

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK RADYASYON İLE SULARINDAN DOĞAL
ORGANİK MADDE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Metin GÜNAYDIN

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ	1
1.1 Deneysel Yaklaşım	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Doğal Organik Maddeler (DOM) Hakkında Genel Bilgi.....	5
2.1.1. Doğal organik maddelerin sınıflandırılması	7
2.1.2. Doğal sulardaki DOM içerikleri ve miktarları.....	12
2.2. İçme Sularının Dezenfeksiyonu.....	12
2.2.1 İçme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan dezenfektanlar	12
2.2.2. İçme suyu dezenfeksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları.....	13
2.2.3. İçme sularında dezenfeksiyon yan ürünleri	17
2.2.4. SUVA (Spesifik UV Absorbansı)'nın rolü.....	19
2.3. Ultrason Teknolojisi.....	22
2.3.1. Giriş	22
2.3.2. Ultrasonik dalgaların fiziği.....	23
2.3.3. Ultrasonik dalgaların üretimi	26
2.3.4. Ultrasonik dalgaların kimyasal tepkimelere etkileri	27
2.3.5. Ultrasonun kullanım alanları ve etkileri	29
2.3.6. Kavitasyon ve çeşitleri	33
2.3.7. Kavitasyonu etkileyen faktörler	36
2.4. DOM Gideriminde Ultrason Teknolojisinin Kullanımı	36
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1. Materyaller.....	41
3.2. Yöntem ve Analizler	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	47
4.1. Model Çözelti Testleri.....	48
4.1.1. Karakteristik deneyler	48
4.1.2. UV ₂₅₄ absorbans ve ÇOK değerlerinin incelenmesi	58
4.2. Doğal Su Numune Testleri	66
4.2.1. Karakteristik deneyler	67
4.2.2. UV ₂₅₄ absorbans ve ÇOK değerlerinin incelenmesi	70
4.3. Model Çözeltilerin ve Doğal Su Numunesinin Parametrelerinin Karşılaştırılması	74
5. SONUÇ	81
6. KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ.....	97

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ULTRASONİK RADYASYON ile SULARDAN DOĞAL ORGANİK MADDENİN GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Metin GÜNAYDIN

**Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

İçme sularının mühendislik kurallarına uygun bir şekilde temin edilmesi, arıtılması ve iletilmesi, halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Halk sağlığı açısından sularda en çok dikkat edilen nokta, kaynağın biyolojik olarak ya da fekal olarak kirli olup olmadığıdır. Bu nedenle, iletim hattında oluşabilecek muhtemel biyolojik kirlenmelere karşı önlem almak amacıyla suların mutlaka dezenfekte edilmesi gerekmektedir. Bu proste üretim, depolama, dozaj ve maliyet açısından pek çok avantaja sahip olan klor ve türevleri kullanılmaktadır. Fakat klor, içme suyu olarak kullanılacak sularda mevcut olan hümit asitler, hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, aminoasitler ve hidrokarbonlar gibi doğal organik maddeler (DOM) ile reaksiyona girerek kanserojen dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturabilme potansiyeline sahiptir. Klor ve türevlerinde rastlanan bu risk nedeniyle yeni dezenfeksiyon yöntemleri araştırılmaya başlanmıştır. Bu yöntemlerden biri, ses dalgaları (ultrasonik radyasyon) ile yapılan fiziksel dezenfeksiyondur. Bu tezin amacı, ultrasonik radyasyon ile sulardan DOM giderimini temel alarak, uygulamanın verimliliğini ve mevcut teknolojinin olumlu ve olumsuz yönlerini analiz etmektir. Tez kapsamında üç farklı model çözelti ve doğal su numuneleri ultrason öncesi ve sonrası karakterize edilerek, ultrasonik radyasyon etkinliği test edilmiştir. DOM konsantrasyonunun belirlenmesinde öncü parametrelerden biri olan UV₂₅₄ absorban değeri ultrason uygulaması sonucu bütün su numunelerinde artmıştır. Her üç model çözelti ve doğal su numunesinde, ultrason uygulaması sonrası çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu değerlerinde genel olarak artışlar gözlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen veriler, ultrasonik radyasyon uygulamasının DOM gideriminde tek başına etkili olmadığını göstermiştir. Bu nedenle konu ile ilgili ileride gerçekleştirilecek çalışmalarda, ultrasonik radyasyonla birlikte farklı ileri oksidasyon prosesleri “hibrit uygulamalar” şekline test edilerek, DOM giderimindeki etkileri incelenebilir. Bu bağlamda tezin çevre mühendisliği alanında gerçekleştirilecek DOM giderim teknolojileri araştırma çalışmalarına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Doğal organik madde (DOM), ultrason, ileri oksidasyon prosesi, hümit asit, akustik kavitasyon, toplam organik madde (TOK) giderimi

2010, 97 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION THE REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATTER FROM WATERS WITH ULTRASONIC IRRADIATION

Metin GÜNAYDIN

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Environmental Engineering Department**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU

Engineering rules in accordance with the provision of drinking water, purification and transmission have great importance for public health. Water resources may be subject to fecal (biological) contamination. The point is most noticeable in terms of public health. Therefore, disinfection should be performed in order to prevent the biological contamination in pipelines. For this purpose chlorine and its derivatives are the most used chemicals which have many advantages in terms of production, storage, dosage and costs. However, chlorine can react with humic acids, hydrophilic acids, proteins, fats, amino acids and hydrocarbons such as natural organic matter (NOM) to form carcinogenic disinfection by products (DBPs). Thus, new physical disinfection methods (e.g. ultrasonic irradiation) were investigated to eliminate this risk. The aim of this study is to analyze the efficiency of ultrasonic irradiation on NOM removal. In this context, three model solutions and a natural water sample were characterized before and after ultrasonication. The UV_{254} absorbance, which is an important NOM precursor, increased after ultrasonic application for all water samples. Similarly, it was generally observed that dissolved organic carbon (DOC) values increased with sonication. Consequently, the results are revealed that the single application of ultrasound is not effective for NOM removal. Therefore, the further researches may focus on hybrid advanced oxidation process including ultrasound technique. In this sense, the thesis appears to have a contribution to researches on NOM removal technologies in environmental engineering discipline.

Key Words: Natural organic matter (NOM), humic acid, advanced oxidation process, ultrasound.

2010, 97 pages

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca danışmanlığımı yürüten, tez konusunun belirlenmesinde, tezin her aşamasında her türlü bilgi ve deneyimini paylaşan, yol gösteren, yardım ve desteğini sürekli yanımda hissettiğim çok değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Gökhan CİVELEKOĞLU'na teşekkür ederim.

TOK ölçümleri için laboratuvar imkanlarını kullanmamızı sağlayan Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü personeline, her türlü konuda sürekli yardımlarını gördüğüm başta Yrd. Doç. Dr. Nevzat Özgü YİĞİT ve Arş. Gör. Bilgehan İlker HARMAN olmak üzere diğer hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince sürekli yardımını gördüğüm çalışma arkadaşım Fatih Can KALKAN'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca beni her konuda destekleyen aileme ayrıca teşekkür ederim.

Metin GÜNAYDIN

ISPARTA, 2010

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Ultrason uygulaması ile doğal organik madde giderilebilirlik deneyleri.....	4
Şekil 2.1. DOM'un Su Ortamındaki Etkileşim ve Taşınımlardaki Rolü	6
Şekil.2.2.ABD'deki Yaklaşık 100 Yüzeysel Suyu ve 25 Yeraltı Suyu Numunelerinden RAK Metodu Kullanılarak Elde Edilen DOM Fraksiyonlarında ÇOK'un Ortalama Dağılımı.....	10
Şekil 2.3. Ultrason Frekans Aralıkları ve Temel Prosesler	25
Şekil 2.4. Ses ötesi dalğanın piezoelektrik madde ile oluşturulması	27
Şekil 2.5. Bir kavitasyon kabarcığı üzerinde sonokimyasal tepkimelerin oluştuğu bölgeler	33
Şekil 2.6. Kavitasyon kabarcıklarının oluşma ve sönme süreci	35
Şekil 3.1. Ultrasonik reaktör düzeneği.....	45
Şekil 4.1. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak pH parametresindeki değişimler	50
Şekil 4.2. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak ORP parametresindeki değişimler.....	52
Şekil 4.3. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak iletkenlik parametresindeki değişimler.....	55
Şekil 4.4. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak bulanıklık parametresindeki değişimler	57
Şekil 4.5. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik enerjiye bağlı olarak UV ₂₅₄ absorbans değerleri	60
Şekil 4.6. 25 W/cm ² ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonlarının çıkış ve giriş UV ₂₅₄ absorbans değişim oranları	62
Şekil 4.7. ÇOK gideriminin zamana göre hümik asit (a), fülvik asit (b) ve aquatik DOM (c)'un farklı konsantrasyonlarına bağlı değişimler	64
Şekil 4.8. Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik şiddete bağlı pH parametresindeki değişimler	67
Şekil 4.9. Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik şiddete bağlı ORP parametresindeki değişimler	68
Şekil 4.10. Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik şiddete bağlı iletkenlik parametresindeki değişimler	69

Şekil 4.11.Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik şiddete bağlı bulanıklık parametresindeki değişimler	70
Şekil.4.12.Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) Kurtboğazı baraj gölü numunesinin ultrasonik enerjiye bağlı UV ₂₅₄ absorbans değerler	71
Şekil 4.13. 25 W/cm ² ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin giriş ve çıkış UV ₂₅₄ absorbans değişim oranları.....	72
Şekil 4.14. Farklı sürelerde 25 W/cm ² Ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin çıkış ve giriş ÇOK konsantrasyon değişim oranları.....	73
Şekil 4.15. 25 W/cm ² Ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin ÇOK gideriminin zamana göre değişimi	73
Şekil 4.16. Farklı sürelerde 25 W/cm ² ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin çıkış ve giriş ÇOK konsantrasyon değerlerinin oranı ile UV ₂₅₄ absorbans çıkış ve giriş değerlerinin oran grafiği.....	74
Şekil 4.17. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak pH parametresindeki değişimler.....	75
Şekil 4.18. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak ORP parametresindeki değişimler	76
Şekil 4.19. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak iletkenlik parametresindeki değişimler	77
Şekil 4.20 Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak bulanıklık parametresindeki değişimler	78
Şekil 4.21. 25 W/cm ² ultrasonik şiddet uygulanan farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonlarındaki UV ₂₅₄ absorbans değişimleri.....	79
Şekil 4.22. Benzer ÇOK konsantrasyonlarındaki farklı numunelerin 25 W/cm ² ultrasonik şiddet uygulaması sonrası ÇOK konsantrasyonundaki değişimleri	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dezenfektanların Temel Özelliklerinin Karşılaştırılması.....	13
Çizelge 2.2. İçme suyu Dezenfeksiyon Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları	14
Çizelge 2.3. Ultrasonun frekans aralıklarına göre etki alanları.....	24
Çizelge2.4. Ultrason Teknolojisinin Çevre Mühendisliği Alanındaki Uygulamaları.....	31
Çizelge 3.1. Katı DOM numunelerinin element kompozisyonu	41
Çizelge 3.2. Katı DOM numunelerinin karbon dağılımı	42
Çizelge 3.3. Model ve doğal su numunelerinin karakteristikleri.....	44
Çizelge 4.1.Model çözeltilerin ultrasonik radyasyon uygulamasına ait işletme parametreleri	47
Çizelge 4.2. Doğal su numunesinin ultrasonik radyasyon uygulamasına ait işletme parametreleri	67

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ÇOK	: Çözünmüş organik karbon
DOM	: Doğal organik madde
DS	: Distile su
DYÜ	: Dezenfeksiyon yan ürünleri
HAA	: Haloasetik asitler
NTU	: Nefelometrik bulanıklık birimi
ORP	: Oksidasyon redüksiyon potansiyeli
SUVA _λ	: λ dalga boyunda spesifik UV absorbansı
TÇKM	: Toplam çözünmüş katı madde
THM	: Trihalometan
TOK	: Toplam organik karbon
US	: Ultrasonik radyasyon
USEPA	: ABD Çevre Koruma Teşkilatı
UV _λ	: λ dalga boyunda ultraviyole absorbansı
A	: Sonotrotun prop spesifik alanı
d	: Ultrasonik doz
σ	: Ultrasonik şiddet
γ	: Spesifik enerji

1.GİRİŞ

Hümik maddeler yeryüzünde en yaygın görülen doğal ürünlerden biridir. Hümik maddeler toprakta, göllerde, nehirlerde ve denizde suda çözülmüş bileşikler halinde bulunur (Ishiwatari, 1969; Rashid ve King, 1969). Hümik asit, fülvik asit ve hüminlerden oluşan hümik maddeler amorf, asidik, aromatik, hidrofobik yapıda yüksek molekül ağırlıklı kompleks bileşiklerdir. Karboksil, fenolik hidroksil ve alkolik hidroksil gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler. Hümik olmayan doğal organik maddeler; hidrofilik asitler, aminoasitler ve karbonhidratlardan oluşmaktadır (Nowack ve Cannon, 1997).

Sudaki DOM'lar, trihalometan (THM) ve haloasedik asitlerin (HAA) oluşumu için olası bir öncü bileşik görevi üstlenmektedir. Doğal sularda DOM'ların bulunması içme suyu arıtımında ve dağıtım sistemlerinde oldukça fazla problemler oluşturur. Örneğin, DOM'lar koagülant ve oksidan ihtiyacını artırır, filtre ömrünü kısaltırlar, ağır metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak arıtılabilirliklerini azaltırlar, içme suyunda tat ve koku oluştururlar, arıtma proseslerinin etkinliğine zarar verirler (örn., membranların ve aktif karbonların tıkanması), suya renk verirler ve şebeke sistemlerinde bakterilerin tekrar büyümesine yardımcı olurlar (Jacangelo vd., 1995; Owen vd., 1995; Krasner vd., 1996, Kitiş, 2001b).

Halk sağlığı açısından en önemli husus, DOM'ların klor gibi oksidanlar/dezenfektanlar ile reaksiyonu sonucu mutajenik ve karsinojenik olmalarından şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturmasıdır (Bellar vd., 1974; Reckhow vd., 1990; Oxenford, 1996). Klorlanmış içme suyu içinde oluşan DYÜ'ler arasında THM ve HAA, 1970'lerden beri en fazla çalışılan ve kanserojen yapabilme özelliği açısından en şüpheli görülen DYÜ türleridir (Crozes vd., 1995, Vrijenhoek vd., 1998). Bazı hayvanlar üzerinde yapılan epidemiolojik çalışmalar, bu bileşiklerin insanlarda kalın bağırsak kanseri, mide kanseri, lenf kanseri gibi hastalıklara yol açtığı sonucunu ortaya çıkartmaktadır (Crozes vd., 1995, Krasner ve Amy, 1995). Bundan dolayı, bu bileşikler yoluyla içme suyunda oluşacak

sağlık risklerini azaltmak için, gelişmiş ülkelerde özellikle Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde bu iki bileşik için “maksimum kabul edilebilir seviye” diye adlandırılan bazı limitler oluşturulmuştur. ABD’de, Çevre Koruma Ajansı (EPA), THM ve HAA için sırasıyla 80 µg/L ve 60 µg/L limiti getirmiştir (USEPA, 1998). AB ülkelerinde sadece THM için 100 µg/L limiti içme suyu yönetmeliklerinde yerini almıştır (EECD, 1997).

Çevre mühendisliğinde çözülmüş organiklerin karakterizasyonu ve giderimi, DYÜ oluşumuna işaret etmesi bakımından önemli bir konudur. Günümüzde, içme suyu işlemlerinde en çok kullanılan oksidanlar/dezenfektanlar; serbest klor (klor gazı ya da hipokloritler), klordioksit ve ozondur. Fakat bu kimyasallar içme sularında doğal halde bulunan maddelerle reaksiyona girerek, insan sağlığı için zararlı olan bileşiklerin oluşumuna neden olur. Artık klor ve DOM arasındaki reaksiyon sonucunda THM olarak adlandırılan potansiyel kanserojen bileşikler oluşur. Ayrıca iletim borularında korozyonun artması, anyon değiştirici reçineler ve membranlarda biyofilm oluşumu gibi problemlere de yol açmaktadırlar (Gregor vd., 1997). Bu nedenle halk sağlığının korunması için DOM kontrolü derinlemesine çalışılmaktadır (Rook vd., 1976; Stevens vd., 1976; Wyman, 1994; Della Rocca vd., 2005).

Sudaki organik karbon içeriği DOM konsantrasyonunu gösteren bir parametre olarak kullanılmaktadır. 254 nm’de ölçülen UV absorbansı da sudaki DOM konsantrasyonunu gösteren bir alternatiftir. Günümüzde spesifik UV adsorpsiyonu olarak tanımlanan UV_{254} , miligram organik karbon başına düşen absorbans değeri de ($SUVA_{254}$) bir başka DYÜ işaretidir (Huffman vd., 2000).

DYÜ’lerin oluşumundan dolayı; bakteri inaktivasyonu (Gramss vd., 1999; Hua ve Thompson, 2000) ve organik bileşik gideriminde (Davis vd., 1980; Li vd., 1996) alternatif oksidasyon/dezefeksiyon proses sistemlerine başvurulmuştur. Ultrasonik radyasyon (US); sistemin kolaylığı ve klorlama sonucunda oluşan THM gibi toksik ürünlerin oluşmaması sebebiyle su kalitesinde gelişmeye açık bir sistemdir (Mason vd., 2003). US dalgaları, sıvı ortama eklendiğinde ekstrem sıcaklıklarda ve basınçlar sonucunda akustik kaviteasyon oluşur (Mason vd., 2003). Akustik sonokimya da 3

farklı reaksiyon gerçekleşir: Sıcaklık binlerce dereceye, basınç da yüzlerce atmosfer değerine ulaştığında kavitasyon sebebi ile yıkım oluşur (Noltingk ve Neppiras, 1950; Neppiras ve Noltingk, 1950; Ishiwatari, 1969). Su buharı, ·OH radikalleri ve hidrojen atomlarına piroliz olur ve su içerisinde çözülmüş haldeki uçucu maddeler piroliz ve/ya da yanma ile gaz fazına geçer (Rashid vd., 1969, Makino vd., 1982). Kavitasyon kabarcıkları ve solüsyon arasında bir ara yüzey bulunur. Kabarcıklarda sıcaklık daha düşük olmasına rağmen, bu bölgede halen yüksek sıcaklık ve yüksek gradyen mevcuttur (Doktycz ve Suslick, 1990). Bu bölgede ·OH radikallerinin yoğunlaştığı bilinmektedir (Gutierrez vd., 1991). Kavitasyon sırasında süperkritik suyun rolü olduğu bildirilmektedir (Hua vd., 1995).

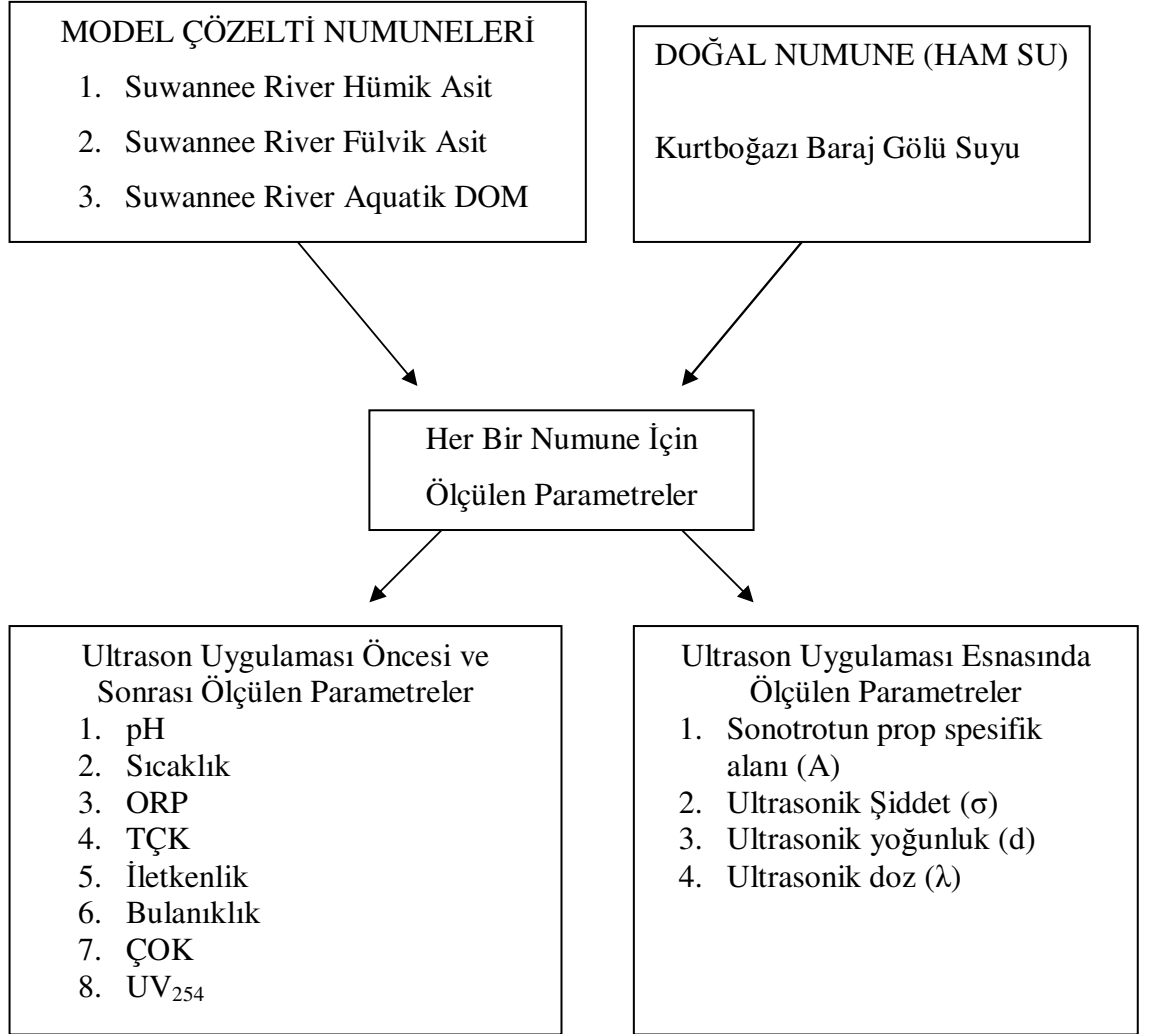
Sıvı ortamda katılar bulunduğu takdirde kavitasyon şu önemli etkileri meydana getirir: i) sıvı ortamda bulunan katılar kısmen ya da tamamı ile ortamdan alınabilir; ii) US probu kullanılırsa partikül boyutu küçülür, sıvı ile temas eden toplam katı yüzeyi artar (Mason vd., 2003). US dalgaları ayrıca suda çözülmüş haldeki organometalik türleri (organik ve inorganik civada olduğu gibi organik ve inorganik türlerin birbirinden ayrılması için de kullanılabilir) ya da liç organometalik bileşikleri katılardan ayırmak için kullanılabilir (Gramss vd., 1999).

DOM gideriminde avantajlı oksidasyon metodu olarak tanımlanan ultrason teknolojisi üzerindeki çalışmalar yeterli olmamakla birlikte gün geçtikçe artma eğilimindedir. Ayrıca, ultrason teknolojisinin çevre mühendisliğinde kullanımı gün geçtikçe gelişmektedir. Ultrason sistem işletiminin basit olması ve uygulamanın DYÜ oluşturmaması, bakteri gideriminde kanıtlanmış etkinliği gibi nedenler, su kalitesini geliştirmek amacıyla bu teknolojiyi daha cazip hale getirmiştir.

Bu tezin temel amacı, ultrasonik radyasyon ile sulardan DOM giderimini temel olarak, uygulamanın verimliliğini, mevcut teknolojinin olumlu ve olumsuz yönlerini analiz ederek, literatürde DOM giderim teknolojileri araştırma çalışmalarına katkıda bulunmaktır.

1.1 Deneysel Yaklaşım

Tez kapsamında yapılan çalışmanın ve tasarlanan deneysel matrisin özeti şematik olarak Şekil 1.1’de ifade edilmiştir



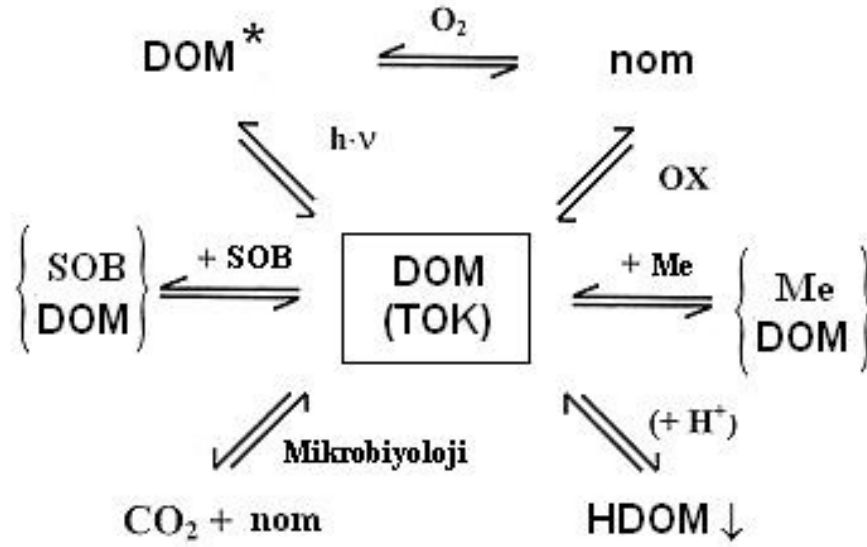
Şekil 1.1 Ultrason uygulaması ile doğal organik madde giderilebilirlik deneyleri

Model ve doğal su numunelerinde ölçülen kalite parametrelerinden de anlaşılacağı üzere (Şekil 1.1.), ultrasonik radyasyonun su ortamında oluşturacağı fiziko-kimyasal değişimler gözlenmiştir. Buna ilaveten, ultrasonik radyasyon uygulaması esnasında ölçülen ve/veya hesaplanan parametrelerin (Şekil 1.1.), su kalitesindeki değişime ne yönde katkıda bulunduğu da ayrıca araştırılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Doğal Organik Maddeler (DOM) Hakkında Genel Bilgi

Doğal organik maddeler (DOM), organik asitlerle birlikte az miktarda nötral ve bazik bileşenlerin heterojen bir karışımı olarak tanımlanır (Thurman, 1985a). Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen DOM'lar, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur. DOM, makro moleküler hümit yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Aiken vd., 1985; Malcolm, 1985; Thurman, 1985a; Hayes vd., 1989; McKnight ve Aiken, 1998). DOM'un kompozisyonu ve fizikokimyasal karakteri hem zamansal hem de yersel açıdan çok çeşitlilik gösterebilir. DOM'un doğal sularda en çok bulunan bileşeni 0.45 µm filtreden geçen çözünmüş ve kolloidal kısmıdır (diğer bir deyimle çözünmüş organik madde: ÇOM) (Malcolm, 1991; Gaffney vd., 1996). DOM'un sentetik organik bileşikler (SOB) ve metal iyonları (Me) ile etkileşimi birçok projede araştırılmaktadır. DOM'un fotokimyasına ve su arıtma proseslerinin oksidasyon reaksiyonlarına büyük bir önem verilmektedir (MacCarthy ve Suffet, 1989; Senesi ve Miano, 1994; Ziechman, 1996). Şekil 2.1'de de DOM'un su ortamındaki etkileşimi ve taşınımı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. DOM'un Su Ortamındaki Etkileşim ve Taşınımlardaki Rolü (Frimmel, 1998)

DOM'un fizikokimyasal kompozisyonu su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden etkilenir. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından fikslenmesi, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması, dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılımı, fotodegradasyon ve oksidasyon gibi süreçler etkilidir (Aiken ve Cotsaris, 1995). Bunlara ilaveten, toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ve yüzeysel akım ile taşınımı, sedimentten difüzyon ile canlı veya çürümüş bitkiler de doğal sulardaki organik madde içeriğine katkıda bulunurlar (Schnitzer ve Khan, 1978; Krasner vd., 1996). DOM'un biyolojik olarak parçalanabilen kısmı organizmaların büyüme ihtiyaçları için hızla tüketildiğinden, su ortamında bulunan DOM'ların çoğu daha ziyade farklı kaynaklı kararlı bileşenlerden oluşmaktadır (Krasner vd., 1996). Ancak, mikrobiyal prosesler ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalar yavaş da olsa DOM'un kimyasal reaktivitesini ve yapısını değiştirebilir.

DOM'un varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM'ların proton alıcı ve/veya verici olması, pH tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınmaları üzerindeki etkileri, presipitasyon reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, su

sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar DOM'lar tarafından kontrol edilir. DOM'lar, yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, nütriyentlerin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar (Thurman, 1985a; Aiken ve Cotsaris, 1995). DOM'lar, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabilir (Steinberg ve Muenster, 1985). DOM'lar, hidrofobik organiklerin (Örn., Pestisitler), ağır metallerin (örn., kurşun, kadmiyum, bakır ve civa), radyonükleoitlerin (örn., plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını arttırmaları. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir (Aiken ve Cotsaris, 1995). Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Steinberg ve Muenster, 1985).

Doğal sularda DOM'ların bulunması içme suyu arıtımında ve dağıtım sistemlerinde oldukça fazla problemler oluşturur. Dezenfeksiyon sırasında klor ile reaksiyonu sonucu dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) oluşturur (Koparal vd., 2008). DOM'un sebep olduğu problemler arasında; DYÜ oluşturabilmesi, dağıtım sistemlerinde substrat olarak mikrobiyolojik yeniden büyümeye sebep olabilmesi, ağır metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak arıtılmasını zor hale getirmesi, içme suyunda tat ve koku oluşturmaları, arıtma proseslerinin etkinliğine zarar vermesi (örn., membranların ve aktif karbonların tıkanması) ve daha fazla koagülant ve dezenfektan talebine sebep olması sayılabilir (Jacangelo vd., 1995; Owen vd., 1995; Krasner vd., 1996; Kitiş, 2001b).

2.1.1. Doğal organik maddelerin sınıflandırılması

DOM'lar kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olduğu için, sınıflandırılmasında çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve kullanılmıştır. Yaklaşımların birinde, DOM hümik fraksiyon ve hümik olmayan fraksiyon olarak ikiye ayrılmıştır. Hümik fraksiyon daha hidrofobiktir ve fenolik ve karboksilik bileşkerler içeren fülvik asit ve hümik asitten oluşmaktadır. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofilitiktir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, aminoasitler, daha düşük molekül

ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak iyi belirlenmiş bileşikleri içerir (Thurman ve Malcolm, 1983; Amy, 1993; Owen vd., 1995). Hümik maddeler belirli veya genel bir yapıya sahip olmadıkları için, pH'a bağlı sudaki çözünürlükleri temel alınarak şu şekilde sınıflandırılırlar (Aiken vd., 1985; Mac Carthy ve Suffet, 1989; Gaffney vd., 1996).

- a) Fülvik asit fraksiyonu tüm pH aralıklarında çözünürdür.
- b) Hümik asit fraksiyonu alkali-çözünürdür ve çok düşük pH değerlerinde (pH 1-2) pıhtılaşır ve çöker.
- c) Hümin fraksiyonu tüm pH değerlerinde çözünmez ve asit veya baz ile ekstaksiyonu yapılamaz.

Hümik asitlerin, asidik koşullar (pH<2) altındaki suda çözünemediği fakat yüksek pH'ta çözünebildiği Hümik asitlerin fraksiyonlarıyla alakalıdır. Hümik asitler aromatik ve alifatik bileşenlerin heterojen karışımları olup, 3 ana fonksiyonel grupları içerirler(Stevenson, 1982).

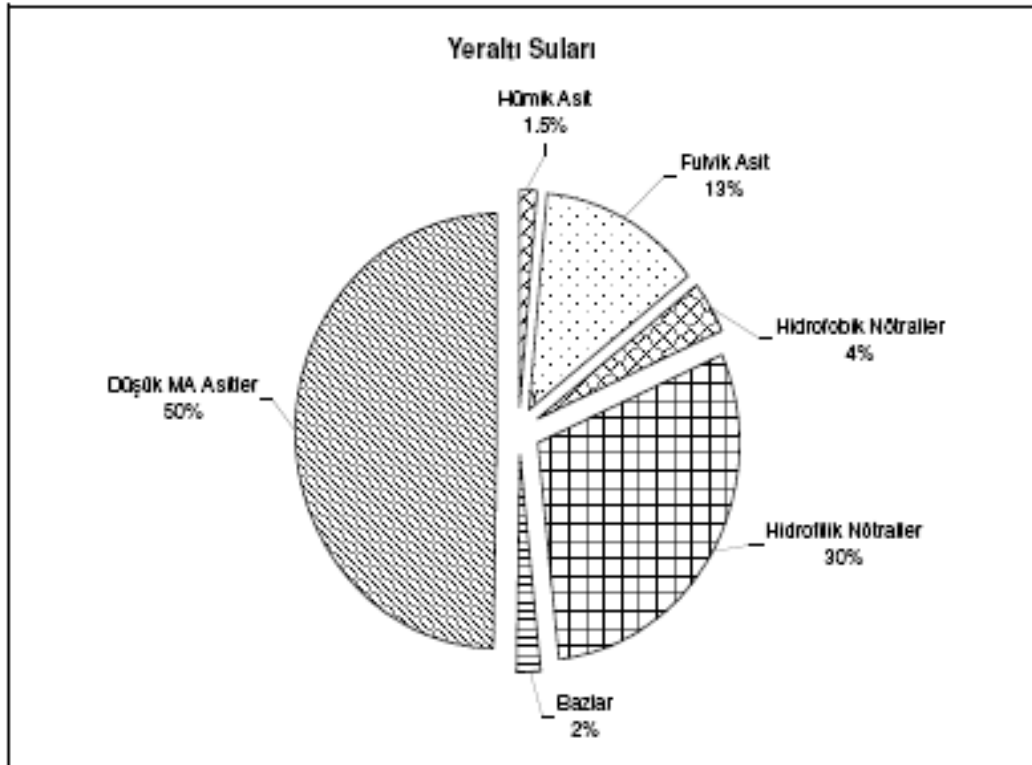
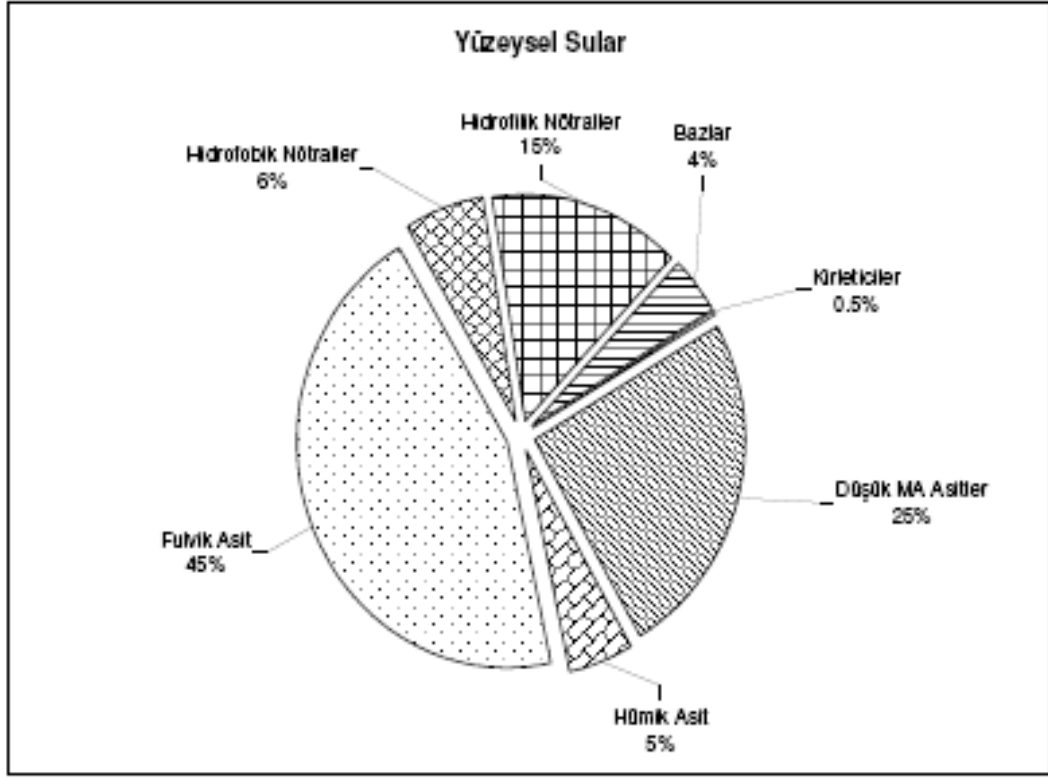
1. Karboksil asitler (COOH),
2. Fenolik alkoller (OH),
3. Metoksil karbonlar (C=O)

Ayrıca hümik fraksiyonları kaynaklarına bağlı olarak iki gruba ayırmak mümkündür (Thurman, 1985a; Zumstein ve Buffle, 1989)

- a) Pedojenik (toprak kökenli) kararlı organik madde (PKOM), toprak ve karasal bitki kaynaklıdır ve yüksek derecede aromatik bileşiklerin (lignin gibi) bir karışımıdır. Su ortamına vejetasyonca zengin havzalardan girerler (Aiken ve Cotsaris, 1995). Doğal sulardaki DOM'ların çoğu su havzalarındaki topraktan kaynaklanır, akıntı ve sığ yeraltı sularına taşınır.
- b) Akuajenik (su kökenli) kararlı organik madde (AKOM), su kaynaklarıdır ve çoğunlukla alifatik organik maddeleri içerir. Genellikle alifatik yapıda ve fenolik ve asomatik içerikleri az olan alg ve Cynobakteri türleri ve bunların

bozunması sonucu açığa çıkan hücre içi bileşenleri AKOM'un temel kaynaklarıdır (Rashid, 1985; Aiken ve Cotsaris, 1985).

Su ortamındaki DOM'lar boyutlarına göre de sınıflandırılabilir. Partiküler kısım toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık % 10-20'si, çözülmüş organik karbon (ÇOK) ise, TOK'un kalan % 80-90'ıdır (Malcom, 1991; Gaffney vd., 1996). Çözülmüş fraksiyon, DOM bileşenlerinin 0.45 µm'lik filtreden geçen kısmı olarak tanımlanır. Doğal sularda ise, bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz. Çözülmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi koloidal fraksiyondur. Koloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hücre salgılarından oluşur. Ayrıca minerallerle bağlı olarak da bulunabilir (Ranville vd., 1991; Aiken ve Cotsaris, 1995). Şekil 2.2'de ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel suyu ve 25 yeraltı suyu numunelerinden RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı gösterilmektedir (Malcolm, 1991).



Şekil 2.2. ABD'deki Yaklaşık 100 Yüzeysel Suyu ve 25 Yeraltı Suyu Numunelerinden RAK Metodu Kullanılarak Elde Edilen DOM Fraksiyonlarında ÇOK'un Ortalama Dağılımı (Malcolm, 1991).

Hümik maddeler genellikle doğal olarak meydana gelen, renk olarak sarıdan siyaha değişebilen yüksek molekül ağırlıklı ve kararlı heterojen organik yapılar şeklinde tanımlanır (Aiken vd., 1985). Hümik maddelerin kompozisyonunun son derece kompleks ve değişken olması ile günümüzde mevcut analitik tekniklerin hümik maddelerin tam olarak tanımlanmasında yeterli kalmasından dolayı yapılan bu tanım çok geneldir ve açık değildir. Ayrıca, literatürde konu ile ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen hümik maddelerin oluşumundaki mekanizmaların çoğu tam olarak bilinmemektedir (Malcolm, 1985; Gaffney vd., 1996).

Geçmişte yapılan çalışmalarda, aquatik hümik maddelerin baskın yapılarının esas olarak aromatik olduğunun kabul edilmesine rağmen yapılan ¹³C NMR çalışmaları fark edilebilir miktarda alifatik yapıların da mevcut olduğunu göstermiştir (Malcolm, 1985; Frimmel ve Abbt-Braun, 1989; Hayes vd., 1989).

Yağ asidi ve uzun zincirli hidrokarbon yapıları gibi grupların olması, hümik maddelerin hidrofobik özelliğine katkıda bulunur. Hümik maddeler başlıca oksijen ve azot içeren gruplarla çapraz bağlı alkali/aromatik iskeletlerden oluşur. Bu yapılardaki temel fonksiyonel gruplar: Karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil, metil, keton ve kuinondur (Thurman ve Malcolm, 1983; Malcolm, 1985; Steinberg ve Muenster, 1985; Hayes vd., 1989). Bu polar fonksiyonel grupların mevcut olması hümiklerin sudaki çözünürlüklerini sağlar (Gaffney vd., 1996).

Hümik maddelerin yaklaşık element kompozisyonu şöyledir: % 40-60 karbon, % 30-45 oksijen, %4-5 hidrojen, % 1-4 azot, % 1-2 sülfür ve % 0-0.3 fosfor (Riffaldi ve Schnitzer, 1972; Gjessing, 1976, Eberle ve Beuerstein, 1979, Huffman ve Stuber, 1985; Mc Knight vd., 1985; MacCarthy ve Suffet, 1989; Malcolm, 1990; Aiken vd., 1992; Croue vd., 1996; Wu vd., 1998). Genellikle hümik asitler, fulvik asitlerden daha fazla hidrojen, karbon, azot, sülfür ve daha az oksijen içerir. Hüminler ise hümik asitlere benzer özellikler gösterir. Ancak hüminler hümik asitlerden farklı olarak daha büyüktürler ve ağır metallerle ve killerle daha güçlü bağlanırlar. Bu da onları suda çok az çözünür kılar (Schnitzer ve Khan, 1972).

2.1.2. Doğal sulardaki DOM içerikleri ve miktarları

Sucul ekosisteminin büyük çoğunluğu, 0.5 ile 50 mg/L arasında ÇOK konsantrasyonuna sahiptir (Mulholland, 1990). ABD'deki yaklaşık 100 doğal su kaynağından alınan numunelerde ÇOK'un ortalama değerinin 5 mg/L, konsantrasyon aralığının da 1.5 - 20 mg/L olduğu görülmüştür (Malcolm, 1985). Genelde ÇOK içeriği 3 - 6 mg/L olan renksiz tatlı su kaynaklarında, ÇOK'un % 40 - 50 fülvik asitlerden ve % 4 - 10 hümik asitlerden oluştuğu bulunmuştur (Malcolm, 1991). Organik maddelerce zengin ve renkli doğal sularda (Kanada, İskandinavya ve Kuzey Rusya gibi) ÇOK konsantrasyonunun artmasıyla hümik maddelerin yüzdesi de artar ve hümikler ÇOK'un % 60 - 80'ini oluşturur (Malcolm, 1991). ABD'de yapılan bir çalışmada birçok doğal su test edilmiş ve hümik ve hümik olmayan fraksiyonların ÇOK'un sırasıyla % 16 - 56 ve % 44 - 84'ünü oluşturduğu tespit edilmiştir (Sinha vd., 1997). Diğer çalışmalarda, farklı sular için ÇOK konsantrasyonlarındaki hümik madde oranları şöyle bulunmuştur; % 38 - 62 (Amy vd., 1990), % 23 - 58 (Aiken vd., 1992), % 65 (Malcolm ve MacCarthy, 1992), % 19 - 42 (Aiken ve Leenheer, 1993), % 77 (Croue vd., 1996); % 43 - 53 (Korshin vd., 1997a), ve % 23 (Huang ve Yeh, 1999). Doğal sularda küçük miktarlarda bulunan karbonhidratların bir göl ortamında yıllık ortalama olarak ÇOK'un % 1 - 2'sini oluşturduğu bulunmuştur (Stabel, 1977).

2.2. İçme Sularının Dezenfeksiyonu

2.2.1 İçme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan dezenfektanlar

Günümüzde insan sağlığı açısından içme suyu dezenfeksiyonu büyük önem taşımaktadır. İnsan sağlığı için büyük tehlike oluşturan mikroorganizmalar ve patojenlerin inaktivasyonu için çeşitli dezenfeksiyon yöntemleri ve dezenfektanlar kullanılmaktadır.

Toplumsal amaçlı içme suyu dezenfeksiyonunda kullanılan başlıca dezenfektanlar şunlardır:

Kimyasal Dezenfektanlar

- ❖ Klor
- ❖ Klor + amonyak

- ❖ Klor + hipoklorit
- ❖ Klor + klor dioksit
- ❖ Klor + klor dioksit + amonyak azotu
- ❖ Hipoklorit
- ❖ Klor + hipoklorit + amonyak azotu
- ❖ Klor + klor dioksit + hipoklorit
- ❖ Ozon

Fiziksel Dezenfektanlar

- ❖ Ultraviyole radyasyon

Su vasıtası ile yayılan hastalıkları önlemek için farklı dezenfeksiyon maddeleri ile (klor, ozon, kloraminler, klordioksit, potasyum permanganat, brom, iyot, gümüş, hidrojen peroksit ve dezenfeksiyon işlemi (UV ışını) gerçekleştirilmektedir. Bu dezenfektan maddeler arasında en ekonomik olanı klor olduğu için, diğer dezenfektan maddelere kıyasla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (McGuire ve Meadow 1988).

Çizelge 2.1. Dezenfektanların Temel Özelliklerinin Karşılaştırılması (Oğur ve Çağatay, 2004)

Dezenfektanlar	Rezidüel Koruma	DYÜ	Renk Gidericiliği	Koku Gidericiliği
Klor	İyi	Normal Miktarda	İyi	İyi
Kloraminler	İyi	Az Miktarda	Yok	Yetersiz
Klor dioksit*	Yok	Normal Miktarda	İyi	İyi
Ozon	Yok	Az Miktarda	Mükemmel	Mükemmel
Ultraviyole	Yok	Yok	Yok	Yok

*Klor dioksit Avrupa'da kalıntı koruma için kullanılmaktadır.

2.2.2. İçme suyu dezenfeksiyon yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Oğur ve Çağatay, (2004), yaptığı çalışmada dezenfektanların rezidüel özellikleri ile avantaj/dezavantajlarını araştırmıştır. Bahsi geçen özellikler sırasıyla Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. İçme suyu Dezenfeksiyon Yöntemlerinin Avantaj ve Dezavantajları
(Oğur ve Çağatay, 2004)

Kloraminler	<p><u>Avantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Etkin birincil dezenfeksiyon• Kalıntı koruma (bu nedenle özellikle gelişmekte olan ülkelerin sorunlarından biri olan su dağıtım sistemlerin güvenli olmaması, karışım riski durumlarında güvenle kullanılabilir bir dezenfektan olması)• Tat ve koku kontrolü• Trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) oluşumunun az olması• Dağıtım sistemlerinde biyolojik birikimin az olması <p><u>Dezavantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Okside etme yeteneği serbest klor göre daha düşüktür.• Sağlık etkileri tam olarak bilinmeyen DYÜ oluşumu• Doğrudan çeşme suyu kullanan diyaliz makinelerinde çeşme suyunda bulunan klor hastanın dolaşımına geçerek eritrositleri okside etmektedir.• Yüksek dozda klor gözlerde irritasyona neden olabilmektedir.• Gerekli temas süresi uzundur.• Virüs ve parazitleri üzerindeki etkileri yeterince incelenmemiştir.• Amonyak oluşumuna bağlı olarak dağıtım sistemlerinde alglerin büyümesi indüklenebilir.
--------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Çizelge 2.2. (devam)

Klor dioksit	<p><u>Avantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Virüs etkisi çok yüksektir.• Klorlü amin oluşumuna neden olmaz.• THM oluşumuna neden olmaz, THM öncülerini (%30 kadar) parçalar.• Tat ve koku sorunlarına neden olan fenollerini parçalar.• DYÜ oluşumu daha azdır.• <i>Giardia</i> ve <i>Cryptosporidium</i> lara karşı son derece etkilidir.• Demir ve manganı hızla okside ederek ortamdan uzaklaştırılmasını sağlar.• Bromür ile reaksiyona girmediğinden bromat ve bromatlı yan ürün oluşturmaz.• Uygun şartlar sağlandığında suyun bulanıklığını azaltır. <p><u>Dezavantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none">• DOM ile etkileşerek inorganik yan ürünler oluşumuna neden olur (klorür ve daha az miktarda klorat iyonları).• Kullanıma hazır hale getirmek için özel ekipman gerekir.• Nadiren diğer dezenfektanlarda görülmeyen koku ve tat ortaya çıkabilir.
---------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Çizelge 2.2. (devam)

Ozon	<p><u>Avantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Virüs etkisi çok yüksektir.• Dezenfeksiyon ve oksidasyon için gereken temas süresi kısadır.• Klorlamaya bağlı oluşan DYÜ'nün hiçbiri oluşmaz.• Uygun şartlar sağlandığında suyun bulanıklığını azaltır.• <i>Giardia</i> ve <i>Cryptosporidium</i> lara karşı son derece etkilidir.• Tat ve koku giderilmesinde etkilidir. <p><u>Dezavantajları</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Çeşitli DYÜ oluşur (aldehitler, ketonlar, korboksilik asitler, bromoform gibi bromatlı trihalometanlar, brominatlı asetik asit, bromat (bromid varlığında), kuinolonlar, peroksitler)• İkincil dezenfektan kullanılan durumlarda THM oluşumu artar.• Kalıntı koruma sağlamaz (bu nedenle su dağıtım sistemi güvenli olmayan gelişmekte olan ülkeler için uygun bir dezenfeksiyon yöntemi olarak kabul edilmez.).• Meydana gelen DYÜ, dezenfeksiyon işlemi sırasında azaltılmadığından ilave düzenlemeler yapılmalıdır (granül aktif karbon filtreleri gibi).• Kurulum maliyeti yüksek olduğundan küçük işletmeler tarafında kurulamaz.• Ozon, kompleks organik bileşikleri parçalayarak küçük bileşikler haline getirdiğinden sudaki mini canlılar için besin ortamı sağlar.
-------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Çizelge 2.2. (devam)

Ultraviyole	<u>Avantajları</u> <ul style="list-style-type: none">• Kimyasal madde kullanılmadığında, kimyasal maddelerin kullanımına ait sorunlar olmaz (taşıma, depolama, işleme gibi).• DYÜ oluştuğu saptanmamıştır.
	<u>Dezavantajları</u> <ul style="list-style-type: none">• Kalıntı koruma sağlamaz.• İşletme gideri yüksektir.• Kurulum maliyeti yüksektir.• Enerji tüketimi yüksektir.• Tüm su kaynaklı mikroorganizmalara etkinliği konusunda yeterli bilgi yoktur.

2.2.3. İçme sularında dezenfeksiyon yan ürünleri

Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik madde ile klorun reaksiyonu sonucu DYÜ olarak bilinen potansiyel mutajenik ve kanserojenik halojenlenmiş yan ürünler oluşur (Cognet vd., 1986; Meier vd., 1986; Glaze vd., 1993b; Watt vd., 1996; Kitis vd., 2001a, c). DOM'lardan DYÜ'nün oluşumu kompleks kimyasal reaksiyonlar içerir ve DOM'un karakteristikleri ve konsantrasyonu, su kalite parametreleri (örneğin, pH, ortamdaki inorganik matris, özellikle bromür konsantrasyonu) ve klorlama şartları (örneğin, sıcaklık, klor dozu ve klorun temas süresi) gibi birçok faktöre bağlıdır (Morris, 1975; Reinhard ve Stumm, 1980; White, 1992; Larson ve Weber, 1994). İçme sularında DYÜ'nün oluşması sonucu istenmeyen, hoş olmayan koku, renk ve tada sebep olur (Eikebrokk, 1999; Ratnaweera ve Gjessing, 1999; Hem ve Efraimssen, 2001). Suyun, sıcaklığı, bromür konsantrasyonu, organik madde konsantrasyonu, uygulanan dezenfektan türü ve dozu, temas süresi gibi pek çok faktöre bağlı olarak dezenfeksiyon yan ürünü bileşikler meydana gelmekte ve konsantrasyonları bu parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Örneğin sudaki THM konsantrasyonu TOK konsantrasyonunun artması ile artmaktadır (Ateş, 1999). Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar, dezenfeksiyon yan ürünü olarak bilinen bu bileşiklerin kanser ve diğer toksik etkilere neden olduklarını göstermiştir (Serodes vd., 2003).

Klor DOM ile reaksiyonlarında hem oksidant hem de halojenlendiren madde olarak rol alır. Moleküler klorun suda ayrışması sonucu oluşan hipokloröz asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl⁻) DYÜ oluşumuna sebep olan reaktif halojenlendirici maddelerdir (Morris, 1975; Reinhard ve Stumm, 1980; White, 1992; Larson ve Weber, 1994). Bromür iyonunun yokluğunda, HOCl güçlü bir oksidanttır, ama zayıf bir halojenlendiricidir. Halojenlendirme reaksiyonları tarafından klor tüketimi genellikle toplam klor tüketiminin %10'undan azdır. Oksidasyon ile klor tüketimi ise % 60'dan fazladır (Symons vd., 1993, 1996). Moleküler klor ve ayrışma türleri (HOCl, OCl⁻) elektrofiliktir ve böylece DOM'un elektronca zengin bölgeleriyle reaksiyona girer. Organik yapıların elektronca zengin bölgelerine örnek olarak aktif aromatik halkalar, amino azotlar ve alifatik β -dikarboksiller verilebilir (Reckhow vd., 1990; Hanna vd., 1991; Harrington vd., 1996). Hümiklerdeki aromatik halkaların kırılması veya yan zincirlerin oksidasyonu ve müteakip halojenlendirme ile klorlu alifatik yan ürünler oluşur. Ayrıca DOM'un klorlanmasından sonra bazı halkalı klorlanmış aromatik bileşenler oluşabilir (Seeger vd., 1985; De Leer vd., 1985). Klor ile DOM'un oksidasyonundan sonra klorlanmamış yan ürünler de oluşabilir. Norwood vd.,(1983), fulvik asitlerin klorlanmasından sonra oluşan DYÜ'lerin çoğunun aromatik olduğunu bulmuştur. Bu yapılar, hümik maddelerdeki birleşmiş çoklu halkaların oksidasyonu sonucu olabilir. Benzer şekilde Christman vd., (1980) de klorlanmamış aromatik yan ürünlerin hümik asitlerin klorlanmasından sonra oluştuğunu bulmuşlardır. Klorlanmamış alifatik asitler, hümiklerin halkalarının kırılmasından oluşabilirler (Johnson vd., 1982). Klorlanmış içme sularında tespit edilen ilk halojenli yan ürünler THM'lerdir (Rook, 1974). İçme sularındaki THM'ler birçok ülkede potansiyel sağlık etkileri nedeniyle denetim altına alınmıştır. Sularda tespit edilen ve mevzuatları olan dört temel THM: kloroform, diklorobromometan (DCBM), dibromoklorometan (DBCM) ve bromoformdur. Klorlanmış sularda bulunan diğer halojenlenmiş yan ürünler arasında; haloasetik asitler (HAAs), haloasetonitriller (HANs), haloetonlar (HKs), kloral hidrat (CHY), kloropikrin (veya trikloronitrometan, CP), siyanojen klorür (CNCl), siyanojen bromür (CNBr) ve klorofenoller sayabiliriz (Kitis, 2001). Sularda tespit edilen 9 adet HAA: kloroasetik asit, bromoasetik asit, dikloroasetik asit, bromokloroasetik asit, trikloroasetik asit, dibromoasetik asit, bromodikloroasetik asit, dibromokloroasetik asit ve

tribromoasetik asittir. Sularda tespit edilen 4 tane HAN: trikloroasetonitril, dikloroasetonitril, bromokloroasetonitril, dibromoasetonitrildir. Sularda tespit edilen 2 tane HK: 1,1-dikloropropanon ve 1,1,1-trikloropropanondur. Klorlu ve kloruz alifatik mono- ve dibazik asitler, nötral ve asidik karbonil bileşikler, klorlu oksoasitler, ve kloruz aromatik asitler de klorlanmış sularda bulunmuştur (Christman vd., 1980; De Leer vd., 1985; Krasner vd., 1996; Becher vd., 1992). Fulvik asitin klorlanmasından sonra 782 bileşiğın varlığı tespit edilmiştir (Stevens vd., 1989a). Bunlardan 500 tanesinin klorlama ile ilgili olduğu sanılmaktadır. 500 bileşikten tanımlanabilen veya tanımlanamayan 196 tanesi aynı zamanda 10 tane içme suyu arıtma tesisi çıkış numunelerinde de bulunmuştur. THM ve HAA gibi temel DYÜ'lerden daha az konsantrasyonlarda oluşmasına rağmen, 3- kloro-4-(diklorometil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon (MX) klorlanmış sulardaki mutajenliğe büyük miktarlarda katkıda bulunur (Kronberg vd., 1988; Holmbom, 1989; Langvik vd., 1991; Xu vd., 1997).

2.2.4. SUVA (Spesifik UV Absorbansı)'nın rolü

Sulardaki DOM'lar organik karbon içeriği (çözünmüş organik karbon: ÇOK) ve UV absorbansı gibi basit ve spesifik olmayan parametrelerle tanımlanabilir. DOM çözeltilerinin 254-280 nm aralığında UV absorbansının ölçümü ile sulardaki aromatik bileşiklerin (doymamış çift bağların ve π - π elektron etkileşimlerin) miktarı genel absorbans değeri ile dolaylı olarak tespit edilir (Lawrence, 1980; Stevenson, 1982; MacCarthy ve Rice, 1985; Bloom ve Leenheer, 1989; Traina vd., 1990; Novak vd., 1992; Chin vd., 1994; Hongve ve Akesson, 1996; Peuravuori ve Pihlaja, 1997; Hautala vd., 2000; Kitis vd., 2001a). ¹³C-NMR spektroskopisi araştırmalarına göre DOM'daki karbonun yaklaşık %10-30'u aromatik halkalarda bulunur (Malcolm, 1985,1990; Hayes vd., 1989; Reckhow vd., 1990; Croue vd., 2000a, b). Bazı araştırmacılar, DOM'ların UV 254 - 280nm absorbansı ile aromatik karbon içeriği arasında güçlü korelasyonlar olduğunu bildirmişlerdir (Edzwald vd., 1985; Chin vd., 1994; Karanfil vd., 1996). Bununla birlikte, belirli dalga boyunda, absorbansın büyüklüğü çözeltide bulunan organik karbon miktarının bir fonksiyonudur. Dolayısıyla, sulardaki farklı DOM karakteristiklerini karşılaştırmak için, belirli bir dalga boyundaki UV absorbansı ÇOK konsantrasyonuna göre normalize edilir

(bölünür). Elde edilen bu normalize değere absorptivite veya spesifik UV absorbansı (SUVA) denir.

$$SUVA_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{\text{ÇOK}} \times 100 \quad (2.1)$$

UV_{λ} : λ dalga boyundaki absorbans (cm^{-1})

ÇOK: çözülmüş organik karbon konsantrasyonu (mg/L)

dönüşüm faktörü 100 kullanılarak SUVA'nın birimi (L/mg ÇOK.m) olur.

SUVA, DOM içindeki doymamış çift bağlar ve/veya aromatikliğin yarı-nicel ölçümünü sağlar. DOM farklı organik bileşiklerin heterojen bir karışımı olduğundan, ölçülen SUVA, DOM'daki kromoforların (çift bağlar ve/veya aromatik yapılar) dağılımını gösteren ortalama bir değerdir. Sularda SUVA değerinin artması genellikle DOM'un daha fazla hümfikasyona uğradığı, daha aromatik ve hidrofobik olduğu anlamına gelir. Doğal sularda yüksek $SUVA_{254\text{nm}}$ değerleri (örneğin, $>4\text{L/mg-ÇOK.m}$) hümik ve fulvik asitlerdeki gibi nispeten yüksek hidrofobik içerikli, aromatik ve yüksek molekül ağırlıklı DOM'ların mevcut olduğunu gösterir (Edzwald ve Van Benschoten, 1990; White vd., 1997).

Suların DOM kompozisyonunu tanımlamak için kullanılan farklı parametreler arasında, DYÜ oluşumuyla hemen hemen en güçlü korelasyonlarla bağlantılı olan parametrenin 254 - 280 nm arasındaki UV absorbansı ve SUVA olduğu bildirilmektedir (Singer vd., 1981; McCarty ve Aieta, 1984; Edzwald vd., 1985; Norwood ve Christman, 1987; Amy vd., 1987b; Singer ve Chang, 1989; Reckhow vd., 1990; Reckhow ve Singer, 1990; Najm vd., 1994; Korshin vd., 1997a; White vd., 1997; Bezbarua ve Reckhow, 1997; Wu vd., 1998; Croue vd., 2000a; Galapate vd., 1999; Kitis vd., 2000,2001a). Örneğin, $SUVA_{254}$ ve TOX/ÇOK, ve $SUVA_{254}$ ve kloroform/ÇOK arasında güçlü doğrusal korelasyonlar bulunmuştur (Reckhow vd., 1990). Böyle iyi korelasyonların sebebi, aktifleşmiş aromatik yapıların (oksijen ve azot içeren fonksiyonel gruplara sahip: fenolikler ve aromatik aminler gibi), klor ve diğer oksidantlar tarafından atak edilen ilk bölgeler olması olarak açıklanabilir (Norwood vd., 1980; De Laat vd., 1982; Norwood ve Christman, 1987; Reckhow vd., 1990; Harrington vd., 1996).

Reckhow vd. (1990) fulvik asit fraksiyonları için klor tüketimi ve aromatik karbon yüzdesi, ve klor tüketimi ve aktif aromatik halka konsantrasyonu arasında güçlü doğrusal ilişkileri tespit etmiştir. Aktif aromatik halka konsantrasyonu, ¹³C NMR ve karboksilik ve fenolik asidik grup titrasyon verileri ile tahmin edilmiştir. Bu tahminde, klorla reaktivite açısından, sadece OH ve azot bağlı aromatiklerin önemli olduğu ve elektron alıcı veya verici olsun diğer aromatlara bağlı grupların önemli olmadığı varsayılmıştır. Her bir aktifleşmiş aromatik bölge için ortalama 7.9 klor molekülü tepkimeye girmiştir. Diğer çalışmalarda klor ile OH ve NH₂ içeren aktifleşmiş aromatikler arasında gözlenen stokiometri ile bu değer uyum göstermektedir (Norwood vd., 1980; De Laat vd., 1982; Reckhow ve Singer, 1985).

Li vd. (2000) parçalanmış her bir aktifleşmiş aromatik halka başına DOM'a 1.6 - 4.1 arasında klor atomu bağlandığını bulmuştur. İncelenen sularda klor tüketimi ve THM ve HAA oluşumu ile DOM'un aromatik ve fenolik içeriği arasında bağıntılar bulunmuştur. Fenolik karbon içeriği, klor ile DOM arasındaki reaktivite için en iyi indikatör olarak tespit edilmiştir (Harrington vd., 1996). Tüm bu literatür bulguları DOM karışımında DYÜ oluşumuna sebep olan temel yapıların SUVA ile ölçülebilen DOM'un aromatik (fenolik yapılar ve aromatik aminler gibi) bileşikleri olduğunu göstermektedir. Farklı sulardan granül aktif karbon (GAK) ve XAD-8 adsorpsiyonu, alum koagülasyonu, RAK metodu ve UF ile elde edilen her su için en az 50 DOM fraksiyonunun SUVA'larının elde edildiği teknikten bağımsız olarak çok güçlü korelasyonlarla THM ve HAA oluşumlarıyla ilintilendiği bulunmuştur (Kitis, 2001; Kitis vd., 2001a, d). Bu bulgu basit ve ölçümü kolay bir parametre olan SUVA'nın DYÜ oluşumunu tahmin etmekte çok yararlı bir parametre olduğunu göstermektedir.

Her su için spesifik olarak tespit edilen SUVA ve DYÜ oluşumları arasındaki korelasyonlar DYÜ reaktivite profilleri olarak tanımlanmıştır (Kitis vd., 2001 d). Bu çalışmada üretilen reaktivite profillerinin faydaları şöyle sıralanabilir: klor eklenmesinden önce arıtma tesisinin herhangi bir noktasından alınacak numunenin hızlı ve kolay bir şekilde SUVA'sının ölçülmesi ile hemen DYÜ formasyonunun tahmini; çıkış suyunda DYÜ mevzuatlarına uymak için SUVA'ya bağlı olarak arıtma proseslerinin optimizasyonu; yıl boyunca mevsimsel olarak bir su kaynağındaki

DOM heterojenliğinin ve reaktivitesinin değerlendirilmesi ve izlenmesi; ve DYÜ kontrolü için farklı DOM giderme teknolojilerinin değerlendirilmesi (Kitis, 2001; Kitis vd., 2001d). Dezenfektan reaktivitesine ilaveten, SUVA, GAK adsorpsiyonu ve koagülasyon gibi DOM giderme proseslerinde de DOM giderimiyle güçlü bağıntılar göstermektedir (Owen vd., 1995; White vd., 1997). Dolayısıyla, az miktarda ÇOK giderilse bile, bir suda SUVA'nın azaltılması DYÜ oluşum potansiyelini önemli derecede azaltabilir (Kitis, 2001).

SUVA'nın pratik uygulamaları bağlamındaki önemli avantajları; ölçümü çok basit olması, kısa sürede belirlenebilmesi, küçük hacimlerde numune kullanımı, ve numuneler için karmaşık ön şartlandırma gerektirmemesidir. SUVA'nın tayini için gerekli UV ve ÇOK ölçüm cihazları su arıtma tesislerinde mevcut olabilir, arıtma tesisi operatörler tarafından kolaylıkla kullanılabilir. 13-C-NMR, piroliz GC - MS ve elemental analiz gibi çok pahalı ve kullanımı zor cihazlar pratik olarak tesislerde eş zamanlı DYÜ oluşumu tahmini için kullanılamaz. Bu pratikliğine ilaveten, zaten SUVA diğer DOM karakterizasyon parametrelerine göre DYÜ oluşumuyla daha güçlü bağıntılar göstermektedir. Dolayısıyla, SUVA parametresi son yıllarda gelişmiş ülkelerdeki içme suyu arıtma araştırmacıları ve arıtma tesisi işletmecileri tarafından DOM giderme verimini ve DYÜ oluşumunu izlemede sık kullanılmaya başlanmıştır. Ayrıca, UV absorbansı (UV_{254}) ve TOK parametreleri, USEPA tarafından anket amaçlı 'Information Collection Rule (ICR)' çalışmasına eklenmiştir. Çok yakın bir süre önce de $SUVA_{254}$ USEPA tarafından alternatif uygulanabilir bir kriter olarak DYÜ mevzuatının 1. aşamasına dahil edilmiştir. Bu mevzuata göre, eğer hem ham suyun hem de çıkış suyunun $SUVA_{254}$ değerleri 2.den düşük ise, mevzuattaki sudan TOK giderme şartı gerekmemektedir (Harman, 2006).

2.3. Ultrason Teknolojisi

2.3.1. Giriş

Mühendislik biliminin tıp alanındaki yansımalarından en önemlilerinden birisi de ultrason teknolojisindeki gelişimdir. Sesin yankılanmasından yararlanmayı ilk kez gündeme getiren 1880 yılında Pierre Curie olmuştur. Bunun sonucunda sesin bir ortam içinde ilerlemesi, kırılması, yansması ve emilmesi ile elde edilen veriler Sonar

cihazlarında kullanılmıştır. Sonar'lar denizcilikte suyun altındaki diğer deniz araçları ve canlıların yerlerini saptamak için kullanılan cihazlardır.

Bu ilk adımların ardından benzer bir teknoloji tıp alanında kullanılmaya başlamış ve ilk kez 1942 yılında Avusturyalı Theodore Dussik tıbbi ultrasonu tanımlamıştır. Bunu daha sonra diğerleri izlemiş ve 2 boyutlu ultrason icat edilmiştir. Modern ultrason teknolojisi ise II. Dünya Savaşı sırasında sonra gelişmeye başlamıştır. Ludwig ve Struthers ilk kez safra kesesi içindeki taşları kulağın duyamayacağı ses dalgalarının yardımı ile göstermişlerdir.

Daha sonra 1950 ve 60'larda bu yeni teknoloji büyük bir ilgi odağı haline gelmiş, doktorlar ve mühendisler ses dalgaları ile biyolojik dokular arasındaki ilişkiyi daha iyi anladıkça, daha gelişmiş cihazlar üretilmeye başlanmıştır. Konu ile ilgili tüm dünyada pek çok sempozyum düzenlenmiş, binlerce makale yayınlanmıştır. Piezoelektrik materyallerindeki gelişmeler, ultrasonun gerçek zamanlı yapılabilmesine olanak tanımıştır (Mumcu, 2009).

Ultrason teknolojisinin çevre mühendisliğinde kullanımı gün geçtikçe gelişmektedir. Literatürde ultrasonik bozundurma, sistemin basit olmasından ve THMleri oluşturmadığından dolayı su kalitesinin geliştirmek için cazip hale gelmiştir (Naddeo vd., 2006). Bu sebeple bu bölümde ultrason teknolojisi, kullanım alanları, etkileri detaylı olarak anlatılacaktır.

2.3.2. Ultrasonik dalgaların fiziği

Ses bir enerji türüdür. Ses, cisimlerin titreşimi sonucunda meydana gelir. X-ray ışınlarının tersine ses elektromanyetik değildir. Ultrases (ultrason) akustik bir karaktere sahip olup, gaz, sıvı veya katı ortamdaki mekanik bir dalgadır. Sesin iletilebilmesi için bir ortam (madde) gereklidir. Sesin yayılımı bir yerden başka bir yere enerji taşınımı şeklindedir (Halliday ve Resnick, 1992).

Ses frekansları birimi hertz olarak kullanılır (1 Hertz= her saniyedeki 1 seri). Genç insanlar için kişinin duyma sınırı 20 Hz ile 20 kHz arasındadır (üst limit yaşla

birlikte azalmaktadır). Ultrasonun sahip olduğu frekans insanın duyabileceği frekanstan çok daha yüksektir. Ultrasonik frekansın üst limiti kesin olarak tanımlanamamaktadır. Fakat genellikle gazlar için 5 MHz, sıvı ve katılar için 500 MHz olarak alınmaktadır. Ultrasonun bu aralıklarda kullanımı ortamı genişçe iki bölgeye bölebilir.

Birinci bölge düşük ultrasonik şiddeti (yüksek frekans) kapsar ve ortamın fiziksel etkisi ile alakalıdır. Yaygın olarak düşük güç veya yüksek frekans olarak tanımlanır. Tipik olarak 2 ile 10 MHz aralığındaki düşük ultrasonik şiddetteki dalgalar ortamın absorpsiyon verimi ve hız ölçme gibi analitik ve teşhis amaçlar için kullanıldı.

İkinci bölge ultrasonun 20 ve 100 kHz arasındaki yüksek enerji (düşük frekans) dalgalarını kapsar. Bunlar temizleme, dispersiyon, partikül boyutu küçültmesi, filtrasyon, plastik kaynak, gazdan arındırma ve sonokimya gibi alanlarda kullanılır (Mason ve Lorimer, 2002).

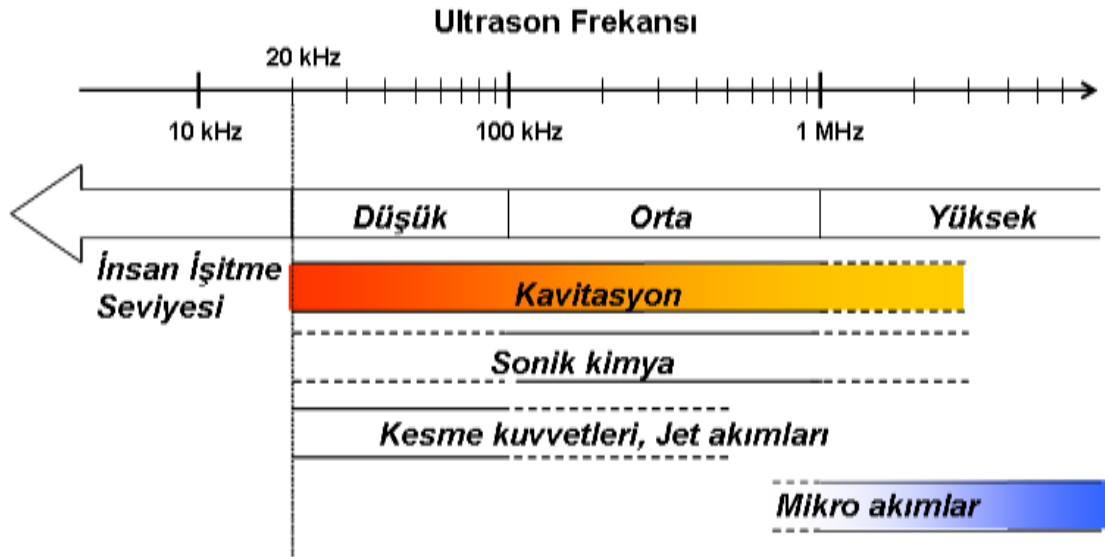
Çizelge 2.3. Ultrasonun frekans aralıklarına göre etki alanları (Mason ve Lorimer, 2002)

Etki Alanı	Frekans
Kişinin Duyma Sınırı	20 Hz ile 20 kHz
Bilinen Ultrason Gücü	20 kHz ile 100 kHz
Sonokimyada kullanılan aralık	20 kHz ile 2 MHz
Ultrason Tanımı	5 MHz ile 10 MHz

Ses dalgaları, değişik ortamlar içinde yayılan boyuna dalgalardır. Bu dalgalar herhangi bir katı sıvı ve gaz ortamında, ortamın özelliklerine bağlı olan bir hızla yayılırlar. Ses dalgası bir ortamda yayılırken; ortamın parçacıkları, dalganın hareket doğrultusu boyunca yoğunluk ve hacim değişiklikleri üreterek titreşirler. Bu parçacık hareketi, dalga hareketinin yönüne dik olan enine dalga hareketindeki durumun tersidir. Ses dalgaları seklinde ortaya çıkan yer değiştirmeler, denge konumundan itibaren her bir molekülün boyuna yer değiştirmesini gerektirir. Bu durum sıkışma ve genişleme şeklinde yüksek ve alçak basınç değişimlerine yol açar. Bir mikrofonun

diyaframındaki gibi, ses dalgası kaynağı sinüsoidal olarak titreşirse, basınç değişimleri de sinüsoidal olur. Frekanslarına göre, boyuna mekanik dalgalar üç gruba ayrılır (Halliday ve Resnick, 1992).

1. **İşitilebilir Ses Dalgaları**; insan kulağının duyarlık sınırı içinde olan ses dalgalarıdır. Bu dalgalar 20 Hz ile 20.000 Hz frekansları arasındadır. Bu sesler müzik aletleri, boğazdaki ses telleri ve hoparlörler gibi değişik yollarla oluşturulabilir.
2. **Ses altı (infrasonik) dalgalar**; işitilebilir mertebenin altındaki frekansta olan boyuna dalgalardır. Deprem dalgaları bu dalgalara örnektir.
3. **Ses ötesi (ultrasonik) dalgalar**; işitilebilir mertebenin üstündeki frekansları olan boyuna dalgalardır. Örneğin, bu dalgalar, bir kuartz kristaline alternatif elektrik alanın uygulanmasıyla elde edilebilirler. Bu yol ile 6×10^8 Hz (=600MHz) kadar yüksek ultrasonik frekanslar elde etmek mümkündür. Hava içinde bu frekansa karşılık gelen dalga boyu 5×10^{-5} cm'dir. Bu değer görünür ışık dalgalarının boyu ile aynı büyüklüktedir (Halliday ve Resnick, 1992).



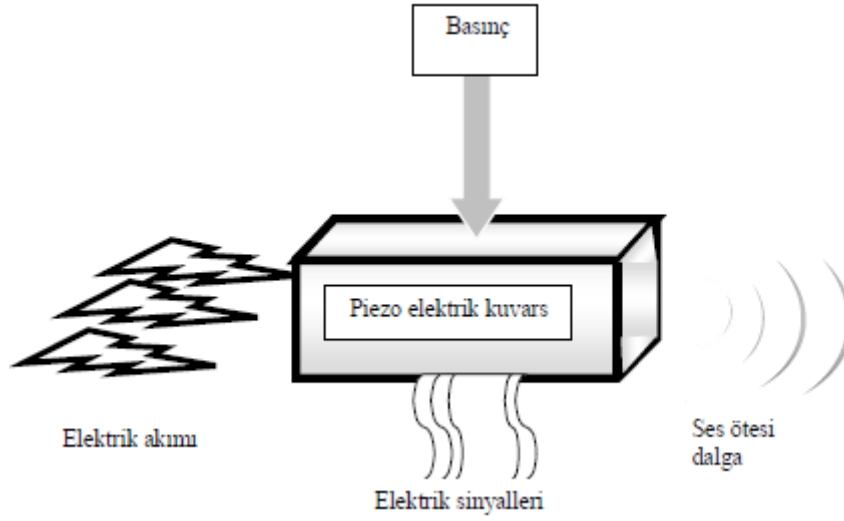
Şekil 2.3. Ultrason Frekans Aralıkları ve Temel Prosesler (Neis, 1999)

Megahertz (MHz) mertebesindeki sinyaller radyo frekans dalgaları olarak adlandırılmasına rağmen, radyo frekans dalgaları ile ses ötesi dalgalar arasında (aynı frekans bandında olmalarına karşın) yapı itibarıyla bazı temel farklar bulunmaktadır.

Bunlardan en önemlisi, radyo frekans dalgalarının elektromanyetik dalgalar olması, ses ötesi dalgalarının ise akustik yapıda olmasıdır. Örneğin 2.5 MHz'lik bir sinyal uygun bir antene bağlanırsa elektromanyetik bir ısınım meydana gelirken aynı sinyal bir ses ötesi dalga dönüştürücü uygulanırsa ses ötesi dalgaları oluşmaktadır (Ley ve Low, 1989).

2.3.3. Ultrasonik dalgaların üretimi

Fransız fizikçi Langevin 1917 yılında, frekansı işitme eşiğinin üzerinde olan bir ses kullanarak böyle bir sesin geminin motorlarından kaynaklanan parazitlerden ve denizdeki çeşitli gürültülerden etkilenmeyeceğini düşünmüştür. Bu amaçla kullandığı ses kaynağı, bol miktarda bulunan bir kristalden elde edilen bir kuvars parçası olmuştur. Uygun şekilde kesilmiş bir kuvars parçası piezoelektrik özelliği göstermektedir. Yani, kristale belli bir doğrultuda basınç uygulandığında, buna dik bir doğrultuda bir elektrik sinyali oluşur. Bunun tersi de geçerlidir, kristale alternatif bir gerilim uygulandığında kristal titreşmeye başlar. Kristalin büyüklüğü, doğal titreşim frekansı uygulanan elektrik sinyalinin frekansına eşit olacak şekilde ayarlanırsa, titreşimler çok büyük olabilmekte ve yoğun bir ses dalgası üretmektedir (Sekil 2.4.). Kuvars ve benzeri birkaç madde, günümüzde de ses ötesi dalga üretmek için kullanılmaktadır. Benzer özelliklere sahip bir kristal, ses ötesi bir dalgası ile bombardıman edildiğinde bir elektrik sinyali üreten hassas bir mikrofona olarak da kullanılabilir (Halliday ve Resnick, 1992).



Şekil 2.4. Ses ötesi dalganın piezoelektrik madde ile oluşturulması (Halliday, 1992)

Gücü, bir halden diğerine dönüştüren herhangi bir aygıt “dönüştürücü” (transduser) olarak adlandırılır. Mikrofon ve kuvars kristal gibi, seramik ve manyetik fonograf pikaplar da ses dönüştürücülerine ait genel örneklerdir. Bazı dönüştürücüler ses ötesi dalgalar yaratabilirler. Böyle aygıtlar, ultrasonik temizleyicilerde ve sualtı denizciliğinde kullanılır (Halliday ve Resnick, 1992).

2.3.4. Ultrasonik dalgaların kimyasal tepkimelere etkileri

Ses ötesi dalgaların kullanıldığı tepkimelere sonokimyasal tepkimeler denmektedir. Sonokimya “ses ötesi dalgalar” yoluyla kimyasal tepkimenin gerçekleştiği koşulların iyileştirilmesini, tepkime mekanizmasının değiştirilmesini ve tepkimeyi hızlandıracak radikal oluşumunu arttırmayı amaçlamaktadır.

Sıvı ortamdaki sonokimyasal reaksiyonların sebebe kavitasyon sırasında ekstrem şartlardan dolayı su buharının piroliz olmasıdır. Su moleküllerinin pirolizi sonucu hidroksil ve hidrojen radikal formları oluşur;



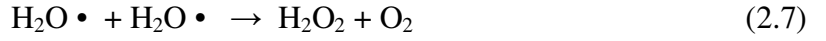
Bu radikaller tekrar su molekülleri oluşturabilir;



veya hidrojen peroksit açığa çıkabilir;



veya çeşitli radikal yan ve son ürünler radikal zincirleme reaksiyonlarına başlar (Ercümen, 2006);



Ses ötesi dalgaların kimyasal tepkimelere etkileri çok çeşitlidir. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Tepkime hızını artırır.
- Serbest radikal oluşumunu sağlayarak başlatıcı veya katalizör olarak görev yapar.
- Mekanik etkileri sayesinde yüzey alanını artırarak, kütle transferini hızlandırır.
- Yan ürünlerin oluşmasını engeller.
- Tepkimenin verimini arttırmakla birlikte tepkime süresini kısaltır.
- Tepkime yol izini değiştirir.
- Yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşen tepkimenin koşullarını değiştirerek, elverişli koşullarda gerçekleşmesini sağlar (Suslick, 1988; Thompson ve Doraiswamy, 1999; Adewuyi, 2001).

2.3.5. Ultrasonun kullanım alanları ve etkileri

Ses ötesi dalgaların endüstrideki uygulamaları başlıca üç grup altında toplanabilmektedir:

- 1) Katı ortamdaki uygulamaları (Thompson ve Doraiswamy, 1999; Adewuyi, 2001)

Plastik kaynak	Metal kesme
Metal kaynatma	Dayanıklılık testi
Metal formlandırılması	Sert, zayıf malzemelerin işlenmesi

- 2) Sıvı ortamdaki uygulamaları (Thompson ve Doraiswamy, 1999)

Temizleme	Katı maddelerin ayrıştırılması
Lehimleme	Sterilize etme
Zımparalama	Filtreleme
Aşındırma testi	Atomizasyon
Hücre ayırımı	Kristal büyümesi
Bitkilerden çıkarma	Eritme kristalleşmesi
Emülsiyonlaştırma	Gaz alma

- 3) Hava ortamındaki uygulamaları (Thompson ve Doraiswamy, 1999)

Pıhtılaşma
Köpük giderme
Kurutma

Ultrasonu endüstriyel sektör bakımından sınıflandırırsak; sanayi ve tıp olmak üzere 2 sektörde kullanılmaktadır.

❖ Sanayide Kullanımı:

1. Metalleri ince toz haline getirmek için,
2. Çok ince tanecikli fotoğraf emülsiyonları hazırlamak için,
3. Cıva, altın gibi maddeleri gaz ve sıvılarda süspansiyon haline getirmek için,
4. Özel metal alaşımları yapmak için,
5. Gaz karışımlarından gazları ayırmak için,

6. Fabrikaların kirli gaz ve suları içinde süspansiyon halinde bulunan maddeleri çökerterek kurtarmak için,
7. Fabrika bacalarından çıkan gazları temizleyerek çevre havasının kirlenmesini önlemek için,
8. Tekstil, metal kaplama, saatçilik gibi aşırı temizlik isteyen sanayi kollarında temizleme işlemini yapmak için,
9. Meşrubat sanayinde şarabı eskitmek, birayı yabancı mayalardan arıtmak, şuruplarda enzimleri glikoz gibi diğer ürünlere dönüştürmek ve sütü sterilize etmek için,
10. Sert maddeleri delmek ve işlemek üzere ultrasonik matkaplar yapmak için,
11. Elektrik ve elektrik sanayisinde ultrasonik kaynak makineleri, elektronik geciktirme kanalları yapmak için,
12. Dökümcülükte erimiş metalleri gazdan arıtmak, kristal büyümesini kontrol etmek için,
13. Ultrasonik hız ölçerleri yapmak için,
14. Deniz dibi haritalarını çıkarmakta kullanılan sonar cihazları ve denizaltı gemilerinin çevrelerini kontrol etmek (radar) için,
15. Deniz yolu ile ihracat esnasında uzun süreli depolamalarda meyve ve sebzelerin olgunluğu, tahribatsız olması için ultrason kullanılmaktadır.

❖ **Tıpta Kullanımı:**

Ultrason cihazları tıpta yaygın olarak kullanılan ve doktorların ilk başvurduğu teşhis etme cihazıdır. Genelde tıpta kullanılan ultrason cihazı puls-eko ve Doppler kayması yöntemine dayanır. Ultrason cihazlarının kullanıldığı yönteme “ultrasonografi” denir. Ultrasonografi, yumuşak dokuları inceleyen bir metoddur ve morfolojik bilgiler verir. Sıvı-katı ayrımını çok iyi yapar. Sesin frekansı, dokunun absorpsiyon katsayısı ve dokunun kalınlığı ile doğru orantılıdır. Suyun absorpsiyon katsayısı çok düşük, kemiğin ise çok yüksektir. Bu nedenle ses sıvılardan zayıflamadan geçer.

Ultrason, özellikle tıp alanında tarama yoluyla hastalıkların teşhisi ile metal endüstrisinde ürünlerin temizliği ve aktivasyonu amacıyla uzun yıllar boyunca yaygın olarak kullanılan bir teknoloji olmakla birlikte çevresel uygulamalarda oldukça yenidir (Neis, 1999). Ultrason teknolojisi her ne kadar su, atıksu ve çamur arıtma prosesleri için yüksek potansiyele sahip olsa da tam ölçekli mühendislik uygulamaları çok sınırlıdır (Civelekoğlu vd., 2007).

Sanayideki kullanımı kapsamında ultrasonun Çevre Mühendisliği alanındaki uygulama alanları ise aşağıdaki tabloda verilmiştir

Çizelge 2.4. Ultrason Teknolojisinin Çevre Mühendisliği Alanındaki Uygulamaları
(Civelekoğlu vd., 2007)

Kullanım Alanı	Amaç/Etki
İçme Suyu Arıtma	<ul style="list-style-type: none"> *Dezenfeksiyon/Bakteri inaktivasyonu DYÜ nde azalma *Katı madde ayırımı/Partikül boyutunda azalma-çökeltme veriminde artış *Membran ve filtre rejenerasyonu/Verim artışı *Boru ve kuyu temizliği/Biyofilm oluşumunda azalma *Oksidasyon prosesleri/Oluşan radikallerle verim artışı
Atıksu Arıtma	<ul style="list-style-type: none"> *Toksidite giderimi/Sonokimyasal reaksiyonlarla verim artışı *Biyolojik degradasyon/Reaksiyon kinetiği ve enzim aktivitesinde artış
Çamur Yönetimi	<ul style="list-style-type: none"> *Çamur kabarmasının engellenmesi/Flamentli yapıda bozundurma *Çamur yoğunlaştırma/Çökeltmede iyileşme *Çamur çürütme/Çamurun dezentegrasyonu çürütücü verimi ve gaz (enerji) oluşumunda artış *Çamur susuzlaştırma/Katı (kuru) madde miktarında artış

Ultrasonun uygulandığı yerlere göre 3 çeşit etkisi bulunmaktadır. Bunlar fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerdir.

❖ Fiziksel Etkileri

- a) **Kabarcık oluşumu:** Yeterince büyük şiddetli ultrason dalgaları sıvılarda kabarcıklanma yaratır. Bu yol ile sıvı içinde bulunan katı cisimlerin ve bakterilerin parçalanması sağlanır.
- b) **Isı etkisi:** Farklı ortamlarda ve farklı ultrason dalgaları ile yapılan deneyler, ses titreşim enerjisinin ısı enerjisine dönüştüğünü ve ortamın ısındığını göstermiştir.
- c) **Sis oluşumu:** Bir sıvı içinde ilerleyen şiddetli bir ultrason dalgası hava-sıvı sınırında yansıdığı zaman sıvı molekülleri püskürür ve sıvı yüzeyinde bir sis tabakası gözlenir.
- d) **Gazdan arıtma:** Bazı durumlarda katı ve sıvı içinde çözünmüş bulunan gazların arıtılması gerekebilir. Bu amaçla gazdan arıtılmak istenen madde ultrasona tabi tutulur.

❖ Kimyasal Etkileri

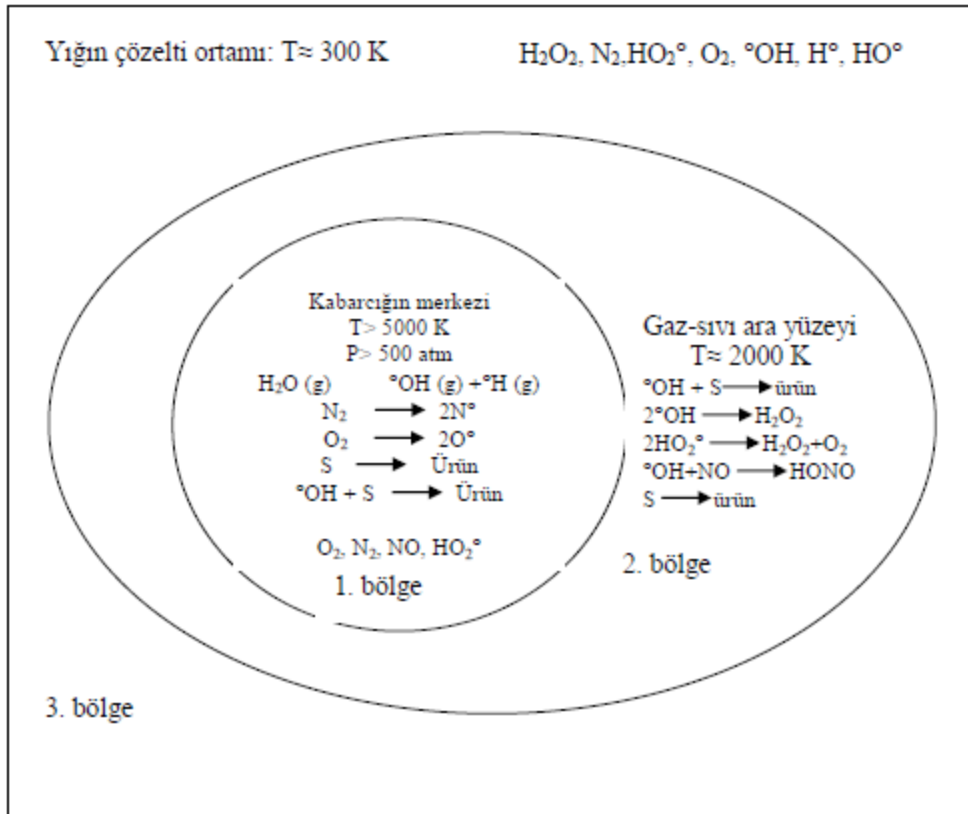
- a) Reaksiyon hızlanması,
- b) Oksitlenme,
- c) Bileşim bozulması,
- d) Kristallenme,
- e) Kaynama sıcaklığı değişmesi,
- f) Molekül zincirlerinin parçalanması gibi kimyasal etkileri vardır.

❖ Biyolojik Etkileri

- a) **Isı etkisi:** Ultrasona maruz kalmış bir organın sıcaklığının arttığı gözlemlenir.
- b) **Mikro masaj etkisi:** Ultrason bir organda yayılırken hücre grupları periyodik basınç değişimine maruz kalır. Bu olaya sesin mikro masaj etkisi denir.
- c) **Elektriksel etkisi:** Bazı protein veya selüloz molekülleri gibi iri biyolojik moleküller piezoelektriksel özellik gösterirler. Ultrasonun oluşturduğu basınç değişimi iri biyolojik parçacıkların elektriksel olarak kutuplaşmasına yol açar.
- d) **İvme etkisi:** Ultrason titreşimini alan bir ortam parçacığı oldukça büyük mekanik ivme ile titreşir (Güzel, 2009)).

2.3.6. Kavitasyon ve çeşitleri

Kavitasyon milisaniye gibi çok sınırlı zaman aralığında mikro kabarcıkların oluşması, büyümesi ve parçalanmasıyla, büyük miktarda enerji açığa çıkması olarak bilinir (Gogate ve Pandit, 2004). Ses ötesi dalgaların kimyasal ve mekanik etkileri, kavitasyon kabarcıkları tarafından meydana gelmektedir (Şekil 2.5.). Kavitasyon kabarcıklarının genleşme sırasında büyümeleri, büzüşme sırasındaki daralmalarına göre daha fazladır. Bu durum sıvı fazda oluşan kabarcıkların gaz ya da buhar olarak eşit olmayan dağılımına bağlıdır. Sıvıda yer alan bu kabarcıklar içinde yüksek sıcaklık ve basınç meydana gelmektedir (Suslick, 1988).



Şekil 2.5. Bir kavitasyon kabarcığı üzerinde sonokimyasal tepkimelerin olduğu bölgeler (Adewuyi, 2001)

Şekil 2.5.'de gösterilen bölgeler aşağıda tanımlanmıştır:

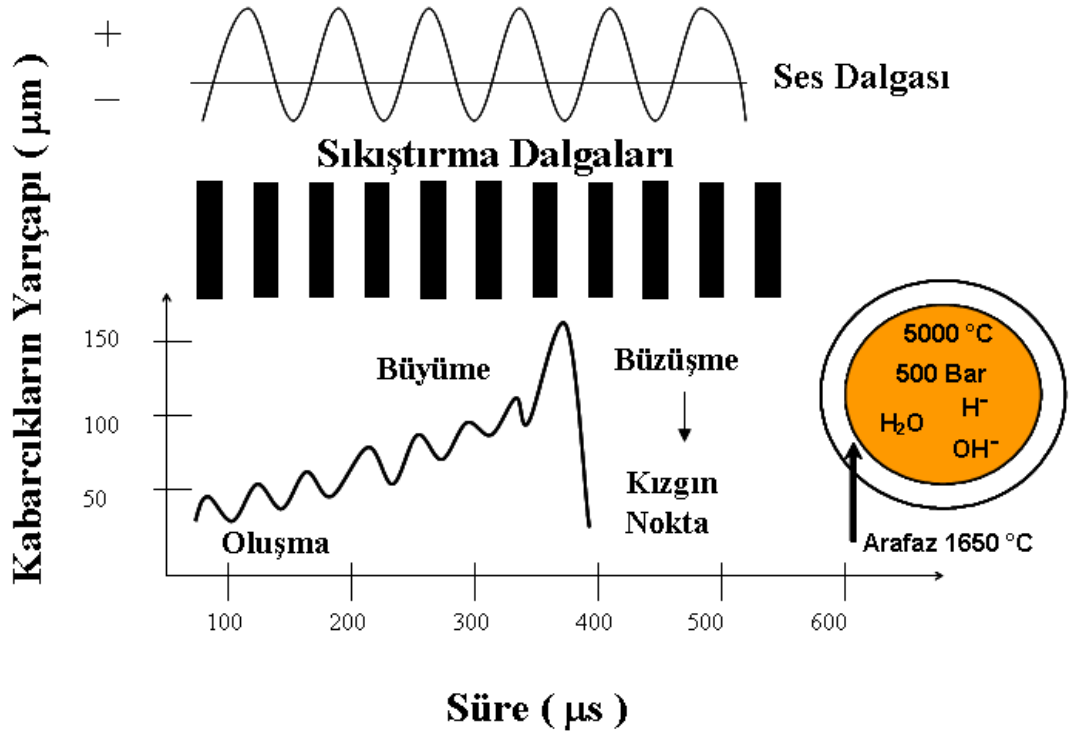
1. Bölge (Gaz Bölge) : Buharlaşmış reaksiyon karışımı ve gazlar bulunur. Bu bölgede yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine ulaşılmıştır. Böylece serbest radikaller oluşur ki bunlar ya kendi aralarında reaksiyona girerler ya da sıvı bölgeye geçerler.

2. Bölge (Ara Bölge) : Daha az uçucu reaksiyon bileşenleri ve sürfaktantlar bulunur.
3. Bölge (Yığın Çözelti ortamı) : Sadece sıvı bulunur.

Kavitasyon oluşum şekillerine göre 4 gruba ayrılır (Gogate ve Pandit, 2004).

1. Akustik kavitasyon
2. Hidrodinamik kavitasyon
3. Optik kavitasyon
4. Tanecik kavitasyon

Ultrason, çok büyük miktardaki enerjinin yayılması ile oluşan bir basınç dalgasıdır. Bu basınç ile gaz ve buhar kabarcıkları oluşur, büyür ve yüksek hızla çöker. Bu olay akustik kavitasyon olarak adlandırılır (Chu vd., 2001). Su ortamına uygulanan yüksek ses enerjisi, ortamda çözünmüş ve partiküler formda bulunan maddelerin karakteristiklerini önemli ölçüde farklılaştıran fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar ses dalgaları sonucu kavitasyon kabarcıklarının oluşması ve bu kabarcıkların sönmesi (büzüşmesi) sürecinde gerçekleşmektedir (Neis, 2000). Kavitasyon sıvı fazda mikron boyutundaki kabarcıkların oluşması, kararsız boyutlarda yayılması ve hızla çökmesidir (Şekil 2.6.). Hızla çöken kabarcıklar sonucu sıcaklık 5000 Kelvin'e, basınç ise 180 MPa'a yükselir (Suslick, 1990; Flint ve Suslick, 1991). Aniden ve hızla çöken çok sayıdaki mikro kabarcıklar kendilerini çevreleyen sıvı içerisinde çok güçlü hidromekanik kesme kuvveti meydana getirirler (Kuttruff, 1991).



Şekil 2.6. Kaviteasyon kabarcıklarının oluşma ve sönme süreci (Neis, 2000)

Kaviteasyon mekanizması ile oluşan yüksek kesme kuvvetleri ve jet akımları su ortamındaki bileşenleri fiziksel olarak etkilemekte ve kimyasal (sonokimyasal) reaksiyonları tetiklemektedir (Neis, 1999). Bu reaksiyonlar, yüksek derecede reaktif radikallerin ($H\cdot$, $OH\cdot$) oluşması ve bileşenlerin termal olarak bozunması (piroliz) ile gerçekleşmektedir. Gaz formundaki kaviteasyon kabarcıklarının içi buhar, dış kısmı ise hidrofobik bir sınır tabakası ile kaplıdır. Böylece uçucu ve hidrofobik özelliğe sahip maddeler gaz kabarcıkları içerisinde kalarak, termal ya da radikal reaksiyonlara maruz kalmaktadır. Yapılan çalışmalar sonokimyasal reaksiyonların özellikle 100 kHz ve 1000 kHz (1 MHz) frekansları arasında gerçekleştiğini göstermektedir. 1 MHz'den yüksek frekanslarda ise ses dalgaları, gaz kabarcıklarının daha stabil halde kalmasına neden olarak sönmesini güçleştirmekte ve kaviteasyon olayını engelleyerek, su hacminin kabarmasına yol açmaktadır (Neis, 2002).

Hidrodinamik kaviteasyon, orifis, vana, ventüri gibi hidrolik aygıtların kullanılmasıyla sıvının geçtiği yerlerin sıkıştırılmasıyla oluşan kaviteasyondur. Yıgın çözelti içerisinde kimyasal değişimlere yol açmaktadır (Gogate vd., 2004a).

Optik ve tanecik kavitasyon, yığın çözeltilerde kimyasal değişim meydana getiremeyen ve tek kabarcıktan ibaret olan kavitasyondur. (Gogate ve Pandit, 2004).

2.3.7. Kavitasyonu etkileyen faktörler

Kavitasyon yoğunluğu tepkime sistemlerini direkt olarak etkileyebilmektedir. Örneğin tepkime sıcaklığı, hidrostatik basınç, akustik güç kavitasyon yoğunluğundan etkilenmektedirler. Bununla birlikte kavitasyon yoğunluğunu etkileyen parametreler ise çözülmüş gazlar ve çözücü cinsi gibi faktörlerdir. Çözülmüş gazlar kavitasyon olayında önemli bir yer tutmaktadır. Kavitasyon kabarcıklarının patlamasıyla gazlar tepkime karışımından ayrılarak, yeni kavitasyonel olayların başlamasını zorlaştırır. Gaz karışımında kabarcıkların olması, kavitasyon kabarcıklarının oluşmasını hızlandırmaktadır. Ayrıca kullanılan gazın cinsi de kavitasyon kabarcıklarının meydana gelmesini etkiler. Sıcaklık, genellikle sonokimyasal reaksiyonların hızını azaltmaktadır. Bu azalış bir dizi olayın sonucunda gerçekleşmektedir. Tepkime sıcaklığının artması denge buhar basıncını arttırmaktadır. Böylece daha çok kabarcık oluşumu gerçekleşmektedir. Ancak bu durum kavitasyonel kabarcığın daha fazla buhar içermesi anlamına da gelmektedir ki buhar, ultrasonik çözeltilerin gücünü azaltmaktadır. Sonuç olarak sonokimyasal tepkimeler en iyi düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Basınç artışı ise sonokimyasal etki ile doğru orantılıdır. Çünkü basınç ile kavitasyon sırasında oluşan ses ötesi enerji artmaktadır. Kavitasyon, yoğunluğu yüksek viskoziteli sıvılarda daha yüksektir (Thompson ve Doraiswamy, 1999).

2.4. DOM Gideriminde Ultrason Teknolojisinin Kullanımı

Ultrasonun kullanıldığı tepkimelere Sonokimyasal Tepkimeler denmektedir. Sonokimya “ses ötesi dalgalar” yoluyla kimyasal tepkimenin gerçekleştiği koşulların iyileştirilmesini, tepkime mekanizmasının değiştirilmesini ve tepkimeyi hızlandıracak radikal oluşumunu arttırmayı amaçlamaktadır (Suslick, 1988; Thompson ve Doraiswamy, 1999; Adewuyi, 2001).

Sonokimyasal tepkimeler, sisteme ses ötesi dalgalar verilerek gerçekleştirilen tepkimelerdir. Ses ötesi dalgaların kimyasal tepkimeler üzerindeki etkileri fiziksel ve kimyasal etkiler olmak üzere iki şekilde açıklanmaktadır. Ses ötesi dalgaların fiziksel

etkileriyle katalizörün aktifliğini artmakta ve tepkimenin ilerleyişi daha verimli hale gelmektedir. Ses ötesi dalgaların kimyasal etkileri ise, kavitasyon sırasında oluşan reaktif radikal bileşenlerin oluşumu nedeniyle, reaksiyon hızının artması şeklinde açıklanmaktadır (Adewuyi, 2001).

Ses ötesi dalgalar, sıvı fazlı homojen sistemlerde kavitasyon olayını meydana getirerek akustik mikro akım veya çok küçük şekildeki girdaplara neden olmakta, böylece yığın çözeltinin kütle ve ısı aktarımını artırmakla birlikte hız gradyeni yaratarak kesme gerilimiyle sonuçlanmaktadır. Heterojen sistemlerde ise kavitasyonun mekanik etkileri görülmektedir. Ultrason, kabarcık ile yığın çözelti ara yüzeyinde kabarcıkların asimetrik parçalanmasını sağlayarak, mikrojet şeklinde erozyon oluşturmaktadır (Adewuyi, 2001).

Ses ötesi dalgalar insan duyma sınırının üzerinde 20 kHz ile 100 MHz frekans aralığındaki boyuna dalgalardır. Sonokimya ise ses dalgaları ve ses ötesi dalgaların kimyasal proseslerde kullanımı şeklinde açıklanabilir. İlk olarak ses ötesi dalgaların kimyasal ve biyolojik etkileri Loomis (1927) tarafından belirlenmiştir (Vajnhandl ve Marechal, 2005; Thompson ve Doraiswamy, 1999).

Naddeo vd. (2007) 'lerinin yaptığı çalışmada, hümik asit çözeltisinin düşük yoğunlukta ultrason enerjisine maruz kalması sonucu çözelti pH değerinde bir miktar azalma olduğu rapor edilmiştir. Çözelti pH'ı, nitrat kullanıldığında ise artmaktadır. Çözeltinin P.redox değerinde ultrasonikasyona bağlı olarak düşük oranda bir değişiklik gözlenmiştir. (ortalama 10 mV den daha az). Ancak bu değişiklik nitrat kullanıldığında oldukça artış göstermiştir (ortalama değer 20 mV).

Çözeltinin pH değerinde gözlenen değişiklikler şu şekilde açıklanabilir: Sulu çözelti ultrason yoluyla radyasyona tabi tutulduğunda, ultrasonda bulunan su buharı kabarcığı bölünerek H \cdot ve OH \cdot radikallerini oluşturur. Buharlaşma evresinde veya kaybolan kabarcıkların çevresindeki sıvıda bulunan hümik asit molekülleri, OH \cdot radikallerinin doğrudan saldırısına maruz kalırlar ve dolayısıyla ultrason sürecinde

hidrolizi hızlandırır. Hümik asitlerin asidik yapısı COOH ve fenolik OH gruplarının iyonizasyon özelliğine bağlıdır (Joyce vd., 2003).

Hümik asit çözeltisindeki ultrasona bağlı pH değişikliği, hümik asitlerin asidik işlevsel gruplarının iyonizasyon özelliğinin radyasyon alanında değişiklik gösterebileceğini kanıtlar. Hümik asitler yüksek pH tamponlama kapasitesine sahip zayıf asit polielektrolitler gibi hareket ettiklerinden, hümik asitteki pH değerinde meydana gelen değişiklikler belirgin değildir. Ultrasonik bir alanda oksidasyon, piroliz ve/veya hümik asit moleküllerinin mekanik ayrışması görülebilir. Sulu hümik asit çözeltisinde p.redox değerinde meydana gelen değişiklikler genellikle sistemdeki elektron aktarımı ile ilgilidir. Dolayısıyla, hümik asit çözeltisinde oluşan bu küçük değişiklik, ultrasonik alanda bulunan köklü türler ve hümik asidin reaktif işlevsel grupları arasında önemli miktarda elektron aktarımının olmadığını gösterir.

Naddeo vd. (2007) 'lerinin yaptığı çalışmada, çözeltinin başlangıçtaki ısı, iletkenlik ve bulanıklık değerleri radyasyon yoğunluğuna bağlı olarak artış göstermiştir ve aynı yoğunluk enerjisinde bu parametreler ilave edilen nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak daha da artmıştır. Aynı koşullarda nitratlı çözeltiler, özellikle düşük yoğunlukta ısı, iletkenlik ve bulanıklık artışını kuvvetlendirmiştir. Saf sudaki kaviteasyon kabacıklarının patlamasının temel fiziksel etkisi, bir süspansiyon içerisinde askıda bulunan katı maddelerin parçalanması olarak tanımlanabilir. Bu etki bulanıklık artışına bakarak kolaylıkla ölçülebilir.

Ultrasonun DOM üzerindeki etkisinin UV absorpsiyon seviyelerindeki değişiminde de ilk okunan absorbans değerleri yüksektir. Bu beklenen bir durumdur. Dalga boyu arttıkça tüm konsantrasyonlarda ve sabit yoğunlukta absorbans değerleri azalmaktadır (Naddeo vd., 2007).

Hümik asitlerin UV absorpsiyonunun; (a) aromatik halkaların kümelene derecesinin (Tsutsuki ve Kuwatsuka, 1979), (b) toplam karbon (C) içeriğinin, (c) moleküler ağırlığın (MW), (d) aromatik halkalardaki C'nun alifatik zincirdeki C'a oranı, (e) çözeltinin pH'nın artmasıyla arttığı görülmüştür. UV₂₅₄ absorpsiyonundaki

değişiklikler pH'daki değişikliklerle karşılaştırıldığında; ultrason hümik asitlerin karboksil ve fenolik hidroksil gruplarının ayrılma ve proton iletme kapasitelerinde değişikliklere sebep olduğu rapor edilmiştir. Ultrasonik arıtma sırasında sentetik sudaki TOK ölçümü aynı koşullarda ölçülen absorbans bakımından farklı özellikler göstermiştir. Hümik asit çözeltisinin 20 dakikalık sonikasyonu sonucu TOK giderimi %24.5 'dan %34.9'a; nitrat varlığında ise %28.1'den %38.2'e yükselmiştir (Naddeo vd., 2007).

Naddeo vd. yaptığı çalışma sonucu elde edilen veriler ile bizim çalışmamıza benzer olarak aynı süredeki elde edilen veriler çizelge 2.5'te incelenmiştir.

Çizelge 2.5.

Chemat vd. (2001) 'lerinin yaptığı çalışmalar sonucunda TOK, UV absorbansına (254nm) göre 2 kat daha yavaş azalmaktadır. Çünkü hümik asit direk olarak karbondioksit ve suya değil, seri olarak ara ürünlere dönüşmektedir. Toplam 180 dakika sonra TOK yaklaşık %90 oranında azalmıştır. Bu sonuç bize ara ürün oluşumu sırasında su arıtımının değerlendirilmesinde TOK'nun önemini göstermektedir. 100 mg/L sentetik hümik asidin sono-oksidasyonunda H₂O₂ konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneylerde, TOK ve UV₂₅₄ için 5 farklı H₂O₂ konsantrasyonunda (50, 100, 200, 300, 500 mg/L) çalışılmıştır. Sonuç olarak H₂O₂ konsantrasyonu arttığı zaman hümik asit bozunması da artmıştır. Ancak H₂O₂ konsantrasyonu maksimum seviyeye ulaştığında, hümik asit bozunmasındaki artış tersine dönmüştür. Bu durumda, H₂O₂ 'nin çift yönlü etkisi radikal reaksiyon mekanizması ile açıklanmıştır. Daha fazla H₂O₂ ilavesi hidroksil radikallerini inhibe etmekte ve hümik asit parçalanmasını engellemektedir.

Aynı çalışmada pH'ın hümik asidin bozunmasında ki etkisi incelenmiştir. 3 farklı pH değerinde (3, 6 (doğal) ve 11) yapılan deneyler sonucu pH 3'te 60 dakika sonunda absorbansın (UV₂₅₄) %50 azaldığı gözlenmiştir. pH'ın artmasıyla bozunma yavaşlamış ve pH 11 iken 60 dakikada yaklaşık olarak %10 TOK giderimi gözlenmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışma sonucunda, ultrasonik radyasyon ve H₂O₂ ile, 60 dakika sonunda TOK gideriminin %50 verim ile gerçekleştiği, hümik asitlerin ise 254 nm'de tamamen parçalandığı gözlenmiştir. Bahsi geçen hibrit oksidasyon prosesinin konvansiyonel koagülasyon ve flokülasyon işlemlerine potansiyel bir alternatif metot olabileceği belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

Tez kapsamında DOM giderimi amacıyla iki farklı grup numune üzerinde çalışmalar yapılmıştır. İlk grup, Suwannee River Hümik Asit (2S101H), Suwannee River Fulvik Asit (2S101F) ve Suwannee River Aquatik DOM (1R101N) numunelerinden hazırlanan üç farklı model çözeltilerden; ikinci grup ise Kurtboğazı baraj gölünden alınan doğal su numunelerinden oluşmaktadır.

Model numuneler katı halde, merkezi Amerika'da (Denver, Colorado) bulunan International Humic Substances Society (IHSS)'den temin edilerek laboratuvar ortamında istenilen konsantrasyonlarda önceden temizlenmiş cam kavanozlarda stok çözelti şeklinde hazırlanmıştır. Model çözelti numuneleri ultrason uygulaması öncesi ve sonrası oda sıcaklığında yapılan ölçümlerden sonra +4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Üç farklı katı DOM numunesinin element kompozisyonu ve karbon dağılımı sırasıyla Çizelge 3.1'de ve Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Katı DOM numunelerinin element kompozisyonu (IHSS; 2008)

Numune	Numune No	H ₂ O	Kül miktarı	C	H	O	N	S	P
Suwannee River Hümik Asit	2S101H	20.4	1.04	52.63	4.28	42.04	1.17	0.54	0.013
Suwannee River Fulvik Asit	2S101F	16.9	0.58	52.34	4.36	42.98	0.67	0.46	0.004
Suwannee River Aquatik DOM	1R101N	8.15	7.0	52.47	4.19	42.69	1.10	0.65	0.02

Kül miktarı: Kuru numune içinde kalan inorganik madde miktarı (%w/w)

H₂O: Hava ile dengelenmiş numune içindeki bağıl nemin fonksiyonu olarak H₂O içeriği (%w/w)

H, O, N, S, P, C: Külden arındırılmış kuru numunelerdeki ağırlıkça yüzde (%w/w).

Çizelge 3.2. Katı DOM numunelerinin karbon dağılımı (Bkz. Çizelge 3.1.)

Numune	Numune No	Karbonil 220-190 ppm	Karboksil 190-165 ppm	Aromatik 165-110 ppm	Asetal 110- 90 ppm	Heteroalifatik 90-60 ppm	Alifatik 60-0 ppm
Suwannee River Hümkik Asit	2S101H	6	15	31	7	13	29
Suwannee River Fülvik Asit	2S101F	5	17	22	6	16	35
Suwannee River Aquatik DOM	1R101N	8	20	23	7	15	27

3.2. Yöntem ve Analizler

İlk olarak deney öncesi her bir model numune için 1, 3 ve 6 mg/L konsantrasyonlarında stok çözeltiler hazırlandıktan sonra oda sıcaklığına getirilip karakterizasyon deneyleri yapılmıştır. Karakterizasyon deneylerinde; pH ve sıcaklık (Handylab 1, Schott), oksidasyon-redüksiyon potansiyeli (ORP), toplam çözünmüş katı madde (TÇKM) ve iletkenlik (Inolab Cond. Level 1, WTW), bulanıklık (Turb 550, WTW), UV₂₅₄ (UV/VIS-1601, Shimadzu) ve çözünmüş organik karbon (ÇOK) ölçümleri (TOC-V_{CPH}, Shimadzu) gerçekleştirilmiştir. Model çözeltilerde katı doğal organik maddeler distile su içinde çözüldürülerek hazırlandığı için doğal su numunesi de 0,45 µm filtre ile filtrelendiğinden dolayı TOK ölçümü için ÇOK parametresi kullanılmıştır. ÇOK belirlemek için cihazda NPOC (Uzaklaştırılmayan Organik Bileşikler) metodu kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Model çözeltiler ve seyreltmeler için distile su (DS)

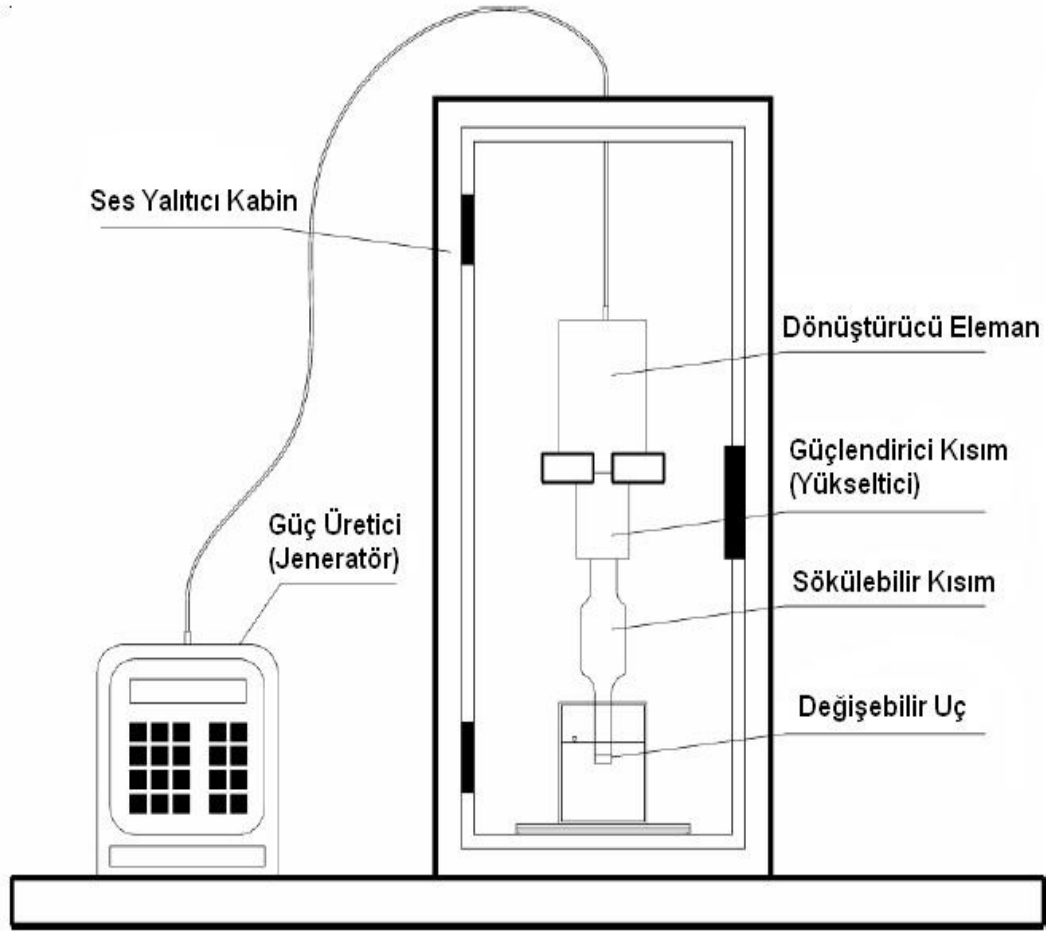
kullanılmıştır. Kurtboğazı baraj gölü doğal su numunesi alındıktan sonra 0,45 µm filtre ile filtrelendikten sonra testler uygulanmıştır. Test edilecek olan model ve doğal su numunelerinin karakteristikleri Çizelge 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. Model ve doğal su numunelerinin karakteristikleri

Parametreler*	Numuneler									
	Suwannee River Hüyük Asit			Suwannee River Fülvik Asit			Suwannee River Aquatik DOM			Doğal Su
TOK (mg/L)	1.45	3.56	6.47	1.36	3.13	6.25	1.22	3.25	6.25	3.68
pH	5.59	5.24	5.13	4.44	4.16	3.47	4.68	3.15	3.64	6.94
TÇKM (mg/L)	4	2	3	2	3	6	1	3	5	139
ORP (mV)	231.5	436	401.2	324.5	355.8	328.2	322.8	309.4	308	267.6
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	6.3	3.4	6.1	3.8	5.2	11.2	2.5	5.2	9.9	250
Bulanıklık (mg/L)	1.04	0.84	1.19	0.46	0.5	0.46	0.69	0.48	0.6	0.99
UV ₂₅₄ (cm^{-1})	0.073	0.176	0.347	0.055	0.137	0.271	0.046	0.113	0.218	0.097

* Verilen değerler, ikili analizlerin ortalamasıdır.

Ultrason uygulaması için Sonics marka VC 750 model ultraonik homojenizatör kullanılmıştır. Cihaz içerisinde, 135 mm uzunluğunda, ucu 13 mm çapında silindirik titanyum prop bulunmaktadır ve 20 kHz sabit frekansta maksimum 750 W güç üretmektedir. Deney düzeneği Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Ultrasonik reaktör düzeneği

Deneyle, 250 ml'lik cam beherlerde 100 ml hacminde numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sisteme ses ötesi dalgalar ultrasonik homojenizatör ile sürekli ve belirli sürelerde (1, 5, 10, 15 ve 30 dk) 9 W/cm^2 ve 25 W/cm^2 oranında ultrasonik şiddet uygulanmıştır. Ultrason uygulaması esnasındaki cihazın ürettiği güç ve enerji parametreleri kaydedilmiştir. Bu veriler aşağıdaki formüller ışığında kullanılarak, sonotrotun prop spesifik alanı (A) 3.1 eşitliği, ultrasonik şiddet (σ) 3.2 eşitliği, ultrasonik doz (d) 3.3 eşitliği ve spesifik enerji (γ) 3.4 eşitliği ile hesaplanmıştır. İlgili parametrelere ait denklemler aşağıda verilmiştir.

$$A = \frac{\pi \times R^2}{4} \quad (3.1)$$

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (3.2)$$

$$d = \frac{P}{V} \quad (3.3)$$

$$\gamma = \frac{P \cdot t}{\text{ÇOK} \times V} \quad (3.4)$$

Bu denklemlerdeki sembollerden; R sonotrotun probunun çapını (cm), P harcanan gücü (watt), ÇOK konsantrasyonunu (mg/L), V numune hacmini (litre), t süreyi (sn) belirtmektedir.

Ultrason uygulaması sonrası, model çözeltiler ve doğal numunelerde karakterizasyon deneyleri tekrar edilmiş ve yukarıdaki denklemlerle tanımlanan ultrasonik parametrelere ilaveten SUVA_{254} (denklem 2.1) değerleri hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Çalışma kapsamında, uygulanan ultrasonik radyasyonun farklı tip ve konsantrasyonlara sahip model çözeltiler ve seçilen doğal su numunesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışma süresince ultrason uygulaması öncesi ve sonrası tüm numunelerde, detayları Materyal ve Metot kısmında verilen analizler gerçekleştirilmiştir. Amaç, ultrasonik radyasyon uygulaması sonucu ÇOK parametresi esas olmak üzere, belirlenen parametrelerdeki değişimi ortaya koymaktır.

Deneyleerde 2 farklı ultrasonik şiddet (9 W/cm^2 ve 25 W/cm^2) uygulanmıştır. Ultrasonik radyasyon uygulamasına ait diğer parametreler Çizelge 4.1.'de belirtilmiştir. Tezin bundan sonraki kısmında ultrasonik şiddet birimi esas alınarak tartışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1. Model çözeltilerin ultrasonik radyasyon uygulamasına ait işletme parametreleri

Ultrasonik şiddet (W/cm^2)	Ultrasonik yoğunluk (W/L)	Ultrasonik doz (kJ/L)
9	120	216
25	355	468

Deneysel düzende, Materyal ve Metot kısmında da belirtildiği üzere tüm numunelere 1, 5, 10, 15 ve 30 dk boyunca ultrasonik radyasyon uygulanmıştır. Çalışma kapsamında 30 dakikadan daha düşük sürelerdeki ultrasonik uygulamalarda elde edilen veriler, ultrason uygulanmadan önceki değerlere oldukça yakındır. Ayrıca 30 dk üzerindeki sürelerde (60 dk ve 120 dk) gerçekleştirilen ön testler sonucu, ultrasona tabi tutulan numune miktarında buharlaşma sonucu önemli miktarlarda hacim kayıpları olmuştur. Bahsedilen nedenlerden dolayı optimum ultrason süresi 30 dk olarak tespit edilmiş ve bulgular kısmında yalnız 30 dk sonunda elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

4.1. Model Çözelti Testleri

4.1.1. Karakteristik deneyler

Aşağıda detayları belirtilen toz numunelerden laboratuvar ortamında farklı konsantrasyonlarda 3 farklı model çözeltisi hazırlanmıştır:

- Suwannee River Hüyük Asit ~ %53 C içeriği
- Suwannee River Fülvik Asit ~ %52 C içeriği
- Suwannee River Aquatik DOM ~ %52 C içeriği

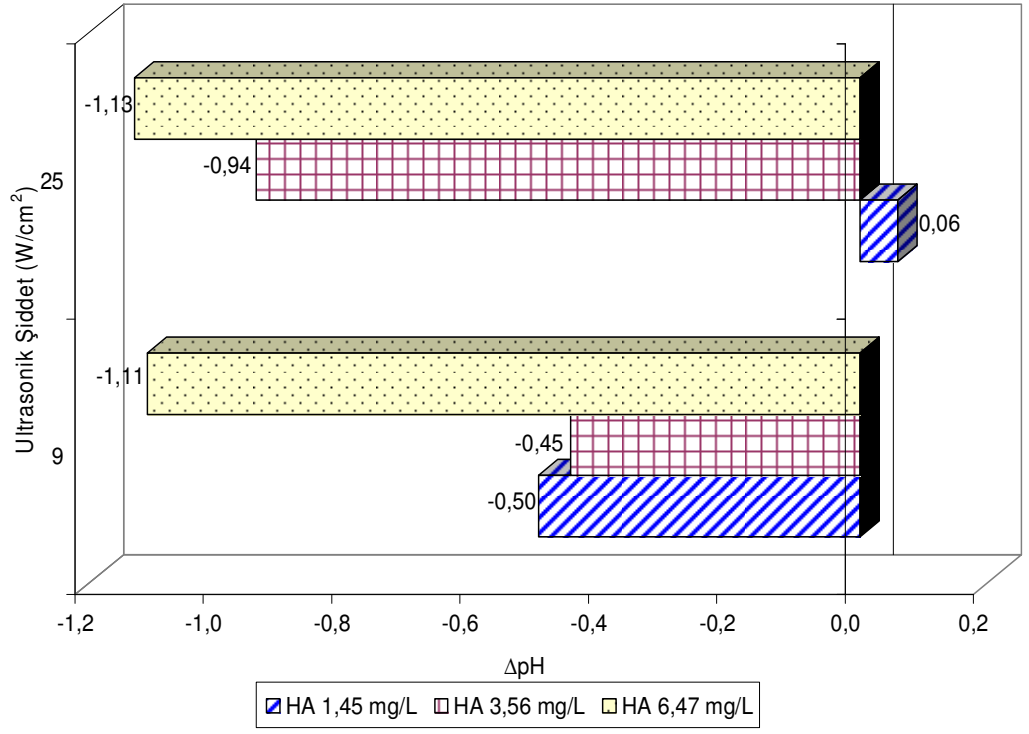
Bu model çözeltilere 30 dakikalık ultrason uygulaması sonrasında ultrasonik şiddete ve konsantrasyona bağlı olarak pH değişimleri Şekil 4.1a, Şekil 4.1b, ve Şekil 4.1c'de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde; ultrason uygulaması sonrasında pH değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir.

Çözeltiye ultrason uygulandığı andan itibaren, ultrason kabarcıklarının içerisindeki su buharı •H ve •OH radikallerine ayrılmaktadır. Buhar fazındaki hüyük asit molekülleri veya sıvı çözelti içerisindeki kabarcıklar •OH radikallerinin direk olarak tutulmasına sebep olarak hidrolizi artırmaktadır. Hüyük asidin, asidik yapısı genellikle –COOH ve fenolik –OH gruplarının davranışlarına dayandırılmaktadır (Joyce vd., 2003). Ultrason uygulamasıyla pH'ta ki değişimler hüyük asit gruplarının asidik özellikli gruplarının iyonlaştırma davranışlarının değiştini göstermektedir. Bu durum, hüyük asitlerin yüksek pH tamponlama kapasitesine bağlı olarak zayıf asit gibi davranmalarına ve farklı şiddetlerde uygulanan ultrason işleminin su içerisindeki asidik grupların iyonlaşma eğilimi göstermesine neden olmaktadır. Bu nedenle belirgin olmasa da pH değerlerinin bir miktar düştüğü gözlenmiştir (Şekil 4.1a)

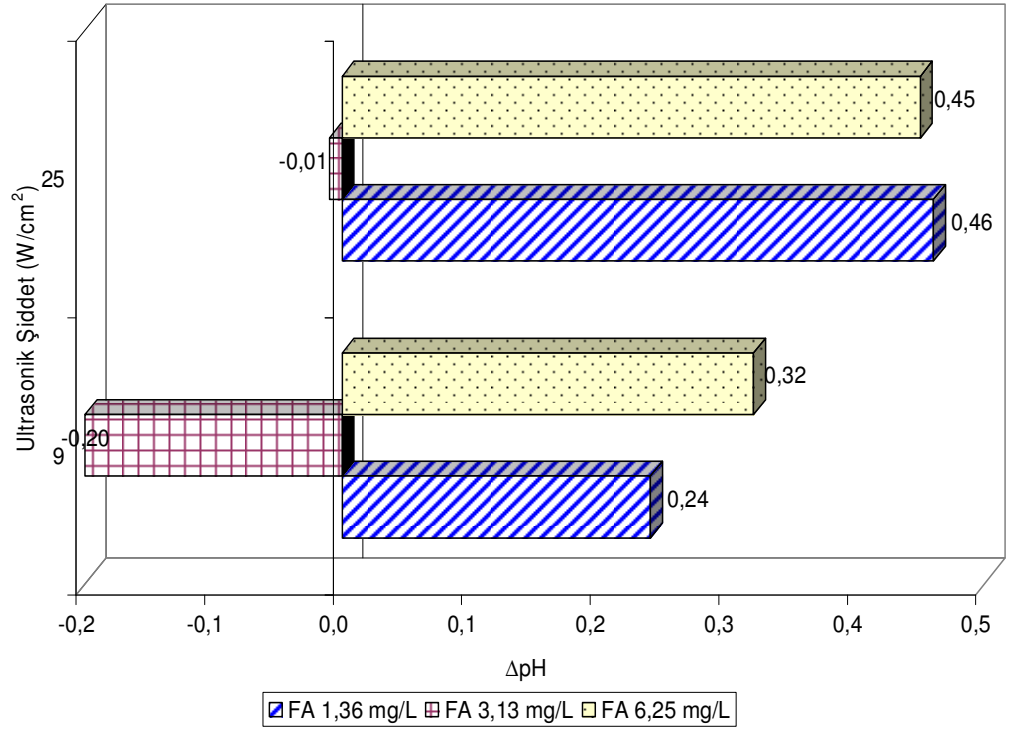
Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan fülvik asit çözeltilerine uygulanan ultrasonikasyon sonucu elde edilen pH değişim grafikleri hüyük asidin davranışından genel olarak farklılık göstermektedir. Tek benzerlik 3 mg/L fülvik asit çözeltilerine

uygulanan 9 W/cm^2 lik ultrason sonucu pH değerinin 0.20 azalmasıdır. Diğer konsantrasyon ve ultrasonik şiddete bağlı olarak gerçekleştirilen testlerde ise fülvik asit model çözeltilerinin pH değeri 0.24-0.46 arasında artış göstermiştir (Şekil 4.1b). Çok az da olsa bu artışın, ultrasonik uygulama sonucu DOM yapısında gerçekleşen bir farklılıktan ileri gelmediği düşünülmektedir.

Akuatik DOM model çözeltisindeki en belirgin pH değişimi, 9 W/cm^2 ultrasonik şiddette 3 mg/L çözelti konsantrasyonunda gerçekleşmiş ve 0.67 artmıştır (Şekil 4.1c). Benzer şekilde pH artışı eğilimi, aynı konsantrasyonda 25 W/cm^2 lik ultrasonik uygulama sonucunda da gözlenmiştir. Ancak ultrason sonucu diğer iki konsantrasyona sahip çözeltilerde tespit edilen pH değişimi (artış ya da azalış) tutarlılık göstermemekle birlikte elde edilen fark değerlerinin (ΔpH) oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Fülvik asit çözeltilerine benzer olarak aquatik DOM çözeltilerinde de ultrasonik uygulama sonucu elde edilen pH farklılıklarının DOM yapısındaki değişimden kaynaklanmadığı söylenebilir.

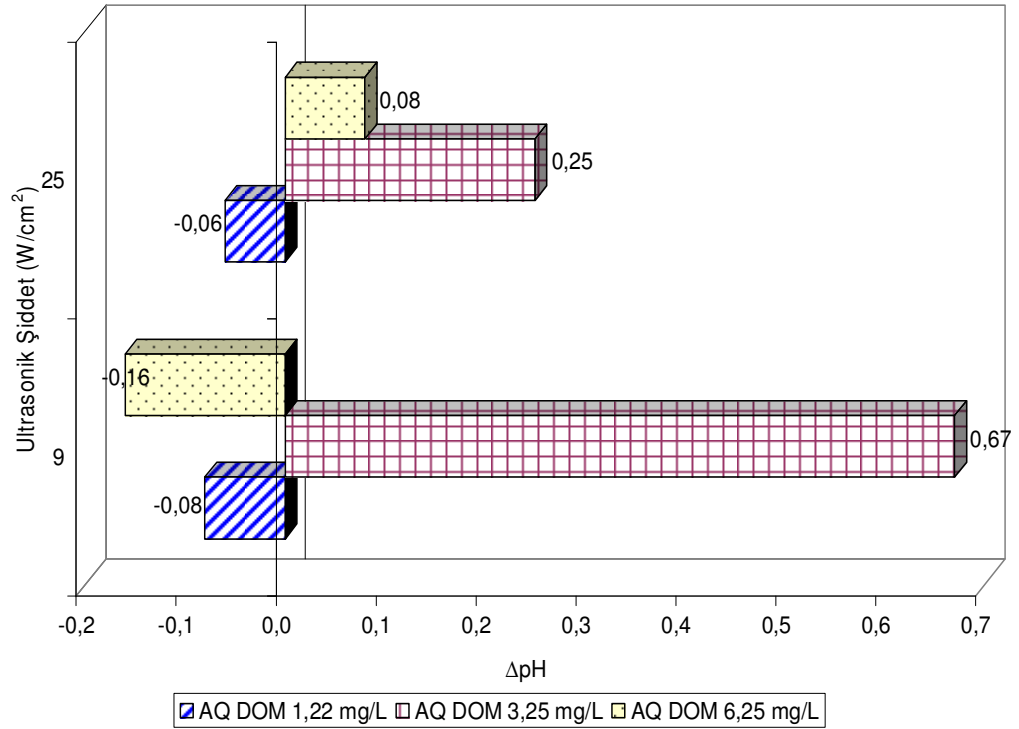


(a)



(b)

Şekil 4.1. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak pH parametresindeki değişimler



(c)

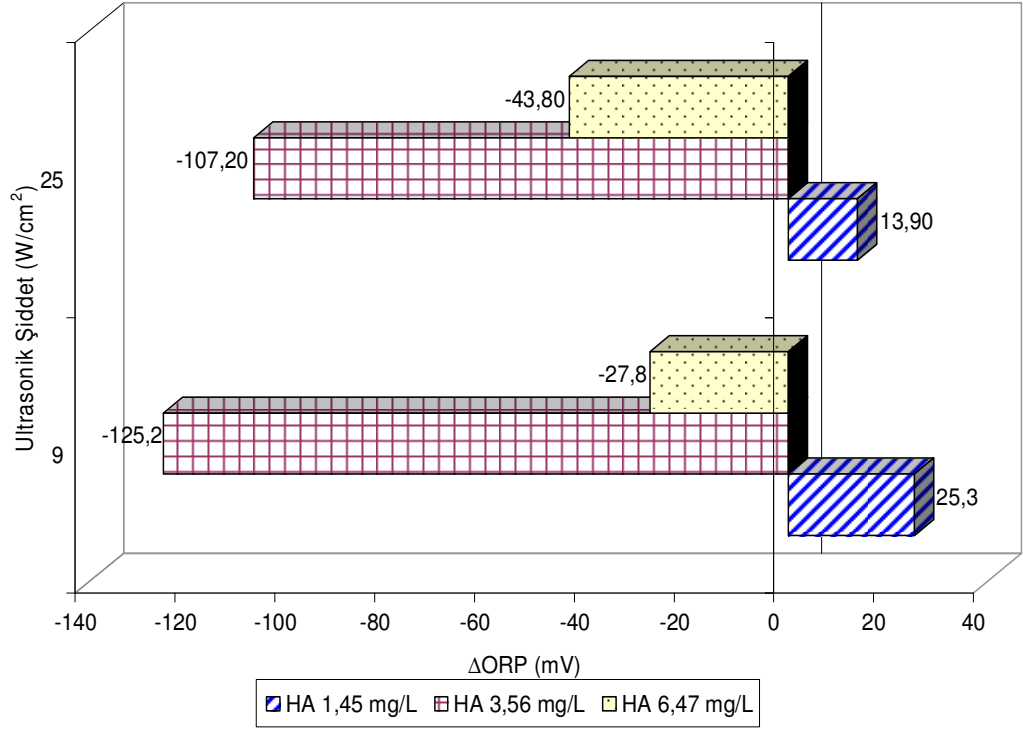
Şekil 4.1. (devam)

Aynı şekilde farklı konsantrasyonlarda 30 dakikalık sonikasyon işlemi sonrası ultrasonik şiddete bağlı ORP değişimi Şekil 4.2a, Şekil 4.2b ve Şekil 4.2c'de belirtilmiştir.

Hümik çözeltisinin ORP değerlerinde gözlenen değişimler sistemde meydana gelen elektron transferlerine dayandırılabilir. Çünkü farklı konsantrasyonlardaki hümik asit çözeltilerinin redoks potansiyelindeki önemsiz değişimler, radikal türler ve hümik asidin reaktif fonksiyonlu grupları arasında elektron transferi olmadığını göstermektedir. Naddeo vd (2007) yaptıkları çalışmalarda, ultrasonik uygulama neticesinde hümik asit çözeltisinde oluşan ortalama 0-20 mV arasındaki küçük değişimlerin, çözeltide önemli miktarda elektron transferi meydana gelmediğinin bir göstergesi olduğu sonucuna varmışlardır.

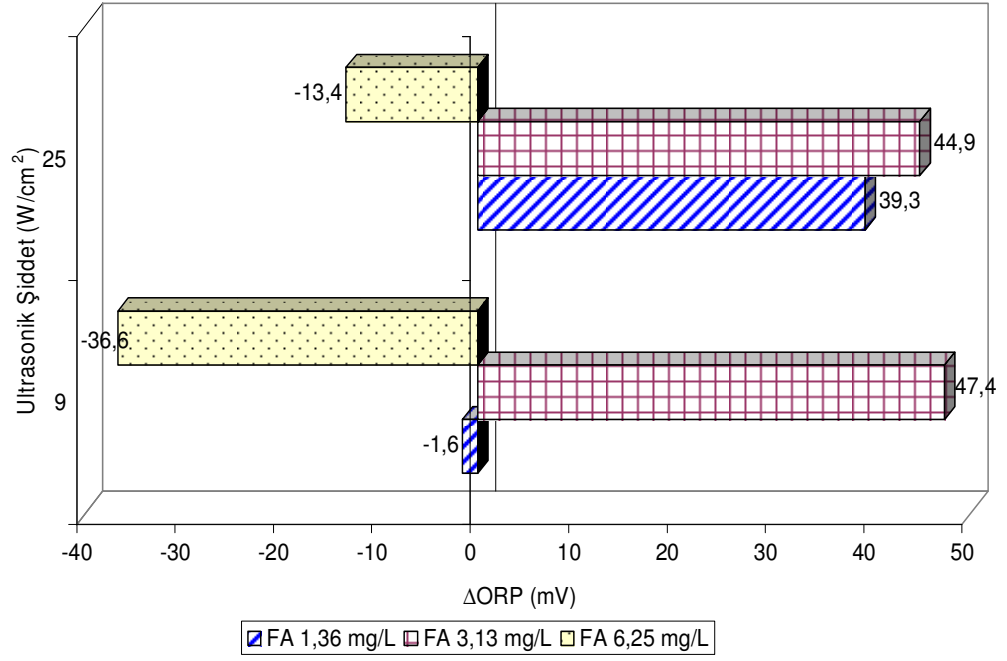
Şekil 4.2'deki grafikler incelendiğinde, elde edilen sonuçların, yukarıdaki literatür bulgusu ile örtüştüğü görülmektedir. Tüm grafiklerde sabit konsantrasyon ya da

ultrasonik şiddette Δ ORP değerleri tutarlı bir artış ya da azalış eğilimi göstermemektedir. ORP parametresindeki en yüksek değişim ise (Δ ORP= 50 mV), 1 mg/L aquatik DOM konsantrasyonuna sahip model çözeltisinin, 25 W/cm² lik ultrasonik güce tabi tutulması sonucu elde edilmiştir (Şekil 4.2c).

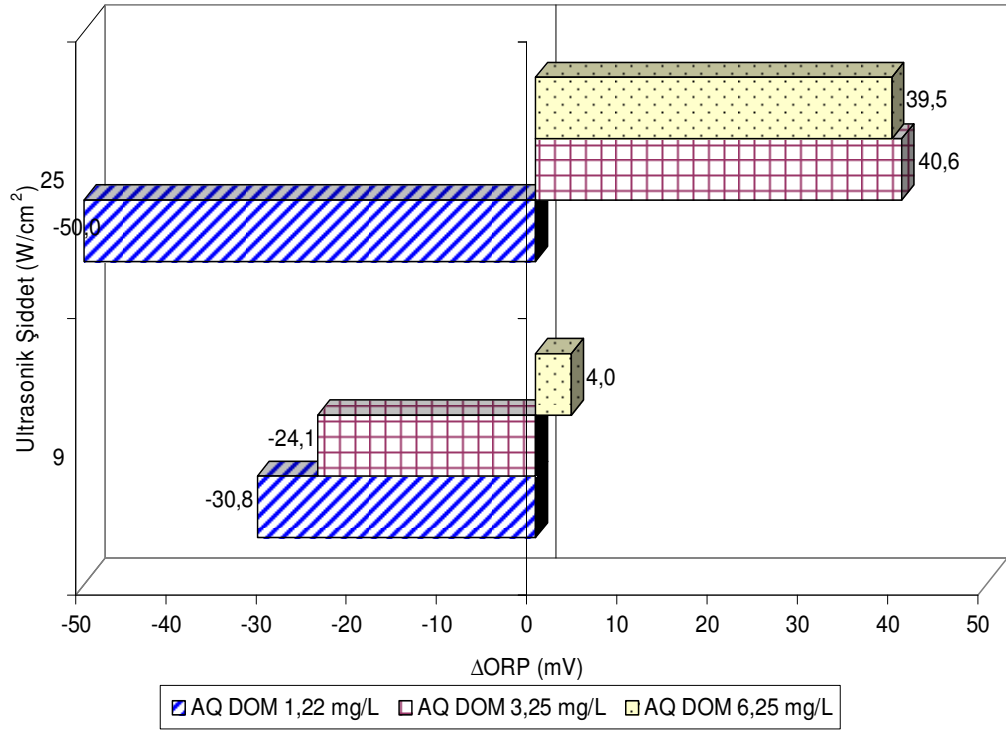


(a)

Şekil 4.2. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümitik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak ORP parametresindeki değişimler



(b)



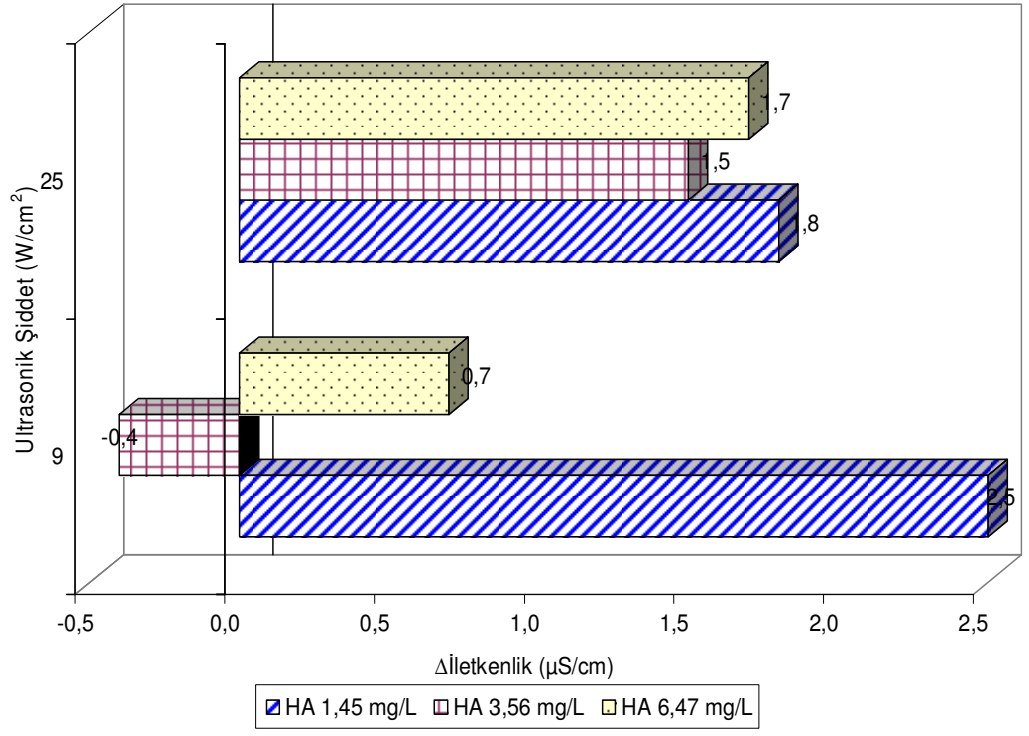
(c)

Şekil 4.2. (Devam)

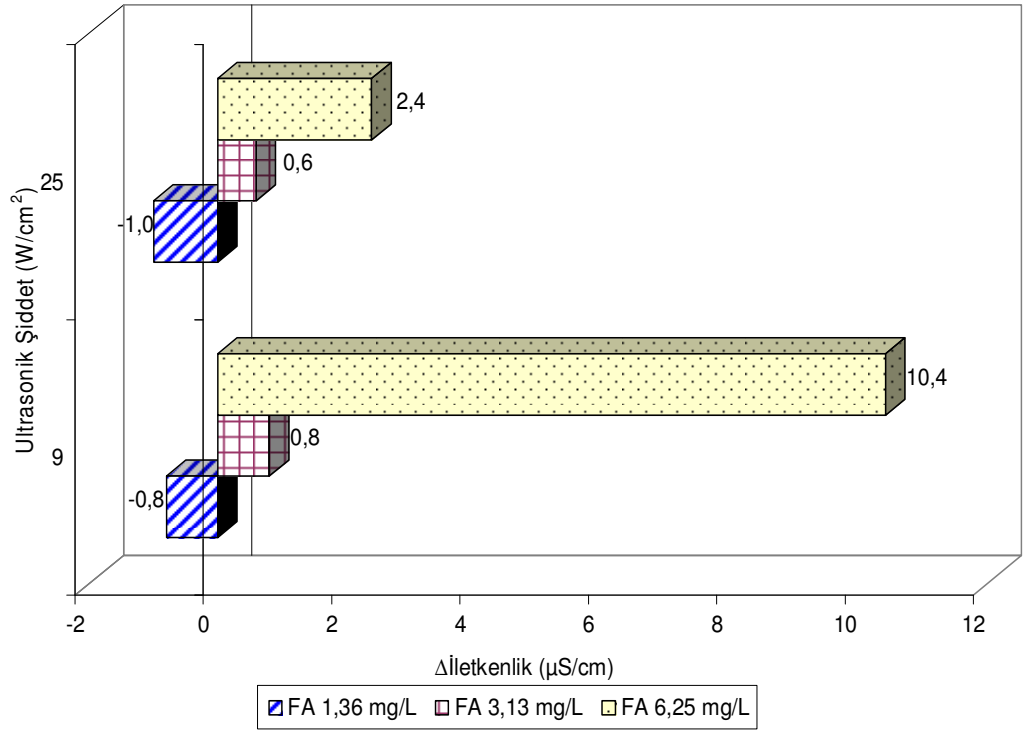
Ultrasonik radyasyonun model çözeltilerdeki iletkenlik ve bulanıklığa olan etkileri sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Her üç model çözeltilisinde de (hümik asit, fülvik asit ve aquatik DOM) farklı şiddetlerdeki ultrason uygulaması sonucu genel olarak iletkenlik artmıştır. Ancak bu artışın önemsenmeyecek kadar az olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.3a, Şekil 4.3b ve Şekil 4.3c). Az miktarda da olsa gerçekleşen artışın, model çözeltilerdeki yüksek molekül ağırlığına sahip moleküllerin, ultrason uygulamaları sonucu kırılarak iyonlaşma eğilimine girmesinden ileri geldiği düşünülmektedir.

Deney seti içerisinde en yüksek iletkenlik artışı (10.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 6 mg/L fülvik asit model çözeltilisinde 9 W/cm^2 'lik ultrasonik uygulaması sonucu elde edilmiştir (Şekil 4.3b). En yüksek iletkenlik azalışı ise, yine aynı çözeltinin 1 mg/L'lik konsantrasyonunda, 25 W/cm^2 şiddetinde uygulanan ultrasonik radyasyon sonucu tespit edilmiştir. Ancak bu değer 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ civarında olup, meydana gelen değişimin ultrasonik işlemin DOM yapısında gerçekleştirdiği fiziksel ve kimyasal etkilerin bir sonucu olmadığı değerlendirilmemiştir. Bu nedenlerle aşağıdaki grafiklerde elde edilen iletkenlik değerlerindeki düşüşler dikkate alınmamıştır.

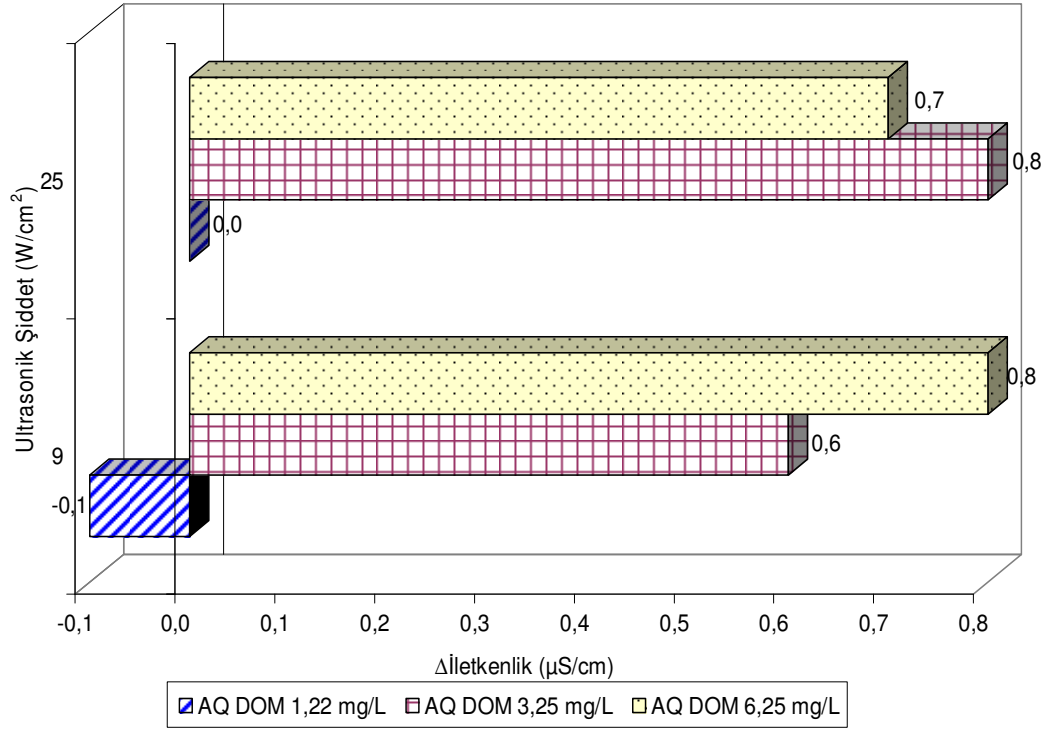


(a)



(b)

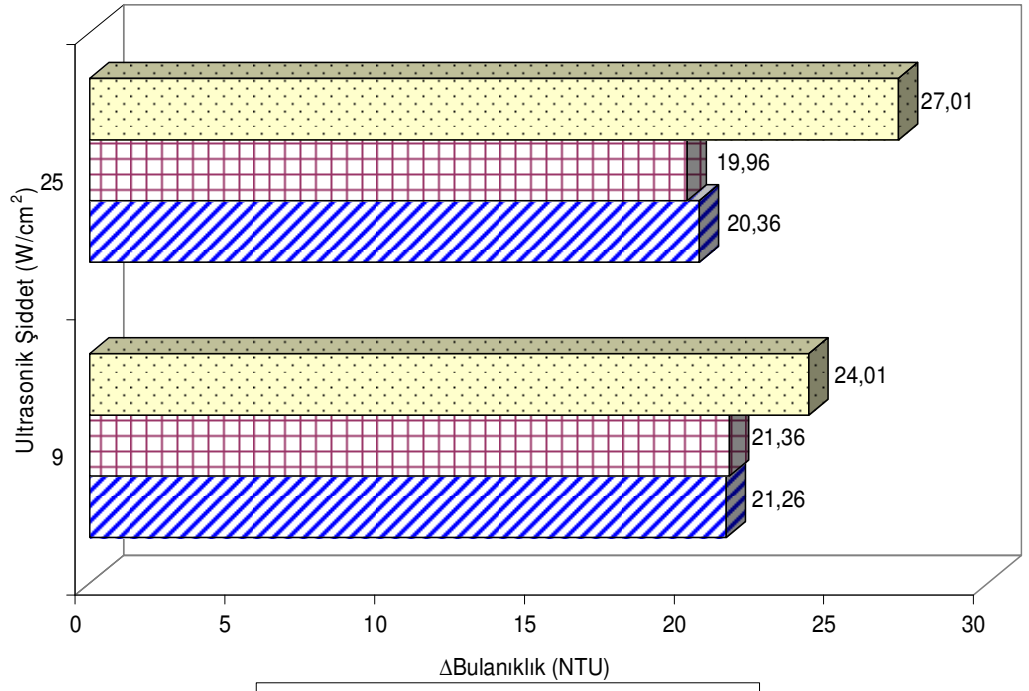
Şekil 4.3. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), akuatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak iletkenlik parametresindeki değişimler



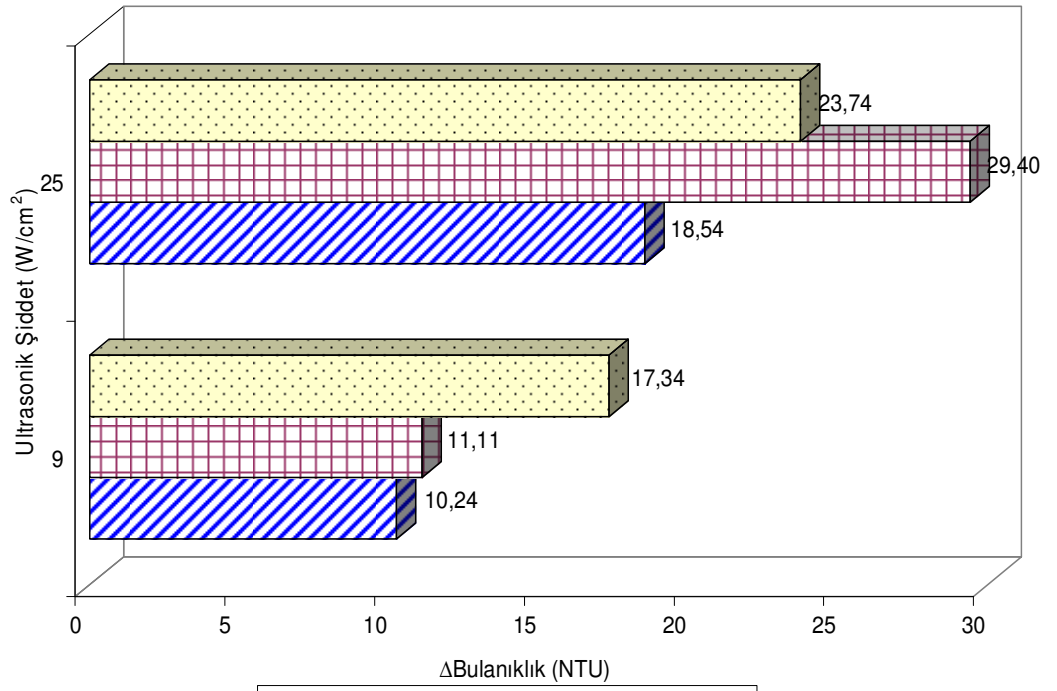
(c)

Şekil 4.3. (Devam)

Farklı iki şiddette uygulanan ultrasonik radyasyon sonucu iletkenlik parametresinde çok büyük değişimler gözlenmese de, model çözeltilerin hepsinde tüm konsantrasyonlarda bulanıklığın tutarlı bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun ultrasonun uygulanması sırasında çözeltide oluşan kavitasyon kabarcıklarının patlamasının temel fiziksel etkisi olarak, yüksek molekül ağırlıklı DOM yapısındaki aromatik ve alifatik grupların kırılması sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Buna ilaveten toz DOM numuneleri ne kadar iyi çözünse de, çözelti içerisinde gözle görülemeyen askıda katılar bulunabilmektedir. Bu askıda katıların parçalanması çözelti içerisindeki partiküllerin çapının küçülmesine ve dağılarak bulanıklık değerlerinin artışına neden olabilir.

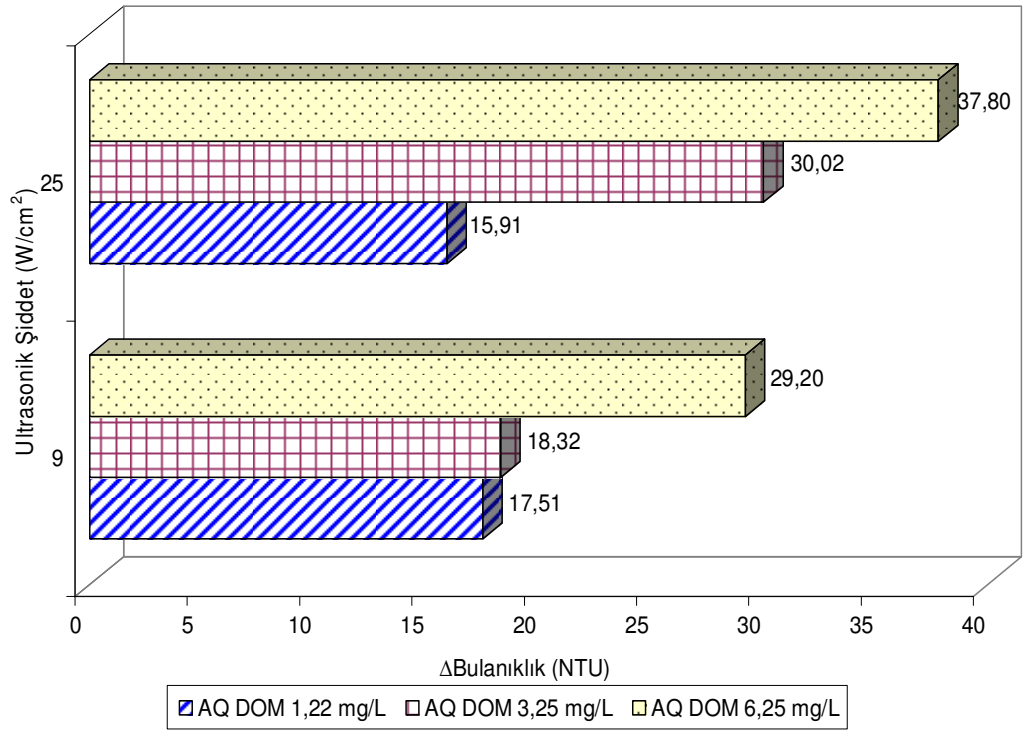


(a)



(b)

Şekil 4.4. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümitik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağılı olarak bulanıklık parametresindeki değışimler



(c)

Şekil 4.4. (Devam)

Bulanıklığın tutarlı bir şekilde artmasının yanında elde edilen değerler çok yüksek değildir (Şekil 4.4a, Şekil 4.4b ve Şekil 4.4c). Bulanıklık değerlerindeki en yüksek artış, tüm model çözeltilerde genel olarak 10-30 NTU arasında olup, en yüksek bulanıklık artışı (37.8 NTU), 6 mg/L akuatik DOM model çözeltisinde 25 W/cm² ultrasonik şiddette elde edilmiştir (Şekil 4.4c).

4.1.2. UV₂₅₄ absorbands ve ÇOK değerlerinin incelenmesi

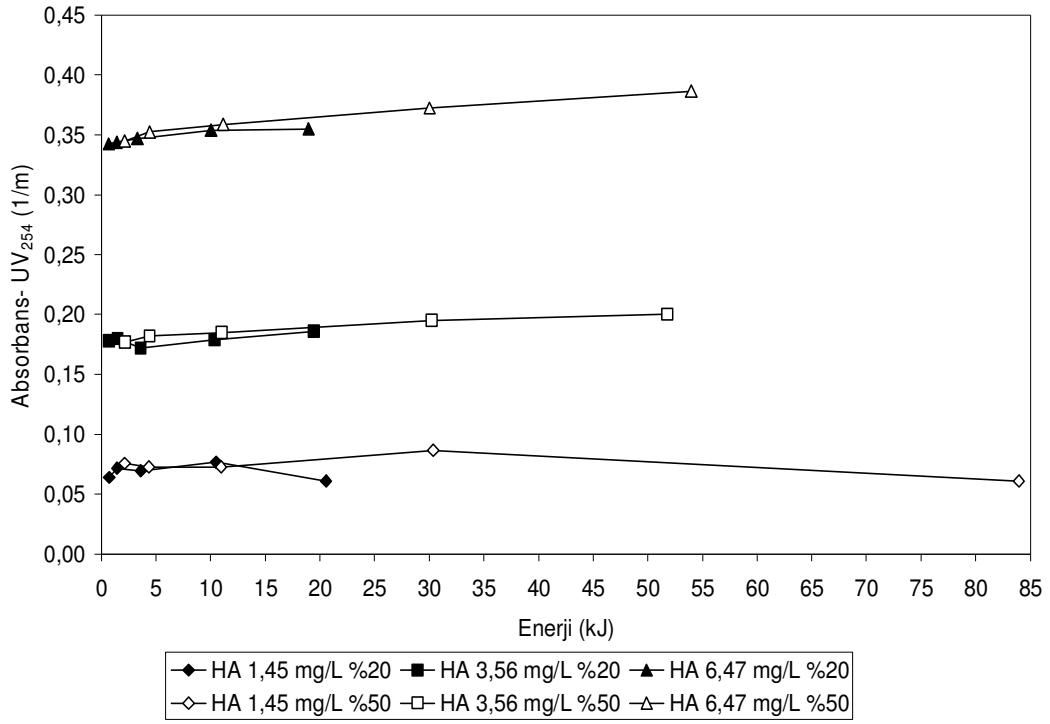
DOM konsantrasyonunun belirlenmesinde temsili parametre olarak su içerisindeki organik karbon içeriği kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra 254 nm'deki UV absorbands değeri de su içerisindeki DOM konsantrasyonunu belirlemede öncülük yapar (Gramss vd., 1999). Bu bağlamda öncelikle ultrasonik enerjiye bağlı olarak UV₂₅₄ absorbands değerleri ve ÇOK parametresindeki değişimler incelenmiştir.

Naddeo vd. (2007), 5, 10 ve 15 mg/L hümik asit konsantrasyonlarının hepsinde UV₂₅₄ absorbands değerlerinin doğrusal olarak arttığını rapor etmişlerdir. Chemat vd.

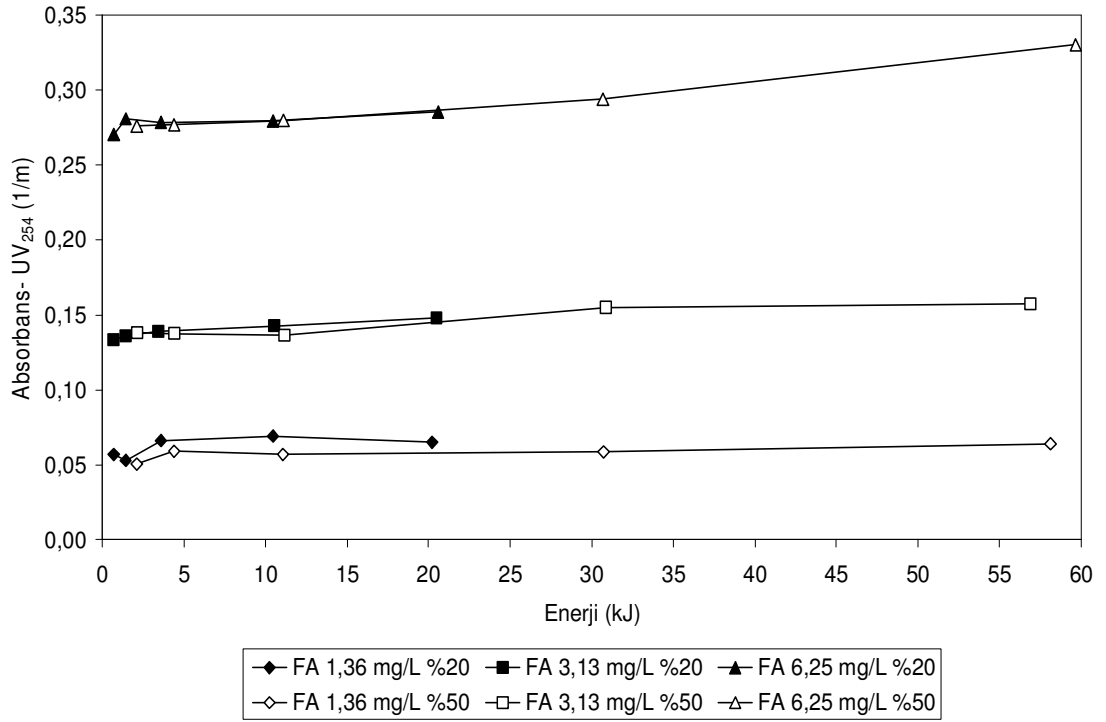
(2001) ise sonikasyon süresine ve H₂O₂ konsantrasyonuna bağlı olarak UV₂₅₄ absorbansının değerindeki azalmanın belirli şartlarda %95 seviyelerine kadar ulaştığını tespit etmişlerdir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda ise model çözeltilerde, konsantrasyon değeri arttıkça ultrasonik doza bağlı olarak UV₂₅₄ absorbansın değerinin düzensiz olarak arttığı görülmektedir. Başlangıç değerlerine göre hümik asitte ortalama %13.7, fülvik asitte %13, aquatik DOM'da %22.5 oranında UV₂₅₄ absorbans değerlerinde artış kaydedilmiştir (Şekil 4.6). Hümik asitlerdeki UV ışık absorpsiyonunun artışı; (a) aromatik halkanın kümelenme derecesine (Tsutsuki ve Kuwatsuka, 1979), (b) toplam karbon içeriğine, (c) moleküler ağırlığına (MW), (d) aromatik halkalardaki karbonun alifatik zincirlerdeki karbona oranına (Leighton, 1995) ve çözeltinin pH'ına (Schnitzer ve Khan, 1972) bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde arttığı literatürde belirtilmiştir. UV değerlerindeki artış; ultrason uygulaması ile OH- ve COOH- gibi kromofor grupların (renk veren molekül/grup) benzen halkaları ile yer değiştirmesi veya doymamış kompleks kromoforların yapısının değişmesi sonucu meydana gelmektedir (Naddeo, 2007).

Uygulanan ultrasonik enerjiye ve ultrason süresine karşın farklı model DOM konsantrasyonlarındaki UV₂₅₄ absorbansındaki değişimler sırasıyla Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Ölçülen tüm absorbans değerleri ikili analizlerin ortalamasını ifade etmektedir.

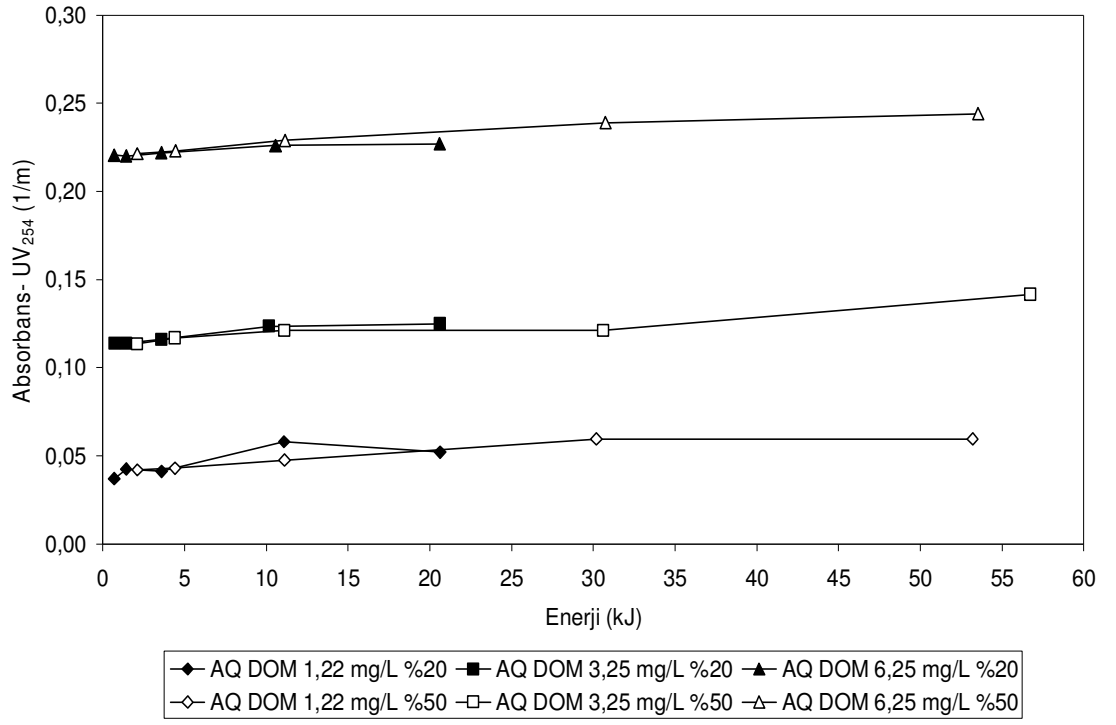


(a)



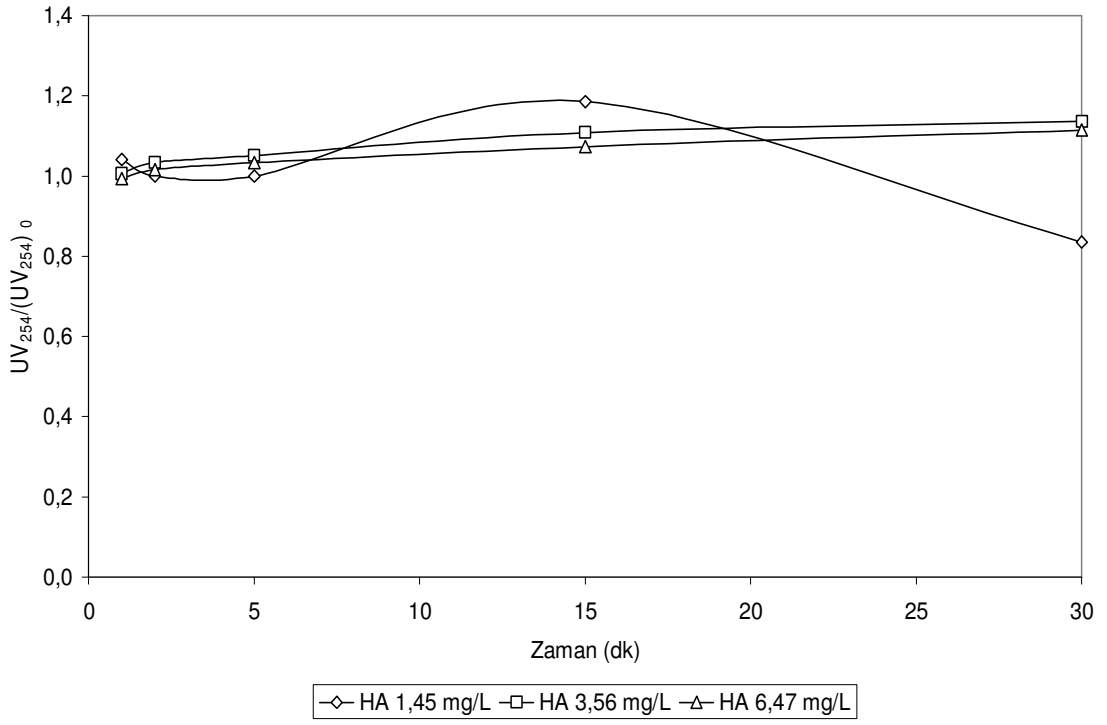
(b)

Şekil 4.5. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) hümik asit (a), fülvik asit (b), akuatik DOM (c) konsantrasyonu ve ultrasonik enerjiye bağlı olarak UV₂₅₄ absorbans değerleri

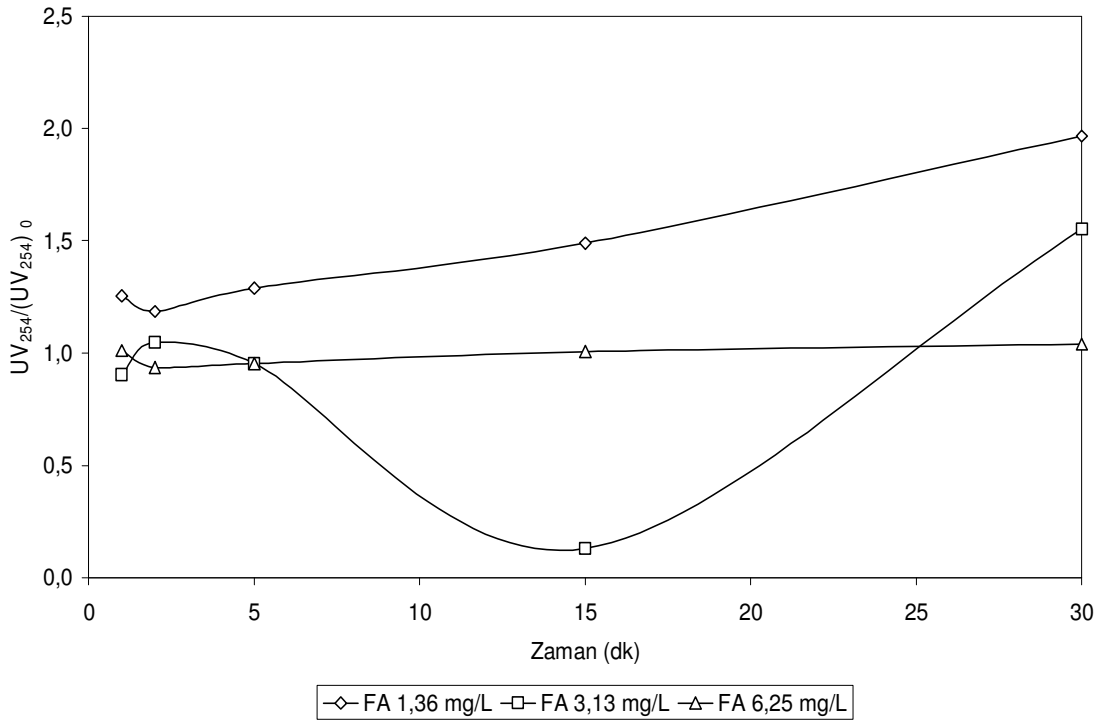


(c)

Şekil 4.5. (Devam)

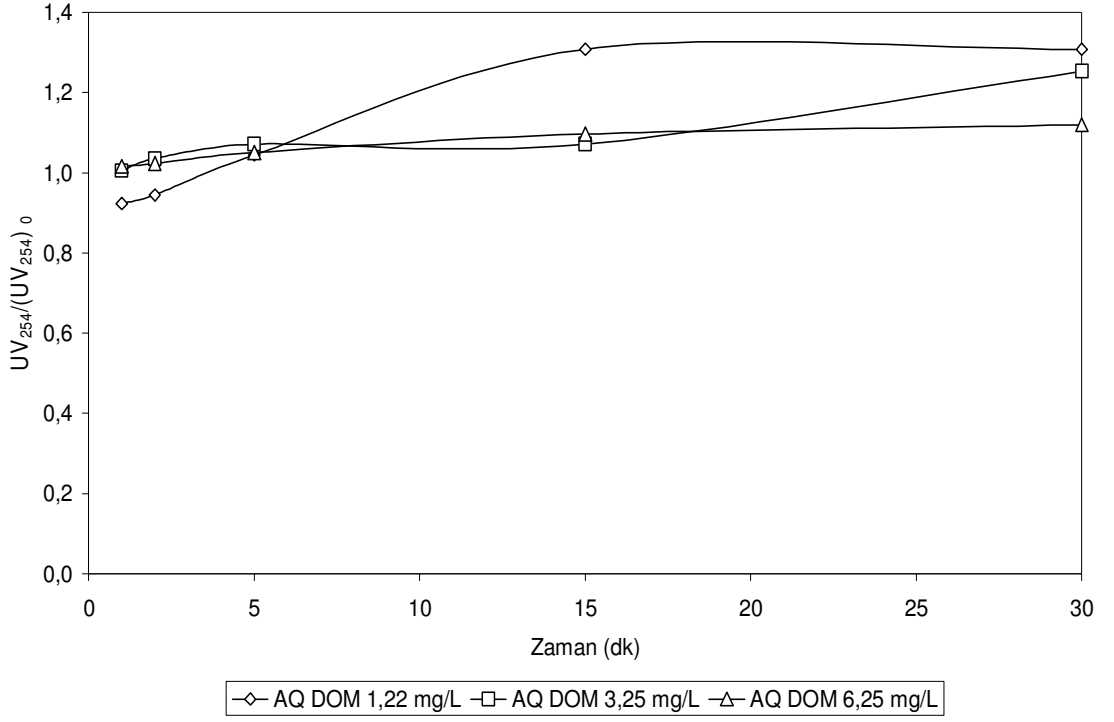


(a)



(b)

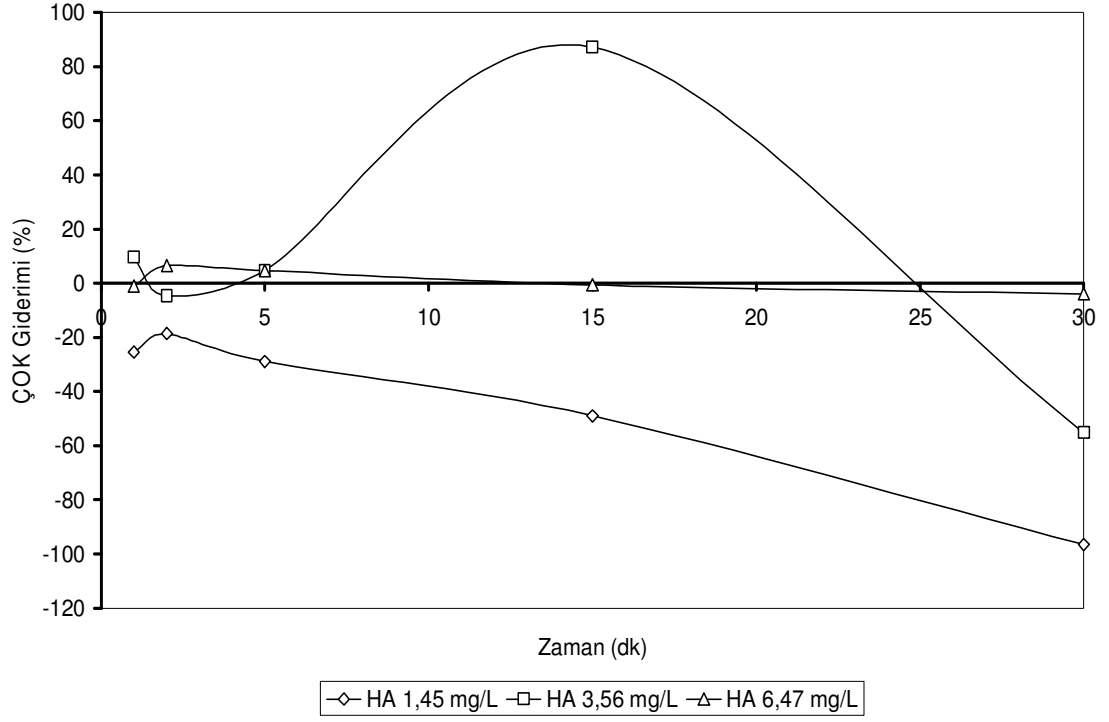
Şekil 4.6. 25 W/cm² ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan hümik asit (a), fülvik asit (b), aquatik DOM (c) konsantrasyonlarının çıkış ve giriş UV₂₅₄ absorbans değişim oranları



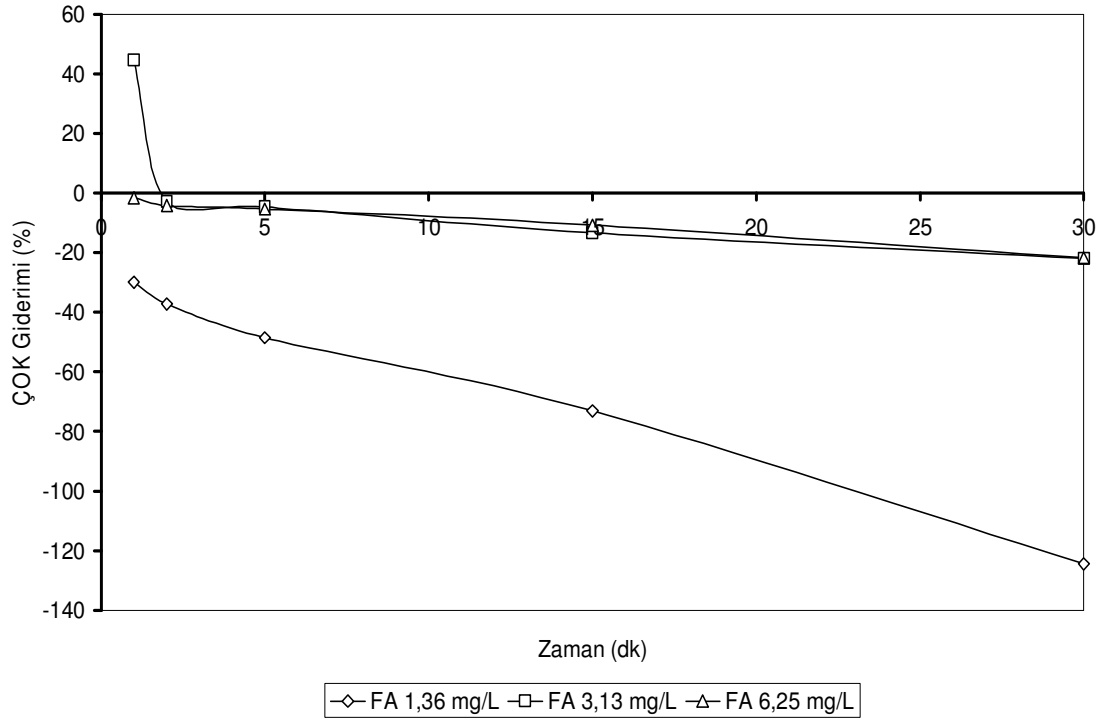
(c)

Şekil 4.6. (Devam)

Uygulanan ultrasonik radyasyona bağlı olarak model DOM çözeltilerindeki ÇOK parametresi değişimleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Sonuçlar 25 W/cm^2 ultrasonik şiddet değerinde elde edilen verileri ifade etmektedir.

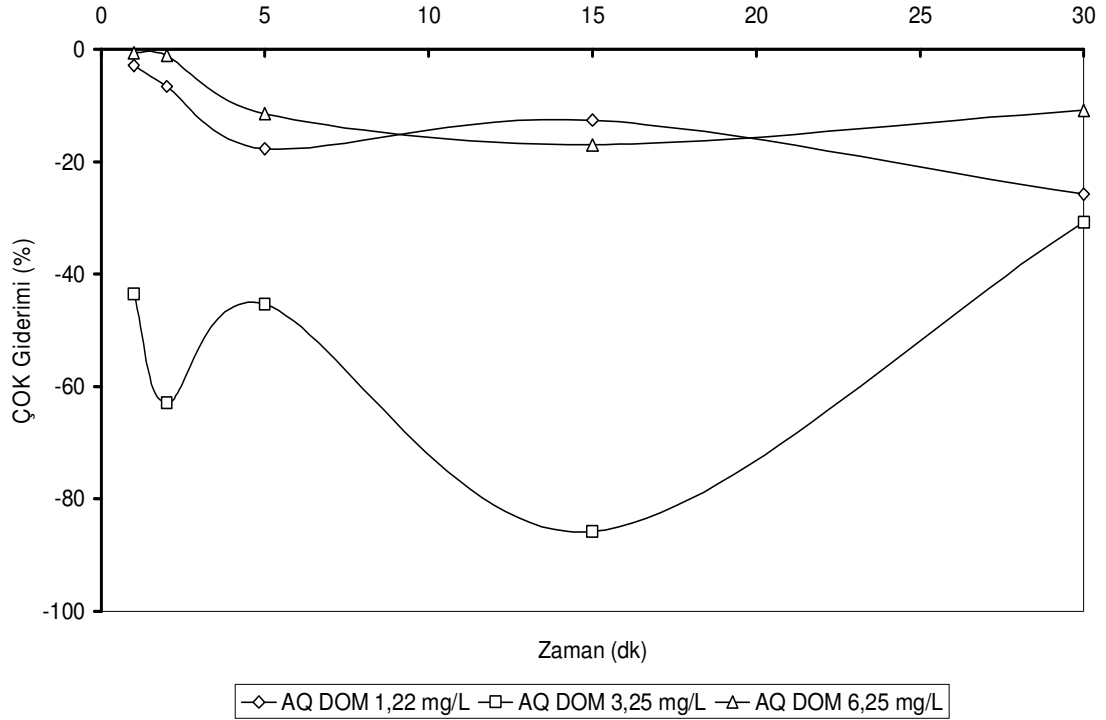


(a)



(b)

Şekil 4.7. ÇOK gideriminin zamana göre hümik asit (a), fülvik asit (b) ve aquatik DOM (c)'un farklı konsantrasyonlarına bağlı değişimler



(c)

Şekil 4.7. (Devam)

Şekil 4.7’de ÇOK’un değişim grafiklerinden de görüldüğü gibi farklı sonikasyon sürelerinde giderimin negatif bölgede olması ÇOK konsantrasyonunun arttığını göstermektedir. Bu artışlar kararsız bir şekilde gerçekleşmektedir. Naddeo vd. (2007)’lerinin yaptığı çalışmada ise ÇOK konsantrasyonuna bağlı olarak (5, 10, 15 mg/L) %24.5-%34.9 arasında giderim gerçekleşmiştir. Chemat vd. (2001) yaptıkları çalışmalar sonucunda sentetik (model) hümik asidin tamamen sonikasyonla bozunması hidrojen peroksit varlığında (200 mg/L H₂O₂) 60. dakikadan sonra tespit edilmiştir. Fakat ÇOK analizinde sadece %40 giderim olduğu tespit edilmiştir. Çalışma kapsamında literatürde elde edilen verilere paralel olarak, düşük ultrasonikasyon sürelerinde az miktarda ÇOK giderimi (%10-12) tespit edilmiş, 15 dk sonunda ise %80 oranında ÇOK giderim verimi ölçülmüştür (Şekil 4.7a). Ancak bu sonucun doğruluğunu destekler nitelikte başka bir veri (yüksek giderim verimi) elde edilememiştir. Bu durum ÇOK ölçümünde kullanılan TOC cihazından kaynaklanan ve sistematik olmayan bir hata olma olasılığı yüksektir. Çünkü tüm

çözeltiler aynı şartlarda hazırlanmış ve bütün ölçümler üçlü analizlerin ortalaması olarak rapor edilmiştir.

Netice olarak, literürdeki yüksek ÇOK giderim verimleri çalışma süresince elde edilememiş olup, ÇOK gideriminin tersine bu parametrede kararsız olmakla birlikte artışlar gözlenmiştir. Deneysel matriste bulunmama ile birlikte ultrason işlemine ilave olarak ozonlama yapılmış ve bu hibrit sistemde de ÇOK verilerinde benzer artışlar elde edilmiştir. Bu durum, ultrasonik uygulama neticesinde su içerisinde oluşan kavitasyon kabarcıklarının patlaması ile DOM yapısındaki aromatik halkaların kırılması ve organik maddenin suya salınmasının bir sonucu olabilir.

Literatürde ultrason ve H₂O₂ ile gerçekleştirilen hibrit uygulamalarda da benzer artışlar elde edilmiştir. Chemat vd. (2001), artan H₂O₂ konsantrasyonunun model hümitik asitin bozunması da artırdığını, ancak H₂O₂ konsantrasyonu maksimum seviyeye ulaştığında, hümitik asit bozunmasındaki ve giderimindeki artışın tersine döndüğünü ifade etmişlerdir. Bu durumda, fazla H₂O₂ ilavesi hidroksil radikallerini inhibe etmekte ve hümitik asit parçalanmasını engellemektedir (Chemat vd., 2001). Ancak tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, uygulanan ultrasonik dozun veya şiddetin artması ya da azalması, ÇOK giderim verimlerinde tutarlı bir farklılığa yol açmamıştır.

4.2. Doğal Su Numune Testleri

Bu bölümde Kurtboğazı baraj gölünden alınan numuneler üzerinde ultrasonun etkileri incelenmiştir. Amaç; model çözeltilerde yapıldığı gibi doğal su numunesindeki parametrik değişimlerin incelenmesi ve ultrason uygulaması sonrası doğal su numunesi ile model çözeltilerin benzer DOM konsantrasyonlarının değişimlerinin karşılaştırılmasıdır.

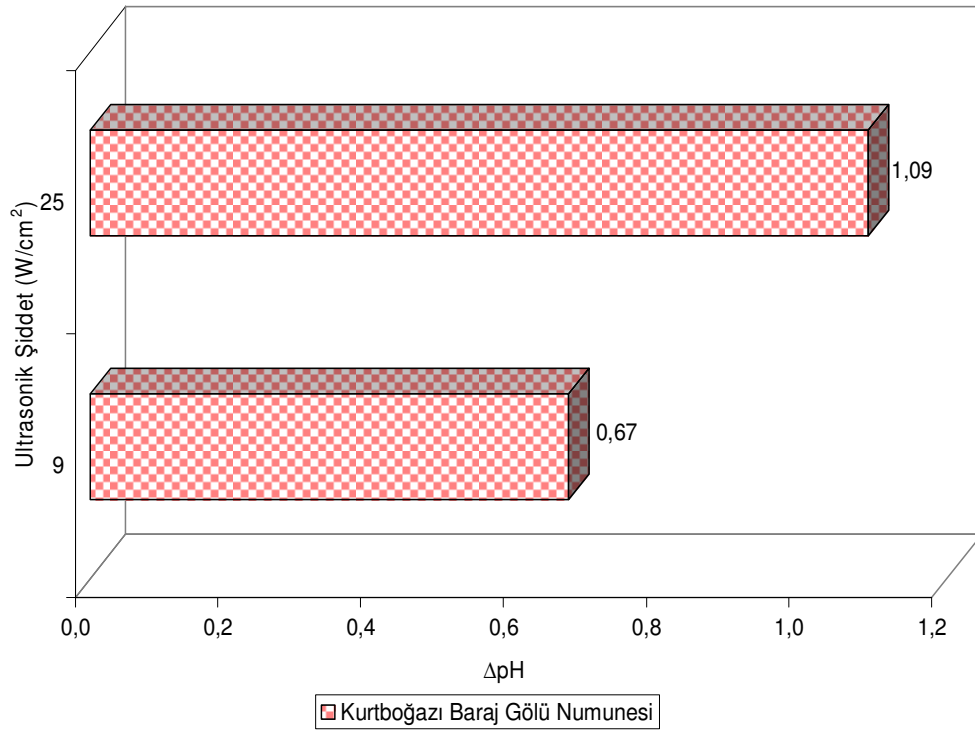
Doğal su numunesi deneylerinde de model çözeltilerle kıyaslamak açısından aynı 2 farklı ultrasonik şiddet (9 W/cm² ve 25 W/cm²) uygulanmıştır. Ultrasonik radyasyon uygulamasına ait diğer parametreler Çizelge 4.2.'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Doğal su numunesinin ultrasonik radyasyon uygulamasına ait işletme parametreleri

Ultrasonik şiddet (W/cm ²)	Ultrasonik yoğunluk (W/L)	Ultrasonik doz (kJ/L)
9	112	198
25	358	666

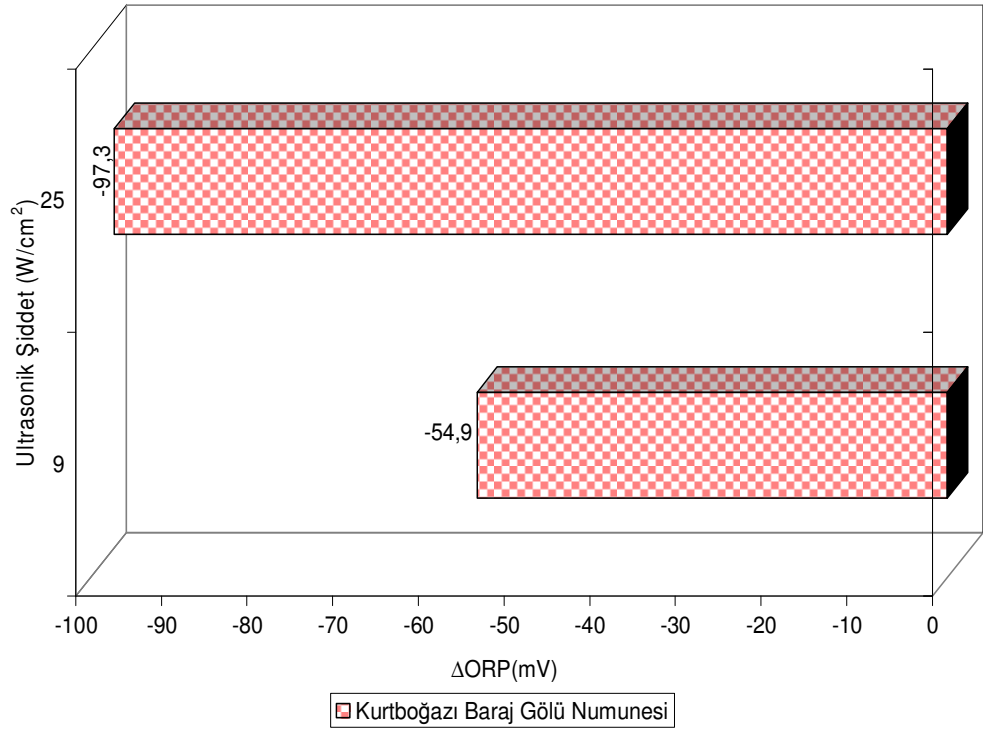
4.2.1. Karakteristik deneyler

Kurtboğazi baraj gölünden alınan doğal su numunesi materyal ve metot kısmında belirtildiği gibi alındıktan sonra 0.45 µm filtre ile filtrelenmiştir. İçerdiği DOM konsantrasyonu 3.68 mg/L olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8 incelenecek olursa 30 dakikalık ultrason uygulaması sonrası ultrasonik şiddete bağlı olarak doğal su numunesinin pH'ı, 9 W/cm² ultrasonik şiddette 0.67, 25 W/cm² ultrasonik şiddette 1.09 değerinde artış göstermiştir. Bu durum ultrason uygulaması sonucu doğal su içerisinde ki asidik grupların doğal su içerisinde ki asidik grupların iyonlaşma davranışlarının değiştiğini göstermektedir.



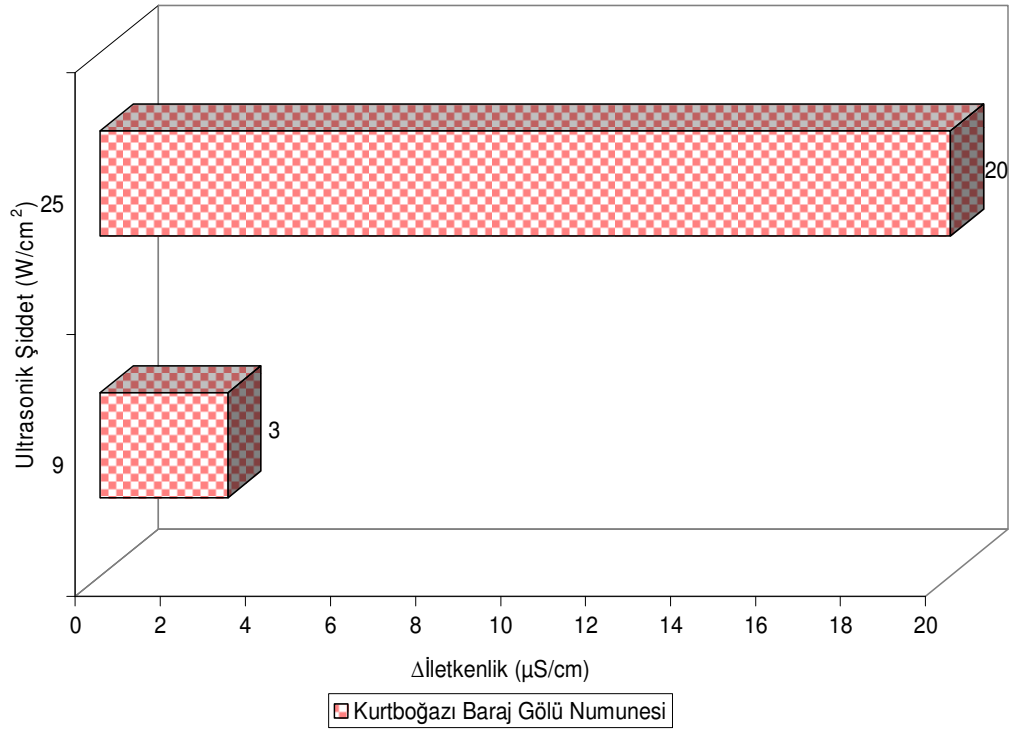
Şekil 4.8. Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik şiddete bağlı pH parametresindeki değişimler

ORP'deki değişim ise ultrasonik Őiddete bağlı olarak Őekil 4.10'da gsterilmiştir. Aşağıdaki ORP değişim grafiği (Őekil 4.9.) incelendiğinde ORP değerlerinin ultrasonik Őiddete bağlı olarak doğrusal olarak azaldığı (ortalama 76.1 mV) gzlemlenmiştir. Doęal su numunesindeki ORP değerinde meydana gelen değişiklikler genellikle sistemdeki elektron aktarımına bağlıdır. Dolayısıyla, cözeltide oluşan bu küçük değişiklik, ultrasonik alanda bulunan radikal türler ve hümitik asidin reaktif işlevsel grupları arasında bir miktar elektron aktarımının olduğunu gsterir. Bu durumda pH'ın artması yani ORP değerinin dūřmesi •OH iyonunun arttığını gstermektedir. Fakat her ne kadar doğrusal olarak artış gsterse de meydana gelen küçük değişimler doğal su numunesinde önemli miktarda elektron transferi meydana gelmediğinin bir gstergesi olduğu sonucuna varılmıştır.



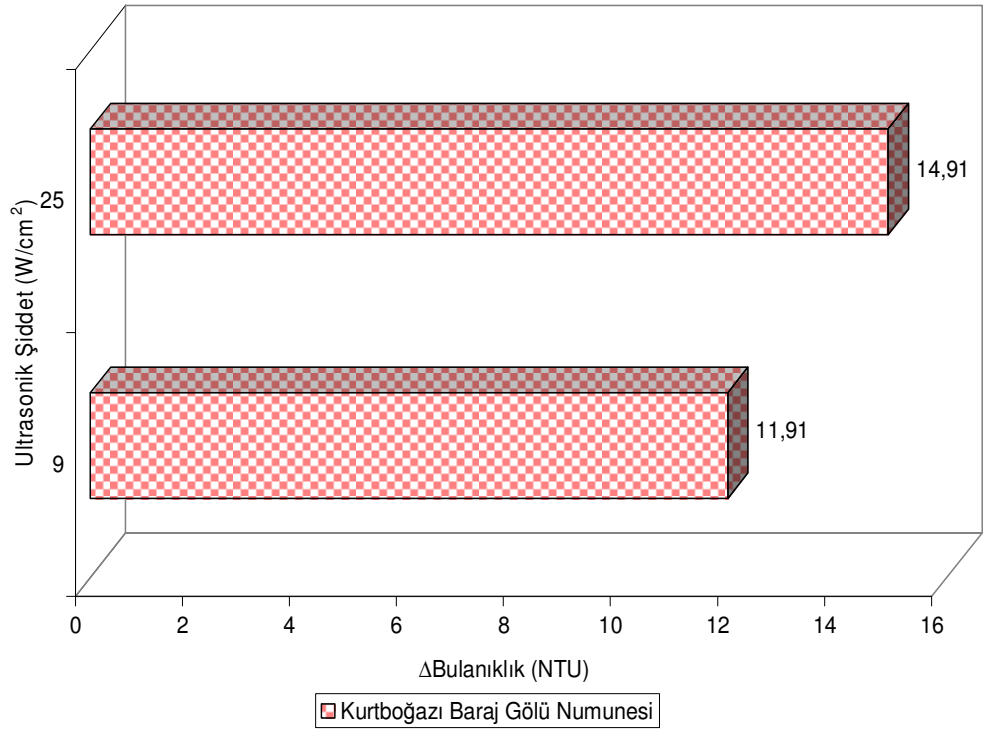
Şekil 4.9. Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik Şiddete bağlı ORP parametresindeki değişimler

Şekil 4.10 ve 4.11'de ise ultrasonun doğal su numunesindeki iletkenlik ve bulanıklık parametrelerine etkisi sırasıyla incelenmiştir.



Şekil 4.10. Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik şiddete bağlı iletkenlik parametresindeki değişimler

Doğal su numunesine uygulanan 30 dakikalık iki farklı ultrasonik şiddetteki ultrason sonucu iletkenlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Yapılan bütün deneylerde model çözelti deneyleri de dahil olmak üzere en fazla iletkenlik artışı (20 µS/cm) doğal su numunesinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.10.). Bu durumda yüksek molekül ağırlığına sahip moleküllerin doğal su numunesinde model çözeltilere göre daha fazla olduğu yada ultrason uygulaması sonucu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin daha fazla kırılarak iyonlaşma eğilimine girdiği fikrine ulaşılabilir.



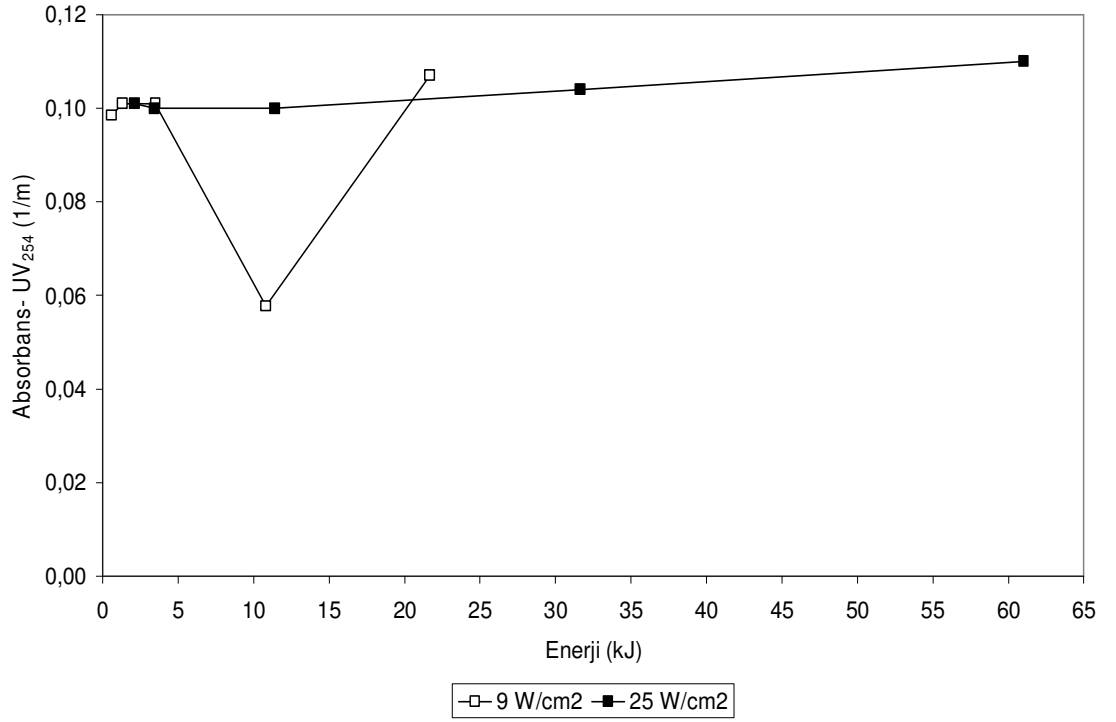
Şekil 4.11. Doğal su numunesinde sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) ultrasonik şiddete bağlı bulanıklık parametresindeki değişimler

Yukarıdaki incelemeler ışığında Şekil 4.11'deki doğal su numunesinin ultrasonik şiddete bağlı bulanıklık değişim grafiği incelenecek olursa ultrasonik şiddetle doğru orantılı olarak kararlı bir şekilde bulanıklık değerindeki artış görülmektedir. Bu duruma sebep olan en önemli faktör, kavitasyon sonucu oluşan kabarcıkların patlamasının fiziksel sonucu olduğu düşünülmektedir. Fakat model çözeltilerde ki kadar aşırı bir artış doğal su numunesinde görülmemektedir.

4.2.2. UV₂₅₄ absorbans ve ÇOK değerlerinin incelenmesi

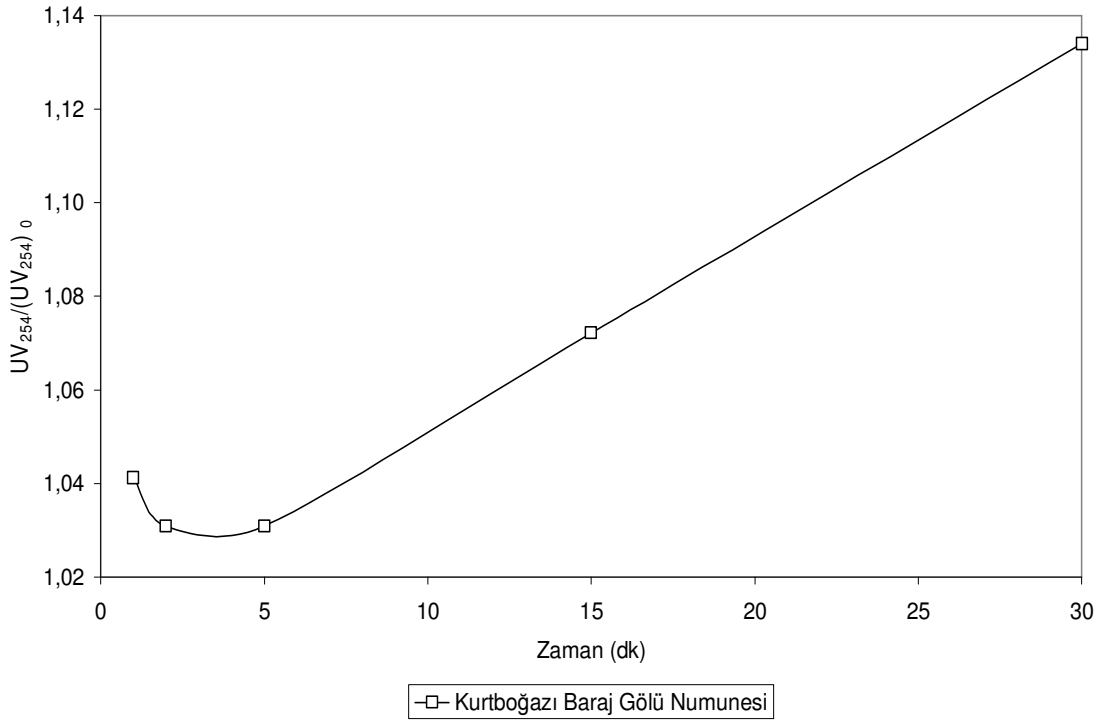
Materyal ve Metot bölümünde doğal su numunesinin karakteristik parametreleri ultrason uygulanması öncesi gösterilmektedir. Chemat vd., (2001)'lerinin yaptığı çalışmalarda UV₂₅₄ absorbansının süreye bağlı olarak düşmesine rağmen bizim deneylerimize örnek olarak Naddeo vd., (2007) çalışmalarındaki gibi bir artış görülmektedir. Yapılan deneyler sonucu 30 dakikalık ultrason uygulaması sonrası doğal su numunesinin UV₂₅₄ absorbans değerlerinde 25 W/cm²'lik ultrasonik şiddet uygulanan numunede doğrusal bir artış görülmüştür. Bu durum model çözelti

deneylerinin “4.1.2. UV₂₅₄ Absorbans ve ÇOK Değerlerinin İncelenmesi” bölümünde açıklandığı gibi aromatik halkanın kümelenme derecesine, toplam karbon içeriğine, moleküler ağırlığına (MW), aromatik halkalarda ki karbonun alifatik zincirlerde ki karbona oranına yada çözeltinin pH’ına bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde artış kaydedilmiştir (Şekil 4.12.). Elde edilen absorbans değerleri yapılan ikili analizlerin ortalaması sonucu elde edilmiştir.



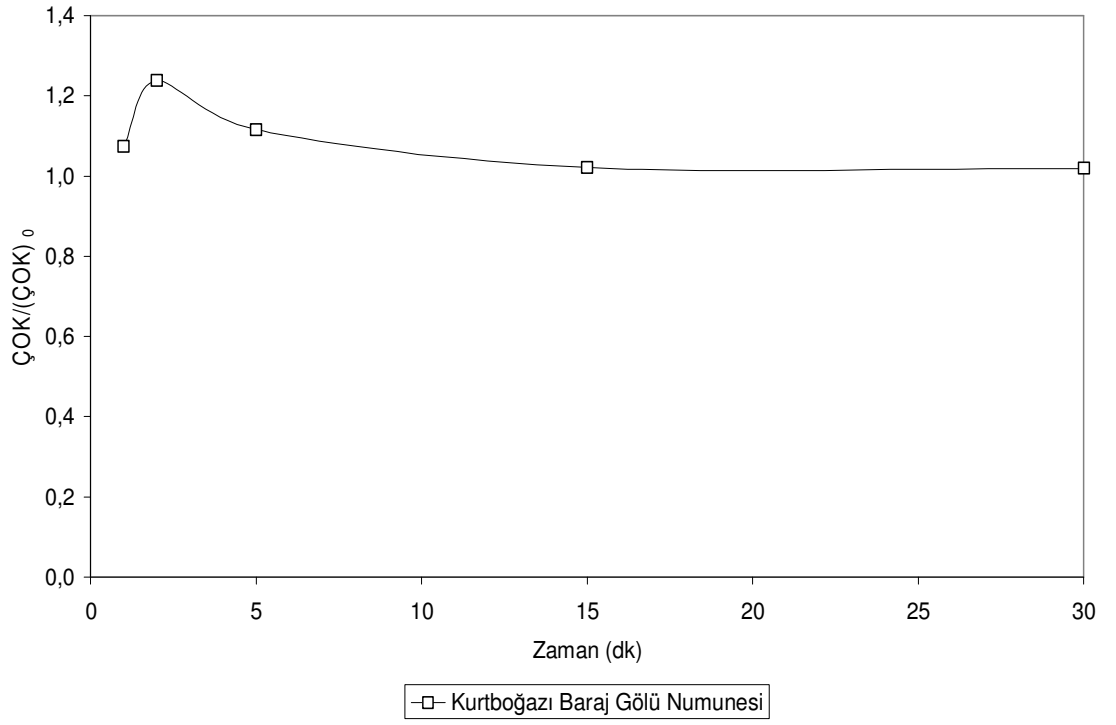
Şekil 4.12. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) Kurtboğazı baraj gölü numunesinin ultrasonik enerjiye bağlı UV₂₅₄ absorbans değerleri

Çıkış ve giriş UV₂₅₄ absorbans değerlerinin birbirine oranı şekil 4.13’te incelenmiştir. Farklı sürelerde(1 dk, 2 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk) uygulanan sonikasyon işlemi sonucu UV₂₅₄ absorbans değerleri oranı 1’den büyük olduğu için çıkış absorbans değerlerinin büyük olduğunu yani ultrason uygulaması sonucu UV₂₅₄ absorbans değerlerindeki doğrusal artış olduğunu göstermektedir.

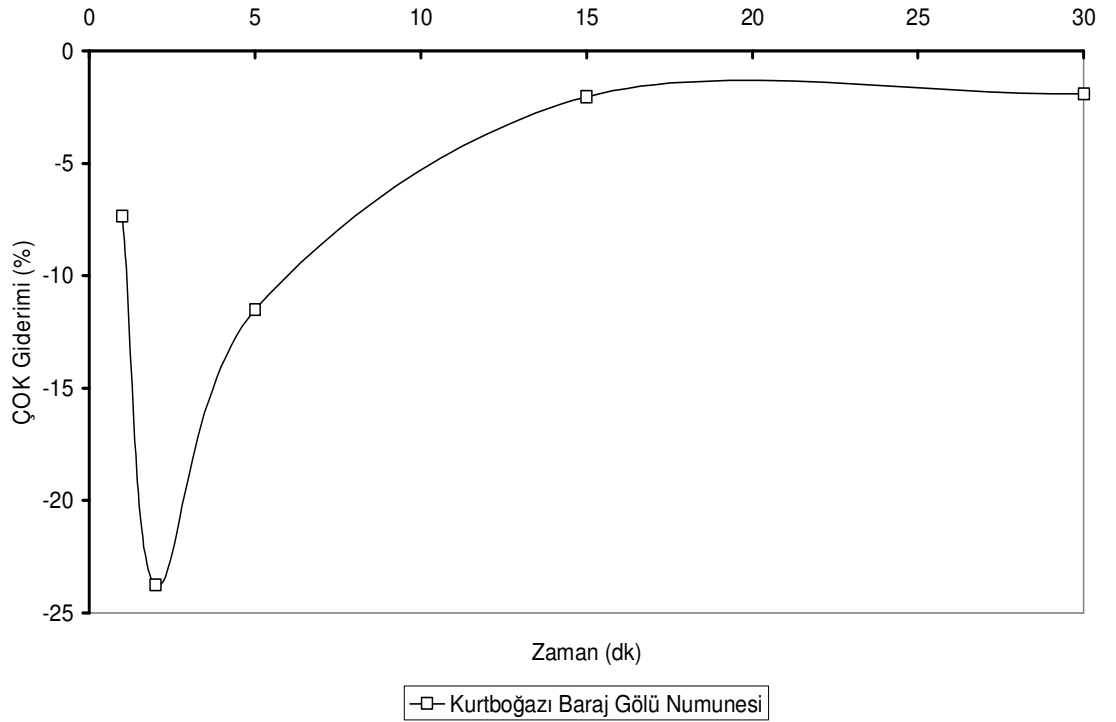


Şekil 4.13. 25 W/cm² ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin giriş ve çıkış UV₂₅₄ absorbans değişim oranları

Doğal su numunesinin sonikasyon süresine bağlı ÇOK gideriminin (%) değişim grafiği ve farklı sürelerde 25 W/cm² ultrasonik şiddet uygulanan numunelerin giriş ve çıkış ÇOK oranlarının zamana göre grafikleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de incelenmiştir. Elde edilen bu veriler 25 W/cm² ultrasonik şiddet değerinden elde edilen verileri göstermektedir. ÇOK’un çıkış konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranının 1’den büyük olması, giderimin negatif bölgede olması açık bir şekilde ÇOK konsantrasyonunun arttığını göstermektedir.

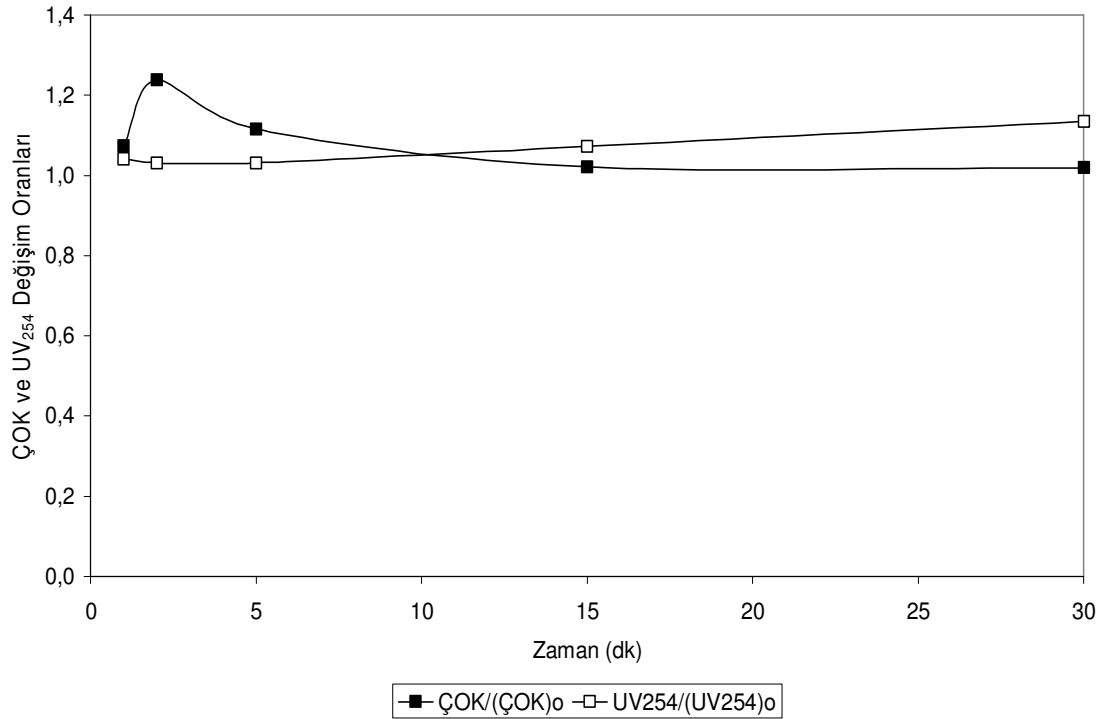


Şekil 4.14. Farklı sürelerde 25 W/cm^2 Ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin çıkış ve giriş ÇOK konsantrasyon değişim oranları



Şekil 4.15. 25 W/cm^2 Ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin ÇOK gideriminin zamana göre değişimi

ÇOK'un 2. dakikaya kadar en yüksek pikine ulaşmış ve sonra 30. dakikaya kadar azaldığı kaydedilmiştir (Şekil 4.15.). Fakat sonuç olarak giriş ÇOK konsantrasyonuna göre artış görülmektedir (Şekil 4.14.). Giriş ve çıkış UV₂₅₄ absorban değerleri ile ÇOK konsantrasyon değerleri uygulanan farklı sürelerle (1, 2, 5, 15, 30dk) Şekil 4.16'deki gibi incelenecek olursa; UV₂₅₄ absorban değeri azaldıkça ÇOK konsantrasyonunda azalma, UV₂₅₄ absorban değeri arttıkça ÇOK konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir.

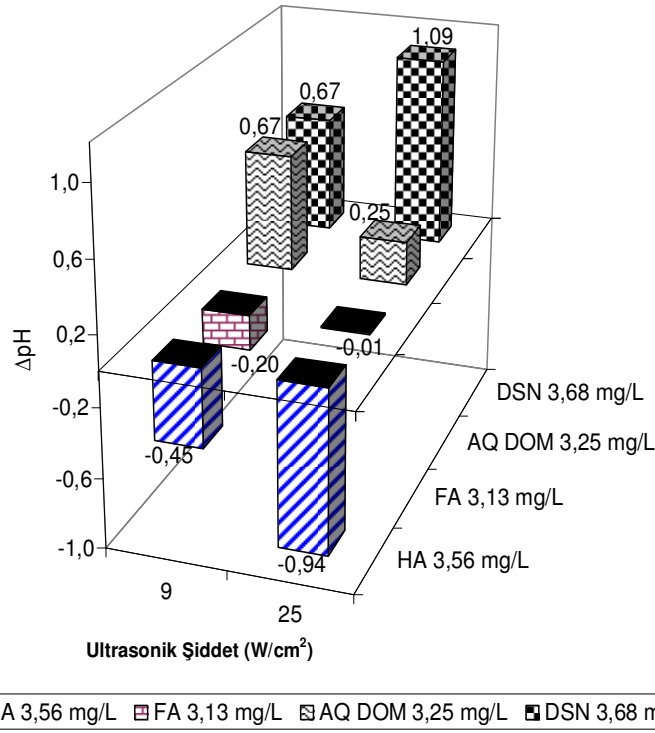


Şekil 4.16. Farklı sürelerde 25 W/cm² ultrasonik şiddette sonikasyona tabi tutulan doğal su numunesinin çıkış ve giriş ÇOK konsantrasyon değerlerinin oranı ile UV₂₅₄ absorban çıkış ve giriş değerlerinin oran grafiği

4.3. Model Çözeltilerin ve Doğal Su Numunesinin Parametrelerinin Karşılaştırılması

Yapılan deneyler sonucunda bu bölümde doğal su numunesinin ÇOK konsantrasyonuna yakın olan model çözeltilere ve doğal su numunesine ultrason uygulaması sonucu meydana gelen değişimler incelenecek ve karşılaştırılacaktır.

Bu bölümdeki karşılaştırmalar esnasında daha önceki yapılan incelemeler gibi tespit edilen optimum 30dk'lık ultrason sonrasındaki veriler kullanılmıştır. Kıyaslama açısından bütün numunelere uygulanan 9 W/cm² ve 25 W/cm²'lik ultrasonik şiddetler esas alınmıştır.



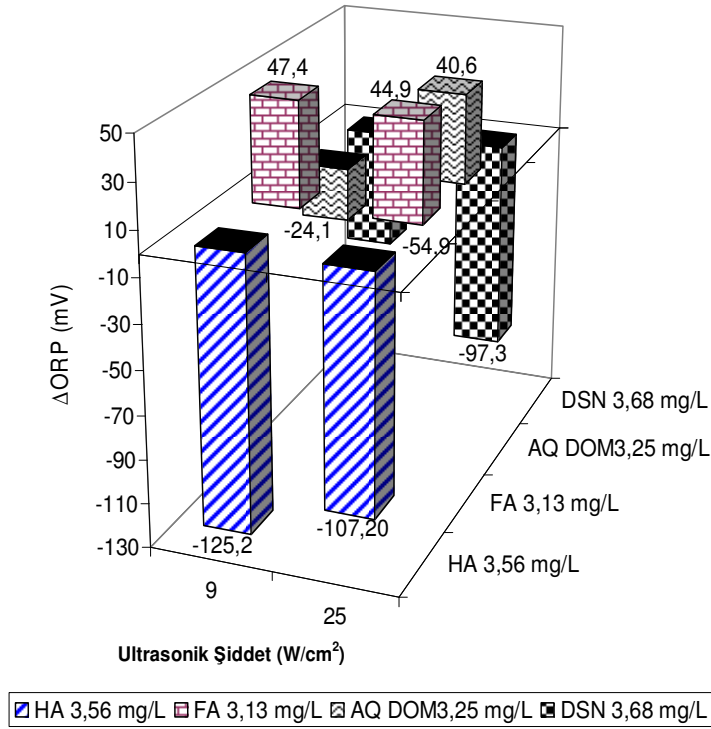
Şekil 4.17. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak pH parametresindeki değişimler

Farklı ultrasonik şiddetteki pH değişimleri incelendiğinde en fazla artış (1.09) DSN'de, en fazla azalma (-0.94) HA model çözeltisinde görülmektedir (Şekil 4.17.). Numunelerdeki tutarsız davranışlar içerisindeki DOM yapısındaki değişimden kaynaklanmamaktadır. Ultrason uygulaması sonucu meydana gelen aşırı koşullar sebebiyle (yüksek basınç ve yüksek sıcaklık) gerçekleşen reaksiyonlar sonucu iyonlaşma eğilimlerine göre numune pH'larında değişimler gözlemlenmiştir.

Aynı şekilde benzer konsantrasyonların 30 dakikalık ultrason uygulanması sonrası ultrasonik şiddete bağlı ORP değişimleri şekil 4.18'da belirtilmiştir. Şekil 4.18 incelendiğinde ORP değerlerinde değişimin konsantrasyon miktarından bağımsız tutarsız bir şekilde artış ve azalma eğilimi göstermektedir. En fazla değişim miktarı

(-125.2 mV) 9 W/cm² ultrasonik şiddet uygulanan HA çözeltisinde meydana gelmiştir.

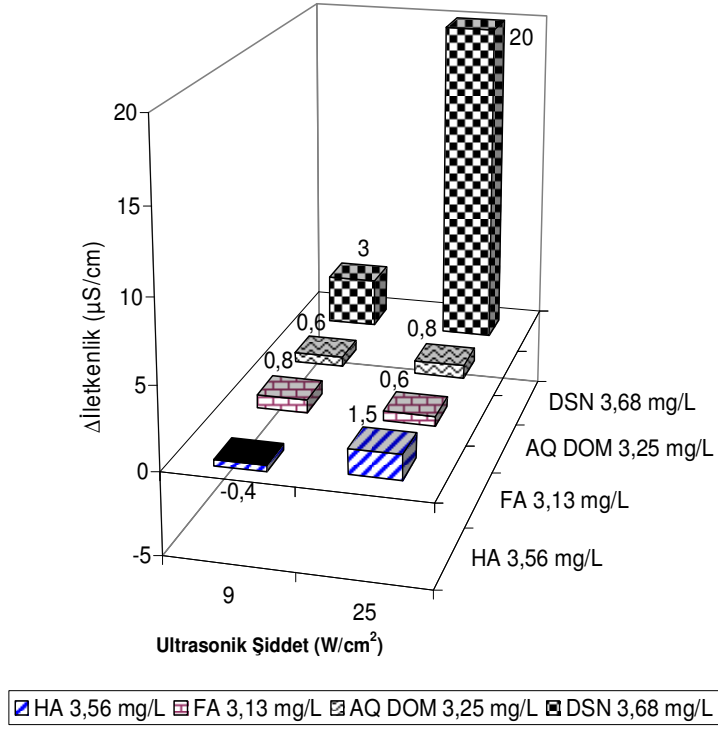
Ultrason uygulaması sonrasında meydana gelen elektron transferleri sonucu ORP değişimleri meydana gelmektedir. Fakat yapılan çalışma kapsamında oluşan önemsiz değişimler hem model çözeltiler hem de DSN içerisindeki radikal türler ve hümik asidin reaktif fonksiyonlu grupları arasında elektron transferlerinin olmadığını göstermektedir. Bu sebeple meydana gelen küçük değişimler kayda değer oranda elektron transferinin gerçekleşmediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.18. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak ORP parametresindeki değişimler

Model çözeltiler bölümünde belirtildiği gibi iletkenlik parametresinde ki düşüşler dikkate alınmamıştır. Diğer veriler incelenecek olursa en fazla artış 25 W/cm² ultrasonik şiddette DSN’nde meydana gelmektedir (Şekil 4.19.). Diğer model çözeltilerin 9 W/cm² ve 25 W/cm²’lik ultrasonik şiddet sonrası iletkenlik parametresindeki değişimleri birbirine yakın olmasına rağmen DSN’nde 25 W/cm²’lik ultrasonik şiddette aşırı miktarda artış gözlenmiştir. Bu artış DSN

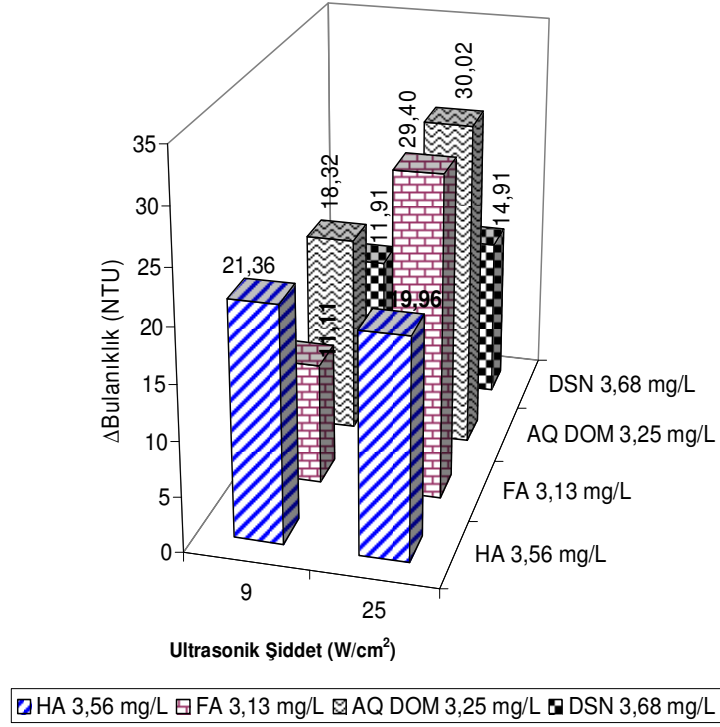
içerisindeki yüksek molekül ağırlıklı molekül bağlarının model çözeltilere göre daha zayıf olduğu fikrine varılabilir. Böylece DSN'ndeki yüksek ağırlıklı moleküller 25 W/cm² ultrasonik şiddete dayanamayıp daha kolay kırılarak iyonlaşma eğilimine girdiği sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 4.19. Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak iletkenlik parametresindeki değişimler

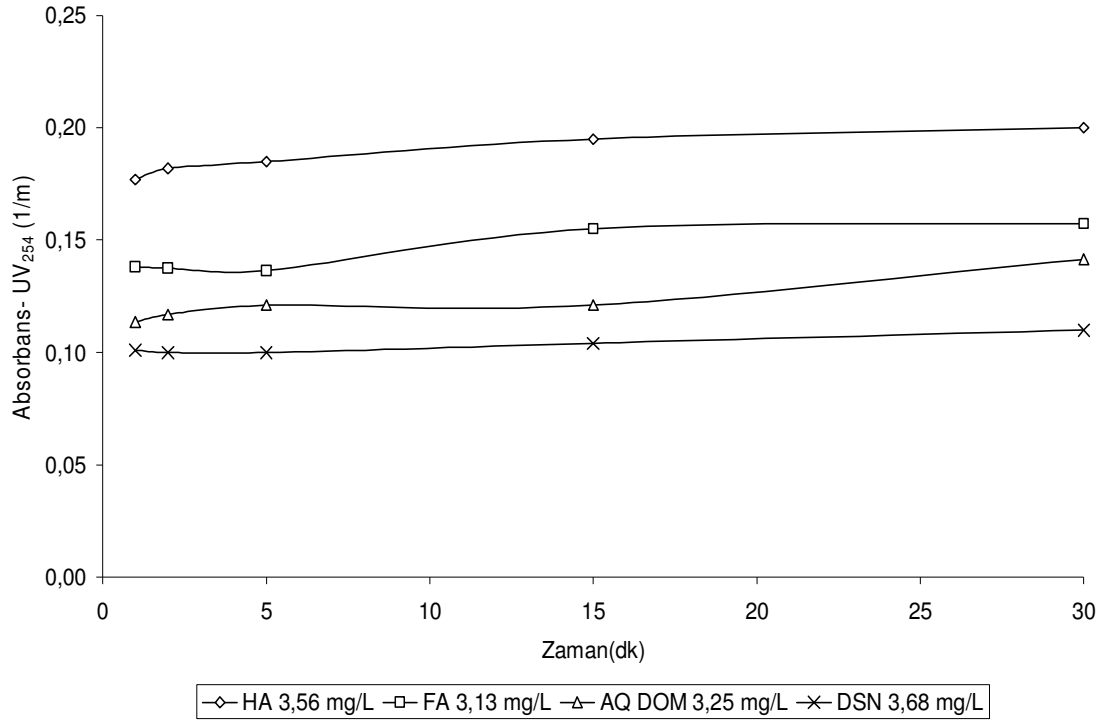
Ultrason uygulaması sırasında kavitasyon koşullarının meydana geldiğini daha önceki bölümlerde değinilmiştir. Bu esnada oluşan kabarcık patlamalarının fiziksel etkisi sonucu içerisinde bulunan yüksek molekül ağırlıklı grupların kırılmasıyla bulanıklık oluşmaktadır. Bu bağlamda şekil 4.20 incelenecek olursa en fazla bulanıklık değeri AQ DOM model çözeltisinin 3,25 mg/L konsantrasyonuna uygulanan 25 W/cm²'lik ultrasonik şiddette görülmektedir. Model çözeltilerdeki bulanıklık miktarının DSN'e göre fazla olması sebebi şu şekilde açıklanabilir; hazırlanan model çözeltiler her ne kadar gözle görülemeyecek kadar iyi çözünseler de çözelti içerisinde askıda katıların parçalanması sonucu meydana gelmiş olabilir.

Bu durumda model çözeltilerde daha fazla bulanıklık artışına neden olduğu kanısına varılabilir.



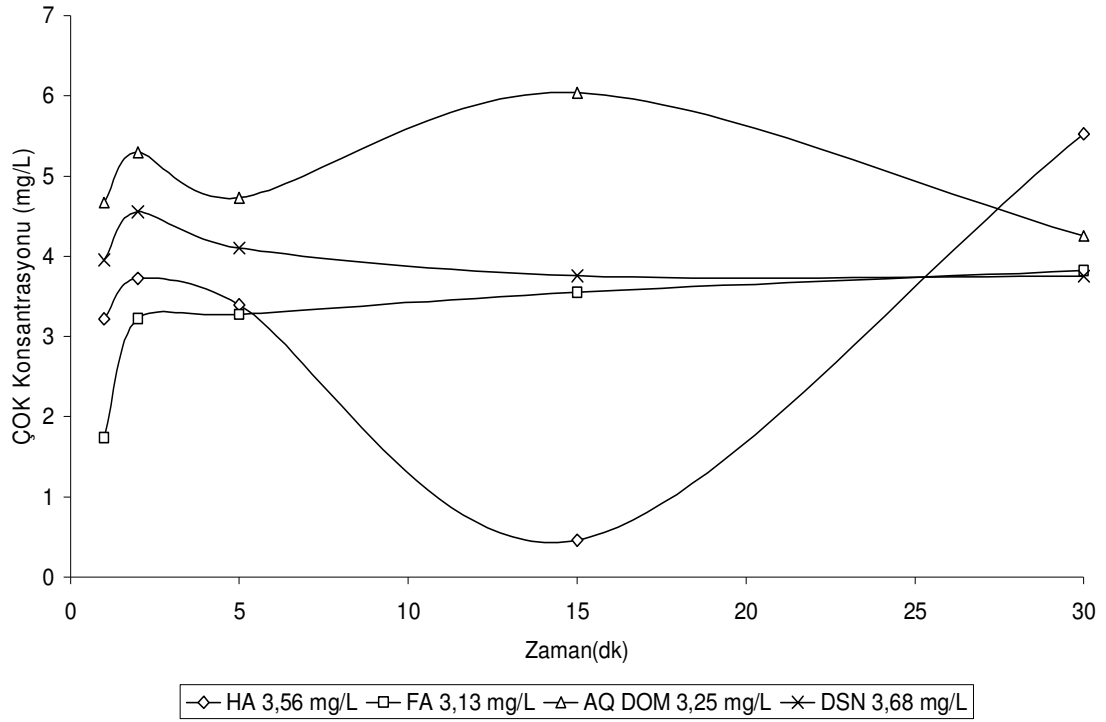
Şekil 4.20 Sonikasyon işlemi sonunda (30 dk) farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonu ve ultrasonik şiddete bağlı olarak bulanıklık parametresindeki değişimler

DOM konsantrasyonunun belirlenmesinde temsili parametre olarak kullanılan 254 nm'deki UV absorbansı bu bölümde de benzer ÇOK konsantrasyonlarındaki numuneler için karşılaştırılmıştır (Şekil 4.21.).elde edilen bu veriler iki analizlerin ortalaması sonucu elde edilmiştir. Aşağıdaki şekil 4.21 incelendiğinde doğrusal olarak en fazla artış HA 3.56 mg/L'lik numunede gerçekleşmiştir. En az absorbans değeri ise DSN'de görülmektedir. UV₂₅₄ absorbans değerinde ki bu tutarlı ve tutarsız artışlar literatürde belirtildiği gibi daha önceki bölümlerde değinilen birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 4.21. 25 W/cm² ultrasonik şiddet uygulanan farklı numunelerin benzer ÇOK konsantrasyonlarındaki UV₂₅₄ absorbans değişimleri

Tez kapsamının temel amacı doğrultusunda benzer ÇOK konsantrasyonundaki farklı numunelerin zamana göre değişim grafiği şekil 4.22’te verilmiştir. ÇOK değerleri üçlü analizlerin ortalaması sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.22. Benzer ÇOK konsantrasyonlarındaki farklı numunelerin 25 W/cm^2 ultrasonik şiddet uygulaması sonrası ÇOK konsantrasyonundaki değişimleri

Literatürlerde elde edilen yüksek ÇOK giderim verilerine rağmen yapılan bu tez kapsamında ÇOK giderimi elde edilememiştir. Tam aksine tutarsız bir şekilde artışlar gözlenmiştir (Şekil 4.22.). Yapılan tüm bu incelemeler sonucu elde edilen ÇOK konsantrasyonundaki artış verileri DOM yapısındaki aromatik kırılması sonucu organik maddelerin suya salınımı tezini kuvvetlendirmektedir.

5. SONUÇ

Yüksek DOM seviyeleri, içme sularının arıtımında yüksek koagülant ihtiyacına, yüksek DYÜ konsantrasyonlarına, tat koku problemlerine, dağıtım elemanlarında mekanik problemlerin oluşmasına ve mikrobiyal büyümenin meydana gelmesine neden olabilir. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ile insan sağlığı açısından zararlı DYÜ'nin oluşmasına sebep olan DOM'un ultrason ile giderimi incelenmiştir. Gerçekleştirilen ön denemeler sonucu 3 farklı konsantrasyona sahip HA, FA ve AQ DOM model çözeltileri hazırlanmıştır. Bu model çözeltileri ile karşılaştırma yapmak amacıyla yönelik olarak Kurtboğazı baraj gölünden doğal su numuneleri alınmıştır. Deneysel kapsam dahilinde tespit edilen parametreler ultrason uygulaması öncesinde ve sonrasında ölçülerek, tüm su numunelerinde karakteristik testler gerçekleştirilmiştir.

DOM konsantrasyonunun belirlenmesinde öncü parametrelerden biri olan UV_{254} absorbans değeri ultrason uygulaması sonucu bütün su numunelerinde artmıştır. Tüm veriler incelendiğinde sadece AQ DOM'un farklı konsantrasyonlarında en fazla UV_{254} absorbans artışı 3,25 mg/L ÇOK konsantrasyonunda tespit edilmiştir. Diğer tüm model çözeltilerde en yüksek absorbans değeri, en büyük ÇOK konsantrasyonuna sahip numunelerde, en uzun sürede ve en yüksek ultrasonik şiddet uygulamalarında 0.244 1/m ile 0.387 1/m arasında kaydedilmiştir. Benzer konsantrasyonlardaki numunelere bakıldığında en yüksek absorbans değeri 0.20 1/m olarak doğal su numunesinde ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.

Her üç model çözelti ve doğal su numunesinde, ultrason uygulaması sonrası ÇOK konsantrasyonu değerlerinde genel olarak artışlar gözlenmiştir. Bu durum literatürdeki yapılan çalışmalara göre beklenmeyen bir durumdur. Kısıtlı da olsa, yapılan literatür çalışmalarında ultrason uygulaması sonucu tutarlı olarak % 24.5 ile % 34.9 ÇOK giderim sonuçları rapor edilmiştir. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde ise ultrason sonucu giderim verimleri % 4.6 ile % 87 arasında değişmekte olup, en yüksek ÇOK giderimi 3.1mg/L HA model çözeltisinde 15 dakika ultrason uygulandıktan sonra %87 oranında elde edilmiştir. Bu sonuç, tekrarlanan testler

neticesinde ölçülmekle birlikte, aynı konsantrasyona sahip farklı DOM model çözeltileri ve doğal su numunesinde benzer giderim verimleri elde edilememiştir. Aksine ÇOK konsantrasyonlarında doğrusal ve doğrusal olmayan artışlar gözlenmiştir. Toplam 30 dakika uygulanan 25 W/cm^2 şiddet uygulanan benzer ÇOK konsantrasyonundaki tüm numuneler incelendiğinde en az ÇOK konsantrasyon artışı doğal su numunesinde 0.07 mg/L olarak ölçülmüştür

Sonuç olarak elde edilen veriler, ultrasonik radyasyon uygulamasının DOM gideriminde tek başına etkili olmadığını göstermiştir. Bu nedenle konu ile ilgili ileride gerçekleştirilecek çalışmalarda, ultrasonik radyasyonla birlikte farklı ileri oksidasyon prosesleri “hibrit uygulamalar” şekline test edilerek, DOM giderimindeki etkileri incelenebilir. Bu bağlamda tezin çevre mühendisliği alanında gerçekleştirilecek DOM giderim teknolojileri araştırma çalışmalarına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Adeyemi, Y.G., 2001. Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Industry&Engineering Chemistry Research*, 40, 4681-4715
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., 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*, (Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy P., eds), John Wiley & Sons, pp. 1-9, New York, NY.
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Thorn, K. A., Thurman, E. M., 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resin, *Organic Geochemistry*, 18(4), 567-573.
- Aiken, G., Leenheer, J., 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter, *Chemistry and Ecology*, 8, 135-151.
- Aiken, G., Cotsaris, E., 1995. Soil and hydrology: their effect on NOM, *Journal Of AWWA*, 87(1), 36-45.
- Amy, G. L., 1993. Using NOM characterization for the evaluation of treatment, Proc. of NOM Workshop sponsored by Lyonnaise des Eaux-Dumez and AWWA Research Foundation, Chamonix, France.
- Amy, G. L., Thompson, J. M., Tan, L., Davis, M. K., Krasner, S. W., 1990. Evaluation of THM precursor contributions from agricultural drains. *Journal Of AWWA*, 82(1), 57-64.
- Amy, G. L., Chadik, P. A., Chowdhury, Z., 1987b. Developing models for predicting THM formation potentials and kinetics. *Journal of AWWA*, 79, 89-97.
- Ateş, N., 1999. Konya İçme Suyu Arıtımında Trihalometan Oluşma Potansiyeli, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 105s.
- Becher, G., Ovrum, N. M., Christman, R. F., 1992. Novel chlorination by-products of aquatic humic substances. *The Science of the Total Environment*, 117/118, 509-520.
- Bellar T. A., Lichtenberg J. J., Kroner R. C., 1974. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, *Journal of AWWA*, 66, 703-706.
- Bezbarua, B., Reckhow, D. A., 1997. Modeling ozone consumption by natural organic matter. *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Atlanta, GA.
- Bloom, P. R., Leenheer, J. A., 1989. Vibrational, electronic and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: *Humic*

- Substances II: In Search of Structure, (Michael, H. B., MacCarthy, P., Malcolm, R. L., Swift, R. S., eds.) John Wiley & Sons, pp.409-446, , New York, NY.
- Christman, R. F., Johnson, J. D., Pfaender, F. K., Norwood, D. L., Webb, M. R., 1980. Chemical identification of aquatic humic chlorination products. In: Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects, (Jolley R. L., et al.) Lewis Publishers, Vol:3, pp. 75-83, Chelsea, MI.
- Chemat, F., Teunissen, P. G. M., Chemat, S., Bartels, P. V., 2001. Sono-oxidation treatment of humic substances in drinking water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 247-250.
- Chin, Y. P., Aiken, G., O'Loughlin, E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology*, 28(11), 1853-1858.
- Chu, C.P., Chang, B.V., Liao, G.S., Jean, D.S., Lee, D.J., 2001. Observations on change in ultrasonically treated waste-activated sludge, *Water Research* 35 (4) 1038–1046.
- Civelekoğlu, G., Yiğit, N.Ö., Kitis M., Nickel K., Neis U., 2007. Su ve Atıksu Arıtımında Ultrason Teknolojisi Uygulamaları.
- Cognet, L., Courtois, Y., Mallevalle, J., 1986. Mutagenic activity of disinfection by-products. *Environmental Health Perspectives*, 69, 165-175.
- Croue, J. P., Labouyrie-Rouillier, L., Violleau, D., Lefebvre, E., Legube, B., 1996. Isolation and characterization of natural organic matter from surface water: comparison of resin adsorption and membrane filtration isolation procedures, *Proceedings of IHSS Natural Organic Matter Workshop: Influence of NOM Characteristics on Drinking Water Treatment and Quality*, Poitiers, France.
- Croue, J-P., Korshin, G. V., Leenheer, J., Benjamin, M. M., 2000b. Isolation, fractionation and characterization of natural organic matter in drinking water. AWWA Research Foundation, Denver, CO.
- Croue, J-P., Violleau, D., Labouyrie, L., 2000a. Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydrophilic natural organic matter fractions: a comparison between a low and high-humic water. In: *Natural Organic Matter and Disinfection by-Products: Characterization and Control in Drinking Water*, (Barrett, S. E., Krasner, S. W., Amy, G. L., eds.) American Chemical Society, pp. 139-153, Washington, DC.
- Crozes, G., White, P., Marshall, M., 1995. Enhanced Coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs, *Journal of the American Water Works Association* 87 (1), 78-89.

- Davis, J.A., 1980. Adsorption of natural organic matter from fresh water environments by aluminum oxide, In: Contaminations and Sediments (Baker, R.A., eds.) Ann Arbor Science, vol. 2, pp. 279–304, Ann Arbor, MI.
- De Laat, J., Merlet, N., Dore, M., 1982. Chlorination of organic compounds: chlorine demand and reactivity in relationship to the trihalomethane formation. *Water Research*, (16)10, 1437-1450.
- De Leer, E. W. B., Sinninghe, D. J. S., Erkelens, C., De Galan, L., 1985. Identification of intermediates leading to chloroform and C4 diacids in the chlorination of humic Acid. *Environmental Science and Technology*, 19, 512-522.
- Della Rocca, C., Belgiorno, V., Meriç, S., 2005. Cottonsupported heterotrophic denitrification of nitrate rich drinking water with a sand filtration post-treatment. *Water SA*, 31(2) 229–236.
- Doktycz, S. J., Suslick, K. S., 1990. Interparticle collisions driven by ultrasound, *Science*, 247, 1067-1069.
- Eberle, S. H., Beuerstein, W., 1979. On the pK spectrum of humic acid from natural waters, *Naturwissenschaften*, 66, 572-573.
- Edzwald, J. K., Van Benschoten, J. E., 1990. Aluminum coagulation of natural organic matter. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment*, eds., H. H. Hahn and R. Klute, Springer-Verlag, Berlin.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C., Wattier, K. L., 1985. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *Journal of AWWA*, 77(4), 122-132.
- EECD (European Economic Community Directive), 1997. Amended proposal for a council directive concerning the quality of water intended for human consumption-common position, In: *Proceedings of the Council of the European Union*, Directive 80/778/EEC, Com (97) 228 final 95/0010 SYN, Brussels.
- Eikebrokk B., 1999. Coagulation-direct filtration of soft, low alkalinity humic waters. *Water Science Technology*, 9, 40, 55–62.
- Ercümen, Y., 2006. Ultrasonic destruction of trihalomethanes: Optimization of system parameters. *Boğaziçi Üniversitesi, Doktora Tezi*, 138s, İstanbul.
- Flint, E. B., Suslick, K. S., 1991. The Temperature of Cavitation, *Science*, 253, 1397.
- Frimmel, F. H., 1998. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, 201-216.

- Frimmel, F. H., Abbt-Braun, G., 1989. Comparison of aquatic humic substances of different origin, In: Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment, (Allard, B., Boren, H., Grimvall, A., eds.) Vol:33 of Lecture Notes in Earth Sciences, pp.37-46.
- Gaffney, J. S., Marley, N. A., 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. (Gaffney, J. S., Marley, N. A., Clark, S. B., eds.) ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, pp. 2-16, Washington, DC.
- Galapate, R. P., Baes, A. U., Ito K., Iwase, K., Okada, M., 1999. Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters. Water Research, 33(11), 2555-2560.
- Gjessing, E. T., 1976. Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Glaze, W. H., Andelman, J. B., Bull, R. J., Conolly, R. B., Hertz, C. D., Hood, R. D., Pegram, R. A., 1993b. Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs. Journal of AWWA, 85(3), 53-56.
- Gogate, P. R., Pandit, A. B., 2004. "A review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I : Oxidation Technologies at ambient conditions", Advances in Environmental Research, 8, 501-551.
- Gramss, G., Ziegenhagen, D., Sorge, S., 1999. Degradation of soil humic extract by wood- and soil-associated fungi, Microbial Ecology, 37 140–151.
- Gregor, J.E., Nokes, C.J., Fenton, E., 1997. Optimising Natural Organic Matter Removal From Low Turbidity Waters By Controlled pH Adjustment of Aluminium Coagulation. Water Research, 31, 12, 2949-2958.
- Gutierrez, M.; Henglein, A., Ibanez, F. J., 1991. Sonochemical Formation of Gold Particles in Aqueous Solution, Physical Chemistry, 95, 6044-6047.
- Güsel, Ş., 2008. Doğal Organik Maddeler. [http:// www.gidacilar.net/dogal-organik-maddeler-t728.html](http://www.gidacilar.net/dogal-organik-maddeler-t728.html). Erişim Tarihi: 01.05.2009
- Güzel, H., 2009. İnternet sitesi.<http://www.turkeyarena.com/turkeyarena/fizik/17129-ultrases-etkileri-ve-kullanim-alanlari.html>. Erişim tarihi: 29.04.2009
- Halliday, D., Resnick, R., 1992. "Fizigin Temelleri-1", (Çeviren: Prof. Dr. Cengiz Yalçın), Arkadaş Kitabevi, 3 baskı, 368-369.

- Hana, J. V., Johnson, W. D., Quezada, R. A., Wilson, M. A., Xiao-Qiao, L., 1991. Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination. *Environmental Science and Technology*, 25(6), 1160-1164.
- Harman, B. İ., 2006. Mıx ® Reçinesi İle İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 81s, Isparta.
- Harrington, G. W., Bruchet, A., Rybacki, D., Singer, P.C., 1996. Characterization of natural organic matter and its reactivity with chlorine. In: *Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control*. (Minear, R. A. and Amy, G. L., eds.) Lewis Publishers, pp. 138-158, FL.
- Hautala, K., Peuravuori, J., Pihlaja K., 2000. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analysis. *Water Research*, 34(1), 246-258.
- Hayes, M. H. B., MacCarthy, P., Malcolm, R. L., Swift, R. S., 1989. Structures of humic substances: the emergence of forms, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*. (Michael, H. B., MacCarthy, P., Malcolm, R. L., Swift, R. S., eds.) John Wiley & Sons, pp.689-733, New York.
- Hem L.J., Efraimsen H., 2001. Assimilable organic carbon in molecular weightfractions of natural organic matter, *Water Research*, 4, (35), 1106–1110.
- Holmbom, B., 1989. Mutagenic compounds from chlorination of humic substances. In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*. (Allard, B., Boren, H., and Grimvall, A., eds.) Springer-Verlag, Berlin.
- Hongve, D., Akesson, G., 1996. Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units. *Water Research*, 30(11), 2771-2775.
- Huang, W-J., Yeh, H-H., 1999. Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon, *Water Research*, 33(1), 65-72.
- Hua, I., Hochemer, R. H., Hoffmann, M. R. J., 1995. Sonolytic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate: The Role of Supercritical, *Water Physical Chemistry*, 99, 2335-2342.
- Hua, I., Thompson, J.E., 2000. Inactivation of *Escherichia coli* by sonication at discrete ultrasonic frequencies. *Wat. Res.*, 34(15) 3888–3893.
- Huffman, D.E., Slifko, T.R., Salisbury, K., Rose, J.B., 2000. Inactivation of bacteria, virus and crypto-sporidium by a point-of-use device using pulsed broad spectrum white light. *Water Research*, 34(9) 2491–2498.
- Huffman, E. W. D. Jr., Stuber, H. A., 1985. Analytical methodology for elemental analysis of humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. (Aiken, G. R.,

McKnight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P., eds.) John Wiley & Sons, pp. 433-455, New York.

International Humic Substances Society (IHSS), 2008. <http://www.ihss.gatech.edu/elements.html>. İnternet sitesi. Erişim Tarihi: 07.05.2010.

Ishiwatari, R., 1969. Soil Science Technology, 107, 53-57.

Jacangelo, J. G., DeMarco, J., Owen, D. M., Randtke, S. J., 1995. Selected Processes for Removing NOM: an overview, Journal of the American Water Works Association, 87 (1), 64-77.

Johnson, J. D., Christman, R. F., Norwood, D. L., Millington, D. S., 1982. Reaction products of aquatic humic substances with chlorine. Environmental Health Perspectives, 46, 63-71.

Joyce, E., Phull S. S., Lorimer, J. P., Mason, T. J., 2003. The development and evaluation of ultrasound for the treatment of bacterial suspensions. A study of frequency, power and sonication time on cultured Bacillus species. Ultrasonic Sonochem., 10(6) 315–318.

Karanfil, T. K., Kilduff, J. E., Schlautman, M. A., Weber, W. J., 1996. Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon: 1. Influence of molecular properties under anoxic solution conditions. Environmental Science and Technology, (30)7, 2187-2194.

Kitiş, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E., Wigton, A., 2001a. The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance. Water Science and Technology, 43(2), 9-16.

Kitiş, M., 2001b. Probing chlorine reactivity of DOM for DBP formation: Relations with SUVA and development of the DBP reactivity profile, Ph.D.Dissertation, Clemson University, Clemson, ABD.

Kitiş, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E., 2001c. The Disinfection By-product (DBP) Reactivity Profiles. Proc. of Water Quality Technology Conference, American Water Works Association, November 11-15, Nashville, Tennessee, USA.

Kitiş, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E., 2001d. The Disinfection By-product (DBP) Reactivity Profiles, Proc. of Water Quality Technology Conference, American Water Works Association, November 11-15, Nashville, Tennessee, USA.

Kitiş, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E., Wigton, A., 2000. Probing the reactivity of natural organic matter to disinfection by-product formation using different

separation processes. Proc. of the American Water Works Association Annual Conference, June 11-15, Denver, CO, USA.

- Koparal, A. S., Yıldız, Ş. Y., Keskinler, B., Demircioğlu, N., 2008. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 59, 175-182.
- Korshin, G. V., Benjamin, M. M., Sletten, R S., 1997. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination, *Water Research*, 31(7), 1643-1650.
- Krasner, S.W., Amy, G., 1995. Jar-test evaluations of enhanced coagulation, *Journal of American Water Works Association*, 87, 93-107.
- Krasner, S. W., Croue, J. P., Buffle, J., Perdue, E. M., 1996. Three approaches for characterizing NOM, *Journal of AWWA*, 88(6), 66-79.
- Kronberg, L., Holmbom B., Reunanen, M., Tikkanen, L., 1988. Identification and quantification of the Ames mutagenic compound 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone and of its geometric isomer (E)-2-chloro-3-(dichloromethyl)-4-oxobutenoic acid in chlorine-treated humic water and drinking water extracts. *Environmental Science and Technology*, 22(9), 1097-1103.
- Kuttruff, H., 1991. *Ultrasonic Fundamentals and Applications*, Elsevier Science, Oxford.
- Langvik, V., Hormi, O., Kronberg, L., Tikkanen, L., Holmbom, B., 1991. Formation of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX) and mutagenic activity by chlorination of phenolic compounds. In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*. (Allard, B., Boren, H., and Grimvall, A., eds.) Springer-Verlag, pp. 459-465, Berlin.
- Larson, R. A., Weber, E. J., 1994. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Lawrence J., 1980. Semi-quantitative determination of fulvic acid, tannin and lignin in natural waters. *Water Research*, 14(4), 373-377.
- Leighton, T.G., 1995. Bubble population phenomena in acoustic cavitation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2(S), 123–126.
- Ley, S.V., Low, C. M. R., 1989. "Ultrasound in Synthesis", Springer-Verlag, Berlin
- Li, C-W., Benjamin, M. M., Korshin, G. V., 2000. Use of UV spectroscopy to characterize the reaction between NOM and free chlorine. *Environmental Science and Technology*, 34(12), 2570-2575.

- Li, J.W., Yu, Z.B., Gao, M., Cai, X., Chao, F., 1996. Effect of ultraviolet irradiation on the characteristics and trihalomethanes formation potential of humic acid, *Water Research*, 30(2) 347–350.
- MacCarthy, P., Suffet, I. H., 1989. Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants, In: *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. (Suffet, I. H., MacCarthy, P., eds.) American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series 219*, pp. xvii-xxx, Washington DC.
- MacCarthy, P., Rice, J. A., 1985. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. (Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P., eds.) John Wiley & Sons, pp. 527-559, New York.
- Makino, K., Mossoba, M. M., Riesz, P. J., 1982. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals (·OH and ·H) by spin trapping, *American Chemical Society*, 104, 3537-3539.
- Malcolm, R. L., 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds.
- Malcolm, R. L., 1990. Variations between humic substances isolated from soils, stream waters, and groundwaters as revealed by ¹³C-NMR spectroscopy, In: *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*. (MacCarthy, P., Clapp, C. E., Malcolm, R. L., Bloom, P. R., eds.) American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, pp. 12-35, New York.
- 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*. (Allard, B., Boren, H., Grimvall, A., eds.) Springer-Verlag, pp. 9-36, Berlin.
- Malcolm, R. L., MacCarthy, P., 1992. Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water, *Environment International*, 18, 597-607.
- Mason, T.J., Lorimer, J.P., 2002. *Applied Sonochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBN 3-527-30205-0.
- Mason, T.J., Joyce, E., Phull, S.S., Lorimer, J.P., 2003. Potential uses of ultrasound in the biological decontamination of water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 10(6), 319–323.

- McCarty, P. L., Aieta, E. M., 1984. Chemical indicators and surrogate parameters in water treatment. *Journal of AWWA*, 76(10), 98-106.
- McGuire, M.J., Meadow, R.G., 1988. AWWARF trihalomethane survey. *Journal of American Water Works Association* 80, 1, 61.
- McKnight, D. M., Klein, J., Wissmar, R. C., 1985. Changes in the organic material in lakes in the blast zone of Mt. St. Helens, Washington, U.S. *Geological Survey Circular*, 850.
- McKnight, D. M., Aiken, G. R., 1998. Sources and age of aquatic humus, In: *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*. (Hessen, D. O. and Tranvik, L. J., eds.) *Ecological Studies*, 133, pp. 9-39, Springer-Verlag, Berlin.
- Meier, J. R., Ringhand, H. P., Coleman, W. E., Schenck, K. M., Munch, J. W., Streicher, R. P., Kaylor, W. H., Kopfler, F. C., 1986. Mutagenic by-products from chlorination of humic acid. *Environmental Health Perspectives*, 69, 101-107.
- Morris, J. C., 1975. Formation of Halogenated Organics by Chlorination of Water Supplies. EPA 600/1-75-002, Cincinnati, OH.
- 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*. (Perdue, E. M., Gjessing, E. T., eds.) John Wiley & Sons, pp. 315-329, New York, NY.
- Mumcu, A., 2009. İnternet sitesi. <http://www.mumcu.com/html/article.php?sid=381>. Erişim Tarihi: 03.05.2009
- Naddeo, V., Belgiorno, V., Napoli, R. M. A., 2006. Behaviour of natural organic matter during ultrasonic irradiation, *Desalination*, 210(2007) 175-182
- Najm, I. N., Patania, N. L., Jacangelo, J. G., Krasner, S. W., 1994. Evaluating surrogates for disinfection by-products. *Journal of AWWA*, 86(6), 98-106.
- Neis, U., 1999. *Ultrasound in Environmental Engineering I*. TUHH Reports on Sanitary Engineering, 25, ISBN 3-930400-23-5, Hamburg.
- Neis, U., 2000. Ultrasound in water, wastewater and sludge treatment. *Water*21, 4(2): 36-39.
- Neis, U., 2002. *Ultrasound in Environmental Engineering II*. TUHH Reports on Sanitary Engineering, 35, ISBN 3-930400-47-2, Hamburg.

- Neppiras, E. A., Noltingk, B. E., 1950. Cavitation produced by ultrasonics, Proceedings of. Physical Society, B63, 1032-1038.
- Noltingk, B. E., Neppiras, E. A., 1950. Cavitation produced by ultrasonics: Theoretical conditions for the onset of cavitation, Proceedings of. Physical Society, 1950, B63, 674-684.
- Norwood, D. L., Christman, R. F., 1987. Structural characterization of aquatic humic material. 2. phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid. Environmental Science and Technology, 21(8), 791-798.
- Norwood, D. L., Johnson, J. D., Christman, R. F., Millington, D. S., 1983. Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH. Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. (Jolley, R. L., vd., eds.) Ann Arbor Science, Vol:4, pp. 191-200, Ann Arbor, MI.
- Norwood, D. L., Johnson, J. D., Christman, R. F., Hass, J. R., Bobenrieth, M. J., 1980. Reactions of chlorine with selected aromatic models of aquatic humic material. Environmental Science and Technology, 14(2), 187-190.
- Novak, J. M., Mills, G. L., Bertsch, P. M., 1992. Estimating the percent aromatic carbon in soil and aquatic humic substances using ultraviolet absorbance spectroscopy. Journal of Environmental Quality, 21(1), 144-147.
- Nowack, K.O., Cannon, F.S., 1997. Control of Calcium Build in GAC: Effect of Iron Coagulation Carbon 35, 9, 1223-1237.
- Oğur, R., Güler, Ç., 2004. 21. yüzyılda niçin klorlama. TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni, 3, 186-195.
- Owen, D. M., Amy, G. L., Chowdhury, Z. K., Paode, R., McCoy, G., Viscosil, K., 1995. NOM characterization and treatability, Journal of AWWA, (87)1, 46-63.
- Oxenford, J. L., 1996. Disinfection by-products: current practices and future directions, In: Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control, (Minear, R. A. ve Amy, G. L., eds), pp. 3-16, Lewis Publishers, FL.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Analytica Chimica Acta, 337, 133-149.
- Ranville, J. F., Harnish, R. A., McKnight, D. M., 1991. Particulate and colloidal organic material in Pueblo Reservoir, Colorado: Influence of autochthonous source on chemical composition. Inorganic Substances and Sediments in

- Water, Vol:1 Humics and Soils, ed., R. A. Baker, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Rashid, M. A., King L. H. 1969. Molecular weight distribution measurements on humic and fulvic acid fractions from marine clays on the Scotian Shelf, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 33, 147-151.
- Rashid, M. A., 1985. *Geochemistry of Marine Humic Compounds*, Springer-Verlag, New York, NY.
- Ratnaweera, E., Gjessing, O. E., 1999. Influence of physical–chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources. *Water Science Technology*, 9, (40), 89–96.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., 1990. Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations. *Journal of AWWA*, 82(4), 173-180.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., 1985. Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation, In: *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. (Jolley, R. L., vd., eds.) Lewis Publishers, Vol:5, pp. 1229-1257, Chelsea, MI.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., Malcolm, R. L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations. *Environmental Science and Technology*, 24(11), 1655-1664.
- Reinhard, M., Stumm, W., 1980. Kinetics of chlorination of p-xylene in aqueous solution. In: *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*. (Jolley, R. L., vd., eds.) Ann Arbor Science, Vol:3, pp. 209-218, Ann Arbor, MI.
- Riffaldi, R., Schnitzer, M., 1972. Effects of 6 N HCl hydrolysis on the analytical characteristics and chemical structure of humic acids, *Soil Science*, 115, 349-356.
- Rook, J. J. J., 1976. Haloforms in drinking water, *American Water Works Association*, 68, 168-172.
- Rook, J. J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treatment. Examination.*, 23 part 2, 234-243.
- Stabel, H. H., 1977. Gebundene kohlenhydrate als stabile komponenten im schoehsee und in scenedesmus-kulturen, *Arch. Hydrobiol. Supply*, 53, 159-254.
- Schnitzer M., Khan S. U. eds., 1972. *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York, NY.

- Schnitzer, M., Khan, S. U. eds., 1978. *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.
- Seeger, D. R., Moore, L. A., Stevens, A. A., 1985. Formation of acidic trace organic by-products from chlorination of humic acids. In: *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. (Jolley, R. L., vd., eds.) Lewis Publishers, Vol:5, pp. 859-873, Chelsea, MI.
- Senesi, N., Miano, T. M. Eds., 1994. *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Elsevier, Amsterdam, pp. 735–755.
- Serodes, J.B., Rodriguez, M.J., Li, H., Bouchard, C., 2003. Occurrence of THM and HAA in experimental chlorinated waters of the Quebec City Area (Canada), *Chemosphere*, 51, 253-263.
- Singer, P. C., Chang, S. D., 1989. Correlations between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment. *Journal of AWWA*, 81(8), 61-65.
- Singer, P. C., Barry III, J. J., Palen, G. M., Scrivner, A. E., 1981. Trihalomethane formation in North Carolina drinking water. *Journal of AWWA*, 73(8), 392-401.
- Sinha, S., Amy, G. L., Sohn, J., 1997. Reactivity of NOM fractions in forming chlorinated DBPs, *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Atlanta, GA.
- Steinberg, C., Muenster, U., 1985. Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. (Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P., eds.) John Wiley & Sons, pp. 105-145, New York.
- Stevens, A. A., Moore, L. A., Slocum, C. J., Smith, B. L., Seeger, D. R., Ireland, J. C., 1989a. Chlorinated humic acid mixtures, criteria for detection of disinfection by-products in drinking water. In: *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. (Suffet, I. H., and MacCarthy, P., eds.) American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series*, 219, pp. 681-695, Washington, DC.
- Stevens, A. A., Slocum, C. J., Seeger, D. R., Robeck, G. G. J., 1976. *American Water Works Association*, 68, 615-620.
- Stevenson F. J., 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley, New York, NY.
- Suslick, K.S., 1988. "Ultrasound", VCH Publishers, 1,129-130, 144.
- Suslick, K. S. 1990. *Sonochemistry*, *Science*, 247, 1439.

- Symons, J. M., Krasner, S. W., Scilimenti, M. J., Simms, L. A., Sorensen, H. W. Jr., Spietel, G. E. Jr., Diehl, A. C., 1996. Influence of bromide ion on trihalomethane and haloacetic acid formation, In: *Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control*. (Minear, R. A. and Amy, G. L., eds.) Lewis Publishers, pp. 91-130, FL.
- Symons, J. M., Krasner, S. W., Simms, L. A., Scilimenti, M., 1993. Measurement of THM and precursor concentrations revisited: The effect of bromide ion. *Journal of AWWA*, 85(1), 51-62.
- Thompson, L.H., Doraiswamy, L.K., 1999. "Sonochemistry: science and Engineering", *Industry&Engineering Chemistry Research* 38: 1215-1249.
- Thurman, E. M., Malcolm, R. L., 1983. Structural study of humic substances: New approaches and methods, In: *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. (Christman, R. F., Gjessing, E. T., eds.) Ann Arbor Science, pp. 1-23, Ann Arbor, MI.
- Thurman, E. M., 1985a. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Martinus Nijhoff - Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Traina, S. J., Novak, J., Smeck, N. E., 1990. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content in humic acids. *Journal of Environmental Quality*, 19(1), 151-153.
- Tsutsuki, T., Kuwatsuka, S., 1979. Chemical studies on soil humic acids. VII. pH dependent nature of the ultraviolet and visible absorption spectra of humic acids. *Soil Science & Plant Nutrition*, 25, 373.
- USEPA, 1998. National primary drinking water regulations: Disinfectants and Disinfection Byproducts: Final Rule, 40 CFR part 9. 141 and 142.
- Vajnhandl, S., Marechal, A. M., 2005. Ultrasound in textile dyeing and the colouration/mineralization of textile dyes, *Dyes and Pigments*, 65: 89-101.
- Vrijenhoek, E. M., Childress, A.M., Elimelech, M., Tanaka, T.S., Beuhler, M.D., 1998. Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation, *Journal of American Water Works Association*, 90, 139-150.
- Watt, B. E., Malcolm, R. L., Hayes, M. H. B., Clark, N. W. E., Chipman, J. K., 1996. Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland. *Water Research*, 30(6), 1502-1516.
- White, G. C., 1992. *Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*. 3rd edition, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.

- White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., Singer, P. C., 1997. Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *Journal of AWWA*, (89)5, 64-77.
- Wu, W. W., Chadik, P. A., Davis, W. M., Delfino, J. J., Powell, D. H., 1998. Using chemical characterization of humic substances to predict disinfection by product formation, *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Dallas, TX.
- Wyman, C.E., 1994. Ethanol from lignocellulosic biomass: technology, economics and opportunities, *Bioresource Technology*, 50(1) 3–15.
- Xu, X., Huixian, Z., Jinqi, Z., 1997. Formation of strong mutagen [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX by chlorination of fractions of lake water. *Water Research*, 31(5), 1021-1026.
- Ziechmann, W., 1996. *Huminstoffe und ihre Wirkungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Zumstein, J., Buffle, J., 1989. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake, *Water Resources*, 23(2), 229-239.

ÖZGEÇMİŞ



Adı Soyadı : Metin GÜNAYDIN

Doğum Yeri ve Yılı: 01.01.1985 - Muğla

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl) :

Lise : Muğla Anadolu Lisesi (2000 - 2003)

Lisans : SDÜ Çevre Mühendisliği (2004 - 2008)

Yüksek Lisans: SDÜ Çevre Mühendisliği (2008 - 2010)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: -----

Yayımları (SCI ve diğer makaleler)

1- Kalkan F.C., Günaydın M., Civelekoğlu G. (2009) Pilot-ölçek membran biyoreaktöründe aktif çamur reolojik karakterizasyonunun tayini, Membran Teknolojileri ve Uygulamaları Sempozyumu (MEMTEK), Kasım 2-3, İTÜ, İstanbul.

2-

3-