

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULUTAN BARAJI İÇME SUYU ARITMA TESİSLERİNDE TRİHALOMETAN
OLUŞUM POTANSİYELİNİN MEVSİMSEL PROFİLİNİN ÇIKARILMASI

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖKHAN AKYÜZ

HAZİRAN 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ULUTAN BARAJI İÇME SUYU ARITMA TESİSLERİNDE TRİHALOMETAN
POTANSİYELİNİN MEVSİMSEL PROFİLİNİN ÇIKARILMASI**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökhan AKYÜZ

DANIŞMAN: Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR

ZONGULDAK
Haziran 2019

KABUL:

Gökhan AKYÜZ tarafından hazırlanan “Ulutan Barajı İçme Suyu Arıtma Tesislerinde Trihalometan Oluşum Potansiyelinin Mevsimsel Profiline Çıkarılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.
28/06/2019

Danışman: Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye : Prof. Dr. Handan UCUN ÖZEL

Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Sefa KOCABAŞ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü

ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2019

Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Gökhan AKYÜZ



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ULUTAN BARAJI İÇME SUYU ARITMA TESİSLERİNDE TRİHALOMETAN POTANSİYELİNİN MEVSİMSEL PROFİLİNİN ÇIKARILMASI

Gökhan AKYÜZ

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR

Haziran 2019, 45 sayfa

Bu çalışmada Doğal organik madde içeren yüzey sularının klorlanması sonucu meydana gelen trihalometan (THM) konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi araştırılmıştır. Çalışma alanı olarak Zonguldak Ulutan Barajı seçilmiştir. Ulutan Barajından alınan ham su numunelerinde sırası ile TOK, UV_{254} , SUVA gibi organik maddeyi temsil eden parametrelerin analizi yapılmıştır. Buna göre TOK miktarı 5,37 mg/L ile 4,84 mg/l, UV_{254} değerleri 0,16 ile 0.118 cm^{-1} ve bunlara bağlı olarak SUVA değerleri ise 3,26 L/mg.m ile 2,27 L/mg.m arasında bulunmuştur. Diğer yandan Ulutan baraj suyu numunelerinin klorlanması sonucunda en yüksek THMOP değeri (349,89 $\mu g/L$) kış ayında ölçülürken en düşük THMOP (214,36 $\mu g/L$) yaz ayında tespit edilmiştir. Başka bir ifade ile; SUVA değeri (3,26 L/mg.m) en yüksek olan hidrofobik DOM içeren su numunelerinin klorlanması neticesinde meydana gelmiştir. Buna karşılık en düşük THMOP (214,36 $\mu g/L$) ise SUVA değeri (2,27 L/mg.m) en düşük olan hidrofilik DOM içeren su numunelerinin klorlanması sonucu meydana gelmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Labaratuvarında yapılan koagülasyon deneylerinde ise en yüksek TOK giderimi Alüminyum sülfat($Al_2(SO_4)_3$) ve Polialüminyum klorür(PAC) koagülantları kullanılarak THM, TOK giderim miktarları araştırılmıştır. Alüm kullanılan su numunelerinde en yüksek TOK giderimi kış ayında TOK değeri 4,9mg/l'den 2,11 mg/l'ye, UV_{254} değeri ise 0,16 mg/l'den 0,068 mg/l'ye düşmüştür. TOK giderim verimi %56, UV_{254} giderimi %57,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara bağlı olarak giderilen THMOP oranları (%57) en yüksek alüm (100 mg/l) dozunda ve kış ayında görülürken en düşük THMOP giderimi (%41,21) aynı alüm dozunda sonbahar ayında görülmüştür.

PAC koagülantı kullanılan numunelerde ise en yüksek değer TOK giderimi kış ayında 5,37mg/l'den 3,99 mg/l'ye, UV_{254} değeri ise 0,122 mg/l'den 0,079 mg/l'ye düşmüştür. TOK giderim verimi %41, UV_{254} giderimi %51 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara bağlı olarak giderilen THMOP oranları (%46,82) en yüksek alüm (100 mg/l) dozunda ve kış ayında görülürken en düşük THMOP giderimi (%32,38) aynı alüm dozunda sonbahar ayında görülmüştür.

Bu çalışmada elde edilen en önemli sonuçlarından biri, en yüksek THMOP değeri hidrofobik organiklerin klorlanması neticesinde görülürken, hidrofilik organiklerin klorlanması sonucunda daha düşük konsantrasyonlarda THM meydana geldiğinin ortaya konulmasıdır.

Anahtar Kelimeler: Trihalometan, Dezenfeksiyon Yan Ürünleri, Doğal Organik Madde, İçme Suyu Kaynakları

Bilim Kodu: 615.02.01

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE SEVENTH PROFILE OF THE TRIHALOMETAN POTENTIAL IN ULUTAN DAM DRINKING WATER TREATMENT PLANTS

Gökhan AKYÜZ

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Kadir ÖZDEMİR

June 2019, 45 pages

In this study, seasonal variation of trihalomethane formation concentrations resulted from chlorination of surface waters containing natural organic matter is investigated. Also, Ulutan Dam in Zonguldak was used as a study area in this study. First of all, the analyzes of total organic carbon (TOC), UV absorbance at 254 nm wavelength (UV_{254}) and Specific UV Absorbance (SUVA) known as surrogate parameters for organic matters have been performed at Ulutan Dam water samples in four seasons, respectively. Accordingly, the amount of TOC was 5.37 mg / L to 4.84 mg / L, the UV_{254} values were 0.16 to 0.118 cm^{-1} , and accordingly the SUVA values were 3.26 L / mg.m to 2.27 L / mg.m. On the other hand, the highest THMOP value (349.89 $\mu g / L$) was measured in winter and the lowest THMOP (214.36 $\mu g / L$) was determined in summer as a result of chlorination of Ulutan dam water samples. In other words; The result of chlorination of water samples containing hydrophobic DOM with the highest SUVA value (3.26 L / mg.m). In contrast, the lowest THMOP (214.36 $\mu g / L$) was the result of chlorination of water samples containing hydrophilic DOM with the lowest SUVA value (2.27 L / mg.m).

ABSTRACT (continued)

Coagulation experiments in the laboratory, the highest TOC removal was investigated by using THM and TOC removal by using Aluminum sulphate (Alum) ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and Polyaluminium chloride (PAC) coagulants. The highest TOC removal of water samples from alum was decreased from 4.9mg / L to 2.11 mg / L in winter and UV_{254} value from 0.16 mg / L to 0.068 mg / L in winter. The TOC removal efficiency was 56% and UV_{254} removal was 57.5%. Based on these results, the remitted THMOP rates (57%) were highest in the dose of alum (100 mg / L) and in winter, while the lowest THMOP removal (41.21%) was observed in the same alum dose in autumn.

In PAC coagulant samples, the highest TOC removal was decreased from 5.37 mg / L to 3.99 mg / l in winter and the UV_{254} value decreased from 0.122 mg / L to 0.079 mg / L. The TOC removal efficiency was calculated as 41% and UV_{254} removal as 51%. Based on these results, THMOP rates (46.82%) were highest in alum (100 mg / L) and in winter, while the lowest THMOP removal (32.38%) was in autumn. One of the most important results obtained in this study is that the highest THMOP value is seen as a result of chlorination of hydrophobic organics, but it is revealed that lower concentrations of THM are formed as a result of chlorination of hydrophilic organics.

Keywords: Trihalomethanes, Disinfection by-products, Natural organic matters, Drinking water resources

Science Code: 615.02.01

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanması sırasında çalışmalarda bilgisini ve bilimsel tecrubesini paylaşan, her konuda desteğini eksik etmeyen saygı değer hocam Sayın Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR' e en içten teőekkürlerimi sunarım.

Gerek tez çalışması sırasında gerek normal hayatta yardımını esirgemeyen saygıdeğer hocam Arř. Gör. Dr. Ömer GÜNGÖR'e teőekkürlerimi sunarım.

Eęitim hayatım boyunca üzerimde emeği geçen, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma, tez jüri üyeliği için zaman ayıran değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Handan UCUN ÖZEL ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sefa KOCABAŞ'a teőekkürlerimi sunarım.

Her daim yanımda olan hiçbir zaman desteklerini benden esirgemeyen babam Orhan AKYÜZ'e, annem Ayten AKYÜZ'e, her zaman yanımda olan kardeşim Nur AKYÜZ'e, küçük kardeşim Deniz Efe AKYÜZ'e ve dedem Recep AKYÜZ'e bana olan maddi manevi desteklerinden dolayı teőekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
2.1 DOĞAL ORGANİK MADDELER.....	3
2.1.1 DOM Sınıflandırması.....	3
2.1.2 Hümik ve Hümik Olmayan Maddeler.....	4
2.1.3 Hümik Maddeler	6
2.1.4 Hidrofilik Organikler	8
2.1.5 DOM İçerikleri ve Miktarları.....	9
2.1.6 DOM'un Karakterizasyonu ve Özellikleri.....	11
2.2 DEZENFEKSİYON.....	13
2.2.1 Organik Maddelerin Klorlanması	13
2.2.2 Klorlama ve Klorlama Yan Ürünleri	13
2.2.3 Klor Gazı Kimyası	14
2.2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri	14
2.2.5 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine Etki Eden Faktörler	17
2.2.5.1 Sıcaklık.....	17

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.5.2 Temas Süresi	18
2.2.5.3 pH.....	18
BÖLÜM 3 MATERYAL VE METOD.....	19
3.1 ÇALIŞMA ALANI.....	19
3.2 NUMUNE ALMA PROSEDÜRÜ	19
3.3 KOAGÜLASYON METODU.....	20
3.4 KULLANILAN KİMYASALLARIN ÖZELLİKLERİ	20
3.5 KLORLAMA METODU	22
3.6 THMOP METODU	22
3.7 TOK ANALİZ METODU	22
3.8 UV ABSORBANS ANALİZ METODU.....	22
3.9 THM ANALİZLERİ.....	23
3.10 pH ANALİZİ	23
3.11 BULANIKLIK ANALİZİ.....	23
3.12 İLETKENLİK ANALİZİ.....	23
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
4.1 ULUTAN BARAJI HAM SUYU SU KALİTE PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ, MEVSİMSEL POTANSİYELİNİN ÇIKARILMASI	25
4.2 ALUM VE PAC KOAGÜLANTLARI İLE HAM SU NUMUNELERİNİN KOAGÜLASYONUNUN GERÇEKLEŞTİRİLMESİ	27
BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Doğal organik maddelerin sınıflandırılması	4
Şekil 2.2 Hümik madde çeşitleri	5
Şekil 2.3 Humik asit model yapısının şeması	6
Şekil 2.4 Fülvik asitlerin Buffle model yapısı.....	6
Şekil 2.5 ÇOK'a bağlı yüzey suyunda DOM'un fraksiyonu	7
Şekil 2.6 Hümik maddelerin başlıca fonksiyonel grupları.....	8
Şekil 2.7 ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel su (a) ve 25 yer altı suyu (b) numunelerinden RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı.....	10
Şekil 2.8 Aldehit ve keton bileşiklerinin klorlanması sonucu meydana gelen DYÜ oluşum mekanizması.....	16
Şekil 2.9 Fulvik asitin klorlanması sonucunda meydana gelen DYÜ oluşumu için örnek reaksiyon mekanizması	17
Şekil 4.1 Ulutan Barajı ham sularında mevsimlere göre TOK(mg/l) değerleri.	27
Şekil 4.2 Ulutan barajı ham sularında alüm koagülasyonu ile TOK giderimi.	29
Şekil 4.3 Ulutan Barajı ham sularında Alüm koagülasyonu ile UV ₂₅₄ absorbans değerleri. ...	29
Şekil 4.4 Ulutan Barajı ham sularında Alüm koagülasyonu ile THMOP arasındaki ilişki.....	29
Şekil 4.5 Ulutan Barajı ham sularında PAC koagülasyonu ile TOK giderimi.....	31
Şekil 4.6 Ulutan Barajı ham sularında PAC koagülasyonu ile UV ₂₅₄ absorbans değerleri.	31
Şekil 4.7 Ulutan Barajı ham sularında Alüm koagülasyonu ile THMOP arasındaki ilişki.....	32
Şekil 4.8 Büyükçekmece Gölü, Terkos Gölü ve Ömerli Barajı THMOP değerleri.	34
Şekil 4.9 Salerno Eyaleti (İtalya) yapay havza numuneleri THMOP-Koagülant dozu.	35



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Hümik ve fülvik asitlerdeki temel elementler gösterilmektedir.....	5
Çizelge 2.2 İçme suyunun dezenfeksiyonu sonucu meydana gelen dezenfeksiyon yan ürünleri bileşikleri	15
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasalların özellikleri.....	21
Çizelge 4.1 Ulutan Barajı ham su kalite parametreleri.	26
Çizelge 4.2 Ulutan Barajı ham sularında DOM'nin mevsimsel değişimi.....	26
Çizelge 4.3 Alüm koagülasyonu sonucu organik parametrelerde meydana gelen değişimler.	28
Çizelge 4.4 PAC Koagülasyonu sonucu organik parametrelerde meydana gelen değişimler.	30



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

µg	: Mikrogram
L	: Litre
gr	: Gram
C	: Karbon
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
N	: Azot
S	: Kükürt
meq	: Miliekivalant
A⁰	: Angstrom
OH⁻	: Hidroksil
HCl	: Hidroklorik Asit
Cl	: Klorür
Ca	: Kalsiyum
Br	: Brom
°C	: Santigrat derece
rpm	: Pedalların dönme hızı
dk	: Dakika
Na	: Sodyum
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
µS	: Mikro siemens
m	: Metre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AKOM	: Akuajenik (sucul kaynaklı) kararlı organik madde
BFM	: Bromoform
CFM	: Kloroform
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
ÇOM	: Çözünmüş Organik Madde
DCAA	: Dikloroasetik asit
DCBM	: Diklorobromometan
DBCM	: Dibromoklorometan
DOM	: Doğal Organik Madde
DON	: Çözünmüş Organik Azot
DYÜ	: Dezenfeksiyon Yan Ürünler
EECD	: Avrupa Birliği Standartları
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
HAA	: Haloasetikasit
HAAOP	: Toplam Haloasetikasit Oluşum Potansiyeli
HPOA	: Hidrofobik asitler
HPON	: Hidrofobik nötraller
HPSEC	: Yüksek Performanslı Boyut Ayırma Kromatografisi
HA	: Hümik Asit
İOP	: İleri Oksidasyon Prosesleri
IR	: Kızılötesi Absorbsiyon Spektroskopisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

LC-OCD	: Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection
MA	: Moleküler Ağırlık
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
PAC	: Polialüinyumklorür
RAK	: Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi
RO	: Ters Ozmoz
SKKY	: Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
SM	: Standart Methods
SUVA	: Spesifik UV Absorbansı
TCAA	: Trikloroasetik asit
THM	: Trihalometan
THMOP	: Toplam Trihalometan Oluşum Potansiyeli
TOK	: Toplam Organik Karbon
TOX	: Toplam Organik Halojen
TPHN	: Transfilik nötraller
TPHA	: Transfilik asitler
UF	: Ultrafiltrasyon
USEPA	: ABD Çevre Koruma Örgütü
UV	: λ dalga boyundaki absorbans



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Klor bütün dünyada yaygın bir şekilde kullanılan dezenfektanlardan biridir. Klorlama işlemi genellikle su içerisinde bulunan hastalık yapıcı (patojen) mikroorganizmaların giderilmesi amacıyla gerçekleştirilmektedir. Nehir, göl gibi doğal organik maddeleri (DOM) içeren içme suyu kaynakları veya yüzeysel su kaynakları kullanıldığı zaman insan sağlığı üzerinde kanserojenik etkisi olan dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) meydana gelmektedir. Bu dezenfeksiyon yan ürünleri sınıfında trihalometan (THM) ve haloasetik asitler (HAA) en önemli grubu oluşturmaktadırlar. THM olarak adlandırılan dezenfeksiyon yan ürünleri kloroform, dibromoklorometan, bromodiklorometan ve bromoform olarak dört farklı bileşikten meydana gelmektedir. THM'ler ilk olarak kloroform olarak Rook (1974) tarafından keşfedilmiştir. İnsan sağlığı için zararlı olan bu bileşiklerin kullanımı için 1979 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından bir sınırlama getirilmiştir. Daha sonra USEPA tarafından çıkarılan dezenfektan/dezenfeksiyon yan ürünleri (D/DYÜ) yönetmeliğinde maksimum THM kirletici miktarı 80 µg/L, HAA için ise bu değer 60 µg/L olarak belirlenmiştir. Avrupa Birliği standartlarında (EECD 1998) ise THM limiti 100 µg/L olarak yer almaktadır. Ülkemizde ise TS-266 İçme Suyu Standartlarında ise THM limiti 100 µg/L olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmanın amacı içme suyu kaynaklarında bulunan farklı yapıdaki doğal organik maddelerin (DOM) klorlanması sonucu meydana gelmesi muhtemel trihalometan konsantrasyonlarının belirlenmesi ve mevsimsel bazda değişimlerinin izlenmesidir. Bu bağlamda çalışma alanı olarak Zonguldak Ulutan barajı seçilmiştir.



BÖLÜM 2

LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 DOĞAL ORGANİK MADDELER

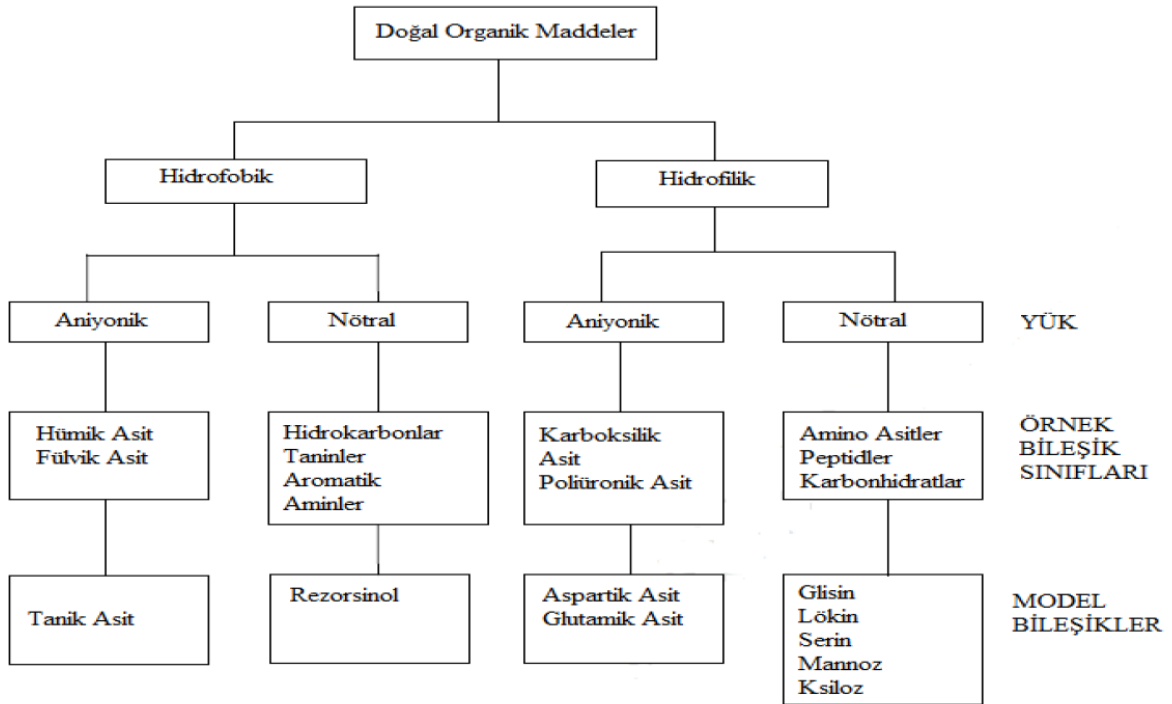
Tüm yüzeysel, yer altı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen Doğal Organik Maddeler, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşmaktadırlar. Doğal Organik Maddeler yapısında makro moleküler humik yapılar, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, aminoasitler, karbonhidratlar, hidrokarbonlar ve küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler gibi organik maddeleri içeren heterojen karışımdırlar (Aiken vd. 1985, Malcolm 1985, Thurman 1985a, Hayes vd. 1989, McKnight ve Aiken 1998).

DOM su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden(karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından bağlanması, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, ışığı kullanarak bozunma (fotodegradasyon) ve oksidasyon gibi süreçler) etkilenmektedir (Aiken ve Cotsaris 1995). Ek olarak yağmur sularının yüzeysel taşınımı, sedimentten difüzyon, canlı veya çürümüş bitkiler, toprak ve bitki kalıntıları da doğal sulardaki organik madde içeriğine katkıda bulunurlar (Schnitzer ve Khan 1978; Krasner vd. 1996b).

2.1.1 DOM Sınıflandırması

Doğal Organik Maddeler temel olarak hümitik ve hümitik olmayan maddeler olarak ikiye ayrılmışlardır. Hümitik maddeler daha çok fenolik ve karboksilik bileşikler içeren aromatik yapılardan meydana gelmektedirler. Hümitik olmayan maddeler ise uzun zincirli düşük moleküler ağırlığa sahip yağlar, karbonhidratlar ve aminoasitler gibi bileşikler içermektedirler. Bununla beraber hümitik maddeler hidrofobik yapıda olup yüksek moleküler ağırlıklı organik maddeleri içermekte ve hümitik olmayan maddeler ise daha çok hidrofilik yapıda olup yağ, protein gibi düşük molekül ağırlıklı yapılardan meydana gelmektedirler.

Bununla beraber hümik maddeler farklı pH aralıklarında suda çözünebilirliklerine göre hümik asit ve fülvik asit gibi fraksiyonlara ayrılabilirler. Başka bir ifade ile hümik asitler pH 1-2 gibi kuvvetli asidik değerlerde çökelmekte olup fulvik asitler ise daha geniş pH aralıklarında(pH 4-10) su içerisinde çözünmektedirler. Bununla beraber DOM'ların üçüncü bir fraksiyonu olan huminler ise tüm pH değerlerinde çözünmezler(Aiken vd. 1985, MacCarthy ve Suffet 1989, Gaffney vd. 1996). Doğal organik maddelerin sınıflandırılması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1 Doğal organik maddelerin sınıflandırılması (Leenheer ve Croue 2003).

2.1.2 Hümik ve Hümik Olmayan Maddeler

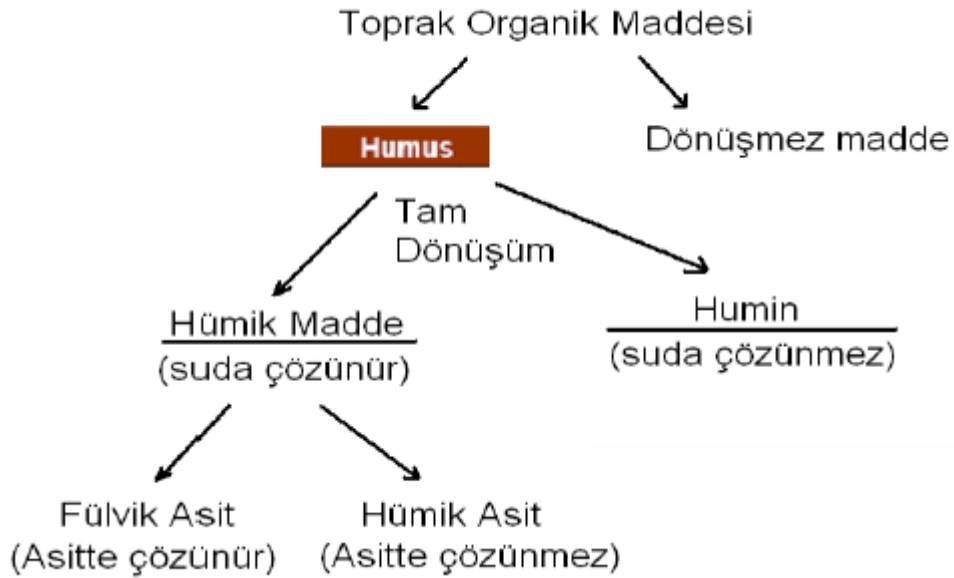
Dünya çapında organik maddelerin %50'si okyanus ve tatlı su kaynaklı olmakla birlikte toplam organik karbon rezervinin %25'i hümik içeriklidir (Özden 2002).

Hümik ve fülvik maddelerin benzer yanları olduğu gibi benzer olmayan yanları da mevcuttur. Fülvik asitlerin molekül ağırlıkları 200-1000 gr arasında iken hümik asitlerin molekül ağırlıkları 200.000 gr'a kadar yükselebilmektedirler. Fülvik asit daha fazla fonksiyonel grup içerebilmektedir (COOH^{-1} , OH^{-1} , C-O). Hümik asitle fülvik asit arasında farklılıklar olmasına

karşın hümik asit her iki bileşiği de ifade edecek şekilde kullanılmaktadır. Çizelge 2.1’de hümik ve fülvik asitlerdeki temel elementler gösterilmektedir (Harman 2006).

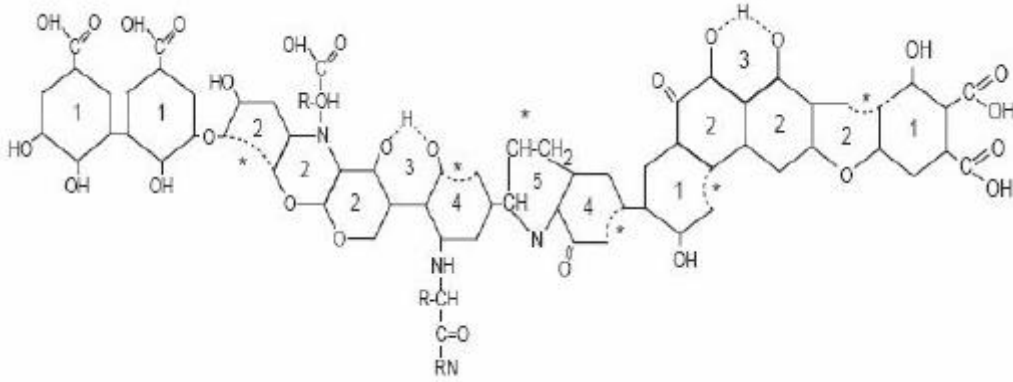
Çizelge 2.1 Hümik ve fülvik asitlerdeki temel elementler gösterilmektedir (Harman 2006).

Element	Hümik Asit %100 kuru ağırlık	Fülvik asit %100 kuru ağırlık
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-6	<1-3
S	0-2	0-2



Şekil 2.2 Hümik madde çeşitleri (Topal 2011).

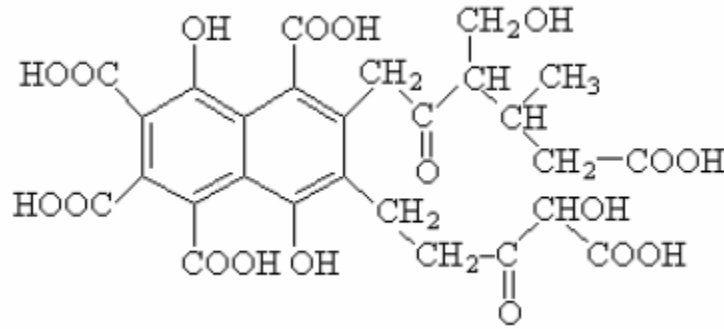
Hümik asitlerin model yapısı Şekil 2.3’de gösterildiği gibi kuin yapıları, köprü görevi gören nitrojen ve oksijen bileşikleri, COOH grupları, serbest ve bağlı fenolik gruplarından oluşmaktadır (Ateşli 2006).



Şekil 2.3 Humik asit model yapısının şeması (Zularisam vd. 2007).

Fülvik asitler hümik asitlere göre daha az karbon içerir ve daha fazla oksijen tutabilmektedirler. Fülvik asitler daha fazla fonksiyonel gruba (özellikle COOH) sahip olabilmektedirler. Fülvik asitlerin toplam asiditeleri (900/1400 meq/100 g) hümik asitlerden (400/870 meq/100 g) daha fazladır (Soylu 2011).

Fülvik asitlerin kuramsal model yapısı (Buffle Modeli) Şekil 2.4'de gösterilmektedir (Ateşli 2006).



Şekil 2.4 Fülvik asitlerin Buffle model yapısı (Ateşli 2006).

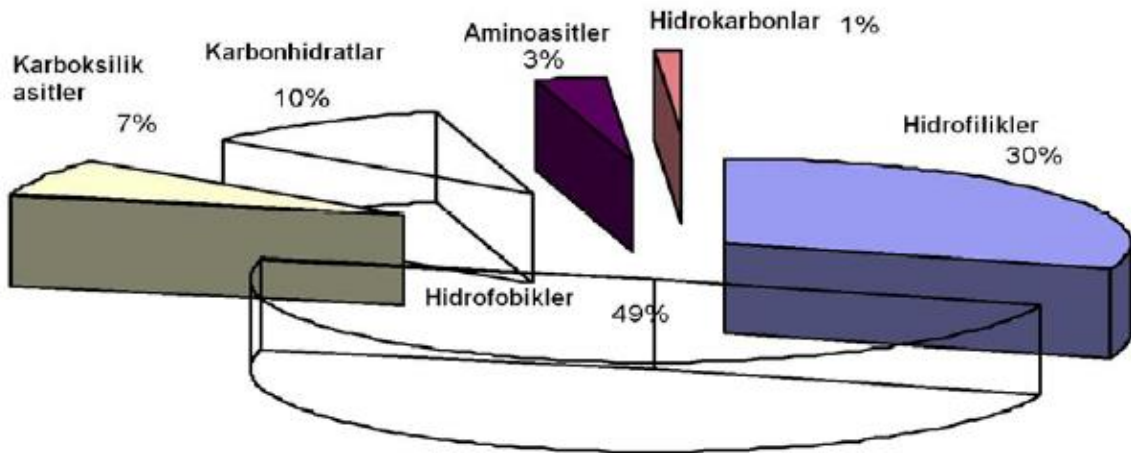
2.1.3 Hümik Maddeler

Hümik maddeler genel olarak; doğal olarak meydana gelen, biyojenik, sarıdan siyaha değişebilen renkte, yüksek molekül ağırlıklı ve kararlı heterojen organik yapıdadırlar (Aiken vd. 1985).

Akuatik humik maddelerin baskın yapılarının geçmişte esas olarak aromatik olduğu kabul edilmekteyken son zamanlarda yapılan çalışmalarda ¹³C-NMR çalışmaları, alifatik yapıların da olduğunu göstermişlerdir (Harman 2006).

Aromatik bileşenler tek halkalı yapılar olup halka üzerinde 3. ve 5. konumlardaki hidrojenler diğer gruplar ile yer değiştirebilmekte, böylelikle makro molekülün genişlemesi için gerekli bağlar kurulabilmektedir (Hayes vd. 1989).

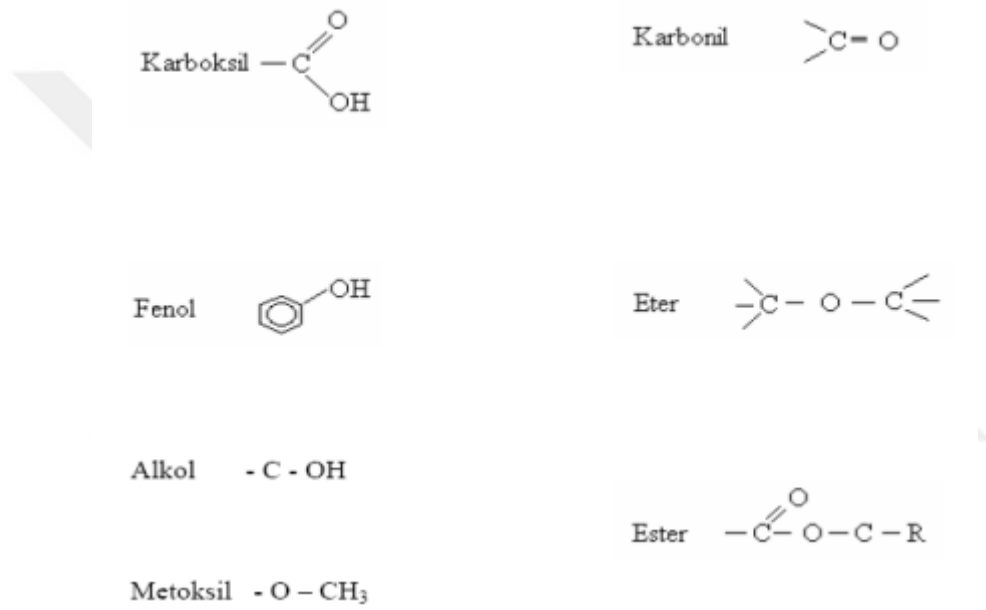
Hümik maddeler başlıca oksijen ve azot içeren gruplarla çapraz bağlı alkil/aromatik iskeletlerden oluşmaktadırlar. Bu yapılarıdaki temel fonksiyonel gruplar: karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil, metil, keton ve kinondur (Harman 2006). Şekil 2.5’de ÇOK’a bağlı yüzey sularında bulunan DOM’un fraksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.5 ÇOK’a bağlı yüzey suyunda DOM’un fraksiyonu (Harman 2006).

Hümik maddeler, humik asit, fulvik asit ve huminler olarak üç grupta incelenmektedirler. Fulvik asitlere göre daha fazla hidrojen, karbon, azot, sülfür ve daha az oksijen içeren hümik asitler ve hümünler benzer özellikler göstermektedirler. Diğer yandan hümünler, su içerisinde çok az çözünen organik yapılardır. Akuatik hümik maddelerin önemli yönlerinden biri, poliprotik asitler olmaları ve yapısal özelliklerinin birçoğunun fenolik ve karboksilik gruplar tarafından belirlenmesidir. pH 5-8 aralığındaki birçok doğal suda fulvik ve hümik asitler organik polianyon formunda bulunmaktadır (Malcolm 1985).

Sulardaki çoğu hümik maddelerin boyutunun koloidal aralıkta olduğu varsayılmaktadır. Hümik maddelerin halkalı, uzun zincirli ve elektriksel yüklerin tanecikler üzerinde farklı biçimde dağıldığı üç boyutlu dallanmış makro moleküllerden meydana geldiği düşünülmektedir. Akuatik fulvik asitlerin tahmini moleküler ağırlığı 1000 Dalton civarında olmakta ve sulu film tabakasının yarı çapı 15 \AA 'dan küçük olmaktadır (5-14 \AA aralığında değişir). Bununla birlikte, bazı hümik asitlerin agregasyonu sonucu oluşmuş koloidal organik maddelerin moleküler boyutları 20 ile 500 \AA arasındadır. Şekil 2.6'da Hümik maddelerin başlıca fonksiyonel grupları verilmiştir.



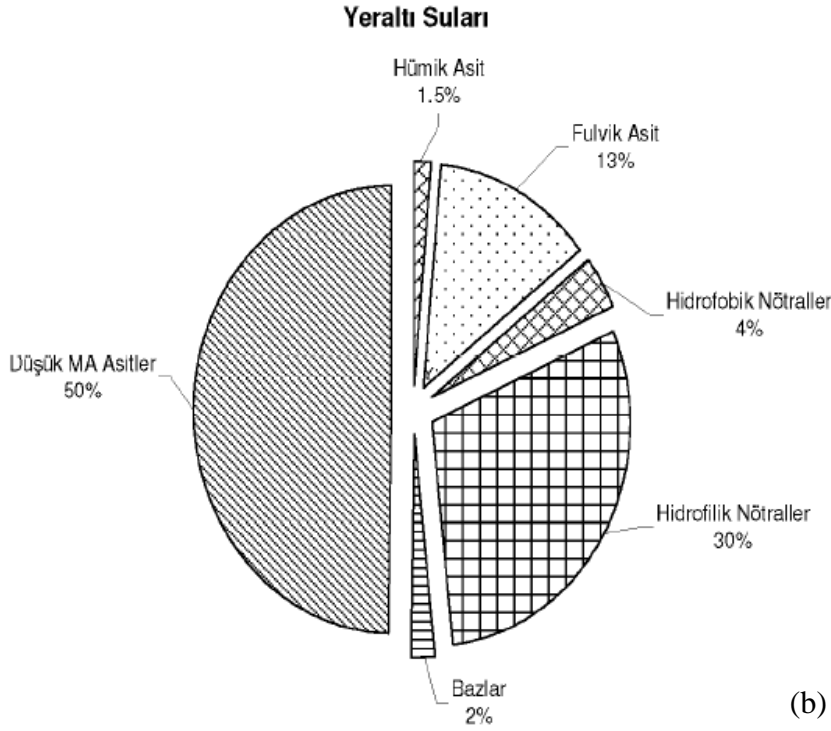
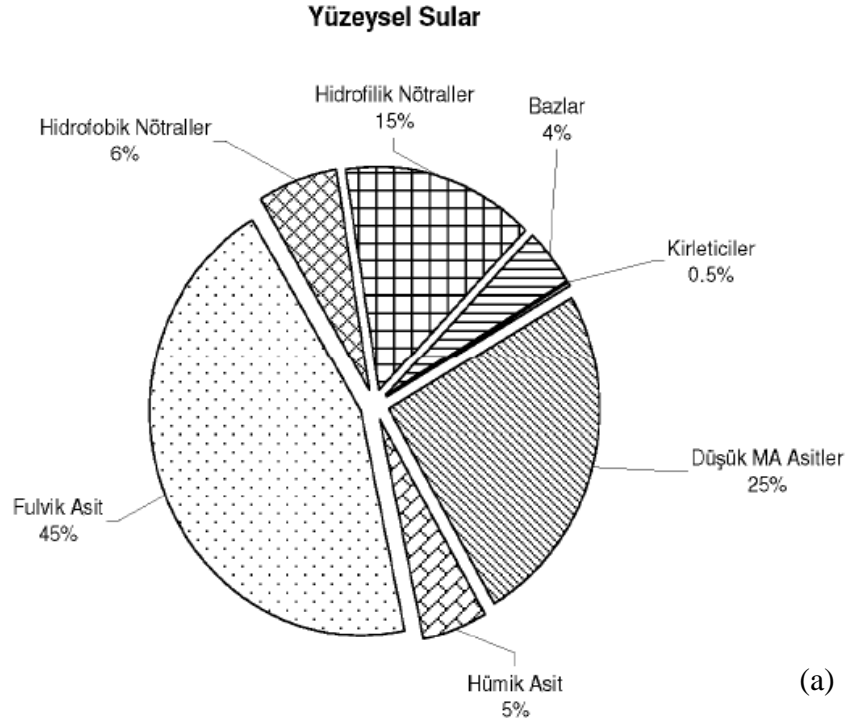
Şekil 2.6 Hümik maddelerin başlıca fonksiyonel grupları (Harman 2006).

2.1.4 Hidrofilik Organikler

Yüzeysel sularda ÇOK'un yaklaşık %20-30 ve yeraltı sularındaki ÇOK'un yaklaşık %50'sini düşük molekül ağırlıklı hidrofilik yapılı organik maddeler oluşturmaktadır. XAD-4 reçinesi kullanılarak elde edilen ÇOM fraksiyonu düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler olarak tanımlanmaktadır. Akuatik fulvik asitlere göre moleküler ağırlıkları daha düşük olup, ancak her bir karbon atomu başına daha fazla asidik fonksiyonel gruplara sahiptirler. Hidrofilik yapılı organikler, akuatik hümik maddelerin oluşumunda ilk aşama olan organik poliasitleri içermektedirler (Harman 2006).

2.1.5 DOM İçerikleri ve Miktarları

Mulholland (1990) sucul ekosistemlerin buyk çoğunluğunun, 0,5 ile 50 mg C/L arasında ÇOK konsantrasyonuna sahip olduğunu ortaya koymuştur. ÇOK içeriği 3-6 mg/L olan renksiz tatlı su kaynaklarında, ÇOK'un çoğunluğunun (%40-50) fulvik asitlerden ve %4-10 hümik asitlerden oluştuğunu bulmuşlardır (Malcolm 1991). Kanada, İskandinavya ve Kuzey Rusya gibi organik maddelerce zengin ve renkli DOM içeren sularda ÇOK konsantrasyonunun artmasıyla hümik maddelerin yüzdesi de artmaktadır (Malcolm 1991). DOM içeren su kaynaklarında amino asitler, ÇOK'un %1-3'n oluşturur (%0.5 serbest amino asitler ve %2-3 hmiklere bağlı amino asitler). Thurman'a (1985a) göre bir nehirde bulunan ÇOK ortalama olarak %50'ye kadar hümik ve %30'a kadar hidrofilik organiklerden oluşmaktadır. Kalan kısım, karbonhidratlar (%10), amino asitler (%3), yağ asitleri (%7) ve hidrokarbonlardır (<%1) (Harman 2006). Şekil 2.7'de ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel suyu ve 25 yeraltı suyu numunelerinden reçine metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı gösteren Őekli ortaya koymuşlardır (Malcolm 1991).



Şekil 2.7 ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel su (a) ve 25 yer altı suyu (b) numunelerinden RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı (Malcolm 1991).

2.1.6 DOM'un Karakterizasyonu ve Özellikleri

Organik madde genel olarak, içerisinde temel madde karbon olmak üzere yanında hidrojen (H), nitrojen (N), oksijen (O) atomlarından bir veya birkaçını içeren geniş bir kimyasal madde sınıfına verilen isimdir. Organik madde terimi önceleri canlı organizmalardan kaynaklanan bileşikler için kullanılmaktayken günümüzde sentetik olarak elde edilen ve sülfür, fosfor, florür, brom, klor, iyot gibi maddeleri de içeren çok çeşitli türde organik madde mevcuttur. C,H,O,N atomlarını içermesi organik madde olduğu anlamına gelmemekte, bu atomları içerip inorganik madde sınıfına giren bileşiklerde mevcut olmaktadır ($CO,CO_2,CO_3^{-2},HCO_3^{-1},CN^{-1}$)(Özden 2002). Kuvvetli karbon-karbon bağları organik maddeyi inorganik maddeden ayıran en temel özelliktir. Organik bileşikler fiziksel ve kimyasal özelliklerine sınıflandırılabilirler. Analiz metodlarının ve arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi organik bileşiklerin özelliklerinin tanınmasıyla artış göstermektedir.

2.1.7 DOM Giderim Yöntemleri

Su arıtımında DOM ve klorlama sonucu oluşan DYÜ'lerin gideriminde membran prosesler ve adsorpsiyon vb. gibi yöntemler kullanılmaktadır (Harman 2006).

- ❖ Koagülasyon
- ❖ Adsorpsiyon
- ❖ Membran prosesleri
- ❖ İleri oksidasyon prosesleri

2.1.7.1 Koagülasyon

İçme suyu arıtımında Koagülasyon - flokülasyon prosesleri kolloidal veya partiküler formda organik ve inorganik kirleticileri gidermek amacıyla uygulanan en yaygın proseslerdendir. Bu prosesler ile içme suyu arıtımında belli oranlarda DOM giderimi ve klorlama sonrası oluşan DYÜ giderimi de gerçekleştirilmektedir.

2.1.7.2 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denmektedir. Katı kısmına adsorplayıcı

(adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorben) adı verilir. İçme suyu kaynaklarında bulunan doğal organik maddeler ve klorlama sonucu meydana gelen THM gibi DYÜ granüler aktif karbon ve toz aktif karbon kullanılarak yüksek oranlarda giderilmektedir.

2.1.7.3 Membran Prosesleri

Membran Prosesi, sözü edilen çalışmalarda etkili bir yöntem olup, ilk olarak deniz suyundan içme ve kullanım suyu elde edilmesinde uygulanmaya başlanmıştır. Mikrofiltrasyon, ultra filtrasyon ve nano filtrasyon gibi membran filtrasyon yöntemleri kullanılarak özellikle içme suyu arıtma tesislerinde klorlama sonucu oluşan DYÜ etkili bir şekilde giderilebilmektedir. Bu prosesler ya ana proses olarak ya da konvensiyonel arıtmadan sonra kullanılan yardımcı proses olarak arıtma tesislerinde kullanılmaktadır. Diğer arıtma prosesleri ile karşılaştırıldığında özellikle DOM gideriminde %90'dan daha yüksek bir arıtma verimi elde edilmektedir (Soylu 2011).

2.1.7.5 İleri Oksidasyon Prosesleri

Son yıllarda atık sularında bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tür atık suların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokleştirme, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir. UV, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂, O₃/H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe₂₊ (Fenton prosesi), UV/H₂O₂/Fe₂₊ (Foto-Fenton prosesi) gibi ileri oksidasyon prosesleri DOM gideriminde son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır bulunmaktadır (Çokay ve Şengül 2006).

2.2 DEZENFEKSİYON

İçme suyu arıtma işlemlerinde en çok kullanılan yöntemlerin başında klorlama yer almaktadır.

2.2.1 Organik Maddelerin Klorlanması

Yüzeysel sularda havza yapısına, arazi yapısına bağlı ve insan kaynaklı olarak organik maddeler bulunmaktadır. Organik maddeler sadece kuagülasyonla giderilememekte arıtma tesislerinde bu işlemlere ek dezenfeksiyon işlemleri gerektirmektedir. Dezenfeksiyon işlemleri sonucu organik maddelerden dezenfeksiyon yan ürünleri oluşabilmektedir (Yaman 2010).

2.2.2 Klorlama ve Klorlama Yan Ürünleri

Klorlama uygulama kolaylığı ve yüksek dezenfeksiyon verimi nedeni ile tercih edilen yöntemlerdendir. Ancak bazı yan etkileri mevcuttur. Yan etkiler ikiye ayrılmaktadır. İlki klorlama sonucu halojenlenmiş dezenfeksiyon yan ürünleri (THM ve haloasetik asitler gibi) oluşması ikincisi ise içme suyu şebekesi boyunca klorun kalıcı olmamasıdır. Bunun nedeni klor reaktifliğinden dolayıdır. Arıtma tesisinde oluşabilecek girişimlere karşın bir miktar bakiye klor bırakılsa dahi klorun aktif olmasından dolayı ölçüm yapıldığında bakiye klor bulunamayacaktır. Bu da şebeke kaçakları, boru tahribatları ve şebekeye atık su karışması gibi durumlarda insan sağlığı için tehlike arz etmektedir (Yaman 2010).

Klorlama proses olarak genellikle suya iki şekilde verilmektedir. Birincisi gaz formunda ikinci yöntem ise konsantre hipoklorit çözeltisi olarak eklemektir. Gaz olarak verilip tepkimeye girdiğinde iki çeşit asit oluşmaktadır, bunlar Hipoklorit asit (HOCl) ve Hidroklorik asit (HCl)'dir. HOCl sularda genellikle $pH \leq 7,5$ olan değerlerde bulunmakla beraber OCl^- ise genellikle alkali pH değerlerinde su içerisinde bulunan önemli serbest klor iyonudur. Genel olarak organik maddenin klorla reaksiyonu:



2.2.3 Klor Gazı Kimyası

Klor gazı genellikle suya verildiği zaman aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir.



Reaksiyon 18 °C sıcaklıkta saniyenin onda birinde meydana gelebilmektedir. Reaksiyon eğer bir su molekülünden ziyade OH⁻ iyonu ile Cl⁻ molekülü reaksiyonu sonucu meydana geliyorsa bu mekanizma en iyi reaksiyon hız sabiti ile açıklanmaktadır. Bu reaksiyon aşağıda verilmiştir.



İyonların çarpışması sonucu reaksiyonu gösteren çarpışma faktörü bu reaksiyonda 5×10^{14} 'tür. Bir hipoklorit çözeltisinin su içindeki hidrolizi sonucunda her zaman ortamda hipokloröz asiti (HOCl) asidi bulunmakta bu mekanizma aşağıda denklemlerde verilmiştir (Özdemir 2009):



2.2.4 Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

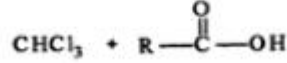
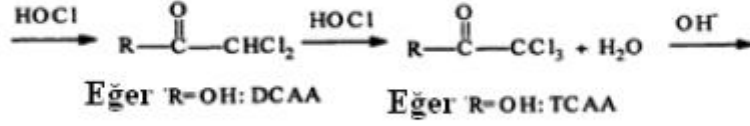
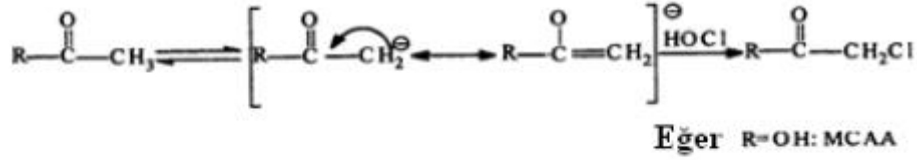
Su içerisinde bulunan DOM'lar su kaynağının sadece rengini, tadını, kokusunu değil aynı zamanda arıtma tesisinde yer alan süreçleri etkilemektedirler(Aoustin ve diğ. 2001, Leenher ve Croue 2003, Rubia ve diğ. 2008).

En önemli DYÜ bileşiklerinden olan THM'ler klorlanmış içme suyu örneklerinde en fazla miktarda bulunan ve uluslar arası platformda üzerinde çok sayıda araştırma yapılan DYÜ'lerdir (Golfinopoulos 2000). HAA'ler ise THM'lardan sonra klorlanmış içme sularında bulunan ve THM'lar gibi insan sağlığı üzerinde kanserojenik etkisi olan önemli bir DYÜ'dür. Bazı araştırmacılar tarafından yapılan deneysel çalışmalarda (Nissinen ve diğ. 2002). Çizelge 2.2'de içme suyu kaynaklarının klorlanması sonucu meydana gelen önemli DYÜ verilmektedir.

Çizelge 2.2 İçme suyunun dezenfeksiyonu sonucu meydana gelen dezenfeksiyon yan ürünleri bileşikleri (Singer 1999).

DYÜ Sınıfı	Bileşenler	Kimyasal Formül
Trihalometanlar	Kloroform	CHCl ₃
	Bromodiklorometan	CHCl ₂ Br
	Dibromoklorometan	CHClBr ₂
	Bromoform	CHBr ₃
Haloasetikasitler	Monokloroasetik asit	CH ₂ ClCOOH
	Dikloroasetik asit	CHCl ₂ COOH
	Trikloroasetik asit	CCl ₃ COOH
	Dibromokloroasetik asit	CBr ₂ ClCOOH
	Monobromoasetik asit	CH ₂ BrCOOH
	Tribromoasetik asit	CBr ₃ COOH
	Bromokloroasetik asit	CH ₂ BrClCOOH
	Bromodikloroasetik asit	CH ₂ BrCl ₂ COOH
	Dibromokloroasetik asit	CH ₂ Br ₂ ClCOOH
	Haloasetonitriller	Trikloroasetonitril
Dikloroasetonitril		CHCl ₂ C≡N
Siyanojen halidler	Siyanojen klorür	ClC≡N
Haloketonlar	1,1-Dikloroaseton	CHCl ₂ COCH ₃
	1,1,1- Trikloroaseton	CCl ₃ COCH ₃
Oksihalidler	Klorit	ClO ₂ ⁻
	Klorat	ClO ₃ ⁻
	Bromat	BrO ₃ ⁻
Aldoketoasitler	Glioksilik asit	OHCCOOH
	Pirüvik asit	CH ₃ COCOOH
Aldehitler	Formaldehit	HCHO
	Asetaldehit	CH ₃ CHO
	Glikosal	OHCCCHO
Karboksilik asitler	Format	HCOO ⁻
	Asetat	CH ₃ COO ⁻
	Oksalat	OOCCOO ⁻²
Maleik asit	2-tert- Butilmaleik asit	HOCC(C(CH ₃) ₃):CHCOOH

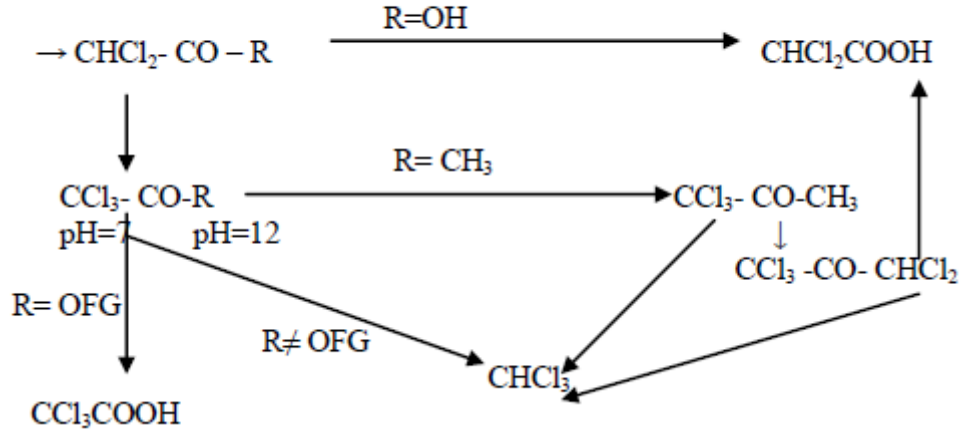
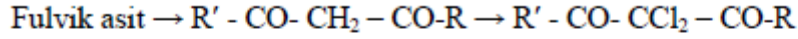
Trussel ve Umphers (1978), aldehit ve keton gruplarının serbest klorla olan reaksiyonları sonucunda DCAA, TCAA ve kloroform içeren çok sayıdaki farklı DYÜ gruplarının oluştuğunu göstermişlerdir. Bu reaksiyonlara ait akım Şeması şekil 2.8’de verilmiştir.



Kloroform

Şekil 2.8 Aldehit ve keton bileşiklerinin klorlanması sonucu meydana gelen DYÜ oluşum mekanizması (Gang 2001).

Bu mekanizmaya göre fulvik asit molekülleri ile Cl_2 arasındaki oksidasyon reaksiyonları neticesinde β -diketone ($\text{R}'\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}$) bileşikleri meydana gelmektedir. Daha sonra $\text{R}'\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}$ moleküllerinin yer değiştirme ve hidroliz reaksiyonları sonucunda monoketon ($\text{CHCl}_2\text{-CO-R}$) grupları oluşmaktadır. Bu reaksiyonda R grubu OH^- gibi oksitlenebilen fonksiyonel grubu içeriyor ise reaksiyonun durduğu ve bir HAA türü olan DCAA (CHCl_2COOH) bileşiği meydana geldiği gözlemlenmiştir. R grubu OH gibi oksitlenebilen bir fonksiyonel grubu içermiyorsa reaksiyonun devamında $\text{CHCl}_2\text{-CO-R}$ grubu ile Cl_2 arasında meydana gelen yer değiştirme reaksiyonları neticesinde triklorometil ($\text{CCl}_3\text{-CO-R}$) türleri gibi aromatik olmayan ara ürünler oluşmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ($\text{pH}=12$) $\text{CCl}_3\text{-CO-R}$ bileşiklerinin baz-kataliz hidroliz ile CHCl_3 gibi THM türleri oluşmaktadır. Buna karşılık pH 7'de R grubu oksitlenebilen fonksiyonel bir grubu içermiyorsa hidroliz reaksiyonları sonucunda sistemde önemli bir THM türü olan CHCl_3 oluşumu meydana gelmektedir. Şekil 2.9'da Reckhow ve Singer (1985) tarafından geliştirilen DYÜ oluşum mekanizmasına ait akım şeması görülmektedir.



Şekil 2.9 Fulvik asitin klorlanması sonucunda meydana gelen DYÜ oluşumu için örnek reaksiyon mekanizması (Reckhow ve Singer 1985).

2.2.5 Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine Etki Eden Faktörler

Dezenfeksiyon yapıldığında suyun yapısına göre birden çok DYÜ oluşabilmektedir. Bu maddelerin oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar;

1. Ham suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri
 - 1.1. Su içerisindeki TOK konsantrasyonu ve TOK konsantrasyonundaki azalma
 - 1.2. DOM'ların yapısındaki farklılıklar
 - 1.3. Sıcaklık
2. Antrajenik (Doğada insanoğlunun neden olduğu) kirlenme
3. Su arıtma ve dağıtma sistemleri özellikleri
 - 3.1. Kullanılan dezenfektan madde türü (Ozon, Klor, Kloramin, Klordioksit gibi)
 - 3.2. Arıtmada dezenfektan maddelerle reaksiyon verebilecek maddelerin kullanımı (Polimerler vb.)
 - 3.3. Kullanılan diğer prosesler (Arıtmada kullanılan kireçle yumuşatma gibi)

2.2.5.1 Sıcaklık

THM oluşumu üzerinde sıcaklığın etkisini tespit edebilmek için bazı araştırmacılar tarafından içme suyu kaynaklarından alınan numuneler 5-30°C arasında klorlanarak THM miktarlarındaki farklılıklar gözlemlenmiştir. Buna göre sıcaklık arttıkça THM

konsantrasyonlarında da önemli artışlar meydana geldiği görülmüştür. Başka bir ifade ile THM miktarları ile sıcaklık arasında kuvvetli bir ilişki olduğu ortaya konulmuştur (Oliver vd. 1983). Bununla beraber diğer araştırmacılar tarafından (Korshin ve Chang 2007) belli sıcaklık değerleri arasında ham suların klorlanması ile ilgili yapılan çalışmalarda benzer çıktılarda elde edildiği tespit edilmiştir.

2.2.5.2 Temas Süresi

Su numunelerinin farklı zaman aralıklarında klorlanması THM konsantrasyonlarında da belirgin değişikliklere yol açmaktadır. Klorlama işlemi sırasında ilk birkaç dakika ile birkaç saat arasında meydana gelen THM oluşumunun büyük bir kısmı hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Daha sonraki zaman aralıklarında 48-167 saatte THM oluşum hızı daha yavaş bir şekilde ilerlemektedir. Zou vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada klorlama prosesinden 30 dakika sonra THMOP ortalama yüzde 50'si meydana gelmiş olup %90'ının ise 2 saatlik reaksiyon zamanı sırasında olduğu görülmüştür. Uyak vd. (2007) tarafından yapılan klorlama çalışmalarında 24 saatlik reaksiyon süresi içerisinde kloroform miktarının %75'inin olduğu ortaya konmuştur.

2.2.5.3 pH

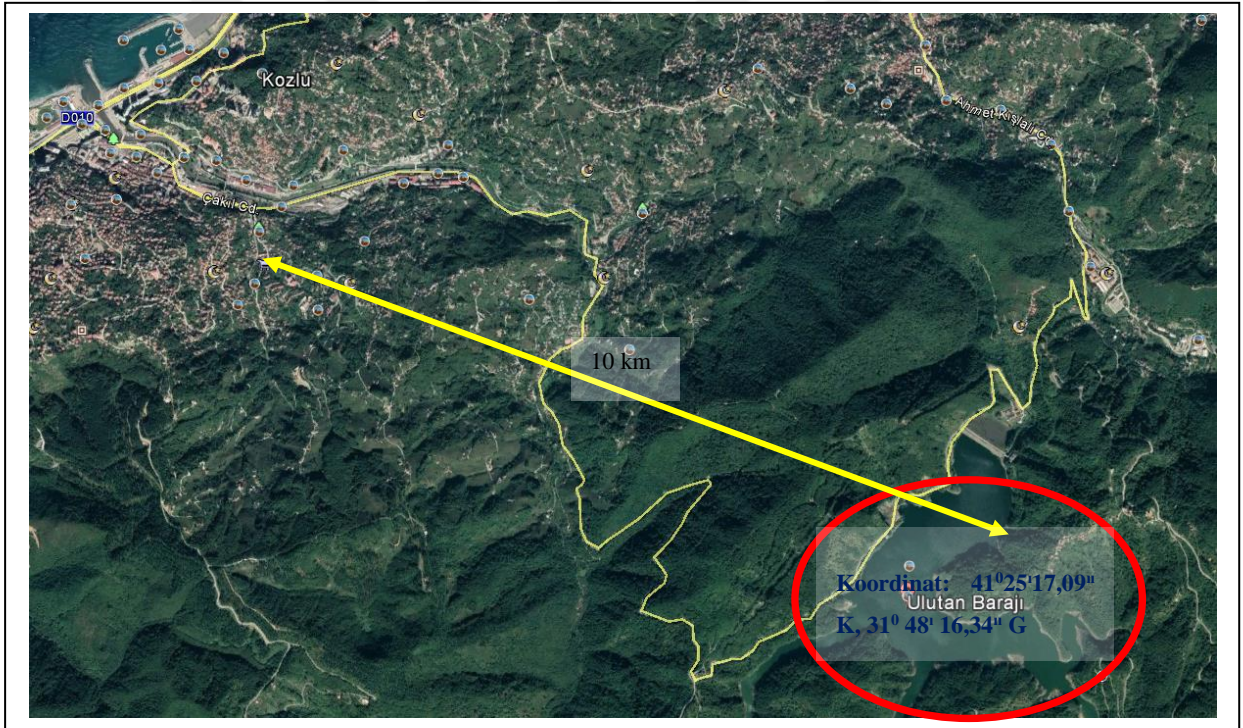
Farklı klor dozlarında klorlanan su numunelerinde meydana gelen THM oluşumları ile pH arasında önemli bir ilişki mevcuttur. Genellikle alkali pH değerlerinde (pH 8-11) daha yüksek miktarlarda THM oluşumu meydana gelirken buna oranla asidik pH'larda (pH 2-6) THM konsantrasyonlarında bir azalma meydana gelmektedir (Niemenski vd. 1992, Rathbun 1996). Buna karşılık Miltner vd. (1989) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise en yüksek THM miktarlarının alkali pH değerlerinde (pH 9) meydana geldiği gözlenirken söz konusu pH değerlerinde daha az konsantrasyonlarda TCAA konsantrasyonu meydana geldiği ortaya konulmuştur.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 ÇALIŞMA ALANI

Bu çalışmada ham su kaynağı olarak Zonguldak İli, Kozlu İlçesine 10 km mesafede olan Çağlı Köyü yolu üzerindeki Ulutan Barajı seçilmiştir.



3.2 NUMUNE ALMA PROSEDÜRÜ

Bu çalışmada ham su kaynağı olarak Zonguldak ili için su temini amacıyla kullanılan Ulutan Barajı seçilmiştir. Söz konusu ham sulardan numune alma işlemleri Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Numune Alma ve Analiz Metodları Tebliği esas alınarak Ulutan Barajından tekil numune olarak alınmıştır. Numune alma sırasında, 20 L'lik plastik numune alma kapları

kullanılmış bunların üzerine numune alışı tarihi ve saatini, pH gibi yerinde ölçülen parametre değerleri ile birlikte ham su kaynağının isminin etiketler üzerine yazılmıştır. Numuneler BEÜ Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarına ulaştırıldı. Ulutan Barajı ham su kaynağından temmuz, ekim, ocak, nisan aylarında bir defaya mahsus numune alınarak mevsimsel izleme gerçekleştirilmiştir.

3.3 KOAGÜLASYON METODU

Bu araştırmada koagülasyon deneyleri Jar test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Jar testi deneyleri 8 adet pedal bulunan jar test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Jar testi deneyleri için 1 litre hacimli beherler kullanılmıştır. Jar testinde koagülant madde olarak alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) ve poli alüminyum klorür 5 farklı koagülant dozunda (20, 40, 60, 80, 100 mg/L) uygulanmıştır. Belirtilen dozlardaki (20-100 mg/L) koagülant madde ham su numuneleri doldurulmuş olan 1 L'lik beherler içerisine ilave edilmiş ve koagülasyon-flokülasyon işlemleri için jar testi cihazı sırası ile 150 rpm (pedalların dakikadaki devir sayısı) hız ile 2 dakika sürede hızlı karıştırma işlemi, daha sonra da 20 rpm hız ile de 30 dakika süre ile yavaş karıştırma modunda çalıştırılmıştır. Daha sonra flokların çökebilmesi için 60 dk beklenerek, yüzeye yakın bir bölgeden numuneler alınarak TOK analizi için BEÜ merkez laboratuvarına gönderilmiştir.

3.4 KULLANILAN KİMYASALLARIN ÖZELLİKLERİ

Deneyler sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasalların özellikleri.

Kimyasal madde	Saflık dereceleri	Açıklama	Kullanıldığı metot ve yeri
Sodyum hipoklorit (NaOCl)	%14'lük NaOCl	5 mg/l'lik stok klor çözeltisi kullanılmıştır	SM 5710-B THMOP Prosedürü ve 4500-Cl-F Serbest Klor ölçümü
Sodyum hidrojen fosfat (Na ₂ HPO ₄) ve Potasyum dihidrojen fosfat (KH ₂ PO ₄)	% (99,8 ±0,2)	UV absorban ölçümlerinde pH ayarlamak için kullanılmıştır.	SM 5910-B UV Absorbans ölçümü
Formazin	% (95 ±5)	Bulanıklık ölçümlerinde referans madde olarak kullanılmıştır.	SM 2310-B Bulanıklık ölçümü
Sodyum Hidroksit (NaOH)	% (99 ±5)	UF membranlarının temizlenmesi için kullanılmıştır.	-
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃)	% (99,9±0,1)	Alkalinite ölçümlerinde kullanılan titrasyon çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.	SM 2320-B titrimetrik yöntem
Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃)	% (99,6±0,4)	Toplam Sertlik ölçümlerinde çözeltinin ayarlanmasında (faktör tayini) kullanılmıştır	SM 2340-C EDTA titrimetrik
200 µg/L'lik THM standartı (0500001 kat. No'lu Agilent marka (VOC-mix); CHCl ₃ (200 µg/L) + CHCl ₂ Br (200 µg/L)+CHClBr ₂ (200 µg/L) + CHBr ₃ (200 µg/L)	CHCl ₃ (200 ±1µg/L) CHCl ₂ Br (200 ±1µg/L) CHClBr ₂ (200 µg/L± µg/L) CHBr ₃ (200±1 µg/L)	GC kalibrasyonu ve THM ölçümleri	SM 6232-D- Purge ve Trap gaz kromatografik yöntem ile THM ölçümü
Potasyum Hidrojen Fitalat (C ₃ H ₅ KO ₄)	% (99,5±0,5)	TOK ve UV ölçümlerinin kalibrasyonu için kullanılmıştır	SM 5310-B yüksek sıcaklıkta yakma metodu

3.5 KLORLAMA METODU

Klorlama deneyleri Standart Metodlar 5710 B'ye (SM 2005) göre yürütülmüştür. Daha sonra Ulutan Barajı ham su örneklerinin pH'ı fosfat tampon çözeltisi ile 7.0'ye ayarlanmıştır. Su numuneleri 1-20 mg/L sodyum hipoklorit dozu ile 100 mL'lik viallerde klorlanmıştır. Klorlama işleminde 5 mg/mL'lik stok sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltisi kullanılmıştır. Viallerin kapakları hava boşluğu kalmayacak şekilde sıkı bir şekilde kapatıldıktan sonra numuneler $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de karanlık bir ortamda THM oluşumunu incelemek için 2, 24 ve 168 saat reaksiyon süresinde bekletilmiştir.

3.6 THMOP METODU

SM 5710 B'de belirtilen (SM 2005) THMOP prosedürüne göre deneyler gerçekleştirilmiştir. THMOP, fosfat tamponu ile pH ayarlaması (pH=7) yapılmış klorlu su numunelerinde oda sıcaklığında 7 gün bekletilmesi sonunda meydana gelen TTHM miktarıdır. 7 günlük THM oluşumu için dozlanması gereken klor miktarı tayini için pH'ı ayarlanmış 100 mg/L NaOCl dozu ile klorlanmış ham su örnekleri 4 saat inkübasyona bırakılmıştır. 4 saatlik inkübasyon süresi sonunda 100 mL'lik cam viallerde bulunan her bir su örneği tayin edilen klor miktarlarında dozlandıktan sonra karanlıkta oda sıcaklığında 7 gün süre ile bekletilmeye bırakılmıştır. 7 günlük bekletme süresi sonunda su örneklerinde meydana gelen THMOP miktarları yapılan THM analizi sonucunda bulunmuştur.

3.7 TOK ANALİZ METODU

Standart Metotlar 5310 B'de (SM 2005) tanımlanan yüksek sıcaklıkta yakma metoduna göre TOK analizleri Shimadzu TOC 5000-A Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Toplam Organik Karbon (TOK); Toplam Karbon (TK) ve İnorganik Karbon (İK) miktarının farkı alınarak hesaplanmaktadır.

3.8 UV ABSORBSİYON METODU

Standart Metotlar 5910 B'de (SM 2005) belirtilen esaslara göre UV absorbans ölçümleri, Shimadzu 1608 UV/Vis spektrofotometre cihazı ve 1 cm'lik quartz küvetler kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler nitrat, nitrit, demir ve bromür gibi inorganik maddelerden kaynaklanan

bir girişimi minimize etmek için 254 nm dalga boyunda yapılmıştır. $SUVA_{254}$, TOK (mg/L) değerinin UV_{254} (cm^{-1}) absorbans değerine bölünmesi ile hesaplanmıştır.

3.9 THM ANALİZLERİ

THM ölçümleri ($CHCl_3$, $CHCl_2Br$, $CHBr_2Cl$ ve $CHBr_3$) EPA Method 551.1 Sıvı –sıvı ekstraksiyon yöntemine göre yapılmıştır. Kalibrasyon standartları AGILENT marka THM standardı (lot no: 50429ME, ABD) kullanılarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon standartları aralığı 10-100 $\mu g/L$ arasındadır. THM konsantrasyonları, kalibrasyon eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır.

3.10 pH ANALİZİ

Standart Metodlar 4500- H^+ elektrometrik metoda (SM 2005) göre su örneklerinin pH'ı hidrojen elektrotu ve referans elektrottan oluşan WTW pH metre 540GLP marka pH cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Oda sıcaklığında pH metre kalibrasyonu için pH 4, pH 7 ve pH 10 standart çözeltiler kullanılmıştır.

3.11 BULANIKLIK ANALİZİ

Standart Metodlar 2310-B Nefelometrik yöntem (SM 2005) göre bulanıklık analizleri HACH-2100 marka bulanıklık cihazı ve 30 cm'lik cam küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.12 İLETKENLİK ANALİZİ

Standart Metodlar 2510-B elektrometrik yöntem (SM 2005) göre su numunelerinde iletkenlik ölçümleri HACH Sension marka iletkenlik cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 ULUTAN BARAJI HAM SUYU SU KALİTE PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ, MEVSİMSEL POTANSİYELİNİN ÇIKARILMASI

Zonguldak Ulutan Barajı içme suyu tesisi ham suyundan dört mevsimi yansıtabilecek şekilde 07.07.2015, 07.10.2015, 07.01.2016 ve 07.04.2016 tarihlerinde su örnekleri alınarak analizler yapılmıştır.

20 litrelik numune alma kapları kullanılmış olup, kaplar etiketlenmiş alıştır tarihi, saati, sıcaklık gibi yerinde ölçülmesi gereken değerler etikete işlenmiştir. Numune alma sırasında alınan numuneler kapak ağzından taşırılıp ağzı sıkıca kapatılmış hava sirkülasyonu engellenmiş Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarına ulaştırılmıştır. Alınan ham su numuneleri deneysel çalışma süresine kadar +4°C’de buzdolabında saklanmıştır.

07.07.2015, 07.10.2015, 07.01.2016 ve 07.04.2016 tarihlerinde Ulutan Barajından alınan su numunelerinde, fiziksel parametrelerin (pH, sıcaklık, bulanıklık ve iletkenlik), kimyasal parametrelerin izlenmesi (sertliklik, alkalinite, klorür) ve UV₂₅₄ ve TOK gibi organik içerikli parametrelerin ölçümleri yapılarak hem Ulutan Barajındaki su kalitesini hem de aynı zamanda doğal organik maddeleri temsil eden organik parametrelerin mevsimsel bazda değişimi izlenmiştir. Çizelge 4.1’de Ulutan Barajı ham su numunelerine ait su kalite parametre değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 Ulutan Barajı ham su kalite parametreleri.

Su Kalite Parametreleri	Birim	Ulutan Barajı Ham Su Kalite Parametre Değerleri*			
		Min	Max	Ort	STD
Ph		7,43	8,11	7,74	±0,22
Bulanıklık	NTU	3,1	8,65	4,72	±1,7
İletkenlik	µS/cm	511	568	533	±16,06
Sıcaklık	mg/L	7,2	24,6	16,2	±2,91
Toplam Sertlik	mg/L CaCO ₃	155	127	138,58	±7,21
Alkalinite	mg/L CaCO ₃	88	107	96,33	±5,1
Klorür	mg/L	22	32	26,71	±2,84
UV ₂₅₄	cm-1	0,097	0,19	0,137	±0,02
TOK	mg/L	4,62	5,92	5,16	±0,17
SUVA ₂₅₄	L/mg.g	1,88	3,5	2,66	±0,14
THOMP	µg/L	180,25	363,88	270,15	±35

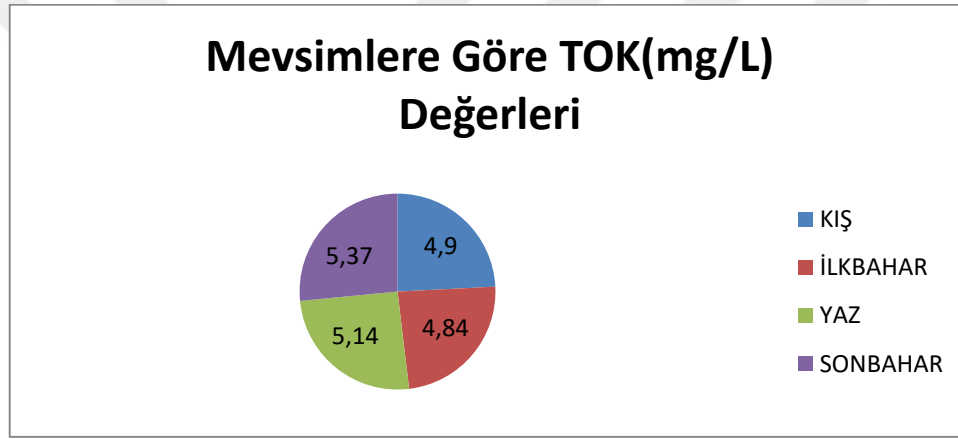
07.07.2015, 07.10.2015, 07.01.2016 ve 07.04.2016 tarihlerinde toplanan ham su örneklerine ait su kalite parametrelerinin minimum, maksimum ve ortalama değerleridir. Aşağıdaki çizelgede Ulutan Barajı ham su numunelerinde mevsimlere göre DOM değişimini gösteren DOM öncü bileşenleri; UV₂₅₄ ve TOK parametrelerine ait ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2 Ulutan Barajı ham sularında DOM'nin mevsimsel değişimi.

HAM SU	MEVSİMLER	DOM Karakteristik Parametre Değerleri			
		UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	TOK(mg/L)	SUVA(L/mg.m)	THMOP(µg/L)
Ulutan Barajı	KIŞ	0,16	4,9	3,26	349,89
	İLKBAHAR	0,14	4,84	2,89	285,66
	YAZ	0,118	5,14	2,29	214,36
	SONBAHAR	0,122	5,37	2,27	224,88

07.07.2015, 07.10.2015, 07.01.2016 ve 07.04.2016 tarihlerinde toplanan ham su örnekleri için Doğal Organik maddenin mevsimsel değişimini göstermek amacı ile UV₂₅₄ ve TOK değerlerinin mevsimlere göre ortalama değerleri alınmıştır. Mevsimsel değişimler DOM'u oluşturan organik öncü bileşenlerin yapısında önemli değişikliklere neden olmaktadır. Çizelge 4.2'da ham suyun mevsimlere göre UV₂₅₄ ve TOK parametrelerine ait ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu verilere göre Ulutan Barajı ham sularının klorlanması sonucunda en yüksek ortalama TOK konsantrasyonları sonbahar mevsiminde ölçülmesine karşılık, en düşük

ortalama TOK konsantrasyonları ise ilkbahar mevsiminde ölçülmüştür. Örneğin; sonbahar mevsiminde Ulutan Barajı ham sularında ortalama TOK konsantrasyonu 5,37 mg/L iken, ilkbahar aylarında 4,84 mg/L olarak ölçülmüştür. Diğer yandan TOK'da görülen artış eğilimine benzer şekilde en yüksek UV_{254} değerleri kış mevsiminde tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). UV_{254} değerlerinde görülen artışın en önemli nedenlerinden biri kış mevsiminde yağış miktarının fazlalığına paralel olarak toprak orjinli humik maddelerin su ortamına girerek DOM'nin kimyasal yapısında ve reaktivitesinde önemli değişime neden olduğu düşünülebilir. Örneğin; Kışın Ulutan Barajı ham sularında ortalama UV_{254} 0,16 cm^{-1} iken, TOK konsantrasyonu 4,90 mg/L, ilkbahar mevsiminde ise UV_{254} 0,14 cm^{-1} iken, TOK konsantrasyonu 4,84 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.1 Ulutan Barajı ham sularında mevsimlere göre TOK(mg/l) değerleri.

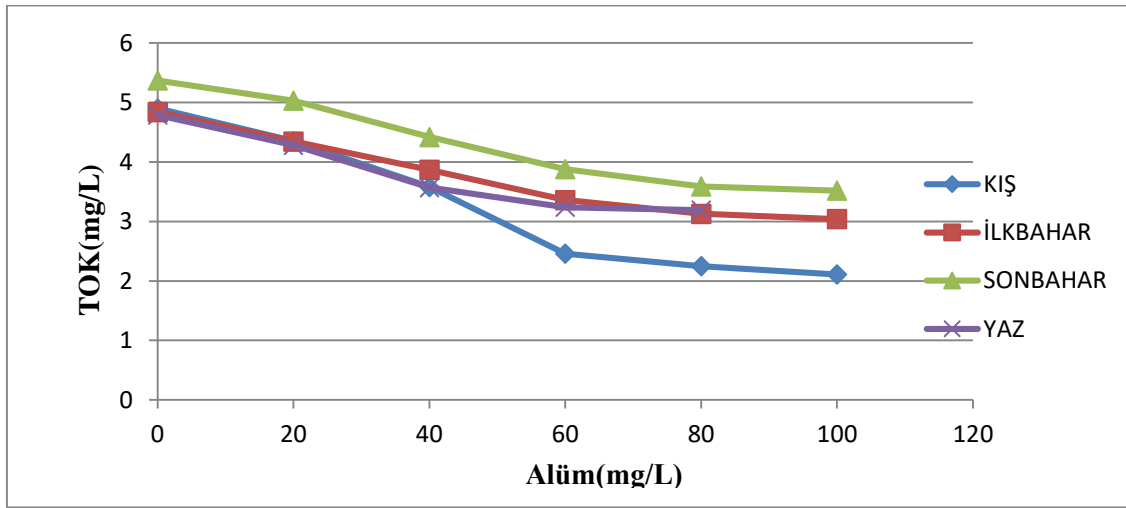
4.2 ALUM VE PAC KOAGÜLANTLARI İLE HAM SU NUMUNELERİNİN KOAGÜLASYONUNUN GERÇEKLEŞTİRİLMESİ

Koagülasyon deneyleri Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Jar test cihazı (Phipps ve Bind) kullanılarak yapılmıştır. Jar test deneylerinde koagülant olarak kullanılan alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) ve PAC dozları sırası ile 20 ile 100 mg/L arasında olacaktır. Jar test deneylerinde koagülasyon ve flokülasyon işlemleri için cihaz sıra ile 150 rpm hızla 2 dakika hızlı karıştırma daha sonra 20 rpm hızla 30 dakika yavaş karıştırma moduna göre çalıştırılacaktır. Koagülasyon işleminden sonra oluşan flokların çökmesi için numuneler 60 dakika çöktürmeye bırakılmıştır. Daha sonra TOK ve UV_{254} ölçümlerinde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Bu amaçla Ulutan Barajı ham sularında DOM'nin değişimini gözlemlemek için farklı dozlarda (20-100 mg/L) Alüm ve

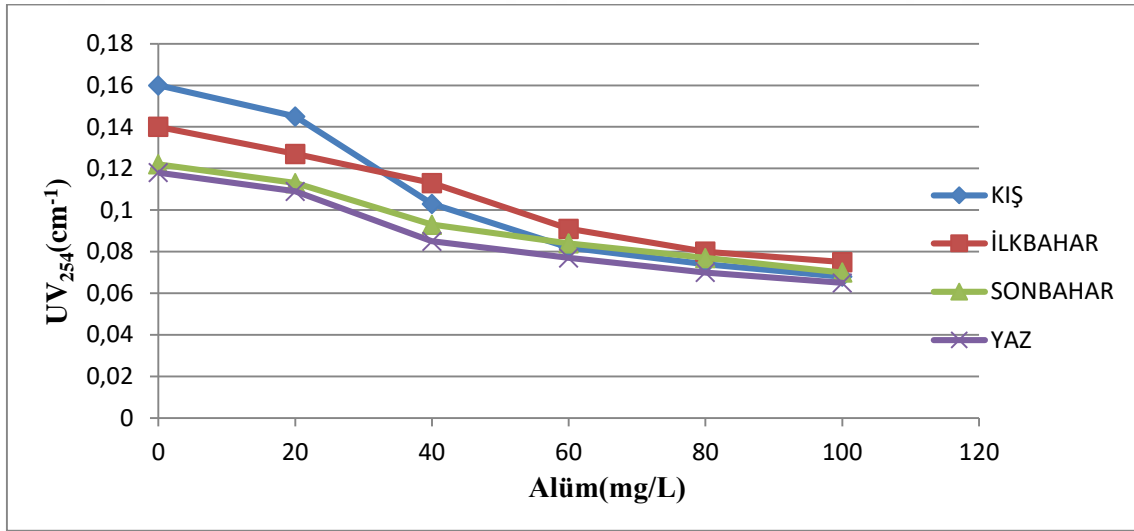
Polialüminyümlorür (PAC) kullanılarak koagüle edilmiştir. Buna göre Çizelge 4.3 ve 4.4’de Ulutan Barajı ham sularının mevsimsel değişime göre farklı Alüm ve PAC dozları ile koagülasyonu sonucunda meydana gelen değişimler verilmiştir. Şekil 4.2 Alüm’e bağlı TOK miktarındaki azalmayı, Şekil 4.3 UV₂₅₄ absorbans değerini, Şekil 4.4 Alüm konsantrasyonuna bağlı THMOP azalışını göstermektedir.

Çizelge 4.3 Alüm koagülasyonu sonucu organik parametrelerde meydana gelen değişimler.

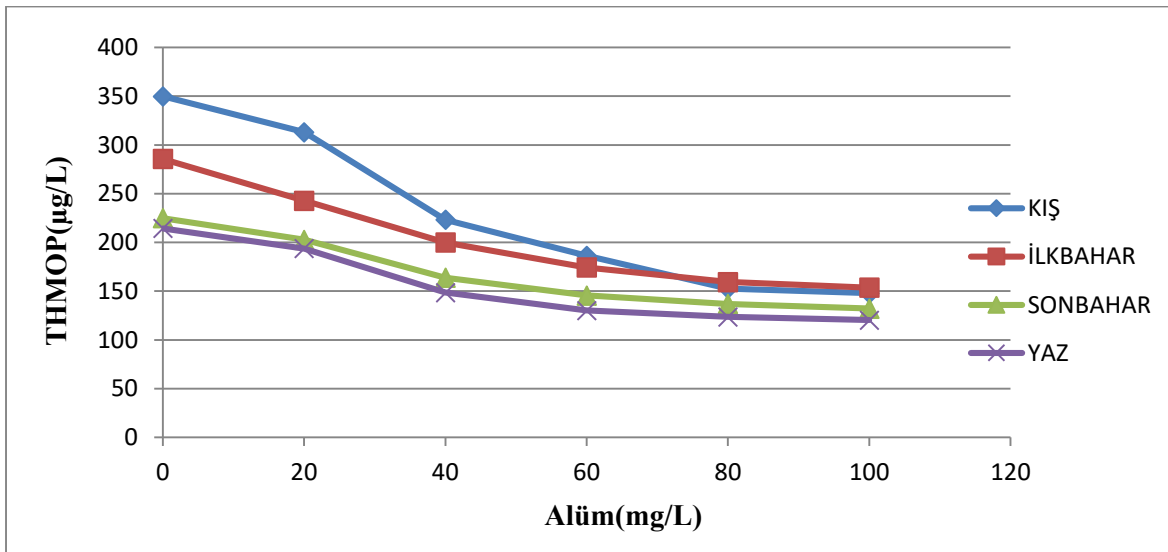
MEVSİMLER	Alüm	TOK	UV ₂₅₄	THMOP
	(mg/L)	(mg/L)	(cm ⁻¹)	(µg/ L)
KIŞ 07.01.2016	0	4,90	0,16	349,89
	20	4,35	0,145	313,12
	40	3,58	0,103	223,25
	60	2,46	0,082	186,38
	80	2,25	0,074	152,71
	100	2,11	0,068	147,94
İLKBAHAR 07.04.2016	0	4,84	0,14	285,66
	20	4,34	0,126	242,797
	40	3,87	0,113	199,93
	60	3,36	0,091	174,36
	80	3,13	0,08	159,43
	100	3,04	0,075	153,64
SONBAHAR 07.10.2015	0	5,37	0,122	224,88
	20	5,03	0,113	202,69
	40	4,42	0,093	163,88
	60	3,88	0,084	145,66
	80	3,59	0,077	136,87
	100	3,52	0,07	132,21
YAZ 07.07.2015	0	5,14	0,118	214,36
	20	4,79	0,109	193,78
	40	4,28	0,085	148,62
	60	3,57	0,077	130,26
	80	3,24	0,07	123,65
	100	3,19	0,065	120,39



Şekil 4.2 Ulutan barajı ham sularında alüm koagülasyonu ile TOK giderimi.



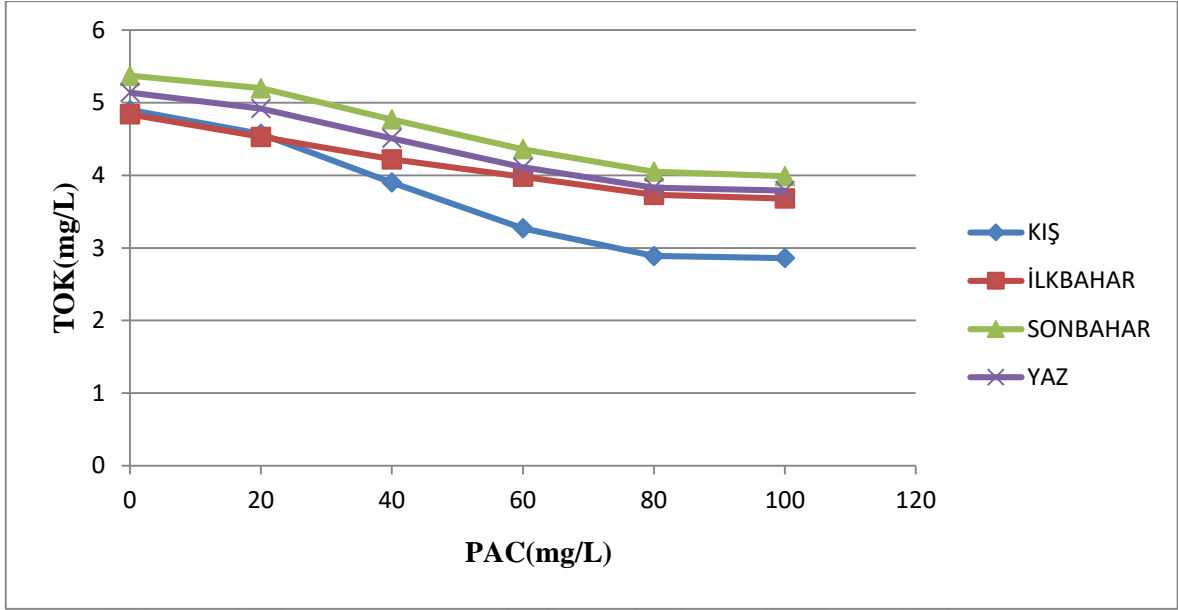
Şekil 4.3 Ulutan Barajı ham sularında Alüm koagülasyonu ile UV₂₅₄ absorbans değerleri.



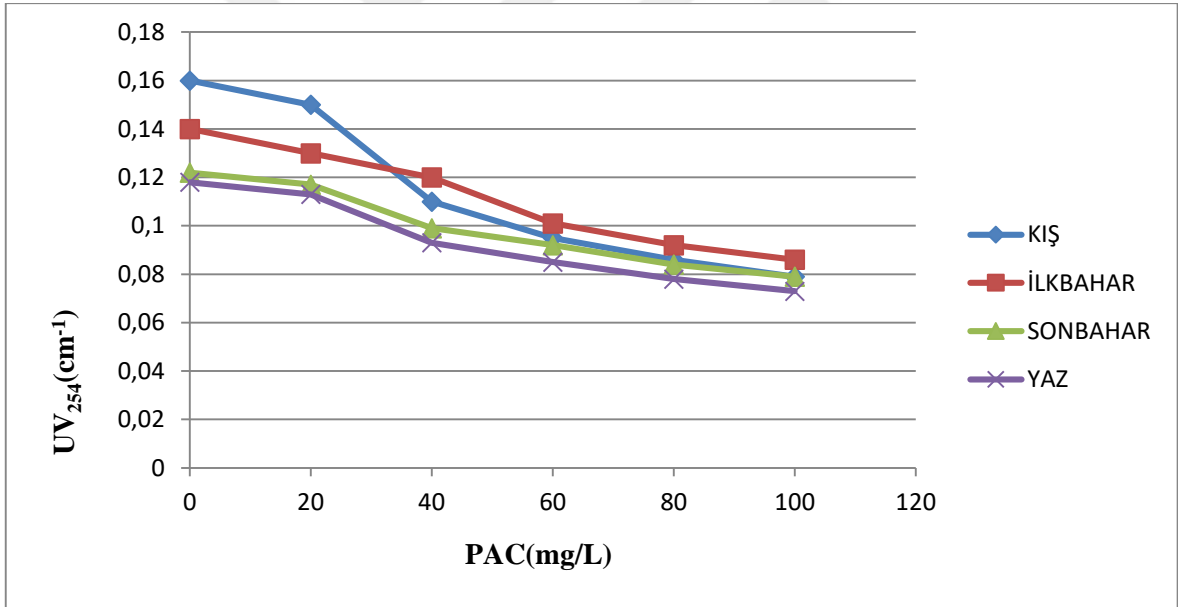
Şekil 4.4 Ulutan Barajı ham sularında Alüm koagülasyonu ile THMOP arasındaki ilişki.

Çizelge 4.4 PAC Koagülasyonu sonucu organik parametrelerde meydana gelen değişimler.

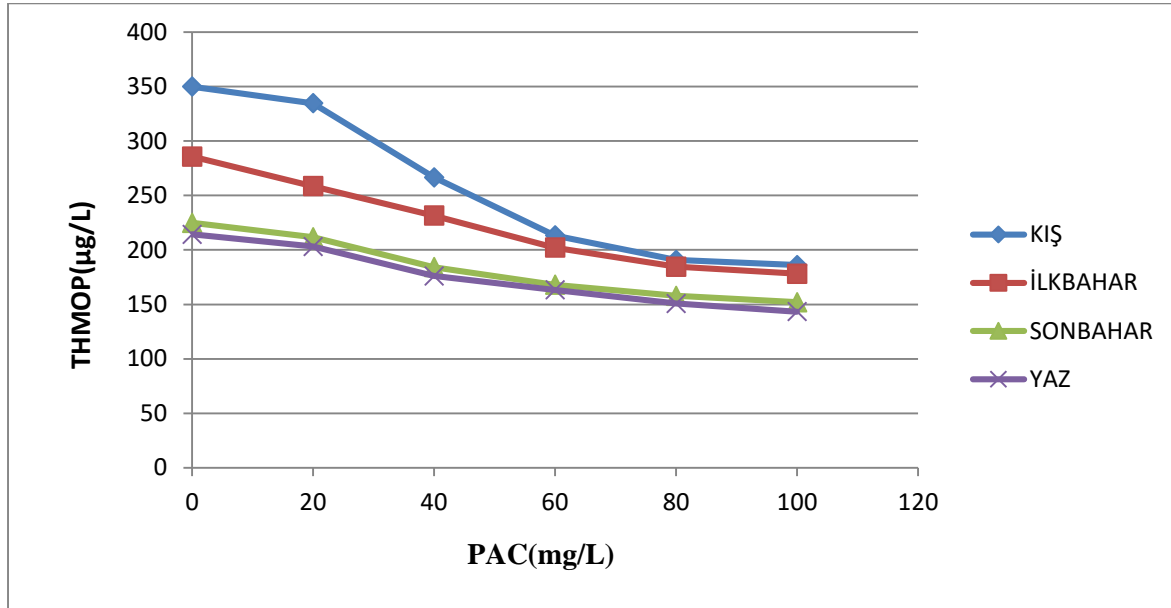
MEVSİMLER	PAC	TOK	UV₂₅₄	THMOP
	(mg/L)	(mg/L)	(cm⁻¹)	(µg/ L)
KIŞ 07.01.2016	0	4,90	0,16	349,89
	20	4,57	0,15	334,58
	40	3,9	0,11	266,54
	60	3,27	0,095	213,29
	80	2,89	0,086	190,74
	100	2,86	0,079	186,04
İLKBAHAR 07.04.2016	0	4,84	0,140	285,66
	20	4,5	0,134	258,56
	40	4,22	0,120	231,48
	60	3,98	0,101	202,03
	80	3,73	0,092	184,66
	100	3,68	0,086	178,1
SONBAHAR 07.10.2015	0	5,37	0,122	224,88
	20	5,2	0,117	211,59
	40	4,77	0,099	184,22
	60	4,36	0,092	168,08
	80	4,05	0,084	157,86
	100	3,99	0,079	152,06
YAZ 07.07.2015	0	5,14	0,118	214,36
	20	4,92	0,113	203,09
	40	4,51	0,093	176,12
	60	4,11	0,085	163,35
	80	3,83	0,078	150,86
	100	3,79	0,073	143,28



Şekil 4.5 Ulutan Barajı ham sularında PAC koagülasyonu ile TOK giderimi.



Şekil 4.6 Ulutan Barajı ham sularında PAC koagülasyonu ile UV₂₅₄ absorbans değerleri.



Şekil 4.7 Ulutan Barajı ham sularında Alüm koagülasyonu ile THMOP arasındaki ilişki.

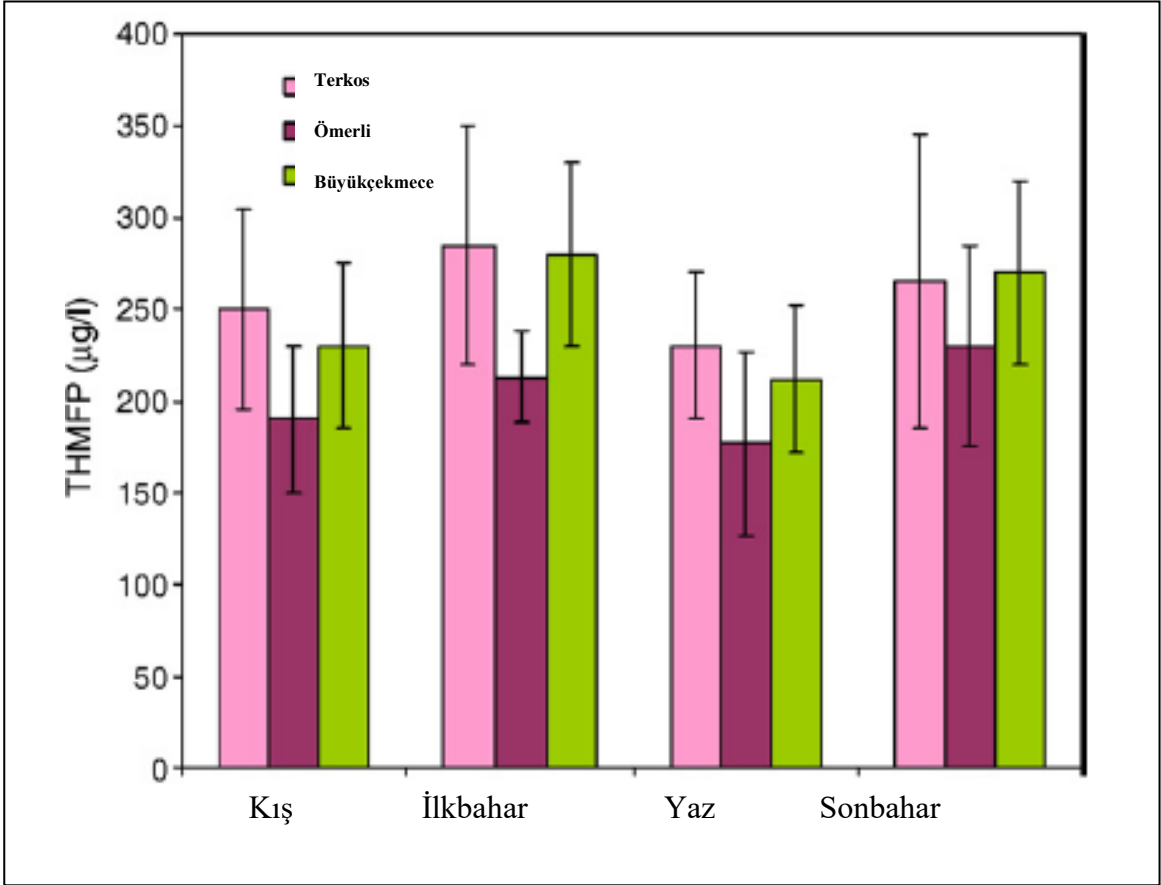
Buna göre Ulutan Baraj ham sularında kış mevsiminde Alüm ile yapılan koagülasyonda (20-120 mg/L) TOK 4.9 mg/L 'den 2.11 mg/L'ye düşerken, ilkbahar, sonbahar ve yaz mevsimlerinde ise sırası ile; 4,84 mg/L 'den 3,04 mg/L'ye, 5,37 mg/L 'den 3,52 mg/L'ye ve 5,14 mg/L'den 3,19 mg/L 'ye düştüğü gözlenmiştir. Diğer yandan UV_{254} değerleri ise kış mevsiminde $0,16 \text{ cm}^{-1}$ 'den $0,068 \text{ cm}^{-1}$ 'a düşerken, ilkbahar, sonbahar ve yaz mevsimlerinde ise sırası ile; $0,14 \text{ cm}^{-1}$ 'den $0,075 \text{ cm}^{-1}$ 'ya, $0,122 \text{ cm}^{-1}$ 'den $0,07 \text{ cm}^{-1}$ 'a ve $0,118 \text{ cm}^{-1}$ 'den $0,065 \text{ cm}^{-1}$ 'e düştüğü gözlenmiştir. Başka bir ifade ile; en yüksek TOK ve UV_{254} giderimlerinin kış mevsiminde olduğu gözlenmiştir. Kış mevsiminde Alüm ile yapılan koagülasyon işlemi %56,93 TOK giderimi gerçekleşirken, ilkbahar, sonbahar ve yaz mevsimlerinde ise sırası ile; %37,19 % 34,45 ve %37,93 TOK giderimi gerçekleşmiştir. UV_{254} giderimleri ise Kış mevsiminde %57,5, ilkbahar ve sonbaharda %46,42 ve %42,62, yaz mevsiminde ise %44,91 olduğu gözlenmiştir.

Benzer şekilde PAC ile yapılan koagülasyon (20-120 mg/L) işlemlerinde ise diğer mevsimlere kıyasla en çok TOK gideriminin sırası ile; %41,63 ile Kış mevsiminde,%24 ile İlkbahar mevsiminde,%25,69 ile Sonbahar mevsiminde,%26,26 ile Yaz mevsiminde, yine UV_{254} giderimlerinin kış mevsiminde %51 olduğu görülmüştür. Bunun en önemli sebebi Kış mevsiminde Ulutan Barajı ham su DOM'nin yapısında aromatik yapıli organik bileşiklerin yer almasıdır. Başka bir ifadeyde DOM'in organik karbonu hidrofobik karakterlidir. Diğer mevsimlerde ise DOM daha çok alifatik yapıli bileşiklerden hidrofilik yapıdadır. Bununla

beraber sırası ile; Şekil 4.2 ve Şekil 4.5’de Ulutan Barajı ham sularının mevsimsel değişime göre farklı Alum ve PAC dozları ile koagülasyonu sonucunda bu sularda TOK; Şekil 4.3 ve Şekil 4.6’dan ise UV₂₅₄ değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir.

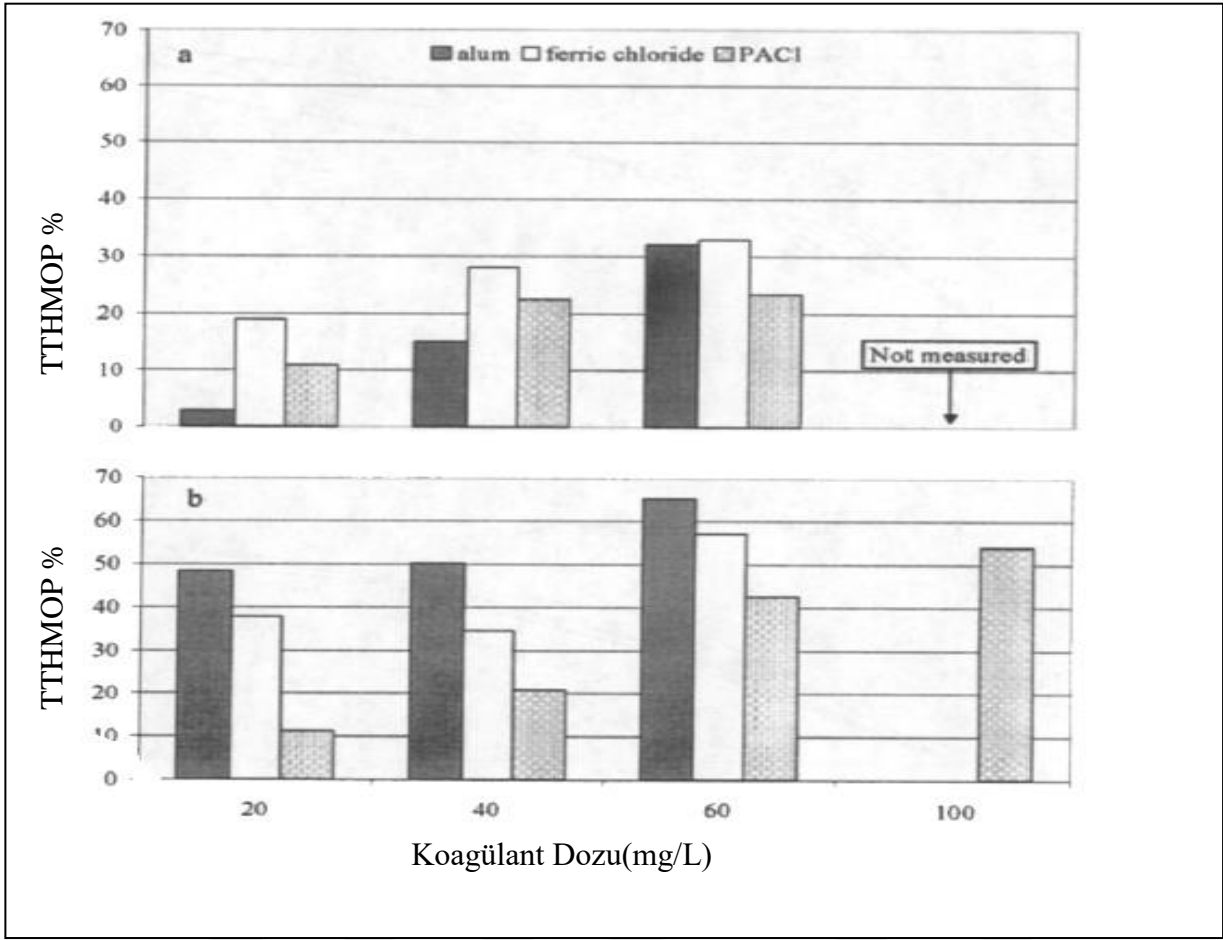
Yaman 2010, İstanbul Büyükçekmece Gölü’nü besleyen dereler üzerinde kirlilik yüklerini incelemiş, numuneler de doğal organik maddelerin mevsimsel değişiminin DYÜ’ye etkisi incelemiştir. Bazı numunelerinde arıtma tesislerinde sorun yaratacak miktarda öncü madde konsantrasyonları elde etmişlerdir. Bu yüksekliğin ise DOM’lardan değil havzaya karışan atıksulardan oluşabileceğini düşünmüşler, bunun da sebebinin havza etrafındaki endüstri tesisleri olabileceği kanısına ulaşmışlardır. Diğer yandan ise deneyler sonucu THM ile su kalite parametreleri arasında kesin bir ilişki kuramamışlardır.

Uyak vd. (2007) tarafından yapılan incelemede İstanbul’un önemli içme suyu kaynaklarından olan Büyükçekmece Gölü, Terkos ve Ömerli Barajlarından alınan ham su numuneleri klorlanması sonucu meydana gelen THMOP’leri dört mevsim incelenmiş Şekil 4.8’de görüldüğü üzere en yüksek THMOP’leri (3,88 µg/l), TOK(4,43 mg/l) konsantrasyonlarında olan Terkos Gölünde görüldüğü ortaya konulmuştur. Diğer yandan SUVA değerleri sırası ile 2,66 l/mg.m ve 2,33 l/mg.m olan Büyükçekmece ve Ömerli Barajında ise meydana gelen THMOP’leri en yüksek sonbahar (256µg/l) ve ilkbahar aylarında (263µg/l) olarak ölçmüşlerdir. Bu çalışmadan da görüleceği üzere TOK konsantrasyonu en yüksek olan hidrofobik (SUVA>3) organik maddelerin klorlanması sonucu daha yüksek oranda THM meydana gelmiştir.



Şekil 4.8 Büyükçekmece Gölü, Terkos Gölü ve Ömerli Barajı THMOP değerleri (Uyak vd. 2007).

Diğer yandan Meriç vd. (2004) tarafından yapılan çalışmada TOK, UV_{254} giderimi için kullanılan Alüminyum sülfat, PACL ve demir klorür koagulantlarının THMOP üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.9'dan da görüldüğü üzere kullanılan koagülant miktarı arttıkça daha fazla THM, TOK, UV_{254} giderimi görülmektedir (Meriç vd. 2004).



Şekil 4.9 Salerno Eyaleti (İtalya) yapay havza numuneleri THMOP-Koagülant dozu (Meriç vd. 2004).



BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Yaz, kış, ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde Zonguldak ili Ulutan Barajı'ndan alınan su numunelerinin klorlanması sonucu meydana gelen THM oluşum potansiyelleri araştırılmıştır. Numuneler PAK (polialüminyum klorür)(Al_2O_3) ve Alüm (Alüminyum Sülfat)($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) koagülanları ile dozlanmış koagülasyon gerçekleştirilmiş sonrası toplam organik karbon miktarları belirlenmiş klorlama işlemleri yapılmıştır.

Mevsimsel olarak en yüksek TOK giderimi değerleri kış ayında (4,9 mg/L)'den 2,11 mg/L'ye düştüğü gözlemlenmiştir. En düşük TOK değeri ise ilkbahar aylarında (4,84mg/L) gözlenmiştir. Diğer yandan Alum ile yapılan koagülasyonda en yüksek TOK giderim verimi %56,9 ile kış ayında gerçekleşmiş, PAC ile yapılan koagülasyonda ise TOK giderim verimi %41.63 mg/L ile yine kış ayında gözlenmiştir.

Diğer yandan Ulutan Barajından alınan ham su numunelerinde en yüksek THMOP kış mevsiminde (349,89 μ g/L) karasal organiklerin suya katılması sebebiyle en yüksek THMOP gözlemlenmiştir. En düşük THMOP ise yaz mevsiminde (214,36 μ g/L) gözlemlenmiştir. En yüksek TOK giderimi kış mevsiminde olup hidrofobik organik maddelerin kış mevsiminde daha yüksek (SUVA 3,25 L/mg.m) konsantrasyonda göl ortamında bulunmasından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan yaz aylarında ise hidrofilik organik maddelerin düşük SUVA (SUVA 2,29 L/mg.m) değerine sahip olması suların klorlanması sonucu daha düşük konsantrasyonlarda daha düşük THM oluşumuna sebep olmuştur.

Bu çalışma ile ilgili literatürde yapılan benzer çalışmalar, bu çalışmanın sonuçlarını doğrulamaktadır.

Bu çalışma bu bölgede yapılan ilk çalışmalardan biri olup, yakın bir gelecekte Türkiyede ki diğeriçme suyu kaynaklarının klorlanması sonucunda meydana gelen THM miktarları için bir envanter çalışması yapılması düşünülebilir. Ayrıca yakın bir gelecekte Batı Karadeniz Bölgesinde doğal organik madde içeren içme suyu kaynaklarının klorlanması neticesinde THM dışında haloasetik asit gibi diğere DYÜ araştırılması planlanmaktadır.



KAYNAKLAR

- Aiken G R, McKnight D M and Wershaw R L** (1985) Humic substances in soil, sediment and water, *John Wiley and Sons*, New York.
- Aiken G R, McKnight D M, Wershaw R and MacCarthy P** (1985) An introduction to humic substances in soil, sediment, and water, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, ve P. MacCarthy, *John Wiley & Sons*, New York, NY, 1-9 .
- Aiken G and Cotsaris E** (1995) Soil and hydrology: their effect on NOM, *J. Of AWWA*, 87(1), 36-45 s. Aiken, G.R., and Cotsaris, E., 1995. Soil and hydrology - their effect on NOM. *JAWWA*, 87(1): 36-45.
- Aieta E M and Berg J D** (1986) A review of chlorine dioxide in drinking water treatment. *JAWWA*, 78(5): 62-72.
- Allison L E** (1965) Organic Carbon. In C.A.Black (ed.) *Methods of soil analysis. Agronomy*, 9: 1367-1368.
- Allen H A L L** (1978) Low molecular weight dissolved organic matter in five soft-water ecosystems, *Andrt. int. Andrein. theory. Angew. Limnol*, 20: 514-524.
- APHA** (2017) *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23th edition, APHA, Washington D.C.
- Asami M, Oya M, Kosaka K** (2009) A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan, *Science of The Total Environment*, 407: 3540-3545.
- Ates N, Kaplan S, Sahinkaya E, Yetis U, Dilek F ve Kitiş M** (2005) Türkiye içme suyu kaynaklarında dezenfeksiyon yan ürünleri. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 6. *Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*.
- Ateşli A** (2006) Hümik Maddelerin İçme Suyu Dezenfeksiyonu Prosesine Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 5-6 s.
- Ateş N** (2008) Disinfection By- products formation in low- bromide and low- SUVA waters, *PhD Thesis*, Middle East Technical University, Ankara.
- Averett R C, Leenheer J A, McKnight D M and Thorn K A** (1994) Humic substances in Suwanne River, Georgia: Interactions, properties and proposed structure, *Water-Supply paper 2373, USA Geological Survey*, Denver, CO.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Aoustin E, Schafer A I, Fane A G and Waite T D** (2001) Ultrafiltration and natural organic matter, *Sep. Purif. Tech.*, 22-23, 63-78.
- Bellar T A, Lichtenberg J J and Koroner R C** (1974) The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, *JAWWA*, 66: 703.
- Birgöl A ve Solmaz S K A** (2007) Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ ve Renk Gideriminin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 15(62): 72-80.
- Bolto B, Dixon D, Eldridge R, King S and Linge K** (2002) Removal of natural Organic Matter by İon Exchange, *Water Research*, 36(20): 5057-5065.
- Bruchet A and Rousseau C and Mallevalle J** (1990) Pyrolysis GC-MS for investigating high molecular weight THM precursors and other refractory organics. *JAWWA*, 82(9): 66-74.
- Brattebo H, Odegard H and Halle O** (1987) Ion Exchange for the Removal of Humic Acids in Water Treatment, *Water Research*, 21(9): 1045-1052.
- Buffle J** (1984) Natural organic matter and metal organic interactions in aquatic systems, *In Metal Ions in Biological systems*. Eds. Dekker, M., H. Siegel, New York, 165-221.
- Buffle J** (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Ellis Horwood, Chichester, UK.
- Bull R J** (1982) Health effects of drinking water disinfectants and disinfection by-products. *Environmental Science and Technology*, 16(10): 554A- 559A.
- Bull R j and Kopfler F C** (1991) Formation and the occurrence of disinfection by-products. In: Health effects of disinfectants and disinfection by-products, *American Water Works Association*, Denver, CO, 55-103.
- Chang E, Chiang P, Ko Y and Lan W** (2001) Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products, *Chemosphere*, 44: 1231-1236.
- Croue J P, Korshin G V and Benjamin M M** (2000) Characterization of natural organic matter in drinking water, *JAWWA*, Denver, CO, USA.
- Çokay E ve Şengül F** (2006) Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt 8, Sayı 2, İzmir, 1-9 s.
- Gang D** (2001) Modeling of THM and HAA formation in Missouri waters upon chlorination, *PhD Thesis*, Dissertation, the University of Missouri, Columbia, USA.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gaffney J S, Marley N A and Clark S B** (1996) Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, eds., J. S. Gaffney, N. A. Marley, and S. B. Clark, *ACS Symposium Series 651*, American Chemical Society, pp., Washington, DC, 2-16.
- Golfiopoulos S K** (2000) The occurrence of trihalomethanes in drinking water in Greece, *Chemospher*, 41: 1761-1767.
- Harman B İ** (2006) mİex® reçinesi ile içme sularından doğal organik madde giderimi, *Yüksek Lisan Tezi*, T.C. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, 81 s.
- Hayes M H B, MacCarthy P, Malcolm R L and Swift R S** (1989) Structures of humic substances: the emergence of forms, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*, eds., H. B. Michael, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, and R. S. Swift, *John Wiley & Sons*, New York, NY, 689-733.
- Hwang J, Scilimenti J M and Krasner S W** (2000) Disinfection by-products formation reactivities of natural organic matter fractions of a low humic material, In: *Natural organic material and disinfection by-products: Characterization and Control in drinking water*, Eds. Barrett, S.E., Krasner, S.W, and Amy, G.L., *American Chemical Society*, Washington, DC, 173- 187.
- Krasner S W, Croue J P, Buffle J and Perdue E M** (1996b) Three approaches for characterizing NOM, *Jour. of AWWA*, 88(6): 66-79.
- Krasner S W, McGuire M J, Jacangelo N L, Patania K M and Aieta E M** (1989) The occurrence of disinfection by-products in USA drinking waters, *JAWWA*, 81: 41-53.
- Krasner S W, Croue J P, Buffle J and Perdue E M** (1996) Three approaches for characterizing NOM, *JAWWA*, 88: 66-79.
- Kuo C Y, Wang H C, Krasner S W and Davis M K** (1996) Ion chromatographic determination of three short chain carboxylic acids in ozonated drinking water, *Water disinfection and natural organic matter: Characterization and control*, *Amer. Chem. So.*, Washington, DC.
- Leenheer J A and Croue J P** (2003) Aquatic Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, January 1.
- Li X and Zhao B H** (2006) Development of Model For Predicting Trihalomethanes Propagation in Water Distribution Systems, *Chemosphere*, 62: 1028-1032.
- Malcolm R L** (1985) Geochemistry of stream fulvic and humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, *John Wiley & Sons*, New York, NY, 181-209.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Malcolm R L** (1991) *Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances*, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, Springer-Verlag, Berlin, 9-36.
- McKnight D M and Aiken G R** (1998) *Sources and age of aquatic humus*, In: *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, eds., D. O.
- Miltner R J, Moore L A and Stevens A A** (1989) Formation and control of nontrihalomethane disinfection by-products. *JAWWA*, 81(8): 54-60.
- Mulholland P J** (1990) Group report "What are the temporal and spatial variations of organic acids at the ecosystem level?", In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, eds., E. M. Perdue and E. T.G jessing, *John Wiley & Sons*, New York, NY, 315- 329.
- Nissinen T K, Miettinen I T, Martikainen P J and Vartiainen T** (2002) Disinfection by-products in finished drinking waters, *Chemospher*, 48: 9-20.
- Özden S** (2002) İçme Sularında Trihalometan Oluşumu ve Organik Maddelerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 111 s.
- Özdemir K** (2009) İçme Suyu Kaynaklarında Klorlama Yan Ürünlerinin Diferansiyel UV Spektroskopisi yöntemi ile İzlenebilirliğinin Araştırılması, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 159 s.
- Rathbun R E** (1996) Regression equations for disinfection by products for the Missisipi, Ohio and Missouri rivers, *Science of the Total Environment*, 191: 235.
- Reckhow D A and Singer P C** (1985) Mechanisms of organic halide formation during the fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation, In *Water chlorination: Chemistry, Environ. Impact and Health effects*, 5: 1229-1257.
- Rook J J** (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Water Treat. Exam.*, 2 (23): 234-243.
- Rubia A, Rodriguez M, Leon M V and Prats D** (2008) Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- nanofiltration of surface water. *Water Research*, 42 (3): 714-722.
- Rook J J** (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Water Treat. Exam.*, 2 (23): 234-243.
- Schnitzer M and Khan S U** (1978) *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Selçuk H, Rizzo L, Anastasia N, Meriç S and Bekbölet M** (2007) DBPs formation and toxicity monitoring in different origin water treated by ozone and alum/PAC coagulation, *Desalination*, 210(1-3): 31-43.
- Singer P C** (1999) Major disinfection by- products formed during disinfection of drinking water, in: Formation and control disinfection by- products in drinking water: Chemistry of disinfection by-product formation, , Eds. *American Water Works Association*, Denver, CO, USA, 27-48.
- Singer P C and Bilyk K** (2002) Enhanced Coagulation using a Magnetic Ion Exchange Resin, *Water Research*, 36(16): 4009-4022.
- Soylu Ş** (2011) İçme Sularındaki Doğal Organik Maddelerin Fiziksel Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Pamukkale, 152 s.
- Thurman E M and Malcolm R L** (1983) Structural study of humic substances: New approaches and methods, In: Aquatic and Terrestrial Humic Materials, eds.,R. F. Christman and E. T. Gjessing, *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, MI., 1-23.
- Thurman E M** (1985) Organic Chemistry of Natural Waters, *Nijhoff M and Junk W Publishers*, Dordrecht, Holland.
- Thurman E M** (1985a) Organic Geochemistry of Natural Waters, *Martinus Nijhoff - Dr. Junk Publishers*, Dordrecht, The Netherlands.
- Thurman E M** (1985b) *Humic substances in groundwater*, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M.
- Trussell R and Umphres M** (1978) The formation of trihalomethanes. *JAWWA*, 70(11): 604-612.
- Uyak V, Özdemir K and Toroz I** (2007) Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in İstanbul drinking water resevoirs. *Science of the Total Environment*, 378(3): 269-280.
- Yaman F B** (2010) Büyükçekmece Gölü ve Gölü Besleyen Derelerde İki Farklı Dezenfeksiyon Yan Ürününün(THM ve NDMA) Öncü Maddelerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 135 s.
- Zularisam A W, Ismail A F, Salim M R, Sakinah M and Ozaki H** (2007) The Effects of Natural Organic Matter (NOM) Fractions on Fouling Characteristics and Flux Recovery of Ultrafiltration Membranes. *Elsevier*, *Desalination*, 212: 191-208.



ÖZGEÇMİŞ

Gökhan Akyüz Zonguldak'ta doğdu. İlköğretimini Alaplı Atatürk İlköğretim okulunda, lise öğrenimini Alaplı Atalay lisesinde tamamladı. Lisans eğitimini Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği lisans programında 2012 yılında tamamladı. Lisansüstü eğitimine Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres : Fatih Mahallesi, Kozlu/ ZONGULDAK

Tel : 05367621208

E-posta : gokhan.akyuz@hotmail.com