceeded that which occurs in living organisms (7×10^{11} tons).

Humic substances are best described as a series of acidic, yellow to black-colored, moderately high-molecular-weight polymers having characteristics unlike any organic compounds occurring naturally in living organisms. The modern view is that they represent a heterogeneous mixture of molecules which in any given soil or sediment, may range in molecular weight from as low as around 3×10^2 and 2×10^6 .

In classical terminology, humic acid is defined as the material which is extracted from soils and sediments by alkaline solutions and which is precipitated upon acidification; fulvic acid is the alkali-soluble material which remains in solution upon acidification and humin is the fraction not soluble in water at any pH value.

The origin of humic substances in soils and sediments has yet to be resolved. The classical view is that they represent modified lignins. According to contemporary views, humus synthesis is a two-stage process which involves decomposition of all plant components, including lignin and the subsequent polymerization of products of microbial metabolism into high-molecular-weight polymers. The role of lignin is relegated to that of serving as a source of building blocks (polyphenols and quinones) for humus synthesis. Accordingly, fulvic acids represent initial products of "humification"

and further condensation results in the formation of humic acids and ultimately coal.

Much of the reactivity of humic substances in aqueous solution is attributed to their functional groups that contain oxygen, including carboxyl, carbonyl, phenolic and methoxyl, carboxyl and phenolic groups.

Humic substances are fairly stable (i.e. their BOD is low). However, these substances are chemically oxidisable and therefore, can readily affect the results of COD determinations and they are a very important carbon resource in the natural carbon cycle.

Although humic and fulvic acid molecules exhibit structural complexity, several unique features are noted: (1) a humic acid molecule can be considered to be a polymer with an aromatic ring structure representing the monomer and (2) acidic functional groups such as carboxylic acids, -COOH , are attached to the rings and can ionize as a function of pH (to -COO^-), giving a negative charge. At pH values typical of natural waters, a fulvic acid molecule is of a large molecular size with a net negative charge.

Humic materials are not usually toxic, but exert major controlling effects on the hydrochemical and biochemical processes in a water body. They significantly affect the quality of water for certain uses, especially those which depend on organoleptic properties (taste and smell). During chlorination for drinking water disinfection, humic and fulvic acids act as precursor substances in the formation of trihalomethanes such as chloroform, a suspected carcinogen. In addition, substances included in aquatic humus determine the speciation of heavy metals and some other pollutants because of their high complexing ability. As a result humic substances affect the toxicity and mobility of metal complexes. Therefore, measurement of the concentrations of these substances can be important for determining anthropogenic impacts on water bodies.

Fulvic and humic acid concentrations in river and lake waters are highly dependent on the physico-geographical conditions and are usually in the range of tens and hundreds of micrograms of carbon per litre. However, levels can reach milligrams of carbon per litre.

in waters of marshy and woodland areas. In natural conditions fulvic and humic acids can comprise up to 80 cent of the DOC, which can be used as an approximate of their concentrations.

Divalent cations may bind to humic acids the four following configurations: (a) chelation by a carboxylate and an orthophenolate; (b) complexation by two carboxylates on separate molecules; (c) chelation by two carboxylates on the same molecule; and (d) complexation between a carboxylate and a partially neutralized hydrolysis species.

Humic acids have a large cation exchange capacity (CEC)=ca.200-400 mequiv./100 g. It is mainly caused by carboxyl groups. At higher pH values especially phenol groups become active. Because of their large capacity to retain cations by exchange reactions, humic acids are of great importance for soil fertility.

The relationship between corrosion and incrustation and the humic content of water is both complex and important. Small amounts of humic substances (1-2 mg/litre) assist in the deposition of a protective layer of a calcium carbonate in distribution systems. Where lime has been added as a post-treatment corrective step for corrosive waters, larger amounts of humic acid may be responsible for the deposition of flow-restrictive "humus mud" in distribution systems. Water containing very little dissolved humic material can be more metal-corrosive than water containing larger amounts.

Since humic acid and certain of its metal complexes are poorly soluble at the pH of potable water, they may be partly responsible for turbidity in a water sample. Furthermore, since "dissolved" humic substances in water exist predominantly as colloidal dispersions, and since optical measurements of turbidity are influenced by particles in the colloidal size range, such colour in water will affect turbidity values.

Dissolved organic matter (DOM) is ubiquitous in surface waters and its role in their chemistry and biology is increasingly under investigation. Fundamental research concerning the properties of DOM is greatly facilitated if significant quantities of DOM can be isolated from aqueous media and separated from inorganic solutes. The overall isolation process can conceptually

be divided into (1) concentration, in which all solutes are concentrated by removal of water; (2) purification, in which the DOM is separated from inorganic solutes; and (3) fractionation in which some components of DOM are accidentally or deliberately separated from others. In practice, more than one of these conceptual steps could occur in a single experimental step.

Because DOM appears to play such an important biochemical and geochemical role in aquatic ecosystems, there is considerable interest in incorporating its chemical properties into predictive models of kinetic and equilibrium processes.

Characterization of DOM is generally conducted using samples that have been isolated from the aquatic environment, so it is never certain that measured properties are relevant in the unperturbed natural system. It has been suggested that DOM samples that have been isolated by adsorption on XAD resins, for example, are highly fractionated and are remarkably uniform and devoid of site-specific information that might be present in the original water samples. He recommends increased efforts to isolate a higher percentage of DOM than is normally obtained, so that the isolated DOM will be more representative of natural DOM.

The unattainable ideal system for isolation of DOM would be able to rapidly extract and purify large quantities of DOM from large volumes of water without fractionation or other loss of DOM. Further, the ideal methodology would work equally well in fresh and saline waters. All real isolation methods fall far short of this ideal; however, some relatively unfamiliar methods have greater potential than has been previously recognized. Among these methods, we can say for example XAD resins, DEAE cellulose, ultrafiltration and reverse osmosis.

Artificial humic acid-like substances may be formed from hydroquinone or other phenols by oxidative polymerization at a pH=8 in alkaline medium and by air oxidation of catechol in the presence of various amino acids.

Humic acids has not been used in a wide range in the technique. They are used in the production of paper pulp, tanning materials, herb protection units,

wood polish and dye materials. Humic preparates are used also for medical purposes due to their adsorption and buffering properties and bactericidal and astringent action.

The removal of humic substances is today one of the most important targets in water purification technology. The conventional process is coagulation-flocculation separation to remove humic substances. Although coagulation is traditionally a pretreatment process for removing particulates, many investigators have demonstrated that it can also reduce the concentration of naturally occurring organics. Its ability to reduce organics, however, is limited, and if unacceptably high concentrations remain, activated carbon must be employed.

Reverse osmosis (RO) has been widely used to separate inorganic solutes from water (desalination); however its use to separate organic solutes and more specifically dissolved organic matter (DOM), has been quite limited. The mechanisms by which solutes and solvent are separated in the RO process are not well understood, but some insights can be gained by studying the use of RO to concentrate pure organic compounds in water. The separation of solutes and solvent by RO appears to result from preferential diffusion across the membrane of smaller molecules and/or molecules that are preferentially adsorbed at the membrane surface.

The development of macroporous resins since the late fifties has created an increasing interest in humic acids removal by ion exchange in surface waters; there are today several different types of resins available for this purpose. However, study is continued in order to modify this process especially Lewatit which exists at only one full-scale plant in Europe.

For utilization as ion exchangers and particularly as purification agents for textile industrial effluents, celluloses substituted by quaternary ammonium functions have been prepared and manufactured by the Institut Textile de France.

For this synthesis, the quaternary ammonium celluloses have been obtained by cellulose condensation with epoxy propyltriethylammonium chloride. Synthesis of this salt in the presence of celluloses has been achieved

so that the grafted ammonium cellulose could be obtained from celluloses and epichlorhydrin in one step. These modified celluloses are very strong anion exchangers.

Activated alumina (AA) has been used to remove various inorganic substances from drinking water supplies. The use of AA has also been suggested for the removal of organic acids, surfactants and dissolved humic substances. It was recently reported that more adsorbed on AA after they have been preoxidized with ozone. Adsorption capacity increased as pH decreased and ozone dosage increased. The increase in adsorption caused by ozonation is consistent with several earlier studies that showed color, particles, organic compounds, and trihalomethane (THM) precursors were more effectively removed after ozonation by coagulation with aluminium salts or adsorption on AA. An explanation of the increased molecular polarity caused by ozonation results in stronger adsorption bonds with the polar alumina surfaces.

GAC has been designated as a baseline technology for the removal of dissolved organic matter of natural origin, often in the form of humic substances. Humic substances may decrease the adsorption capacity of activated carbon for selective organic compounds. Thus a thorough understanding of humic substance adsorption is essential in the optimal use of activated carbon.

Only a few studies have addressed the mass transfer aspects of humic substance removal by activated carbon. Adsorption of humic substances is slow to reach equilibrium when the grain size is in the range typical of commercial adsorbents and that previous kinetic studies have been limited to investigations of the initial portion of the adsorption-diffusion process.

In water treatment, the carbon can be either powdered activated carbon or granular activated carbon, consisting of larger particles. The adsorptive properties of the PAC and GAC are not fundamentally different, since they depend on pore size and the internal surface area of the pores which are independent of overall particle size.

Using the gel filtration technique, humic substances from water may be separated into several fractions. The method is also called the molecular sieve technique. At present there are only two different types of gels

available on the market, "Biogel-P", which is spherical beads of polyacrylamide-gel and "Sephadex"; there are seven different grades of Sephadex available, each made of the same material but with different of cross linkage and consequently different pore sizes. It is also used to estimate the molecular distribution of humic substances in different types of water.

In this study, we investigated the adsorption of a humic substance by several different adsorbents. As adsorbents corncobs, rice hulls and also natural minerals like bentonites and zeolites were used.

The synthetic solutions of humic acid (from Fluka) were made in 0.1 N NaOH. The adsorption experiments were carried out using a mechanical mixer and an orbital shaker.

In all tests the supernatant was analysed by UV visible spectrophotometry at 656 nm to measure humic substances left in solution after centrifugation.

In all adsorption experiments either solutions of humic substance or adsorbents were not handled any pretreatment.

It was concluded that organic originated matter can't be used in humic substance uptake because it influences the composition and concentration of humics by decomposition.

Bentonite has the highest capacity among the others. The best pH, time, and particle size values for this adsorbent are found to be pH 12, 5 h and 53-75 μm .

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışmada sularda bulunan ve klorlama işlemi sırasında zehirli, çevreye ve sağlığa zararlı bileşiklere dönüşebilen hümik maddelerin adsorbanlar yardımıyla tutulması incelenmiştir. Adsorban olarak ülkemizde büyük miktarlarda üretilen mısır ve pirincin atıkları olan mısır koçanı, piring kabuğu ile yine ülkemizde önemli miktarda bulunan bentonit, zeolit gibi doğal bileşikler kullanılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan hümik madde çözeltilerinin mekanik karıştırıcı veya yörüngesel karıştırıcı kullanılarak çeşitli adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. Ayrıca, pH, tanecik boyutu, çözelti konsantrasyonu/adsorban miktarı ve temas süresi gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir.

Bütün deneylerde hümik madde çözeltileri ve adsorbanlar herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

BÖLÜM 2. HÜMİK MADDELER

2.1. Hümik Maddelerin Tarihçesi ve Gelişimi

Linyit, turba ve toprakta bulunan, bitki gelişiminde önemli bir yeri olan organik maddenin, karaağaçtaki bir yarıktan akışını gören bir araştırmacı bu maddeyi bir kimyasal yapı olarak tanımlamıştır. Yapısında potasyum karbonat (K_2CO_3) olduğuna inanılan maddenin kurduğunda siyah ve katı olduğu kanıtlanmıştır. Daha sonraları sebze kökenli olarak tanımlanan madde "Ulmin" olarak isimlendirilmiştir. Aussee yakınlarındaki turba yataklarının çevresinde, bataklık üstünde iki metre kalındığında, pelte yapısında bir tabaka farkedilmiştir. Bu madde, kuruyarak ağırlığının dörtte üçüncü kaybetmekle parlak bir şekil almaktadır. Bu şekliyle bu madde suda, alkolde ve eterde çözünmeyen bu maddeye "Dopplerite" denilmiştir. Sonradan yapılan incelemelerde, Dopplerite ve hümik asit arasında kimyasal olarak birçok benzerlik olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu maddeye "Humus", alkalide çözünen kısımlarına da "Hümik asit" adı verilmiştir. Hümik maddeler bütün kömürlerin en önemli kısmını teşkil etmekte olup, bitkisel ve odunsal kısımların, ya da ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana gelmiştir. Çözünürlük özelliklerine göre bir ayırım yapılmış, suda çözünen fulvik asit, suda çözünmeyen etil alkolde çözünen himatomelonik asit, alkali çözeltilerde çözünmeyen kısım da hümin olarak isimlendirilmiştir [1].

2.2. Hümik Maddelerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Jeosferde bulunan küçük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin aksine, hümik maddeler örneğin hümik ve fulvik asit ile hümin, genelde organik bileşikleri karakterize eden spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerinin eksikliğine bağlı olarak iyi tanımlanmamış maddelerdir. Hümik maddeler karbohidratlar, proteinler, yağ asitleri, lignin, tannin ve diğer birçok maddenin heteropolikondenzasyon ürünleridir. Bu heteropolikondensat kolay indirgenebilir bir madde olduğundan doğal karbon çevrimi için önemli bir karbon kaynağı oluşturlar. Bu çok işlevli moleküller, başlıca alifatik karbon iskeletlerinden oluşmuş olup karboksil, alkoksi, hidroksil ve karbonil grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplarla substitüe olurlar [2,3].

Hümik asitlerin, polisakkaritlerin, proteinlerin basit fenollerin ve metallerin kimyasal ya da fiziksel olarak bağlandığı karmaşık bir aromatik çekirdek içerdiği öne sürülmüştür. Yüksek aromatik karbon içeriği hidrofobik davranışı belirtmesine karşın hümik madde hidrofobik bir çekirdek etrafında bulunduğu gerçeğine dayanarak hidrofiliktir.

Molekül ağırlıklarına göre, hümik maddeler aşağıdaki sınıflara ayrılabilirler:

a)- Hümin: En yüksek molekül ağırlığına sahip grup olup oldukça fazla polimerize olmuştur ve sulu çözeltilerde çok az çözünür.

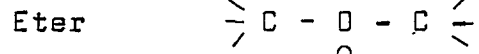
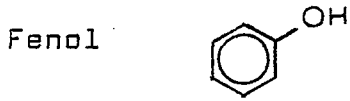
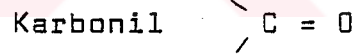
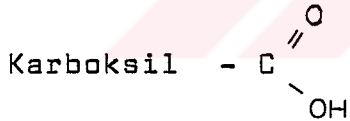
b)- Hümik asit: Molekül boyutu dağılımının ortasında bulunan bu madde, çok komplekstir ve bazı koşullar altında çözünür.

c)- Fulvik asit: Hümik asitten daha az yoğun olup fonksiyonel gruplarının sayısının çokluğu nedeniyle de metallerin bağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır.

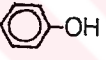
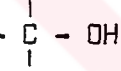
d)- Sarı organik asitler: Bu maddeler, düşük molekül ağırlıklarıyla en son sırada yer alırlar. Genellikle bataklık sularında bulunurlar. Sarı organik asitler, hü- mik madde indirgenmesinin son bölümünü oluşturdıkların- dan sedimentlerdeki gözenek ve çatlaklardaki sular için önemlidirler [4].

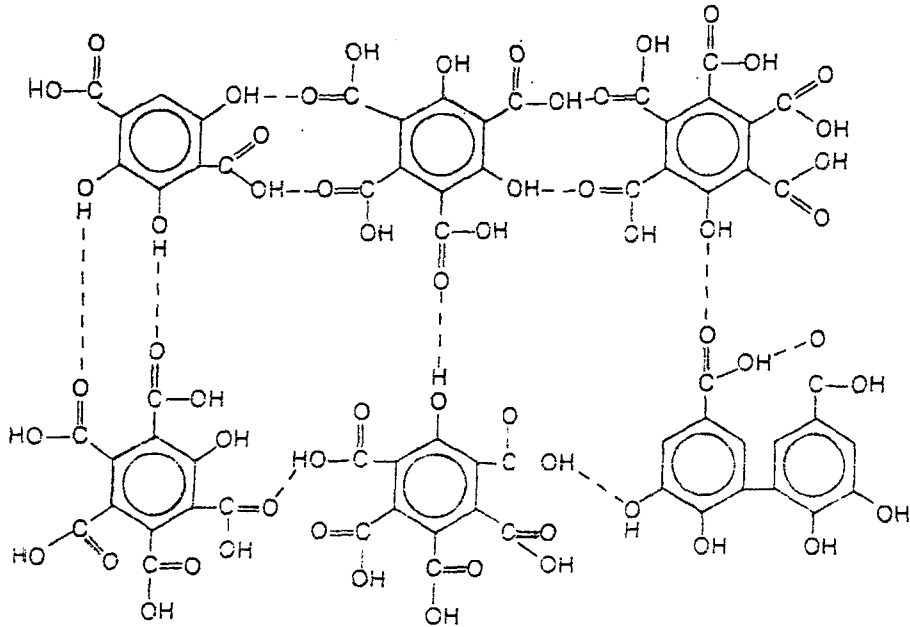
Hümkik asit ve fulvik asitin önemli kimyasal ve fi- ziksel özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Doğal sulardaki hümkik maddelerde baskın grubun fulvik asit fraksiyonu olduğu görülmektedir. Fulvik asit, yüksek o- randa oksijen içerir ve oksijenin büyük bir yüzdesinin karboksil grubunda yer aldığı görülür.

Hümkik maddelerin, hümkik asit ve fulvik asit fraksi- yonlarının her ikisinin de kimyasal yapısı kesin olarak bilinmemesine rağmen, başlıca fonksiyonel grupların yapı- sı oldukça iyi tanımlanmıştır. Fonksiyonel gruplardan aşağıdaki tiplerinin varlığı tespit edilmiştir:



TABLO: 2.1. Hümik ve Fulvik Asitin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri [5].

Özellik	Hümik Asit	Fulvik Asit
Elemental Bileşim (% ağırlık olarak)		
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 asitlerde Çözünürlük (pH:1)	Çözünmez	Çözünür
Molekül ağırlığı aralığı	Birkaç 100-Birkaç milyon	180-10.000
Fonksiyonel grup dağılımı	Belirtilen fonksiyonel gruptaki 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



ŞEKİL: 2.1. Fulvik Asitin Tahmini Kimyasal Yapısı [5].

Şekil 2.1'de önerilen yapı, fulvik asit grubunun büyük bir bölümünü göstermektedir. Çeşitli aromatik halka yapıları, komşu halkalardaki fonksiyonel gruplar arasında hidrojen köprüleriyle bağlanmıştır.

Bu yapıda azot ve kükürt içeriği hesaba katılmamıştır. Bu elementlerin örneğin protein gibi hümkik maddelerle birleşen diğer tip moleküllerin kısımlarından türedikleri tahmin edilmektedir. Şekil 2.1'deki yapının "açık" şebeke olduğu görülmektedir [5].

2.3. Hümkik Maddelerin Diğer Özellikleri

Eskiden hümkik aside, polimerleşme derecesine göre ya da kimyasal ayırma sonucunda ortaya çıkan ürünlere göre çeşitli adlar verilirdi. Polimerleşme derecesi yüksek olan hümkik asit ya da gri hümkik asit, kili kararlı hale getirerek suyla uzaklaşmasını engeller. Orta derecede polimerleşme sonucunda ise kahverengi hümkik asit elde edilir. Fulvik asit olarak adlandırılan çok az polimerleşmiş hümkik asit, podsollaşma süreci sonucunda iki tür toprak oluşturur. Bu maddeler, kısmen aromatik, hidrofilik, kimyasal olarak çok kompleks polielektrolit maddelerdir [2,6].

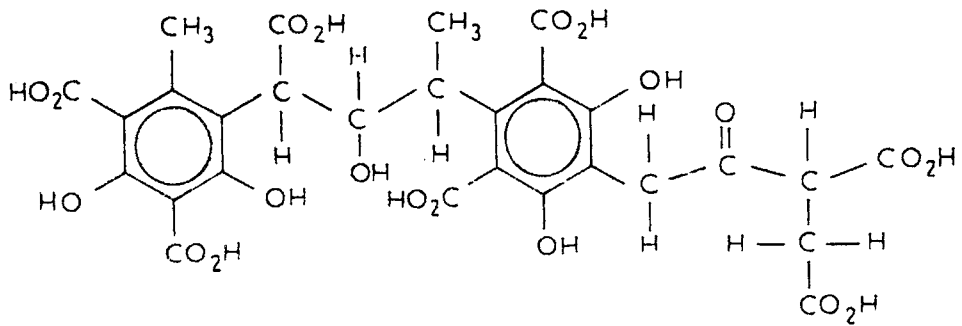
Yüksek hümkik madde içeriği topografik ve meteorolojik koşullara bağlı olarak uzun süre toprakla temasta kalan suyun karakteristiğidir. Bu bileşiklerin, yeraltı sularının çözünmüş organik karbon içeriğine olan yüksek katkısı içerdikleri amino, hidroksi ve karboksilat kısımlarının sonucudur. Bozkır bölgelerindeki sular, örneğin bazı iklimatik koşullar altında, çözeltildeki humusa bağlı olarak koyu kahverengiden sarıya kadar değişen renge sahiptirler [2,7].

Hümik ve fulvik asit molekülleri kompleks bir yapıya sahip olmalarına rağmen spesifik özellikleri belirlenmiştir:

1)- Bir hümik asit molekülü, aromatik halka yapısına sahip bir polimer olarak kabul edilir.

2)- Karboksilik asit gibi asidik fonksiyonel gruplar bağlanmıştır. pH'ın fonksiyonu olarak negatif yük vererek (COO⁻)'a iyonize olabilirler. Doğal suların tipik pH'larında fulvik asit molekülü negatif yüklü bir moleküldür.

Yüksek karboksilik asiditeye sahip fulvik asitin, daha düşük yük yoğunluğuna sahip hümik asite göre yük nötralizasyonu nedeniyle kimyasal olarak koagüle edilmesi daha güçtür. Renk bileşenleri içeren hümik fraksiyonu daha hidrofobtur; adsorpsiyon ve koagülasyonla giderilmeye daha uygundur [8]. Fulvik asitin hipotetik bir yapısı aşağıda görülmektedir.



ŞEKİL: 2.2. Fulvik Asitin Hipotetik Bir Molekülü [9].

Hümik maddeler, çeşitli alanlarda kullanılan suyun organoleptik özelliklerini (tat ve koku) etkilerler.

Bu da, büyük olasılıkla humusun içerdığı aromatik yapıda meydana gelen reaksiyonlara bağlıdır. İçme suyunun dezenfeksiyonu için yapılan klorlama sırasında hümkik ve fulvik asitler, kloroform gibi çok düşük konsantrasyonlarda bile ciddi sağlık problemlerine yol açan trihalometanların oluşumuna öncülük eder. Ayrıca, yüksek kompleks oluşturma kabiliyetleri nedeniyle ağır metallerin ve diğer kirleticilerin (böcek öldürücüler, pestisidler ve bitki öldürücüler) belirlenmesine yararlar. Sonuç olarak, hümkik maddeler, metal komplekslerinin mobilitesine ve zehirleyici etkisine tesir ederler. Bundan dolayı, bu maddelerin konsantrasyonlarının ölçülmesi, sudaki antropojen etkilerin belirlenmesi açısından önemlidir [3,10].

Hümkik maddelerin, metal kompleksi oluşturma özellikleri kolorimetrik olmayan analiz metodlarına tesir eder. Hümkik maddeler, kompleks oluşturan bir bileşen olarak kullanıldığında ve numune organik bir çözücü ekstraksiyonu ile konsantre hale getirildiğinde eser metal analizine etki eder [11].

Biyolojik olarak bulunabilirlikleri, toprak ve su ekosistemine karışabilme yeteneklerinden dolayı hümkik asitler hidrofobik organik kirleticilerle oluşturdukları kararlı kovalent bağlarla bunların toksik etkilerini giderebilmektedirler. Fakat bu maddelerin toksik özellikleri, hümkik maddeler ile bağlı olduğu sürece ortadan kalkmaktadır. Hümkik maddelerden ayrıldıkları zaman yine aynı toksik etkiyi göstermektedirler [12].

Humus, ultraviyole ışınıyla fluoresans yapar. Su humusunun renk konsantrasyonu ve fluoresansı arasında lineer bir ilişki bulunmuştur. Maksimum emisyon dalga boyu, fluoresant yoğunluğunun pH'ına bağlıdır [13].

Hümik asit, seyreltik asitle kaynatıldığında madde-
nin yaklaşık % 20'si bir polisakkarit, amino asit ve me-
tal iyonları karışımına dönüşür.

Hümik asitin KOH ile muamelesi aynı zamanda yapay
hümik asitten de elde edilen çeşitli fenolik asitler ve-
rir [14].

Sudaki hümik asit, insanlarda yöresel özellikteki
guatrın ve bitkilerde bakır eksikliği sonucu oluşan
hastalığının sebebi olduğu zannedilmektedir [13].

Sudaki hümik içeriği ile aşınma ve kalsiyum karbo-
natla kaplanma (incrustation) arasındaki ilişki, hem önem-
li hem de karmaşıktır. Eser miktardaki hümik maddeler
(1-2 mg/L), dağıtım sistemlerinde akışı engelleyen "humus
çamurunun" çökmesinin nedenidirler. Çok az hümik mad-
de içeren sular, çok miktarda hümik madde içeren sular-
dan daha fazla metal aşındırıcı olabilirler.

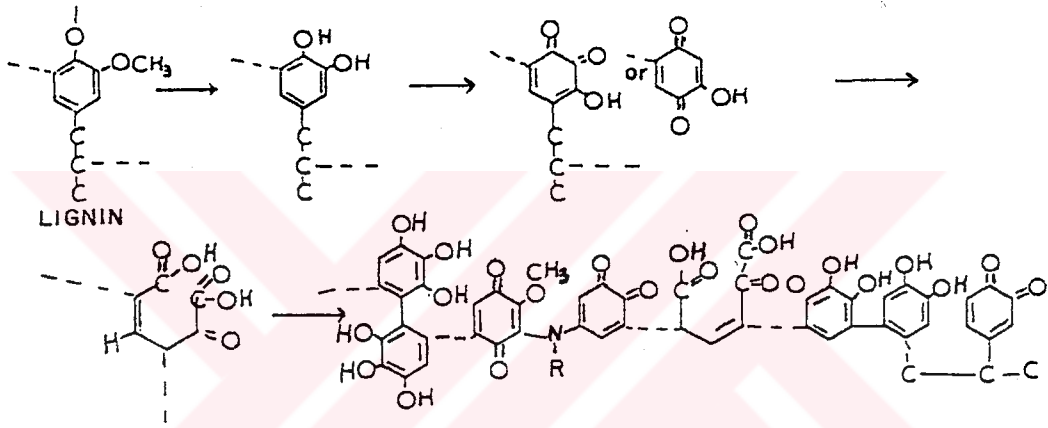
Hümik asit ve metal komplekslerinden bazıları içme
suyu pH'ında çok az çözünür olduklarından, su örnekle-
rindeki türbiditenin kısmen nedenidirler. Ayrıca, suda-
ki çözülmüş hümik maddeler çoğunlukla kolloidal olarak
dağılmış halde bulunduklarından ve optik türbidite ölçüm-
leri kolloidal boyut dağılımındaki partiküllerden etki-
lendiğinden, sudaki renk türbidite değerlerini etkilemek-
tedir [11].

2.4. Kömür İle Hümik Madde Arasındaki İlişki

Organik çözücülerle linyitin vitrinitinden elde edi-
len hümik asitler, daha sonra HNO_3 ile tepkimeye sokula-
rak nitro hümik asit elde edilmiştir. Her iki asidin de

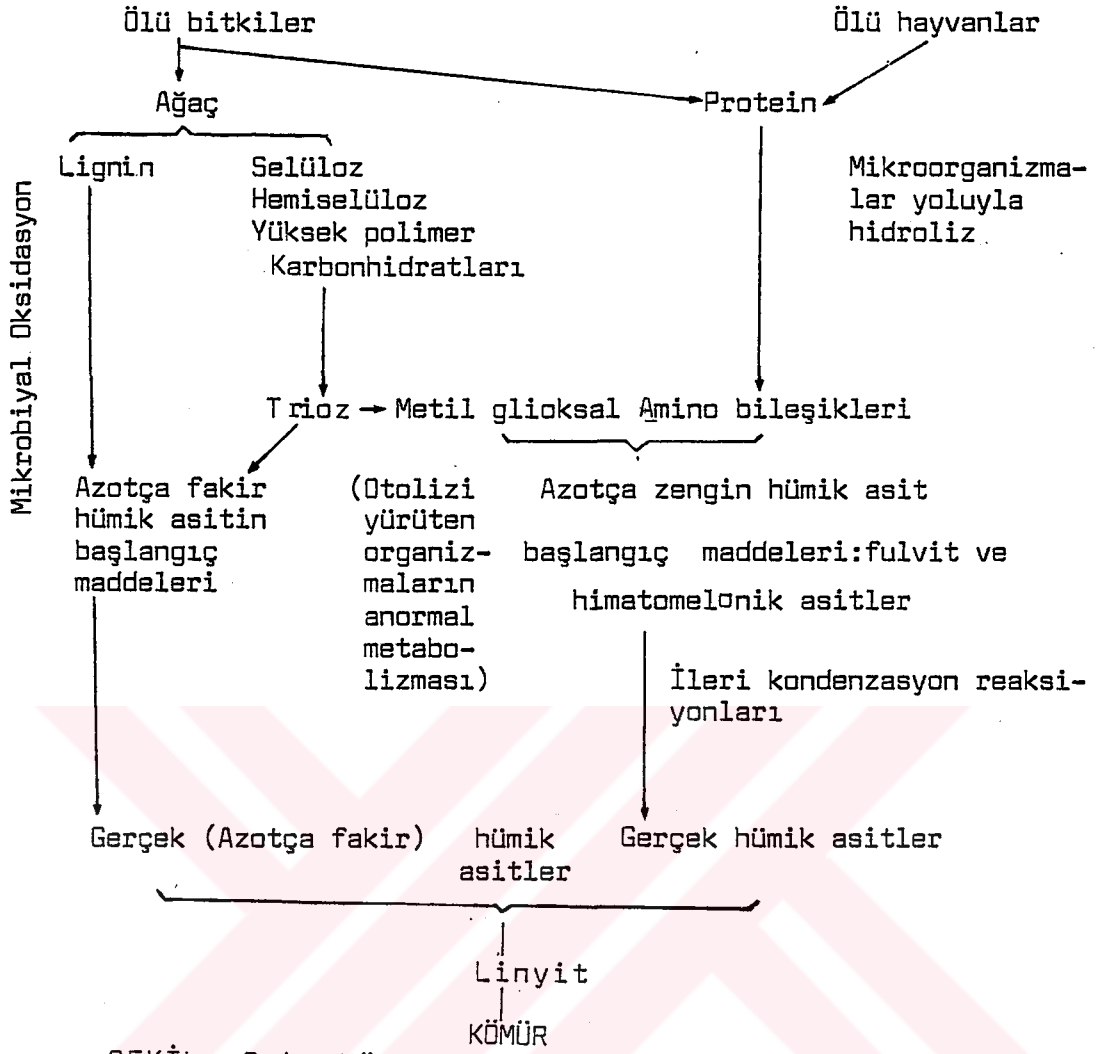
aromatik hidroksi asitler karışımı olduğu ve değişikliğin (-OH)ve (-COOH)gruplarının varlığından ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır [1].

Fenolik sistem modellerine ilişkin yoğun çalışmalar temel alınarak hümik asitin kısmi bir yapısı ortaya koymuştur. Bu modelde, kinoid ve hidroksilat türevleri yanısıra kateşol ve hidrokinonun varlığı belirtilmektedir [15].



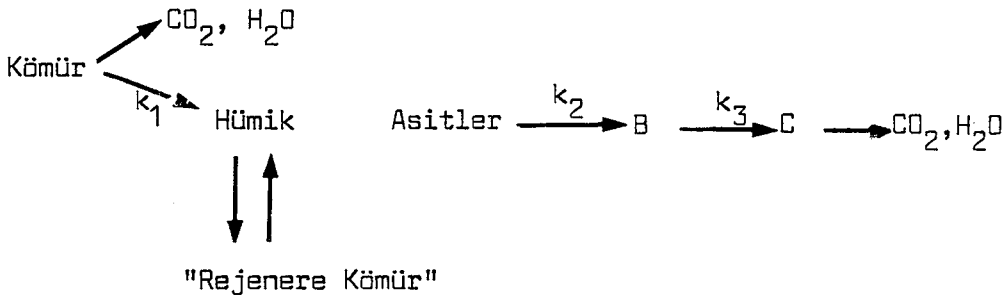
ŞEKİL: 2.3. Ligninden Hümik Asitin Olası Oluşumu [15].

Bitki ve hayvan ölülerinden bağlayarak birbirini izleyen bir seri reaksiyonla hümik asitten kömür oluşumu prosesi aşağıda görülmektedir [14].



ŞEKİL: 2.4. Hümk Asitten Kömür Oluşumu Prosesi[16].

300°C (veya daha yüksek) civarındaki sıcaklıklara kadar ısıtılan hümk asit oksijen varlığında bile asidik fonksiyonel gruplarını kaybetme eğilimindedir ve esas olarak kömür benzeri bir maddeye dönüşmektedir. Kömürün susuz oksidasyonu boyunca oluşan reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



Bu şemada, birinci reaksiyon karbon monoksit oluşumunun eşlik ettiği veya etmediği doğrudan bir yanma reaksiyonunu göstermektedir. İkinci reaksiyon oksidasyon reaksiyonunu tanımlamaktadır. İkinci reaksiyondaki B ve C hümkik asitin indirgenme ürünlerini belirtmektedir (Örneğin himatomelanik, fulvik ve suda çözünen kömür asitleri). k_1, k_2 vs. hız sabitleridir [15].

2.5. Toprak İle Hümkik Madde Arasındaki İlişki

2.5.1. Humus Nedir?

Literatürde humus, humus, hümkik asit, fulvik asit ve himatomelonik asit olarak ayrılmıştır [13].

Toprak ve sedimentlerde biyokimyasal olayların etkisi ile başlayıp sürekli ayrışma, değişme ve yeniden oluşma olaylarına uğrayan ölü bitkisel ve hayvansal madde ürünlerine humus denir. Humus, gerçekte sadece basit bileşiklerin dönüşümünü içeren bir bozunma ürünü değildir. Başlangıç maddesinden daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Organik maddenin bozunmasının yanı sıra organik maddelerin sentezinde humus oluşumu gerçekleşir [17].

Kahverengiden siyaha kadar değişen renklerde olan humusun yaklaşık % 60'ı karbon, % 6'sı azottur, daha az miktarlarda da fosfor ve kükürt içerir. Humus, ayrıştıkça bileşenleri bitkiler için yararlı şekle dönüşür.

Humus, mineral toprağıyla karışma derecesine, ayrışmada rol oynayan organizmaların türlerine ve türediğı bitki tiplerine göre mor(ham humus), mul ve moder (çürüntülü mul tipi) olarak başlıca üç sınıfa ayrılır.

Humus, bitkilerin büyümesi için gerekli olan besini sağlar, toprağın su tutma özelliğini artırır ve toprağın işlenmesini kolaylaştırır, bu nedenle tarımda önem taşır [6].

2.5.1.1. Topraktaki Humus ve Organik Maddenin Fonksiyonları

Topraktaki organik madde, çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır:

1)- Yüzeydeki organik madde, düşen yağmurun basınç etkisini azaltır ve temiz suyun toprağın içine yavaşça sızmasını sağlar. Böylece yüzeyde kalan yağmur suyunu ve erozyonu azaltır. Bunun sonucu olarak bitki büyümesi için daha fazla su sağlanmış olur.

2)- Bozunabilir organik maddelerin kolayca katılabilmesi, agregat denilen yapısal birimlere bağlanan kompleks organik maddelerin sentezine yol açar. Bu agregatlar, gevşek, uygun, granül bir durumun sağlanmasına yardımcı olur. Su, bu yüzden daha kolay içeriye girer ve toprakta daha kolay perkole olur. Toprağın granül durumu, havalandırma ve geçirgenlik için uygun durumu sağlar.

3)- Bitkilerin kökleri, solunum yapmak ve büyümek için devamlı olarak oksijene ihtiyaç duyarlar. Geniş gözenekler, toprağın atmosferden oksijeni absorbe etmesini ve karbon dioksidi dışarı atmasını kolaylaştırırlar. Canlı kökler çürürler ve yeni bitki köklerinin büyümesi için kanallar oluştururlar. Su, kanallardan kolayca aşağıya iner ve bir bölümü ilerde bitkiler tarafından kullanılmak üzere depo edilir.

4)-Toprağın su taşıma kapasitesi , organik maddeyle artar.

5)- Organik madde, bitkilerin gelişimi için esas olan kimyasal maddelerin bir deposudur. Toprak azotunun çoğu, organik kombinasyonda oluşur. Bozunmaya bağlı olarak, organik madde, hormon ve antibiotikler ile beraber bitkilerin büyümesinde ihtiyaç duyulan nütrientleri sağlar.

6)- Bozunmaya bağlı olarak organik madde, potasyum gibi minerallerin ęözünmesine yardımcı olan ve onları bitkilerin büyümesi için daha uygun hale getiren organik asitler ve karbon dioksit üretir.

7)- Organik madde, gübre ve kilin ilave edilmesiyle pH'taki kimyasal değişikliklere karşı toprakta tampon görevi görür.

8)- Humus, değiştirilebilir ve mevcut katyonlar(potasyum, kalsiyum, magnezyum) için bir depo görevi üstlenmiştir. Humus, değiştirilebilir ve uygun formda amonyum taşıdığından, amonyum gübresi kullanımı da azaltır.

9)- Organik madde, topraktaki mikroorganizmaların büyümesi için bir enerji kaynağı görevi yapar.

10)- Taze organik madde, solucanlar, karıncalar gibi toprak yaşamı için yiyecek sağlar.

11)- Organik tabakayla, buharlaşma yoluyla meydana gelen su kayıpları azaltılır.

12)- Yüzeydeki organik madde, rüzgar erozyonuyla olan toprak kayıplarını azaltır.

13)- Yüzey tabakaları,yazın toprağın sıcaklığını düşürür, kışında toprağı ılık tutar.

14)- Taze organik madde, asit topraklarda bulunan toprak fosforunun yapılmasında özel bir fonksiyona sahiptir. Bozunmaya bağlı olarak, organik madde, fosfordan daha fazla olarak demir ve alüminyumla birleşen sitrat, oksalat, tartarat ve laktatları oluşturur. Böylece ortamda bitkilerin büyümesi için daha fazla fosfor kalır.

15)- Organik maddenin bozunmasıyla açığa çıkan organik asitler, topraktaki alkaliniteyi düşürmeye yardımcı olurlar.

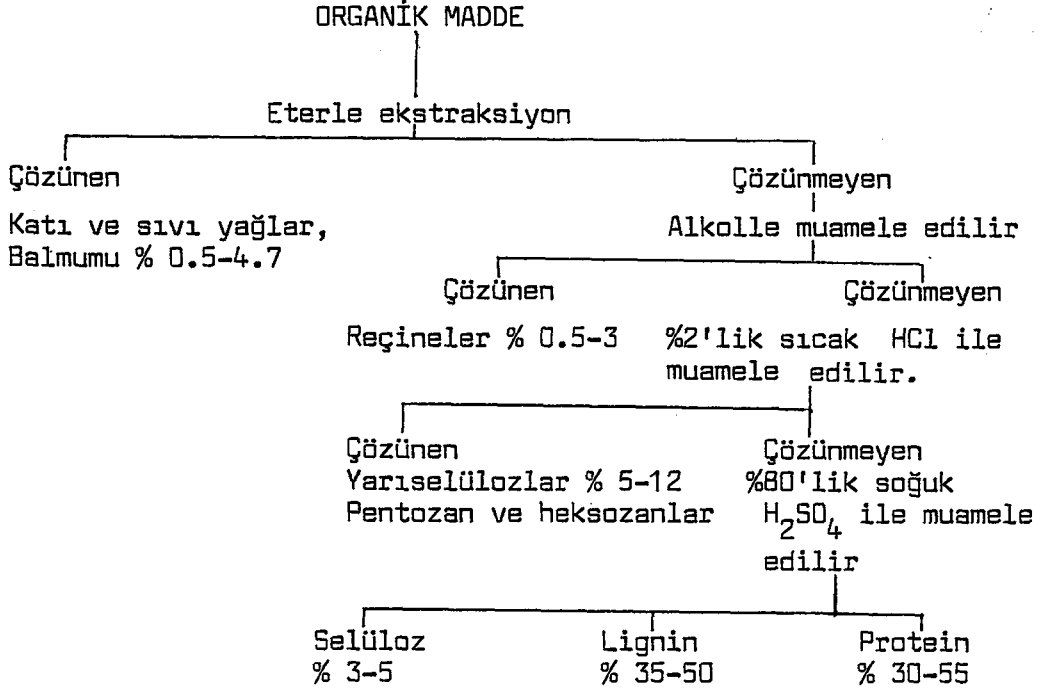
2.5.1.2. Topraktaki Organik Maddenin Bileşimi

Topraktaki organik madde, çok kompleks durumda bulunur. Bitki ve hayvan artıkları ile bozunma durumuna göre değişen oranlarda aşağıda sıralanan maddeleri içerir.

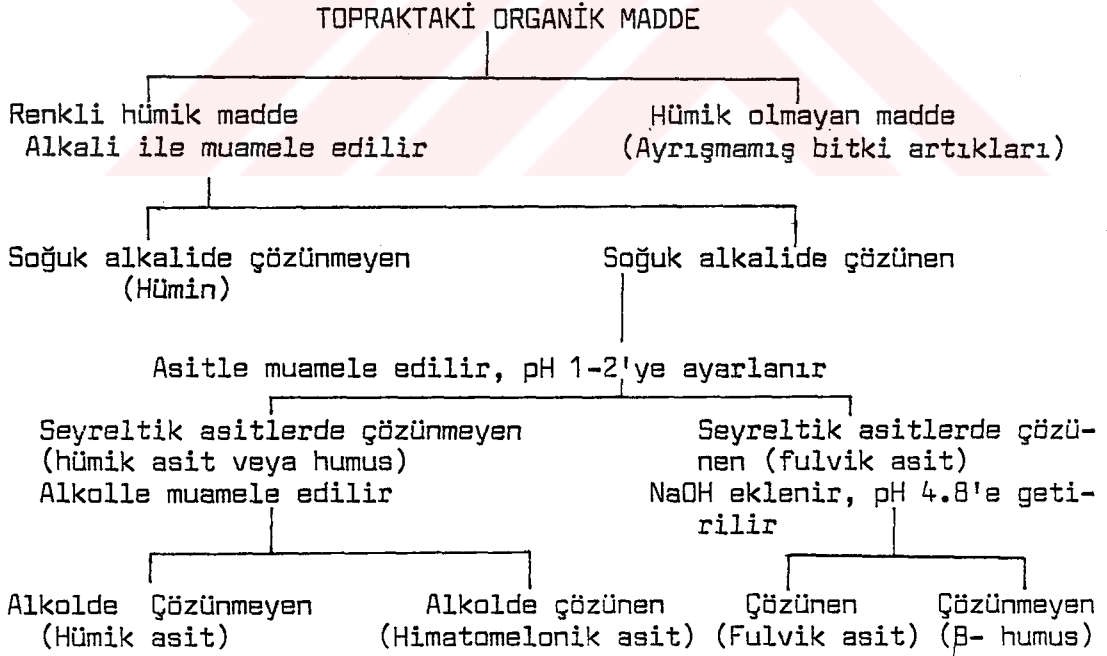
- 1-Şeker, nişasta ve selüloz içeren karbohidratlar,
- 2-Lignin,
- 3-Tannin,
- 4-Katı ve sıvı yağlar, balmumu,
- 5-Reçine,
- 6-Proteinler,
- 7-Pigmentler,
- 8-Kalsiyum, fosfor, sülfür, demir, magnezyum ve potasyum gibi mineraller.

Topraktaki organik maddenin fraksiyonları Şekil 2.5'de görüldüğü gibi özetlenebilir.

Çeşitli bilimadamları topraktaki organik maddeyi fraksiyonlara ayırarak organik madde bileşimi konusunda yeni bir yaklaşım getirmişlerdir. Bu fraksiyonlara ayırma işlemi aşağıdaki şema ile açıklanabilir (Şekil 2.6).



ŞEKİL: 2.5. Organik Madde [17].



ŞEKİL: 2.6. Topraktaki Organik Madde [17].

Bu fraksiyonlar, saf kimyasal bileşikler olmamasına rağmen doğada kolloidal olarak bulunan bir maddeler karışımını içerirler.

Toprakta bulunan koyu renkli organik madde yani humusun önemi tam olarak anlaşılmamıştır ve kimyasal yapısı hakkında çok az şey bilinmektedir. Humus toprakta mineral azalımını hızlandırır ve metallerin hareketini arttırır [17].

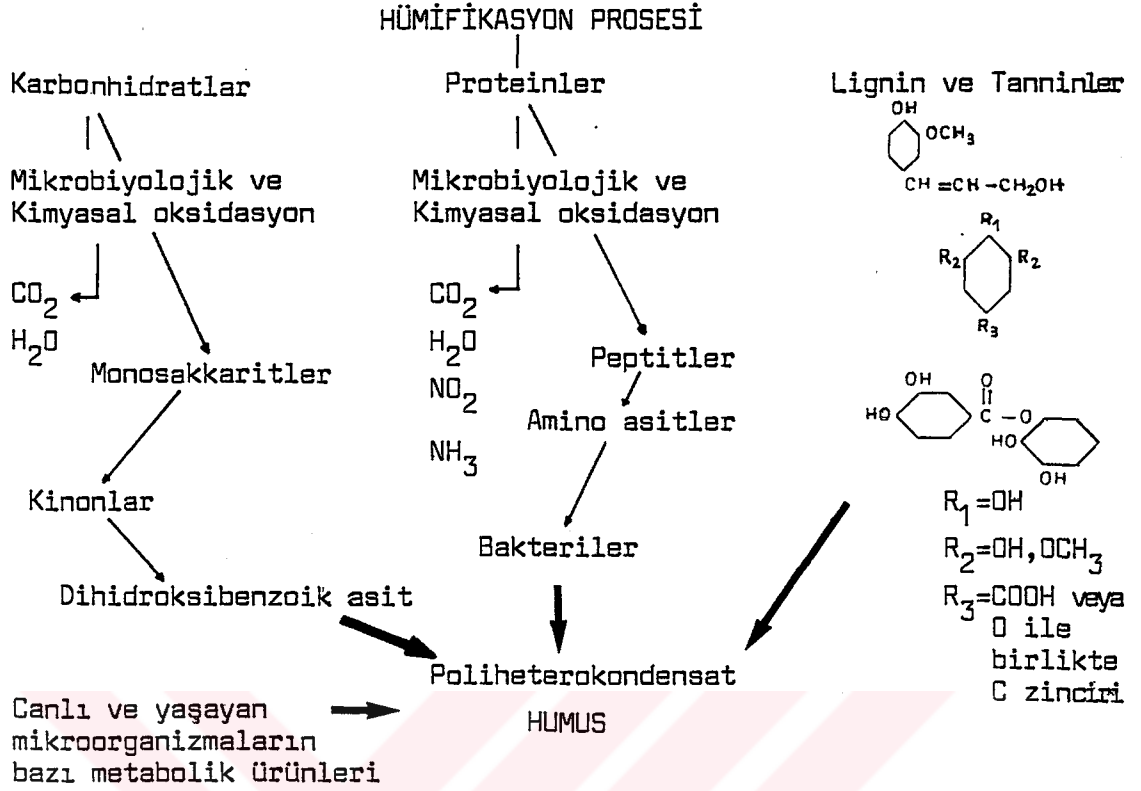
2.5.1.3. Humusun Kaynağı, Oluşumu ve Dağılımı

Genel olarak topraktaki ve sudaki humusun arasında fiziksel ve kimyasal farklılıkların oldukça küçük olduğu kabul edildiğinden bunları, ayrı gruplar halinde incelemek gereksizdir.

Humus sentezi, bitki artıklarına dayalıdır. Bu bağlamda en önemli bileşikler lignin, karbohidrat ve proteinlerdir. Bu, hümfikasyon sürecine, % 50-60 karbohidrat, % 1-3 protein, % 10-30 lignin ve bazı fenolik bileşikler katılır. Karbohidrat ve proteinler toprak organizmalarını için uygun olduğundan ve ligninle karşılaştırıldığında daha yüksek oranda kimyasal bozunmaya uğradıklarından bu organik gruplar arasında en önemlisi lignin olarak kabul edilmiştir. Hümfikasyon prosesi Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

Lignin, mikroorganizmalar tarafından fenolik maddelere indirgenir.

Fenollerin bazısının, çoğu organizmalar tarafından indirgendiği ve hücre sentezi ile enerji için harcandığını belirtilmiştir. Büyük hümk asit moleküllerini oluşturmak için diğer fenolik birimler, peptidler ve amino asitlere bağlanan oldukça aktif radikaller veya hidroksibenzokinonları meydana getirmek için enzimatik veya otooksidatif reaksiyonda diğer birimler kullanılır. Reaksiyonların ve kombinasyonların olasılıkları sınırlıdır.



ŞEKİL: 2.7. Humusun Doğal Sentezi [13]

Her humus molekülü, farklı olmasına rağmen molekülde bulunan çok sayıdaki karboksil, fenol ve hidroksil gibi aktif gruplara bağlı olarak aynı özelliklere sahip olabilir.

Humusun oluşumu, mikroorganizmaların büyüme, çoğalma ve aktivitesi gibi faktörlere ve hidrotermal şartlara bağlıdır. Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri de hümifikasyon sürecinin hızı ve humus ürünlerinin bileşimi için büyük önem taşır.

Bazı toprak fungileriyle hümik asitlerin oluşumunda kil minerallerinin etkisi incelenerek kil minerallerinin, kültür çözeltilerindeki koyu renkli maddelerin oluşumunu arttırdığı bulunmuştur. Hümik asit polimerleri çözeltide belirmeden önce hücrelerde oluşmuşlardır. Gözlemler, büyüme ve metabolizma etkileşimiyle kilin, fenolik polimer

oluşumunu dolaylı olarak etkilediğini göstermektedir.

Topraktaki mikroklimaya ilişkin olarak yürütülen bir çalışmada topraktaki organik maddenin mineralizasyonu ve bozunması için maksimum sıcaklığın 35°C ve nemin % 35 olduğu gösterilmiştir. Görünürde topraktaki nem fazlası, küçük molekül boyutlu humusun oluşmasını arttırmaktadır. Çünkü kondenzasyon, yan ürünlerinin (su) tutulmasını ve dolayısıyla moleküllerin büyümesini engeller.

Hümifikasyon prosesi yavaştır. Literatürde, topraktaki organik maddenin yaşı 50-3000 yıl olarak belirtilmiştir. Radyoaktif karbonla yapılan deneylerde topraktaki organik maddenin alkaliyle ekstarket edilebilen fraksiyonunun ortalama yaşının 50-250 yıl olmasına karşın ekstrakte edilemeyen bölümünün daha yaşlı (2000 yıl) olduğu belirtilmiştir.

Topraktaki toplam karbonun % 26'sını oluşturan "hareketli" hümik asitin, 785 ± 50 yıl ortalama kalma süresine sahip olduğu hesaplanmıştır. Toprak humusunun değişik fraksiyonlarının yanma ısısı kalorimetrik olarak belirlenmiş ve hümik asitin, fulvik asidinkinden yaklaşık 3 kat daha fazla enerjiye sahip olduğu bulunmuştur.

Bitki artıklarının, toprak humusunun esasını teşkil ettiği sonucuna varılabilir. Bu toprak organik maddesinin kalitatif bileşimi ve miktarı, yine de sıcaklığa, nemliliğe, kimyasal, fiziksel ve mikrobiyolojik aktiviteye ve toprağın yaşına da bağlıdır. Diğer bir deyişle, süreçler oldukça karmaşıktır ve topraktaki humusun sürekli değişikliklere maruz kaldığı ve bileşiminin bulunduğu yere göre değiştiği açıktır.

Bazı bilimadamları, sudaki hümik asitin planktonların indirgenme ürünlerinden, oluşabileceğini göstererek yeni

bir kanıt bulmuşlardır.

Hümik maddelerin adsorpsiyonu çoğunlukla hümik madde ve vi kil partikülleri arasında çok değerlikli katyonlar veya oksitler gibi ara ürünleri kapsayan iyonik bağlarla meydana gelmiştir. Halbuki, polisakkaritlerin adsorpsiyonu öncelikle fiziksel adsorpsiyon kuvvetlerine bağlıdır. Kil-organik komplekslerinin fiziksel özellikleri, organik maddelerin, kilin yaygın olarak bulunduğu yerler çevresinde dağılmaya eğilimli olduğunu göstermektedir.

Bazı araştırmacılar, topraktaki minerallerin önemini vurgulamışlar ve en aktif humus fraksiyonunun turbanın bulunduğu bölgelerdeki sulara bulanabileceği sonucuna varmışlardır. Çünkü bu bölgelerde genellikle katyon eksikliği mevcuttur (hidrojen iyonları hariç). Ayrıca mineral içeriği oldukça düşük ve nemlilik yüksektir. Kızıl ötesi spektroskopisiyle bentonit-humus bileşiği incele miş ve sonuçlardan bentonitin Si-O grubu ile humusun H-O-C grubu arasında bir bağ varolabileceğini varsayılmıştır.

Hümik ve fulvik asitin, kil yüzeyindeki çok değerlikli metallerin assosiasyonu, iki mineralleri tarafından adsorbe edilebileceği ifade edilmiştir. Demir ve alüminyum hidroksitler, kil yüzeyinde polimerize olduğunda kil ve organik maddeler arasında kuvvetli köprüler oluşma olasılığı artmaktadır.

Sudaki humusla çalışırken hümik maddelerin gruplarının korelasyonu ve içeriğindeki bir değişiklik, yeni oluşum ve bozunma süreçlerinin sonucu olarak değil de, soğutma, kurutma ile diğer fiziksel ve kimyasal olayların bir sonucu olarak humusun kimyasal kolloidal durumundaki değişiklik sonucunda gerçekleşir.

Turba kömürü bölgelerinde, çevresel şartların çoğunlukla sabit olduğu kabul edilirse, oluşan organik madde- nin yüzlerce yılı aşkın bir süre bozunmadan kalmasını anlamak kolaydır. pH, sıcaklık, mikrobiyolojik flora, mineral ve oksijen içeriğinin değişmediği , sadece ışığın biraz değiştiği kabul edilir. Yine de, suda çözün- bilir fraksiyon, orijinal çevresinden ayrıldığında ve bir nehre aktığında, mikrobiyolojik aktivite, oksijen ve ışık- taki artışa bağlı olarak değişiklik gösterecek ve mineral- lerle olan ilişkisi artacak ve akarsudaki fiziksel ve kimyasal değişikliklere neden olacaktır.

Humustaki kinoid gruplarının belirlenmesi konusunda çalışanlar hümik asitlerdeki yüksek kinoid grubu içeriğinin, yüksek optik yoğunluğa karşı geldiğini tespit etmişlerdir. Bu optik yoğunluk değerlerinin, sadece aromatik çekirdekteki karbon köprü- leri olmadığı, buna karşın karbon-oksijen kinoid grupları olan konjüge çift bağların relatif içeriğinin bir indek- si olduğu yorumu getirilebilir. Bu, akarsu ve göllerdeki renk azalmasının kinoid gruplarının sayısındaki bir azal- ma olan ağırma prosesinin sonucu olarak kabul edilebilir.

Sudaki doğal humusta karbon, hidrojen, oksijen ve azota ek olarak aşağıdaki tabloda verilmiş olan başka birçok element de vardır (Tablo 2.2) [13].

TABLO: 2.2. Humuslu Suyun Kimyasal Bileşimi [13].

Organik Karbon	9.1 mg C/L
Demir	0.184 mg Fe/L
Organik azot	0.225 mg N/L
Toplam fosfat	0.008 mg P/L
Silisyum	0.69 mg SiO/L
Magnezyum	0.32 mg Mg/L
Kalsiyum	1.50 mg Ca/L
Potasyum	0.15 mg K/L
Sodyum	0.53 mg Na/L

2.5.1.4. Humusun Kaynağına İlişkin Teoriler

Motiramani ve Danahoe (17) yayınlamış oldukları kitapta; çeşitli araştırmacılar tarafından humusun kaynağına ilişkin olarak ortaya atılan teoriler şu şekilde özetlenmiştir.

Geltser Teorisi: Humus, bitki kaynaklı olmayıp fungilerde oluşan bakterilerin otoliz ürünüdür.

Kononova Teorisi: Hümk maddeler, lignin bozunmaya başlamadan önce mikrobakteriler tarafından bozulan selülozdan oluşmuşlardır. Hümk asitler, miksobakteriyel protoplazmadaki organik azot bileşikleri ile çözünebilir polifenollerin (tannin, lignin) ilişkisi sonucu yoğun olarak sellülozun bozunması sırasında meydana gelmişlerdir.

Reaksiyon, miksobakterilerin oksidatif enzimleriyle katalizlenmiştir. Birçok yönden bu çalışma Geltser Leatsch ve arkadaşlarının görüşlerini doğrulamaktadır. Yüksek oranda azot içeren hümk asit, mikroorganizmaların metabolik ve otoliz ürünleri olarak toprakta ortaya çıkar. Hümk asit, hafif alkali koşullarda mikroorganizmaların bir kinoid metabolik ürününün kondenzasyonunu veya polimerizasyonunu içeren bir mekanizmayla meydana gelir.

Enders Teorisi: Mikroorganizmaların metabolik prosesleri otoliz tarafından bozulmuştur. Proteinlerin (amino asit) ve karbohidratların (metil glioksal) bozunma ürünleri normal metabolizmada uzun süre kullanılmazlar ve hümk maddeleri oluşturmak için yoğunlaşırlar.

Waksman Teorisi: Waksman ve arkadaşları, humusun oluşumunda ligninin rolünü göstermişlerdir. böylece, humus, modifiye lignin proteinlerinin birleşmesine bağlı olarak oluşmuştur.

Mattson ve Koulter-Anderson Teorisi: Hümk maddeler, lignin komplekslerine amonyağın yerleşmesiyle oluşmuştur. Amonyağın topraktaki hem inorganik hem de organik fraksiyonlara yerleştiği bilinmektedir. Mattson ve Koulter-Anderson, ligninin toprak şartlarında değiştirilemez amonyağı bağlama yeteneği olduğunu bulmuşlardır. Bağlanan

amonyak oldukça dayanıklıdır. Bağlanma pH 7.7-8.0 arada daha kolay olmaktadır.

Humusun oluşumunda, ligninin rolü ortaya konmasına rağmen gerçek mekanizma ve amonyağın relatif önemi ile amino asitler ve proteinler Üzerinde çalışmalara devam etmek gerekmektedir.

2.6. Su İle Hümik Madde Arasındaki İlişki

2.6.1. Sudaki Hümik Maddelerin Yapısal Karakterizasyonu

Hümik maddeler, kaynak ve deniz suyunda çözünebilen organik maddenin önemli bir kısmını oluşturlar. Sudaki hümik maddelerin kimyasal yapısı istenen doğrulukta bilinmemektedir. Bu doğal ürünler görünürde asidik, hidrofilik, kompleks maddelerdir. Toprakten izole edilmiş hümik maddeler geniş bir şekilde incelenmiştir. Buna karşın sudaki hümik maddeler üzerinde fazla çalışılmamasına rağmen kimyasal karmaşıklıkları dışında her iki tip hümik maddeyi de benzer kabul etmek olasıdır. Toprak hümik asitlerinin indirgenmesinin incelenmesiyle aromatik ve alifatik konstituentlerin varlığı kanıtlanmıştır. Ayrıca çeşitli kaynaklardan izole edilmiş hümik ve fulvik maddelerin kimyasal benzerlikler gösterdiği bilinmektedir.

Metillenmiş hümik ve fulvik asitlerin indirgenme ürünleri sonuçlarına göre hümik maddelerin, hem aromatik hem de alifatik komponentler içerdiğini göstermektedir. Aromatik halkalar esas olarak 3'ten 6'ya kadar alkil substitüenti ve polinükleer aromatikler içerirler. Ayrıca açılmış halka strüktürü de vardır. Orijinal doğal ürünün ana alifatik grupları nispeten doymuş kısa zincirlerden oluşmaktadır.

Sudaki hümik ve fulvik asitin KMnO_4 oksidasyonu ve NaOH hidrolizi ile oluşan indirgenme ürünleri kısaca 6 grup altında toplanmıştır:

- a)- Benzenkarboksilik asit metil esterleri(29 bileşik).
- b)- Furankarboksilik asit metil esterleri (5 bileşik)
- c)- Alifatik monobazik asit metil esterleri (14 bileşik).
- d)- Alifatik dibazik asit metil esterleri (14 bileşik).
- e)- Alifatik tribazik asit metil esterleri (5 bileşik).
- f)- (Karboksifenil) glioksilik asit metil esterleri (8 bileşik).

Elde edilen ürünler yardımıyla sudaki hümik asit ve fulvik asitin kimyasal bileşimi aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2.6.2. Sudaki Hümiklerin Kimyasal Bileşimi

2.6.2.1. Aromatik Komponentler

Benzen-karboksilik asitler permanganat oksidasyon ürünlerinin en baskın olanıdır. Bunlardan bazıları büyük olasılıkla substitüe alkil aromatik halkalarının karbon tarafındaki zincirlerinin oksidatif molekül açılması ile türetilmiştir. Bu asitlerin bazıları polisiklik aromatik yapılardan da türetilir. Hemen hemen bütün olası benzen karboksilik asit izomerleri belirlenmiştir. Tri-, tetra-, penta- ve heksakarboksilik asitler başlıca halka substitüsyon şekilleridir. Bu, bir hümik molekülünün, aromatik halkalarının büyük ölçüde hidrojenle başka fonksiyonel gruplarla substitüe olduğunu göstermektedir.

2.6.2.2. Polisiklik Aromatik Komponentler

Permanganat oksidasyon ürünlerinde glioksilik (karboksifenil) asit türevlerinin bulunması, sudaki hü-mik makromolekölünün polisiklik aromatik yapı içerdiği-ni kanıtlamaktadır.

Yeni verilere dayanarak sulu hü-miklerin polisiklik aromatik yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Polisiklik yapılar ve bütün olası reaksiyon ürünleri arasındaki ilişkiyi aydınlatmak için ileri bir çalışmaya gerek vardır. Yine de, sonuçlar, polinükleer aromatik komponentlerin hü-mik molekülünde var olduğunu göstermektedir.

2.6.2.3. Açılmış Halka (Fused-Ring) Komponentleri

Furankarboksilik asitin beş türevi belirlenmiştir. Tri-ve tetrakarboksilik asitler en çok baskın olan ürünler arasındadır. Bu, sudaki hü-mik maddelerde bu tür yapıların varlığının ilk deneysel kanıtıdır. Permanganat oksidasyonu ile, polisiklik açılmış halka yapılarından ve tek halka yapıları ile alifatik kısımdaki zincirlerden furan-karboksilik asitlerin oluştuğunu kabul etmek mantıken uygundur.

2.6.2.4. Alifatik Komponentler

En çok bulunan gruplardan biri de üç tane alifatik dibazik asitin metillenmiş ürünleridir: oksalik asit, malonik asit, süksinik asit. Bu üç asitin belirlenmesi, alifatik komponentlerin sudaki hü-mik maddelerin belirgin komponentleri olduğunu göstermektedir.

Alifatik tribazik asitlerin, özellikle trikarballilik asitlerin çokluğu dikkate değerdir. Bu tribazik asitlerin, dallanmış iç monomerik bağlar ve dallanmış

alifatik yapılardan türediği kabul edilmektedir (Tablo 2.3) [18].

TABLO: 2.3. İndirgenme Ürünlerinin Özeti ve Hümk Makromoleküllerdeki Olası Kaynakları [18]

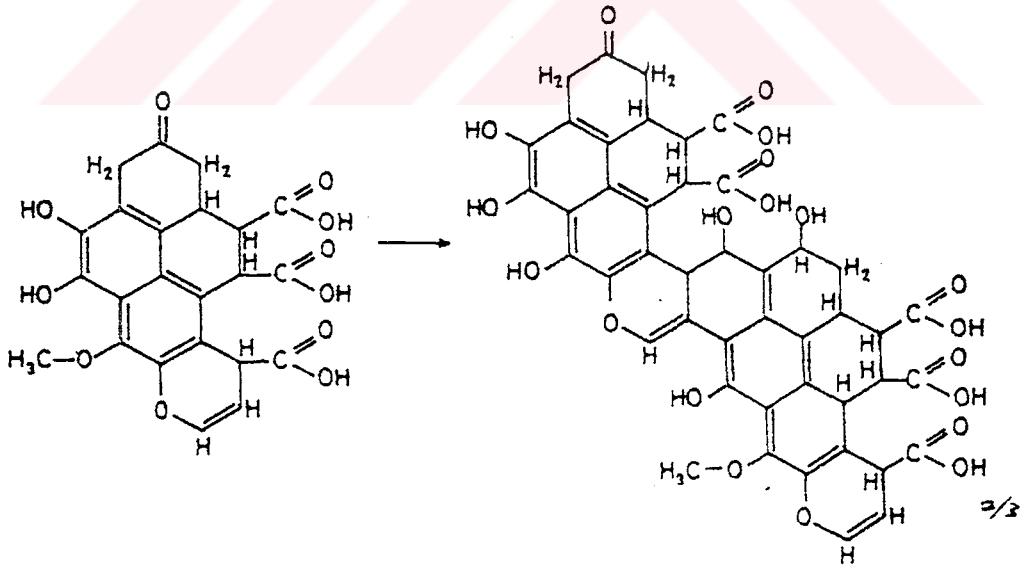
İndirgenme Tipi	Makromoleküldeki Olası Kaynağı			
$(CH_3O)_m - \text{C}_6\text{H}_4 - (CO_2H)_n$ Benzenkarboksilik asitler	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - (CH_2)_m -$	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - CO - C -$	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - CO_2^-$	
	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - O^-$	
	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$		
Oksalik asit Malonik asit Süksinik asit	$\text{C}_6\text{H}_4 - (CH_2)_m - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	Karbohidratlar $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-$ $-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_2-C(=O)-$
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 - (CO_2H)_n$ Furonkarboksilik asit	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$R_n - \text{C}_6\text{H}_4 - (CH_2)_m -$	
$\text{C}_6\text{H}_4 - (CO_2H)_n$ Karboksifenilgliksilik asitler	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 -$	ve izomerleri
CO_2 Karbondioksit	Karbohidratlar	Fenoller	Kinonlar ve diğerleri	

2.7. Hümik Asitin Yapısı ve Bileşimi

Azot içeriği fazla olan hümik asitler koyu renkli azot bileşimi az olanları ise açık renkli hümik asit şeklinde sınıflandırılmıştır.

Doğada, her iki tür asit az veya çok görüldüğü halde koyu hümik asit (kahverengi hümik asit) siyah kömür, yüksek bataklıklarda, perhümik iklimlerde buna karşın açık renkli hümik asit bozkır, step ve kalker açısından zengin bataklıklarda bulunur.

Hümik asit, kolloidal ve polimerik bir yapıya sahiptir. Saf ve elektrolit içermeyen suda, gerçek bir çözünme göstermeyip dispers halde çözünürler. Alkali çözeltilerde, ise koyu kahverengi renkte çözünmektedirler. Şekil 2.8 'de hümik asit monomeri ve molekülü görülmektedir.



ŞEKİL: 2.8. Hümik Asit Monomeri ve Molekülü [19]

Doğal ve taze hümik asit su adsorplar ve bir kısmını reversibl olarak geri verir. Akıcılığı dolayısıyla topraktaki suyu tanzim eder. Topokimyasal ve permupidik karakteri nedeniyle toprak bileşimi için önem taşır. Az miktardaki konsantrasyonu bitkilerin büyüme hızını etkiler.

Hümik asitin, yapı formülü henüz kimyasal olarak bulunamamıştır. Bu da araştırmalarda pek çok güçlükler getirmektedir. Hümik asitin bileşimi çalışma sırasında hemen değişmektedir. Kantitatif analizlerde dikkati gerektiren önemli bir husus lignin tabiatındaki materyallerin, çok kolay olarak hümik asite geçiş sağlayabilmesidir. Hümik asit, C,H,O ve N dışında S ve P içerir. Bileşimi, elde edilme şekillerine ve kömürleşme derecesine bağlıdır [1].

Hümik asit ve metal humatları, 4 civarındaki düşük pH'larda çözünmeyen katılardır ve rafinatlardan filtrasyon ve sedimentasyon yoluyla elde edilirler. Hümik asitin eldesinin ucuz olması nedeniyle katı metal humatları yakılabilir veya indirgen koşullarda gaz geçirilerek redüktif koşullarda küllerinden tekrar metal elde edilebilir. Böylece iyon değiştirici reçineler için kullanılan pahalı rejeneran maddelerin gereksinimi ortadan kalkar [9].

2.7.1. Hümik Asit Kavramı İle İlgili Görüşler

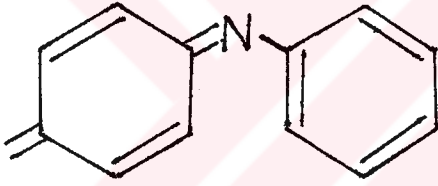
Orhan Kural'ın (1) çalışmasında çeşitli bilim adamlarının yaptıkları incelemeler ve görüşleri doğrultusunda hümik asit kavramına ilişkin bilgiler şu şekilde özetlenmiştir:

Beutelspacher: Elektron mikroskopu ile yaptığı ölçmelerde hümik asitleri küre şeklinde tanımlamış ve küresel kolloidler grubuna sokmuştur.

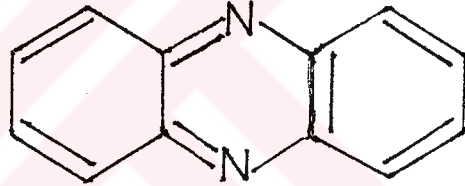
Thiele: Hümik asitlerin, poliiyonlardan ve bunların mikroyapı elemanlarından meydana geldiğini ileri sürmüştür. Bu mikroyapı elemanı, çekirdek, köprü ve reaktif grubundan ibarettir. Çekirdeğin en çok altılı halkalardan meydana gelmiş olduğunu ilk kez Eller ve Erdmann ortaya atmıştır.

Ziechmann ve Kononva tarafından kızılötesiyle yapılan analizler hümik asitlerin aromatik bileşikler olduğunu, yüksek polimerleşme gösterdiğini ortaya koymuştur.

İndol gruplarının varlığını ise Flaig ispatlamıştır. Burada azot, heterosiklik olarak bağlanmıştır. Buna hümik azotu denir. Azot köprüleri $-NH$ ve $-N=$ şeklinde açık olabildiği gibi çift köprü şeklinde de olabilir.



Açık fenazin halkası



Kapalı fenazin halkası

Çekirdeklerin doğrudan doğruya birbirlerine bağlanması da mümkündür. Hümik asitler de iki aromatik çekirdek arasında bir alifatik bileşiğe ait zincirin köprü ödevi görebileceği, Scheffer tarafından ileri sürülmüş, Kononova kızılötesi ile yaptığı analizlerde bu fikri doğrulamıştır. Buna karşılık Flaig ve Ploetz bu alifatik köprülerin bir parçalanma ürünü olduğunu, aslında karbon bağları ile oluşmuş hümik maddelerin herhangi bir noktadan kopması sonucu ortaya çıktığını ileri sürmüşlerdir. Hümik maddeler, asit karakterindedir. Asit özelliği, önemli fonksiyonel gruplar olan karboksil ($-COOH$) ve hidroksil ($-OH$) gruplarından kaynaklanmaktadır. Bunların dışında karbonil ($>C=O$), metoksil ($-O-CH_3$) ve amino grupları da bulunmaktadır. Macaristan'da yapılan ayrı

bir çalışmada, turbolardan elde edilen hümik asitlerin zayıf dihidro asitler olduğu belirtilmiştir.

Wagner:Kızılötesiyle yaptığı analizler sonucu 390 mekg/100 g karboksil ve 290 mekg/100 g hidroksil grupları tespit etmiştir. Metoksil gruplarının miktarı ortalama olarak % 2 kadardır. Kasaka'ya göre hüminleşme derecesi ile metoksil grupları arasında ters bir orantı vardır. ekirdeğe bağlı olan metoksil grupları, polimerizasyon eğilimini azaltır. Reaktif gruplardan amino azotu, nadir olmakla birlikte, hümik asitlerde bulunan toplam azotun % 60-70'ni teşkil edebilirler. Genellikle, amino azotunun azalması, hümik azotunun artması demektir.

Hümik asit, kompleks bir madde olduğundan moleköl ağırlığı değişim gösterir. Ayrıca moleköl ağırlığını tayin için kullanılan yöntemle göre de farklılıklar olur. Genellikle kömürün kalitesi yükseldikçe, hümik asitlerin moleköl ağırlığı da artmaktadır. Isı arttıkça hümik asit daha fazla çözünür hale gelmektedir. pH düştükçe dekoloidal özelti oluşmaktadır [1].

BÖLÜM 3. HÜMİK MADDELERİN BAĞLANMA ŞEKİLLERİ

a)- Topraktaki mineraller ve humus arasında varolan çeşitli tipteki bağlanmaları aşağıda görüldüğü gibi dört sınıfta toplanmıştır.

1- Hümik maddeler (hümik ve fulvik asitler) toprak alkali metaller ve alkali katyonlarıyla içetkileşime girerler. İçetkileşim metal katyonları ve karboksil ile fenolik hidroksil gruplarının hidrojen iyonları arasında kimyasal bir yer değiştirme reaksiyonu karakterine sahiptir. Aynı zamanda ilgili tuzlar (humat ve fulvatlar) oluşur.

2- Hümik maddeler, alkali tuzları ve toprak alkali metalleri gibi mineral partiküllerinin yüzeyinde kolloidal durumda açığa çıkan alüminyum ve demir hidroksitle içetkileşime girerler. (Alümino ve ferrohümik gel kompleksleri)

3- Hümik asit (ve büyük olasılıkla fulvik asit) ve türevleri Van der Waals kuvvetleri ile hidrojen köprülerinin hareketleriyle minerallerin kristal örgülerinin yüzeyine taşınırlar.

4- Fulvik asit ve hümik asitin bazı şekilleri Fe, Al, Mn, Cu, Zn ve diğer bazı elementlerle kompleks ve içkompleks (intracomplex) bileşikleri oluştururlar [13].

b)- İki değerlikli katyonlar hümik asite aşağıdaki dört konfigürasyonla bağlanır:

1- Bir karboksilat ve ortofenolatın şelasyonu,

2- Ayrı moleküllerin iki karboksilatla kompleksasyonu,

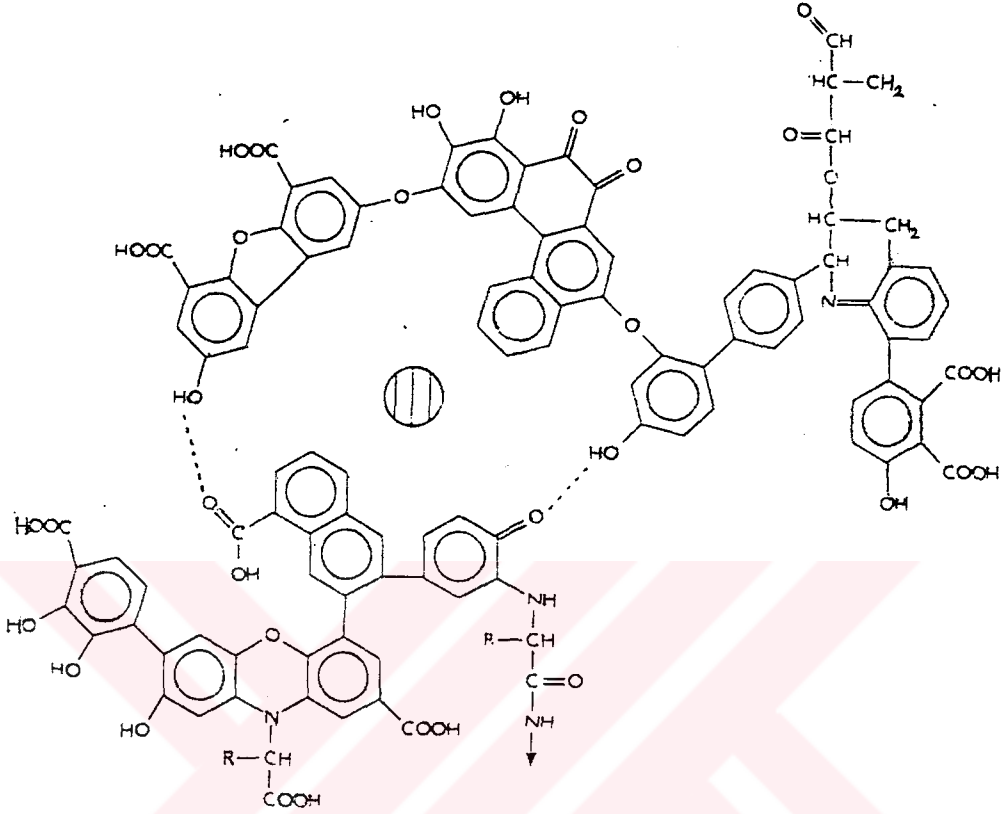
- 3- İki karboksilatın aynı molekül üzerinde şelasyonu,
- 4- Bir karboksilat ve kısmen nötrale olmuş hidroliz bileşiğinin kompleksasyonu [9].

c)- Hümik asit-hidrofobik kirletici (örneğin DDT, klorofenoksialkanoik asit ve esterleri) ilişkisi, yüzey sorpsiyonu veya kolloidal hümik fazdaki çözünmedir.

pH, kalsiyum ve iyonik kuvvetin, sudaki hümik maddelerin davranışlarına etkisi olduğu bilinmektedir. Hidrojen iyonu (H^+) ve metal iyonu konsantrasyonları yükseldikçe hümik polimerin, molekül boyutu da artmakta ve yüzeyde meydana gelen değişiklik nedeniyle sorpsiyona olan eğilim artmaktadır. Yük nötrale olduğunda veya iyonik kuvvet arttığında hümik polimer daha az hidrofilik olmaktadır. Daha az hidrofilik formdaki polimerin, hidrofobik bileşiklere daha etkin olarak bağlanacağı sonucu çıkartılmıştır. Hidrofobik organik bileşikler, polimerin yüksüz kısımlarına bağlanmaya eğilimli olacaklardır. pH ve kalsiyumun etkisi büyük olasılıkla hümik polimerinin yük nötralizasyonuna bağlıdır [20].

Gerçekte, hümik asitle birleşen organik ve inorganik maddelerin, hümik madde yapısı içindeki "boşluklarda" hapsedildiği tahmini yapılmaktadır. Şekil 3.1'de sentetik bir organik bileşikle hümik asitin içetkileşimi gösterilmiştir.

Bir hümik asitle bir organik bileşiğin içetkileşimi Şekil 3.1'de gösterildiği gibi modellenmiştir (Şekil 3.1) [21].



ŞEKİL: 3.1. Sentetik Bir Organik Bileşiğin (Üzeri Çizgili Daire) Bir Hüyük Asitle İçetkileşimi[21].

3.1. Hüyük Maddelerin Kompleks Oluşturma Mekanizmaları

Hüyük asit kompleksleri üç ayrı mekanizma üzerinden oluşmaktadır.

- 1- Metal Yer Değişirme Reaksiyonu,
- 2- Bağ Yer Değişirme Reaksiyonu,
- 3- Çift Yer Değişirme Reaksiyonu.

3.1.1. Metal Yer Değiştirme Reaksiyonu

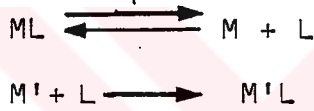
Metal yer değiştirme toplam reaksiyonu,



3 tane reaktan içerir ve iki ayrı şekilde oluşur:
Ayrılma ve katılma.

Kolaylık olması açısından protonlanmış maddeleri ve yüklerini ihmal, edilirse bu mekanizmalar aşağıdaki şekilde yazılabilir.

Ayrılma mekanizması



Katılma mekanizması



Ayrılma mekanizmasında başlangıç kompleksi dissosiyasyon olur ve metal serbest (veya protonlanmış) ara bağa girer. Birleşme mekanizmasında metal doğrudan başlangıç kompleksine hücum eder.

$$\text{Toplam reaksiyon hızı} = - \frac{d[ML]}{dt} = k[M'] [ML]$$

Toplam reaksiyonda hakim olan mekanizma, alternatif mekanizmaların hız sabitlerine olduğu kadar bağdan ayrılan metalin konsantrasyonuna da bağlıdır.

Hümk maddeler için metal-bağ etkileşmesinin yapısı gözönünde bulundurulmalıdır. Hümk maddelerin Cu(II) ile olan kompleksine ilişkin çalışmalar, toprak alkali metallerin ve Cu(II)'nin, doğal bağların aynı bölgelerine bağlanmadığını göstermektedir. Bu, büyük olasılıkla metallerin, O, N ve S gibi değişik heteroatomlara olan ilgisi nedeniyle olmaktadır.

3.1.2. Bağ Yer Değiştirme Reaksiyonu

Bağ yer değiştirme reaksiyonunun toplam stokiometri-
si ve hızı, metal yer değiştirme reaksiyonu için tanım-
lananla benzerlik göstermektedir.

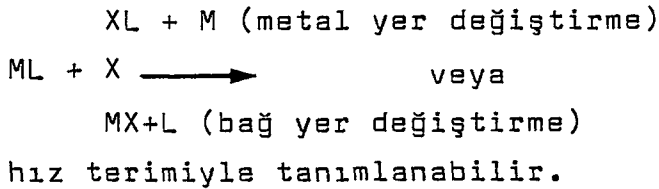


$$-d[ML]/dt = k[ML][L']$$

Ayrılma mekanizması, başlangıç kompleksinin dissosi-
asyonu ile oluşan serbest metal ile bağın reaksiyonunu
içerir. Katılma mekanizması, başlangıç kompleksine bağın
doğrudan hücumuyla üçüncü bir ara ürünün, LML', oluşumu-
nu içerir. Serbest humat konsantrasyonu, humat-Cu komp-
leksinden bağımsızdır. Metal yer değiştirme reaksiyonla-
rında olduğu gibi bağ yer değiştirmede de ayrılma hız sa-
biti, başlangıç kompleksinin kararlılık sabitiyle ilgili-
dir.

Heterojen maddeler için, bağlanma bölgeleri içinde
hareketli metalin moleküliği dağılımı önemli olabilir.
Böyle bir mekanizma, humat komplekslerinden toryumun dis-
sosiasyon hızı üzerine ön denge zamanının etkisini açık-
lamak için önerilmiştir.

Metal ve yer değiştirme reaksiyonlarının her ikisi
için de reaktanların relatif konsantrasyonu, toplam reak-
siyon hızından bağımsızdır. Bundan dolayı, başlangıç
kompleksinin, ML, bir metal ya da bağla reaksiyona girme-
siyle oluşan yer değiştirme reaksiyonunun toplam hızı



$$-d[ML]/dt = k_{\text{toplam}}[ML][X]$$

Çıkan komponentler, metal yer değiştirme için M veya bağ yer değiştirme için L, gerekenden fazla miktarda bulunur.

$$k_{\text{toplam}} = \frac{k_{\text{ayrılma}}}{[\text{çıkan bağ veya metal}]} + k_{\text{katılma}}$$

Ayrılma mekanizması, çıkan komponentlerin konsantrasyonundaki artış nedeniyle gerçekleşmez. Bu yüzden, metal veya bağ yer değiştirme reaksiyonlarında baskın olan mekanizma, relatif reaktan konsantrasyonuna ve özellikle çıkan metal ve bağın aşırı konsantrasyonuna bağlıdır.

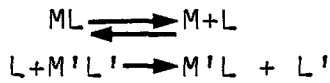
3.1.3. Çift Yer Değiştirme Reaksiyonları

Çift yer değiştirme reaksiyonları, dört adet komponentin ardışık metal ve bağ yer değiştirme reaksiyonlarını kapsar. Toplam reaksiyon,

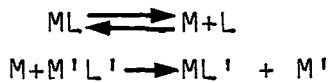


iki tip mekanizmayla ilerler; "bağ başlatmalı" ("ligand-initiated"), "metal başlatmalı" ("metal-initiated"):

Bağ başlatmalı:



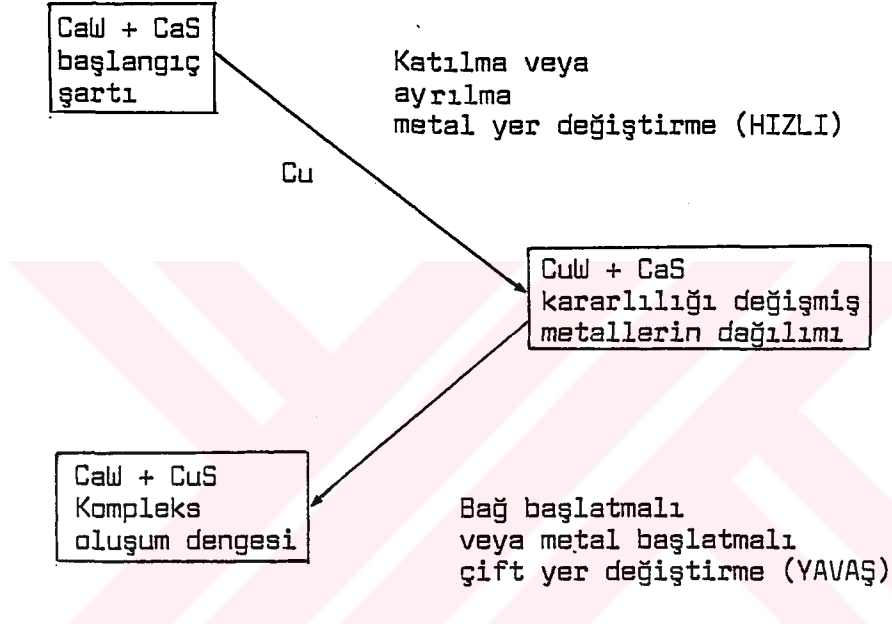
Metal başlatmalı:



Bu mekanizmaların her ikisi de ML kompleksine göre ayrılma mekanizmasıdır. Serbest ara ürün M veya L'nin

M'L' kompleksiyle olan reaksiyonuna göre ayrılma veya katılma mekanizması da olabilir

Çift yer değiştirme reaksiyonlarına, Ca'la kuvvetli bir bağ yapan S bağı ve zayıf bir bağ yapan W içeren bir karışıma Cu(II) ilavesiyle oluşan reaksiyon örnek teşkil eder (Şekil 3.2).



ŞEKİL: 3.2.Hümik Asitin Çift Yer Değiştirme Reaksiyonu Örneği [22].

Cu ilavesiyle oluşan reaksiyonun hızı, zayıf bağ Ca kompleksi için, CaW , kuvvetli bağ Ca kompleksinden, CaS daha hızlıdır. Metal ve bağ komponentlerinin dağılımı sonucu, Cu komponenti, zayıf bağa eğilim gösterir. Cu ilave edilen bir EDTA ve hümik asit karışımının reaksiyonu, Cu-humat kompleksinin oluşumuna bağlı olarak hümik asitin doğal fluoresansının kaybolmasının gözlemlenmesiyle izlenmiştir. Ca olmadığı zaman $CuEDTA$ kompleksinin oluşumunu belirleyen, humat fluoresansının kaybolması görülmemiştir. 0.01 M Ca varlığında Cu, humat bağlanma bölgeleri ve EDTA arasında yer değiştirdiğinde

fluoresansın ortaya çıkışıyla birlikte hızla kaybolması gözlemlenmiştir. Bu reaksiyon, inorganik Cu'ın, CaEDTA ile reaksiyona girdiği bir metal bağlatmalı çift yer değiştirme reaksiyonu kabul edilerek modellenendirilebilir.

Bundan dolayı, birbiriyle yarışan en az iki metal ve bağ içeren sistemlerde, yavaş çift yer değiştirme reaksiyonları olasıdır [22].

BÖLÜM 4. HÜMİK MADDELERİN ÇEVRESEL ETKİLERİ

4.1. Dezenfeksiyonla Hümik Madde Arasındaki İlişki

4.1.1. Klorlama

Hümik maddeler, yüzey sularında tek başlarına zararsız olmasına rağmen doğal olarak oluşan bu organik maddeler, suların dezenfeksiyon amacıyla klorlanması sonucunda toksik ve kanserojen maddelerin oluşumunda önemli rol oynarlar [23].

1974'de klorlamanın bir sonucu olarak içme suyunda trihalometan oluşumuna rastlanmıştır. USEPA (U.S.Environmental Protection Agency) tarafından içme suyundaki toplam trihalometanın (TTHM) maksimum kirlilik seviyesi (MCL) 29 Kasım 1979 tarihinde 0.10 mg/L olarak belirlenmiştir [24].

Hümik maddelerin klorlanmasıyla oluşan organik halojen tuzlarının kimyasal temeli henüz anlaşılmamıştır. Sudaki hümik maddelerin karboksil, fenol, alkol ve metoksil grupları ile aldehit ve ketonlarla birlikte bir aromatik karaktere sahip olduğu düşünülmüştür. Bileşik modeli üzerine yapılan çalışmalardan fenol gibi aktif aromatik yapıların, özellikle klorla reaksiyona girerek klorlu yan ürünlerden önemli miktarda oluşturdukları bilinmektedir. Sudaki hümik maddelerdeki rezorsinol yapının renkli sulardaki trihalometan (THM) oluşumunda başlıca rolü oynadığı öne sürülmüştür. Rezorsinol türevleri ve hümik asitin büyük molekül ağırlığındaki yan ürünlerindeki benzerlikler bu hipotezin doğruluğunu ispatlamaktadır.

Çoğu klorinasyon yan ürünü, nükleofilik dehalojenasyona bağlıdır. Azot bileşiklerinin, klorinasyona bağlı olarak oldukça hareketli N-kloroorganikler oluşturduğu bilinmektedir. N-kloroorganikler, indirgeme ajanlarının ilavesiyle dehalojenasyona uğrarlar [25].

Yüzey sularının klorlanması sonucu oluşan klorlu organik bileşiklerin başlıcası kanserojen olarak bilinen ve uçucu olan kloroformdur.

Başlıca uçucu olmayan klorlu ürün trikloroasetik asit(TCAA) olarak belirlenmiştir. Uçucu olmayan klorlu organikler mutajenik aktiviteyi arttırmaktadır. TCAA'nın toksik etkileri de bilinmektedir. Diğer uçucu olmayan klorinasyon yan ürünleri dikloroasetik asit (DCAA) ve kloral hidrattır [23].

Uçucu klorinasyon yan ürünlerinin başlıcaları halo-
ketonlar (1,1,1-trikloroaseton veya TCAC) ve haloaseto-
nitrillerdir (dikloroasetonitril veya DCAN). Ayrıca dü-
şük miktarda olan MX (3-kloro-4-diklorometil-5-hidroksi-
2-(5-H)-furanon) klorlu suların toplam mutajenliğini art-
tıran diğer yan ürünlerden biridir (Tablo 4.1) [25].

TABLO: 4.1. Bir Hümk Asidin (Fluka) Klorinasyon Yan Ürünleri [26].

Kloroform
Trikloroasetonitril
Bromodiklorometan
Dikloroasetonitril
1,1-dikloro-2-propanon
3,3-dikloro-2-butanon
Dibromoklorometan
3,3-dikloropropenal
Dikloropropennitril
1,1-dikloro-2-butanon
Bromokloroasetonitril
1,1,1-trikloro-2-propanon
2,2-dikloro-3-pentanon
Trikloropropennitril
Bromoform
1,1,1-trikloro-2-butanon
Heksakloroetan
Pentakloropropen
1,1,1,3,3-pentakloropropanon
Tetraklorotiofen
Bromotriklorotiofen
Tetrabromotiofen
Tetraklorosiklopropen
Pentakloro-3-buten-2-on
Heksaklorosiklopentadien
Bromodiklorofenol, asetat ester
Tribromofenol, asetat ester
Diklorodihidroksibenzen, diasetat ester
Dibromodihidroksibenzen, diasetat ester
Triklorodihidroksibenzen, diasetat ester

4.1.1.1. Trihalometanlar

4.1.1.1.1. Genel Görünüş

Bazı organik bileşiklerin sudaki klorla olan reaksiyonu bazı koşullarda bir grup tek karbonlu substitüe halojenli bileşikler üretmektedir. Bu bileşikler meta- nın türevleri olarak isimlendirilmektedir.

Trihalometanlar CHX_3 genel formülünde tek karbonlu bileşiklerdir. X, flor, klor, brom, iyod ve bunların kombinasyonu olabilir (Tablo 4.2)[24].

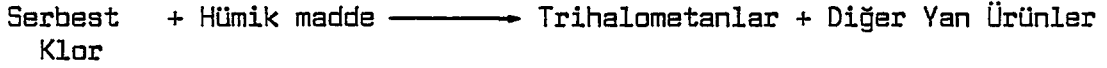
TABLO: 4.2. Trihalometanların Yapısal Formülleri ve İsimleri [24].

1. $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Triklorometan (kloroform) CHCl_3	6. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Bromokloroiodometan CHClBrI
2. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Bromodiklorometan CHBrCl_2	7. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Klorodiiyodometan CHClI_2
3. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Dibromoklorometan CHBr_2Cl	8. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Dibromiodometan CHBr_2I
4. $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	Tribromometan (Bromoform) CHBr_3	9. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{I} \end{array}$	Bromodiyodometan CHBrI_2
5. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Dikloroiodometan (CHCl_2I)	10. $\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{I} \end{array}$	Triiyodometan (İyodoform) CHI_3

4.1.1.1.2. Genel Mekanizma

İçme suyunun klorlanması sırasında trihalometan oluşumu, sulu halojen bileşiklerinin karmaşık bir mekanizmayla doğal humik maddelerle birleşmesiyle oluşur.

Trihalometanların genel oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:



Bu reaksiyonu etkileyen faktörler: zaman, sıcaklık, brom ve iyot konsantrasyonu, pH, reaktanın özellikleri ve konsantrasyonu, klor dozu ve tipidir [24].

4.1.1.1.3. Su

Çalışmalar, belli bir klor dozunda trihalometan oluşum oranının yüksek hümik asit konsantrasyonunda, yüksek sıcaklıkta ve yüksek pH'ta arttığını belirtmektedir.

Serbest klor atığı bulunduğu taktirde dağıtım sisteminde trihalometan oluşumunun gerçekleştiği gösterilmiştir.

Literatürde, bromodiklorometan, klorodibromametan veya bromoformun oluşumu hakkında herhangi bir bilgi yoktur[11]

4.1.1.1.4. Hava

Kloroform kırsal atmosferde 100-180 ng/m³ arasında bulunmuştur. Kloroformun, herhangi bir yerleşim yerindeki maksimum seviyesinin <0.05'ten 73.5 µg/m³'e kadar değiştiği gözlenmiştir. Kuzey ve güney yarımkürelerdeki sit alanlarının yeryüzü seviyesinde kloroformun atmosferik konsantrasyonu sırasıyla 130 ng/m³ ve 15 ng/m³'tür[11].

4.1.1.1.5. Yiyecekler

1973'te İngiltere'de yiyecek maddelerinde çeşitli konsantrasyonlarda kloroform bulunmuştur: Süt ürünleri, 1.4-33 mg/kg; et, 1-4 mg/kg; sıvı ve katı yağlar,

2-10 mg/kg; şeker pancarı, 0.4-18 mg/kg; sebze ve meyveler, 2-18 mg/kg[11].

4.1.1.1.6. Metabolizma

13.2-31.8 g/m³ konsantrasyonunda kloroform içeren bir havanın 3-10 dk solunması % 73 absorpsiyonla sonuçlanır.

Solunan kloroform hızla kan akışına girer ve hücrelere taşınır. Farelerde vücuttaki yağların önemli birer kloroform deposu olduğu bulunmuştur. Ayrıca beyin, akciğer, böbrek, kaslar ve kanda da eser miktarda kloroforma rastlanmıştır. Kloroform metabolizması karaciğerde gerçekleşir. Yapılan çalışmalar yağ depolarından karaciğere radyoaktivitenin kademeli olarak transfer olduğunu göstermiştir. Kloroform insan plasentası engelini aşabilmektedir. Çünkü plasentadaki kanda bulunan kloroform konsantrasyonu anne kanındakinden daha fazla bulunmuştur.

İnsanlarda % 50.6'ya kadar ağızdan alınan dozlarda (7 mg/kg vücut ağırlığı) CO₂'e metabolize olur. Fakat solunan kloroformun % 68.3'ü değişmeden kalmaktadır. Karaciğer ve akciğerlerden ilk geçişi sırasında absorbe olan kloroformun çoğu elimine olur. Vücudun geri kalan bölümünün genel dolaşımında 500 mg'lık dozun sadece % 50-65'i bulunmuştur. Kloroform metabolitlerinin başlıcaları akciğerlerden CO₂ olarak veya böbreklerden inorganik klor olarak vücuttan dışarı atılır[11].

4.1.1.1.7. Sağlık Etkileri

4.1.1.1.7.1. Zehirlilik

Kloroformun, içme suyundaki en baskın trihalometan olması nedeniyle çalışmalar bu madde üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Diğer trihalometanlar da kloroforma benzer

toksik etkiler göstermektedir.

Kloroform bir merkezi sinir sistemi (CNS) depressanıdır. Ayrıca karaciğer ve böbrek fonksiyonlarını da etkilemektedir. Zehirlenmede, kloroformun başlıca etkisi bilinç kaybını izleyen koma ve ölümdür. 24-48 saat sonra böbrekte, 2-5 gün sonra karaciğerde hasar belirlenmiştir. Bundan dolayı, anestezi kloroformunun alınışından birkaç gün sonra zehirlenme semptomları açığa çıkabilir.

İnsan için ölümcül doz, 70 kg'lık bir insan için 44g veya 630 mg/kg vücut ağırlığıdır.

Bromoformun, kloroforma benzer toksik semptomlar ürettiği kabul edilmiştir. Diğer trihalometanların toksik etkileri hakkında çok az bilgi vardır. Bromoformun kabul edilebilir maksimum dozu 100 mg/kg vücut ağırlığıdır [11].

4.1.1.1.7.2. Kanserojenlik

Sıçan ve farelerin, relatif olarak yüksek dozlarda (100 ile 133 mg/kg) ve uzun süreli kloroforma maruz bırakılmalarına bağlı olarak onkolojik etkilerin varlığı kanıtlanmıştır. Bu hayvanlardaki metabolik yapının nitelik olarak insandakine benzer olması nedeniyle, kloroformun insanlar için kanser yapıcı olabileceği sanılmaktadır. Yaygın çalışmalar, insanlar için risk olduğu tahmininde bulunmaktadır [11].

4.1.1.1.7.3. Epidemioloji

Çeşitli araştırmalar bazı kanser türleriyle pozitif ilişkiler bulmasına rağmen insan epidemiolojisi açısından kesin kanıt yoktur. Yaygın metodların çeşitli sınırlamaları, su kalitesine ait verilerin eldesindeki zorluklar ve kişisel çalışmalardaki sorunlar yüzünden içme suyundaki

kirleticiler ve kanserden ölüm ya da hastalıklar arasında bir ilişkinin var olduğuna dair net bir sonuç elde edilememektedir. Yine de topluca gözden geçirildiğinde içme suyundaki konstitüentler ve kanserden ölüm arasında nedensel bir ilişki olduğunu belirten pozitif bulgular ve sağlık riskinin ortaya çıkması hipotezine dayanarak epidemiyolojik çalışmalar yeterli kanıt sağlamaktadır[11].

4.1.2. Ozonlama

Son yıllarda, su dezenfeksiyonda klora alternatif olarak ozon kullanılması önem kazanmıştır. Kullanımının başlıca nedeni, su kaynaklarında doğal olarak oluşan ve kirletici organik maddelerin klorla reaksiyonu sonucu meydana gelen trihalometanların ve kloroorganik bileşiklerin elimine edilmesi ihtiyacıdır. Ozon, hem biosit hem de içilebilir sudaki zor indirgenen maddeleri indirgeyici olarak kullanılmaktadır (Örneğin nitrit, amonyak).

Ozon, etkin bir biosit olmasına rağmen klora göre daha az toksik yan ürünler üretmektedir. Ayrıca mutajenik aktiviteye sahip olduğu da tesbit edilmiştir. Yine de, klor kullanımında olduğu gibi ozon, dağıtım sistemine giren suda oksidan artığı bırakmadığı için kullanımı, su kalitesini elde etmede sorun yaratmaktadır. Su dağıtım sisteminden geçerken biyolojik kirleticilerin yeniden büyümesi ve böylece dezenfeksiyon etkinliğinde azalma olabilmektedir.

Sulardaki hümitik maddelerin ozonlanması sonucu suda bulunabilecek bileşikler Tablo 4.3'de görülmektedir.

TABLO: 4.3. Sulardaki Hümk Maddelerin Ozonlanması Sonucu Suda Bulunabilecek Bileşikler [27]

Ozonlamadan Önce ve Sonra Belirlenen Bileşenler	Ozonlanmamış Hümk Asitte Belirlenen Bileşenler
C ₃ - alkilbenzen	Benzonitril
C ₃ - alkilfuran-2,5-dion (metil,etil)	C ₃ -alkilbenzen
n- Heptanoik asit	2,3-Dihidroinden
n- Oktanoik asit	C ₂ -alkilfurandion(dimetil)
Benzen-1,2-dikarboksilik asit	C ₄ -alkilbenzen
Benzoik asit +n-nonanoik asit	Metil-2,3-dihidroinden
n-Dekanoik asit	4-Hidroksibenzofenon
4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit(vanilin)	Naftalen
4-Hidroksi-3-Metoksiasetofenon(asetovanilon)	2-Etilheksanoik asit
4-Hidroksibenzaldehid	1-Metilnaftalen
n-Dodekanoik asit	2-Metilnaftalen
4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehid(siringaldehid)	Dihidrobenezofuran
n-Tetradekanoik asit	Dimetilnaftalen
4-Hidroksi-3-metoksibenzoik asit(vanilik asit)	Vanilin(3-metoksi-4-asetooksibenzaldehid)
n-Pentadekanoik asit	4-Hidroksiasetofenon
4,4'-Diklorobenzofenon	Naftalenol
Alkanal(C ₁₇ /C ₁₈)	Sadece Ozonlanmış Hümk Asitte Belirlenen Bileşenler
n-Heksadekanoik asit + (4-klorofenil)feniletanoik asit	
(ClC ₆ H ₄) ₂ CH(DDT)	Metil alkanoat (C ₆)
2,2-Di(4-klorofenil)dikloroetan	n-Nonanal
(p,p-DDD)	C ₂ -alkiltetrahidrofuran
(ClC ₆ H ₄) ₂ CH-(DDT)	Alkanal
2,2-Di(4-klorofenil)trikloroetan	2-Oksopentanoik asit
(p,p-DDT)	Vanilin
(ClC ₆ H ₄) ₂ CH-(DDT)	Tetrahidrofurandikarboksilik asit
Fenanti-1,2-dikarboksilik asit	

Ozonlamanın, toplam organiklerin ağırlıkça <%10' nu teşkil eden uçucuların üzerinde oldukça küçük bir etkisi vardır.

Hümik maddenin, su sistemlerindeki küçük molekülleri tutabilme yeteneğine sahip olduğu görülmektedir. Bu ilişki, içme suyundaki toksik maddenin imkan dahilinde taşınmasında önemli bir faktördür. Bu, hümik asitteki DDT ve DDD'nin varlığıyla açıkça görülmektedir. Bu maddelerin ozonlamadan sonra da hiç değişmeden kalması ozonun bulk hümik maddenin yapısına etki etmediğini göstermektedir. Buna göre ozon yardımıyla hümik asitin tamamen indirgenmesi olası değildir. Oysa klorlama sonrasında yapılan analizlerde uçucu fraksiyonda klorlu ve klorlu olmayan n-alifatik asitler, substitüe aromatik asitler bulunmuştur [27].

4.2. Renk

Sudaki renk esas olarak doğal olarak oluşan organik maddelerin bozunmasıyla oluşan kompleks organik bileşiklerden kaynaklanmaktadır. İçme suyundaki renk etkisi genellikle estetikdir. Sağlığa olan etkisi de hissedilir ölçüdedir.

Çoğu insan, bir bardak sudaki 15 TCU'nun (gerçek renk birimi) üstündeki renk seviyesini farkedemez. Klorlamaya bağlı olarak fazla rengin giderilmesi, trihalometan oluşumunu azaltacaktır. Klorlu organiklere bağlı olan tat da azalacaktır. İçme suyundaki rengin sınırlandırılması, hümik madde tarafından adsorbe edilen veya kompleks oluşturan istenmeyen maddelerin konsantrasyonunu da sınırlandırır.

1962 yılında içme suyu standartları, sudaki rengin platin-kobalt ölçeğine göre 15 TCU'dan az olması gerektiğini bildirmişlerdir [11].

4.2.1. Rengin Kaynağı

İçme suyundaki rengin ortaya çıkışı normal beyaz ışığın çeşitli dalga boylarında absorpsiyonu, renkli maddelerin varlığı ve asılı halde bulunan partiküllerin sebep olduğu ışık saçınımı nedeniyledir. Asılı halde bulunan madde içeren suda ölçülen renk "görünür renk" olarak tanımlanmıştır. Su örneklerindeki "gerçek renk" partiküllerinin santrifüjleme veya filtrasyonla giderilmesi sonucunda gerçek çözeltideki hümik maddelere bağlı olarak oluşan renk şeklinde ölçülmüştür. Genelde, belli bir su örneğinin gerçek rengi esasen görünür renkten daha azdır. pH, hem renge neden olan kolloidlerin partikül boyutuna hem de rengin yoğunluğuna etki eder [11].

4.2.2. Rengin Giderilmesi

Suyun renginin giderilmesinde, koagülasyon ve filtrasyona ilave olarak kimyasal oksidasyon uygulanması en etkin yollardan biridir [11].

4.2.3. Sağlık Etkileri

Doğal organik renk bileşenleri üzerine yapılan toksisite çalışmalarında 1000 mg/kg vücut ağırlığı dozunda fulvik asit verilen deneklerde bu doz seviyesinde ölüme rastlanmamıştır. Yine de farelerde kilo alma hızının düştüğü görülmüştür. Bazı böbrek enzim konsantrasyonlarında da ufak değişiklikler tespit edilmiştir. Bilim adamları litresi başına 2.5 mg hümik asit içeren içme suyunun insan tüketimi için güvenli olacağı sonucuna varmışlardır.

Demir, kurşun, baryum, gümüş, bakır ve çinkonun memelilerdeki akut zehirlilik etkisi, aslında damardan enjeksiyonla humat kompleksleri şeklinde verildiğinde

artmasına rağmen ağız yoluyla alınan kurşun humat, kurşun asetatından en az % 60 daha az toksiktir. Hümik asit varlığında bağırsaklara giren iyonik madde (kalsiyum, magnezyum, demir, mangan, çinko ve sülfat) miktarında % 50'den % 100'e kadar varan artışlar bulunmuştur. Toksik organik maddelerin humat komplekslerinin biyolojik olarak memelilerdeki etkileri hakkında hiçbir bilgi yoktur [27].

4.2.4. Diğer Hususlar

Sulardaki yaşama suyun renginin etkisi, esas olarak ışık penetrasyonunu (nüfuzunu) azaltmak ve dolayısıyla fitoplanktan fotosentezini azaltarak sudaki ince damarlı bitkilerin büyüme alanını sınırlandırmaktır.

Bitki hayatı için gerekli ışık temini, hem dalga boylarının yoğunluğuna hem de etkinliğine bağlıdır.

Genelde, fotosentez oranı, gelen ışığın yoğunluğuna bağlı olarak artar [28].

4.3. Tat ve Koku

Çözünmüş hümik maddeler, içme suyunda toprağımsı bir tada ve kokuya neden olurlar. Sudaki yüksek konsantrasyondaki renk ve türbidite çok sık olarak spesifik olmayan tat (ve koku) problemleriyle birlikte görülür.

Tadın keskinliği, sıcaklığa ve sıcaklıktan etkilenen tadın, tada sebep olan spesifik maddenin bir fonksiyonu olma derecesine bağlıdır. Kötü tad metabolitleri üreten bazı mikroorganizmaların büyüme hızı yüksek sıcaklıkla artmaktadır. Bu aynı zamanda kötü tatlı korozyon ürünlerinin oluşum hızıdır. Oluşan bu mikroorganizmalar sudaki kokudan direkt olarak sorumludur [11].

4.4. Türbidite

Sudaki türbiditeye, kil,kum,kolloidal organik partiküller, plankton ve diğer mikroskopik organizmalar gibi asılı halde bulunan maddelerin varlığı sebep olur. Türbidite, su numunelerinin bazı ışık saçınım ve ışık absorblama özelliklerinin ifadesidir [11].

4.4.1. Türbiditenin Diğer Su Kalitesi Parametreleriyle Olan İlişkisi

Hümik maddelerin kolloidal fraksiyonuna bağlı olarak oluşan renk, kolloidal partiküllerin sudaki rengin artmasına yolaçtığıının kanıtıdır. Gerçek renk, türbiditenin ortadan kaldırıldığı renk olarak tanımlanır.

Türbiditenin varlığı, içme suyunun mikrobiyolojik kalitesine etki eder. Sudaki bakteri ve virüslerin tespiti türbidite varlığında kompleks hale gelir.

Partikül halindeki maddeler, bakteri ve virüsleri dezenfeksiyonunun etkisinden korurlar. Hepatit A virüsüne karşı korunmak için suyun klorlamaya ilaveten koagülasyon ve filtrasyonla içmek için güvenli hale getirilebileceği, buna karşın ultraviyole ışıkla yapılan dezenfeksiyonda sudaki kil ve hümik asitin bu virüsü koruduğu gösterilmiştir.

Çok yüksek türbiditeye sahip klorlu suların tüketimi sağlık açısından risk teşkil etmektedir.

Türbiditeyi meydana getiren bazı metal komplekslerinin dayanıklılığı, doğal sudaki nadir metallerin analitik ölçümünde yanlış hesaplamalara neden olmaktadır.

Organik moleküller de, doğal organik maddeler tarafından adsorplanır. 2,4-D,Paraquat ve Diquat gibi bitki öldürücüler kil-hümik asit partikülleri üzerinde adsorbe olurlar. Adsorpsiyon, hümik maddedeki metal katyonları varlığından büyük ölçüde etkilenir. Bundan dolayı, türbiditenin varlığı, su örneklerindeki biosidlerin tespiti-
tine de yarar[11].

4.4.2. Sağlık Etkileri

Sudaki yüksek türbidite, kirlenme, aşınma ve diğer dağıtım sorunlarına yolaçar. Sonuç olarak, türbiditenin aşırısı, mikroorganizmaları dezenfeksiyonun etkisinden korur, sudaki bakterilerin büyümesini hızlandırır ve belirgin bir klor ihtiyacı gösterir. Sağlıklı içme suyu üretiminde, klor dezenfektan olarak kullanıldığında türbiditenin düşük tutulması (tercihen 1 NTU'nun altında) hayati önem taşır (NTU=nefelometrik türbidite birimi) [11].

BÖLÜM 5. HÜMİK ASİTİN ANALİTİK TAYİN YÖNTEMLERİYLE SAPTANMASI

5.1. UV Absorpsiyon İle Hümik Asitin Saptanması

Su örneği süzülür. Gerekirse bir katyon değiştirici yardımıyla ağır metallere arındırılır (örneğin Lewatit S 100). 300 nm'de absorban değerleri okunur. Aşağıdaki absorban değerleri 20 mm quartz küvette Zeiss Opton cihazıyla sudaki hümik asit çözeltilerinden elde edilmiştir (Tablo 5.1) [29].

TABLO: 5.1. Sudaki Hümik Asit Çözeltilerinin 300 nm'deki Absorban Değerleri [29].

mg Hümik asit/L	Absorban
0.45	0.012
0.91	0.028
1.82	0.055
3.64	0.115
7.28	0.225
14.57	0.453

5.2. Kurşun Nitratla Gravimetrik Saptanması

Su örneği kuruluğa kadar buharlaştırılır içine 5ml su katılır, süzülür: Çözünmeyen kısımlar yıkanır. Çökelek, 3 ml 0.01 M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisiyle çöktürülür. 2 saat bekletildikten sonra çözelti dekante edilir. Çökelek, sabit tartımlı cam vakum mikrofiltresinde toplanır, 2 ml suyla iki kere yıkanır, 105⁰'de kurutulur ve tartılır.

Kurşun içeriğini belirlemek için, kurşun humat, 5 ml doygun potasyum persülfat çözeltisiyle 10 dk kaynatılır, rengi açılan çözeltinin pH'si 0.2 N asetik asit veya Urotropinle 5-6'ya ayarlanır. Bir miktar ksilenol oranj-potasyum nitrat (1:100) karışımı ilave edilir ve menekşe renkli çözelti, limon sarısı bir renk elde edinceye kadar 0.001 M EDTA çözeltisiyle (Titriplex III) titre edilir.

1 ml 0.001 M EDTA çözeltisi = 0.21 mg Pb olarak hesap yapılır[29].

5.3. Demir (III) Klorürle Gravimetrik Saptanması

Su örneği, bir su banyosunda kuruluğa kadar buharlaştırılır, buharlaştırma kalıntısı 5 ml suyla alınır, süzülür, 2 ml suyla iki kere yıkanır, 1 ml sodyum asetat tamponu (pH=4.8) ve 0.01 M FeCl_3 çözeltisi türbidite oluşuncaya kadar ilave edilir. Çökelek, sabit tartımlı cam vakum mikrofiltresinde (12 D G 4 of Schott Co.) toplanır, 5 ml suyla yıkanır, 105° de kurutulur ve tartılır.

Kurşun içeriğini saptamak için, çökelti, sırasıyla % 1'lik NH_4OH ve % 10'luk sülfürik asitle muamele edilerek çözeltiye alınır, 5 ml doygun potasyum persülfat çözeltisiyle kuruluğa kadar buharlaştırılır, kalıntı eritilir ve kül edilir. 3x5 ml standart asetat tamponuyla (pH=4.6) alınır, 25 ml ölçeklendirilmiş şişeye aktarılır, 1 ml sodyum sülfid çözeltisi (% 5) ve 2 ml 2,2'-dipiridil çözeltisi (% 0.5) ilave edilerek suyla ölçüye tamamlanır; 30 dk sonra 522 nm'de S 53 filtreyle absorbanans okunur.

Sodyum asetat tamponu (pH=4.8): 40 seyreltik asetik asit (L başına 12 g buzlu asetik asit) + 60 ml sodyum asetat çözeltisi (L başına 27.2 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [29].

BÖLÜM 6. YAPAY HÜMİK ASİTLER

Hümik asidin oluşumu hakkında bir fikir edinebilmek için model araştırmaları yapmanın zorunlu olduğunu ortaya koyan en önemli neden, hümik asitin bugüne dek topraktan saf olarak elde edilememesidir. Tepkimelerin çok hızlı olması ve değişebilir ara ürünlerin oluşması durumu daha da zorlaştırmaktadır [1].

Polifenollerin alkali ortamda yükseltgemesiyle koyu renkli maddeler elde edilmiş ve bunların topraktan elde edilen hümik asitlere benzediği bulunmuştur. Flaig modelinde, kinoid ve hidroksilat türevlerinin yanısıra Kateşol ve hidrokinon kısımlarının varlığı ispat edilmiştir. Yapay hümik asitler, yani hümik asit benzeri maddelerin çoğu bu modelde bulunan maddelerden elde edilmiştir. Doğal ve yapay hümik asitler arasında benzerlik olmasına rağmen, tamamen aynı oldukları söylenemez. Bu benzerliğin varlığı, azotun hümik asit içerisinde ana eleman olarak bulunmadığını göstermektedir [1,15].

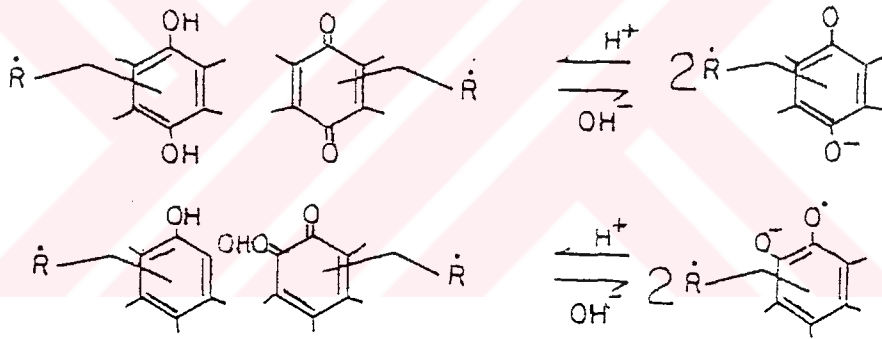
Bu araştırmalar, hümik asitlerin oluşumunda en önemli rolü radikal tepkimelerin oynadığı gerçeğini ortaya çıkartmıştır. Sadece iyonik reaksiyonlar sonucu hümik asit elde etmek olanaksızdır [1].

YAPAY HİDROKİNON HÜMİK ASİT-Yapay hümik asit benzeri maddeler hidrokinon ($C_6H_4(OH)_2$) veya diğer fenollerin alkali ortamda pH 8'de oksidatif polimerizasyonu sonucu elde edilebilir.

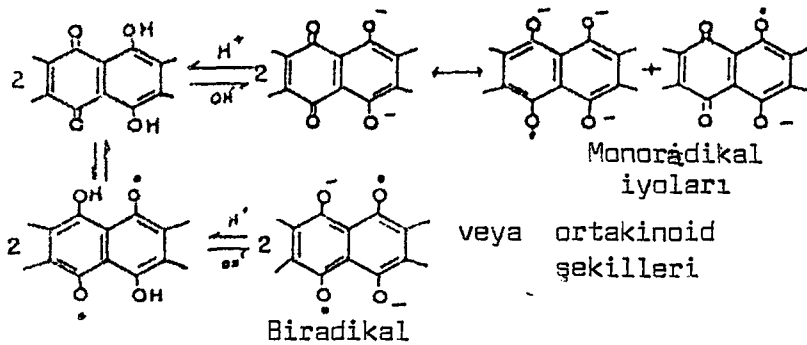
Koyu kahverengi maddeler HCl ile floküle edilir ve daha sonra dializ yoluyla inorganik komponentler ve düşük polimer maddelerden arındırılır.

Bu maddelerin infraruj spektrumu, oksidasyon ilerlediğinde absorpsiyon bandlarının sayısında büyük bir düşüş olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda frekansları da değişmektedir. Tamamen okside olmuş örneklerin spektrumu doğal hümkik asitinkine benzemekle beraber aynı değildir [30].

Şekil 6.1 ve 6.2'de hümkik asit eldesinde kullanılabilecek diğer bir fenol olan kinhidronun modeli ve hidrokinonun radikal oluşumu gösterilmektedir.



ŞEKİL: 6.1. Hümkik Asit İçin Önerilen Kinhidron Modeli; R=Varikinon radikal [15].



ŞEKİL: 6.2. Hidrokinon İçin Önerilen Radikal Oluşumu [15].

YAPAY KATEŞOL HÜMİK ASİT: Bu kateşol, çeşitli amino asitler varlığında hava oksidasyonu ile elde edilmiştir [15].

YAPAY KATEŞİN HÜMİK (CNHA): Bu bileşik 1 g kateşin ile 40 mg tirozinozonu 250 ml iki kere destile edilmiş suyla, ağzı açık bir reaktörde 24 saat karıştırdıktan sonra karışımın buharlaştırılması ve vakum etüvünde 40°C'de 48 saat ve 80°C'de 24 saat kurutulması ile elde edilir. Diğer bir yapay hümik asit (CLAT), d-trioksin, tirozin, glutamin ve glisinin çözeltilerinin her birinin % 5'i varlığında % 80 kateşolün trozinazla oksidasyonundan hazırlanmıştır. 250 ml iki kere destile edilmiş suyla, bu karışımın 1 g'na 40 mg tirozinaz eklenmiş ve 24 saat ağzı açık bir reaktörde karıştırılmıştır. Bu ürün kurutulduktan sonra CNHA olarak tanımlanmıştır [31].

BÖLÜM 7. HÜMİK ASİTİN KULLANILMA ALANLARI

Teknik açıdan hümik asit şimdiye kadar geniş çapta kullanılmamıştır. Kağıt hamuru, tabaklama ve bitki koruma maddesi, demir ve ammonyum tuzlarından dolayı odun cilası ve boya maddeleri yapımında kullanılmaktadır.

"Hüminal" ve "Biohum" adıyla humus gübre maddesi olarak da kullanılmaktadır. Hümik asitin, diazo tuzları ile muamele edilmesi sonucunda oranj kırmızı ve purpur kırmızı renkte boya maddeleri elde edilir. Kolloidal karakteri gereği hümik asit stabilizatör olarak akıcı emülsiyonlarda kullanılmaktadır.

Dolgu maddesi olarak hümik asitin lastik yapımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. [32].

Hümik preparatları, adsorpsiyon ve tampon özellikleri ile bakterileri yok edici ve damarları daraltıcı niteliğinden dolayı tıbbi amaçlar için de kullanılır. Kalsiyum humat "Hüminit" adıyla mide ilacı olarak kullanılmakta H iyonlarının Ca iyonları ile yer değiştirme si rahatlatıcı ve sakinleştirici bir etki yapmaktadır [13,32].

BÖLÜM 8. SULARDAKİ HÜMİK BİLEŞİKLERİN GİDERİLMESİ İÇİN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Günümüzde hümik maddelerin giderilmesi, su arıtma teknolojisinin en önemli hedeflerinden birisidir. Bu konuda birçok çalışmalar yapılmış ve çeşitli işlemler belirlenmiştir. Bunlar koagülasyon-flokülasyon, membran prosesleri (ters osmoz, ultrafiltrasyon), reçine, aktif alümina, GAC, jel filtrasyonu ve kil mineralleri ile adsorpsiyon olarak sınıflandırılabilir.

Son yıllara kadar üç değerlikli metal tuzlarının hümik asit ve diğer bileşiklerle olan birleşme mekanizması, çift tabakanın basıncı, kolloidlerin yüzeyindeki yüklerin nötralizasyonu ve alüminyum ile demir hidroksit floklarının üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu olarak açıklanmıştır. Yeni çalışmalar, kararlılık diyagramlarının tanınması ve kullanılmasıyla (pH'ın fonksiyonu olarak Al^{3+} 'nin konsantrasyonu) koagülasyon nötralizasyon mekanizmalarına daha kesin bir şekilde yaklaşma imkanı vermiştir. Doğada bulunan alüminyumun kompleks yapısından dolayı birçok araştırmacı, hidroliz olmuş bileşiklerin tüm yapısı ve koagülasyon-flokülasyon prosesini içeren mekanizma hakkında aynı düşüncüyü paylaşmaktadırlar [33].

Koagülasyon-flokülasyon prosesinde hızlı karıştırma ve ayırmanın ilk adımı için bir akışkan kum yatak reaktörü kullanılmıştır. Hümik maddelerin ve alüminyum koagülanın tipi ve konsantrasyonu ile pH'ın bağımsız değişkenler olduğunu gösteren ilginç deney sonuçları elde edilmiştir [34].

Çeşitli araştırmacılar, ince film polyamiddan yapılmış membranların organik karbonu % 90 oranında tuttuğunu belirtmişlerdir. Fakat eşit şartlar altında selüloz asetat membranların organik karbonu sadece % 50 oranında tuttuğu bildirilmiştir. Renk kolloidal ve molekül boyut dağılımı şeklinde sınıflandırılmıştır. Renk ile hümkik maddeleri de ierin organik karbon arasında ilişki kurulmuştur. Membranların hümkik maddeleri tutma kabiliyeti ölçülmemiştir. Olası giderilme derecesi besleme akımındaki hümkik madde tarafından sınırlandırılabilir.

Hümkik maddeleri, organik karbon, pH, klor, sıcaklık ve reaksiyon zamanının, bir fonksiyonu olarak hesaplayan bir model geliştirilmiştir. Florida'daki bir yüzey suyunu (Washington Gölü) fraksiyonlarına ayırmak için bir ultra filtre kullanılmış ve çoğu sulardaki yüksek trihalometan seviyesini oluşturan nominal molekül ağırlığı 1000'den fazla olan hümkik maddelerin koagülasyon ve magnezyum yumuşatma ile giderilememesine karşın nominal molekül ağırlığı 1000 olanların giderildiği sonucuna varılmıştır.

Membran prosesleri sulardaki organik kirleticileri giderme konusunda gelecek vadetmektedir. İçme suyunun arıtılmasında nembran proseslerinin kullanımı öncelikle maliyeti yüzünden sınırlı kalmaktadır. Membran prosesini işletme maliyetini en aza indirmek için araştırmalar yapılmıştır.

Membran prosesleri hem küçük hem de büyük su kaynağı sistemleri için çözüm olarak düşünülmektedir. Su kaynakları yüksek organik içeriğine sahip olduğunda membran kirlenmesi meydana gelir [35].

1950'li yılların sonlarından beri makro gözenekli reçinelerin gelişimi, yüzey sularından iyon değiştirme yoluyla humik asitin giderilmesinde gittikçe artan bir ilgi uyandırmıştır. Günümüzde bu amaç için değişik tipte reçineler bulmak mümkündür. Başta Lewatit olmak üzere bu prosesi geliştirmek amacıyla çalışmalara devam edilmektedir.

Almanya'da bir yüzey suyu arıtıldığında kuvvetli bazik reçinelerin zayıf bazik reçinelerden daha üstün olduğu bulunmuştur. Lewatit MP 500 A reçinesi üzerinde çalışmalar yapmış ve % 10 NaCl ve % 1 NaOH içeren çözeltinin uygun bir rejenerant olduğu bulunmuştur. Rejenerant her rejenerasyondan sonra tuz ve baz içeriğinin ayarlanmasıyla 7-8 kere kullanılabilir. Reçinenin arıtma etkinliğinin tam ölçekli bir işletmede 2 yıl boyunca sadece % 10 azaldığını gözlemlemiştir [36].

Selüloz bazlı makro gözenekli reçine ile deneyler yürütülmüştür. Bu reçine, iyi kinetiksel adsorpsiyon özelliklerine bağlı olarak yüksek bir arıtma sağlamasına karşın düşük kapasiteli olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar aşılınmış selülozların (AE2) humik asitin giderilmesinde aktif karbondan daha etkin olduğunu ve sentetik reçinelerle yarışabileceğini göstermektedir. Fulvik asit ve ticari humik asitin giderilmesinde aktif karbon ile çeşitli tipteki reçineleri mukayese edilmiş güçlü bazik reçinenin organik bileşiklerin çoğunu giderdiği, ayrıca reçinenin humik maddelerle kompleks oluşturan sülfat ve ağır metalleri de giderdiği bulunmuştur. Üçüncül atıksu arıtmasında da makro gözenekli bir reçine kullanılmıştır [36,37].

Aktif alüminyum oksitin (AA) hümik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılması konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Daha önceden ozonla okside edilen çözülmüş hümik maddelerin AA üzerinde daha iyi adsorplandığı bulunmuştur. Ozon ve ozona ek olarak hidrojen peroksit ile hümik maddelerin ön oksidasyona tabi tutularak ve tutulmadan AA'nın adsorpsiyon etkinliği, granül aktif karbon (GAC) ile mukayeseli olarak incelenmiştir. Rejenerasyon etkinliğini etkileyen faktörleri araştırmak için AA NaOH ile rejenere edilmiştir [38].

Granül aktif karbon (GAC) adsorpsiyonunda en yaygın şekilde kullanılan matematik model homojen yüzey difüzyon modelidir (HSDM). Adsorpsiyon performansının hesaplanmasında dizayn mühendisine yardımcı olmak için sabit yatak adsorplayıcı sistemler için HSDM'nin çözümleri bulunmuştur. HSDM'nin hem analitik hem de nümerik çözümleri belirlenmiştir [39].

Karbon kullanım oranlarını hesaplamak için yüksek basınç, küçük kolon tekniği kullanılmıştır. Karbonun doğal organik madde içeren suyla birlikte yüklendiğinde adsorplanması amaçlanan bileşik için kapasitenin düştüğü bulunmuştur. Bir mikrokolon ölçeklendirme prosesini incelenmiş sonuçları hesaplamak için de kütle transfer modelinin basitleştirilmiş bir versiyonu ile birlikte daha karmaşık bir model kullanılmıştır [40].

Bir araştırmacı, Norveç yüzey sularındaki hümik maddeyi jel filtrasyonu tekniğini kullanarak çeşitli jeller yardımıyla fraksiyonlarına ayırmıştır. Bu çalışmanın amacı suda bulunan değişik tipteki hümik maddeleri karakterize etmektir. Jel filtrasyonu, aynı zamanda değişik tip sulardaki hümik maddelerin molekül dağılımının hesaplanmasında da kullanılabilir. G-75 jeli, yaklaşık % 95 giderilme sağlamaktadır. Dekstran jellerle ilgili temel bir çalışma da mevcuttur [7,19].

Su ortamında dağılmış halde bulunan partiküllerin (kil mineralleri) kolloidal kararlılığı, önceleri elektrostatik itme, van der Waals çekimi, hidrasyon olayı, partiküllerin çarpışmasındaki hidrodinamik etkiler ve adsorbe olan maddelere bağlı olan kuvvetler gibi çeşitli iç kuvvetlerin birbirine olan etkileri olarak belirtilmiştir. Hümik maddelerin, minerallerin yüzeyindeki organik adsorpsiyona bağlı olarak silis partiküllerinin, kaolinit ve silisin, kaolinitin, Kaolinit, montmorillonit ve illitin, alüminyum oksit partiküllerinin, silis ve bentonitin ve goetitinin kolloidal kararlılığını arttırdığı rapor edilmiştir. Yapılan yeni çalışmalar özellikle tuzlu deniz suyu ile tatlı suyun karışmasıyla nehir ağzında oluşan koagülasyonda hümik asit tipindeki adsorbe olan organik maddelerin önemini belirtmektedirler [41,42].

Doğal su sistemlerindeki inorganik yüzeyle hümik maddelerin etkileşimi üzerine bir çok çalışma yapılmış olmasına rağmen yapay haliç ortamında hümik-kil etkileşimi ile ilgili çalışmalara çok az rastlanmaktadır. Demir ve alüminyum oksit ile adsorpsiyonun, oksit yüzeyindeki hidroksiller ve hümik maddelerin asidik fonksiyonel grupları arasında bir kompleks oluşumuyla meydana geldiğinden bahsedilmektedir. [42].

Adsorbe olabilen hümik madde hakkındaki diğer bilgiler su aratımında ozonlamanın "mikroflokülasyon" etkisinden elde edilebilir. Ozon, küçük dozlarda koagülasyon ve flokülasyondan yada hızlı filtrasyondan önce katılarak askıda katı maddenin giderme etkinliğinin artması sağlanır. Ozon bu şekilde koagülana benzer bir rol oynamaktadır fakat demir ve alüminyum tuzları ya da polimerik flokülânlar gibi artık ürün bırakmamaktadır [41].

BÖLÜM 9. ADSORBAN OLARAK KULLANILAN MADDELER HAKKINDA KISA BİLGİLER

Bu çalışmada;

a)- Yurdumuzda önemli miktarda üretilen ve endüstriyel önemi olan mısırın, değerlendirilebilen taneciklerinden geriye kalan koçanı, piring bitkisinin ise yenebilen kısmından geriye kalan kepek kısmı ile;

b)- Bentonit ve zeolit gibi yurdumuzda önemli potansiyele sahip olan doğal bileşikler ile aktif alümina adsorban olarak kullanılmıştır.

9.1. Mısır Koçanı

Mısır koçanı iç ve dış glumadan oluşmuştur. Bunlar tahıl tanelerini taşıyan odunumsu bir halka ve süngerimsi bir dokudur. Mısır koçanı öğütüldükten sonra üç ayrı fraksiyona ayrılmaktadır. Dövülmüş mısır, süngerimsi doku/kavuz ve karışım. Her bir fraksiyon çeşitli endüstriyel kullanıma sahiptir. Bu fraksiyonların özellikleri Tablo 9.1'de gösterilmiştir.

Mısır koçanının en büyük kullanımı furfural endüstrisidir. Furfural, koçanın sülfürik asitle destilasyonu sonucu elde edilmektedir. Mısır koçanının hücre duvarlarının hemiselüloz fraksiyonu (ksilan), pentoz şekerine hidroliz olmaktadır. Pentozlar, kuvvetli asitlerin sulu çözeltileriyle kaynatılırsa, su kaybına uğrayarak furfural verirler [43].

TABLO: 9.1. Mısır Koçanının Bileşimi ve Özellikleri[43]

	Mısır koçanı	Dövülmüş mısır fraksi- yonu	Süngerimsi doku/ kavuz	Karışım
Komponentler (%)				
Odunumsu halka	60	100	0	75
Kaba kavuz	34	0	85	21
Toz kavuz	4	0	10	3
Süngerimsi doku	2	0	5	1
Bileşenler (%)				
Nem	9.6	7	6	8
Selüloz	41	47	36	44
Hemiselüloz	36	37	37	37
Ksilan	30	32	30	31
Lignin	6	7	5	6
Pektin	3	3	3	3
Nişasta	0.014	0.014	0.015	0.014
Besin değerleri				
Protein, Nx6.25(%)	2.5	1.4	4.4	2.0
Yağ, eter ekstr.(%)	0.5	0.2	0.9	0.4
Ham lif (%)	32	37	29	36
Kül (%)	1.5	1.2	1.6	1.3
Serbest azot ekstratı	53.5	53	58	52.5
Toplam sindirilebilir besinler(%)	42	44	43	43
Metabolik enerji(kcal/kg)	1.537	1.604	1.536	1.573
Endüstriyel değerler				
Şeker bileşenleri(%)				
Ksiloz	22	24	21.5	23
Arabinoz	3.1	2.2	4.7	2.7
Glükoz	28	32	24	30
Mannoz	0.6	0.6	0.6	0.6
Heksuronik asit	7	7	7	7
Furfural potansiyeli(%)	20	21	20	20
Asetik asit verimi(%)	19	19	20	19
Toplam enerji(kcal/kg)	4000	4110	4160	4070
Tutuşma . sic.(°C)	205	205	205	205
Yoğunluk (g/cm ³)	15.5	28	8.5	14
Özgül ağırlık	1.4	1.3	1.6	1.4
Su absorpsiyonu	369	133	727	279
Yağ absorpsiyonu	259	100	500	198
Mohs sertliği	-	4.5	-	-

Mısır koçanı öğütölüp toz haline getirilerek plastik döşemeler, linoleum elde edildiği gibi kuru kuruya damıtma ile de asetik asit, katran ve odun kömürü elde edilmektedir. Bu kömürün damıtılması ile arabinoz ve ksiloz, ksilozun mayalanmasıyla da süt asidi, asetik asit ve alkol elde edilmektedir [44].

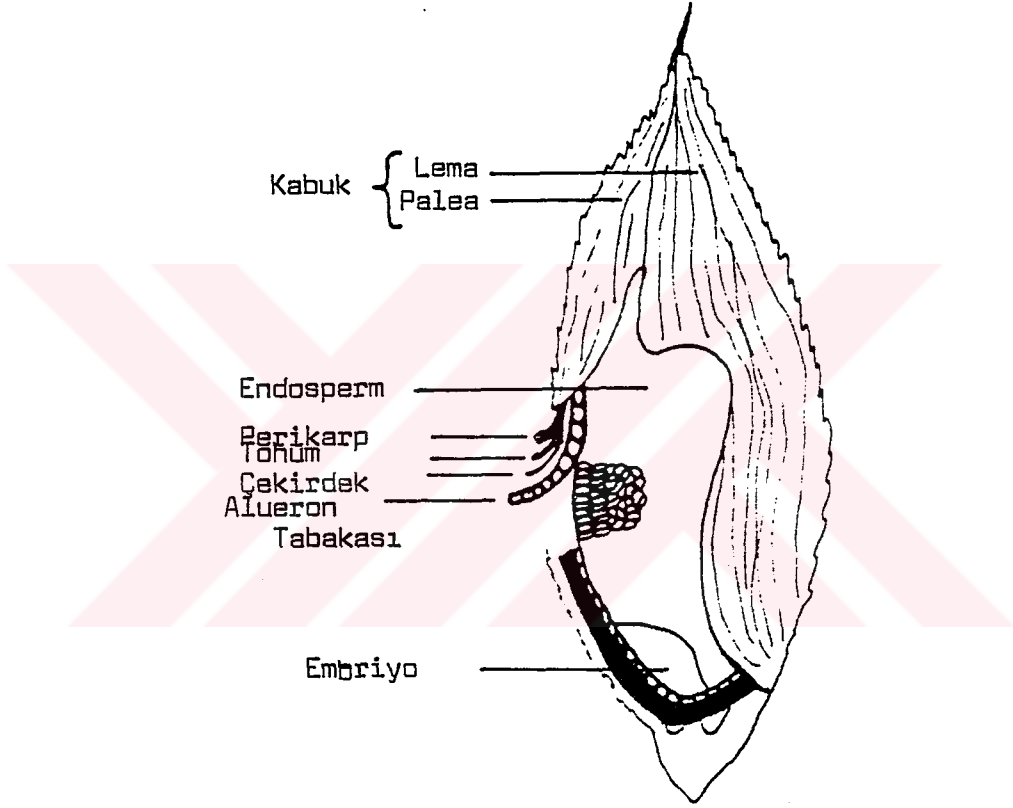
9.2. Piring Kabuğu

Piring, tahıl tanesinin koruyucu bir kabukla örtüldüğü bir hububattır. Piring tanesi, kabuk, çekirdek tabakası, embriyo ve nişastalı endospermden oluşmuştur. Çekirdek tabakası, endosperme en yakını protein, yağ, mineral ve B vitamini kompleksleri yönünden zengin olan alueron tabakası gibi altı adet tabakadan meydana gelmiştir. Tahıl tanesini sıkıca çevreleyerek bazı böceklerle karşı korunmasını sağlayan ve nem farkı oluştuğunda tane nin nem içeriğindeki hızlı değişime karşı engel oluşturan kabuk iki parçalı bir yapıdan (lemma ve palea) oluşmuştur. Hasat edildiğinde piring, % 18-20'si kabuk olan ham ya da kabuklu piring durumundadır. Kabuğundan ayrılan taneye kahverengi piring adı verilmektedir. Şekil 9.1'de bir piring tanesinin şematik kesiti görülmektedir [45,46].

Piring kabukları, özellikle A.B.D.'nin güneyinde kümeslerde hayvanları yatırmak için serilen saman ve ot yerine kullanılmaktadır. Piring kabukları, enzimatik bozunmaya karşı dayanıklı olduklarından biyokütle dönüşümü veya gübre oluşumu mümkün olmamaktadır. Buna rağmen piring kabukları, saksı çiçeklerinin toprağını havalandırmak için toprağa ilave edilmektedir [45].

Pirincin yarı kaynatma işleminde kullanın suyu ısıtmak amacıyla piring kabuklarının yakılması uzun yıllardır pratik olarak uygulanmaktadır. Buna karşın büyük miktarlarda kabuğun kontrollü olarak yakılması nispeten yeni

bir teknolojidir. Buna yakma sonucunda bilgisayar parçaları ve güneş hücreleri üretiminde kullanılmak üzere çok saf halde silisyum elde edilmektedir. Bu proses sonucu açığa çıkan ısı Arkansas'ta buhar üretimi ve piring kurutulmasında, Louisiana'da ise elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Piring kabukları, ayrıca, cilalama işleminde, el sabunlarının yapımında ve furfurol üretiminde de kullanılmaktadır [45,46].



ŞEKİL: 9.1. Bir Piring Tanesinin Şematik Kesiti [45].

9.3. Bentonit

Bentonit, volkanik orijinli camların devitrifikasyonu ve bazen de asit volkanik kayaların hidrotermal alterasyonu ile oluşmuş ve esas itibariyle montmorillonit

grubu kil minerallerini içeren iyon değiştirme özelliğine sahip, çok ince taneli, kil benzeri malzemedir.

Bentonitlerin rengi çok değişiktir. Beyaz,gri,sarı, yeşil,mavi,siyah,kahverengi,sarı,koyu pembe renklere rastlanır. Bu değişik renkler çoğunlukla montmorillonitin iğerdiği demirden ileri gelir.

Bentonitlerde bulunan esas kil minerali montmorillonittir. Bundan başka illit ve kaolinit gibi diğer kil mineralleri de bazen yüzde 50'ye varan oranlarda bulunabilmektedir.

Kil mineralleri yapıları dışında, tuttukları bazı anyon ve katyonları, sulu çözeltilerde bulunan diğer anyon ve katyonlarla değiştirme özelliğine sahiptirler. Montmorillonitten oluşan bentonitlerde bu olay belirgin olarak göröölür. Montmorillonitin idealize edilmiş olan kimyasal formölü $Al_2.Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ ise de yapıda değişiklikler göröölabilir. Yapısal tabakalar arasında su ve organik sıvılar alınabilmektedir.

Bentonitler, kendilerine özgü fiziko-kimyasal özellikleri nedeniyle, yağların renklerinin giderilmesinde, kimyasal katalizör olarak, döküm kumlarının hazırlanmasında, petrol sondaj çamurlarında cevherlerin peletlenmesinde ve diğer pek çok endüstriyel uygulamalarda (hayvan yemlerinin peletlenmesi, barajların su kaçırmaz hale getirilmesinde, mürekkep, boya ve plastiklerin üretiminde, yapıştırıcılarda, seramik üretiminde olduğu gibi) kullanılmaktadır [47].

9.4. Klinoptilolit

Klinoptilolit, çoğu sedimentlerin başlıca bileşeni ve hoylandite benzer olarak nadir bir hidrotermal mineralidir. Hoylandite nazaran yerkabuğunda daha fazla

bulunur. Klinoptilolit kimyasal bileşimi $(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{37}) \cdot 20H_2O$ şeklindedir.

Klinoptilolitler, renksiz ve tuğla kırmızısı olabilirler. Klinoptilolitlerde $Si/Al > 4$ 'tür. Su molekülleri yapıda bir değişme olmadan dışarı çıkabilirler ve zayıf bağlı olan katyonlarla değiştirilebilirler. Kristal yapılarında birbirine bağlı büyük boşluklar veya tüneller vardır. Suyunu kaybetmiş olan klinoptilolitlerin yapısına herhengi bir çözeltideki maddeler difüze olur ve atomla veya moleküller absorbe olurlar. Yapıdaki dörtyüzlüsel halkaların çapına bağlı olarak ancak belirli boyuttaki gruplar yapıya girebilir ve bir elek vazifesini görürler.

Sedimanter klinoptilolit, düşük maliyetle büyük miktarlarda elde edilebildiğinden geniş bir kullanım alanı vardır: İnşaat taşları, toprak düzenleyici, kağıt dolgu maddesi, atık su arıtılması, dehidrasyon, gaz ayrılması.

Klinoptilolit aynı zamanda ziraatta ot ilaçları ve gübreler için kimyasal taşıyıcı olarak ve radyoaktif atıksulardaki Cs ve atıksulardaki amonyağın giderilmesinde kullanılmaktadır [48].

9.5. Aktif Alümina

Aktif alümina, geniş yüzey alanı, gözenek yapısı ve yüzey kimyasının önemli rol oynadığı adsorpsiyon ve katalizde yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Önemli bir endüstriyel kullanımı, gazların ve sıvıların kurutulmasıdır. Aktif alümina, suya karşı affinitesi en fazla olan katılardan biridir. Aktif alümina, adsorpsiyon kromatografisinde de kullanım alanı bulmaktadır.

Aktif alümina tarafından kurutulabilen gazlar arasında hava Ar, He, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, Cl₂, HCl, SO₂, NH₃ ve Freon sayılabilir. Aktif alüminanın dinamik adsorpsiyon kapasitesi, relatif nem, gazın sıcaklığı ve basıncı, kirleticiler, rejenerasyon şartları, akış hızı ve temas süresine bağlıdır.

Aktif alümina ile kurutulan sıvılar arasında benzin, gaz yağı, bazı yağlar, aromatik hidrokarbonlar, sikloheksan, butan ve ağır alkanlar, butilen ve çoğu klorlanmış hidrokarbonlar yer almaktadır.

Adsorpsiyon kromatografisinde kullanılan aktif alümina 20-200 µm çapındaki partiküller şeklindedir. Başlıca kullanımı, vitaminler ve antibiyotikler gibi kompleks moleküllerin ayrılması işlemidir.

Aktif alümina, adsorban olarak kullanılmasının yanı sıra katalizde de birçok kullanım alanı bulmaktadır.

Aktif alüminanın günümüzdeki en yaygın kullanımı, otomobillerdeki katalitik susturucularda katalizör destekleyicisi olarak kullanılmasıdır. Yüksek oktanlı benzin eldeğinde kullanılan Pt bazlı katalizörlerde de destekleyici olarak kullanılmaktadır [49].

BÖLÜM 10. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada sulara bulunan ve klor, ozon gibi dezenfektanlarla yapılan dezenfeksiyon işlemi sırasında çevreye ve sağlığa zararlı klor bileşiklerine dönüşen hümitik bileşiklerinin çeşitli adsorbanlar yardımıyla adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu amaçla sentetik olarak hazırlanan çözeltiler ile adsorbanlar mekanik veya yörüngesel karıştırıcı kullanılarak adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. pH, adsorbanın tanecik boyutu, çözelti konsantrasyonu/adsorban miktarı ve zamanın etkisi incelenmiştir.

10.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

- 1- Hümitik madde: Fluka
- 2- HCl : Merck, analitik saflıkta
- 3- NaOH (Pelet): Merck, analitik saflıktadır

10.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

- 1- UV spektrofotometre, Hewlett Packard 9122
- 2- Mekanik karıştırıcı : IKA
- 3- Yörüngesel karıştırıcı: Edmund Bühler
- 4- Santrifüj : LABOFUGE II
- 5- pH metre: Nel pH 890'dır.

10.3. Deneylerde Kullanılan Hümitik Maddenin IR Spektrumu

Hümitik ve fulvik asit, sodyum tuzu şekline dönüştürüldüğünde, (COOH)'ın (C=O) grubu yerine (COO-) iyonunun karakteristik yeni bandları açığa çıkmaktadır. Tuz formundaki spektrumda eser miktarda ketonik ve aldehid (C=O) grubunun varlığı belirlenmiştir. Asit formunda aromatik (C=C), kinonların hidrojene bağlı (C=O) grubu, enolik β -diketon (-CO-CH₂-CO-) olarak gösterilen hidrojen bağlı ve konjüge ketonlar, β -doymamış-

- β hidroksi ketonları ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}=\text{COH}-$), diaril ketonlar ($\text{Ph}-\text{CO}-\text{Ph}$), $\alpha\beta$ doymamış ketonlar ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-$) ve $\alpha\beta, \alpha'\beta'$ - doymamış ketonlar ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$) grupları görülmektedir. (OH) deformasyonuna bağlı olan fenolik (OH) grubunun uzantısı olan (C-O) veya (C-H) deformasyonundan kaynaklanan (CH_2) ve (CH_3) gruplarına rastlanmaktadır. Ayrıca polisakkarit ve polisakkarit benzeri maddelerin uzantısı olan (C-O) gruplarının varlığı da görülmektedir (Şekil 10.1) [50].

10.4. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Yörüngesel karıştırıcıda elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde Freundlich izoterminden yararlanılmıştır.

Freundlich izotermi

$$\bar{q}_e = K_F \cdot C_e^N$$

şeklinde gösterilmektedir.

q_e : Adsorbanın gramı başına adsorbe olan maddenin mg miktarı (mg/g).

C_e : Denge konsantrasyonu (mg/l)

K_F ve N sabitler.

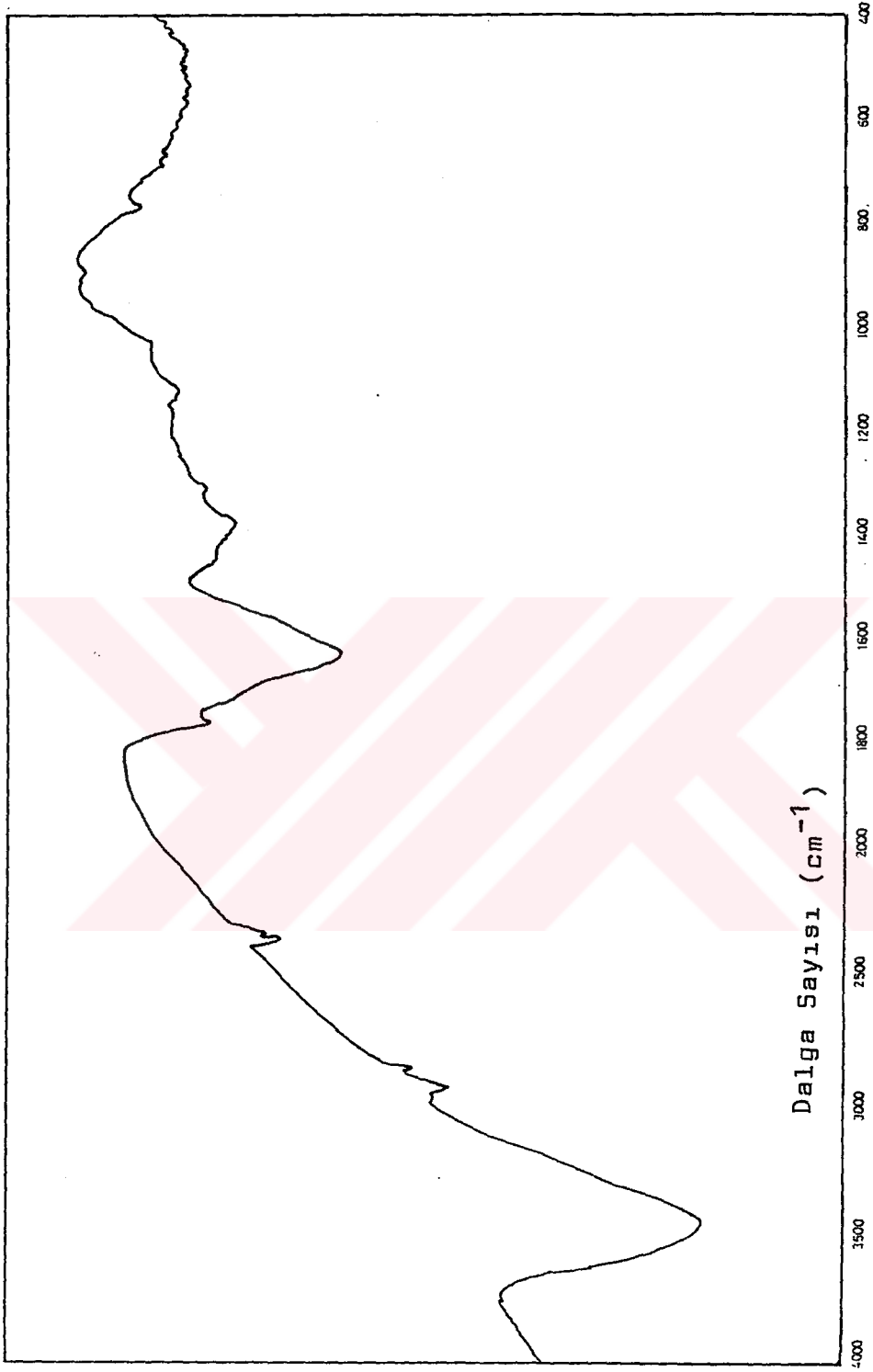
Freundlich izotermi her iki tarafın logaritması alınarak sabitlerin hesaplanabilmesi için lineer hale getirilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + N \log C_e$$

Mekanik karıştırıcıda elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde C_t/C_0 oranının zamana karşı çizilen grafiğinden yararlanılmıştır.

C_t : Sıvı fazdaki çözeltilinin konsantrasyonu (mg/l)

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg/l)'dir.



ŞEKİL: 10.1. Hümik Maddenin (Fluka) IR Spektrumu

10.5. Ön Denemeler

Hümk bileşikler konusunda kaynaklarda rastlanan çalışmaların çoğunda hümk bileşiklerin yapılarının özellikleri de orijinlerine göre yapı farklılıkları araştırılmıştır. Bu araştırmalarda özel bazı yöntemler ve cihazlar kullanılmıştır. IR, NMR, HPLC, GC/MS bunlardan birkaçıdır. Sular-
dan hümk madde giderilmesi konusunda kısıtlı sayıda yapılmış çalışmalarda fluoresans spektrofotometresi ve U.V kullanılmıştır. U.V ile yapılan çalışmalarda ise çalışılmış olan dalga boyları hemen her çalışmada farklıdır. Bazı araştırmacılar 254 nm dalga boyunu kullanırken bazıları, 320, 465, 665 gibi değişik dalga boyları kullanmışlardır. Hatta bazı araştırmacılar da E_4/E_6 gibi (465 nm/665 nm) gibi oranlardan yararlanmışlardır. Laboratuvar çalışmamızda sadece U.V 'ye dayalı analizlerin yapılması mümkün olduğundan ön denemelerimizde analizin yapılacağı dalga boyu araştırması yapılmıştır. Bu nedenle kaynaklarda rastlanan bazı çalışmalardaki gibi hümk asit ve fulvik asit olarak 2 ayrı fraksiyona ayrılması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla 0.1 g. ticari hümk madde 1L 0.1 N NaOH içerisinde çözülerek 0.45 µm membran filtreden süzölmüştür.

Çözeltiye konsantre HCl eklenerek hümk asitin çökmesi sağlanmıştır. Fulvik asit çözeltide kalmıştır. Sıvı faz 1 N NaOH ilavesiyle pH 8'e ayarlanmıştır. Katı ve sıvı faz santrifüjle birbirinden ayrıldıktan sonra katı faz destile suyla yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu fraksiyon 0.1 N NaOH'te çözülerek tekrar 0.45 µm membran filtreden süzölmüş 1 N HCl'le pH 8'e ayarlanmıştır [51].

Fulvik asit ve seyreltik hümk asit çözeltilerinin 10-100 mg/l arasındaki çeşitli konsantrasyondaki çözeltileri kullanılarak UV spektrofotometre yardımıyla bütün dalga boyları taranmış ve 656 nm'nin her 2 fraksiyon için de ortak olduğu saptanmıştır.

Daha sonra fraksiyonlara ayırmaksızın hümik bileşiğinin yine 10-100 mg/l konsantrasyonundaki farklı çözeltileri ile doğrudan her dalga boyunda UV spektrumları alınmış en küçük konsantrasyonlarda dahi 656 nm'deki pikin görünür olduğu saptanmıştır. Sulardan hümik asit giderilmesinde fulvik ve hümik asit fraksiyonlarına ayırmanın imkansızlığı gözönüne alınarak bundan sonraki deneylere doğrudan hümik madde çözeltisiyle devam edilmiştir.

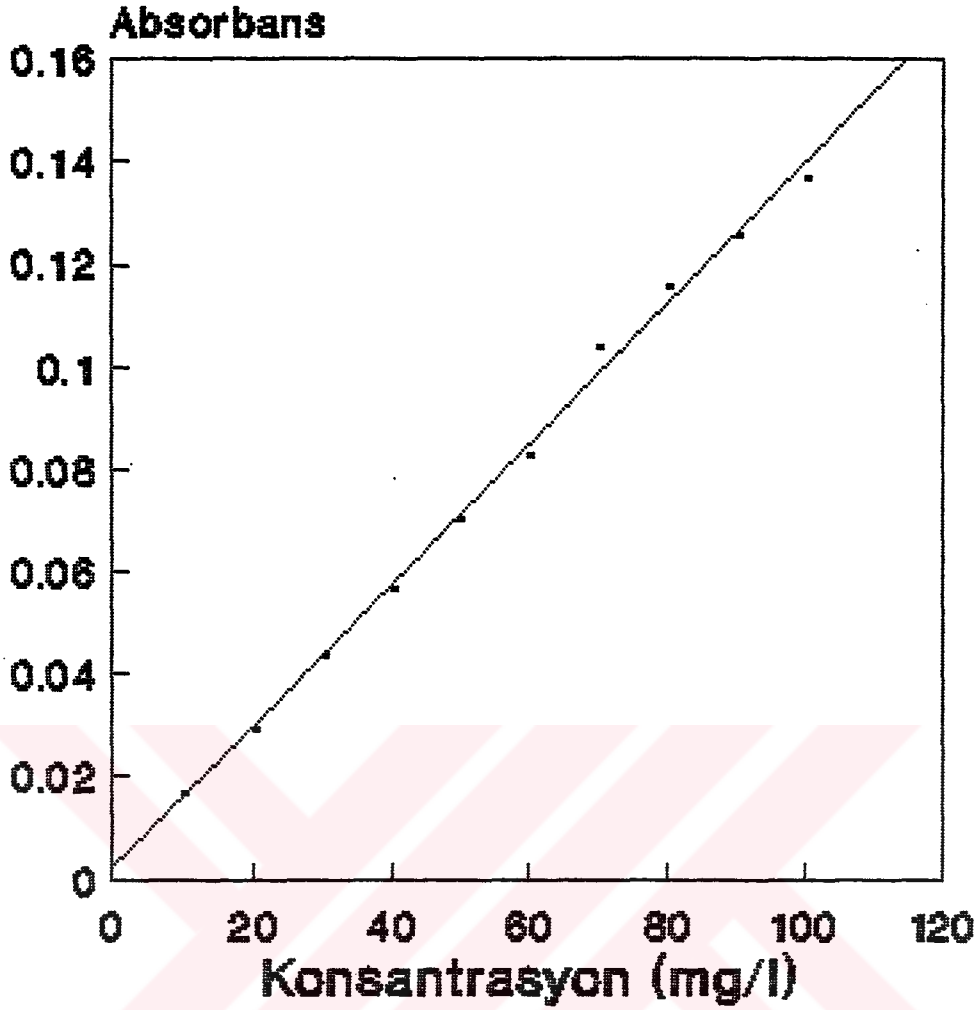
10.6. Deneyin Yapılışı

0.1 g hümik madde 0.1N NaOH'te çözülerek 100 mg/l konsantrasyonunda koyu kahverengi renkte stok çözelti hazırlanmıştır. İstenen konsantrasyonda çözelti elde etmek için stok çözelti destile suyla seyreltilmiştir. pH ayarlamaları 1N HCl ve 1N NaOH ile yapılmıştır.

Örneklerdeki hümik madde miktarını hesaplamak için kullanılacak standart eğri 10-100 mg/l hümik madde içeren çözeltilerin UV₆₅₆ absorbans değerlerinin okunmasıyla oluşturulmuştur. Ölçümlerde kullanılan standart eğri Şekil 10.2'de görülmektedir.

Mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılan deneylerde belli miktardaki adsorban ve bilinen konsantrasyonlardaki hümik madde çözeltisi 1 lt'lik behere konularak belli hızlarda karıştırılmış, belli zaman aralıklarında örnekler alınarak UV₆₅₆'da absorbans değeri okunmuş ve standart eğriden denge konsantrasyonu belirlenmiştir.

Yörüngesel karıştırıcı kullanılarak yapılan deneylerde ise 300 ml'lik erlenlere çeşitli miktarlarda adsorban ve belli konsantrasyonda çözelti konularak karıştırılmış istenen karıştırma süresinin sonunda örnekler 10 dk.sant-rifüjlelendikten sonra UV₆₅₆ absorbans değerleri okunmuş ve standart eğriden denge konsantrasyonları hesaplanmıştır.



ŞEKİL: 10.2. Hümik Maddeye Ait Standart Eğri

10.7. Mısır Koçanı İle Yapılan Deneyler

Mısır koçanları, kuruyuncaya kadar 60°C'lik etüvde tutulmuştur. Daha sonra küçük parçalara ayrılarak Koller-gang değirmende öğütülerek sarsar elekte boyut analizi yapılmıştır.

8 mesh boyutundaki mısır koçanından 0.1 g tartılarak 300 ml'lik erlenlere konulmuş ve üzerine 100 ml 10-60mg/l konsantrasyonunda çözelti ilave edilerek 30 dk yörüngesel karıştırıcıda karıştırılmıştır. Örnekler 10 dk santrijüflendikten sonra UV₆₅₆ absorbans değerleri okunmuştur. Elde edilen değerler Tablo 10.1'de gösterilmiştir.

TABLO: 10.1. Mısır Koçanının 30 dk Süreyle Yörüngesel Karıştırıcıyla Karıştırılması Sonucu Elde Edilen Değerler

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/l)	Denge Konsantrasyonu (mg/l)
10	73.74
20	85.28
30	93.25
40	109.63
50	135.77
60	163.19

Daha sonraki deneylerde 1 lt'lik behere 0.1 g 8 mesh boyutunda mısır koçanı tartılıp konulmuş ve üzerine 40mg/l başlangıç konsantrasyonunda 400 ml çözelti ilave edilerek 250,300 ve 750 rpm karıştırma hızlarında mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak belli aralıklarla numune alınıp UV₆₅₆ absorbens değerleri okunmuştur. Elde edilen değerler Tablo 10.2, 10.3 ve 10.4'te verilmiştir.

TABLO: 10.2. Mısır Koçanının Mekanik Karıştırıcıyla Üç Saat Süreyle 250 rpm'de Karıştırılması Sonucu Elde Edilen Değerler

Zaman (dk)	C _t (mg/l)	C _t /C ₀
15	34.92	0.87
30	37.84	0.95
60	42.76	1.07
90	45.46	1.14
120	50.45	1.26
150	64.62	1.61
180	87.20	2.18

TABLO: 10.3. Mısır Koçanının Mekanik Karıştırıcıyla Üç .
Saat Süreyle 300 rpm'de Karıştırılması So-
nucu Elde Edilen Değerler

Zaman (dk)	C_t (mg/L)	C_t/C_0
15	28.58	0.71
30	29.72	0.74
60	37.06	0.93
90	44.96	1.12
120	50.73	1.27
150	57.21	1.43
180	82.93	2.07

TABLO: 10.4. Mısır Koçanının Mekanik Karıştırıcıyla Üç
Saat Süreyle 750 rpm'de Karıştırılması
Sonucu Elde Edilen Değerler

Zaman(dk)	C_t (mg/l)	C_t/C_0
15	28.09	0.70
30	30.22	0.75
60	36.70	0.92
90	39.37	0.98
120	42.11	1.05
150	44.82	1.12
180	49.59	1.24

Tablo 10.2, 10.3 ve 10.4'ten görüldüğü gibi başlan-
gıç konsantrasyonu 40 mg/l olan hümik asit çözeltileri
ile yapılan deneylerde ilk zamanlarda adsorpsiyon görül-
mesine karşın belli bir süre sonunda çözeltildeki hümik
madde konsantrasyonun arttığı gözlenmiştir. Bu süre ka-
rıştırma hızına göre değişmektedir. Adsorpsiyonun en
uzun süre devam ettiği (~ 90 dk) karıştırma hızı 750
rpm'dir. Bu karıştırma hızının büyük ölçekli uygulama-
larda problem olacağı açıktır. Mısır koçanında karşıla-
şılan bu problemin koçanın organik kökenli bir bileşik
olması ve çözeltildeki NaOH nedeniyle bazı komponentlerin
çözünmesi ve absorbands değerlerinin artmasına neden

olduğu düşünölmektedir. Bu düşünceyi kuvvetlendiren unsurlar, absorbans değerklerinin artması hem de adsorpsiyondan sonra ele geöen öözeltinin UV spektralarında ilk öözeltide mevcut olan piklere ilaveten bazı piklerinin varlığının tespit edilmesidir. Bu nedenlerden dolayı ucuz ve potansiyel bir adsorban madde olarak düşünölen mısır koöanının hümkik madde adsorpsiyonu için uygun olmadığına karar verilmiştir.

10.8. Piringö Kabuöu İle Yapılan Deneyler

Trakya bölgesinden temin edilen, piringö Kabuöu 0.1-1 g. olacak şekilde tartılarak 300 ml'lik erlenlere konmuş ve üzerine 100 ml 40 mg/l başlangıö konsantrasyonunda öözelti ilave edilmiştir. 1 saat süreyle karıştırılmış, örneler 10 dk santriföjlendikten UV₆₅₆ absorbans değerkleri okunmuştur. Mekanik karıştırıcı ile yapılan deneylerde 1 lt'lik behere 0.1 g piringö kabuöu tartılıp konulmuş ve üzerine 40 mg/l başlangıö konsantrasyonunda 400 ml öözelti ilave edilerek 250 ve 750 rpm karıştırma hızlarında karıştırılarak belli aralıklarla numune alınıp UV₆₅₆ absorbans değerkleri okunmuştur.

Piringö Kabuöunun Üzerinde bulunması imkan dahilinde olan pestisidlerin adsorpsiyondaki etkilerini azaltmak için yapılan yıkama işlemleri sırasında piringö kabuöunun kendisinden kaynaklanan sarı rengin öök uzun süre devam ettiöi gözlenmiştir. Bu da hümkik asit öözeltisinde ilave bir renk problemine neden olmaktadır. 15 dk sonunda 656 ve 664 nm'de görölen piklere ilaveten 30 dk sonunda 622 ve 672 nm'de de piklerin oluştuöu gözlenmiştir. 1,1.5 ve 2 saat sonunda 664 ve 672 nm'de pikin kaybolduöu 604 ve 636 nm'de yeni pikler oluştuöu buna karşın 656 nm'deki pik değerkinin sabit kalmasına rağmen absorbansının giderek arttuöu görölmüştür. 2.5 ve 3 saatin sonunda da 622, 636 ve 656 nm'deki piklerin

yanısıra 610 nm'de yeni bir pik oluşmuştur. Bu deneylerden görüldüğü gibi piring kabuğu ile yapılan deneylerde oluşan bazı piklerin belli bir süre sonunda yok olması 656 nm'deki absorban değerinin giderek artması nedeniyle bu adsorbanın hümik madde adsorpsiyonuna uygun olmadığı tespit edilmiştir.

10.9. Bentonit İle Yapılan Deneyler

BENSAN Aktifleştirilmiş Bentonit Sanayi ve Tic.A.Ş. den temin edilen bentonitin Teknik ve Kimyasal özellikleri Tablo 10.5'de verilmiştir.

TABLO: 10.5. Deneylerde Kullanılan Bentonitin Teknik ve Kimyasal Özellikleri

TEKNİK ÖZELLİKLERİ	
Serbest yağın yoğunluğu	600 $\pm$ 60 g/l
Sıkıştırılmış yağın yoğunluğu	700 $\pm$ 50 g/l
Özgül ağırlığı	2.5 g/cm ³
Nem (2 saat, 110°C)	% 10 maks.
pH (% 10 çözeltide)	3.0 $\pm$ 0.5
Yüzey alanı (B.E.T. yönetimi)	220 m ² /g
Yağ tutma (ağırlık olarak)	% 40 maks.
KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	
Genel kimyasal tanımı ile alüminyum silikattır	
SiO ₂ 70 $\pm$ 2	MgO 1.70 $\pm$ 0.2
Al ₂ O ₃ 14 $\pm$ 1	K ₂ O 1.85 $\pm$ 0.2
Fe ₂ O ₃ 1.8 $\pm$ 0.2	Na ₂ O 0.40 $\pm$ 0.2
CaO 0.7 $\pm$ 0.2	K.K. 10.00 $\pm$ 1.0

Bentonit, sarsar elekte boyut analizine tabi tutularak 3 ayrı boyuta ayrılmıştır. (53-75 μ m, 75-106 μ m 106-180 μ m) İstenen boyuttaki bentonit 0.05-0.35 g miktarlarında tartılarak 300 ml'lik erlenlere konup üzerine 100 ml 40 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki çözelti ilave edilmiştir. Yörüngesel karıştırıcıda istenen

sürelerde karıştırılan örnekler daha sonra 10 dk santrifüjlenerek UV₆₅₆ absorbans değerleri okunmuştur.

10.9.1. Bentonit İle Yapılan Hümik Madde Adsorpsiyonuna pH Etkisi

(53-75 μ m) boyutundaki bentonit başlangıç konsantrasyonu 40 mg/l olan pH 4,8,12 değerlerindeki çözeltiler ile 5 saat süreyle adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 10.6 , 10.7 ve 10.8'de verilmiştir. Bu değerlerden hesaplanarak çizilen Freundlich izoterm-leri Şekil 10.3 ve 10.4'te, Tablo 10.8 ile ilgili şekillerde Şekil 10.5 ve 10.6'da verilmiştir.

Şekil 10.3 ve 10.4'den pH 12'de yapılan deneylerin pH 4 ve 8'den daha iyi sonuç verdiği, aynı süre ve aynı miktardaki adsorbent kullanıldığında örneğin 3.5 g/l sorbent konsantrasyonuna karşılık gelen denge konsantrasyonu pH 12'de 0.73 mg/l, pH 4 ve 8'de 2.55 ve 1.52 mg/l olan denge konsantrasyonlarından anlaşılmaktadır.

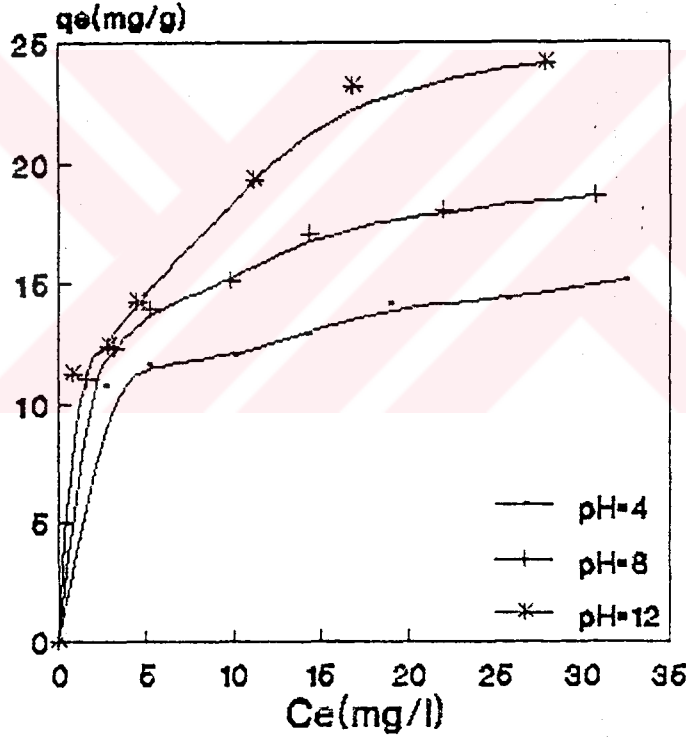
Not: Bu grup deneylere temel teşkil etmek üzere farklı pH ve boyutta yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 10.5 ve 10.6'da gösterilmiş ve en iyi sonuçun pH 12'de elde edilmesi sebebiyle deneyler bu pH'da sürdürülmüştür.

TABLO: 10.6. ($C=40$ mg/l) Başlangış Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisinin
(53-75 μ m) Boyutundaki Bentonitle pH 4,8 ve 12'de 5 Saat Süreyle
Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler

Sorbent konsantrasyonu (g/l)	C_e (mg/l)			q_e (mg/L)			$\text{Log } C_e$			$\text{Log } q_e$		
	pH			pH			pH			pH		
	4	8	12	4	8	12	4	8	12	4	8	12
0.5.	32.42	30.69	27.93	15.16	18.62	24.14	1.511	1.487	1.446	1.181	1.270	1.383
1	25.68	21.93	16.87	14.32	18.07	23.13	1.410	1.341	1.227	1.156	1.257	1.364
1.5	18.85	14.36	11.12	14.10	17.09	19.25	1.275	1.157	1.046	1.149	1.233	1.285
2	14.17	9.81	8.81	12.92	15.10	15.60	1.151	0.992	0.945	1.111	1.179	1.193
2.5	10.08	5.18	4.33	11.97	13.93	14.27	1.00	0.714	0.636	1.078	1.144	1.154
3	5.03	3.17	2.79	11.66	12.28	12.40	0.701	0.501	0.446	1.067	1.089	1.094
3.5	2.55	1.52	0.73	10.70	10.99	11.22	0.407	0.182	-0.137	1.029	1.041	1.050

TABLO: 10.7. ($C_0=40$ mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisinin (53-75 μ m) Boyutundaki Bentonitle pH 4,8 ve 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Freundlich Sabitleri

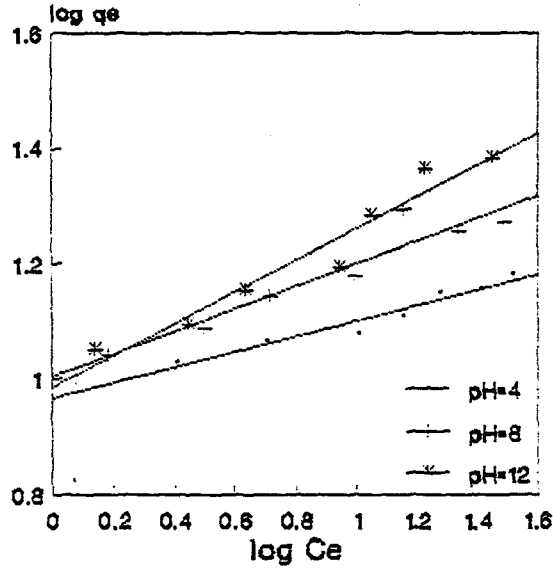
PH /	K_F	N	r
4	9.25	0.135	0.97
8	10.11	0.184	0.99
12	8.93	0.307	0.97



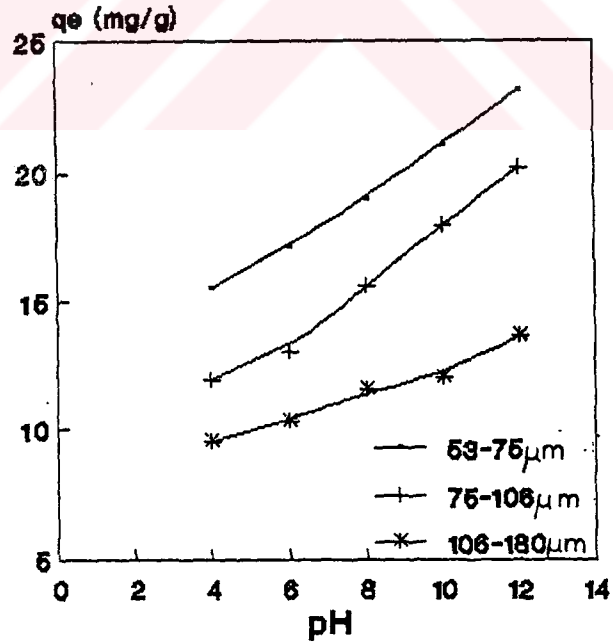
ŞEKİL: 10.3. (53-75 μ m) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi İle $T=18^\circ\text{C}$ 'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona pH Etkisi

TABLO: 10.8. (Co=40 mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltilisinin Farklı Boyutlardaki (53-75 μm , 75-106 μm , 106-180 μm) 1 g/l Konsantrasyonundaki Bentonitle pH 4,6,8,10 ve 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler

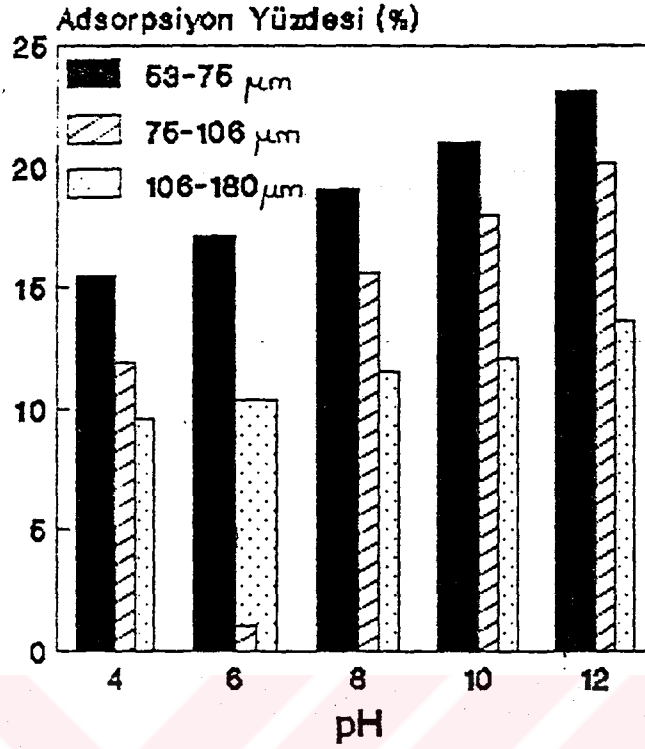
Boyut (μm)	C_e (mg/l)					q_e (mg/g)					Adsorpsiyon yüzdesi (%)				
	pH					pH					pH				
	4	6	8	10	12	4	6	8	10	12	4	6	8	10	12
53-75	24.47	22.84	20.93	18.92	16.87	15.53	17.16	19.07	21.08	23.13	38.83	42.90	47.68	52.70	57.83
70-106	28.06	26.96	24.38	21.95	19.82	11.94	13.04	15.62	18.05	20.18	29.85	32.60	39.05	45.13	50.45
106-180	30.43	29.68	28.46	27.93	26.33	9.57	10.32	11.54	12.07	13.67	23.93	25.80	28.85	30.18	34.18



ŞEKİL: 10.4. (53-75 μm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hü-mik Madde Çözeltisi İle $T=18^\circ\text{C}$ 'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona pH Etkisi



ŞEKİL: 10.5. (53-75 μm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hü-mik Madde Çözeltisi İle $T=18^\circ\text{C}$ 'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde pH-Boyut İlişkisi.



ŞEKİL: 10.6. (53-75µm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hü-mik Madde Çözeltisi İle T=18°C'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde pH-Adsorpsiyon Yüzdesi İlişkisi

10.9.2. Bentonit İle Yapılan Hü-mik Madde Adsorpsiyonuna Tanecik Boyutu Etkisi

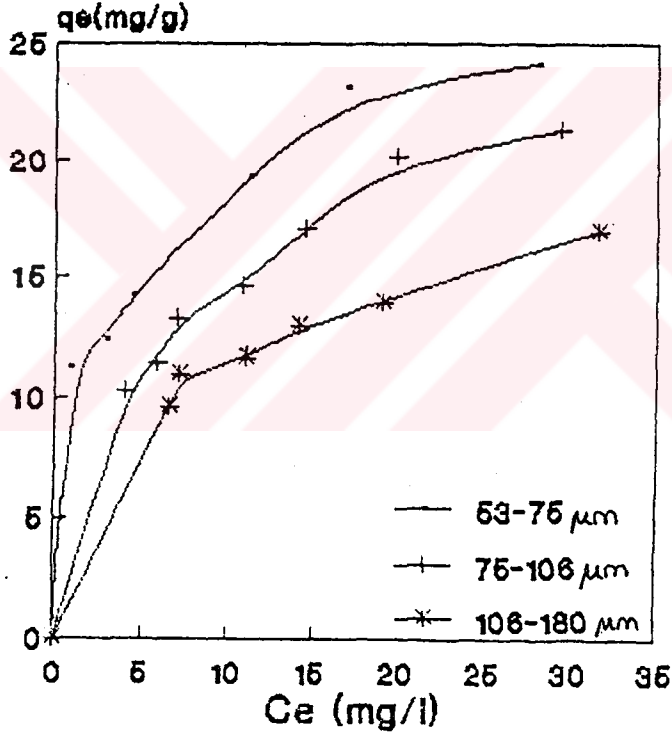
3 ayrı tanecik boyutundaki (53-75 µm, 75-106 µm, 106-180 µm) bentonit başlangıç konsantrasyonu 40 mg/l ve pH'sı 12 olan çözelti ile 5 saat süreyle adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler Tablo 10.9 ve 10.10'da gösterilmiştir. (53-75 µm için Tablo 10.6' a bakınız). Bu değerlerden hesaplanarak çizilen Freundlich izotermi Şekil 10.7 ve 10.8'de görülmektedir.

TABLO: 10.9. ($C_0=40$ mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisinin Farklı Boyutlardaki (75-106 μm , 106-180 μm) Bentonitle pH 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler

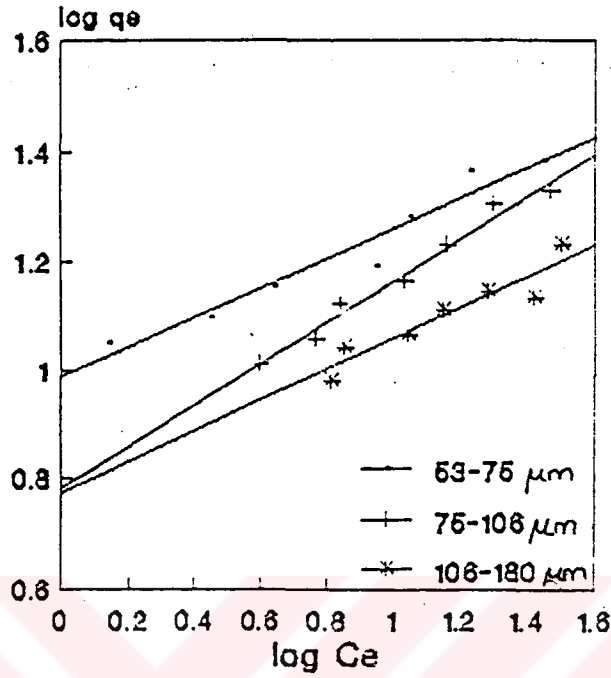
Sorbent Konsantrasyonu (g/l)	C_0 (mg/l)		q_e (mg/l)		$\text{Log } C_e$		$\text{Log } q_e$	
	Tanecik Boyutu (μm)		Tanecik Boyutu (μm)		Tanecik Boyutu (μm)		Tanecik Boyutu (μm)	
	75-106	106-180	75-106	106-180	75-106	106-180	75-106	106-180
0.5	29.35	31.50	21.50	17.00	1.468	1.498	1.328	1.230
1	19.82	26.33	20.18	13.67	1.297	1.420	1.305	1.136
1.5	14.39	19.07	17.07	13.95	1.158	1.280	1.232	1.145
2	10.76	14.09	14.62	12.96	1.032	1.149	1.165	1.112
2.5	6.92	11.04	13.23	11.58	0.840	1.043	1.122	1.064
3	5.85	7.05	11.38	10.98	0.767	0.848	1.056	1.041
3.5	3.94	6.48	10.30	9.58	0.595	0.811	1.013	0.981

TABLO: 10.10. ($C_0=40$ mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisinin Farklı Boyutlardaki (75-106 μ m, 106-180 μ m) Bentonitle pH 12'de 5 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Freundlich Sabitleri

Bentonit tanecik boyutu(mm)	K_F	N	r
75-106	6.04	0.385	0.99
106-180	5.91	0.287	0.95



ŞEKİL: 10.7. (53-75 μ m, 75-106 μ m, 106-180 μ m) Boyutlarındaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^\circ\text{C}$ 'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Tanecik Boyutu Etkisi.



ŞEKİL: 10.8. (53-75 µm, 75-106 µm, 106-180 µm) Boyutlarındaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümk Madde Çözeltisi ile pH 12 ve T=18°C'de 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Tanecik Boyutu Etkisi.

Şekil 10.7 ve 10.8 ile Tablo 10.9 'dan görüldüğü üzere yüzey alanının genişlemesine bağlı olarak tanecik boyutu küçüldükçe adsorpsiyonun arttığı görülmektedir.

10.9.3. Bentonit İle Yapılan Hümk Madde Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi

10.9.1 ve 10.9.2'deki sonuçlara dayanarak hümk madde konsantrasyonuna zamanın etkisini araştırabilmek için 53-75 µm boyutundaki bentonitle pH 12'de çalışılmıştır. Süre 1,3 ve 5 saat olarak seçilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 10.11, 10.12 ve 10.13'te gösterilmiştir. (5 saatlik deney değerleri için Tablo 10.6 'a bakınız.)

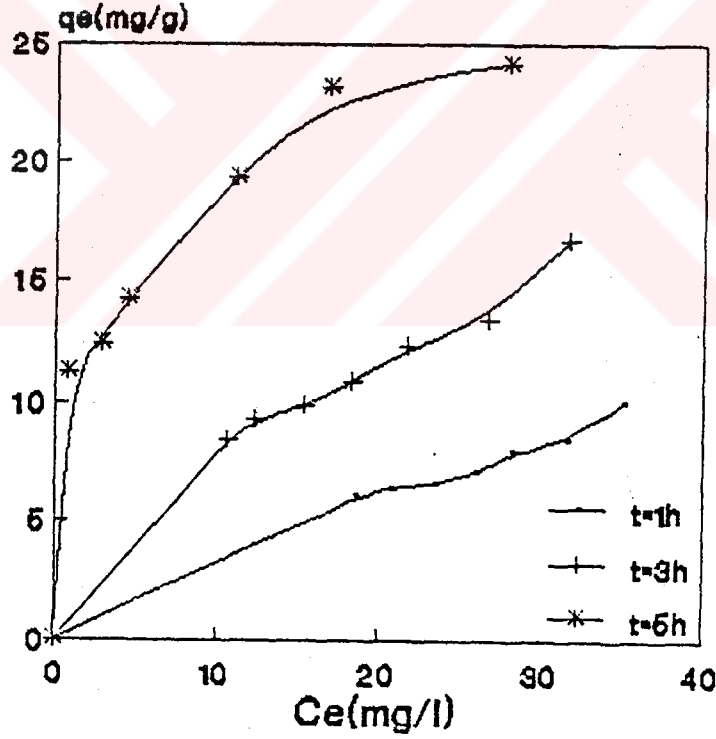
TABLO: 10.11. ($C_e=40$ mg/l) Bağlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisinin
(53-75 μ m) Boyutundaki Bentonitle pH 12'de 1 ve 3 Saat Süreyle Adsorpsiyonu
Sonucunda Elde Edilen Değerler

Sorbent Konsantrasyonu (g/l)	C_e (mg/l)		q_e (mg/g)		Log C_e		Log q_e	
	Süre (saat)		Süre (Saat)		Süre (saat)		Süre (saat)	
	1	3	1	3	1	3	1	3
0.5	35.03	31.66	9.94	16.68	1.544	1.504	0.997	1.222
1	31.56	26.68	8.44	13.32	1.499	1.426	0.926	1.125
1.5	28.16	21.71	7.89	12.19	1.450	1.337	0.897	1.086
2	25.94	18.37	7.03	10.82	1.414	1.264	0.847	1.034
2.5	23.50	15.42	6.60	9.83	1.371	1.188	0.819	0.993
3	20.76	12.29	6.41	9.24	1.317	1.090	0.807	0.965
3.5	18.61	10.58	6.11	2.41	1.270	1.024	0.786	0.925

Bu değerlere ait Freundlich izotermi Şekil 10.9 ve 10.10'da Tablo 10.13'ile ilgili Őekiller de Şekil 10.11 ve 10.12'de görülmektedir.

TABLO: 10.12. ($C_0 = 40$ mg/l) Bařlangıĉ Konsantrasyonundaki Hümik Madde   zeltisinin ($53-75 \mu\text{m}$) Boyutundaki Bentonitle pH 12'de 1 ve 3 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Freundlich Sabitleri

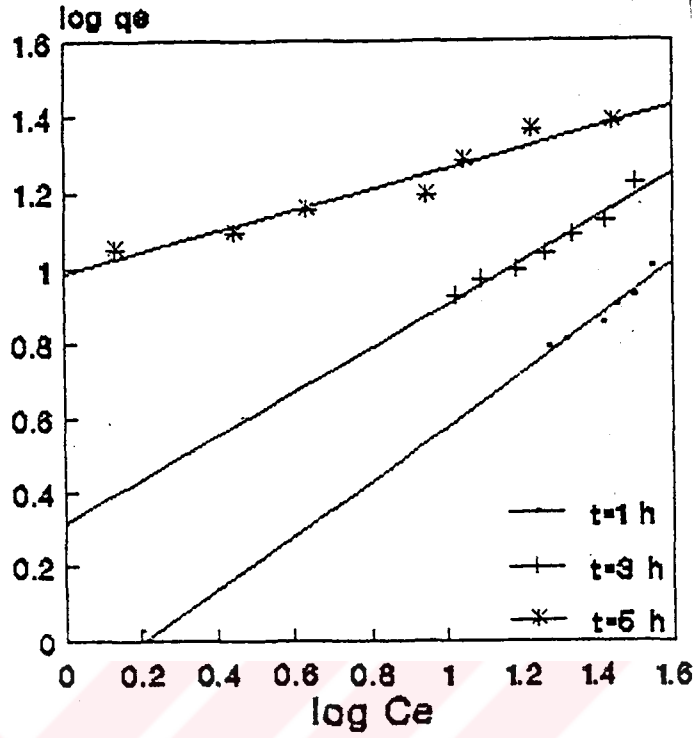
Süre(saatt)	K_F	N	r
1	0.66	0.740	0.96
3	2.10	0.577	0.98



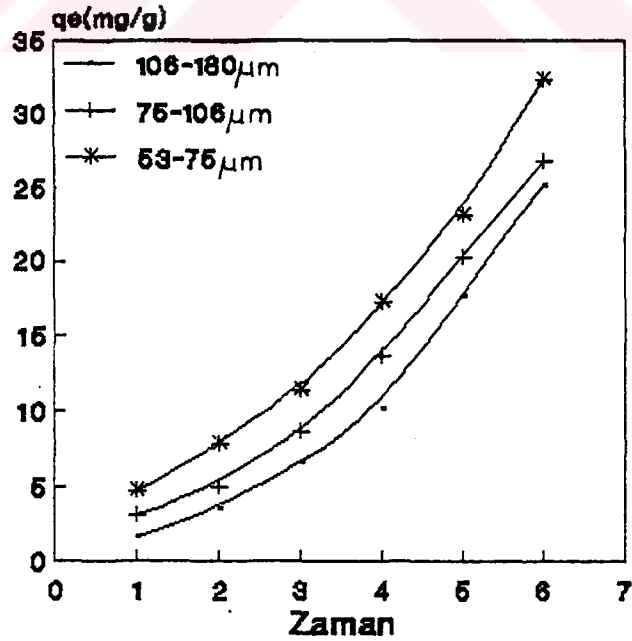
ŞEKİL: 10.9. ($53-75 \mu\text{m}$) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Bařlangıĉ Konsantrasyonundaki Hümik Madde   zeltisi ile pH 12 ve $T=18^\circ\text{C}$ de 1,3 ve 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Zamanın Etkisi.

TABLO: 10.13. ($C_e=40$ mg/l) Başlangıç Konsantrasyonundaki, Hümik Madde Çözeltisinin ($53-75 \mu\text{m}$, $75-106 \mu\text{m}$, $106-180 \mu\text{m}$) Boyutlarındaki 1 g/l Konsantrasyonundaki Bentonitle pH 12'de 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 Saat Süreyle Adsorpsiyonu Sonucunda Elde Edilen Değerler

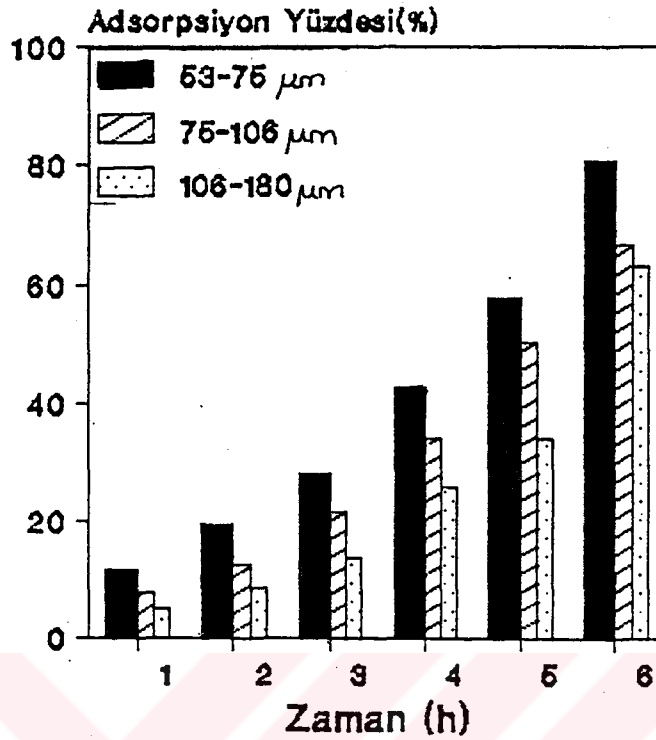
Süre (saat)	C_e (mg/l)			q_e (mg/g)			Adsorpsiyon Yüzdesi (%)		
	Boyut (μm)			Boyut (μm)			Boyut (μm)		
	53-75	75-106	106-180	53-75	75-106	106-180	53-75	75-106	106-180
1	35.36	36.89	38.07	4.64	3.11	1.93	11.60	7.78	4.83
2	32.11	34.96	36.50	7.89	5.04	3.50	19.73	12.60	8.75
3	28.68	31.41	34.50	11.32	8.59	5.50	28.30	21.48	13.75
4	22.78	26.29	29.67	17.22	13.71	10.33	43.05	34.28	25.83
5	16.87	19.82	26.33	23.13	20.18	13.67	56.83	50.45	34.18
6	7.76	13.34	14.83	32.24	26.66	25.17	80.60	66.65	62.93



ŞEKİL: 10.10. (53-75 μm) Boyutundaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^\circ\text{C}$ 'de 1,3 ve 5 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Adsorpsiyona Zamanın Etkisi



ŞEKİL: 10.11. (53-75 μm , 75-106 μm , 106-180 μm) Boyutlarındaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi ile pH 12 ve $T=18^\circ\text{C}$ 'de 1,2,3,4,5 ve 6 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Zaman-Boyut İlişkisi



ŞEKİL: 10.12. (53-75 µm, 75-106 µm, 106-180 µm) Boyutlarındaki Bentonit ve 40 mg/l Başlangıç Konsantrasyonundaki Hümik Madde Çözeltisi İle pH 12 ve T=18°C'de 1,2,3,4,5 ve 6 Saat Süreyle Yapılan Deneylerde Zaman-Adsorpsiyon Yüzdesi İlişkisi.

Şekil 10.9 ve 10.10 ile Tablo 10.11'dan görüleceği üzere süre arttıkça adsorpsiyonun daha etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

Ayrıca 3 ayrı boyuttaki 1 g/l konsantrasyonundaki bentonit ve 40 mg/l başlangıç konsantrasyonundaki hümik madde çözeltisi ile pH 12'de 1,2,3,4,5 ve 6 saat süreyle yörüngesel karıştırıcı kullanılarak deneyler yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 10.13 ve Şekil 10.11'de gösterilmiştir.

Tablo 10.13'den görüleceği gibi en iyi sonucun en düşük boyutta elde edildiği fakat diğer boyutlarda da zamanla benzer sonuçlar elde edilebileceği görülmektedir.

Aynı tablo kullanılarak Şekil 10.12 meydana getirilmiştir. Bu şekilden de bütün zaman ve boyutlar için 6 saat ve 53-75 μ m boyutun en uygun olduğu belirlenmiştir.

10.10 Klinoptilolit ile Yapılan Deneyler

Klinoptilolit ile yapılan deneylerde çok büyük molekül ağırlıklı hümk bileşiklerin bu adsorban ile tutulup tutulamayacağı konusunda ön denemeler yapılmış, renkte gözle görünür bir azalma gözlenmediği için deneylere devam edilmemiştir.

10.11. Aktif Alümina ile Yapılan Deneyler

Aktif Alümina 90 (Merck) ile yapılan ön denemelerde gözeltinin renginin kaybolmadığı, adsorbans değerlerinde de hiçbir değişiklik olmadığı gözlemlendiğinden deneylere devam edilmemiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sularda koku ve renk problemine neden olan, çevreye zararlı etkileri bulunan hümik maddelerin çeşitli adsorbanlar kullanılarak giderilmesine ilişkin olarak yapılan deneyler sonucunda;

1)- Hümik bileşiklerin bir ön işleme tabi tutulmaksızın yapılacak olan adsorpsiyonunda organik kökenli maddelerin adsorban olarak kullanılamayacağı kesin olarak anlaşılmaktadır. Çok kısa zaman dilimlerinde dahi organik maddeler bozunarak hümik maddenin bileşiminde ve derişiminde etkili olmaktadırlar.

2)- Hümik madde adsorpsiyonunda denenen adsorbanlar arasında en iyi sonuç bentonit ile elde edilmiştir. Tanecek boyutu, pH, süre arasında en iyi sonuçların 53-75 µm, pH 12 ve 5 H olduğu yapılan deneylerde bulunmuştur.

3)- Kaynaklardaki çalışmalarda elde edilmiş olan sonuçlarda, çok farklı yorumlara rastlandığı bunun da hümik bileşenlerin orijinine, dolayısıyla yapısına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle U.V ile yapılan analizlerde hümik bileşiğin tümü hakkında yorum yapmak oldukça zordur. Çünkü araştırmacıların bir kısmı U V₂₅₄'te ölçüm yaparken bir diğeri 350 nm'de ölçüm yapmıştır. Başka bir çalışmada ise E_4/E_6 (465 nm/665nm) oranı alınmıştır. Yaptığımız ön denemelerde, bizim deney koşullarımızda; ölçümlerde esas alınacak pikin 656 nm'de olduğu saptanmıştır. Çünkü çalışılan hümik maddenin yapısını çok detaylı olarak tanımlamak mevcut laboratuvar imkanları ile mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, hümik maddelerin bakır gibi maddelerle yaptığı kompleksleri floresans spektrofotometresi yardımıyla incelemek suretiyle daha iyi sonuçlar elde edilebileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KURAL, O., "Türkiye Linyitlerinde Hümk Asit Dağı-
minın İncelenmesi", Doktora Tezi, İstanbul
Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1-17 (1978).
- [2] CARLSEN, L., "Characterization of Humic Acids", In:
Nuclear Science and Technology, Luxembourg,
Commission of The European Communities, 1-2
(1990).
- [3] PESCHEL, G., WILDT, TH., "Humic Substances of
Natural and Anthropogeneous Origin", Wat.
Res., 22, 105-108 (1988).
- [4] FÖRSTHER, U., WITTMAN, G., "Metal Pollution in the
Aquatic Environment", Berlin, 221-222 (1981).
- [5] JENKINS, D., SNOEYINK, V.L., "Water Chemistry",
John Wiley and Sons, New York, 231-234,
(1980).
- [6] ANABRİTANNİCA, "Genel Kültür Ansiklopedisi", 15. Bas-
kı, Vol. 16, 65, Hürriyet Ofset Matbaacılık ve
Gazetecilik A.Ş. İstanbul, (1993).
- [7] GJESSING, E.T., "Humic Substances in Natural Water:
Method for Separation and Characterization"
In: Chemical Environment in the Aquatic
Habitat", Proc. of an IBP Symposium Hold in
Amsterdam, Nieuwersluis, 191-201 (1966).
- [8] AMY, G.L., SIERKA, R.A., BEDESSE, J., PRICE, D.,
TAN, L., "Molecular Size Distributions of
Dissolved Organic Matter", Jour. AWWA, 84,
67-75 (1992).
- [9] SAVASTANO, C.A., "Equilibria of Vanadyl Ion Chela-
tion by Synthetic Humic Acids", Hydrometal-
lurgy, 25, 111-121 (1990).
- [10] CHAPMAN, D., ed., "A Guide to Use of Biota, Sedi-
ments and Water in Environmental Monitoring"
In: Water Quality Assessments, Chapman and
Hall, London, 81-82 (1992).

- [11] "Guidelines for Drinking Water Quality", In: Health Criteria and other Supporting Information, Vol. 2, 240-311, World Health Organization, Geneva (1984).
- [12] SENESI, N., MIANO, T., TESTINI, C., "Role of Humic Substances in the Environment Chemistry of Chlorinated Phenoxyalkanoic Acids and Esters", In: Studies in Environmental Science 29, Chemistry for Protection of the Environment, Elsevier, 183-195 (1985).
- [13] GJESSING, E.T., "Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus", Ann Arbor Science, Michigan, 3-84 (1976).
- [14] COFFEY, S. ed., "Humic Acid", In: Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2nd ed., Vol. 3 Elsevier Scientific Publishing Company, 277-278 (1976).
- [15] GIVEN, P.H., "Coal Science", In: Advances in Chemistry Series 55, American Chemical Society, Washington DC, 58-642 (1966).
- [16] VAN KREUELEN, D.W., "Coal Typology-Chemistry-Physics Constitution", In: Coal Science and Technology 3, Elsevier, 106-108 (1981).
- [17] MOTIRAMANI, T., DONAHOE, B., "Soils: Their Chemistry and Fertility in Tropical Asia", Prentice Hall of India Private Ltd., New Delhi, 215-222 (1966).
- [18] LIAO, W., CHRISTMANN, R.F., JOHNSON, J.D., MILLINGTON D.S., "Structural Characterization of Aquatic Humic Material", Environ. Sci. Technol., 16, 403-410 (1982).
- [19] ERÖSS-KISS, K., SZAKÁLAS, GY., VERESS, G., "A New Method for the Characterization and Classification of the Infrared Transmission Properties of Materials With High Molecular Weight or Complicated Composition Using the Prima Method (Pattern Recognition by Independent Multicategory Analysis)", Per. Polytchn. Chem. Eng., 34, 273-291 (1990).
- [20] CARTER, C.W., SUFFET, I.H., "Binding of DDT to Dissolved Humic Materials", Environ. Sci. Technol., 16, 735-740 (1992).

- [21] PUCHALSKI, M.M., MORRA, M.J., "Fluorescence Quenching of Synthetic Organic Compounds by Humic Materials", Environ, Sci, Technol, 26, 1787-1792 (1992).
- [22] STUMM, W., ed., "Reaction Rates of Processes in Natural Water", In: Aquatic Chemical Kinetics, Wiley Interscience, 152-159 (1990).
- [23] MILLER, J.W., UDEN, P.C., "Characterization of Nonvolatile Aqueous Chlorination Products of Humic Substances", Environ. Sci. Technol, 150-157, (1983).
- [24] SYMONS, J.M., "Treatment Techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water" EPA/600/2-81/1569, USEPA, Cincinnati, Ohio, 1-21 (1981).
- [25] RECKHOW, D.A., SINGER, P.C., MALCOLM, R.L., "Chlorination of Humic Materials: Byproduct Formation and Chemical Interpretations", Environ. Sci. Technol. 24, 1655-1664 (1990).
- [26] COLEMAN, W.E., MUNCH, J.W., KAYLOR, W.H., STREICHER, R.P., RINGHAND, H.P., MELER, J.R., "Gas Chromatography/Mass Spectroscopy Analysis of Mutagenic Extracts of Aqueous Chlorinated Humic Acid. A Comparison of the Byproducts to Drinking Water Contaminants", Environ.Sci. Technol., 18, 674-681 (1984).
- [27] KILLOPS, S.D., "Volatile Ozonation Products of Aqueous Humic Material", Wat., Res., 20, 153-165 (1986).
- [28] "Color", In: EPA Quality Criteria for Water. EPA 440/5-86/001, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. (1986).
- [29] LEITHE, W., "The Analysis of Organic Pollutants in Water and Waste Water", Michigan , 188-190 (1972).
- [30] VAN DER MAREL, H.W., BEUTELSPACHER, H., "Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures", Elsevier, 310-312 (1976).

- [31] FARVARDIN, M.R., COLLINS, A.G., "Preozonation as an Aid in the Coagulation of Humic Substances-Optimum Preozonation Dose", Wat. Res., 23, 307-316 (1989).
- [32] ULLMAN, "Encyklopädie der Technischen Chemie, Vol. 8, 692-695, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin (1957).
- [33] MAZET, M., ANGBO, L., SERPAUD, B., "Adsorption de Substances Humiques sur Floccs d'Hydroxide d'Aluminium Préformés", Wat. Res. 24, 1509-1518 (1990).
- [34] DOLEJŠ, P., "Centrifugation Study of Humic Water Coagulation by Brownian Motion", In: Studies in Environmental Science 29. Chemistry for Protection of the Environment, Elsevier, 297-310 (1985).
- [35] TAYLOR, J.S., THOMPSON, D.M., CARSWELL, J.K., "Applying Membrane Processes to Groundwater Sources For Trihalomethane Precursor Control", Journ. AWWA, 79, 72-82 (1987).
- [36] MAZET, M.M., AVELE, J., RIGAUDIE, I., "Elimination des Acides Humiques Contenus dans l'Eau par les Celluloses Greffées", Wat. Res., 26, 409-417 (1992).
- [37] BRATTEBÅ, H., ØDEGAARD, H., HALLE, O., "Ion Exchange for the Removal of Humic Acids in Water Treatment", Wat. Res., 21, 1045-1052 (1987).
- [38] CHEN, A.S.C., SNOEYINK, V.L., MALLEVIALLE, J., FIESSINGER, F., "Activated Alumina for Removing Dissolved Organic Compounds", Journ. AWWA, 81, 53-60 (1989).
- [39] CLARK, R.M., LYKINS, B.W., "Granular Activated Carbon, Design, Operation and Cost", Chelsea Publishers, 31-256 (1989).
- [40] SPETH, T.F., MILTNER, R.J., "Effect of Preloading on The Scale-up of GAC Microcolumns", Journ. AWWA, 81, 141-148 (1989).
- [41] JEKEL, M.R., "The Stabilization of Dispersed Mineral Particles by Adsorption of Humic Substances", Wat. Res., 20, 1543-1554, (1986).

- [42] ZHOU, J.L., ROWLAND, S., MANTOURA, F.C., "The Formation of Humic Coatings on Mineral Particles Under Simulated Estuarine Conditions-A Mechanistic Study", Wat. Res., 28, 571-579 (1994).
- [43] LORENZ, K.J., KULP, K. ed., "Handbook of Cereal Science and Technology, Marcel Dekker Inc., NY, 85-127 (1991).
- [44] KESKİN, H., "Besin Kimyası", Güryay Matbaacılık Tic., Lim. Şti, İstanbul (1987).
- [45] LORENZ, K.J., KULP, K., "Handbook of Cereal Science and Technology", Marcel Dekker, NY, 301-331 (1991).
- [46] DONNELLY, B.J., "Rice", In: Cereal Technology", SFT 440, 159-168 (1989).
- [47] ERDİNÇ, Ş.Ş., "Bentonitlerin Metalürjideki Uygulamaları Yönünden Araştırılması ve Reşadiye Bentonitlerinin Bu Açıdan İncelenmesi" Doktora Tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Ofset Baskı Atelyesi, İstanbul, 9-21 (1976).
- [48] GLAUCO, G., GALLI, E., "Natural Zeolites", In: Minerals and Rocks, NY, 256-285 (1985).
- [49] KIRK OTHMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2 nd Edition, Vol.2, 225-233, John Wiley, U.S.A., (1966).
- [50] STEVENSON, F.J., GOH, K.M., "Infrared Spectra of Humic Acids and Related Substances", Geochim. Cosmochim. Acta, 71, 471-483 (1971).
- [51] KEIRSSE, H., BUEKENS, A., "Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon Prepared From Locally Available Waste Materials" In: Studies in Environmental Science 29, Chemistry for Protection of the Environment, Elsevier, 401-420 (1985).

ÖZGEÇMİŞ

Selma KAYA 25 Eylül 1968 yılında İstanbul Fatih'te doğdu. İlkokulu Aksaray Mahmudiye İlkokulu'nda, Orta-Lise eğitimini ise Saint Benoit Fransız Lisesi'nde tamamladı. 1987 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi. 1991 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1992 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans eğitimine hak kazandı.

