

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İÇME SULARINDA BULUNAN DOĞAL ORGANİK MADDELERİN FİZİKSEL
KARAKTERİZASYONU: ZONGULDAK ÖRNEĞİ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEŞE CIVAK YILMAZ

ŞUBAT 2016

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İÇME SULARINDA BULUNAN DOĞAL ORGANİK MADDELERİN FİZİKSEL
KARAKTERİZASYONU: ZONGULDAK ÖRNEĞİ**

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NEŞE CIVAK YILMAZ

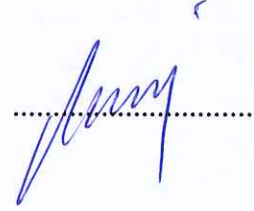
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR

ZONGULDAK
ŞUBAT 2016

KABUL:

Neşe CIVAK YILMAZ tarafından hazırlanan “İçme Sularında Bulunan Doğal Organik Maddelerin Fiziksel Karakterizasyonu: Zonguldak Örneği” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.
05/02/2016

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye: Doç. Dr. Şeyda KORKUT
Bülent Ecevit Üniversitesi



Üye: Yrd. Doç. Dr. Rıdvan BALDIK
Bülent Ecevit Üniversitesi



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım. 05/02/2016

Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



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

Neşe CIVAK YILMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İÇME SULARINDA BULUNAN DOĞAL ORGANİK MADDELERİN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU: ZONGULDAK ÖRNEĞİ

Neşe CIVAK YILMAZ

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR

Şubat 2016, 69 sayfa

Genellikle göl ve nehir gibi yüzeysel sularda bulunan doğal organik maddeler (DOM) humik ve humik olmayan organik yapılardan meydana gelmektedir. Humik maddeler, toprakta ve su ortamında bulunan kompleks yapılı polielektrolit, koyu renkli ve çözülmüş organik karbonun (ÇOK) % 50-80'nini oluşturan organik maddelerdir. Humik madde oluşumunun başlangıcında seri bir biçimde meydana gelen enzimatik reaksiyonlar görülmektedir. Bu reaksiyonlar sırasında karbonhidratlar, proteinler, lipidler, ligninler, taninler, polifenoller ve kompleks polimerler gibi aromatik yapılı humik maddeler oluşmaktadır. Diğer yandan DOM'un diğer kısmı protein, aminoasit, polisakkarit ve peptitler gibi su ortamındaki alg ve bakteri hücrelerinin yan ürünlerinin mikrobiyal ayrışması ile biokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan humik olmayan maddelerden meydana gelmektedir. DOM moleküllerinin kompleks yapısını, (aromatik halkalara bağlı fonksiyonel gruplar) yapısal özelliklerini (hidrofobik, hidrofilik gibi) ve klor gibi dezenfektanlarla reaksiyonlarını sonucu oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) incelemek için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

ÖZET (devam ediyor)

Bu yöntemler arasında reçine adsorpsiyonu ve ultrafiltrasyon proses yöntemleri sırası ile DOM'unun kimyasal ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyonunda kullanılan en önemli DOM fraksiyonlama yöntemleridir. Genellikle XAD-8 ve XAD-4 reçineleri DOM'unun hidrofobik (humik kısım) ve hidrofilik (humik olmayan kısım) fraksiyonlarının tespitinde kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon (UF) tekniği ise ucuz ve DOM'ları moleküler ağırlığına göre fraksiyonlamada kullanılan bir yöntemdir. Genelde DOM'leri fraksiyonlamak için 1000, 3000, 10.000, 30.000 ve 100.000 dalton (D) gibi farklı çaplardaki UF membranları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada çalışma alanı olarak seçilen Ulutan Barajı arıtma tesisi ünitelerinden ham su, koagülasyon ve arıtma sonrasında alınan su örneklerinde farklı moleküler ağırlıklarda bulunan doğal organik maddelerin ultrafiltrasyon yöntemi ile fraksiyonlarına ayrılması sureti ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada organik madde izleniminde kullanılan 254 nm dalga boyunda ölçülen ultraviyole (UV) absorbansı (UV_{254}), spesifik UV absorbans (SUVA) ve toplam organik karbon (TOK) parametreleri ile birlikte deneysel çalışmalarda kullanılacak diğer parametrelerin ölçümleri standart metotlar (SM), 2005'de yer alan metotlara göre gerçekleştirilmiştir. UF çalışmalarında 400 ml hacme sahip silindirik şekilde Amicon Stirred Cell 8400 model düzenek kullanılacaktır.

Süzme işlemi sırasında farklı atomik yarıçaplarda (5000, 3000 ve 1000 D) UF membran diskleri kullanılmıştır. Bu kapsamda UF yöntemi kullanılarak DOM karakterizasyonu, ham sudan başlayarak içme suyu arıtma tesisi proseslerinde (koagülasyon ve arıtma sonrası) mevsimsel dönemlerde izlenmiştir. Bununla beraber yapılan bu çalışmada ham su, koagülasyon ve arıtma sonrasında alınan su numunelerinde DOM'unun büyük bir kısmını moleküler ağırlıkları 1 kilo daltondan (KD) küçük organik bileşiklerinin oluşturduğu tespit edilmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Bu çalışmanın önemli sonuçlarından biri de; kış aylarında Ulutan Baraj ham sularında SUVA değeri; 3.25 L/mg.m olup bu değer bize Ulutan Baraj gölünde bulunan DOM'un hidrofobik karakterde olduğunu göstermiştir. Diğer mevsimlerde ise ham su SUVA değerleri 2.2 ile 2.50 L/mg.m olup DOM'unun hidrofilik karakterde olduğunu gösterilmiş olunmasıdır.

Anahtar Kelimeler: DOM, UF, DYÜ, ÇOK, TOK, SUVA, Zonguldak.

Bilim Kodu: 615.02.01.



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE NATURAL DRINKING WATER ORGANIC MATTER OF PHYSICAL CHARACTERIZATION: ZONGULDAK EXAMPLE

Neşe CIVAK YILMAZ

Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor: Assist Prof. Kadir ÖZDEMİR

February 2016, 69 pages

Generally, natural organic matters (NOM) in surface waters such as river and lake consist of humic and non-humic organic structures. Humic substances are complex, dark color and include the percentage of 50-80 % of dissolved organic carbon (DOC). Lignins, tannins, polyphenols and complex polymeric matters are common humic substances. On the other hand, non-humic matters contain polysaccharides, peptides and amino acids as a result from generating to the microbial degradation of bacteria, algae and viruses. The different characterization methods are used to investigate the structures of complex NOM (the activated functional groups connected to the aromatic rings) and disinfection by products (DBPs) forming as a result of chlorination of NOM with chlorine.

Among the DOM characterization methods, resin adsorption and ultrafiltration are yhr major characterization techniques. The XAD-8 and XAD-4 resins are used for determining the hydrophobic (humic portion) and hydrophilic (non-humic portion) NOM, respectively.

ABSTRACT (continued)

Ultrafiltration (UF) technique is used for separating to the NOM compounds with different molecular weights such as 1000, 3000, 5000, 10.000 and 100.000 daltons (D).

The objective of this study is to perform to the characterization of natural organic matters with ultrafiltration technique from taken different treatment units raw water, after coagulation and treatment in Ulutan Drinking water treatment plant.

In this study, the measured length of 254 nm used in organic material impression ultraviolet absorbance (UV_{254}), specific UV absorbance (SUVA) and total organic carbon (TOC) measurements of other parameters to be used in experimental studies with the parameters of the standard methods (SM), situated in 2005 it was performed according to the methods.

In the UF membrane process, an Amicon-Model 8400 UF membrane stirred cell was used to fraction the molecular size of the NOM in water.

Molecular weight cut-off membranes including (5000, 3000 and 1000 D) were be used to fractionate to the NOM molecules. Within this scope, the characterization of NOM compounds will be observed with response to the seasonal changes from raw water to the drinking water treatment units. Also, in this study, it was detected that the large part of DOM in water samples taken from raw water, after coagulation and treatment the water samples was formed to small molecular weight organic compounds than 1 kilo dalton (KD).

The other important result of this study is that in winter, as the SUVA value of Ulutan Drinking raw water is 3.25 L/mg.m, the DOM forms to the hydrophobic organic compounds. In other seasons, as the SUVA values are between 2.2 and 2.50 L / mg.m, we can say that the DOM forms the hydrophilic organic compounds.

Keywords: NOM, UF, DBPs, DOC, TOC, SUVA, Zonguldak.

Science Code: 615.02.01.

TEŞEKKÜR

Bu önemli konuda çalışma yapmak üzere beni yönlendiren, tez çalışması boyunca bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen ve beni her zaman destekleyen değerli hocam ve danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadir ÖZDEMİR'e ve ayrıca çalışmamın yürütülmesi esnasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Ömer GÜNGÖR hocama sonsuz teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim boyunca benden bilgi ve yardımlarını esirgemeyen tüm hocalarıma, tez jüri üyeliği için zaman ayıran değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Şeyda KORKUT ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Rıdvan BALDIK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmamda da beni destekleyen, bana inanan ve sonsuz güvenen ve her zaman yanımda olan sevgili eşim Utku YILMAZ'a, canım annem Hava CIVAK'a, canım babam Mustafa CIVAK'a canım abim Murat CIVAK'a, canım ablam Emine CIVAK YILMAZ'a, eniştem Süleyman YILMAZ'a, ve biricik yiğenim Ceylin YILMAZ'a tüm özveri ve sonsuz sevgileri için ayrı ayrı teşekkür ederim.

Neşe CIVAK YILMAZ



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 TEZİN AMACI VE KAPSAMI.....	2
BÖLÜM 2 DOĞAL ORGANİK MADDELER.....	3
2.1 DOM KAYNAĞI.....	3
2.2 DOM'UN SINIFLANDIRILMASI.....	4
2.2.1 Humik ve Humik Olmayan Maddelerin Oluşumu ve Yapısı	5
2.2.2 Hümik Maddeler	7
2.2.3 Düşük Molekül Ağırlıklı Hidrofilik Asitler	10
2.2.4 Diğer DOM Fraksiyonları	10
2.2.5 Doğal Sulardaki DOM İçerikleri ve Miktarları.....	11
2.3 YÜZEYSEL SULARDAKİ DOM'LARIN İZOLASYON, FRAKSİYON VE KARAKTERİZASYON GEREKSİNİMİ.....	14
2.3.1 Çözünmüş Organik Madde'nin İzolasyon ve Fraksiyon Metotları	14
2.3.1.1 Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi ve Ters Osmoz.....	14

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.4 DOM KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ	19
2.4.1 Organik Maddenin Su Kalitesine Etkisi.....	20
2.4.2 Elementel Analiz	21
2.4.3 UV Spektroskopisi	22
2.4.3.1 UV/VIS Spektroskopisi	23
2.4.4 DOM'un Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonansı	25
2.4.5 DOM'un Moleküler Ağırlığı ve Boyutu	26
2.4.5.1 Ultrafiltrasyon	27
2.4.5.2 Yüksek Basınçla Boyut Ayırım Kromatografisi.....	29
2.4.5.3 Piroliz-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrofotometrisi.....	29
2.5 DOĞAL ORGANİK MADDELERİN ARITILABİLİRLİĞİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	31
BÖLÜM 3 MATERYAL VE METODLAR.....	37
3.1 NUMUNE ALMA PROSEDÜRÜ.....	37
3.2 DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASALLAR	39
3.3 DENEYSEL METODLAR.....	39
3.3.1 Trihalometan Oluşum Potansiyeli Metodu	39
3.4 ANALİZ METODLARI	39
3.4.1 TOK Analiz Metodu.....	39
3.4.2 UV Absorbans Analiz Metodu.....	40
3.4.3 pH Analizi	40
3.4.4 Bulanıklık Analizi	40
3.4.5 İletkenlik Analizi.....	40
BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI.....	41
4.1 SU NUMUNELERİNİN KARAKTERİZASYONU	41
4.2 ULTRAFİLTRASYON PROSEDÜRÜ	43

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.3 DOM FRAKSİYONLARININ TOK KONSANTRASYONUNA GÖRE KÜTLE DENGESİ HESABI.....	45
4.4 DOM FRAKSİYONLARININ TOK KÜTLESİNE GÖRE DAĞILIMI	50
 BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	 55
 KAYNAKLAR.....	 57
ÖZGEÇMİŞ	69





ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Doğal organik maddelerin sınıflandırılması	5
2.2 Humik asit model yapısının şeması	6
2.3 Fülvik asitlerin baffle model yapısı	7
2.4 Hümik maddelerin oluşum mekanizması	7
2.5 Çözünmüş organik karbona bağlı yüzey suyunda DOM'un fraksiyonu	9
2.6 Hümik maddelerin kimyasal özellikleri.....	9
2.7 ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel suyu ve 25 yeraltı suyu numunelerinden RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı ...	13
3.1 Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisi akım şeması	37
4.1 UF düzeneği.....	43
4.2 UF akım şeması	44
4.3 UF membran düzeneği.....	44
4.4 Deneylerde kullanılan membran diskler	45
4.5 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı.	50
4.6 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı	51
4.7 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı	51
4.8 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı	52



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Humik ve fülvik asitlerdeki temel elementler	6
2.2 Hümik ve fulvik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri	10
2.3 Doğal organik maddelerin kimyasal grupları	19
2.4 DOM bileşenlerinin GC/MS yöntemi ile sınıflandırılması	30
3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	38
4.1 Ulutan Barajı ham su kalite parametreleri.....	41
4.2 Ulutan Barajı ham sularında DOM'nin mevsimsel değişimi	42
4.3 Kış aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi	46
4.4 Sonbahar aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi.	47
4.5 Yaz aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi.	48
4.6 İlkbahar aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi.	49



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

AKOM	: Akuajenik (sucul kaynaklı) Kararlı Organik Madde
BÇOK	: Biyolojik Ayrışabilir Çözünmüş Organik Karbon
¹³C-NMR	: Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans
ÇOK	: Çözünmüş Organik Karbon
ÇOM	: Çözünmüş Organik Madde
D	: Dalton
DOM	: Doğal Organik Madde
DYÜ	: Dezenfeksiyon Yan Ürünü
FA	: Fulvik asit
FEEM	: Fluorescence Emission Excitation Matrices
FEK	: Fotoelektrokatalitik
FK	: Fotokatalitik
GC-MS	: Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrofotometresi
HA	: Hümik Asit
HAA	: Haloasetikasit
HDOM	: Hücre Dışı Organik Madde
HPIA	: Hidrofilik Asit Fraksiyonu
HPLC-SEC	: High Performance Liquid Size Exclusion Chromatography
HPOA	: Hidrofobik Asit Fraksiyonu
HPSEC	: Yüksek Basıncılı Boyut Ayırma Kromatografisi
ICR	: Information Collection Rule
İK	: İnorganik Karbon
KD	: Kilo Dalton
KOM	: Kolloidal Organik Madde
MBR	: Membran Biyoreaktör
PKOM	: Pedojenik (toprak) Kararlı Organik Madde

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

PMMA	: Polimetil Metakrilat
POM	: Partiküler Organik Madde
PRAM	: The Polarity Rapid Assessment Method
PSS	: Polystiren Sülfonat Bileşikleri
RAK	: Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi
RO	: Ters Osmoz
SM	: Standart Metodlar
STHMOP	: Spesifik Trihalometan Oluşum Potansiyeli
SUVA	: Spesifik UV Absorbans
SUVA₂₅₄	: 254 nm dalga boyunda ölçülen Spesifik Ultraviyole Absorbansı
THM	: Trihalometan
THMOP	: Trihalometan Oluşum Potansiyeli
TK	: Toplam Karbon
TOK	: Toplam Organik Karbon
TOX	: Toplam Organik Halojenler
TPHA	: Transfilik Asit Fraksiyonu
TTHM	: Toplam Trihalometanlar
UF	: Ultrafiltrasyon
USEPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
USGS	: Amerika Jeolojik Araştırmalar Birimi
UV	: Ultraviyole
UV₂₅₄	: 254 nm dalga boyunda ölçülen Ultraviyole Absorbansı

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Tüm dünyada artan nüfus yoğunluğu, içme ve kullanma suyuna olan ihtiyacında artmasına neden olmaktadır. Nüfus yoğunluğundaki bu artış beraberinde sanayi kuruluşlarının ve tarımsal faaliyetlerin de artmasına yol açmış ve bu da su kaynaklarını kirleten unsurların artmasına neden olmuştur. Bu gelişmeler neticesinde suların arıtımı devletlerin politikalarında önemli bir rol almaya başlamış ve yeni arıtım teknikleri geliştirilmeye başlanmıştır.

İçme suyu kaynaklarının kirlenmesine sebep olan ve insan sağlığı açısından risk taşıyan en önemli unsurlardan birisi doğal organik maddelerdir (Aiken et al. 1985, McKnight et al. 1998, Singer 1999). İçme suyu arıtma işlemlerinde sulardaki DOM'un varlığı birçok probleme neden olmaktadır. DOM'lar koagülant ve oksidant ihtiyacını artırır, filtre ömrünü kısaltırlar, suya renk verirler ve şebeke sistemlerinde bakterilerin tekrar büyümesine yardımcı olurlar. Ayrıca içme suyunda dezenfeksiyon amaçlı klorlama işlemi süresince, klor doğal organik maddelerle reaksiyona girerek trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi insan sağlığına zararlı olduğu belirtilen dezenfeksiyon yan ürünlerini meydana getirir (Singer 1999).

THM'ler içinde en çok bilinen DYÜ'leri kloroform, bromodiklorometan, klorodibromometan ve bromoformdur (Singer 1999, El-Rehaili 1987, Aoaki et al. 1999). THM'ler insan sağlığı açısından kanserojenik birleşiklerdir. Suda bulunması ile suya renk, tat ve koku verirler (Eikebrokk 1999, Ratnaweera 1999, Teerman 1999). Bu nedenlerle DOM'ların içme suyundan giderilmesi gerekmektedir.

Daha da sıkılaştırılmakta olan içme suyu DYÜ mevzuatlarının baskısıyla, DOM giderimi ve DYÜ azaltılması konusundaki araştırma çalışmaları son yıllarda hızlanmıştır. Artan bu etkin çalışmalara rağmen çoğu içme suyu arıtma tesislerinde çıkış suyu DYÜ mevzuatlarına uyum sorunu devam etmektedir. Ülkemizde de yeni uygulamaya konulan ve koyulacak 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. DYÜ öncü birleşiklerin giderimi için temel teknolojiler, zenginleştirilmiş koagülasyon, adsorbsiyon, ileri oksidasyon, iyon değiştirici reçineler ve membran filtrasyonudur.

Tüm yüzeysel ve yer altı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen DOM'lar, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur (Aiken et al. 1985).

1.1 TEZİN AMACI VE KAPSAMI

Bu çalışmanın amacı, çalışma alanı olarak seçilen Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisinde ham su, koagülasyon ve arıtma sonrasında alınan su numunelerinin ultrafiltrasyon yöntemi ile farklı moleküler ağırlıktaki DOM fraksiyonlarının toplam organik karbon konsantrasyonuna göre yüzdesel dağılımını araştırmaktır. Bu çalışma kapsamında incelenecek konular aşağıda verilmiştir:

- Her üç içme suyu kaynağına ait hamsu farklı atomik yarıçaplara sahip ultrafiltrasyon membranlarından (>5000 D, 5000-3000 D, 3000-1000 D ve <1000 D) geçirildikten sonra her bir arıtma prosesinden sonra DOM fraksiyonu için kütle dengesi oluşturmak,
- Ultrafiltrasyon prosesinden sonra her bir fraksiyonun içerdiği TOK konsantrasyonunu yüzde olarak dağılımının hesaplanmasıdır.

BÖLÜM 2

DOĞAL ORGANİK MADDELER

2.1 DOM KAYNAĞI

DOM'nun fizikokimyasal kompozisyonu su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden etkilenir. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından bağlanması, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılımı, ısıyı kullanarak bozunma (fotodegradasyon) ve oksidasyon gibi süreçler etkilidir. Bunlara ilaveten, toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ve yüzeysel akım ile taşınımı, canlı veya çürümüş bitkilerinde doğal sulardaki organik madde içeriğine katkıda bulunurlar. 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. Ancak, mikrobiyal prosesler ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalarda, yavaşta olsa DOM'un kimyasal reaktivitesi ve yapısı değişebilir (Harman 2006).

Yüzeysel sularda bulunan organik maddeler vejetatif, toprak, evsel ya da endüstriyel orijinlidir. Doğal olarak meydana gelen stabil toprak organik maddesi genellikle humik madde olarak bilinmekte ve toprak organik maddesinin yaklaşık % 35-65'ini oluşturmaktadır. Bu oran renkli yüzeysel sularda % 80'lere kadar çıkabilmektedir. Doğal organik madde farklı büyüklükte ve farklı fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerin karışımından meydana gelmektedir (Teksoy 2006).

DOM'un bileşimi ve fizikokimyasal karakteri hem zaman hem de konum açısından çok çeşitlilik gösterebilir. DOM'un doğal sularda en çok bulunan bileşeni çözünmüş organik maddedir (ÇOM).

DOM'ların varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM'ların proton alıcı ve/veya verici olması, pH tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınmaları üzerindeki etkileri, çökelme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar DOM'lar tarafından kontrol edilir. DOM'lar, yüzeysel sulara ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, besin maddelerinin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar. DOM'lar karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabilir. DOM'lar, hidrofobik organiklerin (örn., pestisitler), metallerin (örn., kurşun, kadmiyum, bakır ve civa), radyonükleitlerin (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. Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Harman 2006).

Doğal sulara bulunan organik maddeler üç ana kaynaktan doğmaktadır:

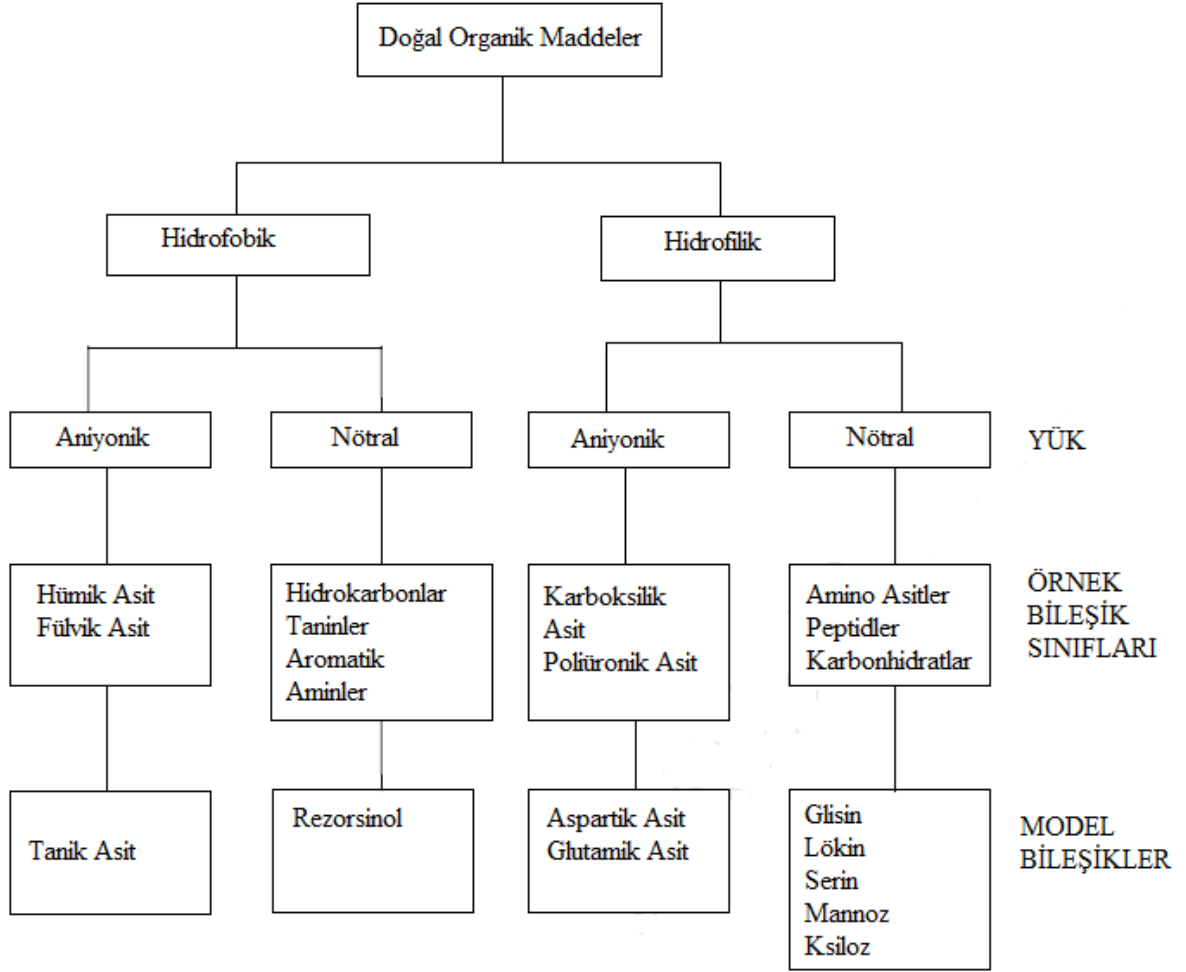
- Su ortamında doğal olarak oluşan organik maddeler,
- Suların arıtılması, dezenfeksiyonu ve dağıtımı esnasında ortaya çıkan organik maddeler,
- Su kaynaklarının endüstriyel ve tarım faaliyetleriyle kirlenmesi sonucu ortaya çıkan kirleticiler (Özden 2002).

2.2 DOM'UN SINIFLANDIRILMASI

DOM, makro moleküler humik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır. Leenheer and Croue, 2003 yılında bu sınıflandırmayı Şekil 2.1'de gösterildiği gibi yapmıştır (Leenheer and Croue 2003). DOM'un kompozisyonu ve fizikokimyasal karakteri hem zamansal hem de yersel açıdan çok çeşitlilik gösterebilir. DOM'un doğal sulara en çok bulunan bileşeni 0.45 µm filtreden geçen çözünmüş ve kolloidal kısımdır yani çözünmüş organik maddedir (Gaffney et al. 1996).

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 bileşikler içeren fulvik asit (FA) ve hümik asitten (HA) oluşmaktadır. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofildir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, amino asitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak iyi belirlenmiş bileşikler içerir (Harman 2006).

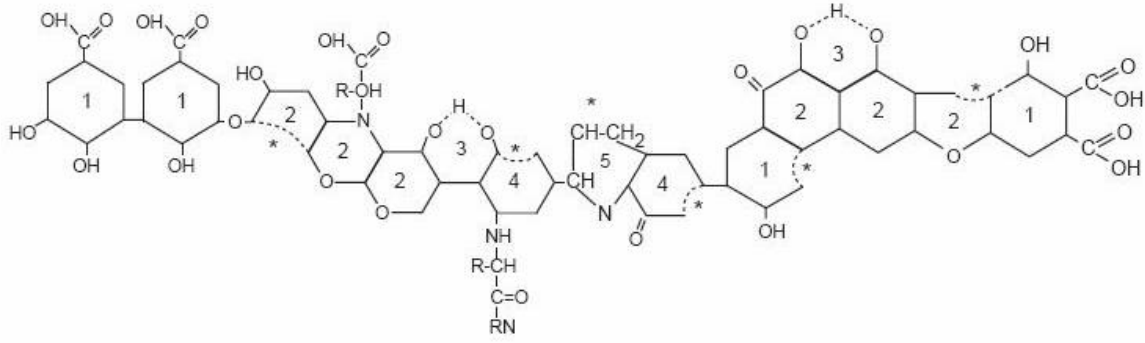


Şekil 2.1 Doğal organik maddelerin sınıflandırılması (Leenheer and Croue 2003).

2.2.1 Humik ve Humik Olmayan Maddelerin Oluşumu ve Yapısı

Dünyadaki toplam organik karbon rezervlerinin % 25'i humik içeriklidir ve organik maddenin % 50'si okyanuslarda ve tatlı sulardadır (Özden 2002). Humik ve fülvik maddelerin yapısal özellikleri benzer olmakla birlikte aralarında iki önemli fark vardır: Moleküler ağırlık ve fonksiyonel gruplar. Fülvik asitlerin moleküler ağırlığı 200-1000 gr arasında değişirken, humik asitlerin moleküler ağırlığı 200.000 gr'a kadar yükselmektedir. Fülvik asidin oksijen

muhtevası daha yüksektir ve birim ağırlık başına daha fazla fonksiyonel grup içerir. (COOH-1, OH-1, C-O) Humik ve fülvik asit arasındaki bu farklılıklara rağmen humik asit genellikle her iki bileşiği de ifade edecek şekilde kullanılmaktadır. Çizelge 2.1’de humik ve fülvik asitlerdeki temel elementler gösterilmektedir (Harman 2006).



Şekil 2.2 Humik asit model yapısının şeması (Zularisam et al. 2007).

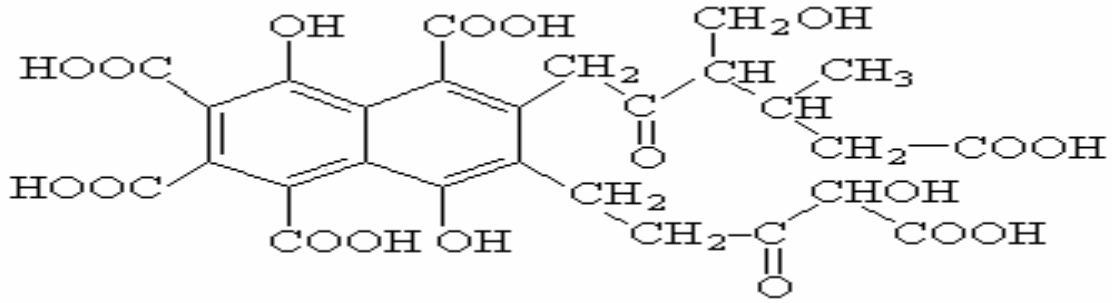
Hümik asitler, Şekil 2.2 ’de yer alan kuramsal model yapısında da gösterildiği gibi serbest ve bağlı fenolik OH grupları, kuin yapıları, köprü görevi gören nitrojen ve oksijen bileşikleri ve aromatik zincirlerde bulunan COOH gruplarından oluşmaktadırlar (Ateşli 2006).

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

ELEMENT	HÜMİK ASİT %100 KURU AĞIRLIK	FÜLVİK ASİT %100 KURU AĞIRLIK
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-6	<1-3
S	0-2	0-2

Düşük moleküler ağırlığa sahip olan fülvik asitler, yüksek moleküler ağırlığa sahip hümik asitlerden daha fazla oksijen fakat daha düşük miktarda karbon içermektedirler. Fülvik asitler, asidik yapıları nedeniyle daha fazla fonksiyonel gruba (özellikle COOH) sahiptirler. Fülvik asitlerin toplam asiditeleri (900-1400 meq/100 g) hümik asitlerden (400-870 meq/100 g) daha fazladır. Diğer önemli bir fark ise, fülvik asitlerde bulunan oksijen molekülleri fonksiyonel gruplarda (COOH, OH, C=O) yer alırken, hümik asitlerdeki oksijen moleküllerinin büyük bir

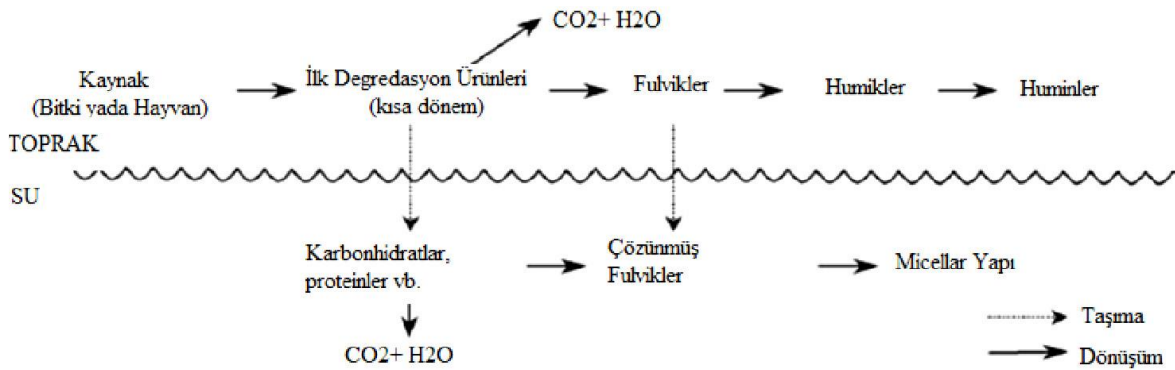
bölümü çekirdeğin yapısal bileşiminde bulunmaktadır. Fülvik asitlerin kuramsal model yapısı (Buffle Modeli) Şekil 2.3’de gösterilmektedir (Ateşli 2006).



Şekil 2.3 Fülvik asitlerin buffle model yapısı (Ateşli 2006).

2.2.2 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. Hümik maddelerin bileşiminin 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. Şekil 2.4’de humik maddelerin oluşumuyla ilgili genel bir bilgi vermektedir.



Şekil 2.4 Hümik maddelerin oluşum mekanizması (Gaffney et al. 1996).

Molekül ağırlığına göre, hümik maddeler aşağıdaki sınıflara ayrılabilirler:

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

- Hümik asit: Molekül boyutu dağılımının ortasında bulunan bu madde, çok komplekstir ve bazı koşullar altında çözünür.
- Fulvik asit: Hümik asitten daha az yoğun olup fonksiyonel gruplarının sayısının çokluğu nedeniyle de metallerin bağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır.
- Sarı organik asitler: Bu maddeler, düşük molekül ağırlıklarıyla en son sırada yer alırlar. Genellikle bataklık sularında bulunurlar. Sarı organik asitler, hümik madde indirgenmesinin son bölümünü oluşturduklarından sedimentlerdeki gözenek ve çatlaklardaki sular için önemlidirler (Gaffney et al. 1996).

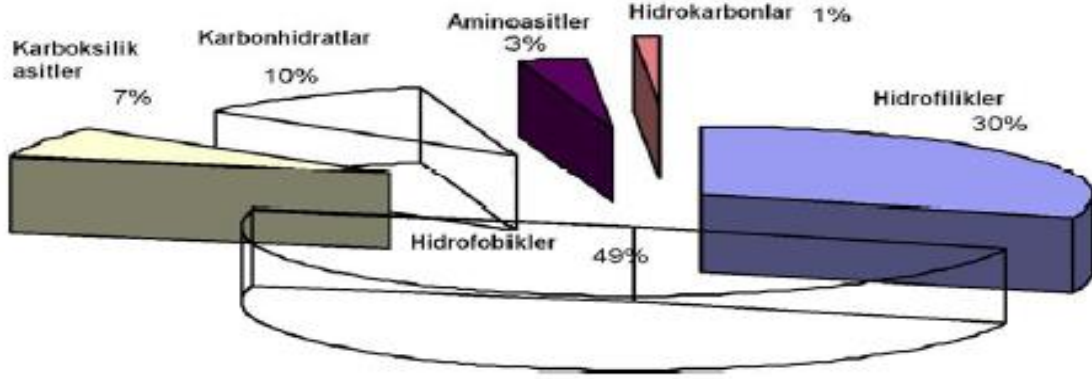
Hümik maddeler belirli (özgün) veya genel bir yapıya sahip olmadıkları için, pH fonksiyonlarına bağlı sudaki çözünürlükleri temel alınarak şu şekilde sınıflandırılırlar:

- 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 (Aiken et al. 1985).

Ayrıca hümik fraksiyonları kaynaklarına bağlı olarak iki gruba da ayırmak mümkündür:

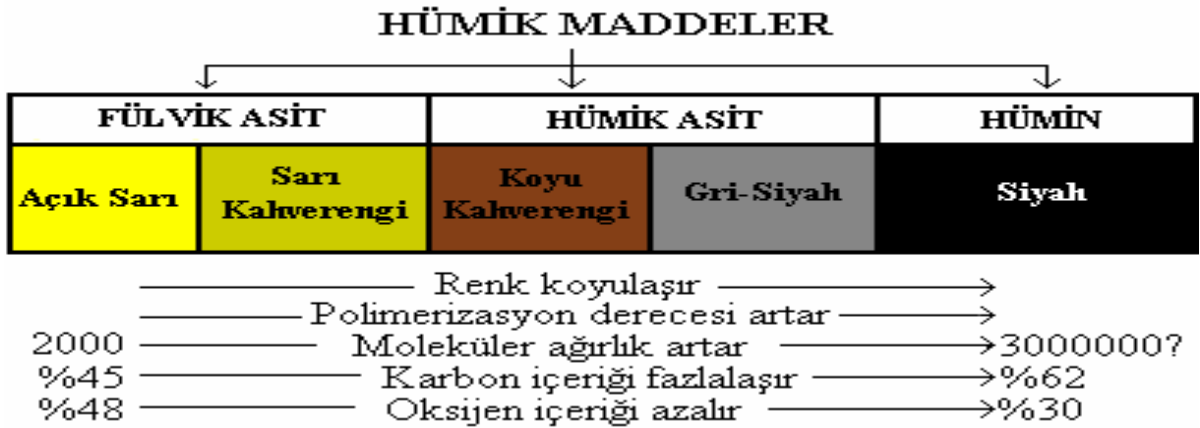
- Pedojenik (toprak) kararlı organik madde (PKOM) toprak ve karasal bitki kaynaklıdır ve yüksek derecede aromatik bileşiklerin (lignin gibi) bir karışımıdır. Su ortamına vejetasyonca zengin karasal su havzasından girerler. Doğal sulardaki DOM'ların çoğu su havzalarındaki topraktan kaynaklanır, akıntı 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. AKOM'un alglerden kaynaklanan kısmı algojenik madde olarak tanımlanır. Akuajenik hümik maddelerin üretimi, genellikle enzimler (fenolaz gibi) ile koordine edilen oksidasyon tepkimeleriyle oluşur. Akuajenik hümik maddelerin oluşmasını sağlayabilecek diğer

bir mekanizma, şekerlerle amino asitler arasındaki Brownian reaksiyonlarıdır (Aiken and Cotsaris 1995). Çözünmüş organik karbona bağlı yüzey suyunda DOM'un fraksiyonu Şekil 2.5'de gösterildiği gibidir (Harman 2006).



Şekil 2.5 Çözünmüş organik karbona bağlı yüzey suyunda DOM'un fraksiyonu (Harman 2006).

Su ortamındaki DOM'lar boyutlarına göre de sınıflandırılabilir. Partiküler kısım toplam organik karbonun yaklaşık % 10-20'si, çözünmüş fraksiyon ise, TOK'un kalan % 80-90'ıdır (Malcolm 1991, Gaffney et al. 1996). Çözünmüş fraksiyon, DOM bileşenlerinin 0.45 µm'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 hüresel salgılardan oluşur ve minerallerle bağlı olarak bulunabilir. Hümik maddelerin kimyasal özellikleri Şekil 2.6'da, Çizelge 2.2'de ise hümik ve fulvik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmektedir (Aiken and Cotsaris 1995).



Şekil 2.6 Hümik maddelerin kimyasal özellikleri (Aiken and Cotsaris 1995).

Çizelge 2.2 Hümik ve fulvik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Aiken and Cotsaris 1995).

Özellik	Hümik Asit	Fulvik Asit
Elemental Bileşim (% ağırlık olarak)		
C	50-60	40-50
H	4-6	4-6
O	30-35	44-50
N	2-4	<1-3
Kuvvetli asitlerde	Çözünmez	Çözünür
Karboksil	14-45	58-65
Fenol	10-38	9-19
Alkol	13-15	11-16
Karbonil	4-23	4-11
Metoksil	1-5	1-2

2.2.3 Düşük Molekül Ağırlıklı Hidrofilik Asitler

Düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, yüzeysel sularda ve yeraltı sularındaki ÇOK'un 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'ler 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 (Harman 2006).

2.2.4 Diğer DOM Fraksiyonları

Protein yapısındaki maddeler ve karbonhidratların da DOM'ların yapısında olduğu düşünülmektedir. Piroliz Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometrisi (GC-MS) ile yapılan çalışmalarda toprakta ve su kökenli DOM'da karbonhidratların, protein yapısındaki maddelerin ve N-asetilamin şekerlerinin varlığı tespit edilmiştir. Hümik maddelerin kütleli olarak % 0.5 ile 2 azottan oluştuğu bulunmuştur. Çözünmüş serbest ve çözünmüş bağlı amino

asitler olmak üzere, amino asitler iki formda doğal sularda ölçülmüştür. Proteinlerin yapı taşı olan amino asitler, canlı organizmaların birçoğu için 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 et al. 1989). Polisakkaritler, göl ortamındaki çözünmüş şekerlerin hemen hemen hepsini oluşturduğu tespit edilmiştir. Karbonhidrat bağlı hümik fraksiyonunun çok az olduğu bulunmuştur (Sweet and 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, glükonik asitler, glükuronik asitler ve glükarik 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 (Harman 2006). HDOM'lerin özellikleri ve kompozisyonu hem organizmaya hem de organizmanın büyüme fazına bağlıdır. HDOM'ler ışık ya da besi maddesi 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 D'dan azdır. HDOM'lerin klor ile reaksiyonu sonucu DYÜ oluşturduğu ispatlanmıştır (Karimi and Singer 1991).

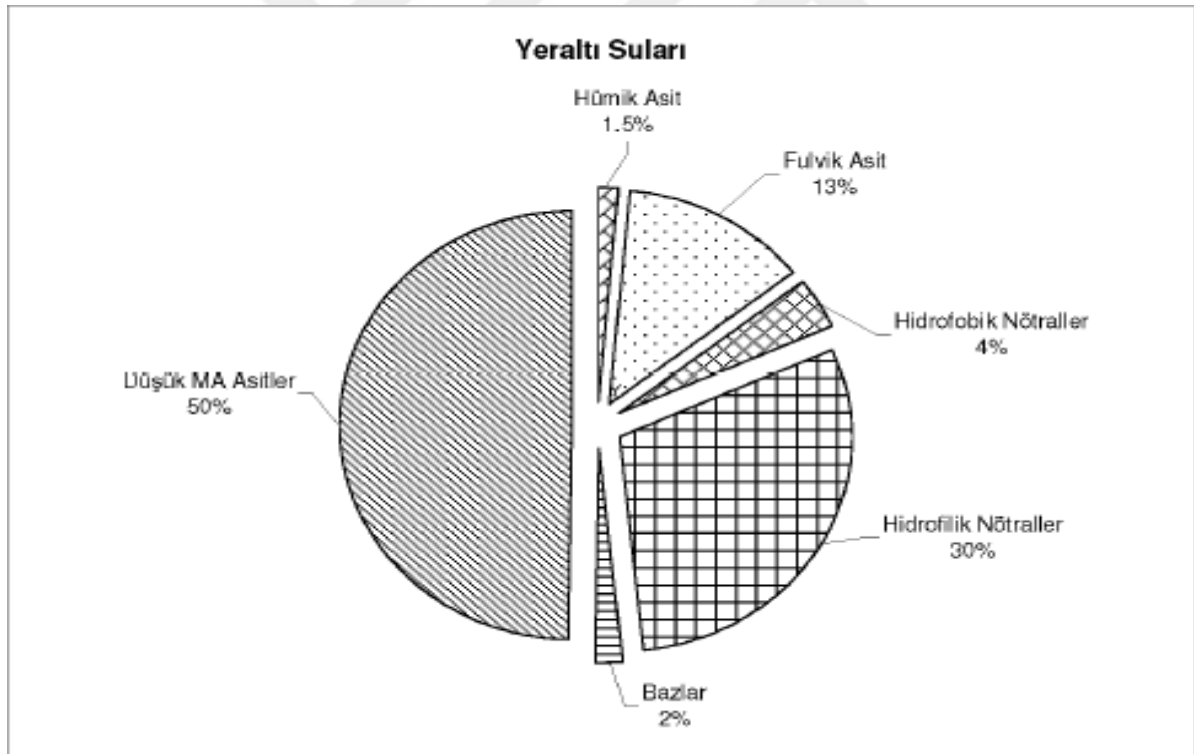
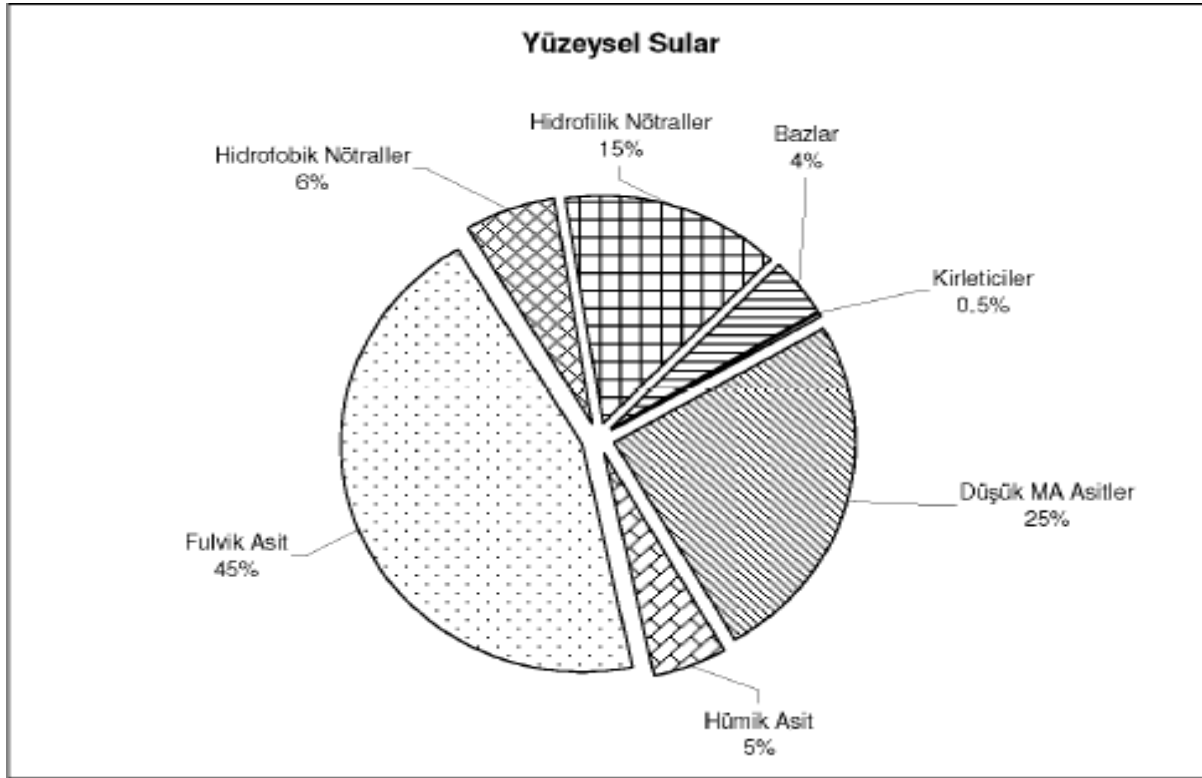
2.2.5 Doğal Sulardaki DOM İçerikleri ve Miktarları

Sucul ekosisteminin büyük çoğunluğu, 0.5 ile 50 mg C/L arasında ÇOK konsantrasyonuna sahiptir. 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. 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. Diğer birçok çalışmalarda, farklı sular için ÇOK konsantrasyonlarındaki hümik madde oranları şöyle bulunmuştur: % 38-62 (Amy et al. 1987),

% 23-58 (Aiken et al. 1992), % 65 (Malcolm and MacCarthy 1992), % 19-42 (Aiken and Leenheer 1993), % 77 (Krasner et al. 1996), % 43-53 (Benjamin et al. 1997) ve % 23 (Lin et al. 1999).

Doğal sularda küçük miktarlarda bulunan karbonhidratların bir göl ortamında yıllık ortalama olarak ÇOK'un % 1-2'sini oluşturduğu bulunmuştur. İzole edilen daha yüksek moleküler ağırlıktaki DOM fraksiyonlarında bu değerin % 50-60'lara çıktığı gözlenmiştir. Doğal sularda amino asitler, ÇOK'un % 1-3'ünü oluşturur (% 0.5 serbest amino asitler ve % 2-3 hümiklere bağlı amino asitler). Thurman'a (1985) 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) (Harman 2006).

Şekil 2.7'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 yer altı 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. Bazlar, amino asitler, amino şekerler, peptitler ve proteinlerden oluşabilir (Aiken and Leenheer 1993).



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

2.3 YÜZEYSEL SULARDAKİ DOM'LARIN İZOLASYON, FRAKSİYON VE KARAKTERİZASYON GEREKSİNİMİ

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

DOM'un doğal sularda ve arıtma tesislerinde oluşturduğu problemlerin çözümü için bu karmaşık yapının çözülmesi gereklidir. Bu nedenle de izolasyon, fraksiyon ve bu işlemlere bağlı karakterizasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Cho 1999, Harrington 1997).

2.3.1 Çözünmüş Organik Madde'nin İzolasyon ve Fraksiyon Metotları

ÇOM'un yapısal karakteristiğini ve reaktivitesini belirlemek için yapılacak çalışmalarda öncelikle ÇOM'un doğal sulardan izole ve konsantre edilmesi gerekmektedir. ÇOM'un fraksiyonlanarak çeşitli özellikler bakımından homojen hale getirilmesi çeşitli karakterizasyon ve reaktivite çalışmalarının yorumlanmasını kolaylaştırır. ÇOM'un doğal sulardan izolasyonu için adsorbanla sorbe etmekten, boyutsal olarak ayırma kadar çeşitli metotlar geliştirilmiş ve denenmiştir. Bu çalışmalarda amaç, ÇOM'un sudan ayrılarak konsantre edilmesidir. Genel olarak ÇOM'un izolasyon ve fraksiyonu için dünya çapında reçine adsorpsiyon kromatografisi (RAK) ile ters osmoz (RO) ya da ultrafiltrasyon fraksiyonlaması gibi membran prosesler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ultrafiltrasyonda, ÇOM'un fiziksel ve kimyasal karakteristiği temel alınarak fraksiyonlanmasında kullanılabilir. Daha sonra ise DYÜ oluşumu fraksiyonların karakteristikleri ile ilişkilendirilebilir (Kitiş 2001, Kitiş et al. 2002, Maurice et al. 2002).

2.3.1.1 Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi ve Ters Osmoz

Kolon kromatografisi metotları ile ÇOM'un doğal sulardan izolasyonu için çok sayıda farklı reçine değişen başarı oranları ile çalıştırılmıştır. Amerika Jeolojik Araştırmalar Birimi'ndeki

(USGS) araştırmacılar OM'un izolasyonu ve fraksiyonu için detaylı prosedürler geliştirmiş ve yayınlamıştır. İzolasyon ve fraksiyon çalışmaları, ana olarak XAD reçineleri denilen iyonik olmayan, yüksüz, geniş yüzey alanlı makroporlu kopolimerlerden (iki ya da daha çok monomerden oluşan kimyasal bileşik) oluşan reçinelerle yapılır. Bu prosedürlerden biri ve çalışma kapsamında uygulanacak olanı kapsamlı fraksiyonlamadır. Bunun için XAD-8, MSC-1 ya da AG-MP-50 kasyon değiştirici ve Duolite A-7 anyon değiştirici reçineler ard arda kullanılır. Bu kromatografik ayırım yönteminde, OM bileşenleri, değişik sentetik reçinelerdeki adsorpsiyon ve geri eluasyon ilgilerine göre izole edilir ve fraksiyonlanır. Bu işlemlerle, OM hidrofobik asitler (en çok humik ve fulvik asitler), nötraller ve bazlar ile hidrofilik asitler, nötraller ve bazlara fraksiyonlanır. Hidrofobik asitler daha ileri olarak humik ve fulvik asitlere fraksiyonlanabilir.

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

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

Bu kaygılar şunlardır:

- Reçineden kaynaklanan organik madde numuneye karışabilir.
- Bazı humik olmayan materyal de XAD-8 reçinesine tarafından adsorplanabilir.
- XAD reçineleri daha büyük humik asitleri (MW>30.000 A0) konsantre edememek gibi boyutsal ayrımlar sergileyebilir.
- XAD reçinelerinin polifenolik maddelere karşı seçici olduğu düşünölmektedir.
- Bazı humik materyal düşük pH'da bozulmayan agregatlar oluşturabilir.
- Daha büyük moleküller eluasyon sırasında küçük porlara girip burada tutulabilir.
- XAD reçineleri ve OM'un aromatik grupları arasında geri dönüşümsüz hidrofobik etkileşimler ve π - π etkileşimleri oluşabilir.

- İzolasyon prosedüründeki zorlu kimyasal koşullar (örneğin kuvvetli asit ve bazlarla yapılan aşırı pH ayarlamaları) ÇOM'un orijinal yapı ve reaktivitesini kimyasal olarak değiştirebilir.
- Prosesteki geri kazanım genel olarak % 58-95 arası değişir, bu nedenle ÇOM'un bazı bölümünün işlem boyunca reçinede üzerinden kaybı ya da geri kazanılamaması söz konusudur.

XAD reçineleriyle yapılan fraksiyonlama tarihi gelişimi itibariyle ikiye ayrılır. Bunlar kapsamlı fraksiyonlama ve XAD-8 ile XAD-4'ün ardışık kullanılması şeklindedir (Kitiş 2001).

Kapsamlı Fraksiyonlama

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

Genel olarak humik maddelerin çözünürlük ve adsorpsiyon özellikleri bakımından üç ana fraksiyona ayrıldığı kabul edilmiştir. Humik asitler bazda çözünmekte ama asitte çözünmemektedir. Fulvik asitler hem asit hem bazda çözünmektedir. Humin, humik asidin mineral madde ile kuvvetli birleşiminden oluşmaktadır. Oldukça yoğunlaşmış çözünmeyen humik maddeden, mantarsı melaninlerden ve parafinik maddelerden meydana gelmektedir. Geniş olarak, humik asitler ve humin toprakta ve sedimentte katı fazın parçası olarak bulunmakta, fulvik asit daha taşınabilir ve doğal sulardaki çözünmüş maddelerin önemli kısmını oluşturmaktadır. Humik kelimesi genel olarak bütün humik maddeleri kapsamaktadır. Karbon bazında, fulvik asitler yaklaşık olarak su kaynaklarındaki humik maddelerin % 90'ını oluşturmaktadır. Humik asitler kimyasal ve fiziksel karakterleri bakımından fulvik

asitlerden oldukça farklıdır. DOM fraksiyonlarını izole etmek için kullanılan kapsamlı fraksiyonlamada numune birbirini takip eden ardışık reçinelerden geçirilmeden önce ortamdaki pH'larında 0.45 µm filtreden geçirilmesi gerekmektedir. Reçinelerin çalışma mekanizmaları ise aşağıdaki gibidir (Thurman and Malcolm 1981, Leenheer 1981, Harrington 1997, Leenheer and Croue 2003):

XAD-8 Reçinesi Ortam pH'ında: Bu adım hidrofobik bazlarla, hidrofobik nötral fraksiyonun bir kısmını toplamaktadır. Hidrofobik bazlar 0.1 N HCl kullanılarak reçineden desorbe edilmektedir. Hidrofobik nötraller ise 0.1 N HCl ile desorbe olmaz, metanolle desorbe edilebilir (Thurman and Malcolm 1981, Leenheer 1981, Harrington 1997, Leenheer and Croue 2003).

XAD-8 Reçinesi pH=2'de: Bu adım hidrofobik asit ve kalan nötral fraksiyonu toplamaktadır. Hidrofobik asitler 0.1 N NaOH ile desorbe edilmektedir. Humik maddeler, hidrofobik asitler olarak tanımlanmaktadır. 0.1 N NaOH ile reçineden desorbe edilemeyen hidrofobik nötraller ise metanol ile desorbe edilmektedir. Bu hidrofobik nötraller bir önceki basamaktan elde edilenlerle birleştirilmektedir (Thurman and Malcolm 1981, Leenheer 1981, Harrington 1997, Leenheer and Croue 2003).

AG MP-50 Katyon Değiştirici Reçine pH=2'de: Bu güçlü, asit makroporlu, polistiren sülfonat reçine, hidrofilik baz fraksiyonunu absorbe etmektedir. Hidrofilik bazlar reçineden 1 N amonyum hidroksit (NH₄OH) ile desorbe edilmektedir (Thurman and Malcolm 1981, Leenheer 1981, Harrington 1997, Leenheer and Croue 2003).

Duolite A-7 Anyon Değiştirici Reçine pH=2'de: Bu zayıf baz, makroporlu, polifenolik reçine hidrofilik asit fraksiyonunu absorbe etmektedir. Hidrofilik asitler reçineden 3 N NH₄OH'la desorbe edilmektedir (Thurman and Malcolm 1981, Leenheer 1981, Harrington 1997, Leenheer and Croue 2003).

Kalan Çözelti: Hidrofilik nötral fraksiyonu bütün reçinelerden geçebilme özelliğine sahiptir. (Thurman and Malcolm 1981, Leenheer 1981, Harrington 1997, Leenheer and Croue 2003).

Elde edilen fraksiyonlar arasındaki ÇOK konsantrasyon dağılımı birçok suda değerlendirilmiş, suyun döküldüğü havzanın biyojeokimyasal karakteristiği ile çeşitlendiği ve mevsimsel olarak değiştiği görülmüştür. Amerika'da Fargo, Georgio yakınında bulunan

Suwannee nehrinde DOM izolasyonu için RO sistemi kullanmış ve su kaynağındaki TOK'un % 90 oranında izole edildiği hesaplanmıştır. Bununla beraber bu prosedürün Suwannee Nehri gibi düşük organik içeriği olan sularda kullanımı sınırlıdır. Ayrıca sülfat DOM ile konsantre olabilmekte ve konsantrasyon prosesi sırasında DOM yapısını değiştirebilmektedir (Harrington 1997).

XAD-8 ve XAD-4'ün Ardışık Kullanılması

Bu yaklaşımda yapılan modifikasyonla XAD-8 reçinesini takiben XAD-4 reçinesi eklenerek, boyut ve polarlığa göre sınıflanan hidrofobik DOM ve transfilik DOM'un sırasıyla izolasyonu sağlanmaktadır. Hidrofilik fraksiyon ise her iki kolondaki reçinede de tutulamamaktadır. Su numunesi izolasyondan önce pH=2'ye getirilmektedir. Geniş boyutta prosedürler humik maddenin yükünün kontrolüne dayanmaktadır. Moleküllerin yükü arttıkça (yüksek pH'a doğru) çözünürlükleri artmaktadır. Yük azaldıkça çökme ve hidrofobik yüzeye adsorpsiyon için bir yarış oluşmaktadır. ÇOK çalışmalara bağlı olarak, asit, baz nötral özelliğine göre 6 fraksiyona ayrılır. Bunlar, hidrofobik asit, hidrofobik baz, hidrofobik nötral, hidrofilik asit, hidrofilik baz, hidrofilik nötraldir (Ravichandran 1999, Tipping 2002).

XAD-8 reçinenin özellikleri incelendiğinde akrilik ester yapılı, küçük spesifik yüzey alanlı (140 m²/g), geniş por çaplıdır (250 A0), hidrofobik asit fraksiyonuna (fulvik asitler) ilgili olduğu görülmüştür. Bu özelliklerinden dolayı fulvik asit gibi büyük moleküller porlara kolayca difüze olabilmektedir. 5-9 karbonlu alifatik karboksilik asitler, 1 ve 2 halkalı aromatik karboksilik asitler, 1-2 halkalı fenoller gibi sudaki humik maddeleri tutabilmektedirler.

XAD-4 reçinenin özellikleri ise stiren divinil benzen reçine olması, yüzey alanı geniş (750 m²/g) olması ve küçük porlu olması şeklinde sıralanabilir. İlgisi transfilik asit fraksiyonu üzerinedir. Küçük porlu olması yönüyle, küçük organik asitler için daha etkili olmaktadır. Polifonksiyonel organik asitler, 5 ya da daha az karbonlu düşük moleküler ağırlıklı alifatik asit çözeltilerini izole edebilir. Bu ilgi organik maddelerin sudaki çözünürlüğünün ve reçinenin kullanılabilir yüzey alanının bir fonksiyonudur (Harrington 1997).

2.4 DOM KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİ

Organik madde terimi başlangıçta canlı organizmalardan kaynaklanan bileşikleri belirlerken bugün sentetik olarak elde edilen ve sülfür, fosfor, florür, brom, klor, iyot gibi maddeleri de ihtiva eden çok çeşitli türde organik madde mevcuttur. C,H,O,N atomlarını içermesine rağmen, inorganik madde sınıfına giren bileşiklerde vardır (CO, CO₂, CO₃-2, HCO₃1,CN-1). Organik maddeyi inorganik maddeden ayıran temel özellik, kuvvetli karbon-karbon bağlarıdır. Humik maddelerin sudaki stabilitelelerini, bünyelerindeki fonksiyonel grupların miktarı etkilemektedir. Humik ve fülvik asitlerin güçlü hidrofobik fonksiyonlarının renk problemine yol açtığı bilinmektedir (Özden 2002). Çizelge 2.3’de hidrofobik ve hidrofilik doğal organik maddelerin kimyasal grupları verilmiştir (Aydın 1999). Genelde koagülant maddelerin hidrofobik maddeleri destabilize etmekte ve aynı zamanda hidrofilik maddelere göre yüksek molekül ağırlıklı bileşikleri gidermede düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha etkili olduğu bilinmektedir (Özden 2002).

Çizelge 2.3 Doğal organik maddelerin kimyasal grupları (Aydın 1999).

Kimyasal Grup	
Hidrofobik	
Kuvvetli Asit	Hümik ve fülvik asitler, yüksek molekül ağırlıklı alkiller, monokarboksilik ve dikarboksilik asitler, aromatik asitler
Zayıf Asit	Fenoller, tahinler, ara ürün yüksek molekül ağırlıklı alkiller ile monokarboksilik dikarboksilik asitler
Bazlar	Proteinler, aromatik ürünler, yüksek molekül ağırlıklı alkil aminler
Nötraller	Hidrokarbonlar, aldehitler, yüksek molekül ağırlıklı metil karbonlar ve alkil alkoller, eterler, furanlar
Hidrofilik	
Asitler	Hidroksi asitler, şekerler, düşük molekül ağırlıklı alkil monokarboksilik ve dikarboksilik asitler
Bazlar	Aminoasitler, purinler, pyrimidinler, düşük molekül ağırlıklı alkil
Nötraller	Polisakkaritler düşük molekül ağırlıklı alkiller ile alkol ve ketonlar

Doğal organik maddelerin diğer önemli kaynağı da mikroorganizmalardır. Algler, bakteriler, aktinomisetler yüzeysel sularda en yaygın bulunan mikroorganizmalardır. Bu organizmaların popülasyonlarının geliştiği dönemler alg patlamalarının olduğu dönemlerdir ki, hücre kütleleri hemen hemen suyun toplam TOK miktarını oluşturur. Bunun dışında mikroorganizmaların su ortamına verdiği metabolik ürünler özellikle önemlidir. Örneğin metilisobernoel ve geosmin sudaki koku ve tadın en önemli nedeni olup mavi-yeşil algler ötrofik sulardaki baskın alg türüdür ve onların metabolik artıkları olan hidroksiaminasid çözülmüş demiri bağlamaktadır. Biyoloji orijinli maddeler dışında petrol bazlı maddeler su ortamlarında nadiren bulunmaktadır. Doğal gaz ve benzin depolarının olduğu bölgelerde yüksek molekül ağırlıklı alifatik ve aromatik hidrokarbon kirleticiler yeraltı sularına karışarak su ortamlarına taşınmaktadır (Özden 2002).

2.4.1 Organik Maddenin Su Kalitesine Etkisi

Sudaki organik maddenin varlığı, su kalitesini etkileyen en önemli faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Su kalite araştırmalarında ve arıtma proseslerinin gelişiminde en önemli konuların başında organik madde problemi gelmektedir. Organik maddelerin bu prosesler üzerine etkileri ve proses içindeki davranışları uzun yıllar araştırmacılar tarafından gözlenmiştir. Sudaki organik maddeler, birçok durumlarda istenmeyen problemlere neden olmaktadır.

- Doğal sularda bulunan organik maddeler renk problemine yol açarlar.
- Bazı organik maddeler içme suyu sistemlerinde tat ve koku problemlerine yol açarlar.
- Arıtılmış sularda bulunan organik maddeler dağıtma sistemlerinde ayrılarak mikrobiyolojik kalite değişikliklerine yol açarlar.
- İçme sularında organik maddelerin varlığının dağıtma sistemlerinde korozyon problemlerine yol açtığı düşünülmektedir.
- Organik bileşiklerin varlığı, konvansiyonel arıtma sistemlerinde anyon değiştirici, membran ve demineralizasyon prosesleri gibi ilave arıtma ünitelerine ihtiyaç duyulmasına yol açmaktadır.
- Sularda bulunan organik bileşiklerin, demir ve mangan giderimi ve oksidasyonuna olumsuz etkide bulunduğu belirtilmiştir.

- Dezenfeksiyon amacı ile suya verilen klorun suda bulunan hümik maddeler veya diğer antropojenik bileşiklerle reaksiyona girmesi sonucunda halojenler ve diğer halojenli organik bileşikleri oluşturmaktadır.
- Bazı organik bileşiklerin toksik ve kanserojen olduğu ve düşük konsantrasyonlarda bile insan sağlığı için zararlı olduğu bilinmektedir. Hümik maddeler kendi başlarına zararsız olsalar bile, suda bulunan pestisit, ağırmetal ve diğer benzeri maddelerle zararlı bileşikler oluşturabilmektedir.

Tabii sularda bulunan organik maddelerin yol açtığı problemlerin ortaya çıkmasıyla, bu maddelerin giderimine yönelik proseslerin geliştirilmesi de kaçınılmaz olmuştur (Özden 2002).

2.4.2 Elementel Analiz

İzole edilmiş DOM'un karakterizasyonunda bilim adamlarının kullandığı ilk yöntemlerinden biri elementel analiz yöntemidir (Huffman and Stuber 1985). Özellikle su ortamındaki humik maddelerin elementel bileşiminin tespiti için çok sayıda araştırma yapılmıştır (Malcolm and MacCarthy 1986, Reckhow et al. 1990, Aiken et al. 1992, McKnight et al. 1992). Bu çalışmaların çoğunda humik maddelerin yapısında azot, sülfür ve fosfor gibi elementlere göre daha fazla oranlarda karbon, oksijen ve hidrojen bulunmuştur.

Elementel analiz, genelde izole edilmiş doğal organik maddenin C/H ve C/N oranları karşılaştırılarak yapılmaktadır. Analitik sonuçlar genelde yüzde (%) olarak ağırlık ve özel oranlar şeklinde verilmektedir. Örneğin, O/C oranı DOM'un polaritesini, C/H oranı DOM'un doygunluğunu, C/N oranı ise DOM'un oluşum kaynağı ile ilişkilidir. Bir DOM molekülünde C/N ve C/H oranlarının yüksek olması organik karbonun aromatik yapıli organik bileşiklerden oluştuğunu göstermektedir. Thurman (1985) tarafından farklı konsantrasyonlarda humik madde içeren su numuellerinden alınan örneklerle yapılan elementel analizde FA'nınHA'ya göre daha yüksek C/O oranına sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan C/H ve C/N oranlarından yararlanılarak DOM'un aromatiklik derecesi ile ilgili elementel analiz çalışmaları yapılmaktadır (Alderdice et al 1978, Christman et al. 1980, Wilson et al. 1981). Bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda hidrofilik asit (HPIA) fraksiyonlarının hidrofobik asit(HPOA) fraksiyonlarına göre daha fazla oksijen içerdiği tespit edilmiştir (Aiken et al. 1992, McKnight et al. 1992). Elementel analiz sonucunda H/C molar oranının 1

civarında olması humik maddenin kimyasal yapısında yüksek oranda aromatik karbonlu bileşiklerin olduğunu göstermektedir (Steelink 1985). Yu and Kim (2007) tarafından Güney Kore'nin Seul şehrinde bulunan Gueiu arıtma tesisinden alınan proses suları ile ham suların elementel analizleri yapılarak DOM'un humik içeriğinin tespiti yapılmaya çalışılmıştır. Buna göre ozonlama sırasında H/C oranının yükseldiği, başka bir ifade ile, aromatik karbon oranına göre alifatik karbon oranının dadha fazla arttığı görülmüştür. Arıtma süresince N/C oranı azalırken O/C oranının arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç aynı zamanda humik maddenin yapısında yüksek oranlarda karboksilik asit gruplarının olduğunu göstermiştir (Yu and Kim 2007).

2.4.3 UV Spektroskopi

DOM'un UV absorbansı, UV spektrumunun 200-400 nm dalga boyu aralığında bir ya da daha çok sayıda içerdiği aktif fonksiyonel grupların bulunması ile ilişkilidir. Humik maddelerin yapısındaki aromatik karbon sayısının alifatik karbon sayısına oranı ($C_{aromatik}/C_{alifatik}$) ve aromatik halkalara bağlı fenolik hidroksil, karboksilik ve karbonil gibi fonksiyonel grupların sayısı arttıkça humik maddeler tarafından UV ışığının absorplanma dereceside artmaktadır (Senesi and Loffredo 2001). Farklı yüzeysel su kaynaklarından alınan ham su numuneleri üzerinde yapılan spektroskopik çalışmalarda DOM'un UV absorbansı ile aromatik içeriği arasında yakın bir ilişki olduğu tespit edilmiştir (Chin et al. 1994, Traina et al. 1990). Birçok araştırmacı UV spektroskopi yöntemi ile DOM'nin aromatik yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için UV_{254} parametresinden yararlanmıştır (Black and Christman 1963, Ghosh and Schintzer 1979, Wang et al. 1990). UV_{254} , çok parametrelili istatistiksel modellerde hem THM oluşum potansiyelini hem de ÇOK konsantrasyonunun tahmininde temsil edici bir parametre olarak kullanılmaktadır (Chin et al. 1994, Rathbun 1996). Bazı araştırmacılar DOM konsantrasyonunda meydana gelen değişimleri yerinde ve sürekli olarak izlemek için UV_{254} ve DOM arasında oluşturdukları korelasyonlardan faydalanmışlardır (Edzwald et al. 1985, Morrow and Minear 1987, Amy et al. 1987, Benjamin et al. 1997). Aynı zamanda UV_{254} parametresinin DOM içeren sulardaki DYÜ öncü bileşenleri konsantrasyonlarının tahmininde kullanılan iyi bir indikatör parametre olduğu kabul edilmektedir (Owen et al. 1993, Benjamin et al. 1997). Farklı DOM karakterine sahip su kaynaklarındaki UV_{254} değerleri klorlama prosesi süresince meydana gelen THM miktarlarını önemli ölçüde etkilemektedir (Guary et al. 2005, Matilainen et al. 2002). Uyak et al. (2007) tarafından yapılan çalışmada İstanbul içme suyu kaynaklarından toplanan su örneklerinin klorlanması

sonucunda en yüksek DYÜ konsantrasyonlarının UV₂₅₄ değeri en yüksek olan Terkos ham su numunelerinde meydana geldiği görülmüştür (Uyak et al. 2007). Yetiş et al. (2007) tarafından 29 farklı yüzeysel su kaynağından alınan ham su örneklerinin klorlanması sonucunda meydana gelen THM ve HAA ile UV₂₅₄ arasında sırası ile R²'si 0.93 ve 0.91 olan lineer korelasyonlar tespit edilmiştir (Yetiş et al. 2007).

2.4.3.1 UV/VIS Spektroskopi

Sulardaki DOM'lar organik karbon içeriği (çözünmüş organik karbon) ve UV absorbansı gibi basit ve spesifik olmayan parametrelerle tanımlanabilir. DOM çözeltilerinin 254-280 nm aralığında UV absorbansının ölçümü ile sulardaki aromatik bileşiklerin (doymamış çift bağların ve π - π elektron etkileşimlerin) miktarı genel absorbans değeri ile indirek olarak tespit edilir. ¹³C-NMR (Karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans) spektroskopi araştırmalarına göre DOM'daki karbonun yaklaşık % 10-30'u aromatik halkalarda bulunur (Harman 2006). Bazı araştırmacılar, DOM'ların UV 254-280 nm absorbansı ile aromatik karbon içeriği arasında güçlü korelasyonlar olduğunu bildirmişlerdir (Edzwald et al. 1985, Karanfil et al. 1996). Bununla birlikte, belirli dalga boyunda, absorbansın büyüklüğü çözeltide bulunan organik karbon miktarının bir fonksiyonudur. Dolayısıyla, sulardaki farklı DOM karakteristiklerini karşılaştırmak için, belirli bir dalga boyundaki UV absorbansı ÇOK konsantrasyonuna göre normalize edilir (bölünür). Elde edilen bu normalize değere absorptivite veya SUVA denir.

$$SUVA=(UV/\text{ÇOK}).100$$

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

ÇOK: çözünmüş organik karbon konsantrasyonu (mg/L)

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

Sularda SUVA değerinin artması genellikle DOM'un daha fazla hümfikasyona uğradığı, daha aromatik ve hidrofobik olduğu anlamına gelir. Doğal sularda yüksek SUVA₂₅₄ (254 nm dalga boyunda ölçülen Spesifik Ultraviyole Absorbansı) nm değerleri (örneğin, >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 and Van Benschoten

1990, White et al. 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 (Edzwald et al. 1985). Örneğin, SUVA ve TOX toplam organik halojenler (TOX)/ÇOK, ve SUVA ve kloroform/ÇOK arasında güçlü doğrusal korelasyonlar bulunmuştur (Reckhow et al. 1990). Benzer şekilde, farklı sulardan izole edilmiş hidrofobik asit fraksiyonlarının SUVA'sı ile ozon tüketimleri arasında iyi korelasyonlar gözlenmiştir (Westerhoff et al. 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 (Reckhow et al. 1990).

Spesifik organik maddeler, doymamış yapılarını veya aromatik bileşiklerini akseden belli UV absorbans bantları gösterebilirler. Basit alifatik moleküller UV ışığını absorbe etmeye eğilimli değildirler. Kompleks multiaromatik, çift bağlı organik ve humik maddeler çok kuvvetle UV ışığını absorbe edebilmektedirler. Ham sudaki TOK ve SUVA arasında pozitif bir 0.93 korelasyon katsayısı olduğu gözlemlenmiştir. Ancak diğer ölçüm yöntemlerinde olduğu gibi bu yöntemde de bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Basit alifatik asitler, alkoller ve şekerler gibi organik bileşikler UV ışığını absorblamamaktadırlar. Bunun yanında nitrit ve bromür gibi inorganiklerin varlığında ise, organiklerin UV ile izlenmesi engellenmektedir. Böylece SUVA ile organik maddeler arasında varolan ilişki lineer olmaktan uzaklaşmaktadır (Edzwald et al. 1985).

Elektromanyetik spektrumun UV ve görünür bölgesi sırasıyla, 10-400 nm ve 400-800 nm arasındadır. İzole edilmiş DOM, ışığı bu dalga boylarında absorblar. DOM'da bulunan ve birincil olarak DOM'un humik fraksiyonuyla ilgili olan kromoforlardan (elektromanyetik radyasyonu absorblayan fonksiyonel grup, renk yapısı) dolayı, birçok ham suyun absorbansı, spektrumda UV'den görünür bölgeye doğru eksponansiyel bir düşüş sergiler.

Bu sınırlamaya rağmen, spesifik dalga boylarındaki absorbans değerleri (254, 280, 465, 665 nm) karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. 280 nm'deki absorpsiyon organik maddenin aromatikliği ve molekül ağırlığının korelasyonunu verir. Çünkü aromatik parçalarla ilişkili olan fonksiyonel gruplar, mineral yüzeylerle güçlü şekilde etkileşir ve metallerle kompleks oluşturur. UV absorbans ölçümü organik maddenin reaktivitesinin tahmini için değerli bir araçtır. Çünkü absorbans değerleri ÇOK konsantrasyonunun fonksiyonu olarak

değişir. Doğal sulardaki ÇOK'un fotokimyasal reaktivitesi, en başta bol miktardaki humik ve fulvik asit içeriğine dayanır. Bu bileşiklerin yüksek aromatiklikleri ile ışık ve UV absorblama özellikleri bu aktiviteyi destekler. 254 nm'deki UV absorbansı sadece DOM konsantrasyonunu değil ayrıca DOM'un aromatikliğini ya da humik içeriğini de gösterir ve temsil eder. Bu özelliği ile, çözülmüş organik maddedeki aromatik bileşikleri ifade eder ve verilen bir yerdeki çözülmüş organik karbonun kimyasal doğasının tahmininde kullanılabilir.

Su endüstrisi SUVA'yı dezenfeksiyon yan ürünlerini izlemek yerine eşdeğer bir parametre olarak inceler. Ancak düşük çözülmüş organik karbon içeren sulardaki yüksek nitrat içeriği bu ölçümde girişim yapabilir. Fulvik asit ve doğal su kütlelerinin SUVA'sının karşılaştırıldığı çalışmalarda, fulvik asidin SUVA'sının daha yüksek olduğu görülmüştür. Ozonlanmış su kalitesi, ozonun aromatik yapıyı bozması nedeniyle ham su kalitesinden düşük SUVA'ya sahiptir, bu da DOM'un aromatik yapısının alifatik yapıdan daha fazla UV absorpladığını gösterir. SUVA ayrıca THM tahmininde diğer faktörlerle kullanılır ve THM oluşumuyla ilişkilendirilmiştir (Leenheer and Croue 2003). SUVA'nın tayini için gerekli UV ve ÇOK ölçüm cihazları su arıtma tesislerinde mevcut olup, arıtma tesisi operatörleri tarafından kolaylıkla kullanılabilir. 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 başlamıştır. Ayrıca, UV₂₅₄ ve TOK parametreleri, USEPA (Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı) tarafından anket amaçlı "Information Collection Rule (ICR)" çalışmasına eklenmiştir. Çok yakın bir süre önce de SUVA USEPA tarafından alternatif uygulanabilir bir kriter olarak DYÜ mevzuatının 1. Aşamasına dahil edilmiştir. Bu mevzuata göre, eğer hem ham suyun hem de çıkış suyunun SUVA değerleri 2'den düşük ise, mevzuatdaki sudan TOK giderme şartı gerekmemektedir (Harman 2006).

2.4.4 DOM'un Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonansı

¹³C-NMR analizleri, DOM'nin organik yapısı ve fonksiyonel grupların sahip oldukları karbon içerikleri hakkında bilgi vermek için yapılmaktadır (Baldock et al. 1992, Christl et al. 2000, Francioso et al. 2002, Wong et al. 2002, Assemi et al. 2004, Müller et al. 2004, Mao et al. 2007, Frimmel et al. 2008). Hidrofilik ve hidrofobik fraksiyonların ¹³C-NMR spektrumları birbirinden farklıdır (Ateş 2008). Singer (1999) tarafından Japonya'da Yakima ve Mayienne

yüzeysel su kaynaklarındaki DOM fraksiyonları üzerinde yapılan ^{13}C -NMR analizlerinde TPHA (Transfilik Asit Fraksiyonu) fraksiyonlarının FA'den daha fazla karboksil ve hetero-alifatik karbon içeriğine sahip olduğu ve buna karşılık HA fraksiyonunun ise en yüksek aromatik karbon içeriğine sahip olduğu bulunmuştur (Singer 1999). Yu ve Kim (2007) tarafından G. Kore'de Gueiu arıtma tesisinin ham su, koagülasyon, filtrasyon ünitelerinden alınan su numunelerinde ^{13}C -NMR ölçümleri yapılmıştır. Buna göre ham suda fenol, karboksilik, ester gibi fonksiyonel grupların bağlı olduğu hetero aromatik bileşiklerin fazla olduğu, buna karşılık filtrasyon prosesinden sonra ise oksijen bakımından zengin alifatik yapılu metil-keton bileşiklerin daha fazla oranda olduğu tespit edilmiştir (Yu ve Kim 2007). Templier et al. (2005) tarafından Fransa'da Gartempe nehrinden alınan ham su numuneleri XAD reçine yöntemi ile hidrofobik ve transfilik fraksiyonlarına ayrıldıktan sonra ^{13}C -NMR analizleri yapılmıştır (Templier et al. 2005). Bu ölçümler sonucunda hidrofobik fraksiyonların lignin yapısında aromatik karbon içeriği yüksek, transfilik fraksiyonların ise yüksek oranda karboksilik asit içeren karbonhidratlar gibi alifatik yapılu bileşiklerden meydana geldiği görülmüştür. Aynı zamanda bu çalışmada elde edilen sonuçların geçmişte bazı araştırmacılar tarafından yapılan benzer çalışmalarda elde edilen sonuçları doğruladığı görülmüştür (Knicker and Hatcher 1997, Zhang et al. 2000).

2.4.5 DOM'un Moleküler Ağırlığı ve Boyutu

Organik bileşikleri fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Organik bileşiklerin özelliklerinin tanınması, onların analiz metotlarının ve arıtma yöntemlerinin geliştirilmesine de yardımcı olmaktadır (Li et al. 1998).

Moleküler Boyut:Organik bileşiklerin moleküler boyutu geniş bir aralıkta değişmektedir. Kloroform gibi basit bileşikler için $< 1 \mu\text{m}$ iken, kompleks hümik asit bileşikleri için $1 \mu\text{m}$ 'dir (Li et al. 1998).

Moleküler Ağırlık:Organik bileşiklerin moleküler ağırlığı çok geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Metan (CH_4) için 16 gr iken, polimerler için 106 gr/mol'dür (Li et al. 1998).

Uçuculuk:Organik maddelerin uçuculuğu kaynama noktası veya buhar basıncıyla ifade edilmektedir. Yüksek uçuculuğa sahip organik bileşiklere örnek olarak vinil klorür (kaynama noktası 13.6°C) verilebilir (Li et al. 1998).

Fiziksel Özellikleri: Doğal organik maddeler, fiziksel olarak çözünmüş organik maddeler, Kolloidal Organik Maddeler (KOM), Partiküler Organik Maddeler (POM) olmak üzere üçe ayrılır. Bu ayrımı yapmak için numune farklı filtre kağıtlarından süzülür. Bu üç grup DOM'un partikül çapları,

ÇOK < 0,22 µm

0,22 µm ≤ KOM < 1,0 µm

POM ≥ 1,0 µm şeklindedir.

1 D=1.660538921×10⁻¹⁸ µm'dir.

Sulardaki organik karbonun % 90'nı ÇOK olarak bulunur ki bu yaklaşık 1-20 mg C/L konsantrasyonlarına denk gelir. Arıtmanın hedefi DOM'un büyük kısmını gidermek olduğuna göre, ÇOK'un giderilmesiyle istenen verim elde edilmiş olur (Li et al. 1998).

2.4.5.1 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyon, DOM'u molekül ağırlıklarına göre ayırmak için en sık kullanılan membran teknolojilerinden biridir (Schnoor et al. 1979, Collins et al. 1986, Logan and Jiang 1990). UF tekniği ucuz ve DOM'u moleküler ağırlığına göre fraksiyonlamada kullanılan bir yöntemdir. UF tekniğinin en önemli avantajı su örneklerine herhangi bir kimyasal madde ekmeden DOM'un karakterize edilmesidir (Croue 2004). 30 yıldan daha fazla bir süre içinde THM ve HAA gibi moleküler ağırlığı düşük olan DYÜ ile ilgili bir çok araştırma yapılmasına rağmen moleküler ağırlığı yüksek (moleküler ağırlığı > 500 D) DYÜ'nün özellikleri ve reaktivitesi ile ilgili fazla çalışma yapılmamıştır (Richardson 1998, Richardson 2002, Zhang and Minear 2006). Kopfler et al. (1984) tarafından yapılan araştırmalarda klorlanmış humik madde numunelerinin farklı moleküler boyuta sahip UF membranlarından geçirilmesi sonucunda moleküler ağırlığı 500 D'dan küçük olan fraksiyonlarda TOX oranının % 47, 500-5000 D aralığında olan fraksiyonlarda TOX oranının % 14, 5000- 50000 D aralığında olan fraksiyonlarda TOX oranının % 3 ve 50000 D'dan büyük olan fraksiyonlarda ise TOX oranının ise % 9 olduğu bulunmuştur (Kopfler et al. 1984). Genelde 500, 1000, 3000, 10.000, 30.000 ve 10.0000 D gibi farklı çaplardaki UF membranları DOM'u fraksiyonlamak için kullanılmaktadır. Birçok araştırmacı bu tekniği farklı çalışmalarda kullanmıştır (Newcombe et al. 1997, Koechling 1998, Lin et al. 1999). Trihalometan oluşum potansiyeli (THMOP)

konsantrasyonlarının DOM'un moleküler ağırlığına göre değiştiğini tespit etmişlerdir (Hoehn et al. 1980, Amy et al. 1987, Schnoor et al. 1979). ABD'de Iowa nehrinden aldıkları su numunelerinin analizleri sonucunda THM'lerin büyük bir kısmının moleküler ağırlığı 6 KD'den daha az olan öncü bileşenlerden meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Bu araştırmanın en önemli sonuçlarından biri en yüksek kloroform ($\mu\text{g CHCl}_3/\mu\text{g TOK}$) konsantrasyonlarının 1700-3000 Daralığında olduğunu tespit edilmesidir (Schnoor et al. 1979). Oliver et al. (1983) tarafından Quibbin rezervuarından alınan su örneklerinde moleküler ağırlık aralıkları 5-8 KD arasında değişen DOM fraksiyonları ile THMOP arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu araştırmanın sonuçları THMOP ve DOM fraksiyonları arasında R^2 'si 0.80'den büyük olan lineer bir ilişki olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda moleküler boyutları farklı UF membranlarından geçerek sınıflandırılan fraksiyonların dağılımı şu şekilde verilmiştir, 30 KD'den büyük olan fraksiyonların ÇOK'un % 16'sını, 10-30 KD aralığında olan fraksiyonların ÇOK'un % 26'sını, 1-10 KD olan fraksiyonların ÇOK'un % 20'sini, 1 KD'den küçük olan fraksiyonların ise ÇOK'un % 37'sini oluşturduğu tespit edilmiştir (Oliver et al. 1983). Tang et al. (2008) tarafından Çin'de dört farklı yüzeysel su kaynağından toplanan su örneklerinin klorlanması sonucunda en yüksek THMOP miktarlarının moleküler boyutu 1 KD'den küçük olan fraksiyonlardan meydana geldiği tespit edilmiştir (Tang et al. 2008). Clevenger et al. (2003) tarafından Kolombiya'da Missisipi yüzeysel su kaynağından alınan su numunelerinin moleküler çapı 0.46 KD ile 10 KD arasında değişen UF membranlarından geçirildikten sonra klorlanmıştır. En yüksek TTHM (Toplam Trihalometanlar) konsantrasyonları 10 KD'den büyük fraksiyonların klorlanması sonucunda meydana geldiği görülmüştür (Clevenger et al. 2003). Mok et al. (2007) tarafından ABD'de sırası ile West ve Pearl nehirlerinden gelen ham suların arıtıldığı iki büyük konvansiyonel arıtma tesisinden alınan arıtılmış su örnekleri moleküler boyutları 1 KD ile 100 KD arasında değişen UF membranlarından geçirilmiştir. West nehrinden gelen ham suların arıtıldığı konvansiyonel arıtma tesisinde en yüksek STHMOP (Spesifik Trihalometan Oluşum Potansiyeli) değeri 1000 D'den küçük fraksiyonlarda, Pearl nehrinden gelen ham suların arıtıldığı konvansiyonel arıtma tesisinde en yüksek STHMOP değeri ise 3 KD'den büyük fraksiyonlarda tespit edilmiştir. Bu çalışmada, her iki su kaynağında da DOM fraksiyonlarının klorlanması sonucu meydana gelen THM oluşumlarının, fraksiyonların moleküler ağırlıklarından ziyade su kaynağının karakteristik özelliklerine ve THM öncü bileşenlerinin kimyasal yapısına göre farklılık gösterdiği sonucuna varılmıştır (Mok et al. 2007).

2.4.5.2 Yüksek Basınçla Boyut Ayırım Kromatografisi

Yüksek basınçla boyut ayırım kromatografisi (HPSEC), organik bileşikleri moleküler boyutlarına göre ayırmak için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir (Singer 1999). HPSEC, DOM'un molekül ağırlıklarına göre farklılık gösteren fraksiyonlarının kimyasal özelliklerini ve su arıtma prosesleri üzerindeki etkilerini göstermek için kullanılan önemli DOM karakterizasyon tekniklerinden biridir (Chow et al. 1999, Mueller et al. 2000, Her et al. 2002, Allpike et al. 2007, Cheng et al. 2005, Nam and Amy 2008, Korshin et al. 2009). Biofiltrasyon, ozon oksidasyon, adsorpsiyon ve koagülasyon prosesleri sonucunda DOM'un konsantrasyonunda meydana gelen değişiklikleri yerinde izlemek için HPSEC ile ÇOK arasındaki korelasyonlardan faydalanılmıştır. Bu yöntemle göre DOM içeren su numuneleri, boyut dağılımı yapılmış poroz reçineden oluşmuş bir analitik kolondan geçirilmektedir. Moleküler ağırlığı küçük olan bileşikler reçinenin içine nüfuz ederken büyük olanlar ise reçinenin üst tarafında kalmaktadır.

DOM'un moleküler ağırlığını HPSEC yöntemi ile tahmin etmek için moleküler ağırlığı ve bileşimi bilinen referans bileşikler kullanılmıştır (Spetch et al. 2000, Swietlik et al. 2004, Brinkmann et al. 2003, Müller and Frimmel 2002, Perminova et al. 2003, Peuravuori et al. 2005). HPSEC ölçümlerinde, şekilleri Suwannee yüzeysel su kaynağındaki FA'nın şekline benzer olduğu için 18 KD, 8 KD, 5.4 KD, 1.8 KD gibi farklı moleküler ağırlığa sahip polystiren sülfonat bileşiklerini (PSS) standart olarak kullanmışlardır (Pelekani et al. 1999). Ateş et al. (2007) tarafından Alibeyköy ve Karacaören gibi farklı DOM yapısına sahip yüzeysel su kaynaklarında HPSEC yöntemi kullanılarak DOM'un moleküler ağırlığına göre dağılımı yapılmıştır. Buna göre her iki su kaynağında da büyük oranda moleküler ağırlığı 2 KD'den küçük ve aynı zamanda SUVA değerleri de 2 L/mg.m'den küçük olan DOM fraksiyonlarının bulunduğu tespit edilmiştir (Ateş et al. 2007).

2.4.5.3 Piroliz-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrofotometrisi

Özellikle son 10 yıl içinde birçok araştırma projesinde, aquatik DOM fraksiyonlarının karakterizasyonunda, içme suyu arıtma proseslerinde veya mevsimsel olarak DOM'un mevsimsel olarak bir değerlendirilmesinin yapılabilmesi için Piroliz-GC/MS yöntemi kullanılmıştır. DOM'un karakterizasyonunda uygulanan kimyasal ve/veya yüksek sıcaklıkta yakma ile ayırma (Piroliz-GC/MS) teknikleri humik ve humik olmayan maddelerin kimyasal

bileşimi ve kaynakları hakkında daha detaylı bilgi sağlamaktadır (Christman et al 1989, Griffith and Schintzer 1989, Kögel-Knaber 2000, Chefetz et al. 2000, Li et al. 2006).

Genelde bu prosede kullanılan sıcaklık 700°C civarındadır (Gadel and Bruchet 1987, Krasner et al. 1996, Harrington et al. 1996). Piroliz-GC/MS'den elde edilen DOM kromatograflarının yorumlanması, polisakkaritler, proteinler, aminoşekerler ve polihidroksi aromatikler gibi dört biopolimer sınıfının dağılımı olarak seçilen maddelerin pik şiddetlerinin tespitine göre yapılmaktadır (Bruchet et al. 1990, Biber et al. 1996). Genellikle, HPOA ve TPHA (Transfilik Asit Fraksiyonu) fraksiyonlarının kromatogramları geniş fenol piki ile beraber bu maddelerin aromatik karakterleri hakkında önemli bir ipucu vermektedir (Martin et al. 1997). FA'lar ile karşılaştırıldıklarında HA'ların azot içerikleri amino şekerler (asetamid ve etanamit pikleri) ve büyük oranda protein moleküllerinden (toluene, styrene, pyrole ve benzonitril pikleri) oluşmaktadır (Krasner et al. 1996). yüksek ısıda yakma ile GC/MS yöntemini kullanarak DOM'ları polisakkaridler, proteinler, ligninler, aminoşekerler ve polihidroksi aromatik bileşikler olarak sınıflandırmışlardır. Çizelge 2.4'de yüksek ısıda yakma ile GC/MS yöntemi ile organik maddelerin yapısı ve organik madde fraksiyonlarının kaynakları gösterilmektedir (Biber et al. 1996).

Çizelge 2.4 DOM bileşenlerinin GC/MS yöntemi ile sınıflandırılması (Biber et al. 1996).

Sınıf	Organik fraksiyonları	madde	Organik madde kaynakları	fraksiyonlarının
Su orijinli Org. mad.	Polisakkaritler		Alg veya bakterilerin hücre duvar-larından kaynaklanan polisakkaritler	
	Proteinler		Mikroorganizmalar	
	Amino şekerler		Mikroorganizmaların hücre duvarlarından kaynaklanan bileşikler	
	Su ortamında çözünmeye dirençli organik maddeler		Planktonik ayrışma ürünlerinin tekrar birleşmesiyle oluşan alifatik gruplar	
	Ligninler		Çoğunlukla bitki atıklarından kaynaklanan bileşikler	
Karasal orijinli Org. mad.	Karasal orjinli çözünmeye karşı organik maddeler (özellikle aromatik bileşikler)		Bitki ve ayrışma ürünlerinin hümfikasyonundan kaynaklanan aromatik gruplar	
	Polisakkaritler		Çoğunlukla selüloz yapılı ve ayrışmaya karşı dirençli olan bileşikler	

2.5 DOĞAL ORGANİK MADDELERİN ARITILABİLİRLİĞİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

DOM'lar, moleküler ağırlıklarına, yük yoğunluklarına, polaritelerine, çözünürlüklerine, moleküler özelliklerine, ham suyun bulanıklığına bağlı olarak koagülasyon, sedimentasyon ve filtrasyon gibi klasik arıtma işlemleri ile giderilebilmektedir (Karnik et al. 2005).

Doğal sulardaki humik maddeler dezenfeksiyon sırasında 300'den fazla farklı türde DYÜ oluşturmaları sebebiyle, DOM bileşenleri içinde en önemli grubu oluştururlar ve DYÜ'lerin kontrolü de bu maddelerin yüksek DYÜ oluşturma potansiyelleri sebebiyle genellikle, başta humik maddeler olmak üzere, DOM'ların giderimi üzerinden yapılmaktadır (Ravindran et al. 2009). DYÜ'lerin öncülleri olan DOM türlerinin de çok çeşitli olması DYÜ'lerin kontrolünü zorlaştırmaktadır. Humik maddeler, karboksilik asitler, karbohidratlar, amino asitler, proteinler gibi farklı türlerdeki DOM'lar ayrıca aromatik ve alifatik yapıları, hidrofilik ve hidrofobik fazlar içermeleri sebebiyle DYÜ oluşumunun önüne geçmek için birbirinden çok farklı arıtma yöntemleri gerektirirler. DYÜ oluşumunu etkileyen bu karmaşık durumu elimine ederek kuvvetli bir tahmin yapmak amacıyla SUVAölçeği geliştirilmiştir. SUVA, numunenin 254 nm dalga boyundaki ultraviyole absorpsiyon değeri ile ÇOK değerinin birbirine oranlanmasıyla hesaplanır.

Koagülasyon ve flokülasyon DOM'ların gideriminde yaygın olarak kullanılan iki yöntemdir ve bu yöntemlerin etkinlikleri üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmüştür (Pifer 2012). Xu et al. (2011) tarafından yapılan çalışmada ince partiküllü DOM'ların koagülasyonla gideriminde, koagülant dozunun ve pH'ın koagülant olarak kullanılan nano-Al13 polimerinin davranışı üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca Al13'ün, DOM'ların hidrofobik karakterli, yüksek molekül ağırlıklı ve konsantrasyonunun fazla olduğu sulardaki etkinliğinin yüksek olduğu bilindiğinden, düşük SUVA değerine sahip, içeriğindeki DOM'ların hidrofilik karakterde ve düşük aromatik yapıda olduğu sulardaki etkinliği araştırılmıştır. Al13 ile karşılaştırma yapmak için polialüminyum klorür (PACl) ve alum ($Al_2(SO_4)_3$) da kullanılarak farklı koagülasyon şartlarında flok büyüklüğü, direnci ve flokların yapıları incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, hidrofilik DOM'ların alum ve Al13 koagülantlarının düşük ve orta dozlarla (<11 mg/L) ilavesiyle yüksek miktarda giderildiği ve asidite arttıkça DOM gideriminin arttığı gözlenmiştir (Xu et al. 2011).

Ravindran et al. (2009) yürüttükleri çalışmada DOM gideriminde kullanılan koagülasyon, fiziksel çöktürme ya da membran gibi klasik yöntemler yerine hibrit membran biyoreaktör (MBR) teknolojisinin etkinliğini araştırmışlardır. Klasik yöntemlerin DOM gideriminde yüksek verimle çalışmadıklarını, ters osmoz ve nanofiltrasyon yöntemlerinin yüksek enerji gerektirdiğini, ultrafiltrasyonun yüksek maliyetli, mikrofiltrasyonun ise kısıtlı DOM fraksiyonları için kullanılabilir yöntemler olduklarını söylemişlerdir. Bunun yanında hibrit MBR prosesinin mikrofiltrasyon ve toz biyoaktif karbon sistemlerinin entegrasyonu ile çalışması sebebiyle çoğu DOM fraksiyonları için kullanılabilirliğini açıklayarak bu yöntemin DOM giderimi için etkin bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir (Ravindran et al. 2009).

Szabo and Tuhkanen (2010) çeşitli kuyu sularıyla yürüttükleri çalışmada DOM giderimi için HPLC-SEC (High Performance Liquid Size Exclusion Chromatography) yöntemini kullanmışlardır. Bu yöntem, herhangi bir laboratuvar ön işlemine gerek kalmadan DOM içeriklerinin molekül ağırlıklarına dayanarak kantitatif ve kalitatif veriler sağlar, ayrıca nitrat analizi için de kullanılır. DOM karakterizasyonunda daha bağlayıcı sonuçlar elde etmek için HPLC-SEC yöntemi, UV₂₅₄ tespitiyle birlikte numuneleri molekül ağırlıklarına göre, yüksek, orta ve düşük molekül ağırlıklı olmak üzere farklı fraksiyonlara ayırır. Çalışmanın sonunda düşük ÇOK içeren kuyu sularında, kromatogramlardaki pik yüksekliklerine bakılarak orta ve düşük molekül ağırlıklı fraksiyonların etkin olduğu gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonun ise ÇOK içeriği yüksek olan sulara daha etkin olduğu ve pik yüksekliklerine bakılarak bu karakterdeki kuyu sularının yüzey sularıyla benzer etkiye sahip olduğu görülmüştür.

DOM'ların yapı ve kompozisyonlarının çok karmaşık olması sebebiyle bu yapıların karakterizasyonunda kullanılan geçerli tekniklerin uygulama sınırları, DOM'ların zamanla giderimini ve miktarlarını baz alarak belirlenmektedir (Szabo and Tuhkanen 2010). Nkambule et al (2011) Güney Afrika sularıyla yürüttükleri çalışmalarında geçerli tekniklerin, özellikle DOM karakterizasyonu için, yetersiz olduğu düşüncesiyle DOM karakterizasyonunda FEEM (Fluorescence Emission Excitation Matrices), PRAM (The Polarity Rapid Assessment Method) ve Biyolojik Ayrışabilir Çözünmüş Organik Karbon (BÇOK) yöntemlerinin etkinliklerini incelemişlerdir. FEEM sonuçları çoğu su numunesinin, hidrofobik ve humik asit benzeri madde içerikleri yüksek olduğundan, doğada aromatik bir yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Genel olarak karakterizasyon verileri çeşitli noktalardan alınan numunelerin farklı kompozisyonlara sahip olduğunu göstermektedir. PRAM, ÇOM'ların katı faz üzerine

seçici olarak adsorplanması temeline dayanan ve ani karakterizasyon sağlayan bir yöntemdir. PRAM ayrıca, DOM'ları polaritelerine göre fraksiyonlara ayırır, böylece sulardaki DOM'ların moleküler heterojenliğini ortadan kaldırmış olur. PRAM DOM karakterizasyonunda hızlı sonuç verir, ancak DOM'ların adsorplandığı katı faz kapasitesi sınırlı olduğundan bu yöntemle analiz edilebilir DOM miktarı da kısıtlıdır. BÇOK yönteminde ise biyolojik olarak aktif bir kum kullanılır ve analiz sonuçları biyolojik olarak ayrışabilen DOM'ların, biyolojik olarak ayrışamayan DOM'lara oranı şeklinde verilir. Bu analiz yönteminde ÇOM giderimi % 12-61 arasında değişir (Nkambule et al 2011).

DOM gideriminde klasik yöntemler dışında kullanılabilir alternatif yöntemlerden bir diğeri de oksidasyondur. Doğal sulara DYÜ öncülleri olan humik asitlerin giderilmesi için klasik yöntemler yerine gelişmiş oksidasyon tekniklerinin daha etkin araçlar olabileceği düşünülmektedir (Uyguner et al. 2007). Bekbölet ve arkadaşlarının bu konuda çok sayıda çalışması bulunmaktadır.

Çalışmalarında humik asitlerin giderilmesinde fotokatalitik (FK) ve fotoelektrokatalitik (FEK) yöntemlerin etkinliğini, 254 nm dalga boyunda UV absorbansı ve TOK parametrelerini baz alarak incelemişlerdir. FEK yönteminin asidik, bazik ve nötral şartlar altında, klasik FK yöntemine göre daha fazla humik asit giderdiği gözlenmiştir. Humik asitlerin klor oluşumundan önce fotoanotlar tarafından seçilerek giderildiği ve farklı pH değerleri altında yürütülen çalışmalarda karbonat iyonlarının fotoanotlar üzerinde kısıtlayıcı etkisi olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ayrıca TiO₂ ile kaplanmış fotoanotların seçiciliği araştırılmış ve fotokatalitik sistemlerde TiO₂'nin elektrokimyasal proses yüzeylerine kaplanması TiO₂'nin fotoaktivitesini artırması sebebiyle daha fazla humik asit giderimi sağlanmıştır (Bekbölet et al. 2007). Uyguner et al. (2007) yürüttükleri bir çalışmada TiO₂ nanofilmi ile kaplanmış polimetil metakrilat (PMMA) halkalarının yığıldığı fotokatalitik reaktör kullanılarak humik asit ve DOM'ların giderim etkinliği UV₂₅₄ parametresi açısından incelenmiştir. Farklı TiO₂ film kalınlıklarının etkisini gözlemek için çalışma üç farklı sette yürütülmüş ve reaktörler çalıştırdıktan 1 saat sonra kalınlığı fazla olan tabakanın (yaklaşık % 20), kalınlığı orta ve düşük (sırasıyla % 6 ve % 1.4) olan tabakalara kıyasla daha fazla humik asit giderdiği gözlenmiştir. Bu çalışmada varılan bir diğer sonuç ise, fotokatalizin humik asitleri indirgeyerek DYÜ oluşturmalarını engelleyen etkin bir oksidasyon yöntemi olmasının yanında ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması dolayısıyla henüz ticari olarak başarılı bir yöntem olmadığıdır. Çünkü TiO₂'nin fotokataliz prosesine dahil edilmesi TiO₂'nin

sıvı fazdan ayrılmasının zorluğu ve pH şartlarına olan bağımlılığı gibi problemler sebebiyle bir yüzeye kaplanmasını gerektirmektedir. Bu kaplama işlemi ise başlı başına bir proses olması sebebiyle hem fazladan enerji hem de yüksek maliyet ihtiyacı oluşturmaktadır (Uyguner et al. 2007).

Humik maddeler DYÜ oluşturma potansiyelleri yanında ağır metallerle kompleks oluşturma eğilimleri sebebiyle toprakta ağır metal kirliliği meydana gelmesinde de etkilidir (Güngör and Bekbölet 2010). Humik maddelerin bu özelliğinin DOM gideriminde kullanılan fotokataliz yöntemine etkisini incelemek amacıyla sucul ortamda Cr(VI) ve Mn(II) iyon türlerinin bulunmasının DOM indirgeme verimini değiştirip değiştirmediğini izlemişlerdir. Çalışma sonunda Cr(VI) ve Mn(II) iyonlarının fotokataliz verimini değiştirmediği gözlemlense de bu sonucu doğuran etkenin sucul çevrelerde bulunan humik maddelerin kimyasal yapılarının iyice incelenmesine rağmen bu maddelerin davranışlarındaki belirsizliklerin halen sürmesi olduğu düşünülmektedir. Yine Uyguner ve Bekbölet (2010) yürüttükleri başka bir çalışmada, Bakır (II) varlığında TiO₂ ile desteklenmiş fotokatalitik yöntemle humik asit giderme verimini incelemeyi amaçlamış ve bakır iyonlarının yaptığı etkiyi spektroskopik parametreler (UV₂₅₄ ve Color₄₃₆) ve TOK içeriği ile izlemişlerdir. Çalışma sonunda bakır varlığının fotokatalitik bozunmayı önemli ölçüde etkilediği ancak bu etkinin farklı parametrelerle yapılan incelemelerde humik asitlerin TiO₂ üzerine adsorpsiyonunun farklı davranış göstermesi sebebiyle tutarsız olduğu gözlenmiştir. Bakır iyonları ile humik maddelerin boyutsal fraksiyonları arasındaki etkileşimin molekül içi ve moleküller arası düzeyde olması sebebiyle böylesi bir değerlendirme için spektroskopik yöntemlerin daha işe yarar olduğu söylenmiştir (Uyguner ve Bekbölet 2010) .

İçme suyu kaynaklarında meydana gelen çeşitli biyojeokimyasal olaylar ÇOM'nin fizikokimyasal yapısını etkilemektedir. Bu olaylar, alglerin ve sudaki bitkilerin karbon fiksasyonu, organik materyalin biyolojik olarak yıkımı ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arası dağılım, fotodegradasyon ve oksidasyondur. Ayrıca yüzeysel akışlar ve fırtınalar organik materyalin toprak ve bitki artıklarından ayrılıp yüzeysel sulara geçmesini sağlar. Sedimentten difüzyon yolu ile sulara karışan organik maddeler, organik madde çeşitliliğini artırır. Ayrıca yaşayan ya da çürümüş bitki toplulukları da sulardaki organik maddelerin çeşitliliğini arttıran önemli kaynaklardır. Organizmalar ÇOM'un biyolojik parçalanabilir fraksiyonunu büyüme ve metabolizma faaliyetlerini sürdürmek için enerji kaynağı olarak kullandıklarından, bu faaliyetler sonrası su sistemlerinde çoğu değişik kökenli ve oldukça

stabil ÇOM bileşikleri oluşmasına neden olurlar. Bu yüzden mikrobiyolojik olaylar ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalar ÇOM'un kimyasal reaktivitesi ve yapısını yavaş olarak değiştirebilir (Kitiş 2001, Leenheer and Croue 2003).

Doğal organik maddeler fiziksel olarak çözünmüş, kolloidal ve partiküler formda bulunmaktadır. Sulardaki organik karbonun % 90'ı ÇOM olarak bulunur. Arıtımın hedefi DOM'nin büyük kısmını gidermek olduğuna göre, ÇOM'un giderilmesiyle istenen verim elde edilmiş olur.

Doğal sulardaki ÇOM varlığı, içme suyu arıtma tesislerinde ve su dağıtım sistemlerinde geniş çapta problemlere neden olmaktadır. Bu problemler genel olarak özetlenecek olursa,

- DOM, makrofitler, algler ve bakteriler için karbon ve enerji kaynağıdır.
- Ayrıca çözünmüş oksijen, azot, fosfor, sülfür, birçok iz metal ve asiditeyi kontrol eder.
- ÇOM, hidrofobik organik bileşikler (pestisit gibi), metaller (örneğin kurşun, kadmiyum, bakır ve civa), ve radyonükleitlerin (plütonyum ve uranyum gibi) taşınmasını sağlar. Böylece, su sistemlerinde hemen hemen hareketsiz olduğu düşünülen birçok kimyasal madde, yapı ve aktivite ilişkilerine bağlı olarak, arıtma tesisi ve dağıtım hattı boyunca taşınabilir (bunun nedeni organik maddelerin kuvvetli adsorplama özellikleridir) (Avşar 2006).

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

Arıtma tesisi dışında doğal ortamda da ÇOM varlığının su kalitesi üzerine önemli etkileri belirlenmiştir. Bunlar,

- Su sistemlerindeki jeokimyasal proseslerde proton verici ve/veya alıcı olmaları,
- pH tamponlama özelliği, kirleticilerin taşınımı ve bozunması üzerine etkileri,
- Minerallerin çözünmeye ve çökelme reaksiyonlarına katılması nedeniyle genellikle su kalitesini kontrol edebilmeleri,
- Yüzeysel sularda fotik zonun derinliğini kontrol edebilmeleri,
- Nütrientlerin biyolojik olarak kullanılabilirliğini etkilemeleri ve mikrobiyal gelişim için karbon kaynağı vazifesi görmeleri,
- Ayrıca karbonhidrat ve protein gibi mikrobiyal yönden önemli substratlara bağlanabilme yanında biyolojik olarak kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümlerini değiştirebilmeleri (Leenheer and Croue 2003, Harrington 1997, Kitiş 2001).

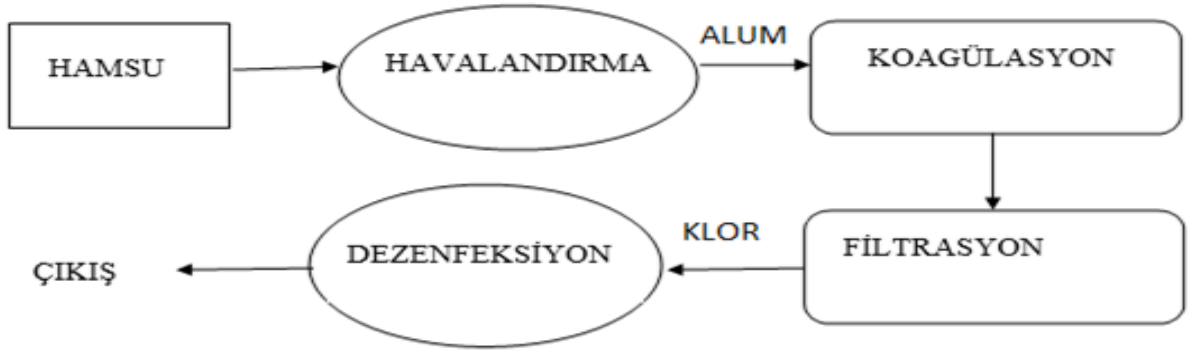
şeklinde sıralanabilir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METODLAR

3.1 NUMUNE ALMA PROSEDÜRÜ

Bu çalışmada su numuneleri Zonguldak Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisleri ham su, koagülasyon ve arıtma sonrası arıtma ünitelerinden alınmıştır. Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisleri akım şeması aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1 Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisi akım şeması

Söz konusu arıtma tesisi ünitelerinden Eylül 2014 ve Temmuz 2015 dönemini içerisinde ayda bir defa olmak üzere su numuneleri alınmış olup aynı zamanda Ulutan Barajı ham su karakteristik parametrelerinin analizleri yapılmıştır.

Numune alma sırasında numune alış tarih, saatini ve sıcaklık gibi yerinde ölçülen parametre değerleri ile birlikte her bir ham su kaynağının isiminin yazıldığı etiketler 20 L'lik plastik numune alma kaplarının üzerine yapıştırılmıştır. Numune alma sırasında hava girişinin önlenmesi için 20 L'lik plastik numune alma kapları ağzına kadar doldurulup sıkı bir şekilde kapatılarak aynı gün mobil bir araçla Bülent Ecevit Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarına ulaştırılmıştır. Alınan su numuneleri 0.45 µm'lik membran filtrelerden geçirilerek teflon kapaklı cam numune kaplarında deneysel çalışma süresine kadar +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır.

Çizelge 3.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal madde	Saflik dereceleri	Açıklama	Kullanıldığı metot ve yeri
Sodyum hipoklorit (NaOCl)	%14'lük NaOCl	Su numunelerini klorlamak için stok klor dozlama (5 mg/mL) çözeltisi olarak kullanılmıştır.	SM5710-B THMOP Prosedürü ve 4500-Cl-F serbest klor ölçümü
Sodyum hidrojen fosfat (Na ₂ HPO ₄) ve Potasyum dihidrojen fosfat (KH ₂ PO ₄)	% (99,8 ±0,2)	UV absorbands ölçümlerinde pH ayarlamak için kullanılmıştır.	SM 5910-B UV absorbands ölçümü
Formazin	% (95 ±5)	Bulanıklık ölçümlerinde referans madde olarak kullanılmıştır.	SM 2310-B bulanıklık ölçümü
Sodyum Hidroksit (NaOH)	% (99 ±5)	UF membranlarının temizlenmesi için kullanılmıştır.	-
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃)	% (99,9±0,1)	Alkalinite ölçümlerinde kullanılan titrasyon çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır.	SM 2320-B titrimetrik yöntem ile alkalinite tayini
Kalsiyum Karbonat (CaCO ₃)	% (99,6±0,4)	Toplam sertlik ölçümlerinde çözeltinin ayarlanmasında (faktör tayini) kullanılmıştır	SM 2340-C EDTA titrimetrik yöntem ile toplam sertlik tayini
200 µg/L'lik THM standartı (0500001 kat. No'lu Agilent marka (VOC-mix) , CHCl ₃ (200 µg/L) + CHCl ₂ Br (200 µg/L)+CHClBr ₂ (200 µg/L) + CHBr ₃ (200 µg/L)	CHCl ₃ (200 ±1µg/L) CHCl ₂ Br (200 ±1µg/L) CHClBr ₂ (200 µg/L± µg/L) CHBr ₃ (200±1 µg/L)	GC kalibrasyonu ve THM ölçümleri için THM standartları olarak kullanılmıştır.	SM 6232-D- Purge and Trap gaz kromotografik yöntem ile THM ölçümü
Potasyum Hidrojen Fitalat (C ₈ H ₅ KO ₄)	% (99,5±0,5)	TOK ölçümlerinde, toplam karbon (TK) standartının hazırlanmasında ve UV absorbands ölçümlerinde kalibrasyon çözeltisi olarak kullanılmıştır.	SM 5310-B yüksek sıcaklıkta yakma metodu ile TOK ölçümü
Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃) ve Sodyum Bikarbonat (NaHCO ₃)	Sırası ile, % (99,9±0,1) ve % (99,7±0,3)	TOK ölçümlerinde inorganik karbon (İK) standartının hazırlanmasında kullanılmıştır.	SM 5310-B yüksek sıcaklıkta yakma metodu ile TOK ölçümü
Sodyum Sülfid (Na ₂ SO ₃)		THM ölçümlerinde ve UV absorbands ölçümlerinde belirli reaksiyon sürelerinde klorla DOM arasındaki reaksiyonu durdurmak için kullanılmıştır.	SM 5710-B THM analizleri ve STM 5910-B UV absorbands ölçümleri

3.2 DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASALLAR

Bu çalışma kapsamında yapılan analizlerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

3.3 DENEYSEL METODLAR

3.3.1 Trihalometan Oluşum Potansiyeli Metodu

Trihalometan oluşum potansiyeli deneyleri SM 5710 B’de belirtilen (SM 2005) THMOP prosedürüne göre gerçekleştirilmiştir. Klorlama işleminde 5 mg/mL’lik stok NaOCl çözeltisi kullanılmıştır. THMOP, fosfat tamponu ile pH ayarlaması (pH=7) yapılmış klorlu su numunelerinde oda sıcaklığında 7 gün bekletilmesi sonunda meydana gelen TTHM miktarıdır. 7 günlük THM oluşumu için dozlanması gereken klor miktarı tayini için pH’ı ayarlanmış 100 mg/L NaOCl dozu ile klorlanmış ham su örnekleri 4 saat inkübasyona bırakılmıştır. 4 saatlik inkübasyon süresi sonunda 100 mL’lik cam viallerde bulunan her bir su örneği tayin edilen klor miktarlarında dozlandıktan sonra karanlıkta oda sıcaklığında 7 gün süre ile bekletilmeye bırakılmıştır. 7 günlük bekletme süresi sonunda su örneklerinde meydana gelen THMOP miktarları yapılan THM analizi sonucunda bulunmuştur.

3.4 ANALİZ METODLARI

3.4.1 TOK Analiz Metodu

Su örneklerindeki ÇOK miktarı Standart Metotlar 5310 B’de (SM 2005) tanımlanan yüksek sıcaklıkta yakma metoduna göre Shimadzu TOC 5000–A Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Toplam Organik Karbon, Toplam Karbon ve İnorganik Karbon miktarının farkı alınarak hesaplanmaktadır.

Su örneklerindeki TK ve İK miktarları hazırlanan kalibrasyon eğrilerinden saptanmıştır. TK ve İK kalibrasyon eğrilerini oluşturan 1-100 mg/L kalibrasyon çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır

3.4.2 UV Absorbans Analiz Metodu

UV absorbans ölçümleri Standart Metotlar 5910 B'de (SM 2005) belirtilen esaslara göre Shimadzu 1608 UV/Vis spektrofotometre cihazı ve 1 cm'lik quartz küvetler kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler nitrat, nitrit, demir ve bromür gibi inorganik maddelerden kaynaklanan bir girişimi minimize etmek için 254 nm dalga boyunda yapılmıştır. Bunun yanında UV absorbans ölçümleri sırasında su numuneleri 0.45 µm'lik membran filtreden geçirilmiştir. SUVA, su numunelerinde ölçülen UV₂₅₄ (cm⁻¹) değerinin ÇOK (mg/L) absorbans değerine bölünmesi ile hesaplanmıştır. Aşağıdaki formülle karakterize edilen SUVA değerleri deneysel çalışmalarda L / mg.m cinsinden verildiği için 100 ile çarpılmıştır.

$$\text{SUVA (L/mg.m)} = 100.[\text{UV}_{254} (\text{cm}^{-1})/\text{ÇOK (mg/L)}] \quad (3.1)$$

3.4.3 pH Analizi

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

3.4.4 Bulanıklık Analizi

Bulanıklık analizleri Standart Metodlar 2310- B Nefelometrik yöntem (SM 2005) göre HACH-2100 marka bulanıklık cihazı ve 30 cm'lik cam küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden önce formazin standart çözeltisi kullanılarak kalibrasyon yapılmıştır.

3.4.5 İletkenlik Analizi

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

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMA SONUÇLARI

4.1 SU NUMUNELERİNİN KARAKTERİZASYONU

Bu bölümde Eylül 2014 - Temmuz 2015 tarihleri arasında Ulutan Barajından alınan ham su numunelerinde fiziksel parametrelerin (pH, sıcaklık, bulanıklık ve iletkenlik) kimyasal parametrelerin izlenmesi (sertliklik, alkalinite, klorür) ve UV₂₅₄, SUVA, TOK ve THMOP gibi organik içerikli parametrelerin ölçümleri yapılarak hem Ulutan Barajındaki su kalitesini hem de aynı zamanda doğal organik maddeleri temsil eden organik parametrelerin mevsimsel bazda değişimi izlenmiştir. Çizelge 4.1’de Ulutan Barajı ham su numunelerine ait su kalite parametre değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 Ulutan Barajı ham su kalite parametreleri

Su Kalite Parametreleri	Birim	Ulutan Barajı ham su kalite parametre değerleri*			
		Min	Max	ort	STD
Ph		7.43	8.11	7.74	±0.22
Bulanıklık	NTU	3.1	8.65	4.72	±1.7
İletkenlik	µS/cm	511	568	533	±16.06
Sıcaklık	mg/L	7.2	24.6	16.1	±2.91
T.Sertlik	mg/L CaCO ₃	155	127	138.58	±7.21
Alkalinite	mg/L CaCO ₃	88	107	96.33	±5.1
Klorür	mg/L	22	32	26.71	±2.84
UV₂₅₄	cm ⁻¹	0.097	0.19	0.137	±0.02
TOK	mg/L	4.62	5.92	5.16	±0.17
SUVA	L/mg.m	2.10	3.50	2.66	±0,14
THMOP	µg/L	180.25	363.88	270.15	±35

*: Eylül 2014 ve Temmuz 2015 tarihleri arasında toplanan ham su örneklerine ait su kalite parametrelerinin minimum, maksimum ve ortalama değerleridir. Aynı zamanda Ulutan Barajı ham su örnekleri kimyasal ve fiziksel analizlerden önce 0.45 µm’lik membran filtrelerden geçirilmiştir.

Çizelge 4.2’de ise Ulutan Barajı ham su numunelerinde mevsimlere göre DOM değişimini gösteren DOM öncü bileşenleri, UV₂₅₄, SUVA, ÇOK ve THMOP parametrelerine ait ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2 Ulutan Barajı ham sularında DOM’nin mevsimsel değişimi

HAM SU	MEVSİMLER	DOM Karakteristik Parametre Değerleri			
		UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	TOK (mg/L)	SUVA (L/mg.m)	THMOP (µg/L)
ULUTANBARAJI	KIŞ ^a	0.176±0.012 ^b	5.44±0.54 ^b	3.25±0.13 ^b	340.55±10.45 ^b
	İLKBAHAR ^a	0.122±0.009 ^b	4.89±0.23 ^b	2.51±0.11 ^b	246.73±10.92 ^b
	YAZ ^a	0.113±0.008 ^b	5.13±0.06 ^b	2.2±0.23	214.73±24.88 ^b
	SONBAHAR ^a	0.122±0.008 ^b	5.19±0.23 ^b	2.37±0.11 ^b	227.46±3.42 ^b

^a: Eylül 2014 ve Temmuz 2015 tarihleri arasında toplanan ham su örneklerinde DOM’nin mevsimsel değişimini göstermek amacı ile UV₂₅₄, SUVA, ÇOK ve THMOP değerlerinin Kış mevsiminde (Aralık, Ocak ve Şubat), Yaz mevsiminde (Haziran, Temmuz, Ağustos), İlkbahar (Mart, Nisan ve Mayıs) ve Sonbahar (Eylül, Ekim ve Kasım) mevsimlerinde ortama değerleri alınmıştır.

^b: Standart Sapma değerlerini göstermektedir.

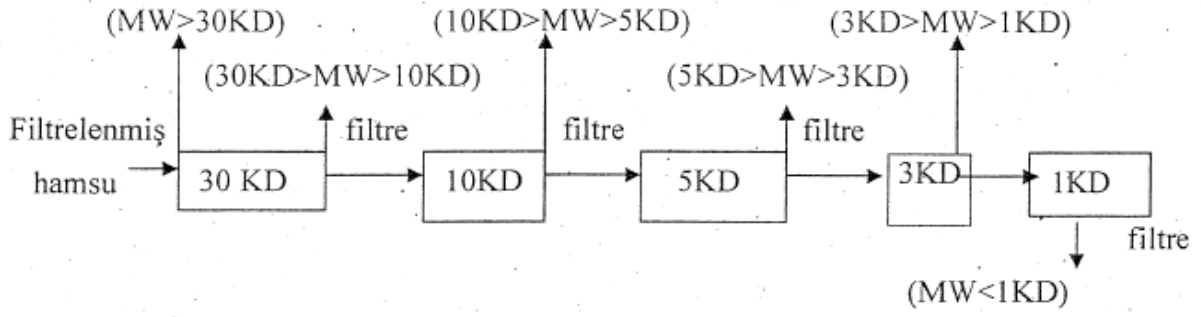
Mevsimsel değişimler DOM’u oluşturan organik öncü bileşenlerin yapısında önemli değişikliklere neden olmaktadır. Çizelge 4.2’de ham suyun mevsimlere göre UV₂₅₄, SUVA, ÇOK ve THMOP parametrelerine ait ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu verilere göre Ulutan Barajı ham sularının klorlanması sonucunda en yüksek ortalama THMOP konsantrasyonları kış mevsiminde ölçülmesine karşılık, en düşük ortalama THMOP konsantrasyonları ise yaz mevsiminde ölçülmüştür. Örneğin, kış mevsiminde Ulutan Barajı ham sularında ortalama THMOP konsantrasyonu 340 µg/L iken yaz aylarında 214 µg/L olarak ölçülmüştür. Diğer yandan THMOP’de görülen artış eğilimine benzer şekilde en yüksek ortalama SUVA değerleri kış mevsiminde tespit edilmiştir (Çizelge 4.2). SUVA değerlerinde görülen artışın en önemli nedenlerinden biri kış mevsiminde yağış miktarının fazlalığına paralel olarak toprak orijinli humik maddelerin su ortamına girerek DOM’un kimyasal yapısında ve reaktivitesinde önemli değişime neden olduğu düşünülebilir. Örneğin, kışın Ulutan Barajı ham sularında ortalama SUVA 3.25 L/mg.m iken THMOP konsantrasyonu 340 µg/L, yaz mevsiminde ise SUVA 2 L/mg.m iken THMOP konsantrasyonu 214 µg/L olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, aynı zamanda hidrofobik yapıya sahip (SUVA>3) DOM’lerin klorlanması sonucunda hidrofilik (SUVA<3) yapıya sahip DOM’lere göre daha fazla miktarda THM meydana geldiğini göstermektedir.

4.2 ULTRAFİLTRASYON PROSEDÜRÜ

Bu çalışmada Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisleri ham su, koagülasyon ve arıtma sonrası su ünitelerinden alınan su numuneleri sırası ile 400 mL olarak Amicon Stirred Cell 8400 marka (Şekil 4.1) UF düzeniğine yerleştirilen 5 KD, 3 KD ve 1 KD moleküler boyuta sahip UF membranlarından geçirilmiştir. UF fraksiyonlama işlemi sırasında UF düzeneğinin üzerine 1-3 bar basınç uygulanarak, basınç kuvveti sürücü kuvvet olmak şartıyla, süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Fraksiyonlama işlemine başlamadan önce, UF membran düzeneği ultra saf su ile çalkalandıktan sonra her bir membran 30-60 dakika 0.1N NaOH çözeltisinde tutulmuş ve her bir membrandan ayrı ayrı ultra saf suyun TOK değerine eşit oluncaya kadar ultra saf su geçirilmiştir. Daha sonra Şekil 4.2'deki süzme düzeneğinden de görüldüğü gibi, bu işlemin ardından 400 mL lik su numuneleri sırası ile 5 KD, 3 KD ve 1 KD moleküler çapa sahip UF membran disklerinden geçirilmiştir. Her bir membran ($MW > 5KD$, $5KD > MW > 3KD$, $3KD > MW > 1KD$ ve $MW < 1KD$) üzerinde kalan organik yapılar 1 saat süre ile 1.2 litre ultra saf su ile karıştırma işlemine tabi tutulacak ve ardından her bir fraksiyon için ÇOK ve UV_{254} ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.1 UF düzeniği



Şekil 4.2 UF akım şeması

Şekil 4.3 ve 4.4’de ise laboratuarda kullanılan UF membran deney düzeneği ve UF membranları gösterilmektedir.



Şekil 4.3 UF membran düzeneği



Şekil 4.4 Deneylerde kullanılan membran diskler

4.3 DOM FRAKSİYONLARININ TOK KONSANTRASYONUNA GÖRE KÜTLE DENGESİ HESABI

Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisi ham su, koagülasyon-flokülasyon ve filtrasyon ünitelerinden alınan su numunelerini sırası ile 5 KD, 3 KD ve 1 KD moleküler boyuta sahip UF membranlarından geçirildikten sonra her bir arıtma ünitesinde DOM fraksiyonlarının TOK dağılımı için kütle denge hesabı yapılmıştır. Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de gösterildiği gibi her bir fraksiyonun TOK konsantrasyonları ile (mg/L) hacimsel olarak numune miktarları (L) çarpımı sonucu her bir fraksiyonun kütle (mg) değerleri bulunmuştur. Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’ün son sütununda ise her bir fraksiyonun mg olarak hesaplanmış olan TOK değerinin toplam TOK değerine oranı sonucunda fraksiyonların yüzde olarak TOK dağılımları hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında yapılan analiz ölçümlerinden numune hacminden ve kullanılan deneysel malzemelerden meydana gelen kayıplar göz önünde bulundurularak UF prosesinden sonra her bir arıtma ünitesi için geri kazanım yüzdeleri bulunmuştur. Başka bir ifade ile, geri kazanım yüzdeleri aynı zamanda yapılan çalışmanın doğruluğunu ortaya koymaktadır. Çizelge 4.1, 4.2 ve 4.3’de sırası ile kış, sonbahar, yaz ve ilkbahar mevsimlerinde Ulutan Barajı arıtma tesisi ünitelerinden (ham su, koagülasyon sonrası ve arıtma sonrası) DOM fraksiyonları için TOK ölçümlerine göre kütle dengesi ve TOK dağılımı (%) verilmiştir. Buna göre sırası ile kış mevsiminde, ham su, koagülasyon ve arıtma sonrası proseslerinden sonra geri kazanım yüzdeleri: kışın, $\pm\%7.22$, $\pm\%2.79$, $\pm\%1.4$,

sonbaharda, \pm %9.49, \pm %3.31, \pm %9.38, yazda, \pm %5.64, \pm %10.61, \pm %2.59 ve ilkbaharda ise, \pm %10.58, \pm %2.46 ve \pm %2.59 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.3 Kış aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi.

Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Hamsu	H0	Ham su	5.94	0.4	2.376		
	H1	>5000D	0.32	1.2	0.38	17.15	
	H2	5000-3000 D	0.43	1.2	0.52	23.46	
	H3	3000-1000 D	0.53	1.2	0.636	28.7	
	H4	<1000 D	1.7	0.4	0.68	30.69	
	Toplam kütle= H1+H2+H3+H4					2.216	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						107.22
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Koagülasyon çıkışı	K0	Koagülasyon çıkışı	4.6	0.4	1.84		
	K1	>5000D	0.15	1.2	0.18	10.05	
	K2	5000-3000 D	0.2	1.2	0.24	13.42	
	K3	3000-1000 D	0.15	1.2	0.18	10.05	
	K4	<1000 D	2.97	0.4	1.19	66.48	
	Toplam kütle= K1+K2+K3+K4					1.79	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						102.79
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Arıtma sonrası	A0	Arıtma sonrası	3.63	0.4	1.45		
	A1	>5000D	0.13	1.2	0.16	11.18	
	A2	5000-3000 D	0.13	1.2	0.16	11.18	
	A3	3000-1000 D	0.12	1.2	0.14	9.8	
	A4	<1000 D	2.44	0.4	0.97	67.84	
	Toplam kütle= A1+A2+A3+A4					1.43	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						101.4

Çizelge 4.4 Sonbahar aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi.

Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Hamsu	H0	Ham su	4.91	0.4	1.96		
	H1	>5000D	0.21	1.2	0.25	13.97	
	H2	5000-3000 D	0.25	1.2	0.3	16.76	
	H3	3000-1000 D	0.3	1.2	0.36	20.11	
	H4	<1000 D	2.2	0.4	0.88	49.16	
	Toplam kütle= H1+H2+H3+H4					1.79	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						109.49
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Koagülasyon çıkışı	K0	Koagülasyon çıkış	3.89	0.4	1.56		
	K1	>5000D	0.11	1.2	0.13	8.61	
	K2	5000-3000 D	0.16	1.2	0.19	12.58	
	K3	3000-1000 D	0.21	1.2	0.25	16.56	
	K4	<1000 D	2.34	0.4	0.94	62.25	
	Toplam kütle= K1+K2+K3+K4					1.51	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						103.31
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Aritma sonrası	A0	Aritma sonrası	2.62	0.4	1.05		
	A1	>5000D	0.1	1.2	0.12	12.5	
	A2	5000-3000 D	0.1	1.2	0.12	12.5	
	A3	3000-1000 D	0.15	1.2	0.18	18.75	
	A4	<1000 D	1.35	0.4	0.54	56.25	
	Toplam kütle= A1+A2+A3+A4					0.96	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						109.38

Çizelge 4.5 Yaz aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi.

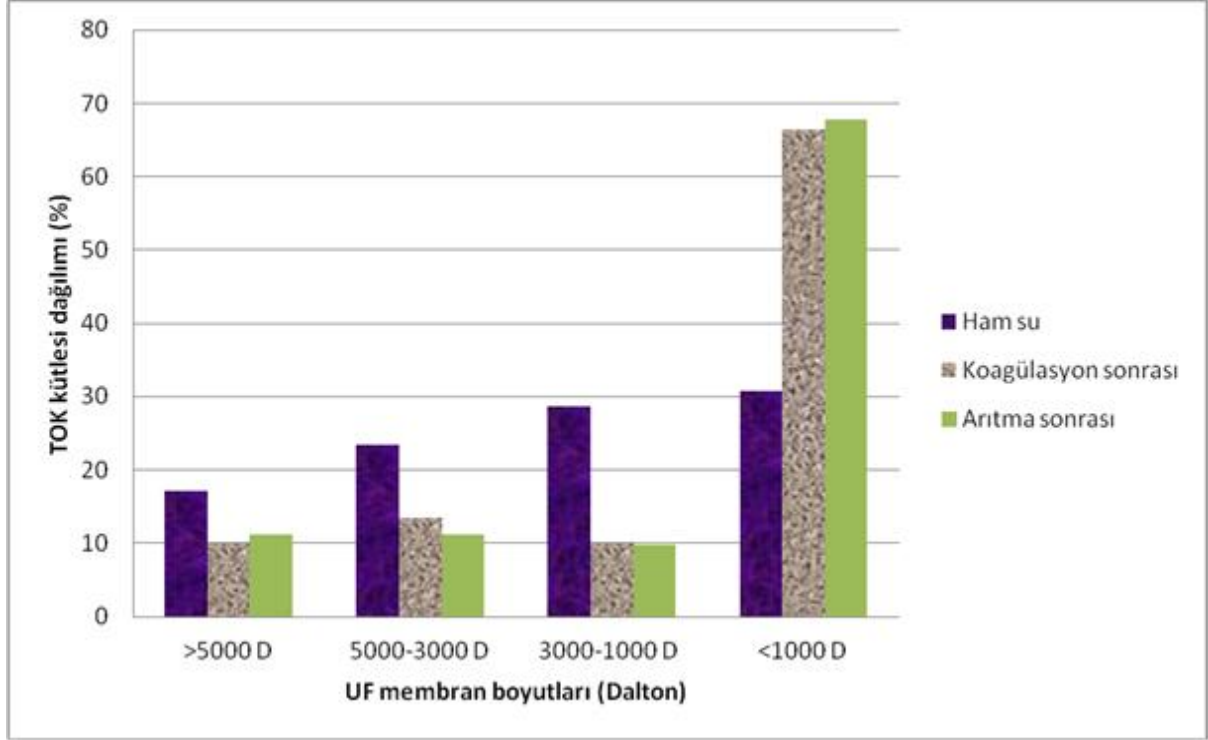
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Hamsu	H0	Ham su	5.16	0.4	2.06		
	H1	>5000D	0.12	1.2	0.14	7.18	
	H2	5000-3000 D	0.18	1.2	0.22	11.28	
	H3	3000-1000 D	0.28	1.2	0.34	17.44	
	H4	<1000 D	3.12	0.4	1.25	64.1	
	Toplam kütle= H1+H2+H3+H4					1.95	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						105.64
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Koagülasyon çıkışı	K0	Koagülasyon çıkış	3.65	0.4	1.47		
	K1	>5000D	0.1	1.2	0.12	9.1	
	K2	5000-3000 D	0.1	1.2	0.12	9.1	
	K3	3000-1000 D	0.15	1.2	0.18	13.62	
	K4	<1000 D	2.25	0.4	0.9	68.18	
	Toplam kütle= K1+K2+K3+K4					1.32	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						110.61
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Aritma sonrası	A0	Aritma sonrası	2.18	0.4	0.87		
	A1	>5000D	0.1	1.2	0.12	14.12	
	A2	5000-3000 D	0.1	1.2	0.12	14.12	
	A3	3000-1000 D	0.12	1.2	0.14	16.47	
	A4	<1000 D	1.18	0.4	0.47	55.29	
	Toplam kütle= A1+A2+A3+A4					0.85	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						102.59

Çizelge 4.6 İlkbahar aylarında Ulutan Barajı DOM fraksiyonları için kütle dengesi.

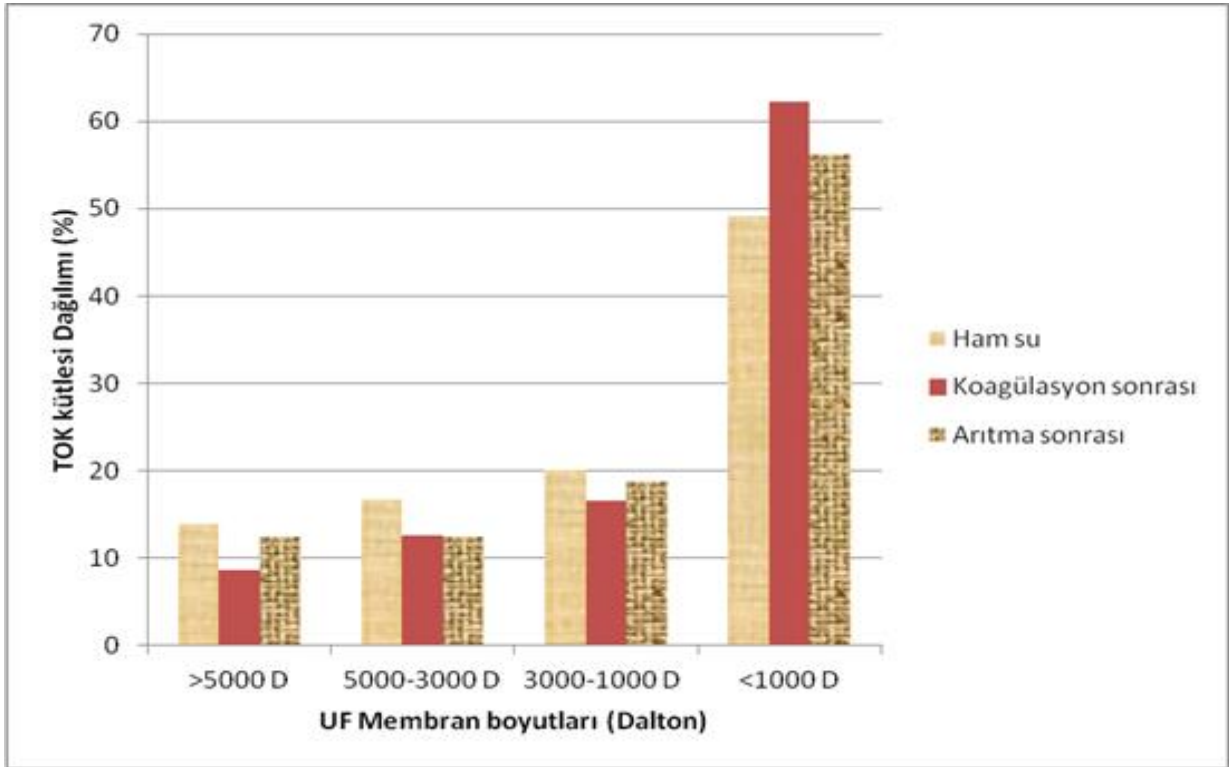
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Hamsu	H0	Ham su	4.71	0.4	1.88		
	H1	>5000D	0.15	1.2	0.18	10.59	
	H2	5000-3000 D	0.18	1.2	0.22	12.94	
	H3	3000-1000 D	0.31	1.2	0.37	21.76	
	H4	<1000 D	2,32	0,4	0,93	54.71	
	Toplam kütle= H1+H2+H3+H4					1,7	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						110.58
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Koagülasyon çıkışı	K0	Koagülasyon çıkış	3.12	0.4	1.25		
	K1	>5000D	0.1	1.2	0.12	9.83	
	K2	5000-3000 D	0.12	1.2	0.12	9.83	
	K3	3000-1000 D	0.14	1.2	0.18	13.62	
	K4	<1000 D	2.01	0.4	0.8	68.18	
	Toplam kütle= K1+K2+K3+K4					1.22	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						102.46
Su Kaynağı	Fraksiyonlar	Moleküler boyut aralıkları	TOK	Numune miktarı	TOK kütlesi	ÇOK dağılımı	
		(D)	(mg/L)	(L)	(mg)	(%)	
Aritma sonrası	A0	Aritma sonrası	2.18	0.4	0.87		
	A1	>5000D	0.1	1.2	0.12	14.12	
	A2	5000-3000 D	0.1	1.2	0.12	14.12	
	A3	3000-1000 D	0.12	1.2	0.14	16.47	
	A4	<1000 D	1.18	0.4	0.47	55.29	
	Toplam kütle= A1+A2+A3+A4					0.85	100
	Geri Kazanım (%)= Hamsu (A0) / Toplam kütle						102.59

4.4 DOM FRAKSİYONLARININ TOK KÜTLESİNE GÖRE DAĞILIMI

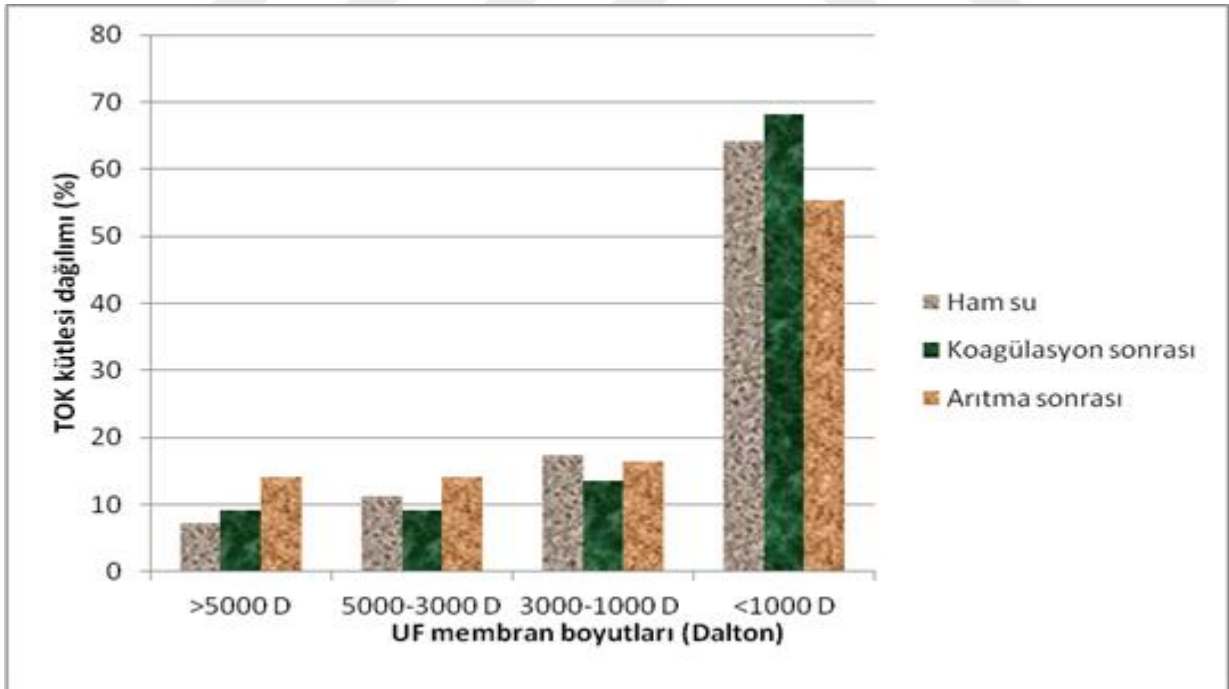
Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8.'de her bir arıtma ünitesinde UF prosesinden sonra DOM'un her bir fraksiyonunun mevsimsel dönemlerde TOK konsantrasyonuna göre dağılımı verilmiştir.



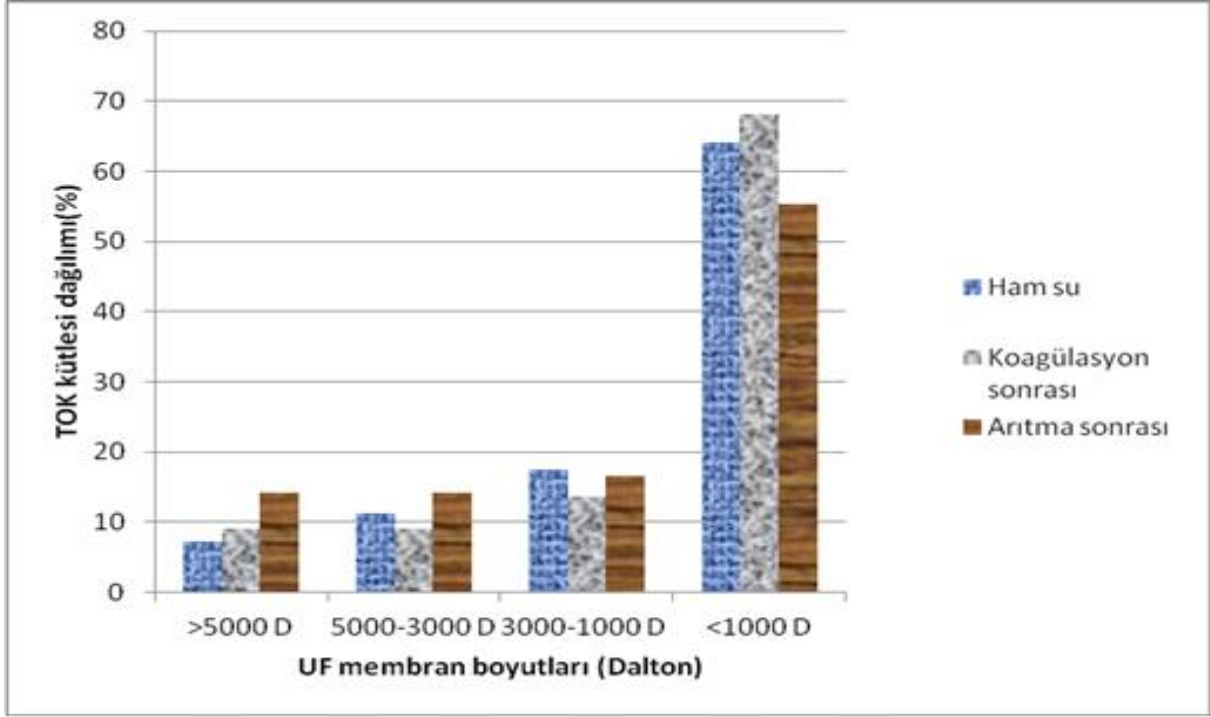
Şekil 4.5 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı (Kış).



Şekil 4.6 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı (Sonbahar).



Şekil 4.7 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı (Yaz).



Şekil 4.8 DOM fraksiyonlarının TOK konsantrasyonuna göre dağılımı (İlkbahar)

Şekil 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8’de gösterildiği gibi Ulutan Barajı arıtma tesisi üniteleri, ham su, koagülasyon ve arıtma çıkışı prosesleri sonrasında mevsimsel dönemlerde alınan su numunelerine göre DOM’un büyük bir kısmını moleküler ağırlıkları 1000 D’den küçük organik bileşikler oluşturmaktadır. Kış aylarında alınan ham su örneklerinde 1000 D’den küçük organik bileşikler DOM’un yaklaşık % 30’unu oluştururken diğer mevsimlerde ise % 50-65’ini oluşturmaktadır (Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4). Başka bir ifade ile, kış aylarında Ulutan Barajı ham suları Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4’ de gösterildiği gibi kış mevsiminde alınan su numunelerine göre DOM’un büyük bir kısmını moleküler ağırlıkları 1-3 KD olan organik bileşikler ile (% 29) ve 1KD’den küçük olan (% 30.6) büyük organik bileşikler oluşturmaktadır. Bu sonuç aynı zamanda kış aylarında Ulutan baraj gölünde bulunan DOM’un farklı organik fraksiyonlardan oluştuğu görülmüştür. Başka bir ifade ile, bu çalışma sonbahar, yaz ve ilkbahar mevsimlerinde Ulutan Barajı ham sularının DOM’un alifatik yapılı düşük moleküler ağırlıklı (<1KD) organik maddelerden, kışın ise DOM’un daha çok moleküler ağırlıkları 1-3 KD olan aromatik organik bileşikler ile beraber alifatik organiklerden meydana geldiğini ortaya koymuştur. Bununla beraber bu çalışmada DOM’un humik içeriğinin en önemli göstergesi olan ve UV_{254}/TOK hesap yöntemi ile tayin edilen SUVA parametresine göre Ulutan Baraj gölünde bulunan DOM’un kış dönemlerinde farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Kış aylarında Ulutan Baraj sularında SUVA değeri, 3.25 L/mg.m

olup bu değer bize Ulutan Baraj gölünde bulunan DOM'un hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.2). Diğer mevsimlerde ise ham su SUVA değerleri 2.2 ile 2.50 L/mg.m olup DOM'un hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı kış aylarında alınan ham su örneklerinde DOM yapısında hidrofobik organik bileşikler olduğundan diğer mevsimlere göre 1-3 KD organik fraksiyonlar başta olmak üzere diğer büyük moleküler ağırlığa sahip fraksiyonlar (>5KD ve 3-5 KD gibi) diğer mevsimlere göre daha fazla miktarda bulunmuşlardır. Başka bir ifade ile, Kış mevsiminde görülen aşırı yağışlardan toprak kaynaklı DOM'un da suya girmesi ve havzada yaşayan insan aktivitelerinden gelen DOM'un da sisteme girmesinden dolayı su içerisinde aromatik yapılı organikler DOM konsantrasyonda bir artış olduğu düşünölmektedir. Bununla beraber diğer mevsimlerde ham suda düşük moleküler ağırlıklı (<1 KD) organik maddelerin daha fazla olması sıcaklığın daha fazla olması nedeni ile su ortamındaki canlı aktivitenin artması DOM'un daha çok alifatik yapılı organik maddelerden oluştuğunu göstermektedir.

Diğer arıtma ünitelerinden alınan su numunelerinde DOM'un çok büyük bir kısmı 1KD'den küçük olan organiklerden (% 55-68) meydana gelmiştir. Başka bir ifade ile, Çizelge 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'da verildiği gibi koagölasyon ve arıtma sonrasında alınan su numunelerinde DOM'un hidrofobik karakterde olan organik kısmının büyük bir kısmı koagölasyon ve filtrasyon işlemleri sonucu bertaraf edildiğinden suda bulunma yüzdeleri oldukça düşük bulunmuştur (% 7-20). Bununla beraber literatürde konu ile ilgili yapılan araştırmalar bu çalışmanın elde edilen sonuçları doğrulamaktadır.

Oliver et al. (1983) tarafından Çin'de Quibbin rezervuarından alınan su örneklerinde moleküler ağırlık aralıkları 5-8 KD arasında değişen DOM fraksiyonları ile THMOP arasındaki ilişki araştırılmıştır. Bu araştırmanın sonuçları THMOP ve DOM fraksiyonları arasında R^2 'si 0.80'den büyük olan lineer bir ilişki olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda moleküler boyutları farklı UF membranlarından geçerek sınıflandırılan fraksiyonların dağılımı şu şekilde verilmiştir, 30 KD'den büyük olan fraksiyonların ÇOK'un % 16'sını, 10-30 KD aralığında olan fraksiyonların ÇOK'un % 26'sını, 1-10 KD olan fraksiyonların ÇOK'un % 20'sini, 1 KD'dan küçük olan fraksiyonların ise ÇOK'un % 37'sini oluşturduğu tespit edilmiştir (Oliver et al. 1983). Tang et al. (2008) tarafından Çin'de dört farklı yüzeysel su kaynağından toplanan su örneklerinin klorlanması sonucunda en yüksek THMOP miktarlarının moleküler boyutu 1 kD'dan küçük olan fraksiyonlardan meydana geldiği tespit edilmiştir (Tang et al. 2008).



BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Ulutan Barajı içme suyu arıtma tesisinde ham su, koagülasyon ve arıtma sonrasında alınan su numuneleri moleküler boyutları sırası ile 5000 D, 3000 D ve 1000 D olan UF membranlarından geçirildikten sonra her bir arıtma ünitesinde DOM fraksiyonlarının mevsimsel bazda TOK konsantrasyonuna göre dağılım yüzdeleri incelenmiştir. Buna göre,

- Ham su, koagülasyon ve arıtma sonrasında alınan su numunelerinde DOM'un büyük bir kısmını moleküler ağırlıkları 1KD'den küçük organik bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir.
- Özellikle diğer arıtma ünitelerine kıyasla kış mevsiminde alınan ham su numunelerinde DOM'un büyük bir kısmını moleküler ağırlıkları 1-3 KD arası olan organik bileşikler (hidrofobik) ile 1KD'den küçük olan organik bileşiklerden (hidrofilik) oluştuğu tespit edilmiştir. Bu sonuç aynı zamanda kış aylarında Ulutan Baraj gölünde bulunan DOM'un hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı organik fraksiyonlardan meydana geldiğini göstermiştir.
- Her bir mevsimsel döneme ait Ulutan Baraj Gölündeki DOM fraksiyonlarının TOK, UV₂₅₄ analizleri yapılmıştır. DOM'un hümic içeriğini gösteren SUVA parametresi ise hesap yöntemi ile tayin edilmiştir ($SUVA = UV_{254} \cdot 100 / TOK$). Kış aylarında Ulutan Baraj ham sularında SUVA değeri, 3.25 L/mg.m olup bu değer bize Ulutan Baraj gölünde bulunan DOM'un hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.2). Diğer mevsimlerde ise ham su SUVA değerleri 2.2 ile 2.50 L/mg.m olup DOM'un hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı kış aylarında alınan ham su örneklerinde DOM yapısında hidrofobik organik bileşikler olduğundan diğer mevsimlere göre 1-3KD organik fraksiyonlar başta olmak üzere diğer büyük moleküler ağırlığa sahip fraksiyonlar (>5KD ve 3-5 KD gibi) diğer mevsimlere göre daha fazla miktarda bulunmuştur.

Yapılan bu tez çalışması ham su ve arıtma ünitelerinden alınan su örneklerinde bulunan organik maddelerin UF yöntemi ile karakterizasyonuna dayanmaktadır. Bununla beraber gelecekte, yüzeysel sulara bulunan organik maddelerin karakterizasyonu, reçine adsorpsiyon yöntemi (XAD-8, XAD-4 reçineleri), ¹³C-NMR, HPSEC gibi farklı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak mevsimsel değişimini izlemek ve sonuçlarını bu çalışmada bulunan sonuçlar ile karşılaştırarak daha kapsamlı bir DOM karakterizasyon çalışması yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Aiken G R, McKnight D M and Wershaw R L** (1985) *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. John Wiley and Sons, New York, 692.
- Aiken G R, McKnight D M, Thorn K A and Thurman E M** (1992) Isolation of Hydrophilic Organic Acids From Water Using Nonionic Macroporous Resins. *Organic Geochemistry*, 18 (4): 567-573.
- Aiken G R and Leenheer J** (1993) Isolation and Chemical Characterization of Dissolved and Colloidal Organic Matter. *Chem. Ecol.*, 8:135-151.
- Aiken G R and Cotsaris E** (1995) Soil and Hydrology, Their Effect on NOM. *JAWWA*, 87 (1): 36-45.
- Alderdice D S, Craven B R, Creswick W and Jr. Johnson D E** (1978) Humic Substances In Swamps of the Myall Lakes Region. *Austrilian Journal of Soil Research*, 16: 41-52.
- Allpike B P, Heitz A, Joll C A, Kagi R I, Frimmel F H, Abbt-Braun G, Brinkmann T, Amy G L and Her N** (2007) Size Exclusion Chromotography to Characterize DOC Removal in Drinking Water Treatment. *Environmental Science and Technology*, 39 (7): 2334-2342.
- Amy G L, Chadik P A and Chowdhury Z** (1987) Developing Models For Predicting THM Formation Potential and Kinetics. *JAWWA*, 79: 89-97.
- Anderson H A, Bick W, Hepburn A and Stewart M** (1989) Nitrogen in Humic Substances. M H B Hayes, P MacCarthy, R L Malcolm and R S Swift (Ed.), *Humic Substances II: In Search of Structure*, John Wiley & Sons, New York, 223-253.
- Aoaki T and Kawakami K** (1989) Continuous Flow Method for Determination of Total THMS in Drinking Water With Membrane Separation. *Water Res.*, 6 (23): 739-742.
- Assemi S, Newcombe G, Hepplewhite C and Beckett R** (2004) Characterization of 10 Natural Organic Matter Fractions Separated by Ultrafiltration Using Flow Field-Fractionation. *Water Research*, 38: 1467-1476.
- Ateş N, Yetiş Ü ve Kitiş M** (2007) Effects of Bromide ion and Natural Organic Matter Fractions on the Formation and Speciation of Chlorination By-Products. *J. Environ. Eng.*, 947-954.
- Ateş N** (2008) Disinfection By- products Formation in Low- Bromide and Low- SUVA Waters, *PhD. Thesis*, Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 10-56.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ateşli A** (2006) Hüyük Maddelerin İçme Suyu Dezenfeksiyonu Prosesine Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 5-6 s.
- Avşar E** (2006) Yüzeysel Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Kimyasal Karakterizasyonu ve THM Oluşumuna Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 11-17.
- Aydın İ** (1999) İçme Suyunda Koagülasyon ile Organik Madde Giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 96 s.
- Baldock J A, Oades J M, Waters A G, Peng X, Vasallo A M and Wilson M A** (1992) Aspects of the Chemical Structure of Soil Organic Materials as Revealed By-Solid State ¹³C-NMR Spectroscopy. *Biogeochemistry*, 16: 1-42.
- Bekbölet M and Uyguner C S** (2005) A Comparative Study on the Photocatalytic Degradation of Humic Substances of Various Orgins. *Desalination*, 176: 167-176.
- Benjamin M M, Li C W and Korshin G V** (1997) The Decrease of UV Absorbance as a Indicator of TOX Formation. *Water Research*, 31 (4): 946-949.
- Biber M V, Gülacar F O and Buffle J** (1996) Seasonal Varitions in Principal Groups of Organic Matter in a Eutrophic Lake Using Pyrolysis GC. *Environmental Science and Technology*, 30: 3501- 3507.
- Black A P and Christman R F** (1963) Characteristics of Coloured Surface Waters. *JAWWA*, 55 (6): 753-770.
- Brinkmann T, Horsch P, Sartorius D and Frimmel F H** (2003) Photoformation of Low Molecular-Weight Organic Acids From Brown Water Dissolved Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, 37: 4190- 4198.
- Bruchet A, Rousseau C and Mallevalle J** (1990) Pyrolysis GC-MS for Investigating High Molecular Weight THM Precursors and Other Refractory Organics. *JAWWA*, 82 (9): 66-74.
- Chefetz B, Van Heemst J D H, Romaine J P, Chorover J, Rosartio R, Ming G and Hatcher P G** (2000) Organic Matter Transformations During the Weathering Processes of Spent Mashroom Substrate. *J. Environ. Qual.*, 29: 592- 602.
- Cheng W, Dastgheib S A and Karanfil T** (2005) Adsorption of Dissolved Natural Organic Matter by Modified Activated Carbons. *Water Research*, 36 (11): 2281-2290.
- Chin Y, Aiken G R and O'Loughlin E** (1994) Molecular Weight, Polydispersity and Spectroscopic Properties Aquatic Humic Substances. *Environmental Science and Technology*, 28 (11): 1853-1858.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chow C W K, Van Leeuwen J A, Drikas M, Fabris R, Spark K M and Page DW** (1999) The Impact of Character of Natural Organic Matter in Conventional Treatment With Alum. *Water Sci.Tech.*, 40 (9): 97-104.
- Christl I, Knicker H, Kögel-Knabner I and Kretzschmar R** (2000) Chemical Heterogeneity of Humic Substances: Characterization of size Fractionations Obtained By Hollow- Fibre Ultrafiltration. *J. Soil. Sci.*, 51: 617-625.
- Christman R F, Johnson J R, Hass F K, Pfaender D L and Nordwood M R** (1980) Water Chlorine Chemistry. *In: Environmental Impact and Health Effects*, Jolley R L et al., (Ed.) Ann Arbor Science, Ann Arbor, 3: 75-84.
- Christman R F, Nordwood D L, Seo Y and Frimmel F H** (1989) Oxidative Degradation of Humic Substances From Freshwater Environment. *In: Humic Substances*, Macarthy P, Malcolm R L, Swift R S and Hayes M H B (Ed.), John Wiley, New York, 34-67.
- Clevenger T H E, Gang D and Banerjee S K** (2003) Relationship of Chlorine Decay and THMs Formation to NOM Size. *Journal of Hazardous Materials*. 96 (1): 1-12.
- Collins M R, Amy G L and Steelink C** (1986) Molecular Weight Distribution Carboxylic Acidity and Humic Substances Content of Aquatic Organic Matter: Implication for Removal During Water Treatment. *Environmental Science and Technology*, 20: 1028-1032.
- Croue J P** (2004) Isolation of Humic and Non-Humic NOM Fractions: Structural Characterization. *Environ. Monit. Assess.*, 92 (1-3): 93-207.
- Edwaldz J K, Becker W C and Wattier K L** (1985) Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matters and THM Pprecursors. *JAWWA*, 77 (4): 122-132.
- Edzwald J K and Van Benschoten J E** (1990) Aluminum Coagulation of natural Organic Matter. *In: Hahn H H and Klute R (Ed.), Chemical Water and Wastewater Treatment*, Springer, Berlin, 341-359.
- Eikebrokk B** (1999) Coagulation-Direct Filtration of Soft Low Alkalinity Humic Waters. *Water Sci. Technol.*, 9 (40): 55-62.
- El-Rehaili M A Jr. and Weber J W** (1987) Correlation of Humic Substance THM Formation Potential and Adsorption Behavior to Molecular Weight Distribution in Raw and Chemically Treated Waters. *Water Res.*, 5 (21): 573-582.
- Franciaso O, Sanchez-Cortes S, Casarini D, Garcia-Ramos J V, Ciavatta C and Gessa C** (2002) Spectroscopic of Humic Acids fractionated by Means of Tangential Ultrafiltration. *J. Mol. Struct.*, 609: 137-147.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Frimmel F H, Lüdemann H D and Lankes U** (2008) Search for Basic Relationships Between molecular Size and Chemical Structure Of Aquatic Naturalorganic Matter-answers from ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR Spectroscopy. *Water Research*, 42: 1051-1060.
- Gadel F and Bruchet A** (1987) Application of Pyrolysis-Gaschromotography Mass Spectrometry to Study the Nature and Behaviour of Natural Organic Matter in Water Treatment. *Water Disinfection and Natural Organic Matter*. Minear, R A and Amy G L (Ed.), American Chemical Society Symposium Series 649, Washington, D C.
- 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*, J S Gaffney, N A Marley and S B Clark (Ed.), ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, Washington, D C, 2-16.
- Ghosh K and Schintzer M** (1979) UV and Visible Absorption Spectroscopic Investigation in Relation to Macromoleculercharacteristics of Humic Substances. *J. Soil Sci.*, 30: 735-745.
- Griffith S M and Schintzer M** (1989) Oxidative Degradation of Soil Humic Substances. In: Hayes M H B, MacCarty P, Malcolm R L and Swift R S (Ed.), *Humic Substances II. in Search of Structure*, John Wiley and Sons, New York, 69-98.
- Guary C, Rodriquez M and Serodes J** (2005) Using Ozonation and Chloramination to Reduce the Formation oftrihalomethanes and Haloacetic Acids in Drinking Water. *Desalination*, 176: 229-240.
- Gungor E B and Bekbolet M** (2010) Zinc Release by Humic and Fulvic Acid as Influenced by pH complexation and DOC sorption. *Geoderma*, 159: 131-138.
- Harman B İ** (2006) MİEX Reçinesi ile İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 11-22.
- Harrington G W, Bruchet A, Rybacki D and Singer P C** (1996) Characterization of Natural Organic Matter and its Reactivity With Chlorine. *Water Disinfection and Natural Organic Matter*, Minear R A and G Amy (Ed.), ACS Symposium Series 649, American Chemical Society, Washington, D C.
- Harrington G W** (1997) Characteristics of Natural Organic Matter and Their Influence on Alum Coagulation, *Doctoral Dissertation*, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 10-37.
- Her N, Amy G L, Foss D and Cho J** (2002) Variations of Molecular Weight Estimation by HP-size Exclusion Chromatography With UVA Versus Online DOC Detection. *Environmental Science and Technology*, 36 (15): 3393- 3399.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hoehn R C, Barnes D B, Thompson B C, Randall C W, Gizzard T J and Shaffer P T B** (1980) Algae as sources of trihalomethane precursors. *JAWWA*, 72 (6): 344
- Huang J W and Yeh H H** (1997) The Effect of Organic Characteristics and Bromide On Disinfection By-Productsformation By Chlorination. *J. Environ. Sci. Health.*, 32: 2311-2336.
- Huffman E W D and Stuber H A** (1985) Analytical Methodology for Elemental Analyses of Humic Substances. *Humic Substances in Soil, Sediments and Water- Geochemistry, Isolation and Characterization*, Aiken G R and et al., (Ed.) New York.
- Karanfil T, Kitiş M T, Kilduff J E and Wigton A** (2000) The Use of Activated Organic Carbon Adsorbition at Natural Organic Matter Control and its Realation to DBPs formation. *In: Natural Organic Matter and DBPs*, Barrett S E, Amy G L and Krasner G W (Ed.), American Chemical Soceity, Washington, D C, 190-205.
- Karimi A A and Singer P C** (1991) Trihalomethane Formation in Open Reservoirs. *J. of JAWWA*, 83 (3): 84-88.
- Karnik B S, Davies SH, Baumann M J and Masten S J** (2005) The Effects of Combined Ozonation and Filtration on Disinfection by-product Formation. *Water Research*, 39 (13): 2839-2850.
- Kitiş M** (2001) Probing Chlorine Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-product (DBP) Formation: Relation With Specific Ultraviolet Absorbance (SUVA) and Development of the DBP Reactivity Profile, *Doctoral Dissertation*, The Graduate Scholl of Clemson University, Clemson, South Carolina, 14-43.
- Kitiş M, Karanfil T, Wigton A and Kilduff J E** (2002) Probing Reactivity of Dissolandedd Organic Matter Fordisinfection by-product Formation Using XAD-8 Resin Adsorption and Ultrafiltration Fractioation. *Water Research*, 36: 3834- 3838.
- Knicker H and Hatcher P G** (1997) Survavial of Protein in an Organic Rich Sediment: Possible Protection By Encapsulation in Organic Matter. *Naturwissenschaften*, 84: 231-234.
- Koechling M T** (1998) Assesment and Modeling of Chlorine Reaction with Natural Organic Matter: Impact of Source Water Quality and Reaction Conditions, *PhD Thesis*, Dissertation, University of Cincinnati,7-23.
- Kopfler F C, Ringhand H P, Coleman W E and Meier J R** (1984) Reactions of Chlorine in Drinking Water With Humic Acids and in Vivo. Jolley R E, Davis W P, Katz S, Roberts J E and Jacobs V A (Ed.), Water chlorination, *Environmental Impact and Health Effects*, Lewis Publishers, Chelsea, M I, 5: 161-173.
- Korshin G V, Kumke M U, Li C W and Frimmel F H** (1999) Influence of Chlorination on Chromophores and Flurophores in Humic Substances. *Environmental Science and Technology*, 33 (8): 1207-1212.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Korshin G V, Chow C W K, Fabris R and Drikas M** (2009) Absorbance Spectroscopy Based Examination of Effects of Coagulation on the Reactivity of Fractions of Natural Organic Matter With Varying Apparent Molecular Weights. *Water Research*, 8: 1-8.
- Kögel-Knabner I** (2000) Analytical Approaches For characterizing Soil Organic Matter. *Org. Geochem.*, 31: 609-625.
- Krasner S W, Croue J P, Buffle J and Perdeu E M** (1996) Three Approaches For Characterizing NOM. *JAWWA*, 88: 66-79.
- Leenheer J A** (1981) Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon From Natural Waters and Waste Waters. *Environmental Science and Technology*, 15 (5): 578-587.
- Leenheer J A and Croue J P** (2003) Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter *Environmental Science & Technology*, 37 (1): 18-26.
- Leenheer J A, Nanny M A and McIntyre C** (2003) Terpenoids as Major Precursors of Dissolved Organic Matter in Landfill Leachates Surface Water and Ground Water. *Environmental Science and Technology*, 37 (11): 2323-2331.
- Li C W** (1998) Characterizing the Properties and Reactions of NOM by UV Spectroscopy: Adsorption of NOMs and Formations of Disinfection By-Products, *Doctoral Thesis (PhD)*, Washington University, 12-44.
- Li C W, Korshin G V and Benjamin M M** (1998) Monitoring DBP Formation With Differential Spectroscopy. *JAWWA*, 90 (8): 88-100.
- Li L, Jia W, Peng P, Sheng G and Huang W** (2006) Compositional and Source Characterization of Base Progressively Extracted Humic Acids Using Pyrolytic Gas Chromatography-mass Spectrometry. *Applied Geochemistry*, 21: 1455- 1468.
- Lin C W, Huang F J and Hao O J** (1999) Ultrafiltration Processes For Removing Humic Substances: Effect of Molecular Weight Fractions and PAC Treatment. *Water Research*, 31 (5): 1252-1264.
- Logan B E and Jiang Q** (1990) Molecular Size Distribution of Dissolved Organic Matter. *J. Environ. Eng.*, 116 (6): 1046-1062.
- Malcolm R L and MacCarty P** (1986) Limitations in the Use of Commercial Humic Acids in Water and Soil Research. *Environmental Science and Technology*, 20 (9): 904-911.
- Malcolm R L** (1991) Factors to be Considered in the Isolation and Characterization of Aquatic Humic Substances, B Allard, H Boren, and A Grimvall (Ed.), *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, Springer-Verlag, Berlin 9-36.

KAYNAKLAR (devam ediyör)

- Mao J, Cory R M, McKnight D M and Schimdt-Rohr K** (2007) Characterization of a nitrogen-rich Fulvic Acid and its Precursor Algae From Solid State NMR. *Org. Geochem.*, 38: 1277- 1292.
- Martin B, Croue J P, Lefebvre E and Legube B** (1997) Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. *Water Research*, 31: 541-553.
- Matilainen A, Ludquvist N, Korhonen S and Tuhkanen T** (2002) Removal of NOM different stages of the water treatment process. *Enviro. Int.*, 28: 457-465.
- Maurice P A, Pullin M J, Cabanniss S E, Zhou Q, Dejanovic K N and Aiken G R** (2002) A Comparison of Surface Water Natural Organic Matter in Raw Filtered Water Samples, XAD and Reverse Osmosis isolates. *Water Research*, 36: 2357-2371.
- McKnight D M, Aiken G R, Thorn K A, Bencala K A, Zellweger G W and Feder G L** (1992) Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River. Summit County, Colorado, *Environmental Science and Technology*, 26: 1388-1396.
- McKnight D M and Aiken G R** (1998) Sources and Age of Aquatic Humus. D O Hessen and L J Tranvik (Ed.), *In: Aquatic Humic Substances Ecology and Biogeochemistry, Ecological Studies*, Springer-Verlag, Berlin, 133: 9-39.
- Mok K M, Fan X J and Wong H** (2007) Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes. *Desalination*, 210: 44-51.
- Morrow C M and Minear R A** (1987) Use of regression models to link raw water characteristics to THM concentrations in drinking water. *Water Research*, 21: 41-49.
- Mueller M B, Schmitt D and Frimmel F H** (2000) Fractionation of natural organic matter by size exclusion chromatography-properties and stability of fraction. *Environmental Science and Technology*, 34 (23): 4867- 4872.
- Müller M B and Frimmel F H** (2002) A new concept for the fractionation of DOM as a basis for its combined chemical and biological characterization. *Water Research*, 36 (10): 2643-2655.
- Müller, M.B., Fritz, W., Lankes, U. and Frimmel, F.H.,** (2004) Ultrafiltration of nonionic surfactants and dissolved organic matter, *Environmental Science and Technology*, 38: 1124-1132.
- Nam, S.N. and Amy, G.,** (2008) Differentiation of wastewater effluent organic matter from natural organic matter using multiple analytical techniques. *Water Sci.Tech.*, 57 (7): 1009-1015.
- Newcombe G, Drikas M and Hayes R** (1997) Influence of characterizes natural organic material on activated organic carbon adsorption. II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-Methylisoboreneol, *Water Research*, 31 (5): 1065-1073.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Nkambule T I, Krause R W M, Haarhoff J and Mamba B B** (2011) Treatability and characterization of Natural Organic Matter (NOM) in South African waters using newly developed methods, *Physics and Chemistry of the Earth*, 36: 1159-1166.
- Oliver B G, Thurman E M and Malcolm R L** (1983) The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 47: 2031-2035.
- Owen D M, Amy G L and Chowdhury Z** (1993) Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability. *JAWWA, Research Foundation and American Water Works Association*, June 6-10, Philadelphia, Denver, C O, ABD.
- Özden S** (2002) İçme Sularında Trihalometan Oluşumu ve Organik Maddelerin Giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 111 s.
- Pelekani C, Newcombe G, Snoeynik V L, Hepplewhite C, Assemi S and Beckett R** (1999) Characterization of natural organic matter using high performancesizeexclusion chromatography. *Environmental Science and Technology*, 33 (16): 2807- 2813.
- Perminova I V, Frimmel F H, Kudryavtsev A V, Abbt-Braun G, Kulikova N A, Hesse S and Petrosyan V S** (2003) Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by sizeexclusion chromatography and their statistical equation. *Environmental Science and Technology*, 37 (11): 2477- 2485.
- Peuravuori J, Monterio A, Eglite L and Pihlaja K** (2005) Comparative study for separation of aquatic humic type organic constituents by DAX- 8, PVP and DEAE sorbing solids and tangential ultrafiltration: Elemental composition, sizeexclusion chromatography, UV-vis, FTIR, *Talanta*, 65: 408-425.
- Pifer A D and Fairey J L** (2012) Improving on SUVA₂₅₄ using fluorescence PARAFAC analysis and asymmetric flow-field flow fractionation for assessing disinfection byproduct formation and control. *Water Research*, 46 (9): 2927-2936.
- Rathbun R E** (1996) Regression equations for disinfection by products for the Missisipi, Ohio and Missouri rivers. *Science of the Total Environmental*, 191: 235.
- Ratnaweera E** (1999) Gjessing O E, Influence of physical– chemical characteristics of natural organic matter (NOM) on coagulation properties: an analysis of eight Norwegian water sources. *Water Sci. Technol.*, 9 (40): 89–96.
- Ravichandran M** (1999) Interactions between mercury and dissolved organic matter in the Florida Everglades, *PhD Thesis*, Faculty of The Graduate Scholl of The University of Colorado, Boulder, Colorado.
- Ravindran V, Tsai H, Williams M D and Pirbazari M** (2009) Hybrid membrane bioreactor technology for small water treatment utilities: Process evaluation and primordial considerations. *Journal of Membrane Science*, 344: 39-54.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Reckhow D A, Singer P C and Malcolm R L** (1990) Chlorination of humic materials: by product formation and chemical interpretations. *Environmental Science and Technology*, 24(11): 1655-1664.
- Richardson S D** (1998) Drinking water disinfection by-products, *In: Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*, John Wiley and Sons, New York, 3: 1398-1421.
- Richardson S D** (2002) The role of GC/MS and LC/MS in the discovery of drinking water disinfection by-products, *Environ. Monit. Assess.*, 4: 1-9.
- Schnoor J L, Nitzschake J L, Lucas R D and Veenstra J N** (1979) Trihalomethane yields as a function of precursor molecular weight. *Environmental Science and Technology*, 13: 1134-1138.
- Senesi N and Loffredo E** (2001) Characterization of carex peat using extinction values of humic acids. *Bioresource Technology*, 85 (1): 99-101.
- Singer P C** (1999) Major disinfection by-products formed during disinfection of drinking water. *Formation and control disinfection by-products in drinking water*, Chemistry of disinfection by-product formation, American Water Works Association, Denver, CO, USA, 27-48.
- Singer P C** (1999) Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. *Water Sci. Technol.*, 9 (40): 25-30.
- Spetch C H, Kumke M U and Frimmel F H** (2000) Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. *Water Research*, 34 (169): 4063-4069.
- Steelink C** (1985) Implication of elemental characteristics of humic substances. G R Aiken, D M McKnight, R L Wershaw and P MacCarty (Ed.), *Humic substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, Wiley-Interscience, New York, 457-476.
- Sweet M S and Perdue E M** (1982) Concentration and speciation of dissolved sugars in river water. *Environmental Science and Technology*, 16: 692-698.
- Swietlik J, Dabrowska A, Raczyk-Stainlawiak U and Nawrocki J** (2004) Reactivity of natural organic matter fractions with chlorinated dioxide and ozone. *Water Research*, 38 (93): 547- 558.
- Szabo H M and Tuhkanen T** (2010) The application of HPLC–SEC for the simultaneous characterization of NOM and nitrate in well waters. *Chemosphere*, 80: 779-786.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tang H, Shi B, Qiao C and Wei Q** (2008) Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China, *Environ. Moni., Assess.*, 141: 347-357.
- Teerman I P and Jekel M R** (1999) Adsorption of humic substances onto β -FeOOH and its chemical regeneration. *Water Sci. Technol.*, 9 (40): 199–206.
- Teksoy A** (2006) İçme Sularından Organik Madde Giderimi ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi İçin Arıtma Proseslerinin Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 18-34.
- Templier J, Derenne S, Croue J P and Largeau C** (2005) Comparative study of two fractions of dissolved organic matter using various analytical pyrolytic methods ^{13}C CPMAS/NMR approach, *Org. Geochem.*, 36: 1418-1442.
- Thurman E M and Malcolm R L** (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology*, 15 (4): 463-466.
- Thurman E M** (1985) *Organic Chemistry of Natural Waters*, Nijhoff M and Junk W Publishers, Dordrecht, Holland.
- Tipping E** (2002) *Cation binding by humic substance*. Cambridge Environmental Chemistry Series, Cambridge University Press, Cambridge 12: 1-10.
- Traina S J, Novak J and Smeck N E** (1990) An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J. Environ. Qua.*, 19 (1): 151- 153.
- Uyak V, Ozdemir K ve Toroz I** (2007) Multiple linear regression modeling of disinfection by-products formation in İstanbul drinking water resevoirs. *Science of the Total Environment*. 378 (3): 269-280.
- Uyguner C S ve Bekbolet M** (2007) Contribution of metal species to the heterogeneous photocatalytic degradation of natural organicmatter. *International Journal of Photoenergy*, Article ID: 23156.
- Uyguner C S, Suphandag S A, Kerc A ve Bekbolet M** (2007) Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. *Desalination*, 210: 183-193.
- Uyguner C S ve Bekbolet M** (2010) TiO₂-assisted photocatalytic degradation of humic acids: effect of copper ions. *Water Science & Technology*, 61 (10): 2581-2590.
- Wang Z D, Pant B C and Langford C H** (1990) Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid: notes on the orgin of colour. *Anal. Gim. Acta.*, 232: 43- 49.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Westerhoff P, Aiken G, Amy G and 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.
- Westerhoff P, Reckhow D, Amy G, Chowdhury Z, McClellan J H, Dondorf S and He Q** (2000) Role of five independent process on NOM Structure, DBP precursor removal and DBP modeling parameters, Proceedings of the American water works association annual conference, June 11-15, Denver, C O.
- White M C, Thompson J D, Harrington G W and Singer P C** (1997) Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *JAWWA*, 89: 64-77.
- Wilson M A, Barron P F and Gillam A H** (1981) The structure of fresh waters humic substances as revealed by ^{13}C -NMR spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 45: 1743.
- Wong S, Hana J V, King S, Carroll T J, Eldridge R J, Dixon D R, Bolto B A, Hesse S, Abbt-Braun G and Frimmel F H** (2002) Fractionation of natural organic matter in drinking water and characterization by ^{13}C cross polarisation magic-angle spinning NMR spectroscopy and size exclusion chromatography. *Environmental Science and Technology*, 36: 3497-3503.
- Xu B, Gao N Y, Wang Y, Yang Z and Bo X** (2011) Role of Al13 species in removal of natural organic matter from low specific UV absorbance surface water and the aggregates characterization. *Chemical Engineering Journal*, 171: 926-934.
- Yetiş U, Dilek F B, Şahinkaya E, Kaplan S S ve Ateş N** (2007) Occurance of disinfection by products in low DOC surface waters in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 142: 526-534.
- Yu M J and Kim H C** (2007) Characterization of humic substances to DBPs formation and advanced treatment process for conventionally treated water. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1-2): 486- 493.
- Zhang X, Van Heemst, J D H, Dria K J and Hatcher P G** (2000) Encapsulation protein of humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. *Organic Geochemistry*, 36: 1418-1442.
- Zhang Q and Minear R A** (2006) Removal of low- molecular weight DBPs and inorganic ions for characterization of high molecular weight DBPs in drinking water. *Water Research*, 40: 1043-1052.
- Zularisam A W, Ismail A F, Salim M R, Sakinah M and Ozaki H** (2007) *The Effects of Natural Organic Matter (NOM) Fractions on Fouling Characteristics and Flux Recovery of Ultrafiltration Membranes*. Elsevier, Desalination 212: 191-208.



ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kdz. Ereğli ZONGULDAK'da doğan Neşe CIVAK YILMAZ, ilkokulu Kışla Mahmut Likoğlu İlköğretim Okulu'nda, ortaokulu Atatürk İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Hacı Mehmet Ali ve Hacı Kadri Yılmaz Kardeşler Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun olduktan sonra aynı yıl Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Akarca Mah. İhsan Yılmaz Cad.
Emlak Yapı Kooperatif Evleri
No:15 Daire:3
Kdz. Ereğli / ZONGULDAK

Tel : (555) 594 38 46

E-posta : nesecivak@hotmail.com