

**SULARDAKİ DOĞAL ORGANİK MADDELERİN  
YÜZEYLERİ DEMİRLE KAPLANMIŞ ÇEŞİTLİ  
POMZA TAŞLARI KULLANILARAK ADSORPSİYON  
SÜRECİYLE GİDERİMİ**

**Şehnaz Şule KAPLAN**

**Yüksek Lisans Tezi  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA, 2005**

**T.C.**  
**SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULARDAKİ DOĞAL ORGANİK MADDELERİN YÜZEYLERİ DEMİRLE**  
**KAPLANMIŞ ÇEŞİTLİ POMZA TAŞLARI KULLANILARAK**  
**ADSORPSİYON SÜRECİYLE GİDERİMİ**

**ŞEHNAZ ŞULE KAPLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**  
**ISPARTA, 2005**

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Motivasyon ve Amaç.....	2
1.2. Deneysel Yaklaşım.....	4
2. KAYNAK BİLGİSİ.....	6
2.1. Doğal Organik Maddeler (DOM) Hakkında Genel Bilgi.....	6
2.1.1. DOM Sınıflandırılması .....	7
2.1.2. DOM İzolasyon ve Fraksiyonlama Metotları.....	9
2.1.3. DOM Fraksiyonlarının Kimyasal Karakterleri.....	9
2.1.3.1. Hümik Maddeler.....	11
2.1.3.2. Düşük Molekül Ağırlıklı Hidrofilik Asitler .....	13
2.1.3.3. Diğer DOM Fraksiyonları.....	14
2.1.4. Doğal Sulardaki DOM İçerikleri ve Miktarları.....	15
2.2. İçme Sularında Dezenfeksiyon Yan Ürünleri.....	18
2.3. DYÜ Oluşumunda DOM Karakterlerinin Rolü.....	20
2.3.1. DOM Molekül Ağırlığının Rolü.....	20
2.3.2. DOM Elemental Kompozisyonunun Rolü.....	21
2.3.3. DOM Asiditesinin Rolü.....	22
2.3.4. RAK Fraksiyonlarının Reaktivitesi.....	22
2.3.5. SUVA'nın Rolü.....	24
2.4. Pomza Hakkında Genel Bilgi.....	28
2.5. Metal Oksitlerin DOM'u Giderme Mekanizmaları.....	30
2.5.1. Demir Oksit Yüzeylerdeki DOM Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi.....	32
3. MATERYAL VE METOT.....	33

3.1. Numuneler.....	33
3.2. Kullanılan Malzemeler.....	34
3.3. Deneysel Prosedürler.....	36
3.4. Analitik Metotlar.....	36
4. BULGULAR.....	38
4.1. Materyal Karakterizasyonu.....	38
4.2. DOM Adsorpsiyonu.....	42
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	52
6. KAYNAKLAR.....	54
7. EKLER.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	86

## ÖZET

### **Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Yüzeyleri Demirle Kaplanmış Çeşitli Pomza Taşları Kullanılarak Adsorpsiyon Süreciyle Giderimi**

Yapılan tezin ana amacı yüzeyleri demirle kaplanmış çeşitli doğal pomza partiküllerinin adsorpsiyon süreciyle sulardan doğal organik madde (DOM) gideriminin araştırılmasıdır. Pomza partikülleri granül destek malzemesi olarak kullanılıp, yüzeylerinin demirle kaplanması sonucu DOM'lar için adsorban haline getirilmiştir. Doğal pomza türünün, partikül fraksiyon büyüklüğünün, pomza dozunun, pomza yüzey kimyası ve spesifik yüzey alanının ve çalışılan DOM türünün DOM giderim kinetiğine ve nihai giderim miktarlarına olan etkileri incelenmiştir. Tüm adsorpsiyon izoterm deneyleri, şişe-nokta metodu ile kesikli tam karışimli reaktörlerde (CMBR) değişik dozlar uygulanarak yapılmıştır. Pomza yüzeylerinin demir oksitlerle kaplanması sonucu doğal yüzeylerin elektriksel özelliklerinin değiştiği tespit edilmiştir. Pomza numunelerinin demirle kaplanmasından sonra 20.6 m<sup>2</sup>/g gibi oldukça yüksek yüzey alanı elde edilmiştir ve bu değer literatürde belirtilen demir oksitle kaplanmış kum numunelerinin yüzey alanlarından yüksektir. Doğal pomzaların demirle kaplanması sonucu pomzaların DOM tutma kapasiteleri, tüm tane boyut fraksiyonları için, gerek birim adsorban kütlesi gerekse birim yüzey alanı bazında önemli miktarda artmıştır. Demirle kaplanmış en küçük tane boyut fraksiyonları, test edilen granül aktif karbonlar (GAK) kadar yüksek DOM adsorpsiyon kapasitesi göstermişlerdir. Kaplanmış pomzaların demir muhtevaları ve Freundlich kapasite parametreleri (K<sub>F</sub>) arasında kuvvetli bir lineer korelasyon elde edilmiştir. Demir oksitle kaplanmış pomza yüzeyleri tercihen DOM'un yüksek miktarda UV absorplayan fraksiyonunu gidererek UV değerlerinde %90 varan giderim verimleri sağlanmıştır. Yapılan kontrol deneyleri sonucunda, pomza yüzeylerindeki demir oksit bağlarının stabil olduğu ve tipik doğal suların pH değerlerinde çözeltilmeye geri salınabilecek demir miktarının ihmal edilebileceği gözlenmiştir. GAK'larla karşılaştırılabilir miktarda yüksek DOM adsorpsiyon kapasitelerine dayanarak demir oksitle kaplı pomza, sulardan DOM gideriminde umut verici yeni bir adsorban olabilir. Ayrıca, yüksek miktarlarda UV ışını absorplayan DOM bileşenlerini tercihen gidermesinden dolayı demir kaplı pomza içme suyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon sırasında oluşan karsinojenik dezenfeksiyon yan ürünlerini kontrol açısından da etkili bir adsorban olabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, demir, demir oksit, doğal organik madde, içme suyu arıtma, malzeme kaplaması, pomza.

## ABSTRACT

### **The Removal of Natural Organic Matter by Iron-Impregnated Pumices through Adsorption**

The main objective of this research was to investigate the removal of natural organic matter (NOM) through adsorption using iron-impregnated pumices from various natural sources. After impregnating the surfaces by iron, the granular pumice particles used as support material were tested as adsorbent for NOM. The impacts of natural pumice source, particle size fraction, pumice dose, pumice surface chemistry and specific surface area, and NOM source on the ultimate extent and rate of NOM removal were studied. All adsorption isotherm experiments were conducted employing the variable-dose completely mixed batch reactor bottle-point method. Iron oxide coating overwhelmed the surface electrical properties of the underlying pumice particles. Surface areas as high as 20.6 m<sup>2</sup>/g were achieved after iron coating of pumice samples, which are above than those of iron coated sand samples reported in the literature. For all particle size fractions, iron coating of natural pumices significantly increased their NOM uptakes both on an adsorbent mass and surface area basis. The smallest particle size fractions exhibited uptakes as high as those obtained by granular activated carbons (GACs) tested. A strong linear correlation between the iron contents of coated pumices and their Freundlich affinity parameters ( $K_F$ ) was obtained. Iron oxide coated pumice surfaces preferentially removed high UV-absorbing fractions of NOM, with UV absorbance reductions up to 90%. Control experiments indicated that iron oxide species bound on pumice surfaces are stable, and potential iron release to the solution is not a concern at pH values of typical natural waters. Based on high NOM adsorption capacities comparable to those of GACs, iron oxide coated pumice may be a promising novel adsorbent in removing NOM from waters. Furthermore, due to preferential removal of high UV-absorbing NOM fractions, iron oxide coated pumice may also be effective in controlling the formation of disinfection by-products in drinking water treatment.

**Key Words:** Adsorption, drinking water treatment, impregnation, iron, iron oxide, natural organic matter, pumice.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca danışmanlığımı yürüten, her konuda yardım, fikir ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Kitiş'e çok teşekkür ederim.

TOK ölçümleri için laboratuvar imkanlarını kullanmamızı sağlayan ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Ülkü Yetiş'e ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. Nuray Ateş'e, pomza numunelerini sağladığı için Süleyman Demirel Üniversitesi, Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden Prof. Dr. Lütfullah Gündüz'e, SEM ve SEM-EDX analizleri için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Erol Şeker ve Yrd. Doç. Dr. Sait Sofuoğlu'na, BET yüzey alanı analizleri için ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü'nden Arş. Gör. Savaş Özün'e çok teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam süresince, yardımları için bölümümdeki değerli hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, SDÜ Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri, 0944-YL-04 nolu 'Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Yüzeyleri Demirle Kaplanmış Çeşitli Pomza Taşları Kullanarak Heterojen Yüzey Oksidasyonu veya Adsorpsiyon Süreçleriyle Giderimi' başlıklı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Öğrenim hayatım boyunca gösterdikleri destek ve fedakarlıklar için aileme çok teşekkür ederim.

23.06.2005

Şehnaz Şule KAPLAN

**SİMGELER DİZİNİ**

AKOM	: Akuajenik kararlı organik madde
CHY	: Kloral hidrat
CMBR	: Tam karışimli kesikli reaktör
CNBr	: Siyanojen bromür
CNCl	: Siyanojen klorür
CP	: Kloropikrin
ÇOK	: Çözünmüş organik karbon
ÇOM	: Çözünmüş organik madde
DBCM	: Dibromoklorometan
DCBM	: Diklorobromometan
DDS	: Distile ve deiyonize su
DOM	: Doğal organik madde
DYÜ	: Dezenfeksiyon yan ürünleri
GAK	: Granül aktif karbon
GC	: Gaz kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
HAA	: Haloasetik asitler
HAN	: Haloasetonitril
HDOM	: Hücre dışı organik madde
HK	: Haloketonlar
MA	: Molekül ağırlığı
pH <sub>PZC</sub>	: Nötral yüzeysel yük değerine sahip pH değeri
PKOM	: Pedojenik kararlı organik madde
RAK	: Reçine adsorpsiyon kromatografisi
RO	: Ters osmoz
SEM	: Tarayıcı elektron mikroskobu
SEM-EDX	: Enerji dispersif X-ışınli elektron mikroskobu
SUVA	: Spesifik UV absorbansı
TDS	: Toplam çözünmüş katılar
THM	: Trihalometan



TOK	: Toplam organik karbon
TOX	: Toplam organik halojenler
UF	: Ultrafiltrasyon
USEPA	: ABD Çevre Koruma Teşkilatı
UV <sub>λ</sub>	: λ dalga boyunda ultraviyole absorbansı
XRD	: X-ışınli difraktometre

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel suyu ve 25 yeraltı suyu numunelerinden RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı .....	17
Şekil 4.1. Orijinal (A) ve demir kaplanmış (B) Kayseri pomzasının SEM fotoğrafları (partikül boyutu: <63 µm).....	41
Şekil 4.2. Orijinal/demir kaplı pomzalar ve orijinal GAK'larda Alibeyköy DOM (A) ve hümik asit (B) adsorpsiyonu.....	44
Şekil 4.3. Kaplanmış pomza ve cüruf numunelerinde demir miktarının doza göre normalize edilmiş Freundlich kapasite parametresi $K_F$ 'e etkisi (hümik asit adsorpsiyonu).....	48
Şekil 4.4. Demir kaplı pomzalar ve orijinal GAK'larla Alibeyköy DOM (A) ve hümik asit çözeltisindeki (B) UV absorbanslarındaki (normalize edilmiş) giderimler.....	51
Şekil 7.1. Orijinal Isparta 1 (<63µm) pomzasının SEM fotoğrafları .....	72
Şekil 7.2. Orijinal Isparta 4 (250-1000 µm) pomzasının SEM fotoğrafları .....	73
Şekil 7.3. Demir kaplı Isparta 1 (<63µm) pomzasının SEM fotoğrafları.....	75
Şekil 7.4. Demir kaplı Isparta 4 (250-1000 µm) pomzasının SEM fotoğrafları .....	78
Şekil 7.5. Kayseri 1 (<63 µm) pomzasının SEM fotoğrafları .....	79
Şekil 7.6. Demir kaplı Kayseri 1 (<63 µm) pomzasının SEM fotoğrafları .....	82
Şekil 7.7. Demir kaplı pomzalar için demir içeriğinin yüzey asiditesi'ne etkisi (hümik asit adsorpsiyonu).....	83
Şekil 7.8. Demir kaplı pomzalar için demir içeriğinin $pH_{PZC}$ 'ye etkisi (hümik asit adsorpsiyonu).....	83
Şekil 7.9. $pH_{PZC}$ değerinin doza göre normalize edilmiş Freundlich kapasite parametresi $K_F$ 'e etkisi (Alibeyköy DOM adsorpsiyonu).....	84
Şekil 7.10. Yüzey asidite ve baziditesinin alana göre normalize edilmiş Freundlich parametresi $K_F$ 'e etkisi (Alibeyköy DOM adsorpsiyonu).....	84
Şekil 7.11. Pomzalarla DOM adsorpsiyonunun SUVA değerlerine etkisi (Alibeyköy suyu).....	85

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

Çizelge 1.1.	Kesikli tam karışimli reaktör deneyleri.....	5
Çizelge 2.1.	RAK metodu ile elde edilen DOM fraksiyonlarının belirlenen içerikleri .....	10
Çizelge 3.1.	Test edilen DOM numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri.....	34
Çizelge 3.2.	GAK'ların fizikokimyasal karakteristikleri.....	35
Çizelge 4.1.	Orijinal ve demirle kaplı pomza/cüruf numunelerinin ve orijinal GAK'ların yüzey kimyaları ve spesifik yüzey alanları.....	39
Çizelge 4.2.	Alibeyköy suyu ve hümik asit çözeltisi için doz ve yüzey alana göre normalize edilmiş Freundlich izoterm parametreleri.....	47

## 1. GİRİŞ

Doğal organik madde (DOM), makro-moleküler hümik 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). Sulardaki DOM'un varlığı içme suyu arıtma işlemlerinde birçok probleme neden olur. Örneğin, DOM'lar koagülant ve oksidant ihtiyacını artırır, filtre ömrünü kısaltır, suya renk verirler ve şebeke sistemlerinde bakterilerin tekrar büyümesine yardımcı olurlar. Ayrıca, halk sağlığı açısından en önemli husus, DOM'ların klor gibi oksidantlar/dezenfektanlar ile reaksiyonu sonucu mutajenik ve karsinojenik olmalarından şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturmasıdır (Bellar vd., 1974; Reckhow vd., 1990; Oxenford, 1996).

Günümüzde birçok gelişmiş ülkelerdeki mevzuatlar DYÜ'lerin halk sağlığı üzerindeki etkilerini en aza indirmek için daha da sıkı hale getirilmektedir. Ayrıca, önümüzdeki yıllarda yapılacak mevzuat düzenlemelerinde DYÜ grupları yerine her bir DYÜ türü için bireysel olarak çıkış suyu standartları konulması planlanmaktadır. Çünkü yapılan yeni toksikolojik çalışmalar DYÜ türlerinin her birinin sağlık üzerinde etkisinin farklı olduğunu göstermektedir.

Daha da sıkılaştırılmakta olan içme suyu DYÜ mevzuatlarının baskısıyla, DOM giderimi ve DYÜ azaltılması konusundaki araştırma çalışmaları son yıllarda hızlandırılmıştır. Global tüm bu etkin çalışmalara rağmen çoğu içme suyu arıtma tesislerinde çıkış suyu DYÜ mevzuatlarına uyum sorunu devam etmektedir. Ülkemizde de yeni uygulamaya konulan DYÜ mevzuatlarıyla su arıtma tesislerimiz benzer problemlerle karşı karşıya kalabilecektir. Dolayısıyla, ham içme suyu kaynaklarındaki çeşitli DOM türlerini etkin ve fizibil olarak giderecek ve dezenfeksiyon sonucu oluşan DYÜ'leri en aza indirecek yeni arıtma teknolojilerinin araştırılmasına ihtiyaç vardır.

Su arıtımında koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve membran prosesleri gibi birçok değişik arıtma teknikleri DOM veya DYÜ oluşumuna sebep olan maddelerin gideriminde kullanılmakta ve test edilmektedir. Son yıllarda DOM gideriminde, adsorpsiyon kapasiteleri yüzey modifikasyonları ile arttırılmış çeşitli doğal partiküler materyallerin kullanımı konusunda yapılan araştırmalara hız verilmiş ve bu çalışmaların bir kısmında filtrasyon medyası ve/veya adsorban üretmek üzere doğal destek maddeleri (kum, olivin gibi) demirle (demir oksitler: geotit, hematit, demir hidrat veya bunların karışımı) kaplanmıştır (Stenkamp ve Benjamin, 1994; Gu vd., 1995; Ahammed ve Chaudhuri, 1996; Chang vd., 1997; Korshin vd., 1997; McMeen ve Benjamin, 1997; Lai ve Chen, 2001; Lai vd., 2002; Vaishya ve Gupta, 2003). Metal oksitlerin özellikle de demir oksitin hümik maddeleri adsorpladığı bilinmektedir (Parfitt vd., 1977; Tipping, 1981a; Tipping ve Cooke, 1982; Gu vd., 1994,1995; Korshin vd., 1997; Heijman vd., 1999). Koagülasyonda metal tuzları ilave edildikten sonra oluşan demir hidroksit ve alüminyum oksitler, DOM'u adsorplayabilir. Ancak koagülasyon sırasında oluşan bu DOM-metal oksit pıhtılarını ökeltimle sıvı fazdan ayırmak oldukça zordur. Ayrıca, bu pıhtılar ökeltimle sudan ayrılrsa bile, oluşan çamurun işlenmesi pahalı ve problemlidir. Adsorpsiyon kapasitelerinden yararlanmak ve aynı zamanda da su fazından ayırma problemlerini engellemek için metal oksitler, granül medya (kum gibi) yüzeylerine sabitlenebilir. Böylece, elde edilen medyada eř zamanlı olarak hem partiküler maddelerin filtrasyonu hem de DOM adsorpsiyonu gerçekleşebilir (Chang vd., 1997; Korshin vd., 1997).

### **1.1. Motivasyon ve Amaç**

Bu tezde kuma alternatif olacak şekilde doğal pomzalar granül destek malzemesi olarak kullanılmış ve demir oksitlerle kaplanarak DOM giderim kapasiteleri araştırılmıştır. Farklı doğal pomzaların spesifik yüzey alanları 5-15 m<sup>2</sup>/g aralığındadır ve filtrasyon prosesinde kullanılan klasik kumdan daha fazla yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden pomza, demir kaplanması için daha fazla yüzey alanı sağlayabilir ki bu da DOM adsorplama kapasitesini artırabilir.

Orijinal veya yüzeyi modifiye edilmiş pomza taşı, DOM giderimi ve DYÜ kontrolü için şu ana kadar araştırma veya gerçek tesis boyutlarında test edilip kullanılmamış ve literatürde yer almamıştır. Pomza taşının ucuz olması, çevresel etki bağlamında temiz bir madde olması ve bolca bulunması avantaj olup, katma değerini artırmaktadır. Ayrıca, ülkemiz dünyanın sayılı pomza üreticilerinden bir tanesidir. Bu bağlamda bölge ve ülke ekonomisine katma değer sağlayabilmesi bakımından bu doğal taşımızın çeşitli amaçlarla kullanılabilirliğinin araştırılmasında faydalar mevcuttur. Yeni, teknik ve ekonomik anlamda fizibil ve rantabl, sürdürülebilir, temiz ve doğal kaynaklı hammaddelerin kullanılması sadece arıtma sektöründe değil, diğer çeşitli üretim sektörlerinde de son yıllarda aranılan ve artarak uygulanan bir eğilimdir. Laboratuvarımızda yapılan yeni çalışmalarda, yüzeyleri modifiye olmuş çeşitli granül boyutdaki pomzaların adsorpsiyon ve heterojen fazda katalitik oksidasyonla serbest siyanürü çok etkin olarak (%90-99 giderim) giderdiği tespit edilmiştir (Kitis vd., 2005). Bu yeni ve heyecan verici sonuçlar benzer prosesin DOM ve dolayısıyla DYÜ giderimi için de test edilmesi çalışmalarını laboratuvarımızda başlatıp, bu tezin ana motivasyonunu oluşturmuştur. Tez çalışmasının diğer spesifik amaçları:

- Doğal pomza türünün/kaynağının,
- Pomza partikül büyüklüğünün,
- Pomza dozlarının,
- Pomza yüzey kimyasının ve spesifik yüzey alanının,
- DOM kaynağının,

adsorpsiyonla DOM giderimine olan etkilerinin tayinidir. Ayrıca DOM gideriminde demir kaplı pomzaların performansları granül aktif karbonlarla (GAK) karşılaştırılmıştır.

Bu aşamada test edilen hipotez ana hatlarıyla şöyledir:

**Hipotez:** *Demir veya alüminyum oksitler gibi metal oksitlerin DOM'ları, özellikle de hümik maddeleri, ligand yer değiştirme veya yüzey kompleksleşmesi mekanizmaları ile adsorpladığı bilinmektedir. İçme suyu arıtımında uygulanan koagülasyon-flokülasyon prosesinde DOM giderim mekanizmalarından bir tanesi de DOM'ların*

*oluşan metal hidroksit floklarına adsorpsiyonudur. Metal oksitlerin bu adsorpsiyon özelliğinden yararlanmak için çeşitli granül destek malzemeleri üzerine (kum gibi) metal oksitlerin kaplanması, kaplanmış malzemenin adsorban olarak kullanımı literatürde mevcuttur. Pomza partiküllerinin de stabil ve iyi bir destek malzemesi olabileceği varsayılp, ayrıca pomzaların mikro- ve mezo-gözeneklikleri dolayısıyla da kuma göre daha fazla yüzey alanına sahip olmaları hesaba katıldığında, pomzanın metal oksitlerle kaplanması sonucu kuma göre daha fazla DOM adsorpsiyon kapasitesine sahip olabileceği hipotezlenmiştir.*

## **1.2. Deneysel Yaklaşım**

Bu ‘Deneysel Yaklaşım’ kısmının gayesi metodolojik yönden ayrıntıya girmeden (bu tür detaylar Materyal ve Metot kısmında verilmiştir) yapılan çalışmanın ve deneysel matriksin şematik olarak öz bir şekilde ortaya konup, okuyucunun daha iyi yönlendirilmesini sağlamaktır. Çizelge 1.1 deneysel yaklaşımı özetlemektedir.

Çizelge 1.1. Kesikli tam karışimli reaktör deneyleri

Deneyin Amacı	pH	Pomza <sup>a</sup> ve GAK Çeşitleri	Demir Kaplama	Pomza ve GAK Dozları (mg/L)	Reaksiyon/karıştırma süresi <sup>b</sup> (saat)	Sıcaklık (°C)
Doğal su DOM deneyleri (Alibeyköy)	Orijinal	PI 1, PI 2, PI 3, PI 4, PK 1,PN 1, PCu I, AS-1000, AS-CR	Yok	30,100, 500, 1000, 3000, 6000, 10000	24	20
		PI 1, PI 2, PI 3,PI 4,	Var	30,100, 500, 1000, 3000, 6000, 10000	24	20
Doğal sulardan izole edilmiş ve saf suda çözülmüş DOM deneyleri (Hümik asit çözeltisi)	Orijinal	PI 1, PI 2, PI 3, PI 4, PK 1, PK 4, PN 1, PN 4 PCu I, PCu 4, AS-1000, AS-CR	Yok	30,100, 500, 1000, 3000, 6000, 10000	24	20
		PI 1, PI 2, PI 3, PI 4, PK 1, PK 4, PN 1, PN 4 PCu I, PCu 4,	Var	30,100, 500, 1000, 3000, 6000, 10000	24	20

<sup>a</sup> PI1 (Isparta Pomza <63 mikron), PI2 (Isparta Pomza 63-125 mikron), PI3 (Isparta Pomza 125-250 mikron), PI4 (Isparta Pomza 250-1000 mikron), PK1 (Kayseri Pomza <63 mikron), PK4 (Kayseri Pomza 250-1000 mikron), PN1 (Nevşehir Pomza <63 mikron), PN4 (Nevşehir Pomza 250-1000 mikron), AS-1000 (AquaSorb<sup>®</sup> 1000), AS-CR (AquaSorb<sup>®</sup> CR)

<sup>b</sup> Karıştırma şiddeti ön test sonuçlarına göre 100 devir/dakika seçilmiştir.



## 2. KAYNAK BİLGİSİ

### 2.1. Doğal Organik Maddeler (DOM) Hakkında Genel Bilgi

Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen doğal organik maddeler, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur. DOM, makro moleküler hümik 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'nun fizikokimyasal kompozisyonu su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden etkilenir. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından fikslenmesi, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, ışığı kullanarak bozunma (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, ve canlı veya çürümüş bitkilerde doğal sulardaki organik madde içeriğine katkıda bulunurlar (Schnitzer ve Khan, 1978; Krasner vd., 1996b). 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., 1996b). Ancak, mikrobiyal prosesler ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalarda yavaşta olsa DOM'un kimyasal reaktivitesi ve yapısı değişebilir.

Doğal organik maddelerin 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 taşınımları 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), metallerin (örn., kurşun, kadmiyum, bakır ve civa ), radyonükleoitlerin (örn., plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını artırır. 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 and Muenster, 1985).

Doğal sularda DOM'ların bulunması içme suyu arıtımında ve dağıtım sistemlerinde oldukça fazla problemler oluşturur. DOM'un sebep olduğu problemler arasında; dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturabilmesi, dağıtım sistemlerinde substrat olarak mikrobiyolojik yeniden büyümeye sebep olabilmesi, metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak onları arıtılması 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/oksidant gereksinimine sebep olması sayılabilir (Jacangelo vd., 1995; Owen vd., 1995; Krasner vd., 1996b, Kitis, 2001).

### **2.1.1. DOM 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 fonksiyonel grupları

içeren fulvik asit ve hümik asitten oluşmaktadır. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofilitir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, amino asitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak iyi belirlenmiş bileşikler içerir (Thurman ve Malcolm, 1983; Amy, 1993; Owen vd., 1995). Hümik maddeler belirli (özgün) veya genel bir yapıya sahip olmadıkları için, pH fonksiyonlarına bağlı sudaki çözünürlükleri temel alınarak şu şekilde sınıflandırılırlar: (Aiken vd., 1985; MacCarthy ve Suffet, 1989; Gaffney vd., 1996)

- Fulvik asit fraksiyonu tüm pH aralıklarında çözünürdür.
- Hümik asit fraksiyonu alkali-çözünürdür ve çok düşük pH değerlerinde (pH=1-2) pıhtılaşır ve çöker.
- Hümin fraksiyonu tüm pH değerleri için çözünmezdir ve asit veya baz ile ekstraksiyonu yapılamaz.

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

- Pedojenik (toprak) kararlı organik madde (PKOM) toprak ve karasal bitki kaynaklıdır ve yüksek derecede aromatik bileşiklerin (lignin gibi) bir karışımıdır. Su ortamına vejetasyonca zengin karasal su havzasından girerler (Aiken ve Cotsaris, 1995). Doğal sulardaki DOM'ların çoğu su havzalarındaki topraktan kaynaklanır, akıntı ve sığ yeraltı suyu ile yüzey sularına taşınır.
- Akuajenik (sucul kaynaklı) kararlı organik madde (AKOM), su kaynaklıdır ve çoğunlukla alifatik organik maddeleri içerir. Genellikle alifatik yapıda, ve fenolik ve aromatik içerikleri az olan alg ve cyanobakteri türleri ve bunların bozunması sonucu açığa çıkan hücre içi bileşenleri AKOM'un temel kaynaklarıdır (Rashid, 1985; Aiken ve Cotsaris, 1995). AKOM'un alglerden kaynaklanan kısmı, algojenik madde olarak tanımlanır. Akuajenik hümik maddelerin üretimi, genellikle enzimler (fenolaz gibi) ile koordine edilen oksidasyon tepkimeleriyle oluşur (Martin ve Pierce, 1975). Akuajenik hümik maddelerin oluşmasını sağlayabilecek diğer bir mekanizma, şekerlerle amino asitler arasındaki Brownian reaksiyonlarıdır (Stuermer, 1975).

Su ortamındaki DOM'lar boyutlarına göre de sınıflandırılabilir. Partiküler kısım toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık %10-20'si, çözünmüş fraksiyon (ÇOM) ise, TOK'un kalan %80-90'ıdır (Malcolm, 1991; Gaffney vd., 1996). Çözünmüş fraksiyon, DOM bileşenlerinin 0.45- $\mu\text{m}$ 'lik filtreden geçen kısmı olarak tanımlanır. Doğal sularda ise, bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz. Çözünmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi kolloidal fraksiyondur. Kolloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hücre salgılarından oluşur, ve minerallerle bağlı olarak bulunabilir (Ranville vd., 1991; Aiken ve Cotsaris, 1995).

### **2.1.2. DOM İzolasyon ve Fraksiyonlama Metodları**

DOM'un yapısal karakteristiğini incelemek ve sistematik reaktivite çalışmalarını uygulamak için, doğal sulardan DOM'un izole edilmesi ve konsantre hale getirilmesi gerekmektedir. Ayrıca DOM'un homojen fraksiyonlarına ayrılmasıyla karakterizasyon ve reaktivite sonuçları daha iyi yorumlanır. Doğal sulardan DOM'un izolasyonu için adsorbanlarla sorbsiyondan moleküler büyüklüğe göre ayırmaya kadar birçok metot geliştirilmiştir (Aiken, 1988; Shuman, 1990; Aiken ve Leenheer, 1993). Yapılan bu çalışmaların esas amaçları sudan DOM'un ayrılması ve konsantre hale getirilmesi olduğundan, dikkat edilen nokta DOM'un sudan ne kadar kazanıldığıdır. Dolayısıyla, bu çalışmalarda DOM izolasyonu sırasında uygulanan metodların sudaki orijinal DOM karakterini ve reaktivitesini değiştirip değiştirmediği çok dikkate alınmamıştır (Kitis vd., 2001b). Sonuç olarak, izole edilen DOM'ların orijinal DOM'u ne kadar temsil ettiği bilinmemektedir. DOM'un izolasyonu ve fraksiyonlanması için herkez tarafından kabul görmüş etkili bir metod olmamasına rağmen, genellikle reçine adsorpsiyon kromatografisi (RAK) ve ters osmoz (RO) ve/veya ultrafiltrasyon (UF) gibi membran prosesleri yaygın olarak kullanılır.

### **2.1.3. DOM Fraksiyonlarının Kimyasal Karakterleri**

Çizelge 2.1 RAK izolasyon metodu kullanılarak elde edilen çeşitli DOM fraksiyonlarının kimyasal içeriğini göstermektedir (Leenheer, 1981; Leenheer ve

Noyes, 1984; Malcolm, 1991; Bose, 1994). Çeşitli doğal sular için bu içeriklerin bulunuş şekillerinin farklılıklar gösterebileceği ve bazı içeriklerinde varlıklarının varsayımlara dayandığı unutulmamalıdır. Ayrıca, bu fraksiyonların belirlenmesinin onların reçineler üzerinde tutulma eğilimlerine göre bir nevi sentetik olarak elde edilip tanımlandığı hatırlanmalıdır. Diğer bir deyimle DOM'lar doğal sularda bu ayrı fraksiyonlar halinde değil kompleks bir karışım halinde bulunmaktadır. Ancak, DOM'ların çeşitli mevcut tekniklerle analizlenip tanımlanabilmesi için bu izolasyon ve fraksiyonlama teknikleri kaçınılmazdır.

Çizelge 2.1. RAK metodu ile elde edilen DOM fraksiyonlarının belirlenen içerikleri

DOM Fraksiyonları	Kimyasal Bileşim
Hidrofobik asitler	
• Kuvvetli	Fulvik ve hümik asitler gibi hümik maddeler; yüksek MA alkil monokarboksilik asitler (>C <sub>9</sub> ) ve dikarboksilik asitler (>C <sub>12</sub> ); ve aromatik asitler .
• Zayıf	Tanninler; orta MA alkil monokarboksilik asitler (C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> ) ve dikarboksilik asitler (C <sub>8</sub> -C <sub>11</sub> ); ve fenoller
Hidrofobik Nötürler	Laktonlar; pyrole;hidrokarbonlar; yüksek MA (>C <sub>6</sub> ) metil ketonlar; eterlerin çoğu; furanlar; yüksek MA (>C <sub>5</sub> ) alkil alkoller ve aldehitler
Hidrofobik bazlar	Aromatik aminler; alkil piridinler; amfoterik protein yapısındaki maddeler ve yüksek MA(>C <sub>12</sub> ) alkil aminler.
Hidrofilik asitler	Şeker asitleri; düşük MA alkil monokarboksilik asitler (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) ve dikarboksilik asitler (C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> ), hidroksi asitler ve sülfonik asitler.
Hidrofilik nötraller	Polisakkaritler; poliketonlar; amidler; düşük MA (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) alkil alkoller, aldehitler ve ketonlar
Hidrofilik bazlar	Amino asitler;purinler; piridin; pirimidinler;hidroksi piridinler; ve düşük MA (C <sub>1</sub> -C <sub>11</sub> ) alkil aminler

### 2.1.3.1. Hümik Maddeler

Hümik yapılar genel olarak şu şekilde tanımlanır: Doğal olarak meydana gelen, biyojenik, renk olarak sarıdan siyaha değişebilen, yüksek molekül ağırlıklı ve kararlı heterojen organik yapılardır (Aiken vd., 1985). Hümik maddelerin kompozisyonunun son derece kompleks ve değişken olması ve günümüzde mevcut analitik tekniklerin hümik maddelerin tam olarak tanımlanmasında yetersiz kalmasından dolayı yapılan bu tanım çok geneldir ve açık değildir. Ayrıca, onlarca yıldır çalışılmasına rağmen hümik maddelerin oluşumundaki mekanizmaların çoğu tam olarak bilinmemektedir (Malcolm, 1985; Gaffney vd., 1996).

Geçmişte yapılan çalışmalarda, akuatik hümik maddelerin baskın yapılarının esas olarak aromatik olduğunun kabul edilmesine rağmen, son zamanlarda yapılan <sup>13</sup>C NMR çalışmaları fark edilir miktarda alifatik yapıların da mevcut olduğunu göstermiştir (Malcolm, 1985; Frimmel ve Abbt-Braun, 1989; Hayes vd., 1989). Aromatik bileşenler tek halkalı yapılardır, ve halka üzerinde 3. ve 5. konumlardaki hidrojenler diğer gruplarla yer değiştirebilir; böylelikle makromolekülün genişlemesi için gerekli bağlar kurulabilir (Hayes vd., 1989). Bu yer değiştiren gruplar: metoksi grupları, eterler, ve/veya hidroksil gruplarıdır. Halkanın 1. konumu üzerindeki grup karboksil grubu, aldehit veya keton grubu, bir fenilpropan yapısı, veya fenilpropan birimlerinden oluşan bir yapı olabilir. Bu tür yapıların kaynağının lignin olduğu düşünülmektedir. Aromatik halkaya bağlı gruplar yan zincirler veya poli-aromatik yapılar arasında köprüler şeklinde bulunabilir. Bu yapılar doymamıştır, ve genelde bazı polar fonksiyonel grupları içerirler. Aromatik yapılar aromatik eterlerle, alifatik-aromatik eterlerle, ve alifatik hidrokarbonlarla bağlanırlar (Hayes vd., 1989).

Yağ asiti ve uzun zincirli hidrokarbon yapıları gibi grupların olması, hümik maddelerin hidrofobik özelliğine katkıda bulunur. Hümik maddeler başlıca oksijen ve azot içeren gruplarla çapraz bağlı alkil/aromatik iskeletlerden oluşur. Bu yapılardaki temel fonksiyonel gruplar: karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil, metil, keton ve kinon (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). GC/MS kullanılarak yapılan detaylı bir çalışmada (metillenmiş permanganat bozulması ile) akuatik hümik ve fulvik asitlerin yapılarında benzen karboksilik asitlerin metil esterleri, furan karboksilik asitler, alifatik bir, iki ve üç bazlı asitler, ve karboksifenil (glyoxylic) asitler bulunmuştur (Liao vd., 1982). Fourier transform solüsyon <sup>1</sup>H-NMR spektrometre kullanılarak birçok su örneklerinde yapılan bir çalışmada hümiklerin düşük moleküler ağırlıkta bileşenleri olarak, suksinat, asetat, metanol, format, laktat, ve bazı aril metoksiller tespit edilmiştir (Wilson vd., 1988).

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; McKnight 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 metallerle ve killerle daha güçlü bağlanırlar, bu da onları suda çok az çözünür kılar (Schnitzer ve Khan, 1972).

Akuatik hümik maddelerin önemli yönlerinden biri, poliprotik asitler olmaları ve yapısal özelliklerinin birçoğunun fenolik ve karboksilik asit grupları tarafından belirlenmesidir. Çeşitli doğal organik asitlerin asitlik sabitlerinin aralığı sıklık (frekans) diyagramları ile özetlenmiştir. Karboksilik grupların bulunma sıklığının 4.5 olan ortalama pKa değeriyle Gaussian dağılımına benzediği bulunmuştur. Fenolik içeriklerin de bu dağılıma benzer olarak ortalama pKa=10 değerine sahip olduğu bulunmuştur (Perdue, 1985). pH 5-8 aralığındaki birçok doğal suda fulvik ve hümik asitler organik polianyon formunda bulunurlar. Genel elektriksel yükleri pH'a bağlıdır. pH arttıkça karboksilik ve fenolik fonksiyonel grupların iyonlaşmasından dolayı net negatif yük artar (Malcolm, 1985). Hümik maddeler polianyonlar olarak genel su kalitesini şu mekanizmalarla etkileyebilir: anyon-katyon dengesi, alkalinite, katyon değiştirme reaksiyonları, ve metal kompleksleşmesi. Hümik maddeler ve

daha düşük molekül ağırlıklı organik asitler doğal suların pH'ında etkili olabilirler (Malcolm, 1985).

Hümik maddelerin tam boyutlarını, reaktivitelerini oldukça etkilemesine rağmen, belirlemek hemen hemen imkansızdır (Cabaniss vd., 2000). Sulardaki çoğu hümik maddelerin boyutunun koloidal aralıkta olduğu varsayılmaktadır (Leenheer ve Huffman, 1976; Stevenson, 1982; Thurman, 1985a; Gaffney vd., 1996). Hümik maddelerin halkalı, uzun zincirli, ve elektriksel yüklerin tanecikler üzerinde farklı biçimde dağıldığı üç boyutlu dallanmış makromoleküllerden meydana geldiği düşünülmektedir. İyonlaşabilen asidik gruplardan dolayı oluşan yüklü bölgeler karşılıklı itme oluşturur, ve moleküllerin maksimum genişlemesine neden olur. Akuatik fulvik asitlerin tahmini moleküler ağırlığı 1000 dalton civarındadır, ve sulu film tabakasının yarı çapı 15 Å'dan küçüktür (5-14 Å aralığında değişir). Akuatik hümik asitlerin moleküler ağırlığı ise biraz daha büyüktür ve yaklaşık 3000'dir (sulu film tabakasının yarı çapı 10-20 Å) (Malcolm, 1985; Hayes vd., 1989). Bununla birlikte, bazı hümik asitlerin agregasyonu sonucu oluşmuş koloidal organik maddelerin moleküler boyutları 20 ile 500 Å arasındadır. Hümik maddelerin boyutları ve konformasyonu (moleküllerin biçimleri ve değişmelerin sebep olduğu izomerleşme), suyun kimyasına (pH, iyonik şiddet, divalent katyonların bulunması), hümik maddenin kimyasal kompozisyonuna (fonksiyonel gruplar üzerindeki yüzeysel yükler), molekül içinde ve moleküller arası hidrojen bağlarına, ve hümik maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır.

### **2.1.3.2. Düşük Molekül Ağırlıklı Hidrofilik Asitler**

Düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, yüzeysel sularda ve yeraltı sularındaki çözülmüş organik karbonun (ÇOK) sırasıyla yaklaşık %20-30 ve %50'sini oluşturur. RAK tekniğinde kullanılan XAD-4 reçinesiyle elde edilen ÇOM fraksiyonu düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler olarak tanımlanır. Fakat, bu asitler hakkında bilinmeyen hala birçok nokta vardır. Bu asitlerin DYÜ'lerin oluşumuna çok katkılarda bulunabileceği düşünülmektedir. Hidrofilik asitlerin az dallanmış, fonksiyonel grupların bağlı olduğu, ve hafif derecede renkli ÇOM'lar olduğu tahmin



edilmektedir. Akuatik fulvik asitlere göre moleküler ağırlıkları düşüktür, ancak her bir karbon atomu başına daha fazla asidik fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu hidrofilik asitler, akuatik hümik maddelerin oluşumunda ilk aşama olan organik poliasitleri içerebilirler (Malcolm, 1985; Croue vd., 1993; Leenheer, 1996).

### 2.1.3.3. Diğer DOM Fraksiyonları

Protein yapısındaki maddeler ve karbonhidratların da DOM'ların yapısında olduğu düşünülmektedir. Piroliz -GC-MS ile yapılan çalışmalarda toprakta ve su kökenli DOM'da karbonhidratların, protein yapısındaki maddelerin ve N-asetilamin şekerlerinin varlığı tespit edilmiştir (Bruchet vd., 1990a). Hümik maddelerin kütleli olarak %0.5 ile 2 azottan oluştuğu bulunmuştur (Thurman, 1985a; Thurman, 1985b; Thurman ve Malcolm, 1995). Çözünmüş serbest ve çözünmüş bağlı amino asitler olmak üzere, amino asitler iki formda doğal sularda ölçülmüştür. Proteinlerin yapı taşları olan amino asitler, canlı organizmaların çoğunda organik azotun en çok bilinen kaynağıdır. Amino şekerleri, hücre duvarının mikrobiyal bileşiminde önemlidir ve nükleik asitler canlı hücrelerin hepsinde mevcuttur. Amino asitler, amino grupları, amonyum iyonu, amino şekerleri ve nükleik asit türevleri, genellikle topraktaki, sudaki ve sedimentteki hümik maddelerin organik azot içeriğinin %95'den daha fazlasını oluştururlar (Anderson vd., 1989). Polisakkaritlerin, göl ortamındaki çözünmüş şekerlerin hemen hemen hepsini oluşturduğu tespit edilmiştir. Karbonhidrat bağlı hümik fraksiyonunun çok az olduğu bulunmuştur (Sweet ve Perdue, 1982).

Algojenik madde, hem direkt alg hücrelerinden hem de hücreler tarafından salgılanan hücre dışı organik maddeden (HDOM) oluşur. Algojenik HDOM'lerin polar, çoğunlukla alifatik (çok az yada hiç aromatik bileşen bulundurmaz) ve polisakkaridik karakterli olduğu düşünülmektedir. Glikoller, glikozlar, deoksiglikozlar, glikonik asitler, glikuronik asitler, ve glikarik asitler gibi bazı polar bileşenlerden oluşmuşlardır. Nötral ve asidik polisakkaritler HDOM'lerin tipik olarak %20-40%'ını, üronik asitler ise HDOM'lerin yaklaşık %2-10'unu oluştururlar (Hoyer vd., 1986). HDOM'lerin özellikleri ve kompozisyonu hem organizmaya hem de

organizmanın büyüme fazına bağlıdır. HDOM'ler ışık yada nütriyent eksikliği durumlarında, hücrelerin azalma fazında, ve hücrelerin bozunması ve otolizi (parçalanma) sonucu salgılanır. Bazı türler yüksek molekül ağırlıklı HDOM üretmesine rağmen, çoğu türler için algal HDOM'nin molekül ağırlığı 2000 daltondan azdır. HDOM'lerin klor ile reaksiyonu sonucu DYÜ oluşturduğu ispatlanmıştır (Hoehn vd., 1980; Karimi ve Singer, 1991; Wardlaw vd., 1991).

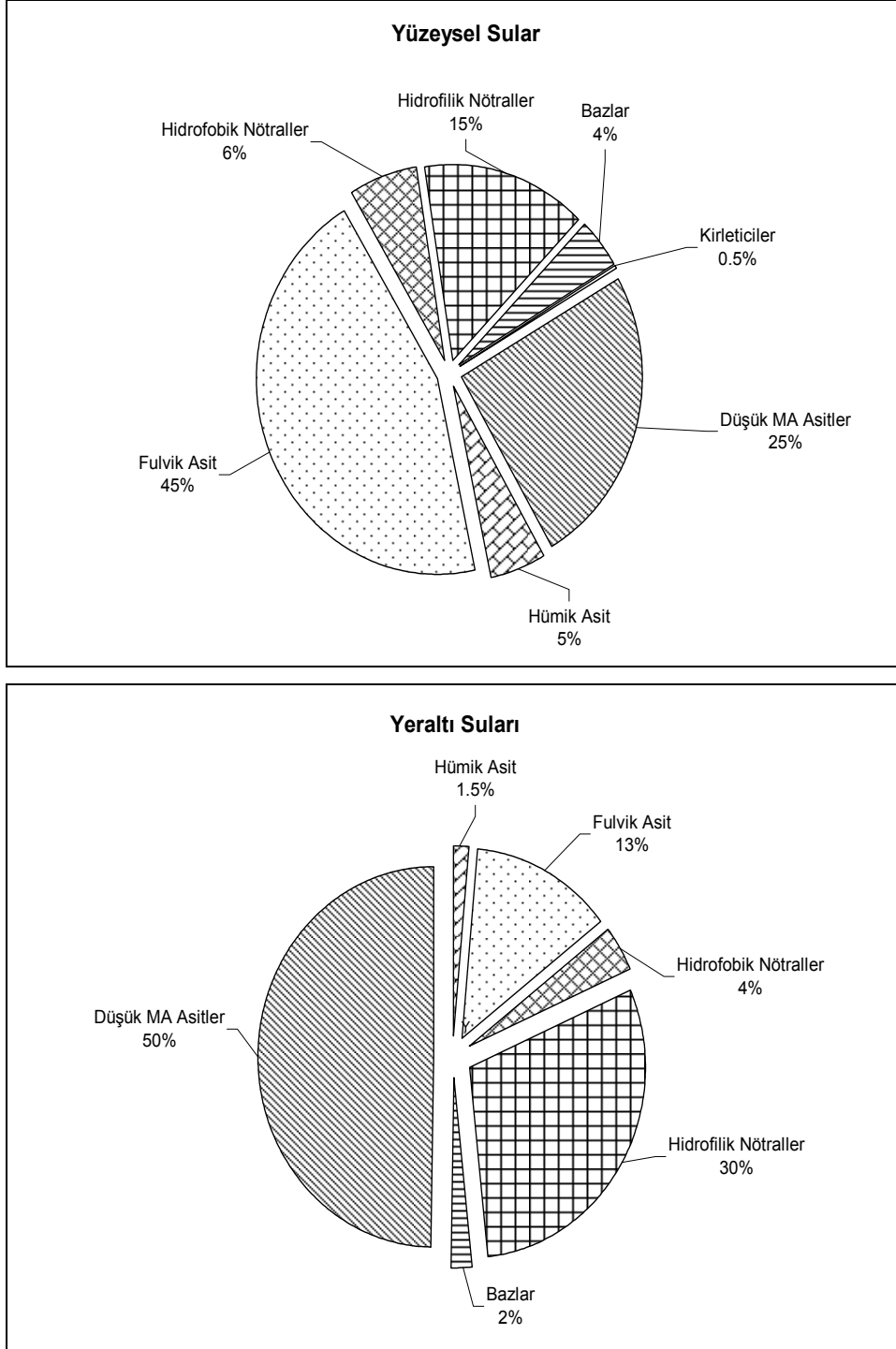
#### **2.1.4. Doğal Sulardaki DOM İçerikleri ve Miktarları**

Sucul ekosisteminin büyük çoğunluğu, 0.5 ile 50 mg C/L arasında ÇOK (çözünmüş organik karbon) 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 fulvik 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 birçok 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). İzole edilen daha yüksek moleküler ağırlıktaki DOM fraksiyonlarında bu değer %50-60'lara çıktığı gözlenmiştir. Ogeechee nehrinde karbonhidrat yüzdesi, fulvik asit için %5 ve hümik asit için %10'dur (Malcolm, 1985). Aynı suda amino asitler olarak toplam azotun yüzdesi yaklaşık fulvik asit için %20 ve hümik asit için %25 olarak

bulunmuştur. Doğal sularda amino asitler, ÇOK'un %1-3'ünü oluşturur (%0.5 serbest amino asitler ve %2-3 hümiklere bağlı amino asitler) (Malcolm, 1985; Thurman ve Malcolm, 1995; Afcharian vd., 1997). Thurman'a (1985a) göre bir nehir suyundaki ÇOK ortalama olarak %50'ye kadar hümiklerden ve %30'a kadar hidrofilik asitlerden oluşmaktadır. Kalan kısım, karbonhidratlar (%10), amino asitler (%3), yağ asitleri (%7) ve hidrokarbonlardır (<%1).

Şekil 2.1'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). Yüzeysel ve yeraltı sularındaki DOM kompozisyonları oldukça farklıdır. Yüzeysel sularda hümik yapılar (özellikle fulvik asit) ÇOK'un yaklaşık yarısını oluştururken, yeraltı sularında daha düşük molekül ağırlıklı asitler daha baskındır. Topraktaki organik maddeler tarafından tutulmasından dolayı yeraltı sularında hümik asitlerin yüzdeleri daha azdır. Sadece daha hidrofilik ve daha küçük boyuttaki organikler topraktan sızarak akiferlere ulaşabilirler. Hidrofilik nötrallerin doğal sulardaki DOM'a önemli miktarlarda katkısı vardır. Karbonhidratlar, hidrokarbonlar, karbonil gruplar ve polialkollerin hidrofilik nötrallerin çoğunu oluşturduğu düşünülmektedir (Leenheer, 1996). Bazılar amino asitler, amino şekerler, peptitler ve proteinlerden oluşabilir (Aiken ve Leenheer, 1993). Sonuç olarak, hümik maddeler, hidrofilik nötraller ve düşük molekül ağırlıklı asitler DOM'un önemli bileşenleridir, ve DYÜ oluşturmada dikkate alınmaları gerekir.



Şekil 2.1. ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel suyu ve 25 yeraltı suyu numunelerinden RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı (Malcolm, 1991).

## 2.2. İçme Sularında Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik madde ile klorun reaksiyonu sonucu dezenfeksiyon yan ürünleri (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 matriks, özellikle brom konsantrasyonu) ve klorlama şartları (örneğin, sıcaklık, klor dozu ve klorun temas süresi) gibi birçok faktöre bağlıdır. 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<sup>-</sup>) 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<sup>-</sup>) elektrofiliktir ve böylece DOM'un elektronca zengin bölgeleriyle reaksiyona girer. Organik yapıların elektronca zengin bölgelerine örnek olarak aktif aromatik halkalar, amino azotlar ve alifatik  $\beta$ -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), haloketonlar (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 klorsuz alifatik mono- ve dibazik asitler, nötral ve asidik karbonil bileşikler, klorlu oksoasitler, ve klorsuz aromatik asitler de klorlanmış sularda bulunmuştur (Christman vd., 1983; De Leer vd., 1985; Krasner vd., 1989; Becher vd., 1992). Fulvik asitin klorlanmasından sonra 782 bileşiğin varlığı tespit edilmiştir (Stevens vd., 1989a). Bunlardan 500 tanesinin klorlama ile ilgili olduğu sanılmaktadır. 500 bileşikden 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).

### 2.3. DYÜ Oluşumunda DOM Karakterlerinin Rolü

DOM'dan DYÜ oluşumu çok komplekstir ve DOM karakterine ve konsantrasyonuna, su kalitesine (pH, inorganik maddeler, özellikle Bromür iyonu), ve klorlama şartlarına (sıcaklık, klor dozu ve temas süresi) bağlıdır. Bu yüzden, çeşitli DYÜ reaktivite çalışmalarının sonuçları karşılaştırılırken bu faktörler dikkate alınmalıdır (Kitis, 2001).

#### 2.3.1. DOM Molekül Ağırlığının Rolü

DYÜ oluşumunda DOM molekül boyutlarının rolünü incelemek için, DOM'un farklı moleküler ağırlıklı (MA) fraksiyonları ultrafiltrasyon (UF) ile elde edilir. UF prosesinde, çözülmüş maddeler moleküler boyutlarına göre membranlarda ayrılırlar. UF membranları, MA'ları bilinen bileşiklerin (proteinler, şekerler ve polimerler gibi) membrandan ayrılmalarına göre kalibre edilir, ve bu MA değerlerine göre (molecular weight cut-off: MWC) tanımlanıp, ticari olarak satılırlar. UF prosesi ile DOM'lar sadece konsantre edilmez; aynı zamanda da MA'larına göre farklı fraksiyonlara ayrılırlar (Kitis, 2001).

Klorlama sonucu DYÜ oluşumunun DOM fraksiyonlarının MA'larına bağlı olduğu tespit edilmiştir (Schnoor vd., 1979; Oliver ve Visser, 1980; Veenstra ve Schnoor, 1980; Semmens vd., 1983; Chadik ve Amy, 1987; Amy vd., 1987a,1990,1991; Kim, 1990; Sinha vd., 1997). Genellikle 5K'dan az (MA= <5000 dalton) MA fraksiyonlarının DYÜ oluşumlarında büyük paya sahip olduğu bu çalışma sonuçlarından yorumlanabilse de, genel itibariyle sonuçlar DYÜ oluşumu ve DOM MA'ları arasında tutarlı bir ilişki olmadığını göstermektedir. DYÜ ve DOM MA'ları arasında net ilintilerin bulunamaması, DYÜ oluşumunun DOM'ların MA'sından çok kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğunu desteklemektedir.

Amy vd. (1990,1991) çeşitli doğal suları <0.5K ve <10K arasında MA fraksiyonlarına ayırmıştır. <0.5K ve 1-5K fraksiyonları en fazla THM oluşturmuştur. Sinha vd. (1997) ham suları >1K ve <1K olmak üzere iki fraksiyona ayırmıştır.

Genel olarak, test edilen tüm sularda, >1K fraksiyonu daha fazla THM ve HAA oluşturmasına rağmen <1K fraksiyonu da ciddi miktarlarda THM ve HAA oluşturmuştur. Bromun etkisi bakımından, UF fraksiyonlarında Br<sup>-</sup>/ÇOK oranı arttığında, bromlanmış DYÜ miktarı da artmıştır. Ayrıca, bu oran arttığında, düşük MA fraksiyonunda (<1K) büyük MA fraksiyonuna (>1K) göre daha fazla bromlanmış THM ve HAA oluşmuştur (Sinha vd., 1997). Benzer şekilde, <1K MA fraksiyonu en hızlı klor talebi kinetiğine ve en fazla bromlanmış DYÜ formasyonuna sahip olmuştur (Shukairy vd., 1994a). Diğer taraftan başka bir çalışmada, >1K fraksiyonu <1K fraksiyonuna göre, daha hızlı klor tüketmiş ve daha fazla DYÜ oluşturmuştur (Sinsabaugh vd., 1986). Bir su kaynağının 1-10K arasındaki hem hidrofobik hem de hidrofilik fraksiyonları (RAK ile elde edilen) en fazla THM ve HAA'ları oluşturmuştur (Teng ve Veenstra, 1996). Yukarıda tartışılan ve DOM MA'ları ve DYÜ'ler arasındaki çelişkili ilintileri desteklercesine, diğer çalışmalarda (Owen vd., 1998; Kitis, 2001; Kitis vd., 2001c,2002), MA ve DYÜ oluşumları arasında keskin bağlantılar kurulamamıştır.

### 2.3.2. DOM Elemental Kompozisyonunun Rolü

Elemental kompozisyon oranları genellikle DOM'ların reaktivitelerinin ve karakteristiklerinin incelenmesi ve karşılaştırılmasında kullanılır. Hidrojen/karbon (H/C) oranı, DOM'un aromatikliğinin (oranın küçük olması durumunda) veya alifatikliğinin (büyük olması durumunda) derecesini gösterir (Thurman, 1985a; Rice ve MacCarthy, 1991). Özellikle oksijen ve azot içeren fonksiyonel gruplarla bağlanmış aktif aromatik yapıların (fenoller ve aromatik aminler gibi), DOM'lardan ve DOM model bileşiklerinden klorlanmış yan ürünler oluşurmada temel yapılar olduğu önerilmektedir (Norwood vd., 1980; De Laat vd., 1982; Reckhow ve Singer; 1985; Reckhow vd., 1990; Harrington vd., 1996). Bu yüzden, DOM'ların aromatiklik derecesi ve H/C oranı arasındaki ilişkinin DYÜ oluşumuyla bağlantısı kurulabilir. Ancak aromatikliğin tahmini için H/C oranının kullanım mantığı sorgulanmaktadır. Çünkü H/C oranına karboksilik grupların (COOH) katkısı göz önüne alınmamıştır. Aromatik yapılardaki karbon karbon çift bağlar (HC=CH) ve karboksilik gruplar aynı H/C oranına sahiptir. Hümik maddelerde sıklıkla görülen yüksek



konsantrasyonlarda COOH gruplarının bulunması, aromatiklik ölçüsü olarak atomik H/C oranının kullanılmasını olumsuz şekilde etkiler (Perdue, 1984; Rice ve MacCarthy, 1991; Wu vd., 1998; Wu, 1998).

### **2.3.3. DOM Asiditesinin Rolü**

Hümik maddelerin asitliği karboksilik (daha baskındır) ve fenolik fonksiyonel gruplara bağlıdır. Bu oksijen içeren fonksiyonel gruplar liganlardır ve metallerin hümiklere temel bağlantı noktalarıdır. Literatürde DYÜ oluşumu ve DOM asitliğini ilişkilendiren çok az çalışma vardır. Reckhow vd. (1990) hümik asitler için doğrusallıktan sapmasına rağmen, fulvik asitler için fenolik OH içeriği ve klor tüketimi arasında güçlü bir doğrusal ilişki bulmuştur. Kloroform oluşumu ve hümik ve fulvik asitlerin karboksilik ve fenolik asiditesi arasında bir ilişki bulunamamıştır (Reckhow vd., 1990). XAD-8 reçinesiyle yedi farklı sudan elde edilen fraksiyonların toplam asiditesi ve DYÜ oluşumları arasında zayıf bir ilişki bulunmuştur (Wu vd., 1998). Dikkat edilmesi gereken önemli bir konu, inorganik içeriklerin doğal suların asiditesine katkıda bulunması ve DOM asiditesinin belirlenmesini engellemesidir. Bu yüzden sularda DYÜ oluşumu ve asidite arasında iyi bir korelasyon gözlenemeyebilir.

### **2.3.4. RAK Fraksiyonlarının Reaktivitesi**

RAK metoduyla elde edilen DOM fraksiyonları klor ile farklı reaktivitelere sahiptir (Oliver ve Visser, 1980; Reckhow vd., 1990; Andrews, 1993; Shukairy vd., 1994a; Owen vd., 1995; Andrews ve Huck, 1996; Korshin vd., 1997a; Kitis vd., 2002). RAK metodu ile DOM, hidrofobik asitler (çoğunlukla hümik ve fulvik asitler), hidrofobik nötraller, hidrofobik bazlar, hidrofilik asitler, hidrofilik bazlar, ve hidrofilik nötraller şeklinde fraksiyonlara ayrılır. Hidrofobik asit fraksiyonu daha sonra hümik ve fulvik asitler olarak iki ayrı fraksiyona ayrılabilir.

Farklı su kaynakları, XAD-8 (adsorplanan fraksiyon hümikleri, adsorplanmayan fraksiyon ise hümik olmayanları kapsar) ve XAD-4 (adsorplanan fraksiyon hidrofilik

asitleri, adsorplanmayan fraksiyon ise hidrofilik nötraller/bazları kapsar) reçineleri arka arkaya kullanılarak fraksiyonlara ayrılıp, klorlanmıştır (Sinha vd., 1997). Test edilen suların çoğunluğunda hümik fraksiyonların hümik olmayan fraksiyonlara göre daha çok THM ve HAA oluşturduğu bulunmuştur. Ancak bazı sularda bu iki fraksiyon benzer miktarlarda THM ve HAA oluşturmuştur. Hidrofilik asit ve nötral/baz fraksiyonları da THM ve HAA oluşturmuştur, ancak hümik fraksiyonlardan daha düşük seviyelerdedir. Hümik olmayan fraksiyonlarda daha fazla bromlanmış THM ve HAA oluşmuştur (Sinha vd., 1997). Amy vd. (1990) göl/nehir suyu ve zirai drenajlardaki DOM'ların THM oluşum potansiyelinin yaklaşık 2/3'ünün hümik fraksiyondan kaynaklandığını belirlemiştir. Hümik fraksiyonun hümik olmayan fraksiyona göre daha fazla miktarlarda DYÜ oluşturduğu tespit edilmiştir (Owen vd., 1998). Diğer taraftan, Owen vd. (1995), hümik fraksiyonla hümik olmayan fraksiyonun reaktivitelerinin karşılaştırılabilecek düzeyde olduğunu bildirmiştir. Benzer şekilde diğer bir çalışmada, her iki fraksiyon da yakın miktarlarda adsorplanabilir organik halojen oluşturmuştur. Ancak, hidrofobik fraksiyon daha fazla 3-kloro-4-(diklorometil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon (MX) oluşturup, daha fazla mutajenik aktivite göstermiştir (Langvik ve Holmbon, 1994).

RAK fraksiyonlarının reaktivitesi hakkındaki bulgular çok belirleyici olmasa da, genel eğilim hümik maddelerin ya da hidrofobik asitlerin (XAD-8 fraksiyonu) DYÜ oluşturan en önemli yapılar olduğu şeklindedir. Bununla birlikte bazı çalışmalarda XAD-8 reçinelerinde tutulamayan hidrofilik fraksiyonların da bazen ciddi miktarlarda DYÜ oluşturduğu bulunmuştur (Kitis, 2001; Kitis vd., 2002). RAK metodu ile yapılan çalışmalarda dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, çalışmaların çok azında fraksiyonlama sonucu kütle dengesine bakılmıştır. RAK metodu reçinelerden adsorpsiyon-desorpsiyon ve solvent ekstraksiyonlarına dayalı kompleks ve uzun bir metot olduğu için işlemler sırasında DOM kaybı olma ihtimali yüksektir (örneğin adsorplanan DOM'un tümü tekrar desorpsiyonla elde edilemeyip reçinelerde kalabilir). Ayrıca, yine literatürde detaylı olarak hiçbir çalışmada RAK metodunun orijinal sudaki DYÜ reaktivitesine etkisi belirlenmemiştir. Diğer bir deyimle, orijinal suda oluşan DYÜ miktarı ile RAK fraksiyonlarından tekrar bir

araya getirilmiş suyun DYÜ oluşturması karşılaştırılmamıştır. Bu çok önemlidir çünkü RAK metodu çok dūřuk (1-2) ve çok yūksək (11-12) pH Őartlarının, çeşitli organik solventlerin, tuzsuzlaştırmanın, evaporasyonun ve kurutmanın uygulandığı sert kimyasal Őartları iğerir. Bu işlemler sırasında DOM'un fizikokimyasal yapısı dolayısıyla da DYÜ reaktivitesi değişebilir. Sadece XAD-8 reğinesinin kullandığı RAK metodunda, DOM hidrofobik ve hidrofilik olmak ũzere iki fraksiyona ayrılmış, ve bu kısa RAK metodunun orijinal sudaki THM ve HAA oluşturma kapasitesini istatistiksel olarak değiştirmediği bulunmuştur (Kitis vd., 2002). Bu bulgu aynı zamanda hesaplanan yūksək kũtle dengesi ile de (ęOK'a gōre) desteklenmiştir (Kitis, 2001; Kitis vd., 2002). Ancak aynı yaklaşımın diğer reğinelerin de kullandığı uzun kademeli RAK metoduna da uygulanıp, kũtle dengesi ve orijinal DYÜ reaktivitesi hususlarının incelenmesi gerekmektedir. Aksi halde RAK fraksiyonlarının orijinal DOM'u temsil etme niteliği sorgulanmalıdır. Bu konu literatũrde eksiktir. RO ile DOM izolasyonu ve konsantrasyonunun ise, 3 farklı su ięin de orijinal suyun THM ve HAA oluşturma kapasitesini istatistiksel olarak değiştirmediği belirlenmiştir (Kitis vd., 2001b).

Her ne kadar RAK metodunda potansiyel problemler mevcut olsa da bu metotla elde edilen bulgular önemli sinyaller vermektedir. Bu sinyal hidrofilik fraksiyonlar iğindir. DYÜ oluşumuna katkı yapabilen hidrofilik fraksiyonların konvansiyonel ięme suyu arıtma proseslerinde hatta GAK adsorpsiyonu gibi ileri arıtım proseslerinde bile giderim veriminin çok dūřuk olması, gittikęe sıkılaştırılabilecek DYÜ mevzuatlarına karşı artan baskıyı hisseden ięme suyu arıtma sektörũnũ rahatsız etmektedir.

### **2.3.5. SUVA'nın Rolũ**

Sulardaki DOM'lar organik karbon iğeriği (ęözũnmũř organik karbon: ęOK) ve UV absorbansı gibi basit ve spesifik olmayan parametrelerle tanımlanabilir. DOM ęözeltilerinin 254-280 nm aralığında UV absorbansının ölçũmũ ile sulardaki aromatik bileşiklerin (doymamış ęift bağların ve  $\pi$ - $\pi$  elektron etkileşimlerin) miktarı genel absorbans değerisi ile indirek 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). <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi araştırmalarına gore 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<sub>254-280nm</sub> absorpsansı ile aromatik karbon içeriği arasında gulu korelasyonlar olduğunu bildirmişlerdir (Edzwald vd., 1985; Chin vd., 1994; Karanfil vd., 1996). Bununla birlikte, belirli dalga boyunda, absorpsansın buykluğu ozeltide bulunan organik karbon miktarının bir fonksiyonudur. Dolayısıyla, sulardaki farklı DOM karakteristiklerini karşılaştırmak için, belirli bir dalga boyundaki UV absorpsansı ÇOK konsantrasyonuna gore normalize edilir (bolnr). Elde edilen bu normalize değere absorptivite veya spesifik UV absorpsansı (SUVA) denir.

$$SUVA_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{\text{ÇOK}} \times 100 \quad (1)$$

UV<sub>λ</sub>: λ dalga boyundaki absorpsans (cm<sup>-1</sup>)

ÇOK: oznmş 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, llen SUVA, DOM'daki kromoforların (ift bağlar ve/veya aromatik yapılar) dağılımlarını gösteren ortalama bir değerdir. Sularda SUVA değerinin artması genellikle DOM'un daha fazla hmifikasyona uğradığı, daha aromatik ve hidrofobik olduğu anlamına gelir. Doğal sularda yüksek SUVA<sub>254nm</sub> değerleri (rneğin, >4 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<sub>254</sub> ve TOX/ÇOK, ve SUVA<sub>254</sub> ve kloroform/ÇOK arasında güçlü doğrusal korelasyonlar bulunmuştur (Reckhow vd., 1990). Benzer şekilde, farklı sulardan izole edilmiş hidrofobik asit fraksiyonlarının SUVA'sıyla ozon tüketimleri arasında iyi korelasyonlar gözlenmiştir (Westerhoff vd., 1999). 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, <sup>13</sup>C 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 NH<sub>2</sub> içeren aktifleşmiş aromatikler arasında gözlenen stokiyometri 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 (Singer vd., 1994). 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 fraksiyonun SUVA'larının elde edildiği teknikden 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., 2001d). 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. <sup>13</sup>-C-NMR, piroliz GC-MS ve elemental analiz gibi çok pahalı ve kullanımı zor cihazlar pratik olarak tesislerde on-line DYÜ oluşumu tahmini için kullanılamaz. Bu pratikliğine ilaveten, zaten SUVA

diğer DOM karakterizasyon parametrelerine göre DYÜ oluşumuyla daha güçlü bağıntılar göstermektedir. Dolayısıyla, SUVA'yı son yıllarda gelişmiş ülkelerdeki içme suyu arıtma araştırmacıları ve arıtma tesisi işletmecileri DOM giderme verimini ve DYÜ oluşumunu izlemede sık kullanmaya başlamışlardır. Ayrıca, UV absorbansı ( $UV_{254}$ ) ve toplam organik karbon (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 D/DYÜ mevzuatının 1. aşamasına dahil edilmiştir. Bu mevzuata göre, eğer hem ham suyun hem de çıkış suyunun  $SUVA_{254}$  değerleri 2'den düşük ise, mevzuatdaki sudan TOK giderme şartı gerekmemektedir.

#### **2.4. Pomza Hakkında Genel Bilgi**

Pomza, patlamalar sonucu oluşan, hafif, oldukça gözenekli (gözenek miktarları  $> \%85$ ) volkanik bir taştır. Mağmanın tüm çeşitleri (bazalt, andezit, dasit ve riyolit), pomza oluşturabilir. Süngere benzeyen pomza partikülleri, düzensiz veya oval şekilli içi boşluklu/gözenekli yapılar içerir, gözeneklerin bazıları birbirleriyle içten bağlı ve dış yüzeye açılırken, diğerleri partikül içerisinde izole durumundadırlar (Gündüz vd., 1998; Wesley, 2001). Mikro-gözenekli yapısından dolayı, nispeten yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir ve asidik ve bazik karakter sergileyebilir. Pomza, düşük geçirgenliğe sahip olması sebebiyle ısı ve ses için oldukça yüksek izolasyon sağlar (Gündüz vd., 1998).

Kaynağına ve yoğunluğuna (0.5-1 kg/l) bağlı olarak suda uzun bir süre yüzebilir. Sertliği Mohs ölçeğine göre 5-6 civarındadır. Pomza taşı çeliği bile aşındırabilecek karakterlerde yüksek silika içeriğine (genel olarak  $\%60-75 SiO_2$ ) sahiptir. Tekstil ve kimya endüstrisinde aşındırıcı, destek malzemesi ve cilalama materyali olarak kullanılmaktadır. Yapı sektöründe hafif ağırlıklı agrega olarak duvar dökümünde, izolasyonda ve akustik kiremit ve sıva yapımında kullanılmaktadır. Pomza ayrıca kurak tarımsal alanlarda toprak altında kullanılarak, suyun daha uzun periyotlarda tutularak su kaybının azaltılması ve bitki kökleri için gerekli nemin sağlanmasında

yardımcı olmaktadır (Gungor ve Tombul, 1997; Gündüz vd., 1998; Farizoglu vd., 2003).

Volkanik pomza kayacının yüksek porozitesi ve silika, alumina ve doğal zeolitlerce zengin olması, pomzanın katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılmasını umut verici kılmaktadır. Pomza, ideal destek yapısı olarak düşük mikro-gözenek sunar, destek ve destek üzerindeki katalizör fonksiyonu gören metal partikülleri arasındaki girişimi minimize eder (Venezia vd., 1992; Brito vd., 2004). Pomza destekli (pomza üzerine kaplanmış) paladyum ve paladyum-bakır katalizörleri, nitrat ve nitrit solüsyonlarının hidrojenasyon ve katalitik indirgenmesi için test edilip, uygulanmıştır. Paladyum katalizörüne bakır eklenmesi, nitrit giderimini azaltıp, amonyum iyonları üretimini arttırmasına rağmen, nitrat giderimi için etkilidir (Deganello vd., 2000).

Pomza taşı, çeşitli çevresel uygulamalarda adsorban, filtrasyon medyası ve biyofilm desteği olarak test edilmektedir. Bahçecilikteki sulama sularından yavaş filtrasyonla patojenlerin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli bir opsiyon olarak başarı ile uygulanmıştır (Wohanka vd., 1999). Ayrıca hızlı filtrasyon şartlarında bulanıklık gidermek için filtre yatağı malzemesi olarak kullanılmasında yüksek potansiyel arz etmektedir (Farizoglu vd., 2003). Pomza ve kil karışımı, madencilik prosesi çamurlarının yavaş kesikli filtrasyonunda Cu, Fe, Mo ve As giderimi için iyi bir adsorban malzemesi özelliği göstermiştir. Saf pomza, yağ ve gres için de çok iyi adsorplayıcı olmuştur (Kelm vd., 2003). Pomza taşı ve sepiolitin, biyolojik akışkan yataklı proseslerde, diğer kum destekli malzemelere göre, çok daha iyi destek malzemesi olduğu ve daha az enerji sarfiyatı yapabileceği önerilmiştir (Balaguer vd., 1997). Benzer olarak, heterotrofik mikroorganizmalarca (*Paracoccus denitrifikantlar*) işletilen bir sabit yatak kolon reaktörde de dolgu malzemesi olarak pomza kullanılmıştır (Karagozoglou vd., 2002).

Pomza ayrıca yağ ve asitler (Geitgey, 1994), Sr, Cs, U ve Th iyonları (Bassari vd., 1996), fosfor (Njau vd., 2003) ve Cu, Zn ve Ni (pomza üzerine tutuklanmış formaldehitle çapraz bağlı *Saccharomyces cerevisiae* üstüne adsorpsiyon) için



adsorban olarak kullanılmaktadır (Lale vd., 2001). Katyonik yüzey aktif bir bileşen ile yüzeye modifiye edilerek hazırlanan organopomza, organokiller gibi sulardaki hidrofobik pestisit moleküllerini tutma kabiliyetindedir (Akbal vd., 2000). Pomza taşı, sulardaki 3-nitrobenzensülfonik asit, Asit Oranj-7 (bir boya) gibi organik kirleticilerin ve biyolojik arıtma çıkışı atıksularındaki organik mikro-kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunda, TiO<sub>2</sub>'in tutuklanması için umut verici gözenekli bir destek maddesi olarak tespit edilmiştir (Rachel vd., 2002; Rao vd., 2003).

## 2.5. Metal Oksitlerin DOM'u Giderme Mekanizmaları

Bazı araştırmacılar tarafından, alüminyum oksit veya demir oksit yüzeylerde DOM adsorpsiyon mekanizmasının, çoğunlukla yüzey kompleksleşmesi-ligand değişim reaksiyonları olduğu savunulmaktadır (Parfitt ve Russell, 1977; Tipping, 1981a; Gu vd., 1994,1995; Lai vd., 2002). Adsorpsiyon reaksiyonları sonucu pH'nın artması DOM'un demir oksit yüzeylerindeki hidroksil iyonlarıyla ligand değişim reaksiyonları sonucu yer değiştirdiğini göstermektedir. (Tipping, 1981a; Gu vd., 1995). Akvatik sistemlerde, hidroksillenmiş demir oksit yüzey bölgeleri diprotik asitler gibi davranır ve bunlar FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup>, FeOH ve FeO<sup>-</sup> olmak üzere 3 potansiyel tür olabilir. FeOH<sub>2</sub><sup>+</sup> veya FeOH yüzeylerine koordine edilmiş H<sub>2</sub>O veya OH<sup>-</sup> gruplarının, DOM'un anyonik fonksiyonel grupları (karboksil ve hidroksil gruplar) ile yer değiştirmesi, aşağıdaki reaksiyon eşitliğinden de görüleceği üzere oksit yüzey üzerinde spesifik bölgelerde DOM adsorpsiyonunun gerçekleşmesini sağlamaktadır (Gu vd., 1994, 1995; Edwards vd., 1996; Chang vd., 1997):



DOM'ların üzerindeki karboksil ve hidroksil fonksiyonel gruplarının sterik düzeni zaten sınırlı olan spesifik adsorpsiyon bölgelerine bağlanmada önemli ve belirleyici bir etmendir. Demir oksit yüzeyler, DOM'un daha büyük boyuttaki hidrofobik fraksiyonlarını, daha küçük boyuttaki hidrofilik fraksiyonlarına göre tercihen adsorplamaktadır (Gu vd., 1995). Üç farklı gölden izole edilen hümik maddelerin adsorpsiyon kapasiteleri ortalama molekül ağırlığının artmasıyla artmıştır (Tipping,

1981b). Ayrıca özellikle düşük pH koşullarında ( $pH < pH_{PZC}$ ) ( $pH_{PZC}$ , toplam net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri), demir oksitle kaplanmış pomza yüzeylerinin tercihen karboksil/hidroksil fonksiyonel gruplarca zengin asidik ve aromatik karbon içeren DOM fraksiyonlarını adsorpladıkları bulunmuştur (Davis, 1982; Gu vd., 1995; Korshin vd., 1997). Demir oksitle kaplanmış kumla DOM adsorpsiyon çalışmalarında (Chang vd., 1997; Korshin vd., 1997) belirtildiği üzere, adsorpsiyon sonucu adsorplanmayan ve solüsyonda kalan DOM'lar nispeten daha az polar, daha düşük molekül ağırlığına sahip hidrofilik fraksiyonlardır.

Akuatik hümik maddelerin önemli yönlerinden biri, poliprotik asitler olmaları ve yapısal özelliklerinin bir çoğunun fenolik, karboksilik ve alkol grupları tarafından belirlenmesidir. pH 5-8 aralığındaki birçok doğal suda fulvik ve hümik asitler organik polianyon formunda bulunurlar. Genel yüzey elektriksel yükleri solüsyon pH'sına bağlıdır. Solüsyon pH'sı arttıkça, karboksilik ve fenolik fonksiyonel grupların artan iyonlaşmasından dolayı hümik maddelerin net negatif yüzey yükü de artar (Malcolm, 1985).

Gu vd. (1994) FTIR ve NMR spektroskopisini kullanarak, fosfat ve sülfat anyonları ile rekabetli adsorpsiyonu belirleyerek ve termodinamik adsorpsiyon ısısını ölçerek DOM ve demir oksit yüzeyleri arasında ligand değişim reaksiyonlarının gerçekleştiğini direkt olarak kanıtlamışlardır. Demir oksitler tarafından DOM'un adsorpsiyonunun güçlü çekme etkileşimleri içerdiğini ve artan adsorpsiyon yoğunluğu ile adsorpsiyon enerjisinin azaldığını bulmuşlardır. Bu sonuçlar, DOM'un ve adsorpsiyon bölgelerinin yapısal heterojenliği ile ilişkili olabilir. Bazı DOM fraksiyonları tercihen adsorplanabilir veya önceden adsorplanmış düşük afinitili fraksiyonları rekabetli adsorpsiyon sonucu adsorban yüzeyinden desorbe edebilir (Gu vd., 1994).

DOM makromolekülleri, demir oksit yüzeylerinde çoklu bölge bağlanmasıyla adsorplanabilirler. Adsorplanan DOM'lar, adsorban yüzeyinde halkalanarak moleküler boyut olarak küçülür ve ligand değişim veya hidrojen bağları ile bağlanma mekanizmaları için adsorban yüzeyinde maksimum temas noktası sağlar. Bu yüzden

hem kimyasal hem de fiziksel kuvvetler DOM ve demir oksitler arasındaki adsorpsiyon reaksiyonlarında etkin olabilir (Gu vd., 1995).

### **2.5.1. Demir Oksit Yüzeylerdeki DOM Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi**

Demir oksit yüzeylerinde DOM adsorpsiyonu genellikle pH azaldıkça artar. pH azaldıkça, iyonlaşma derecesi azaldığından poliprotik DOM türlerinin net yüzey yükleri daha az negatif olur. Öte yandan, pH azaldıkça, demir oksitlerin yüzeyleri daha çok pozitif yüklenir. Bunun sonucu olarak DOM adsorpsiyonu artar. pH 8'in altında demir oksitlerde hidroksil yüzeylerin protonlaşması, bu yüzey hidroksil gruplarını daha çok yer değiştirebilir (ligand değişimi) duruma getirir (Gu vd., 1994,1995). Yüzey yükü azalmasından dolayı DOM türleri daha hidrofobik olur ve böylece hidrofobik etkileşimler sayesinde bu DOM türlerinin adsorplanması artabilir. Diğer taraftan, yüksek pH değerlerinde (>8), hem DOM hem de oksit yüzeylerinin net yüzey yükleri daha negatif olduğundan DOM ve oksit yüzeyler arasında itmeler oluşur (Gu vd., 1995; Edwards vd., 1996; Chang vd., 1997). Ayrıca, çok düşük pH değerlerinde, DOM fraksiyonlarının protonlanmasıyla, bunların oksit yüzeylerindeki katyonik gruplara olan afiniteleri azalır. Özet olarak, DOM'ların oksit yüzeylerine adsorpsiyonununun pH 4-5 değerlerinde maksimum kapasitede olduğu belirtilmiştir (Chang vd., 1997)

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Numuneler

İstanbul'un içme suyu ihtiyacının önemli bir kısmını sağlayan yüzeysel su (Alibeyköy) ve sentetik olarak hazırlanan hümik asit çözeltisi adsorpsiyon deneylerinde iki farklı DOM kaynağı olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.1 de test edilen suların karakteristikleri gösterilmiştir. Geniş aralıkta kimyasal özelliklere sahip DOM'ların farklı pomza çeşitleri ile giderimini değerlendirmek amacıyla Alibeyköy düşük, hümik asit ise yüksek SUVA'yı (spesifik UV absorbanı) temsil ettiği için DOM kaynakları olarak seçilmiştir. Basit bir su parametresi olan SUVA, doymamış çift bağları veya  $\pi$ - $\pi$  elektron etkileşimlerini, dolayısıyla DOM'un aromatik türlerinin yarı-nicel ölçümünü sağlar.

Hümik asit çözeltisi, %50-60 oranında hümik asit içeren (sodyum tuzu formunda) izolat kullanılarak (120860050, AcrosOrganics), ÇOK konsantrasyonu 4-4.5 mg/l olacak şekilde distile ve deiyonize su (DDS) içinde hazırlanmıştır. Alibeyköy numunesi, karanlık koşullarda ve soğutucu kaplarda laboratuvara getirilmiş ve numune geldikten sonra analizler yapılana kadar +4°C de saklanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri ve su kalite analizlerinden önce Alibeyköy ham suyu 0.45  $\mu$ m gözenek çapına sahip filtre kağıdından geçirilmiştir.

Çizelge 3.1. Test edilen DOM numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri

Parametreler	Alibeyköy <sup>a</sup>	Hümik Asit Çözültisi
ÇOK (mg/L)	3.9	4.5
UV <sub>280</sub> Abs.	0.055	0.313
SUVA (L/mg org-C.m)	1.41	6.96
pH	8.0	6.8
TDS (mg/L)	263	6.3
İletkenlik (µS/cm)	530	12.7
Toplam Sertlik (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	100	25
Alkalinite (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	125	17
Toplam Fe (mg/L)	0.13	<0.1

<sup>a</sup> Doğal ham su numunesi deneylerden önce filtrelenmiştir (0.45 µm)  
Verilen değerler üçlü analizlerin ortalamasıdır.

### 3.2. Kullanılan Malzemeler

Pomza numuneleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden sağlanmıştır. Çeşitli fizikokimyasal karakteristiklerde, üç değişik kaynaktan (Isparta, Kayseri ve Nevşehir) getirilen pomzalar kullanılmıştır. Ayrıca Kula-Salihliden bazik volkanik cüruf da deney setine ilave edilmiştir. Belirtilen pomzalar tezin müteakip kısımlarında şu şekilde kodlanmıştır: Isp: Isparta; Kay: Kayseri; Nev: Nevşehir; Kul: Kula-Salihli. Ham pomza numuneleri önce çekiç tipi bir ezici vasıtasıyla küçük parçalar haline getirilmiş, ve daha sonra elek analizinden geçirilerek her bir pomza tipi dört farklı partikül fraksiyonuna (<63, 63-125, 125-250 ve 250-1000 µm) ayrılmıştır.

Bir tanesi kömür (AquaSorb<sup>®</sup> 1000) ve diğeri hindistan cevizi kabuğu kökenli (AquaSorb<sup>®</sup> CR) olmak üzere ticari iki çeşit GAK da orijinal/yüzeyi modifiye edilmiş pomzalarla DOM adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak üzere test edilmiştir. Her iki GAK'nun tane boyutu, 0.60-2.36 mm (8x30 USS elek boyutu) ve ortalama partikül çapı 1.4 mm'dir. Sadece ön temizleme işlemi yapılan GAK'lar herhangi bir arıtma yapılmadan alındıkları gibi orijinal şekilde kullanılmışlardır. GAK'ların fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.2 de verilmiştir.

Çizelge 3.2. GAK'ların fizikokimyasal karakteristikleri (Veriler Jacobi Carbons teknik veri dokümanlarından elde edilmiştir)

Parametre	Test Metodu	AquaSorb 1000	AquaSorb CR
İyot numarası (mg/gr)	ASTM D4607	900	950
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /gr)	BET N <sub>2</sub>	950	1000
Toplam por hacmi (cm <sup>3</sup> /gr)	Porosimetre (N <sub>2</sub> /Hg)	0,88	0,56
Yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM D2854	500	530
Islanabilirlik (%)	JACOB T4003	99,5	99,9
Nem içeriği (%)	ASTM D2867	2	2
Suda çözünebilen madde içeriği (%)	ASTM D5029	0,2	0,5
pH	ASTM D3838	8	10

Farklı tane boyut fraksiyonlarındaki pomza ve cüruf numuneleri, analitik saflıkta FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (3946, Merck) kullanılarak demirle kaplanmıştır. Kaplamada Lai vd (2000) ve Lai ve Chen (2001) tarafından belirtilen metot bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır. Pomzalar önce 1 M HCl asit çözeltisinde pH 1'de oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir, DDS ile birkaç kez yıkanmış ve 103°C de 36 saat kurutulmuştur. Kurutulan pomza numuneleri (yaklaşık 200 gr) 1L'lik ısıya dayanıklı pyrex cam beherlere alınarak tüm pomza numuneleri gömülünceye kadar 0.5 M Fe (III) stok çözelti ilave edilmiştir. Çözelti sürekli karıştırılarak, pH değeri 9.5 olana kadar damla damla 3 N NaOH (480507, Carlo Erba) eklenmiştir. pH ayarlaması yapıldıktan sonra, karıştırma işlemine 30 dk daha devam edilmiştir. Karışım 50±1°C de ilk 50 saatinde karıştırma yapmak suretiyle toplam 100 saat kurutulmuştur. Sonra kurutulan karışım, yıkama suyundaki oluşan renk ve bulanıklık (< 0,1 NTU) giderilene kadar DDS ile yıkanmıştır. Son olarak da pomza numuneleri içerdikleri nem uzaklaştırılana ve sabit tartıma gelene kadar 80°C'de 24 saat ve 50°C de 72 saat kurutulmuştur.

### 3.3. Deneysel Prosedürler

Tüm adsorpsiyon izoterm deneyleri, şişe-nokta metodu ile tam karışimli kesikli reaktörlerde (CMBR) değişik dozlar uygulanarak yapılmıştır. CMBR'ler olarak 30 ve 60 ml PTFE kapaklı koyu (amber) renkli cam şişeler kullanılmıştır. CMBR kinetik deneyler için sabit pomza dozlarında 0.5, 1, 2, 4, 8, 24, 48 ve 96 saatlik adsorpsiyon süreleri denenmiştir. Yapılan kinetik deneyler sonucunda test edilen pomza numunelerinin çoğunda 24 saatlik adsorpsiyon süresinin dengeye ulaşmak için yeterli olduğunu gözlenmiş ve bu yüzden tüm kesikli izoterm deneylerinde 24 saatlik karıştırma süresi seçilmiştir. Benzer bir şekilde, demir oksitle kaplanmış kumla Aldrich hümik asit adsorpsiyonu için denge zamanı 10 saat civarında bulunmuştur (Lai ve Chen, 2001). Tüm izoterm deneyleri, orijinal çözelti pH'sında ve  $20 \pm 1$  °C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Her bir deney setinde, pomza veya GAK dozlamasından sonra (30, 100, 500, 1000, 3000, 6000, 10000 mg/L), CMBR'lere konulan doğal su veya hümik asit çözeltisi oksik şartlarda istenilen sıcaklık değerlerinde kontrol edilerek orbital inkübatörde (A080192, Gallenkamp) 100 devir/dakikada karıştırılmıştır. Şişeler, karıştırma boyunca fotodegradasyonu önlemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Önceden belirlenen adsorpsiyon süresi sona erdikten sonra, numuneler 0,45 µm filtre (selüloz asetat) kağıdından pomza partiküllerini su fazından ayırmak için süzülmüştür. Süzme işleminden önce kullanılan filtre kağıdı 500 ml saf su ile yıkanmıştır. DOM giderim miktarını belirlemek için numunelerin çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve  $UV_{280}$  absorbanları ölçülmüştür.

### 3.4. Analitik Metotlar

Su numunelerinin absorbanları UV-visible spektrofotometre (UV-1601, Shimadzu) kullanılarak 280 nm de ölçülmüştür ve üçlü ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır. ÇOK ölçümleri yüksek sıcaklıkta yakma metoduna göre çalışan TOC Analyzer (TOC-5000A, Shimadzu) cihazıyla yapılmıştır.

Pomza morfolojisini gözlemlemek ve pomza yapısındaki atomik elementleri tanımlayıp kantifiye etmek amacıyla Scanning Elektron Mikroskobu (SEM) (Philips XL 30S FEG) ve SEM-EDX (enerji dispersif x-ışınli spektrometre) (Philips CM 10) kullanılmıştır. SEM-EDX analizinde işletim durumları: 15.0 kV ve büyütme 350-5000'dir. X-ışını difraksiyon analizleri (XRD), Philips 1710 difraktometre (40 kV, 45 mA, açılı çözümülemesi: 0.03 2 $\theta$ , analiz süresi: ~45 dak) kullanılarak yapılmıştır. SEM, SEM-EDX ve XRD analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi laboratuvarlarında yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı ölçümleri çok noktali BET tekniğine (N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu) göre, Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı kullanılarak elde edilmiştir. BET yüzey alanı ölçümleri ODTÜ, Maden Mühendisliğı Bölümü laboratuvarında yapılmıştır. Çözeltideki demir konsantrasyonu Standart Metoda (APHA, 1995) dayanarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Su numunelerindeki toplam çözünmüş katılar, iletkenlik, toplam sertlik ve alkalinite ise Standart Metoda göre ölçülmüştür.

Pomza yüzeyi kimyası, nötral yük noktası (pH<sub>PZC</sub>, toplam net yüzey yükünün sıfır olduğı pH değeri) ve asit ve baz nötralizasyon kapasiteleri ile karakterize edilmiştir. Pomza numunelerinin pH<sub>PZC</sub> değeri, pH denge durumuna ulaştırma metodu ile belirlenmiştir (Karanfil, 1995). Toplam yüzey asidik grupları (NaOH adsorpsiyonu) ve toplam yüzey bazik grupları (HCl adsorpsiyonu), küçük modifikasyonlarla Boehm metodu (alkalimetrik titrasyon) uygulanarak ölçülmüştür (Summers, 1986; Karanfil, 1995).

Pomza numunelerinin demir miktarını ölçmek için asit ile bozundurma analizi uygulanmıştır. 50-ml 6 N HCl çözeltisine 5gr pomza konulup, 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonra bu karışım 0.45  $\mu$ m filtre kağıdı kullanılarak süzölmüş ve filtre üstünde kalan pomzalarda kalabilecek demiri de çözmek için, 70 ml 1/20 HCl solüsyonu da filtre aparatına yavaş yavaş dökölüp, filtre edilmiştir. Süzölen bu numunelerde HACH DR 2000 spektrofotometre kullanılarak toplam demir ölçülmüştür. Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, stok çözelti hazırlanmasında ve seyreltmeler için DDS kullanılmıştır.



## 4. BULGULAR

### 4.1. Materyal Karakterizasyonu

Orijinal ve demirle kaplı pomza/cüruf numunelerinin ve orijinal GAK'ların yüzey kimyaları ve spesifik yüzey alanları Çizelge 4.1 de gösterilmiştir. Orijinal pomza numunelerin spesifik yüzey alanları 2 ve 14 m<sup>2</sup>/g aralığındadır. Orijinal Isparta pomzası için, artan partikül boyutu ile spesifik yüzey alanı azalmaktadır ve bu durum geniş gözenekler (makrogözenek) içeren daha büyük pomza boyutu fraksiyonlarının daha düşük yüzey alanlarına sahip olduğunu göstermektedir. Demir kaplama, küçük tane boyut fraksiyonlarının yüzey alanlarını azaltmıştır. Buna rağmen bu fraksiyonların alanları, en büyük tane boyut fraksiyonlarındakinden hala yüksektir. Bu sonuç literatürle ters düşmektedir çünkü demir oksitle kaplanmış kum (Chang vd., 1997; Lo vd., 1997; Lai vd., 2000,2002) ve demir oksitle kaplanmış olivin (Chang vd.,1997), kaplanmamış orijinal kum ve olivinden daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Diğer taraftan, test edilen tüm pomza ve cüruf numunelerinin en büyük boyut fraksiyonlarında demir kaplama yüzey alanını arttırmıştır ve bu da literatürle tutarlılık göstermektedir. Demir hidrit ve geotitin küçük partiküllerinin yüzey alanları sırasıyla 200-500 ve 60-120 m<sup>2</sup>/g Fe olarak belirtilmiştir (Chang vd., 1997). Bu nedenle, daha fazla yüzey alana sahip demir oksitlerin bağlanması sonucu demir kaplamanın, destek malzemesinin yüzey alanını artırması beklenebilir. Buna rağmen demir kaplama işleminin yüzey alanlarına olan etkisinin tane boyut fraksiyonuna bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir. Demir kaplama işlemi, daha küçük boyut fraksiyonlarında orijinal pomzaların gözeneklerinde tıkanmaya sebep olarak mikro gözeneklerin sayısını azaltabilirken, daha büyük boyut fraksiyonlarında yeni yüzeysel düzenlemeler yaparak makro gözenekleri mikro gözeneklere dönüştürebilmektedir. Bununla birlikte, pomza ve cüruf numunelerinin demirle kaplanması sonucu 20.6 m<sup>2</sup>/g gibi yüksek yüzey alanları elde edilmiştir ki bu alan literatürde belirtilen demir kaplı kum numunelerinin alanlarından yüksektir.

Çizelge 4.1. Orijinal ve demirle kaplı pomza/cüruf numunelerinin ve orijinal GAK'ların yüzey kimyaları ve spesifik yüzey alanları

Pomza	Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Demir Miktarı (mg Fe/g)	pH <sub>PZC</sub>	Toplam Yüzey Asidik Grupları <sup>a</sup>		Toplam Yüzey Bazik Grupları <sup>b</sup>	
				(meq/g)	(meq/m <sup>2</sup> )	(meq/g)	(meq/m <sup>2</sup> )
Orijinal numuneler							
Isp (<63)	14.19	2.1	9.0	1.33	0.09	0.80	0.06
Isp (63-125)	9.55	0.7	9.2	0.40	0.04	0.60	0.06
Isp (125-250)	8.34	0.9	8.8	0.35	0.04	0.73	0.09
Isp (250-1000)	2.09	7.9	9.2	0.80	0.38	0.95	0.45
Kay (250-1000)	7.25	3.7	6.9	0.35	0.05	0.83	0.11
Nev (250-1000)	4.61	11.5	7.1	0.28	0.06	0.78	0.17
Kul (250-1000)	9.07	6.2	9.3	0.70	0.08	1.38	0.15
Demir Kaplı Numuneler							
Isp (<63) IC <sup>c</sup>	9.19	16.2	6.2	1.58	0.17	0.75	0.08
Isp (63-125) IC	6.77	5.4	6.1	1.35	0.20	1.13	0.17
Isp (125-250) IC	6.91	6.6	7.7	0.70	0.10	0.70	0.10
Isp (250-1000) IC	7.88	23.1	8.4	1.20	0.15	0.65	0.08
Kay (<63) IC	12.40	13.4	6.9	1.18	0.09	0.63	0.05
Kay (250-1000) IC	9.01	13.1	6.0	1.35	0.15	0.79	0.09
Nev (<63) IC	10.09	11.1	6.9	1.09	0.11	0.68	0.07
Nev (250-1000) IC	8.58	13.2	5.0	1.21	0.14	0.65	0.08
Kul (<63) IC	20.57	18.0	6.0	1.25	0.06	1.30	0.06
Kul (250-1000) IC	12.26	10.7	5.9	1.24	0.10	1.31	0.11
Orijinal GAK'lar							
AS 1000 <sup>d</sup>	950	- <sup>f</sup>	9.4	0.25	0.0003	0.98	0.001
AS CR <sup>e</sup>	1000	-	9.3	1.88	0.0019	1.93	0.002

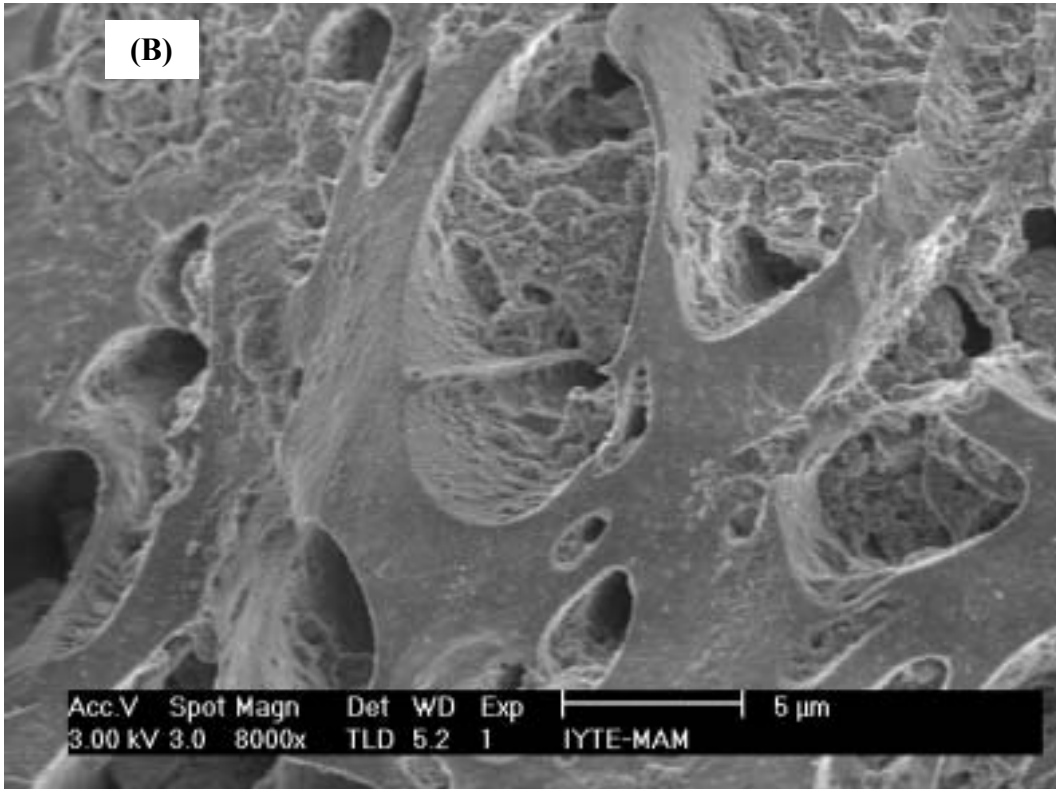
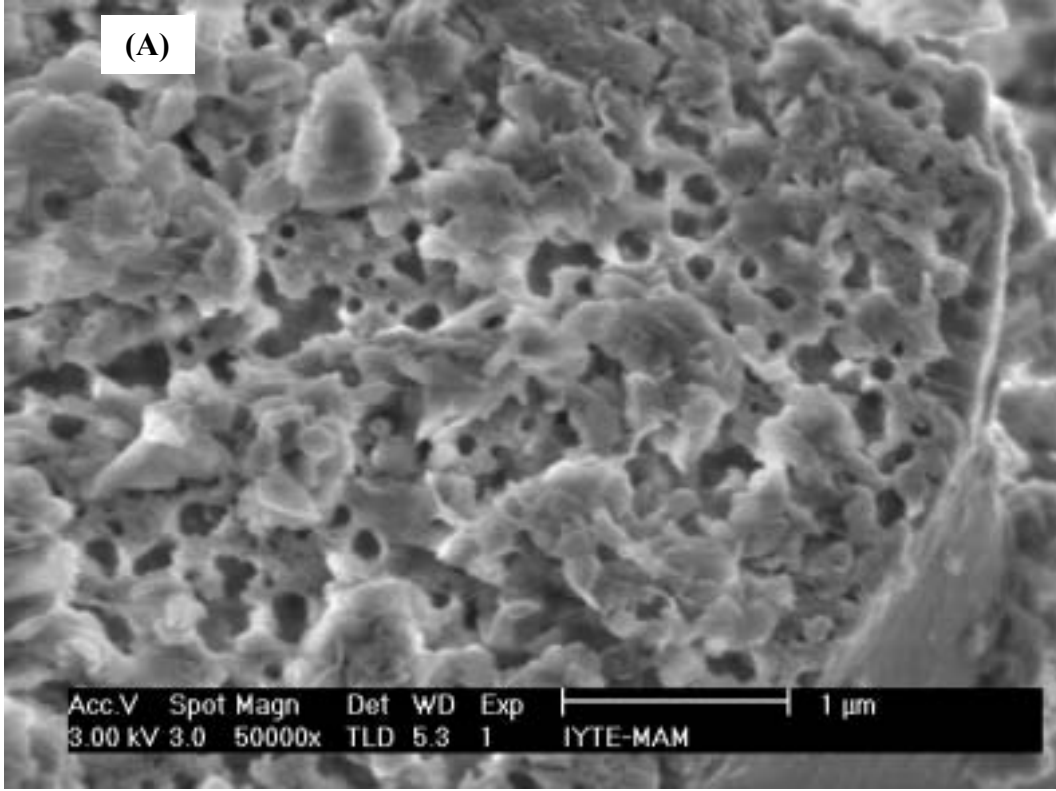
<sup>a</sup> NaOH tutulması, <sup>b</sup> HCl tutulması, <sup>c</sup> IC: Demir-Kaplı.

<sup>d</sup> AquaSorb<sup>®</sup> 1000, Jacobi Carbons. <sup>e</sup> AquaSorb<sup>®</sup> CR, Jacobi Carbons.

<sup>f</sup> Deteksiyon limitinin altında.

Pomza kaynakları için kodlamalar: Isp: Isparta; Kay: Kayseri; Nev: Nevşehir; Kul: Kula-Salihli (volkanik cüruf). Parantez içindeki sayılar pomza tane boyutlarını (µm) göstermektedir.

Demir kaplama pomza ve cüruf numunelerinin demir miktarını önemli ölçüde arttırmıştır, bu durum da başarılı kaplama işleminin göstergesidir (Çizelge 4.1). Demir içeriği bakımından en etkin kaplama Isparta pomzalarında, en az etkin kaplama ise Nevşehir pomzalarında tespit edilmiştir. Bu trend tüm tane fraksiyonları için geçerlidir. Bu sonuç sadece yüzey alanlarla açıklanamayıp, bağlanma sırasında demir oksitlerle pomza yüzeyleri arasındaki etkileşim açısından doğal pomza yüzey kimyasının da önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Kaplamadan sonra, en küçük boyut fraksiyonları (<63 µm) en büyük boyut fraksiyonlarıyla karşılaştırıldığında birim kütlede genellikle daha yüksek demir içeriğine sahiptir. Diğer taraftan, birim yüzey alanındaki demir miktarı için zıt bir trend bulunmuştur. Bu bulgu demir kaplamanın, en büyük pomza tane boyut fraksiyonlarının gözenek yapılarında ve boyutlarında modifikasyonlar yaparak yüzey alanlarını artırdığını ve yine en büyük fraksiyonların demir oksit ile daha etkin kaplandığını desteklemektedir. Bu sonuç Kitis vd. (2005) ile tutarlılık göstermektedir ki yapılan çalışmada bakır kaplama, en büyük tane boyutlarında (250-1000 µm) pomzalar için daha etkin olmuştur. Orijinal ve demir kaplı numunelerin demir içerikleri sırasıyla 0.7-11.5 ve 5.4-23.1 mg Fe/g'dır. Benzer kaplama prosesi kullanılarak hazırlanan demir kaplı kuvarz kum için bu miktar 4-10 mg Fe/g kum olarak belirtilmiştir (Lo ve Chen, 1997). Bu tezde elde edilen daha yüksek yüzey alanlarına ve daha fazla demir içeriğine sahip demir kaplı pomzalar, sulardan DOM gideriminde demir kaplı kuma umut verici bir alternatif olabilir. Şekil 4.1 orijinal ve demir kaplanmış Kayseri pomzasının (partikül boyutu: <63 µm) SEM fotoğraflarını göstermektedir.



Şekil 4.1. Orijinal (A) ve demir kaplanmış (B) Kayseri pomzasının SEM fotoğrafları (partikül boyutu:  $<63 \mu\text{m}$ ).

Yüzey kimyası analizlerine göre, diğer pomza kaynakları arasında en yüksek  $pH_{PZC}$  değerine kaplanmamış volkanik cüruf (Kul) sahiptir. Bu durum cürufun en düşük silika içeriğine ve en yüksek miktarda toplam yüzey bazik gruplarına sahip olmasıyla tutarlıdır (Çizelge 4.1). Isparta pomzası da benzer şekilde bazik karakter göstermektedir. Kaplanmamış Kayseri ve Nevşehir pomzalarının nötral seviyede  $pH_{PZC}$  değerlerine sahip olmaları, bu pomzaların, sularda nötral pH değerlerinde minimum yüzey yüküne sahip olacaklarını göstermektedir. Çözeltide  $pH > pH_{PZC}$  olduğunda, demir oksitle kaplı partiküllerde negatif yükler baskın olmaktadır. Saf demir oksitler için literatürde verilen  $pH_{PZC}$  değerleri 6 ve 9 aralığındadır (Parks, 1965). Kaplanmamış pomzaların  $pH_{PZC}$  değerleri 6.9 ve 9.3 aralığındadır. Demir kaplı pomzalarda ise  $pH_{PZC}$  değerleri 5.0 ve 8.4 aralığındadır ve saf demir oksitlerle benzerlik göstermektedir. Demirle kaplama, orijinal destek malzemesinin (pomzanın) yüzey elektriksel özelliklerini değiştirmektedir ve literatür sonuçları (Chang vd., 1997) ile tutarlıdır. Tüm pomza kaynakları ve boyut fraksiyonlarında, demir kaplama toplam yüzey asidik grupların miktarını (hem birim kütle hem de birim yüzey alanına göre) arttırmış ve pomza yüzeylerini daha asidik yaparak  $pH_{PZC}$  değerlerini azaltmıştır. Demir kaplı numunelerin  $pH_{PZC}$  değerleri ile demir miktarları arasında ters bir lineer korelasyon ( $R^2=0.6$ ) bulunmuştur. Diğer taraftan, demir kaplama toplam yüzey bazik grupları miktarını genelde azaltmıştır. Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki, pomza yüzeylerine demir oksit türlerinin bağlanması gözenek yapıları ve yüzey alanlarını değiştirmesinin yanı sıra orijinal pomzanın yüzey kimyasını da değiştirmektedir. Pomzaların yüzey kimyası ve karakterleri, pomzaların destek materyali, adsorban veya filtrasyon medyası olarak kullanıldıkları durumlarda reaktifliklerini önemli derecede etkileyebilir.

#### 4.2. DOM Adsorpsiyonu

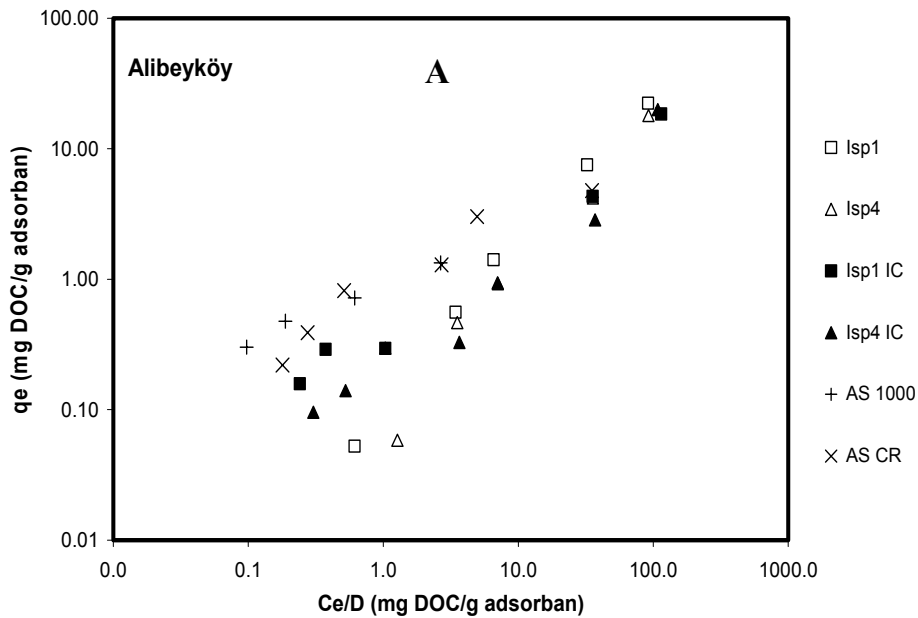
Adsorpsiyon izoterm modellenmesi için modifiye edilmiş Freundlich izotermi kullanılmıştır. Farklı adsorpsiyon afinitelerine sahip çoklu bileşenli DOM karışımlarının adsorpsiyon davranışları sadece sıvı faz denge konsantrasyonun bir fonksiyonu olan klasik Freundlich izotermi kullanarak özgün olarak tanımlanamaz. Öte yandan, log-log koordinatlarında lineer olan özgün bir karışım izotermi, DOM

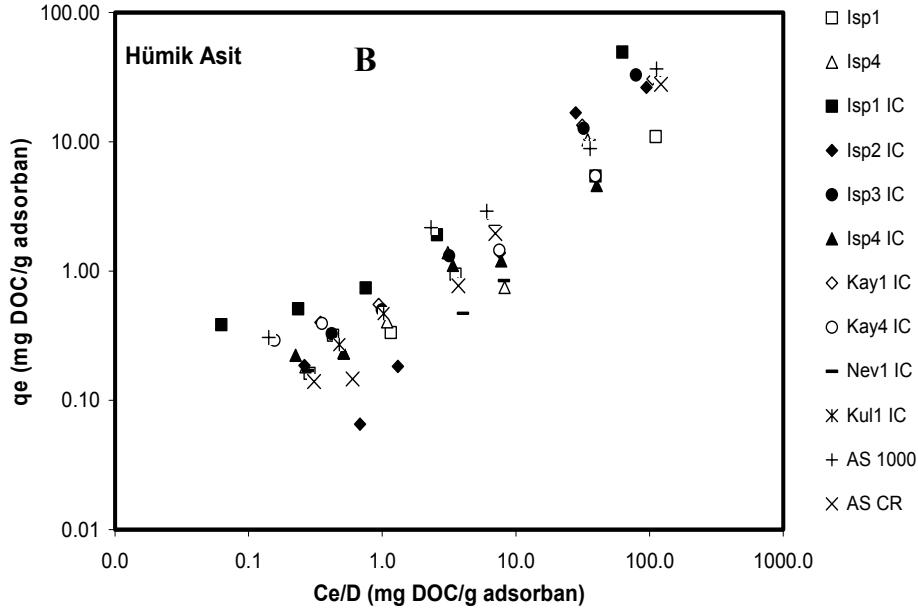
tutma kapasitesine karşı birim adsorban kütlesi başına adsorplanamayan organik maddenin ( $C_e/D_o$ ) grafiğe çizilmesiyle elde edilebilir (Karanfil vd., 1999) (Şekil 4.2).

Modifiye edilmiş Freundlich izotermi:

$$q_e = K_F(C_e/D_o)^n \quad (3)$$

$q_e$ , denge anında adsorplanan miktar (adsorban kütlesine bölünmüş),  $C_e$ , çözelti fazındaki denge konsantrasyonu,  $K_F$ , heterojen sistemler için Freundlich kapasite parametresi ve  $n$ , adsorban üzerindeki enerji bölgelerinin dağılımını ve adsorpsiyon itici kuvvetlerinin büyüklüğünü gösteren bir logaritmik terimdir (Karanfil vd., 1999).  $K_F$  ve  $n$  parametrelerini belirlemek için, logaritması alınmış deneysel verilere lineer geometrik ortalama regresyon uygulanmıştır. Log-dönüştürülmüş veriler baz alınarak her bir parametre için istatistiki güven aralıkları (95%) belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, farklı yüzey alanlara sahip orijinal GAK ve orijinal/demir kaplı pomzaların DOM tutma kapasitelerini karşılaştırmak için yüzey alanına göre normalize edilmiş izoterm ve katsayıları tayin edilmiştir.





Şekil 4.2. Orijinal ve demir kaplı pomzalar ve orijinal GAK'larda Alibeyköy DOM (A) ve hümik asit (B) adsorpsiyonu. Göstergedeki 1, 2, 3, ve 4 sayıları sırasıyla <63, 63-125, 125-250 ve 250-1000  $\mu\text{m}$  pomza tane boyut fraksiyonlarını temsil etmektedir.

Birim adsorban kütlesine göre, hem doğal DOM hem de hümik asit için, kaplanmamış Isparta pomzasında en küçük tane boyut fraksiyonu (<63  $\mu\text{m}$ ), en büyük boyut fraksiyonundan (250-1000  $\mu\text{m}$ ) daha yüksek miktarda DOM tutma kapasitesine sahiptir (Çizelge 4.2). Ancak birim yüzey alan baz alındığında tutma kapasitesi, DOM kaynağına bağlıdır. Elde edilen  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  değerlerine göre, deney pH'sında (pH 8, ham su pH'sı) kaplanmamış orijinal pomza numunelerinin yüzeylerinin baskın olarak pozitif yüklü olması beklenmektedir. Bu durumda DOM türlerinin özellikle hümik ve fulvik asitlerin adsorpsiyonu artabilir. Çünkü pH 8'de bunlar negatif yüklü ve iyonize durumdadırlar. Doğal su için her iki orijinal GAK, orijinal pomzalardan çok yüksek miktarda DOM adsorpsiyonuna sahiptir. Diğer taraftan, hümik asit çözeltisi için kömür kökenli GAK, orijinal pomzalardan daha fazla DOM adsorpsiyon kapasitesine sahipken, hindistan cevizi kabuğu kökenli GAK pomzalardan daha az DOM adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Her iki GAK, benzer yüzey alanlarına sahip olmasına rağmen, test edilen tüm adsorbanlar arasında hindistan cevizi kabuğu kökenli GAK'un toplam asidik ve bazik fonksiyonel

gruplarının miktarı (adsorban kütle bazında) en yüksektir. Ayrıca SUVA değerleri göz önüne alınarak; daha büyük molekül boyutlu hümik asitlerin, Alibeyköy suyundaki DOM'lardan asidik fonksiyonel gruplar (karboksilik ve fenolik) ve aromatik bileşenlerin miktarları bakımından daha zengin olması beklenmektedir. Tüm bu sonuçlara göre, adsorbatın fiziksel boyutu ve adsorbanın gözenek büyüklüğü arasındaki ilişkilerden kaynaklanan gözeneklere sığmama (size exclusion) etkisinin yanı sıra, adsorban yüzey grupları ile DOM türleri arasındaki kimyasal etkileşim de DOM adsorpsiyonunda çok önemli faktördür ve bu durum Karanfil vd.'nin (1999) çalışmaları ile tutarlılık göstermektedir. Adsorban yüzey alanına göre, kaplanmamış pomzalar GAK'lardan genellikle daha yüksek DOM tutma kapasitesine sahiptir. Buna karşılık GAK yüzey alanlarının pomza yüzey alanlarından yaklaşık 100 kat daha fazla olduğu dikkate alınmalıdır.

Doğal pomzaların demir oksitle kaplanması hem birim adsorban kütle hem de birim yüzey alanına göre tüm pomza tane boyut fraksiyonlarında ve her iki DOM kaynağı için de pomzaların DOM tutma kapasitelerini önemli miktarda arttırmıştır (Çizelge 4.2). Pomzaların demirle kaplanması Freundlich logaritmik terimi (n) azaltmıştır. n değerindeki bu azalma enerjisel açıdan daha heterojen adsorban yüzey oluşumunun göstergesidir. Demir kaplı pomzalarda Freundlich kapasite parametresi ( $K_F$ ) (adsorban kütle bazlı), hümik asit ve Alibeyköy DOM adsorpsiyonu için sırasıyla 0.12-1.11 ve 0.21-0.42 aralığındadır. Alibeyköy suyunda her iki orijinal GAK'ın adsorpsiyon kapasitesi tüm demir kaplı pomzalardan daha yüksektir. Birim adsorban yüzey alanı baz alındığında zıt bir trend bulunmuştur. Diğer taraftan hümik asit çözültisi için, demir kaplı pomzalar özellikle en küçük tane boyut fraksiyonları GAK'lar kadar yüksek miktarlarda DOM tutma kapasitesine (hem adsorban kütle hem de yüzey alanı bazında) sahiptir. Bu trend orijinal pomza ve cüruf kaynağından bağımsız olarak gözlenmiştir. Isparta pomzasının demir oksitle kaplı en küçük boyut fraksiyon (<63  $\mu\text{m}$ ) test edilen pomzalar ve GAK'lar arasında en yüksek hümik asit adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Hümik asit gideriminde pomzaların en büyük tane boyut fraksiyonları da (250-1000  $\mu\text{m}$ ) iyi bir performans göstermiştir. Örneğin bu pomzaların hümik asit tutma kapasiteleri hindistan cevizi kabuğu kökenli GAK'dan daha yüksektir. Demir oksitle kaplı pomzaların adsorpsiyon kapasitesi, Alibeyköy



DOM'u için 0.1-19 ve hümik asit için 0.1-49 mg ÇOK/gr adsorban aralığındadır. Geotit kaplı kum için hümik asit adsorpsiyonu 0.07-0.31 mg hümik asit/gr kum aralığındadır (Lai vd., 2002). Demir oksit kaplı olivinin DOM adsorpsiyon kapasitesi 1 mg ÇOK/gr olivin civarındadır (Chang vd., 1997). Nötral pH değerlerinde bile elde edilen bu yüksek adsorpsiyon kapasitelerine dayanarak, su arıtma işlemleri sırasında DOM gideriminde demir oksitle kaplı pomza umut verici bir adsorban olabilir.

Çizelge 4.2. Alibeyköy suyu ve hümik asit çözeltisi için doz ve yüzey alana göre normalize edilmiş Freundlich izoterm parametreleri

Pomza	Hümik Asit			Alibeyköy		
	$K_F^a$	$K_F^b$	$n^c$	$K_F^a$	$K_F^b$	$n^c$
Orijinal numuneler						
Isp (<63)	0.427	0.222	0.754	0.114	0.196	1.204
Isp (250-1000)	0.386	0.754	0.864	0.008	0.017	1.981
Demir Kaplı Numuneler						
Isp (<63) IC	1.110	0.330	0.452	0.422	0.237	0.740
Isp (63-125) IC	0.124	0.215	1.286	ND <sup>d</sup>	ND	ND
Isp (125-250) IC	0.568	0.472	0.904	ND	ND	ND
Isp (250-1000) IC	0.444	0.199	0.610	0.207	0.155	0.857
Kay (<63) IC	0.738	0.451	0.804	ND	ND	ND
Kay (250-1000) IC	0.613	0.212	0.516	ND	ND	ND
Nev (<63) IC	0.291	0.083	0.456	ND	ND	ND
Kul (<63) IC	0.482	0.288	0.830	ND	ND	ND
Orijinal (işlem görmemiş) GAK'lar						
AS 1000	1.060	0.122	0.685	0.892	0.018	0.434
AS CR	0.296	0.185	0.932	0.821	0.047	0.585

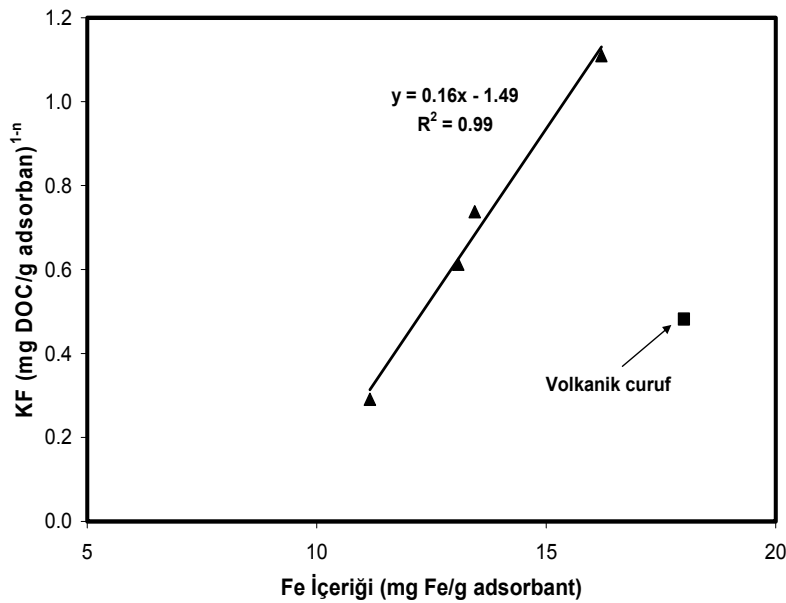
<sup>a</sup> Doza göre normalize edilmiş Freundlich parametresi (mg ÇOK/gr pomza)<sup>1-n</sup>.

<sup>b</sup> Yüzey alana göre normalize edilmiş Freundlich parametresi (mg ÇOK/m<sup>2</sup> pomza)<sup>1-n</sup>.

<sup>c</sup> Birimsiz.

<sup>d</sup> Ölçülmedi

Kaplanmış pomzaların demir içerikleri ve  $K_F$  değerleri arasında kuvvetli bir lineer korelasyon bulunmuştur (Şekil 4.3). Bu sonuç pomzaların DOM adsorpsiyon kapasitelerinin artırılmasının pomza yüzeylerine bağlanmış demir oksitler tarafından sağlandığını ispatlamaktadır. Demir oksitle kaplı volkanik cüruf, kaplanmış pomzalardan farklı bir trend göstermektedir ki bunun sebebi orijinal volkanik cürufun yüzey kimyasının farklı olmasından kaynaklanabilir. Bu yüzden farklı pomza/cüruf kaynakları için yüzey kimyası türü de (spesifik fonksiyonel gruplar gibi) çok önemli bir faktördür. Bu tür spesifik fonksiyonel yüzey grupların tam olarak karakterizasyonu bu çalışmada ölçülen  $pH_{PZC}$ , toplam yüzey asidik ve bazik grupları gibi genel parametrelerle elde edilemeyebilir. Daha detaylı pomza yüzey karakterizasyonu için daha kompleks analitik tekniklerin uygulanması gerekmektedir. Bu çalışmalar bu tezin devamı olarak yapılacaktır.



Şekil 4.3. Kaplanmış pomza ve cüruf numunelerinde demir miktarının doza göre normalize edilmiş Freundlich kapasite parametresi  $K_F$ 'e etkisi (hümik asit adsorpsiyonu)

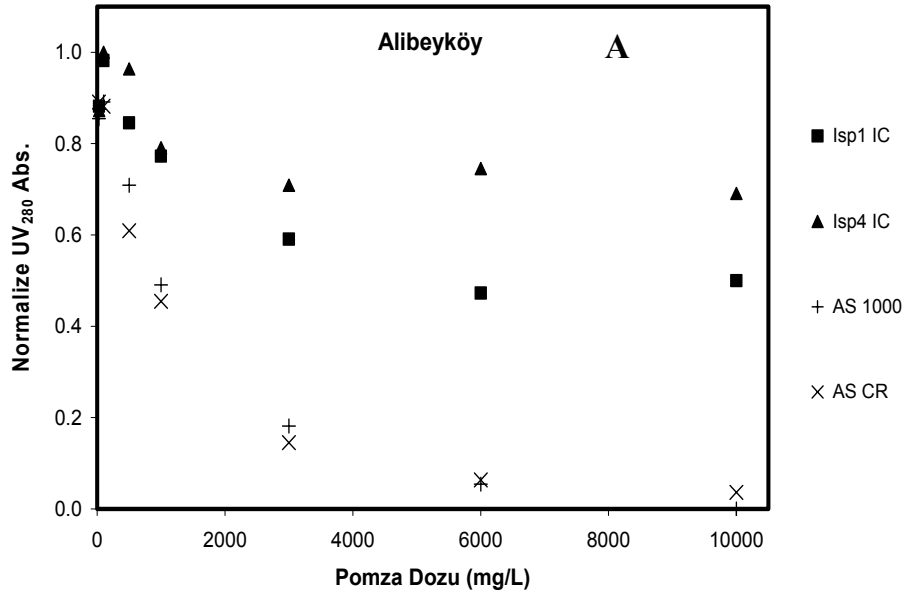
Bazı araştırmacılar tarafından, alüminyum oksit veya demir oksit yüzeylerde DOM adsorpsiyon mekanizmasının, çoğunlukla yüzey kompleksleşmesi-ligand değişim reaksiyonları olduğu savunulmaktadır (Parfitt ve Russell, 1977; Tipping, 1981a; Gu vd., 1994,1995; Lai vd., 2002). Adsorpsiyon reaksiyonları sonucu pH'nın artması

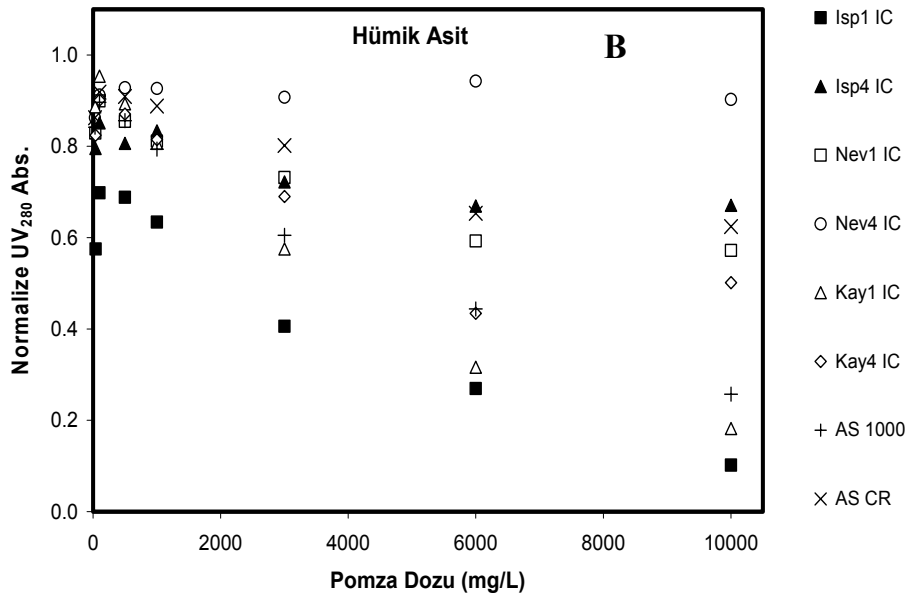
DOM'un demir oksit yüzeylerindeki hidroksil iyonlarıyla ligand değişim reaksiyonları sonucu yer değiştirdiğini göstermektedir. (Tipping, 1981a; Gu vd., 1995). Akvatik sistemlerde, hidroksillenmiş demir oksit yüzey bölgeleri diprotik asitler gibi davranır ve bunlar  $\text{FeOH}_2^+$ ,  $\text{FeOH}$  ve  $\text{FeO}^-$  olmak üzere 3 potansiyel tür olabilir.  $\text{FeOH}_2^+$  veya  $\text{FeOH}$  yüzeylerine koordine edilmiş  $\text{H}_2\text{O}$  veya  $\text{OH}^-$  gruplarının, DOM'un anyonik fonksiyonel grupları (karboksil ve hidroksil gruplar) ile yer değiştirmesi, aşağıdaki reaksiyon eşitliğinden de görüleceği üzere oksit yüzey üzerinde spesifik bölgelerde DOM adsorpsiyonunun gerçekleşmesini sağlamaktadır (Gu vd., 1994, 1995; Edwards vd., 1996; Chang vd., 1997):



DOM'ların üzerindeki karboksil ve hidroksil fonksiyonel gruplarının sterik düzeni zaten sınırlı olan spesifik adsorpsiyon bölgelerine bağlanmada önemli ve belirleyici bir etmendir. Demir oksit yüzeyler, DOM'un daha büyük boyutdaki hidrofobik fraksiyonlarını, daha küçük boyutdaki hidrofilik fraksiyonlarına göre tercihen adsorplamaktadır (Gu vd., 1995). Üç farklı gölden izole edilen hümik maddelerin adsorpsiyon kapasiteleri ortalama molekül ağırlığının artmasıyla artmıştır (Tipping, 1981b). Ayrıca özellikle düşük pH koşullarında ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ), demir oksitle kaplanmış pomza yüzeylerinin tercihen karboksil/hidroksil fonksiyonel gruplarca zengin asidik ve aromatik karbon içeren DOM fraksiyonlarını adsorpladıkları bulunmuştur (Davis, 1982; Gu vd., 1995; Korshin vd., 1997). Bu tezde hümik asit çözeltilisinin adsorpsiyon afinitesinin, düşük SUVA'ya sahip doğal sudan daha yüksek olduğu bulunmuştur ve bu da literatürdeki sonuçlarla tutarlılık göstermektedir. Ayrıca, her iki DOM kaynağı için de, demir oksitle kaplanmış pomzaların dozları arttıkça adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan DOM'un SUVA değerinin azaldığı bulunmuştur. Bu sonuç, demir oksit yüzeylerin tercihen aromatik türler gibi DOM'un yüksek UV absorbansına sahip kısmını giderdiğini desteklemektedir. Demir oksitle kaplanmış kumla DOM adsorpsiyon çalışmalarında (Chang vd., 1997; Korshin vd., 1997) belirtildiği üzere, adsorpsiyon sonucu adsorplanmayan ve solüsyonda kalan DOM'lar nispeten daha az polar, daha düşük molekül ağırlığına sahip hidrofilik fraksiyonlardır.

Şekil 4.4 orijinal GAK ve demir kaplı pomzalardan elde edilen UV absorbandsındaki azalmaları göstermektedir. ÇOK adsorpsiyonuna benzer şekilde, DOM'ların UV-absorblayan fraksiyonlarının giderimi de DOM tipine ve pomza tane boyut fraksiyonuna bağlı olduğu bulunmuştur. Doğal su için, her iki GAK'la elde edilen UV absorbandsındaki azalma miktarı pomzalardan daha yüksek iken, kaplanmış Isparta ve Kayseri pomzalarının en küçük boyut fraksiyonları hümik asit çözeltisinde GAK'lardan daha iyi bir giderim verimine sahiplerdir. Bu pomzalarla %90'lara varan UV absorbands giderimleri elde edilmiştir. Bu yüzden, bu yüksek giderimler ve DOM'un dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturan bileşenlerinin genellikle UV absorblayan bileşenler olduğu göz önüne alındığında, içme suyu arıtımında DYÜ kontrolü için demir oksitle kaplanmış pomzalar etkili bir adsorban olabilir. Tüm pomza kaynakları için, en küçük tane boyut fraksiyonları en büyük boyut fraksiyonlardan daha yüksek derecede giderim verimine sahiptir. Bunun sebebi küçük tane boyutlarının UV absorblayan DOM fraksiyonlarının adsorpsiyonu için daha fazla yüzey alanına sahip olmasıdır.





Şekil 4.4. Demir kaplı pomzalar ve orijinal GAK'larla Alibeyköy DOM (A) ve hümik asit çözeltisindeki (B) UV absorbanlarındaki (normalize edilmiş) giderimler. Göstergedeki 1, 2, 3, ve 4 sayıları sırasıyla <63, 63-125, 125-250 ve 250-1000  $\mu\text{m}$  pomza tane boyut fraksiyonlarını göstermektedir.

Pomza yüzeylerindeki demir oksitlerin stabilitesini kontrol etmek için kontrol deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde 10000 mg/L'lik en yüksek pomza dozu (çözelti pH değerleri 5-8.5) için 24 saat karıştırmadan sonra çözeltiliye geri salınan demir miktarı 1 mg/L den daha düşük seviyelerde bulunmuştur. 1000 mg/L den az pomza dozlarında ise salınan demir konsantrasyonları genelde 0.3 mg/L den düşüktür. Bu sonuçlara göre pomza yüzeylerindeki demir oksit bağları stabildir ve tipik doğal suların nötral pH'larında çözeltiliye geri salınabilecek demir ihmal edilebilir. Farklı kaplama prosedürleri ve bunların pomza yüzeylerindeki demir oksitlerin stabilitesine olan etkilerinin tayini için çalışmalar devam etmektedir.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan çalışmanın ana amacı yüzeyleri demirle kaplanmış çeşitli doğal pomza partiküllerinin adsorpsiyon süreciyle sulardan doğal organik madde gideriminin araştırılmasıdır. Pomza partikülleri granül destek malzemesi olarak kullanılıp, yüzeylerinin demirle kaplanması sonucu DOM'lar için adsorban haline getirilmiştir. Test edilen doğal pomza numuneleri ve bunların farklı partikül boyutları fizikokimyasal karakteristiklerine (yüzey alanı, elemental içerik, porozite, yüzey kimyası) göre çeşitlilik göstermektedirler. Bu çeşitlilikler de pomza destek malzemesi, adsorban veya filtrasyon medyası olarak kullanıldığında pomzanın reaktifliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Başarılı bir kaplama prosesinin göstergesi olarak kaplama sonrası pomzaların demir içeriği önemli ölçüde artmıştır. Bununla birlikte, demir kaplamanın yüzey alanına olan etkisi pomza kaynağına, gözenek yapısına ve yüzey kimya karakteristiklerine bağlı olabilmektedir.

Pomza yüzeylerinin demir oksitlerle kaplanması sonucu doğal yüzeylerin elektriksel özelliklerinin değiştiği tespit edilmiştir. Tüm pomza kaynakları ve onların boyut fraksiyonları için, demir kaplama toplam yüzey asit grupların miktarını (hem kütle hem de yüzey alanına göre) arttırmış ve pomza yüzeylerini daha asidik yaparak  $pH_{PZC}$  değerlerini düşürmüştür. Demir kaplı numunelerin  $pH_{PZC}$  değerleri ile demir miktarları arasında ters bir lineer korelasyon bulunmuştur. Pomza ve cüruf numunelerinin demirle kaplanması sonucu  $20.6 \text{ m}^2/\text{g}$  kadar yüksek yüzey alanları elde edilmiştir ve bu alanlar literatürde belirtilen demir kaplı kum numunelerinin alanlarından yüksektir.

Doğal pomzaların demirle oksitle kaplanması hem birim adsorban kütle hem de birim yüzey alanına göre tüm pomza tane boyut fraksiyonlarında pomzaların DOM adsorpsiyon kapasitesini önemli miktarda arttırmıştır. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu artış hem doğal su hem de hümik asit çözeltisi için gözlenmiştir. En küçük tane boyut fraksiyonları ( $<63 \text{ }\mu\text{m}$ ), GAK'lar kadar yüksek DOM adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Isparta pomzasının demirle kaplanmış en küçük tane boyut fraksiyonu, test edilen tüm pomzalar ve GAK'lar arasında en yüksek hümik asit giderimine sahiptir.

Kaplanmış pomzaların demir içeriği ve Freundlich kapasite parametreleri ( $K_F$ ) arasında kuvvetli bir lineer korelasyon elde edilmiştir. Bu sonuç pomza yüzeylerine bağlanmış demir oksitlerin, pomzaların DOM adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını kanıtlamaktadır. Demir oksitle kaplı volkanik cüruf, kaplanmış pomzalardan farklı bir trend göstermiştir ki bu yüzden farklı pomza/cüruf kaynakları için yüzey kimyası türü de (spesifik fonksiyonel gruplar gibi) çok önemli bir faktördür.

Demir oksitle kaplanmış pomza yüzeyleri tercihen DOM'un yüksek miktarda UV absorplayan fraksiyonlarını gidererek UV değerlerinde %90'lara varan giderim verimleri elde edilmiştir. UV absorplayan fraksiyonların giderimi ÇOK'da olduğu gibi pomza tane boyut fraksiyonuna ve DOM türüne bağlı olarak değişmektedir. Yapılan kontrol deneyleri sonucunda, pomza yüzeylerindeki demir oksit bağlarının stabil olduğu ve tipik doğal suların nötral pH değerlerinde çözeltiye salınabilecek demir miktarının ihmal edilebileceği bulunmuştur.

Nötral pH değerlerinde bile GAK'larla karşılaştırılabilecek miktarda yüksek DOM adsorpsiyon kapasitelerine dayanarak, demir oksitle kaplı pomzanın, sulardan DOM gideriminde umut verici yeni bir adsorban olabileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, yüksek miktarlarda UV absorplayan DOM fraksiyonlarını tercihen giderdiği için içme suyu arıtımı sırasında dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunun kontrolünde de demir oksitle kaplı pomzalar etkili olabilir. Çalışmalar demirle kaplanmış, farklı partikül boyutu fraksiyonlarına sahip pomzaların, tam karışım/askıda veya sabit yataklı reaktör konfigürasyonlarında uygulanabilirliğinin test edilmesi ve rejenerasyon verimlerinin değerlendirilmesi amacıyla sürdürülecektir.



## 6. KAYNAKLAR

- Afcharian A., Levi Y., Kiene L. ve Scribe P., 1997. Fractionation of dissolved organic matter from surface water using macroporous resins, *Water Research*, 31(12), 2989-2996.
- Ahammed, M.M., Chaudhuri, M., 1996. Sand-based filtration-adsorption media. *J. Water SRT-Aqua* 45(2), 67.
- Aiken G. R., 1988. A critical evaluation of the use of macroporous resins for the isolation of aquatic humic substances, In: *Humic Substances and Their Role in the Environment*, eds., F. H. Frimmel and R. F. Christman, pp. 15-30, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Aiken G. R., McKnight D. M., Thorn K. A., ve Thurman E. M., 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resin, *Organic Geochemistry*, 18(4), 567-573.
- Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., ve MacCarthy P., 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, ve P. MacCarthy, pp. 1-9, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Aiken G. ve Cotsaris E., 1995. Soil and hydrology: their effect on NOM, *J. of AWWA*, 87(1), 36-45.
- Aiken G. ve Leenheer J., 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter, *Chemistry and Ecology*, 8, 135-151.
- Akbal, F.O., Akdemir, N., Onar, A.N., 2000. FT-IR spectroscopic detection of pesticide after sorption onto modified pumice. *Talanta* 53, 131-135.
- 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., Chadik P. A. ve Chowdhury Z., 1987b. Developing models for predicting THM formation potentials and kinetics, *J. of AWWA*, 79, 89-97.
- Amy G. L., Rollins M. R., Kuo C. J., ve King P. H., 1987a. Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter, *J. of AWWA*, 79(1), 43-49.
- Amy G. L., Tan L., ve Davis M. K., 1991. The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation, *Water Research*, 25(2), 191-202.

- Amy G. L., Thompson J. M., Tan L., Davis M. K. ve Krasner S. W., 1990. Evaluation of THM precursor contributions from agricultural drains, *J. of AWWA*, 82(1), 57-64.
- Anderson H. A., Bick W., Hepburn A. ve Stewart M., 1989. Nitrogen in humic substances, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*, eds., M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm ve R. S. Swift, pp. 223-253, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Andrews S. A., 1993. Organic by-product formation from the ozonation and chlorination of aquatic natural organic matter, *Ph.D. Dissertation*, Dept. of Civil Engineering, University of Alberta, Alberta, Canada.
- Andrews S. A. ve Huck P. M., 1996. Using fractionated natural organic matter to study ozonation by-product formation, In: *Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control*, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 411-447, Lewis Publishers, FL.
- APHA, 1995. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edi., Eaton, A.D, Clesceri, L.S, Greenberg, A.E., 3-68
- Balaguer, M.D., Vicent, M.T., Paris, J.M., 1997. A comparison of different support materials in anaerobic fluidized bed reactors for the treatment of vinasse. *Environmental Technology* 18(5), 539-544.
- Bassari, A., Akyuz, T., Kurtcebe, T., 1996. The removal of Th, Cs and Sr ions from solution using granulated pumice stone. *J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 26(1-3), 83-88.
- Bellar T. A., Lichtenberg J. J., ve Kroner R. C., 1974. The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, *J. of AWWA*, 66, 703-706.
- Bezbarua B. ve Reckhow D. A., 1997. Modeling ozone consumption by natural organic matter, *Proc. of AWWA Annual Conference*, Atlanta, GA.
- Bloom P. R. ve Leenheer J. A., 1989. Vibrational, electronic and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*, eds., H. B. Michael, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, and R. S. Swift, pp.409-446, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Bose P., 1994. Selected physico-chemical properties of natural organic matter and their changes due to ozone treatment: implications for coagulation using alum, *Ph.D. Dissertation*, University of Massachusetts, Amherst, MA.
- Brito, A., Garcia, F., Alvarez, C., Arvelo, R., Fierro, J.L.G., and Diaz, C., 2004. High surface area support/catalyst derived from natural pumice. Study of pretreatment variables. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(7), 1659-1664.

- Bruchet A., Rousseau C. ve Mallevalle J., 1990a. Pyrolysis-GC-MS for investigating high-molecular-weight THM precursors and other refractory organics, *J. of AWWA*, 82(9), 66-74.
- Cabaniss S. E., Zhou Q., Maurice P. A., Chin Y-P. ve Aiken G. R., 2000. A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids, *Environmental Science and Technology*, 34(6), 1103-1109.
- Chadik P. A. ve Amy G. L., 1987. Molecular weight effects on THM control by coagulation and adsorption, *J. of Environmental Engineering*, 113(6), 1234-1248.
- Chang, Y., Li, C.W., Benjamin, M.M., 1997. Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration. *J. of AWWA* 89, 100-113.
- Chin Y. P, Aiken G., ve O'Loughlin E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Environmental Science and Technology*, 28(11), 1853-1858.
- Christman R. F., Johnson J. D., Pfaender F. K., Norwood D. L., ve Webb M. R., 1980. Chemical identification of aquatic humic chlorination products, In: *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, eds., R. L. Jolley *et al.*, Vol:3, pp. 75-83, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Cognet L., Courtois Y. ve 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., ve Legube B., 1996. Isolation and characterization of natural organic matter from surface water: comparison of resin adsorption and membrane filtration isolation procedures, *Proc. of IHSS Natural Organic Matter Workshop: Influence of NOM Characteristics on Drinking Water Treatment and Quality*, Poitiers, France.
- Croue J. P., Martin B., Deguin A., ve Legube B., 1993. Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water. *Proc. of the Natural Organic Matter in Drinking Water Workshop, AWWA Research Foundation and Lyonnaise des aux*, Chamonix, France, pp. 43-51.
- Croue J-P., Violleau D. ve 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*, eds., S. E. Barrett, S. W. Krasner and G. L. Amy, pp. 139-153, American Chemical Society, Washington, DC.

- Croue, J-P., Korshin G. V., Leenheer J. ve Benjamin M. M., 2000b. *Isolation, fractionation and characterization of natural organic matter in drinking water*, AWWA Research Foundation, Denver, CO
- Davis, J.A., 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2381-2393.
- De Laat J., Merlet N., ve 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., ve De Galan L., 1985. Identification of intermediates leading to chloroform and C<sub>4</sub> diacids in the chlorination of humic Acid, *Environmental Science and Technology*, 19, 512-522.
- Deganello, F., Liotta, L.F., Macaluso, A., Venezia, A.M., and Deganello, G., 2000. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 24, 265-273.
- Eberle S. H. ve Beuerstein W., (1979. On the pK spectrum of humic acid from natural waters, *Naturwissenschaften*, 66, 572-573.
- Edwards, M.E., Benjamin, M.M., Ryan, J.N., 1996. Role of organic acidity in sorption of natural organic matter to oxide surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. & Engrg. Aspects* 107, 297.
- Edzwald J. K. ve 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., ve Wattier K. L., 1985. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors, *J. of AWWA*, 77(4), 122-132.
- Farizoglu, B., Nuhoglu, A., Yildiz, E., Keskinler, B., 2003. The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions. *Filtration & Separation* 40(3), 41-46.
- Frimmel F. H. ve Abbt-Braun G., 1989. Comparison of aquatic humic substances of different origin, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, Vol:33 of Lecture Notes in Earth Sciences, pp.37-46.
- Gaffney J. S., Marley N. A., ve Clark S. B., 1996. Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, eds., J. S. Gaffney, N. A. Marley, and S. B. Clark, ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, pp. 2-16, Washington, DC.

- Galapate R. P., Baes A. U., Ito K., Iwase K. ve Okada M., 1999. Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters, *Water Research*, 33(11), 2555-2560.
- Geitgey, R.P., 1994. Pumice and volcanic cinder. In: Carr, D.D. (Eds.). *Industrial Minerals and Rocks*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO, USA, pp. 803-813.
- 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. ve Pegram R. A., 1993b. Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs. *J. of AWWA*, 85(3), 53-56.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models. *Environmental Science and Technology* 28, 38-46.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(2), 219-229.
- Gündüz, L., Sariisik, A., Tozacan, B., Davraz, M., Ugur, I., Cankiran, O., 1998. *Pumice Technology (in Turkish)*, Vol: 1. ISBAS A.S. and SDU College of Engineering, Isparta, Turkey.
- Gungor, N. and Tombul, M., 1997. The usage of pumice and the effect of legislation on pumice mining. 1<sup>st</sup> Isparta Pumice Symposium. 85-90, Isparta.
- Hanna J. V., Johnson W. D., Quezada R. A., Wilson M. A. ve Xiao-Qiao L., 1991. Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination, *Environmental Science and Technology*, 25(6), 1160-1164.
- Harrington G. W., Bruchet A., Rybacki D., ve Singer P.C., 1996. Characterization of natural organic matter and its reactivity with chlorine, In: *Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control*, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 138-158, Lewis Publishers, FL.
- Hautala K., Peuravuori J. ve 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., ve Swift R. S., 1989. Structures of humic substances: the emergence of forms, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*, eds., H. B. Michael, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, and R. S. Swift, pp.689-733, John Wiley & Sons, New York, NY.

- Heijman, S.G.J., Paassen, A.M., Meer, W.G.J., Hopman, R., 1999. Adsorptive removal of natural organic matter during drinking water treatment. *Wat. Sci. Tech.* 40(9), 183-190.
- Hoehn R. C., Barnes D. B., Thompson B. C., Randall C. W., Grizzard T. J. ve Shaffer P. T. B., 1980. Algae as sources of Trihalomethane precursors, *J. of AWWA*, 72(6), 344-350.
- Holmbom B., 1989. Mutagenic compounds from chlorination of humic substances, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, Springer-Verlag, Berlin.
- Hongve D. ve Akesson G., 1996. Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units, *Water Research*, 30(11), 2771-2775.
- Hoyer O., Lüsse B., ve Bernhardt H., 1986. Isolation and characterization of extracellular organic matter (EOM) from algae, *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, 18, 76-90
- Huang W-J. ve Yeh H-H., 1999. Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon, *Water Research*, 33(1), 65-72.
- Huffman E. W. D. Jr. ve Stuber H. A., 1985. Analytical methodology for elemental analysis of humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, pp. 433-455, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Jacangelo J. G., DeMarco J., Owen D. M., ve Randtke S. J., 1995. Selected processes for removing NOM: an overview, *J. of AWWA*, 87(1), 64-77.
- Johnson J. D., Christman R. F., Norwood D. L. ve Millington D. S., 1982. Reaction products of aquatic humic substances with chlorine, *Envir. Heath Perspectives*, 46, 63-71.
- Karagozoglu, B., Sarioglu, M. and Peker, I., 2002. Nitrate removal in a fixed-film column reactor using *Paracoccus denitrificans* affected by different carbon sources. *Fresenius Environmental Bulletin* 11(10B), 927-932.
- Karanfil T. K., Kilduff J. E., Schlautman M. A., ve 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.
- Karanfil, T., 1995. Oxygen sensitivity of natural and synthetic organic macromolecule sorption by activated carbon. Ph.D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, MI.

- Karanfil, T., Kitis, M., Kilduff, J.E., Wigton, A., 1999. Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 2. Natural organic matter. *Environmental Science and Technology* 33(18), 3225-3233.
- Karimi A. A. ve Singer P. C., 1991. Trihalomethane formation in open reservoirs, *J. of AWWA*, 83(3), 84-88.
- Kelm, U., Sanhueza, V. and Guzman, C., 2003. Filtration and retention of mineral processing slurries with pumice and common clay: Low-cost materials for environmental applications in the small-scale mining industry. *Applied Clay Science* 24, 35-42.
- Kim H., 1990. Removal mechanisms of various molecular weight fractions in natural organic carbon using anion exchange resin, *Ph.D. Dissertation*, University of Houston, Houston, TX.
- Kitis M., 2001. 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.
- Kitis M., Karanfil T. ve 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.
- Kitis M., Karanfil T. ve 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.
- Kitis M., Karanfil T., Kilduff J.E. ve 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.
- Kitis M., Karanfil T., Wigton A. ve Kilduff J.E., 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, *Water Research*, 36(15), 3834-3848.
- Kitis M., Kilduff J.E. ve Karanfil T., 2001b. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products, *Water Research*, 35(9), 2225-2234.
- Kitis, M., Karakaya, E., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Akcil, A., 2005. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. *Water Research*, in press.

- Korshin G. V., Benjamin M. M., ve Sletten R. S. 1997a. 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.
- 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., Croue J. P., Buffle J., ve Perdue E. M., 1996b. Three approaches for characterizing NOM, *J. of AWWA*, 88(6), 66-79.
- Kronberg L., Holmbom B., Reunanen M., ve 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.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., 2001. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere* 44, 1177-1184.
- Lai, C.H., Chen, C.Y., Wei, B.H., Yeh, S.H., 2002. Cadmium adsorption on goethite-coated sand in the presence of humic acid. *Water Research* 36, 4943-4950.
- Lai, C.H., Lo, S.L., Chiang, H.L., 2000. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses. *Chemosphere* 41, 1249-1255.
- Lale, M., Temocin, Z., Bag, H., 2001. Sorption behaviour of copper(II), zinc(II) and nickel(II) on formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on pumice stone. *Fresenius Environmental Bulletin* 10(9), 736-740.
- Langvik V., Hormi O., Kronberg L., Tikkanen L., ve 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*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, pp. 459-465, Springer-Verlag, Berlin.
- Langvik V.-A. ve Holmbom B., 1994. Formation of mutagenic organic by-products and AOX by chlorination of fractions of humic water, *Water Research*, 28(3), 553-557.
- Lawrence J., 1980. Semi-quantitative determination of fulvic acid, tannin and lignin in natural waters, *Water Research*, 14(4), 373-377.



- Leenheer J. A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, *Environmental Science and Technology*, 15(5), 578-587.
- Leenheer J. A., 1996. Fractionation, isolation, and characterization of hydrophilic constituents of dissolved organic matter in water, *Proc. of IHSS Natural Organic Matter Workshop: Influence of NOM Characteristics on Drinking Water Treatment and Quality*, Poitiers, France.
- Leenheer J. A. ve Huffman E. W. D. Jr., 1976. Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins, *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, 4, 737-751.
- Leenheer J. A. ve Noyes T. I., 1984. A filtration and column adsorption system for on site concentration and fractionation of organic substances from large volumes of water, *U.S. Geol. Surv. Water Supply Paper*, 2230.
- Liao W., Christman R. F., Johnson J. D., ve Millington D. S., 1982. Structural characterization of aquatic humic material, *Environmental Science and Technology*, 16, 403-410.
- Lo, S.L., Chen, T.Y., 1997. Adsorption of Se(IV) and Se(VI) on an iron-coated sand from water. *Chemosphere* 35(5), 919-930.
- Lo, S.L., Jeng, H.T., Lai, C.H., 1997. Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand. *Water Science and Technology* 35(7), 63-70.
- MacCarthy P. ve 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*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, 527-559, John Wiley & Sons, New York, NY.
- MacCarthy P. ve 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*, eds., I. H. Suffet and P. MacCarthy, American Chemical Society, Advances in Chemistry Series 219, pp. xvii-xxx, Washington DC.
- Malcolm R. L., 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, pp. 181-209, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Malcolm R. L., 1990. Variations between humic substances isolated from soils, stream waters, and groundwaters as revealed by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, In: *Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings*, eds., P. MacCarthy, C. E. Clapp, R. L. Malcolm, and P. R. Bloom, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, pp. 12-35.

- Malcolm R. L., 1991. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, pp. 9-36, Springer-Verlag, Berlin.
- Malcolm R. L. ve 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.
- Martin D. F. ve Pierce R. A., 1975. A convenient method of analysis of humic acids in freshwater, *Environment Letters*, 1, 49-52.
- McCarty P. L. ve Aieta E. M., 1984. Chemical indicators and surrogate parameters in water treatment, *J. of AWWA*, 76(10), 98-106.
- McKnight D. M. ve Aiken G. R., 1998. Sources and age of aquatic humus, In: *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, eds., D. O. Hessen and L. J. Tranvik, Ecological Studies, 133, pp. 9-39, Springer-Verlag, Berlin.
- McKnight D. M., Klein J., ve Wissmar R. C., 1985. Changes in the organic material in lakes in the blast zone of Mt. St. Helens, Washington, *U.S. Geol. Surv. Circ.*, 850.
- McMeen, C.R., Benjamin, M.M., 1997. NOM removal by slow sand filtration through iron oxide-coated olivine. *J. of AWWA* 89(2), 57-71.
- Meier J. R., Ringhand H. P., Coleman W. E., Schenck K. M., Munch J. W., Streicher R. P., Kaylor W. H. ve Kopfler F. C., 1986. Mutagenic by-products from chlorination of humic acid, *Environmental Health Perspectives*, 69, 101-107.
- Mulholland P. J., 1990. Group report "What are the temporal and spatial variations of organic acids at the ecosystem level?", In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, eds., E. M. Perdue and E. T. Gjessing, pp. 315-329, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Najm I. N., Patania N. L., Jacangelo J. G., ve Krasner S. W., 1994. Evaluating surrogates for disinfection by-products, *J. of AWWA*, 86(6), 98-106.
- Njau, K.N., Minja, R.J.A., Katima, J.H.Y., 2003. Pumice soil: A potential wetland substrate for treatment of domestic wastewater. *Water Science and Technology* 48(5), 85-92.
- Norwood D. L. ve 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. ve Millington D. S., 1983. Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH, In: *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, eds., R. L. Jolley *et al.*, Vol:4, pp. 191-200, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Norwood D. L., Johnson J. D., Christman R. F., Hass J. R., ve 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. ve Bertsch P. M., 1992. Estimating the percent aromatic carbon in soil and aquatic humic substances using ultraviolet absorbance spectroscopy, *J. of Environmental Quality*, 21(1), 144-147.
- Oliver B. G. ve Visser S. A., 1980. Chloroform production from the chlorination of aquatic humic material: The effect of molecular weight, environment and season, *Water Research*, 14, 1137-1141.
- Owen D. M., Amy G. L., Chowdhury Z. K., Paode R., McCoy G., ve Viscosil K., 1995. NOM characterization and treatability, *J. of AWWA*, (87)1, 46-63.
- Owen D. M., Chowdhury Z. K., Summers R. S., Hooper S. M., Solarik G. ve Gray K., 1998. *Removal of DBP precursors by GAC adsorption*, AWWA Research Foundation, Denver, CO.
- 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*, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 3-16, Lewis Publishers, FL.
- Parfitt, R.L., Fraser, A.R., Farmer, V.C., 1977. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. *J. Soil Sci.* 28, 289-296.
- Parfitt, R.L., Russell, J.D., 1977. Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanism of adsorption of various ions on goethite. *J. Soil Sci.* 28, 297-305.
- Parks, G.A., 1965. Isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* 65, 177.
- Perdue E. M., 1984. Analytical constraints on the structural features of humic substances, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48(7), 1435-1442.
- Perdue E. M., 1985. Acidic functional groups of humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, 493-526, John Wiley & Sons, New York, NY.

- Peuravuori J. ve Pihlaja K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Analytica Chimica Acta*, 337, 133-149.
- Rachel, A., Lavedrine, B., Subrahmanyam, M., Boule, P., 2002. Use of porous lavas as supports of photocatalysts. *Catalysis Communications* 3, 165-171.
- Ranville J. F., Harnish R. A., ve McKnight D. M., 1991. Particulate and colloidal organic material in Pueblo Reservoir, Colorado: Influence of autochthonous source on chemical composition, In: *Organic Substances and Sediments in Water, Vol:1 Humics and Soils*, ed., R. A. Baker, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Rao, K.V.S., Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P., 2003. Immobilization of TiO<sub>2</sub> on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 77-85
- Rashid M. A., 1985. *Geochemistry of Marine Humic Compounds*, Springer-Verlag, New York, NY.
- Reckhow D. A. ve 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*, eds., R. L. Jolley *et al.*, Vol:5, pp. 1229-1257, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Reckhow D. A. ve Singer P. C., 1990. Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations, *J. of AWWA*, 82(4), 173-180.
- Reckhow D. A., Singer P. C., ve Malcolm R. L., 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations, *Environmental Science and Technology*, 24(11), 1655-1664.
- Rice J. A. ve MacCarthy P., 1991. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances, *Organic Geochemistry*, 17(5), 635-648.
- Riffaldi R. ve Schnitzer M., 1972. Effects of 6 N HCl hydrolysis on the analytical characteristics and chemical structure of humic acids, *Soil Science*, 115, 349-356.
- Schnitzer M. ve Khan S. U. eds., 1972. *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, Inc., New York, NY.
- Schnitzer M. ve Khan S. U. eds., 1978. *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, the Netherlands.

- Schnoor J. L., Nitzschke J. L., Lucas R. D., ve Veenstra J. N., 1979. Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight, *Environmental Science and Technology*, 13, 1134-1138.
- Seeger D. R., Moore L. A. ve 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*, eds., R. L. Jolley et al., Vol:5, pp. 859-873, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Semmens M. J., Hohenstein G., Staples A., Norgaard G., Ayers K., ve Tyson M. P., 1983. Optimizing coagulation-adsorption for haloform and total organic carbon reduction, *USEPA Project Summary*, EPA 600/S2-83-042, USEPA, Washington, DC.
- Shukairy H. M., Koechling M., ve Summers R. S., 1994a. Fractionated organic matter DBP formation: kinetics, reactivity and speciation, *Proc. of AWWA Annual Conference*, New York, NY, pp. 941-949.
- Shuman M. S., 1990. Carboxyl acidity of aquatic organic matter: Possible systematic errors induced by XAD extraction, In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, eds., E. M. Perdue and E. T. Gjessing, pp. 97-109, John Wiley & Sons, New York, NY
- Singer P. C. ve Chang S. D., 1989. Correlations between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment, *J. of AWWA*, 81(8), 61-65.
- Singer P. C., Barry III J. J., Palen G. M., ve Scrivner A. E., 1981. Trihalomethane formation in North Carolina drinking water, *J. of AWWA*, 73(8), 392-401.
- Sinha S., Amy G. L., ve Sohn J., 1997. Reactivity of NOM fractions in forming chlorinated DBPs, *Proc. of AWWA Annual Conference*, Atlanta, GA.
- Sinsabaugh R. L. III., Hoehn R. C., Knocke W. R. ve Linkins A. E., 1986. Precursor size and organic halide formation rates in raw and coagulated surface waters, *J. of Environmental Engineering*, 112(1), 139-153.
- Stabel H. H., 1977. Gebundene kohlenhydrate als stabile komponenten im schoehsee und in scenedesmus-kulturen, *Arch. Hydrobiol. Supply*, 53, 159-254.
- Steinberg C. ve Muenster U., 1985. Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, pp. 105-145, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Stenkamp, V.S., Benjamin, M.M., 1994. Effect of iron oxide coating on sand filtration. *J. of AWWA* 86(8), 37

- Stevenson F. J., 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York, NY.
- Stuermer D. H., 1975. The characterization of humic substances in seawater, *Ph.D. Dissertation*, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA.
- Summers, R.S., 1986. Activated carbon adsorption of humic substances: effect of molecular size and heterodispersity. Ph.D. Thesis, Stanford University, Palo Alto, CA.
- Sweet M. S. ve Perdue E. M., 1982. Concentration and speciation of dissolved sugars in river water, *Environmental Science and Technology*, 16, 692-698.
- Teng H. ve Veenstra J. N., 1996. A study of disinfection by-products formed using four alternative disinfectants as a function of precursor characteristics, In: *Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control*, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 371-392, Lewis Publishers, FL.
- Thurman E. M., 1985a. Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff - Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Thurman E. M., 1985b. Humic substances in groundwater, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, pp. 87-103, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Thurman E. M. ve Malcolm R. L., 1983. Structural study of humic substances: New approaches and methods, In: *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, eds., R. F. Christman and E. T. Gjessing, pp. 1-23, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Thurman E. M. ve Malcolm R. L., 1995. Nitrogen and amino acids in fulvic and humic acids from the Suwannee River, In: *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures*, eds., R. C. Averett, J. A. Leenheer, D. M. McKnight, and K. A. Thorn, U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2373, pp. 55-65, USGS, Denver, CO.
- Tipping, E., 1981a. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 191-199.
- Tipping, E., 1981b. The adsorption by goethite of humic substances from three different lakes. *Chem. Geol.* 33, 81-89.
- Tipping, E., Cooke, D., 1982. The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) in freshwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 75-80.

- Traina S. J., Novak J. ve Smeck N. E., 1990. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content in humic acids, *J. of Environmental Quality*, 19(1), 151-153.
- Vaishya, R.C., Gupta, S.K., 2003. Coated sand filtration: An emerging technology for water treatment. *J. of Water Supply Research and Technology-Aqua* 52(4), 299-306.
- Veenstra J. N. ve Schnoor J. L., 1980. Seasonal variation in trihalomethane levels in an Iowa River water supply, *J. of AWWA*, 72, 583-590.
- Venezia, A.M., Floriano, M.A., Deganello, G., and Rossi, A., 1992. Study of pumice supported palladium and platinum catalysts. *Surf. Interface Anal.* 18, 532.
- Wardlaw V. E., Perry R. ve Graham N. J. D., 1991. Role of algae as trihalomethane precursors-a review, *Aqua*, 40(6), 335-345.
- Watt B. E., Malcolm R. L., Hayes M. H. B., Clark N. W. E. ve 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.
- Wesley, L.D., 2001. Determination of specific gravity and void ratio of pumice materials. *Geotechnical Testing Journal* 24(4), 418-422.
- Westerhoff P., Aiken G., Amy G. ve Debroux J., 1999. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Research*, 33(10), 2265-2276.
- White M. C., Thompson J. D., Harrington G. W., ve Singer P. C., 1997. Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance, *J. of AWWA*, (89)5, 64-77.
- Wilson M. A., Collin P. J., Malcolm R. L., Perdue E. M., ve Cresswell P., 1988. Low molecular weight species in humic and fulvic fractions, *Organic Geochemistry*, 12(1), 7-12.
- Wohanka, W., Lendtke, H., Luebke, M., 1999. Optimization of slow filtration as a means for disinfecting nutrient solutions. *Acta Hort.* 481(2), 539-543.
- Wu W. W., 1998. The effect of structural characteristics of humic substances on disinfection by-product formation, *Ph.D. Dissertation*, University of Florida, Gainesville, FL.
- Wu W. W., Chadik P. A., Davis W. M., Delfino J. J., ve Powell D. H., 1998. Using chemical characterization of humic substances to predict disinfection by-product formation, *Proc. of AWWA Annual Conference*, Dallas, TX.

[www.jacobi.net](http://www.jacobi.net)

Xu X., Huixian Z. ve 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.

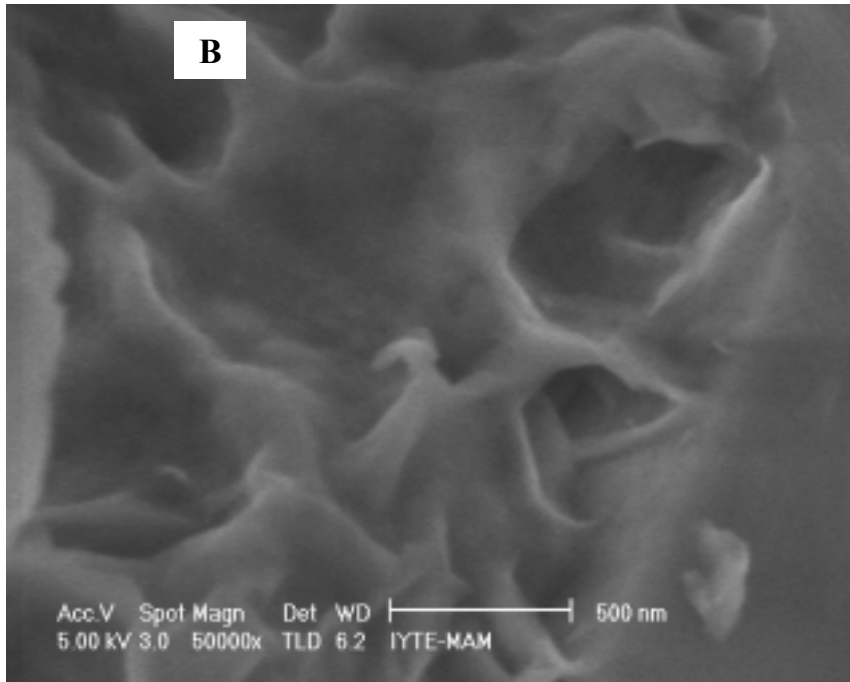
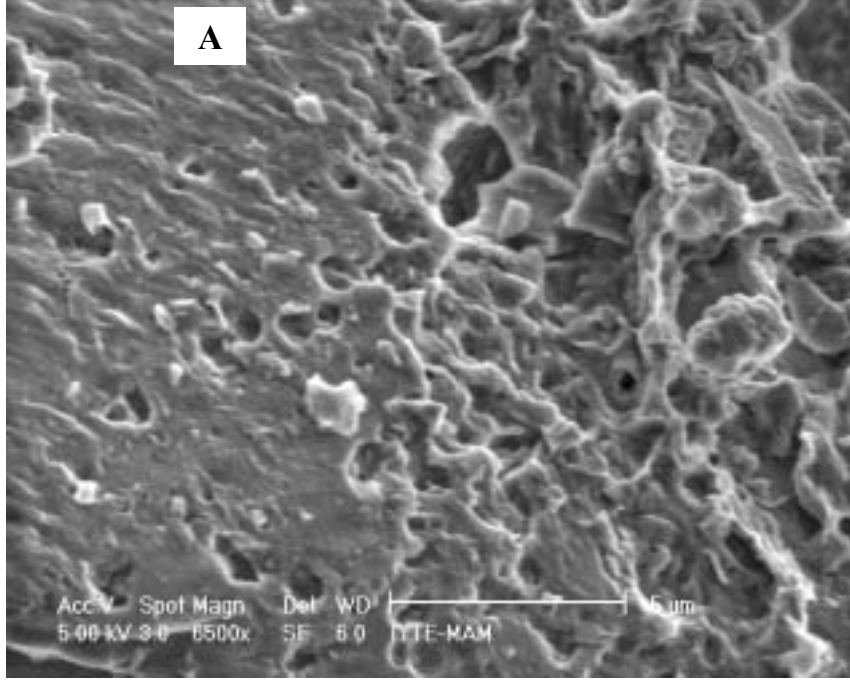
Zumstein J. ve Buffle J., 1989. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake, *Water Resources*, 23(2), 229-239.

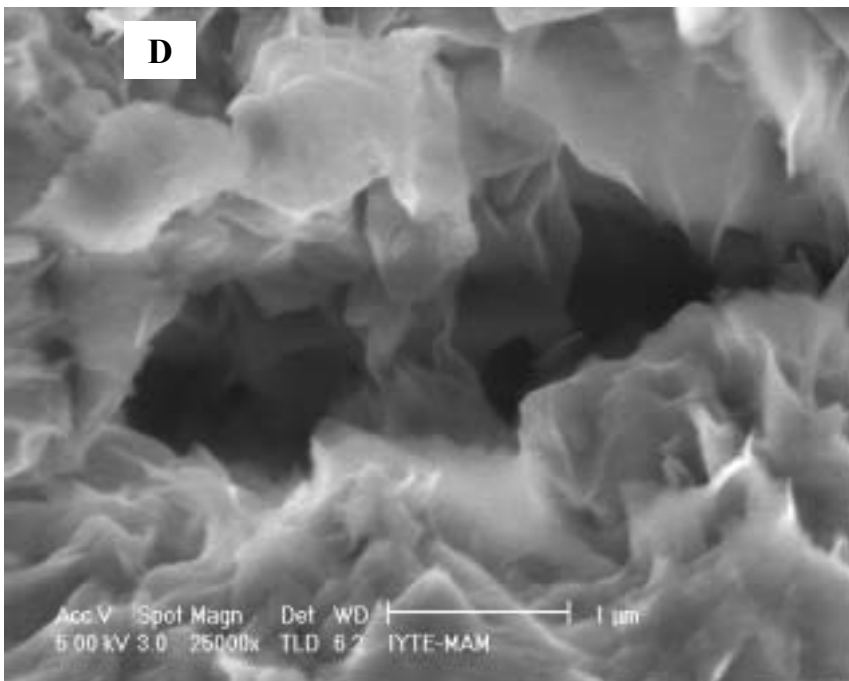
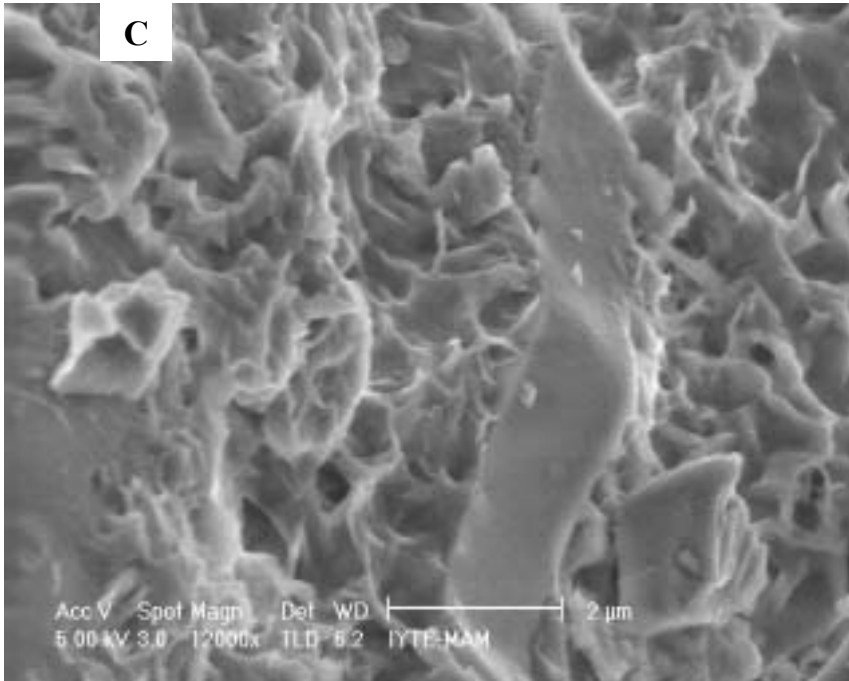


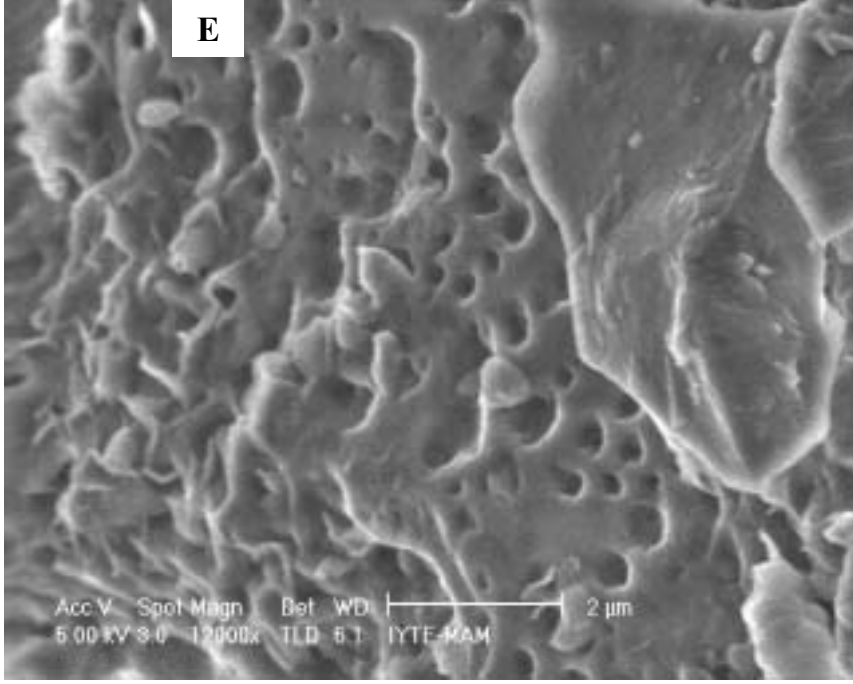
## 7. EKLER

### EK -1

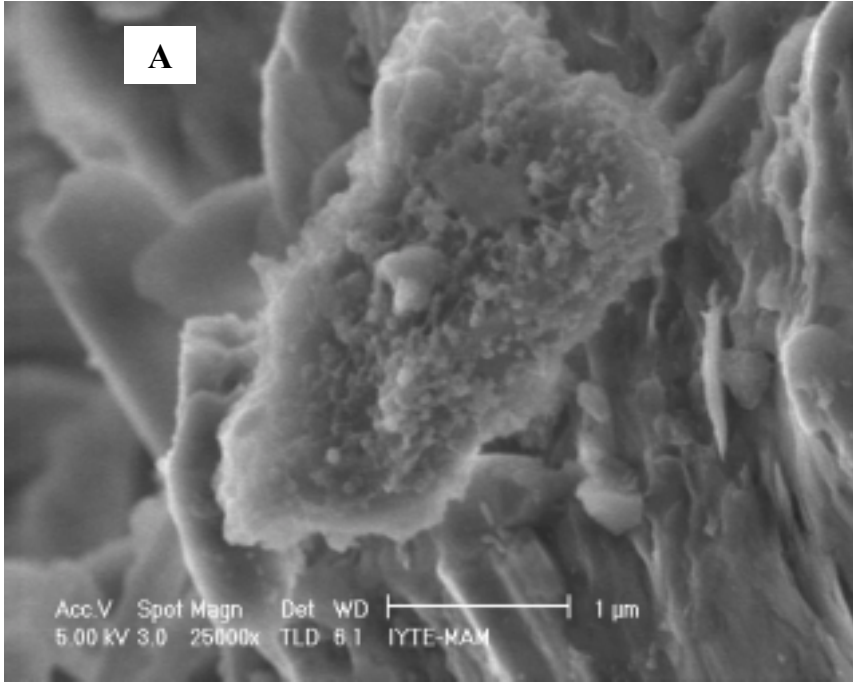
EK-1 kısmında tez çalışmasında kullanılan çeşitli pomzaların SEM fotoğrafları yer almaktadır.

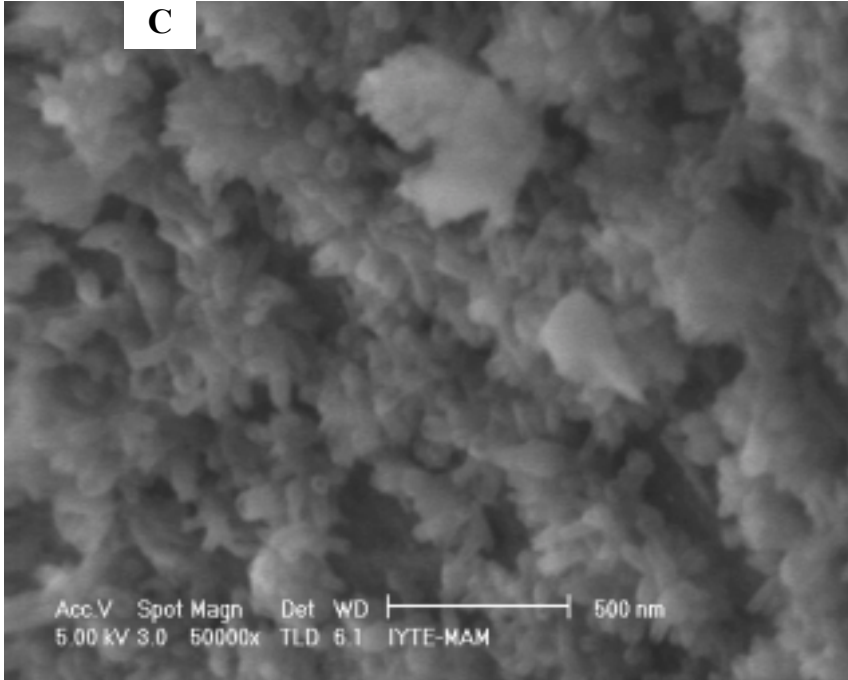
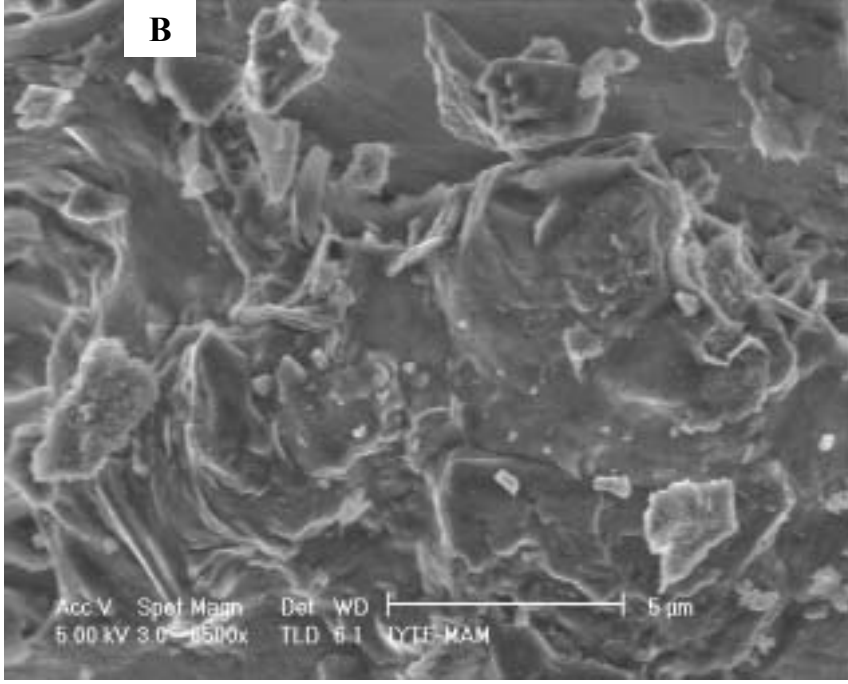




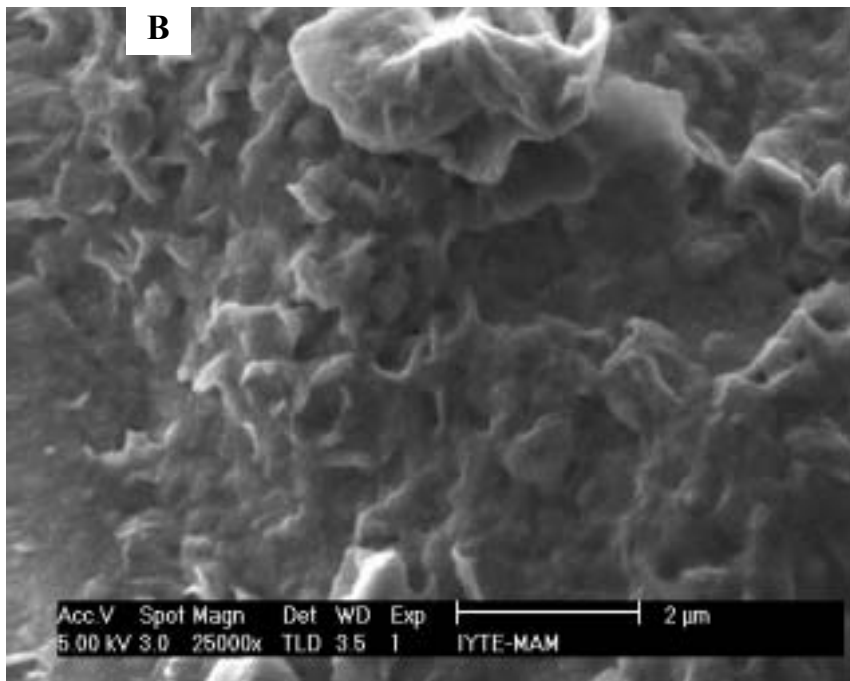
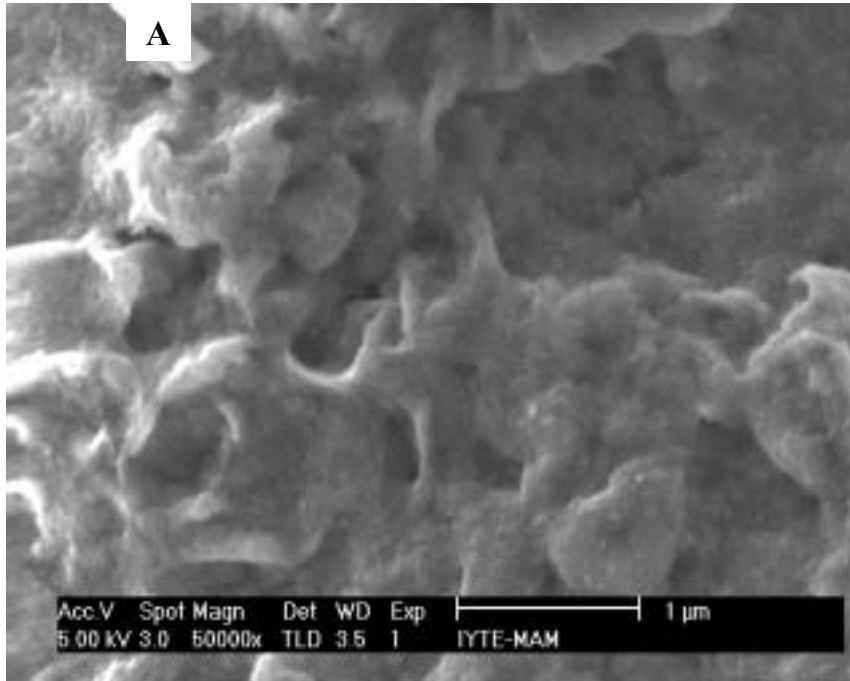


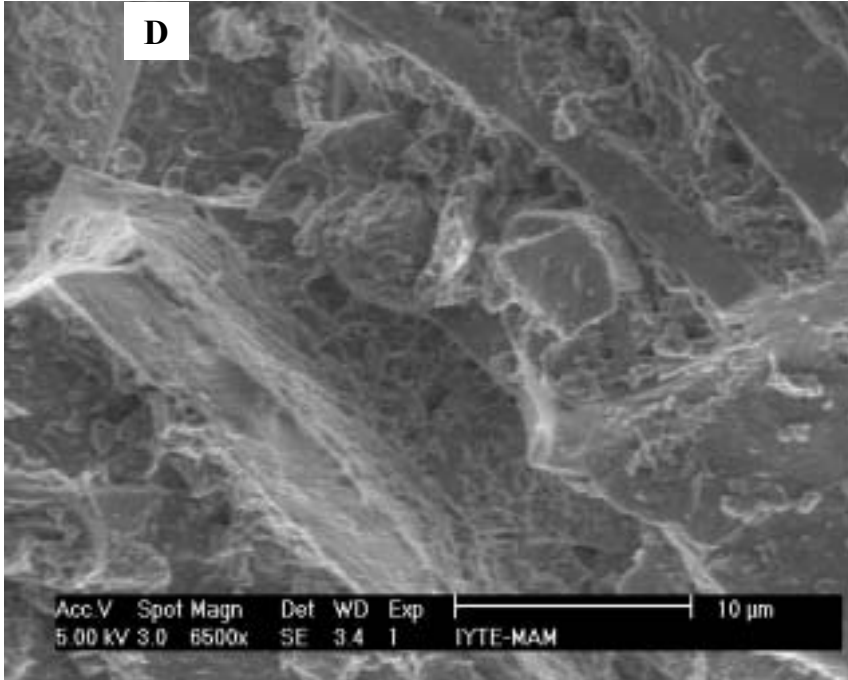
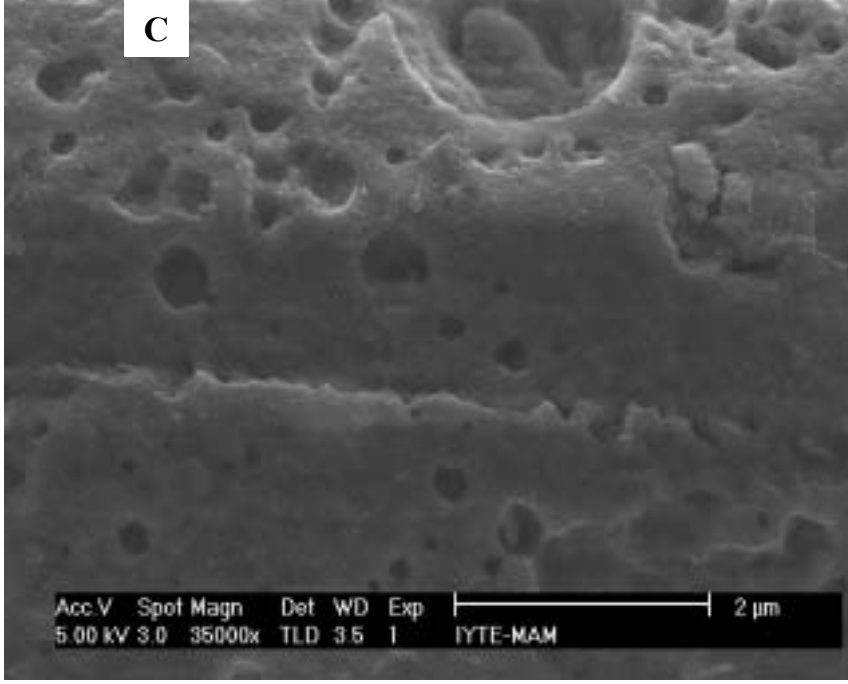
Şekil 7.1: Orijinal Isparta 1 ( $<63\mu\text{m}</math>) pomzasinın SEM fotoğrafları (A,B,C,D,E)$



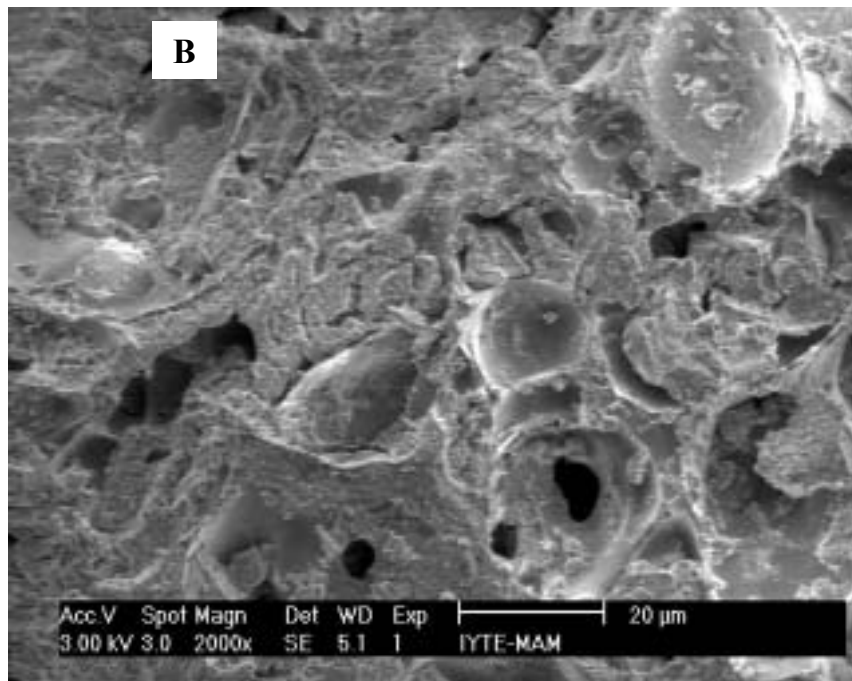
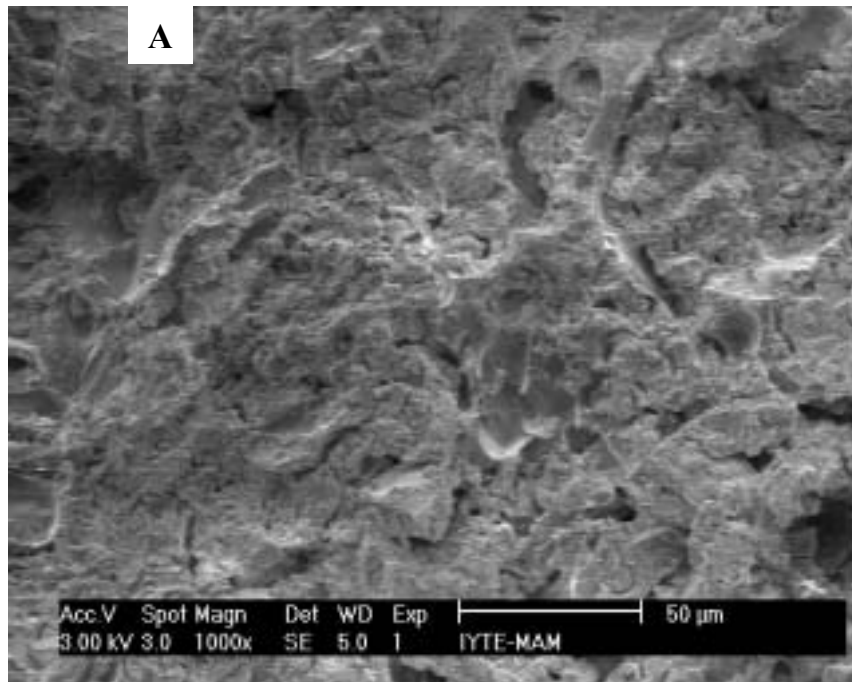


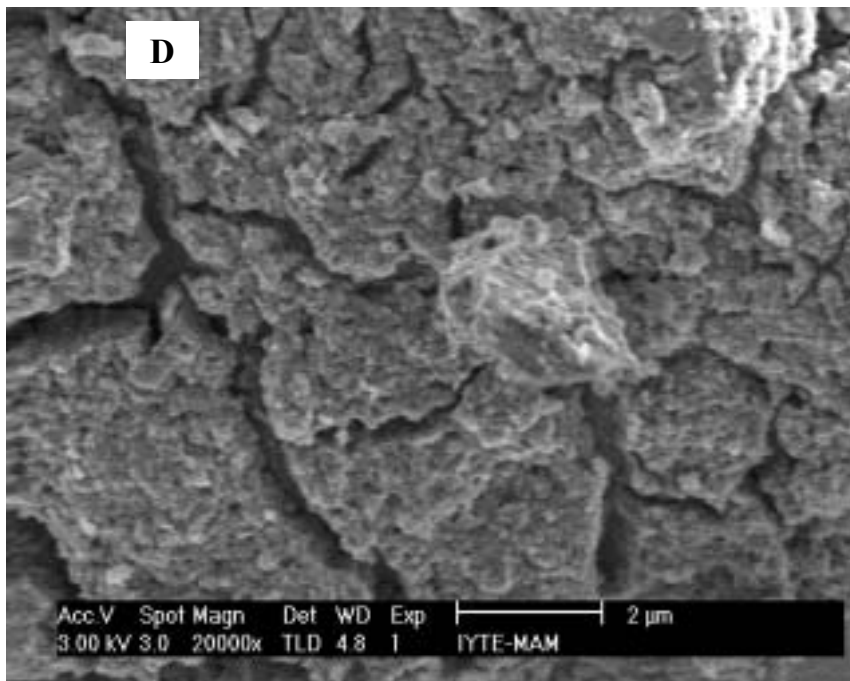
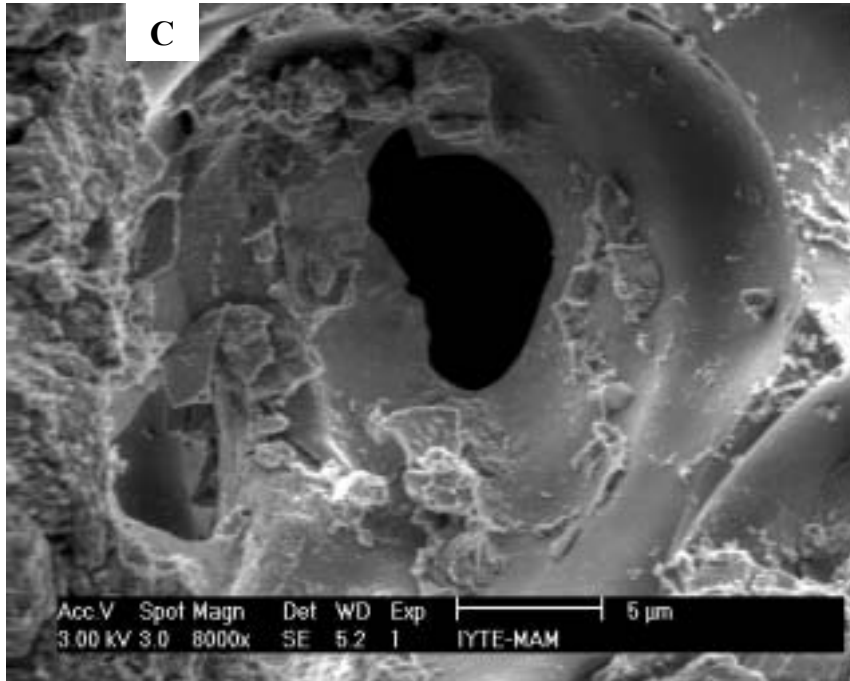
Şekil 7.2. Orijinal Isparta 4 (250-1000 µm) pomzasının SEM fotoğrafları (A,B,C)



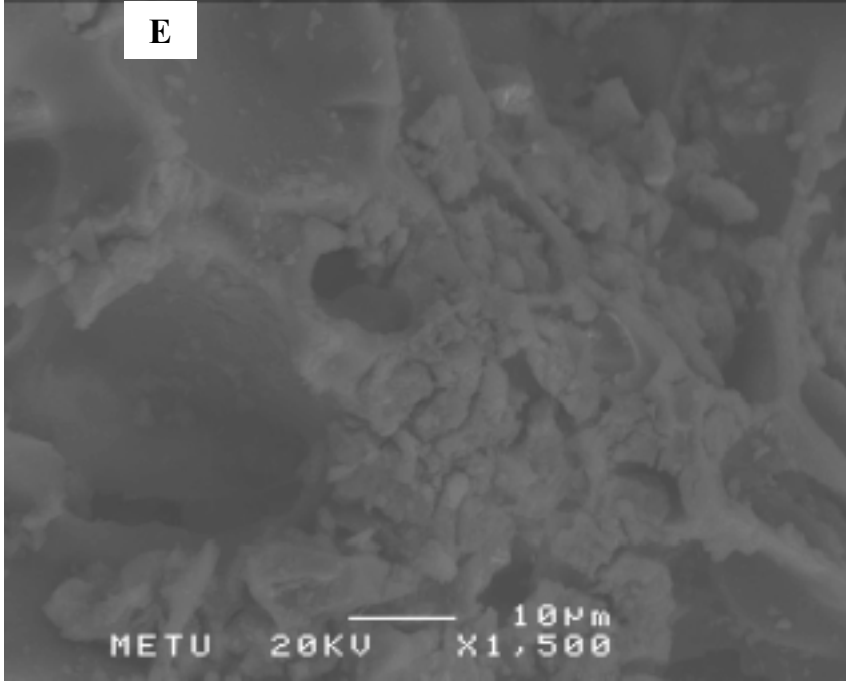


Şekil 7.3. Demir kaplı Isparta 1 (<63μm) pomzasinin SEM fotoğrafları (A,B,C,D)

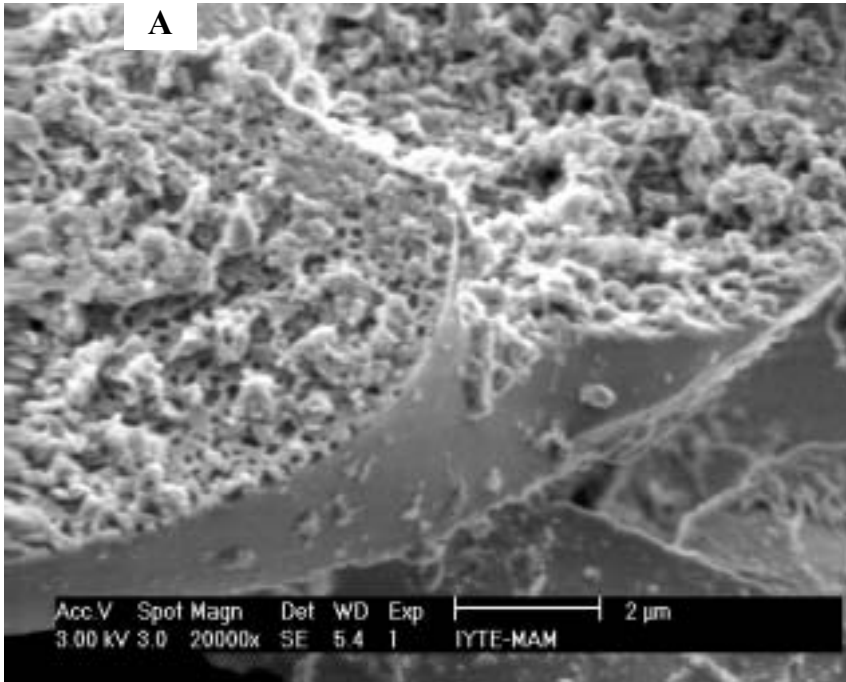


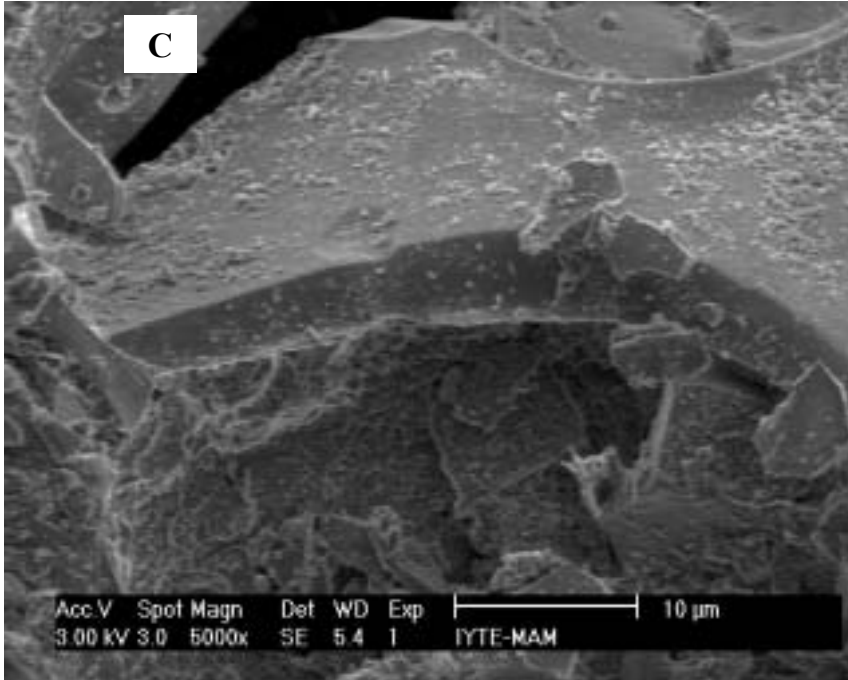
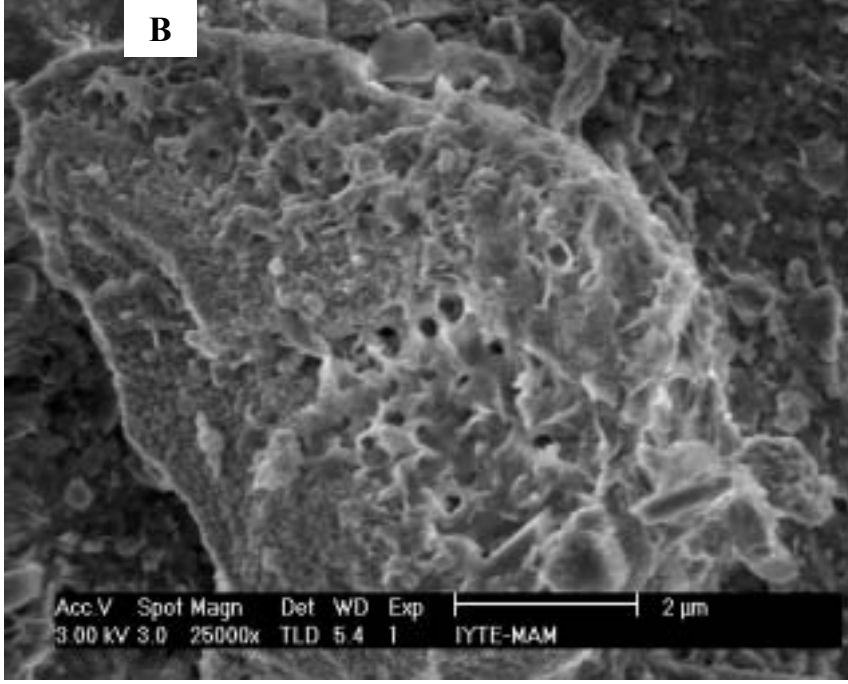




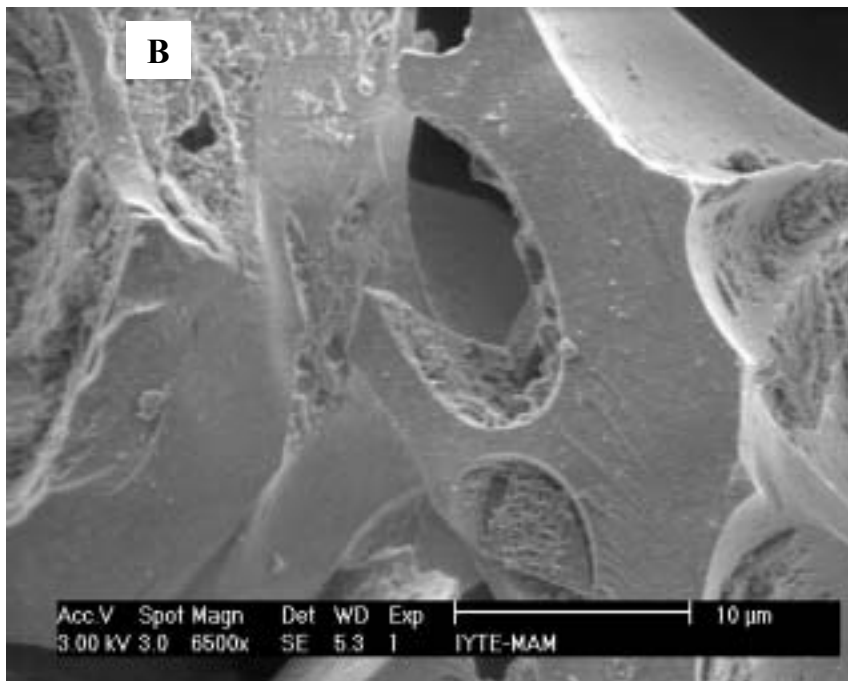
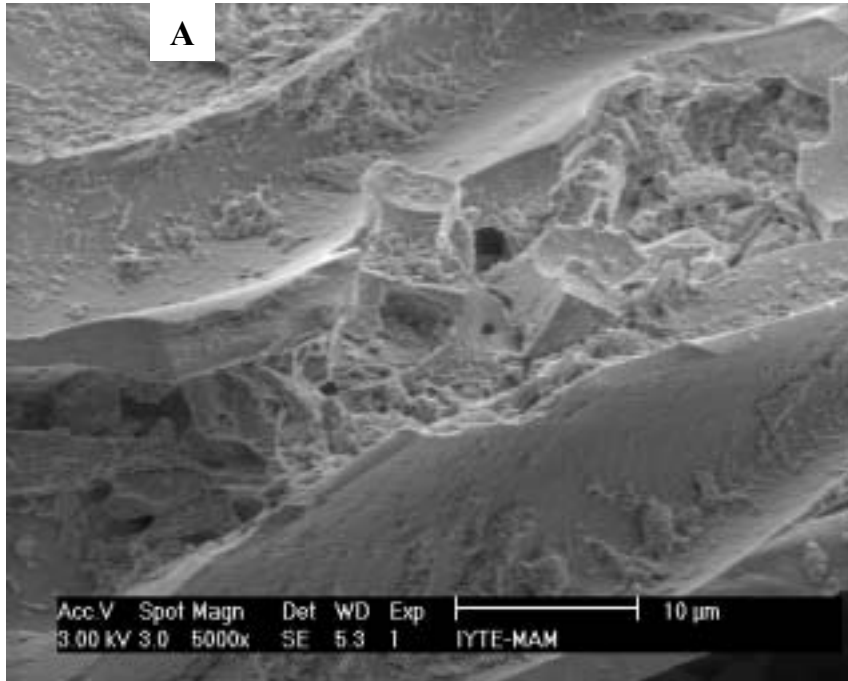


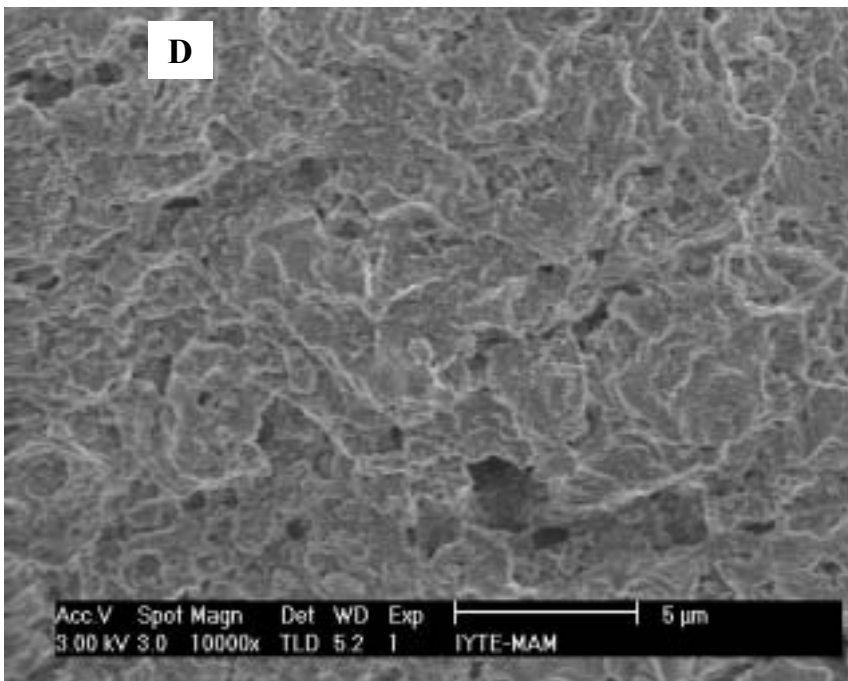
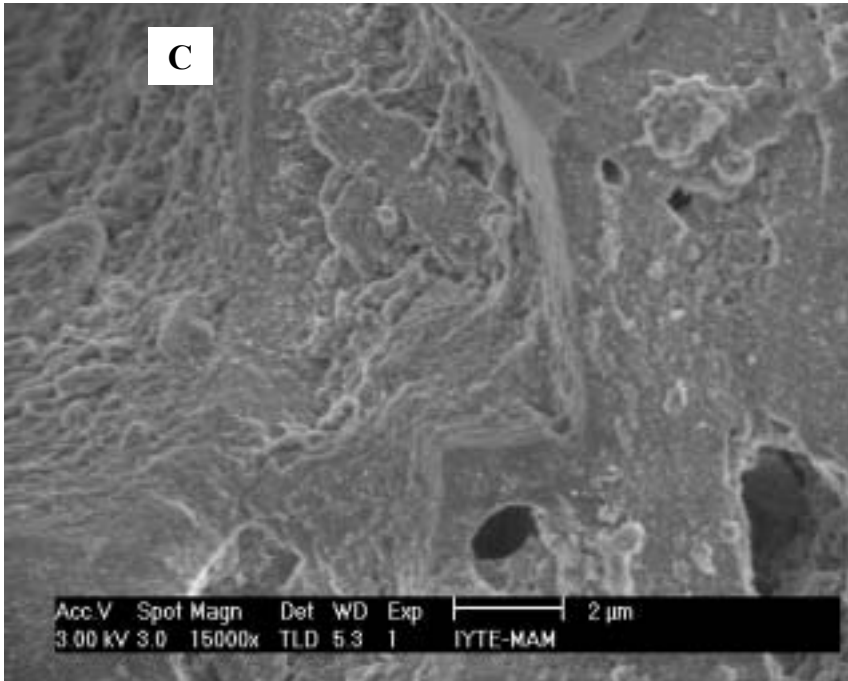
Sekil 7.4. Demir kaplı Isparta 4 (250-1000 μm) pomzasının SEM fotoğrafları (A,B,C,D,E)

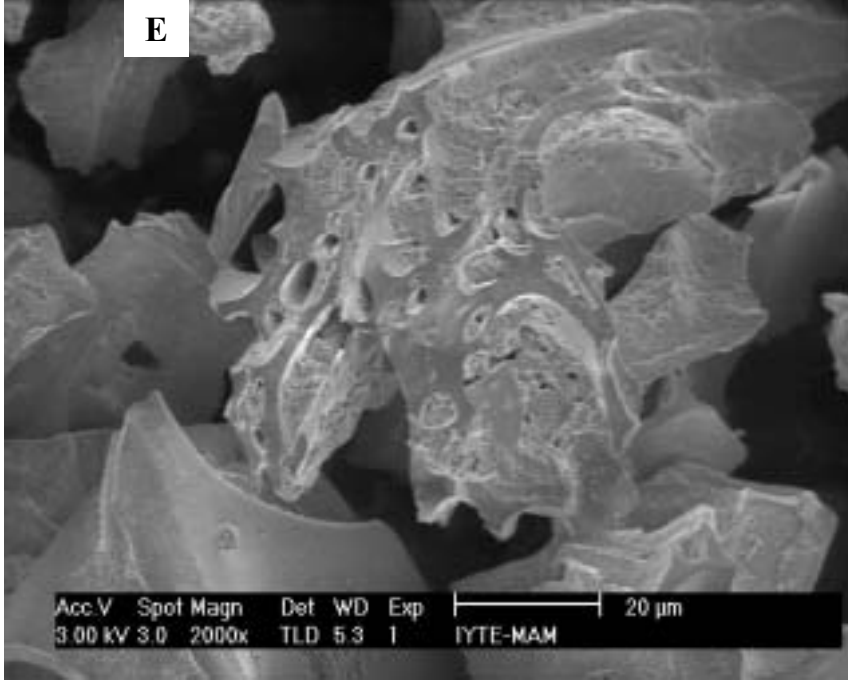




Şekil 7.5. Kayseri 1 (<math><63 \mu\text{m}</math>) pomzasının SEM fotoğrafları (A,B,C)



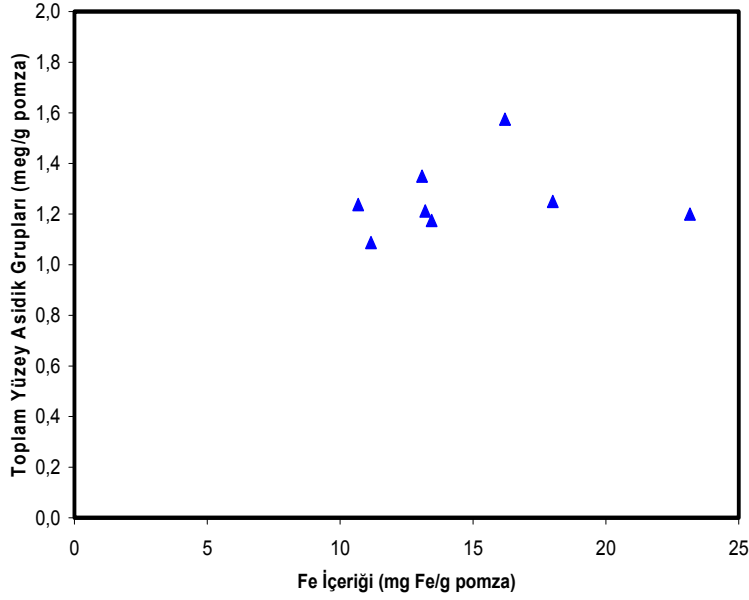




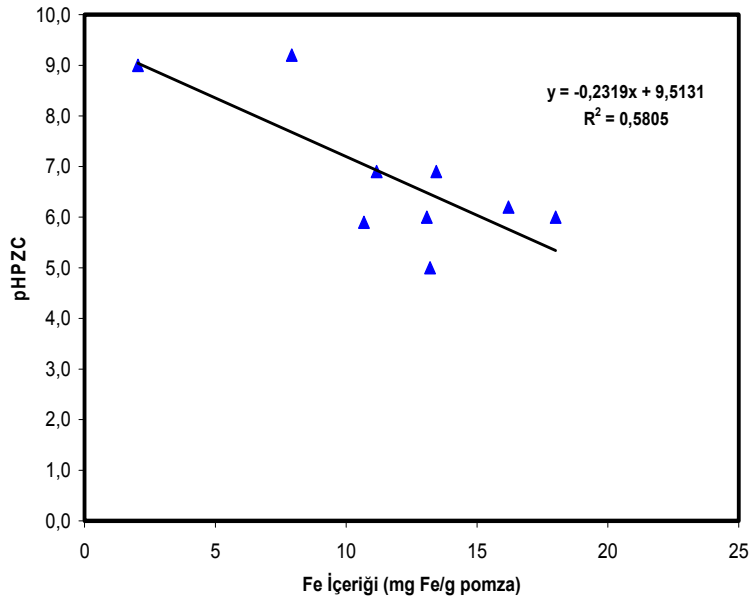
Şekil 7.6. Demir kaplı Kayseri 1 (<63 μm) pomzasinın SEM fotoğrafları (A,B,C,D,E)

**EK-2**

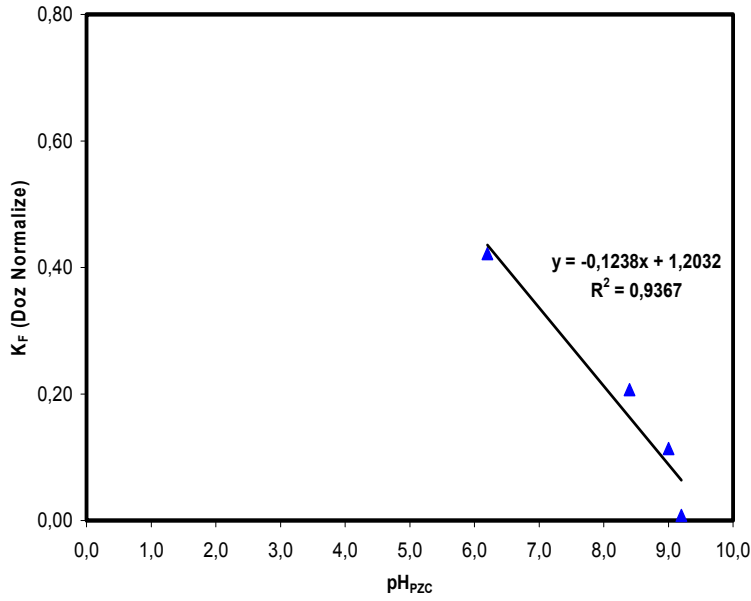
EK-2 tez çalışmasının bulgular kısmına ait grafikler yer almaktadır.



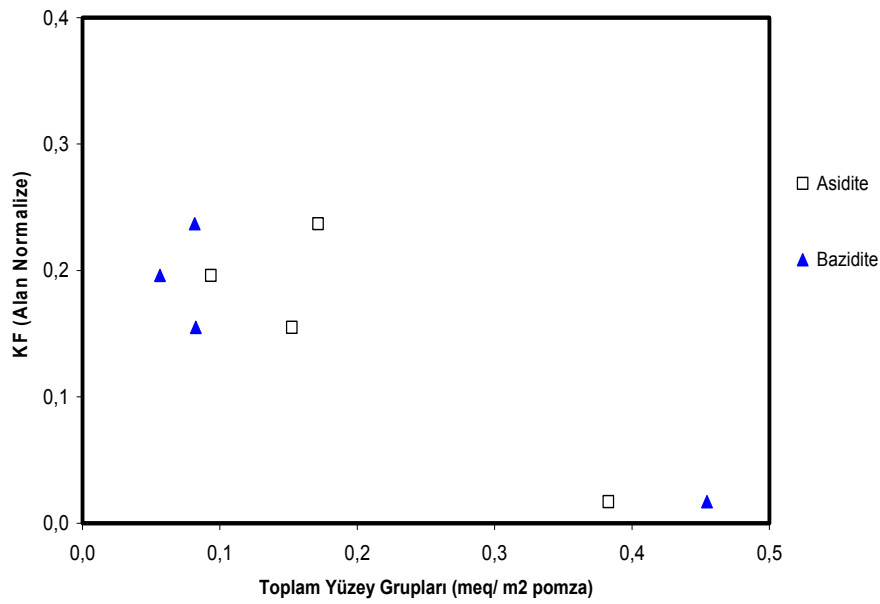
Şekil 7.7. Demir kaplı pomzalar için demir içeriğinin yüzey asiditesi'ne etkisi (hüyük asit adsorpsiyonu)



Şekil 7.8. Demir kaplı pomzalar için demir içeriğinin pH<sub>PZC</sub>'ye etkisi (hüyük asit adsorpsiyonu)



Şekil 7.9. pH<sub>PZC</sub> değerinin doza göre normalize edilmiş Freundlich kapasite parametresi K<sub>F</sub>'e etkisi (Alibeyköy DOM adsorpsiyonu)



Şekil 7.10. Yüzey asidite ve baziditesinin alana göre normalize edilmiş Freundlich kapasite parametresi K<sub>F</sub>'e etkisi (Alibeyköy DOM adsorpsiyonu)



Şekil 7.11. Pomzalarla DOM adsorpsiyonunun SUVA değerlerine etkisi (Alibeyköy suyu)



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Şehnaz Şule KAPLAN

Doğum Yeri: Çermik/Diyarbakır

Doğum Yılı: 31.10.1981

Medeni Hali: Bekar

### Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise: 1995-1998 Yalvaç Atatürk Yabancı Dil Ağırlıklı Lise

1998-1999 Şehit Ali İhsan Kalmaz Lisesi

Lisans:1999-2003 Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce

### İş Deneyimi:

2004- : Araştırma Görevlisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri  
Enstitüsü