

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İÇME SULARINDAKİ DOĞAL ORGANİK MADDELERİN
FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ŞENAY SOYLU**

Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği

Programı : Çevre Teknolojisi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Vedat UYAK

HAZİRAN-2011

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091201002 nolu öğrencisi Şenay SOYLU tarafından hazırlanan “İÇME SULARINDAKİ DOĞAL ORGANİK MADDELERİN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Vedat UYAK (İstanbul Üniversitesi)
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. Fehiman ÇİNER (PAÜ)

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN (PAÜ)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03.08.2011 tarih ve ...21/28.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza :



Öğrenci Adı Soyadı: şenay SOYLU

ÖNSÖZ

İçme sularında dezenfeksiyon ve oksidasyon amacıyla kullanılan klor, sudaki doğal organik maddelerle (DOM) reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) olarak adlandırılan ve insan sağlığı açısından kanserojen etkiye sahip olduğu tahmin edilen trihalometanlar (THM) ve haloasetik asitler (HAA) gibi bileşikler oluşturmaktadır. Ülkemizde mevcut yönetmeliklerde THM ve HAA için şu anda bir limit mevcut değildir. Ancak Amerika Birleşik Devletleri'nde THM'lerin 4 ve HAA'ların 5 türünün toplamı için EPA maksimum kirletici seviyesini (MCLs) TTHM'ler için 80 µg/L ve HAA5 için 40 µg/L olarak belirlemiştir. Avrupa Birliği ise üye ülkelerde TTHM limit değerinin 100 µg/L olarak uygulanmasını zorunlu kılmıştır.

Su arıtımının gün geçtikçe önem kazanması ile membran teknolojileri birçok endüstride kullanılmaya başlanmış ve ileri arıtma teknolojileri arasındaki yerini almıştır. Nanofiltrasyon (NF) ve ultrafiltrasyon (UF) membran teknolojisi içme suyu arıtımında kullanılan en ileri arıtma teknolojileri arasında gösterilmektedir.

Bu çalışmada İstanbul'a su sağlayan Ömerli, Terkos ve Büyükçekmece su kaynaklarında, 30, 10, 5, 3, 1 kDa'luk UF membranları kullanılarak, su içerisinde bulunan doğal organik maddelerin moleküler boyut dağılımı ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra elde edilen her bir fraksiyon klorlanarak oluşan DYÜ ile Ultraviyole absorban (UV) parametresi arasındaki ilişki incelenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince değerli zamanını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösteren değerli danışmanım Doç. Dr. Vedat UYAK'a, laboratuvar çalışmalarımda desteğini hiç esirgemeyen, bana yardımcı olan yakın arkadaşım Kimya Mühendisi Tufan TOPAL'a, öğrenim hayatım boyunca hiçbir zaman desteğini esirgemeyen aileme ve kardeşlerim Ali BALBAY ile Vildan BALBAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması 108126 nolu TÜBİTAK projesi ve 2010FBE058 nolu BAP projesi ile desteklenmiştir.

Haziran 2011

Şenay SOYLU
Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

SAYFA

| | |
|--|------------|
| ÖZET | xi |
| SUMMARY | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Tezin İçeriği ve Amacı | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ | 3 |
| 2.1. Doğal Organik Madde (DOM) | 3 |
| 2.1.1. DOM'un kaynağı | 3 |
| 2.1.2. DOM'un sınıflandırılması | 4 |
| 2.1.2.1. Humik ve humik olmayan maddelerin oluşumu ve yapısı | 6 |
| 2.1.2.2. Hümik maddeler | 7 |
| 2.1.2.3. Düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler | 9 |
| 2.1.2.4. Diğer DOM fraksiyonları | 10 |
| 2.1.2.5. Doğal sulardaki DOM içerikleri ve miktarları | 10 |
| 2.1.3. DOM'un karakterizasyonu ve özellikleri | 13 |
| 2.1.3.3. DOM'un moleküler ağırlığı ve boyutu | 14 |
| 2.1.3.4. Organik Maddenin Su Kalitesine Etkisi | 15 |
| 2.1.4. DOM karakterizasyon yöntemleri | 16 |
| 2.1.4.1. Çözünmüş organik karbon (ÇOK) | 16 |
| 2.1.4.2. UV/VIS spectroscopy | 17 |
| 2.1.4.3. XAD fraksiyonlama | 19 |
| 2.1.4.4. UF MWCO karakterizasyonu | 20 |
| 2.1.4.5. Yüksek performanslı boyut ayırma kromatografisi | 22 |
| 2.1.4.6. (LC-OCD) | 22 |
| 2.1.4.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi | 24 |
| 2.1.4.8. Gaz kromatografisi(GC) | 24 |
| 2.1.5. DOM arıtma prosesleri | 26 |
| 2.1.5.1. Koagülasyon | 27 |
| 2.1.5.2. Adsorpsiyon | 26 |
| 2.1.5.3. Membran prosesleri | 28 |
| 2.1.5.4. İyon değiştirme | 28 |
| 2.1.5.5. İleri oksidasyon prosesleri | 30 |

| | |
|---|----|
| 2.2. Klorlama | 31 |
| 2.2.1. Klorun kimyası | 34 |
| 2.2.1.1. Klorun uygulama noktaları ve dozları..... | 35 |
| 2.2.2. Aromatik ve alifatik bileşenlerle klorun reaksiyonu | 36 |
| 2.2.3. DYÜ'nün oluşumu ve DOM'un etkisi | 38 |
| 2.2.4. DYÜ'nün oluşumunu etkileyen faktörler | 41 |
| 2.2.4.1. Klor dozunun etkisi | 41 |
| 2.2.4.2. Klor temas süresinin etkisi | 41 |
| 2.2.4.3. Sıcaklık ve mevsim | 41 |
| 2.2.4.4. Brom konsantrasyonunun etkisi | 42 |
| 2.2.5.5. Çözelti pH'nın etkisi | 42 |
| 2.2.4.6. Doğal organik madde tipi ve konsantrasyonu | 43 |
| 2.2.5. Alternatif dezenfektanlar ile DYÜ oluşumu | 44 |
| 2.2.5.1 Monokloramin | 44 |
| 2.2.5.2 Klordioksit | 44 |
| 2.2.5.3 Ozon | 44 |
| 2.2.5.4 Permanganat | 45 |
| 2.2.5.5 Ultraviyole ışığı..... | 45 |
| 2.2.5.6 Diğer dezenfektanlar | 47 |
| 2.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünler(DYÜ) | 49 |
| 2.3.1 DYÜ'nün fiziksel ve kimyasal özellikleri | 50 |
| 2.3.1.1 Trihalometanlar (THM) | 50 |
| 2.3.1.2 Haloasetik asitler (HAA) | 54 |
| 2.3.1.3 Haloasetonitril (HAN) | 55 |
| 2.3.1.4. Diğer DYÜ'ler | 55 |
| 2.3.2. DYÜ'nün sağlık üzerindeki etkileri | 56 |
| 2.3.3. İçme suyunda DYÜ konsantrasyonları | 57 |
| 2.4. Membran Teknolojileri | 58 |
| 2.4.1. Membran hazırlanmasında kullanılan materyaller ve bazı metodlar | 60 |
| 2.4.1.1. Membran tasarımı | 61 |
| 2.4.1.2. Membran karakterizasyonu | 63 |
| 2.4.2. Membran filtrasyonu ve mekanizması | 66 |
| 2.4.3. Membran performansı | 67 |
| 2.4.4. Membran performansını etkileyen faktörler | 68 |
| 2.4.4.1. Basınç | 69 |
| 2.4.4.2. Konsantrasyon | 69 |
| 2.4.4.3. Sıcaklık | 69 |
| 2.4.4.4. Yatay Hız | 69 |
| 2.4.5. Membran yüzey karakterizasyonu | 69 |
| 2.4.5.1. Membranın kimyasal yapısının karakterizasyonu | 70 |
| 2.4.5.2. Membran hidrofiliğinin karakterizasyonu | 73 |
| 2.4.5.3. Geometrilerine göre karakterizasyonu | 73 |
| 2.4.5.4. Membran morfolojisinin karakterizasyonu | 77 |
| 2.4.6 Membran teknolojileri/basınç sürücülü membranlar | 78 |
| 2.4.6.1. Mikrofiltrasyon (MF) | 81 |
| 2.4.6.2. Ultrafiltrasyon (UF) | 82 |
| 2.4.6.3. Nanofiltrasyon (NF) | 82 |
| 2.4.6.4 Ters osmoz (reverse osmosis) (RO) | 83 |
| 2.4.6.5 Elektrik tahrikiyle yapılan membran prosesleri | 85 |

| | |
|--|------------|
| 2.4.7. Membran filtrasyon teknikleri | 86 |
| 2.4.8. Membranlarda konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme | 88 |
| 2.4.8.1. Konsantrasyon polarizasyonu | 88 |
| 2.4.8.2. Kirlenme-tıkanma | 89 |
| 2.4.8.3. Membran temizlenmesi | 92 |
| 2.5 Önceki Yapılmış Çalışmalar | 95 |
| 3. METARYEL VE METOD | 96 |
| 3.1 Çalışmada kullanılan kimyasallar | 97 |
| 3.2 UF prosedürü ve çalışma düzeneği | 97 |
| 3.3 Analiz Yöntemleri | 100 |
| 3.3.1 THMs Analiz | 100 |
| 3.3.2 HAAs Analiz | 101 |
| 3.3.3 TOK Analizi | 102 |
| 3.3.4 UV absorban ölçümü | 102 |
| 4. BULGULAR | 104 |
| 4.1. Ham suyun karakterizasyonu | 104 |
| 4.2. Çözünmüş organik karbonun fiziksel fraksiyonlarına ayrılması..... | 106 |
| 4.3. Klorlanmış ham su kaynaklarının diferansiyel UV spektrumları ... | 108 |
| 4.4. Klorlanmış ham su kaynaklarının farklı fraksiyonlarda THM ve HAA oluşumu | 114 |
| 4.5. Klorlanmış ham su kaynaklarının farklı fraksiyonlarda THM ve HAA ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki | 127 |
| 5.TARTIŞMA VE SONUÇ | 130 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 132 |

KISALTMALAR

| | |
|---------------|--|
| DOM | : Doğal Organik Madde |
| THM | : Trihalometan |
| HAA | : Haloasetikasit |
| DYÜ | : Dezenfeksiyon Yan Ürünler |
| UF | : Ultrafiltrasyon |
| ÇOK | : Çözünmüş Organik Karbon |
| THMOP | : Toplam Trihalometan Oluşum Potansiyeli |
| HAAOP | : Toplam Haloasetikasit Oluşum Potansiyeli |
| ABD | : Amerika Birleşik Devletleri |
| AB | : Avrupa Birliği |
| AKOM | : Akuajenik (sucul kaynaklı) kararlı organik madde |
| TOK | : Toplam Organik Karbon |
| ÇOM | : Çözünmüş Organik Madde |
| SUVA | : Spesifik UV Absorbansı |
| TOX | : Toplam Organik Halojen |
| UV | : λ dalga boyundaki absorbans |
| RAK | : Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi |
| HPOA | : Hidrofobik asitler |
| HPON | : Hidrofobik nötraller |
| TPHN | : Transfilik nötraller |
| TPHA | : Transfilik asitler |
| HPF | : Hidrofilik fraksiyon |
| GAK | : Granül Aktif Karbon |
| MA | : Moleküler Ağırlık |
| MWCO | : Molecular Weight Cut-Off |
| HPSEC | : Yüksek Performanslı Boyut Ayırma Kromatografisi |
| LC-OCD | : Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection |
| DON | : Çözünmüş Organik Azot |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| IR | : Kızılötesi Absorbsiyon Spektroskopisi |
| GC | : Gaz Kromatografisi |
| HA | : Hümik Asit |
| İOP | : İleri Oksidasyon Prosesleri |
| DCBM | : Diklorobromometan |
| DBCM | : Dibromoklorometan |
| CFM | : Kloroform |
| BFM | : Bromoform |
| HAN | : Haloasetonitril |
| USEPA | : ABD Çevre Koruma Örgütü |
| MF | : Mikrofiltrasyon |
| A° | : Amgstron |
| NF | : Nanofiltrasyon |
| RO | : Ters Ozmoz |
| MTBE | : Tert Metil Bütil Eter |

TABLO LİSTESİ

| | <u>SAYFA</u> |
|---|---------------------|
| 2.1.1 Humik ve fülvik asitlerdeki temel elementler | 7 |
| 2.1.2 Doğal organik maddelerin kimyasal grupları | 13 |
| 2.1.3 ÇOK giderim proseslerinin karşılaştırılması | 27 |
| 2.2.1 Klor uygulama noktaları ve kullanımları | 36 |
| 2.2.2 Dezenfeksiyonda kullanılan klor bileşikleri ve dozları | 36 |
| 2.2.3 THM bileşiklerinin özellikleri | 39 |
| 2.2.4 HAA bileşiklerinin özellikleri..... | 39 |
| 2.2.5 Dezenfeksiyon sonunda meydana gelen DYÜ'leri | 40 |
| 2.2.6 Alternatif dezenfektanlar ve oluşturdukları yan ürünler..... | 46 |
| 2.2.7 Dezenfeksiyon yan ürünleri EPA standartları | 46 |
| 2.2.8 Dezenfektanların özellikleri | 47 |
| 2.2.9 Sık kullanılan dezenfeksiyon metotlarının karşılaştırılması | 47 |
| 2.3.1 Trihalometan türleri | 51 |
| 2.3.2 Haloasetik asit yapıları | 54 |
| 2.3.3 Hastalığa neden olan DYÜ'ler..... | 57 |
| 2.4.1 Membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler | 60 |
| 2.4.1 Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri | 70 |
| 2.4.2 Membran proseslerinin kullandıkları sürücü kuvvete göre Sınıflandırılması | 80 |
| 2.4.3 Basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri | 81 |
| 2.4.4 Basınçla tahrik edilen membran prosesleri için tipik işletme basınçları | 84 |
| 4.1 İçme Suyu Arıtma Tesislerinin ham suyuna ait fiziksel ve kimyasal ortalama değerleri | 105 |

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

| | |
|---|----|
| 2.1.1. Doğal organik maddelerin sınıflandırılması..... | 5 |
| 2.1.2. Humik asit model yapısının şeması..... | 6 |
| 2.1.3 Fülvik asitlerin Buffle Model yapısı..... | 7 |
| 2.1.4 ÇOK'a bağlı yüzey suyunda DOM'un fraksiyonu..... | 8 |
| 2.1.5 RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı..... | 12 |
| 2.1.6 Hümik maddelerin kimyasal özellikleri..... | 15 |
| 2.1.7 LCD-OCD sistemi..... | 22 |
| 2.1.8 LCD-OCD'den elde edilen pikler ve bileşenler..... | 23 |
| 2.1.9 Gaz kromatografisinin şematik diyagramı..... | 26 |
| 2.1.10 ÇOK değişim mekanizması..... | 29 |
| 2.2.1 Hümik maddelerin klorla reaksiyonu..... | 38 |
| 2.3.1 Rezorsinol ve fulvik asit ile haloform reaksiyonu..... | 49 |
| 2.4.1 Temas açısı ölçümü..... | 64 |
| 2.4.2 Membran kesitlerinin şematik gösterimi..... | 65 |
| 2.4.3 Membran akımlarının şematik gösterimi..... | 67 |
| 2.4.4 Organik membranların kimyasal yapıları..... | 72 |
| 2.4.5 Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri..... | 75 |
| 2.4.6 Hollow fiber modüllerin işletim modları..... | 73 |
| 2.4.7 Hollow fiber bir modülün ara kesiti..... | 75 |
| 2.4.8 Spiral sarım bir membran | 77 |
| 2.4.10 Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki..... | 79 |
| 2.4.11 Basınç tahrikiyle yapılan membran prosesinin şematik gösterimi..... | 85 |
| 2.4.12 ED akım şematiği..... | 86 |
| 2.4.13 Klasik ve çapraz akış filtrasyonunda akı azalması..... | 87 |
| 2.4.14 Membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler..... | 88 |
| 2.4.15 Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri | 89 |
| 2.4.16 Membran yüzeyinde konsantrasyon profili | 91 |
| 2.4.17 Akı azalmasının şematik gösterimi | 89 |
| 2.4.18 Tıkanmış membranın kimyasal temizlenmesinin şematik gösterimi. | 94 |
| 3.1 UF akım şeması..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| 3.2 UF membran düzeneği | 99 |
| 3.3 Deneylerde kullanılan membran disk | 100 |
| 3.4 UV/Vis spektrofotometre | 103 |
| 4.2.1 Terkos ham suyunun farklı dönemlerde moleküler ağırlık boyutuna göre ÇOK konsantrasyonu dağılımı | 106 |
| 4.2.2 Büyükçekmece ham suyunun farklı dönemlerde moleküler ağırlık boyutuna göre ÇOK konsantrasyonu dağılımı..... | 107 |
| 4.2.3 Ömerli ham suyunun farklı dönemlerde moleküler ağırlık boyutuna göre ÇOK konsantrasyonu dağılımı..... | 108 |
| 4.2.4 İçme suyu arıtma tesislerinde organik maddelerin moleküler ağırlık dağılımı..... | 109 |
| 4.2.5 Ham sulardaki organik maddelerin UV ₂₇₂ parametresi açısından moleküler ağırlık dağılımı | 110 |
| 4.3.1 Terkos ham suyun 3 - 1 kDa fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi | 110 |
| 4.3.2 Büyükçekmece ham suyun >30 kDa fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi | 111 |
| 4.3.3 Ömerli ham suyun 10 - 5 kDa fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi | 111 |
| 4.3.4 İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi..... | 113 |
| 4.4.1 Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların farklı dönemlerdeki THM konsantrasyonları..... | 114 |
| 4.4.2 Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların farklı dönemlerdeki HAA konsantrasyonları..... | 115 |
| 4.4.3 Terkos ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki THM tür konsantrasyonları..... | 118 |
| 4.4.4 B.çekmece ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki THM tür konsantrasyonları..... | 119 |
| 4.4.5 Ömerli ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki THM tür konsantrasyonları..... | 120 |
| 4.4.6 Terkos ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki HAA tür konsantrasyonları..... | 121 |
| 4.4.7 B.çekmece ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki HAA tür konsantrasyonları..... | 122 |
| 4.4.8 Ömerli ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki HAA tür konsantrasyonları..... | 123 |
| 4.4.9 Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların THM konsantrasyonu..... | 124 |
| 4.4.10 Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların HAA konsantrasyonu..... | 124 |
| 4.4.11 Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların STHM konsantrasyonu..... | 125 |
| 4.4.12 Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların SHAA konsantrasyonu..... | 126 |
| 4.5.1 İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun THM konsantrasyonu ile ΔUV ₂₇₂ arasındaki ilişki | 127 |
| 4.5.2 İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun <1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için THM konsantrasyonu ile ΔUV ₂₇₂ arasındaki ilişki | 127 |
| 4.5.3. İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun HAA konsantrasyonu ile ΔUV ₂₇₂ arasındaki ilişki | 128 |
| 4.5.2. İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için HAA konsantrasyonu ile ΔUV ₂₇₂ arasındaki ilişki | 129 |

ÖZET

İÇME SULARINDAKİ DOĞAL ORGANİK MADDELERİN FİZİKSEL KARAKTERİZASYONU

İçme suyu arıtımında kullanılan dezenfeksiyon yöntemlerinden en yaygın olanı klorlama olarak bilinmektedir. İçme suyunda klorlama işlemi süresince, klor doğal organik maddelerle (DOM) reaksiyona girerek trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi insan sağlığına zararlı olduğu belirtilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) meydana getirir.

Bu çalışmanın amacı, İstanbul'un içme ve kullanma suyu ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan, Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli göl suları, ham su numunelerinin farklı DOM kaynağı olarak seçilmiş olup 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa UF membranları kullanılarak THM ve HAA'ların oluşmasına yol açan doğal organik maddelerin fraksiyonu araştırılmıştır. 254 nm'de SUVA₂₅₄ değeri ham suyun içerisindeki hümik madde içeriğini göstermektedir. UV₂₅₄ absorpsiyonunun ÇOK konsantrasyonuna oranlanması ile hesaplanan SUVA₂₅₄ değeri, Terkos, B.çekmece ve Ömerli suyu için sırasıyla 2,44-1,92-2,40 L/mg*m olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ham sulardan B.çekmece suyu hidrofilik karakterli ve düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlar içerirken, Terkos ve Ömerlisuları, B.çekmece suyuna nispeten daha fazla aromatik bileşen içermektedir. Bundan dolayı da her 3 su kaynağı için > 1 kDa fraksiyonların içerisindeki zayıf aromatik yapıların varlığından dolayı, ΔUV parametresi 272 nm de pik vermemiştir.

Her 3 su kaynağı için 1 kDa'nın altında kalan organik maddelerin yaklaşık % THMOP ve HAAOP değerleri karşılaştırıldığında Terkos suyunun en düşük çıkmıştır. Bu sonuç UV₂₅₄ 0,109 cm⁻¹ ve SUVA₂₅₄ 2,44 L/mg*m değerlerine paraleldir (Tablo 4.1). Çünkü Terkos suyu diğer 2 sudan daha fazla aromatik bileşik içermektedir. B.çekmece de ise yaklaşık % THMOP ve HAAOP değerleri en yüksek çıkmıştır. Bu su için UV₂₅₄ 0,077 cm⁻¹ ve SUVA₂₅₄ 1,92 L/mg*m değerlerine sahip olduğu için en az aromatik bileşik içermektedir. Ömerli de ise SUVA₂₅₄ 2,40 L/mg*m ve Terkos suyu ile neredeyse aynıdır. Ancak % THMOP ve HAAOP değerleri Terkos suyundan daha yüksektir. Çünkü UV₂₅₄ 0,086 cm⁻¹ ve ÇOK 3,61 mg/L olduğundan dolayı daha az aromatik bileşik içermektedir (Tablo 4.1). Literatür kaynaklarında bizim sonuçlarımızdan farklı olarak genellikle THM bileşiklerini aromatik bileşikler ve HAA bileşiklerini ise hidrofilik bileşiklerin oluşturduğu belirtilmektedir.

Küçük boyutlu DOM bileşikleri (< 1 kDa), daha fazla THMOP ve HAAOP oluşturmuştur. DOM bileşiklerinin fraksiyonlarına ayrılmış STHM ve SHAA toplam değerleri, ham suyun STHM ve SHAA değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Çünkü DOM bileşikleri fraksiyonlarına ayrıldığında, klor ile temas yüzeyleri artmaktadır. Bundan dolayı da daha fazla STHM ve SHAA oluşmuştur.

Anahtar Kelimeler: Ultrafiltrasyon, Doğal organik madde, THM, HAA, dezenfeksiyon yan ürünler

SUMMARY

PHYSICAL CHARACTERIZATION OF NATURAL ORGANIC MATTER IN DRINKING WATER

The most common disinfection method used for the drinking water treatment, is the chlorination. During chlorination of drinking water, chlorine reacts with natural organic matter (NOM) and the disinfection by-products (DBP) such as trihalometan (THM) and haloasetik acid (HAA) form.

The purpose of this study, Terkos, Buyukcekmece and Omerli lake waters that meets a large part of Istanbul's drinking water need, have been selected as a source of raw water samples of different NOM and natural organic matter fraction led to the formation of THMs and HAAs were investigated to be using 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa UF membranes. $SUVA_{254}$ value at 254 nm in the raw water shows the contents of humic substances. $SUVA_{254}$ value is calculated by proportion of UV_{254} absorbance of DOC concentration and Terkos, B.çekmece and for Omerli waters were determined 2,44-1,92-2,40 L / mg * m, respectively. B.çekmece water within raw waters used in the study include hydrophilic character and low molecular weight fractions, Omerli and Terkos waters, contains relatively more aromatic components than B.çekmece water. Therefore, for the every 3 source waters because of presence of weak aromatic structures in > 1 kDa fractions, ΔUV parameter did not peak at 272 nm.

To be compared of organic material under of 1 kDa for every 3 water source approximately % HAAOP and THMOP values were the lowest Terkos water. The result is similar with UV_{254} 0,109 cm^{-1} and $SUVA_{254}$ 2,44 L/mg*m values(Tablo 4.1). Because Terkos water contains more the aromatic compound than other 2 water. B.çekmece water was the highest approximately % HAAOP and THMOP values. The water contains the lowest aromatic compound for UV_{254} 0,077 cm^{-1} and $SUVA_{254}$ 1,92 L/mg*m values. Ömerli is also $SUVA_{254}$ 2,40 L/mg*m and is almost same with Terkos water. However approximately % THMOP and HAAOP values is higher than Terkos water. Because it has UV_{254} 0,086 cm^{-1} and ÇOK 3,61 mg/L , because it is less aromatic compound contains(Tablo 4.1). Unlike our results from the literature sources mentioned, THM compounds are usually formed by aromatic compounds and HAA compounds are be basis of hydrophilic compounds.

Small-sized NOM compounds (<1 kDa) were consisted of more THMOP and HAAOP. The STHM and SHAA total value separated into the fractions of NOM compounds was higher than in raw water. Because NOM compound fractions separated from its compounds, the its contact surfaces increases with chlorine. Therefore, STHM and SHAA were more formed.

Key Words: Ultrafiltration, THM, HAA, Natural Organic Matter, Disinfection by-Products (DBP)

1. GİRİŞ

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

DYÜ bileşiklerinin sağlık risklerinden dolayı, son yıllarda özellikle gelişmiş ülkelerde bu bileşiklerin kontrolüne yönelik çalışmalar yürütülmeye başlanmıştır. İçme suyu yönetmeliklerindeki THM limit değeri Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'de 80 µg/l, Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde 100 µg/l ve Ülkemizde ise 150 µg/l olarak yerini almıştır. Ancak Ülkemizdeki 150 µg/l THM limit değeri 2012 den itibaren 100 µg/l AB limit değerine indirilecektir (İTASY, 2005). Daha da sıkılaştırılmakta olan içme suyu DYÜ mevzuatlarının baskısıyla, DOM giderimi ve DYÜ azaltılması konusundaki araştırma çalışmaları son yıllarda hızlandırılmıştır. Global tüm bu etkin çalışmalara rağmen çoğu içme suyu arıtma tesislerinde çıkış suyu DYÜ mevzuatlarına uyum sorunu devam etmektedir. Ülkemizde de yeni uygulamaya konulan DYÜ mevzuatlarıyla su arıtma tesislerimiz benzer problemlerle karşı karşıya kalabilecektir. Dolayısıyla, ham içme suyu kaynaklarındaki çeşitli DOM türlerini etkin ve fizibil olarak giderecek ve dezenfeksiyon sonucu oluşan DYÜ'leri en aza indirecek yeni arıtma teknolojilerinin araştırılmasına ihtiyaç vardır.

1.1 Tezin İçeriği ve Amacı

İçme suyu kaynaklarının kirlenmesine sebep olan ve insan sağlığı açısından risk taşıyan en önemli unsurlardan birisi organik maddelerdir. Doğal organik maddeler (DOM), makro-moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar, ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır. DOM alg gibi bitkisel maddenin ayrışmasından meydana gelen hidrofobik ve hidrofilik maddelerden oluşur.

Sudaki alg türlerine ve havzadaki bitki türüne bağlı olarak hidrofobik ve hidrofilik maddelerin dağılımı farklıdır. Sulardaki DOM'un varlığı içme suyu arıtma işlemlerinde birçok probleme neden olur. Örneğin, DOM'lar koagülant ve oksidant ihtiyacını artırır, filtre ömrünü kısaltırlar, suya renk verirler ve şebeke sistemlerinde bakterilerin tekrar büyümesine yardımcı olurlar. İçme suyu arıtımında kullanılan dezenfeksiyon yöntemlerinden en yaygın olanı klorlama olarak bilinmektedir. İçme suyunda klorlama işlemi süresince, klor doğal organik maddelerle (DOM) reaksiyona girerek trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi insan sağlığına zararlı olduğu belirtilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) meydana getirir. DOM'ların klor gibi oksidantlar/dezenfektanlar ile reaksiyonu sonucu mutajenik ve kanserojenik olarak şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturması halk sağlığı açısından önemli bir husustur. Ayrıca DOM karakteristiği dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu etkiler.

Bu çalışmanın amacı, İstanbul'un içme ve kullanma suyu ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan, Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli göl suları, ham su numunelerinin farklı DOM kaynağı olarak seçilmiş olup 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa UF membranları kullanılarak THM ve HAA'ların oluşmasına yol açan doğal organik maddelerin fiziksel fraksiyonlaması araştırılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Doğal Organik Madde (DOM)

2.1.1 DOM'un kaynağı

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(DOM) farklı büyüklükte ve farklı fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerin karışımından meydana gelmektedir (Teksoy, 2006).

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 taşınımları üzerindeki etkileri, çökelme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar DOM'lar tarafından kontrol edilir. DOM'lar, yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, 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), radyonükleoitlerin (örn., plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını artırır. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar, yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir. Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Harman, 2006).

Doğal sularda bulunan organik maddeler üç ana kaynaktan doğmaktadır(Özden, 2002).

- 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.

2.1.2 DOM'un sınıflandırılması

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 ve Croue, 2003 yılında bu sınıflandırmayı Şekil 2.1.1 de gösterildiği gibi yapmıştır. DOM'un kompozisyonu ve fizikokimyasal karakteri hem zamansal hem de yersel açıdan çok çeşitlilik gösterebilir. DOM'un doğal sularda en çok bulunan bileşeni 0,45 µm filtreden geçen çözünmüş ve kolloidal kısmıdır yani çözünmüş organik madde (ÇOM) dir (Gaffney ve diğ., 1996).

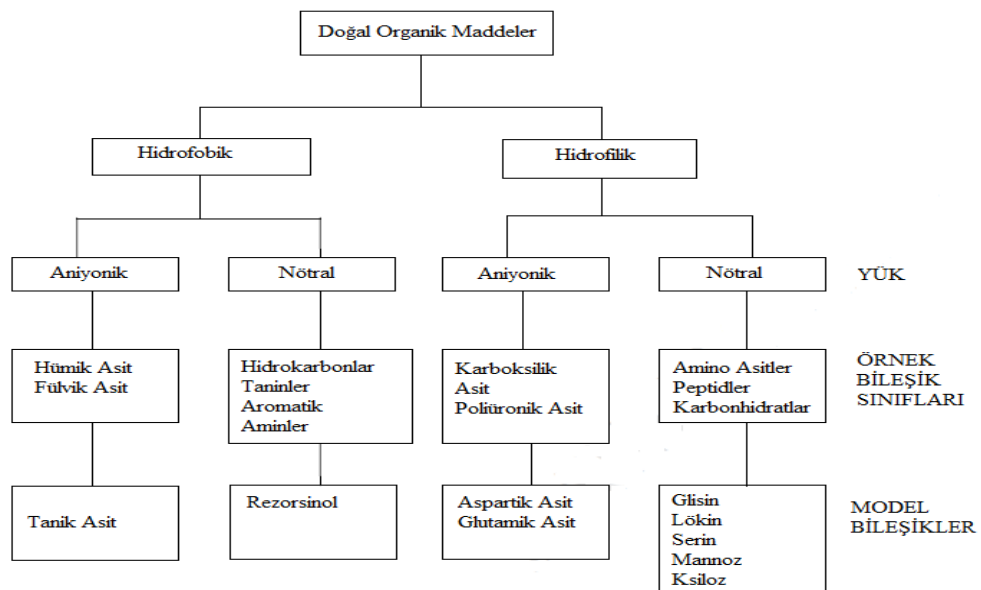
DOM'lar kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olduğu için, sınıflandırılmasında çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve kullanılmıştır. Yaklaşımların birinde, DOM hümik fraksiyon ve hümik olmayan fraksiyon olarak ikiye ayrılmıştır. Hümik fraksiyon daha hidrofobiktir ve fenolik ve karboksilik bileşikler içeren fulvik asit ve hümik asitten oluşmaktadır. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofiliktir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, amino asitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak iyi belirlenmiş bileşikler içerir. 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.

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, fenolik ve aromatik içerikleri az olan alg ve syanobakteri 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 (Harman, 2006).



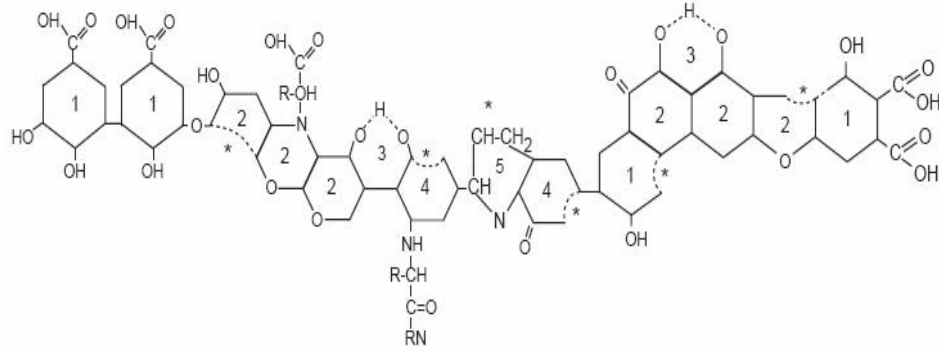
Şekil 2.1.1: Doğal organik maddelerin Sınıflandırılması(Leenheer ve Croue, 2003)

Su ortamındaki DOM'lar boyutlarına göre de sınıflandırılabilir. Partiküler kısım toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık %10-20'si, çözülmüş fraksiyon (ÇOM) ise, TOK'un kalan %80-90'ıdır (Gaffney vd., 1996). Doğal sularda ise, bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz. Çözülmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi kolloidal fraksiyondur. Kolloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hüresel salgılardan oluşur ve minerallere bağlı olarak bulunabilir (Aiken ve Cotsaris, 1995).

2.1.2.1 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 2.1.1'de humik ve fülvik asitlerdeki temel elementler gösterilmektedir(Harman,2006).



Şekil 2.1.2: Humik asit model yapısının şeması(Zularisam ve ark, 2007)

Hümik asitler, Şekil 2.1.2 '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 oluşmaktadır(Ateşli, 2006)

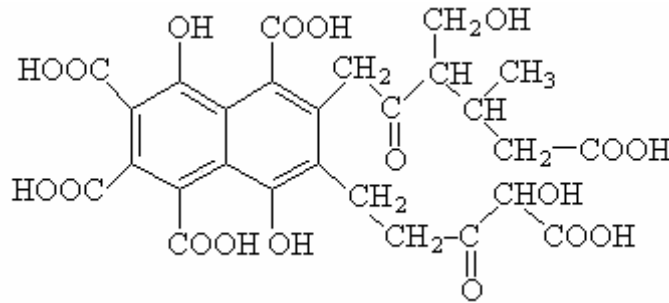
Çizelge 2.1.1: Humik ve Fülvik asitlerdeki temel elementler (Aydın, 1999).

| Element | Humik Asit %100 Kuru Ağırlık | Fülvik Asit %100 Kuru Ağırlık |
|---------|------------------------------|-------------------------------|
| C | 50-60 | 40-50 |
| H | 4-6 | 4-6 |
| O | 30-35 | 44-50 |
| N | 2-6 | <1-3 |
| S | 0-2 | 0-2 |

Düşük moleküler ağırlığa sahip olan fülvik asitler, yüksek moleküler ağırlığa sahip humik 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) humik 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, humik asitlerdeki oksijen moleküllerinin büyük bir bölümü çekirdeğin yapısal bileşiminde bulunmaktadır.

Fülvik asitlerin kuramsal model yapısı (Buffle Modeli) Şekil 2.1.3'de gösterilmektedir (Ateşli, 2006)



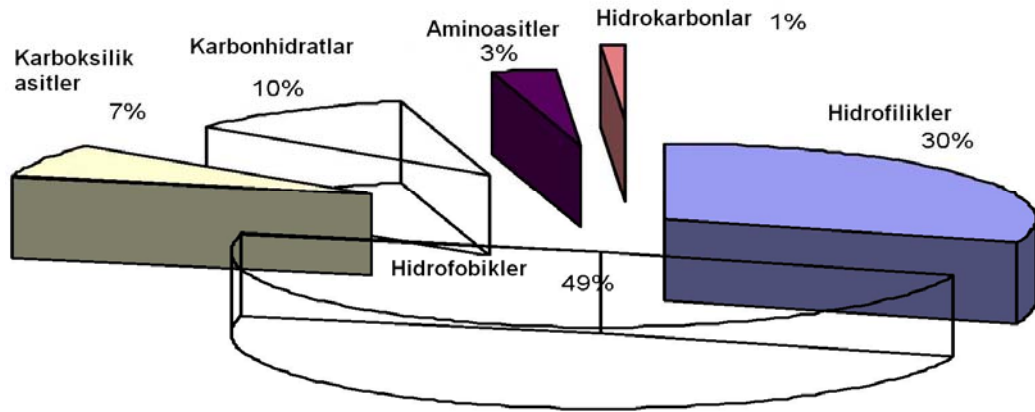
Şekil 2.1.3: Fülvik Asitlerin Buffle Model Yapısı

2.1.2.2 Hümik maddeler

Geçmişte yapılan çalışmalarda, akuatik hümik maddelerin baskın yapılarının esas olarak aromatik olduğunun kabul edilmesine rağmen, son zamanlarda yapılan ¹³C-NMR çalışmaları, fark edilir miktarda alifatik yapıların da mevcut olduğunu göstermiştir (Harman, 2006).

Aromatik bileşenler tek halkalı yapılardır ve halka üzerinde 3. ve 5. konumlardaki hidrojenler diğer gruplarla yer değiştirebilir; böylelikle makromolekülün genişlemesi için gerekli bağlar kurulabilir (Hayes vd., 1989). Bu yer değiştiren gruplar: metoksi

grupları, eterler ve/veya hidroksil gruplarıdır. Halkanın 1. konumu üzerindeki grup karboksil grubu, aldehit veya keton grubu, bir fenilpropan yapısı veya fenilpropan birimlerinden oluşan bir yapı olabilir. Bu tür yapıların kaynağının lignin olduğu düşünülmektedir. Aromatik halkaya bağlı gruplar yan zincirler veya poli-aromatik yapılar arasında köprüler şeklinde bulunabilir. Bu yapılar doymamıştır ve genelde bazı polar fonksiyonel grupları içerirler. Aromatik yapılar aromatik eterlerle, alifatik aromatik eterlerle ve alifatik hidrokarbonlarla bağlanırlar (Hayes vd., 1989). Yağ asiti ve uzun zincirli hidrokarbon yapıları gibi grupların olması, hümik maddelerin hidrofobik özelliğine katkıda bulunur. Hümik maddeler başlıca oksijen ve azot içeren gruplarla çapraz bağlı alkil/aromatik iskeletlerden oluşur. Bu yapılarıdaki temel fonksiyonel gruplar: karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil, metil, keton ve kinon (Harman, 2006). Bu polar fonksiyonel grupların mevcut olması hümiklerin sudaki çözünürlüklerini sağlar (Gaffney vd., 1996). GC/MS kullanılarak yapılan detaylı bir çalışmada (metillenmiş permanganat oksidasyonu ile) akuatik hümik ve fulvik asitlerin yapılarında benzen karboksilik asitlerin metil esterleri, furan karboksilik asitler, alifatik bir, iki ve üç bazlı asitler, ve karboksifenil (glioksilik) asitler bulunmuştur (Liao vd., 1982). Fourier transform solüsyon ¹H-NMR spektrometre kullanılarak birçok su örneklerinde yapılan bir çalışmada hümiklerin düşük moleküler ağırlıkta bileşenleri olarak, suksinat, asetat, metanol, format, laktat ve bazı aril metoksiller tespit edilmiştir (Harman, 2006). Şekil 2.1.4'de ÇOK'a bağlı yüzey suyunda DOM'un fraksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.1.4: ÇOK'a bağlı yüzey suyunda DOM'un fraksiyonu(Harman, 2006).

Genellikle hümik asitler, fulvik asitlerden daha fazla hidrojen, karbon, azot, sülfür ve daha az oksijen içerir. Hüminler ise hümik asitlere benzer özellikler gösterir. Ancak hüminler hümik asitlerden farklı olarak daha büyüktürler ve metallerle ve killerle daha güçlü bağlanırlar, bu da onları suda çok az çözünür kılar. Akuatik hümik maddelerin önemli yönlerinden biri, poliprotik asitler olmaları ve yapısal özelliklerinin

birçoğunun fenolik ve karboksilik gruplar tarafından belirlenmesidir. pH 5-8 aralığındaki birçok doğal suda fulvik ve hümik asitler organik polianyon formunda bulunurlar. Genel elektriksel yükleri pH'a bağlıdır. pH arttıkça karboksilik ve fenolik fonksiyonel grupların iyonlaşmasından dolayı net negatif yük artar (Malcolm, 1985).

Hümik maddeler polianyonlar olarak genel su kalitesini şu mekanizmalarla etkileyebilir: anyon-kasyon dengesi, alkalinite, kasyon değiştirme reaksiyonları ve metal kompleksleşmesi. Hümik maddeler ve daha düşük molekül ağırlıklı organik asitler doğal suların pH'ında etkili olabilirler(Harman, 2006).

Sulardaki çoğu hümik maddelerin boyutunun koloidal aralıkta olduğu varsayılmaktadır. Hümik maddelerin halkalı, uzun zincirli ve elektriksel yüklerin tanecikler üzerinde farklı biçimde dağıldığı üç boyutlu dallanmış makro moleküllerden meydana geldiği düşünülmektedir. İyonlaşabilen asidik gruplardan dolayı oluşan yüklü bölgeler karşılıklı itme oluşturur ve moleküllerin maksimum genişlemesine neden olur. Akuatik fulvik asitlerin tahmini moleküler ağırlığı 1000 dalton civarındadır ve sulu film tabakasının yarı çapı 15 Å'dan küçüktür (5-14 Å aralığında değişir). Akuatik hümik asitlerin moleküler ağırlığı ise biraz daha büyüktür ve yaklaşık 3000'dir (sulu film tabakasının yarı çapı 10-20 Å). Bununla birlikte, bazı hümik asitlerin agregasyonu sonucu oluşmuş koloidal organik maddelerin moleküler boyutları 20 ile 500 Å arasındadır. Hümik maddelerin boyutları ve konformasyonu (moleküllerin biçimleri ve değişmelerin sebep olduğu izomerleşme), suyun kimyasına (pH, iyonik şiddet, divalent katyonların bulunması), hümik maddenin kimyasal kompozisyonuna (fonksiyonel gruplar üzerindeki yüzeysel yükler), molekül içinde ve moleküller arası hidrojen bağlarına ve hümik maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır(Harman, 2006).

2.1.2.3 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).

2.1.2.4 Diğer DOM fraksiyonları

Protein yapısındaki maddeler ve karbonhidratların da DOM'ların yapısında olduğu düşünülmektedir. Piroliz -GC-MS ile yapılan çalışmalarda toprakta ve su kökenli DOM'da karbonhidratların, protein yapısındaki maddelerin ve N-asetilamin şekerlerinin varlığı tespit edilmiştir. 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 bir çoğu 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 vd., 1989). Polisakkaritler, göl ortamındaki çözünmüş şekerlerin hemen hemen hepsini oluşturduğu tespit edilmiştir. Karbonhidrat bağlı hümik fraksiyonunun çok az olduğu bulunmuştur (Sweet ve Perdue, 1982).

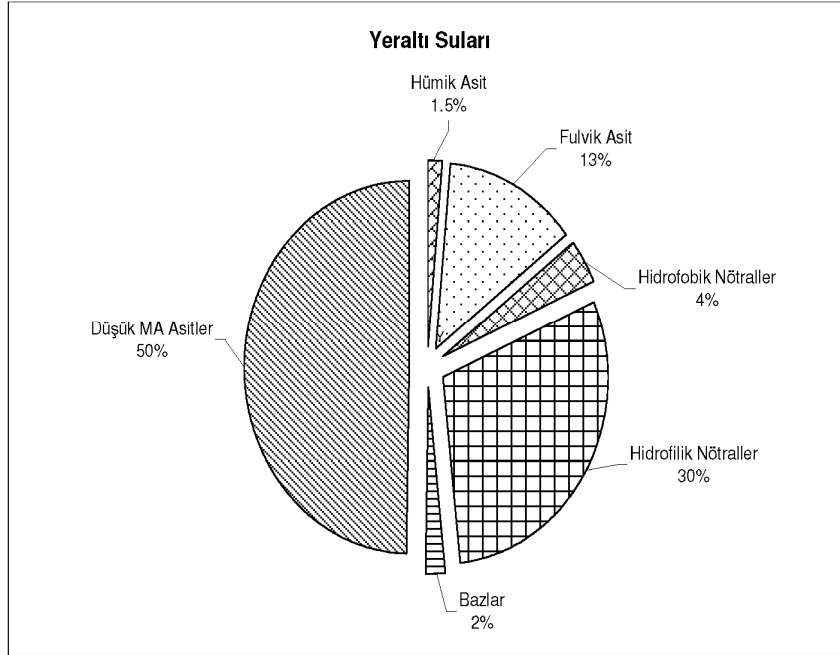
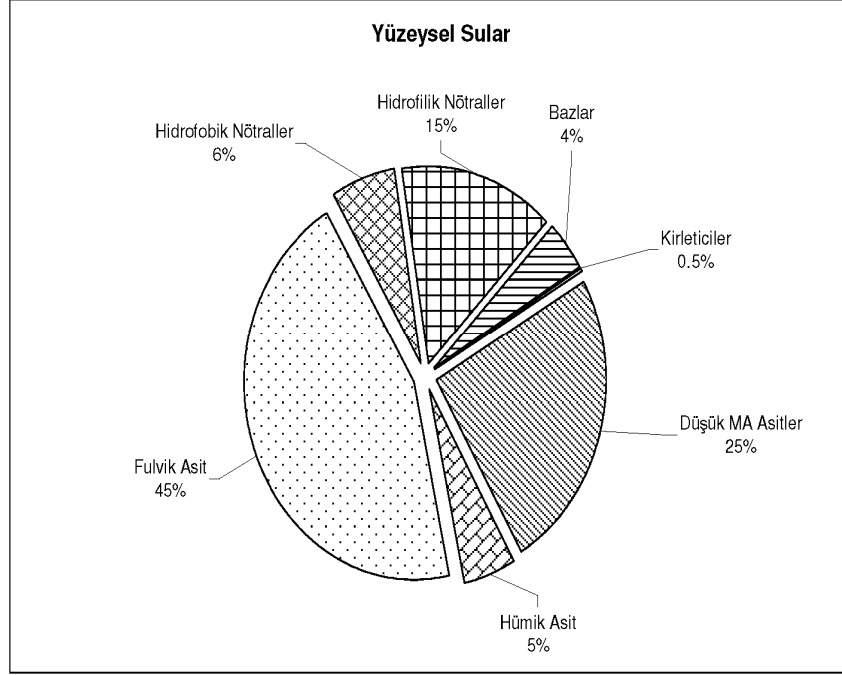
Algojenik madde hem direkt alg hücrelerinden hem de hücreler tarafından salgılanan hücre dışı organik maddeden (HDOM) oluşur. Algojenik HDOM'lerin polar, çoğunlukla alifatik (çok az yada hiç aromatik bileşen bulundurmaz) ve polisakkaridik karakterli olduğu düşünülmektedir. Glikoller, glikozlar, deoksiglikozlar, 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 daltondan azdır. HDOM'lerin klor ile reaksiyonu sonucu DYÜ oluşturduğu ispatlanmıştır (Karimi ve Singer, 1991; Wardlaw vd., 1991).

2.1.2.5 Doğal sulardaki DOM içerikleri ve miktarları

Sucul ekosisteminin büyük çoğunluğu, 0,5 ile 50 mg C/L arasında ÇOK konsantrasyonuna sahiptir (Mulholland, 1990). Genelde ÇOK içeriği 3-6 mg/L olan renksiz tatlı su kaynaklarında, ÇOK'un %40-50 fulvik asitlerden ve %4-10 hümik asitlerden oluştuğu bulunmuştur (Malcolm, 1991). Organik maddelerce zengin ve

renkli doğal sularda (Kanada, İskandinavya ve Kuzey Rusya gibi) ÇOK konsantrasyonunun artmasıyla hümik maddelerin yüzdesi de artar ve hümikler ÇOK'un %60-80'ini oluşturur (Malcolm 1991). ABD'de yapılan bir çalışmada birçok doğal su test edilmiş, ve hümik ve hümik olmayan fraksiyonların ÇOK'un sırasıyla %16-56 ve %44-84'ünü oluşturduğu tespit edilmiştir. Diğer birçok çalışmalarda, farklı sular için ÇOK konsantrasyonlarındaki hümik madde oranları şöyle bulunmuştur: %38-62 (Amy vd., 1990), %23-58 (Aiken vd., 1992), %65 (Malcolm ve MacCarthy, 1992), %19-42 (Aiken ve Leenheer, 1993), %77 (Croue vd., 1996), %43-53 (Korshin vd., 1997a), ve %23 (Huang ve Yeh, 1999), (Harman, 2006).

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 değerlerin %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 (1985a) göre bir nehir suyundaki ÇOK ortalama olarak %50'ye kadar hümiklerden ve %30'a kadar hidrofilik asitlerden oluşmaktadır. Kalan kısım, karbonhidratlar (%10), amino asitler(%3), yağ asitleri (%7) ve hidrokarbonlardır (<%1)(Harman, 2006). Şekil 2.1.5'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 (Leenheer,1996). Bazılar amino asitler, amino şekerler, peptitler ve proteinlerden oluşabilir (Aiken ve Leenheer, 1993).



Şekil 2.1.5: ABD'deki yaklaşık 100 yüzeysel suyu ve 25 yeraltı suyu numunelerinden RAK metodu kullanılarak elde edilen DOM fraksiyonlarında ÇOK'un ortalama dağılımı (Malcolm, 1991).

2.1.3 DOM'un karakterizasyonu ve özellikleri

Organik madde terimi başlangıçta canlı organizmalardan kaynaklanan bileşiklerini 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 (Özden, 2002).

Humik maddelerin sudaki stabilitelerini, bünyelerindeki fonksiyonel grupların miktarı etkilemektedir. Humik ve fülvik asitlerin güçlü hidrofobik fonksiyonlarının renk problemine yol açtığı bilinmektedir. Çizelge 2.1.2'de hidrofobik ve hidrofilik doğal organik maddelerin kimyasal grupları verilmiştir. Genelde koagülant maddelerin hidrofobik maddeleri destabilize etmekte ve aynı zamanda hidrofilik maddelere göre yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerini gidermede düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha etkili olduğu bilinmektedir (Özden, 2002).

Çizelge 2.1.2 : Doğal organik maddelerin kimyasal grupları (Aydın, 1999).

| Kimyasal Grup | |
|--------------------------|--|
| <i>Hidrofobik</i> | |
| Kuvvetli asit | Humik ve fülvik asitler, yüksek molekül ağırlıklı alkoller, monokarboksilik ve dikarboksilik asitler, aromatik asitler |
| Zayıf Asit | Fenoller, taninler, ara ürün yüksek molekül ağırlıklı alkoller ile monokarboksilik ve dikarboksilik asitler |
| Bazlar | Proteinler, aromatik aminler, yüksek molekül ağırlıklı alkil aminler |
| Nötraller | Hidrokarbonlar, aldehitler, yüksek molekül ağırlıklı metil karbonlar ve alkil alkoller, eterler, furanlar |
| <i>Hidrofilik</i> | |
| 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 alkoller 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 çözünmüş demiri bağlamaktadır. Biyolojik

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).

2.1.3.3 DOM'un moleküler ağırlığı ve boyutu

Organik bileşikler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırmak mümkündür. Organik bileşiklerin özelliklerinin tanınması, onların analiz metotlarının ve arıtma yöntemlerinin geliştirilmesine de yardımcı olmaktadır.

Moleküler boyut: Organik bileşiklerin moleküler boyutu geniş bir aralıkta değişmektedir. Kloroform gibi basit bileşikler için $< 1 \mu\text{m}$ iken; kompleks hümik asit bileşikler için $1 \mu\text{m}$ 'dir.

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.

Uçuculuk: Organik maddelerin uçuculuğu kaynama noktası veya buhar basıncıyla ifade edilmektedir. Yüksek uçuculuğa sahip organik bileşiklere örnek olarak vinil klorür (kaynama noktası $13,6 \text{ }^\circ\text{C}$) verilebilir.

Fiziksel özellikleri

Doğal Organik Madde (DOM)'ler, fiziksel olarak Çözünmüş Organik Maddeler (ÇOK), 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;

$$\text{ÇOK} < 0,22 \mu\text{m}$$

$$0,22 \mu\text{m} \leq \text{KOM} < 1,0 \mu\text{m}$$

$$\text{POM} \geq 1,0 \mu\text{m} \quad \text{şeklindedir.}$$

Sulardaki organik karbonun % 90'ı 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, 1998).

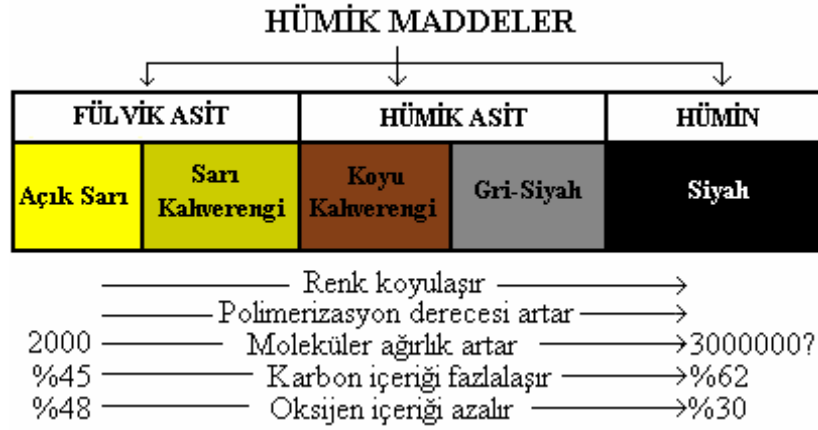
Kimyasal özellikleri

DOM genellikle karboksil, hidroksil, amin ve karbonil gruplarını içeren aromatik halkalara bağlı alifatik zincirlerden oluşur. Genellikle, ağırlığının %50-60'ı C atomlarından oluşurken, organik yapısında H, O, N, P ve S bulunur. Humik olmayan maddeler, küçük boyutları dolayısıyla hidrofilik olan polisakkarit, protein ve lignin

türevleridir. Humik maddeler ise, toplam organik karbonun %50-80 gibi büyük bir bölümünü oluşturan, hidrofobik ve bozunmaya karşı dirençli maddelerdir.

Hümin, humik maddelerin çözünmeyen ve alkali çözeltiyle ekstraksiyonu sonucunda DOM'un kalan katı fazıdır. Hümik ve fulvik asitler ise çözünebilir ve birbirlerinden asidik çözeltideki çözünürlüklerine göre ayrılırlar. Fulvik asitler, düşük pH'larda çözünürken; hümik asitler, büyük moleküler ağırlıklarına karşın düşük karboksilik asit içerikleri nedeniyle düşük pH'larda çözünemezler. Fulvik asitlerin hümik asitlere ağırlık oranı 3:1'den fazladır. Dolayısıyla DOM'un önemli bir kısmını fulvik asitler ve hümik asitler oluşturmaktadır (Gerwe, 2003).

Hümik maddeler kendi içlerinde çözünürlüklerine göre hümin, humik asit ve fulvik asit olarak üçe ayrılır. Şekil 2.1.6'da hümik maddelerin kimyasal özellikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.1.6 : Hümik Maddelerin Kimyasal Özellikleri

2.1.3.4 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(Özden, 2002).

- 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 ayrışarak 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 bileşikler 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.

2.1.4 DOM karakterizasyon yöntemleri

2.1.4.1 Çözünmüş organik karbon (ÇOK)

Doğal su kaynaklarında organik karbon ölçümü, kirliliğin izlenmesinde, ekolojik çalışmalarda hızlı ve basit bir yöntemdir. Organik ve inorganik ölçümleri karbon çevrimi ve doğal su gövdelerinde üretim hakkında sayısal bilgi verir. Halk sağlığı çalışmalarında, organik karbon ölçümleri, içme suyu kaynaklarında potansiyel toksik organik maddelerin ve TOK azalmasının izlenmesinde kesin olmayan bir değerlendirme sağlar. Fakat azalmanın biyodegradasyon, biyokimyasal ve kimyasal reaksiyonlarla olup olmadığı ayırt edilmez. Ayrıca TOK ölçümleri çıkış suyunda THMP ile organik madde arasındaki ilişkinin gözlemlenmesini sağlar. Düşük TOK değerlerinde, kloroform oluşumunun TOK'nin lineer bir fonksiyonu ve aralarındaki katsayının 0.65 olduğu belirlenmiştir (Morrow ve Minear, 1987). Yüksek TOC konsantrasyonlarında ise, birim (mg) organik karbon başına, kloroform miktarı, reaksiyon süresi boyunca bakiye klor olmasına rağmen bu lineer ilişkinin oluşmadığı gözlemlenmiştir (Singer, 1989).

2.1.4.2 UV/VIS spektroskopi

Sulardaki DOM'lar organik karbon içeriği (çözünmüş organik karbon: ÇOK) ve UV absorbansı gibi basit ve spesifik olmayan parametrelerle tanımlanabilir. DOM çözeltilerinin 254-280 nm aralığında UV absorbansının ölçümü ile sulardaki aromatik bileşiklerin (doymamış çift bağların ve π - π elektron etkileşimlerin) miktarı genel absorbans değeri ile indirek olarak tespit edilir. ^{13}C -NMR 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 vd., 1985; Karanfil vd., 1996). Bununla birlikte, belirli dalga boyunda, absorbansın büyüklüğü çözeltide bulunan organik karbon miktarının bir fonksiyonudur. Dolayısıyla, sulardaki farklı DOM karakteristiklerini karşılaştırmak için, belirli bir dalga boyundaki UV absorbansı ÇOK konsantrasyonuna göre normalize edilir(bölünür). Elde edilen bu normalize değere absorptivite veya spesifik UV absorbansı(SUVA) denir.

$$\text{SUVA}=(\text{UV}/\text{ÇOK})\cdot 100$$

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

ÇOK: çözünmüş organik karbon konsantrasyonu (mg/L)

dönüşüm faktörü 100 kullanılarak SUVA'nın birimi ($\text{L}/\text{mg ÇOK. m}$) olur.

Sularda SUVA değerinin artması genellikle DOM'un daha fazla hümifikasyona uğradığı, daha aromatik ve hidrofobik olduğu anlamına gelir. Doğal sularda yüksek SUVA 254 nm değerleri (örneğin, $>4 \text{ L}/\text{mg-ÇOK.m}$) hümik ve fulvik asitlerdeki gibi nispeten yüksek hidrofobik içerikli, aromatik ve yüksek molekül ağırlıklı DOM'ların mevcut olduğunu gösterir (Edzwald ve Van Benschoten, 1990; White vd., 1997).

Suların DOM kompozisyonunu tanımlamak için kullanılan farklı parametreler arasında, DYÜ oluşumuyla hemen hemen en güçlü korelasyonlarla bağlantılı olan parametrenin 254-280 nm arasındaki UV absorbansı ve SUVA olduğu bildirilmektedir (Edzwald vd., 1985). Örneğin, SUVA_{254} ve $\text{TOX}/\text{ÇOK}$, ve SUVA_{254} ve kloroform/ÇOK arasında güçlü doğrusal korelasyonlar bulunmuştur (Reckhow vd.,1990). Benzer şekilde, farklı sulardan izole edilmiş hidrofobik asit fraksiyonlarının SUVA'sıyla ozon tüketimleri arasında iyi korelasyonlar gözlenmiştir (Westerhoff vd., 1999). Böyle iyi korelasyonların sebebi, aktifleşmiş aromatik yapıların (oksijen ve azot içeren fonksiyonel gruplara sahip: fenolikler ve aromatik aminler gibi), klor ve

diğer oksidantlar tarafından atak edilen ilk bölgeler olması olarak açıklanabilir(Reckhow vd., 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 (Montgomery, 1985). Ham sudaki toplam organik karbon (TOK) ve UVA (254 nm) 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 UVA ile organik maddeler arasında varolan ilişki lineer olmaktan uzaklaşmaktadır (Edzwald ve ark., 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 (Leenheer ve Croue, 2003). 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, çözünmüş organik maddedeki aromatik bileşikleri ifade eder ve verilen bir yerdeki çözünmüş organik karbonun kimyasal doğasının tahmininde kullanılabilir.

Su endüstrisi SUVA' yı dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) izlemek yerine eşdeğer bir parametre olarak inceler. Ancak düşük çözünmüş organik karbon içeren sulardaki yüksek nitrat içeriği bu ölçümde girişim yapabilir. Fulvik asit ve doğal su kütlelerinin SUVA' sınırn karşılaştırıldığı çalışmalarda, fulvik asidin SUVA' sınırn 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 ve 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 bağlantılar 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, UV absorbansı (UV_{254}) ve toplam organik karbon (TOK) parametreleri, USEPA tarafından anket amaçlı "Information Collection Rule (ICR)" çalışmasına eklenmiştir. Çok yakın bir süre önce de $SUVA_{254}$ USEPA tarafından alternatif uygulanabilir bir kriter olarak DYÜ mevzuatının 1. Aşamasına dahil edilmiştir. Bu mevzuata göre, eğer hem ham suyun hem de çıkış suyunun $SUVA_{254}$ değerleri 2' den düşük ise, mevzuatdaki sudan TOK giderme şartı gerekmemektedir (Harman, 2006).

2.1.4.3 XAD fraksiyonlama

Reçine Adsorpsiyon Kromatografisi (RAK) metoduyla elde edilen DOM fraksiyonları klor ile farklı reaktivitelere sahiptir(Reckhow vd., 1990; Andrews, 1993; Shukairy vd., 1994a). RAK metodu ile DOM, hidrofobik asitler (çoğunlukla hümik ve fulvik asitler), hidrofobik nötraller, hidrofobik bazlar, hidrofilik asitler, hidrofilik bazlar ve hidrofilik nötraller şeklinde fraksiyonlara ayrılır. Hidrofobik asit fraksiyonu daha sonra hümik ve fulvik asitler olarak iki ayrı fraksiyona ayrılabilir(Uyak,2006).

DOM'un kimyasal karakterizasyonu için (humik/hidrofobik ve humik olmayan/hidrofilik) en çok kullanılan iki reçine tipi Amberlite XAD-8 ve XAD-4 dür. Bu iki reçine, kullanımları ile ilgili bilinen avantajlarından dolayı seçilir. Dahası, daha hidrofobik fraksiyonlar, daha küçük yüzey alanı ve daha büyük gözenek boyutuna sahip olan XAD-8 reçinesi ile daha iyi adsorplanabilir. Diğer bir deyişle, XAD-4 daha büyük yüzey alanı ve daha küçük gözenek boyutuna sahiptir. Böylece XAD-4 daha

küçük moleküler ağırlık fraksiyonlarına sahip hidrofilik moleküller için daha etkilidir. Ayırım prosedürünün bu ilkesi pH<2'den daha düşük asidik özellikteki sular içindir. Böylece Amberlite XAD reçineleri üzerine adsorpsiyon oluşabilir. Adsorlamadan hemen sonra pH>11 yapmak için baz çözeltisi eklenerek seyreltilir, böylece fonksiyonel gruplar iyonize edilir ve desorpsiyon oluşur.

Thurman(1985) ve arkadaşları humik maddeler ile bu iki reçineyi başarıyla kullanmıştır. Dahası bu yaklaşım kullanılarak ÇOK'un beş fraksiyonu elde edilebilir:

- XAD-8'den humik ve fulvik asitleri içeren Hidrofobik asitler (HPOA)
- XAD-8'den Hidrofobik nötraller (HPON)
- XAD-4'den Transfilik nötraller (TPHN)
- XAD-4'den Transfilik asitler (TPHA)
- Her iki kolondan geçen Hidrofilik fraksiyon (HPF)

Hidrofobik asit ve transfilik asit fraksiyonları, çoğu su kaynaklarında ÇOK'un %50-90' nı oluşturmaktadır. Daima doğal sularda ÇOK'un %20-30'u XAD-8 ve XAD-4 reçineleri üzerinde adsorlanamamıştır. Reçine fraksiyonunun bir avantajı da ön konsantrasyon hazırlama basamağına gereksinim duymamasıdır. Diğer bir deyişle bu prosedürün dezavantajı, reçine ile organik maddenin tersinmez adsorpsiyonudur. Bu nedenle reçine temizlemesine dikkatli edilmelidir(Uyak,2006).

Test edilen suların çoğunluğunda hümik fraksiyonların, hümik olmayan fraksiyonlara göre daha çok THM ve HAA oluşturduğu bulunmuştur. Ancak bazı sularda bu iki fraksiyon benzer miktarlarda THM ve HAA oluşturmuştur. Hidrofilik asit ve nötral/baz fraksiyonları da THM ve HAA oluşturmuştur, ancak hümik fraksiyonlardan daha düşük seviyelerdedir. Hümik olmayan fraksiyonlarda daha fazla bromlanmış THM ve HAA oluşmuştur (Sinha vd., 1997).

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

2.1.4.4 UF MWCO karakterizasyonu

DYÜ oluşumunda DOM molekül boyutlarının rolünü incelemek için, DOM'un farklı moleküler ağırlıklı (MA) fraksiyonları ultrafiltrasyon (UF) ile elde edilir. UF

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

UF tekniği, farklı moleküler boyut dağılımında DOM fraksiyonu için çok ucuz ve uygun bir metoddür. 500, 1000, 3000, 10.000, 30.000 ve 100.000 Dalton gibi farklı moleküler ağırlıklı gözenek boyutlu (MWCO) UF membranları, DOM'un fraksiyonu için yaygın olarak kullanılır. Pek çok araştırmacı çeşitli çalışmalarda bu tekniği uygulanmıştır. Fulvik asit molekül ağırlığı nadiren 10 K (Daltons)'u geçmiştir. Fulvik asit fraksiyonunun çoğu, 5K ile 10 K arasında ya da 1 K'dan daha az olduğu belirlenmiştir. Ayrıca humik asit fraksiyonları 10 K'dan 300 K'ya değişen büyük moleküler ağırlığa sahiptir (Uyak, 2006).

Klorlama sonucu DYÜ oluşumunun DOM fraksiyonlarının MA'larına bağlı olduğu tespit edilmiştir (Sinha vd., 1997). Genellikle 5K'dan az (MA= <5000 dalton) MA fraksiyonlarının DYÜ oluşumlarında büyük paya sahip olduğu bu çalışma sonuçlarından yorumlanabilse de, genel itibariyle sonuçlar DYÜ oluşumu ve DOM MA'ları arasında tutarlı bir ilişki olmadığını göstermektedir. DYÜ ve DOM MA'ları arasında net ilintilerin bulunamaması, DYÜ oluşumunun DOM'ların MA'sından çok kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğunu desteklemektedir (Kaplan, 2005).

Amy vd. (1990, 1991) çeşitli doğal suları <0.5K ve <10K arasında MA fraksiyonlarına ayırmıştır. <0.5K ve 1-5K fraksiyonları en fazla THM oluşturmuştur.

Sinha vd. (1997) ham suları >1K ve <1K olmak üzere iki fraksiyona ayırmıştır. Genel olarak, test edilen tüm sularda, >1K fraksiyonu daha fazla THM ve HAA oluşturmasına rağmen <1K fraksiyonu da ciddi miktarlarda THM ve HAA oluşturmuştur. Bromun etkisi bakımından, UF fraksiyonlarında Br-/ÇOK oranı arttığında, bromlanmış DYÜ miktarı da artmıştır. Ayrıca, bu oran arttığında, düşük MA fraksiyonunda (<1K) büyük MA fraksiyonuna (>1K) göre daha fazla Bromlanmış THM ve HAA oluşmuştur (Sinha vd., 1997). Benzer şekilde, <1K MA fraksiyonu en hızlı klor talebi kinetiğine ve en fazla bromlanmış DYÜ formasyonuna sahip olmuştur (Shukairy vd., 1994a). Diğer taraftan başka bir çalışmada, >1K fraksiyonu <1K fraksiyonuna göre, daha hızlı klor tüketmiş ve daha fazla DYÜ oluşturmuştur (Kaplan, 2005). Bir su kaynağının 1-10K arasındaki hem hidrofobik hem de hidrofilik fraksiyonları (RAK ile elde edilen) en fazla THM ve HAA'ları oluşturmuştur (Teng ve

Veenstra, 1996). Yukarıda tartışılan ve DOM MA'ları ve DYÜ'ler arasındaki çelişkili ilintileri desteklercesine, diğer çalışmalarda (Owen vd., 1998; Kitis, 2001), MA ve DYÜ oluşumları arasında keskin bağlantılar kurulamamıştır.

2.1.4.5 Yüksek performanslı boyut ayırma kromatografisi (HPSEC)

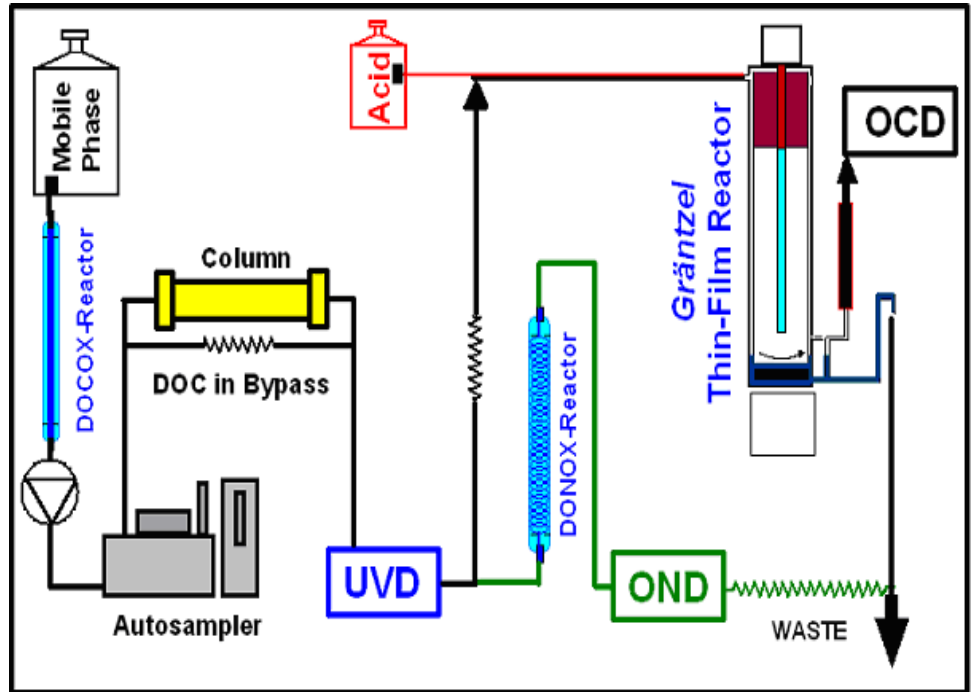
Yüksek performanslı boyut ayırma kromatografisi (HPSEC) moleküler boyuta göre bileşenleri ayırır. DOM numuneleri, kontrol edilmiş bir gözenek boyut dağıtımı ile gözenekli reçine içeren bir analitik kolondan geçirilir. Dahası küçük moleküller reçine gözenekleri içine büyük moleküllerden daha hızlı nüfuz edebilir.

Diğer metodlar ile belirlenen humik bileşenlerin molekül ağırlıkları, büyüklüğünün iki katı kadarı HPSEC ile ölçülenden farklı olabilir. Chin ve arkadaşları (1994), NaCl, KCl gibi aynı elektrolitin eklenmesi ile humik ve fulvik asitlerin moleküler ağırlığını güvenilir bir şekilde ölçümünde HPSEC'in kullanılabilirliğini bulmuşlardır. DOM'un MA tahmin etmek için moleküler ağırlığı ve bileşimi bilinen referans bileşenler yardımıyla karşılaştırma yapılarak kullanılır.

2.1.4.6 Liquid chromatography - organic carbon detection (LC-OCD)

LC-OCD, Sıvı Kromatografisi – Organik Karbon Dedektörü yerine geçer. LC/DOC aynı tekniğin diğer adıdır. OCD'den başka, 254 nm'de bir UV dedektörü(UVD) ve bir organik azot dedektörü (OND) eklenmiştir, daha fazla dedektör vardır.

Aşağıda şekil 2.1.7 'de LCD-OCD sistemi gösterilmiştir.

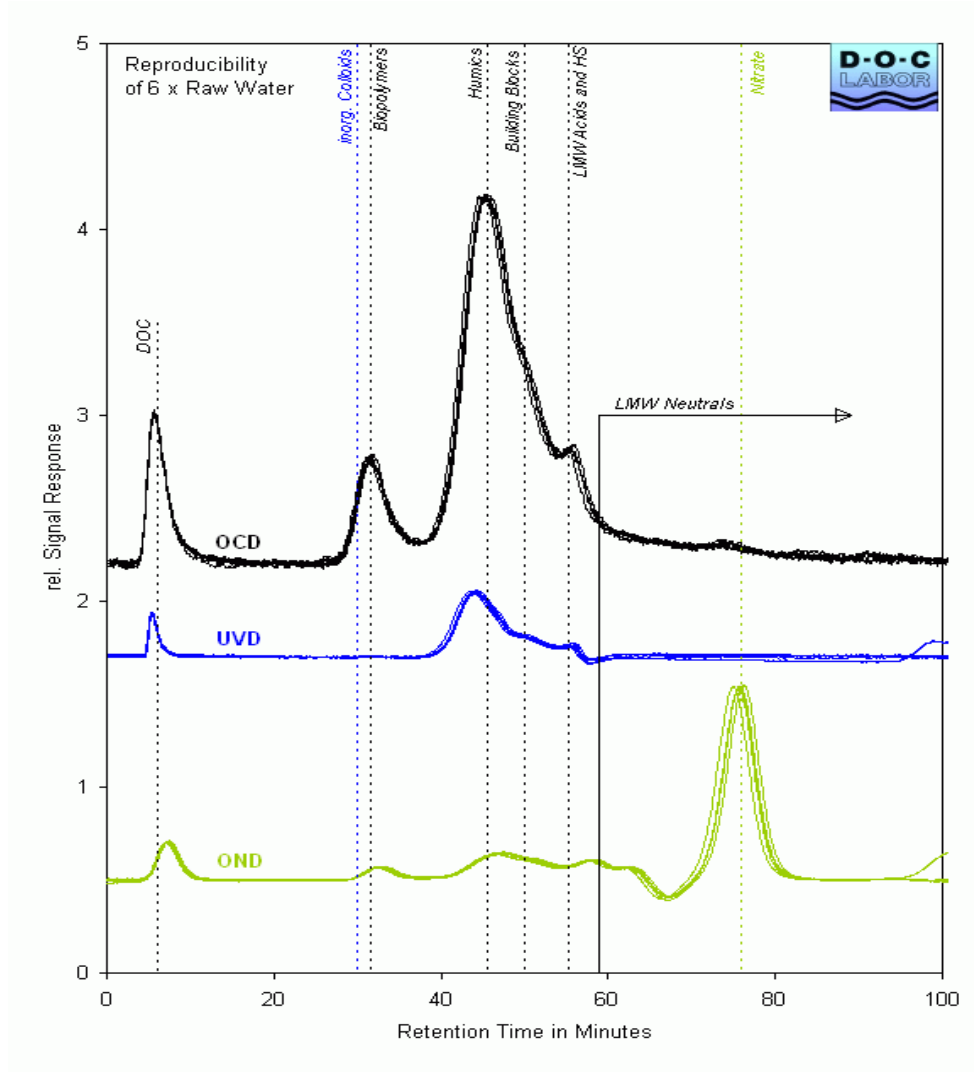


Şekil 2.1.7 : LCD-OCD sistemi

Hareketli faz, DOC OX reaktöründe UV oksidasyonu ile önce temizlenir ve kromatografik kolon için bir otosamplerla pompalanır. Bu sıvı önce UV dedektörüne sonra da Organik Karbon Dedektörüne girer. UVD'den sonra bir kenar akımı, bir özel kapiler UV lambasına (DONOX) girer ve sonra ikinci kez 220 nm'de ölçüm yapan UV dedektörüne girer. Burada DONOX reaktöründe azot için dönüşümden sonra çözülmüş organik azot (DON) ve amonyum belirlenir.

LC-OCD sisteminin kalbi Organik Karbon Dedektörüdür. OCD'nin esas bileşenleri, dağılımlı olmayan IR-Dedektörü ve Graentzel Thin-Film Reaktörü olarak adlandırılır. Şekil 2.1.8 LCD-OCD'den elde edilen pikler ve bileşenleri göstermektedir.

Bu sistemin tek dezavantajı, standart çalışma boyunca TOK parametresini ölçemez. Sadece ÇOK parametresi ölçülebilir.



Şekil 2.1.8 : LCD-OCD'den elde edilen pikler ve bileşenler (http://www.doc-labor.de/html/lc-ocd_production.html)

2.1.4.7 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (fourier transform infrared spectroscopy: FTIR)

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışın şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyunu ayrı ayrı tarama gereksiz hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Ayrıca biyokimyasal olarak; karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve proteinlerin yapı analizlerinde belirleyicidir (www.deltamedarge.com.tr)

- Fonksiyonel grupların varlığını tespit eden bir yöntemdir.
- Örneklerin hazırlanması kolaydır.
- Eskiden sadece KBr tabletler ile spektrum alınabiliyordu. Yeni gelişen bir yöntem olan ATR yönteminde (Attenuated total reflectance) toz veya kurutulmuş örnek elmasın üzerine direk konur ve yansıma ölçülür.
- Diğer yöntemlere göre yorumu kolaydır.
- Ancak yapı tayini için yetersizdir.

(www.istanbul.edu.tr-fen-notlar)

2.1.4.8 Gaz kromatografisi (GC)

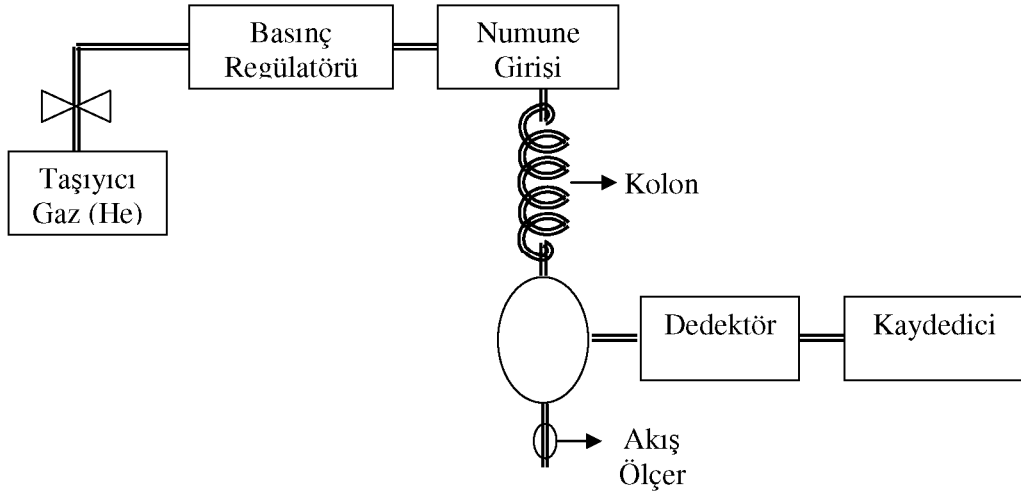
Gaz kromatografisi 1951'li yıllardan beri geliştirilen çok yönlü enstrümantal bir analiz metodudur. Günümüzde çevre mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak, çok zaman gerektiren ve zor analizlerde kullanılmaktadır. Bu metot; sıvı numunelerin buharlaştırılmasını takiben gaz bileşikleri birbirinden bireysel olarak ayırmayı ve miktarını belirlemeyi içerir. Gaz analizleri için genellikle sıcak iletken detektör bulunan bir ekipman içerir ve gaz numunesi taşıyıcı bir gaz yardımıyla detektöre iletilir. Bu gaz genellikle helyumdur. Yaklaşık olarak analiz için 1-2 ml numune analiz için yeterlidir. Numune cihaza bir sıringa ile enjekte edilir ya da bugün çoğu gaz kromatografisinde bulunan otomatik gaz enjekte ekipmanı ile numune cihaza verilir. Pek çok cihaz bugün verilen bir sıcaklıkta ve gaz akış hızında gaz kromatogram pik yüksekliği ile konsantrasyon arasında kararlı bir sonuç verir (Kırıkçı, 2006).

- Yüksek çözünürlüklü bileşiklerin ayrılmasını sağlar.
- Flame iyonizasyon dedektör (GC/FID) veya mass spektrofotometre (GS/MS) ile birleştirilerek kullanılabilir.
- Her iki yöntemde; hassas ve üniversal, organik bileşiklerin hemen hemen hiçbirinin yapı ve sınıfına bakmadan ortaya çıkaran yöntemlerdir.
- Yüksek kromatografik çözünürlük sağlar.
- Birçok biyomolekül için türevlendirmeye ihtiyaç vardır.
- Bazı büyük ve polar metabolitler GC ile analiz edilemez.

www.istanbul.edu.tr-fen-notlar

Gaz kromatograflarının çalışma prensipleri kısaca şu şekilde özetlenebilir:

Gaz kromatografisi, uçucu gaz karışımların ayrılması ve analizi için büyük bir kolaylıkla uygulanabilen basit bir tekniktir. Gaz kromatografisi için az miktarda numune yeterlidir. Bu metotla büyük bir ayırıcılığa ulaşılır. Gaz kromatografisinde “hareketli faz” veya “tasıyıcı faz” olarak adlandırılan hareketli faz akımı içine az miktarda numune enjekte edilir. Numune gaz akımı ile bir kolondan geçirilir. Kolonda daha çok tutunan bileşen kolondan daha geç çıkar. Her bir bileşen, numunedeki konsantrasyonuna bağlı olarak dedektörde bir sinyal oluşturur. Kolonda alıkonma süresine karşı sinyallerin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafiğe “kromatogram” denir. Kromatografide her bileşenin kolondan geçmesi kolon dolgu malzemesinin aktivitesine, sıcaklığa ve taşıyıcı gaz hızına bağlı olarak belirli bir sürede oluşur ki bu süreye “alıkonma süresi” denir. Tipik bir gaz kromatografisinin basitleştirilmiş blok diyagramı şekil 2.1.9’da gösterilmiştir. Cihaz, basınçlı taşıyıcı gaz tüpü, basınç regülatörü, numune giriş bölmesi, kolon, dedektör ve akış ölçerden ibarettir. Cihazda kolon, numune girişi ve dedektör ısıtılabilir. Bu üç bileşenin sıcaklığı ayrı ayrı kontrol edilir.



Şekil 2.1.9 : Gaz kromatografisinin şematik diyagramı

Bu bilgilere dayanarak herbir kimyasal maddenin ölçümü için cihaza farklı sıcaklıklardan oluşan metodlar uygulanır(Gök, 2007).

2.1.5 DOM arıtma prosesleri

Su arıtımında koagülasyon, adsorpsiyon, iyon değişirme ve membran prosesleri gibi birçok değişik arıtma teknikleri DOM veya DYÜ oluşumuna sebep olan maddelerin gideriminde kullanılmakta ve test edilmektedir. Her biri farklı DOM giderim performansına sahip olan proseslerin giderim verimleri Çizelge 2.1.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.1.3 : ÇOK giderim proseslerinin karşılaştırılması (Harman, 2006)

| Metot | Proses İşleyişi | ÇOK Giderimi (%) | Referans |
|-------------------------------|-----------------------------------|------------------|---|
| Membranlar | | 80-100 | Jacangelo vd., 1995; Amy vd Cho, 1999; Fu vd., 1994 ve Lin vd., 1999 |
| Koagülasyon | Alüminyum Sülfat | 10-40 | Croué vd., 1993; Owen vd., 1993; Dennett vd., 1995; Edzwald, 1993; Crozes vd., 1995 ve Volk vd., 2000 |
| | Demir Klorür | 40-60 | Dennett vd., 1995; Crozes vd., 1995 ve Volk vd., 2000 |
| | PACl | 20-40 | Volk vd., 2000 |
| İyon Değişimi/Adsorpsiyon | IEX | 80 | Fu ve Symons, 1990 |
| | GAC | 60-80 | Owen vd., 1993 |
| Ozanlama/Biyolojik Parçalanma | O ₃ | 27 | |
| | Biyolojik Bozunma | 50 | Goel vd., 1995 |
| | O ₃ +Biyolojik Bozunma | 75 | |

2.1.5.1 Koagülasyon

Koagülasyon - flokülasyon prosesleri içme suyu arıtımında kolloidal veya partiküler formda organik ve inorganik kirleticileri gidermek amacıyla uygulanan en yaygın proseslerdir. Bu prosesler içme suyu arıtımında temel parametre olan bulanıklık gideriminde etkili olmakla beraber, organik madde gideriminde etkisi düşüktür. Koagülasyon genellikle hidrofobik asidik yapıdaki organikler üzerinde etkilidir. Bu prosesler ile sudaki organik maddelerin yarısından az miktarı giderilmektedir. Tüm koagülantlar özellikle makromoleküller olmak üzere bazı organikleri giderir. Bununla beraber, bulanıklık giderme verimleri eşit olan farklı koagülantların farklı organik kirleticileri giderme meyilleri vardır (Özden, 2002).

2.1.5.2 Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorben) adı verilir(Özer,2008).

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir.

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun yada olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Çözeltiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar;

1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği
2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır.

Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç katı maddenin çözünenine karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, Vander Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır(Özer,2008).

2.1.5.3 Membran prosesleri

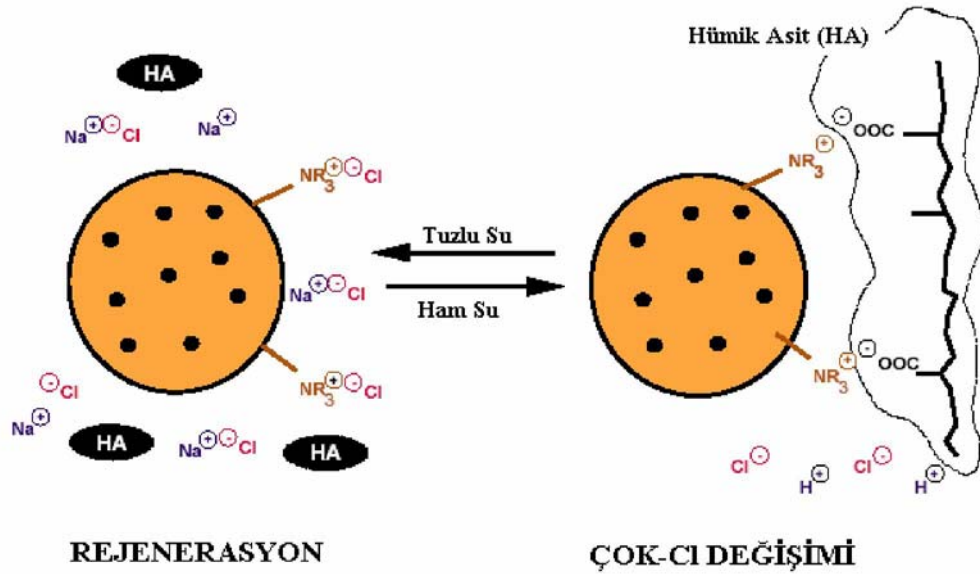
Membran Prosesi, sözü edilen çalışmalarda etkili bir yöntem olup, ilk olarak deniz suyundan içme ve kullanım suyu elde edilmesinde uygulanmaya başlanmıştır. Daha sonra kısa zaman içerisinde kimya, tıbbi ilaç ve özellikle gıda endüstrisinde kullanılması, Avrupa ve Amerika'da geniş ölçüde yaygınlaşmış ve siviların süzülme ve konsantre edilmesinden fabrika atık sularının arındırılması ve değerlendirilmesine kadar birçok sorunun çözümlenmesinde etkili olmuştur.

Endüstride, gıda maddelerinin işlenmeleri sırasında, temel gıda maddelerini oluşturan bileşenleri ayırarak, depolama, nakliye vb. gibi işlemlerin kolaylaştırılması membran prosesi ile gerçekleştirilebilir(www.efdergi.hacettepe.edu.tr).

2.1.5.4 İyon değiştirme

İyon değiştirme yüksek kalitede su elde edilebilen oldukça seçici ve kararlı bir DOM giderim prosesidir (Brattebo vd., 1987). Doğal sularda bulunan DOM'un birçoğunun negatif yüklü karakteristiğinden dolayı anyon değiştirici reçineler kullanılarak DOM giderimi sağlanabilir. Anyon değişim reçineleri genellikle çapraz bağlı polimerik

matrikse pozitif yüklü üçüncül veya dördüncül amin gruplarının kovalent bağlarla reçineye tutturulması sonucu elde edilir. Reçine klorür gibi negatif yüklü iyonların bulunduğu solüsyona daldırılır ve reçinenin pozitif yüklü bölgelerine bu anyonlar elektrostatik olarak bağlanır. Hidrofilik ve hidrofobik asitlerden oluşan DOM'un seçicilik katsayısı klorürün katsayısından daha fazla olacak şekilde reçine dizayn edilir ve bu da solüsyon içerisinde iyon değişiminin olmasını sağlar. İyon değişiminin konvansiyonel uygulamalarında ham su, sabit yataklı reçineden geçer ve giderilmesi istenen anyonlar klorür ile yer değiştirerek giderim sağlanır. Spesifik anyonlar için reçine kapasitesi, sudaki anyonların bağıl konsantrasyonlarına ve reçinenin seçiciliğine bağlıdır. Reçine, değişim bölgelerinin sayısına bağlı olarak sınırlı iyon değişim kapasitesine sahiptir. Hedef iyonlarla reçinenin aktif değişim bölgeleri dolduğu zaman rejenerasyon gerekir. Rejenerasyonda konsantre tuzlu su veya kostik tuzlu su reçine yatağından işletim koşullarına ters yönde hareket eder ve reçine bünyesindeki bağlı iyonlar klorür ile yer değiştirir. Şekil 2.1.10'da ÇOK değişim mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.1.10: ÇOK değişim mekanizması (Harman, 2006)

İyon değiştirici reçinelerin DOM giderimi ile ilgili literatürde yer alan genel yargılar şu şekildedir(Harman, 2006);

- İyon değiştiricinin por büyüklüğü ve büyüklük dağılımı, geniş molekül ağırlıklı DOM fraksiyonlarının giderimi için oldukça önemlidir

- □Dördüncül amin fonksiyonel grupları içeren reçineler DOM gideriminde oldukça etkindir (Bolto vd., 2002; Singer ve Bilyk, 2002);
- Küçük çaplı reçine partikülleri DOM gideriminde daha etkindir (Harman, 2006).
- Poliakrilik iskelete sahip reçineler, DOM gideriminde stiren yapılı reçinelerden daha üstündür:
- Yüksek poroziteye sahip makroporlu reçineler, jel içeren reçinelerle karşılaştırıldığında sürekli proseslerdeki baskılara karşı daha dayanıklıdır:
- Klorür değişim prensibine dayanan reçinelerin aktif alanları daha etkindir:
- Reçineler, yüksek spesifik iyon değişim kapasitelerine sahip olmalıdır:
- Manyetik içeriğe sahip reçinelerin, reçine ayırım tanklarında geri kazanımları daha etkilidir:

2.1.5.5 İleri oksidasyon prosesleri

Son yıllarda atık sularda bulunan toksik ve kalıcı özellikteki organik maddelerin birikimi önemli bir sorun haline gelmektedir. Bu tür atık suların arıtımında, kirleticilerin biyolojik olarak parçalanamaması nedeni ile klasik biyolojik arıtma yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Fizikokimyasal yöntemler (koagülasyon-flokleştirme, filtrasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, hava ile sıyırma) ise etkili olabilmelerine rağmen, kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama geçirilmesinden dolayı pek tercih edilmemektedir. İOP (İleri Oksidasyon Prosesleri), bu tür kirleticilerin arıtımında oldukça etkili yöntemler olarak son yıllarda önem kazanmaktadır. İOP oldukça etkili hidroksil radikallerinin ($\text{OH}\cdot$, redoks potansiyeli=2.8 V) oluşumuna dayalı bir yöntem olup, toksik ve kalıcı özellikteki organik maddeleri zararsız son ürünlere dönüştürebilmektedir. Hidroksil radikalleri hemen hemen hiç organik madde ayrımı yapmadan oksidasyon reaksiyonuna girerek, uygun reaksiyon şartlarında kirletici organik maddenin tamamen mineralizasyona uğramasını, CO_2 ve H_2O gibi son ürünlerin oluşmasını sağlamaktadır.

İOP prosesleri çeşitli kombinasyonlarda bulunmaktadır;

- UV
- UV/ H_2O_2
- $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

- $O_3/H_2O_2/UV$
- H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton prosesi)
- $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ (Foto-Fenton prosesi) bulunmaktadır(Çokay ve Şengül, 2006).

En çok bilinen ve en etkili ileri oksidasyon prosesleri ozonlama, ozon-UV ya da ozon- H_2O_2 kombinasyonu, Fenton, Foto-Fenton prosesi (Homojen AOP's) ve TiO_2 -fotokatalizi gibi heterojen ileri oksidasyon prosesleri olup her birinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları vardır (Birgöl ve Solmaz, 2007).

UV ışığı ile gerçekleştirilen İOP proseslerinin en önemli sorunlarından biri ise UV lambasının yüksek düzeyde elektrik enerjisi gereksiniminin işletme masraflarının artmasına neden olmasıdır. Bundan dolayı reaksiyon süresinin azaltılması, en aza düşürülmesi ve ayrıca diğer reaksiyon koşullarının da (pH, katalizör ilavesi ve konsantrasyonu, kirletici/oksidant madde oranı vb.) optimize edilerek, enerji gereksiniminin azaltılması gerekmektedir(Çokay ve Şengül, 2006).

2.2 Klrlama

İçme sularının arıtımında mikrobiyal patojenlerin inaktive edilmesi için dezenfeksiyon işlemi yapılmaktadır. Koagülasyon, durultma ve filtrasyon prosesleri mikrobiyal patojenlerin sayısını önemli ölçüde azaltmakla beraber suyun tamamen hijyen olması için yeterli olmamaktadır. Bu işlemler sonunda uygulanan dezenfeksiyon ile suyun mikrobiyal kalitesi standartlara uygun hale getirilmekte ve dezenfeksiyon kalıntısı ile dağıtım sisteminde mikroorganizmaların gelişimi engellenebilmektedir. Sıcaklık ve pH dezenfeksiyon proseslerinde çok önemli rol oynayan iki fiziksel faktördür. Mikroorganizmaların tutunmasına olanak sağladığı için bulanıklık ve partikül içeriği de dezenfeksiyon verimini etkileyen diğer fiziksel faktörlerdir. Bakterilerin endospor protozoaların kist oluşturmaları kimyasal dezenfeksiyon verimini etkileyen biyolojik faktörlerdir. Patojen inaktivasyonunda dezenfektanlar hücre duvarları ve yarı geçirgen membranlara zarar vermekte, enzim substat yapılarında girişimlere neden olarak enzimlerin fonksiyonelliğini bozmakta, protein, nükleik asit ve diğer sentez ürünlerinin oluşumunu etkilemektedirler.

Patojen giderimi yanı sıra dezenfektanlar dezenfeksiyon yan ürünlerinin minimizasyonu, demir ve manganez oksidasyonu, sonradan büyümenin önlenmesi ve biyolojik stabilitenin sağlanması, kimyasal oksidasyon ile koku ve renk giderimi, koagülasyon ve filtrasyon etkinliğinin artırılması, sedimentasyon tanklarında ve filtrelerde algal büyümenin engellenmesi gibi farklı amaçlar içinde kullanılmaktadır.

Dağıtım sisteminde biyolojik stabilitenin sağlanması ve sonradan büyümenin önlenmesi halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Arıtılmış içme suyundaki biyobozunabilir organik bileşikler ve amonyak dağıtım sisteminde sonradan mikrobiyal büyümeye neden olmaktadır. Suda biyolojik büyümeyi destekleyecek herhangi bir koşulun bulunmaması olarak tanımlanan biyolojik stabilitenin sağlanması için, nutrientler suyun arıtılması sırasında dezenfeksiyondan önce giderilmeli ve arıtılmış suda dezenfektan kalıntısının sürekliliği sağlanmalıdır (USEPA 2001). Bundan dolayı da su içerisinde dezenfektan kalıntısı sürekliliği en iyi klor ile sağlanmaktadır.

Çok yaygın kullanımı olan klor, tüm yeraltı ve yüzeysel su arıtma sistemlerinde dezenfektan olarak tercih edilmektedir. Kloru pek çok kullanıcı için cazip hale getiren özellikleri suda bulunan patojenlerin büyük bir kısmını etkin bir şekilde inaktive etmesi, kolay ölçülüp kontrol edilebilen kalıntı bırakması ve ekonomik olmasıdır. Bununla birlikte bunların kullanımını kısıtlayan faktörler mevcuttur (USEPA, 1999). Bunlar:

- Suda doğal olarak bulunan organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girerek istenmeyen dezenfeksiyon yan ürünlerini meydana getirmesi
- Klor kullanımına özellikle de klor gazına bağlı olarak meydana gelen tehlikeli bileşiklerin özel arıtma işlemlerini gerektirmesi
- Yüksek klor dozlarının tat ve koku problemlerine yol açmasıdır.

Klorlama içme suyu arıtımında öncelikle dezenfeksiyon için kullanılmakla birlikte oksidasyon gücünden dolayı farklı amaçlar için de kullanılmaktadır. Bunlar:

1. Tat ve koku kontrolü
2. Algal büyümenin önlenmesi
3. Temiz filtre ortamının sağlanması
4. Demir ve manganezin giderilmesi
5. Hidrojen sülfürün yok edilmesi
6. Bazı organik kökenli renklerin ağartılması
7. Sulu çamur artışının kontrolü ve dağıtım sisteminde su kalitesi sürekliliğinin sağlanması
8. Boruların korunması ve kapasitesinin artırılması
9. Kuyuların kapasitelerinin artırılması

10. Aktif silika ile koagülasyonun desteklenmesi (Teksoy, 2006)

a) Kloraminler ve klor

Oda sıcaklığında sarı-yeşil renkli zehirli bir gaz olan klor, suya eklendiği zaman suyla birlikte hipokloriz asit ve daha sonra iyonlarına ayrışarak hipoklorit iyonuna dönüşür. Eğer suda amonyak varsa klor suya eklendiği zaman inorganik bileşik olan kloraminleri (monokloramin, dikloramin, trikloramin) oluşturur. Monokloramin ilk önce oluşan kloramindir ve tek başına dezenfektan olarak kullanılabilir. İnsanlarda yapılan gözlemler sonucu, içme suyu dezenfeksiyonunda monokloramin kullanılması ile hemodiyaliz hastalarında olumsuz sağlık etkileri azaltılmaktadır. Diyaliz küvetlerinde kloraminler hemoglobini metahemoglobine okside etmekte ve hemoglobinin denaturasyonuna sebep olmaktadır. Bunlara ek olarak, monokloramin heksozmonofosfatın dönüşünü engelleyerek kırmızı kan hücrelerinin oksidatif hasardan korunmalarına yardımcı olurlar. Laboratuar hayvanlarında yapılan bir araştırmada, 90 gün boyunca farelere ve tavşanlara içinde 100 mg/L'den fazla kloramin bulunan su verilmiştir. Düşük dozları hiçbir etkiye sebep olmamıştır. Yüksek dozda (10-100 mg/L) ise 3 ay sonra yapılan ölçümlerde kırmızı kan hücreleri sayısında azalma olduğu tespit edilmiştir. (Pontius, 1990).

Doğal suların dezenfeksiyonu sırasında klorun THM oluşturmasında suda bromun bulunması etkili bir faktördür. Suda brom bulunmaması durumunda, klor organik maddeler reaksiyona girerek kloroform oluşturmaktadır. Oysa suda brom bulunması durumunda, klor öncelikli olarak brom ile reaksiyona girerek serbest brom oluşturmakta, oluşan serbest brom organiklerle reaksiyona girerek bromlu THM oluşturmaktadır (Summers ve ark., 1993).

b) Klordioksit ve diğer kloroksitler

Klordioksit kağıt ve selüloz üretiminde ağartıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İlk araştırmalar bir oksidant ve dezenfektan olarak klordioksit üzerine olmasına rağmen içme suyu ve atık sudaki uygulamaları yavaş geliştirilmiştir.

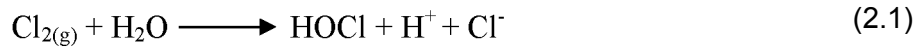
Klordioksit sarı-yeşil renkte bir gaz olup çabuk ayrışmakta ve patlayıcı özellik göstermektedir. Bu yüzden daha çok kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılmasına rağmen son zamanlarda, içme suyunda fenollerin kontrollerinde, demir ve manganın oksidasyonunda, koku ve tat kontrolünde, THM'lerin azaltılmasında ve dağıtımdan önce son dezenfeksiyon olarak kullanımları artmıştır. Araştırmalar, klordioksit kullanılmasıyla oluşan toplam organik halojenin klor kullanılmasıyla oluşanın sadece %1-25'i arasında olduğunu göstermektedir (Pontius, 1990; Li ve ark., 1996).

Klordioksitin bakiye klorit ve klorata katkısından başka toksik etkiler gösterme özelliği vardır. Gönüllü insanlara verilen 40 mg/L ClO₂ , 5 dakika içerisinde baş ağrısı, mide bulantısı ve baş dönmesine neden olmuştur. Laboratuvar hayvanlarında yüksek dozlarda kanda, tiroide ve sinir sistemlerinde anormallikler görülmüştür (Pontius, 1990).

2.2.1. Klorun kimyası

Klorla dezenfeksiyonda klorun üç formu olan klor gazı, sodyum hipoklorit veya kalsiyum klorit kullanılmaktadır.

Klor gazı: Klor gazı suya verildiğinde hemen hipokloröz (HOCl) asidine hidroliz olmaktadır.



Suya klor uygulanması sonucu meydana gelen hidrojen iyonlarından dolayı suyun pH'ı düşmektedir. Hipokloröz asidi zayıf asit olup hidrojen ve hipoklorit iyonlarına ayrılmaktadır.



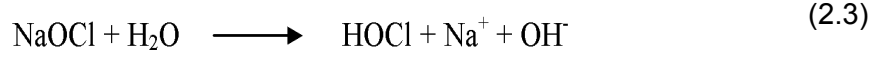
6.5 – 8.5 pH aralığında hipokloröz asidinin ayrışması tamamlanmamış olup suda hem HOCl hem de OCl⁻ bulunabilmektedir. Eğer pH < 6.5 ise HOCl'in ayrışması meydana gelmez, ancak pH > 8.5 ise OCl⁻ 'ye ayrışma tamamlanır. HOCl' nin germisidal etkisi OCl⁻ 'den daha fazla olduğu için dezenfeksiyon için düşük pH'lar tercih edilmektedir. Çünkü bakterilerin inaktivasyonunda HOCl, OCl⁻ 'den 70-80 kez daha fazla etkiye sahiptir.

Yapılan çalışmalarda aynı seviyede patojen inaktivasyonu sağlamak için pH 7' de pH 6'dakinden 50 kat daha fazla temas süresi gerektiği, sıcaklık 10 °C'nin altına düşürüldüğünde kabul edilebilir inaktivasyon seviyelerine ulaşmak için temas sürelerinin 2-3 kez artırılması gerektiği ortaya koyulmuştur (Teksoy, 2006)

Hipoklorit: Klor, klor gazının yanı sıra sulu veya katı formlarda da hipoklorit bulunabilmektedir. En yaygın kullanılan sulu hipoklorit solüsyonu sodyum hipoklorit, en yaygın katı form ise kalsiyum hipoklorittir.

Sodyum hipoklorit: Klor gazının sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmesi ile elde edilen sodyum hipoklorit çözeltisi tipik olarak %12.5 oranında yarayışlı klor

içermektedir. Sodyum hipoklorit ile suya ilave edildiğinde aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir:



Bu reaksiyonda görüldüğü gibi suya sodyum hipoklorit uygulanması tıpkı klor gazı gibi suda hipokloröz asidi oluşumuna neden olmaktadır. Bunun yanı sıra OH⁻ miktarının artmasıyla suyun pH' sını da arttırmaktadır.

Kalsiyum hipoklorit: Klor gazının kalsiyum oksit ve sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilip çöktürülmesi ile elde edilen granüler kalsiyum hipoklorit tipik olarak %65 oranında yarayıklı klor içermektedir. Kalsiyum hipokloritin su ilavesi ile aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir:



Kalsiyum hipoklorit de suda klor gazının hidrolizine benzer reaksiyon vermekte ve sodyum hipoklorite benzer şekilde OH⁻ iyonu meydana getirdiği için pH' yı arttırmaktadır (Teksoy, 2006) .

2.2.1.1 Klorun uygulama noktaları ve dozları

Klasik yüzeysel su arıtma tesislerinde klor genellikle ön klorlama amacıyla ham su alımı sırasında veya karıştırıcılarda, orta kademedeki filtrelerden önce, son klorlama için filtre durultucusunda, yeniden mikrobiyal büyümenin kontrolü için dağıtım sisteminde kullanılmaktadır. Çizelge 2.2.1.' de klorün kullanıldığı noktalar ve kullanım amaçları verilmiştir.

Çizelge 2.2.1: Klor uygulama noktaları ve kullanımları (USEPA, 2001)

| Uygulama noktası | Tipik kullanımı |
|---|---|
| Ham su alımı | Biyolojik büyüme kontrolü |
| Püskürtmeli karıştırma (sedimentasyondan önce) | Dezenfeksiyon, demir ve mangan oksidasyonu, tat ve koku kontrolü, hidrojen sülfür oksidasyonu |
| Filtre girişi | Dezenfeksiyon, filtredeki biyolojik büyüme kontrolü, demir ve mangan oksidasyonu, tat ve koku kontrolü, alg kontrolü, renk giderimi |
| Filtre durultucusu | Dezenfeksiyon |
| Dağıtım sistemi | Dezenfektan kalıntısının sağlanması |

Hem oksidant hem de dezenfektan özelliklerinden dolayı klor gazı yaygın bir şekilde kullanılırken, yüksek maliyetlerinden dolayı aynı işlevi gören kalsiyum hipoklorit ve sodyum hipoklorit kullanımı sınırlıdır. Çizelge 2.2.2 'de çeşitli klor formlarının tipik dozları verilmiştir (Teksoy, 2006).

Çizelge 2.2.2: Dezenfeksiyonda kullanılan klor bileşikleri ve dozları (USEPA, 1999)

| Klor bileşikleri | Dozlama aralıkları |
|---------------------|--------------------|
| Klor gazı | 1 – 16 mg/L |
| Kalsiyum hipoklorit | 0.5 – 5 mg/L |
| Sodyum hipoklorit | 0.2 – 2 mg/L |

2.2.2 Aromatik ve alifatik bileşenlerle klorun reaksiyonu

Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik madde ile klorun reaksiyonu sonucu DYÜ olarak bilinen potansiyel mutajenik ve kanserojenik halojenlenmiş yan ürünler oluşur. DOM'lardan DYÜ'nün oluşumu kompleks kimyasal reaksiyonlar içerir ve DOM' un karakteristikleri ve konsantrasyonu, su kalite parametreleri (örneğin, pH, ortamdaki inorganik matriks, özellikle brom konsantrasyonu) ve klorlama şartları (örneğin, sıcaklık, klor dozu ve klorun temas süresi) gibi birçok faktöre bağlıdır. Klor, DOM ile reaksiyonlarında hem oksidant hem de halojenlendiren madde olarak rol alır. Moleküler klorun suda ayrışması sonucu oluşan hipoklorür asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl⁻) DYÜ oluşumuna sebep olan reaktif halojenlendirici maddelerdir. Bromür iyonunun yokluğunda, HOCl güçlü bir oksidanttır, ama zayıf bir halojenlendiricidir. Halojenlendirme reaksiyonları tarafından klor tüketimi genellikle

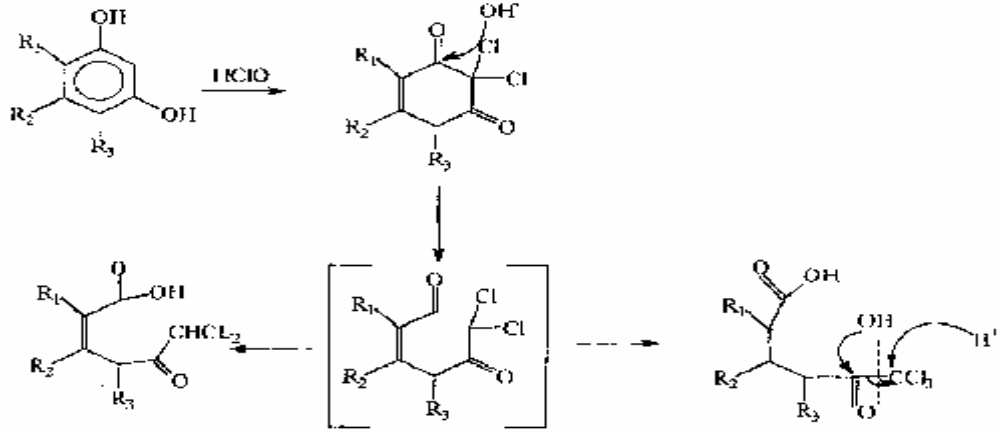
toplam klor tüketiminin %10'undan azdır. Oksidasyon ile klor tüketimi ise %60'dan fazladır(Harman, 2006).

Moleküler klor ve ayrışma türleri (HOCl, OCl⁻) elektrofiliktir ve böylece DOM'un elektronca zengin bölgeleriyle reaksiyona girer. Organik yapıların elektronca zengin bölgelerine örnek olarak aktif aromatik halkalar, amino azotlar ve alifatik b-dikarboksiller verilebilir (Reckhow vd., 1990). Hümiklerdeki aromatik halkaların kırılması veya yan zincirlerin oksidasyonu ve buna müteakip halojenlendirme ile klorlu alifatik yan ürünler oluşur. Ayrıca DOM'un klorlanmasından sonra bazı halkalı klorlanmış aromatik bileşenler oluşabilir. Klor ile DOM'un oksidasyonundan sonra klorlanmamış yan ürünler de oluşabilir. Norwood vd.,(1983), fulvik asitlerin klorlanmasından sonra oluşan DYÜ'lerin çoğunun aromatik olduğunu bulmuştur. Bu yapılar, hümik maddelerdeki birleşmiş çoklu halkaların oksidasyonu sonucu olabilir. Benzer şekilde Christman vd.,(1980) de klorlanmamış aromatik yan ürünlerin hümik asitlerin klorlanmasından sonra oluştuğunu bulmuşlardır. Klorlanmamış alifatik asitler, hümiklerin halkalarının kırılmasından oluşabilirler (Harman, 2006).

Klorlanmış içme sularında tespit edilen ilk halojenli yan ürünler THM'lerdir. İçme sularındaki THM'ler birçok ülkede potansiyel sağlık etkileri nedeniyle denetim altına alınmıştır. Sularda tespit edilen ve mevzuatları olan dört temel THM: kloroform, diklorobromometan (DCBM), dibromoklorometan (DBCM), bromoform'dur. Klorlanmış sularda bulunan diğer halojenlenmiş yan ürünler arasında; haloasetik asitler (HAAs), haloasetonitriller (HANs), haloketonlar (HKs), kloral hidrat (CHY), kloropikrin (veya trikloronitrometan, CP), siyonejen klorür (CNCl), siyanojen bromür (CNBr) ve klorofenollerini sayabiliriz (Kitis, 2001). Sularda tespit edilen 9 adet HAA: kloro-asetik asit, bromo-asetik asit, dikloro-asetik asit, bromokloro-asetik asit, trikloro-asetik asit, dibromo-asetik asit, bromodikloro-asetik asit, dibromokloro-asetik asit, ve tribromo-asetik asit'tir. Sularda tespit edilen 4 tane HAN: trikloroasetonitril, dikloroasetonitril, bromokloroasetonitril, dibromoasetonitril'dir. Sularda tespit edilen 2 tane HK: 1,1-dikloropropanon ve 1,1,1-trikloropropanon'dur.

Klorlu ve klorsuz alifatik mono- ve di-bazik asitler, nötral ve asidik karbonil bileşikler, klorlu okso-asitler, ve klorsuz aromatik asitler de klorlanmış sularda bulunmuştur. Fulvik asitin klorlanmasından sonra 782 bileşiğin varlığı tespit edilmiştir. Bunlardan 500 tanesinin klorlama ile ilgili olduğu sanılmaktadır. 500 bileşikden tanımlanabilen veya tanımlanamayan 196 tanesi aynı zamanda 10 tane içme suyu arıtma tesisi çıkış numunelerinde de bulunmuştur. THM ve HAA gibi temel DYÜ'lerden daha az konsantrasyonlarda oluşmasına rağmen, 3- kloro-4-(diklorometil)-5-hidroksi-2(5H)-furanon (MX) klorlanmış sulardaki mutajenliğe büyük miktarlarda katkıda bulunur

(Harman, 2006).Şekil 2.2.1 de hümik maddelerin klorla nasıl reaksiyona girdiği gösterilmiştir.



Şekil 2.2.1: Hümik Maddelerin Klorla Reaksiyonu(Harman, 2006).

2.2.3 DYÜ'nün oluşumu ve DOM'un etkisi

Kanserojenik etkiye sahip olan DYÜ bileşikleri, gerek doğal yollarla gerekse insan faaliyetleri sonucu ham su kaynaklarına karışan doğal organik maddeler (DOM)'in klorla reaksiyonu sonucu oluşmaktadır.

DYÜ oluşumu en temel şekilde aşağıdaki formülle özetlenebilir:

Doğal Organik Maddeler (DOM) + Klor →Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ)

İçme suyunun klorla reaksiyonu sonucu THM, HAA, Haloketonlar (HK) ve Kloralhidratlar (KH) gibi dezenfeksiyon yan ürünleri bileşikleri meydana gelmektedir. Oluşan DYÜ bileşikleri arasında en önemli kısmı THM ve HAA'ler oluşturmaktadır. THM ve HAA bileşiklerinin özellikleri detaylı bir şekilde Çizelge 2.2.3 ve 2.2.4'de sırasıyla gösterilmiştir.

DYÜ bileşiklerinin sağlık risklerinden dolayı, son yıllarda özellikle gelişmiş ülkelerde bu bileşiklerin kontrolüne yönelik çalışmalar yürütülmeye başlanmıştır. İçme suyu yönetmeliklerindeki THM limit değeri Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'de 80 µg/l, Avrupa Birliği (AB) ülkelerinde 100 µg/l ve Ülkemizde ise 150 µg/l olarak yerini almıştır. Ancak Ülkemizdeki 150 µg/l THM limit değeri 2012 den itibaren 100 µg/l AB limit değerine indirilecektir (İTASY, 2005).

Çizelge 2.2.3: THM Bileşiklerinin Özellikleri (Uyak, 2006)

| Tür İsmi | Kısaltma | Formül | Moleküler Ağırlık (g/mol) | Kaynama Noktası (°C) |
|--------------------|----------|----------------------|---------------------------|----------------------|
| Kloroform | CFM | CHCl ₃ | 119.5 | 61 |
| Bromodikloro metan | BDCM | CHBrCl ₂ | 163.9 | 87 |
| Dibromokloro metan | DBCM | CHBr ₂ Cl | 208.3 | 116 |
| Bromoform | BFM | CHBr ₃ | 252.7 | 151 |

Çizelge 2.2.4: HAA Bileşiklerinin Özellikleri (Uyak, 2006)

| Tür İsmi | Kısaltma | Formül | Moleküler Ağırlık (g/mol) | Kaynama Noktası (°C) |
|--------------------------|----------|-------------------------|---------------------------|----------------------|
| Monokloro asetik asit | MCAA | CH ₂ ClCOOH | 94.5 | 189.3 |
| Monobromo asetik asit | MBAA | CH ₂ BrCOOH | 138.9 | 208.0 |
| Dikloro asetik asit | DCAA | CHCl ₂ COOH | 129.0 | 194.0 |
| Trikloro asetik asit | TCAA | CCl ₃ COOH | 163.5 | 196.5 |
| Bromokloro asetik asit | BCAA | CHBrClCOOH | 173.4 | 215.0 |
| Dibromo asetik asit | DBAA | CHBr ₂ COOH | 217.8 | 128.0 |
| Bromodikloro asetik asit | BDCAA | CBrCl ₂ COOH | 207.9 | MD |
| Klorodibromo asetik asit | CDBAA | CBr ₂ ClCOOH | 252.3 | MD |
| Tribromo asetik asit | TBAA | CBr ₃ COOH | 296.7 | 225 |

MD:Bilinmiyor

DOM'un fraksiyonları klorla farklı düzeylerde reaksiyon verir. DYÜ oluşturma potansiyelleri organik maddenin moleküler ağırlığına, partikül yapısı ve kimyasal

yapısına bağlıdır. DOM'un moleküler ağırlıklarına göre klorla reaksiyonları sınıflandırılacak olursa; moleküler ağırlığı 10,000 ile 40,000 arası olan fraksiyonlar klorla karşı daha reaktif ve THM oluşmasından sorumludur. DOM'un partiküler kısmının DYÜ oluşturma potansiyelleri oldukça düşüktür. Yapılan bir araştırmada toplam organik karbonun önemli miktarda DYÜ oluşturmadığı, DYÜ oluşturma potansiyelinde çözülmüş organik maddelerin dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir. DOM'un hidrofobik olan ve hidrofilik fraksiyonuna oranla daha fazla bulunan kısmı klorla daha fazla reaksiyon verir. Bunun yanı sıra DOM'un her fraksiyonunun belli oranlarda DYÜ oluşturdukları görülmüştür (Gerwe, 2003).

Halojenli organik yan ürünler, doğal organik maddenin serbest klor ve serbest brom ile reaksiyonundan meydana gelmektedir. Su içerisindeki organik azot miktarı da haloasetonitril, halopikrin ve siyanojenlerin oluşumunu etkilemektedir. Ozon ve peroksit gibi güçlü oksidantlarla suda bulunan organik maddelerin oksidasyonu sonucu biyobozunabilir çözülmüş organik karbon ve asimile edilebilir organik karbon olarak isimlendirilen, daha kolay biyoparçalanabilen formlar oluşmaktadır (USEPA, 2001).

Çizelge 2.2.5: Dezenfeksiyon sonunda meydana gelen dezenfeksiyon yan ürünleri (USEPA, 2001).

| DEZENFEKTAN KALINTILARI | HALOJENLİ ORGANİK YAN ÜRÜNLER |
|---|-------------------------------|
| Serbest Klor | Trihalometanlar |
| Hipokloröz asidi | Kloroform |
| Hipoklorit iyonu | Bromodiklorometan |
| Kloraminler | Dibromoklorometan |
| Monokloramin | Bromoform |
| Klordioksit | Haloasetik asit |
| İNORGANİK YAN ÜRÜNLER | Monokloroasetik asit |
| Klorat iyonu | Dikloroasetik asit |
| Klorit iyonu | Trikloroasetik asit |
| Bromat iyonu | Monobromoasetik asit |
| İyodat iyonu | Dibromoasetik asit |
| Hidrojen peroksit | Haloasetonitril |
| Amonyak | Dikloroasetonitril |
| ORGANİK OKSİDASYON YAN ÜRÜNLERİ | Bromokloroasetonitril |
| Aldehitler | Dibromoasetonitril |
| Formaldehit | Trikloroasetonitril |
| Asetaldehit | Haloketonlar |
| Glioksal | 1,1 dikloropropanon |
| Hegzanal | 1,1,1 trikloropropanon |
| Heptanal | Klorofenoller |
| Karboksilik asitler | 2-klorofenol |
| Hegzanoik asit | 2,4 diklorofenol |
| Heptanoik asit | 2,4,6 triklorofenol |
| Oksalik asit | Kloropikrin |
| Asimile edilebilir organik karbon (AOC) | Kloral hidrat |
| | Siyanojen klorür |

2.2.4 DYÜ'nün oluşumunu etkileyen faktörler

2.2.4.1 Klor dozunun etkisi

Çoğu araştırmalar sonucunda, dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşum hızı, miktarı ve dağılımının klor dozu ve serbest kloran ile ilişkilendirildiği, klor dozu arttıkça arttığı bulunmuştur (Singer, 1994).

Trussel ve Umphres (1978) çalışmaları neticesinde şu sonuçları bulmuşlardır. Suyun klorlanmasıyla ilk klor ihtiyacı tamamlandıktan sonra ilave klor mevcut organik madde ile reaksiyona girmeye başlar. Bu reaksiyon esnasında klor dozu ile THM miktarı arasında hemen hemen lineer bir ilişki mevcuttur. Bu kısa dönem organik klor talebi tamamlandığında serbest klor bakiyesi elde edilir. Bundan sonra THM oluşumu oldukça yavaştır. Bu nedenle serbest klor bakiyesi oluşumundan sonra klor dozunu azaltmak THM oluşumunu azaltmaz (Tokmak, 1999).

Young ve Singer (1979), ham sulara yaptıkları çalışmalarda benzer sonuçları bulmuşlardır. Oluşan kloroform dozu, ilave edilen klor miktarı serbest klor bakiyesi oluşturmaya yeterli olana kadar klor dozu ile artmış, bu noktadan sonra verilen klor kloroform oluşumunu azaltarak serbest klor bakiyesini artırmıştır (Tokmak, 1999).

2.2.4.2 Klor temas süresinin etkisi

THM ve HAA oluşumu artan temas süresi ile artar. Bu nedenle serbest klor olduğu sürece dağıtım sisteminde oluşmaya devam eder. Yapılan araştırmalarda THM oluşumunun zamanla önemli ölçüde arttığı gözlenmiş, ilk birkaç saatte hızlı bir artış sonraları yavaş bir artış tespit edilmiştir (Singer, 1994).

2.2.4.3 Sıcaklık ve mevsim

Suların klorlanmasıyla, kloroform oluşumu 25°C'de 3°C'ye göre yaklaşık iki misli fazla olmaktadır. Arguello ve diğerleri (1979), bir yıl süreyle artırılmış içme sularında yaptığı araştırmalarda, kış aylarında daha düşük derişimlerde THM oluştuğunu saptamışlardır (Kürüm, 1991).

Yaz aylarında reaksiyon kinetiklerinin hızlı olması nedeniyle klor ihtiyacı daha fazladır. Uygulanan klor dozu arttığında bu aylarda oluşan dezenfeksiyon yan ürünlerinin miktarı daha fazladır. Diğer bir husus DYÜ öncüllerinin bileşiminin ve bromür konsantrasyonunun mevsimlere bağlı değişmesidir (örneğin nemli hava şartları, kuru hava şartları gibi). Araştırmalar, kloroform oluşumundaki mevsimsel

değişimlerin ham suyun sıcaklık değişimine bağlı olduğunu göstermiştir. Yaz aylarında artan sıcaklığın reaksiyon hızını ve alg oluşumunu artırır. Bununla birlikte potansiyel DYÜ öncüllerinin miktarının artması sonucunda tüm dezenfeksiyon yan ürünleri ve THM konsantrasyonları yaz aylarında daha yüksektir (Özden, 2002).

2.2.4.4 Brom konsantrasyonunun etkisi

THM oluşumunun kontrolünde son parametre bromür iyonudur. Bromür yokluğunda 4 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip bir su örneğinde standart olarak 80 µg/L'ye varan miktarda THM oluşurken, bromür konsantrasyonu 4 mg/L'ye çıkarıldığında THM miktarının 243 µg/L'ye yükseldiği gözlenmiştir (Krasner ve Amy, 1995).

Bromür iyonu içeren içme sularının klorlanması esnasında bromlu THM türleri oluşmaktadır. Serbest klor, bromürü hipobromöz aside (HOBr) okside eder. Oluşan hipobromöz asit DYÜ öncü bileşikleriyle reaksiyona girerek klorlu bromo türlerini oluşturur. Bromür iyon konsantrasyonunun uygulanan klor dozuna oranı arttıkça bromlu THM oluşumu artar. Ancak birçok araştırmacı model hesaplamalarında brom konsantrasyonunu en düşük seviyede (0,05-0,1 mg/l) almış olup oluşan THM konsantrasyonunun büyük bir kısmının kloroform olduğunu kabul etmiştir (Singer, 1994).

2.2.5.5 Çözelti pH'nın etkisi

pH'in artmasıyla THM oluşumu artarken HAA ve Toplam Organik Halojen (TOX) oluşumu artan pH ile azalır. Bu sonuçlardan klor reaksiyonunun pH'a bağlı olarak meydana geldiği anlaşılmaktadır. Çoğu halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri alkali pH değerlerinde (örneğin pH > 8) hidrolize olurlar. Yapılan araştırmalardan ve THM oluşum denklemlerinden pH değerinin önemi görülmektedir. Çalışmalar pH'daki artışın çıkış suyunda daha yüksek miktarlarda THM konsantrasyonu oluşumuna neden olduğunu göstermiştir. pH değerinin 9'dan 7'ye düşürülmesi ile THM oluşumunda %50'lik bir azalma temin edilebileceği çeşitli araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir. Trussel ve Rook (1974), Umphres (1978), pH 8-10 değerleri arasında reaksiyon hızında büyük bir artış olduğunu göstermiştir. Bu araştırmacı, yüksek pH değerlerinde, reaksiyon hızının artmasını ortamdaki fenol ürünlerinin artmasıyla açıklamıştır. Urano ve diğerleri (1983), THM oluşumunun hidroksit iyonunun logaritmik konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir (Tokmak, 1999).

2.2.4.6 Doğal organik madde tipi ve konsantrasyonu

Doğal organik madde (DOM) dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu için başlıca öncül maddedir. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu DOM konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Ayrıca DOM karakteristiği dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu etkiler. Rechow ve diğerleri (1990), halojenli dezenfeksiyon yan ürünlerin oluşumunun DOM'in aktif aromatik içeriği ile arttığını göstermiştir. DOM alg gibi bitkisel maddenin ayrışmasından meydana gelen hidrofobik ve hidrofilik maddelerden oluşur. Sudaki alg türlerine ve havzadaki bitki türüne bağlı olarak hidrofobik ve hidrofilik maddelerin dağılımı farklıdır. Toplam Organik Karbon (TOK) konsantrasyonu ve ultraviyole absorbansı dezenfeksiyon yan ürün (DYÜ) öncü bileşiklerinin konsantrasyonu için vekil parametre olarak görev görür (Singer, 1994).

Çoğu su kaynağında humik maddenin %90'ından fazlası fülvik asit olmasına rağmen Bobcock ve Singer, humik fraksiyonu klor ile daha kolay reaksiyona girdiğinden humik fraksiyonunun fülvik fraksiyonundan daha fazla THM oluşturduğunu göstermişlerdir (Tokmak, 1999).

Humik maddenin büyük bir kısmını oluşturan çözünmüş organik karbon miktarı arttıkça THM oluşumunun arttığı çoğu araştırmacılar tarafından ispatlanmıştır. Bromür/uygulanan klor dozu oluşan THM'lerin dağılımını etkilemektedir. Düşük organik karbon konsantrasyonu hedef edilen klor bakiyesine ulaşmak için daha az miktarlarda klor dozu uygulanmasını gerektirir. Organik karbon miktarının düşmesiyle bromür/klor oranının artması sonucunda bromlu türlerinin oluşumu artar. Bu nedenle klor dezenfeksiyonundan önce sudaki organik karbon miktarı azaltıldığında dört türün toplam konsantrasyonu (TTHM) azalır. Ancak aynı giderim bromlu THM türlerinin oluşumunu artırabilir. Ayrıca düşük miktarlarda bromür içeren sularda TOK konsantrasyonu yüksekse kloroform türü baskındır (Black ve diğ., 1996).

Ham sudaki TOK ve bromür konsantrasyonunun teorik kanser riski üzerine etkisini inceleyen Block ve diğerleri (1996), göstermiştir ki TOK konsantrasyonu azalmasıyla toplam risk azalır. Ancak kloroform konsantrasyonunun fazla olmasına rağmen bromodiklorometan kanser potansiyel faktörünün daha fazla olması nedeniyle taşıdığı risk daha fazladır (Black ve diğ., 1996).

Kavanaugh ve diğerleri (1980), dört farklı su kaynağından alınan numuneler üzerinde THM oluşum hızı üzerine yaptığı çalışmada, oluşum hızının sudaki organik madde tipinden ziyade organik madde miktarına bağlı olduğunu bulmuşlardır. TOK miktarı 8 kat arttığında kloroform oluşumunun 5-6 kat arttığını göstermişlerdir

(TOK=0,6-4,8 mg/lit, Cl₂/TOK=3,3). Bulunanların aksine Arguella ve diğeri (1979), organik madde türlerinin THM üzerine etkisini araştırmak için 4 farklı organik maddeyle yaptığı çalışmada, Orthodihidroksi grupları içeren bileşiklerin meta ve paradihidroksi aromatik bileşiklerinden daha dűřük miktarlarda kloroform oluşturduğunu tespit etmişlerdir (Tokmak, 1999).

2.2.5 Alternatif dezenfektanlar ile DYÜ oluşumu

- ✚ Monokloramin
- ✚ Klordioksit
- ✚ Ozon
- ✚ Permanganat
- ✚ UV Işığı

2.2.5.1 Monokloramin

Kloraminler ve bağlı klor bakiyeleri sudaki organik azot, amonyak ve HOCl (serbest klor) arasındaki reaksiyonlar ile oluşur. Monokloramin serbest klordan daha yűksek, klor konsantrasyonu * temas sűresi (C.T) değerine sahip olması nedeniyle arıtma tesisinde kullanılan zayıf bir dezenfektan ve oksidanttır. Ayrıca, tat ve koku kontrolű ve demir ve mangan oksidasyonu için verimli değildir. Ancak monokloramin kalıcılığı nedeniyle, dağıtım sisteminde kararlı dezenfektan bakiyesini sağlamak için ikincil dezenfektan olarak çekicidir. Dağıtım sisteminde nitrifikasyon probleminin oluşmaması için uygun amonyak/klor oranı tespit edilmiştir. Tavsiye edilen oranlar 1:4 veya 1:4,5'dir. (N: Cl₂ ağırlık olarak) (Singer, 1994).

2.2.5.2 Klordioksit

Monokloramine kıyasla klordioksit (ClO₂), su kaynađındaki mevcut pH aralıđında műkemmel bir dezenfektandır. Olduđça dűřük C.T deđerine sahip ve demir, mangan oksidasyonu, tat ve koku kontrolű için iyi bir oksidanttır. Üretimi ve dađıtımı kolaydır. Amonyak içeren su kaynakları klordioksit tűketmez. Ancak klordioksit DOM ile reaksiyona girerek oksidasyon yan ürünleri oluřturur. Klordioksitin oksidasyon yan ürünleri üzerinde çok sayıda çalıřma yapılmadıđından klorit (ClO₂⁻) haricinde yan ürünleri bilinmemektedir (Singer, 1994).

2.2.5.3 Ozon

Ozon (O₃), su arıtma pratiđinde kullanılan en verimli oksidant ve dezenfektandır. En dűřük C.T deđerlerine sahiptir, ham suyun pH'ından etkilenmez, suda tat ve koku

oluşturmaz. Askıda katı madde giderimi ve mikroflokülasyonu olumlu yönde etkiler. Ancak moleküler ozon kararsızdır ve kalıcı dezenfektan bakiyesi üretmez. Serbest kloro nazaran ön dezenfektan olarak iyi bir alternatif olsada kalıcı ikincil bir dezenfektanla birlikte kullanılmalıdır. Ön ve son dezenfektan olarak sırasıyla ozon ve monokloramin kullanımı hem verimli dezenfeksiyon sağlarken hem de dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunun minimizasyonu için çekici bir kombinasyondur.

Ozon, DOM ile reaksiyona girerek oksidasyon yan ürünlerini oluşturur. Aşağıda listelenen tüm oksidasyon yan ürünleri sudaki biyolojik olarak parçalanabilen organik karbon veya asimile olabilen organik karbon içeriğine yardımcı olurlar. Bu organik maddeler flokülasyon, çökeltme tanklarında, filtrelerde ve dağıtım sisteminde biyolojik büyümeye neden olurlar. Bu büyümeyi kontrol etmenin etkili yollarından biri biyolojik aktif filtrasyonun kullanımınıdır. Ozon ayrıca biyolojik olarak ayrışmayan diğer oksidasyon yan ürünlerini de oluşturur (Singer, 1994).



Oksidasyon yan ürünleri: Aldehitler, Asitler, Aldo ve ketoasitlerdir.

Bromür içeren sular ozonlandığında bromlu dezenfeksiyon yan ürünleri oluşur.



2.2.5.4 Permanganat

Permanganat (MnO_4^-) demir ve mangan oksidasyonu, tat ve koku kontrolü için verimli bir oksidanttır. Ancak zayıf bir dezenfektan olması nedeniyle dezenfeksiyon amaçlı kullanıma uygun değildir. Permanganat tüketimi sonucu oluşan çözünmeyen mangandioksit $MnO_2(s)$ dağıtım sisteminde işletme problemlerine neden olur(Singer, 1994).

2.2.5.5 Ultraviyole ışığı

Ultraviyole (UV) ışığı virüsler ve bakteriler için verimli bir dezenfektandır. Dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturmaz. Ancak bakiye dezenfektan oluşturmadığından ön dezenfektan amaçlı kullanıma uygun değildir. Ayrıca bulanık sularda verimi düşüktür (Singer, 1994).

Mikroorganizmaların UV tarafından yıkımı, UV enerjisinin hücredeki genetik madde olan DNA tarafından absorblanmasıyla gerçekleşmektedir. Maksimum mikroorganizmaların yıkımı, nükleik asitlerin UV'yi absorblama kapasiteleriyle bağlantılı olarak 265 nm dalga boyunda gerçekleştiği bilinmektedir. UV radyasyonunun tüm mikroorganizmalar üzerinde etkili olduğu şüpheli olmasına rağmen, UV enerjisinin etkisi mikroorganizmaların dayanıklılığına bağlıdır (Kırıkçı, 2006).

Tüm alternatif dezenfektanlar oluşturdukları dezenfeksiyon yan ürünleri nedeniyle sağlık riski oluştururlar. Bilinen dezenfeksiyon yan ürünleri Çizelge 2.2.6 'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2.6: Alternatif dezenfektanlar ve oluşturdukları yan ürünler (Tokmak, 1999).

| Dezenfektan | Yan Ürün |
|--------------|---|
| Klor | THM HAA |
| Ozon | Bromat Formaldehit Asetalaldehit Klorlu olmayan aldehitler Karboksilik asitler Hidrojen peroksit |
| Klor dioksit | Klorit Klorat |
| Kloraminler | Siyanür klorür (CNCl) |

Dezenfeksiyon yan ürünleri için EPA tarafından belirlenen standartlar Çizelge 2.2.7 'de verilmiştir. Dünya Sağlık Teşkilatı standartları ise TTHM için 460 µg/L olup bromoform, dibromoklorometan, bromodiklorometan ve kloroform için sırasıyla 100, 100, 60, 200 µg/L'dir.

Çizelge 2.2.7: Dezenfeksiyon yan ürünleri EPA standartları (Singer, 1994).

| Dezenfeksiyon Yan Ürünleri | Maksimum Kirletici Seviyeleri |
|----------------------------|-------------------------------|
| Toplam Trihalometanlar | 80 µg/L |
| Haloasetik asitler | 60 µg/L |
| Bromat | 10 µg/L |
| Klorit | 1,0 mg/L |
| Klor | 4,0 mg/L |
| Kloraminler | 4,0 mg/L |
| Klor dioksit | 0,8 mg/L |

2.2.5.6 Diğer dezenfektanlar

Bahsedilen yaygın dezenfektanlara ilave olarak, sıcaklık, aşırı pH, metaller (gümüş, bakır gibi), yüzey aktif maddeler dezenfektan olarak bilinmekte ve bu dezenfektanlar bazı tesislerde kullanılmaktadır. Sıcaklık ekonomik olmadığı için sadece acil durumlarda (kaynamış su) kullanılır. Aşırı pH bazı mikrobiyal inaktivasyon sağlamakta ancak, temel dezenfektan olarak yeterli değildir (Kırıkçı, 2006).

Çizelge 2.2.8 ve Çizelge 2.2.9 de dezenfeksiyon metotlarının birbirleriyle kıyaslanması gösterilmektedir.

Çizelge 2.2.8: Dezenfektanların Özellikleri (USEPA,1999)

| Dezenfektanlar | | | | | | | |
|--|------|------|--------------|-------------|----------|---------------|-------------|
| | Klor | Ozon | Klor diokdıt | Permanganat | Kloramin | Ozon/Peroksit | Ultraviyole |
| TOK ile THM oluşturur | E | B | H | H | E | B | H |
| Oksitlenmiş organikler oluşturur | B | E | B | B | H | E | B |
| Halojenli organikler oluşturur | E | B | H | H | E | B | H |
| İnorganik yan ürünler oluşturur | H | B | E | H | H | B | H |
| BOM oluşturur | B | E | B | H | H | E | H |
| MKDS sağlanması | E | H | E | H | E | H | H |
| Kireçle yumuşatmanın etkisi | E | H | H | H | E | H | E |
| Bulanıklığı etkiler | H | B | H | H | H | B | E |
| Giardia giderme<2-log | E | E | E | H | H | H | H |
| Giardia giderme>2-log | H | E | E | H | H | H | H |
| Cryptosporidium giderme<2-log | H | E | E | H | H | H | H |
| Cryptosporidium giderme>2-log | H | E | H | H | H | H | H |
| Virüs giderme<2-log | E | E | E | H | H | H | E |
| Virüs giderme>2-log | E | E | E | H | H | H | E |
| Sekonder dezenfektan olarak kullanılır | E | H | B | H | E | H | H |
| Büyük yerleşimler için uygulanabilirliği | E | E | E | E | E | E | H |
| Küçük yerleşimler için uygulanabilirliği | E | E | E | E | E | E | E |

E: evet, H: hayır, B:bazen, BOM: Biyoparçalanabilir organik madde

MKDS:Maksimum kalıntı dezenfektan seviyesi

| Özellik | Olması gereken Durum | Klor | Sodyum hipoklorit | Kalsiyum hipoklorit | Klor dioksit | Brom Klorür | Ozon | UV radyasyonu |
|--|---|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Mikroorganizmalara olan toksisite etkisi | Fazla seyreltmede bile yüksek toksisitede olmalı | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek |
| Kalıcılığı | Mikroorganizmalar üzerindeki etkisi çabuk Kaybolmamalı | <u>Kalıcı</u> | Az kararsız | Oldukça kararlı | Kararsız | Az kararsız | Kararsız | Kullanılırken oluşturulmalı |
| Çözünürlüğü | Suda veya hücre dokularında çözünebilmeli | Biraz | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Biraz | Yüksek | Bilinmiyor |
| Homojenliği | Karışım, bileşim içine homojen dağılmalı | Homojen | Homojen | Homojen | Homojen | Homojen | Homojen | Bilinmiyor |
| Yabancı maddelerle etkileşimi | Bakteri hücreleri dışındaki organik maddeler tarafından absorbe edilemez. | Organik maddeleri oksitler | Aktif oksitleyicidir | Aktif oksitleyicidir | Yüksek | Organik maddeleri oksitler | Organik maddeleri oksitler | |
| Çevredeki sıcaklıkla etkileşimi | Çevredeki sıcaklık derecelerinde etkili Olabilmeli | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek |
| Nüfuz etmesi | Yüzey boyunca nüfuz etme kabiliyeti olmalı | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Yüksek | Orta |
| Korozif etkisi | Metallerin veya boyaların biçimini bozmamalı | Fazla korozif | Korozif | Korozif | Fazla korozif | Korozif | Fazla korozif | Bilinmiyor |
| Kokuları yok etme kabiliyeti | Dezenfeksiyon sırasında kokuları da yok etmeli | Yüksek | Orta | Orta | Yüksek | Orta | Yüksek | |
| Elde edilebilirliği | Fazla miktarlarda ve uygun fiyatlarda elde Edilebilmeli | Maliyeti düşük | Maliyeti biraz düşük | Maliyeti biraz düşük | Maliyeti biraz düşük | Maliyeti biraz düşük | Maliyeti biraz düşük | Maliyeti biraz düşük |

Çizelge 2.2.9: Sık Kullanılan Dezenfeksiyon Metotlarının Karşılaştırılması(Teksoy, 2006)

2.3 Dezenfeksiyon Yan Ürünler (DYÜ)

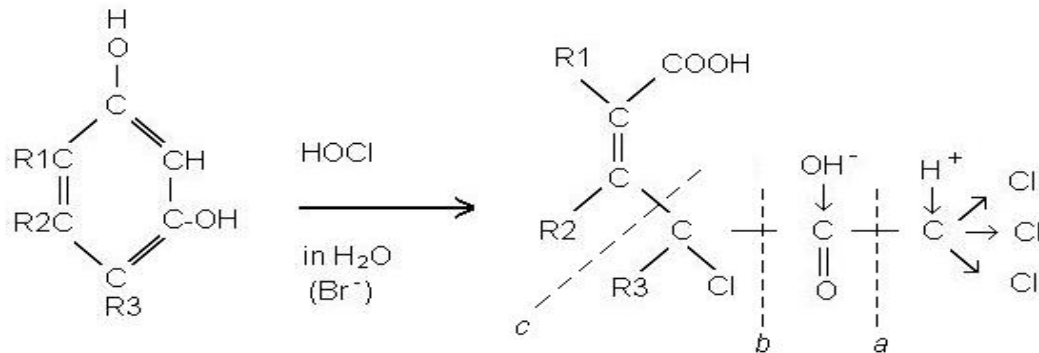
Kanserojenik etkiye sahip olan DYÜ bileşikleri, gerek doğal yollarla gerekse insan faaliyetleri sonucu ham su kaynaklarına karışan doğal organik maddeler (DOM)'in klorla reaksiyonu sonucu oluşmaktadır.

DYÜ oluşumu en temel şekilde aşağıdaki formülle özetlenebilir:

Doğal Organik Maddeler (DOM) + Klor → Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ)

Karboksil, ester, karbonil ve OH gruplarını içeren DOM molekülleri, su klorlandığı zaman DYÜ oluşturan reaksiyonlara öncelikli katıldığı düşünülür. Elektronca zengin aromatik yapıların bazıları, alifatik dikarboniller, amino azot ve aromatik halkalarca aktifleştirilir. Halojenasyonun ardından humiklerde yan zincirlerin oksidasyonu yada aromatik halkaların parçalanması, klorlanmış alifatik bileşenlerin oluşmasının da sonucu olabilir. Birkaç halka klorlanmış aromatik bileşenler, çözülmüş organik molekülün klorlanmasından sonra da oluşabilir.

Rook (1976, 1977), rezosinolin m-dihidroksi yapısının sulu humik maddelerde birincil kloroform uyarıcısı olduğunu kabul etmektedir. Klorlama prosesinin ağartma etkisi, çözülmüş organik molekülün daha küçük moleküler boyutu kırmaksızın çift bağların oksidasyonuna neden olduğu görülmüştür. Rook, haloform reaksiyonunun fulvik asidin rezosinol tipi fonksiyonel grubu ile oluştuğunu varsayar. Üretim için hızlı halojenasyon reaksiyon başlangıç ürünleri ortadaki karbonu (karbon elektronların paylaşamayan bir çift bağına sahiptir ve bir negatif yük oluşturur.) Şekil 2.3.1'de rezorsinol ve fulvik asit ile haloform reaksiyonu gösterilir. Aromatik yapı sırasıyla halojenleştirilir, açılır ve a'dan ayrılmasıyla THM'in oluşmasıyla sonuçlanır. Alternatif olarak, b'de oksidatif ve hidrolitik parçalar bir HAA verecektir. Bunun yanında, c'deki parçanın bir sonucu olarak haloasetoketon oluşturulacaktır. Bromun varlığında, bromokloro karışımı ürünler oluşacaktır.



Şekil 2.3.1: Rezorsinol ve fulvik asit ile haloform reaksiyonu (Adapted from: Krasner, 1999).

Klorlanmamış ürünler, klor ile çözülmüş organik molekülün oksidasyonundan da oluşabilir. Christman et al. (1980) ve Johnson et al. (1982), haloasetik asitin klorlanmasından sonra klorlanmamış aromatik ürünleri gözlemlədiler. Onlar klorlanmamış alifatik asitlerin, humiklerin kırılan halkalarından da oluşmuş oluşabileceğini açıklamışlardır.

2.3.1 DYÜ'nün fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.3.1.1 Trihalometanlar (THM)

Metan türevi olarak adlandırılan THM'lar, metandaki (CH_4) hidrojen atomlarının yerine klor, brom, ve iyot halojenlerinden birinin bağlanmasıyla oluşmaktadır. THM'lar kimyasal formülle CHX_3 olarak gösterilebilmektedirler. Buradaki X yerine halojenler gelmekte olup, klor, brom ve iyot bilinen THM içeriğindeki halojenler olarak sayılabilir. Genellikle klorun anılmasının nedeni; dünyada yaygın olarak kullanımınıdır. Hümk ve fulvik asitlerin klorlanması sonucu oluşan ve dezenfeksiyon yan ürünleri denilen THM'ların oluşumunda kullanılan dezenfektanın çeşidi, miktarı, suda bulunan asitlerin kompozisyonu ve miktarı, su sıcaklığı, mineral tuzların miktarı, brom iyonu konsantrasyonu, mevsim durumu, dezenfeksiyon süresi birer etkidir (Najm ve ark, 1994).

Doğal suların dezenfeksiyonu sırasında klorun THM oluşturmasında suda bromun bulunması etkili bir faktördür. Suda brom bulunmaması durumunda, klor organik maddelerle reaksiyona girerek kloroform oluşturmaktadır. Oysa suda brom bulunması durumunda, klor öncelikli olarak brom ile reaksiyona girerek serbest brom oluşturmakta, oluşan serbest brom organiklerle reaksiyona girerek bromlu THM oluşturmaktadır (Summers ve ark., 1993).

Arıtılmış suda trihalometanların bulunmasının insan sağlığı için risk oluşturduğu ve kansere sebep olduğu birçok çalışmayla ortaya konmuştur. USEPA tarafından listelenen ve kansere sınıflandırması yapılan organik kirleticiler içinde THM'lardan Kloroform, Bromodiklorometan ve Bromoform B grubuna dahil edilmekte, yani muhtemel kanserojen madde olarak sınıflandırılmakta, Dibromoklorometan ise C grubuna, yani kansere sebep olma ihtimali bulunan madde olarak sınıflandırılmıştır (Pontius, 1990). Bu kanserojen maddelerin etkilerinin nasıl meydana geldiği günümüzde daha iyi bilinmektedir. Vücut hidrokarbonları elimine etmek için onları yükseltgen ve suda çözünebilir hale getirir. Bu şekilde hidrokarbonlar vücuttan dışarı atılabilirler. Yükseltgenme sırasında oluşan ara ürünler esas kansere neden olan maddelerdir. Ara ürünler hücrese DNA ile tepkimeye girerek, hücrelerin normal şekilde üremelerini önler ve mutasyona sebep olurlar (Akçay, 2008).

Hümik maddelerin klorla reaksiyonu sonucunda THM'lerin yanında pek çok klorlu organik bileşik oluşmaktadır. Reaksiyonun tamamlanmasıyla temel karbonlu reaksiyon ürünü olarak CO oluşmaktadır. Tamamlanmış reaksiyon şartlarında ise; klor akuatik humusları düşük molekül ağırlıklı humik ve fulvik asitlere dönüştürmektedir(Akçay, 2008).

Suyun klorlanmasında en yaygın yan ürün THM'lardır ve bugünlerde kullanılan analitik tekniklerle belirlenebilmesi daha kolaylaşmıştır. Ayrıca diğer halojenli kirleticilere oranla daha yüksek miktarlarda oluşmaktadırlar.

Dezenfeksiyon sonucu, organik maddelerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların halojenlerle (brom, klor, iyot) yer değiştirmesi sonucu esas olarak 10 adet organik bileşik (Çizelge 2.3.1) THM'lar olarak sayılabilmektedirler (Pontius 1990). Bunlardan ilk dördü en fazla bilinenleri ve dünyada en fazla kısıtlamalara tabi tutulanlarıdır. Yapılan tüm araştırmalar ve standartlar bahsedilen ilk dört bileşik üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bunun nedeni ise yüzey sularında iyot elementinin çok bulunmamasıdır(Akçay, 2008).

Çizelge 2.3.1 Trihalometan türleri

| | |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Kloroform | CHCl_3 |
| Bromodiklorometan | CHBrCl_2 |
| Dibromoklorometan | CHBr_2Cl |
| Bromoform | CHBr_3 |
| Dikloroiodometan | CHCl_2I |
| Bromodikloroiodometan | $\text{CHBrClI} - \text{CHClBrI}$ |
| Kloroiodometan | CHClI_2 |
| Dibromoiodometan | CHBr_2I |
| Bromoiodometan | CHBrI_2 |
| İyodoform | CHI_3 |

Kloroform (TCM)

Kloroform en sık rastlanan ve yüksek derişimlerde ölçülen THM olup konsantrasyonu 2 ile 228 $\mu\text{g/l}$ arasında değişmektedir (Rodriguez v.d., 2003). Ayrıca sudaki brom iyonu derişimine bağlı olarak bromoform, kloroformdan daha yüksek seviyede bulunabilir (Westerhoff v.d., 2004).

Kloroform, su arıtımı sırasında çeşitli organiklerin klorla reaksiyonu sonucu oluşan uçucu az çözünür bir bileşiktir. Ayrıca soğurucu ve aerosol itici olarak ve yapışkanlar, pestisitler, yağlar, petrol yağlarında, kauçuklar, alkaloidler ve reçineler için genel bir solvent olarak kullanılır. Önceden öksürük şurubunun, diş macununun, romatizma ve diş ağrısı ilaçlarının bir bileşeni olarak kullanılmaktaydı. İçme suyunda THM'lerin varlığı ile birçok örnekte insanlarda kanser oluşumu arasında bağlantı kurulmaktadır. İçinde 0.1 mg/L kloroform bulunan sudan günde 2 L olmak üzere 70 yıl su tüketilmesi sonucu, 10 000 kişide kanser olma ihtimali 3-4 arasındadır (Pontius, 1990).

Dibromoklorometan (DBCM)

Suyun klorlanması sırasında kloroformdan daha az sıklıkta ve konsantrasyonda oluşmaktadır. Dezenfeksiyon yan ürünü olarak ortaya çıkmasının yanında dibromoklorometan, yangın söndürücü maddelerin üretiminde kimyasal ara ürün, aerosol itici, soğutucu ve pestisit olarak kullanılmaktadır (Pontius ,1990).

Bromodiklorometan (BDCM)

Dibromoklorometan gibi bu bileşik de yakın zamanda bulunmuş, suda çözünmeyen bir dezenfeksiyon yan ürünüdür. Bromodiklorometanla ilgili sağlığa zararlı etkileri hakkında çok az veri bulunmaktadır. Bu bileşiğin bazı etkileri, akut dozaja maruz kalan farelerde karaciğerin içine yağ sızması, soluk böbrek oluşumu ve adrenal salgılanmasıdır(Pontius, 1990).

Bromoform

Bromoform, THM'lerden dezenfeksiyon yan ürünlerinin arasında en az yaygın olan şeklidir. Ticari olarak, bromoform ateşe dayanıklı kimyasallarda bileşen ve sıvı ölçer olarak mumlarda, gres yağında ve petrol yağında solvent olarak kullanılabilir. Suda biyolojik olarak ayrışmaz (Pontius, 1990).

Trihalometanların giderim yöntemleri

Bazı durumlarda, serbest klor kabul edilmeyen konsantrasyonlarda THM oluşturmasına rağmen, uygulama noktasının değiştirilmesi veya klor dozunun azaltılması ile büyük miktarda suda daha düşük seviyelere indirilebilir ya da THM oluşumuna etkisi olmaması sağlanabilir. THM'lerin bir kere oluşuktan sonra azaltılması veya giderilmesi diğer stratejilere göre tercih edilebilecek bir yöntem değildir. Çünkü THM konsantrasyonunu istenilen sınırlara indirebilmek yüksek maliyet gerektirmektedir. Böyle bir durumda THM oluşumuna etki eden faktörlerin

ortadan kaldırılması daha ekonomik ve etkili bir kontrol sistemi olacaktır(Singer 1989).

Daha önce de bahsedildiği gibi THM'lerin oluşmasında en büyük rol suda bulunan humik asit, fulvik asit ve organik maddelerindir. Suda THM öncülerinin niteliği ve miktarı arıtılmamış suyun klor ihtiyacına bağlıdır. Çünkü su kalitesindeki herhangi bir değişiklik, arıtılmamış suyun klor ihtiyacının belirlenmesi için oldukça önemlidir. THM oluşumunu önleyen etkili bir yöntem amonyak kullanımudur. Zamandan bağımsız THM oluşumunda, serbest klor uygulanmasından sonra suya amonyak verilir. Bu sistemde, ardışık olarak klor-amonyak dozlamaları arasındaki zaman aralığı 10-20 dakikadır. Böylece HOCl'inin germicidal etkisinden yararlanırken, amonyak THM oluşumunu engellemektedir. Üstelik çıkış suyunda amonyak kullanımı dağıtım sisteminde su kalitesinin kontrolünde uzun yıllardır kullanılmaktadır. İlk klor uygulama noktasından sonra amonyak eklenmesiyle THM seviyesinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde tutulabileceği veya aktif karbon filtresini takiben serbest klor kullanılması ve klor yerine öncelikle 2 mg/L ozon uygulanması ile TOK içeriğinin, THM öncülerinin önemli ölçüde azaltıldığı bilinmektedir (Pontius, 1990).

THM oluşumunu azaltmak için yapılan ilk çalışmalar THM öncülerinin optimum seviyede uzaklaştırılması ve ön klorlama uygulama noktasının değiştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar koagülasyon ve çökeltme ile rengin uzaklaştırılmasında optimum şartların bulanıklık için uygulanan şartlarla aynı olmasını gerektirmemektedir. Rengin neden olduğu organiklerin giderilmesini içeren arıtma işlemi öncelikle nötralizasyon işlemidir. Klorlama noktasının değiştirilmesi ile, son çökeltme ve ön filtrasyon yapılmasının dağıtım şebekesinde kloroform oluşumunda %40, sadece klorlama noktasının değiştirilmesiyle ise THM'da % 10-15 azalma sağlanabilmektedir (Akçay, 2008).

Klorlama noktasının değiştirilmesiyle THM oluşumunda gözle görülür şekilde azalma olmasına rağmen, özellikle ön oksidant (dezenfektan) kullanılmadığı durumda başka problemler ortaya çıkmaktadır. Böyle bir durumda oluşabilecek problemler şöyle sıralanabilir;

- ✚ Flokülasyon ve çökeltme tanklarında alg büyümesi meydana gelebilmektedir,
- ✚ Filtrelerin operasyon sürelerini kısaltmakta ve geri yıkama sıklığını arttırmaktadır,
- ✚ Oksidantın mikroorganizmaların, renge sebep olan bileşiklerin ve/veya demir ve mangan üzerinde etkili olabilmesi için gerekli temas süresi yetersiz ya da kısa olabilmektedir,

- ✚ Çıkış suyunda bulanıklık artmaktadır,
- ✚ Filtrelerde şartların değişmesi ile demir ve mangan gibi oksitlenmiş maddeler yeniden suda çözünmektedir.

THM'lar oluşuktan sonra giderilmesinde ise en etkili yöntemler havalandırma ve aktif karbon uygulamasıdır. Havalandırma oldukça etkilidir, fakat genellikle yüksek enerji maliyeti gerektirirken, klorlama sonrası insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen ve uçucu olmayan organiklerin klorlu yan ürünleri üzerinde etkili olmamaktadır. Bilindiği gibi organik madde içeren suların klorlanması sonucu suda hem uçucu hem de uçucu olmayan yan ürünler oluşmaktadır. Yine aktif karbon kullanımı havalandırma gibi, organik kontaminantların giderilmesinde oldukça etkili olmaktadır.

2.3.1.2 Haloasetik asitler (HAA)

Haloasetik asitler, klorlama yan ürünleri olan trihalometanlardan sonra ikinci önemli dezenfeksiyon yan ürünleridir. HAA lar monohaloasetik asit, dihaloasetik asit ve trihaloastik asit olmak üzere üç ana grupta incelenebilir. Çizelge 2.3.2'te haloasetik asit yapılarında bazıları görülmektedir.

Çizelge 2.3.2: Haloasetik asit yapıları

| Monohaloasetik asit | Dihaloasetik asit | Trihaloasetik asit |
|---|---|---|
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>X = Cl veya Br</p> | $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>X = Cl veya Br</p> | $\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{X}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{X} \end{array}$ <p>X = Cl veya Br</p> |

HAA'lar sucul ekosistemlerde diğer DYÜ'ler gibi oluşmaktadır. HAA'ların oluşmasına sebep olan öncüler doğal organik maddeler ve Br- iyonudur (Akçay, 2008). Sucul sistemlerde dokuz adet halojenli asetik asit bulunmuştur ve bunlar sırasıyla, Monokloroasetik asit (MKAA), Dikloroasetik asit (DKAA), Trikloroasetik asit (TKAA), Monobromoasetik asit (MBAA), Dibromoasetik asit (DBAA), Tribromoasetik asit (TBAA), Bromokloroasetik asit (BKAA), Bromodikloroasetik asit (BDKAA) ve son olarak Dibromoasetik asit (DBAA) olarak sayılabilir. DCAA and TCAA bileşiklerinin kanserojen etkiye sahip olmaları nedeniyle EPA sudaki DCAA ve TCAA miktarlarını

sırasıyla 0 ve 0.3 mg/L sınırlamıştır. 5 adet HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA and DBAA) toplam seviyesini ise 0.06 mg/L olarak sınırlamıştır.

Haloasetik asitler polar ve içme suyu şartlarında (pH>6) büyük oranda haloasetat iyonuna dönüşerek kuvvetli bir asit özelliği göstermektedirler (Urbansky, 2000). Haloasetik asitler sucul çözeltilerde karboksilik asit gibi daha küçük monomerlerine ayrılmazlar. Suda yüksek çözünürlükleri ve düşük buhar basınçlarından dolayı doğada uçucu değildirler. Dojlido ve arkadaşları 1999'da yaptıkları çalışmada kaynatma ile HAA'ların çok küçük bir kısmının buharlaştığını ortaya koymuşlardır(Akçay, 2008).

THM ve HAA arasındaki ilişki

HAA ve THM kanserojen olan ve klorlama sonucu oluşan iki yan üründür. Su sistemlerinde bu iki DYÜ'nün farklı miktarlarda oluşması, klorlama ile birlikte DYÜ oluşumuna sebep olan DOM'un hidrofobik ve hidrofilik yapısıyla ilişkilendirilebilir. Sularda DOM'un hidrofilik fraksiyonlarının olması durumunda THM'mi yoksa HAA'mı oluşacağı konusunda bir çok tartışma vardır. HAA'lar genelde THM'lerden daha hızlı oluşmakla birlikte bazı koşullar altında (pH ve dezenfektan türü) THM oluşumu ön plana çıkmaktadır. THM'lerin ve HAA'ların kimyasal yapıları ve özellikleri farklılıklar göstermektedir. Bazı çalışmalarda THM ve HAA oluşumu arasında kuvvetli bir korelasyon var sonucu elde edilmişken bazı çalışmalarda bu sonucun aksine iki DYÜ türünün oluşumu arasında bir bağıntı kurulamamıştır. Bu iki farklı görüş, su kaynağının gösterdiği farklı özellikler ile açıklanabilir(Akçay, 2008).

2.3.1.3 Haloasetonitril (HAN)

İçme suyunda HAN'ler ise, THM'lardan daha düşük seviyelerde bulunmaktadır ve toplam HAN derişimleri 3-36 µg/l arasında değişmektedir (Simpson ve Hayes, 1998). Haloasetonitriller içerisinde en sık rastlanan bileşikler ise bromokloroasetonitril (BCAN), dibromokloroasetonitril (DBAN), trikloroasetonitril (TCAN), ve dikloroasetonitril (DCAN)'dir (Baytak ve diğ, 2007).

2.3.1.4 Diğer DYÜ'ler

Haloketonlar, klorofenoller, kloropkrin, kloral hidrat, siyanojen klorür

2.3.2 DYÜ'nün sağlık üzerindeki etkileri

İçme suyunda DYÜ'nin bulunması ile çeşitli hastalıkların görülmesi arasındaki ilişkiyi inceleyen araştırmaların sonuçlarına göre mesane, kalın bağırsak, mide ve kan kanseri gibi kanser türleri ile düşük gibi doğum anomalilerinde artış olduğu bulunmuştur (Baytak ve diğ., 2007).

Klorun dezenfeksiyon sırasında THM ve HAA oluşturma tehlikesi ve klor, klordioksit, kloramin gibi dezenfektanların ciddi bulaşıcı hastalıklara sebep olan *Gardia* ve *Cryptosporidium* protozoalarının giderimindeki yetersizliği, klorlama yerine alternatif dezenfektan olarak ozonun yaygınlaşmaya başlamasına sebep olmuştur. Güçlü bir oksidant olan ve hidroksil radikalleri oluşturan ozon, *Giardia* ve *Cryptosporidium* gibi diğer dezenfektanlara dayanıklı protozoaları inaktive etmede demir, sülfür ve manganının oksitlenip daha kolay çökmesinde ve böylelikle sudan filtrelenmesinde, etkin tad ve koku kontrolünde klordan çok daha üstündür. Ancak bromür bulunan suların ozonlanmasıyla insanlar için kansorejen olma potansiyeli yüksek olan bromat gibi dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşmasına neden olmaktadır. EPA bromat için 10 µg/L limit değerini uygulamaya koymuştur (Yiğit ve ark., 2007). Çizelge 2.3.3'de hastalığa neden olan DYÜ'ler gösterilmiştir.

Çizelge 2.3.3: Hastalığa neden olan DYÜ'ler

| | | |
|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Kanser | Akciğer | TCM, BDCM, DBCM, HAAs |
| | Böbrek | TCM, BDCM |
| | Kolon | BDCM, TBM |
| | Tiroid | MX, Chlorate |
| Reproductive effects | Total litter resorption | BDCM |
| | Spermatojenez | DHAAs |
| Developmental effects | Teratogenesis | HAAs, HANs |
| | Brain development | Chlorate? |
| General Toxicity | akciğer | THMs, HAAs |
| | Böbrek | THMs |

2.3.3 İçme suyunda DYÜ konsantrasyonları

ABD Çevre Koruma Örgütü (USEPA) dezenfeksiyon yan ürünleri ve dezenfektanlar kuralına göre tesis çıkışında içme suyunda izin verilen toplam THM miktarı 80 µg/l'dir. Türkiye' de ise toplam THM'ler için 2012 yılına kadar izin verilen maksimum değer 150 µg/l olup bu değer 2012'den sonra 100 µg/l'ye düşürülecektir.

Kloroform en sık rastlanan ve yüksek derişimlerde ölçülen THM olup konsantrasyonu 2 ile 228 µg/l arasında değişmektedir (Rodriguez v.d., 2003). Ayrıca sudaki brom iyonu derişimine bağılı olarak bromoform, kloroformdan daha yüksek seviyede bulunabilir (Westerhoff v.d., 2004). İçme suyunda HAN'ler ise, THM'lardan daha düşük seviyelerde bulunmaktadır ve toplam HAN derişimleri 3-36 µg/l arasında değişmektedir (Simpson ve Hayes, 1998).

2.4 Membran Teknolojileri

Membranlar ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılırlar. Membran prosesleri de ayırma işlemleri olarak isimlendirilebilir. Membran prosesleri fiyat ve arıtma etkisi bakımından hızlı bir şekilde su ve atıksu endüstrisinde kendini kabul ettirmiştir. Bu gelişimde büyük ölçekli ticari amaçlarla kullanılan membran ayırmalarının, konvansiyonel ayırma işlemleriyle kıyaslandıklarında ekonomik ve enerji kullanımı açısından daha verimli olmaları da etkili olmuştur. Günümüzde hızla gelişmekte olan polimer endüstrisi membran teknolojilerini çok daha rekabetçi hale getirmektedir.

Günümüzden 20 yıl öncesine kadar membran prosesleri az bilinmekteydi. Bugün ise Amerikan Çevre Koruma Teskilatı (EPA) tarafından en iyi arıtma teknolojilerinden biri olarak tanımlanmaktadır. Membran prosesinin içme sularında geniş ve çeşitli uygulama alanları mevcuttur. İçme suları için yüksek kalitede ürün vermektedir. Membran prosesleri atıksu arıtımı, içme sularının uygun kaliteye getirilmesinin yanı sıra hafif tuzlu suların ve deniz sularının tuzsuzlaştırılmasında da kullanılır. Bu yöntem mecbur kalınmadıkça yani ucuz su kaynaklarının bulunmadığı hallerde kullanılır. Çünkü yüksek maliyetlidir. Son zamanlarda membran prosesleri yumuşatma ve organiklerin gideriminde de kullanılmaktadır. Sonuç olarak membran proseslerinin önemi anlaşılmaya başlanmış ve her geçen gün yeni uygulama alanları bulmuştur.

Membran proseslerinin ana hatlarıyla çevre mühendisliğindeki uygulama alanları:

- Su (ham su) arıtımı
- Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı
- Hafif tuzlu sulardan ve deniz sularından tuz giderilmesiyle içme suyu elde edilmesi
- Yumuşatma ve organiklerin giderimi

Membran proseslerinin kullanıldığı başlıca endüstri alanları ise şunlardır:

Kimya, petrokimya, çevre, eczacılık, ilaç, gıda, günlük gıdalar, meyve konsantresi, kağıt, tekstil, elektronik endüstrisi ve benzeri endüstriler.

Mevcut uygulamalar arasında aşağıdaki alanlar ilk akla gelenler arasındadır:

- 1) İnsan kanının saflaştırılması, yani temizlenmesi için diyaliz (yapay böbrek)
- 2) İçme suyu üretmek için tuzlu sulardan suyun arıtılması olan elektrodializ
- 3) Deniz suyunun desalinasyonu için ters osmoz

4) Peynir, kazein, peyniraltı suyu ve sütte büyük protein moleküllerinin konsantre edilmesi için ultrafiltrasyon

5) Eczacılık ve medikal ürünlerin, bira, şarap ve meşrubatların sterilizasyonu için mikrofiltrasyon

Bu gelişmeler polimer sentezcilerini ve polimer fiziği kimyacılarını performansın daha ileri seviyede olduğu membranlar dizayn etmeye yöneltmiştir.

Bir membran aynı zamanda diğer baska faktörlerde etkili olduğu halde maddelerin kabaca moleküler büyüklüklerinin baz alınarak ayrılmalarını sağlayan bir araçtır. Ayrıca yüklü parçacıkların üzerinden geçişini düzenler ve böylece bir elektrik potansiyelin oluşması için gerekli şartları oluşturur.

Bir membran prosesinde iki fazı fiziksel olarak ayıran üçüncü bir faz olan membrana ihtiyaç vardır. Yani membran iki faz arasında bir ara fazdır. Bir membran prosesinde iki faz arasına yerleştirilen membran fazı, bu iki faz arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Bu sebeple ayırma prosesinde karışımdaki bileşenlerden birisinin diğerlerine tercihen değişimine izin verilir. Yani membran diğer bileşenlere karşı seçici davranır. Bu yüzden, bir faz bileşenlerden birisi bakımından zenginleşirken diğer fazda ise hızla azalır. Bu açıklamalar kapsamında membran prosesini, bir bileşenin membran tarafından ayrılan bir fazdan diğer faza seçici ve kontrollü olarak taşınması diyebiliriz.

Herhangi bir türün membran üzerinden hareketine bir veya iki yürütücü kuvvet (itici güç) sebep olur. Bu yürütücü kuvvetler bir kimyasal potansiyel veya elektrik potansiyel değişiminden kaynaklanırlar. Kimyasal potansiyel gradyenti (değişimi), konsantrasyon veya basınç değişimi veya her ikisinden de kaynaklanabilir.

Katı bir membran için birinci ve ikinci faz, karışabilen veya karışmayan sıvı ve gaz fazların herhangi bir kombinasyonu olabilir. Ticari uygulamalar arasında gaz ayırma, pervaporasyon, diyaliz, elektrodializ, ters osmoz, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon sayılabilir. Sıvı bir membran için ise fazlar, gaz fazların ve karışmayan sıvı fazların ve bir katı fazın herhangi bir kombinasyonu olabilir. Burada sıvı fazlar, sıvı membran fazıyla karışmamalıdır. Öte yandan gaz bir membran için dökme fazlar, sıvı veya katı fazların herhangi bir bileşimi olabilir. Sıvı fazlar karışabilir veya karışmayabilir.

Membranlar genel olarak ;

1-Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu,

2-Sadece iyonik türlerin ayırımı,

3-Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı,

- 4-Sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı,
5-Konsatre çözelti elde etmek,
gibi amaçlar için kullanılmaktadır(Topacık, 2006) .

2.4.1 Membran hazırlanmasında kullanılan materyaller ve bazı metodlar

Ticari amaçlı kullanılan ilk membranlar homojen bir yapıya sahiptiler. 1950'lerin sonunda Loeb ve Sourirajan, selüloz asetat membranların hazırlanması için faz dönüşümü (phase inversion) metodunu geliştirmişlerdir. Bu metotta esterlerin bir çözücünde çözünmesiyle elde edilen viskoz çözelti, ince bir tabaka halinde cam üzerine dökülmekte ve ester, filmin üst yüzeyinin soğuk suyla teması sonucu katılaşmaktaydı. Daha sonra sentezlenen yapıyı sağlamlaştırmak üzere çeşitli gözenek oluşturucu maddeler ve şartlandırıcı ajanlar ilave edilmiş ve böylece farklı büyüklüklerdeki gözenekler elde etmek mümkün olmuştur. 1960'ların başında Michaels asimetrik bir poliyonik membran sentezlemiş ve şimdi ise membran yapımında çok farklı yapıda ve özellikte polimerler kullanılmaktadır. Çizelge 2.4.1'de membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler verilmiştir.

Çizelge 2.4.1: Membran yapımında kullanılan çeşitli maddeler(Akgül,2006).

| Çeşitli polimer membran maddeleri | | |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Silikon | Polipropilen | Polifuran |
| Polisüfon | Selüloz asetat | Hidrofilik poliolefinler |
| Polikarbonat | Selüloz nitrat | Polialkilsülfon |
| Polivinilidendiflorid | Polieterimid | Sülfolanmış polistiren |
| Poliakrilonitril | Akrilikler | Polimetilmetaakriilat |
| Naylon 6 | Karbon | Polivinilklorid |
| Naylon 6,6 | Sülfolanmış polisülfon | Polieteramid |
| Aromatik poliamid | Polistiren | Polieterüre |
| Alümina | Zirkonya | Paslanmaz çelik |

Membran hazırlamanın diğer bir metodu ise bir polimer tabakasının çift taraflı gerilmesiyle (stretch) üretilirler. Birinci gerdirme (stretch) işleminde gözenekler oluşurken birinciye dik açılarla gerilme sonucu bu gözeneklerin açılması sağlanır.

Mikrofiltrasyonun malzemesi genellikle kristalimsi polimerden oluşmaktadır. Ultrafiltrasyonun malzemesi ise şekilsiz polimerdir. Mühendislik plastikleri diye adlandırılan malzemeler iki membran için de uygulanmaktadır. Ters osmoz membranlarında ise çoğunlukla selüloz asetat veya poliamid türü polimerler kullanılmaktadır(Akgül,2006).

2.4.1.1 Membran tasarımı

Membranın performansına, çalışma şartlarının, kullanılan membran tipinin ve sistem tasarımının çok büyük etkisi vardır. Maksimum akı elde etmek ve iyi bir arıtma gerçekleştirmek için sağlanması gereken birçok koşul vardır. Membranın çalışma şartlarına etki eden bazı faktörler; konsantrasyon polarizasyonu, partiküler ve bakteriyel kirlenme ve organik adsorpsiyondur (Scott, 1995).

Membran proses tasarımında aşağıdaki hususlar dikkate alınmalıdır:

1- Çözeltideki değişkenler:

- askıda katı maddeler
- çözünmemiş organik ve inorganik maddeler
- mikroorganizmalar
- organik çözücüler ve okside olmuş kimyasallar
- sıcaklık ve pH

2-Ön arıtma gereksinimi

3-Membrandaki değişkenler:

- membranın polimer tipi ve geometrik yapısı
- model düzenlemeleri
- istenen akı miktarı ve membrandan elde edilebilecek akı miktarı
- geri kazanılan sıvı miktarı ve konsantrasyonu
- akış hızı ve basınca dayanıklılığı
- temizlenme gereksinimi

4-Membranın, membran proseslerle etkileşimi

Karakterizasyonu iyi sıvılar için membran performansı, çalışma şartlarındaki değişkenlere bağlı olarak tahmin edilebilir. Membran performansını tahmin etmek için geliştirilmiş nümerik çözümler vardır. Tüm koşullar için analitik bir çözüm yoktur (Scott, 1995).

Membran proseslerde kullanılacak membran tipi belirlenirken göz önünde tutulması gereken birçok değişkenler vardır. Bunlar;

a - Sıcaklığa dayanıklılık:

Besleme suyundaki sıcaklık artışları membranın bozulmasına ve çabuk hidroliz olmasına sebep olur. Özellikle plastik malzemedeki yapılmış membranlar sıcaklıktan çok etkilenirler. Ters ozmos prosesinde, sistemin verimi açısından genellikle 25 °C sıcaklıkta çalışır. Selüloz asetat membranlar 35- 40 °C sıcaklıklara dayanıklıdır. Seramik membranlara uygulanan sıcaklık 800 °C ye kadar çıkabilmektedir.

b - pH' ya dayanıklılık:

pH membranların gerek performansları gerekse ömürleri açısından önemlidir. Membranlar için pH aralığı 3-8 dir. Polyamid malzemedeki yapılmış membranlar için pH çok önemlidir. Polyamid membranlar için tavsiye edilen pH aralığı 4-6 dır. Bu membranlar 4'den küçük 7'den büyük pH değerlerinde çok hızlı hidroliz olurlar. Asidik ve bazik koşullarda hidroliz hızı çok yüksektir (Scott, 1995).

c - Basınca dayanıklılık:

Membran proseslerinin işletilmesinde en önemli etken besleme suyu basıncıdır. Sıvı akışı basınçla doğru orantılıdır. Basınç ters ozmos proseslerinde turbülanslı akım oluşturmaktadır. Böylece membran üzerinde çökelti oluşması önlenerek membran veriminin düşmesi önlenmektedir.

Normalden yüksek basınç uygulamaları, membranın yapısını bozmaktadır. Her bir membran için ayrı basınçlar uygulanmaktadır. Mikrofiltrasyonda < 2 bar, ultrafiltrasyonda 1-8 bar, nanofiltrasyonda 10-30 bar, ters ozmos da 10-100 bar basınç uygulanmaktadır (Mulder,1991).

d - Kimyasal dayanıklılık:

Membranın kimyasal yapısı çözeltiliye uygun ve dayanıklı olmalıdır. Bazı çözülmüş organik maddeler membranda bozulmalara sebep olur. Membranlarda kullanılan çoğu polimerler pek çok organik bileşikte çözünebilirler.

Selüloz asetat membranlar kloro dayanıksız olduklarından bu membranların besleme çözeltileri klor içermemelidir.

e - Mekanik kararlılık:

Membran yüzeyindeki tabaka kırılğan bir tabaka olduğundan yüksek basınçlardan etkilenmektedir. İyi bir membranın yüksek basınç altında mekanik dayanıklılığı yüksek olmalıdır. Besleme çözeltisindeki basınç değişmelerinden etkilenmemelidir(Topacık, 2006).

f - Ekonomik özellikler:

Genel olarak membranlar yüksek geçirgenlik, iyi bir seçicilik ve düşük maliyete sahip olmalıdır. Ekonomik özellik membran seçiminde önemlidir. Kullanılacak olan membranın, çalışma ömrünün uzun, maliyetinin düşük, alan ihtiyacının az ve nakliyesinin kolay olması istenir(Topacık, 2006).

2.4.1.2 Membran karakterizasyonu

Kullanılacak membran tipi belirlenirken göz önünde bulundurulması gereken birçok değişken bulunmaktadır. Bunlar;

Molecular Weight Cut-Off yada gözenek boyutu

Ultrafiltrasyon (UF), 1-100 nm arasındaki partikülleri tutmak amacıyla kullanılır. Membranlardaki ayırma işlemi partikül boyutlarına bağlı olmakla birlikte molekül ve kolloid şekilleri, membran ve tutulan maddeler arasındaki ilişkilere de bağlıdır. UF işletme açısından MF'e benzemektedir.

UF membranlarında por büyüklüğü dağılımını belirlemek pahalı olduğu ve ayrıca ultrafiltrasyonda ayrılacak maddelerin partikül ölçüleri genellikle bilinemediği için burada karakteristik ayırma büyüklüğü olarak "molekül ağırlığı" kullanılır. Bir membran filtrasyonunda moleküllerin % 90-95'inin tutulduğu molekül ağırlığı alanı "MWCO (Molecular Weight Cut Off) = Ayırma Sınırı" olarak verilmektedir. Fakat bu molekül ayırma işlemi, membran ve tutulan madde arasındaki etkileşimler nedeniyle söz konusu membranın ayırma sınırı için mutlak bir ölçü gibi algılanmamalıdır. Daha çok belirli bir ayırma sorunu için membran seçiminde yardımcı olan kalitatif bir büyüklük olarak değerlendirilmelidir. UF membranları için tipik molekül ayırma sınırı yaklaşık 1.000-100.000 D (Dalton)=kg/kmol arasındadır. UF membranları da MF membranları gibi çapraz akışlı olarak işletilmektedir. Çapraz akış ile membranın devamlı suretle temizlenmesi ve kimyasal madde ihtiyacının azaltılması sağlanmaktadır. UF membranları 1-10 bar basınç farkı arasında çalışılır. UF'de de MF'de olduğu gibi sadece porlu membranlar kullanılır. Ultrafiltrasyon membranlarının üretiminde de mikrofiltrasyon membranları için kullanılan aynı malzemeler kullanılmaktadır. UF membranları, bir aktif ve bir destek tabakasından oluşan asimetrik yapıdadırlar (Kaya, 2007).

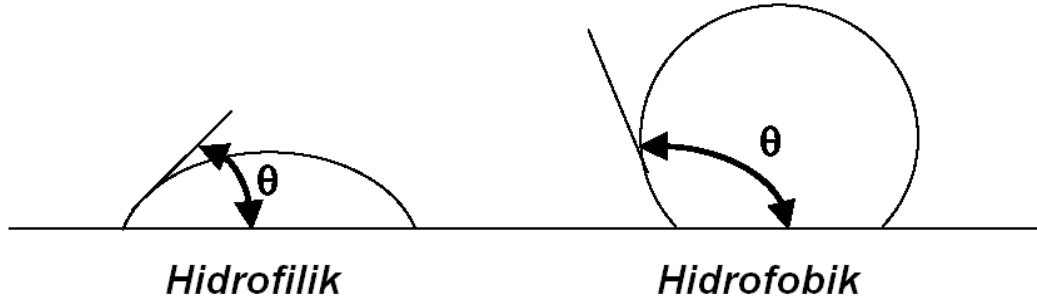
Membran yüzey pürüzlülüğü

Bir membran yüzeyinin üç boyutlu yapısı AFM ile direkt olarak gözlenebilir. Bu şekil, çok iyi bir uç ile membran yüzeyi üzerinde incelenerek (vuruş yapılarak) oluşturulur. Pürüzlülükteki bir değişiklik tıkanma ile ilişkilendirilir. Genellikle, MF membranları UF membranlarından daha fazla pürüzlülüğe sahiptir. Tıkalı gözenekler kirlendiğinde

pürüzlülük azalır ve yumuşak bir membran yüzeyi üzerinde düzensiz olarak kirlilik çökeldiğinde pürüzlülük artar(Mulder, 1996).

Membran yüzey yükü

Temas açısı (Hidrofobiklik):Membran malzemesinin kimyasal karakteristikleri üzerinden hidrofobiklik (Temas açısı), membran yüzeylerin hidrofilik ya da hidrofobik özelliklerini gösterir. Hidrofobiklik, bir goniometre kullanılarak sessile drop metodu ile ölçülür. Bir goniometre, bir membran yüzeyi üzerindeki saf suyun 1 ml'sinin bir dropletinin açısını ölçer(Şekil 2.4.1). Hidrofobik membran yüzeyler, hidrofilik malzemeler ile karıştırılarak sık sık modifiye edilir. Hidrofobik membranın tıkanma potansiyeli, humik maddeler ve proteinlerin yüksek bağlanma afinitesinden dolayı yüksektir.



Şekil 2.4.1 Temas açısı ölçümü

Yüzey/ Gözenek yükü (Zeta potansiyeli yada İzoelektirik noktası):Zeta potansiyeli, bir membranın yüzey yükünü gösterir ve yüzeyde bir sıvı kayma düzlemine karşı potansiyel akış ölçümü ile gözlenmiş olabilir. İzoelektirik noktası, yüzey yükünün sıfır olduğu pH'dır. İki paralel membran arasındaki akış, bir iyonik çözeltiyle zorlandığında potansiyel akış oluşturulur ve elektrotlar potansiyel akıştaki farklılıkları belirler (Li ve diğ, 2008).

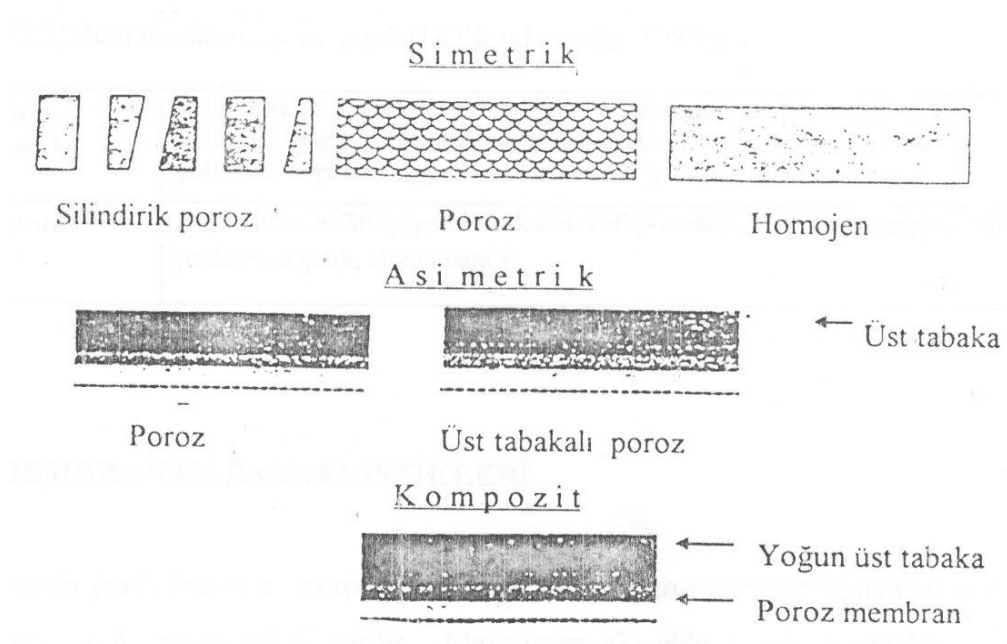
Membranların yapısı

Membran proseslerde kullanılan membranlar, yapılarına göre doğal veya sentetik, organik veya inorganik, boşluklu veya boşluksuz, simetrik veya asimetric membranlar olarak gruplandırılırlar.

Membran proseslerde, ayırma membranın fiziksel veya kimyasal yapısına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Aritilabilirlik, membran tipi veya sıvı özelliğine bağlıdır.

İlk asimetrik ve selüloz membranlar 1960'lı yıllarda geliştirilmiş ve daha sonraları geniş pH ve sıcaklık aralıklarına dayanıklı selüloz olmayan membranlar yapılmıştır(Topacık, 2006).

Simetrik membranların (boşluklu veya boşluksuz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir. Asimetrik membranlar, üniform olmayan bir yapıya sahiptirler ve kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir. Bu membranların 0.1-0.5 µm kalınlığında oldukça yoğun bir üst tabaka ile 50-150 µm arasında değişen boşluklu bir alt tabakadan oluşur (Mulder 1991). Şekil 2.4.2' de membran kesitlerinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4.2 Membran kesitlerinin şematik gösterimi (Mulder, 1991)

İdeal bir membran, kimyasal ve mikrobiyolojik etkilere karşı dirençli olmalı, uzun çalışma sürelerinde arıtma verimi mekanik karakteristikleri değişmemelidir(Topacık, 2006). Membranların tıkanmaya karşı direnci ve tıkanmadan sonra kolay temizlenebilme özelliği membran seçiminde önemli bir faktördür (Mulder, 1991). Organik maddelerin ana maddesi polimerlerdir. İnorganik membranlar kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha dayanıklıdır. Selüloz olmayan membranlar, organik maddelerin ayrılmasında ve akı miktarında selüloz membranlardan daha iyi bir performans gösterirler. Ters ozmos prosesinde yaygın olarak kullanılan membranlar asimetrik veya ince film kompozit yapıdadırlar. Bu membranlar Nanofiltrasyon prosesinde de kullanılmaktadır (Topacık, 2006).

2.4.2 Membran filtrasyonu ve mekanizması

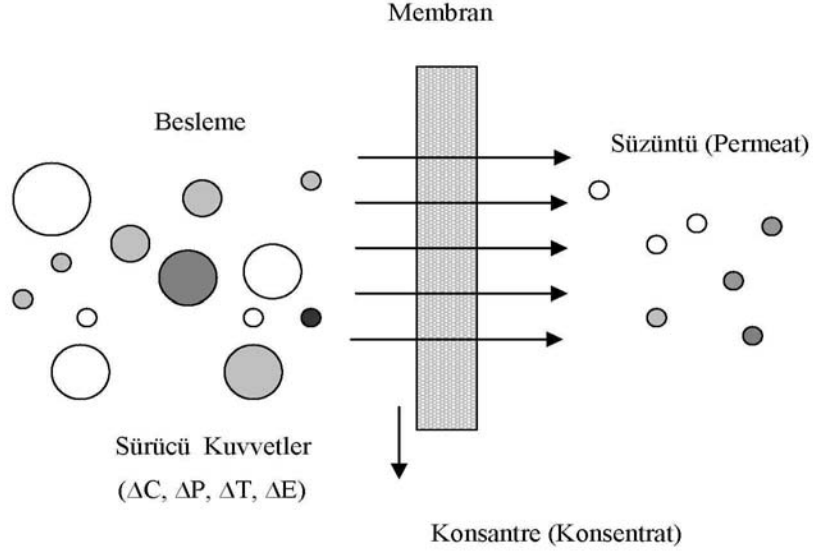
Membran, iki faz arasında sürekli olarak seçicilik yapan, belirli türlerin hareketini kısıtlayan, metal, anorganik veya organik polimerlerden yapılan geçirgen veya yarı geçirgen bir malzemedir ve gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılır. Membran filtrasyonda, doğada bir yarı geçirgen membrandan basınç farkı nedeniyle molekül taşınımında gerçekleşip duran fiziksel prensipten yararlanır. Burada moleküller veya partiküller; büyüklükleri, ağırlıkları ya da yapıları nedeniyle membranda tutulurlar. Membran; por büyüklüğü, porların yüzeyde dağılımı, membran yüzeyinde m² başına porların sayısı, membran yükü ve kimyasal yapısı ile tanımlanır(Kaya, 2007).

Bu faktörler ve filtrasyonda oluşan örtü tabakası (kek), membran filtrasyonu sırasındaki madde taşınımını ve verimi, kapasiteyi, geri kazanım oranını etkileyerek membran filtrasyonunun ekonomikliğini de belirler.

Membranlar, karışım halindeki pek çok maddenin ayrılması amacı ile kullanılır. Ayırma işlemi iki ana grupta toplanır. Birincisi, çözünmüş maddelerin ayırımı, ikincisi ise tutulmak istenen partiküler maddelerin ayrılmasıdır. Membranlar genel olarak;

1. Sıvılardan ve gazlardan mikron boyutundaki partiküllerin filtrasyonu
2. Sıvılardan kolloidlerin ve büyük ölçekli moleküllerin ayırımı
3. Sadece iyonik türlerin ayırımı
4. Sulardan veya diğer sıvılardan bütün askıda katı veya çözünmüş maddelerin ayırımı
5. Konsantre çözelti elde etmek gibi amaçlar için kullanılır.

Membranlarda ayırma işleminde, sürücü kuvvetlerin etkisiyle besleme akımı iki ayrı akıma ayrılır. Membrandan geçen akım "süzüntü", geçemeyen akım ise "konsantre" olarak adlandırılır. Şekil 2.4.2'de bu akımların şematik gösterimi verilmiştir. Membranlar sürücü kuvvetlerine göre basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farklılığı olmak üzere dört grupta toplanmaktadır (Kaya, 2007)



Şekil 2.4.3: Membran akımlarının şematik gösterimi (Kaya, 2007)

2.4.3 Membran performansı

Membranların performansı, akı, alıkoyma veya seçicilik terimleriyle ifade edilmektedir. Akı, birim zamanda membranın birim alanından geçen akım miktarıdır. Akı, $m^3/m^2.gün$ veya $L/m^2.saat$ birimleriyle ifade edilir. İdeal bir membranda, yüksek seçicilik (alıkoyma) ile yüksek akı istenir. Membrandan geçen akım, membrana uygulanan basınç (ΔP) ile doğru orantılıdır. Akı miktarı Darcy kanununa göre aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır ;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (2.7)$$

J : Akı

ΔP : Membrandaki basınç farkı

μ : Akışkanın dinamik vizkozitesi

R_m : Membrandaki hidrolik direnci göstermektedir.

Akı ve basınç arasında doğrusal bir ilişki vardır. Membrana sabit bir basınç uygulandığında, kararlı hal meydana geldikten sonra sabit bir akım söz konusu olmaktadır. Bu ilişki;

Akı (J)=Geçirimsizlik katsayısı (L_p) x Basınç

eşitliği ile ifade edilir. Geçirimsizlik katsayısı (L_p), besleme çözeltisindeki bileşenlerin membrandan hangi hız ile transfer edileceğini belirler. L_p , membran sisteminin

fizikokimyasal yapısına bağılı olarak, sıcaklık, basınç ve çözeltinin konsantrasyonuna göre değişmektedir (Mulder, 1996).

Giderme verimi, membran tarafından alıkoşulan kısmın ölçüsüdür. Membranın giderme verimi "R" ile ifade edilmektedir. R birimsiz bir büyüklüktür ve 0-1 arasında değişir. "0" değeri, bütün çözünmüş maddelerin membrandan geçtiğini, "1" değeri ise membranın hiçbir madde geçişine izin vermediğini gösterir. Membran sisteminde, gözlenen giderme verimi (Ro) ve gerçek giderme verimi (Rg) olmak üzere iki çeşit giderme verimi vardır. Gözlenen giderme verimi, süzüntü akımı konsantrasyonunun besleme akımı konsantrasyonuna oranını ifade eder (Denklem 2.8). Gerçek giderme verimi ise süzüntü akımı konsantrasyonu ile çözeltinin membran yüzeyindeki konsantrasyonundan yola çıkılarak hesaplanan giderim verimini ifade etmektedir(Denklem 2.9).

$$R_o(\%) = \frac{C_b - C_s}{C_b} = 1 - \frac{C_s}{C_b} \quad (2.8)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_s}{C_m} = 1 - \frac{C_s}{C_m} \quad (2.9)$$

Cs : Süzüntü akımı konsantrasyonu

Cb : Besleme suyu konsantrasyonu

Cm : Membran yüzeyindeki konsantrasyon

Membranda geri kazanım (y), süzüntü akımının, besleme akımına oranıdır. Geri kazanım değeri aşağıdaki ifade ile gösterilir:

$$y = \frac{Q_b - Q_k}{Q_b} = \frac{Q_s}{Q_b} \quad (2.10)$$

Qb : Besleme suyu debisi

Qk : Konsantre kısmın debisi

Qs : Süzüntü kısmın debisi

2.4.4 Membran performansını etkileyen faktörler

Membran üreticileri, standart şartlar altında sodyum klorür çözeltisi ile yaptıkları performans ölçümleri ile membranların giderme verimi kapasitelerini belirlemektedirler. Membranların performansı, membran tertip tarzına ve besleme suyu kalitesine göre değişmektedir. Ayrıca, basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve çapraz akış hızının da membran performansı üzerinde etkisi bulunmaktadır.

2.4.4.1 Basınç

Aşağıdaki denklemden de görüldüğü gibi, basınç ve akı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Basıncın artması ile süzüntü suyunun konsantrasyonu da azalmaktadır.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m}$$

2.4.4.2 Konsantrasyon

Besleme suyu konsantrasyonunun da membran performansı üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Giriş konsantrasyonu arttıkça, ozmotik basınç artacağından dolayı membrana uygulanan net basınç azalmakta, bunun sonucunda giderme verimi düşmektedir.

2.4.4.3 Sıcaklık

Sıcaklık, su akımını ve ozmotik basıncı etkilemektedir. Geçirgenlik katsayısı, sıcaklık ile artmaktadır. Sıcaklıktaki her 1°C'lik artış, akı değerini % 3 civarında arttırmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak akıdaki düzeltme,

$$J_T = J_{25} \cdot (1.03)^{(t-25)} \quad (2.11)$$

ifadesi ile yapılmaktadır.

2.4.4.4 Yatay hız

Çapraz akış hızı, membran performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Membran yüzeyinde oluşan kek tabakasının direnci ve konsantrasyon polarizasyonu tabakasının kalınlığı hızın artırılmasıyla azalabilmektedir (Kaya, 2007).

2.4.5 Membran yüzey karakterizasyonu

2.4.5.1 Membranın kimyasal yapısının karakterizasyonu

Membranlar kimyasal yapılarına göre organik ve anorganik olarak sınıflandırılabilirler. Organik membranların ana maddesi polimerlerdir. Yaklaşık 130 adet polimer, membran üretimi için kullanılabilir. Ancak membran ömrü ve proses ihtiyaçları düşünüldüğünde belli sayıda polimer, membran üretimi için kullanılmaktadır. Çizelge 2.4.1'de ticari olarak üretilen organik membran türlerinin listesi verilmektedir.

Selülozasetat membranları hidrofilitirler ve bu özelliklerinden dolayı kirlenmeye karşı dayanıklıdır. Selüloz asetat membranlarının üretimi oldukça kolaydır ve fiyatları da oldukça düşüktür. Fakat bu membranlar su içinde bulunan kloro karşı dayanıksızdır. 40°C'den yüksek sıcaklıklarda kullanılırsa yapısında bozulmalar görülebilmektedir. Bu membranlar ayrıca pH'ya karşı hassastır ve depolanma ömürleri oldukça kısadır.

Çizelge 2.4.1: Ticari olarak üretilen organik membran çeşitleri (Kaya, 2007)

| Malzeme | Uygulama Alanı | | |
|------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|
| | Mikrofiltrasyon | Ultrafiltrasyon | Nanofiltrasyon ve Ters Ozmoz |
| Alumina | X | | |
| Seluloz esterler | X | | |
| Seluloz nitrat | X | | |
| Poliamid, alifatik (naylon) | X | | |
| Polikarbonat | X | | |
| Polyester | X | | |
| Polipropilen | X | | |
| Politetrafloroetilen (PTFE) | X | | |
| Polivinilklorür (PVC) | X | | |
| Sinterlenmiş paslanmaz çelik | X | | |
| Selüloz | X | X | |
| Seramik bileşikler | X | X | |
| Poliakrilonitril (PAN) | X | X | |
| Polivinil alkol (PVA) | X | X | |
| Polisülfon (PS) | X | X | X |
| Polietersülfon (PES) | X | X | X |
| Selüloz asetat (CA) | X | X | X |
| Selüloztriasetat (CTA) | X | X | X |
| Poliamid (PA) | X | X | X |
| CA ve CTA karışımı | X | X | X |

Poliamid membranlar pH ve kloro karşı hassas olmalarına karşın selüloz asetat membranlarından daha iyi seçiciliğe ve termal dayanıklılığa sahiptirler.

Polisülfon ve polietersülfon membranları geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu membranlar yüksek sıcaklıklarda (75-125°C) ve geniş pH aralığında (1-13) kullanılabilirler. Alifatik hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar, alkoller ve asitlere karşı iyi kimyasal dayanıklılık gösterirler. Bu membranların en önemli dezavantajı hidrofobik olmaları ve nemden fazla etkilenmeleridir.

Politetrafloroetilen, Poliviniliden florür, polipropilen ve polikarbonat gibi membranlar hidrofobik olmalarına rağmen kimyasal ve termal dayanıklılık gösterirler (Kaya, 2007). Aşağıda Şekil 2.4.4'de bazı organik membranların kimyasal yapıları verilmektedir.

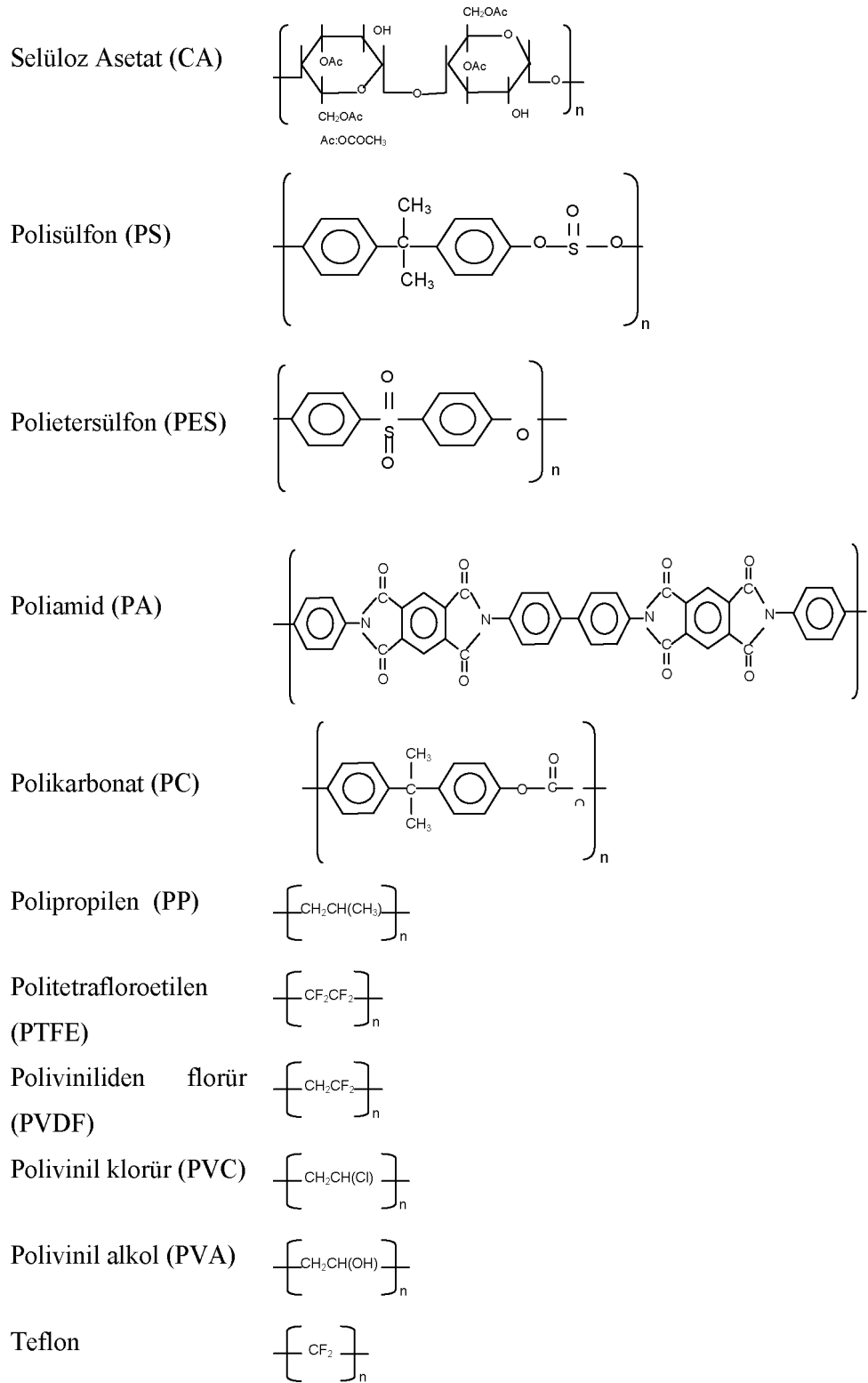
Anorganik membranlar, kimyasal ve termal olarak organik membranlara göre daha iyi dayanıklılık gösterirler. Ana yapı maddelerine göre anorganik membranlar, seramik, cam ve metalik membranlar olarak sıralanabilir. Bu membranların avantaj ve dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz.

Avantajları:

1. Sıcaklık aralığı geniştir, 800°C'ye kadar uygulanabilmektedirler
2. pH aralıkları geniştir (1-13)
3. Yüksek basınca karşı dayanıklıdırlar
4. Kullanım süreleri uzundur
5. İşletme basıncından daha yüksek basınç değerlerinde geri yıkama yapılabilmektedir

Dezavantajları:

1. Ters ozmoz prosesi için çok fazla uygun değildirler
2. Maliyetleri organik membranlara göre daha yüksektir (Kaya, 2007).

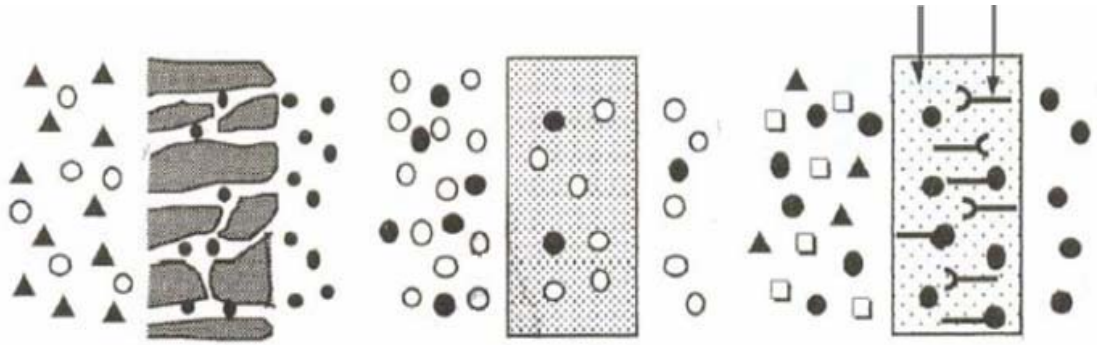


Şekil 2.4.4: Organik membranların kimyasal yapıları (Mulder, 1996)

2.4.5.2 Membran hidrofiliğinin karakterizasyonu (ayırma mekanizmalarına göre)

Su ve atıksu arıtımında katı ve sıvı olmak üzere iki tip membran kullanılmaktadır. Uygulamalarda 3 ayrı tip membran söz konusudur. Bunlar, poröz (gözenekli), poröz olmayan (gözeneksiz) ve sıvı membranlardır. Ayırma işlemi poröz membranlarda eleme mekanizması, poröz olmayan membranlarda ise çözünme-difüzyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. Sıvı membranlarda ise elektrokimyasal etkiler söz konusu olmaktadır.

Poröz ve sıvı membran tipleri çevre uygulamalarında su ve atıksu arıtımında, poröz olmayanlar ise gazların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Poröz membranlarda, düşük moleküler ağırlıklı maddeler içeren çözeltiler ile çeşitli hidrolik sıvı akımları membranın gözeneklerinden geçebilmekte, yüksek moleküler ağırlıklı madde içeren çözeltiler ise geçiş yapamamaktadır. Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri Şekil 2.4.5'de verilmiştir (Mulder, 1996).



Poröz membran
Mikrofiltrasyon
Ultrafiltrasyon

Poröz olmayan membran
Gaz Ayırma
Pervaporasyon

Sıvı Membran
Ters ozmoz
(Taşıyıcılı)

Şekil 2.4.5: Üç temel membranın yapı ve ayırma özellikleri

2.4.5.3 Geometrilerine göre karakterizasyonu

Membranlar geometrilerine göre tabaka ve silindirik tarzlı olmak üzere sınıflandırılırlar. Tabaka membranlar, spiral sarım ve plaka-çerçeve, silindirik membranlar ise boru ve boşluklu elyaf şeklinde bulunmaktadır. Plaka-çerçeve tip membranlar genelde küçük ölçekli uygulamalarda kullanılırlar. Spiral sarım membranlar, plaka-çerçeve membranların rulo halinde sarılması ile elde edilirler. Boru şeklindeki membranların iç çapı 3 mm'den büyük ve boşluklu elyaf membranların ise 3 mm'den küçüktür.

Tübüler Membranlar:Tübüler membranlar değişik sayılarda tüp içerirler ve uzunluk olarak 6m'ye ulaşabilirler. Tübüler membran modülü gözenekli paslanmaz çelik veya plastik bir tübe direkt olarak polimer çözeltisinin döküm yapılmasıyla hazırlanır. Yani membranlar paslanmaz çelik tüpler ile desteklenmiş olurlar. Çoğu tasarımlarda tüpler seri bağlıdır. Bu sebeple besi kanallarının çapı büyük verildiği sürece geri kazanımı maksimuma çıkarmak için bir modül çoklu geçiş konfigürasyonu şeklinde çalışabilir.

Bu modül sisteminin avantajları besi çözeltisi akış hızının kolayca ayarlanması ve besi kanalları ve daha da önemlisi ürün kanallarının mekanik olarak kolayca temizlenebilmesidir. Bu da sık temizliğin gerekli olduğu gıda ve günlük gıda uygulamaları için uygunluk sağlar. Tübüler konfigürasyon temizliğinin kolay olmasının yanında önemli bir avantajı da çoğu şartlar altında çok fazla basınç düşmesi olmadan türbülans akısı sağlayacak kadar büyük bir tüp çapına (ters osmoz uygulamaları için tipik olarak 0.5 inch) sahip olmasıdır. Bu özellik onu tıkanmaya karşı çok dirençli yapar. Fakat bu modülün iki dezavantajı vardır:

1) geniş besi kanallarından (ve modüller üzerinden çok miktarda suyu pompalamak için gerekli ekipmandan) dolayı yüksek enerji kullanımı

2) modüllerinin paketlenme yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanan yüksek yatırım maliyeti(Köseoğlu, 2005).

Hollow fiber modüller: Silindirik geometrisi olan membranlar iç boşluk çapına göre sınıflandırılabilirler.

1) Hollow fiberler: 0.5-2.5 mm

2) İç çapı dar olan fiberler: 3-8 mm

3) İç çapı geniş olan fiberler: 10-25 mm

Ticari fiber modüller 3 farklı konfigürasyonda çalıştırılabilir.

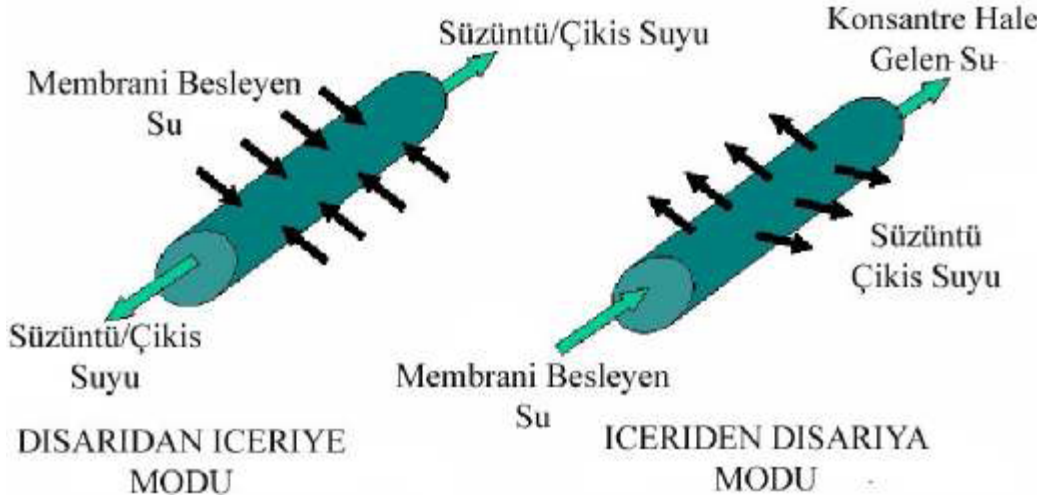
Bunlar:

1) Besinin fiberin dış kısmından verildiği süzücüler: besi ve ürün zıt yönde akar

2) Besinin fiberin dış kısmından verildiği süzücüler: besi fibere teğet akar

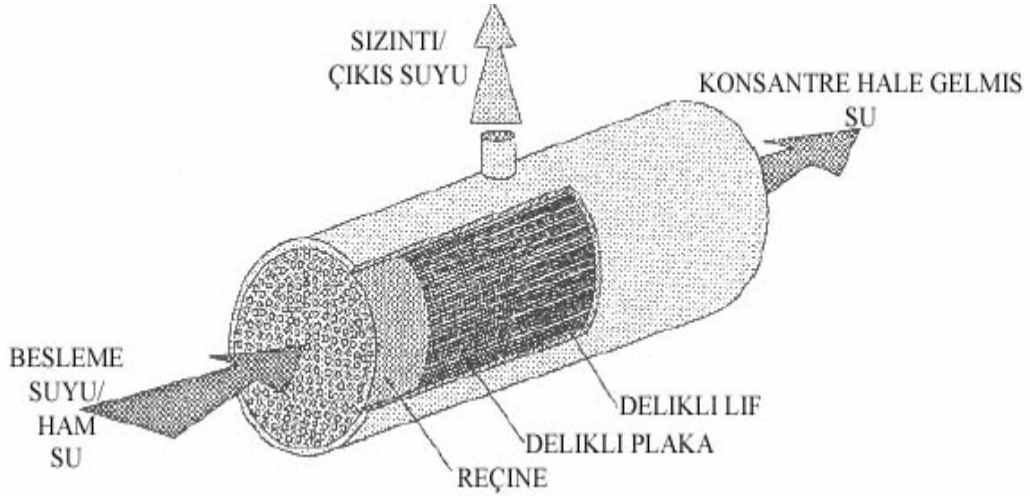
3) Besinin fiberin iç kısmından verildiği süzücüler. Besi ve ürün zıt yönlerde akar

Aşağıda Şekil 2.4.6'de hollow fiber membranların iki modu gösterilmiştir.



Şekil 2.4.6: Hollow fiber modüllerin işletim modları

Bütün bu akış şekillerinin hepsi için süzücüler (permeators) plakalı ve tüp ısı değiştiriciler (eşanjörler) gibi yapılmışlardır. Çapları genelde 100-500 µm arasında olan fiberler birbirlerine paralel olarak düzenlenirler ve tüp boyunca cihazın başından veya sonundan veya her iki tarafından da geçer. Yüksek basınçlı besiyi düşük basınçlı üründen korumak için sızdırmazlık parçası olan salmastralar kullanılır. Şekil 2.4.7’de hollow fiber bir modülün ara kesiti görülmektedir.



Şekil 2.4.7: Hollow fiber bir modülün ara kesiti

Besinin fiberin dış kısmından verildiği süzücülerde besi, membran fiberlerinin dış yüzeyi ile temas halindedir. Besi fiberin içine difüzlenir yani nüfuz eder ve daha sonra fiber iç boşluğuna kadar iner ve buradan basınç cihazının dışına çıkacağı tüpleri tutan halkadan geçerek dışarı çıkar. Kabuk kısmından beslenen ticari cihazlarda iki farklı akış konfigürasyonu olan zıt akım ve radyal teğet akış (crossflow) kullanılır.

Zıt akışlı modüllerde besi ve ürün çıkışları zıt yönlerde fakat fibere paralel akar. Öte yandan, radyal bir teğet akış modülünde ise besi, fiberlerin boyuna dik olacak şekilde radyal yönde hareket eder.

Besinin fiberin içindeki boşluğa verildiği süzücüler ise aynı zamanda ticari olarak da kullanılmaktadır. Bu sistemde iki adet fiber tutucu halkaya ihtiyaç vardır. Bunlardan birinden besi girişi olurken diğerinden uzaklaştırılan maddeler çıkar. En etkili işlem şekli ürünün besiyile zıt yönde (counter current) uzaklaştırılması olduğu için bu metod kullanılır.

Bu konfigürasyonda kullanılan hollow-fiber membranların su geçirgenliği, spiral sarım membranlarda kullanılan düz tabakalı ince film kompozit veya asimetrik membranlardan daha azdır. Fakat hollow-fiber membranların tuz giderme oranı daha yüksektir ve daha yüksek basınçlarda çalışabilirler(Köseoğlu, 2005).

Plaka ve Çerçeve Modüller: Bu modüllerde spiral sarım modüllerde olduğu gibi iki düz tabaka membranın aynı zamanda ürün kanalı olan bir destek tabakasıyla ayrıldığı sandviç türü bir membran kullanılır. Bazı dizaynlarda membranlar disk formundadır. Membran diskleri ayırıcılarla birbirlerinden ayrılmıştır. Bunlar besi çözeltisinin membran halkasının bir tarafından radyal olarak içeri girmesine ve yine radyal olarak dışarı çıkmasına imkan verirler. Bu modül dizaynı yüksek geri kazanımları mümkün kılan uzun besi kanalları oluşturur(Köseoğlu, 2005).

Spiral Sarım Süzücüler: Düz membran filmlerinden oluşan spiral sarım bir süzücü Sekil 2.4.8'de gösterildiği gibi yapılır. İki membran tabakası, arasında bir ayırıcı ile beraber delikli bir tübe sarılır. İşlem sırasında basınçlı besi membranın dış yüzüyle temas eder. Besi membran üzerinden difüzenir ve sonra sarılmış membran boyunca besiden daha düşük basınçlı toplama tüpüne doğru akar. Ürünün membran boyunca yolculuğu spiral bir harekete benzer ve zarfın merkezi olan perforeli tübe kadar devam eder. Tuz ya da atıklar modülün öbür ucundan çıkarlar. Spiral sarım modüllerde besi ve ürün akışı birbiriyle ne aynı yönde ne de zıt yönde akarlar. Aksine, spiralin herhangi bir noktasındaki akış yaklaşık aynı düzlemedir fakat birbirlerine diktir. Spiral sarım bir modül elde etmek için membranlar bir basınç cihazının içine yerleştirilmelidir. Uzun, tek bir yaprağın toplama tüpü etrafına sarılması yerine her biri toplama tüpüne bağlı birden fazla zarf içeren çok zarflı ya da yapraklı modüller olabilir. Üretimi kolaylaştırmak ve uzun ürün kanallarından kaynaklanan basınç düşmelerinden kurtulmak için spiral sarım modüllerin çoğu çok yapraklı tiptedir.



Şekil 2.4.8: Spiral sarım bir membran

Genelde besi kanalı ayırıcıları gözenekli polipropilenden yapırlar ve tasarımları uygulamaya bağlı olarak değişir. Mesela deniz suyu desalinasyonu için gözenek, türbülansı en yükseğe çıkarmak, basınç düşmesini en aza indirmek ve yüksek paketleme yoğunluğunu sağlamak üzere dizayn edilir.

İki membran tabakası arasına yerleştirilen ürün kanalı ayırıcısı genellikle besi kanalı ayırıcısından daha küçük gözeneklerden yapılmıştır. Bu ayırıcılar membranın yüksek basınca karşı koymasını sağlayacak kadar ve yeterli desteği sağlayacak kadar küçük fakat ürünün toplama tüpüne yolculuğu için düşük dirençli bir yol sağlayacak kadar da açık olmalıdır.

Genelde çok yapraklı spiral sarım modüller için endüstriyel standart 203 mm (8 inç) çap ve 1 m. uzunluktaki bir modül için yaklaşık 33.9 m² membran kullanılmaktadır. Ne var ki, daha büyük çaplı modüllerde yapılabilir. Çapı 279 mm (11 inç) ve yaklaşık 65 m² membran içeren çok yapraklı modüllerde mevcuttur(Köseoğlu, 2005).

2.4.5.4 Membran morfolojisinin karakterizasyonu

Membranlar morfolojilerine göre simetrik, asimetric ve ince filmli kompozit membranlar olarak üçe ayrılmaktadır. Simetrik membranların (boşluklu ve boşluksuz) kalınlıkları 10-200 µm arasında değişmektedir. Bir asimetric membranın kalınlığı yaklaşık olarak 10-200 µm arasında değişmekte olup, bu membranlar 50-150 µm arasında gözenekli bir alt tabaka ile desteklenen 0.5 µm kalınlığında oldukça yoğun bir üst katmandan oluşur. Asıl ayırma işlemini gerçekleştiren bu üst tabakadır. Daha fazla akı özelliğine sahip olan asimetric membranlar, endüstriyel uygulamalarda simetrik membranların yerini almıştır. İnce filmli kompozit

membranlar ise asimetrik membranların en üst kısmına, ince bir tabakanın yerleştirilmesiyle oluşturulur. İnce tabaka, toplam membran kalınlığının % 1'i kadardır.

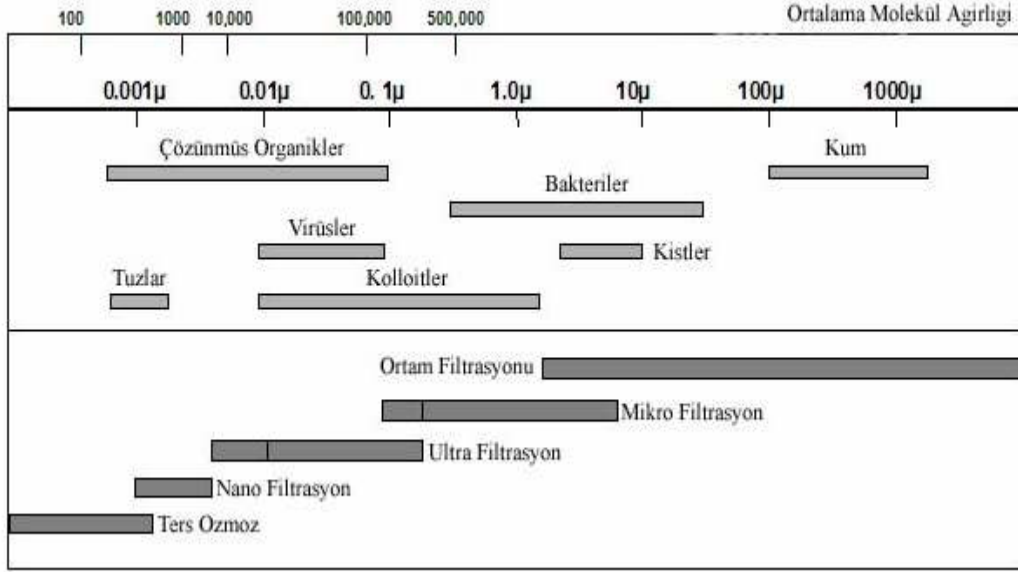
Membran prosesin performansı büyük ölçüde kullanılan membranın yapısı ve morfolojisi ile ilgilidir. Kullanılan membranın türüne göre membran proseslerin gösterecekleri performanslar önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle asimetrik membranların geliştirilmesiyle, su ve atıksu arıtımında membranların kullanımı yaygınlaşmıştır(Mulder, 1996).

2.4.6 Membran teknolojileri/basınç sürücülü membranlar

Sürücü kuvveti basınç olan membran ayırma uygulamaları uygun boyutlarda gözenekleri olan membranlar kullanılarak, partikülleri veya değişik boyutta çözünen maddeleri ayırmak için sürekli bir prosesin dizayn edilmesini kapsamaktadır. Bu prosesler tutabildikleri tane boyutuna göre mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon ve ters osmoz (RO) prosesleridir. MF, UF, NF ve RO, partikülleri membranın gözenek çapını ve partiküllerin boyutunu temel alarak tutan moleküler eleme etkisini kullanarak, 10 Å 'dan 10 µm'ye kadar çapı olan partikülleri ayırmak veya gidermek için kullanılmaktadır (Akgül,2006).

Belli boyutta taneciği ayırmak için değişik gözenek boyutlarında membranlar geliştirilmiştir. Ters osmoz membranlarının gözenek boyutu moleküler boyutla kıyaslandığında çok küçüktür. Membran performansını arttırmak için gözenek boyutu, gözenek boyutunun dağılımı ve gözenek yoğunluğu hassas olarak kontrol edilmektedir (Akgül,2006).

Yapısı ve fonksiyonları farklı olan pek çok membran çeşidi vardır. Şekil 2.1'de gözenek çapı, membran ayırma işlemi ve süzülen maddelerin büyüklüğü arasındaki ilişkilerin karşılaştırılması görülmektedir.



Şekil 2.4.10: Süzülen madde, gözenek çapı ve membran prosesleri arasındaki ilişki(Topacık, 2006)

Membran proseslerini proses sırasında uygulanan kuvvetler bakımından inceleyebiliriz. Genelde uygulanan kuvvetler basınç ve elektriksel potansiyel kuvvetlerdir. Bunun yanı sıra membran hava sıyırması ve pervaporasyon gibi kuvvetler de vardır. Ancak bu iki kuvvet ticari anlamda pek önemli değildir.

Membranlar seçici bariyer görevi yapmaktadırlar. Membran özelliğine göre, su içerisinde bulunan muhteviyattan bazısı geçerken bazısı da geçişini tamamlayamaz ve membran içinde bloke olur. Suyun membrandan geçişi için tahrik edici bir kuvvete ihtiyaç vardır. Su arıtımında tahrik edici kuvvet genelde basınçtır. Tahrik edici kuvvet olarak basıncı kullanan membran prosesleri aşağıdaki gibidir.

MF ve UF tipik olarak partiküller ve mikrobiyal içeriklerin giderilmesinde kullanılır. Bunlar düşük basınçla çalışan membranlardır. Ayrıca bu proseslerde negatif yada pozitif basınçlarda kullanılabilir.

NF ve RO ise içinde organik ve inorganik çözülmüş muhteviyatı olan içme sularında kullanılır. Buradaki işletme basıncı MF ve UF'ye göre daha yüksektir.

Ultrafiltrasyon membranlarında moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) önemlidir. Ters osmozda MWCO değeri 10 dan büyük olan maddeler tutulur. Nanofiltrasyonda ise MWCO değeri 100 dan büyük olan maddeler tutulur. Ultrafiltrasyonda ise MWCO değeri 100.000 dan büyük olan maddeler tutulur.MWCO, maddelerin iyonize olma seviyelerini ifade eder. Daha çok membran tarafında % 90 oranında geri iletilen küçük moleküler ağırlıklı maddeler için

tanımlanır. Her membran için tanımlanan MWCO değeri, çalışma koşullarına, besleme çözeltisinin kimyasal içeriğine ve moleküler özelliğe bağlı olarak değişebilir. Ayırma işleminde membran ile çözelti arasındaki uyum önemlidir (Topacık, 2006).

Membranlarla arıtma işlemi sürücü kuvvetlerin etkisiyle gerçekleşir. Sürücü kuvvetler, akımın membranın bir tarafından diğer tarafına geçişini sağlar. Bu sürücü kuvvetler iki faz arasındaki basınç, sıcaklık, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel farklarıdır. Çizelge 2.4.2'de çeşitli membran prosesleri ve etkin sürücü kuvvetleri verilmektedir.

Çizelge 2.4.2: Membran proseslerinin kullandıkları sürücü kuvvete göre sınıflandırılması(Mulder, 1996).

| Membran Prosesi | Sürücü Kuvvet |
|--|------------------------------|
| Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Nanofiltrasyon Ters Ozmoz | Basınç farkı |
| Pervaporasyon Gaz ayırma Diyaliz Buhar geçişi | Konsantrasyon farkı |
| Membran destilasyonu Termo-ozmoz | Sıcaklık farkı |
| Elektrodiyaliz | Elektriksel potansiyel farkı |

Basınç sürücülü membran prosesleri, diğer membran proseslerinden endüstriyel alanda daha yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Çizelge 2.4.3'de basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.4.3 : Basınç sürücülü membran proseslerinin özellikleri(Topacı,2006)

| Membran Prosesi | Ayırma Büyüklüğü | Transmembran Basıncı (Bar) | Ayırma Mekanizması | Akı |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------|--------|
| Mikrofiltrasyon | 0.05-10 µm (mikropartiküller) | 0-2 | Eleme | Yüksek |
| Ultrafiltrasyon | 1-100 nm (makromoleküller) | 1-10 | Eleme | Yüksek |
| Nanofiltrasyon | 0.5-5 nm (moleküller) | 5-30 | Çözünme-Difüzyon | Orta |
| Ters Ozmoz | < 1 nm (moleküller) | 10-100 | Çözünme-Difüzyon | Düşük |

Transmembran basıncı (TMP), basınç sürücülü membran proseslerine sürücü kuvvet olarak rol oynamakta ve aşağıdaki şekilde gösterilmektedir:

$$TMP = \frac{(P_{giriş} + P_{çıkış})}{2} - P_{süzüntü} \quad (2.12)$$

$P_{giriş}$: Giriş basıncı (besleme tarafı)

$P_{çıkış}$: Çıkış basıncı (konsantre tarafı)

$P_{süzüntü}$: Süzüntü basıncı (süzüntü tarafı)

2.4.6.1 Mikrofiltrasyon (MF)

Uzaklaştırılan partiküller yaklaşık 0.1-1 mikron aralığındadır. Genelde askıda katı maddeler ve büyük kolloidler atılırken makro moleküller ve çözünmüş maddeler membrandan geçer. Mikrofiltrasyon uygulamaları arasında bakterilerin, flok maddelerin veya askıda katı maddelerin uzaklaştırılması sayılabilir. Transmembran basıncı 0.7 bardır (10 psi).

Mikrofiltrasyon membranlarının üç temel karakteristiği, gözenek boyutu, filtrasyon kapasitesi ve giderme verimidir. Bu membranlar için 2 bar`dan az basınç yeterlidir.

Poroz mikrofiltrasyon membranlarını gözenek boyutu ve gözenek boyutu dağılımı ile membranın maksimum çalışma basıncında işletildiği zaman arıtılabileceği toplam su miktarı olan filtrasyon kapasitesi karakterize etmektedir. Filtrasyon kapasitesi, arıtıldığı çözültü ve filtrasyon hızı ile değişmektedir. Genellikle membranların önüne daha büyük gözenek boyutu olan bir ön filtre yerleştirilerek membranın ömrü uzatılmaktadır.

Mikrofiltrasyonda, akım membran yüzeyine paralel olarak uygulanmaktadır. Membrandan geçemeyen kısım membran üzerinde birikmekte ve membran yüzeyindeki direnci artırmaktadır. Membranın filtrasyon verimi azaldığı zaman membran temizlenmeli veya değiştirilmelidir (Akgül,2006).

2.4.6.2 Ultrafiltrasyon (UF)

Membranda en büyük direnç, membranın üst tabakasında meydana gelir. Bu direnç ultrafiltrasyon prosesinin verimi için önemlidir. Membran yüzeyindeki kirlenme eğilimi azalan yönde olmalıdır. Membranın polimer yapısı akıyı arttıracak ve tıkanmayı azaltacak şekilde tasarlanmalıdır(Topacık, 2006).

10-1000 Å (0.1 mikron) aralığındaki partiküllerde makromoleküller ayırma gerçekleştirir. Bütün çözünmüş tuzlar ve küçük moleküller membrandan geçer. Uzaklaştırılan maddeler arasında kolloidler, proteinler, mikrobiyolojik kontaminantlar ve büyük organik moleküller vardır. Moleküler ağırlık cut-off değerleri 1000-100.000 arasındadır. Transmembran basıncı 1-7 bardır (15-100 psi).

Ultrafiltrasyon membranlarının temel karakteristikleri akı, çözünmüş maddeleri tutma ve moleküler ağırlık kesme sınırı (MWCO)'dır. Giderme verimi, genellikle besleme konsantrasyonuna ve besleme konsantrasyonunun karıştırma hızına bağlıdır.

Ultrafiltrasyon genel olarak, endüstriyel ayrıştırma işlemlerinde, su arıtımında ve temiz su proseslerinde ters osmoz membranlarını korumak için ön arıtma amacıyla kullanılmaktadır.

Ultrafiltrasyon, çoğu iyonların ve küçük molekül ağırlıklı organiklerin geçişine izin vererek daha büyük organikleri, biomoleküller, şeker iyonları, kolloidleri, bakterileri ve virüsleri tutmaktadır. Ultrafiltrasyon membranları ağırlıklı olarak, gıda ve ilaç endüstrilerinde proste değerli maddelerin konsantrasyonu veya geri kazanımı için, kimya, kağıt ve tekstil endüstrilerinde ise atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Akgül,2006).

2.4.6.3 Nanofiltrasyon (NF)

Yaklaşık 1 nm (10 Å) büyüklüğündeki partikülleri uzaklaştırır. Bu yüzden "nanofiltrasyon" olarak adlandırılır. Nanofiltrasyon, mikrofiltrasyon ve ters osmoz arasında çalışır. Molekül ağırlığı 200-400'den büyük organik moleküller atılır. Aynı zamanda çözünmüş tuzların % 20-98'i uzaklaştırılır. Tek değerlikli anyonları olan (monovalent) tuzlar (NaCl, CaCl₂) %20-80 oranında uzaklaştırılırken çift değerlikli anyonları olan (divalent) tuzlar % 90-98 oranında atılır. Tipik uygulamalar arasında yüzey sularından renk ve toplam organik karbonun uzaklaştırılması, kuyu suyundan

sertlik ve radyumun uzaklaştırılması, gıda ve atıksu uygulamalarında organik maddelerin anorganik kısımdan ayrılması sayılabilir. Transmembran basıncı 3,5-16 bardır (50-225 psi).

Nanofiltrasyon, ters osmoz ile aynı karakteristiklerde bir membran teknolojisidir. Ters osmoz teknolojisi 0,1 nm'den daha küçük çözünmüş molekülleri tutarken, nanofiltrasyon çapı 1 nm'ye kadar olan molekülleri tutmaktadır.

Nanofiltrasyon esasında, ürün suyu kalitesinin çok saf olması gerekmeyen durumlarda veya giderilmesi gereken çözünmüş madde miktarının tipik kuyu suyu ya da deniz suyu tuzluluğunda olmadığı durumlarda, ters osmoz sisteminin daha düşük basınçlı bir versiyonudur. Bu nedenle enerji maliyeti de ters osmoz prosesine oranla daha düşüktür. Nanofiltrasyon, özellikle kuyu suyu ya da nehir veya göl gibi yüzeysel suların arıtılması için uygundur.

Nanofiltrasyon prosesi, kalsiyum ve magnezyum gibi sertlik yapan iyonları giderebilmektedir ve kireç ile yumuşatma veya sodyum klorür zeolit teknolojilerine cazip bir alternatiftir. Aynı zamanda, bakteri ve virüsler ile istenmeyen klorlanmış hidrokarbonlar ve trihalometanlar oluşturmadan organik kökenli rengi de gidermektedir. Ayrıca, içme suyu güvenliğini sağlamak için yüzey ve yeraltı suyundan pestisit ve diğer organik kirleticileri de ayırabilmektedir.

Nanofiltrasyon prosesi, tekstil sanayi, kağıt sanayi, elektro kaplama endüstrisi, boya endüstrisi ve gıda endüstrisi atıksularının arıtımında da kullanılmaktadır (Akgül,2006).

2.4.6.4 Ters osmoz (Reverse Osmosis) (RO)

Ters osmoz, mümkün olan en yüksek seviyede süzmedir. Ters osmoz membran, çözünmüş bütün tuzlara ve anorganik molekülleri ve molekül ağırlığı 100'den büyük olan organik moleküllere bir engel-bariyer görevi yapar. Öte yandan su molekülleri membrandan serbestçe geçerek ürünü oluştururlar. Çözünmüş tuzların atılımı % 95-99 arasındadır. Ters osmozun çok çeşitli uygulamaları şunlardır: Deniz suyunun veya kireçli suların içme suyu eldesi amacıyla desalinasyonu, atıksu geri kazanımı, gıda ve meyve suyu işleme, biyomedikal ayırmalar, evlerdeki içme suyunun ve endüstriyel proses suyunun saflaştırılması. Ayrıca ters osmoz, yarı iletken sektörü, güç üretimi (kazan besisi suyu hazırlanması) endüstrisi ve laboratuvar/medikal uygulamaları için ultra saf su üretiminde yaygın olarak kullanılır. Transmembran basıncı 14-69 bardır (200-1000 psi).

Membran prosesinde MF ile UF arasındaki esas fark tuttukları molekül ağırlıkları veya membran gözenek boyutlarında ortaya çıkar. Tutulacak molekül ağırlığı membran üreticileri tarafından su özelliğine göre belirlenir. Üretici tarafından belirlenen bu şartnameye göre glikol ve protein gibi makro çözünebilir molekül kütlelerinin % 90'ının tutunması sağlanabilmelidir. Yani boyut membran yüzeyindeki mikro boşlukların çaplarını tanımlamakta kullanılır.

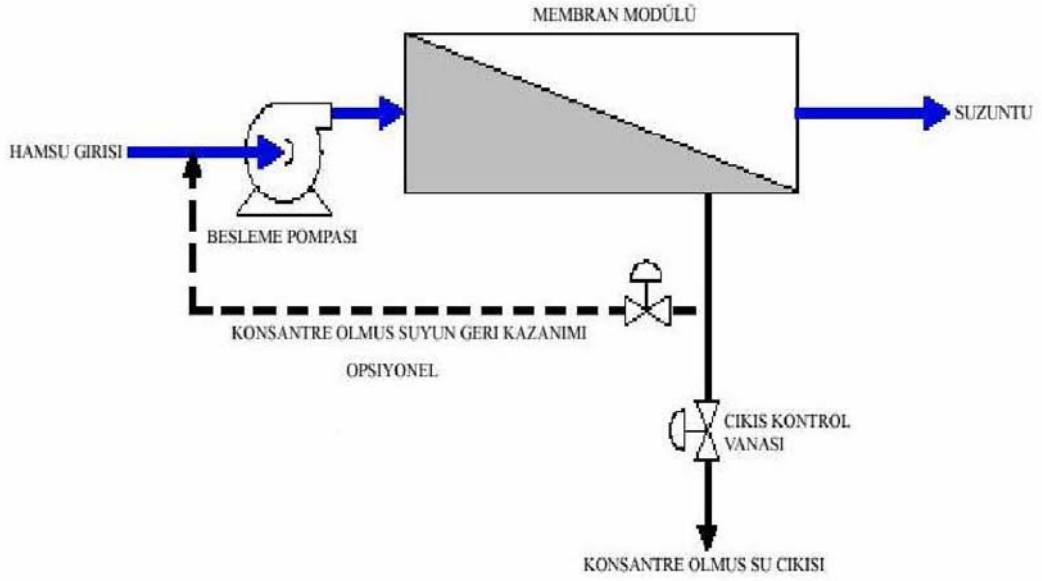
Boşluk boyutundan başka performansı etkileyen diğer etkenlere örnek olarak filtrasyon süresi boyunca membran yüzeyinde kek katmanının oluşması da söylenebilir. Bu membran kullanımı açısından olumsuz bir etki yaratır. Bu yüzden membrana etki eden tüm faktörlerin izlenmesi gerekir.

Farklı basınçlarla çalışarak istenen içeriğin ayrılmasında farklı sonuçlar elde edilebilir. Çünkü basıncın farklılaşmasıyla katılar ve daha küçük olan tuzlar giderilebilir. Giderilmesi istenen içerikler çok geniş bir yelpazede olduğundan basınçlarda çok farklı olabilmektedir. Basınçla tahrik edilen membran prosesleri için tipik işletme basınçları Çizelge 2.4.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4.4: Basınçla tahrik edilen membran prosesleri için tipik işletme basınçları(Kaya, 2007)

| Membran Prosesi | Tipik İşletme Basıncı Aralığı (psi) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Ters Osmoz | |
| Deniz Suyu | 800-1200 |
| Az Tuzlu Su | |
| Düşük Basınç | 150-300 |
| Standart Basınç | 350-600 |
| Nano Filtrasyon | 50-150 |
| Ultra Filtrasyon/Mikro Filtrasyon | 3-40; vakum olarak 3-12 |

En çok bilinen çeşitleri RO ve NF olan basınç tahriki ile çalışan membran proseslerinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.4.11'de verilmiştir.



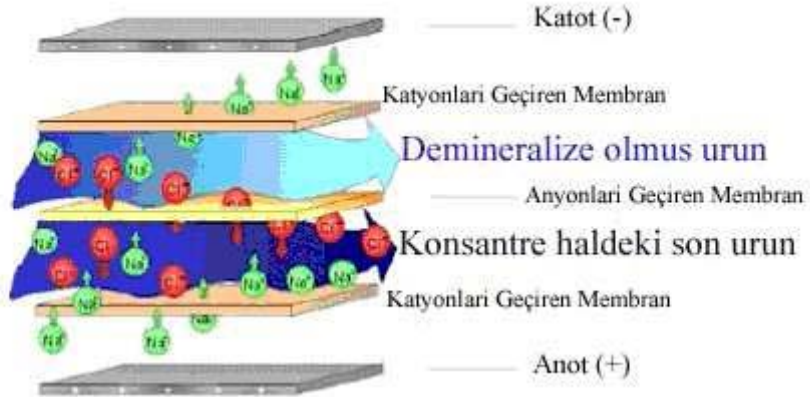
Şekil 2.4.11: Basınç tahrikiyle yapılan membran prosesinin şematik gösterimi(Kaya, 2007)

Ham su, besleme pompasıyla basınçlandırılır. Basınçlandırılmış su membran yüzeyinden işletme düzeni uyarınca çapraz akım ile geçer. Basınçlandırılmış giriş akımının bir kısmı membrandan geçer ve süzüntü (ürün) olarak ortaya çıkar. Kalan kısım ise konsantre hale geçer ve sistemden atılır. Membranın seçici özelliği; membrandan çıkan akımın giriş akımına göre çok düşük konsantrasyonlarda muhteviyat bulundurması olarak tanımlanabilir. Membran proseslerinin seçiciliği sayesinde, muhteviyatın ayrılması kolay olarak kontrol altına alınabilir. Yarı geçirgen özelliğe sahip membranlar (RO ve NF) için suda çözünürlüğü ve difüzyon oranı tuzlardan daha fazla olan muhteviyatlar ve diğer bileşikler besleme suyunda bulunur. UF ve MF'de ise ayırma basit bir membrandan süzülme ile gerçekleştirilir. Bazı durumlarda membran yüzeyinde birikme meydana gelir. Bazı firmalar vakum ile tahrik edilen MF ve UF sistemlerini tavsiye eder. Bu sistemlerde süzüntü suyu emilerek proses tankından alınır. Bu düzenlemede pozitif basınç yapmak için kullanılan pompa süzüntünün çıktığı akım boyuna taşınmış ve vakum sağlanmıştır(Kaya, 2007).

2.4.6.5 Elektrik tahrikiyle yapılan membran prosesleri

Bu proseste elektriksel potansiyel sayesinde çözünmüş iyonlar suyu geçirmeyen ancak iyonları geçirebilen membranlardan geçer ve proses tamamlanır. Bu proses aşağıdaki şekilde şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 2.4.12). Şekilde görüldüğü gibi anyonlar (-) ve katyonlar (+) pozitif ve negatif yüklerin arasındaki alandan

etkilenerek membranlardan geçerler. Elektrotlara akım verildiği zaman oluşan alan sebebiyle katyonlar negatif yüklü elektroda doğru hareket ederler. Katyonlar katyon membranından geçerler ancak anyon membranlarından geçemezler ve bu membran üzerinde tutunurlar. Sonuçta tuz konsantre olmuş akımda daha da yoğunlaşır. Sonuç itibarıyla ürün olarak elde edilen su, başlangıçta alınan besleme suyundan daha seyreltilmiş ve konsantre akım ise daha yoğun olarak membran ünitesini terk eder(Kaya, 2007).



Şekil 2.4.12: Elektro Diyaliz (ED) akım şematigi(Kaya, 2007)

2.4.7 Membran filtrasyon teknikleri

Basınç sürücülü membran prosesleri iki farklı şekilde işletilirler: Klasik filtrasyon ve çapraz akış filtrasyonu. Bu iki filtrasyon türüne ait şematik gösterim Şekil 2.4.13'de gösterilmektedir.

Klasik filtrasyon uygulamaları;

- Filtrasyona artan ölçekte direnç gösteren parçacık oluşumu
- Süzüntü akış hızında zamanla azalma meydana gelmesi
- Sistemin kesikli olarak çalıştırılma zorunluluğu (geri yıkama sebebiyle periyodik olarak sistemin durdurulma gereği) sebeplerinden dolayı uygulamada bazı problemler göstermektedir.

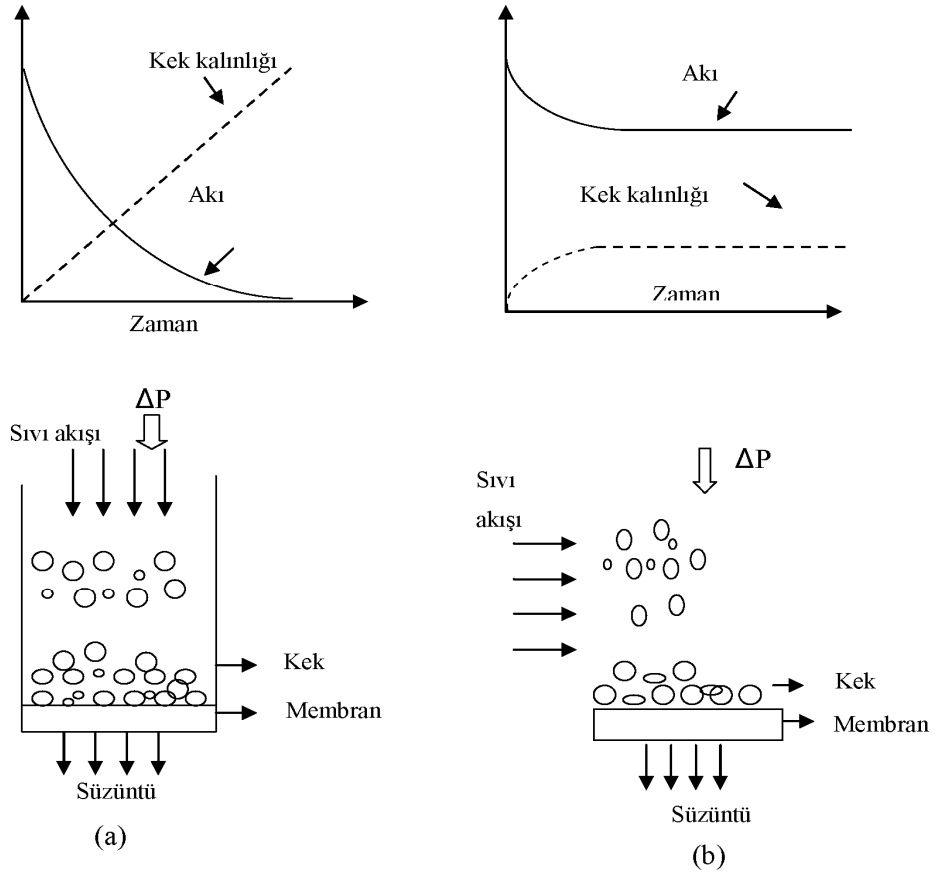
Çapraz akış filtrasyonda ise aşağıdaki hususlar çerçevesinde bu olumsuzluklar giderilebilmektedir:

- Tanımlanamaz bir kek tabakası oluşumu söz konusu olmayıp kek tabakasının kalınlığı kontrol edilebilir

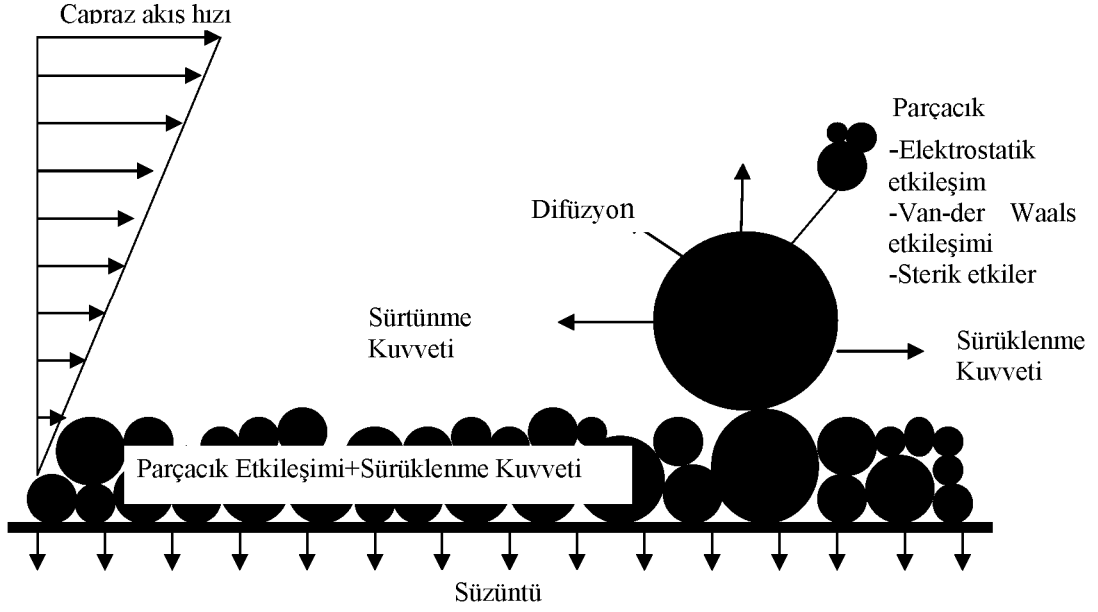
• Göreceli olarak daha yüksek akı değerleri elde edilebilir ve sistem daha uzun zaman periyotlarında çalıştırılabilir (Kaya, 2007).

Çapraz akış filtrasyonunda membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara bir çok kuvvet etki etmektedir. Bu kuvvetlerin belirlenmesi, membran kirlenmesi, akı kaybı ve giderme veriminin değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Çapraz akış filtrasyonunda membran yüzeyi üzerinde tutunan parçacıklara etki eden kuvvetler Şekil 2.4.14'de gösterilmektedir (Kaya, 2007).

Her ne kadar çapraz akış filtrasyonu, membran yüzeyi boyunca membrana paralel olarak akan bir sıvı için tasarlanmış ve klasik filtrasyondaki gibi membran üzerinde daha kalın bir kek tabakası oluşmasını önüyor ise de; bu sistemde akı azalması, membran yüzeyine çok yakın sınır tabakasındaki konsantrasyon polarizasyonu ve membran kirlenmesi sebebiyle halen sakınılan bir durum içermektedir.



Şekil 2.4.13 : Klasik ve çapraz akış filtrasyonunda akı azalması ve kek kalınlığının zamanla değişimi (a) Klasik filtrasyon (b) Çapraz akış filtrasyonu (Kaya, 2007).



Şekil 2.4.14: Membran malzemesi üzerinde tutulan parçacıklara etki eden kuvvetler(Kaya, 2007)

2.4.8 Membranlarda konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme

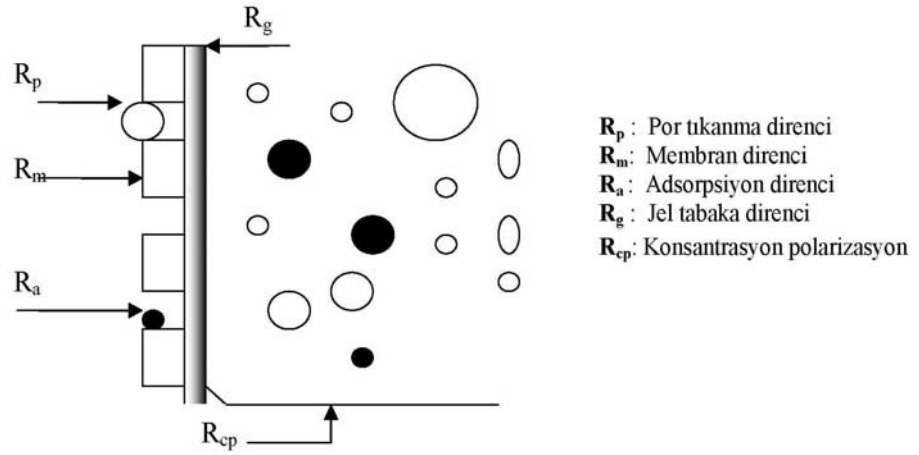
2.4.8.1 Konsantrasyon polarizasyonu

Membran filtrasyonunda, membrandan geçemeyen maddelerin zamanla membran üzerinde birikmesi sonucunda, membrana yakın bölgelerde besleme çözeltisinden çok daha yüksek konsantrasyona sahip bir ortam oluşur. Bu konsantrasyon membrana yaklaştıkça artarak, membran üzerinde maksimuma ulaşır. Bu durum membran yüzeyinden besleme çözeltisine bir geri akım oluşturur. Bu olaya "Konsantrasyon Polarizasyonu" adı verilir. Konsantrasyon polarizasyonunun etkileri:

1. Membran yüzeyinde ozmotik basıncın artması ve akının azalması
2. Membran yüzeyindeki konsantrasyon artışıyla membran porlarının tıkanması ve akının azalması
3. Membran arıtma veriminin değişmesi (Membranda tutunma oranı artabilir ya da azalabilir, Örn: membran yüzeyinde çözünmüş madde konsantrasyonu arttığında, tuz gibi düşük molekül ağırlıklı maddelerin tutunma oranı azalır)
4. Membran kirlenmesi olarak sıralanabilir (Mulder, 1996).

Konsantrasyon polarizasyonunda, yüksek molekül ağırlığına sahip maddeler membran üzerinde tutunarak membran yüzeyinde ikinci bir tabaka oluştururlar. Bu durumda düşük molekül ağırlıklı maddelerin membranda tutunma oranı da artar.

Konsantrasyon polarizasyonu esas olarak adsorpsiyon, jel tabakası oluşumu ve porların tıkanması gibi nedenlerden ötürü meydana gelebilir. Bütün bu faktörler membran içerisindeki taşınım sırasında besleme tarafında ek dirençler meydana getirir (Mulder, 1996). Şekil 2.4.15 membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri gösterilmiştir. İdeal bir durumda akışkana karşı oluşan tek direnç, R_m ile ifade edilen membran direncidir. Membran, çözelti içindeki çözülmüş maddeleri geri çevirdiğinden, membran yakınında çözülmüş madde konsantrasyonunda artış meydana gelmektedir. Bu da konsantrasyon polarizasyonu direnci (R_{cp}) olarak adlandırılan ek bir dirence sebep olmaktadır. Zamanla membran kenarında meydana gelen konsantrasyon artışı daha da yükselmektedir. Bunun sonucu jel tabaka (R_g) olarak adlandırılan bir direnç daha oluşmaktadır. Diğer bir direnç türü özellikle boşluklu membranlarda membran porlarının tıkanmasıyla oluşan por tıkanma direncidir (R_p). Son olarak oluşan direnç membran boşlukları üzerinde kirlenmelerin adsorblanması ile oluşmaktadır. Aynı zamanda membran delikleri üzerinde konsantrasyon artışı boşluk çapının daralmasına da sebep olmaktadır. Bu da (R_a) ile gösterilmektedir.



Şekil 2.4.15: Membran yüzeyinde meydana gelen direnç türleri (Mulder, 1996)

Konsantrasyon polarizasyonu genelde giderilebilir özelliktedir. Konsantrasyon polarizasyonunu azaltmak ve kütle transferini arttırmak için, membran yüzeyine yakın bölgede iyi bir karışım sağlanmalıdır. Bu karışımı sağlamak için, besleme kanalında hız artırılmalı ve türbülanslı akımlar oluşturulmalıdır (Sablani, 2001).

2.4.8.2 Kirlenme-tıkanma

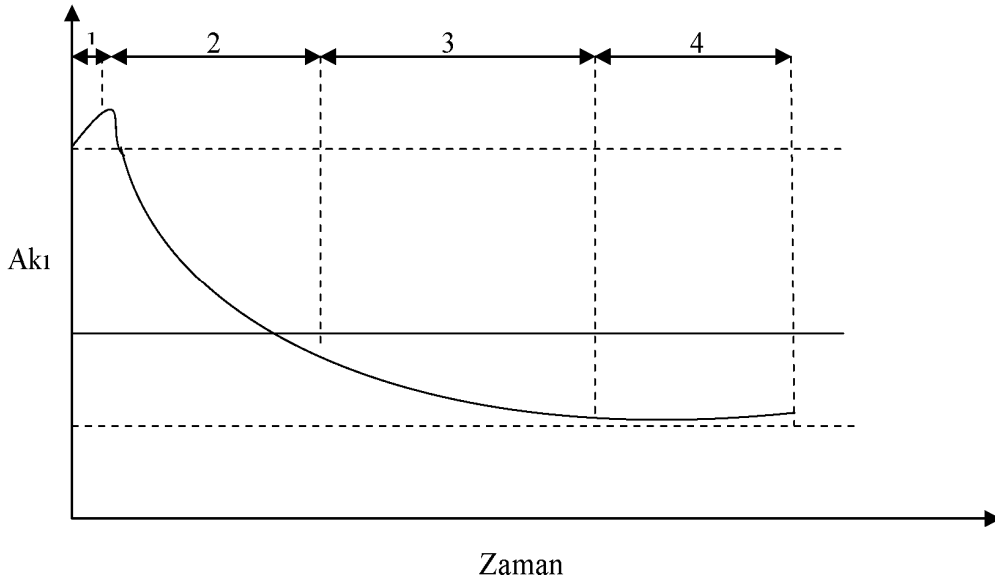
Kirlenme (fouling), yüzeylerde istenmeyen birikintiler oluşmasını tanımlayan genel bir kavramdır. Anorganik tuzların çökmesi ile oluşan yüzey birikimlerine "anorganik

kirlenme (scaling)” adı verilmektedir. Ayrıca organik maddeler ile meydana gelen kirlenme için “organik kirlenme (organik fouling)” ve mikroorganizmaların neden olduğu kirlenme için “biyokirlenme (biyofouling)” ifadeleri kullanılmaktadır. Aslında birçok kirlenme türü aynı anda ortaya çıkmaktadır. Aşağıda membranların kirlenme kaynakları verilmektedir:

- Çözünürlük sınırı aşan maddelerin membran yüzeyinde çökmesi
- Süspansiyon ve koloidal maddelerin membran yüzeyinde ve porlarında birikmesi
- Membranın sınır tabakasında çözeltinin kimyasal reaksiyonu
- Membran polimeri ile çözeltinin kimyasal etkileşimi
- Membran yüzeyinde düşük molekül ağırlıklı maddelerin adsorpsiyonu
- Makromoleküler maddelerin membran yüzeyinde jel tabaka oluşturması
- Mikroorganizmaların membran polimeri ile hidrofobik etkileşimde bulunması

Membran porlarında veya yüzeyinde meydana gelen kirlenmeler, geri yıkama yapılarak akının geri kazanılması işlemi üzerine 2 farklı etkiye sahiptir. Membran porlarında meydana gelen kirlenme, geri yıkama suyunda temizleyici maddeler kullanılmadıkça, “*giderilemez (temizlenemez) kirlenme*” dir. Bu tip membran kirlenmesi, akının süreli azalmasını da beraberinde getirmektedir. Ancak akı kaybı bir yüzey kekinin oluşması sebebiyle meydana geliyor ise, kirlenme büyük ölçüde “*giderilebilir (temizlenebilir) kirlenme*” olmaktadır (Kaya, 2006).

Akı kaybına yol açan konsantrasyon polarizasyonu ve kirlenme olaylarını birbirinden ayırmak mümkün değildir. Çünkü kirlenme olayı, konsantrasyon polarizasyonu sonucu ortaya çıkmaktadır. Zamanla membrandan geçen akının azalması, örnek olarak Şekil 2.12’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4.17: Akı azalmasının şematik gösterimi

Şekil 2.4.17'de görüldüğü gibi, akı azalması dört kademedeyne meydana gelmektedir.

1. kademedeyne, su içerisindeki maddelerin depolanması nedeniyle oluşan membran yüzeyinin modifikasyonu veya prosesin geçişi nedeniyle akı yükselmesi görülür.

2.kademe ise suyun yapısına göre saniyeler veya dakikalar içerisinde meydana gelir ve konsantrasyon sınır tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu kademedeyne hızlı bir akı azalması gözlenir. 2. kademedeyne ortaya çıkan akı azalması, membranın geri yıkanması veya kimyasal temizleyiciler yardımıyla giderilebilir.

3. kademedeyne oluşan akı azalması ise yavaş akı azalması periyodu olarak bilinmekte olup membran üzerinde jel tabakasının oluşması nedeniyle ortaya çıkar. Bu aşamadan sonraki akı azalmaları "giderilemez kirlenme" sonucunda oluşur. Membran üzerindeki jel tabakasının zamanla sabitleşmesi nedeniyle, membranın bir parçası gibi davranan ikinci bir katman oluşur.

4.ve son aşamada ise akı, çok yavaş bir şekilde azalır. Bu hale ulaşmış membran filtrasyonu kararlı halde kabul edilir (Kaya, 2007).

Membranların kirlenmesi birçok faktöre bağlıdır: membran malzemesi, besleme çözeltisinin konsantrasyonu, pH ve işletme parametreleri (transmembran basıncı, çapraz akış hızı, sıcaklık).

Membran kirliliğini anlamak için, kirlenici maddeler ile membran arasındaki etkileşimin iyi bilinmesi gerekmektedir. Membran kirlenmesini önleyecek önemli faktörler ise;

- pH ayarlanması, klorlama, aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal çöktürme gibi metotların kullanılması ile membran prosesinden önce besleme çözeltisinden kirlenici maddelerin azaltılması
- Besleme çözeltisinin özelliğine bağlı olarak doğru membran seçiminin yapılması
- Uygun modül tipinin seçilmesi
- Membranların temizlenmesi olarak sıralanabilir (Fane ve diğ., 2000).

Tıkanma işletme maliyetini ve membran ömrünü belirlemede önemli bir faktördür. Ters osmoz sistemleri çözünmüş maddeleri gidermek amacıyla dizayn edildiği için, en çok rastlanan tıkanma tipi partiküllerin membran yüzeyinde kek şeklinde çökelti oluşturmasıdır. Bu nedenle, membranlardan önce askıda katı maddeler giderilmelidir.

Diğer bir tıkanma şekli çökeltme oluşumudur. Çökeltme çoğunlukla silika, baryum sülfat, kalsiyum sülfat, stronsiyum sülfat, kalsiyum karbonat ve kalsiyum florürün çözünürlük limitleri aşıldığında oluşmaktadır. Bu limiti aşmak çözünmeyen tuzların membran yüzeyine çökmesine neden olmaktadır. Bundan başka metal oksitlerin, kolloidal sülfürün, silikanin, siltin ve organiklerin çökmesi de membranı tıkanmaktadır. Membran yüzeyindeki çökeltmeyi önlemek için ön arıtmayı dikkatli seçmek ve geri kazanım oranını belirlerken çökeltmeyi de göz önüne alıp işletmede de bu geri kazanım oranını aşmamak gerekmektedir.

Üçüncü bir membran tıkanma sebebi bakterilerdir. Membran yüzeyi biyofilm oluşumu için çok uygun bir ortamdır. Bu oluşumlar akıyı düşürmekte ve basınç gereksinimini, dolayısıyla da enerji tüketimini artırmaktadır. Suyun ters osmoz sistemine girmeden önce mutlaka dezenfekte edilmesi gerekmektedir (Akgül,2006).

2.4.8.3 Membran temizlenmesi

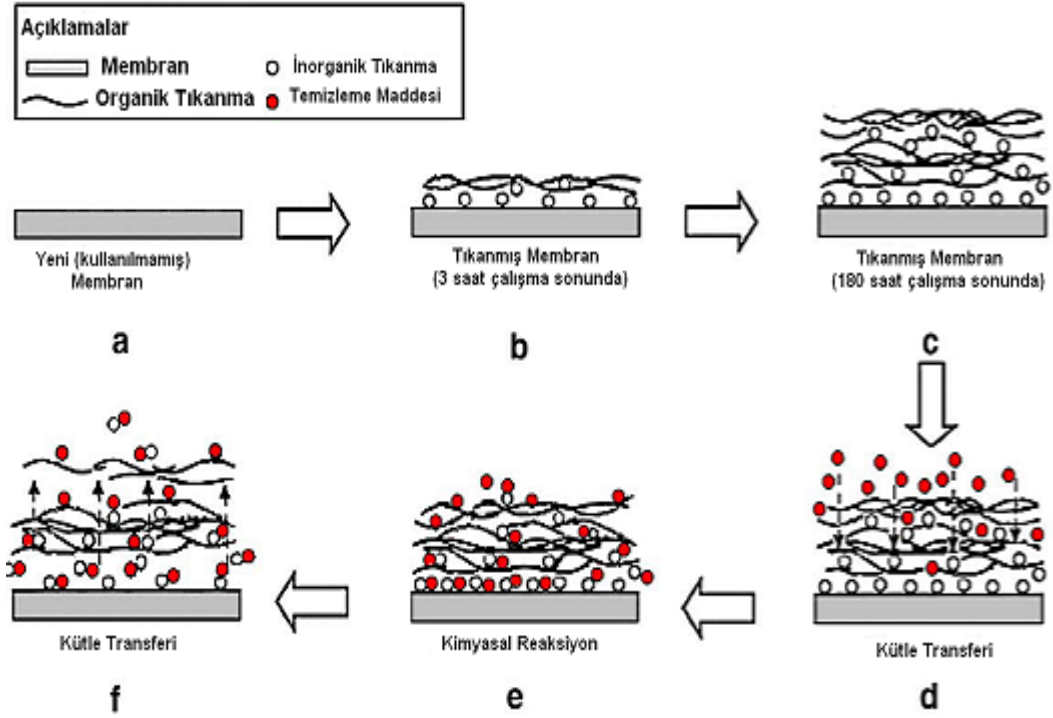
Membranların temizlenmesi işlemi, fiziksel temizleme yöntemleri ve kimyasal temizleme maddeleri kullanılarak yapılmaktadır. Fiziksel temizleme işleminde, kirliliklerin giderilmesi için şu metotlar kullanılmaktadır: Ters yıkama ve düz yıkama yapmak, titreşim ve ses dalgası oluşturmak. Ayrıca süzüntü akımı kullanılarak yapılan ters yıkama ile de fiziksel temizleme işlemi yapılabilmektedir (Chen ve diğ., 2003).

Membranların kimyasal maddeler ile temizlenmesi, temizleyici maddelerin membran kirliticilerine ve membran uygunluğuna bağlılık gösterir. Bu nedenle kirliliğin bileşiminin bilinmesi büyük önem taşır. Anorganik kirliliklerin giderilmesi için asidik ürünlerle yıkanması tavsiye edilmektedir. Organik kirlilik tabakaları için ise bazik yıkayıcılar daha uygundur. Mikroorganizmalar ile kirlenme durumunda dezenfektanlar kullanılmalıdır (Kaya, 2007)

Kimyasal temizlemede asit ve sitrik asitin amonyum tuzu, iyonik olmayan yüzey aktif maddeler, enzim deterjanları gibi çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Asidik ürünler, özellikle membrandaki çökeltmenin giderilmesi için kullanılmaktadır. Bakteri ve organik madde kirliliğini gidermek için ise bazik temizleme kimyasalları kullanılmaktadır (Akgül,2006).

Endüstride genellikle membranların temizlenmesi, akıda belirli bir oranda azalma meydana geldiğinde yapılmaktadır. Membranlarda en fazla izin verilebilen akı kaybı miktarı % 10-30'dur. Prosesin kirlenme durumuna bağlı olarak örneğin haftada bir kez uygun bir temizleme işleminde yapılabilir (Kaya, 2007).

Su akısı ve çözünen maddenin tutulması, membranın performansının tespiti için bir indeks gibi kullanılmaktadır. Membran ayırma prosesi devam ederken geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz hasar ile sonuçlanan membran performansında bazı bozulmalar görülmektedir. Membran performansındaki geri dönüşümsüz hasar, fiziko-kimyasal indirgeme sonucu oluşmaktadır. Diğer yandan geri dönüşümlü hasar membran yüzeyi üzerinde oluşan kek, jel ve adsorpsiyona bağlı olarak membran tıkanmasından dolayı ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda bu tabakalar, membran matrisi içinde ve besleme veya süzüntü yolunda membran modüllerinin tıkanmasını meydana getirerek oluşmaktadır. Membran performansının yeniden kazanılması için fiziksel ve kimyasal metotlar kullanılmaktadır. Fiziksel temizlemede, ultrason veya hava enjeksiyonu yıkaması ile ters akım kullanılmaktadır. Bu uygulamalar sistem işletilirken yapılmaktadır (Akgül,2006).



Şekil 2.4.18: Tıkanmış membranın kimyasal temizlenmesinin şematik gösterimi
(Wei ve ark., 2010)

(a–b) İlk tıkanma durumunda, membran yüzeyine en yakın tıkanmalar, inorganik maddelerin çökmesi ile oluşur. (b–c) Tıkanma aşaması sonunda, komplekslerin oluşumunda kalsiyum iyonları ile bağlı organik kirleticiler, membran üzerinde yoğun bir şekilde birikmiş tıkanma katmanı tortuları oluşturur. Daha sonraki tıkanma durumunda, organik tıkanmalar (c–d) Temizleme prosesi boyunca, temizleme kimyasalları kütle transferi yolu ile membran yüzeyi kirliliklerine temas eder. (d–e) Bu kimyasal, sökülmüş tıkanan katmanı çözme de özellikle membran yüzeyine en yakın olan tortularla reaksiyona girer. (e–f) Bu reaksiyon ürünleri, kütle transferi yolu ile membran yüzeyinden giderilir. (f–g) Temizlenmiş bir membran yüzeyi, etkili bir kimyasal temizlemeden sonra elde edilir (Wei ve ark., 2010).

2.5 Önceki Yapılmış Çalışmalar

Kitiş, Karanfil ve vd. 2002 , UF fraksiyonu ve XAD-8 reçine adsorpsiyonu kullanarak DYÜ oluşumu için çözülmüş organik maddenin reaktivitesi araştırılmıştır. Her iki prosedür karşılaştırıldığında hem SUVA, hem de ÇOM'un reaktivitesi değişmemiştir. Sonuç olarak çalışmada kullanılan her iki türdeki suyun UF fraksiyonları için molekül ağırlık ve DYÜ (HAA ve THM) oluşumu arasında tutarlı bir eğim olmadığından dolayı, ÇOM bileşenlerinin aromatikliği DYÜ oluşumunu tahmin etmek için ÇOM'nin büyüklüğünden daha önemli olduğu düşünülmüştür.

Wei ve diğ. 2007b, Çinde dört çeşit su kaynağında çözülmüş organik madde ve THM uyarıcılarının boyutu ve reçine fraksiyonlanması araştırılmıştır. ÇOM'un fraksiyon dağılımları, bir dereceye kadar ÇOM'un coğrafik yapıları ile ilgili olabileceği düşünülmüştür. ÇOK ne kadar yüksek ise toplam UV₂₅₄ ve THMOP o kadar fazladır. THMOP, hümik madde miktarına (SUVA₂₅₄) bağlı değildir. SUVA₂₅₄ ile STHMOP arasında önemli bir korelasyon gözlenmemiştir. Bütün su kaynaklarında en fazla STHMOP 1 kDa> sularda gözlenmiştir.

Wei ve diğ. 2007a, Bir rezervuarda çözülmüş organik madde ve THM uyarıcılarının fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinin mevsimsel değişimleri araştırılmıştır. Çalışma periyodu boyunca kimyasal fraksiyonların özelliklerinin, fiziksel fraksiyonların özelliklerinden daha stabil olduğu gözlenmiştir. ÇOM'un fiziksel fraksiyonları, UV₂₅₄ ve THMOP'de büyük mevsimsel değişimler göstermiştir. 1 kDa> fraksiyonlar ve <30 kDa fraksiyonlar için SUVA₂₅₄ ve moleküler ağırlığı arasında benzer bir ilişki, SUVA₂₅₄'ün nispeten daha yüksek seviyesine sahip daha büyük moleküler boyutlu fraksiyonlarda gözlenmiştir. Ancak benzer ilişki 1-30 kDa boyut değişimindeki moleküler ağırlığı ile bu boyuttaki fraksiyonlar için zayıf olduğu görülmüştür. SUVA₂₅₄ ile STHMOP arasında güçlü ve tek bir ilişki olduğu gözlenmemiştir.

Li ve diğ. 2009, Güney Çin'de bir konvensiyonel içme suyu arıtım tesisinde birkaç basamakta çözülmüş organik fraksiyonların dezenfeksiyon karakteristikleri araştırılmıştır. RO ve UF membranı kullanarak MWCO esaslı 8 tane her bir fraksiyona çözülmüş organik madde ayrılmıştır. <0,8 kDa ve daha düşük MA'lı çözülmüş organik maddeyi gideremeyebilir. Dahası elementel kompozisyon ve dezenfeksiyon karakteristikleri, THMOP'nin büyük tetikleyicisi olan fraksiyonlar olduğunu göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOD

İstanbul'un su ihtiyacını karşılayan Terkos, B.Çekmece ve Ömerli içme suyu arıtma tesisleri girişlerinden 3 farklı dönemde (27.05.2010, 24.07.2010, 06.09.2010) alınan ham su numuneleri farklı DOM kaynağı olarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda İçme Suyu Arıtma Tesislerinin giriş suyunda, Millipore firmasından temin edilen 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa MWCO sahip Rejenere edilmiş selüloz UF membranları kullanılarak THM ve HAA'ların oluşmasına yol açan doğal organik maddelerin fraksiyonlanması araştırılmıştır.

Ham su numuneleri ağız kapaklı numune taşıma kaplarına konulmuş ve ardından hiç bekletilmeden içme suyu araştırma laboratuvarına gönderilmiştir. Ham su numuneleri İSKİ personeli tarafından alınmıştır. Her ne kadar ham su içerisinde klor bulunması söz konusu olmasa bile, tüm numune kaplarının içerisine önceden klor koruma (sıfırlama) çözeltisi (Na_2SO_3) eklenip, numune kaplarında bulunması muhtemel bakiye klorun elimine edilmesi sağlanmıştır. Numuneler, öncelikle oda sıcaklığına (20 °C) getirilmiştir. ÇOK ve UV_{254} analizlerinden önce tüm ham sular 0.45 µm gözenek çapına sahip selüloz asetat filtre ile süzölmüştür.

Deneyler esnasında kullanılacak cam malzemelerin temizliğine, analizi yapılacak parametrelerin sonuçlarında etkili olacağından, büyük önem verilmiştir. Özellikle cam malzemeler içerisinde organik kirlilik veya herhangi bir bulaşığın kalmamasına dikkat edilmiştir. Bu kapsamda öncelikle cam malzemeler 1 M NaOH çözeltisinde bir gece bekletilmiş, daha sonra da yaklaşık 4-5 saat saf suda bekletilerek temizliği yapılmıştır. Sonrada etüvde 200 °C'de yaklaşık bir saat kurumaya bırakılmıştır (kalan organiklerin uçması için). Bu şekilde içindeki organik madde veya kirlilik kalmadığı düşünülen cam malzemeler kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.1 Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Klorlama işleminde, klorü sıfırlama çözeltisi olarak sodyumsülfid çözeltisi kullanılmıştır. THM analizleri için MTBE ve Haloasetikasit analizleri için MTBE, metanol, sülfürik asit, sodyumsülfat, sodyumbikarbonat kullanılmıştır. Temizlik amaçlı NaOH kullanılmıştır.

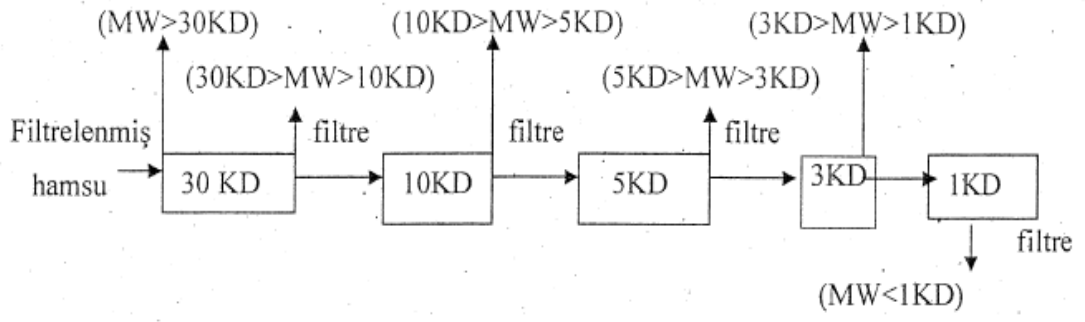
3.2 UF Prosedürü ve Çalışma Düzenegi

Ultrafiltrasyon (UF) membran temizleme işlemi: Membranlar kullanılmadan önce saf suda 24 saat bekletilmiştir. Bu bekleme işlemi boyunca safsu 8 saat ara ile değiştirilmiştir. Daha sonra bu membran diskler, membran hüccesine yerleştirilmiştir. Aşağıdaki sıra ile temizleme işlemi yapılmıştır.

- 1) 100 ml 0,01 M H₂SO₄ süzölmüştür.
- 2) 100 ml safsu süzölmüştür.
- 3) 100 ml 0,01 M NaOH süzölmüştür.
- 4) 100 ml safsu süzölmüştür.

Bu işlem iki kez yapılır ve en son süzölen saf suyun TOK ve UV₂₅₄ değerlerine bakılmıştır.

Fraksiyonlama prosedürü: 0.45 µm membran filtreden geçirilen 3 adet ham su numunesi Ultrafiltrasyon (UF) düzeneğinden geçirmek üzere hacmi 300 ml olarak ayarlanmıştır. UF çalışmaları 400 ml hacme sahip silindir şeklinde Amicon Stirred Cell 8400 model düzenek kullanılmıştır (Şekil 3.2). Süzme işlemi sırasında farklı atomik yarıçaplarda (30000, 10000, 5000, 3000 ve 1000 Dalton) UF membran diskleri kullanılmıştır (Şekil 3.3). UF fraksiyonlama işlemi sırasında UF düzeneğinin üzerine 55 psi basınç uygulanarak, basınç kuvveti sürücü kuvvet olmak şartıyla, süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1' deki süzme düzeneğinden de göröldüğü gibi, 300 ml lik su numuneleri sırası ile 30 KDa, 10 KDa, 5 KDa, 3 KDa ve 1 KDa moleküler çapa sahip UF membran disklerinden geçirilmiştir. Her bir membran (MW>30KDa, 30KDa>MW>10KDa, 10KDa>MW>5KDa, 5KDa>MW>3KDa ve 3KDa>MW>1KDa) üzerinde kalan organik yapılar 1 saat süre ile 0.9 litre ultra saf su ile karıştırma işlemine tabi tutulacak ve ardından her bir fraksiyon için ÇOK, UV₂₅₄, UV₂₇₂, THMOP ve HAAOP ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 UF akım şeması





Şekil 3.2 UF membran düzeneği



Şekil 3.3 Deneylerde kullanılan membran disk

3.3 Klorlama Prosedürü

Şekil 3.1 de UF akım şemasına göre fraksiyonlarına ayrılan numuneler 125 ml'lik inkibasyon viallerinde klorlama işlemine tabi tutulmuştur. Klorlama işlemi aşağıda anlatıldığı şekilde yapılmıştır:

- ❖ Numuneler 125 ml'lik inkibasyon viallerine doldurulmuştur.
- ❖ (Klor miktarı/ÇOK)=3 olacak şekilde klorlama yapılmıştır.
- ❖ Klorlama çözeltisi, % 50'lik sodyumhipoklorit çözeltisi kullanılarak 0,5 mg/ml'lik klor içerecek şekilde hazırlanmıştır. Bu çözelti 500 ml'ye tamamlanacak şekilde 50 ml sodyumhipoklorit eklenerek hazırlanmıştır.
- ❖ Viallerin ağzı sıkıca kapatılır ve iyice çalkalanır.
- ❖ Karanlık ortamda, oda sıcaklığında, istenilen reaksiyon süresinde beklemeye alınır.
- ❖ Reaksiyon süresi tamamlanan numunelere 0,5 ml klor sıfırlama çözeltisi (Na_2SO_3) eklenir.

3.4 Analiz Yöntemleri

Yapılan çalışmada asıl analizi yapılması gereken ve en önemli olan parametre THM ve HAA'dır. Bunun ölçümü için GC-HP 7890 A cihazı kullanılmıştır. Cihaza takılı olup HAA ve THM'ların ölçümünde etkili olan dedektör tipi Elektron Yakalama Dedektörü'dür. Çalışmamızda kullanılan HAA ve THM analizleri metodu aşağıda verilmiştir.

3.4.1 THM metodu

THM ölçümleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Agilent (7890 A seri) gaz kromatografı cihazında EPA 551.1'e göre yürütülmüştür. Su fazındaki THM bileşikleri MTBE (tetra metil bütil eter) solventi kullanılarak ekstrakte edilmiş ve ardından 2 ml'lik viallere aktarılmıştır. Bu vialler cihazın oto analizör kısmına yerleştirilmiş ve ardından gaz kromatografa enjekte edilmesi için cihaz kumanda edilmiştir.

Cihaz: FID Dedektörlü HP 7890 A Gaz Kromatografi

Kolon: J&W GC kolon, DB-1

(30cm*0,25mm*1µm)

Fırın sıcaklığı 35°C'de başlar ve 9 dk bu sıcaklıkta çalışmıştır. Daha sonra ilk sıcaklıktan dakikada 1°C artarak (1°C/dk) 40°C'ye yükselmiştir ve 3 dk bu şekilde çalışmıştır. Daha sonra bu sıcaklıktan dakikada 6°C artarak (6°C/dk) 150°C'ye yükselmiştir ve 150 °C'de 1 dk beklemiştir. Metod her bir numune için yaklaşık olarak 36 dk sürmüştür. Bunun dışında dedektör max sıcaklığı 300°C, kolon max sıcaklığı 250°C, taşıyıcı gaz değeri ise 3ml/dakika ayarlanarak kullanılmıştır.

3.4.2 HAA metodu

HAA ölçümleri sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile Agilent (7890 A seri) gaz kromatografı cihazında ve EPA 552.3'a göre yürütülmüştür. Bu yöntemde asidik metanol esterifikasyon yöntemi kullanılarak HAA'in 9 türü (MCAA, MBAA, DCAA, TCAA, BCAA, DBAA, BDCAA, CDBAA ve TBAA) µg/L cinsinden ölçülmüştür. 25 ml'lik numune hacminin pH'ı derişik sülfürik asitle 0.5 değerine ayarlanarak ve ardından numuneye 4 ml metil tert bütil eter (MTBE) eklenmiştir. Daha sonra bu numuneye 12 g sodyum sülfat (Na₂SO₄) eklenerek, ekstraksiyon işlemine geçilmiştir. Na₂SO₄ eklenmesinin amacı ekstraksiyon verimini artırmaktır. Ekstraksiyon işlemi 40 ml'lik EPA viallerinde yapılmıştır. Bu vialler 3 dakika boyunca kuvvetli bir şekilde çalkalanacak ve ardından 5 dakikalık bir dinlenme sürecine terk edilmiştir. Daha sonra bu viallere % 10'luk metanol-sülfürik asit çözeltisi eklenerek esterifikasyon işleminin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Örnekler 50 °C'de su banyosunda 2 saat bekletilmiş ve ardından 4 °C'de 15 dakika soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra bu numunelere 7 ml sodyum sülfat çözeltisi eklenerek ve örnekler 2 dakika hızlıca çalkalanmıştır. Ardından örnekler sodyum bikarbonat çözeltisi ile nötralize edilmiştir ve üst fazdan 2 ml alınıp GC'ye enjekte edilmiştir. GC'deki THM ve HAA analizleri aynı kapiler kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Cihaz: FID Dedektörlü HP 7890 A Gaz Kromatografı

Kolon: J&W GC kolon, DB-1

(30cm*0,25mm*1µm)

Fırın sıcaklığı 35°C'de başlar ve 10 dk bu sıcaklıkta çalışmıştır. Daha sonra ilk sıcaklıktan dakikada 5°C artarak (5°C/dk) 75°C'ye yükselmiştir ve 15 dk bu şekilde çalışmıştır. Daha sonra bu sıcaklıktan dakikada 5°C artarak (5°C/dk) 100°C'ye yükselmiştir ve 100 °C'de 5 dk beklemiştir. Daha sonra bu sıcaklıktan dakikada 5°C artarak (5°C/dk) 135°C'ye yükselmiştir ve 135 °C'de 10 dk beklemiştir. Metod her bir numune için yaklaşık olarak 60 dk sürmüştür. Bunun dışında dedektör max

sıcaklığı 280°C, kolon max sıcaklığı 180°C, taşıyıcı gaz değeri ise 3 ml/dakika ayarlanarak kullanılmıştır.

3.4.3 THMOP ve HAAOP metodu

Fraksiyonlarına ayrılan numuneler 125 ml'lik inkubasyon viallerinde 72 saat veya 7 günlük reaksiyon sürelerinde, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında beklemeye alınmıştır. Yukarıda 3.4.1 ve 3.4.2 de anlatıldığı yöntemler ile THM ve HAA analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.4.4 TOK analizi

TOK ölçümleri otomatik numune alıcıya sahip Shimadzu TOC-5000 cihazıyla, Standart Metot 5310 B'e tarif edilen yakma metoduyla yapılmıştır. Numune organik karbonu CO₂ gazına oksitleyen platinyum oksit katalizörüyle dolu ısıtılmış reaksiyon odasına enjekte edilmiştir. Oluşan inorganik CO₂ dağıtıcısız infrared analizörüyle ölçülmüştür.

3.3.5 UV Absorbans ölçümü

UV₂₅₄ absorbans ölçümleri Standart Metot 5910 B 'e göre istenilen dalga boyunda 1 cm'lik kuvars hücreye sahip Shimadzu 1800 marka bir spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerde girişime sebep olabilecek safsızlıklar 0.45 µm membran filtreden süzme işlemi sayesinde elimine edilmiştir. Ölçüm öncesinde ölçüm hücresi 2 kez numune ile yıkanmış ve daha sonra numune ile ağzına kadar içinde hiç hava boşluğu kalmayacak şekilde doldurulmuştur. Bu işlemin ardından Şekil 3.4' de gösterilen UV/Vis spektrofotometre cihazında 254 ve 272 nm'de absorbans değerleri ölçülmüştür ve UV taraması yapılmıştır.



Şekil 3.4 : UV/Vis spektrofotometre

4. BULGULAR

4.1. Ham Suyun Karakterizasyonu

Doğal organik maddenin, UF membranları kullanılarak fiziksel fraksiyonlara ayırma işlemini yapmak amacıyla yapılan deneysel çalışmada, İstanbula içme suyu temin eden su kaynaklarından Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli gölleri seçilmiştir. Bu çalışma kapsamında İçme Suyu Arıtma Tesislerinin giriş suyunda, 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa UF membranları kullanılarak THM ve HAA'ların oluşmasına yol açan doğal organik maddelerin giderimi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar 3 farklı zamanda (27.05.2010, 24.07.2010, 06.09.2010) alınan su numuneleri üzerinde çalışılmıştır.

Dezenfeksiyon Yan Ürünlerin Oluşum Potansiyellerinin (DYÜOP) tahmin etmek için kullanılan en önemli temsil edici parametreler sırası ile; 254 nm dalgaboyunda ultraviyole absorban değeri (UV_{254}), UV_{254} değerinin Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) konsantrasyonuna bölünmesi ile hesaplanan spesifik UV absorbanı ($SUVA_{254}$) ve ÇOK parametresidir. Bazı araştırmacılar tarafından $SUVA_{254}$ değerinin hümkik maddeler gibi yüksek moleküler ağırlığa sahip organik maddelerin hidrofobikliğin ve aromatik içeriğinin tespitinde kullanılan önemli bir temsil edici parametre olduğu ortaya konulmuştur (Özdemir ve Toröz, 2010). Arıtılmış sularda DYÜ'nün miktarı, ham sularda ÇOK'un konsantrasyonuyla daima orantılıdır. UV_{254} parametresi de suyun içerisindeki aromatik karbon içeriğini verir ve genellikle sularda DYÜ'nün miktarını belirlemede iyi bir izleyici parametre olarak düşünülür (Chow ve diğ, 2008). 272 nm'de UV absorban (UV_{272}) değerindeki azalma klorlu yan ürünlerin oluşumu açısından iyi bir izleme parametresi olarak gösterilebilmektedir. Yani organik bileşikler klor ile reaksiyona girerek ışığı daha az absorplar. İçme Suyu Arıtma Tesislerinin giriş suyundan farklı aylarda alınan ham su numunelerine ait fiziksel ve kimyasal ortalama değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

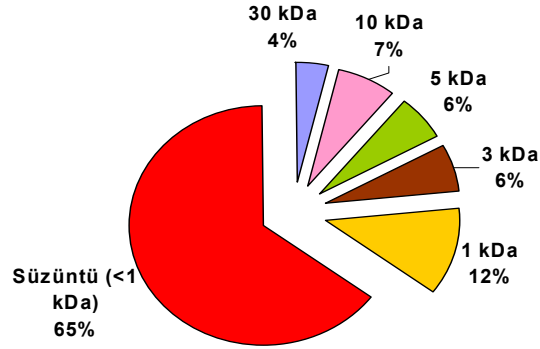
Tablo 4.1. İçme Suyu Arıtma Tesislerinin ham suyuna ait fiziksel ve kimyasal ortalama değerleri

| Parametre | Birim | Ortalama Değerler | | |
|---------------------|------------------------|-------------------|-----------|--------|
| | | Terkos | B.çekmece | Ömerli |
| TOK | mg/l | 5,69 | 5,25 | 4,29 |
| ÇOK | mg/l | 4,45 | 4,06 | 3,61 |
| UV ₂₅₄ | cm ⁻¹ | 0,109 | 0,077 | 0,086 |
| UV ₂₇₂ | cm ⁻¹ | 0,089 | 0,061 | 0,071 |
| SUVA ₂₅₄ | l/mg*m | 2,44 | 1,92 | 2,40 |
| SUVA ₂₇₂ | l/mg*m | 2,00 | 1,51 | 1,98 |
| THMOP | µg/l | 427 | 327 | 327 |
| HAAOP | µg/l | 191 | 156 | 151 |
| pH | - | 7,90 | 8,30 | 7,73 |
| Sıcaklık | ° C | 16 | 17 | 16 |
| Bulanıklık | NTU | 17 | 21 | 19 |
| İletkenlik | µS/cm | 364 | 531 | 291 |
| Sertlik | mg/l CaCO ₃ | 135 | 196 | 99 |
| Alkalinite | mg/l CaCO ₃ | 111 | 137 | 83 |
| Bromür | µg/l | 124 | 150 | 64 |

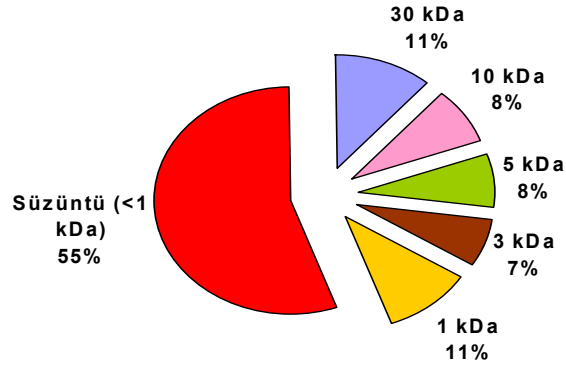
İçme Suyu Arıtma Tesisleri ham sularının pH değerleri incelendiğinde Büyükçekmece en yüksek pH değeri 8,20 olup hafif alkali özellik göstermektedir. Terkos ve Ömerli sularının pH değerleri ise sırasıyla 7,90 ve 7,73'dür. Terkos, B.çekmece ve Ömerli sularının bulanıklık değerleri ise sırasıyla 17, 21, 19 NTU olarak belirlenmiştir. Doğal organik madde için izleyici parametre olarak kullanılan Çözünmüş Organik Karbon (ÇOK) her üç su için sırasıyla 4,45 - 4,06 ve 3,61 mg/L olarak tespit edilmiştir. 254 nm'de UV absorbansı ham suyun aromatik madde içeriğini göstermektedir ve en yüksek aromatik madde içeriği 0,109 cm⁻¹ ile Terkos suyunda gözlenmektedir. UV₂₅₄ absorbansının ÇOK konsantrasyonuna oranlanması ile hesaplanan SUVA₂₅₄ değeri ise Terkos, B.çekmece ve Ömerli suyu için sırasıyla 2,44-1,92-2,40 L/mg*m olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ham sulardan B.çekmece hidrofilik karakterli ve düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlar içerirken, Terkos ve Ömerli, B.çekmece suyuna nispeten daha fazla aromatik bileşen içermektedir. Literatürde genellikle yüksek SUVA(≥4 L/mg ÇOK*m) değerli doğal sular hidrofobik, aromatik ve yüksek molekül ağırlıklı DOM fraksiyonlarının nispeten yüksek bileşene sahip olduğunu ve düşük SUVA(≤2-3 L/mg ÇOK*m) değerlerinde ise çoğunlukla hidrofilik, hümik olmayan ve düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar içerdiği gösterilir (Kitiş ve diğerleri, 2008).

4.2. Çözünmüş Organik Karbonun Fiziksel Fraksiyonlarına Ayrılması

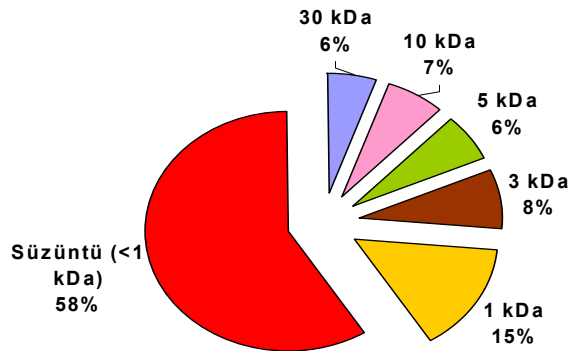
TERKOS-24.07.2010



TERKOS-27.05.2010

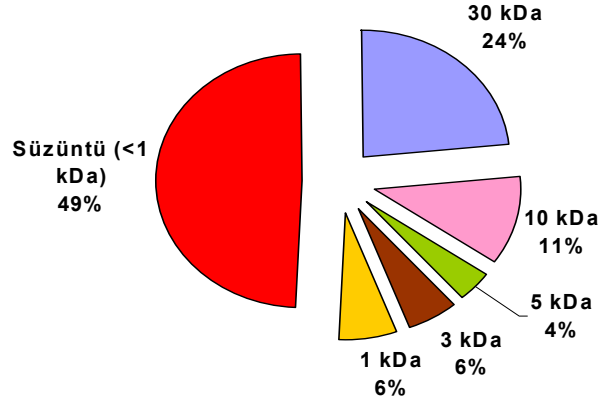


TERKOS-06.09.2010

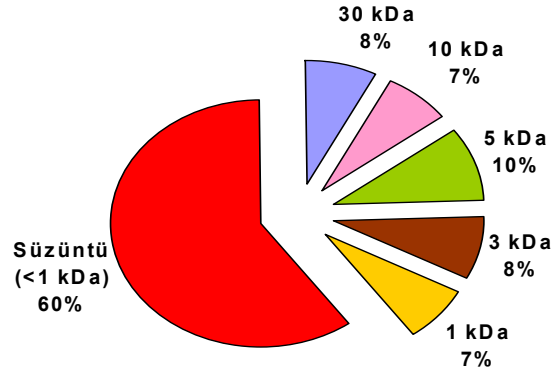


Şekil 4.2.1. Terkos ham suyunun farklı dönemlerde moleküler ağırlık boyutuna göre ÇOK konsantrasyonu dağılımı

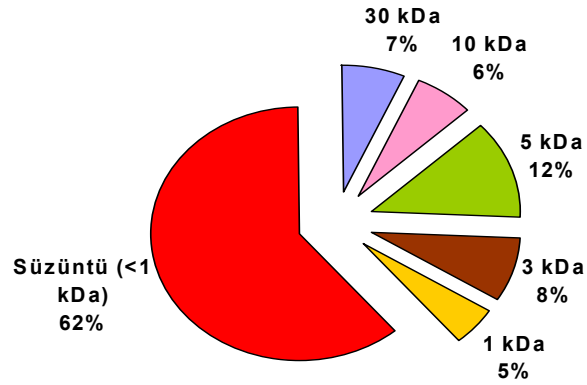
B.çekmece - 27.05.2010



B.çekmece - 24.07.2010

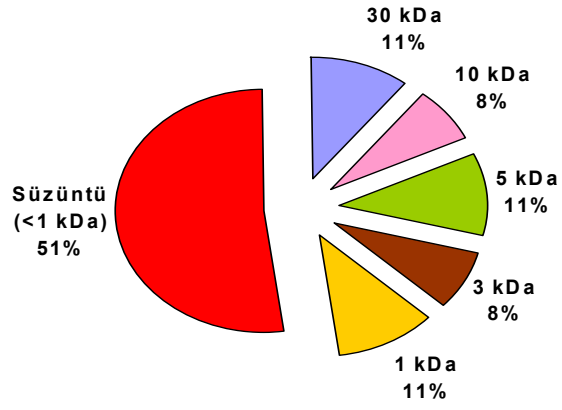


B.çekmece - 06.09.2010

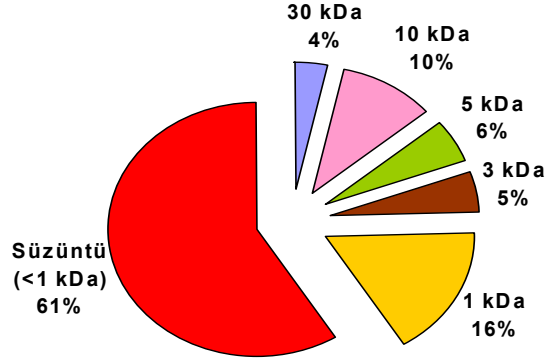


Şekil 4.2.2. Büyükçekmece ham suyunun farklı dönemlerde moleküler ağırlık boyutuna göre ÇOK konsantrasyonu dağılımı

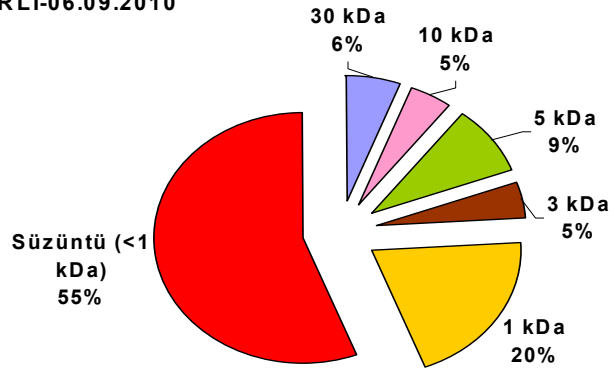
ÖMERLİ-27.05.2010



ÖMERLİ-24.07.2010

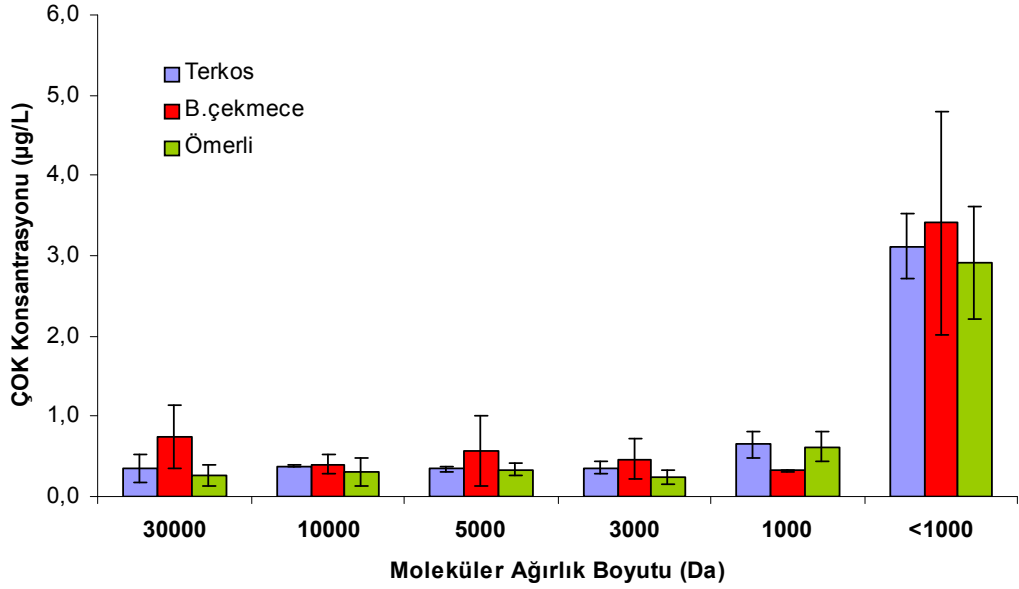


ÖMERLİ-06.09.2010



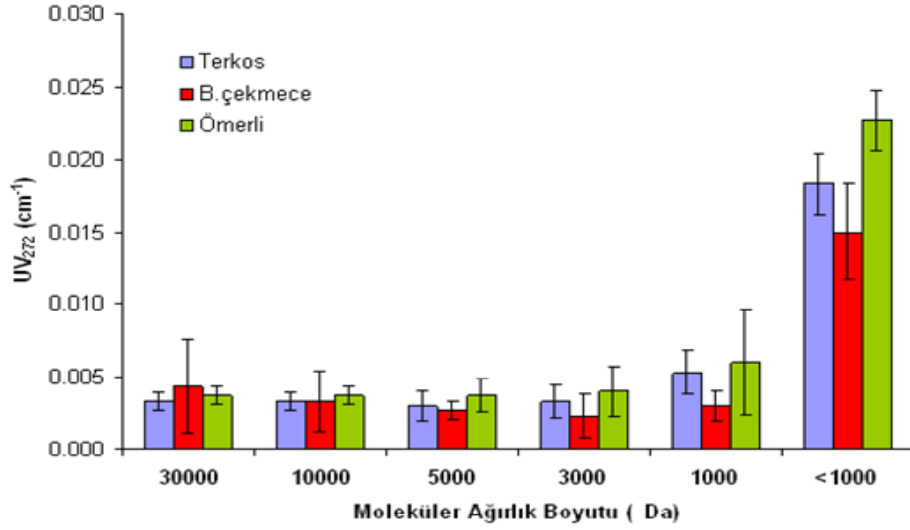
Şekil 4.2.3. Ömerli ham suyunun farklı dönemlerde moleküler ağırlık boyutuna göre ÇOK konsantrasyonu dağılımı

Şekil 4.2.1, Şekil 4.2.2 ve Şekil 4.2.3’de farklı moleküler ağırlık boyutuna göre ÇOK konsantrasyonu dağılımı görülmektedir. Bölüm 4.1’de belirtildiği gibi deneysel çalışmalarda kullanılan ham sulardan B.çekmece daha hidrofilik karakterli ve düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlar içermekte ve Terkos ve Ömerli ise B.çekmece’ye göre daha aromatik karakterli ve daha yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon içermektedir. Çalışmalarda kullanılan sular düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlar içerdiğinden dolayı içersindeki çözülmüş organik maddelerin yaklaşık %55’i <1 kDa altında kalmaktadır. Büyükçekmece suyunda Mayıs 2010 döneminde <1 kDa altında kalan kısım sırasıyla % 49 ‘dur. Bu dönemde düşük çıkmasının nedeni ilkbahar döneminde yağışların daha fazla olmasından dolayı toprağın bünyesinde bulunan aromatik bileşikler çözünerek suya karışmaktadır. Bundan dolayı da suyun aromatik özelliği artmaktadır.



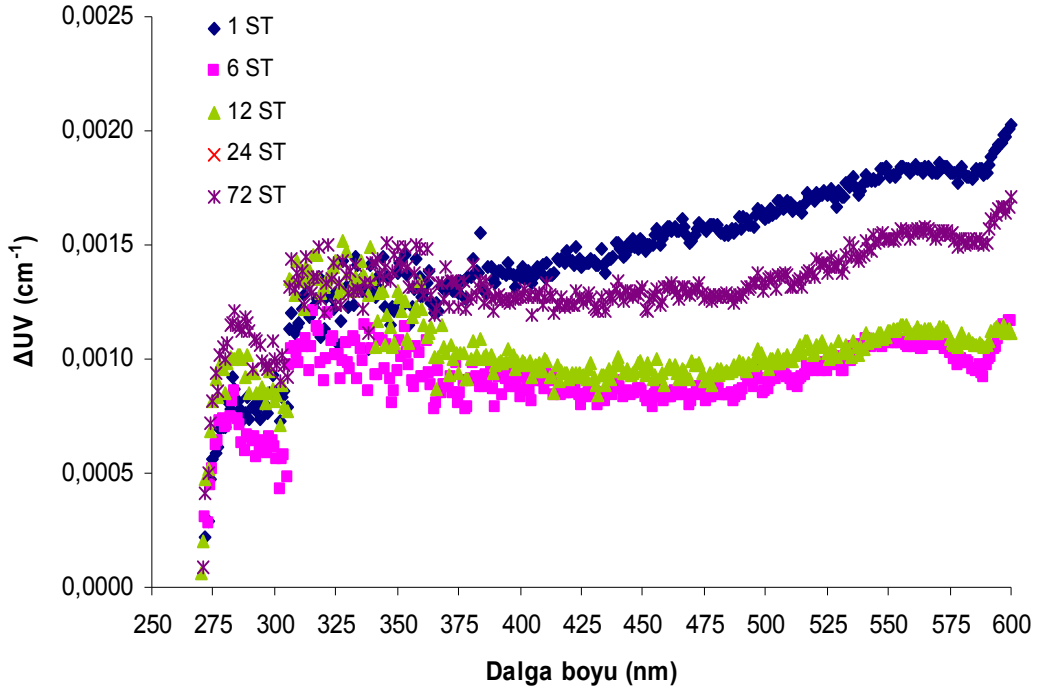
Şekil 4.2.4.İçme suyu arıtma tesislerinde organik maddelerin moleküler ağırlık dağılımı

Şekil 4.2.4. ham suyun moleküler ağırlık kesim noktası (MWCO) dağılımının ÇOK konsantrasyonunu baz alarak göstermektedir. Terkos, Büyükçekmece ve Ömerli sularında ortalama olarak 1 kDa’nın altında tespit edilen organik madde miktarı sırasıyla 3,12 – 3,41 ve 2,92 mg/l olarak tespit edilmiştir. Ayrıca ham suların her bir MWCO karşılık gelen UV₂₇₂ içerikleri, bu 3 sudaki her bir MWCO’ya tekabül eden ÇOK konsantrasyonuna nerdeyse paralellik arz etmektedir(Şekil 4.2.5).

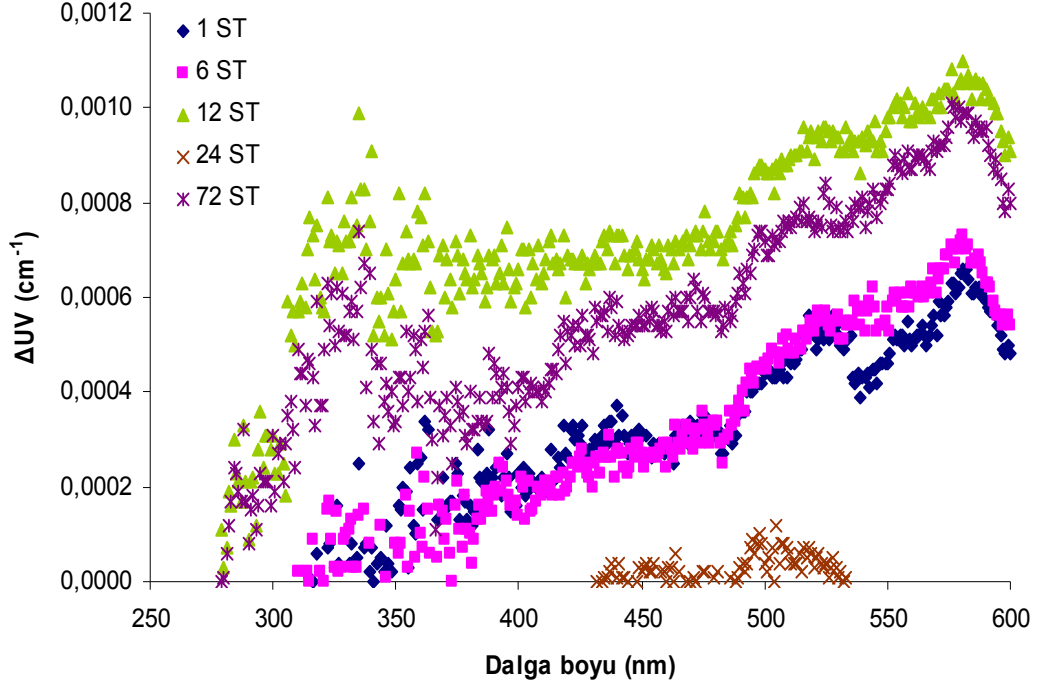


Şekil 4.2.5. Ham sulardaki organik maddelerin UV_{272} parametresi açısından moleküler ağırlık dağılımı

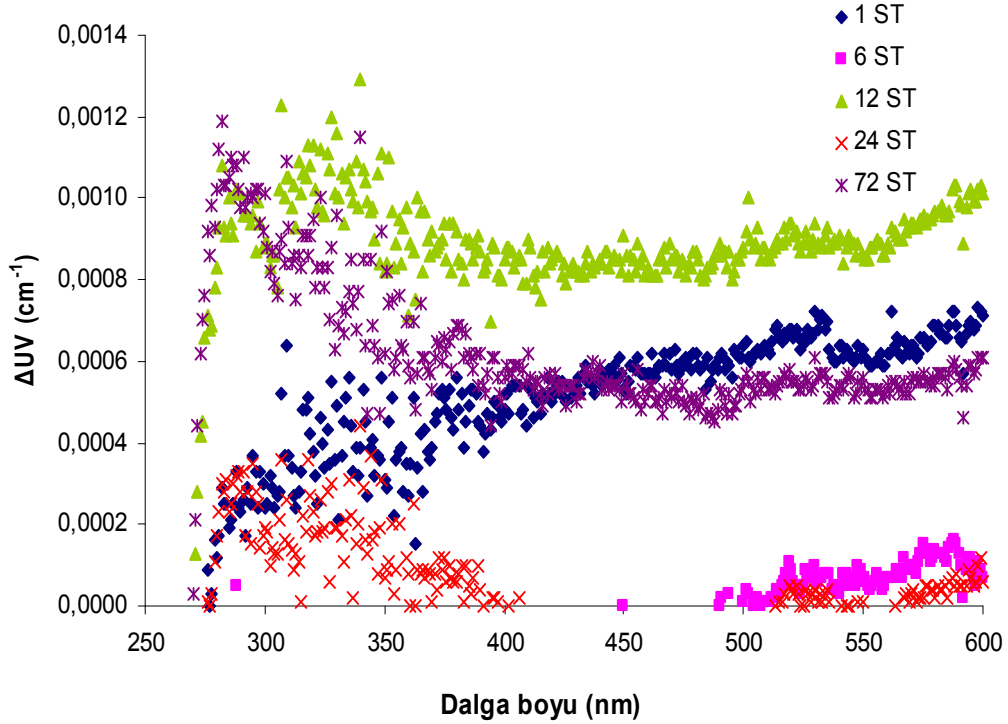
4.3. Klorlanmış Ham Su Kaynaklarının Diferansiyel UV Spektrumları



Şekil 4.3.1. Terkos ham suyun 3 - 1 kDa fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi (Klor/ÇOK oranı: 3, Dönem: Mayıs-2010)



Şekil 4.3.2. Büyükçekmece ham suyun >30 kDa fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi (Klor/ÇOK oranı: 3, Dönem: Mayıs-2010)



Şekil 4.3.3. Ömerli ham suyun 10 - 5 kDa fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi (Klor/ÇOK oranı: 3, Dönem: Mayıs-2010)

Klorlama sonucunda DOM'un UV absorbansında meydana gelen azalmalar aynı zamanda DYÜ oluşumuna neden olan UV ışığını absorplayan kromoforların önemli bir göstergesidir. 272 nm dalga boyunda maksimum UV absorbans kayıplarının

karakterize edildiği diferansiyel spektrumun piki, su örneklerinin klorlanmasının ardından kısa sürede klor atomlarının organik moleküle bağlanması neticesinde DYÜ oluşumlarının meydana geldiği reaktif bölgeleri göstermektedir(Özdemir ve Toröz, 2010). DOM içeren suların klorlanması sonucunda DOM'un aromatikliğinin azalması ile suyun UV absorbansında meydana gelen değişiklik aşığıdaki denklem ile gösterilmiştir.

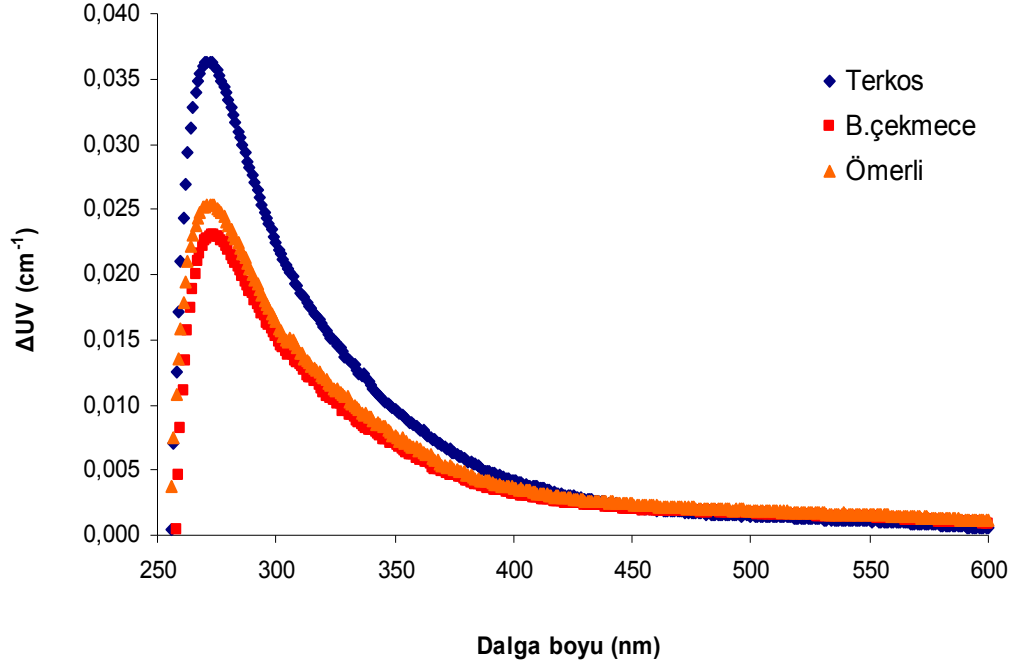
$$\Delta UV_{\lambda} = UV_{\lambda,0} - UV_{\lambda,t} \quad (4.1)$$

$UV_{\lambda,0}$ = Klorlama öncesi λ dalga boyundaki UV absorbansı

$UV_{\lambda,t}$ = Klorlama sonrası λ dalga boyundaki UV absorbansı

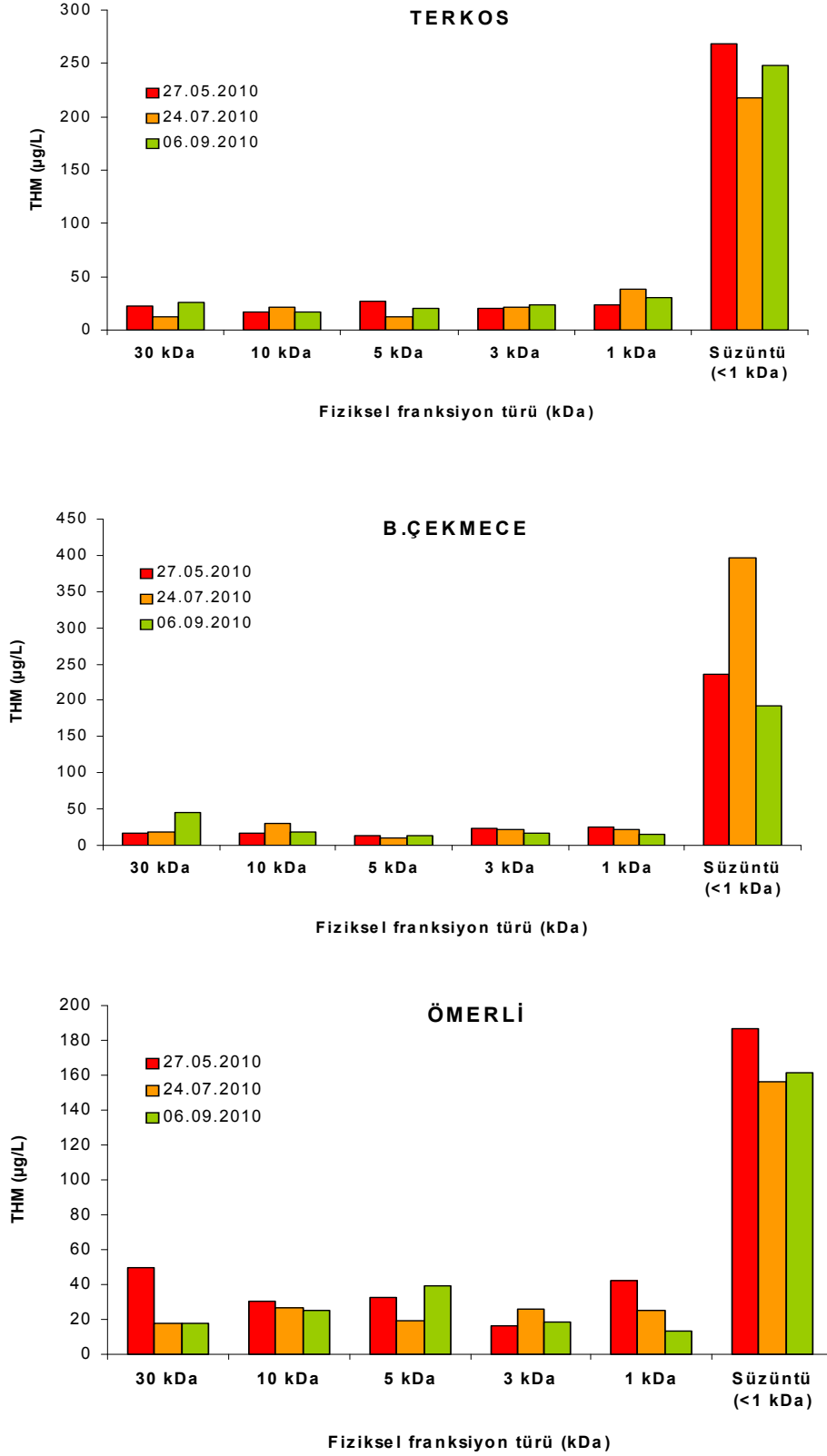
ΔUV_{λ} = λ dalga boyundaki diferansiyel UV absorbansı (Korshin ve diğ, 1997a)

Şekil 4.3.1, 4.3.2 ve 4.3.3 'de sırasıyla Terkos suyu için 3 - 1 kDa, B.çekmece için >30 kDa ve Ömerli için ise 10 - 5 kDa fraksiyon türü için farklı klorlama reaksiyon süreleri sonunda meydana getirdiği 250 – 600 nm dalga boyu aralığında ΔUV spektrumları verilmiştir. Grafiklerde de görüldüğü gibi > 1 kDa fraksiyonların içerisindeki zayıf aromatik yapıların varlığından dolayı, ΔUV parametresi 272 nm de pik vermemiştir. Bu fraksiyon türleri için ΔUV spektrumu eğrisinin klorlama süresi boyunca değişikliğe uğradığı görülmüştür. Şekil 4.3.4 de < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türünde ise 3 su türünün maksimum ΔUV_{272} değerlerinin karşılaştırılması gösterilmektedir. Maksimum ΔUV_{272} değeri Terkos suyu için elde edilmiş olsa bile birbirine yakın $SUVA_{254}$ değerlerinden dolayı, B.çekmece ve Ömerli sularının eğrilerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür (Şekil 4.3.4). İstanbul'daki üç farklı su kaynağı için elde edilen üç farklı ΔUV_{272} spektrumun nedeni her bir su kaynağının farklı miktarlarda aromatik bileşik içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu durumda, ΔUV_{272} spektrum yüksekliğinin ham suyun aromatik içeriği ile ilişkili olduğu düşünölmektedir.

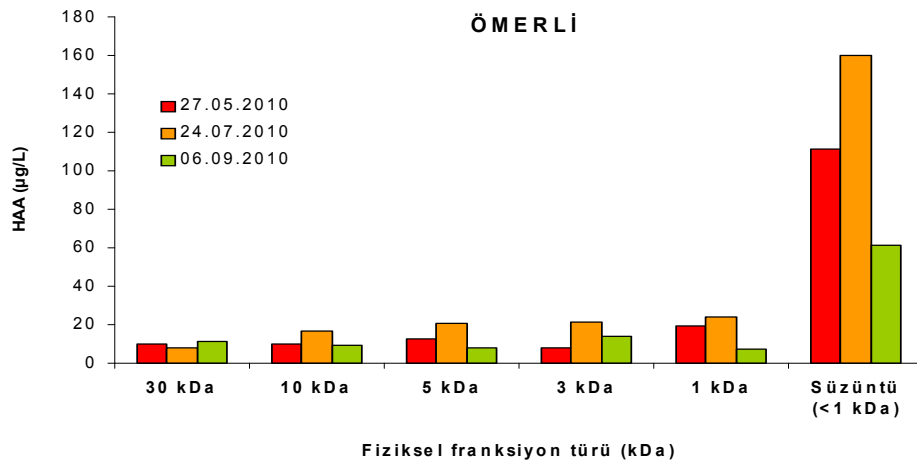
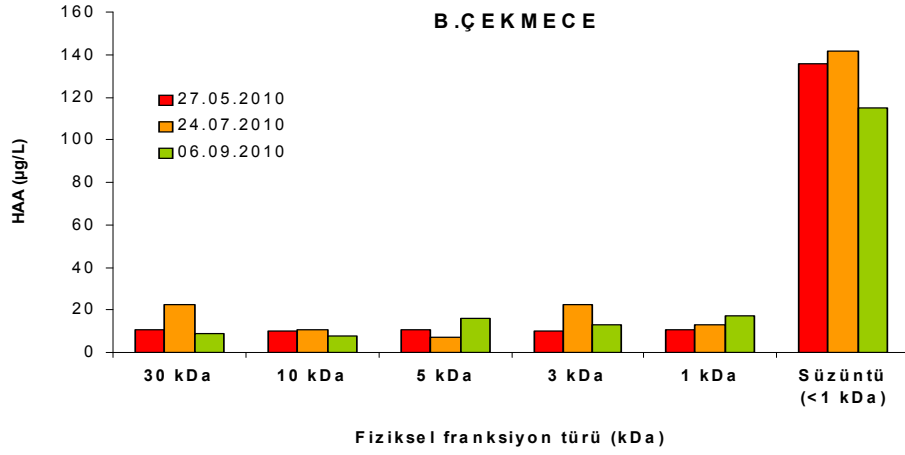
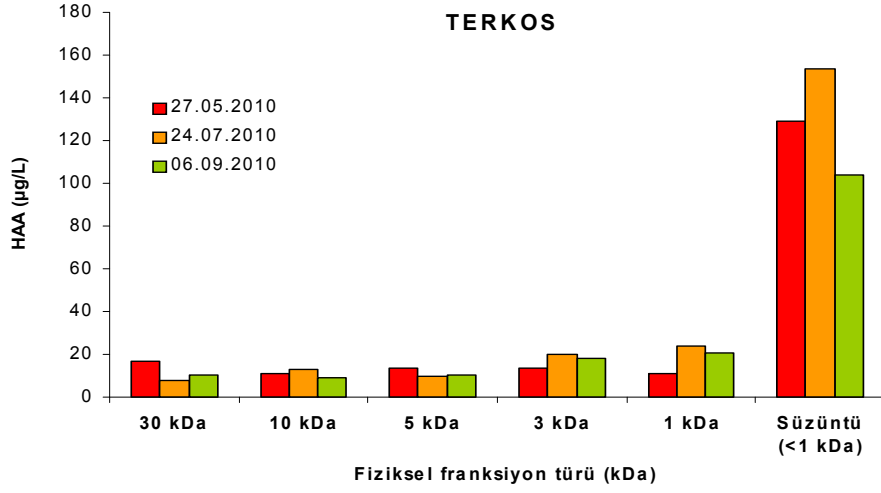


Şekil 4.3.4. İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için ΔUV parametresinin dalga boyu ile değişimi (Klor/ÇOK oranı: 3, Dönem: Mayıs-2010, Reaksiyon süresi:72 saat)

4.4.Klorlanmış Ham Su Kaynaklarının Farklı Fraksiyonlarda THM Ve HAA Oluşumu



Şekil 4.4.1. Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların farklı dönemlerdeki THM konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)



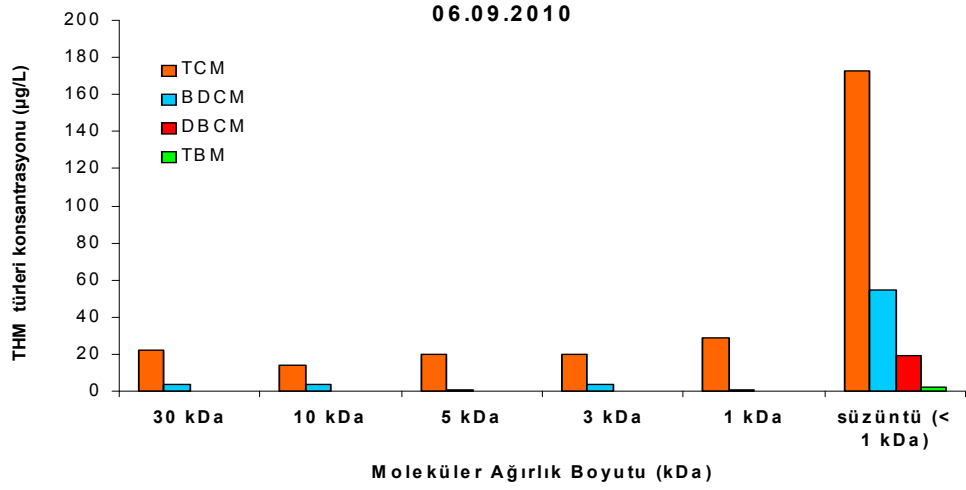
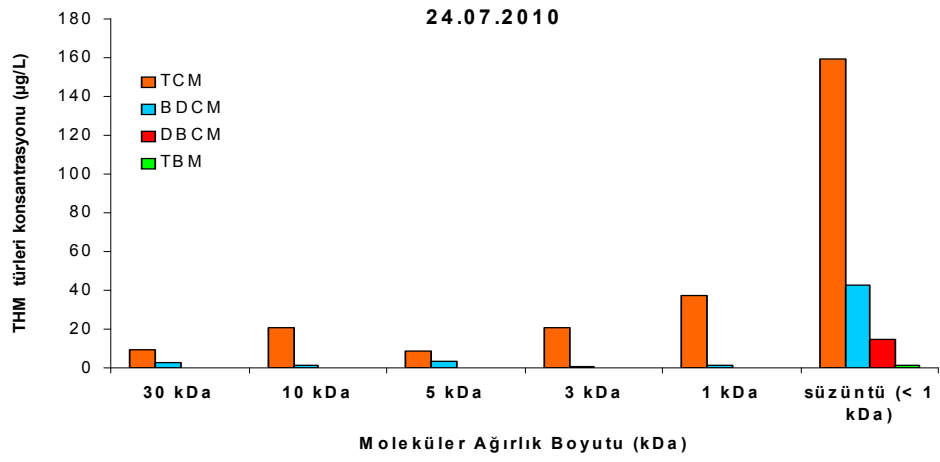
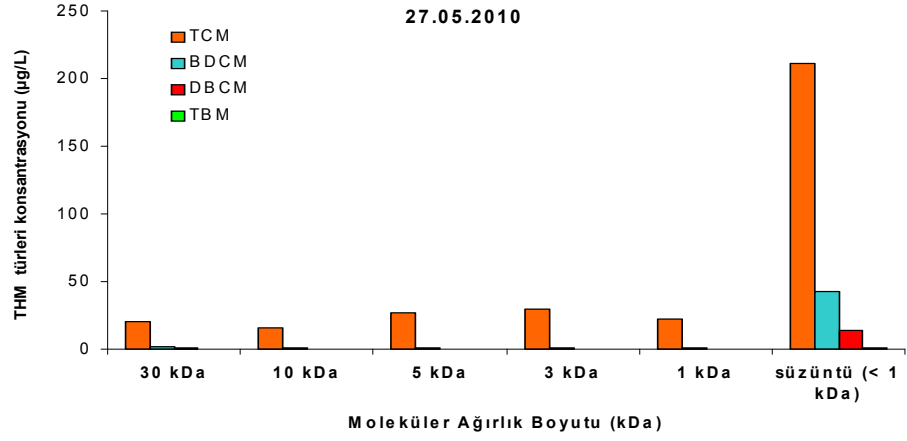
Şekil 4.4.2. Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların farklı dönemlerdeki HAA konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)

Şekil 4.4.1'de söz konusu üç dönemde alınan her bir ham suların, her bir moleküler ağırlık fraksiyonun klorlanması sonucu meydana getirdiği THM miktarları verilmektedir. Reaksiyon süresi olarak 72 saat ve $Cl_2/ÇOK$ oranı olarak da 3 alınmıştır. $Cl_2/ÇOK$ oranı 3 alınmasının nedeni ise suyun içerisinde bulunan doğal organik maddeler klor ile reaksiyona girerek DYÜ oluşturduktan sonra suyun içerisinde yaklaşık 0,2 mg/L kadar kalıntı klor bırakması istenmektedir. Her üç su kaynağında en fazla THMOP miktarı 1 kDa'nın altında kalan organik maddeler tarafından üretilmiştir. Terkos su kaynağı için yaklaşık THMOP parametresi Mayıs, Temmuz ve Ağustos dönemlerinde sırasıyla % 55, 52 ve 62'si 1 kDa'nın altında kalan organik yapılar tarafından üretilmiştir. Büyükçekmece için ise yaklaşık THMOP parametresi Mayıs, Temmuz ve Ağustos dönemlerinde sırasıyla % 71, 80 ve 67'dir. Ömerli için ise bu dönemlerde sırasıyla % 64, 61 ve 61'dir.

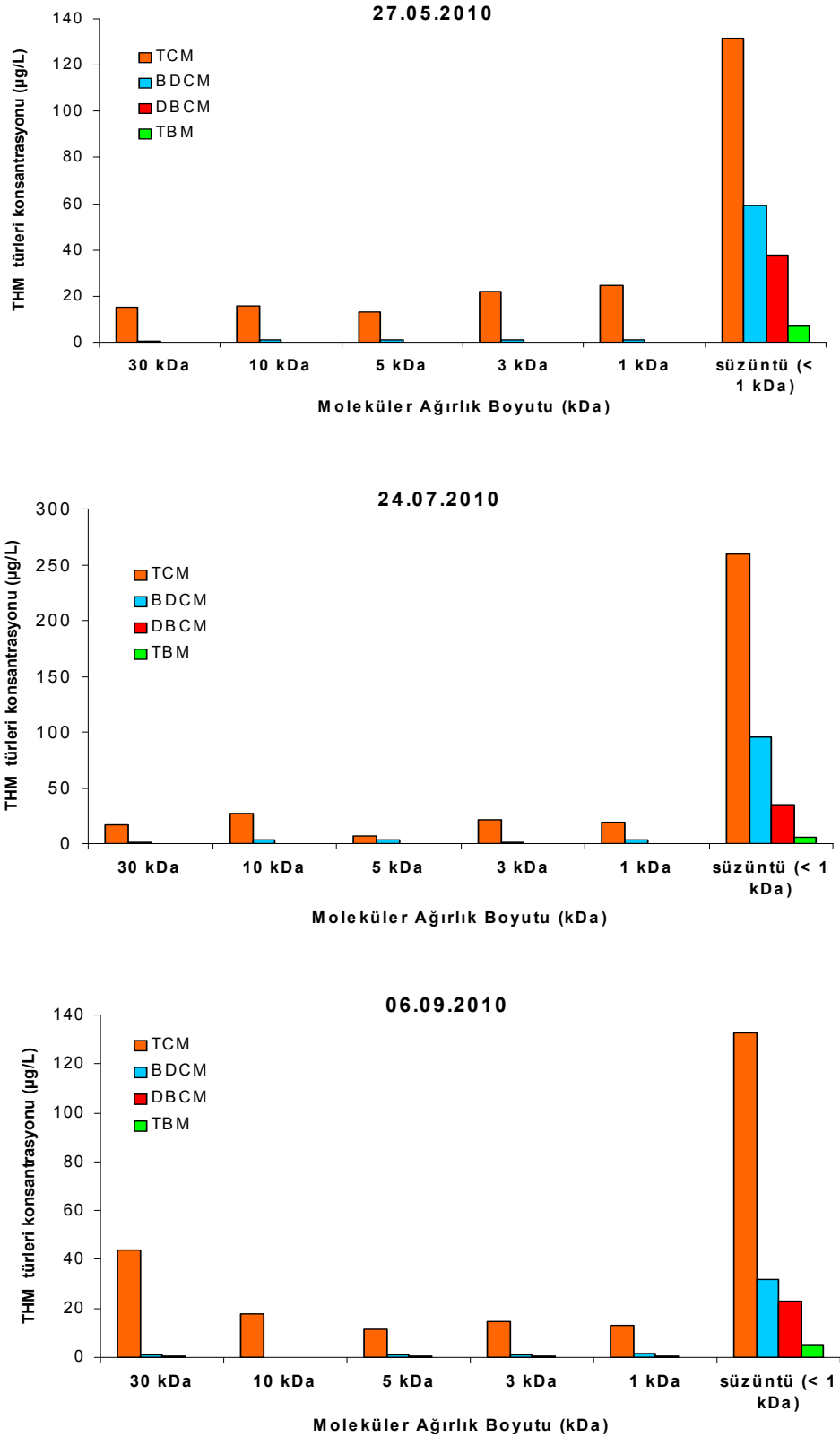
Şekil 4.4.2'de görüldüğü gibi, THMOP parametresine paralel olarak söz konusu 3 dönemde alınan ham suların her bir moleküler ağırlık fraksiyonunun klorlanması sonucu meydana gelen HAA miktarları verilmektedir. Reaksiyon süresi olarak 72 saat ve $Cl_2/ÇOK$ oranı olarak da 3 alınmıştır. THMOP parametresinde olduğu gibi her üç su kaynağında en fazla HAAOP miktarı 1 kDa'nın altında kalan organik maddeler tarafından üretilmiştir. Terkos su kaynağı için yaklaşık HAAOP parametresi Mayıs, Temmuz ve Ağustos dönemlerinde sırasıyla % 59, 62 ve 71'si 1 kDa'nın altında kalan organik yapılar tarafından üretilmiştir. Büyükçekmece için ise yaklaşık HAAOP parametresi Mayıs, Temmuz ve Ağustos dönemlerinde sırasıyla % 76, 58 ve 65'dir. Ömerli için ise bu dönemlerde sırasıyla % 73, 73 ve 50'dir.

% THMOP değerleri, her fraksiyon için 72 saat'lik reaksiyon süresi sonunda elde edilen THM miktarının bütün fraksiyonlar için ayrı ayrı elde edilen THM miktarlarının toplamına bölünerek hesaplanmıştır. % HAAOP değerleri de % THMOP değerlerinin hesaplanma yöntemiyle aynı hesaplanmıştır. Her üç su kaynağında 1 kDa'nın altında kalan organik maddelerin yaklaşık % THMOP ve HAAOP değerleri karşılaştırıldığında Terkos suyunun en düşük çıkmıştır. Bu sonuç UV_{254} 0,109 cm^{-1} ve $SUVA_{254}$ 2,44 L/mg*m değerlerine paraleldir (Tablo 4.1). Çünkü Terkos suyu diğer iki sudan daha fazla aromatik bileşik içermektedir. B.çekmece'de ise yaklaşık % THMOP ve HAAOP değerleri en yüksek çıkmıştır. Bu su için UV_{254} 0,077 cm^{-1} ve $SUVA_{254}$ 1,92 L/mg*m değerlerine sahip olduğu için en az aromatik bileşik içermektedir. Ömerli de ise $SUVA_{254}$ 2,40 L/mg*m ve Terkos suyu ile neredeyse aynıdır. Ancak Ömerli suyunun % THMOP ve HAAOP değerleri Terkos suyundan daha yüksektir. Çünkü Ömerli suyu UV_{254} 0,086 cm^{-1} ve $ÇOK$ 3,61 mg/L olduğundan dolayı daha az aromatik bileşik içermektedir (Tablo 4.1).

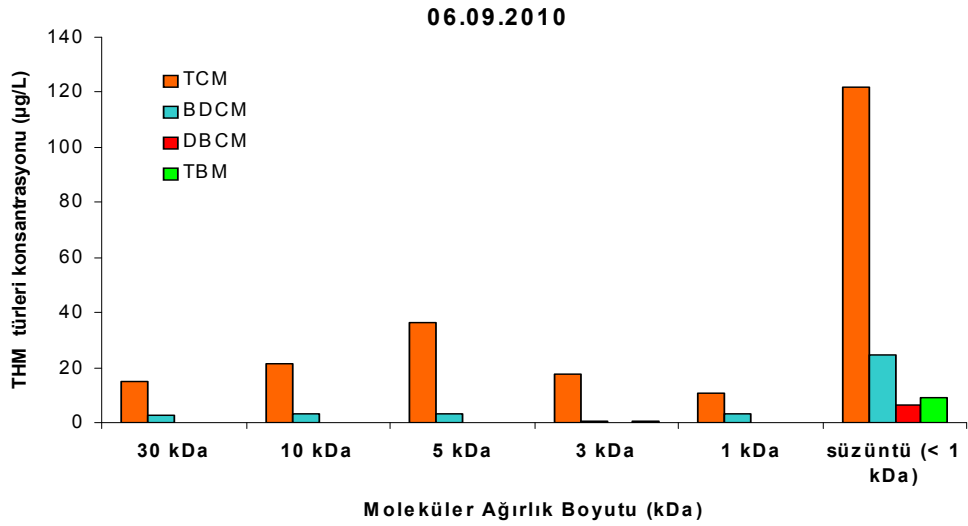
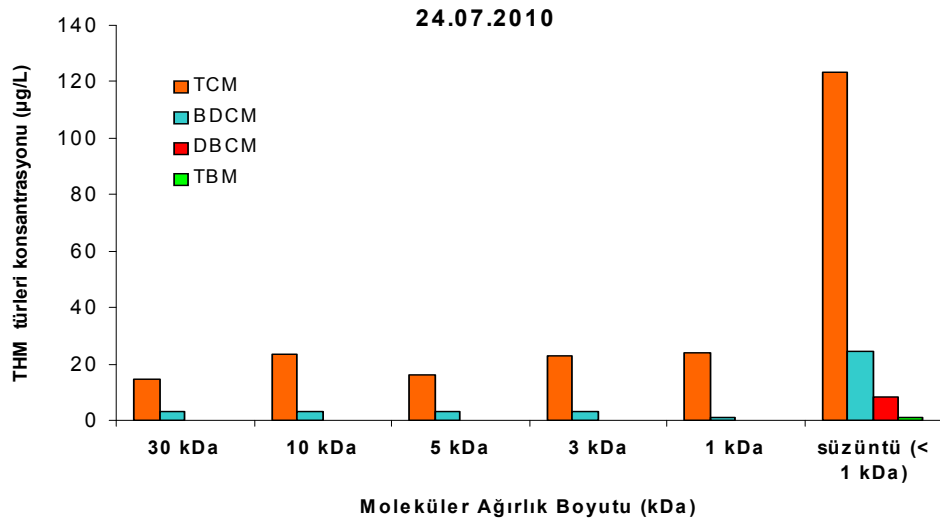
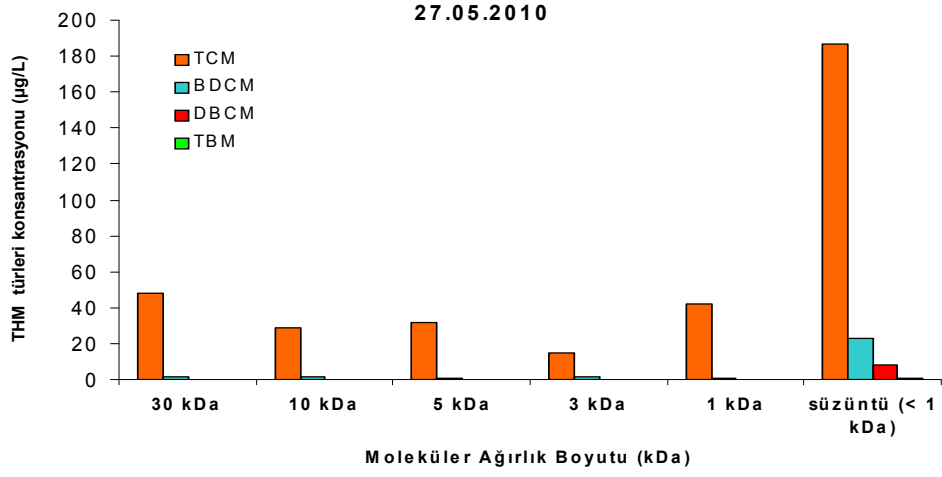
Terkos suyu için oluşan THM türlerine baktığımızda > 1 kDa üzerinde sadece TCM ve BDCM oluştuğunu görmekteyiz. Bu türlerden TCM türünün % 60 tan fazlası < 1 kDa altında oluşmaktadır. DBCM ve TBM sadece < 1 kDa altında oluşmuştur(şekil 4.4.3). Büyükçekmece ve Ömerli sularında da Terkos suyu için oluşan THM türlerindeki durumla benzerlik arz etmektedir (şekil 4.4.4 ve şekil 4.4.5). Ayrıca şekil 4.4.1'de grldğ gibi THMOP oluşturan en baskın THM türünün TCM olduğunu ve < 1 kDa altında ise TCM'nin yanında BDCM ve DBCM'nin de etkisinin olduğunu görmekteyiz.



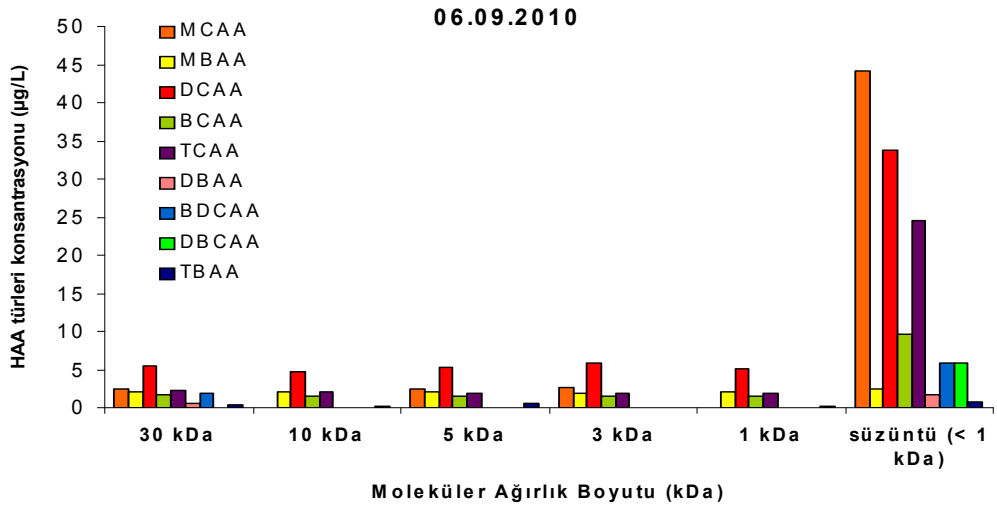
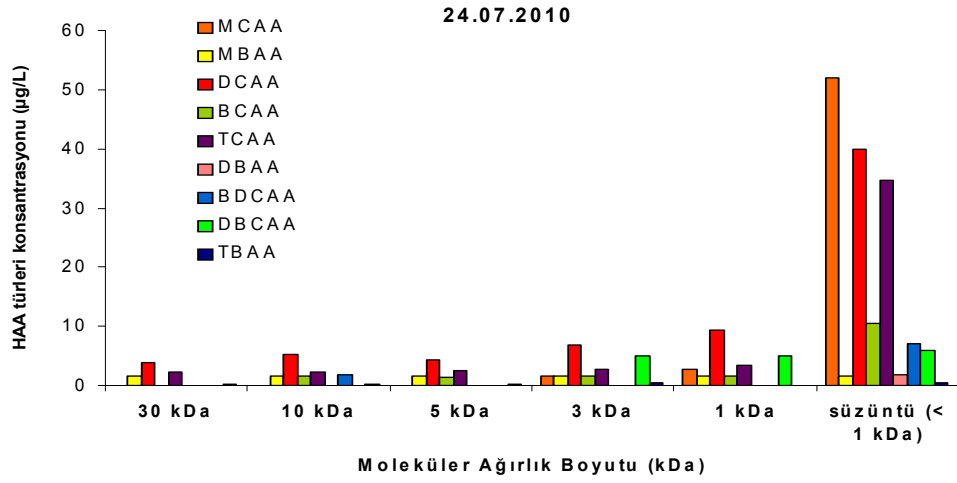
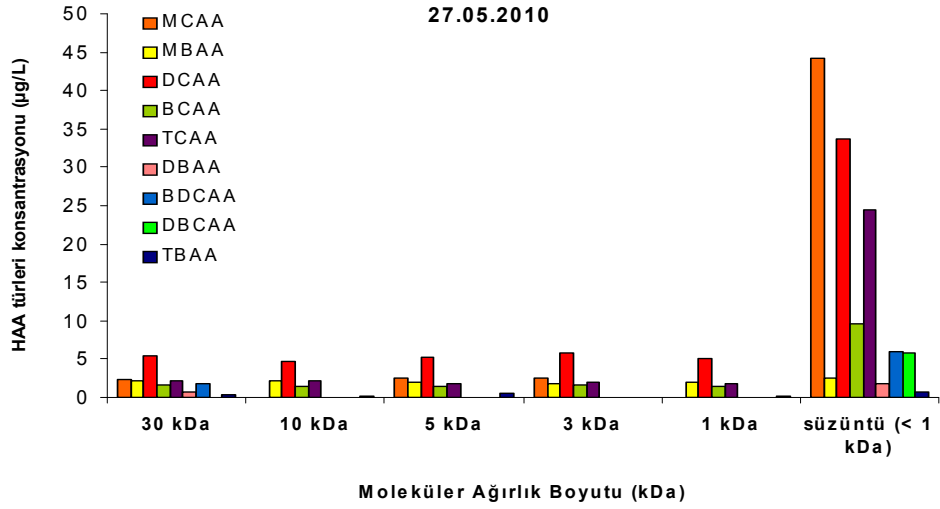
Şekil 4.4.3. Terkos ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki THM tür konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)



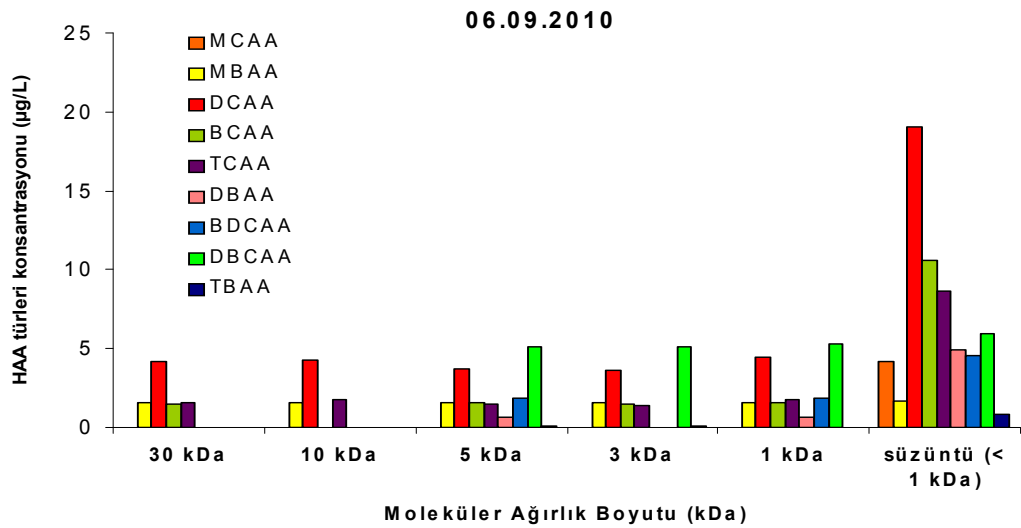
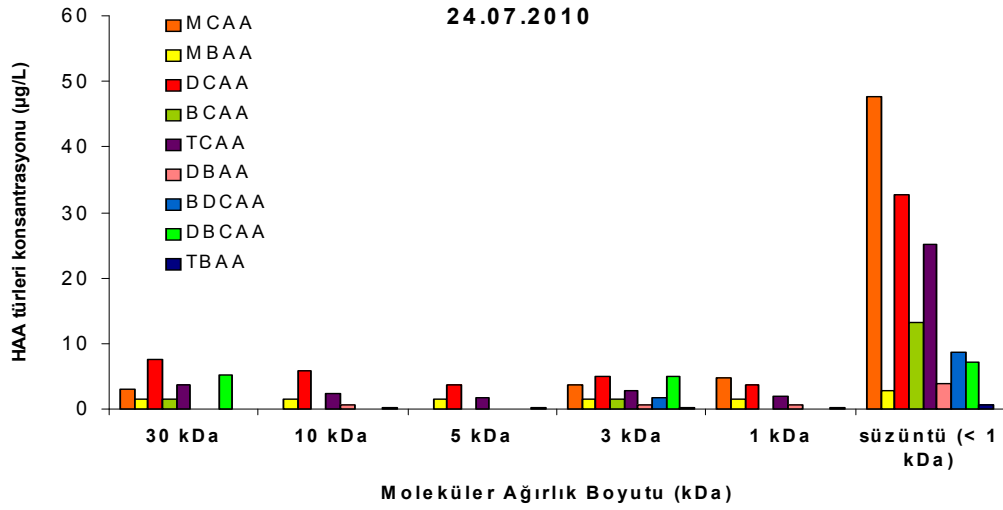
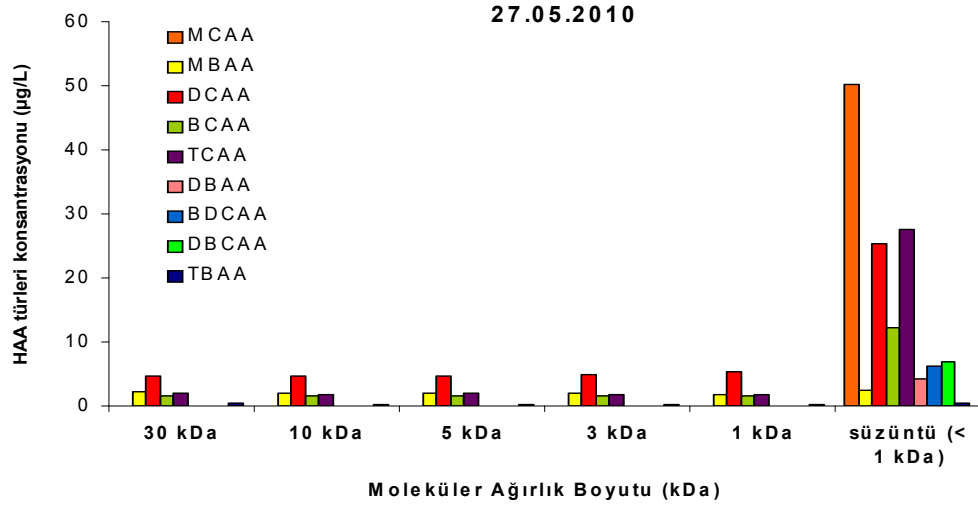
Şekil 4.4.4. B.çekmece ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki THM tür konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)



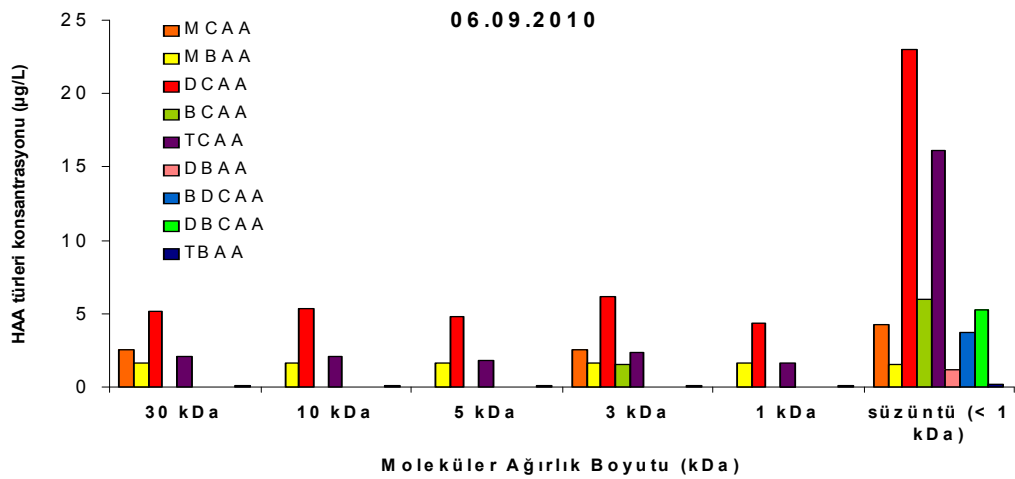
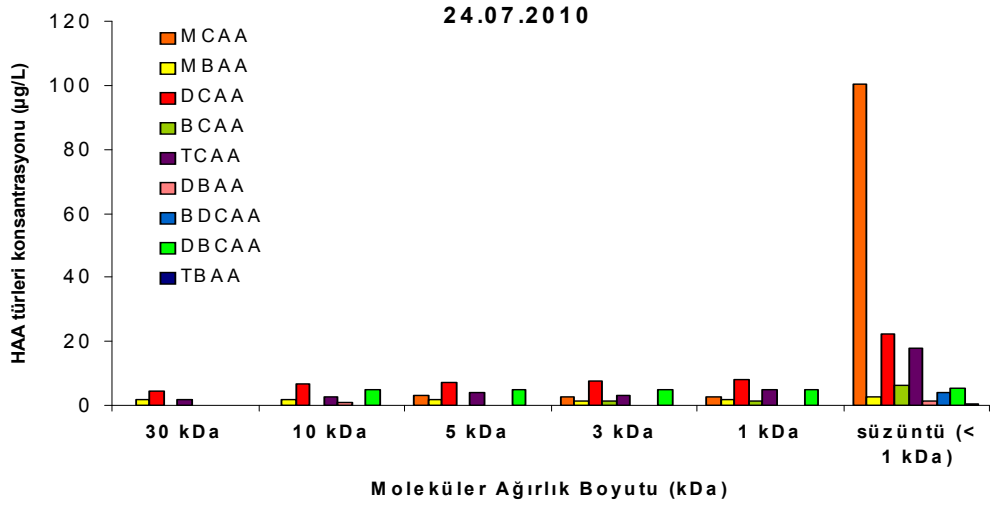
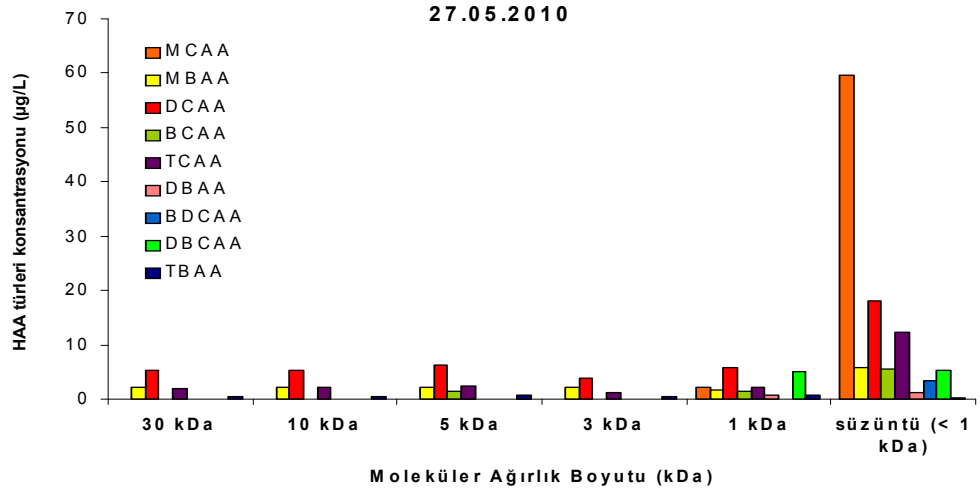
Şekil 4.4.5. Ömerli ham suyuunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki THM tür konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)



Şekil 4.4.6. Terkos ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki HAA tür konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)

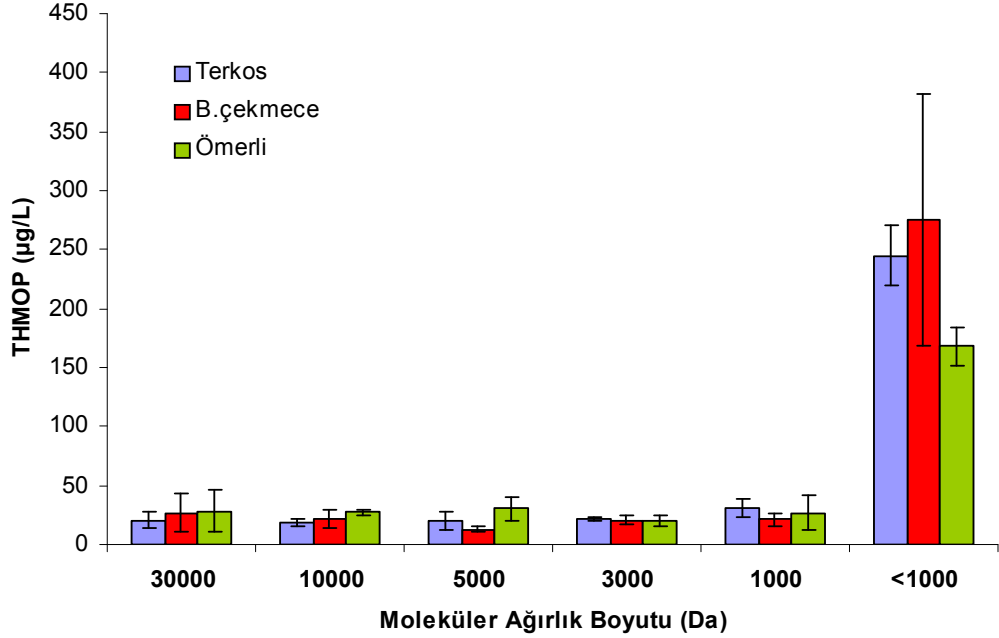


Şekil 4.4.7. B.çekmece ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki HAA tür konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)

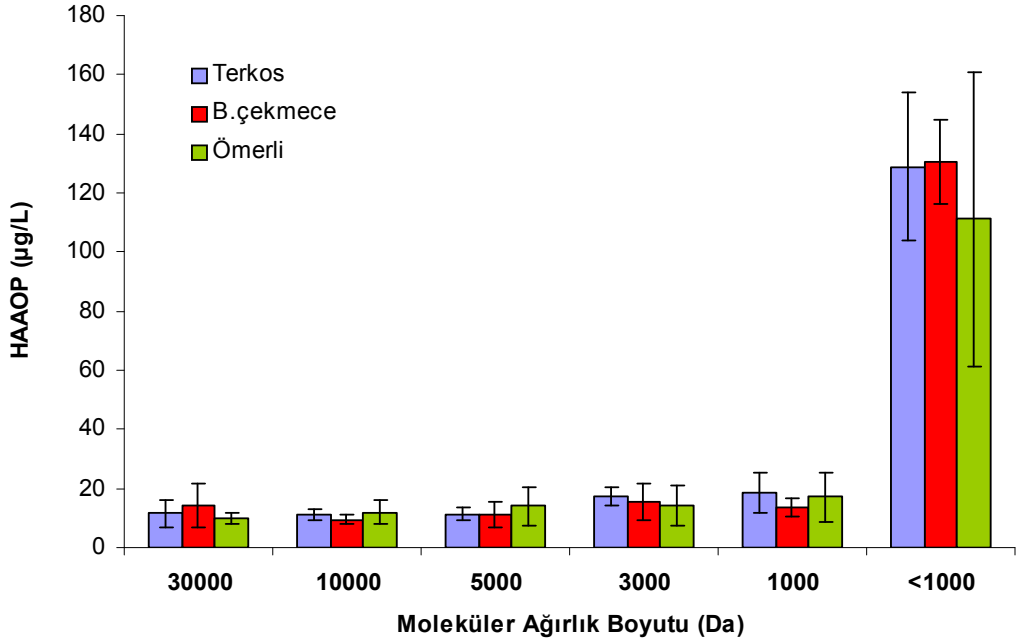


Şekil 4.4.8. Ömerli ham suyunda fiziksel fraksiyonların 3 farklı dönemlerdeki HAA tür konsantrasyonları (Klor/ÇOK:3, Reaksiyon süresi:72 st)

Şekil 4.4.6, Şekil 4.4.7 ve Şekil 4.4.8'de Terkos, B.çekmece ve Ömerli suları için oluşan HAA türlerine baktığımızda > 1 kDa üzerinde en fazla klorlu HAA (MCAA, DCAA ve TCAA) türleri oluşmuştur ve < 1 kDa altında ise klorlu HAA (MCAA, DCAA ve TCAA) türleri en fazla olmak üzere diğer HAA türleri de oluşmuştur.



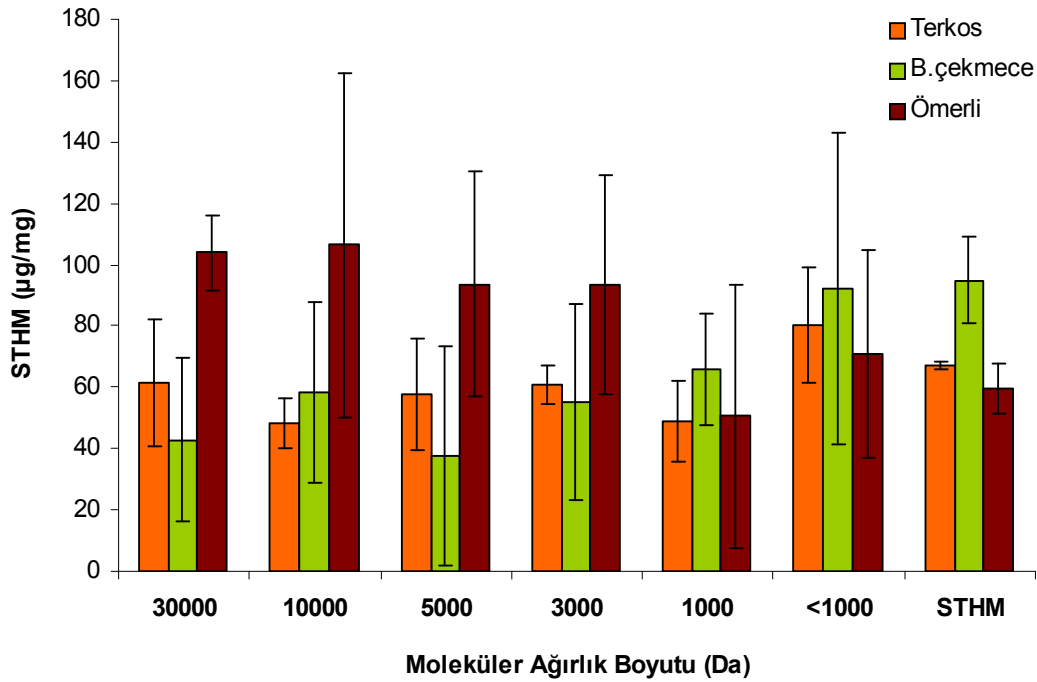
Şekil 4.4.9. Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların THM konsantrasyonu (klor/ÇOK :3, reaksiyon süresi:72 saat)



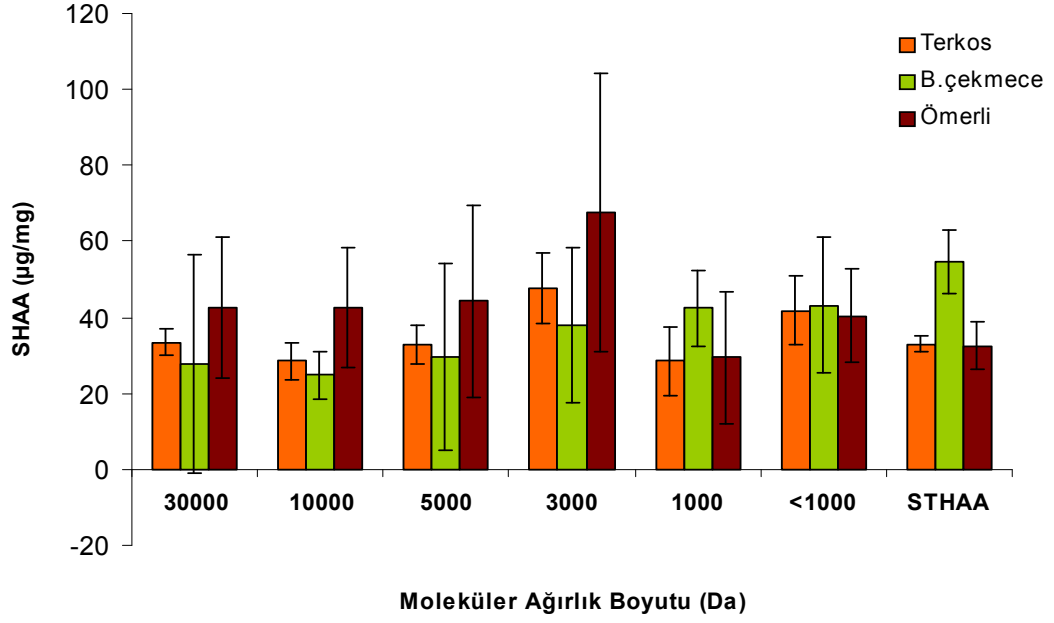
Şekil 4.4.10. Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların HAA konsantrasyonu(klor/ÇOK :3, reaksiyon süresi:72 saat)

Şekil 4.4.9'da söz konusu 3 dönemde alınan ham suların her bir moleküler ağırlık fraksiyonunun klorlanması sonucu meydana getirdiği THM miktarları verilmektedir. Reaksiyon süresi olarak 72 saat ve Cl₂/ÇOK oranı olarakta 3 alınmıştır. Her 3 su kaynağında en fazla THMOP miktarı 1 kDa'nın altında kalan organik maddeler tarafından üretilmiştir. Terkos ve Büyükçekmece su kaynakları için THMOP parametresinin % 60'tan fazlası 1 kDa'nın altında kalan organik yapılar tarafından üretilmiştir. Öte yandan, Ömerli göl suyunda ise 3 dönemde alınan sular için ortalama THMOP parametresinin % 56'sı 1 kDa'nın altında kalan organik yapılar tarafından üretilmiştir.

Şekil 4.4.10'de görüldüğü gibi, THMOP parametresine paralel olarak söz konusu 3 dönemde alınan ham suların her bir moleküler ağırlık fraksiyonunun klorlanması sonucu meydana gelen HAA miktarları verilmektedir. Reaksiyon süresi olarak 72 saat ve Cl₂/ÇOK oranı olarakta 3 alınmıştır. THMOP parametresinde olduğu gibi her 3 su kaynağında en fazla HAAOP miktarı 1 kDa'nın altında kalan organik maddeler tarafından üretilmiştir (Şekil 4.4.10). Terkos ve Büyükçekmece su kaynakları için HAAOP parametresinin % 65'ten fazlası 1 kDa'nın altında kalan organik yapılar tarafından üretilmiştir. Öte yandan, Ömerli göl suyunda ise 3 dönemde alınan sular için ortalama HAAOP parametresinin % 61'i 1 kDa'nın altında kalan organik yapılar tarafından üretilmiştir.



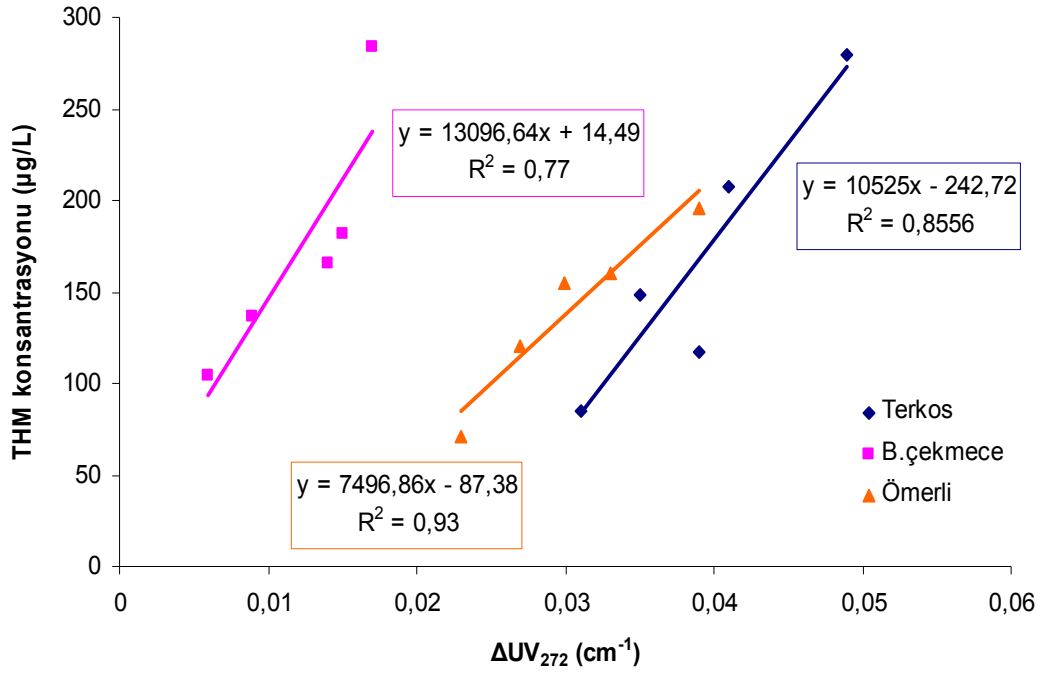
Şekil 4.4.11. Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların STHM konsantrasyonu (klor/ÇOK :3, reaksiyon süresi:72 saat)



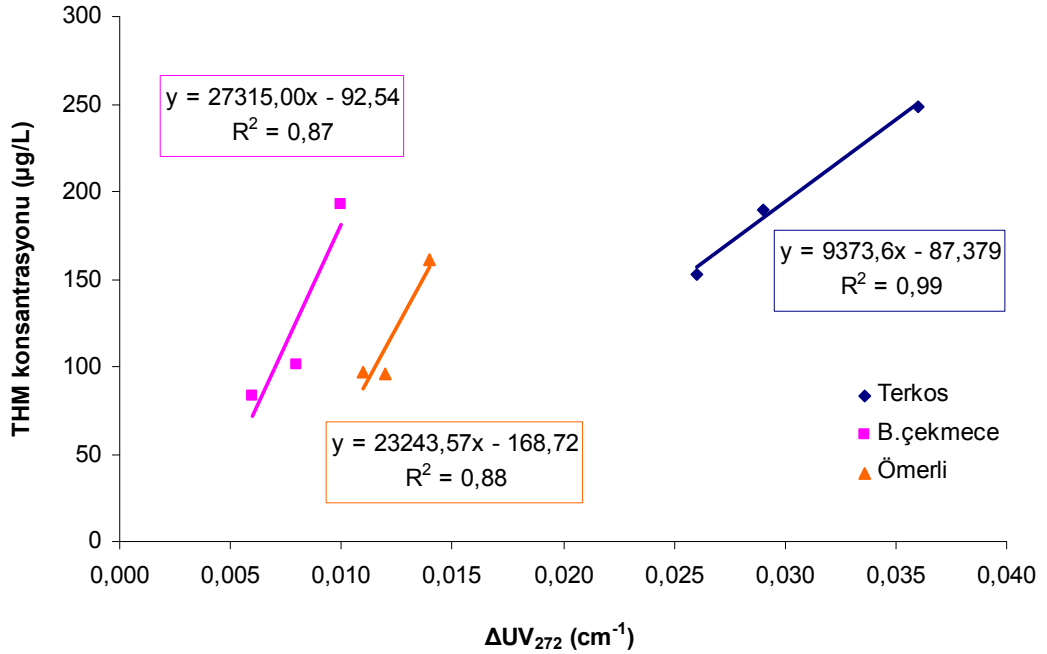
Şekil 4.4.12. Ham sulardaki fiziksel fraksiyonların SHAA konsantrasyonu (klor/ÇOK :3, reaksiyon süresi:72 saat)

Küçük boyutlu DOM bileşikleri (< 1 kDa), daha fazla THMOP ve HAAOP oluşturmuştur. DOM bileşiklerinin fraksiyonlarına ayrılmış STHM ve SHAA toplam değerleri, ham suyun STHM ve SHAA değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Çünkü DOM bileşikleri fraksiyonlarına ayrıldığında, klor ile temas yüzeyleri artmaktadır. Bundan dolayı da daha fazla STHM ve SHAA oluşmuştur(şekil 4.4.11 ve 4.4.12).

4.5. Klorlanmış Ham Su Kaynaklarının Farklı Fraksiyonlarda THM ve HAA İle ΔUV_{272} Arasındaki İlişki



Şekil 4.5.1. İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun THM konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki (klor/ÇOK :3, Dönem: Ağustos -2010)



Şekil 4.5.2. İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için THM konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki (klor/ÇOK :3, Dönem: Ağustos -2010)

Şekil 4.5.1'de 3 ham su kaynağı için THM konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen denklemler şöyledir.

$$\text{Terkos için} \quad \text{THM} = 10525 \cdot \Delta UV_{272} - 242,72 \quad (R^2=0,86)$$

$$\text{B.çekmece için} \quad \text{THM} = 13096,64 \cdot \Delta UV_{272} + 14,49 \quad (R^2=0,77)$$

$$\text{Ömerli için} \quad \text{THM} = 7496,86 \cdot \Delta UV_{272} - 87,38 \quad (R^2=0,93)$$

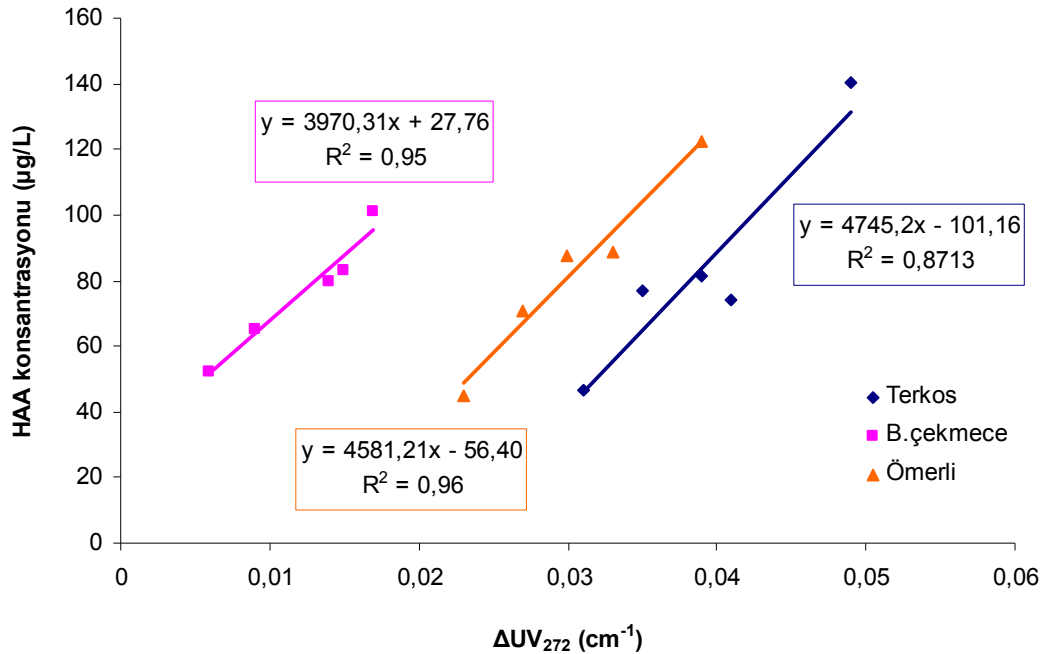
Şekil 4.5.2'de 3 ham suyun < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için THM konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen denklemler şöyledir.

$$\text{Terkos için} \quad \text{THM} = 9373,6 \cdot \Delta UV_{272} - 87,34 \quad (R^2=0,99)$$

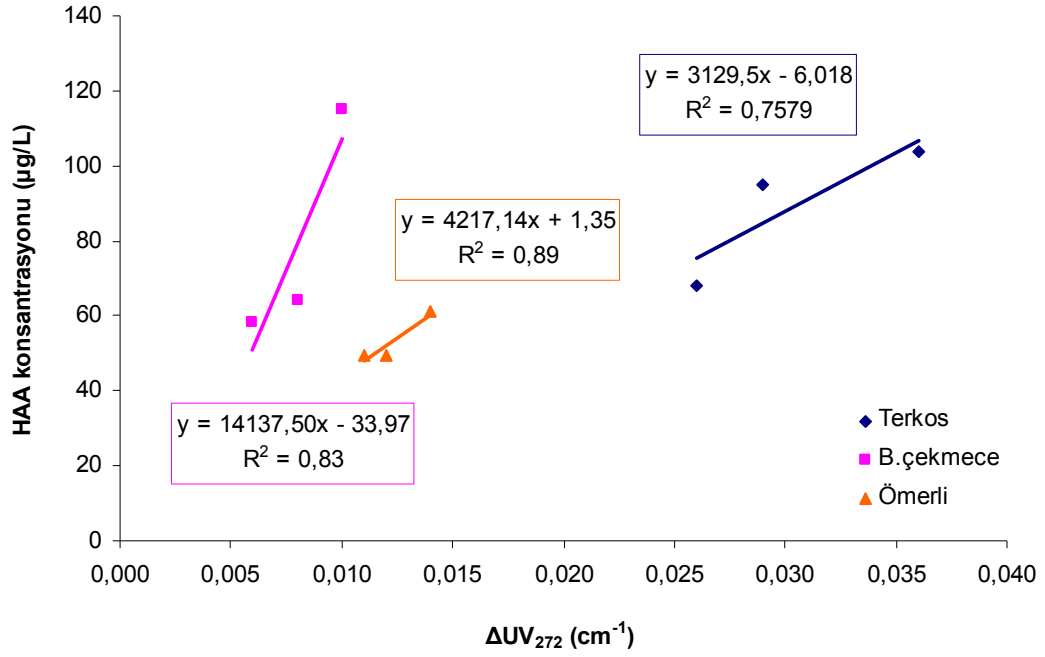
$$\text{B.çekmece için} \quad \text{THM} = 27315 \cdot \Delta UV_{272} - 92,54 \quad (R^2=0,87)$$

$$\text{Ömerli için} \quad \text{THM} = 23243,57 \cdot \Delta UV_{272} - 168,72 \quad (R^2=0,88)$$

Terkos ve B.çekmece için süzüntü fraksiyonunun R^2 değerleri ham suyun R^2 değerlerinden yüksektir. Ömerli suyu için ise süzüntü fraksiyonunun R^2 değerleri ham suyun R^2 değerlerinden düşüktür.



Şekil 4.5.3. İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun HAA konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki (klor/ÇOK :3, Dönem: Ağustos -2010)



Şekil 4.5.2. İçme suyu arıtma tesislerinde ham suyun < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için HAA konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki (klor/ÇOK :3, Dönem: Ocak-2011)

Şekil 4.5.3'de 3 ham su kaynağı için HAA konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen denklemler şöyledir.

$$\text{Terkos için} \quad \text{HAA} = 4745,2 * \Delta UV_{272} - 101,16 \quad (R^2=0,76)$$

$$\text{B.çekmece için} \quad \text{HAA} = 3970,31 * \Delta UV_{272} + 27,76 \quad (R^2=0,95)$$

$$\text{Ömerli için} \quad \text{HAA} = 4581,21 * \Delta UV_{272} - 56,40 \quad (R^2=0,96)$$

Şekil 4.5.4'de 3 ham suyun < 1 kDa (süzüntü) fraksiyon türü için HAA konsantrasyonu ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki incelenmiştir. Elde edilen denklemler şöyledir.

$$\text{Terkos için} \quad \text{HAA} = 3129,5 * \Delta UV_{272} - 6,02 \quad (R^2=0,76)$$

$$\text{B.çekmece için} \quad \text{HAA} = 14137,5 * \Delta UV_{272} - 33,97 \quad (R^2=0,83)$$

$$\text{Ömerli için} \quad \text{HAA} = 4217,14 * \Delta UV_{272} - 1,35 \quad (R^2=0,89)$$

Terkos için süzüntü fraksiyonunun R^2 değerleri ham suyun R^2 değerine eşit çıkmıştır. B.çekmece ve Ömerli suyu için ise süzüntü fraksiyonunun R^2 değerleri ham suyun R^2 değerinden düşüktür. Sonuç olarak, aromatik bileşenler sudan uzaklaştırıldıkça THM ve HAA ile ΔUV_{272} arasındaki korelasyon azalmaktadır. Literatür çalışmalarında da belirtildiği gibi aromatik bileşenler daha fazla THM oluşturmakta ve ΔUV_{272} ile aralarında güçlü bir ilişki bulunmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Klorlamanın DOM giderimi ve DYÜ oluşumu üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında ise İstanbul'un içme ve kullanma suyu ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan, Terkos, Büyükçekmece göl suları ve Ömerli baraj göl suyu, ham su numunelerinin farklı DOM kaynağı olarak seçilmiş olup 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3 kDa, 1 kDa UF membranları kullanılarak THM ve HAA'ların oluşmasına yol açan doğal organik maddelerin fraksiyonlaması araştırılmıştır.

254 nm'de $SUVA_{254}$ değeri ham suyun içerisindeki hümik madde içeriğini göstermektedir. UV_{254} absorbansının ÇOK konsantrasyonuna oranlanması ile hesaplanan $SUVA_{254}$ değeri ise Terkos, B.çekmece ve Ömerli suyu için sırasıyla 2,44-1,92-2,40 L/mg*m olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ham sulardan B.çekmece hidrofilik karakterli ve düşük moleküler ağırlıklı fraksiyonlar içerirken, Terkos ve Ömerli, B.çekmece suyuna nispeten daha fazla aromatik bileşen içermektedir. Bundan dolayı da her üç su kaynağı için > 1 kDa fraksiyonların içerisindeki zayıf aromatik yapıların varlığından dolayı, ΔUV parametresi 272 nm de pik vermemiştir.

Her üç su kaynağında 1 kDa'nın altında kalan organik maddelerin yaklaşık % THMOP ve HAAOP değerleri karşılaştırıldığında Terkos suyunun en düşük çıkmıştır. Bu sonuç UV_{254} 0,109 cm^{-1} ve $SUVA_{254}$ 2,44 L/mg*m değerlerine paraleldir. Çünkü Terkos suyu diğer iki sudan daha fazla aromatik bileşik içermektedir. B.çekmece'de ise yaklaşık % THMOP ve HAAOP değerleri en yüksek çıkmıştır. Bu su için UV_{254} 0,077 cm^{-1} ve $SUVA_{254}$ 1,92 L/mg*m değerlerine sahip olduğu için en az aromatik bileşik içermektedir. Ömerli de ise $SUVA_{254}$ 2,40 L/mg*m ve Terkos suyu ile neredeyse aynıdır. Ancak % THMOP ve HAAOP değerleri Terkos suyundan daha yüksektir. Çünkü UV_{254} 0,086 cm^{-1} ve ÇOK 3,61 mg/L olduğundan dolayı daha az aromatik bileşik içermektedir.

Küçük boyutlu DOM bileşikleri (< 1 kDa), daha fazla THMOP ve HAAOP oluşturmuştur. DOM bileşiklerinin fraksiyonlarına ayrılmış STHM ve SHAA toplam değerleri, ham suyun STHM ve SHAA değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Çünkü DOM bileşikleri fraksiyonlarına ayrıldığında, klor ile temas yüzeyleri artmaktadır. Bundan dolayı da daha fazla STHM ve SHAA oluşmuştur

Terkos, B.çekmece ve Ömerli sularında bulunan doğal organik maddelerin yaklaşık % 60'ı 1 kDa altında kalan fraksiyon içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Bu çalışmada ayrıca Bölüm 4.5'de klorlanmış ham su kaynaklarının farklı fraksiyonlarda THM ve HAA ile ΔUV_{272} arasındaki ilişki çıkartılarak, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) çalışanlarının uzun süren analizler sonucunda elde edecekleri THM ve HAA sonuçlarını, UV okumaları yaparak daha kısa sürede elde etmeleride amaçlanmıştır. Terkos, B.çekmece ve Ömerli sularının UF membranları kullanılarak elde edilen fiziksel fraksiyon sonuçları, İSKİ çalışanlarına ve bu sular ile ileriki zamanlarda çalışacak arkadaşlara yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Aiken, G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., ve MacCarthy P.,** 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water, In: Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, ve P. MacCarthy, pp. 1- 9, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Aiken G. ve Leenheer J.,** 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter, *Chemistry and Ecology*, 8, 135-151.
- Akçay, M., U.,** 2008, Ozon Ve Biyofiltrasyonla Doğal Organik Madde Giderimi Ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyellerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 15s.
- Akçay M.U., Inan H., Yiğit Z.,** İçme Suyunda Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Ve Kontrolü, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim 2007, İZMİR, 799 s.
- Akgül, D.,**2006, Türkiye’de Ters Osmoz Ve Nanofiltrasyon Sistemleri İle İçme Ve Kullanma Suyu Üretiminin Maliyet Analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 24-25 s.
- Amy G. L., Thompson J. M., Tan L., Davis M. K. ve Krasner S. W.,** 1990. Evaluation of THM precursor contributions from agricultural drains, *J. Of AWWA*, 82(1), 57-64.
- Amy G. L., Tan L., ve Davis M. K.,** 1991. The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation, *Water Research*, 25(2), 191-202.
- Anderson H. A., Bick W., Hepburn A. ve Stewart M.,** 1989. Nitrogen in humic substances, In: Humic Substances II: In Search of Structure, eds., M. H. B. Hayes, P. MacCarthy, R. L. Malcolm ve R. S. Swift, pp. 223-253, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Ateş, N.,** 2008. Disinfection By-Products Formation In Low - Bromide And Low – Suva Waters, Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 52 s.
- Ates, N., Yılmaz, L., Kitis, M., Yetis, Ü.,** 2008, Removal of disinfection byproduct precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters, *Journal of Membrane Science*, 328, 104–112
- Ateşli, A.,** 2006, Hüyük Maddelerin İçme Suyu Dezenfeksiyonu Prosesine Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 5-6 s.
- Aydın, İ.,** 1999. İçme Suyunda Koagülasyon ile Organik Madde Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 96 s.
- Baytak D., İnal F., Sofuoğlu A., Sofuoğlu S. C.,** İzmir İçme Suyundaki Dezenfeksiyon Yan Ürünü Derişimlerinin Mevsimsel Ve Kaynağa

Göre Değişkenliği, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim 2007, İZMİR, 224 s.

- Birgöl A., Solmaz S.,K., A.,** 2007, Tekstil Endüstrisi Atıksuları Üzerinde İleri Oksidasyon Ve Kimyasal Arıtma Prosesleri Kullanılarak KOİ Ve Renk Gideriminin Araştırılması, Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Cilt:15, Sayı:62, Bursa, 72-80s.
- Black, D.B., Harrington, G.W. and Singer, P.C,** 1996. Reducing Cancer Risks by Improving Organic Carbon Removal, Jour.AWWA, 88(6), 40-52.
- Brattebo H., Odegaard H. ve Halle O.,** 1987. Ion Exchange for the Removal of Humic Acids in Water Treatment, Water. Research 21 (9), 1045-1052.
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. ve Linge, K.** 2002. Removal of Natural Organic Matter by Ion Exchange, Water Research 36 (20), 5057-5065.
- Cabaniss S. E., Zhou Q., Maurice P. A., Chin Y-P. ve Aiken G. R.,** 2000. A lognormal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids, Environmental Science and Technology, 34(6), 1103-1109.
- Chen, J.P., Kim, Y. S., Ting, Y. P.,** 2003, Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically desgined approach, *Journal of Membrane Science*, 219 (1–2), 27–45.
- Cook D., Chow C. ve Drikas M.,** 2001. Laboratory Study of Conventional Alum Treatment Versus MIEX® Treatment for Removal of Natural Organic Matter, 19th Federal AWWA Convention Proceedings.
- Chow, A.,T., Dahlgren, A., R., Zhang, Q., Wong, P., K.,** 2008, Relationships between specific ultraviolet absorbance and trihalomethane precursors of different carbon sources, *Journal of Water Supply*, 57.7
- Çokay E., Şengül F.,** 2006, Toksik Kirleticilerin İleri Oksidasyon Prosesleri İle Arıtımı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi,Cilt:8, Sayı:2,İzmir, 1-9 s
- Delphos P., Harr K. ve Bianco T.,** 2001. Selective DBP Precursor Removal with an Innovative Ion Exchange Process, Water Quality Technology Conference Proceedings.
- Duran, M. ve Demirer, G.N.,** 1997. Su Arıtımında Temel İşlemler, TMMOB Çevre Mühendisleri Odası, Ankara, 203 s.
- Edzwald, J.K., Becker, W.C., and Wattier, K.L.,** 1985. Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter an THM Precursors. *Journal, of American Water Works Association* 77 (4); 122-132.
- Edzwald J. K. ve Van Benschoten J. E.,** 1990. Aluminum coagulation of natural organic matter, In: *Chemical Water and Wastewater Treatment*, eds., H. H. Hahn and R. Klute, Springer-Verlag, Berlin.
- Fane, A.G, Beatson, P., Li, H.,** 2000, Membrane fouling and its control in environmental applications, *Water Science&Technology*, 41 (10–11), 303–308.
- Fu P. L. K. ve Symons J. M.,** 1990. Removing Aquatic Substances by Anion Exchange Resins, *Journal of the American Water Works Association*, 82(10), 70-77.

- Fettig J., 1999.** Removal of Humic Substances by Adsorption/Ion Exchange. *Wat. Sci. Tech.*, 40, (9), 173.
- Gaffney, J. S., Marley N. A., ve Clark S. B., 1996.** Humic and Fulvic Acids and Organic Colloidal Materials in the Environment, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, eds., J. S. Gaffney, N. A. Marley, and S. B. Clark, ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, pp. 2-16, Washington, DC.
- Gerwe, C.E., 2003.** Natural Organic Matter Adsorption Onto and Coprecipitation with Solids Formed During Softening, Doktora Tezi, Teksas University, Austin.
- Gottlieb M., 1996.** The Reversible Removal of Naturally Occuring Organics Using Resins Regenerated with Sodium Chloride, *Ultrapure Water*, Nov 1996, p53-58
- Gök, N., 2007,** İçme Sularında Ön Klorlama İle THM Oluşumu ve Engelleyici Alternatif Ön Dezenfeksiyon Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa
- Harman, B.İ., 2006.** MİEX Reçinesi ile İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R. L. ve Swift R. S., 1989.** Structures of humic substances: the emergence of forms, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*, eds., H. B. Michael, P. MacCarthy, R. L. Malcolm, and R. S. Swift, pp.689-733, John Wiley & Sons, New York, NY.
- İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği (İTASY), (2005).** T.C. Sağlık Bakanlığı, Resmi Gazete, No: 25730, Ankara.
- Kaplan,Ş.,Ş., 2005,** Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Yüzeyleri Demirle Kaplanmış Çeşitli Pomza Taşları Kullanılarak Adsorpsiyon Süreciyle Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 20 s
- Karanfil T. K., Kilduff J. E., Schlautman M. A. ve Weber W. J., 1996.** Adsorption of organic macromolecules by granular activated carbon: 1. Influence of molecular properties under anoxic solution conditions, *Environmental Science and Technology*, (30)7, 2187-2194.
- Karimi A. A. ve Singer P. C., 1991.** Trihalomethane formation in open reservoirs, *J. of AWWA*, 83(3), 84-88.
- Kaya, Y., 2007,** Nanofiltrasyon İle Proses Sularından Organik Maddelerin Geri Kazanımının Araştırılması,Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Kırıkçı A.,2006,** Şanlıurfa İli İçme Suyunda Trihalometan Potansiyelinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa
- Kitis, M., Karanfil T., Kilduff J.E. ve Wigton A., 2001.** The reactivity of Natural Organic Matter to Disinfection By-Products Formation and Its Relation to Specific Ultraviolet Absorbance, *Water Science and Technology*, 43(2), 9-16.
- Kitis M., 2001.** Probing chlorine reactivity of DOM for DBP formation: Relations with SUVA and development of the DBP reactivity profile, *Ph.D.Dissertation*, Clemson University, Clemson, ABD.

- Kitis M., Kilduff J.E. ve Karanfil T.,** 2001b. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products, *Water Research*, 35(9), 2225-2234.
- Kitis M., Karanfil T., Wigton A. ve Kilduff J.E.,** 2002. Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation, *Water Research*, 36(15), 3834-3848.
- Korshin, G.V., Li, C.W., Benjamin, M.M.,**1997a, The Decrease of UV Absorbance as an Indicator of TOX Formation, *Water Research*, 31, 4, 946-949
- Köseoğlu, H.,** 2005, Hibrit Siyanürleme Ve Yüksek Basıncılı Membran Prosesiyle Madencilik Atıksularından Gümüş Geri Kazanımı-Sentetik Su Deneyleri, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta
- Krasner, S.W., and Amy, G.L** 1995. Jar test Evaluations of Enhanced Coagulation, *Jour.AWWA* 87(10), 93-107.
- Krasner, S. W., Croue J. P., Buffle J. ve Perdue E. M.,** 1996. Three Approaches for Characterizing NOM, *Jour. of AWWA*, 88(6), 66-79.
- Kunin R., ve Yarnell P,** 1997. Four Decades of Macroreticular (Macroporous) Resins, *Ultrapure Water*, p58-64
- Kürüm, F.,** 1991. İçme Sularının Klorlanması Trihalometanların Oluşumu, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, İstanbul, Cilt 1 Sayı 2, 111-114.
- Leenheer J. A.,** 1996. Fractionation, isolation, and characterization of hydrophilic constituents of dissolved organic matter in water, *Proc. of IHSS Natural Organic Matter Workshop: Influence of NOM Characteristics on Drinking Water Treatment and Quality*, Poitiers, France.
- Leenheer, J.A., Croue, J.-P.,** 2003. Characterizing dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A–26A.
- Li, J.W., Yu, Z., Zhang, L., Cai, X., Chao, F., and Gao, M.,** 1996. Effect of Ultraviolet Irradiation on the Characteristic and Trihalomethanes Formation Potential of Humic Acid. *Water Research* 30 (2); 347-350.
- Li, C.W.,** 1998. Characterizing the Properties and Reactions of NOM by UV Spectroscopy: Adsorption of NOMs and Formations of Disinfection By-Products, *Doktora Tezi(PhD)*, Washington University.
- Liao W., Christman R. F.,Johnson J. D., ve Millington D. S.,**1982. Structural characterization of aquatic humic material, *Environmental Science and Technology*, 16, 403-410.
- Malcolm R. L.,** 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, pp. 181-209, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Malcolm R. L.,** 1991. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, pp. 9-36, Springer-Verlag, Berlin.
- Montgomery, J.M.,** 1985. *Water Treatment Principles and Design*. John Wiley and Sons Inc., USA.

- Morrow, C.M., and Minear, R.A.**, 1987. Use of Regression Models to Link Raw Water Characteristics to Concentrations in Drinking Water. *Water* 21(1); 41-48.
- Mulder M.**, 1991. "Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands".
- Mulder, M.**, 1996, Basic Principles of Membrane Techology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 0-923-4248-8.
- Mulholland P. J.**, 1990. Group report "What are the temporal and spatial variations of organic acids at the ecosystem level?", In: *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, eds., E. M. Perdue and E. T. Gjessing, pp. 315-329, John Wiley & Sons, New York, NY.
- Najm, I.N., Patania, N.L., Jacangelo, J.G., ve Krasner, S.W.** (1994), "Evaluating Surrogates for Disinfection by-Products," *American Water Works Association*, 86: 98-106.
- Li N., Fane A., G., Winston Ho , W.,S., Matsuura, T.**, 2008, *Advanced Membrane Technology And Applications*, 10 Edition , John Wiley&Sons, Inc, New Jersey,135 s.
- Orica Watercare.**, (1998). MIEX® DOC Process Brochure.
- Owen D. M., Amy G. L., Chowdhury Z. K., Paode R., McCoy G., ve Viscosil K.**, 1995. NOM characterization and treatability, *J. of AWWA*, (87)1, 46-63.
- Owen D. M., Chowdhury Z. K., Summers R. S., Hooper S. M., Solarik G. ve Gray K.**, 1998. Removal of DBP precursors by GAC adsorption, *AWWA Research Foundation*, Denver, CO.
- Özdemir, K., Toröz, İ**, 2010, İçme Suyu Kaynaklarında Klorlama Yan Ürünlerinin Diferansiyel UV Spektroskopisi Yöntemi ile İzlenmesi, *İTÜ Dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü*, Cilt:20, Sayı:2,syf: 59-69
- Özden, S.**, 2002. İçme Sularında Trihalometan Oluşumu ve Organik Maddelerin Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 111 s.
- Pontius, F.W.** 1990., *Water Quality and Treatment*, Fourth Edition, McGraw Hill Inc.
- Rodriguez, M.J, Serodes J. B., Levallois, P**, 2004. "Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system", *Water Research* Vol. 38, pp. 4367-4382.
- Reckhow D. A. ve Singer P. C.**, 1990. Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations, *Jour. of AWWA*, 82(4), 173-180.
- Reckhow D. A., Singer P. C., ve Malcolm R. L.**, 1990. Chlorination of humic materials: byproduct formation and chemical interpretations, *Environmental Science and Technology*, 24(11), 1655-1664.
- Sablani, S.S., Goosen, M.F.A., Al-Belushi, R., Wilf, M.**, 2001, Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination*, 141, 105, 269-289.
- Scott K.**, 1995 , *Handbook of Industrial Membranes*, I. Baskı.
- Shukairy H. M., Koehling M., ve Summers R. S.**, 1994a. Fractionated organic matter DBP formation: kinetics, reactivity and speciation, *Proc. of AWWA Annual Conference*, New York, NY, pp. 941-949.

- Simpson, K. L ve Hayes, P. H**, 1998. "Drinking Water disinfection By-Products: An Australian Perspective", *Water Research*. Vol. 32, No. 5, pp. 1522-1528
- Sinha S., Amy G. L., ve Sohn J.**, 1997. Reactivity of NOM fractions in forming chlorinated DBPs, *Proc. of AWWA Annual Conference*, Atlanta, GA.
- Singer, P.C.** 1989, *Complying With Trihalometan Reduction Requirements In Water Treatment Facilities*, *Pollution Technology Review*, 167.
- Singer, P.C.**, 1994. Control of Disinfection By-Product in Drinking water, *Journal of Environmental Engineering*, 120(4) 727-741.
- Singer P. C. ve Bilyk K.**, 2002. Enhanced Coagulation using a Magnetic Ion Exchange Resin, *Water Research*, 36 (16), 4009-4022.
- Slunjski M., Cadee K. ve Tattersall J.**, 2000a. MIEX® Resin Water Treatment Process, *Amsterdam 2000 Proceedings*, 26-29 September 2000, Amsterdam, Netherlands
- Sohn, J.**, 2000. *Comprehensive Assessment and Modeling of Disinfection By-Products (DBPs). DBP Precursors and Disinfectants*, PhD Thesis. Faculty of The Graduate Scholl of The University of Colorado, Boulder, Colorado.
- Summers, R.S., Benz, M.A., Shukairy, H.M., and Cummings, L.**, 1993., *Effects of Separation Processes on the Formation of Brominated THMs. Research and Thecnology*, *Journal of American Water Works Association* 85(1); 88-95.
- Sweet M. S. ve Perdue E. M.**, 1982. Concentration and speciation of dissolved sugars in river water, *Environmental Science and Technology*, 16, 692-698.
- Symons J., Fu P. ve Kim P.**, 1995. Sorption and Desorption Behaviour of Natural Organic Matter onto Strong-Base Anion Exchangers, Ch 4 in *Ion Exchange Technology* edited by Sengupta A., Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, USA
- Teksoy, A.**, 2006. İçme Sularından Organik Madde Giderimi ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi için Arıtma Proseslerinin Optimizasyonu, *Doktora Tezi*, Uludağ Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 120 s.
- Teng H. ve Veenstra J. N.**, 1996. A study of disinfection by-products formed using four alternative disinfectants as a function of precursor characteristics, In: *Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control*, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 371-392, Lewis Publishers, FL.
- Tokmak, B.**, 1999. Existing Situation in Ankara Water Distribution System in Terms of Total Trihalomethanes and Organic Matter, *Yüksek Lisans Tezi*, ODTÜ, Ankara, 100 s.
- Topacık, M., s.**, 2006, *Çöp Sızıntı Sularının Nanofiltrasyon İle Arıtılması*, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s.
- Urbansky E. T., Magnuson M. L., Kelty C. A., Brown S. K.**, (2000), "Perchlorate uptake by salt cedar (*Tamarix ramosissima*) in the Las Vegas Wash riparian ecosystem" *The Science of The Total Environment*, 256, 2-3, Pages 227-232

- USEPA** 1999.,Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. 815-R99014.
- USEPA** 2001.,Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water. Office of Research and Development, Washington DC 20460
- Uyak, V.**, 2006, Removal Of Disinfection By Products Precursors With Enhanced Coagulation In İstanbul Water Supplies, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 19 s.
- Wardlaw V. E., Perry R. ve Graham N. J. D.**, 1991. Role of algae as trihalomethane precursors-a review, Aqua, 40(6), 335-345.
- Westerhoff P., Aiken G., Amy G. ve Debroux J.**, 1999. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, Water Research, 33(10), 2265-2276.
- Westerhoff P. Chao, P., Mash H.**, 2004. "Reactivity of Natural Organic Matter with aqueous chlorine and bromine", Water Research. Vol. 38, pp. 1502-1513.
- White M. C., Thompson J. D., Harrington G. W., ve Singer P. C.**, 1997. Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance, J. of AWWA, (89)5, 64-77.
- Vidic, R.D.**, 1994. Control of BDPs in Drinking Water. Case Studies of alternative Disinfection Technologies. New Technologies for Large Water Supply Systems, Varna Bulgaria.
- Wei, X., Wang Z., Fan , F., Wang, J., Wang, S.**, 2010, Advanced Treatment Of a Complex Pharmaceutical Wastewater by Nanofiltration: Membrane Foulant Identification and Cleaning, Elsevier, Desalination 251,167–175
- Zularisam, A.W. , Ismail, A.F. , Salim, M.R. , Sakinah, M., 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

www.bilimselkonular.com

www.efdergi.hacettepe.edu.tr

www.easyteknik.com

www.deltamedarge.com.tr

www.istanbul.edu.tr-fen-notlar

http://www.doc-labor.de/html/lc-ocd_production.html



Özgeçmiş

Ad Soyad: Şenay Soylu

Doğum Yeri ve Tarihi: Denizli ve 1982

Adres: Çakmak mah. 139 sok No:19 Üçler/DENİZLİ

Lisans Üniversite:Osmangazi Üniversitesi

Kimya müh. Bölümü

Yayın Listesi:

- Soylu, Ş., Topal, T., Karapınar, N., Uyak, V., 2011, Modeling of Disinfection By-products Formation in Istanbul Drinking Waters, IPWE 2011, Singapur