T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU KAYNAKLARINDAKİ DOĞAL ORGANİK MADDELERİN (NOM) KARAKTERİZASYONU VE DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜN (DBP) OLUŞUM MEKANİZMASINA ETKİLERİ

Sezen KÜÇÜKÇONGAR

DOKTORA TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2009

ÖZET

Doktora Tezi

Su Kaynaklarındaki Doğal Organik Maddelerin (NOM) Karakterizasyonu ve Dezenfeksiyon Yan Ürün (DBP) Oluşum Mekanizmasına Etkileri

Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

2009, 218 sayfa

Jüri: Doç.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

Prof.Dr. Işıl BALCIOĞLU

Prof.Dr. Ali BERKTAY

Doç.Dr. Gülnare AHMETLİ

Yrd.Doç.Dr. Esra YEL

Baraj suyunun ters osmoz ile yoğunlaştırılarak izolat elde edilmesi, izolattan kontrollü şartlarda klorlama ile DBP oluşumunun izlenmesi, fraksiyonlama ve jel filtrasyon ile izolatın yapısal özelliklerinin belirlenmesi ve klora alternatif dezenfektan kullanımının incelenmesi amaçlarını taşıyan bu çalışmada Altınapa, Ömerli ve Çamlıdere Baraj suları kullanılmıştır. Klorlama UFC protokolüne uygun olarak farklı pH ve TOK koşullarında yapılmış ve 4 THM ve 9 HAA bileşikleri EPA 551.1 ve 552.3 metotlarına uygun olarak analiz edilmiştir. Fraksiyonlama literatürde farklı çalışmalarda önerilen reçine adsorpsiyon kromatografisi yöntemlerinin bu çalışma dahilinde kombine edilmesiyle yapılmıştır. Molekül ağırlık dağılımı Sephadex G-25 kullanılarak jel filtrasyon yöntemiyle incelenmiştir. Alternatif dezenfektan olarak kloramin ile denemeler yapılmıştır.

Sonuçta DBP oluşturma düzeylerindeki değişimlere göre, sularda önemli farklılıkların yanı sıra ortak yönlerin de mevcut olduğu gözlenmiştir. Sulardaki organik maddenin miktarı artırıldıkça oluşan DBP konsantrasyonları da artmaktadır ve bromun varlığı, bromlu DBP türlerinin oluşumunu artırmaktadır. pH değerinin 6-8 aralığında değişmesi de DBP oluşumunda farklılıklara neden olmaktadır. THM konsantrasyonları pH 6'da en düşük değerlerde bulunmuş ve HAA oluşumda pH'nın 6-8 aralığında değişimi belirgin bir etkiye neden olmamıştır. Çalışılan TOK ve pH koşullarında en yüksek THM oluşumu Ömerli Barajı'nda (175 µg/L'ye kadar) gözlenirken, Çamlıdere Barajı'nda THM oluşmamıştır. En yüksek HAA Altınapa Barajı'nda 670 µg/L olarak bulunmuştur.

Oluşan THM ve HAA türlerinde de farklılaşmalar görülmüş ve bunların sulardaki organik maddelerin yapısal farklılığından ileri geldiği ortaya konmuştur. Hidrofobik asit fraksiyonunun yüksek oranda olması, suyun DBP oluşum potansiyelinin tek göstergesi değildir. Fonksiyonel grupların farklılaşmasının da DBP oluşumunu etkilemekte olduğu söylenebilmektedir. Hidrofobik fraksiyonun oranının yüksek, ancak SUVA değerinin düşük olması, aromatik yapıdaki organik maddelerin daha düşük düzeylerde olduğunu, hümik ve fülvik asitler dışındaki hidrofobik maddelerin de ağırlıkta olduğunu göstermekte ve buna bağlı olarak da THM ve HAA oluşumu azalmaktadır.

Alternatif dezenfektan olarak kloramin kullanılması halinde, klor dozunun 1/3-1/4'ü kadar kloramin yeterli olmuş ve klor kullanımında oluşanların % 20-28'i kadar DBP oluşmuştur.

Anahtar Kelimeler: Doğal Organik Madde, Fraksiyonlama, Trihalometanlar, Haloasetik Asitler, Klor, Kloramin.

ABSTRACT

PhD Thesis

Characterization of Natural Organic Matter in Water Sources and Its Effects on Disinfection By-Products Formation Mechanism

Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Environmental Engineering Branch

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

2009, 218 page

Jury: Assoc.Prof.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ

Prof.Dr. Işıl BALCIOĞLU

Prof.Dr. Ali BERKTAY

Assoc.Prof.Dr. Gülnare AHMETLİ

Asst.Prof.Dr. Esra YEL

The aims of this study were to obtain isolate from raw dam water; to follow DBP formations under controlled conditions; to determine structures of organics by fractionation and gel filtration and to investigate the utilization of alternating disinfectant (chloramine). Altınapa, Ömerli and Çamlıdere dam water samples were taken and isolated through reverse osmosis membrane. Chlorination was performed through UFC protocol under controlled pH and TOC conditions. 4 THM and 9 HAA compounds were analyzed according to EPA 551.1 and 552.3 methods. Isolates were fractionated by combining several resin adsorption chromatography methods suggested in the literature. Molecular weight distributions were determined through Sephadex G-25 column in gel filtration.

DBP formation levels may change according to local conditions for each water body, however, this study indicated that some generalizations can also be done. Increasing DOC levels increase DBP formation and existence of bromine enhances brominated DBP's formation. pH 6 resulted in the lowest levels of THM formations in pH 6 to 8 range in which pH has no effect on HAA formations. Highest THM was achieved in Altınapa Dam water (175 μg/L), wheraes highest HAA was achieved in Ömerli Dam water (670 μg/L).

In Çamlıdere Dam water, THM did not formed, while HAA was formed in the lowest levels, although the organic matter of the dam was the highest of all 3. This finding, together with the difference in distribution of THM and HAA compounds

indicated that DBP formation is not only affected from organic matter content, but also from the structure of it. Hydrophobic acid fraction is not the only factor in DBP formation potential, differentiation of functional groups is also effective. High level of hydrophobic fraction and low level of SUVA indicate low levels of aromatic organics and existence of hydrophobics other than humic and fulvic acids. This structural difference reduces THM and HAA formations.

Chloramination is a good alternative with its low dosage (1/3-1/4 of chlorine) and with considerably low DBP formation (about 20-28 % of chlorinated DBPs).

Key Words: Natural organic matter, Fractionation, Trihalomethanes, Haloacetic acids, Chlorine, Chloramine.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde ve yönlendirilmesinde tüm katkıları, ilgi ve desteğinden dolayı değerli hocam Doç.Dr. Mehmet Faik SEVİMLİ'ye, çalışmanın her aşamasında katkı, destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Esra YEL'e şükranlarımı sunarım.

GC metot modifikasyon aşamasında verdikleri destekten dolayı Doç.Dr. Mehmet KİTİŞ, Yrd.Doç.Dr. Nuray ATEŞ ve Arş.Grv. Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU'na, Tarım Bakanlığı Konya İl Kontrol Laboratuvarı'nda GC analizlerinin yapılmasında yardım ve desteklerinden dolayı Dr. Mehmet Kürşat IŞIK, Ömer Osman KILINÇ ve Bünyamin KIZTANIR'a, çalışmalarım boyunca arkadaşça destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Arş.Grv. Zehra GÖK'e teşekkürlerimi sunarım.

Ve tabi ki; bütün çalışmam boyunca sonsuz desteği ve fedakarlıkları için eşim Murat KÜÇÜKÇONGAR'a ve sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 104I123 numaralı Kariyer projesi olarak desteklenmiştir.

Sezen KÜÇÜKÇONGAR

Haziran, 2009

KISALTMALAR

BCAA : Bromokloro asetik asit
BDCAA : Bromodikloro asetik asit
BDCM : Bromodiklorometan
BF : Bromoform
CDBAA : Klorodibromo asetik asit
CF : Kloroform
ÇOK : Çözünmüş organik karbon
ÇOM : Çözünmüş organik madde
DBAA : Dibromo asetik asit
DBCM : Dibromoklorometan
DBP : Dezenfeksiyon yan ürünü
DBPFP : Dezenfeksiyon yan ürün oluşum potansiyeli
DCAA : Dikloro asetik asit
GAC : Granüler aktif karbon
GC : Gaz kromatografisi
HAA : Haloasetik asit
MBAA : Monobromo asetik asit
MCAA : Monokloro asetik asit
NOM : Doğal organik maddeler
RAC : Reçine adsorpsiyon kromatografi
RO : Ters osmoz
SOC : Sentetik organik bileşikler
SUVA : Spesifik ultraviyole absorbans
TBAA : Tribromo asetik asit
TCAA : Trikloro asetik asit
THM : Trihalometan
THMFP : Trihalometan oluşum potansiyeli
TOK : Toplam organik karbon
TOX : Toplam organik halid
UF : Ultrafiltrasyon

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… iii
ABSTRACT…… v
ÖNSÖZ…… vii
KISALTMALAR…… viii
İÇİNDEKİLER…… ix
TABLO LİSTESİ…… xi
ŞEKİL LİSTESİ…….. xii
1. GİRİŞ…… 1
1.1. Çalışmanın Amacı……..…….. 3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI…… 4
2.1. Doğal Organik Maddeler (NOM)…….. 4
2.1.1. SUVA…….. 7
2.2. NOM'in Karakterizasyonu…… 10
2.2.1. Reçine Adsorpsiyon Kromatografi (RAC) ile Fraksiyonlama..….. 11
2.2.2. Ters Osmoz (RO) ile İzolasyon……... 15
2.2.3. Hümik Maddelerin Genel Özellikleri…….. 16
2.2.4. Molekül Ağırlık Dağılımı…… 20
2.3. Dezenfeksiyon…… 22
2.4. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri…… 27
2.5. DBP Oluşumunun Kontrolü…….. 38
3.MATERYAL VE METOT…….. 46
3.1. Materyal…….. 46
3.1.1. Su Numuneleri…… 46
3.1.2. Su Numunelerinden NOM'in Ters Osmoz Membran Sistemi ile İzolasyonu……... 47
3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler……. 50
3.2 Metot…… 52
3.2.1. TOK Analizi……... 52
3.2.2. UV Spektroskopi Analizi……... 53
3.2.3. ÇOM Fraksiyonlama İşlemi……... 53
3.2.4. Klorlama İşlemi ve Bakiye Klor Analizi…… 60
3.2.5. Kloraminleme İşlemi ve Kloramin Analizi…… 62
3.2.6. THM Analizi…….. 62
3.2.7. HAA Analizi…….. 64
3.2.8. Molekül Ağırlık Dağılımı…….. 67
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI…… 69
4.1. pH ve Organik Madde (TOK) Konsantrasyonunun THM ve HAA Oluşumu Üzerine Etkileri…… 69
4.1.1. Konya Altınapa Barajı İzolatı…… 69
4.1.1.1. Konya Altınapa Barajı için THM Analiz Sonuçları…….. 73
4.1.1.2. Konya Altınapa Barajı İçin HAA Analiz Sonuçları…….. 81
4.1.1.3. Konya Altınapa Barajı İçin Alternatif Dezenfektan İle Yapılan Çalışmalar…… 92

4.1.2. İstanbul Ömerli Barajı İzolatı……. 98
4.1.2.1. İstanbul Ömerli Barajı İçin THM Analiz Sonuçları…….. 102
4.1.2.2. İstanbul Ömerli Barajı İçin HAA Analiz Sonuçları…….. 109
4.1.2.3. İstanbul Ömerli Barajı İçin Alternatif Dezenfektan İle Yapılan Çalışmalar…… 123
4.1.3. Ankara Çamlıdere Barajı İzolatı…… 130
4.1.3.1. Ankara Çamlıdere Barajı İçin THM Analiz Sonuçları…….. 134
4.1.3.2. Ankara Çamlıdere Barajı İçin THM Analiz Sonuçları…….. 134
4.2. ÇOM Fraksiyonlama Sonuçları…… 144
4.3. İzolat ve Fraksiyonlarda Molekül Ağırlıkları Dağılımları……. 144
5. TARTIŞMA…… 148
5.1. THM ve HAA Oluşumuna pH'nın Etkisi…… 148
5.2. THM ve HAA Oluşumuna Organik Madde Konsantrasyonunun Etkisi……. 155
5.3 24 Saat Temas Süresinde pH ve Organik Madde Konsantrasyonun Etkisi……. 162
5.4. THM ve HAA Oluşumuna Klor Dozunun Etkisi…… 178
5.5. SUVA'nın THM ve HAA Oluşumuna Etkisi……... 180
5.6. THM ve HAA Oluşumuna NOM Fraksiyonlarının Etkisi……. 186
5.7. THM ve HAA Oluşumuna Molekül Ağırlık Dağılımının Etkisi… 192
5.8. THM ve HAA Oluşumuna Kloramin Kullanımının Etkisi…… 193
6. SONUÇ VE ÖNERİLER…… 201
7. REFERANSLAR…… 204

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1	Koagülasyon ile ÇOK gideriminde SUVA değerlerinin etkisi (Edzwald ve Tobiason, 1999) ……...	9
Tablo 2.2	Doğal organik maddelerin bileşenleri (Bezbarua, 1997; Swietlik ve ark., 2004) ……	14
Tablo 2.3	Hümik maddelerin genel bazı fiziksel ve kimyasal karakteristikleri (Yuan, 2001) ……...	17
Tablo 2.4	Dezenfektan maddelerin özellikleri (EPA, 1999) …….	25
Tablo 2.5	Su ile bulaşan hastalıklara neden olan patojenler (EPA, 1999)….	25
Tablo 2.6	Dezenfeksiyon etkinliği (EPA, 1999) ……...	26
Tablo 2.7	DBP'lerin oluşumunda pH'nın etkisi (EPA, 2001) ……..	30
Tablo 2.8	DBP'ler ve dezenfeksiyon kalıntılarına ait liste (EPA, 2001)…..	32
Tablo 2.9	Dezenfektanlar ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşturduğu sağlık problemleri (EPA, 2001) ……	33
Tablo 2.10	İçme sularında bulunan THM ve HAA türleri……...	34
Tablo 2.11	Farklı oksidasyon/dezenfeksiyon proseslerinin uygulanması halinde DBP oluşumu (EPA, 1999) ……..	44
Tablo 3.1	Altınapa Barajı, Ömerli Barajı ve Çamlıdere Barajı ham su numuneleri ölçüm değerleri ……..	47
Tablo 3.2	Ters osmoz membranı genel özellikleri…….	50
Tablo 3.3	4 THM bileşiği için elde edilen çıkış zamanı, tespit limiti değerleri ve kalibrasyon denklemleri…….	63
Tablo 3.4	9 HAA bileşiği, dalapon ve surrogate standart için elde edilen çıkış zamanı, tespit limiti değerleri ve kalibrasyon denklemleri...	66
Tablo 3.5.	Sephadex G-25 kolonu için kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin özellikleri……..	67
Tablo 3.6	Kalibrasyon çalışmaları sonucu elde edilen yıkanarak ayrılan hacimler ve K_d değerleri……	68
Tablo 4.1	Su numunelerinin fraksiyonlarına ait TOK'un fraksiyonal dağılımları……..	144

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1	Ters osmoz membran sistemi……	48
Şekil 3.2	Ters osmoz membran sistemi ile izolasyon işleminin şematik gösterimi……...	48
Şekil 3.3	XAD-8 kolonu şartlandırma işleminde kolon çıkışında TOK konsantrasyonu değişimi…….……..	55
Şekil 3.4	DAX-8 reçinesi akım şeması. …….……..	56
Şekil 3.5	AG-MP-50 kolonu şartlandırma işleminde çıkış iletkenlik değeri değişimi. …….……..	57
Şekil 3.6	AG-MP-50 reçinesi akım şeması. …….……...	58
Şekil 3.7	Duolite A-7 kolonu şartlandırma işleminde çıkış TOK konsantrasyonu değişimi. …….……	59
Şekil 3.8	Duolite A-7 kolonu şartlandırma işleminde çıkış iletkenlik değeri değişimi. …….……..	59
Şekil 3.9	Duolite A-7 reçinesi akım şeması. …….……..	60
Şekil 3.10	200 ppb konsantrasyonunda THM standardı için elde edilen GC-µECD kromatogramı. …….……...	64
Şekil 3.11	200-2000 ppb konsantrasyonunda metil derivatize HAA standardı için elde edilen GC-µECD kromatogramı. ……...	66
Şekil 3.12	Sephadex G-25 kolonu için elde edilen kalibrasyon grafiği…….	68
Şekil 4.1	Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, klor dozu: 3.5 mg/L)	70
Şekil 4.2	Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, klor dozu: 5.6 mg/L)	71
Şekil 4.3	Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, klor dozu: 6.3 mg/L)	72
Şekil 4.4	THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.5 mg/L).....	74
Şekil 4.5	THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.5 mg/L)…….	75
Şekil 4.6	THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.5 mg/L)…….	76
Şekil 4.7	THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 5.6 mg/L)…….	77
Şekil 4.8	THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 5.6 mg/L)…….	78
Şekil 4.9	THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 5.6 mg/L)…….	78

Şekil 4.10 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 6.3 mg/L)……. 79
Şekil 4.11 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 6.3 mg/L)……. 80
Şekil 4.12 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 6.3 mg/L)……. 81
Şekil 4.13 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.5 mg/L)……. 82
Şekil 4.14 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.5 mg/L)……. 83
Şekil 4.15 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.5 mg/L)……. 84
Şekil 4.16 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 5.6 mg/L)……. 86
Şekil 4.17 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 5.6 mg/L)……. 87
Şekil 4.18 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 5.6 mg/L)……. 88
Şekil 4.19 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 6.3 mg/L)……. 89
Şekil 4.20 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 6.3 mg/L)……. 90
Şekil 4.21 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 6.3 mg/L)……. 91
Şekil 4.22 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 94
Şekil 4.23 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, kloramin dozu: 1.5 mg/L)…… 95
Şekil 4.24 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 96

Şekil 4.25 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 97
Şekil 4.26 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, klor dozu: 2.9 mg/L)……. 99
Şekil 4.27 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, klor dozu: 3.7 mg/L)……. 100
Şekil 4.28 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, klor dozu: 4.6 mg/L)……. 101
Şekil 4.29 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 2.9 mg/L)……. 102
Şekil 4.30 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 2.9 mg/L)……. 103
Şekil 4.31 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 2.9 mg/L)……. 104
Şekil 4.32 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.7 mg/L)……. 105
Şekil 4.33 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.7 mg/L)……. 106
Şekil 4.34 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.7 mg/L)……. 107
Şekil 4.35 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 4.6 mg/L)……. 108
Şekil 4.36 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 4.6 mg/L)……. 109
Şekil 4.37 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 4.6 mg/L)……. 110
Şekil 4.38 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 2.9 mg/L)……. 112
Şekil 4.39 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 2.9 mg/L)……. 113

Şekil 4.40 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 2.9 mg/L)……. 114
Şekil 4.41 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.7 mg/L)……. 116
Şekil 4.42 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.7 mg/L)……. 117
Şekil 4.43 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.7 mg/L)……. 118
Şekil 4.44 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 4.6 mg/L)……. 120
Şekil 4.45 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 4.6 mg/L)……. 121
Şekil 4.46 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 4.6 mg/L)……. 122
Şekil 4.47 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 124
Şekil 4.48 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 125
Şekil 4.49 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 125
Şekil 4.50 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 126
Şekil 4.51 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 127
Şekil 4.52 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 128
Şekil 4.53 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, kloramin dozu: 1.5 mg/L)……. 129
Şekil 4.54 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, klor dozu: 3.3 mg/L) 131
Şekil 4.55 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, klor dozu: 3.5 mg/L) 132

Şekil 4.56 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, klor dozu: 3.6 mg/L) 133
Şekil 4.57 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.3 mg/L)……. 135
Şekil 4.58 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.3 mg/L)……. 136
Şekil 4.59 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.3 mg/L)……. 137
Şekil 4.60 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.5 mg/L)……. 138
Şekil 4.61 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.5 mg/L)……. 139
Şekil 4.62 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.5 mg/L)……. 140
Şekil 4.63 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.6 mg/L)……. 141
Şekil 4.64 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.6 mg/L)……. 142
Şekil 4.65 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.6 mg/L)……. 143
Şekil 4.66 Altınapa Barajı su numunesinin (a) izolat ve (b) toplam hidrofilik fraksiyonları molekül ağırlık dağılımı. …… 145
Şekil 4.67 Ömerli Barajı su numunesinin (a) izolat ve (b) toplam hidrofilik fraksiyonları molekül ağırlık dağılımı. ……. 146
Şekil 4.68 Çamlıdere Barajı su numunesinin (a) izolat ve (b) toplam hidrofilik fraksiyonları molekül ağırlık dağılımı. …… 147
Şekil 5.1 Altınapa Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonları için pH değerine bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi. ……... 149
Şekil 5.2 Ömerli Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi. ……... 150
Şekil 5.3 Altınapa Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi. ……... 152
Şekil 5.4 Ömerli Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi. …….. 153

Şekil 5.5 Çamlıdere Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi. …….. 154
Şekil 5.6 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının değişimi……. 156
Şekil 5.7 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının değişimi……. 157
Şekil 5.8 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının değişimi……. 159
Şekil 5.9 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının değişimi……. 160
Şekil 5.10 Çamlıdere Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının değişimi. ……. 161
Şekil 5.11 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam THM konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi. ……. 162
Şekil 5.12 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam THM konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi. ……. 163
Şekil 5.13 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan THM bileşiklerinin dağılımı. ……. 165
Şekil 5.14 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan THM bileşiklerinin dağılımı. ……. 166
Şekil 5.15 Altınapa Barajı izolatında farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında THM türlerinin dağılımı. ……... 167
Şekil 5.16 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında THM türlerinin dağılımı. ……... 168
Şekil 5.17 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi. ……. 169
Şekil 5.18 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi. ……. 170
Şekil 5.19 Çamlıdere Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi. ……. 170
Şekil 5.20 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı. ……. 172
Şekil 5.21 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı. ……. 174

Şekil 5.22 Çamlıdere Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı. ……. 175
Şekil 5.23 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında HAA türlerinin dağılımı. ……... 176
Şekil 5.24 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında HAA türlerinin dağılımı. ……... 177
Şekil 5.25 Çamlıdere Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında HAA türlerinin dağılımı. ……... 178
Şekil 5.26 Altınapa Barajı izolatı için 2 mg/L TOK konsantrasyonunda farklı klor dozlarında THM bileşiklerinin oluşumu…….. 179
Şekil 5.27 Altınapa Barajı izolatı için 2 mg/L başlangıç TOK konsantrasyonunda farklı klor dozlarında HAA bileşiklerinin oluşumu. ……. 180
Şekil 5.28 Altınapa Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-254 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8. …….. 181
Şekil 5.29 Altınapa Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-280 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8. …….. 182
Şekil 5.30 Ömerli Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-254 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8. …….. 184
Şekil 5.31 Ömerli Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-280 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8. …….. 185
Şekil 5.32 Altınapa Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun THM oluşumuna etkisi……... 186
Şekil 5.33 Altınapa Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun HAA oluşumuna etkisi. ……. 187
Şekil 5.34 Ömerli Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun THM oluşumuna etkisi. ……. 188
Şekil 5.35 Ömerli Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun HAA oluşumuna etkisi. ……. 189
Şekil 5.36 Çamlıdere Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun THM oluşumuna etkisi. ……... 190
Şekil 5.37 Çamlıdere Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun HAA oluşumuna etkisi. ……... 191
Şekil 5.38 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam THM konsantrasyonunun pH değerine bağlı değişimi. ……... 194
Şekil 5.39 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde klor ve kloramin uygulanması halinde oluşan THM bileşiklerinin dağılımı……. 196
Şekil 5.40 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonunun pH değerine bağlı değişimi…… 197
Şekil 5.41 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonunun pH değerine bağlı değişimi…….. 197

Şekil 5.42 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde klor ve kloramin uygulanması halinde oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı. ……..……..……. 199
Şekil 5.43 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde klor ve kloramin uygulanması halinde oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı…….. 200

1. GİRİŞ

Doğal organik maddeler (NOM) tüm yüzeysel sularda ve yeraltısularında kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonların bir sonucu olarak bulunmaktadır. Bu nedenle doğal organik maddeler, makromoleküler hümik maddeler, daha küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonları içine alan organik maddelerin heterojen bir karışımıdır. Bunların içerisinde doğal sulardaki hümik maddeler, içme suyu arıtımında kullanılan özellikle klor olmak üzere farklı oksidan ve dezenfektanlarla verdikleri reaksiyonlar açısından önemlidir. Bu maddelerin klorla verdikleri reaksiyonlar sonucu trihalometanlar (THM), haloasetik asitler (HAA) ve diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaktadır. Oluşan halojenli dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DBP) dağılımı pek çok faktöre bağlıdır ve bunlar içerisinde en önemli olanları bromür konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve NOM'in karakteristikleri ve miktarıdır. EPA, Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından DBP bileşikleri için pek çok sınırlamalar getirilmiş olup, özellikle son yapılan revizyonlarda maksimum limit daha düşük konsantrasyonlara çekilmektedir ve bu durum bu konunun insan ve çevre sağlığı açısından önemini ifade etmektedir.

Su ortamındaki çözünmüş organik maddeler (ÇOM) ve DBP'ler arasındaki reaksiyonların ifade edilmesinde iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi ÇOM'in sudan izolasyonu ve diğeri de ÇOM'in izolasyon/fraksiyonlama çalışmalarıdır. Sudan izolasyonda, ÇOM karışımı adsorpsiyon (GAC veya sentetik reçineler gibi adsorbanlar kullanılarak) veya koagülasyon/flokülasyon gibi seçilen fizikokimyasal ayırma prosesleri ile gerçekleştirilmektedir. ÇOM'in kaynak suyundan izolasyon/fraksiyonlama yöntemi ile ayrılmasında, ters osmoz (RO) ve reçine adsorpsiyon kromatografi (RAC) izolasyon için yaygınlıkla kullanılan metotlardır ve RAC ve ultrafiltrasyon (UF) da ÇOM'in kimyasal ve fiziksel karakteristiklerine göre fraksiyonlanmasını sağlamaktadır.

Klorlama sonucu oluşan yan ürünlerin oluşumunu kontrol etmek için EPA tarafından üç farklı strateji önerilmektedir: Bunlar yan ürünleri oluştuktan sonra gidermek, istenmeyen yan ürünleri oluşturmayacak alternatif dezenfektanları

kullanmak ve yan ürünlerin oluşumunu minimize etmek için oksidasyon veya klorlama işleminden önce sudaki organiklerin konsantrasyonunu azaltmaktır. Birinci bakış açısına göre yan ürünler oluştuktan sonra giderilmeye çalışılmaktadır ve bu işlem zor ve oldukça pahalı olabilecektir. İkinci maddede belirtilen alternatif dezenfektan kullanımı bazı durumlarda fiyat açısından da verimli olabilmektedir. Ancak üçüncü maddede belirtilen klor veya diğer oksidanlar ilave edilmeden önce organik öncü bileşenlerin konsantrasyonunun azaltılması çıkış suyunun kalitesi açısından diğerlerine göre en yüksek verimin elde edilmesini sağlayacaktır. NOM bazı su arıtım proseslerinin (oksidasyon, koagülasyon ve adsorpsiyon gibi) performansı üzerinde, dezenfeksiyon işleminde ve biyolojik stabilite üzerinde etkili olmaktadır. Su arıtım prosesleri doğrudan veya dolaylı olarak ham sudan NOM bileşiklerinin farklı düzeylerde giderimini sağlamaktadır. NOM'in moleküler ağırlık dağılımı, karboksilik asiditesi, polaritesi, yük yoğunluğu ve hümik madde içeriği gibi spesifik karakteristikleri, ayrıca ham suyun bulanıklık ve sertlik gibi özellikleri bu giderim üzerinde etkili olmaktadır.

DBP'lerin en yaygın iki türü THM ve HAA bileşikleri insan ve çevre sağlığı açısından oldukça sakıncalıdır ve EPA, WHO ve Avrupa Birliği tarafından özellikle son yıllarda üzerinde ciddi çalışmaların yapıldığı, pek çok sınırlandırmaların getirildiği bilinmektedir. Türkiye'de ise bu konuda yasal sınırlandırmaların yetersiz olmasının sebeplerinden en önemlisi konunun ciddiyetinin geniş kitlelerce bilinmiyor olmasıdır. Bu sebeple özellikle son yıllarda, Türkiye genelindeki üniversite ve araştırma kurumlarında DBP'ler üzerinde durulmaya başlanmıştır (DPT, 2005; Ates ve ark., 2007; Yapsaklı, 2008; Yapsaklı ve ark., 2008; Yapsaklı ve ark., 2009). Konu üzerine dikkat çekebilmek ve verimli sonuçlarla doğru idari uygulamaların gerçekleşmesini sağlamak için bu tür çalışmaların artması ve çeşitlenmesi Türkiye için önemli bir gerekliliktir. Bu çalışmanın Türkiye çapında sürdürülen diğer çalışmalarla birlikte hem teknik hem de idari açıdan alınması gereken önlemlere ışık tutması hedeflenmiştir.

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada baraj suyundan organik maddenin izolasyonu; izolattan kontrollü şartlarda, bilinen TOK düzeylerinde numuneler elde edilmesi; bu numunelerin klorlanması sonucu DBP (THM ve HAA) oluşturma potansiyeli ve THM ve HAA türlerinin dağılımının belirlenmesi; izolatın fraksiyonlanması ve fraksiyonların DBP oluşumuna katkısının ortaya konması amaçlanmıştır.

Bu ana amaçların yanı sıra farklı baraj sularında sonuçlar arasındaki farkların ve sebeplerinin ortaya konması hedeflenmiş ve bunun için 3 ayrı ilde bulunan 3 baraj suyuyla çalışılmıştır. Dezenfeksiyonda klor ile kloramin farklılığının etkisinin belirlenmesi de diğer bir amaçtır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Doğal Organik Maddeler (NOM)

Doğal su kaynaklarındaki organik maddeler kaynaklarına bağlı olarak, sentetik organik bileşikler (SOC), arıtma prosesleri sonucu oluşan yan ürünler ve NOM olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilmektedir. Sentetik organik bileşikler genellikle endüstriyel proseslerin veya pestisit uygulaması gibi zirai aktivitelerin sonucu ürün veya yan ürün olarak oluşmaktadır. NOM ise bu üç grup içerisinde doğal sularda en yaygın olarak bulunan türlerdir ve su içerisinde partiküler veya çözünmüş formda bulunmaktadır. Partiküler fraksiyon 0.45 μm gözenek çaplı filtreden suyun süzülmesi sonucu üstte kalan kısımdır ve çözünmüş formdaki NOM ise kolloidal özellikler göstermektedir (Exall, 2001). Filtre üzerinde kalan organik maddeler tipik olarak toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık % 10'luk kısmıdır. Yüzeysel sulardaki çözünmüş organik karbon (ÇOK) konsantrasyonu ortalama olarak 2-10 mg/L aralığında değişmektedir. Göllerdeki TOK konsantrasyonu daha geniş bir aralık değere sahiptir. ÇOM'in göl sularında iki temel kaynağı bulunmaktadır. Birincisi, hücresel içeriklerin otolizi ve salgılamaları ile littoral ve pelajik flora tarafından üretilen fotosentetik ürünlerdir ki, "autochthonous ÇOM" olarak isimlendirilmektedir. İkincisi, sürekli bakteriyel bozunma ile oluşan kalıcı karasal hümik maddelerden oluşan allochthonous ÇOM'dir (Imai, 2001). Okyanuslar ve göllerdeki NOM'in birincil kaynağı fotosentetik algler ve bakterilerdir. Fitoplanktonlar tarafından üretilen NOM'in üretimi ve eşzamanlı olarak su ortamına verilmesi, ortamdaki büyüme şartları ve ortam besi konsantrasyonu gibi faktörlere bağlıdır. Su ortamındaki NOM miktarının değişmesinde bakterilerin ve foto-oksidasyonun etkisi önemlidir. Göllerdeki alg aktiviteleri sonucu hücre içi ve hücre dışı biyokimyasalların salınımı ÇOK konsantrasyonunun artmasına neden olabilmektedir. NOM toprağın yıkanmasından ve alg, hayvan ve bitki yan ürünlerinin mevcudiyeti halinde suda meydana gelen biyolojik, kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır (Bezbarua, 1997; Andersen, 2000). Bitkisel ve hayvansal maddelerin biyolojik parçalanması, bitkilerin biyopolimer

bozunması, yoğunlaşma-polimerizasyon reaksiyonları, ligninin biyolojik parçalanması, aminoasit ve şeker etkileşimleri bu reaksiyonlar arasında sayılabilir. Hümifikasyon, biyolojik aktivite, toprak yapısı ve vejetasyon, hava ve mevsimsel değişimler, yer altı suları, göl ve tatlı su girişimleri ve insan aktiviteleri organik maddelerin içeriğindeki değişikliklere etki eden temel nedenlerdir (Schafer, 2001).

Su ortamlarındaki NOM biyosferdeki en büyük aktif organik karbon rezervuarlarından birisidir. Okyanuslardaki ÇOK miktarı yaklaşık 700 x 10^{15} g C'dur ve bu değer atmosferdeki CO_2-karbonu miktarına (750 x 10^{15} g C) yakındır. Toprak, değişken bir kısmı çözünmüş formda olmak üzere yaklaşık 1600 x 10^{15} g organik karbon içermektedir. Topraktaki NOM'in bir kısmı havzalar ve nehir kanalları boyunca okyanuslara taşınmaktadır. Genel olarak kabul edilen görüşe göre, NOM jeosferler arasında (hidrosfer, pedosfer ve biyosfer) etkileşimlerde dinamik bir bileşen olarak rol almaktadır ve bu da NOM'in 1,000-10,000 yıllık zaman periyodundaki atmosferik CO_2 konsantrasyonları ve global karbon döngüsünü etkilediğini göstermektedir. Sucul ekosistemlerdeki NOM'in kimyasal kompozisyonu çok az bilinmektedir ve bu sistemlerdeki NOM'in % 20'den daha az bir miktarı moleküler düzeyde kimyasal olarak karakterize edilebilmektedir. Denizlerdeki ÇOK'un % 90'ından fazlası fitoplanktonlardan alınmaktadır. Tatlı sulardaki ÇOK'un ise oldukça yüksek oranda bir kısmı allochthonous kökenlidir. NOM'in sucul gıda zinciri ve global karbon döngüsündeki öneminden dolayı, yeryüzündeki NOM'in kompozisyonu ve davranışları ile ilgili olarak daha detaylı incelemeler yapılmaktadır. Su ortamlarındaki NOM'in kaynakları damarlı bitkiler ve fitoplanktonlardır (Amon, 2002). Damarlı bitkiler karasal alanlarda NOM'in birincil kaynaklarıdır ve toprak hem bir biyoreaktör hem de bir filtre gibi davranarak NOM'in daha küçük fraksiyonlara dönüşmesini sağlamaktadır. Toprakta özellikle hidrofilik bileşenlere oranla tercihen hidrofobik bileşenler tutulmakta ve bunun yanısıra mikrobiyal bozunma da NOM'in yapısını etkilemektedir. Düzensiz bozunma ve hümifikasyon boyunca, toprak organik maddesinin kimyasal yapısındaki temel değişimler, polisakkarit ve fenolik bileşenlerinin kaybı, lignin yapısındaki modifikasyonlar ve dayanıklı lignin olmayan aromatik yapılardaki zenginleşmedir. Toprak organik maddesindeki tüm bu değişimler süzülen sudaki NOM'in kompozisyonu ve çözünürlüğünü de etkilemektedir.

Doğal organik maddeler tüm yüzeysel sularda ve yeraltısularında kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonların bir sonucu olarak bulunmaktadır. Bu nedenle doğal organik maddeler, makromoleküler hümik maddeler, daha küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonları içine alan organik maddelerin heterojen bir karışımıdır (Kitiş, 2001). NOM'in fizikokimyasal kompozisyonu su ortamında oluşan biyojeokimyasal proseslere bağlıdır. Bu prosesler algler ve sucul bitkiler tarafından karbonun fiksasyonu, organik maddelerin biyolojik olarak parçalanması ve taşınımı, katı ve sıvı fazlar arasındaki geçişler, fotodegredasyon ve oksidasyondur. Bununla birlikte toprak ve bitki kalıntılarından yüzeysel akış ve fırtına gibi nedenlerle organik madde yıkanması, sedimentlerden difüzyon ve yaşayan veya çürümüş vejetasyon da doğal sulardaki organik madde matrislerinin temel sebepleri olarak sıralanabilir. Biyolojik olarak parçalanabilen NOM organizmaların büyümesi için kolaylıkla tüketilebildiği için, su ortamlarında bulunan NOM'in büyük bir kısmı farklı kaynaklı daha kararlı bileşenlerden oluşmaktadır. Mikrobiyal prosesler ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalar ise, NOM'in yapısını ve kimyasal reaktivitesini daha yavaş değiştirebilmektedir. NOM'in su ortamlarında mevcudiyetinin hem doğal ortamlar hem de arıtma tesisleri üzerinde önemli etkileri mevcuttur. Su ortamlarındaki NOM'in proton verici ve/veya alıcı olarak veya pH tamponlayıcı olarak etkili olması, kirleticilerin taşınımı ve parçalanması üzerindeki etkisi ve minerallerin çözünme ve çökelme reaksiyonlarında etkili oluşu nedeniyle, su ortamlarındaki jeokimyasal proseslerde NOM önemli olmaktadır. NOM yüzeysel sulardaki fotik zon derinliği ile kontrol edilebilir. Mikrobiyal büyümede bir karbon kaynağı olarak kullanılabilir. NOM ayrıca mikrobiyal olarak, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli substratlara bağlanabilmektedir. Hidrofobik organik kirleticilerin (pestisitler gibi), metallerin (kurşun, kadmiyum, bakır ve civa gibi) ve radyonüklitlerin (plutonyum ve uranyum gibi) taşınımını artırmaktadır. Bunların yanı sıra pek çok kimyasalın biyolojik ve jeokimyasal döngüsü NOM ile kompleks oluşturduktan sonra değişebilmektedir. NOM'in varlığı su arıtma tesislerinde ve su dağıtım sistemlerinde problemlere neden olabilmektedir. Bunlar;

- dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DBP) oluşumu,
- dağıtım sistemlerinde biyolojik olarak yeniden büyüme için substrat olarak kullanımı,
- metaller ve hidrofobik organik kimyasallarla bağ kurarak onların su arıtma tesisleri ve dağıtım sistemleri boyunca taşınımı,
- kullanılan koagülan ve dezenfektan/oksidan madde ihtiyacını artırmak (Kitiş, 2001),
- aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinde kirleticilerin tutulmasına engel teşkil etmesi (Abbt-Braun ve Frimmel, 1999) ve membranların bozulmasına neden olarak arıtma proseslerinin etkinliğini azaltmak
- geniş bir aralıkta fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde rol almak (Maurice, 2002).

Bu nedenle sulardaki NOM'in ölçümü ve sınıflandırılması oldukça büyük öneme sahiptir. NOM'in tür ve konsantrasyonu sıklıkla surrogate ölçümler yapılarak belirlenmektedir. NOM'in belirlenmesinde kullanılan surrogate ölçümler:

- Toplam ve çözünmüş organik karbon (TOK ve ÇOK),
- Spesifik ultraviyole absorbans (SUVA): 254 veya 280 nm dalga boyundaki absorbans değerinin ÇOK konsantrasyonuna bölünmesi ile elde edilir,

$$SUVA_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{ÇOK}.100$$

- THM oluşum potansiyeli (THMFP): Yüksek dozda serbest klor ve uzun bir temas süresi ile oluşan THM'lerin miktarının belirlenmesi ile elde edilir,

TTHM simüle edilmiş dağıtım sistemi (SDS): Dağıtım sistemindeki şartların simüle edildiği bir sistemde belirlenen noktalarda TTHM konsantrasyonlarının belirlendiği bir testtir.

2.1.1. SUVA

SUVA değeri sabit bir dalga boyunda (λ, nm) ölçülen absorbans değerinin ÇOK konsantrasyonun bölünmesi ile elde edilmektedir. SUVA ÇOM'in aromatik kısımlarında olduğu gibi doymamış çift bağlar veya π- π elektron etkileşimlerinin

kantitatif ölçümünde kullanılmaktadır. ÇOM'in karakterize edilmesinde pek çok farklı parametre mevcut olsa da, ÇOM'in DBP'lerin oluşumu ile ilişkilendirildiği pek çok çalışmada UV absorbans ve SUVA değerleri kullanılmaktadır. SUVA kısa sürede, düşük hacimlerde numune kullanılarak ve numunenin herhangi bir ön arıtıma tabi tutulmasına ihtiyaç duyulmadan yapılabilmektedir (Kitiş, 2001; Karanfil ve ark., 2002).

UV absorbans değeri, ÇOK'un genellikle UV spektrumda ışığı absorplama özelliği gösteren aromatik yapıları içeren hümik maddelerden oluşması nedeniyle, iyi bir teknik olarak kullanılmaktadır. ÇOK'un oksidasyonu, absorplamayı sağlayan organik bağların bir kısmının oksidasyonu nedeniyle, sudaki UV absorbans değerinin düşmesini sağlayacaktır. Organik bileşiklerin su arıtım şartları altında CO_2'ye tamamen mineralizasyonu mümkün olmadığı için, TOK konsantrasyonunda genellikle çok az düşmeler olacaktır (EPA, 1999). Doğal sularda bulunan inorganik kimyasallar yaklaşık 230 nm'den daha yüksek dalga boylarında ışığı absorplamamakta iken, doğal organik maddeler geniş bir dalga boyu aralığında ışığı absorplayabilmektedir. Bunun bir sonucu olarak doğal suların ışığı absorplaması sudaki NOM konsantrasyonunun yarı-kantitatif bir göstergesi olmaktadır. Su arıtımında özellikle 254 ve 280 nm dalga boyundaki absorbans değeri çözünmüş organik maddelerin (ÇOM) konsantrasyonun izlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. NOM molekülleri içerisinde UV bölgesinde (λ<400 nm) absorpsiyonu sağlayan kromoforların büyük bir kısmı, farklı derece ve türlerde substitusyona uğramış, özellikle monosubstitusyona ve polisubstitusyona uğramış fenoller ve farklı aromatik asitleri de içeren aromatik gruplardır. Bu kromoforlar da öncelikle NOM'in hümik fraksiyonları ile bağlantılıdır (Korshin ve ark., 1996; Korshin, 1997a).

Genellikle NOM'in aromatisitesi aynı kaynakta hümik asitlerde fülvik asitlerden daha fazladır. NOM tarafından UV ve visible radyasyonun absorpsiyonu, π-bağları gibi doymamış bağları içeren bir veya daha fazla atom grubunun mevcudiyeti halinde gerçekleşmektedir ve bu gruplar kromoforlar olarak adlandırılmaktadır. NOM içerisinde bulunan aromatik gruplar UV bölgesindeki ışığı absorplayan temel kromoforlar olarak bilinmektedir. Farklı kaynaklardan ekstrakte edilen hümik ve fülvik asitler için pek çok çalışmada NOM'in aromatik içeriği ve UV absorbans değerleri arasında iyi bir korelasyon elde edilmiştir (Li, 1998). Ayrıca

hümik maddelerin aromatisitesinin, klorla reaktivitesi ve DBP oluşturma potansiyeli arasında iyi bir korelasyon bulunmuştur (Wu ve ark., 2000). Hidrofobik asitlerde (hümik ve fülvik asitler gibi) tipik SUVA değeri 4-5 aralığında değişmektedir ve daha hidrofilik, hümik olmayan organik maddelerde ise SUVA değeri 3'den daha düşük elde edilmektedir (Exall, 2001).

NOM'in klorlanması ile UV absorbans değerinde meydana gelen değişim ve klorlu yan ürünlerin oluşumu arasında basit ve düzenli bir ilişki mevcuttur. Bu özellik klorlama sonucu meydana gelen reaksiyonların mekanizması, kinetiği ve stokiyometrisi hakkında bilgi vermektedir (Li, 2000).

NOM ihtiva eden bir suyun klorlanması ile oluşan toplam organik halojen (TOX) miktarı, reaksiyon süresi, klor (veya diğer oksidan) dozu, pH, sıcaklık, bromür konsantrasyonu ve NOM'in konsantrasyon ve türünün kompleks bir fonksiyonudur (Li ve ark., 1998). Klorun daha aromatik birimlerle rekasiyona girmesi, UV absorbansta daha çok değişmeye ve daha yüksek miktarlarda halojenli bileşiklerin oluşmasına neden olmaktadır (Korshin, 1997b).

Edzwald ve Tobiason (1999) tarafından NOM'in karakteristiği ve NOM, ÇOK ve DBP öncü bileşenlerinin koagülasyon ile gideriminin etkinliğinin bir indikatörü olarak SUVA değerleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. SUVA değerinin suyun kompozisyonu ve arıtım verimliliği üzerindeki etkileri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Koagülasyon ile ÇOK gideriminde SUVA değerlerinin etkisi (Edzwald ve Tobiason, 1999)

SUVA	**Kompozisyon**	**ÇOK Giderimi**
>4	Çoğunlukla sucul hümikler, yüksek hidrofobisite, yüksek MW	Alum için >% 50, Demir için biraz daha fazla
2-4	Sucul hümikler ve diğer NOM'lerin karışımı, hidrofobik ve hidrofilik NOM karışımı, karışık MW	Alum için >% 25-50, demir için biraz daha fazla
<2	Çoğunlukla hümik olmayan maddeler, düşük hidrofobisite, düşük MW	Alum için <% 25, demir için biraz daha fazla

2.2. NOM'in Karakterizasyonu

NOM kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olduğu için, sınıflandırılması konusunda farklı bakış açıları mevcuttur. Birinci sınıflandırmada NOM hümik ve hümik olmayan fraksiyonlar olarak ayrılmaktadır. Hümik maddelerin genel bir yapısının olmaması nedeniyle ikinci bir sınıflandırma pH'ın bir fonksiyonu olarak sudaki çözünebilirliğine göre yapılan sınıflandırmadır. Fülvik asit fraksiyonu tüm pH aralıklarında çözünebilmektedir. Hümik asit fraksiyonu alkali ortamda çözünmektedir ve 1-2 gibi düşük pH değerlerinde çökelmektedir. Hümin fraksiyonu hiçbir pH değerinde çözünmemektedir ve asit veya baz ile ekstrakte edilememektedir. Üçüncü bir sınıflandırma hümik maddelerin orijinlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Toprak ve karasal vejetasyondan kaynaklanan organik maddeler oldukça aromatik bileşiklerden (lignin içeren bileşikler gibi) oluşan bir karışımdır. Sudan kaynaklanan organik maddeler genellikle alifatik organik maddelerden oluşmaktadır. Su ortamındaki organik maddelerin büyüklüklerine göre sınıflandırılmasında ise çözünmüş organik maddeler (ÇOM) TOK'un % 80-90'ını oluşturmakta iken, partiküler fraksiyon TOK'un yaklaşık % 10-20'sini oluşturmaktadır. Gerçekte bu iki fraksiyon arasında kesin bir ayrım yoktur, çözünmüş ve partiküler fraksiyonların üstüste binmesiyle kolloidal fraksiyon oluşmaktadır (Kitiş, 2001).

NOM'in tek bir kimyasal yapıya sahip olmaması nedeniyle karakterize edilmesi de zorlaşmaktadır. Bu nedenle kimi zaman polarite gibi fiziksel özelliklerine bağlı olarak fraksiyonlanabilmektedir. Bu amaçla fonksiyonalize edilmiş polistiren-divinilbenzen yapıda reçineler kullanılmaktadır. Ayrıca iyonizasyon özelliği de kullanılabilmektedir. Su ortamındaki doğal organik maddelerin karakterize edilmesinde, ^{13}C magnetik nükleer rezonans, transmisyon elektron mikroskobu ve XAD reçineleri üzerinde adsorpsiyon ile fraksiyonlama gibi pek çok teknik uygulanabilmektedir (Chen, 2003).

ÇOK'un doğal sulardan izolasyonu genellikle üç basamakta gerçekleşmektedir: bunlar; konsantre etme, arıtım ve fraksiyonlamadır. ÇOM'in doğal sulardan izole edilmesinde uygulanan konsantre etme metotları, vakum evaporasyon, çökeltme,

çözücü ile ekstraksiyon, ultrafiltrasyon, dondurarak konsantre etme, XAD reçineleri ile adsorpsiyon, dietilaminoetil (DEAE) selüloz ile adsorpsiyon ve ters osmozdur (Thurman ve Malcolm, 1981; Serkiz ve Perdue, 1990; Crum ve ark., 1996; Cho ve ark., 2000; Ma ve ark., 2001; Kilduff ve ark., 2004). İçme sularındaki organik analizlerinde uygulanan çözücü ile ekstraksiyon metodu çözünmüş organik maddelerin yaklaşık % 10'luk bir kısmının izole edilebilmesini sağlayabilmektedir (Leenheer, 1981). Bunlar içerisinde iyonik olmayan sorplayıcı katılar ile (XAD reçineleri ve analogları) uygulanan kolon kromatografi tekniği, yüksek hacimlerdeki sulardan hümik maddeleri gidermek ve konsantre hale getirmek için sıklıkla kullanılan tek metottur (Thurman ve Malcolm, 1981; Leenheer, 1981; Peuravuori ve Pihlaja, 1998).

2.2.1. Reçine Adsorpsiyon Kromatografi (RAC) ile Fraksiyonlama

İlk izolasyon ve fraksiyonlama metodu Sirotkina tarafından 1974 yılında farklı nehir sularından organik maddelerin giderilmesi için geliştirilmiştir. Bu metotta dondurarak konsantre hale getirme, iyon değiştirme selülozlarında adsorpsiyon ve Sephadex jel filtrasyon uygulanmıştır. Leenheer (1976) tarafından geliştirilen ve (1979) ve (1981) yıllarında modifiye edilen metot ise organik maddelerin iyonik olmayan reçineler ve iyon değiştirme reçineleri üzerinde adsorplanması esasına dayanmakta ve hidrofobik bazik, asidik ve nötral fraksiyonlar ve hidrofilik bazik, asidik ve nötral fraksiyonlar olmak üzere altı fraksiyona ayrılabilmesini sağlamaktadır. ÇOM'in iyonik olmayan makroporoz bir reçine üzerinde özellikle akrilik-ester XAD-8 reçinesinde adsorplanması, ÇOM'in sadece izolasyonunu sağlamamakta, aynı zamanda hümik maddelerin fraksiyonlanmasını da sağlamaktadır. XAD adsorpsiyon prosedürü genellikle % 40-60'lık bir verim ile uygulanmaktadır (Maurice, 2002). ÇOM'in humik kısmının fraksiyonlanmasında XAD-4 ve XAD-8 reçinelerini kullanarak sorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin uygulanması en yaygın olarak kullanılan metottur. Daha büyük ve daha hidrofobik fraksiyonlar XAD-8 reçineleri üzerinde, bu reçinelerin büyük por çapları ve daha küçük yüzey alanları gibi özellikleri nedeniyle kolaylıkla adsorplanabilmektedir.

XAD-4 reçineleri ise daha küçük por çapları ve daha büyük yüzey alanları ile hidrofilik ve daha küçük molekül ağırlıklı fraksiyonların tutulmasında etkindir (Gang ve ark., 2003a).

Farklı sentetik reçineler ile gerçekleştirilen RAC metodu, ÇOM bileşenlerinin farklı reçinelerde tutulma ve geri yıkanarak ayrılma özelliklerine bağlı olarak konsantre hale getirme ve izolasyonunu sağlayan bir kromatografik ayırma metodudur. Sulardaki ÇOM'in reçine ile fraksiyonlanması tekniği, farklı reçineler üzerinde kalan ÇOM'in ve bunu takibeden farklı eluantlarla gerçekleştirilen yıkanarak ayrılma işlemleri, ÇOM'i fizikokimyasal olarak daha analog alt gruplara ve yapısal olarak da daha spesifik fraksiyonlara ayrılmasını sağlamaktadır (Marhaba, 2003). ÇOM'in reçineler üzerindeki adsorpsiyonu, ÇOM içerisinde bulunan organiklerin doğası ve yüklü fonksiyonel grupların mevcudiyetine bağlıdır (Afcharian, 1997). Bu metotta hümik maddelerin sınıflandırılması, önceden ayarlanmış asidik bir çözeltide iyonik olmayan reçine üzerinde adsorplanma özelliklerine bağlı olarak gerçekleşmektedir. XAD izolasyon tekniği kuvvetli asidik şartlarda gerçekleştirilmesi nedeniyle, kontrol edilemeyen fraksiyonlanmalar veya reaksiyonların gerçekleşmesi riskini taşımaktadır. Sucul hümik maddelerin zayıf asidik özellikler gösterdiği bilinmektedir ve bu özellik de tüm hümik çözünenlerin aynı anda sudan anyon değiştirme reçineleri üzerine adsorplanmasını sağlayabilmektedir. Bu amaçla en yaygınlıkla kullanılan madde ise DEAE selülozdur (Peuravuori, 1997).

XAD tekniğinin temel mekanizması tam olarak bilinmese de, çözünen maddenin moleküler çapına ve reçinenin özelliklerine bağlıdır. Asiditenin organik asitlerin ve bazların iyonizasyon ve çözünürlüğü üzerindeki etkisi iyonik olmayan reçine üzerinde tutulmayı sağlamaktadır (Peuravuori ve Pihlaja, 1997).

ÇOK'un sucul sistemlerden izolasyon ve karakterizasyonunda uygulanan adsorpsiyon metotları ÇOK'un % 100'ünü izole etmemektedir ve XAD-8 reçineleri ile adsorpsiyon işleminde izolasyon ve yıkanarak ayrılma işlemlerinde ekstrem pH değerlerinin uygulanması, ÇOK'un yapısı ve reaktivitesinde değişikliklere neden olmaktadır. Bununla birlikte reçinelerin üretimi esnasında kullanılan organiklerin giderilmesi amacıyla ön işlemlerde ve anyon ve katyon reçinelerin şartlandırılmasında kuvvetli asit ve bazlar da kullanılmaktadır. Bu prosesler hem

zaman kaybına neden olmakta, hem de önemli miktarlarda tehlikeli atık oluşumuna neden olmaktadır (Crum, 1996). Düşük organik madde içeriğine sahip suların fraksiyolanması işleminde oluşacak problemleri gidermek amacıyla mevcut metotlarda modifikasyon çalışmaları da yapılmıştır (Leenheer ve ark., 2000).

RAC ile ÇOM hidrofobik asitler (genellikle hümik ve fülvik asitler), hidrofobik nötral fraksiyon, hidrofobik bazik fraksiyon, hidrofilik asidik fraksiyon, hidrofilik bazik fraksiyon ve hidrofilik nötral fraksiyon olmak üzere farklı fraksiyonlara ayrılmaktadır. Hidrofobik asidik fraksiyon da hümik ve fülvik asitlere fraksiyonlanmaktadır. Tablo 2.2'de reçine adsorpsiyon kromatografi (RAC) izolasyon metodu ile elde edilen farklı ÇOM fraksiyonlarının kimyasal kompozisyonu verilmektedir. Tablo 2.2 NOM'i hidrofobik ve hidrofilik fraksiyonlar olmak üzere iki ana kategoriye ayırmaktadır. Hidrofobik fraksiyonların önemli bir bileşeni olan hümik maddeler pek çok doğal sudaki ÇOK'un yaklaşık % 50'lik kısmını oluşturmaktadır (Bezbarua, 1997).

RAC tekniği ÇOM'in fraksiyonlanmasında uzun bir süredir kullanılıyor olmasına rağmen, bu tekniğin dezavantajları aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

- Adsorban maddedeki organik maddeler örneğe geçebilmektedir.
- Hümik olmayan bazı maddeler de XAD-8 reçinesi üzerinde adsorplanabilmektedir.
- XAD reçineleri daha büyük çaplı hümik asitlerin (MW>30,000 gibi) reçinede konsantre edilememesi gibi özellikler gösterebilmektedir.
- XAD reçineleri polifenolik maddelere karşı seçici olabilmektedir.
- Bazı hümik maddeler düşük pH değerlerinde geri dönüştürülemez agregatlar oluşturabilmektedir.
- Daha büyük moleküller küçük porları kapatarak geri yıkanarak ayrılmaya engel teşkil edebilmektedir.
- ÇOM ve reçinenin aromatik grupları arasında geri döndürülemez hidrofobik ve π- π etkileşimleri oluşabilmektedir.
- İzolasyon prosedüründe uygulanan sert kimyasal şartlar (kuvvetli asit ve bazlarla ekstrem pH değerlerinin oluşturulması gibi) orijinal kaynaktaki ÇOM yapı ve reaktivitesinin kimyasal olarak bozulmasına neden olabilmektedir.

- Proseslerde ÇOK geri kazanımı genellikle % 58-95 aralığında değişmektedir ve bu durum ÇOM'in bir kısmının reçineden geri alınamadığı anlamına gelmektedir (Kitiş, 2001).

Tablo 2.2 Doğal organik maddelerin bileşenleri (Bezbarua, 1997; Swietlik ve ark., 2004)

NOM Fraksiyonları	**Kimyasal Kompozisyon**	**Kaynaklar**
Hidrofobik asidik fraksiyon • Kuvvetli	Fülvik ve hümik asitler gibi hümik maddeler, yüksek molekül ağırlıklı alkil monokarboksilik asitler (>C_9) ve dikarboksilik asitler (>C_{12}) ve aromatik asitler	Leenheer (1981); Marhaba ve ark. (2000b); Barber ve ark. (2001); Aiken ve ark. (1992)
• Zayıf	Tanninler, orta molekül ağırlıklı alkil monokarboksilik asitler (C_5-C_8) ve dikarboksilik asitler (C_8-C_{11}), fenoller	
Hidrofobik nötral fraksiyon	Laktonlar, pirol, hidrokarbonlar, yüksek molekül ağırlıklı metil ketonlar (>C_6), çoğu eterler, furanlar, yüksek molekül ağırlıklı alkil alkoller ve aldehitler (>C_5)	Leenheer (1981); Marhaba ve ark. (2000b); Barber ve ark. (2001)
Hidrofobik bazik fraksiyon	Aromatik aminler, alkil pridinler, amfoterik proteinli maddeler, yüksek molekül ağırlıklı alkil aminler (>C_{12})	Leenheer (1981); Marhaba ve ark. (2000b); Barber ve ark. (2001)
Hidrofilik asidik fraksiyon	Şeker asitleri, düşük molekül ağırlıklı monokarboksilik asitler (C_1-C_4) ve dikarboksilik asitler (C_2-C_7), hidroksi asitler, sülfonik asitler	Aiken ve ark. (1992); Leenheer (1981); Marhaba ve ark. (2000b); Barber ve ark. (2001)
Hidrofilik nötral fraksiyon	Polisakkaritler, poliketonlar, amidler, düşük molekül ağırlıklı alkil alkoller (C_1-C_4), aldehitler ve ketonlar	Leenheer (1981); Marhaba ve ark. (2000b); Barber ve ark. (2001)
Hidrofilik bazik fraksiyon	Aminoasitler, purinler, pridin, primidinler, hidroksi pridinler, düşük molekül ağırlıklı alkil aminler (C_1-C_{11})	Leenheer (1981); Marhaba ve ark. (2000b); Barber ve ark. (2001)

2.2.2. Ters Osmoz (RO) ile İzolasyon

RO yüzeysel sulardan ÇOK'un izolasyonunda sistematik olarak ilk kez Serkiz ve Perdue (1990) tarafından uygulanmıştır. RO ile ÇOK izolasyonunda yüksek geri kazanım değerleri, herhangi bir kimyasal madde kullanılmaksızın ve pH ayarlaması yapılmadan sağlanabilmektedir. RO ünitesinin hazırlanma süresi oldukça kısadır ve bu nedenle zaman alıcı bir ayırma işlemi değildir. Aynı zamanda yüksek miktarlarda ÇOK kolaylıkla ve ucuz bir şekilde izole edilebilmektedir. Ancak sistemin en büyük dezavantajı inorganik çözünenlerin de sistemde konsantre hale getirilmesi ve iyonik şiddetteki bu artışın ÇOK'un kimyasal yapısı üzerinde etkili olma riskini oluşturmasıdır (Crum, 1996).

Yüzeysel ve yeraltı sularında ters osmoz sistemleri % 80-90'lara varan verimlerde çalıştırılmaktadır. RO ve XAD metotları temel olarak birbirlerinden farklı izolasyon metotlarıdır ve XAD metodu farklı ÇOM fraksiyonlarını izole etmek için tasarlanmış iken, RO metodunda ÇOM'in tamamının izolasyonu hedeflenmektedir (Maurice, 2002).

RO ile ÇOM izolasyonu metodunun uygulanmasında en önemli avantajlar:

- Ekstrem pH değerleri veya izolasyon boyunca kimyasal çözücülerle temas halinde olması gibi sert kimyasal şartlar bu yöntemde mevcut değildir.
- Minimal fraksiyonlamalarla oldukça yüksek ÇOM geri kazanımları (ÇOK olarak yaklaşık % 85-100) elde edilmektedir.
- Yüksek miktarlarda numune konsantre edilebilmektedir.
- Büyük hacimlerde sular kısa bir zamanda işlenebilmektedir.

Ancak sistemin diğer izolasyon ve fraksiyonlama tekniklerine göre bir takım dezavantajları da bulunmaktadır:

- ÇOM ile birlikte inorganik iyonlar da konsantre edilebilmekte ve bu nedenle ÇOM'in karakterizasyon ve reaktivite çalışmalarından önce bu iyonların giderilmesine ihtiyaç duyulabilmektedir.
- ÇOM bileşenlerinin bir kısmı, membran üzerinde sorpsiyon, permeat ile sızması ve konsantrat ile birlikte çökelmesi gibi nedenlerden dolayı kaybedilebilmektedir.

- Diğer izolasyon teknikleri ile kıyaslandığında membran sistemleri daha yüksek maliyet gerektirmektedir (Kitiş, 2001).

ÇOM'in moleküler ağırlık dağılımı, hidrofobisitesi ve fonksiyonel grupları gibi karakteristikleri, RO'dan elde edilecek permeat kalitesinin yanısıra sistemin performansını da etkilemektedir. Büyük, dal yapılı, polifonksiyonel moleküller genellikle farklı membran türleri üzerinde kolaylıkla tutulabilmektedir. Düşük molekül ağırlıklı, non-elektrolit ve apolar moleküller hidrojen bağlama özelliğine sahiptir ve RO membranlarında kolaylıkla tutulamamaktadır (Hu, 2003).

2.2.3. Hümik Maddelerin Genel Özellikleri

NOM'in hidrofobik fraksiyonları genellikle doğal oluşan, biyojenik ve hidrofobik organik maddeler olarak tanımlanan hümik maddelerden meydana gelmektedir (Li, 1998). Sucul hümik maddeler sulardaki doğal organik maddelerin içerisinde en yüksek miktarda bulunan fraksiyondur ve toprak humusu, karasal ve sucul bitkiler ile planktonlar tarafından türetilen renkli, polar ve hidrofobik organik asitlerdir (Marhaba ve Van, 2000a). Doğal sulardaki hümik maddeler oldukça farklı şekil ve büyüklükte moleküllerin kompleks bir karışımı olarak heterojen bir kompozisyona sahiptir. Bu nedenle tek bir yapısal formül ile ifade etmek mümkün değildir (Chen, 2003). Bu durum da doğal sulardaki hümik maddelerin, yapısal olarak ve klor ile verdikleri reaksiyonlar açısından ticari hümik maddelerden farklılık göstermesine neden olmaktadır (Kim ve ark., 2006).

Sucul hümik maddeler genellikle sulardaki ÇOK'un üçte biri ya da yarısını oluşturmaktadırlar. Hümik maddelere ilginin artmasındaki temel nedenlerden birincisi hümik maddelerin su arıtımında metil gruplarla birleşerek klorlu metanları oluşturmasıdır. İkinci neden ise su ortamlarında pestisitler ve hidrokarbonlarla kompleks oluşturma ve çözündürmesidir (Thurman ve Malcolm, 1981).

Hümik olmayan fraksiyonlar olarak tanımlanan hidrofilik fraksiyonlar ise genellikle kısa zincirli alifatik karboksilik asitler, polisakkaritler, proteinler, peptitler, amino asitler, alkoller ve karbonhidratlar gibi biyolojik olarak parçalanabilen organik

maddelerden meydana gelmektedir. Genellikle hidrofilik fraksiyonlar hümik fraksiyonlara göre daha düşük miktarlarda DBP'leri oluşturmaya eğilimli olduğu için, bu fraksiyonlarla ilgili olarak yapılan çalışma sayısı da sınırlıdır (Li, 1998).

Hümik maddeler genel olarak asidik çözeltilerdeki çözünürlüklerine bağlı olarak hümik asitler, fülvik asitler ve hüminler olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Hümik asitler hümik maddelerin asidik şartlar altında (pH<2) su içerisinde çözünemeyen, fakat daha yüksek pH değerlerinde suda çözünebilen forma gelen fraksiyonunu ifade etmektedir. Bu fraksiyon hümik maddelerin kolay ekstrakte edilebilen kısmını oluşturmaktadır ve renkleri koyu kahverengi ve siyah aralığında değişmektedir. Fülvik asitler, hümik maddelerin tüm pH şartları altında suda çözünebilen formdaki fraksiyonudur. Bu fraksiyon hümik asitlerin asidifikasyon işlemiyle giderimi sonrasında çözeltide kalan kısmıdır. Renkleri açık sarı ve sarı-kahverengi aralığında değişmektedir. Hüminler ise hümik maddelerin tüm pH değerlerinde suda çözünemeyen formda bulunan fraksiyonudur ve renkleri de siyahtır. Hümik maddelerin genel bazı fiziksel ve kimyasal karakteristikleri Tablo 2.3'de verilmektedir (Yuan, 2001).

Tablo 2.3 Hümik maddelerin genel bazı fiziksel ve kimyasal karakteristikleri (Yuan, 2001)

Fülvik Asit		**Hümik Asit**		**Hümin**
Açık Sarı	Sarı Kahverengi	Koyu Kahverengi	Gri Siyah	Siyah
Düşük	Polimerizasyon derecesi			Yüksek
2000	Moleküler ağırlıkta artma			300,000 ve üstü
% 45	Karbon içeriğinde artma			% 62
% 48	Oksijen içeriğinde azalma			% 30
1.400	Exchange asiditede azalma			500
Yüksek	Çözünürlük derecesi			Düşük

Tipik olarak fülvik asitler yüzeysel sulardaki NOM'in hidrofobik fraksiyonunun temel bileşenleri durumundadır ve hidrofobik fraksiyonun yaklaşık % 90'lık kısmını ve buna bağlı olarak da sudaki ÇOK'un yaklaşık % 45'ini oluşturmaktadır. Hümik maddelere bağlı olan fonksiyonel gruplar genellikle

karboksilik asitler, fenoller, aminler, alkoller ve tiollerdir. Karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplar bunlar içerisinde en dominant olan kısımdır ve genellikle NOM'in adsorban ve oksidanlar ile reaksiyona giren en önemli kısımları olarak bilinmektedir (Li, 1998).

Hümik asitler aromatik ve alifatik bileşenlerin her ikisini birden bünyesinde bulunduran heterojen bileşiklerdir. Sahip oldukları üç temel fonksiyonel grup karboksilik asitler (COOH), fenolik alkoller (OH) ve metoksi karbonillerdir (C=O). Fülvik asitler de benzer yapıya sahiptir, ancak daha fazla alifatik ve daha az aromatik içeriğe sahiptir. Hümik asitlerin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri bu farklı fonksiyonel grupların relatif sayılarına bağlı olarak belirlenmektedir. Hümik asitler çözelti içerisinde karboksilik asit ve fenolik gruplarının mevcudiyetinden dolayı zayıf asit özelliği göstermektedir. Hümik ve fülvik asit molekülleri yüksek konsantrasyonlarda (>1 g/L), düşük pH (<4.0) veya yüksek tuz konsantrasyonlarının (NaCl>0.05 M) bulunması halinde rijit küresel kolloid özelliği göstermektedir. Hümik maddeler iyon değiştirme ve kompleksleşme reaksiyonları vermeye eğilimlidir. Bu da ağır metal iyonları ve organik mikrokirleticileri de içine alan sudaki pek çok bileşen ile birleşmesine neden olmaktadır. Özellikle bu kompleksleşme reaksiyonları metal iyonlarının taşınımı ve sucul organizmalar üzerinde toksik etki oluşturmasında etkili olmaktadır. Hümik maddeler ve klorlu hidrokarbonlar (pestisitler) gibi atık organik bileşiklerin arasındaki reaksiyonlar, bu toksik bileşiklerin doğal sularda çözünürlüğü üzerinde etkili olabilmektedir (Yuan, 2001).

Hümik maddeler trihalometanlar gibi klorlu dezenfeksiyon yan ürünleri için önemli öncü bileşenlerdir ve suda çözünmemiş formdaki organik ve inorganik pek çok kirletici hümik maddeler tarafından sorplanarak suda taşınmaya eğilimlidir. Hümik maddelerin elementer kompozisyonu izolasyon türü ile değişmekle birlikte yaklaşık % 50 karbon, % 5 hidrojen, % 40 oksijen, % 1-2 azot ve % 1'den daha az sülfür ve fosfordan oluşmaktadır (Otto, 1996). Hümik maddeler mikrobiyolojik ve kimyasal bozulmaya karşı oldukça dayanıklıdır ve yüzeysel sularda bulunan hümik maddelerin kompozisyonu yeraltı sularında bulunanlardan daha farklıdır. Yüzeysel sulardaki hümik maddeler genellikle ortalama % 52 karbon ve % 42 oranında oksijen içermekte iken, yeraltısularındakiler % 60'dan fazla karbon ve % 30'dan daha düşük

miktarlarda oksijen içermektedir. Sucul hümik maddeler fazla sayıda karboksil grupları ve bunun yanı sıra fenolik gruplar, alkol grupları, metoksil grupları, ketonlar ve aldehitler içermesi nedeniyle daha çok aromatik yapı özellikleri göstermektedir (Chen, 2003). Ancak yapılan son çalışmalar önemli miktarlarda alifatik yapıya sahip maddelerin de mevcut olabileceğini göstermektedir (Kitiş, 2001). Bazı çalışmalarda aromatik karbon içeriğinin karboksilik karbon içeriğiyle iyi bir korelasyona sahip olduğu bulunmuştur, ancak farklı kompozisyona sahip sularda bu durumun değişebileceği belirtilmiştir (Harrington ve ark., 1996).

Sucul hümik maddelerin elementer kompozisyonu pek çok çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmalara göre karbon, hidrojen ve oksijenin yanısıra azot, sülfür, fosfor ve halojenlerin de önemli miktarlarda bulunduğu bilinmektedir. Sucul hümik asitlerin karbon içeriği % 52-62 aralığında ve oksijen içeriği de % 23-40 aralığında değişmektedir. Sucul fülvik asitler için ise karbon içeriği % 52-63 aralığında ve oksijen içeriği % 29-39 aralığındadır. Genellikle sucul hümik maddeler her 1.5-3.5 karbon atomu başına tek bir oksijen atomuna sahiptir. Sucul NOM ekstraktlarının yapısal kompozisyonunun belirlenmesinde Karbon-13 nükleer magnetik rezonans (^{13}C NMR) spektroskopi sıklıkla uygulanan bir metottur. Bu teknik numunedeki aromatik karbon yüzdesinin belirlenmesinde kullanılır. Sucul fülvik asitler için aromatik karbon içeriği, karbon içeriğinin % 10-40'ı kadar ve sucul hümik asitler için de bu değer % 30-50'si kadardır. Sucul hümik maddelerin karboksilik ve fenolik içerikleri aynı zamanda titrasyon metodu ile de ölçülebilmektedir. Karboksilik asidite hümik asitler için 3-9 μeq/mg C ve sucul fülvik asitler için de 6-14 μeq/mg C aralığında değişmektedir. Fenolik asidite değeri ise sucul hümik asitler için 1.5-5 μeq/mg C ve sucul fülvik asitler için de 1-4 μeq/mg C aralığında değişmektedir. Karboksilik ve fenolik fonksiyonel gruplara bağlı olan karbon fraksiyonları bu sonuçlardan da hesaplanabilmektedir ve titrasyon sonuçlarına bağlı olarak karboksilik asit gruplarının sucul hümik asit karbonunun % 4-11'ini oluşturduğu, sucul fülvik asit karbonunun da % 7-17'sini oluşturduğu söylenebilir. Aynı şekilde fenolik gruplar sucul hümik asit karbonunun % 2-6'sını ve sucul fülvik asit karbonunun % 1-5'ini oluşturmaktadır.

2.2.4. Molekül Ağırlık Dağılımı

Moleküler ağırlık, hümik maddeler gibi kompleks organik bileşiklerin karakterize edilmesinde önemli olmaktadır. ÇOK'un moleküler ağırlık karakterizasyonunun yapılması potansiyel arıtım stratejilerinin belirlenmesinde faydalı olacaktır. Düşük molekül ağırlıklı ve hümik olmayan maddelerin koagülasyon ve adsorpsiyon ile giderilmesi oldukça zordur. Özellikle konvansiyonel arıtım proseslerinin 500 daltondan daha düşük molekül ağırlığına sahip olan ÇOK fraksiyonlarının gideriminde etkili olmadığı bilinmektedir. Daha büyük molekül ağırlıklı maddelerin gideriminde kimyasal koagülasyon daha etkili olmaktadır ve orta molekül ağırlıklı (1000-5000 dalton) maddelerin giderimi de aktif karbon ile sağlanabilmektedir. Moleküler ağırlıkların belirlenmesinde jel filtrasyon ve UF kullanılan temel iki metottur. Bu iki metot da hümik maddeleri moleküler ağırlıklarından daha çok moleküler büyüklüklerine göre ayırmaktadır ve bu sonuçlar genellikle görünen moleküler ağırlık (AMW) dağılımı olarak tanımlanmaktadır (Chen, 2003).

Yüksek molekül ağırlıklı NOM bileşiklerinin giderimi 500 daltondan daha küçük moleküler çaplı NOM bileşiklerinin gideriminden daha kolay olmaktadır. Hümik ve fülvik asitlerdeki fonksiyonel grupların karakteristiği hümik maddelerin çözünürlüğünü etkilemekte ve bu da NOM'in farklı su arıtma proseslerindeki arıtım verimliliğini etkilemektedir. Oldukça yüksek karboksilik asiditeye sahip hümik maddelerin bulunduğu sular daha yüksek yük yoğunluğuna sahiptir ve genellikle konvansiyonel arıtım prosesleri ile giderimi de zorlaşmaktadır. Mesela fülvik asitler daha yüksek karboksilik ve fenolik asiditeye sahip olması nedeniyle hümik asitlere göre yük nötralizasyonunun sağlandığı koagülasyon ile giderimi daha da zorlaşmaktadır. Sonuçta ÇOK'un adsorpsiyon veya koagülasyon ile giderimi daha kolay olmaktadır. Granüler aktif karbon (GAC) ise hümik ve daha yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin gideriminde daha etkilidir ve aynı zamanda hümik olmayan ve daha düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin gideriminde de daha düşük verimlerde de olsa etkilidir (Chen, 2003). Yüksek molekül ağırlıklı (5,000-10,000 Da) hümik asitlerin kimyasal koagülasyon ile giderimi kolaydır. Düşük

molekül ağırlıklı türlerin ise adosrpsiyonla giderimi yaygın olarak uygulanmaktadır (Matilaninen, 2002).

Hümik maddelerin molekül ağırlığı, makromoleküllerin küçük moleküllerden daha farklı reaktivite ve taşınım özellikleri göstermesi nedeniyle, bu maddelerin çevresel etkilerinin belirlenmesinde önemli olmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı bileşikler daha küçüktür ve makromoleküllerin giremediği nanoporlar içerisine girme kabiliyetine sahiptirler. Ayrıca daha küçük moleküller daha hızlı adsorpsiyon kinetiklerini sağlayan daha yüksek difüzyon sabitlerine sahiptir. Benzer yapıdaki moleküller içerisinde, daha küçük moleküller suda daha kolaylıkla çözünebilmekte, biyolojik olarak daha kolaylıkla parçalanabilmekte ve su akışıyla birlikte daha kolaylıkla taşınabilmektedir. Daha büyük molekül ağırlığına sahip olan moleküller ise, suda daha az çözünebilmektedir ve adsorpsiyon için daha büyük serbest enerjiye sahiptir. Büyük moleküller daha geniş bir elektrostatik alan oluşturmaktadır ve küçük moleküllere göre daha kolaylıkla metal bağlayan bölgeler oluşturmasını sağlamaktadır (Cabaniss, 2000).

Hümik maddeler çoğunlukla negatif bir yüke sahip olan büyük organik moleküllerdir ve bu özellikleri hümik maddelere koagülasyon ve eşzamanlı bir flok ayırma işlemi ile giderimlerini sağlayabilecek kolloidal karakteristikler vermektedir. Bu negatif yük karakteristiği aynı zamanda hümik maddelerin sudan iyon değiştirme prosesi ile ayrılmasında da etkili olmaktadır. Büyük çaplı olmaları nedeniyle hümik moleküllerin moleküler çapta sudan ayrılmalarında membran filtreler de etkilidir. Hümik maddelerin kuvvetli bir oksidan ile reaksiyonu sonucu, uzun organik moleküller daha küçük ve biyolojik olarak parçalanabilen bileşenlerine ayrılabilmekte ve biyofiltrasyon ile giderimi mümkün olabilmektedir (Odegaard, 1999).

NOM fraksiyonlarının moleküler çap ve ağırlıklarının tayininde de farklı metotlar uygulanabilmektedir. Buhar basınç osmometrisi, low-angle X-ray scattering, ultrafiltrasyon ve jel filtrasyon metotları yaygınlıkla kullanılan metotlardır. Ultrafiltrasyon ve jel filtrasyon izole edilmiş veya izole edilmemiş sucul NOM fraksiyonlarının molekül ağırlıklarının tayin edilmesinde kullanılmaktadır (Assemi, 2004). Bu metoda göre ortalama molekül ağırlığı değerleri sucul fülvik asitler için 5,000-50,000 dalton, sucul hümik asitler için 5,000-100,000 dalton ve

izole edilmemiş sucul NOM için 800-15,000 dalton aralıklarında elde edilmektedir (Harrington, 1997). EPA (2001) tarafından tipik olarak çözünebilir NOM'in moleküler kütlesi 300-300,000 atomik kütle birimi (dalton, Da) aralığında değişmektedir ve bu sınıf içerisinde aromatik halkalar, alkil zincirleri, karboksilatlar, fenoller ve diğer alkoller önemli bir kısmı oluşturmaktadır. Farklı bir kaynağa göre (Chen, 2003) sucul hümik asitlerin ortalama molekül ağırlığı genellikle 2000-3000 dalton arasında değişmekte iken, sucul fülvik asitler için bu değer 800-1000 dalton aralığındadır. Hümik maddeler için ise genel olarak bu aralık yüzeysel sularda 100-2000 dalton aralığında değişmektedir. Yine farklı bir kaynağa göre (Otto, 1996) sucul hümik maddeler 500-5000 dalton aralığında moleküler ağırlığa sahiptir. Fülvik asitler 500-2000 dalton aralığında daha küçük moleküler ağırlığa sahip bir fraksiyondur ve hümik asitler çoğunlukla 1000-5000 dalton aralık değerlerindedir ve doğada kısmen kolloidal formda bulunmaktadır.

2.3. Dezenfeksiyon

Dezenfektanların su arıtımında kullanımının en önemli sebebi, su ile bulaşan hastalıklara engel olunması ve su kaynaklarındaki patojen organizmaların inaktive edilmesidir. Klorun su arıtımında sürekli bir proses halinde kullanımı ilk olarak Belçika'nın bir kasabasında 1900'lü yıllarda başlamıştır. ABD'de su arıtma tesislerinde filtrasyon ve dezenfeksiyonun uygulanması tifo ve kolera gibi su ile bulaşan hastalıkların azalmasını sağlamıştır. Ancak Rook (1974) ve Bellar ve Lichtenberg (1974)'in yaptığı çalışmalar sonucu içme sularının klorlanmasının bir sonucu olarak THM oluştuğu belirlenmiştir. Klorun sudaki organik maddelerle reaksiyonlarından kaynaklanan DBP'lerin bir sonucu olarak da klora alternatif dezenfektanların kullanımı gündeme gelmiştir.

Dezenfeksiyon işleminde uygun dezenfektan maddenin seçiminde bazı noktalar önem arz etmektedir.

- Dezenfeksiyon işleminde THM'ler, okside olmuş organikler ve halojenli organikler meydana gelmektedir. Özellikle kuvvetli bir oksidanın kullanılması halinde yüksek konsantrasyonlarda okside olmuş organikler meydana gelmekte iken,

klor ve ozon kullanılması halinde bromür iyonu da mevcut ise halojenli organikler oluşmaktadır. DBP'lerin oluşumu sudaki öncü bileşenlerin tür ve miktarı ile ilişkilidir (Schmidt ve ark., 1999).

- Klor dioksit ve ozon kullanımı halinde oluşan klorat iyonu, klorit iyonu ve bromat iyonu gibi inorganik yan ürünler meydana gelecektir
- Bazı dezenfektanlar için maksimum kalıntı dezenfektan düzeyi (MRDL) istenmektedir. Bu da dağıtım sisteminde belirli miktarda bir kalıntı dezenfektan madde bulunması ile ilişkilidir.
- Kireçle sertlik giderme işleminde artan pH değerleri klor, kloramin ve UV üzerinde etkili olmaktadır.
- UV ve ozon ile dezenfeksiyonda bulanıklılığın etkisi göz önüne alınmalıdır. Ozon koagülasyon ve çökeltme işlemine etkili olabilmekte, bu nedenle ozonlama prosesi bulanıklılık etkisini minimize etmek için çökeltmeden sonra fakat filtrasyondan önce uygulanmalıdır.
- İstenilen inaktivasyon ihtiyaçları 2-log inaktivasyondan daha az veya daha fazla olmak üzere iki kısma ayrılmalıdır. Bu farklılık en uygun dozda yüksek inaktivasyonun sağlandığı durumu belirleyebilmek için yapılmalıdır. Örneğin klor ile 3-log *Giardia* sist inaktivasyonu için ihtiyaç duyulan CT değerleri (CT değerleri dezenfektanın etkinliğini ifade etmek için kullanılmaktadır ve bu ifade dezenfektanın kalıntı konsantrasyonu ve temas süresi olarak dezenfeksiyon derecesini göstermektedir) 100-300 mg-dak/L olacak şekilde yüksek klor dozu ve/veya uzun temas süresi ile sağlanabilecektir. Ancak 4-log inaktivasyon için CT değerleri pek çok sıcaklık için 15-60 mg-dak/L aralığında değerlerdedir.
- Son dezenfeksiyon işleminde kullanılan dezenfektan maddenin dağıtım sisteminde belirli miktarlarda kalıntı bırakması gereklidir. Sadece klor, klor dioksit ve monokloramin dağıtım sisteminde kalıntı dezenfektan madde kalmasını sağlamaktadır. Klor dioksitin ise bu etkisi küçük dağıtım sistemleri ile sınırlıdır, çünkü uygulanabilecek toplam klor dioksit dozu oluşacak klorat ve klorit iyonları nedeniyle sınırlı olacaktır. Kullanılan farklı türdeki dezenfektanlar için bu özellikler Tablo 2.4'de verilmektedir.

Su ile bulaşan hastalıklara neden olan patojenler içerisinde en önemli olan türler *E. Coli, Giardia lamblia, Cryptosporidium* ve *Legionella pneumophila*'dır.

Dezenfektan maddelerin birincil fonksiyonu patojenik organizmaların inaktivasyonu olmakla birlikte içme suyu arıtımında oksidan madde olarak diğer bazı fonksiyonları gerçekleştirmek için de kullanılmaktadır. Bunların başlıcaları;

- DBP oluşumunu minimize etmek,
- demir ve manganın oksidasyonu,
- dağıtım sisteminde yeniden büyümeyi engellemek ve biyolojik stabiliteyi devam ettirebilmek,
- kimyasal oksidasyonda oluşan tat ve kokuyu gidermek,
- koagülasyon ve filtrasyon verimini artırmak,
- sedimantasyon tankları ve filtrelerdeki alg büyümesini önlemek,
- renk giderimini sağlamaktır (EPA, 1999).

Su arıtımında önemli olan üç farklı tür patojen mikroorganizma bakteriler, virüsler ve protozoaların özellikleri ve dezenfektanlara karşı davranışları Tablo 2.5'de verilmektedir.

Tablo 2.6'da dezenfeksiyonda patojen inaktivasyonu ve DBP oluşumu çeşitli parametreler için birbiriyle kıyaslanmaktadır.

Klorun en yaygın olarak kullanımını sağlayan önemli özellikleri:

- Suda sıklıkla bulunan pek çok patojeni etkin bir şekilde inaktive etmesi,
- Suda kolaylıkla kontrol edilebilen ve ölçülebilen bir kalıntı bırakması,
- Ekonomik olması,
- Su arıtım uygulamalarında emniyetli bir kullanım alanına sahip olmasıdır.

Bunun yanı sıra dezavantajları:

- Sudaki doğal olarak meydana gelen pek çok organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girerek istenmeyen DBP'leri oluşturması,
- Klorun özellikle de gaz halinde kullanılması durumunda tehlikeli olması,
- Yüksek klor dozlarının tat ve koku problemlerine neden olmasıdır.

Tablo 2.4 Dezenfektan maddelerin özellikleri (EPA, 1999)

Şartlar	Klor	Ozon	Klor dioksit	Permanganat	Kloramin	Ozon/peroksit	Ultraviyole
TOK ile THM oluşumu	E	B	H	H	E	B	H
Okside olmuş organiklerin oluşumu	B	E	B	B	H	E	B
Halojenli organiklerin oluşumu	E	B	H	H	E	B	H
İnorganik yan ürünlerin oluşumu	H	B	E	H	H	B	H
BOM oluşumu	B	E	B	H	H	E	H
MRDL uygulanması	E	H	E	H	E	H	H
Kireçle sertlik gidermenin etkisi	E	H	H	H	E	H	E
Bulanıklığın etkisi	H	B	H	H	H	B	E
Giardia için < 2-log'un sağlanması	E	E	E	H	H	H	H
Giardia için > 2-log'un sağlanması	H	E	E	H	H	H	H
Crypto için < 2-log'un sağlanması	H	E	E	H	H	H	H
Crypto için > 2-log'un sağlanması	H	E	H	H	H	H	H
Virüsler için < 2-log'un sağlanması	E	E	E	H	H	H	E
Virüsler için > 2-log'un sağlanması	E	E	E	H	H	H	E
Son dezenfeksiyon	E	H	B	H	E	H	H
Operatör gerekliliği (1=düşük, 5=yüksek)	1	5	5	1	2	5	3
Büyük kaynaklara uygulanabilirliği	E	E	E	E	E	E	H
Küçük kaynaklara uygulanabilirliği	E	E	E	E	E	E	E

E = evet, H = hayır, B = bazen

Tablo 2.5 Su ile bulaşan hastalıklara neden olan patojenler (EPA, 1999)

Organizma	Büyüklük (µm)	Mobilite	Kaynakları	Dezenfeksiyona dayanıklılığı	Çökeltme, koagülasyon ve filtrasyonla giderimi
Bakteri	0.1-10	Kendiliğinden hareket edebilen ve edemeyen türleri vardır	İnsan ve hayvanlar, su ve kirletilmiş besinler	Tipik olarak spesifik bakteri sporları en yüksek dayanıma ve vejetatif bakteriler de en düşük dayanıma sahiptir.	İyi, 2-3-log giderim
Virüs	0.01-0.1	Kendiliğinden hareket edememektedir.	İnsan ve hayvanlar, su ve kirletilmiş besinler	Genellikle vejetatif bakterilerden daha dayanıklıdır.	Zayıf, 1-3-log giderim
Protozoa	1-20	Kendiliğinden hareket edebilen ve edemeyen türleri vardır	İnsan ve hayvanlar, atıksu, çürüyen vejetasyon ve su	Virüs ve vejetatif bakterilerden daha dayanıklıdır.	İyi, 2-3-log giderim

Tablo 2.6 Dezenfeksiyon etkinliği (EPA, 1999)

Dezenfeksiyon parametresi	Patojen inaktivasyonuna tipik etkisi	DBP oluşumuna tipik etkisi
Dezenfektanın türü	İnaktivasyon etkinliğine bağlıdır	Dezenfektanın reaktivitesine bağlıdır
Dezenfektanın gücü	Dezenfektanın gücü arttıkça, dezenfeksiyon prosesi hızlanacaktır	Dezenfektanın gücü arttıkça, DBP'lerin miktarı artacaktır
Dezenfektan dozu	Dezenfektan dozu arttıkça, dezenfeksiyon hızı artacaktır	Dezenfektan dozu arttıkça, DBP oluşum hızı artacaktır.
Organizma türü	Dezenfeksiyonun etkinliği patojen gruba göre değişecektir. Protozalar, bakteri ve virüslere göre daha dayanıklıdır.	Önemli değildir.
Temas süresi	Belirli düzeyde bir inaktivasyon için gerekli dezenfektan dozu azaldıkça temas süresi artacaktır	Belirli bir dezenfektan dozunda temas süresi arttıkça, DBP oluşumu da artacaktır
pH	Dezenfektanın formuna bağlı olarak pH dezenfektanın etkinliğini etkileyecektir	pH'ın etkisi DBP türü ile bağlantılıdır
Sıcaklık	Artan sıcaklık dezenfeksiyon hızını artıracaktır	Artan sıcaklık tipik olarak daha hızlı oksidasyon kinetiklerine neden olacak ve DBP oluşumunu artıracaktır
Bulanıklık	Bulanıklığa neden olan partiküller patojenik mikroorganizmaları çevreleyerek dezenfektana karşı koruyacaktır	Artan bulanıklık artan NOM ile ilişkilidir ve DBP öncü bileşenlerinin miktarını da artıracaktır
Çözünmüş organikler	Çözünmüş organikler dezenfeksiyona girişim yaparak, patojen organizmaların kullanacağı dezenfektan miktarını azaltacaklardır	Artan çözünmüş organikler DBP öncü bileşenlerinin miktarını da artıracaktır

2.4. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri

Doğal sulardaki organik maddeler içme suyu arıtımında kullanılan özellikle klor olmak üzere farklı oksidan ve dezenfektanlarla verdikleri reaksiyonlar açısından önemlidir. Bu maddelerin klorla verdikleri reaksiyonlar sonucu, pek çoğu laboratuvar hayvanlarında kansere neden olan THM, HAA ve diğer halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaktadır (Fawell, 2000). Buna ilaveten klorlanmış içme sularının tüketimi, üriner ve sindirim sisteminde kanser gibi rahatsızlıklar ve diğer bazı sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Lee ve ark., 2004; Fawell, 1999). Klor ham içme suyuna ilave edildiğinde, sudaki NOM'lerle reaksiyona girerek kloroform ($CHCl_3$), mono-, di- ve trikloroasetik asit (ClAA, Cl_2AA ve Cl_3AA) ve diğer klorlu DBP'leri oluşturmaktadır. Eğer su belirli miktarlarda bromür içeriyorsa, klor bromürü hipobromöz aside okside edecek ve hipobromöz asit de NOM ile klorlu DBP'lere benzer şekilde bromoform ($CHBr_3$), bromlu asetik asitler (BrAA, Br_2AA, Br_3AA) ve diğer bromlu DBP'leri oluşturmak üzere reaksiyona girecektir. Sonuçta NOM ve bromür içeren ham içme sularına klorun ilave edilmesi klorlu, bromlu ve bromo-kloro DBP'lerin oluşumu ile sonuçlanacaktır (Singer, 1999; Minear ve Amy, 1996).

$$HOCl + Br^- + NOM \Rightarrow CHCl_3 + CHBrCl_2 + CHBr_2Cl + CHBr_3 + ClAA + Cl_2AA + Cl_3AA + BrAA + Br_2AA + Br_3AA + BrClAA + BrCl_2AA + Br_2ClAA + \text{diğer kloro-, bromo- ve bromo-kloro türler}$$

THM bileşiklerinin oluşumu propanon ve klor arasındaki reaksiyon ile tanımlanabilir. Klorlu sularda propanon trikloropropanona kolaylıkla okside olmakta ve trikloropropanon özellikle yüksek pH değerlerinde hidroliz reaksiyonuyla kloroformu oluşturmaktadır. Suda bromun bulunması halinde, bromlu propanonlar da oluşabilmektedir. THM bileşikleri hidrolizle diğer pek çok trihalojenli DBP bileşiğine veya ara ürünlere hidrolize olabilmektedir. Bu trihalojenli DBP'ler trihaloasetonitrilleri, trihaloasetaldehitleri ve bromlu trihaloasetik asitleri içermektedir (Xie, 2004).

HAA bileşiklerinin oluşumu da propanon ve klor arasındaki reaksiyon ile tanımlanabilmektedir. Buna ilaveten trikloropropanon özellikle düşük pH değerlerinde tetra, penta ve hekzakloropropanona okside olabilmektedir. Bu kloropropanonlar da mono, di ve trikloroasetik asitleri oluşturmak üzere hidroliz reaksiyonlarına girmektedirler. Bunun yanı sıra trikloroasetik asit genelleştirilmiş bir organik madde CH_3-CO-R ve klor arasındaki reaksiyon ile de oluşabilmektedir. Bromun suda mevcut olması da bromlu türlerin oluşumuna neden olmaktadır (Heller-Gorssman ve ark.,1993; Xie, 2004).

Oluşan halojenli DBP'lerin dağılımı pek çok faktöre bağlıdır ve bunlar içerisinde en önemli olanları bromür konsantrasyonu, pH, sıcaklık, NOM'in karakteristikleri, miktarı, klor/brom oranı ve $SUVA_{254}$'tür (Amy, 1987; Symons ve ark., 1987; Stevens ve ark., 1989; Reckhow ve ark., 1990; Adin ve ark., 1991; Symons ve ark., 1996; Via ve Dietrich, 1996; Dojlido ve ark., 1999; Nokes ve ark., 1999; Singer, 1999; Upton ve ark., 1999; El-Shafy ve Grünwald, 2000; Chang ve ark., 2001b; Abdullah ve ark., 2003; Chang ve ark., 2006).

Bromürün DBP oluşumuna etkisi bromür konsantrasyonu arttıkça, daha önemlisi brom/klor oranının artmasıyla artmaktadır. TOK konsantrasyonu ve bromür düzeyi DBP oluşumunu etkiliyor iken, klor/brom oranı DBP türlerinin dağılımı üzerinde etkili olmaktadır (Krasner ve ark., 1996b). THM oluşumu artan pH değerleriyle artmakta, trihaloasetik asit oluşumu ile artan pH ile azalmaktadır ve dihaloasetik asit oluşumu diğerlerine oranla pH'a karşı hassas değildir (Singer, 1999; Kim ve ark., 2002). THM'lerin oluşumu artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır ve yılın daha sıcak aylarında DBP düzeylerinin daha yüksek olması da bununla bağlantılıdır. THM ve HAA'lerin oluşumu NOM konsantrasyonu ile birlikte artmaktadır. Klor tüketimi ve DBP oluşumu NOM içerisindeki aromatik karbon içeriği ile bağlantılıdır (Singer, 1999). DBP oluşumu pH, sıcaklık, reaksiyon süresi ve klor dozu gibi klorlama şartlarının yanı sıra, konsantrasyon, hidrofobisite, fonksiyonel grup içeriği gibi NOM karakteristikleri ile de bağlantılı olan oldukça kompleks ve lineer olmayan reaksiyonlardır (Li, 2002). Bu nedenle farklı bölgelerde aynı TOK oranına sahip suların klor içeriği ve THM oluşum düzeyleri farklı olmaktadır (Yoon ve ark., 2003). Oluşan THM bileşiklerinin düzeyinin HAA düzeyleri konusunda indikatör olabileceği görüşlerine karşın (McClellan ve ark., 1996), böyle bir bağlantının

olmadığı konusunda da çalışmalar mevcuttur (Malliarou ve ark., 2005). Yapılan çalışmalarda molekül ağırlık dağılımı 1000-10,000 arasında olan fraksiyonlar, hem klorlama hem de kloraminleme işleminde en yüksek DBP oluşum potansiyeline sahip fraksiyon olarak belirlenmiştir (Teng ve Veenstra, 1996).

Brom iyonunun klor dozuna oranı THM oluşumu ve klorla bromun yer değiştirme reaksiyonlarında etkili olacaktır. Bu oranın artması, oluşan THM türlerinin daha bromlu formlarda olmasına neden olmaktadır. Suyun pH'sı halojenli yan ürünlerin oluşumunda etkili olmaktadır. THM oluşumu artan pH değerleriyle birlikte artmaktadır. Trikloroasetik asit, dikloroaseto nitril ve trikloropropanon oluşumu artan pH ile birlikte azalmaktadır. TOX oluşumu ise artan pH ile birlikte azalmaktadır. pH'ın DBP'lerin oluşumu üzerindeki etkisi Tablo 2.7'de özetlenmiştir.

Halojenli (bromlu ve/veya klorlu) bileşikler laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre sağlık üzerinde oldukça büyük etkilere sahiptir. Toplam organik halojenler (TOX) tüm halojenli organik bileşiklerin toplam konsantrasyonunu ifade etmek için EPA tarafından geliştirilen bir ifadedir. Gerçek bir TOX konsantrasyonunun belirlenmesi ve dezenfeksiyon boyunca oluşan halojenli bileşiklerin miktar ve türlerinin net olarak bilinmesi mümkün değildir. TOX konsantrasyonu uygulamada TOX analizörü ile belirlenen ölçüm sonucudur (EPA, 2001).

Dezenfeksiyon işleminden sonra suda kalan bakiye dezenfektan ve dezenfektanın diğer maddelerle verdiği reaksiyonlar sonucu oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri Tablo 2.8'de özetlenmektedir. Tabloda listelenen DBP türleri sularda daha yaygın olarak oluşan, oluşumu hakkında daha çok çalışmaların yapıldığı ve genel türleri temsil eden DBP'lerdir (EPA, 2001).

Tablo 2.9'da sularda yaygınlıkla bulunan bazı DBP türlerinin oluşturdukları sağlık etkilerine ait bir sınıflandırma verilmektedir (EPA, 2001). Çoklu risk değerlendirmesinde sindirim, deri ve solunum yoluyla kanser riskinin belirlenmesi ve buna uygun olarak arıtım proseslerinin modifiye edilmesi önemli olmaktadır (Wang ve ark., 2007). Türkiye'de yapılan bir çalışmada da İstanbul'da 15 farklı noktadan alınan musluk suyu örnekleri THM bileşikleri açısından analiz edilmiş ve özellikle sindirim yoluyla bunu takip ederek de deri ve solunum yoluyla vücuda alınan

bileşikler nedeniyle insanlarda kanser riskinin mevcut olduğu belirlenmiştir (Uyak, 2006).

Tablo 2.7 DBP'lerin oluşumunda pH'nın etkisi (Stevens ve ark., 1989)

Yan Ürünler	Oluşum Şartları		
	pH 5'te Klorlama	**pH 7'de Klorlama**	**pH 9.4'te Klorlama**
Toplam trihalometanlar (TTHM)	Daha düşük oluşum		Daha yüksek oluşum
Trikloroasetik asit (TCAA)	pH 7'dekine benzer oluşum	pH 5'tekine benzer oluşum	Daha düşük oluşum
Dikloroasetik asit (DCAA)	pH 7 ve 9.4'tekine benzer	pH 5 ve 9.4'tekine benzer, ancak bir miktar daha fazla oluşum	pH 5 ve 7'dekine benzer
Monokloroasetik asit (MCAA)	<5 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<5 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<5 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez
Dibromoasetik asit (DBAA)	<1 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<1 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<1 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez
Kloral hidrat	pH 7'dekine benzer oluşum	pH 5'tekine benzer oluşum	4 sa içerisinde oluşmakta ve <5 µg/L ise bozunmaktadır
Kloropikrin	<1 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<1 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<1 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez
Dikloroasetonitril	Daha yüksek oluşum	4 sa içerisinde oluşmakta ve <5 µg/L ise bozunmaktadır	<2 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez
Bromokloroasetonitril	<2 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<2 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<2 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez
Dibromoasetonitril	<5 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<5 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	<5 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez
Trikloroasetonitril	Belirlenmemiştir.	Belirlenmemiştir.	Belirlenmemiştir.
1,1,1-Trikloropropanon	Daha yüksek oluşum	<2 µg/L konsantrasyonlarında eğilim farkedilemez	Belirlenmemiştir.

Klorlanmış içme suyu kaynaklarında oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri içerisinde THM'ler ve HAA'ler organik maddelerle reaksiyon sonucu oluşan en yaygın iki türdür. THM'ler üç halojen atomuna sahip olan bileşiklerin oluşturduğu

bir gruptur. İçme sularında genellikle klorlu ve bromlu türleri sıklıkla bulunmaktadır. Florlu ve iyotlu türleri ise doğal yollarla meydana gelmemektedir ve özellikle dezenfeksiyon işlemi boyunca oluşmamaktadır. THM türleri dezenfektandaki halojenlerin karbon atomlarıyla birleşmesi sonucu oluşmaktadır. Küçük hidrokarbon zincirleri NOM moleküllerinden ayrılmakta ve THM'ler oluşturmak üzere halojen türleriyle reaksiyona girmektedir. HAA'ler de dezenfeksiyon esnasında oluşmaktadır ve THM'lerden farklı olarak HAA'ler suda çözünmeye eğilimlidir. HAA'lerin % 99'undan daha fazla bir kısmı içme suyu şartları altında haloasetat anyonlarına iyonize olmaktadır. Suda yaygınlıkla bulunan THM ve HAA türleri ve genel özellikleri Tablo 2.10'da verilmektedir. Sularda en yaygın olarak bulunan THM türü kloroform ve en yaygın bulunan HAA türleri ise DCAA ve TCAA'dir (Sung ve ark., 2000).

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu iki temel mekanizma ile gerçekleşmektedir: Birincisi, dezenfeksiyon ajanlarının indirgenme, oksidasyon reaksiyonları, ikincisi ise suda mevcut olan maddelerin dezenfektan tarafından oksidasyonu reaksiyonlarıdır. Birinci kısım reaksiyonlar dezenfektan maddenin suya verilmesi ile gerçekleşmektedir. Klor dioksit ilavesiyle klorit ve klorat iyonlarının oluşması, ozon ilavesiyle çözünmüş oksijen oluşumu ve klor ilavesiyle klorit oluşumu reaksiyonları buna örnek olarak verilebilir. Ozon, klor, klor dioksit veya potasyum permanganat ilavesiyle hümik asitlerin oksidasyonu sonucu aldehitler, ketonlar, alkoller ve karboksilik asitler oluşmaktadır. Organik maddelerin halojenlenmesi, serbest klorun mevcudiyeti halinde gerçekleşebilmekte ve THM ve diğer halojenli organikler oluşmaktadır. Klor bunun yanı sıra azot içeren organik maddelerle (amino asitler ve proteinler) reaksiyona girerek organik kloraminleri oluşturmakta ve buna ilaveten monokloramin organik azotun mevcudiyeti halinde organik kloraminleri oluşturmaktadır. Arıtılmamış suda bromürün mevcut olması halinde ozon veya klor ile okside olarak hipobromöz asidi oluşturmaktadır (EPA, 1990).

Tablo 2.8 DBP'ler ve dezenfeksiyon kalıntılarına ait liste (EPA, 2001)

Dezenfeksiyon Kalıntıları	**Halojenli Organik Yan Ürünler**
Serbest klor	Trihalometanlar
Hipokloröz asit	Kloroform
Hipoklorit iyonu	Bromodiklorometan
Kloraminler	Dibromoklorometan
Monokloramin	Bromoform
Klor dioksit	Haloasetik asitler
İnorganik Yan Ürünler	Monokloroasetik asit
Klorat iyonu	Dikloroasetik asit
Klorit iyonu	Trikloroasetik asit
Bromat iyonu	Monobromoasetik asit
Organik Oksijenli Yan Ürünler	Dibromoasetik asit
Aldehitler	Tribromoasetik asit
Formaldehit (metanal)	Bromokloroasetik asit
Asetaldehit (etanal)	Bromodikloroasetik asit
Glioksal (etanedial)	Dibromokloroasetik asit
Piruvaldehit (oksopropanal)	Haloasetonitriller
Diğer alifatik aldehitler	Dikloroasetonitril
Karboksilik asitler	Bromokloroasetonitril
Asetik asit	Dibromoasetonitril
Diğer alifatik monokarboksilik asitler	Trikloroasetonitril
Oksalik (etanedioik) asit	Haloketonlar
Ketoasitler	1,1 – Dikloropropanon
Glioksilik (oksoetanoik) asit	1,1,1 – Trikloropropanon
Pirüvik (oksopropanoik) asit	Klorofenoller
Ketomalonik (oksopropanedioik) asit	2 – Klorofenol
Assimilable organik karbon	2,4 – Diklorofenol
	2,4,6 – Triklorofenol
	Kloropikrin
	Kloral hidrat
	Siyanojen klorit
	Organik kloraminler
	MX (3 – Kloro – 4 – (diklorometil) – 5 – hidroksi – 2 (5H) – furanon)

Tablo 2.9 Dezenfektanlar ve dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşturduğu sağlık problemleri (EPA, 2001)

Kirletici	**Kanser Sınıfı**
Kloroform	B2
Bromodiklorometan	B2
Dibromoklorometan	C
Bromoform	B2
Monokloroasetik asit	-
Dikloroasetik asit	B2
Trikloroasetik asit	C
Dikloroasetonitril	C
Bromokloroasetonitril	-
Dibromoasetonitril	C
Trikloroasetonitril	-
1,1 – Dikloropropanon	-
1,1,1 – Trikloropropanon	-
2 – Klorofenol	D
2,4 – Diklorofenol	D
2,4,6 – Triklorofenol	B2
Kloropikrin	-
Kloral hidrat	C
Siyanojen klorit	-
Formaldehit	B1
Klorat	-
Klorit	D
Bromat	B2
Hipokloröz asit	-
Hipoklorit	-
Monokloramin	-
Klor dioksit	D

Grup	**Sınıflandırma**	**Açıklama**
A	İnsanlar için kanserojen	Epidemiyolojik çalışmalara göre maruz kalma sonucu kesinlikle kansere neden olduğu ispatlanan
B	İnsanlar için kanserojen olma ihtimali olan	Epidemiyolojik çalışmalara göre sınırlı etkisi olan (B1) ve/veya hayvan deneylerine göre yeterli etkisi olan (B2)
C	İnsanlar için kanserojen olması mümkün	Hayvan deneylerinde sınırlı etkisi olduğu belirlenen, fakat insanlar için etkisi bilinmeyen
D	Sınıflandırılmayan	Hayvan ve insanlar için kanserojen etkisi bilinmeyen
E	İnsanlar için kanserojen olmayan	İki farklı türdeki hayvan testinde veya epidemiyolojik ve hayvan deneylerinde kanserojen etkisinin olmadığı bilinen

Tablo 2.10 İçme sularında bulunan THM ve HAA türleri

İsim	Formül	Formül Ağırlığı	Erime Noktası (^{0}C)	Kaynama Noktası (^{0}C)	Sıvı Yoğunluğu (g/cm^3)
THM					
Triklorometan (kloroform)	$CHCl_3$	119.38	-63	61	1.492
Bromodiklorometan	$CHBrCl_2$	163.83	-55	87	1.980
Dibromoklorometan	$CHBr_2Cl$	208.29	-22	119-120	2.251
Tribromometan (bromoform)	$CHBr_3$	252.75	8.3	150-151	2.894
HAA					
Kloroasetik asit	$ClCH_2CO_2H$	94.50	62-64	189	NA
Dikloroasetik asit	Cl_2CHCO_2H	128.94	9-11	194	1.563
Trikloroasetik asit	Cl_3CCO_2H	163.39	54-56	196	NA
Bromoasetik asit	$BrCH_2CO_2H$	138.95	49-51	208	NA
Dibromoasetik asit	Br_2CHCO_2H	217.86	39-41	128-130	NA
Tribromoasetik asit	Br_3CCO_2H	296.76	130-133	245	NA
Bromokloroasetik asit	$BrClCHCO_2H$	173.39	25	215	NA
Bromodikloroasetik asit	$BrCl_2CCO_2H$	207.84	78-80	-	NA
Dibromokloroasetik asit	Br_2ClCCO_2H	252.29	108-110	-	NA

Kaynak suyundaki organiklerin moleküler ağırlığı, klor ihtiyacı, dezenfeksiyon yan ürünü oluşum potansiyeli (DBPFP), UV absorbans, fonksiyonel gruplar, asidite ve alkalinite gibi karakteristiklerinin belirlenmesi, etkin su arıtım prosesinin seçiminde önemli olmaktadır. DBP öncü bileşenlerinin moleküler ağırlığı DBP oluşumunda etkili olduğu için, bu organik öncü bileşenlerin moleküler ağırlık dağılımının belirlenmesi de önemlidir (Chang, 2001a).

Klor ile organik bileşikler veya NOM arasındaki reaksiyonlar aromatik bileşiklerin (fenoller, aromatik amino asitler gibi) DBP oluşumunda etkili olduğunu göstermektedir. Reaksiyon hızları genellikle ikinci derecede reaksiyon kinetiğine uygundur. Asit katalizleri ve hipoklorit ve/veya organik bileşiklerin deprotonasyonu da oksidasyon hızını etkilemektedir. Aromatik halkadaki hidroksi- ve amino-fonksiyonel grupları klora karşı reaktiviteyi artırmaktadır deprotonlaşmış asitler daha reaktiftir (Westerhoff, 2004).

Su ortamındaki ÇOM ve DBP'ler arasındaki reaksiyonların ifade edilmesinde iki farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi ÇOM'in sudan izolasyonu ve diğeri de ÇOM'in izolasyon/fraksiyonlama çalışmalarıdır. Bu iki bakış açısı arasındaki temel fark eş zamanlı reaktivite çalışmalarında kullanılan su numunelerinin içeriksel bütünlükleri ile ilgili değişikliktir. Sudan izolasyon çalışmalarında kaynak suyundaki NOM'in içeriksel bütünlüğünde (organik madde ve inorganik konsantrasyonlar gibi) bir değişiklik yapılmadan çalışmalar yürütülmektedir. ÇOM izolasyon ve fraksiyonlama çalışmalarında ise su numunesinin içeriksel bütünlüğü organik ve inorganik bileşenlerine konsantre etme ve/veya fraksiyonlama gibi önemli değişikler yapılarak gerçekleştirilmektedir. Sudan izolasyonda, ÇOM karışımı adsorpsiyon (GAC veya sentetik reçineler gibi adsorbanlar kullanılarak) veya koagülasyon/flokülasyon gibi seçilen fizikokimyasal ayırma prosesleri ile gerçekleştirilmektedir. ÇOM'in kaynak suyundan izolasyon/fraksiyonlama yöntemi ile ayrılmasında, ters osmoz (RO) ve reçine adsorpsiyon kromatografi (RAC) izolasyon için yaygınlıkla kullanılan metotlardır ve RAC ve ultrafiltrasyon (UF) ÇOM'in kimyasal ve fiziksel karakteristiklerine göre fraksiyonlanmasını sağlamaktadır. Fraksiyonlardaki düşük organik madde miktarı ve kompleks inorganik matriks, ÇOM'ların ileri tekniklerle (^{13} C-NMR, GC/MS piroliz ve IR/FTIR gibi) karakterizasyonuna izin vermemekte ve karakterizasyonu sadece

SUVA ve ÇOK ile sınırlandırmaktadır. ÇOM aynı zamanda spesifik ultraviyole absorbans (SUVA) gibi parametreler yardımıyla da karakterize edilebilmektedir. 254 nm'deki UV absorbans DBP'lerin izlenmesi ve kontorlünde önemli bir parametredir (McClellan ve ark., 1996).

Günümüzde içme suyu arıtımında uygulanan DBP kontrol stratejileri (ileri koagülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu ve membran prosesleri) dezenfektan eklenmesinden önce ÇOM'lerin sudan etkin giderimi üzerine yoğunlaşır. Genelde TOK parametresi ÇOM giderim verimini gösteren kriter olarak kullanılır. Ancak, ÇOM'lar hümik maddeler, hidrofilik asitler, proteinler, lipitler, polisakkaritler, amino asitler, hidrokarbonlar ve karboksilik asitler gibi bir çok kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olduğundan ÇOM içindeki çok değişik yapılardaki bu organik maddelerin klor ile reaktifliği ve DBP oluşturma potansiyelleri farklı olabilir. Bu sebeple DBP oluşumu tahmini ve tesis içi kontrolünde TOK kaba ve yetersiz bir parametre olmaktadır. ÇOM'i oluşturan bileşiklerin miktarı, kimyasal yapıları ve bunların hangilerinin DBP oluşumuna ne kadar katkı yaptıklarının çalışılıp tespit edilmesi DBP'lerin kontrolünde temel teşkil eder. ÇOM'lerin çok kompleks ve heterojen yapılarından dolayı fizikokimyasal özelliklerini tam belirlemek oldukça zordur, hatta mevcut analitik tekniklerle imkansızdır. Hem artıma süreçlerinde pratik kontrol ve izleme, hem de araştırma çalışmalarında kullanım bağlamında ÇOM'in fizikokimyasal yapısını DBP oluşturma potansiyeline ilişkilendirebilecek basit, ucuz, ölçümü kolay ve hızlı parametrelere ihtiyaç vardır. Son yıllarda araştırmacılar tarafından test edilip nispeten başarılı sonuçlar elde edilen SUVA bu açıdan ümit vaat etmektedir (Kitiş ve Karanfil, 2003). Ancak SUVA değerinin DBP oluşumu ile korelasyonu her su kaynağı için farklı olabilmektedir. Düşük SUVA ve ÇOK değerlerine sahip bir su için UV absorbans sağlıklı bir ölçüm metodu olmayabilmektedir (Ates ve ark., 2007).

TOX parametresi bir su numunesindeki toplam organik halojenlerin konsantrasyonunu ifade etmektedir ve özellikle içme sularında potansiyel olarak tehlikeli olan halojenli organik maddeleri ifade etmek için yaygınlıkla kullanılmaktadır. Arıtım şartlarına bağlı olarak farklı sular için yapılan çalışmalarda TOX değerlerinin THM konsantrasyonlarına oranı 3-10 aralığında değişmektedir. TOX/kloroform ($CHCl_3$) oranları 3-5 aralığında değişmektedir ve bu oran pH 7.0'de

aşırı klorlama ile elde edilen sucul fülvik asit ekstraktları için 4.1 değerindedir. TOX/kloroform oranı klor temas süresi, pH ve klor/karbon oranına bağlıdır (Singer ve Chang, 1989).

Hümik maddelerde belirlenen fenolik yapılar içerisinde meta-dihidroksibenzen yapıları (resorcinol) en önemli THM öncü bileşenleridir (Amy, 1987; Pomes ve ark., 1999; Gallard ve Gunten, 2002; Page, 2002; White ve ark., 2003). Hidrofobik organik fraksiyonlar ve hümik asitler özellikle trikloroasetik asit (TCAA), dikloroasetonitril (DCAN) öncü bileşeni olarak etkilidir (Reckhow ve Singer, 1990; Nikolaou ve ark., 2004b). Ancak hidrofilik asit fraksiyonlarının THM oluşumunda etkili bir fraksiyon olduğu ve hidrofobik nötral fraksiyonunun ise HAA oluşumunda etkili olduğu konusunda çalışmalar da mevcuttur (Marhaba, 2000; Marhaba ve Van, 2000a). Ayrıca hidrofilik karbonun özellikle düşük hümik içeriğe sahip sularda; DBP oluşumunda önemli rol oynadığı konusunda çalışmalar mevcuttur (Liang ve Singer, 2001). ÇOM içerisinde amino şekerler, tanninler ve terpenoidler de önemli bir yere sahiptir. Amino şekerler düşük miktarda DBP oluşturmakta, ancak serbest amino gruplarının klorlanması nedeniyle suyun klor ihtiyacını artırmaktadır. Tanninler de yüksek konsantrasyonlarda DBP oluşumuna neden olmaktadır (Pomes ve ark., 2000). Tüm bu bileşikler koagülasyon/flokülasyon, filtrasyon gibi arıtım prosesleri ile arıtma tesislerinde giderilebilmektedir, bu nedenle arıtma tesislerinde bu ÇOM fraksiyonlarının giderimine uygun proseslerin uygulanması önemli olmaktadır (Leenheer, 2004).

Bunun yanı sıra diğer bazı yapılar da THM oluşumunda önemli olabilmektedir, fenolik bileşikler, β-diketonlar ve bazı karboksilik asitler de, sitrik asit gibi ketoasitlere dönüşebilmekte ve THM oluşmuna katkıda bulunabilmektedir. NOM'in yapısı ile ilgili yapılan çalışmalarda metoksil, fenolik ve ketonik yapılı grupların klor ile reaksiyona girmeye en çok eğilimli olan gruplar olduğu belirlenmiştir (Gallard ve Gunten, 2002). Hümik maddelerin yanı sıra, daha hidrofilik NOM fraksiyonları da azotlu türdeki yapılarıyla DCAA ve diğer bazı DBP'lerin oluşumunda etkili olmaktadır (Croue ve ark., 2000). Hidrofilik asit ve nötral fraksiyonların klorlama ve kloraminleme sonrasında en yüksek oranlarda THM ve HAA oluşturan fraksiyon olduğunun belirlendiği çalışmalar da mevcuttur (Hwang ve ark., 2000).

Daha önce yapılan çalışmalarda (Oliver ve Thurman, 1983) farklı sucul fülvik asitler için, THM oluşum potansiyeli (THMFP) ve bazı temel karakteristikler (UV absorbans, moleküler büyüklük, karboksilik ve fenolik içerikler gibi) arasında bir ilişki olduğu da belirlenmiştir. Ayrıca DBP oluşumunun elektronca zengin aktif aromatik içerikle bağlantılı olduğu da belirlenmiştir (Reckhow ve Singer, 1990). Aktif aromatik içerik, aromatik karbon içeriği, fenolik içerik ve toplam azot içeriği ile ilişkilidir. Toplam organik halojen oluşumu potansiyeli (TOXFP) ve THMFP arasında da çok kuvvetli bir ilişki olduğu yapılan çalışmalar sonucu belirlenmiştir (Huang ve Yeh, 1997).

2.5. DBP Oluşumunun Kontrolü

EPA tarafından içme sularında DBP'lerin kontrolü amacıyla THM'ler için 1979 yılında Total Trihalomethane Rule'de koyulan standartlarda maksimum kirletici düzeyini (MCL) 0.10 mg/L olarak belirtilmiştir (Edzwald ve Tobiason, 1999). EPA tarafından mikrobiyal patojenler ve DBP'ler için 1996 yılında Information Collection Rule (ICR), 1998 yılında Stage 1 Disinfectants/Disinfection By-Products Rule (D/DBP) Rule ve Enhanced Surface Water Treatment Rule (ESWTR), 2002 yılında ise Stage 2 D/DBP Rule geliştirilmiştir (EPA, 2001). Stage 1 D/DBP Rule'de TTHMs için MCL 100 μg/L olarak belirtilmiştir (Regli ve ark., 1999). Bunun yanı sıra dört THM için (kloroform, bromodiklorometan, klorobromometan ve bromoform) ve beş HAA için (monokloroasetik asit, monobromoasetik asit, dikloroasetik asit, trikloroasetik asit ve dibromoasetik asit) için MCL değerleri sırasıyla 80 ve 60 μg/L olarak belirtilmiştir (Lin, 1999). EPA DBP'lere maruz kalınması halinde halk sağlığı açısından oluşabilecek riskleri azaltabilmek için Stage 1 D/DBP için son bir revizyon yapmıştır. Stage 1 D/DBP Rule'e göre NOM'in DBP'ler için öncü bileşen olması nedeniyle izlenmesi gerektiği belirtilmektedir. NOM'in miktarının dezenfeksiyondan önce azaltılması, DBP oluşumunu da azaltacaktır (Wallace, 2002). Stage 2 Rule'de ise TTHMs ve THAAs için MCL değerleri sırasıyla 40 ve 30 μg/L olarak belirtilmektedir (Lin, 1999). Stage 2 Rule'de

amaç DBP'ler için MCL değerlerinin düşürülmesinin yanı sıra DBP öncü bileşenlerinin gideriminin gerekliliğinin vurgulanmasıdır (Krasner ve ark., 1996a).

Avrupa Birliği tarafından belirlenen toplam THM konsantrasyonu içme sularında 2008 yılına kadar maksimum 150 µg/L ve 2008 yılından sonra 100 µg/L olarak istenmektedir. WHO'ya göre ise maksimum düzeyler kloroform için 200 µg/L, diklorobromometan için 60 µg/L, dibromoklorometan için 100 µg/L, dikloroasetonitril için 90 µg/L ve dibromoasetonitril için 100 µg/L olarak belirtilmiştir (Nikolaou ve ark., 2004a).

Türk Standartları Enstitüsü tarafından 1984 tarihinde belirlenen ve en son 16 Nisan 1997 tarihinde güncellenen İçme ve Kullanma Suları için geliştirilmiş TS 266 numaralı standartta da bu konularda herhangi bir sınırlandırma bulunmamaktadır. Sağlık Bakanlığı'nın 17 Şubat 2005 tarihinde Resmi Gazete'de yayımlanan İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği'nde 9. maddesinin (c) bendinde "Mümkün olan hallerde dezenfeksiyondan ödün vermemek kaydıyla trihalometanlar için Ek-1 (b)'de belirtilen parametre değerinden daha düşük bir değer elde etmek hedeflenir." cümlesiyle bir sınırlandırma getirilmektedir. Bu değer Ek 1'de toplam trihalometanlar için 100 µg/L olarak verilmektedir. Bu yönetmeliğin 8. maddesinin (a), (b) ve (d) bentlerinde atıfta bulunulan sular için, trihalometanlarla ilgili Ek-1 (b)'de belirtilen parametrik değere bu Yönetmeliğin yürürlüğe girdiği tarihten itibaren en geç on yıl içinde ulaşılması sağlanır. Toplam trihalometanlar için parametrik değer bu Yönetmeliğin yürürlüğe girdiği tarihten itibaren ilk 8 yıllık süre için 150 µg/L'dır (İçme-kullanma suları için 31 Aralık 2012 tarihine kadar 150 µg/L olarak uygulanır).

Klorlama sonucu oluşan yan ürünlerin oluşumunu kontrol etmek için EPA tarafından üç farklı strateji önerilmektedir.

1- Yan ürünleri oluştuktan sonra gidermek:

Bu bakış açısına göre yan ürünler oluştuktan sonra giderilmeye çalışılmaktadır ve bu işlem zor ve oldukça pahalı olabilecektir. GAC ile THM bileşiklerini gidermek yerine THM öncü bileşenleri daha verimli bir şekilde giderilebilmektedir. THM bileşiklerinin gideriminde GAC'nin yanı sıra ileri arıtım proseslerinin kullanılması verimi artırabilmektedir (Shurrock ve ark., 1999). Bunun yanı sıra hava ile sıyırma THM gideriminde etkili olabiliyorken, HAA giderimini sağlayamamaktadır

(Marhaba, 2000). Ayrıca THM ve HAA bileşiklerinin bir kısmı pH, güneş ışığı, sıcalık ve zamana bağlı olarak bozunma reaksiyonlarına da uğrayabilmektedir (Wu ve ark, 2001; Lekkas ve Nikolaou, 2004; Lifongo ve ark., 2004).

2- İstenmeyen yan ürünleri oluşturmayacak alternatif dezenfektanları kullanmak.

Bu maddede belirtilen alternatif dezenfektan kullanımı bazı durumlarda parasal açıdan verimli olabilmektedir. Ancak alternatif olarak kullanılan dezenfektanların pek çoğu organik DBP'lerin oluşumunda klorla farklı miktarlarda olsa da etkili olabilmekte, bu DBP'leri oluşturmayan türler ise inorganik yan ürünlerin oluşumuna sebep olabilmektedir.

3- Yan ürünlerin oluşumunu minimize etmek için oksidasyon veya klorlama işleminden önce sudaki organiklerin konsantrasyonunu azaltmak (Sadiq ve Rodriguez, 2004; Simpson ve Hayes, 1998)

Bu maddede belirtilen klor veya diğer oksidanlar ilave edilmeden önce organik öncü bileşen konsantrasyonunun azaltılması çıkış suyunun kalitesi açısından diğerlerine göre en yüksek verimin elde edilmesini sağlayacaktır.

Bir arıtım sisteminde DBP bileşiklerinin oluşumunda kaynak suyunun kalitesi, su arıtım prosesinin seçimi, uygulanması, dezenfeksiyon prosesi ve kullanılan kimyasallar önemli olmaktadır (Krasner ve ark., 1989). Ayrıca kaynak suyuna klor eklendikten sonra dağıtım şebekesindeki DBP'lere ait dağılımın belirlenmesi de uygulanacak arıtım stratejileri ve modelleme bakımından önem arzetmektedir (Uyak ve ark., 2005; Chowdhury ve ark, 2009). Tüm dezenfektan ve oksidanlar belirli türlerde yan ürünleri oluşturacağı için, organik yan ürün öncü bileşenlerini azaltmak için oksidan eklenmeden önce fiziksel proses arıtım basamaklarını optimize etmek en etkili yöntem olacaktır. Örneğin koagülan olarak alum kullanılıyor ise optimum pH yaklaşık 6.5 olacaktır ve koagülan dozu organiklerin giderimini maksimize etmek üzere ayarlanabilecektir. Mesela alum kullanılarak yapılan bir arıtımda suyun NOM gideriminden çok daha önemli olanı suyun klor ihtiyacının da azaltılabiliyor olmasıdır. Suyun klor ihtiyacının azaltılması ise doğrudan DBP oluşum potansiyelini düşürecektir (Gang ve ark., 2002; Gang ve ark., 2003b). Bunun yanı sıra doğal organik maddelerin daha basit yapıdaki oksidasyon ürünlerine (aldehitler, asitler ve ketonlar gibi) dönüştürülmesi, bu ürünlerin başlangıçtaki organik maddelerden daha

fazla biyolojik olarak parçalanabilir özellikler göstermesi nedeniyle önemlidir. Etkili arıtım basamakları olarak ileri koagülasyon, kum filtreleri, çift ortamlı filtreler, granüler aktif karbon (GAC)/kum filtreleri (GAC'nin kum üzerinde yerleştirilmiş olduğu), membranlar, ozon/biyolojik arıtım ve GAC adsorbanı ile son filtreleme örnek olarak verilebilmektedir (EPA, 1990, Oxenford, 1996; Upton ve ark., 1999). İçme suyu şebekesinde, laboratuar ortamında yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen THM sonuçlarından daha yüksek değerler elde edilebilmektedir. Bu nedenle yerel çalışmaların yapılması ve bu durumun göz önüne alınması gerekmektedir (Westerhoff ve ark., 2000; Rossman ve ark., 2001; Serodes ve ark., 2003).

Potasyum permanganat ve ozonu da içine alan bazı kuvvetli oksidan maddeler DBP öncü bileşenlerinin kontrol edilmesinde kullanılmaktadır. Potasyum permanganatın arıtma tesisinin başında organik öncü bileşenleri okside etmek üzere kullanılması, DBP oluşumunu minimize etmektedir. Ozonun DBP öncü bileşenlerini gidermek için kullanılması da mümkündür, ancak ozonun dozu, pH, alkalinite ve organik maddelerin türü bu reaksiyonlarda önemli olmaktadır (Shon ve ark., 2004). Düşük pH değerlerinde ozon DBP prekursolarının gideriminde etkilidir, ancak daha yüksek pH değerlerinde (>7.5) ozon klorlu yan ürünlerin oluşumuna neden olan öncü bileşenlerin miktarının artmasına neden olacaktır. Ozonun ön oksidasyon işleminde kullanılması halojenli DBP'lerin oluşumunu önemli ölçüde azaltmaktadır (Frimmel ve ark., 2000). Dağıtım sisteminde biyolojik stabilitenin sağlanabilmesi için, Total Coliform Rule'de (TCR) belirtildiği üzere dağıtım sitemine girmeden önce arıtılmış su içerisinde 0.2 mg/L'lik kalıntı dezenfektanın bulunması gerekmektedir. Serbest klor suya birincil veya ikincil dezenfektan olarak klor dioksit ile veya kloraminler ile birlikte verilmektedir. Serbest brom kaynak suyundaki bromürün oksidasyonu ile oluşmaktadır. Halojenli DBP'lerinin oluşumuna etki eden faktörler, doğal organik maddelerin tür ve konsantrasyonu, oksidan tür ve dozu, zaman, bromür iyonu konsantrasyonu, pH, organik azot konsantrasyonu ve sıcaklıktır. Organik azot özellikle haloasetonitriller, halopikrinler ve siyanojen halojenler gibi azot içeren DBP'lerin oluşumunda etkili olmaktadır. Halojenli olmayan DBP'ler kuvvetli oksidanların suda bulunan organik bileşiklerle reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Ozon ve hidrojen peroksitin organikleri okside etmesiyle de aldehitler, aldo- ve keto-asitler, organik asitler ve bromürün mevcut olması halinde bromlu organikler

oluşmaktadır (EPA, 1999). Ancak birincil dezenfektan olarak ozon ve sonuç dezenfeksiyon işleminde klor kullanılması oluşna THM ve HAA miktarlarını azaltmaktadır (Hu ve ark, 1999).

DBP konsantrasyonları mevsimsel olarak değişmektedir ve tipik olarak yaz mevsimlerinde en yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bunun nedenleri:

- DBP oluşum hızlarının artan sıcaklıkla birlikte artması,
- organik DBP öncü bileşenlerinin mevsimsel olarak değişiklik göstermesi,
- yaz aylarında dezenfeksiyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan klor ihtiyacının artması (EPA, 1999) olarak sıralanabilir.

THM ve HAA bileşiklerinin konsantrasyonlarının yaz aylarında arttığı yapılan pek çok çalışmada belirtilmiştir (Krasner ve ark., 1989; Singer ve ark., 1995; Nissinen ve ark., 2002; Golfinopoulos ve Nikolaou, 2005; Samios ve ark., 2007). Ancak bazı çalışmalarda HAA bileşiklerinin sıcaklığın artması ile mikrobiyolojik parçalanmaya uğrayabileceği ve yaz aylarında konsantrasyonlarının azalma eğilimi göstereceği ifade edilmektedir (Rodriguez ve ark., 2004).

Dezenfeksiyonun klor ile yapılması halinde DBP kontrolü, DBP öncü bileşenlerinin giderimi, klorlama stratejisinin modifiye edilmesi, dezenfektanın değiştirilmesi veya DBP'lerin oluştuktan sonra giderimi ile sağlanabilecektir. Dezenfektan maddenin dozunun azaltılması veya temas/bekleme süresinin azaltılması etkili olabilecektir (Sohn ve ark, 2001). DBP'lerin oluştuktan sonra giderimi daha güç olacağı için ilk üç metot, üzerinde daha fazla odaklanılan metotlardır.

Klor dioksit kullanımı ile oluşan yan ürünler klorit, klorat ve organik DBP'lerdir. Klorit ve klorat klor dioksit ile arıtım boyunca değişen dozlarda oluşmaktadır. EPA'ya göre klor dioksit, klorit ve kloratın toplam konsantrasyonu 1.0 mg/L Cl_2'den daha düşük miktarlarda olmalıdır. Bunun yanı sıra klor dioksit konsantrasyonunun 0.4-0.5 mg/L'den daha yüksek miktarlarda olması koku ve tat problemlerine neden olacaktır. Klorit gideriminde, sülfür dioksit ve sodyum sülfit gibi indirgenmiş sülfür bileşiklerinin ilavesi, granüler veya toz aktif karbon uygulanması, demir klorit ve demir sülfat gibi demir tuzlarının ilavesi etkili olacaktır. Potasyum permanganatın kullanımı ile DBP oluşumu ile ilgili literatürde bir bilgi mevcut değildir. Ancak son dezenfeksiyon işleminde klor kullanılması halinde ön

klorlama yerine potasyum permanganatın kullanımının DBP oluşumunu azalttığı bilinmektedir.

Kloraminlerin dezenfektan olarak uygulanması halinde aynı dozdaki serbest klora göre daha düşük miktarlarda klorlu organik maddeler meydana gelmektedir, ancak bu yan ürünlerin doğası hakkında çok fazla bilgi mevcut değildir. Sadece bu yan ürünlerin serbest klor ile oluşan organik halojenlere göre daha hidrofilik ve daha büyük moleküler çapa sahip olduğu bilinmektedir. Kloraminlerin kullanılması halinde DBP'lerin oluşumu klor/amonyak oranı, amonyağın eklendiği noktanın klora göre yeri, karıştırma derecesi ve pH'dır (Diehl ve ark., 2000; Qi ve ark., 2004). Monokloramin (NH_2Cl) önemli derecelerde olmasa da DBP'lerin oluşumuna neden olmaktadır. Kloramin kullanımı ile oluşan yan ürünler, klor ile oluşan ürünlere tür olarak benzerlik göstermektedir; ancak konsantrasyon ve oluşan tür sayısı olarak klora göre miktarlar daha düşüktür (Richardson ve ark., 1999; Haley, 1999; Zhang ve ark., 2000; Liu ve ark., 2006). Özellikle dikloroasetik asitlerin oluşumu önemlidir ve siyanojen klorit serbest klor kullanımına göre daha yüksek miktarlarda oluşmaktadır (Duirk ve Valentine, 2006). Klor ve amonyağın iyi karıştırılmaması serbest klorun kloramin oluşumu tamamlanmadan reaksiyona girmesine neden olacaktır. Bununla birlikte monokloramin sulu çözeltilerde serbest klora oldukça yavaş hidrolize olmaktadır. Bu nedenle monokloramin arıtma prosesine ilave edilmeden önce oluşsa bile halojenasyon reaksiyonları gerçekleşecektir. Kloramin sularda her zaman özellikle nötral pH değerlerinde stabil olarak bulunmamaktadır. Bunun en önemli nedeni de amonyağın oksidasyonu ve aktif klorun azalmasıyla sonuçlanan kompleks reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlarda pH ve Cl/N oranı oldukça önemlidir (Vikesland ve ark., 2001). Tablo 2.11 dezenfektanların farklı kombinasyonlarının kullanımı halinde oluşabilecek potansiyel DBP'leri göstermektedir.

Tablo 2.11 Farklı oksidasyon/dezenfeksiyon proseslerinin uygulanması halinde DBP oluşumu (EPA, 1999)

Alternatif			Potansiyel DBP'ler	Açıklama
Ön oksidasyon	**Birincil dezenfeksiyon**	**İkincil dezenfeksiyon**		
Klor	Klor	Klor	XDBPs*	Temel bileşenler TTHM ve HAA'lerdir ve diğerleriyle kıyaslandığında maksimum XDBP oluşumu gözlenmektedir.
			Aldehitler	Düşük düzeylerde oluşmaktadır
Klor	Klor	Kloramin	XDBPs Siyanojen klorit Siyanojen bromür	Klor/klor/klor ile kıyaslandığında XDBPs oluşumu (özellikle TTHM ve HAA5s) oldukça düşmektedir.
			Aldehitler	Düşük düzeylerde oluşmaktadır
Klor dioksit	Klor dioksit	Klor	XDBPs	Klor ilavesinin gecikmesiyle XDBPs oluşumu azaltılabilmektedir.
			Aldehitler, karboksilik asitler, maleik asitler	Düşük düzeylerde oluşmaktadır
			Klorat Klorit	Klorit klor dioksitin temel bozunma ürünüdür.
Klor dioksit	Klor dioksit	Kloramin	XDBPs	XDBPs oluşumu (özellikle TTHMs ve HAA5s) serbest klor kullanımından kaçınılarak minimize edilebilir.
			Aldehitler, karboksilik asitler, maleik asitler	Düşük düzeylerde oluşmaktadır
			Klorat Klorit	Klorit klor dioksitin temel bozunma ürünüdür.
Potasyum permanganat	Klor	Klor	XDBPs	Klor ilavesinin gecikmesiyle XDBPs oluşumu azaltılabilmektedir.
			Aldehitler	Düşük düzeylerde oluşmaktadır
Potasyum permanganat	Klor	Kloramin	XDBPs Siyanojen klorit Siyanojen bromür	XDBPs oluşumu potasyum permanganat/klor/klor'a göre daha düşük düzeylerdedir.
			Aldehitler	Düşük düzeylerde oluşmaktadır
Ozon	Ozon	Klor	XDBPs	XDBP'lerin oluşumu klor/klor/klor'a göre düşürülebilir veya yükseltilebilir. Bromlu yan ürünler ham suda brom bulunması halinde oluşmaktadır.
			Bromat, aldehitler, karboksilik asitler	BOM yüksek düzeylerde oluşmasına rağmen, önemli bir miktarı biyolojik filtrasyonla giderilebilmektedir.

Tablo 2.11'in Devamı

Alternatif			Potansiyel DBP'ler	Açıklama
Ön oksidasyon	**Birincil dezenfeksiyon**	**İkincil dezenfeksiyon**		
Ozon	Ozon	Kloramin	XDBPs Siyanojen klorit Siyanojen bromür	XDBPs oluşumu (özellikle TTHMs) serbest klor kullanımından kaçınılarak minimize edilebilir.
			Bromat, aldehitler, karboksilik asitler	BOM yüksek düzeylerde oluşmasına rağmen, önemli bir miktarı biyolojik filtrasyonla giderilebilmektedir.
Perokson	Klor veya ozon	Klor	XDBPs	XDBP'lerin oluşumu klor/klor/klor'a göre düşürülebilir veya yükseltilebilir.
			Bromat, aldehitler, karboksilik asitler	BOM yüksek düzeylerde oluşmasına rağmen, önemli bir miktarı biyolojik filtrasyonla giderilebilmektedir. Ayrıca perokson kullanıldığında bromat oluşumu artacaktır.
Perokson	Klor veya ozon	Kloramin	XDBPs Siyanojen klorit Siyanojen bromür	XDBP'lerin oluşumu klor/klor/klor'a göre düşürülebilir veya yükseltilebilir.
			Bromat, aldehitler, karboksilik asitler	BOM yüksek düzeylerde oluşmasına rağmen, önemli bir miktarı biyolojik filtrasyonla giderilebilmektedir. Ayrıca perokson kullanıldığında bromat oluşumu artacaktır.
Klor	UV**	Kloramin	XDBPs Siyanojen klorit Siyanojen bromür	XDBP ön okaidasyon sebebiyle oluşabilmektedir.
			Aldehitler	Düşük düzeylerde
Potasyum permanganat	UV**	Kloramin	XDBPs	Daha az reaktif oksidanlar nedeniyle çok düşüktür
			Aldehitler, karboksilik asitler	Daha az reaktif oksidanlar nedeniyle çok düşüktür

* XDBPs – Halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri

** Konvansiyonel UV'nin birincil dezenfektan olarak kullanımı sınırlı olarak virüs inaktivasyonunu sağlamaktadır, ancak şok UV kullanımı *Giardia* ve *Cryptosporidium*'un inaktivasyonunda etkili olabilmektedir.

2. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Su Numuneleri

Bu çalışmada üç farklı su kaynağı incelenmiştir. Konya ilinde içme suyu temini amacıyla faydalanılan Altınapa Barajı'ndan, İstanbul'da Ömerli Barajı'ndan ve Ankara'da Çamlıdere Barajı'ndan bir defaya mahsus su örnekleri alınmıştır. Su numuneleri kaynaklarından alındıktan hemen sonra laboratuvara getirilmiş ve aynı gün içerisinde gerekli analizleri yapılarak, ters osmoz membran sisteminden geçirilerek ÇOM konsantre edilmiştir. Elde edilen konsantre izolat deney süresine kadar +4 ^{0}C'de ve karanlıkta muhafaza edilmiştir.

Altınapa Barajı, Konya ilinde, Meram Çayı üzerinde, sulama ve içme suyu temini amacı ile 1963 - 1967 yılları arasında inşa edilmiş bir barajdır. Barajın gövde hacmi 325,000 m³, akarsu yatağından yüksekliği 32 m, normal su kotunda göl hacmi 15 hm^3, normal su kotunda göl alanı 2.20 km²'dir. 1,400 hektarlık bir alana sulama hizmeti vermekte, yılda 38 hm^3 içme ve kullanma suyu sağlamaktadır.

Ömerli Barajı İstanbul ilinde Riva Deresi üzerinde, içme suyu temini amacıyla 1968-1973 yılları arasında inşa edilmiş bir barajdır. Barajın gövde hacmi 2,198,000 m^3, akarsu yatağından yüksekliği 52 m, normal su kotunda göl hacmi 386.50 hm^3, normal su kotunda göl alanı 23.10 km^2'dir. Yılda 180 hm^3 içme ve kullanma suyu sağlamaktadır.

Çamlıdere Barajı Ankara ilinde, Bayındır Çayı üzerinde, içme suyu temini amacıyla 1976-1985 yılları arasında inşa edilmiş bir barajdır. Barajın gövde hacmi 2,487,000 m^3, akarsu yatağından yüksekliği 106 m, normal su kotunda göl hacmi 1226 hm^3, normal su kotunda göl alanı 32 km^2'dir. Baraj yılda 150 hm^3 içme ve kullanma suyu sağlamaktadır.

Her 3 baraj suyu numunesi için de ham su değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü üzere TOK içeriği ve SUVA değerleri bakımından Altınapa ve

Ömerli Barajları benzer özellikler göstermektedir. Bromür Altınapa ve Çamlıdere Barajları'nda 20 µg/L'den daha düşük konsantrasyonda, ancak Ömerli Barajı'nda 50 µg/L konsantrasyonundadır.

Tablo 3.1 Altınapa Barajı, Ömerli Barajı ve Çamlıdere Barajı ham su numuneleri ölçüm değerleri

Parametre	Altınapa Barajı	Ömerli Barajı	Çamlıdere Barajı
ÇOK (mg/L)	2.48	3.40*	12.92
pH	8.26	7.15	7.52
İletkenlik (µS/cm)	367	280*	368
Bulanıklık (NTU)	5.48	4.0	5.0
Br^-, µg/L*	<20	50	<20
UV_{254}, cm^{-1}	0.033	0.067*	0.080
$SUVA_{254}$, L/mg.m	1.546	1.97	0.006
Örnekleme zamanı	Ekim 2006	Ağustos 2008	Ocak 2009

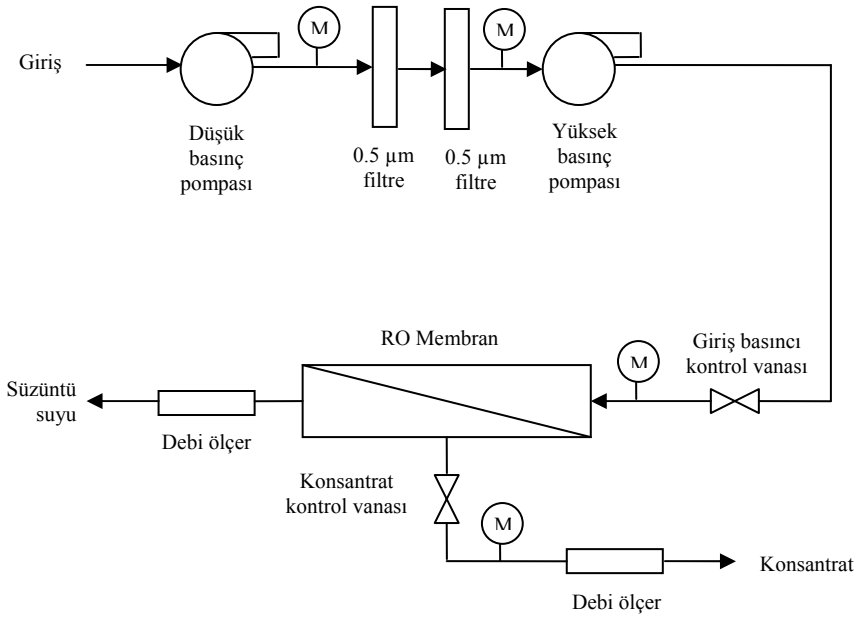
* Bu değerler (Ates ve ark., 2007; Özdemir ve ark., 2008) çalışmalarından alınmıştır.

3.1.2. Su Numunelerinden NOM'in Ters Osmoz Membran Sistemi ile İzolasyonu

Su kaynaklarından alınan numuneler ters osmoz membranından geçirilerek organik maddeler izole edilmiş ve daha konsantre hale getirilmesi sağlanmıştır. Kullanılan ters osmoz membranı Filmtec firmasından temin edilmiştir. Laboratuvar ölçekli membran sistemi, 1 adet ters osmoz membranı, 1 adet nanofiltrasyon membranı, ön filtrasyon elemanları, düşük basınç besleme hidroforu, yüksek basınç pompası, konsantre su ve süzüntü suyu debimetreleri, giriş su deposu ve ürün su deposundan oluşmaktadır. Sistem paslanmaz çelikten üretilmiş bir iskelet üzerinde bulunmaktadır ve basınç ayar vanaları ve basınç izleme göstergeleri de bu sistem üzerinde monte edilmiştir. Ters osmoz membran sistemi Şekil 3.1'de, bu sistemde yapılan izolasyon işleminin şematik gösterimi Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Ters osmoz membran sistemi.



Şekil 3.2 Ters osmoz membran sistemi ile izolasyon işleminin şematik gösterimi.

Su numunesi ilk olarak 300 L hacminde giriş tankına boşaltılmış ve Wilo marka WC 403-EM model pompa vasıtasıyla giriş filtrelerine verilmiştir. Pompanın ortalama debisi 5-70 L/dk, maksimum su yüksekliği 38 m ve maksimum debi 80 L/dk'dır.

Membran girişinde ön filtrasyon işlemi için, Porotek firmasından temin edillen 5 μ gözenek çaplı % 100 polipropilen malzemeden üretilen melt-blown filtre bulunmaktadır. Filtrenin 20 ^{0}C'de maksimum işletme basıncı 3.2 kg/cm^2, normal şartlarda uygulama basıncı 1.5 kg/cm^2 ve maksimum işletme sıcaklığı 52 ^{0}C'dir. Membran girişinde filtrasyon işleminde 3 bar basınç uygulanmıştır.

Yüksek basınçlı pompa vasıtasıyla suyun sürekli olarak ters osmoz membranına belirli bir basınç altında verilmesi sağlanmaktadır. Bu pompa Cantoni & C firması tarafından üretilmiş SEMLh 71-4C2 model bir pompadır. Ters osmoz membranından geçen kısım süzüntü suyu (permeat) olarak adlandırılmaktadır ve debisi süzüntü suyu debi ölçeri tarafından belirlenmektedir. Membrandan geçmeyen ve organik madde ve diğer kirleticilerin konsantre hale getirilmiş olduğu kısım ise konsantrat olarak adlandırılmaktadır ve aynı şekilde debisi konsantrat debi ölçerinden takip edilebilmektedir. Konsantrat ve süzüntü suyu debileri vanalar yardımıyla ayarlanabilmektedir.

Filmtec ters osmoz membranı ince film kompozit membranıdır ve üç tabakadan oluşmaktadır: poliester destekli kısım, mikro gözenekli polisulfon ara tabaka ve üst yüzeyde ultra ince poliamit bariyer tabakası. Her bir tabaka özel ihtiyaçları karşılamaktadır. Ters osmoz membranı Filmtec firması tarafından üretilen FT30 kimyasında, aromatik poliamitin kullanıldığı bir membrandır. NF90 nanofiltrasyon membranı ise Filmtec firmasında John Caddotte tarafından 1969 yılında patenti alınan ve aromatik ve alifatik poliamit karışımının kullanıldığı bir membrandır. Membranlar 1-14 L/m^2.sa.bar (0.04-0.55 gfd/psi) akış performans aralığındandır. Bu değer membranın türü ve suyun içeriğine göre değişmektedir. FT30 membranı 1,3 fenilen diamin ve üç asitli klorit benzenden oluşan bir aromatik poliamittir. Bu kimyasal olarak dayanıklı ve yapısal olarak güçlü polimer, farklı düzeylerde serbest amin ve karboksilik asit içermektedir. Membrandaki polisulfon kaplama yaklaşık 150 Angstrom çapındaki yüzey gözeneklerinin kontrolünü sağlamaktadır. Yaklaşık 2000 Angstrom kalınlığındaki bariyer tabakası, polisulfon tabakası tarafından

desteklendiği için yüksek basınçlara karşı dayanabilmektedir. Poliester ağ ve polisulfon tabakanın birleşimi, yüksek basınçlarda yüsek su geçirgenliğini sağlamak için optimize edilmiştir. Bariyer tabakası oldukça sıkıdır ve mekanik basınçlara ve kimyasal bozunmalara karşı dayanıklıdır.

Membran 2-11 pH aralığı ve 45 ^{0}C'den daha düşük sıcaklıklara dayanıklıdır. İnce film kompozit membranları spiral sarımlı konfigürasyona sahiptir. Spiral sarımlı membranlar, tüp, tabaka, kafes ve oyuklu konfigürasyona sahip membranlara göre daha avantajlıdır. Bunun başlıca nedenleri değiştirme fiyatlarının daha düşük olması, boru tesisatı sistemlerinin daha kolay yapılabilmesi, devamlılığının daha kolay sağlanabilmesi ve daha geniş tasarım özgürlüğünün olmasıdır. Ters osmoz membranına ait genel özelikler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Ters osmoz membranı genel özellikleri

Parametre	**Özellik**
Çap (cm)	10.16
Konfigürasyon	Spiral sarımlı
Standart test şartlarında akış hızı (L/sa)	120-1660
Maksimum uygulama basıncı (bar)	41
pH aralığı	2-11
Maksimum sıcaklık	45 ^{0}C

3.1.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan metil tert bütil eter (MTBE), n-hekzan, aseton, metanol çözücüleri, sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit, sodyum sülfat, sodyum bikarbonat, sodyum sülfit, potasyum hidrojen ftalat, sodyum hidrojen karbonat, sodyum karbonat kimyasalları analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. pH ayarlamalarında pH 6 ve 8 için 0.01 M tampon çözeltiler (pH 6 için 0.96 g/L sodyum dihidrojen fosfat ve 0.348 g/L dipotasyum hidrojen fosfat; pH

8 için ise 0.06 g/L sodyum dihidrojen fosfat ve 1.653 g/L dipotasyum hidrojen fosfat) kullanılmıştır.

Supelite DAX-8 reçinesi (XAD-8-4004), Supelco firmasından temin edilmiştir. Reçine polaritesi 150,000 MW değerinden daha yüksek olan bileşikler için ayarlanmış olan bir adsorpsiyon reçinesidir. Bu makroporoz metilmetakrilat kopolimer, akrilik ester reçinenin partikül çapı 40-60 mesh, 225 A^0 gözenek çapındadır ve 1 g reçine yaklaşık 0.79 mL hacmindedir. Yüzey alanı 160 m^2/g olan reçinenin yoğunluğu 25 ^{0}C'de 1.09 g/mL'dir.

Duolite A-7 anyonik reçine (32610-77-8) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Zayıf bazik, makroporoz, fenol-formaldehit yapıdaki reçine amin işlevselliğine sahiptir.

Bio-Rad AG-MP-50 katyonik reçine (53025-53-9), Bio-Rad Laboratories Inc. firmasından temin edilmiştir. Kuvvetli asit, sulfonlanmış, polistiren makroporoz reçine analitik saflıktadır ve toplam kapasitesi, 1 g kuru reçine için 3.5 meq ve 1 mL reçine yatağı için 1.5 meq'dir. Hidrojen formlu reçinenin tanecik çapı 100-200 mesh, 75-150 μm'dir. Ağırlıkça % 44-50 nem oranına sahip reçinenin yoğunluğu 0.8 g/mL'dir.

Sephadex G-25 Pharmacia Fine Chemicals firmasından temin edilmiştir. Partikül çapı 50-150 μm'dir ve 1 g kuru jel için yatak hacmi 5 mL'dir.

Deneylerde kullanılan ultra saf su New Human Power I Scholar-UV marka saf su cihazı ile üretilmiştir. Cihazda üretilen ultra saf su 18.3 MΩ.cm iletkenliğe sahiptir. Sistem giriş filtresi, aktif karbon kolonu, UF kolonu, UV lambası ve 0.2 μm gözenek çaplı son filtreden oluşmaktadır. Bu sisteme verilmeden önce musluk suyu kuvartz filtre ve iyon reçine kolonlarından da geçmektedir.

3.2 Metot

3.2.1. TOK Analizi

TOK ölçümleri Standart Metot 5310 B'de (2005) verilen yüksek-sıcaklıkta yakma metoduna uygun olarak Shimadzu marka ASI-V otomatik örnekleyici ile donatılmış Shimadzu marka TOC-V_{CPH} analizörde gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz sudaki toplam karbon (TC) ve inorganik karbon (IC) miktarlarının ölçülmesini ve uçurulabilen organik karbon (POC) aparatının bağlanması halinde POC ölçümünün yapılmasını da sağlamaktadır. Toplam karbon ölçümlerinde cihazın temel çalışma prensibi, içerisinde oksidasyon katalizörü bulunan ve 680 ^{0}C sıcaklıktaki fırın içerisinde bulunan yakma tüpünde su numunesinin yakılması ve oluşan karbon dioksitin ölçülmesidir. 150 mL/dk debisindeki taşıyıcı gaz numuneyi yakma tüpüne iletmekte ve yakma tüpünde oluşan yanma ürünlerini de gazın soğutulduğu ve dehidrasyona uğradığı elektronik kurutucuya (dehumidifier) iletmektedir. Klor ve diğer halojenlerin giderilmesi için gaz numune yanma ürünlerini halojen temizleyiciye iletmektedir. En son olarak yanma ürünleri non-dispersive infrared (NDIR) gaz analizörüne gelmekte ve karbon dioksit miktarı tespit edilmektedir. NDIR'da elde edilen analog dedeksiyon sinyali piklere dönüştürülmekte ve TOC-Control V programı ile TC miktarı belirlenmektedir.

İnorganik karbon ölçümlerinde cihazın temel çalışma prensibi, numunenin pH değerinin hidroklorik asit ilavesi 3'ten daha düşük bir düzeye çekilmesi ve tüm karbonat iyonlarının karbondioksite dönüştürülmesidir.

Numune taşıyıcı gaz ile içerisinde IC reaksiyon çözeltisi (asitlendirilmiş reaksiyon sıvısı) bulunan IC reaksiyon tankına enjekte edilmekte, hava kabarcıkları yardımıyla (sparging) inorganik karbon karbondioksite dönüştürülmektedir. Bu prosesin ardından NDIR gaz analizöründe IC miktarı belirlenmektedir. Toplam organik karbon konsantrasyonu cihaz tarafından TC ve IC değerleri arasındaki fark alınarak belirlenmektedir.

TC ve IC analizlerinin her biri için en az 5 noktalı kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. 1000 mg/L konsantrasyonunda karbon içeren TC standardının hazırlanması için, 105-120 ^{0}C sıcaklıkta yaklaşık 1 saat kurutulmuş ve desikatörde soğutulmuş 2.125 g reagent grade potasyum hidrojen ftalat saf su ile 1 L hacmine tamamlanmıştır. 1000 mg/L konsantrasyonunda karbon içeren IC standardının hazırlanması için, 2 saat silika jel desikatörde kurutulmuş 3.50 g reagent grade sodyum hidrojen karbonat ve 1 saat 280-290 ^{0}C'de kurutularak desikatörde soğutulmuş 4.41 g sodyum karbonat saf su ile 1 L hacmine tamamlanmıştır. Her iki standart için de 1-50 mg/L konsantrasyon aralığında 5 noktalı kalibrasyon yapılmıştır.

3.2.2. UV Spektroskopi Analizi

UV spektroskopi analizlerinde HACH marka DR/4000 U model UV spektrofotometre kullanılmıştır. Spektrofotometre 190-1100 nm dalga boyu aralığında tungsten ve döteryum lambalar ile ölçüm yapmaktadır. 254 ve 280 nm'de organik madde okumaları için 1 cm optik ışık yolunda ve 3 mL hacminde mikro hücreler, kalıntı klor analizleri için 25 mL hacimli kuvarz hücrelerle okumalar yapılmıştır.

3.2.3. ÇOM Fraksiyonlama İşlemi

Doğal organik maddelerin fraksiyonlanması ve bu fraksiyonlama işlemlerinde kullanılacak reçinelerin temizlenmesi ve şartlandırılmasında Leenheer (1981) ve Thurman ve Malcolm (1981) tarafından geliştirilen metotlar bazı modifikasyonlarla (Swietlik ve ark., 2004) uygulanmıştır. Bu amaçla Amberlite XAD-8 reçinesi, Bio-Rad AG-MP-50 katyon değiştirme reçinesi, Duolite A-7 anyon değiştirme reçineleri kullanılmıştır.

XAD-8 reçinesinin temizlenmesi amacıyla öncelikle reçine 0.1 N NaOH çözeltisi ile sulandırılmış ve süzülerek küçük boyutlu taneler giderilmiştir. 24 saat 0.1 N NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve sırasıyla 24 saat aseton ve hekzan ile Soxhlet ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Reçine ile kolon hazırlanmasında metanol kullanılmıştır.

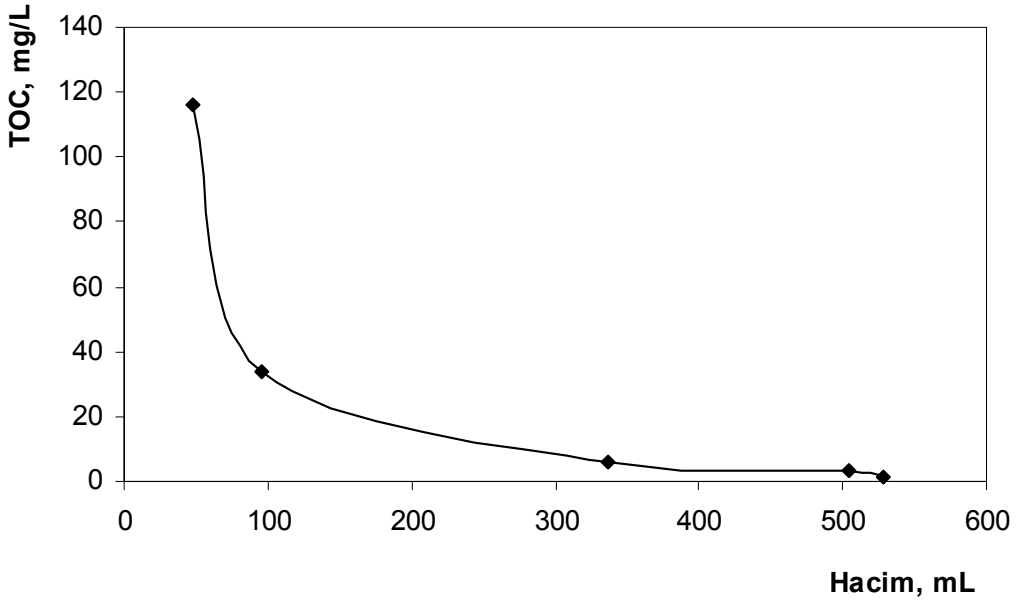
AG-MP-50 reçinesine 24 saat metanol ile Soxhlet ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Reçine ile kolon hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

Duolite A-7 reçinesi saf su ile sulandırılmış ve süzülerek ince kısmı giderilmiştir. 24 saat aseton ile Soxhlet ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Kolonun hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

Tüm reçineler 1 cm iç çapında ve 60 cm yüksekliğinde cam kolonlara yerleştirilmiştir. Her bir reçineden farklı hacimlerde kullanılmıştır ve reçine hacimlerinin belirlenmesinde Leenheer (1981) ve Thurman ve Malcolm (1981) tarafından geliştirilmiş metotlardan faydalanılmıştır. Reçineler kolonda alt ve üst kısımlarından cam yünü ile desteklenmiştir. Reçinelerin şartlandırılması ve fraksiyonlama çalışmalarında minimum 0.3 mL/dk debi geçirebilecek hassasiyette bir peristaltik pompa kullanılmıştır. Uygun debi aralığını belirleyebilmek için Heidolph marka 5201 model pompa ve SP quick model pompa başlığı kullanılmıştır. Peristaltik pompa hortumu olarak, asit, baz ve kullanılan çözücülere dayanıklı Pharmed hortumlar kullanılmıştır. Uygun debinin sağlanabilmesi için iç çapı 0.8 mm, dış çapı 4 mm ve duvar kalınlığı 1.6 mm olan hortum tercih edilmiştir. Tüm bu şartların sağlanması halinde 0.3-8.0 mL/dk debi aralığında akış sağlanabilmektedir. Kolonların giriş ve çıkışlarında muhtemel girişimlere engel olmak için cam veya teflon bağlantılar kullanılmasına özen gösterilmiştir.

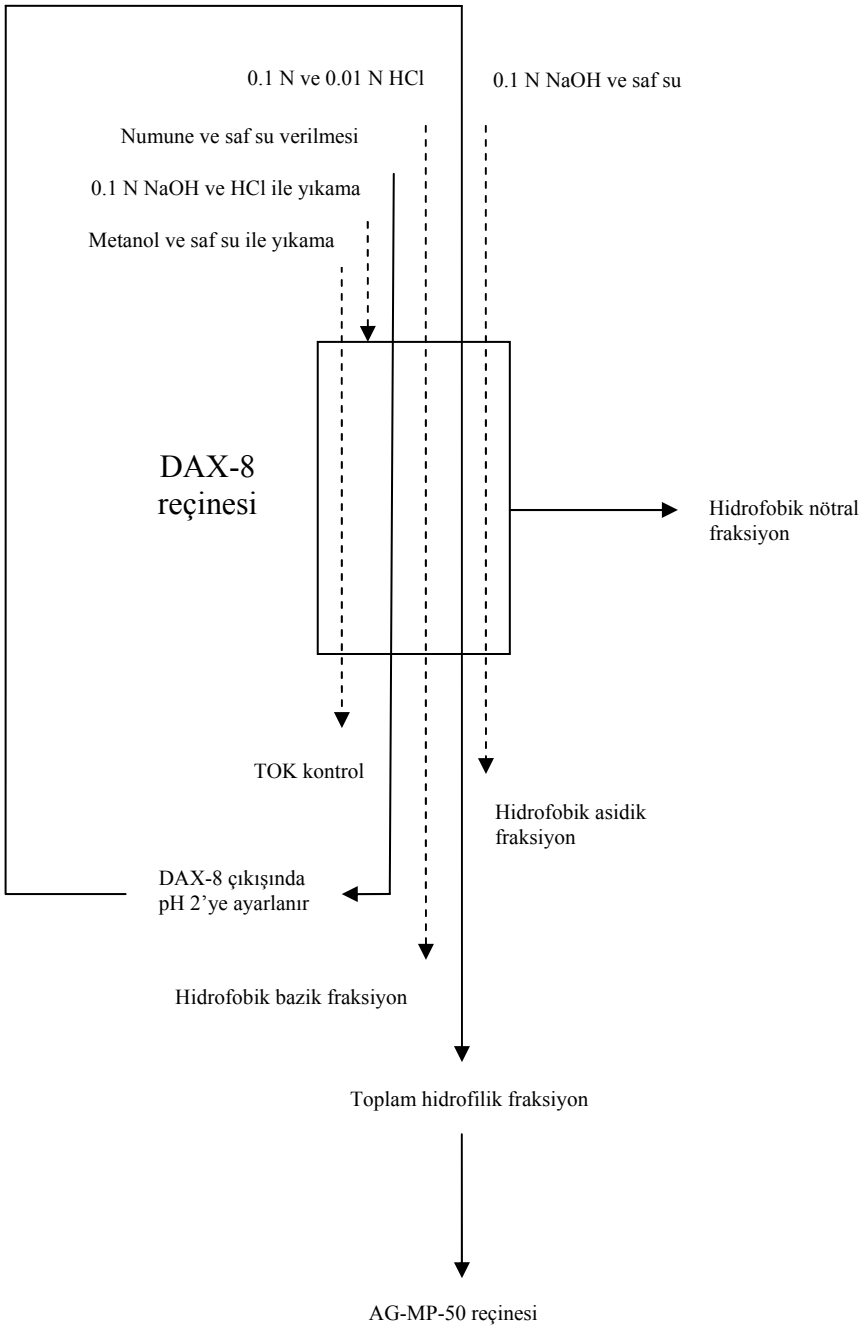
Temizlenmiş XAD-8 reçinesi ile oluşturulmuş kolonun şartlandırılması işleminde, önce hekzanı gidermek amacıyla kolona metanol verilmiştir. Kolon çıkışında TOK değeri 2 mg/L'den daha düşük düzeye gelinceye kadar kolona saf su pompalanmıştır. Zamana karşılık elde edilen TOK değerleri Şekil 3.3'de verilmiştir. Saf suyun ardından kolon sırasıyla 0.1 N NaOH, 0.1 N HCl ve saf su ile yıkanmıştır. Şartlandırılmış XAD-8 kolonuna 250 mL su numunesi 1.0 mL/dk debide verilmiştir. Su numunesinin hacmi suyun organik madde miktarına göre belirlenmiştir (Thurman ve Malcolm, 1981). Numunenin ardından kolona saf su verilmiştir. Bu işlemin

ardından kolondan sırasıyla 0.1 N ve 0.01 N HCl ile hidrofobik baz fraksiyonu eluata geçirilmiştir. Su numunesinin pH değeri HCl ile 2'ye ayarlanarak kolondan tekrar geçirilmiştir. Bu işlemin ardından 0.1 N NaOH ile hidrofobik asit fraksiyonu yıkanarak ayrılmıştır. XAD-8 kolonu hava ile kurutularak 15 saat oda sıcaklığında alüminyum folyo tabakaları arasında bekletilmiştir. Soxhlet ekstraksiyon işlemi ile reçineden hidrofobik nötral fraksiyonu metanole çekilmiştir. Reçinede uygulanan fraksiyonlama ve yıkayaraka ayırma işlemleri şematik olarak Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 XAD-8 kolonu şartlandırma işleminde kolon çıkışında TOK konsantrasyonu değişimi.

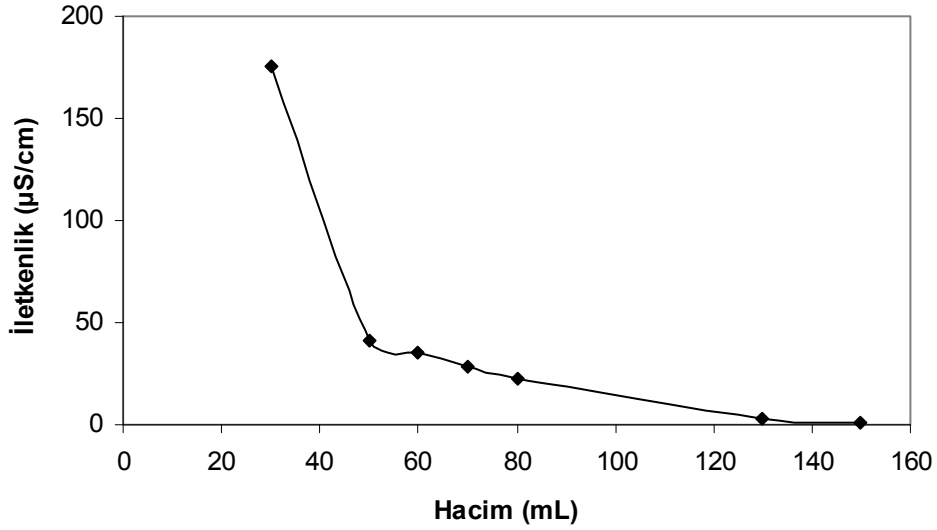
Oluşturulan AG-MP-50 reçinesi kolonuna öncelikle 3 N NH_4OH ve hidrojene doyması için 2 N HCl pompalanmıştır. Spesifik iletkenliği kontrol edilerek ilk kolondan alınan çıkış numunesi ikinci kolona verilmiştir. Kolona verilen saf su hacmine karşılık spesifik iletkenlik değeri değişimi Şekil 3.5'de görülmektedir. 1 N NH_4OH ile hidrofilik baz fraksiyonu kolondan yıkanarak ayrılmıştır. Reçinede uygulanan fraksiyonlama ve yıkanarak ayrılma işlemleri şematik olarak Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



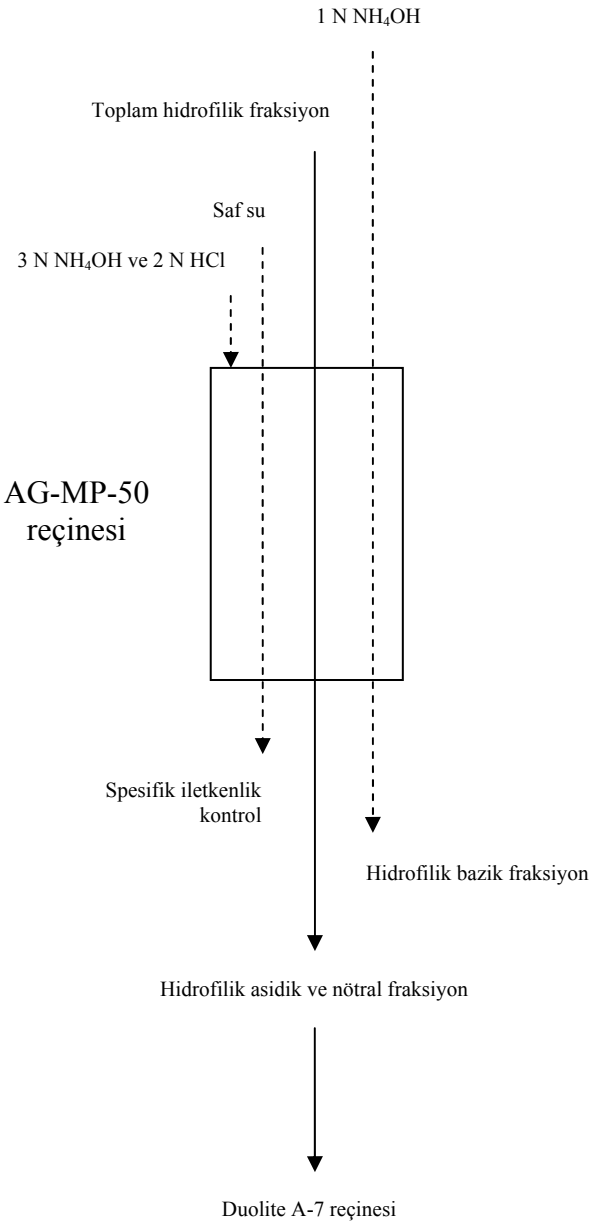
Şekil 3.4 DAX-8 reçinesi akım şeması.

Duolite A-7 reçinesi ile hazırlanan kolon çıkışta TOK konsantrasyonu 2 mg/L'den daha düşük düzeye gelinceye kadar 1 N HCl ile temizlenmiş ve hidroklorit formuna dönüştürülmüştür. TOK konsantrasyonunun zamana karşı değişimi Şekil 3.7'de verilmektedir. Ardından reçine serbest baz formuna dönüşünceye kadar

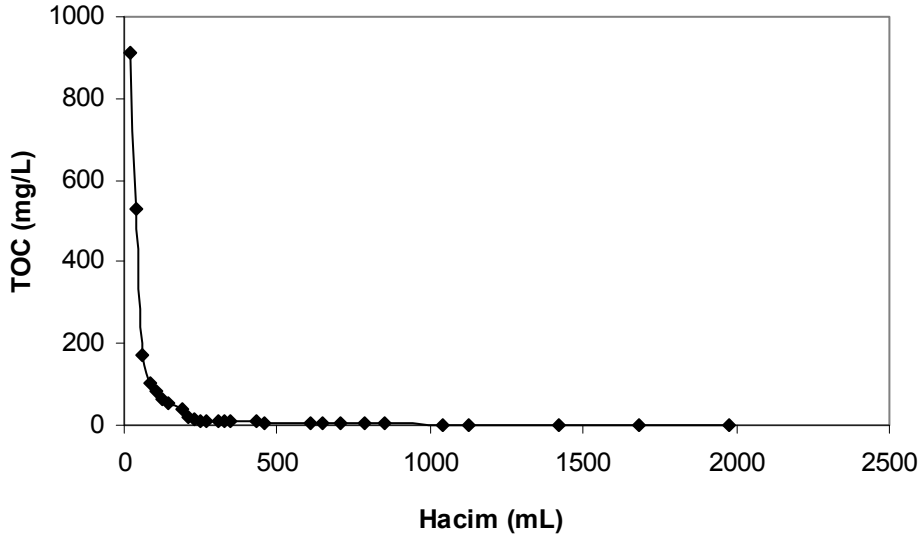
kolona 3 N NH_4OH verilmiştir. Kolon çıkışında spesifik iletkenlik 10 μmho değerine gelinceye kadar kolona saf su verilmiştir. Verilen su hacmine karşılık iletkenlik değeri değişimi Şekil 3.8'de gösterilmiştir. İkinci kolonun çıkışında elde edilen su numunesi bu kolona verilmiştir. 3 N NH_4OH ile hidrofilik asit fraksyonu kolondan yıkanarak ayrılmıştır. Kolon çıkışındaki fraksiyon ise hidrofilik nötral fraksiyonudur. Reçinede uygulanan fraksiyonlama ve yıkanarak ayrılma işlemleri şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



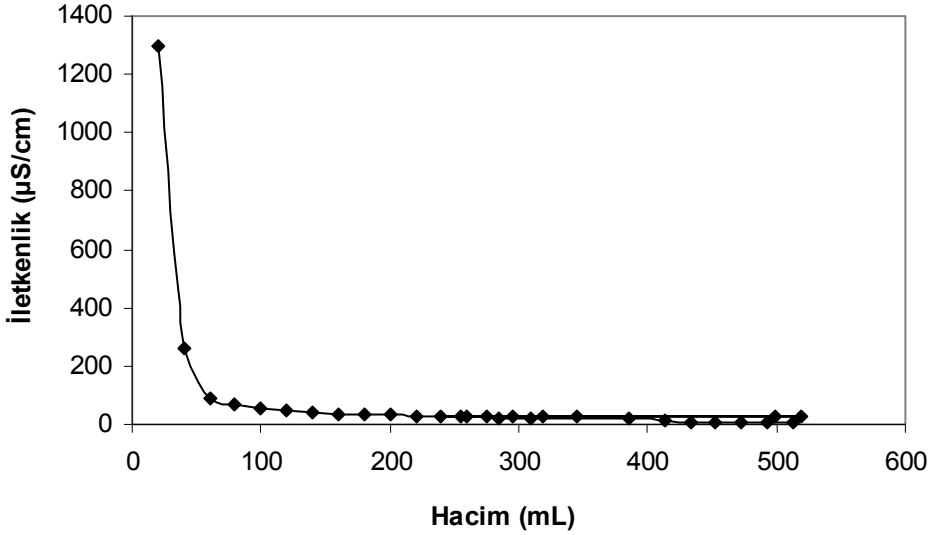
Şekil 3.5 AG-MP-50 kolonu şartlandırma işleminde çıkış iletkenlik değeri değişimi.



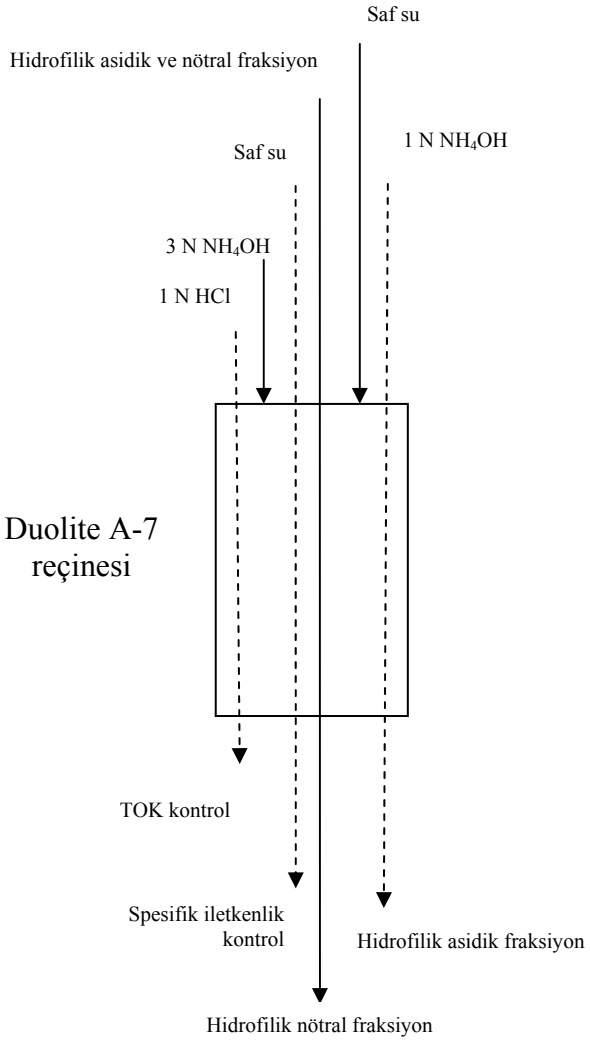
Şekil 3.6 AG-MP-50 reçinesi akım şeması.



Şekil 3.7 Duolite A-7 kolonu şartlandırma işleminde çıkış TOK konsantrasyonu değişimi.



Şekil 3.8 Duolite A-7 kolonu şartlandırma işleminde çıkış iletkenlik değeri değişimi.



Şekil 3.9 Duolite A-7 reçinesi akım şeması.

3.2.4. Klorlama İşlemi ve Bakiye Klor Analizi

Klor analizi Standart Metotlar'da (2005) belirtilen 4500-Cl G. DPD kolorimetrik metoduna uygun olarak yapılmıştır. Bu metot suda iyodür iyonunun bulunması halinde serbest klorun DPD indikatörü ile birleşerek pembe renk oluşturması ve oluşan rengin spektroskopik olarak tayin edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu amaçla cam numune hücresine 25 mL hacminde numune

koyulmuş ve HACH Permachem Reagents firması tarafından üretilmiş olan DPD serbest klor kimyasalı (14070-28) eklenmiştir. Klor kiti, tampon çözelti ve DPD indikatör çözeltisine ait kimyasalları içermektedir. Numune içerisine kimyasallar eklendikten sonra 20 s çalkalanarak, 530 nm dalga boyunda spektrofotometrede okuma işlemi yapılmıştır. Bu metodun minimum tespit limiti serbest klor olarak yaklaşık 10 µg/L'dir.

Klorlama çalışmaları "uniform formation conditions (UFC)" protokolüne uygun olarak yapılmıştır (Summers ve ark., 1996). Bu protokol THM ve HAA oluşum potansiyelleri baz alınarak yapılan oluşum potansiyeli (FP) ve simüle edilmiş dağıtım şebekesi (SDS) metotlarındaki dezevantajların giderildiği, Amerika Birleşik Devletleri'ndeki içme suyu dağıtma şebekesindeki ortalama klorlama şartlarını simüle edilerek geliştirilmiş bir metottur. Temel prensibi 8.0 ± 0.2 pH değerinde ve 20.0 ± 1.0 ^{0}C sıcaklıkta 24 ± 1 saat inkübasyon süresinin sonunda sudaki kalıntı klor değerinin 1.0 ± 0.4 mg/L olmasıdır. Klorlama klor ihtiyacı olmayan cam inkübasyon şişeleri içerisinde yapılmıştır. Amber cam şişeler 125 mL hacminde olup teflon septası bulunan kapaklar kullanılmıştır. Cam şişeler her kullanımdan önce musluk suyu ve ultra saf su ile yıkanmış 140 ^{0}C'de kurutulmuştur. Başlangıçta verilecek uygun klor dozunun belirlenebilmesi için farklı klor/ÇOK oranlarında klor dozlamaları yapılmış ve 24 saat sonunda kalıntı klor değerleri tespit edilmiştir. Bu amaçla ÇOK konsantrasyonu sabit tutulmuş ve başlangıçta dozlanan klor dozları değiştirilmiştir. Literatürde klor/ÇOK oranı 2.5-5.0 aralığında verilmektedir (Kitiş, 2001).

Bu çalışmada su numuneleri konsantre su numunelerinden yaklaşık 2, 3 ve 4 mg/L ÇOK konsantrasyonu içerecek şekilde saf su ile seyreltilmiştir. Stok klor çözeltisi, Merck firmasından temin edilen % 6-14 aktif klor içeren sodyum hipoklorit çözeltisinden seyreltilerek hazırlanmıştır. UFC protokolünde belirtildiği üzere şişeler 24 saat karanlıkta bekletilmiştir. 24 saat sonrasında bakiye klor değerleri DPD kolorimetrik yöntemi ile belirlenmiştir. Numunelerin bakiye klor değerleri belirlendikten sonra, gerekli miktarda sodyum sülfit çözeltisi eklenerek THM ve HAA analizleri yapılmadan önce klorun aktivitesinin durması sağlanmıştır. 24 saat sonrasında 1.0 ± 0.4 mg/L serbest klor konsantrasyonunu veren klor dozu belirlendikten sonra, her bir su numunesine belirlenen bu dozda klor verilmiş ve 0.5,

1, 2, 4, 8, 24 ve 48 saat sonrasında bakiye klor değerleri belirlenmiş ve THM ve HAA bileşiklerinin analizi için işlemlere geçilmiştir.

3.2.5. Kloraminleme İşlemi ve Kloramin Analizi

Kloraminleme işlemi klorlama işleminde uygulanan protokole uygun olarak yapılmıştır. Monokloramin, Merck firmasından temin edilen % 6-14 aktif klor içeren sodyum hipoklorit çözeltisi ve $(NH_4)_2.SO_4$'ın uygun oranlarda karıştırılması ile oluşturulmuştur. Bölüm 3.2.4'te verilen klorlama metodundaki tüm şartlar aynı olmak koşuluyla kloramin dozlaması yapılmış ve 24 saat reaksiyon süresinin sonunda serbest klorun 1.0 ± 0.4 mg/L olduğu kloramin dozu belirlenmiştir. Her bir su numunesine bu dozda kloramin verilmiş ve 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 ve 48 saat sonrasında bakiye kloramin değerleri belirlenmiş, klorun aktivitesi sodyum sülfit ile durdurulmuş ve THM ve HAA bileşiklerinin analizi için işlemlere geçilmiştir.

Kloramin analizi Standart Metotlar'da (2005) belirtilen 4500-Cl G. DPD kolorimetrik metoduna uygun olarak yapılmıştır.

3.2.6. THM Analizi

THM bileşiklerinin analizi EPA 551.1 (1995) numaralı metot modifiye edilerek yapılmıştır. THM bileşiklerinin analizi için 20 mL numune vida kapaklı teflon septalı cam ekstraksiyon vialine bir cam pipet yardımıyla türbülans oluşturmadan dikkatlice aktarılmıştır. Numuneye organik çözücü olarak 8 mL MTBE yavaşça eklenmiş ve ardından sudaki iyonik kuvveti yükselterek THM bileşiklerinin organik faza aktarılmasını kolaylaştırmak amacıyla 8.5 g sodyum sülfat ilave edilmiştir. Ekstraksiyon vialleri kapakları kapatılarak 4 dk çalkalandıktan sonra, 2 dk beklemeye bırakılmış ve faz ayrımının gerçekleşmesi sağlanmıştır. Net bir faz ayrımı

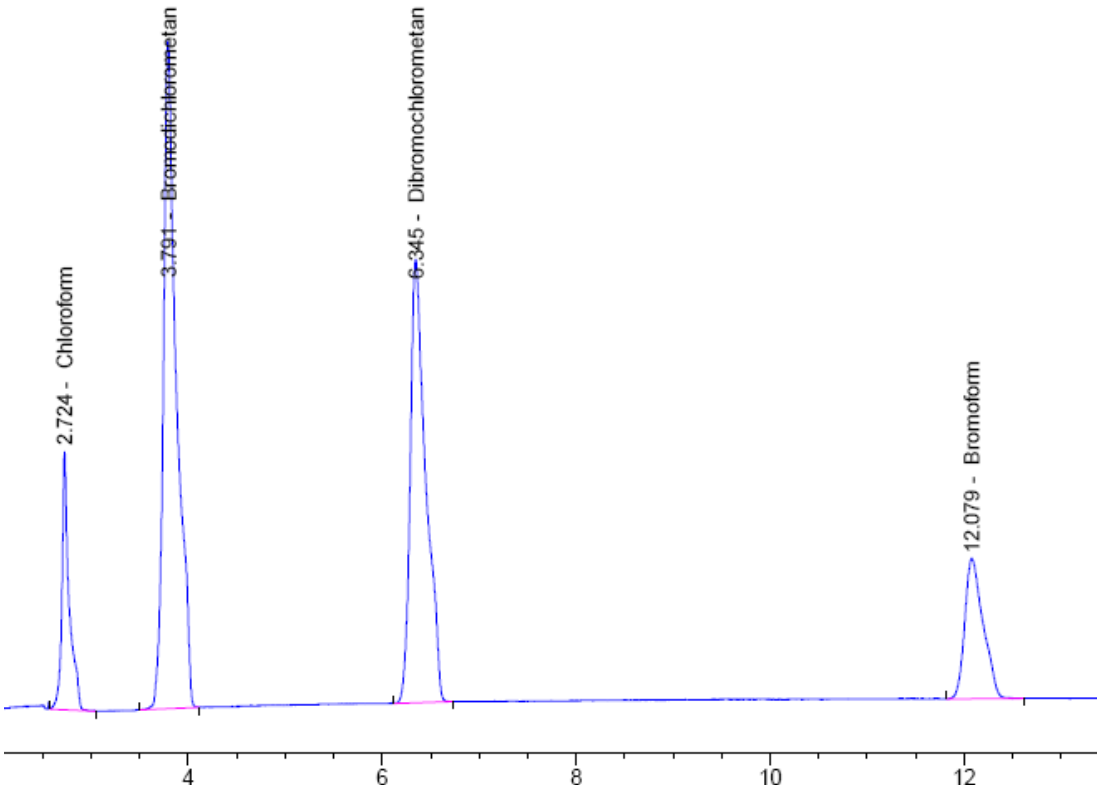
elde edildikten sonra, MTBE fazının 2 mL'si bir cam pastör pipeti yardımıyla, gaz kromatograf cihazı otomatik örnekleyici vialine aktarılmıştır.

Analiz işlemi için Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Konya İl Kontrol Laboratuvarı Müdürlüğü Kalıntı Laboratuvarı'nda bulunan Agilent 7683 model otomatik sıvı örnekleyici ile donatılmış Agilent 6890 model gaz kromatograf cihazı ve μECD (mikro elektron yakalayıcı dedektör) kullanılmıştır. Verilerin analizinde HP ChemStation programı kullanılmıştır. Cihazda 30 m uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında ve 0.25 μm film kalınlığında HP-5MS kapiler kolonu kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 2.2 mL/dk debisinde helyum gazı ve make up gaz olarak 28.9 mL/dk debisinde azot gazı kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 200 ^{0}C ve dedektör sıcaklığı 290 ^{0}C'ye ayarlanmıştır. Çalışmalar splitless modda gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı 35 ^{0}C'den başlatılmış ve bu sıcaklıkta 22 dk bekletilmiştir. Sıcaklık 10 ^{0}C/dk hızla 125 ^{0}C'ye yükseltilmiş ve toplam analiz süresi 31 dakika olarak belirlenmiştir. Analiz için 1 μL enjeksiyon hacmi kullanılmıştır.

THM standardı Supelco firmasından temin edilmiştir. Metanol çözücüsü içerisinde çözülmüş olan standartta bileşiklerin saflığı % 96.9-99.9 aralığında değişmektedir. Yukarıda belirtilen şartlarda GC cihazına enjekte edilen standart için 6 noktalı kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Her bir bileşik için elde edilen kalibrasyon denklemleri, çıkış zamanları ve metot tespit limitleri Tablo 3.3'de gösterilmiştir. Bu şartlar altında cihaza enjekte edilen 200 ppb konsantrasyonunda THM bileşiklerine ait bir kromatogram Şekil 3.10'da görülmektedir.

Tablo 3.3 4 THM bileşiği için elde edilen çıkış zamanı, tespit limiti değerleri ve kalibrasyon denklemleri

Bileşik Adı	**Çıkış Zamanı, dk**	**Tespit Limiti (LOD), ppb**	**Kalibrasyon Denklemi**
Kloroform	2.724	0.15	$y=12.45x + 88.92$ ($R^2=0.999$)
Bromodiklorometan	3.791	0.01	$y=59.85x + 60.92$ ($R^2=0.999$)
Dibromoklorometan	6.345	0.10	$y=47.07x + 63.22$ ($R^2=0.999$)
Bromoform	12.079	0.40	$y=17.71x + 48.84$ ($R^2=0.999$)



Şekil 3.10 200 ppb konsantrasyonunda THM standardı için elde edilen GC-µECD kromatogramı.

3.2.7 HAA Analizi

HAA bileşiklerinin analizi EPA 552.3 (2003) numaralı metot modifiye edilerek yapılmıştır ve Xie (2001) tarafından uygulanan metot modifikasyonlarından da faydalanılmıştır. HAA bileşiklerinin analizi için 20 mL numune vida kapaklı teflon septalı cam ekstraksiyon vialine bir cam pipet yardımıyla türbülans oluşturmadan dikkatlice aktarılmıştır. 2 mL % 98'lik konsantre sülfürik asit çözeltisi ilave edilerek pH değerinin 0.5'ten daha düşük veya eşit olması sağlanmıştır. Sülfürik asit ilavesinden sonra vialin kapağı kapatılarak çalkalanmıştır. Sudaki iyonik kuvveti yükselterek HAA bileşiklerinin organik faza aktarılmasını kolaylaştırmak amacıyla 11 g sodyum sülfat ilave edilerek çözününceye kadar çalkalanmıştır. Organik çözücü olarak 4 mL MTBE yavaşça ilave edilmiş, 3 dk boyunca elle çalkalama yapılmış ve yaklaşık 5 dk bekletilerek faz ayrımının gerçekleşmesi sağlanmıştır.

Bir cam pastör pipeti yardımıyla üstteki MTBE fazından 3 mL alınarak, teflon septalı vida kapaklı 15 mL hacmindeki dereceli konik cam santrifüj tüpüne aktarılmıştır. HAA bileşiklerini metil esterlerine dönüştürmek amacıyla metilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla santrifüj tüplerine aktarılan MTBE fazının üzerine, 3 mL % 10'luk sülfürik asitli metanol çözeltisi ilave edilmiştir. Santrifüj tüpünün kapağı kapatılarak 2 saat boyunca 50 ± 2^0C sıcaklıkta su banyosunda bekletilmiştir. 2 saat sonunda tüpler su banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiş ve daha sonra 7 mL 150 g/L konsantrasyonunda sodyum sülfat çözeltisi ilave edilerek yaklaşık 10 saniye çalkalanmıştır. Bu işlem faz ayrımının gerçekleşmesini sağlamıştır ve yaklaşık 2 dk bekletildikten sonra alttaki fazın büyük bir kısmı uzun bir cam pastör pipeti yardımıyla çekilerek ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bu işlemin ardından santrifüj tüpüne nötralizasyon amacıyla 1 mL doygun sodyum bikarbonat çözeltisi ilave edilmiş ve reaksiyon tamamlanıncaya kadar birkaç dakika çalkalanmıştır. İlk çalkalamadan sonra tüpün kapağı gevşetilerek reaksiyon sonucu açığa çıkan karbondioksit gazının dışarıya çıkmasına izin verilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından üst fazdan bir cam pastör pipeti yardımıyla çekilerek gaz kromatograf cihazı otomatik örnekleyici vialine aktarılmıştır.

Analiz işlemi için 3.2.6 başlığı altında özellikleri verilen GC kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 1.8 mL/dk debisinde helyum gazı ve make up gaz olarak 35.0 mL/dk debisinde azot gazı kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 200 ^{0}C ve dedektör sıcaklığı 290 ^{0}C'ye ayarlanmıştır. Çalışmalar splitless modda gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı 35 ^{0}C'den başlatılmış ve bu sıcaklıkta 10 dk bekletilmiştir. Sıcaklık 5 ^{0}C/dk hızla 75 ^{0}C'ye yükseltilmiş, bu sıcaklıkta 15 dk bekletilmiş, 100^{0}C sıcaklığa 5^{0}C/dk hızla yükseltilerek bu sıcaklıkta 5 dk bekletilmiştir. 5^{0}C/dk hızla 135^{0}C'ye yükseltilerek bu sıcaklıkta 2 dk bekletilmiştir ve toplam analiz süresi 52 dakika olarak tamamlanmıştır. Analiz için 1 µL enjeksiyon hacmi kullanılmıştır.

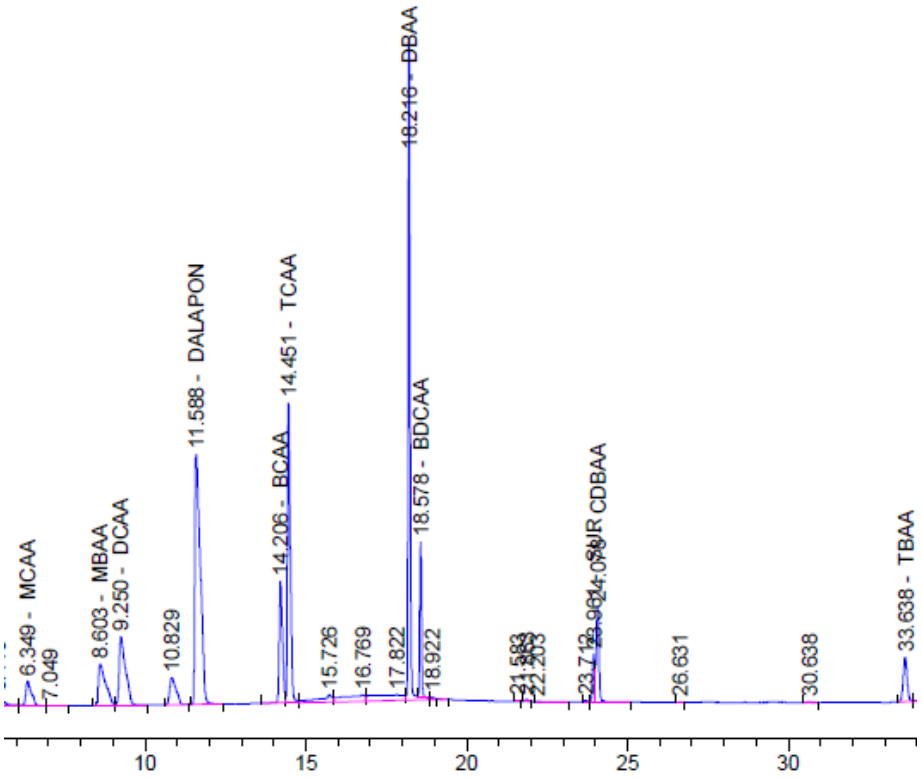
HAA bileşiklerinin metil esterleri ve Dalapon bileşiğinin bulunduğu standart AccuStandard firmasından temin edilmiştir. MTBE çözücüsü içerisinde çözülmüş olan standartta bileşiklerin saflığı % 93.3-99.7 aralığında değişmektedir. Surrogate standart olarak 2,3-dibromopropiyonat da standarda ilave edilmiştir ve saflığı % 98'dir. Yukarıda belirtilen şartlarda GC cihazına enjekte edilen standart için 5 noktalı kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Her bir bileşik için elde edilen kalibrasyon

denklemleri, çıkış zamanları ve metot tespit limitleri Tablo 3.4'de gösterilmiştir. Bu şartlar altında cihaza enjekte edilen 200-2000 ppb konsantrasyonlarında HAA bileşiklerinin metil esterlerine ait bir kromatogram Şekil 3.11'de görülmektedir.

Tablo 3.4 9 HAA bileşiği, dalapon ve surrogate standart için elde edilen çıkış zamanı, tespit limiti değerleri ve kalibrasyon denklemleri

Bileşik Adı	Çıkış Zamanı, dk	Tespit Limiti (LOD), ppb	Kalibrasyon Denklemi
MCAA	6.360	1.00	y=5.52x - 42.99 (R^2=0.997)
MBAA	8.648	3.50	y=18.15x + 37.19 (R^2=0.999)
DCAA	9.292	0.30	y=18.35x + 31.87 (R^2=0.999)
Dalapon	11.623	0.10	y=85.33x - 276.8 (R^2=0.999)
BCAA	14.224	3.90	y=25.92x - 111.5 (R^2=0.999)
TCAA	14.482	0.04	y=120.8x - 539.1 (R^2=0.992)
DBAA	18.241	0.01	y=190.3x - 1134.6 (R^2=0.992)
BDCAA	18.598	0.12	y=20.59x - 414.4 (R^2=0.991)
Surrogate[a]	24.010	1.05	y=2.34x + 4.08 (R^2=0.999)
CDBAA	24.112	0.60	y=7.46x - 440.5 (R^2=0.986)
TBAA	33.702	2.30	y=2.55x - 313.7 (R^2=0.983)

[a] Surrogate standart 2,3-dibromopropiyonat bileşiğidir.



Şekil 3.11 200-2000 ppb konsantrasyonunda metil derivatize HAA standardı için elde edilen GC-µECD kromatogramı.

3.2.8. Molekül Ağırlık Dağılımı

Numunelerin molekül ağırlık dağılımı çalışmaları jel filtrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Metodun ayrıntıları literatürde daha önce konu ile ilgili yapılan çalışmalarda da görülmektedir (Gjessing ve Lee, 1967; Fors ve ark., 1976; Yetiş ve ark., 1997). Bu amaçla Sephadex G-25 kullanılmıştır. Sephadex G-25 jel öncelikle 0.1 N LiOH-NaCl çözeltisi içerisinde minimum 3 saat bekletilerek şişmesi sağlanmış ve 60 cm yüksekliğinde, 1 cm çapında cam kolonlara hava boşluğu kalmayacak şekilde dikkatlice yerleştirilmiştir. Kolon, alt ve üst kısımlarından cam yünü ile desteklenmiştir. Jel kurutulmadan kolonun üst kısmı peristaltik pompaya bağlanmış ve taşıyıcı sıvı olarak 0.1 N LiOH-NaCl çözeltisi 70 mL/sa debisinde uygulanmıştır. Belirli miktarda çözelti geçirilerek kolonun kararlı hale gelmesi sağlanmış ve kolonun kalibrasyonu işlemlerine başlanmıştır.

Kalibrasyon için molekül ağırlıkları bilinen ve aşağıda Tablo 3.5'de listelenen miktarlarda kalibrasyon çözeltileri kullanılmıştır. Her bir çözelti için en uygun dalga boyu belirlenmiştir (Tablo 3.5). Kolona molekül ağırlıklarına göre sırasıyla çözeltiler belirtilen miktarlarda verilmiş ve çıkışta 2 mL hacimlerinde fraksiyonlar elde edilmiştir.

Tablo 3.5. Sephadex G-25 kolonu için kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin özellikleri

Kalibrasyon çözeltisi	Konsantrasyon (mg/L)	Molekül ağırlığı (g/mol)	Dalga boyu (nm)
Potasyum kromat	3	194	372
Polietilen glikol eter	10	5,000	275
Lisozom	2	14,300	270
Blue dekstran	2	2,000,000	619

Blue dekstran çözeltisi için elde edilen yıkanarak ayrılan hacim, boş hacim (V_0) olarak kabul edilmiştir. Diğer çözeltiler için elde edilen yıkanarak ayrılan hacimler ise kalibrasyon işlemlerinde kullanılmıştır. Dağılım katsayısı (K_d) değerinin hesaplanmasında aşağıdaki formülden faydalanılmıştır.

$$V_e = V_0 + K_d . V_i$$

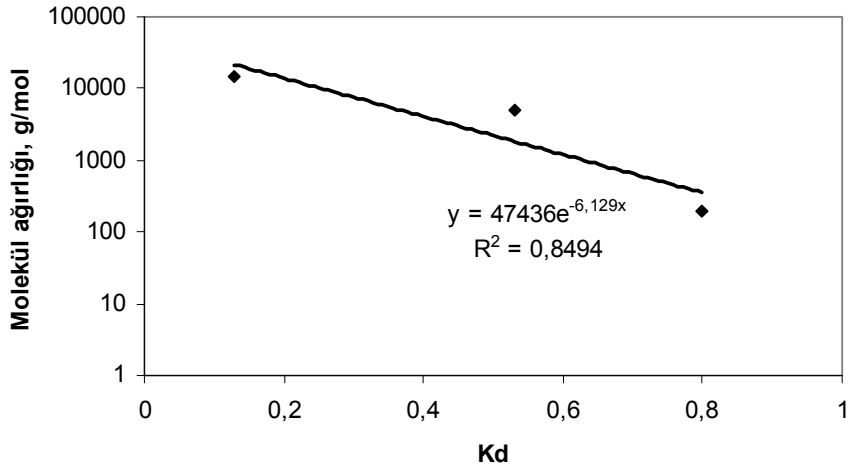
Burada V_e yıkanarak ayrılan hacmi, V_i iç hacmi ifade etmektedir. V_i değeri aşağıdaki formülde de ifade edildiği üzere jelin kuru ağırlığı, a ve su tutma değeri, W_r değerlerinin çarpımlarına eşittir.

$$V_i = a.W_r$$

Jel filtrasyon kalibrasyon çalışmalarında her bir çözelti için elde edilen yıkanarak ayrılan hacimler ve K_d değerleri Tablo 3.6'da belirtilmiştir. Kalibrasyon çalışmaları sonucu kalibrasyon grafiği üstel eğilime göre belirlenmiştir ve Şekil 3.12'de verilmiştir.

Tablo 3.6 Kalibrasyon çalışmaları sonucu elde edilen yıkanarak ayrılan hacimler ve K_d değerleri

Kalibrasyon çözeltisi	**Yıkanarak ayrılan hacim, mL**	**K_d değeri**
Potasyum kromat	24	0.8
Polietilen glikol eter	20	0.53
Lisozom	14	0.13
Blue dekstran	V_0=12	



Şekil 3.12 Sephadex G-25 kolonu için elde edilen kalibrasyon grafiği.

Ters osmoz membranından geçirilen konsantre izolatın ve her bir fraksiyonun 1 mL hacmindeki numuneleri, Sephadex G-25 kolonuna enjekte edilmiş ve taşıyıcı sıvı ile kolondan geçmeleri sağlanmıştır. Kolon çıkışında fraksiyonlar biriktirilmiştir. 254 ve 280 nm dalga boylarında spektrofotometrede absorbansları saptanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. pH ve Organik Madde (TOK) Konsantrasyonunun THM ve HAA Oluşumu Üzerine Etkileri

4.1.1. Konya Altınapa Barajı İzolatı

Altınapa Barajı'ndan alınan ham su numunesinden elde edilen izolat bütün dezenfektan uygulamalarında istenilen TOK konsantrasyonlarına saf su ile seyreltilerek kullanılmıştır. Deneylerde doğal organik madde TOK olarak ifade edilmiş ve konsantrasyon deneylerinde TOK'un 2, 3 ve 4 mg/L'lik numuneleri kullanılmıştır. Dezenfeksiyon uygulamaları Bölüm 3.2.4'te detaylı olarak verildiği gibi uygulanmıştır.

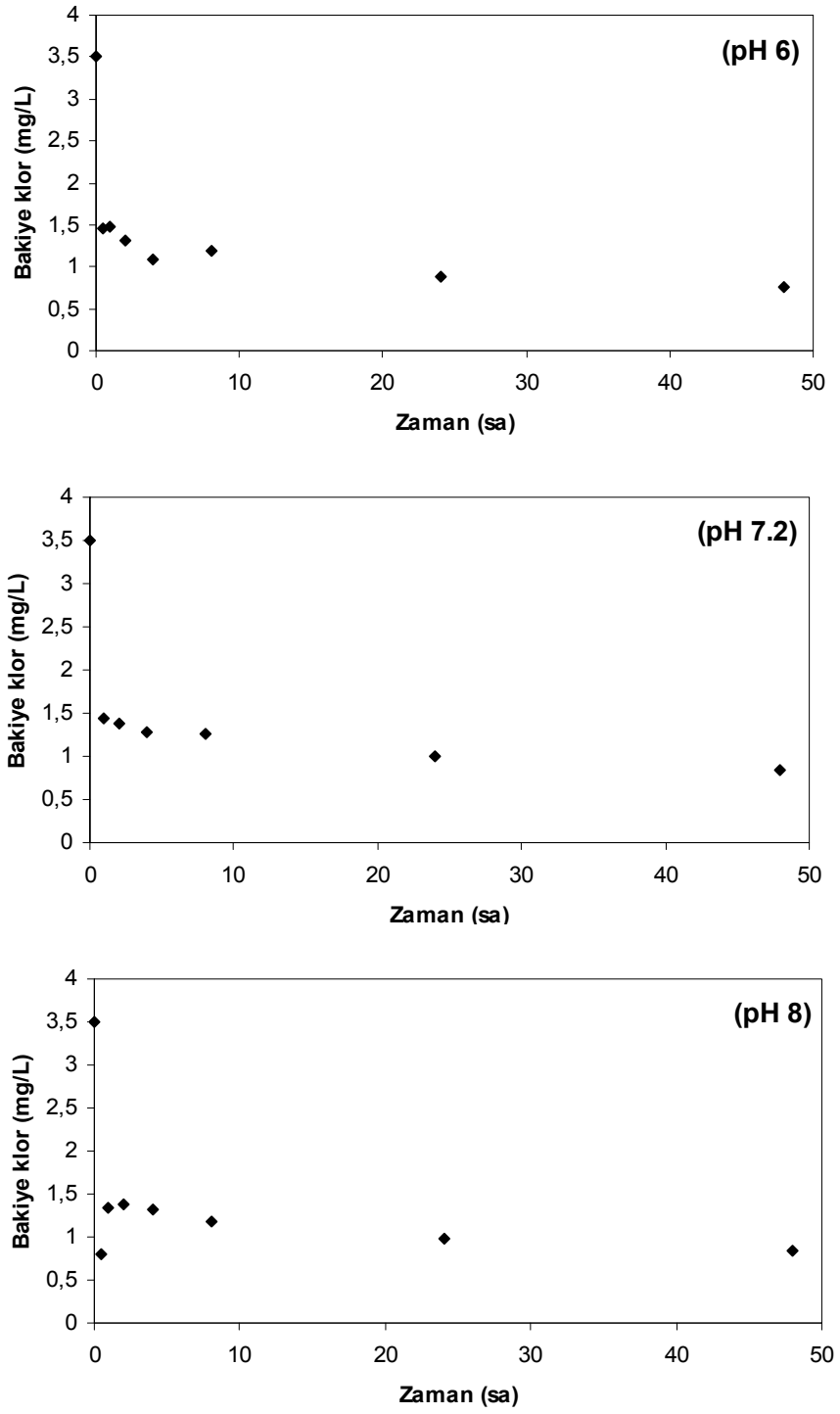
Farklı TOK değerlerinde yapılan klorlama çalışmaları 3 farklı pH'da uygulanmıştır. Ham suyun ve izolatın orijinal pH değeri 7-7.5 değerleri arasında değişmektedir ve pH 6 ve pH 8 değerleri için pH ayarlamaları tampon çözelti ile yapılmıştır. pH 6 ve pH 8 için de uygun klor dozları belirlenmiş ve tüm işlemler bu pH değerleri için de uygulanmıştır.

TOK değerinin yaklaşık 2 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 1.4-4.2 mg/L aralığında, TOK değerinin yaklaşık 3 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 2.8-6.3 mg/L aralığında ve TOK değerinin 4 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 2.8-6.3 mg/L aralığında klor dozlamaları yapılmıştır. UFC protokolüne göre uygun klor dozunun belirlendiği numunelerde 48 saat boyunca bakiye klor, TOK, UV-254 ve UV-280 değerleri belirlenmiştir. Aynı işlemler pH'ın tampon çözeltilerle 6 ve 8'e ayarlandığı numunelerde de uygulanmıştır.

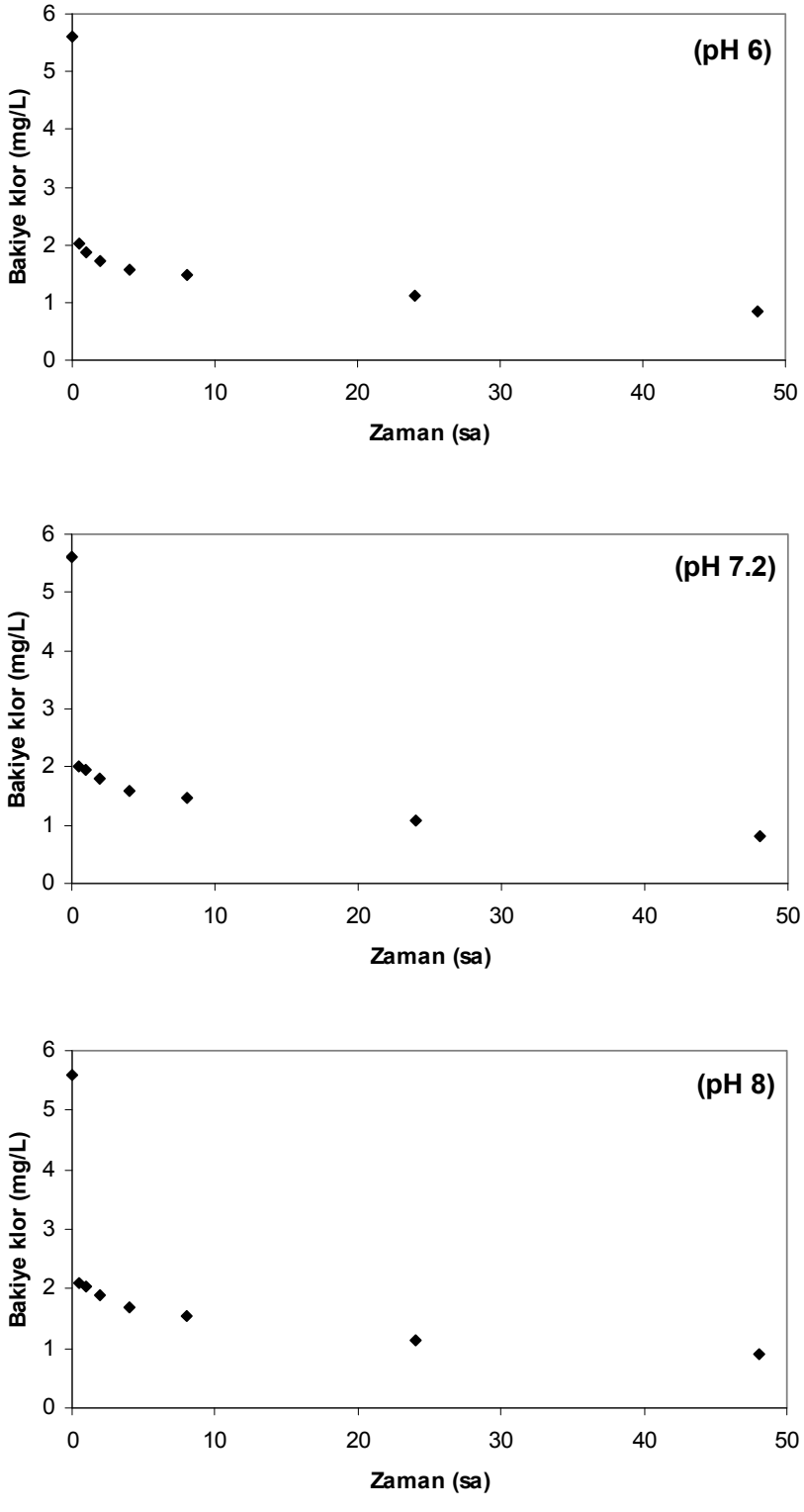
TOK konsantrasyonunun 2, 3 ve 4 mg/L'lik olduğu izolat numunelerinin pH 6, 7.2 ve 8 değerlerinde bakiye klorun zamana karşı değişimi sırasıyla Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

TOK değerinin 2, 3 ve 4 mg/L'ye ayarlandığı numuneler için uygun klor dozu sırasıyla 3.5, 5.6 ve 6.3 mg/L olarak belirlenmiş ve uygun klor dozunun verildiği şişelerde THM ve HAA bileşiklerinin zamana bağlı oluşumunu belirlemek amacıyla,

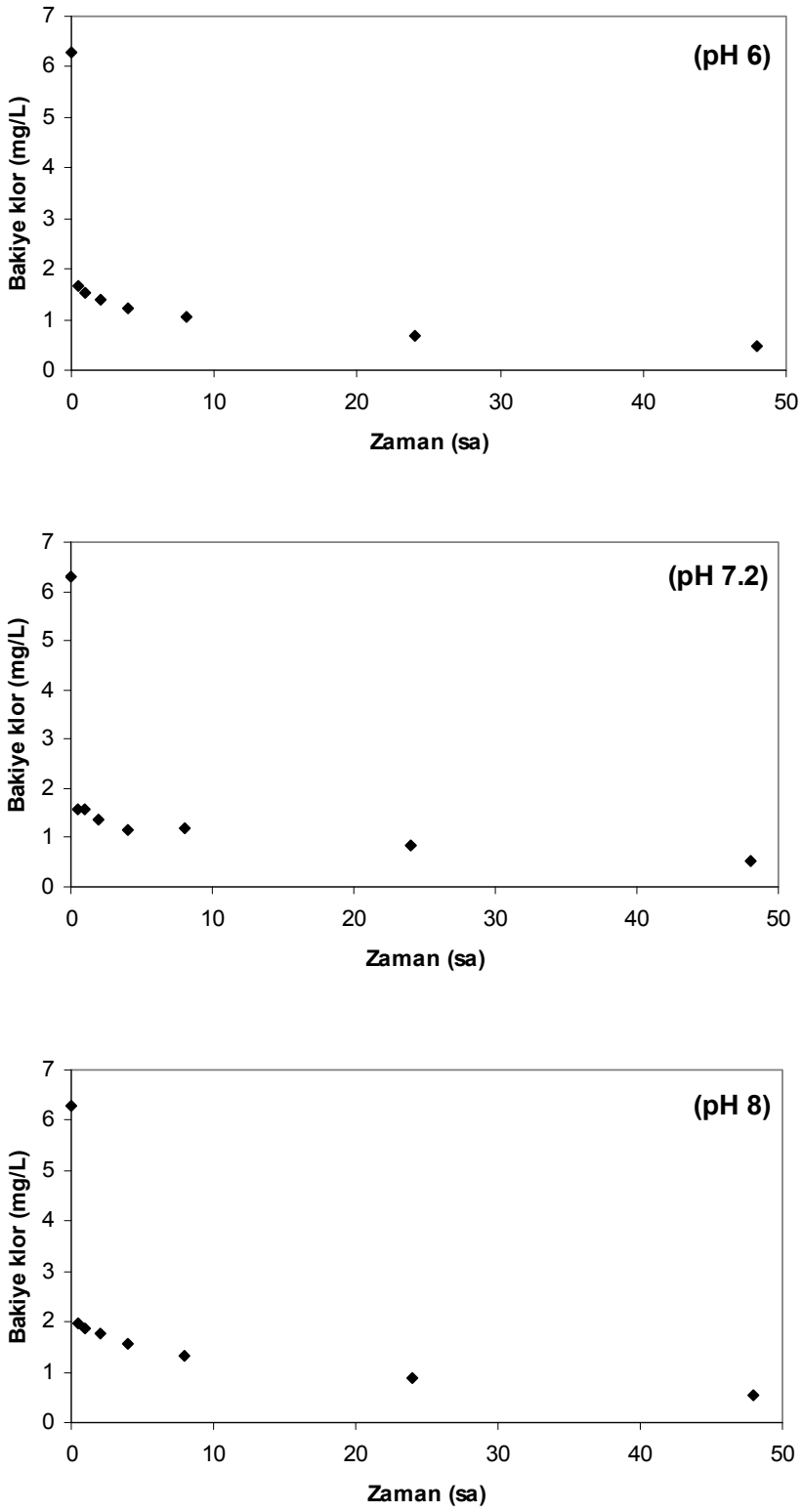
klorun şişelere dozlandığı andan itibaren 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 ve 48 saat sonrasında klor reaksiyonu durdurulmuş numunelerde THM ve HAA bileşiklerinin analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.1 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, klor dozu: 3.5 mg/L).



Şekil 4.2 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, klor dozu: 5.6 mg/L).

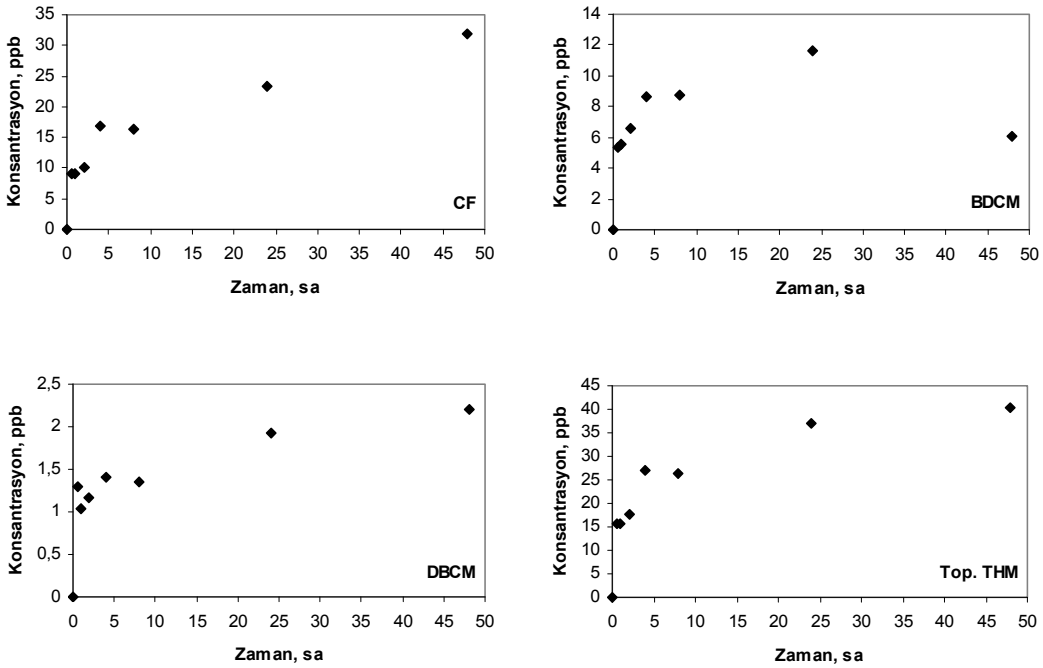


Şekil 4.3 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, klor dozu: 6.3 mg/L).

4.1.1.1 Konya Altınapa Barajı için THM Analiz Sonuçları

TOK = 2 mg/L, pH 7.2 için THM oluşumu

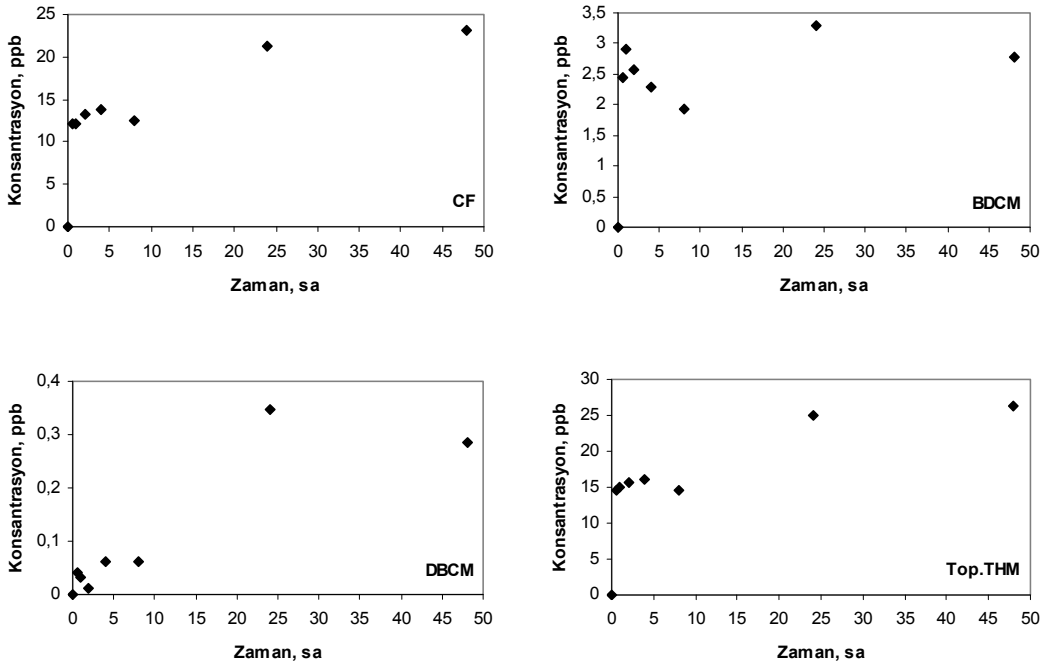
TOK konsantrasyonun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve toplam THM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.9'da görülmektedir. Bu kategorideki numunelerin tamamında bromoform bileşiği tespit limitinin altında bulunmuştur. pH değerinde herhangi bir değişikliğin yapılmadığı numunelerde zamana karşılık kloroform miktarında sürekli bir artış gözlemlenmiştir. Kloroform THM bileşikleri içerisinde en kararlı durumdaki son üründür. Bu nedenle miktarında herhangi bir azalma gözlemlenmemiş ve sürekli bir artış görülmüştür. THM bileşiklerinin oluşumu klor ve bromun sadece metan ya da klorlu metanla reaksiyonlarından oluşmamaktadır. Klor, brom ve doğal organik maddelerin verdiği kompleks reaksiyonlar sonucunda THM'ler oluşmaktadır ve her bir THM bileşiğinin de kendi arasında dönüşüm reaksiyonları gerçekleşebilmektedir. Bu nedenle Şekil 4.4'de de görüldüğü üzere toplam THM miktarında 48 saat boyunca artma gözlemlenirken, 48. saatte analiz edilen numunelerde bromodiklorometan miktarı azalırken, kloroform ve dibromoklorometan miktarı artmaktadır.



Şekil 4.4 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 6 için THM oluşumu

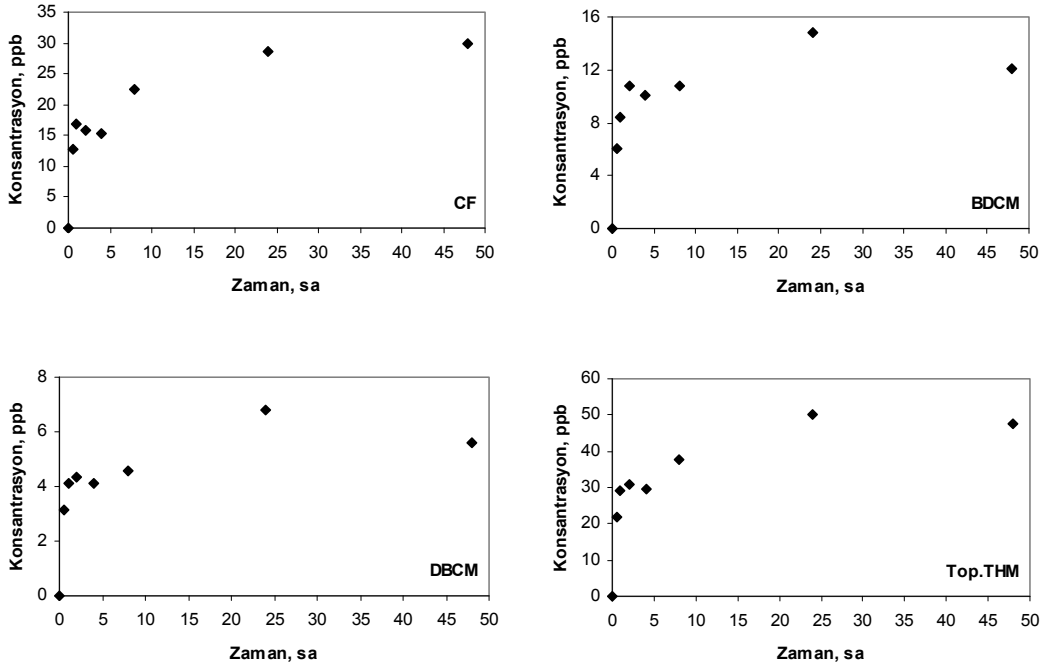
TOK konsantrasyonun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin tampon çözelti ile 6'ya ayarlandığı numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve toplam THM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.5'de görülmektedir. Bu numunelerde de bromoform bileşiği tespit limitinin altında tespit edilmiştir. Numunelerde toplam THM miktarında zamana bağlı olarak artış yine gözlemlenmiştir. pH 7.2 değerindeki numunelerde görüldüğü gibi kloroform miktarı zamanla artmakta, 48. saatte yine bromodiklorometan ile dibromoklorometan miktarında hafif bir düşüş görülmektedir.



Şekil 4.5 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 8 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonu 2 mg/L olan ve pH değerinin de tampon çözeltiyle 8'e ayarlandığı numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.6'da görülmektedir. Bu numunelerde de bromoform bileşiği tespit limitinin altında bulunmuştur. pH 6 ve pH 7.2 değerlerinde elde edilen verilerle uyumlu olarak, pH değerinin 8 olduğu numunelerde de toplam THM ve kloroform konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak artış gözlenmiş; BDCM ve DBCM bileşiklerinde 24. saatten sonra düşüş görülmüştür.



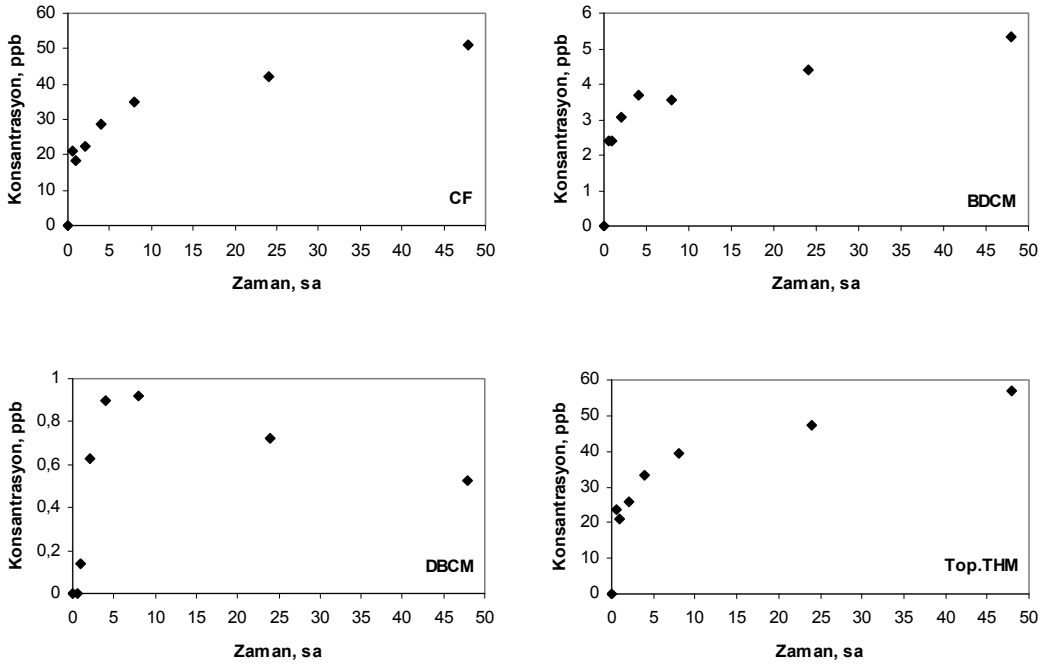
Şekil 4.6 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 7.2 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonun 3 mg/L'ye ayarlandığı, pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.7'de görülmektedir. Numunelerin tamamında bromoform bileşiği tespit limitinin altında bulunmuştur. TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye artırılması halinde toplam THM ve kloroform konsantrasyonlarında 48 saat boyunca artış gözlemlenmiştir. 2 mg/L TOK içeren numunelerden farklı olarak bromodiklorometan konsantrasyonunda 24. saatten itibaren bir düşme görülmemiş, ancak dibromoklorometan konsantrasyonu 8. saatten itibaren azalan bir eğilim göstermiştir. Artan organik madde konsantrasyonu ile oluşan DBP konsantrasyonunun artması da beklenilen bir durumdur. Bunun birinci nedeni DBP oluşturacak öncü bileşenlerin miktarının artması, ikinci nedeni ise suyun klor ihtiyacının artmasıdır. Buna bağlı olarak toplam THM miktarında artış gözlemlenmiş, ancak diğer artışların yanında DBCM konsantrasyonunun düşüşü daha kısa sürede meydana gelmiştir.

TOK = 3 mg/L, pH 6 için THM oluşumu

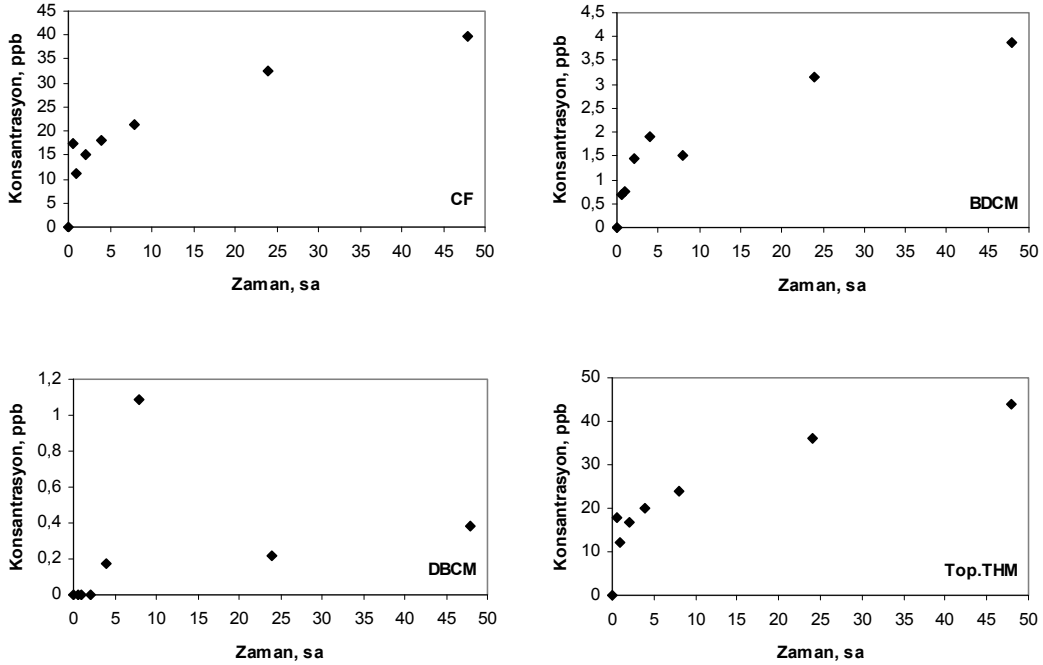
TOK konsantrasyonun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.8'de görülmektedir. Bu numunelerde de bromoform bileşiği tespit edilememiştir. pH 7.2 için elde edilen verilerle uyumlu olarak TTHM miktarı, CF ve BDCM konsantrasyonları artmış, ancak dibromoklorometan konsantrasyonunda 8. saatten itibaren bir düşme gözlenmiştir.



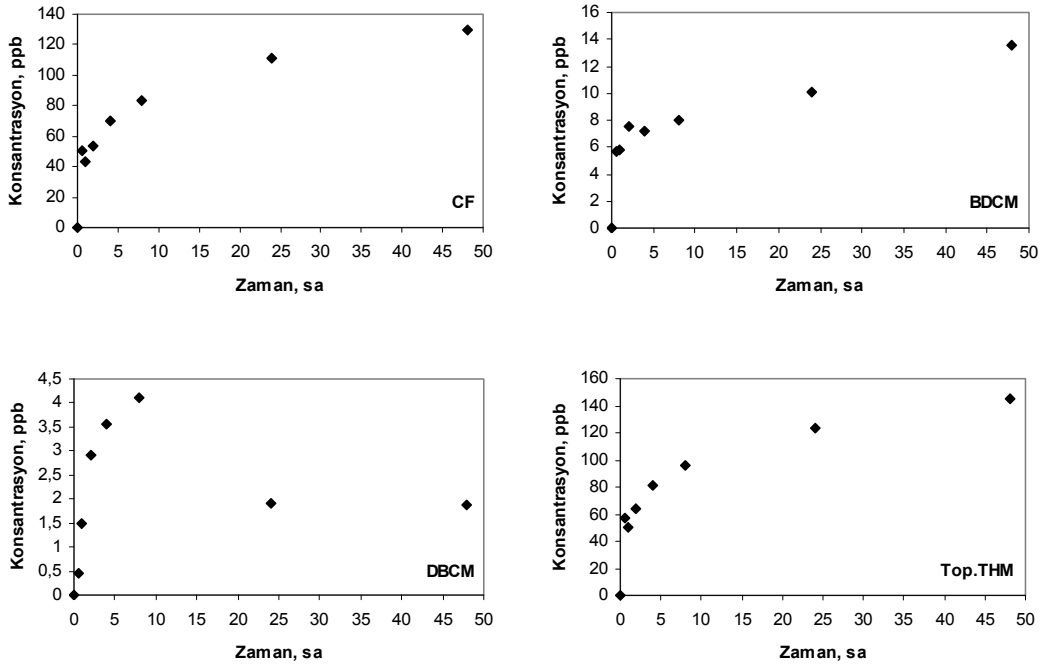
Şekil 4.7 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 5.6 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 8 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.9'da görülmektedir. Bu numunelerin tamamında bromoform bileşiği tespit edilememiştir. pH değerinin 8'e yükseltilmesi pH 6 ve pH 7.2 değerlerinde gözlenen eğilimde herhangi bir farklılık meydana getirmemiş ve benzer bulgular elde edilmiştir.



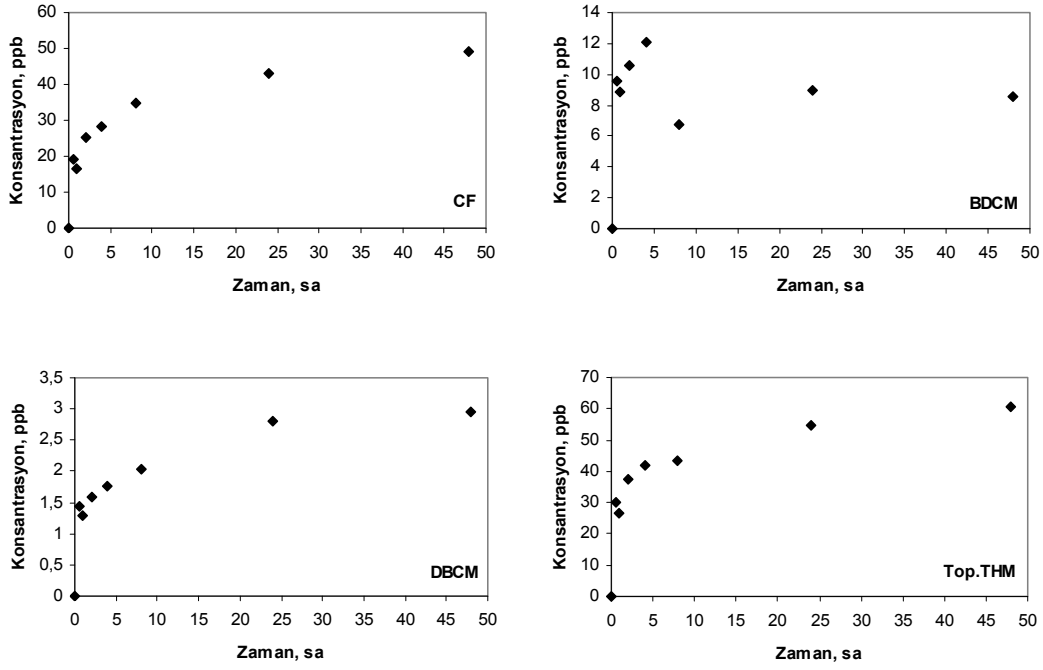
Şekil 4.8 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 5.6 mg/L).



Şekil 4.9 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 5.6 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 7.2 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.10'da görülmektedir. Bu kategorideki numunelerde bromoform bileşiği tespit limitinin altında kalmıştır. TOK konsantrasyonunun daha da artırılması beklenildiği üzere klorofom ve toplam THM konsantrasyonunun zamana bağlı olarak artmasına neden olmuştur. Ancak bu sette bromodiklometan miktarındaki 4.-8. saatler arasında oluşan azalma, dibromoklorometan miktarında artma şeklinde görülmüştür. Yani bu iki tür arasında birindeki azalma diğerindeki artış şeklinde gözlemlenmiştir.

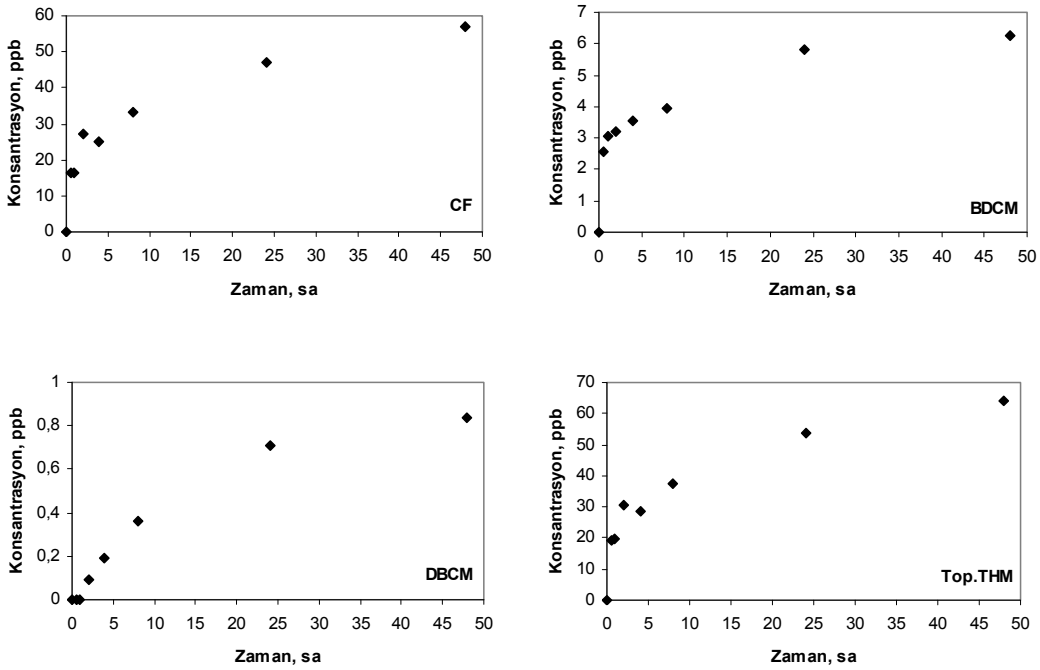


Şekil 4.10 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 6.3 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 6 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu kategorideki numunelerin tamamında bromoform bileşiği tespit edilememiştir. pH değerinin tampon çözelti ile 6'ya ayarlandığı yüksek organik

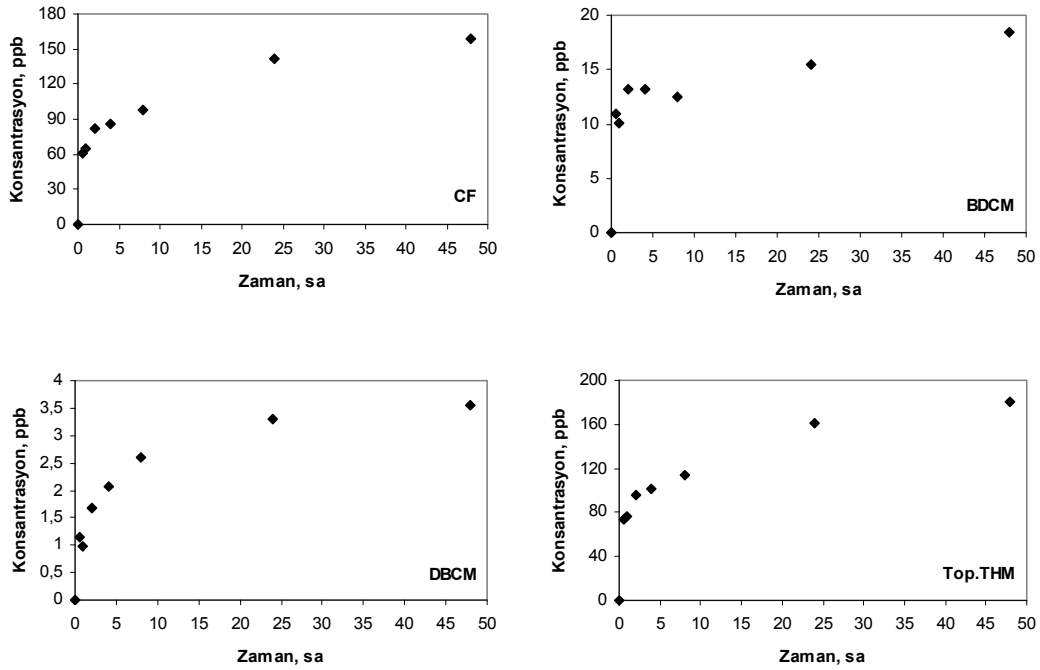
madde içeren bu deneylerde tüm THM bileşiklerinde artış görülmüş, dolayısıyla toplam THM miktarı da artmıştır.



Şekil 4.11 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 6.3 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 8 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.12'de sunulmuştur. Bu numunelerde de bromoform bileşiği tespit limitinin altında kalmıştır. Bu deneylerde de pH 6 değeri için elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak kloroform, dibromoklorometan ve toplam THM konsantrasyonları zamanla artmakta, ancak bromodiklorometan konsantrasyonunda 4.-8. saatler arasında hafif bir azalma görülmektedir.

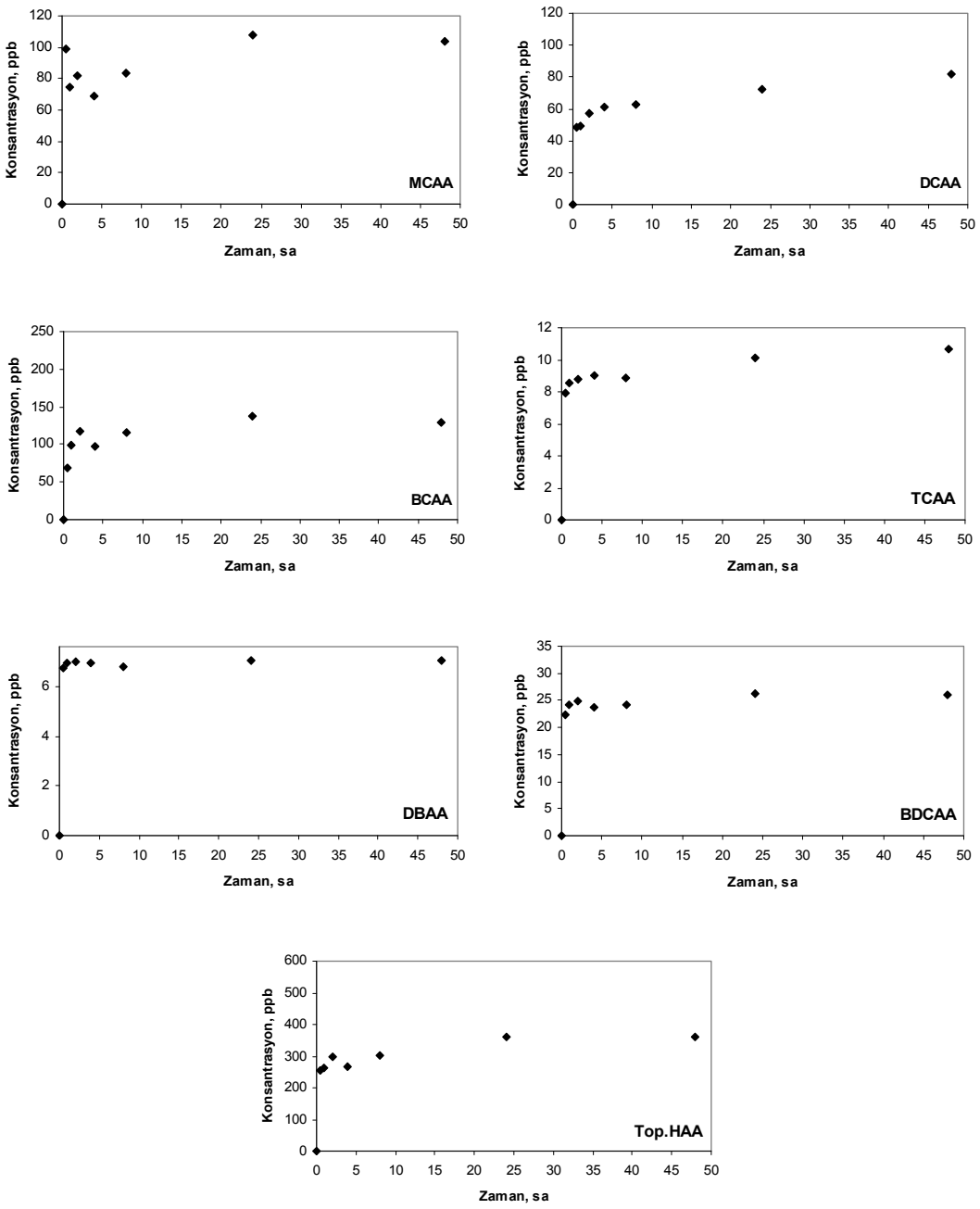


Şekil 4.12 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 6.3 mg/L).

4.1.1.2. Konya Altınapa Barajı İçin HAA Analiz Sonuçları

TOK = 2 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.13'de görülmektedir. pH değeri 7.2 olan numunelerde her bir HAA bileşiği ve buna bağlı olarak da toplam HAA bileşiklerinin konsantrasyonları zamana bağlı olarak artan bir eğilim göstermiştir. Bazı bileşiklerde 4. saatte bir düşme olduğu gözlenmekle birlikte genel eğilim olarak zamana bağlı konsantrasyon artışı görülmektedir. Türlerin hemen tamamında ilk 2 saatte reaksiyonun büyük bir kısmı tamamlanmış olup, bu saatten sonraki artışlar oldukça yavaş ve az olmuştur.

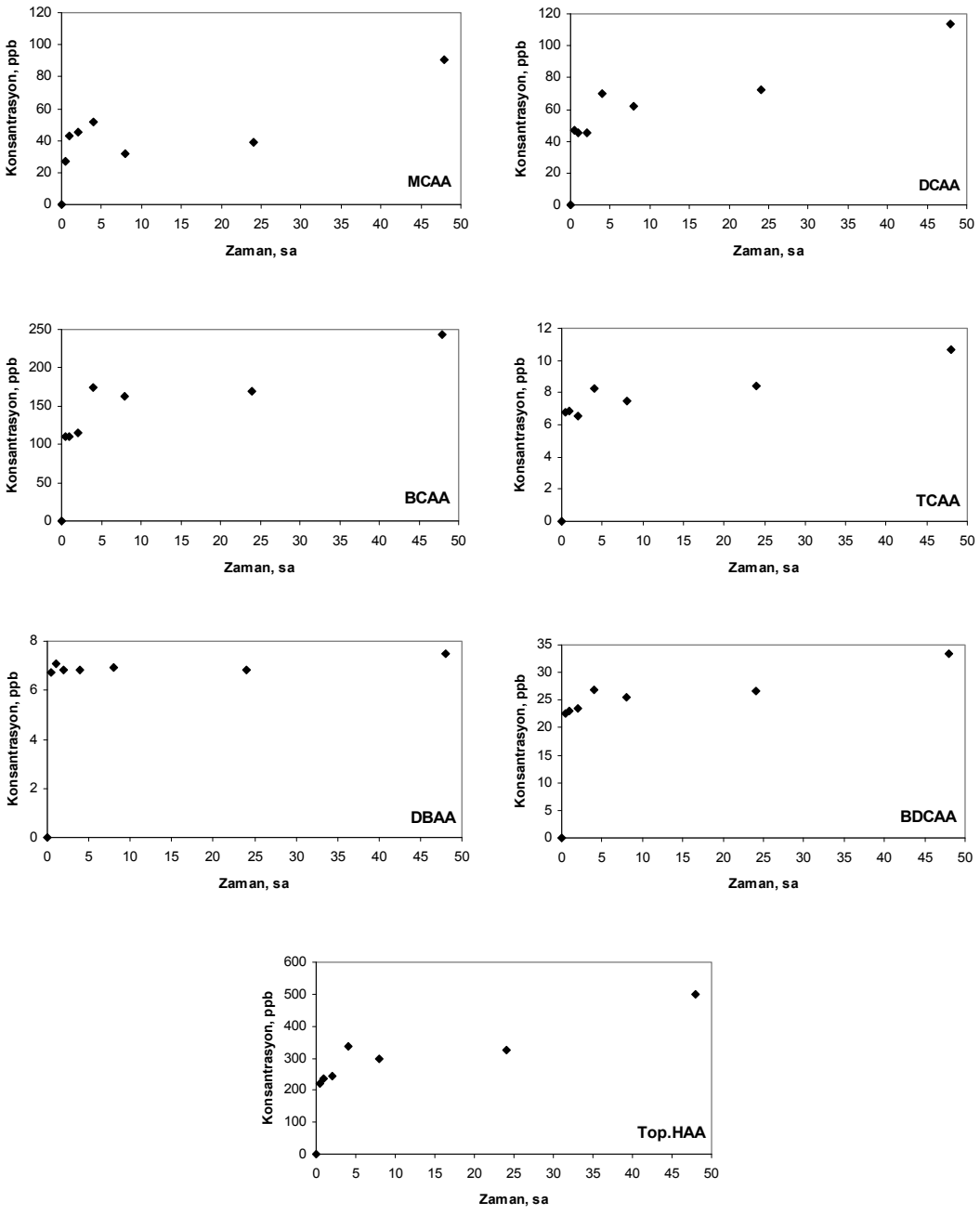


Şekil 4.13 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.14'de görülmektedir. pH değerinin 6 'ya

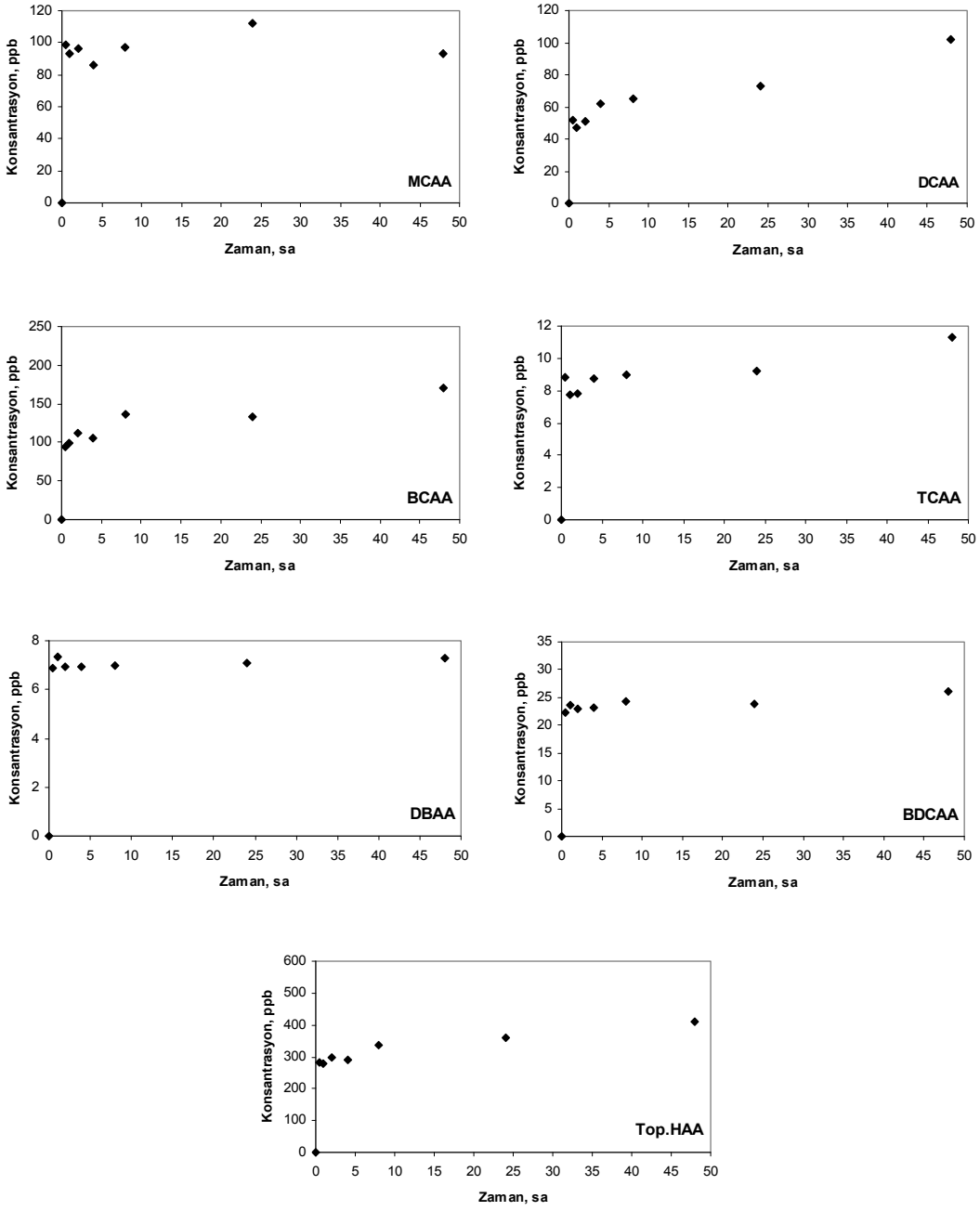
düşürülmesi zamana bağlı olarak tüm bileşiklerde ve dolayısıyla toplam HAA miktarındaki artışı değiştirmemiştir. Ancak pH 7.2'de 4. saatlerde oluşan azalmalar 8. saatteki numunelere ötelenmiştir.



Şekil 4.14 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.15'de görülmektedir. pH değerinin 8'e yükseltilmesi, THM'larda pH ile toplam miktar artarken, tüm HAA bileşiklerinde ve toplam HAA miktarında zamana bağlı olarak artışı değiştirmemiştir.



Şekil 4.15 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.16'da görülmektedir. TOK miktarının 3 mg/L'ye yükseltilmesi sonucu MCAA ve DCAA bileşiklerinde 2 mg/L TOK konsantrasyonundaki numunelerde görüldüğü gibi zamana bağlı bir artış gözlemlenmiştir. Sadece MCAA bileşiği ilk 4 saat içerisinde azalma eğilimi göstermiş, ancak daha sonra konsantrasyonu 48. saate kadar artarak devam etmiştir. Diğer dihaloasetik asit ve trihaloasetik asit bileşiklerinin tamamı bu iki bileşiğe göre daha kararsız ve ara ürünler olmaları nedeniyle 4. ve 8. saat numunelerinden sonra bir miktar azalma eğilimi göstermişlerdir. Bu eğilim toplam HAA bileşiklerinin zamana bağlı değişiminde de az miktarda düşüşe neden olmuştur. TOK miktarının yükselmesi klor ile reaksiyona girecek doğal organik madde fraksiyonlarına ait oranların değişmesine ve suyun klor ihtiyacı ile Br/Cl oranında değişimlere neden olduğu için bazı bileşikler özellikle değişen pH şartlarının da etkisiyle zamana bağlı olarak azalabilmektedir (Xie, 2004).

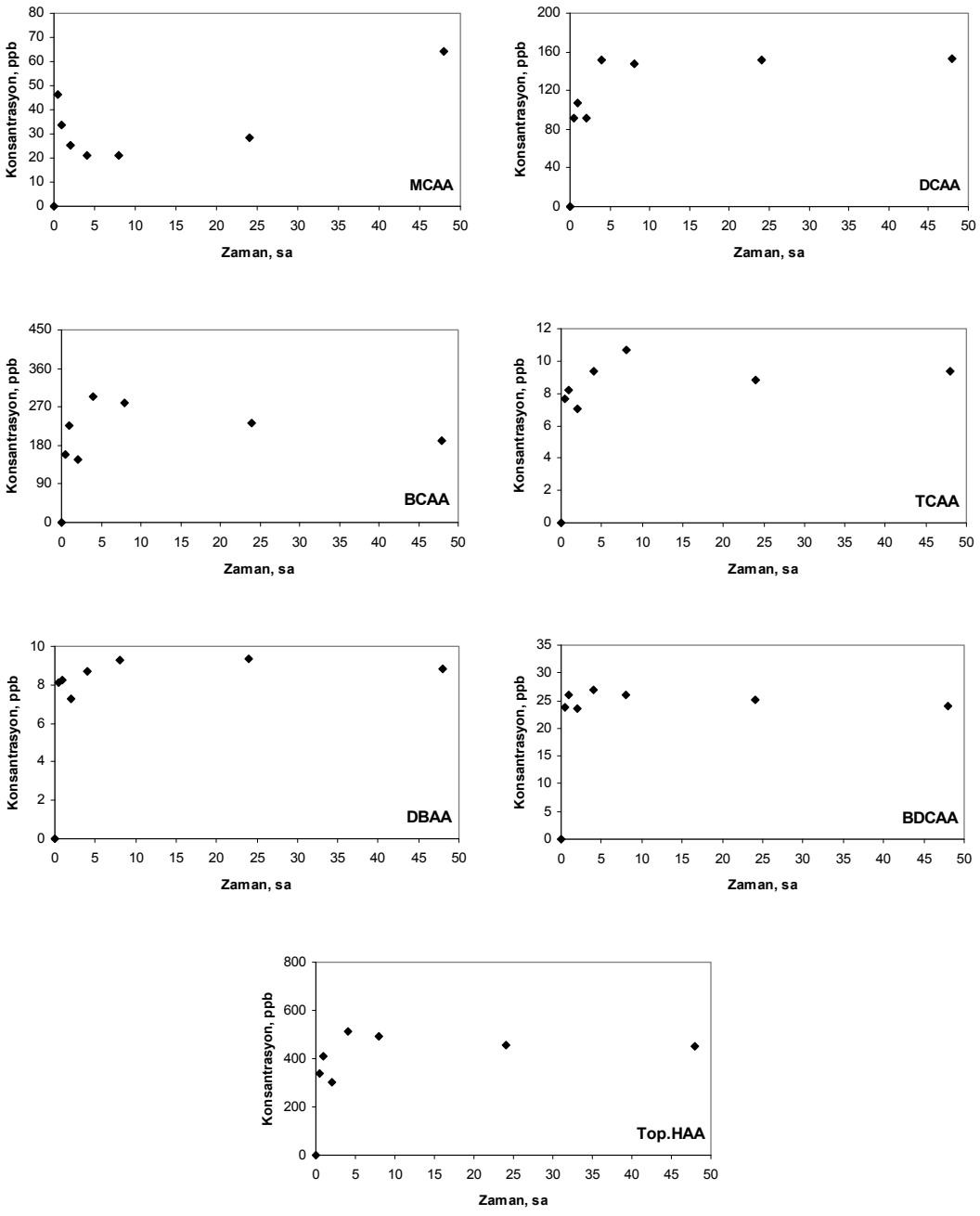
TOK = 3 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.17'de görülmektedir. pH değerinin 6'ya düşürülmesi MCAA ve DCAA bileşiklerinin genel eğilimlerini çok fazla değiştirmemiştir. Ancak trihaloasetik asitler olarak bilinen TCAA bileşiğinde 8. saat, BDCAA bileşiğinde ise 24. saat numunelerinden sonra biraz düşüş görülmektedir. Fakat bu durum pH 7.2 değerinde görüldüğü gibi toplam HAA trendini değiştirememiştir.

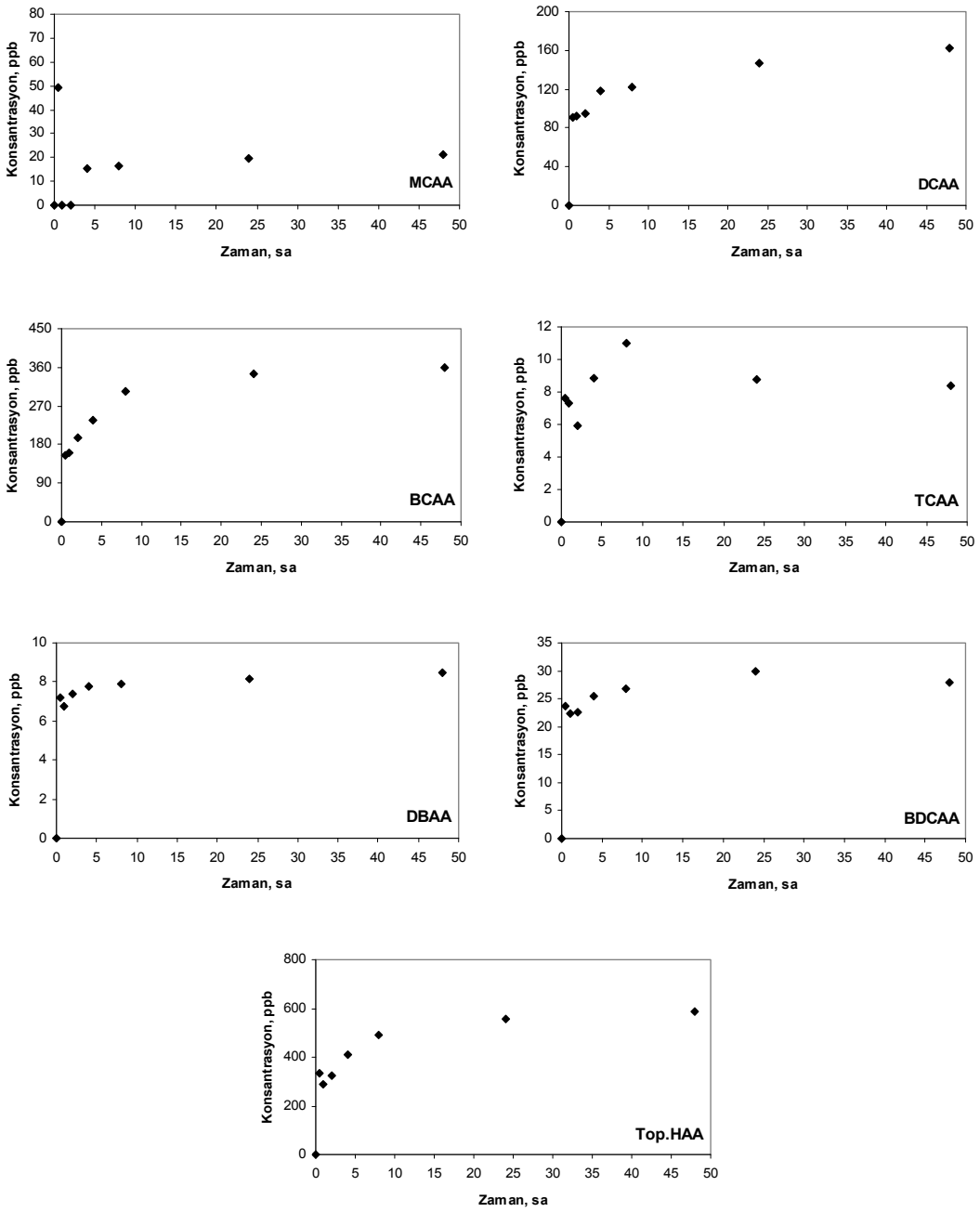
TOK = 3 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.18'de görülmektedir. pH değerinin 8

olarak ayarlanması MCAA ve DCAA bileşiklerinin genel eğilimini değiştirmemiştir. Bunun dışında diğer di- ve trihaloasetik asit bileşikleri zamana bağlı olarak artan bir eğilim göstermektedir ve bu durum toplam HAA bileşiklerine de yansımıştır.



Şekil 4.16 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 5.6 mg/L).

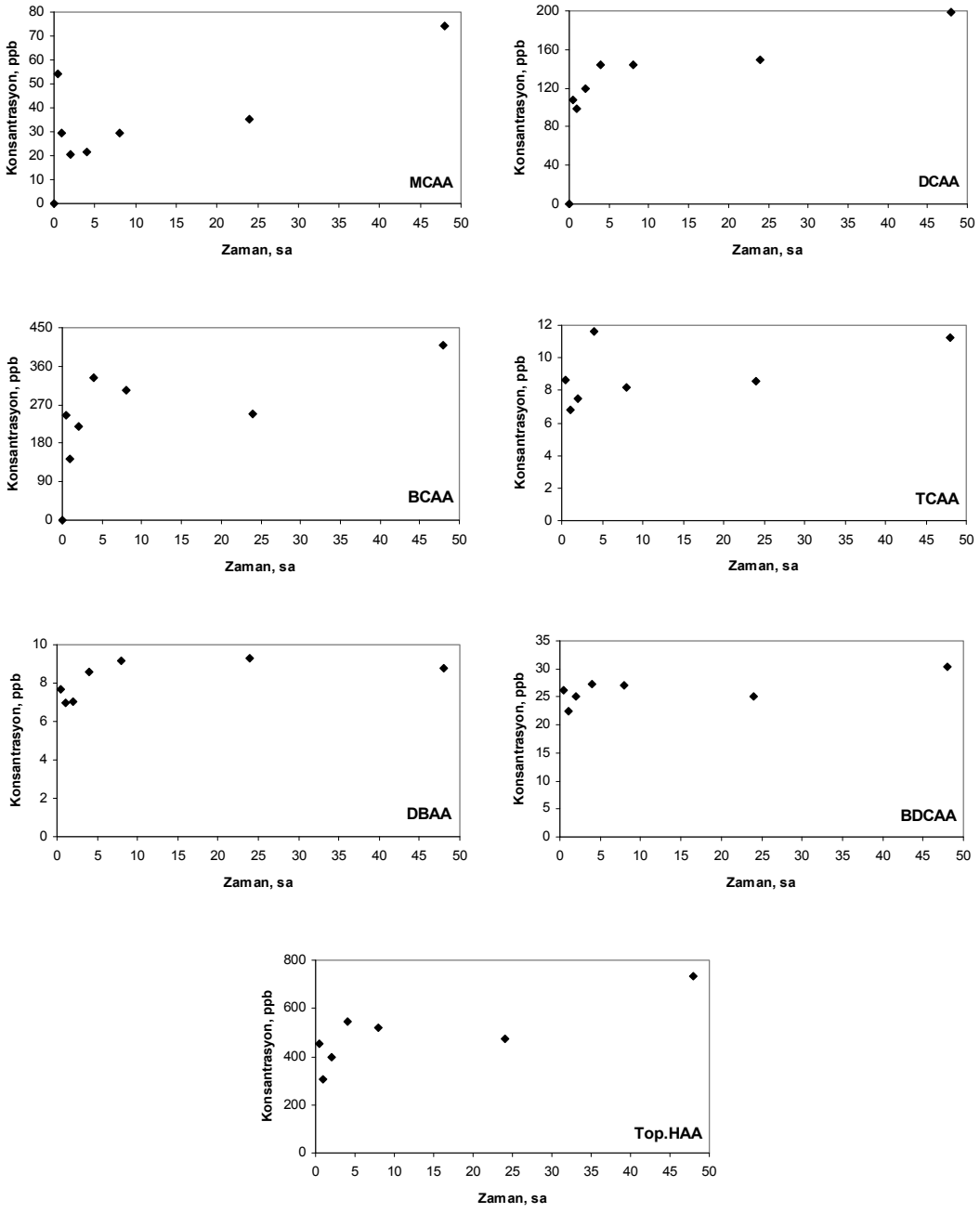


Şekil 4.17 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 5.6 mg/L).

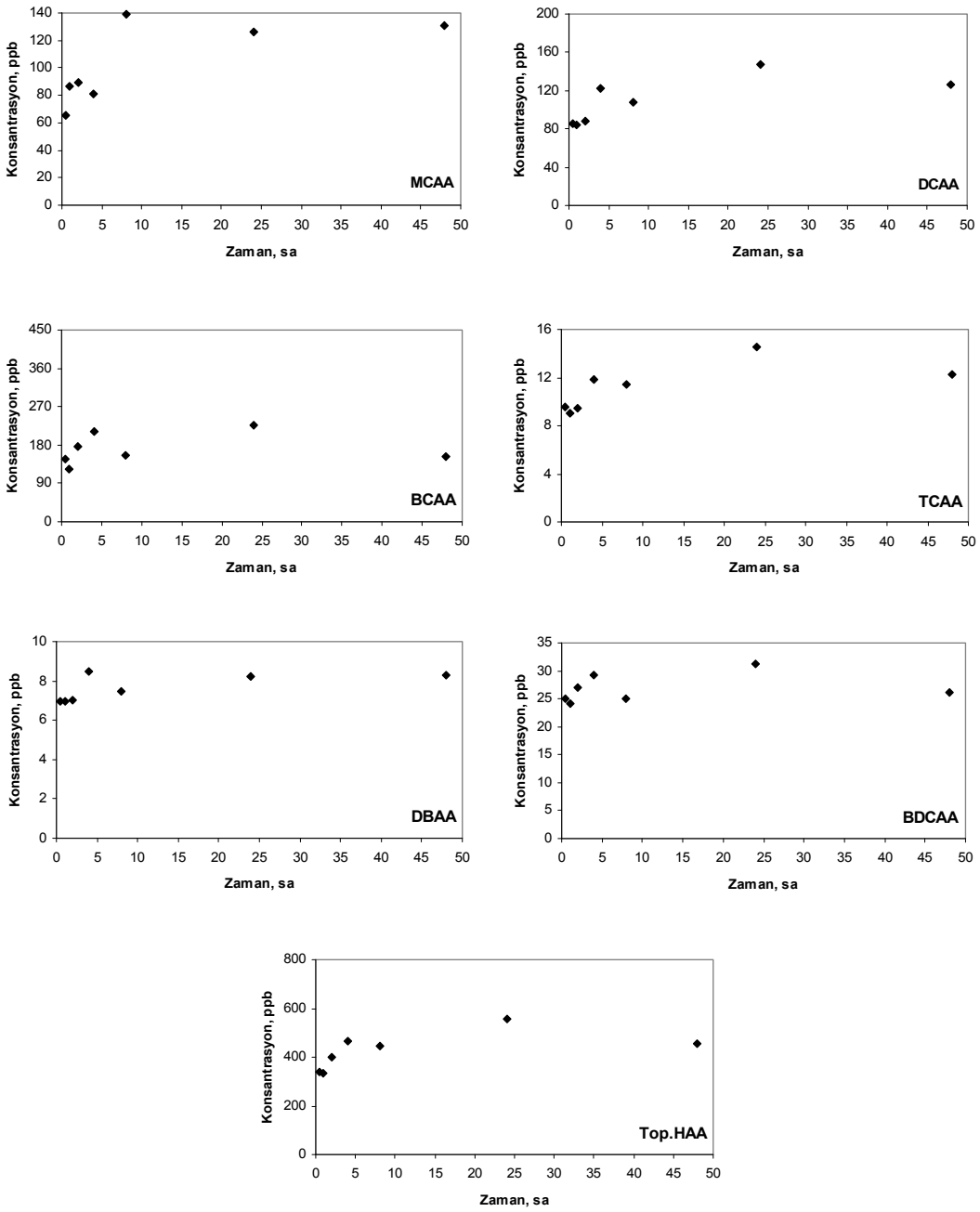
TOK = 4 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve

toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.19'da görülmektedir. 4 mg/L'ye artırılan TOK konsantrasyonu ile bileşiklerin genel eğiliminde pH 7.2 değeri için çok fazla değişiklik olmamış, yalnızca 24. saatteki numunelerden sonraki düşüş 3 mg/L'de oluşan düşüşe göre daha belirgin olmuştur ve bu durum toplam HAA miktarındaki değişimi de etkilemiştir.



Şekil 4.18 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 5.6 mg/L).

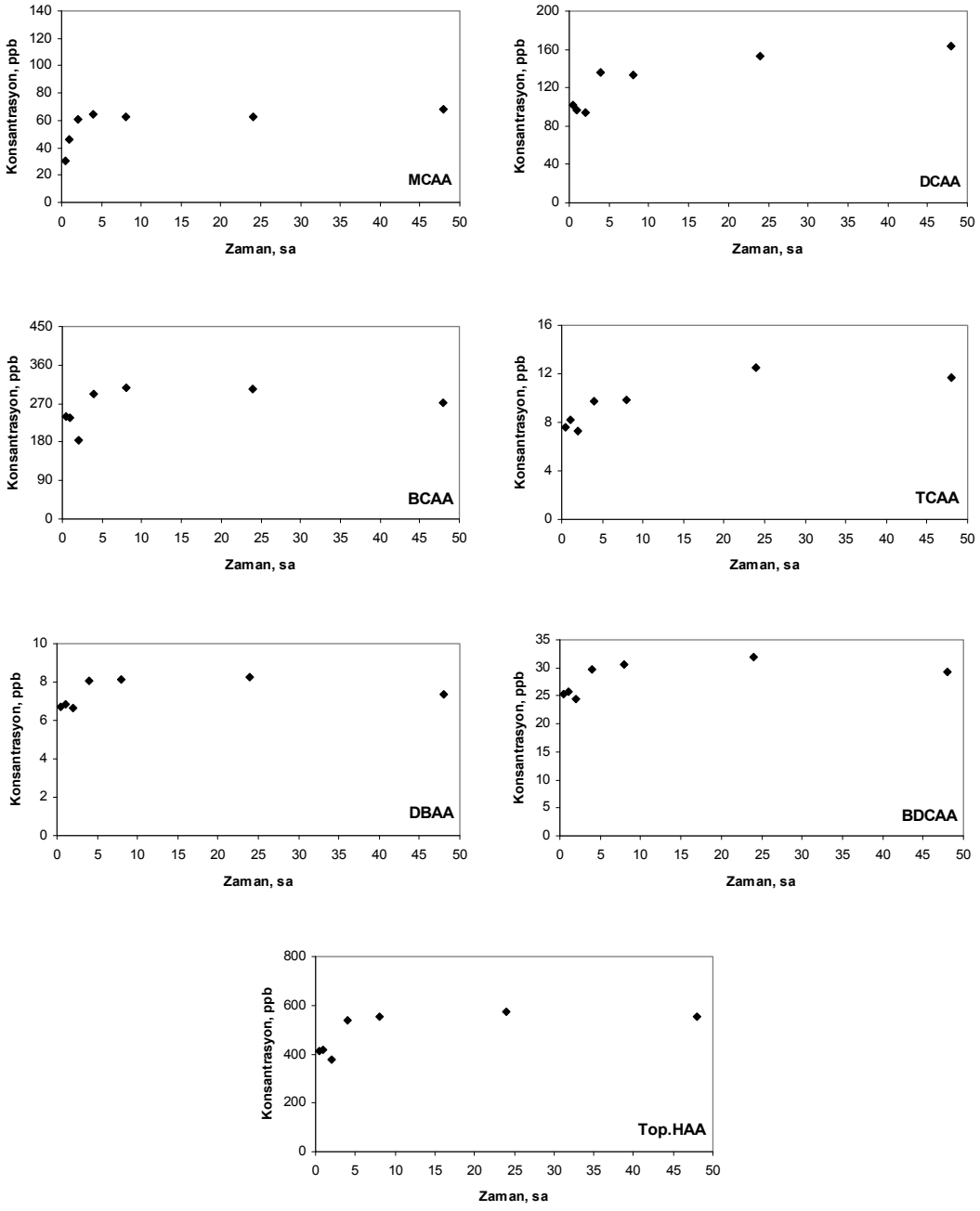


Şekil 4.19 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 6.3 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.20'de görülmektedir. pH değerinin

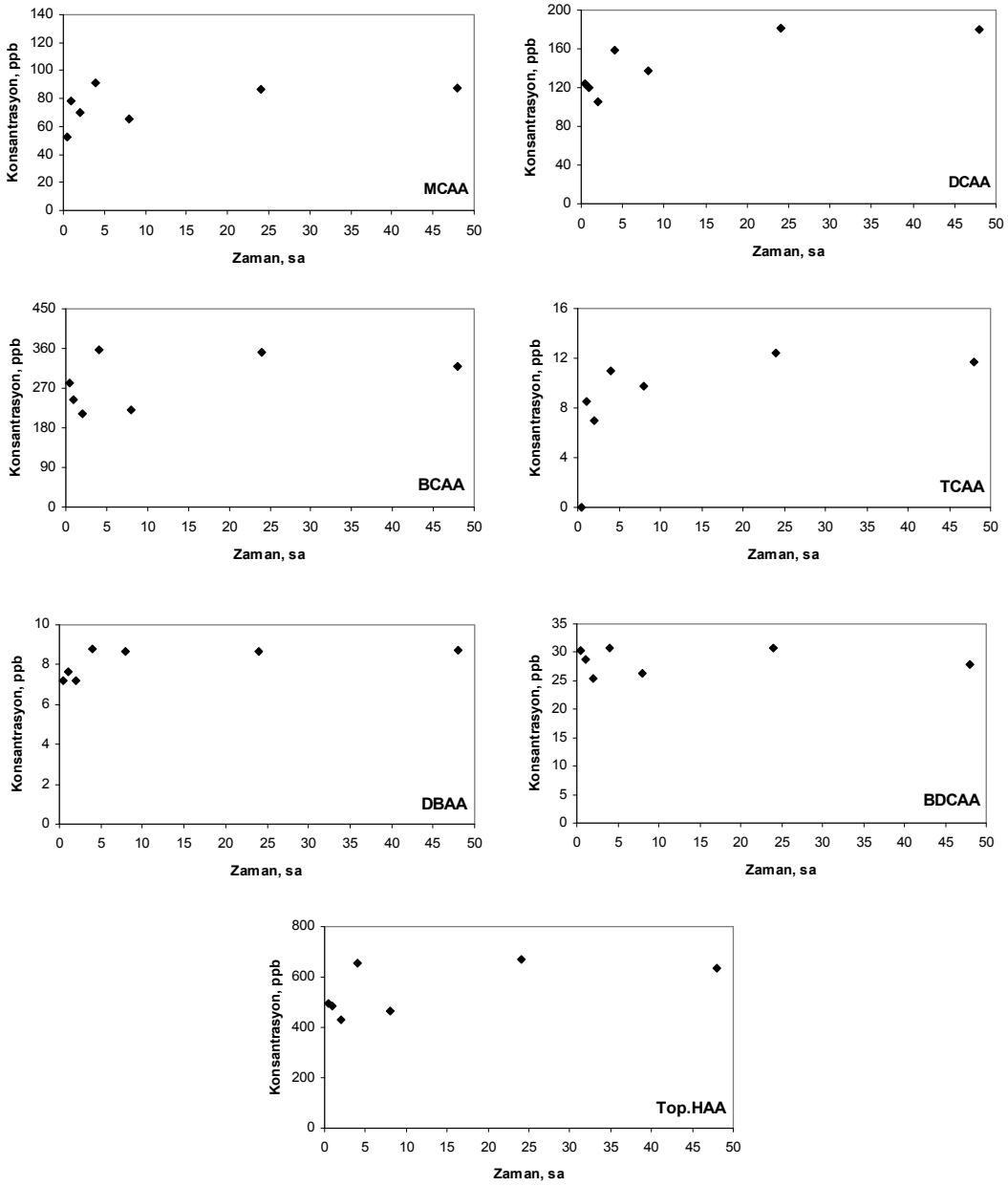
6'ya düşürülmesi HAA bileşiklerinin konsantrasyonlarının zamana bağlı konsantrasyon artışında herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır. pH 7.2 değerinde görüldüğü üzere di- ve trihaloasetik asitlerin konsantrasyonları 24. saatten sonra bir miktar düşme göstermiştir.



Şekil 4.20 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 6.3 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.21'de görülmektedir. pH değerini 8'e yükseltilmesi bileşiklerin oluşumundaki artma eğilimini değiştirmemiştir. Sadece 8. saatte tüm HAA bileşikleri için bir azalma söz konusudur ve bu durum da toplam HAA bileşiklerinin görüldüğü grafiğe de yansımıştır.



Şekil 4.21 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 6.3 mg/L).

4.1.1.3. Konya Altınapa Barajı İçin Alternatif Dezenfektan İle Yapılan Çalışmalar

Alternatif dezenfektan madde olarak kloramin ile çalışmalar yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında stok kloramin çözeltisi hazırlamak için, amonyum sülfat çözeltisi ile % 6-14 aktif klor içeren sodyum hipoklorit çözeltisinden Cl_2/N oranı 2.5 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Dezenfeksiyon uygulamaları Bölüm 3.2.5'te detaylı olarak verildiği gibi uygulanmıştır.

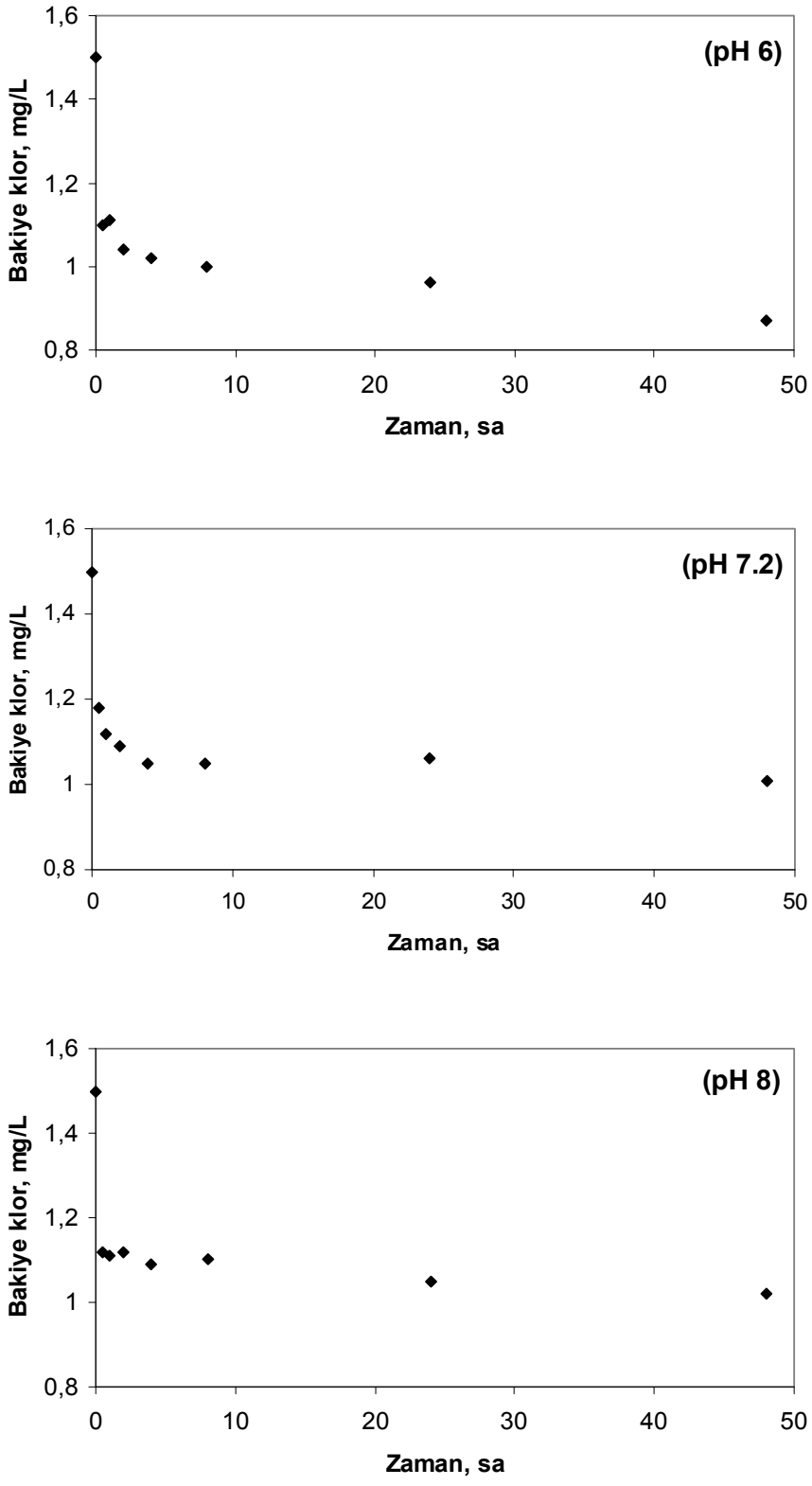
Kloramin çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde THM ve HAA oluşturma potansiyelinin daha fazla olduğu düşünülerek, 4 mg/L TOK içeren numunelere 0.9-2.0 mg/L aralık değerlerinde kloramin çözeltisi dozlanmış ve 24 saat sonrasında 1.0 ± 0.4 mg/L bakiye klor konsantrasyonunun oluştuğu kloramin dozu 1.5 mg/L olarak belirlenmiştir. Tampon çözeltiler ile pH 6 ve 8'e ayarlanan numunelerde de aynı işlemler tekrarlanmış ve istenilen bakiye klor konsantrasyonunun elde edildiği kloramin dozu da 1.5 mg/L olarak tespit edilmiştir. Farklı pH değerlerinde bakiye klor değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.22'de görülmektedir. Aynı özelliklerdeki su numunesine klora göre daha düşük dozlarda kloramin verilmesi ile 24 saat sonrasında istenilen bakiye klor dozuna ulaşılmıştır. Tüm pH değerlerinde ilk 30 dakikada dozlanan kloramin miktarının yaklaşık % 21-27'lik kısmı harcanmıştır. 24 saat sonrasında ise bu değer ortalama % 30-36 aralığında kalmıştır.

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olması halinde pH 6, 7.2 ve 8 değerleri için 48 saat boyunca zamana bağlı olarak yapılan deneylerde THM bileşiklerinin tamamının tespit limitinin altında kaldığı belirlenmiştir.

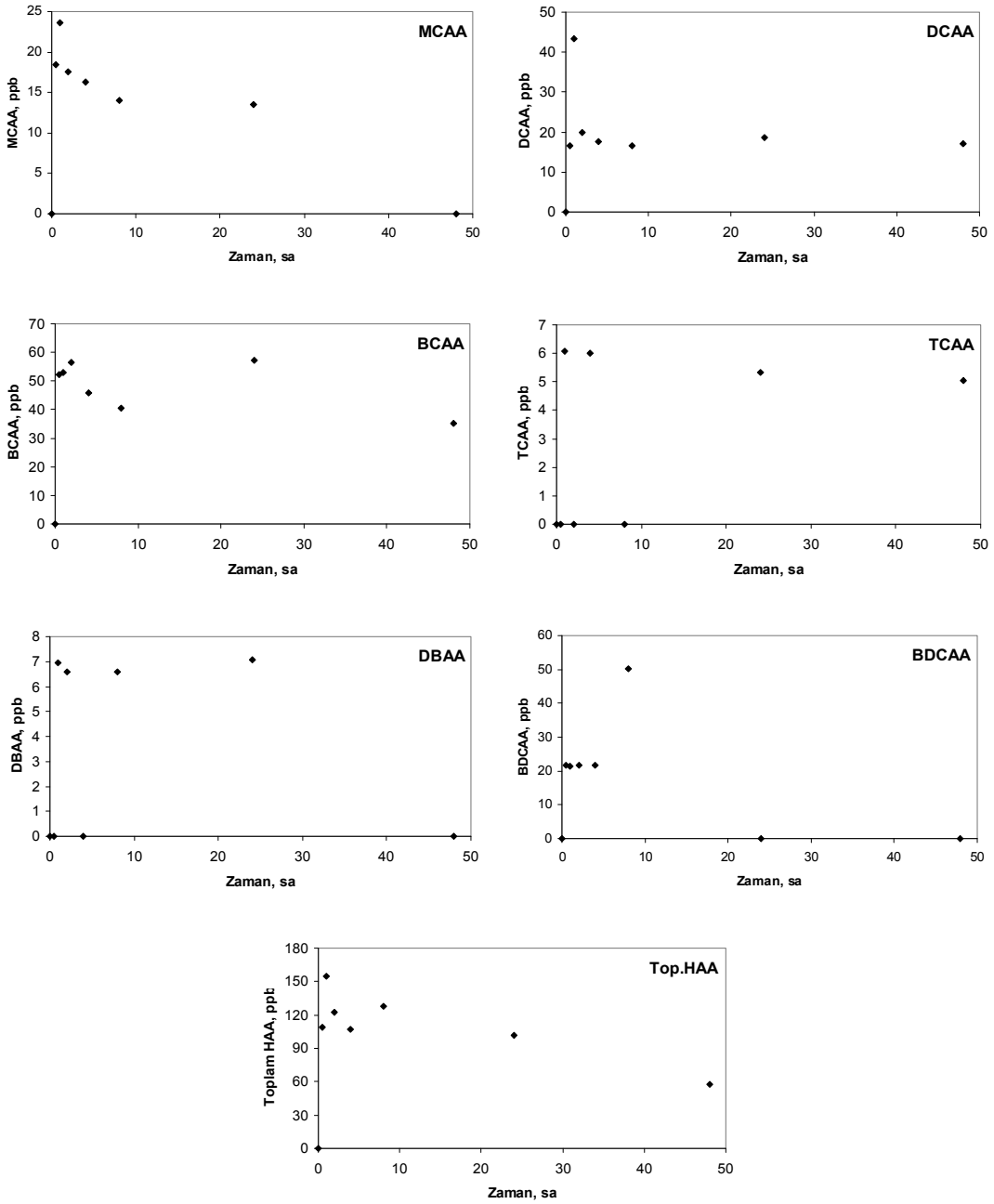
TOK = 4 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu pH değerinin 7.2 olduğu numunelerde zamana bağlı olarak HAA bileşiklerine ait sonuçlar Şekil 4.23'de görülmektedir. Dezenfektan olarak kloramin kullanılması, klor kullanılması halinde oluşan miktarlardan daha düşük konsantrasyonlarda HAA bileşiklerinin oluşumuna neden olmuştur. MBAA, CDBAA ve TBAA bileşikleri tespit limitinin altında oluştuğu için grafikte mevcut değildir. Monohaloasetik asit bileşiklerinden MCAA ilk 30 dakikada

20 µg/L düzeylerinde oluşmuş, ancak zamana bağlı olarak 48 saat boyunca düzenli olarak azalmıştır. Dihaloasetik asit bileşiklerinden DCAA ve BCAA bileşikleri baskın olarak oluşmuş ve toplamda 70-80 µg/L düzeylerinde salınım göstermiştir; DBAA bileşiği ise düşük miktarlarda da olsa oluşmuştur. Trihaloasetik asit bileşiklerinden de TCAA ve BDCAA bileşikleri oluşmuştur ve BDCAA bileşiği 8. saat numunesinden sonra oldukça düşük konsantrasyonlara düşmüştür. Toplam HAA bileşikleri ilk 24 saat içerisinde 100-120 µg/L düzeylerinde salınım göstermiş ve 48. saatte 57 µg/L düzeylerine düşmüştür.



Şekil 4.22 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, kloramin dozu: 1.5 mg/L).

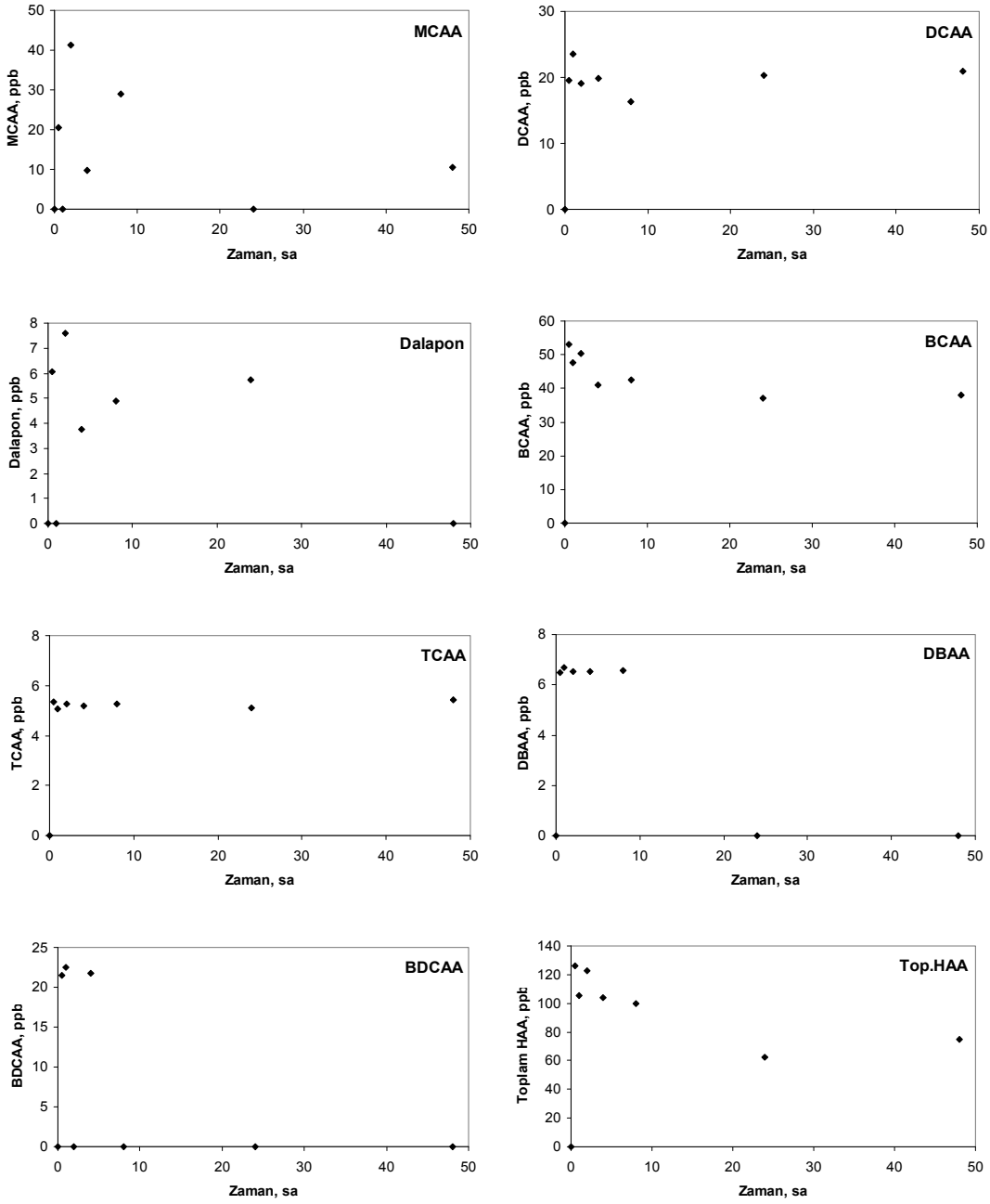


Şekil 4.23 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, kloramin dozu: 1.5 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu pH değerinin 6 olduğu numunelerde zamana bağlı olarak HAA bileşiklerine ait elde edilen sonuçlar Şekil 4.24'de görülmektedir. pH değerinin 6'ya düşürülmesi ile MCAA bileşiğinin miktarında bir artış gözlenmiştir, ancak genel eğilim olarak azalmıştır. Dihaloasetik asit bileşikleri

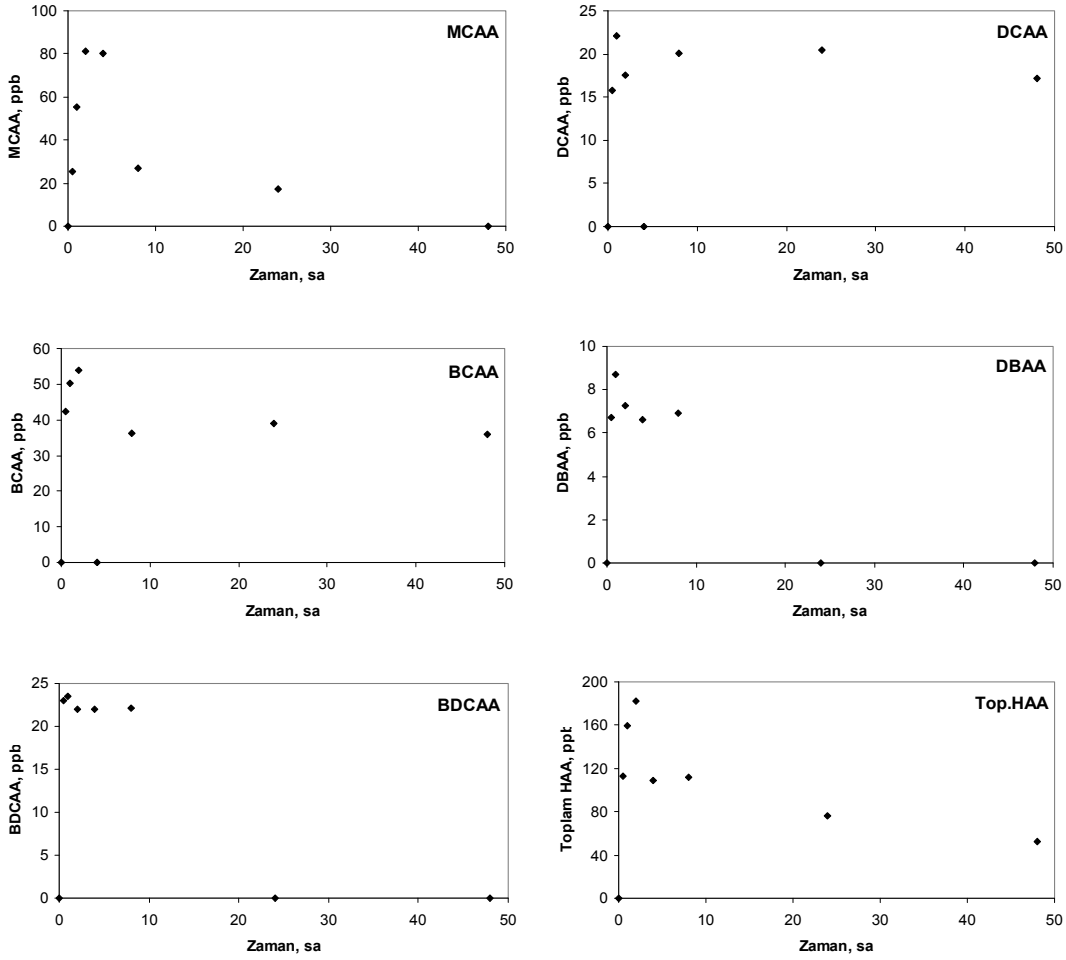
DCAA, BCAA ve DBAA pH 7.2 ile benzer miktarlarda oluşmuştur. Trihaloasetik asit bileşikleri 5-5.5 µg/L düzeylerinde salınım göstermiş, BDCAA bileşiği ise 20 µg/L düzeyinde oluşup 8. saat numunesinden sonra azalmıştır. pH değerinin 6'ya düşürülmesi ile oldukça düşük miktarlarda dalapon oluşumu da gözlenmiştir. Toplam HAA bileşikleri pH 7.2 değerine göre daha düşük miktarlarda oluşmuş ve 24. saatte 68 µg/L düzeyine kadar bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 4.24 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, kloramin dozu: 1.5 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L, pH değerinin 8 olduğu numunelerde zamana bağlı olarak HAA bileşiklerine ait elde edilen sonuçlar Şekil 4.25'de görülmektedir. pH değerinin 8'e yükseltilmesi oluşan MCAA miktarında artışa neden olmuştur. Bu durum klor ile dezenfeksiyon işleminde de gözlemlenmiştir. pH 6 ve 7.2 değerleriyle uyumlu olarak belli bir süre sonunda MCAA miktarı azalmakta ve 48. saatte oldukça düşük düzeylere inmektedir. Dihaloasetik asit bileşiklerinin tamamı diğer pH değerlerinde elde edilen konsantrasyonlarla uyumludur. Trihaloasetik asit bileşikleri ise BDCAA baskın olmak üzere düşük miktarlarda oluşmuştur. Toplam HAA bileşiklerinin miktarı başlangıçta 100 µg/L düzeylerinde iken 24. saat sonra 77 µg/L düzeyine kadar düşmüştür.



Şekil 4.25 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Altınapa Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, kloramin dozu: 1.5 mg/L).

4.1.2. İstanbul Ömerli Barajı İzolatı

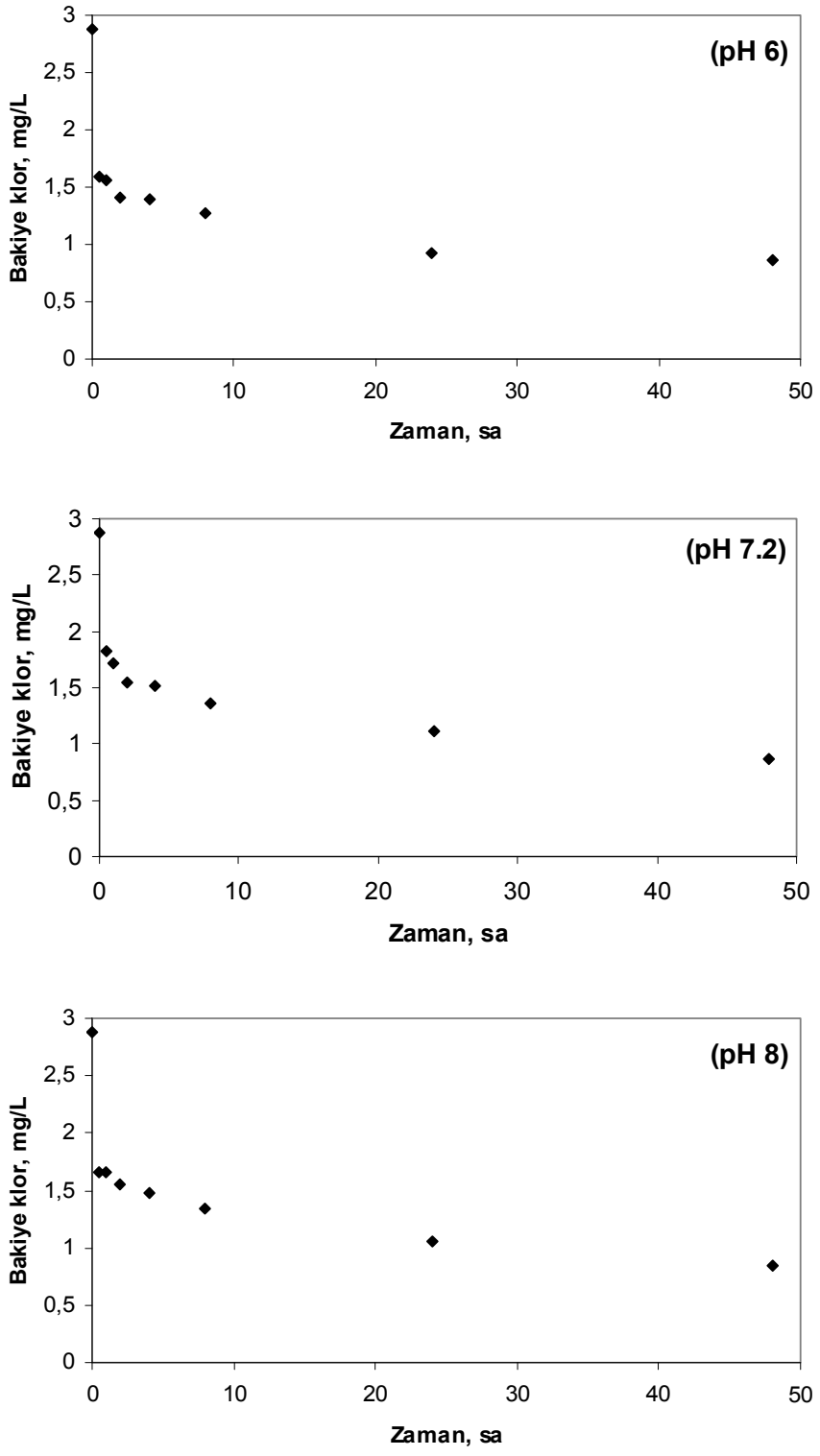
Ömerli Barajı'ndan alınan su numunesi, Bölüm 3.1.3'de ayrıntılı olarak belirtildiği üzere ters osmoz membranından geçirilmiş ve organik maddelerin konsantre edilmesi sağlanmıştır. Orijinal pH değeri 7-7.5 değerleri arasında değişmektedir ve farklı TOK değerleri için yapılan klorlama çalışmalarında tampon çözelti ile pH 6 ve pH 8 değerler için pH ayarlamaları yapılmıştır. pH 6 ve pH 8 için de uygun klor dozları belirlenmiş ve tüm işlemler bu pH değerleri için de uygulanmıştır.

TOK değerinin yaklaşık 2 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 2.6-3.5 mg/L aralığında, TOK değerinin yaklaşık 3 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 3.5-4.6 mg/L aralığında ve TOK değerinin 4 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 3.7-4.9 mg/L aralığında klor dozlamaları yapılmıştır. UFC protokolüne göre uygun klor dozu 2, 3 ve 4 mg/L TOK içeren numunelerde sırasıyla 2.9, 3.7 ve 4.6 mg/L olarak belirlenmiş ve bu klor dozlarının uygulandığı numunelerde 48 saat boyunca bakiye klor, TOK, UV-254 ve UV-280 değerleri takip edilmiştir. Aynı işlemler pH'ın tampon çözeltilerle 6 ve 8'e ayarlandığı numunelerde de uygulanmıştır. TOK konsantrasyonunun 2, 3 ve 4 mg/L'lik olduğu izolat numunelerinin pH 6, 7.2 ve 8 değerlerinde bakiye klorun zamana karşı değişimi sırasıyla Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28'de verilmiştir.

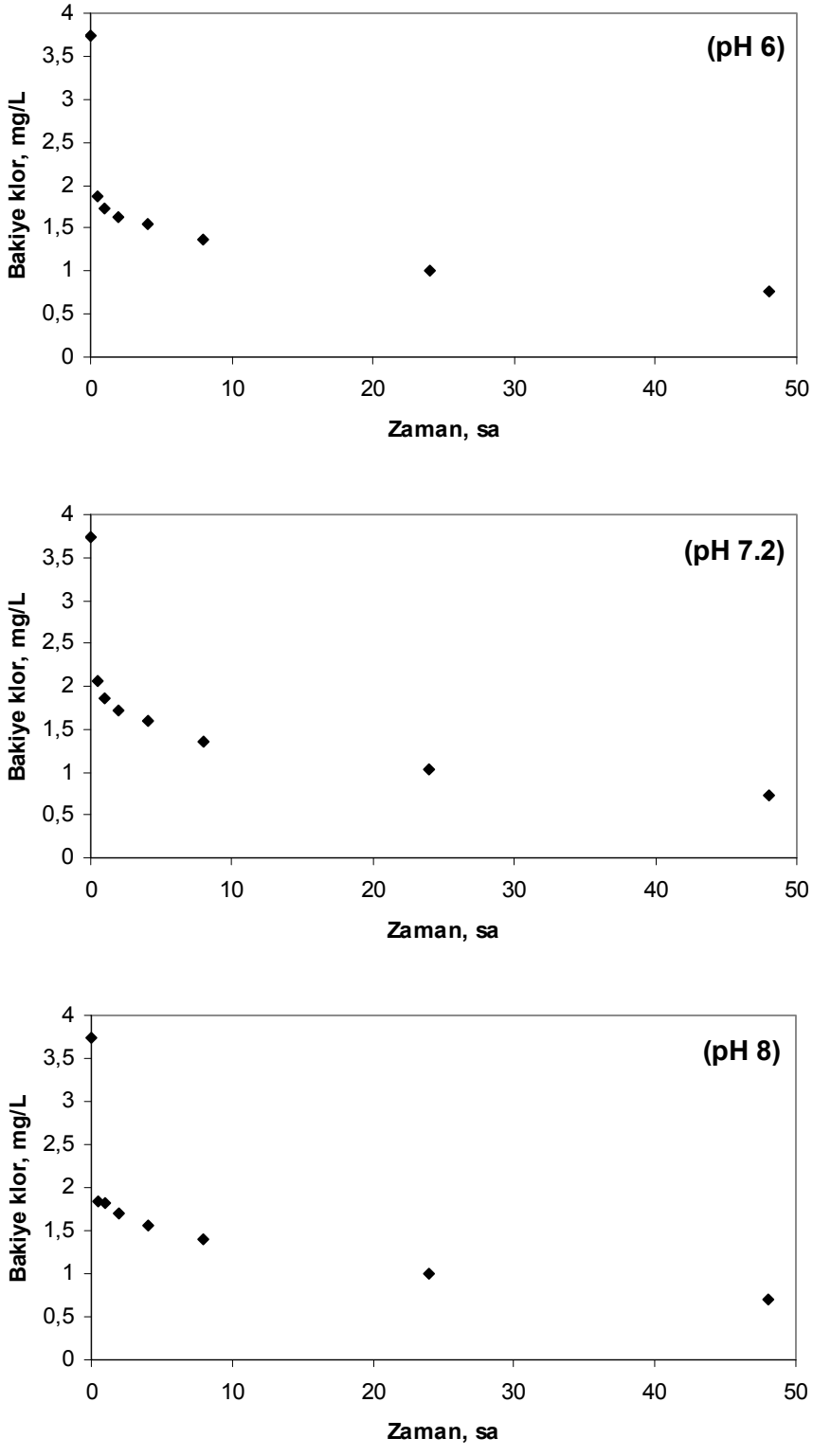
TOK değerinin 2, 3 ve 4 mg/L'ye ayarlandığı numuneler için uygun klor dozu belirlenmiştir. Her bir TOK değeri için uygun klor dozunun verildiği şişelerde THM ve HAA bileşiklerinin zamana bağlı oluşumunu belirlemek amacıyla, klorun şişelere dozlandığı andan itibaren 0.5, 1, 2, 4, 8, 24 ve 48 saat sonrasında THM ve HAA bileşiklerinin analizleri yapılmıştır. Zamana bağlı THM ve HAA bileşiklerinin oluşumu, pH'ın tampon çözeltilerle 6 ve 8'e ayarlandığı numunelerde de aynı işlemler uygulanarak belirlenmiştir.

UFC protokolüne göre uygun klor dozunun belirlendiği numunelerde zamana karşılık (0.5, 1, 2, 4, 8, 24 ve 48 saat sonrası için) THM ve HAA bileşiklerinin değişimini gözlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Bu işlemler ilk önce pH değerinin değiştirilmediği yaklaşık 7.2 pH değerine sahip numunelere uygulanmıştır.

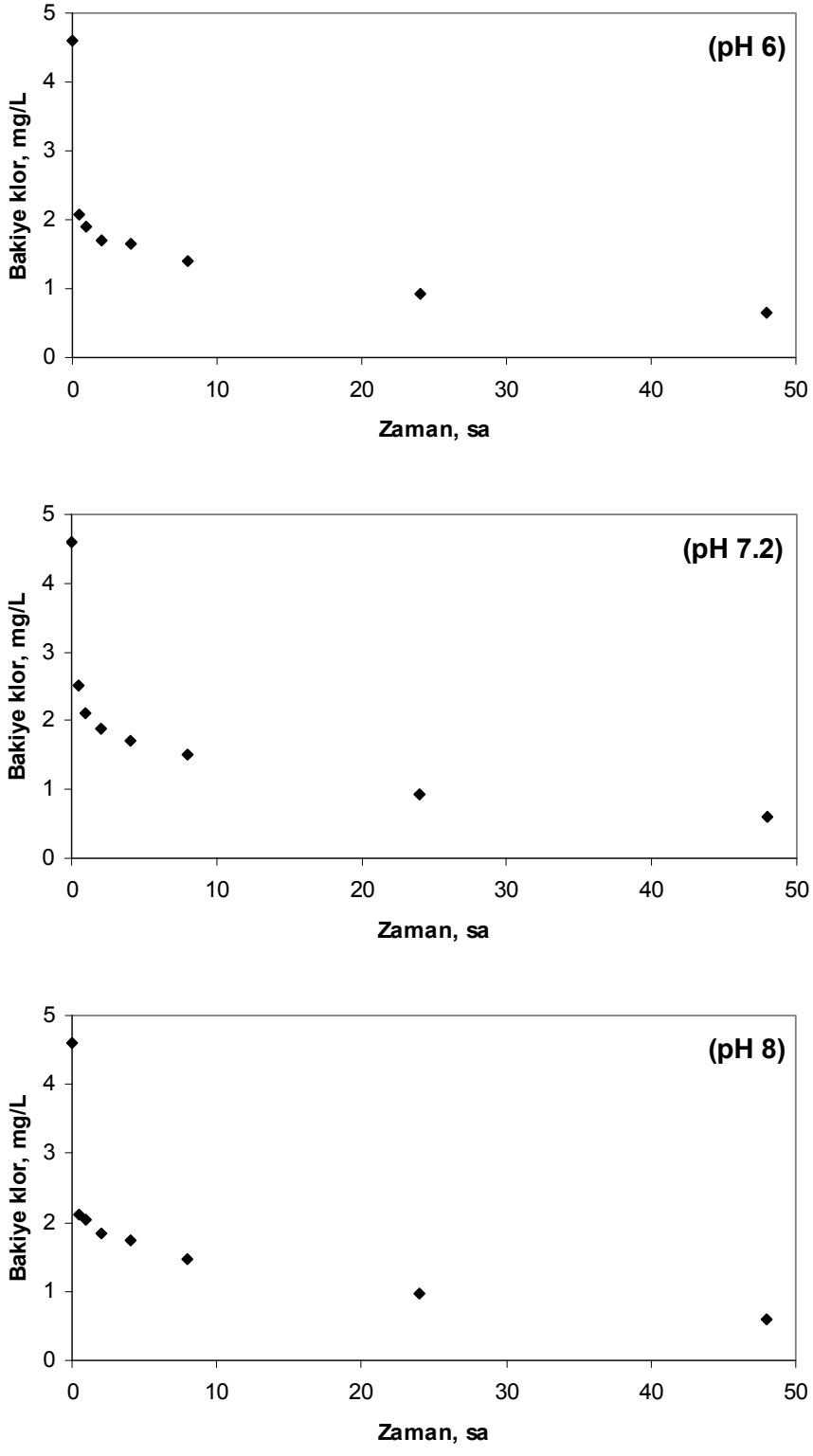
Bunun ardından tampon çözeltilerle pH değerinin 6 ve 8'e ayarlandığı numunelerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.



Şekil 4.26 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, klor dozu: 2.9 mg/L).



Şekil 4.27 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, klor dozu: 3.7 mg/L).

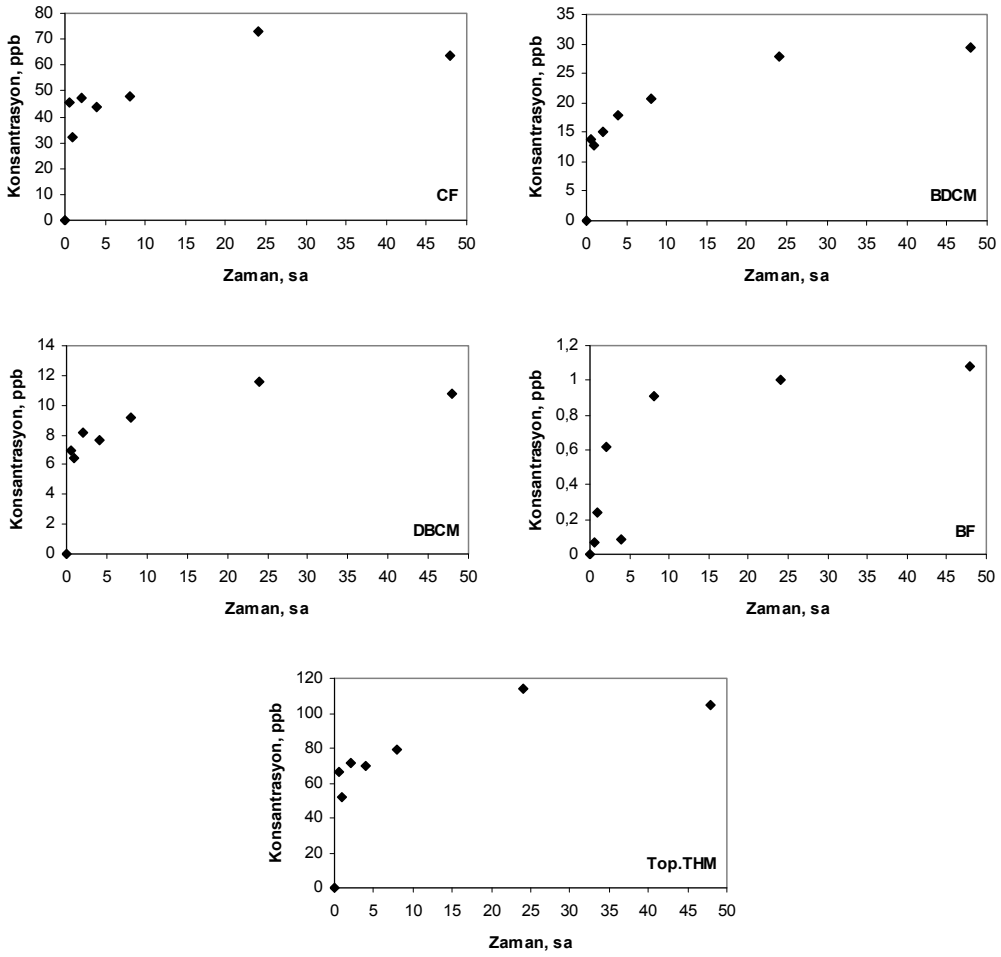


Şekil 4.28 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, klor dozu: 4.6 mg/L).

4.1.2.1. İstanbul Ömerli Barajı İçin THM Analiz Sonuçları

TOK = 2 mg/L, pH 7.2 için THM oluşumu

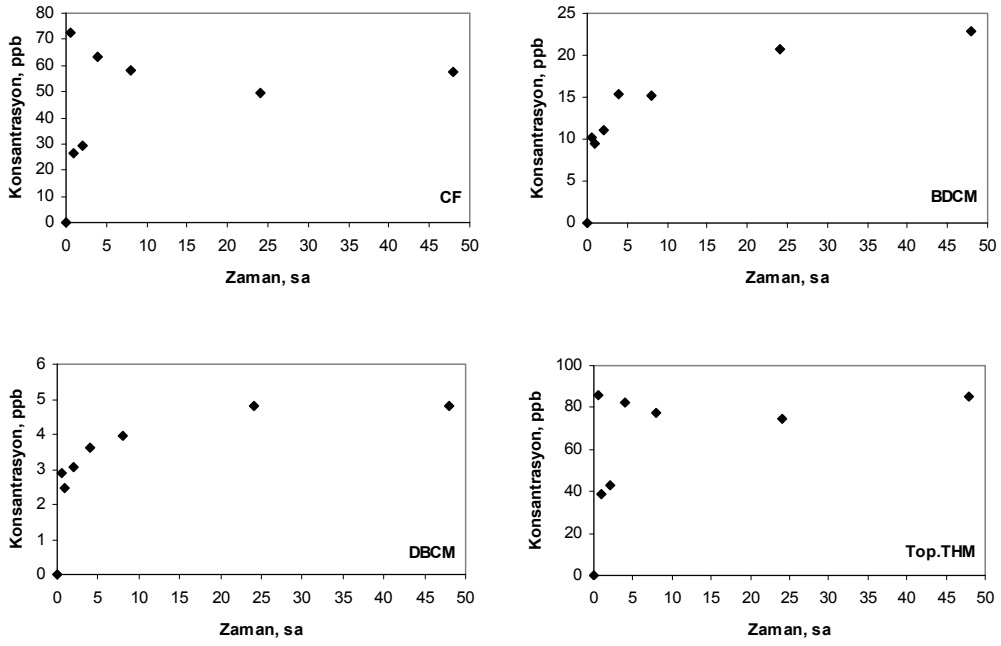
TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM, BF ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.29'da görülmektedir. 48 saat boyunca tüm THM bileşikleri ve buna bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarında düzenli bir artış gözlemlenmiştir. CF ve DBCM miktralarında 48. saat numunesinde görülen azalma, toplam THM miktarında da 48. saat numunesinde bir azalmaya neden olmuştur. 2 mg/L TOK konsantrasyonu içeren numunelerde oluşan THM bileşiklerinin büyük bir kısmını CF ve BDCM oluşturmakta, bunları DBCM takip etmektedir. Oluşan BF bileşiği ise bu TOK konsantrasyonu için oldukça düşük düzeylerdedir.



Şekil 4.29 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 2.9 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 6 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.30'da görülmektedir. pH değerinin 6'ya düşürülmesi pH 7.2 değerine göre yaklaşık aynı miktarlarda CF oluşumuna neden olmuştur ve 24. saat numunesine kadar CF miktarında salınımlar görülmektedir. pH 7.2 değerinde göre oluşan BDCM ve DBCM miktarlarında bir azalma gözlenmiş ve BF tespit limitlerinin altında oluşmuştur. THM türlerindeki bu azalma pH 6 değerinde oluşan toplam THM miktarının da pH 7.2'de oluşan toplam konsantrasyona göre azalmasına neden olmuştur.

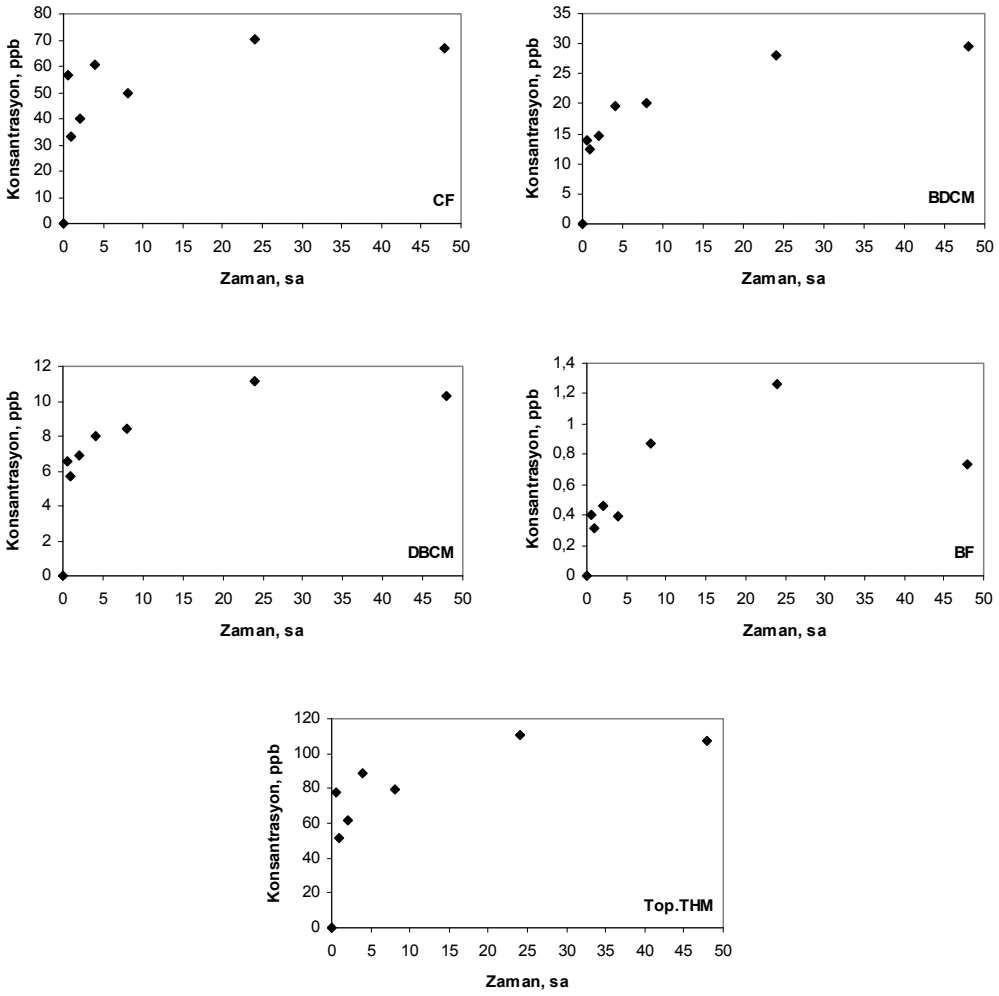


Şekil 4.30 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 2.9 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 8 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM, BF ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.31'de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü üzere, tüm THM bileşiklerinde zamana bağlı olarak bir artış görülmektedir. pH değerinin 7.2

değerinden daha bazik olan 8 değerine yükseltilmesi, tüm THM bileşikleri için ve dolayısıyla toplam THM konsantrasyonu için pH 7.2'de elde edilen sonuçlara göre fazla bir değişikliğe neden olmamıştır. Oluşan miktarlar ve 48. ssat boyunca gösterdikleri genel eğilim yaklaşık olarak biribirine benzemektedir ve pH'ın nötr ve daha yüksek olması BF oluşumunu sağlamaktadır.

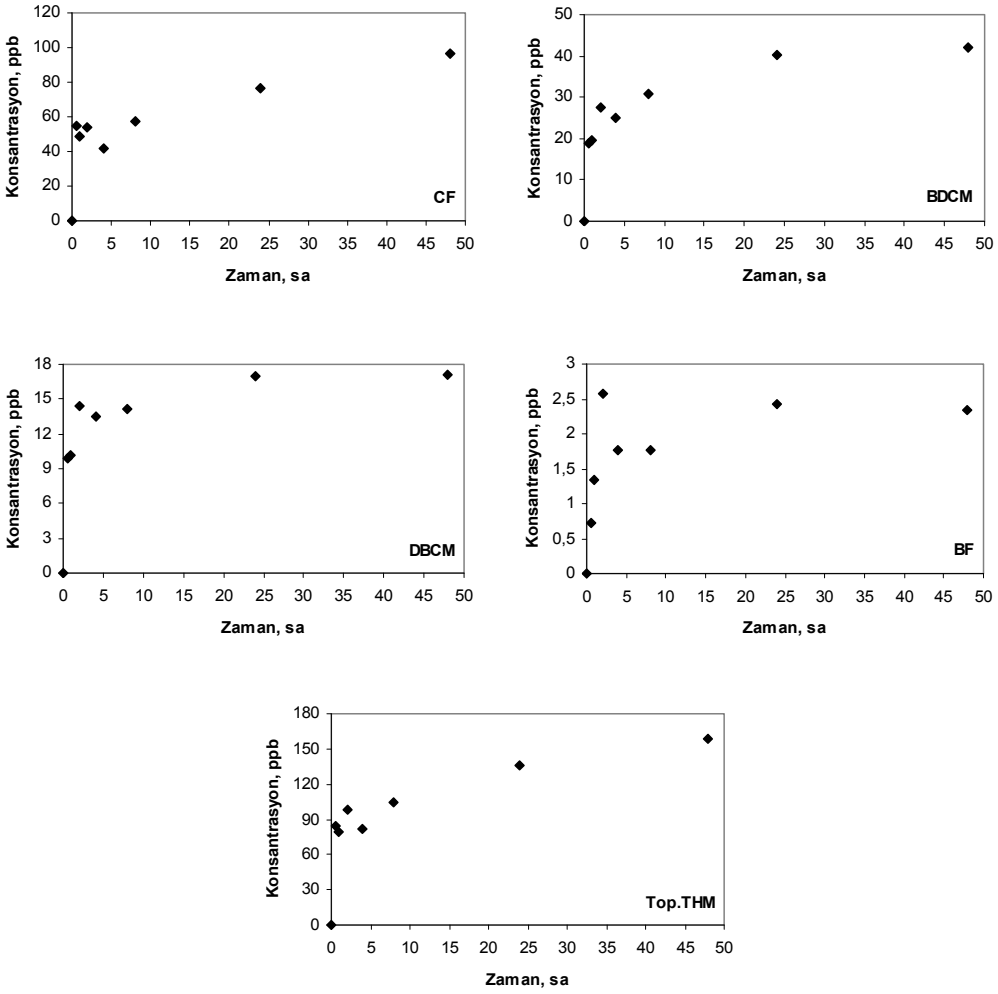


Şekil 4.31 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 2.9 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 7.2 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM, BF ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.32'de görülmektedir. TOK konsantrasyonunun artırılması tüm THM bileşiklerinin konsantrasyon artışı ile sonuçlanmıştır. 2 mg/L TOK içeren ve pH

değerinin 7.2 olduğu numunede 24 saat sonrasında 100-120 µg/L düzeyindeki toplam THM konsantrasyonu, aynı pH değerinde TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye çıkarılması ile 120-150 µg/L düzeylerine yükselmiştir.

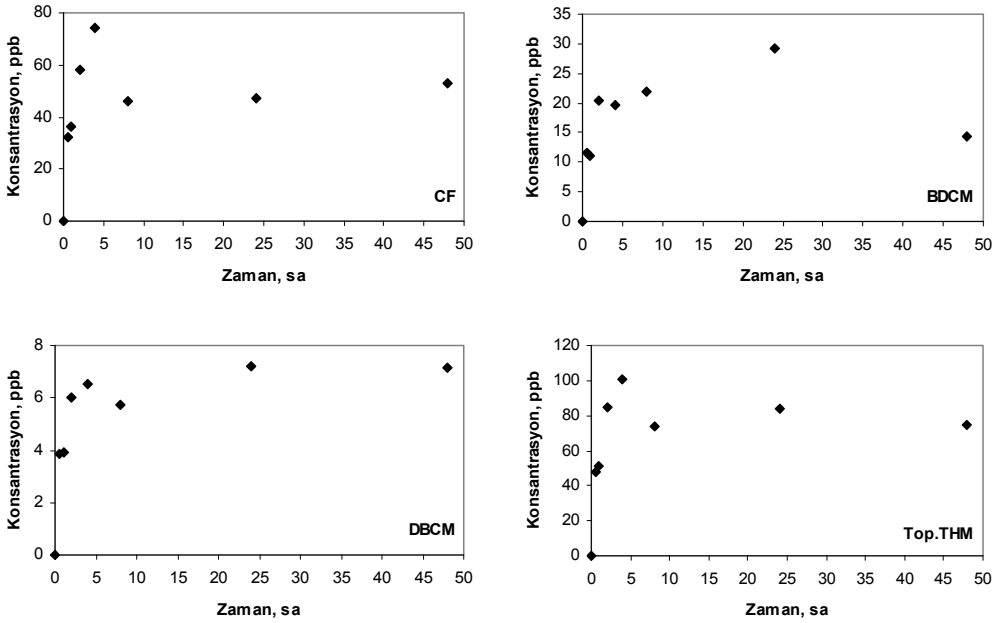


Şekil 4.32 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.7 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 6 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.33'de görülmektedir. 2 mg/L TOK içeren numunlerde görüldüğü gibi, pH değerinin 6'ya düşürülmesi 3 mg/L içeren numunelerde de daha yüksek pH değerlerine göre her bir THM bileşiği ve toplam THM miktarlarında bir miktar azalmaya neden olmuştur.

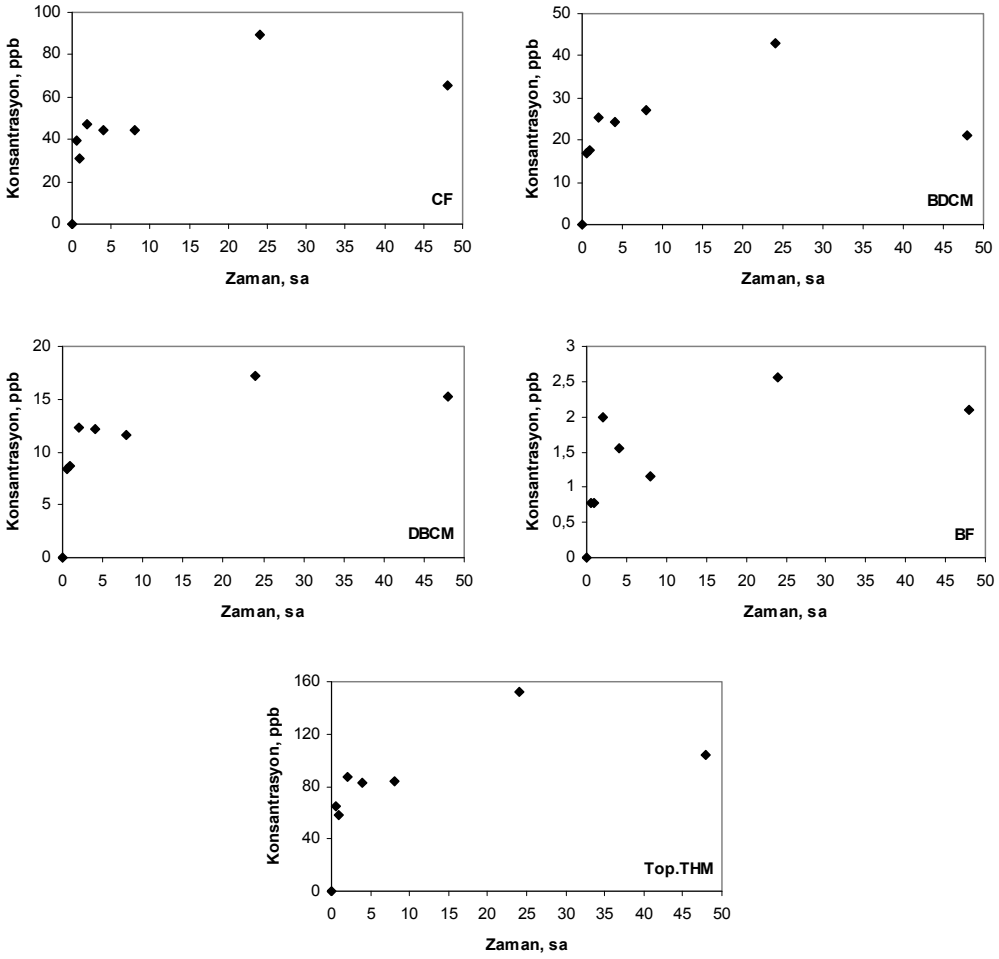
Reaksiyonun ilk saatlerinde her bir bileşiğin konsantrasyonunda bir miktar salınım gözlemlenmiştir ve BF bileşiği ölçüm sınırlarının altında olduğundan tespit edilememiştir.



Şekil 4.33 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.7 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 8 için THM oluşumu

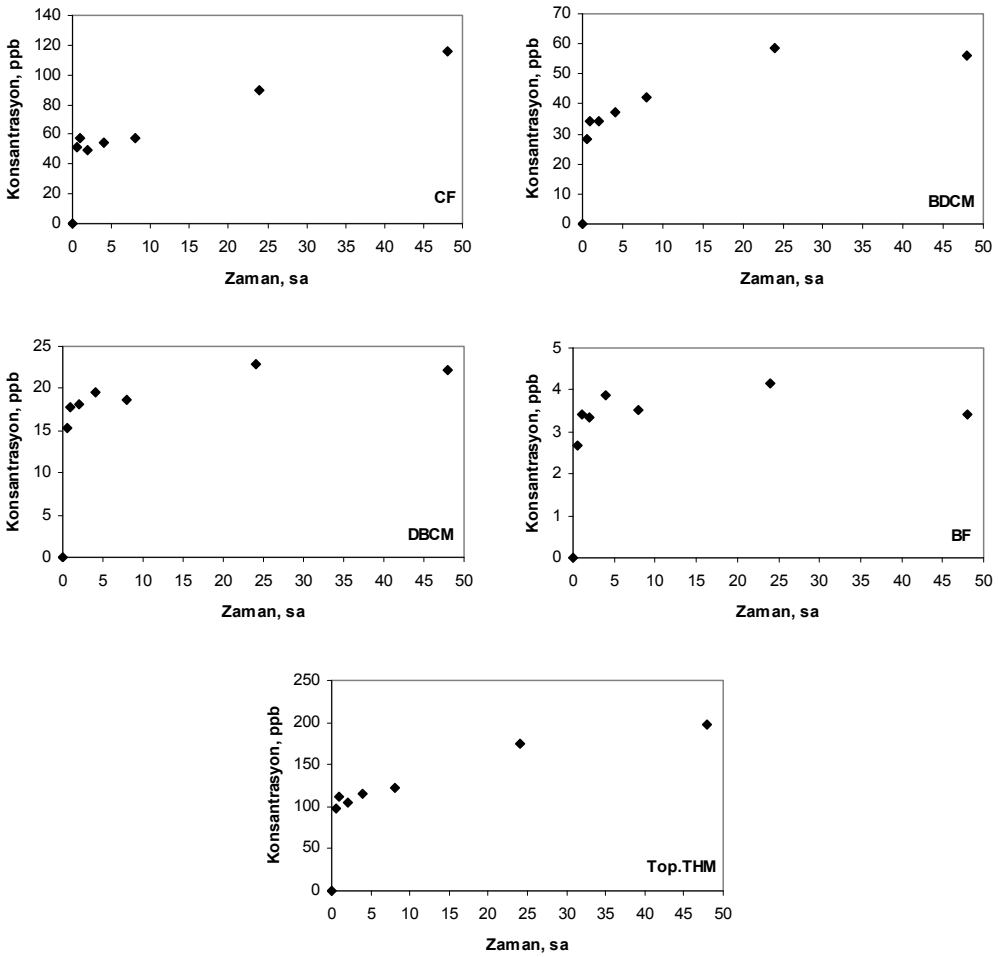
TOK konsantrasyonunun 3 mg/L ve pH değerinin 8 olduğu numuneler için CF, BDCM, DBCM, BF ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.34'de verilmiştir. pH değeri 8 için yapınla deneyler sonucunda THM bileşikleri ve TTHM değerlerinde, pH 7.2 için elde edilen değerlere benzer karakterde değişimler gözlenmiştir. 2 mg/L TOK içeren numunelerde de görüldüğü üzere oluşan THM bileşiklerinin miktarları ve zamana bağlı oluşum grafikleri pH 7.2 ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.34 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.7 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 7.2 için THM oluşumu

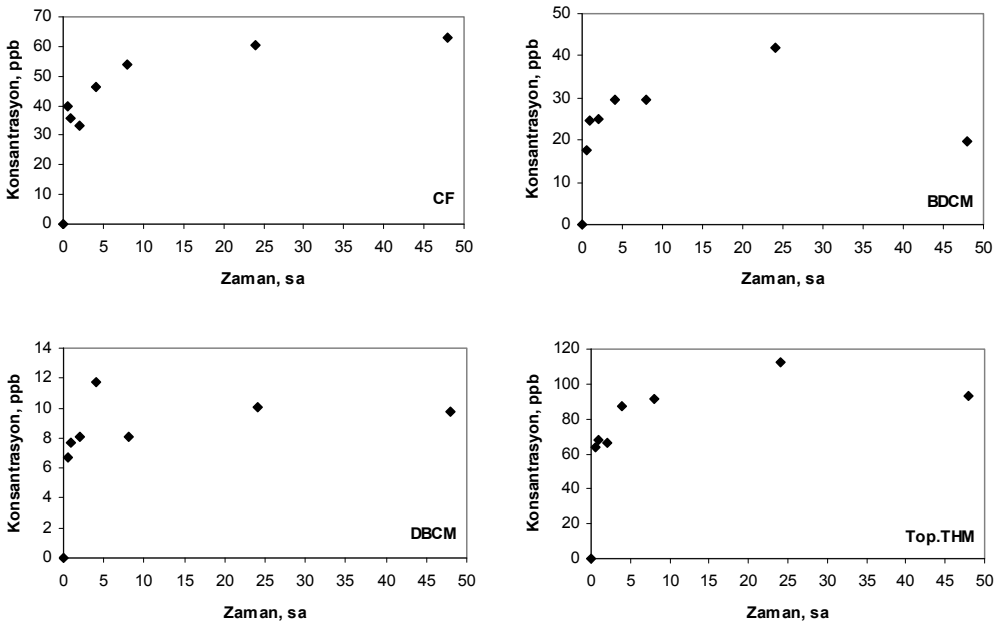
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen CF, BDCM, DBCM, BF ve TTHM bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.35'de görülmektedir. Her bir THM bileşiği ve buna bağlı olarak toplam THM konsantrasyonu zamana bağlı olarak artan bir eğilim göstermektedir. Aynı pH değerinde 3 mg/L TOK içeren numuneye göre daha yüksek miktarlarda THM oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.35 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 4.6 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 6 için THM oluşumu

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L ve pH değerinin 6 olduğu numunelerin klorlanması sonucu elde edilen CF, BDCM, DBCM ve TTHM gibi DBP bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.36'da görülmektedir. BF bileşiği tespit limitlerinin altında elde edilmiştir. pH 6 değerinde daha düşük konsantrasyonlarda TOK içeren numunelere göre klorun verildiği ilk saatlerde oluşan salınım daha azalmıştır ve aynı şekilde BF oluşumu görülmemiştir. Toplam THM konsantrasyonu daha yüksek pH değerlerinde elde edilen sonuçlara göre daha düşük düzeylerdedir.



Şekil 4.36 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 4.6 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 8 için THM oluşumu

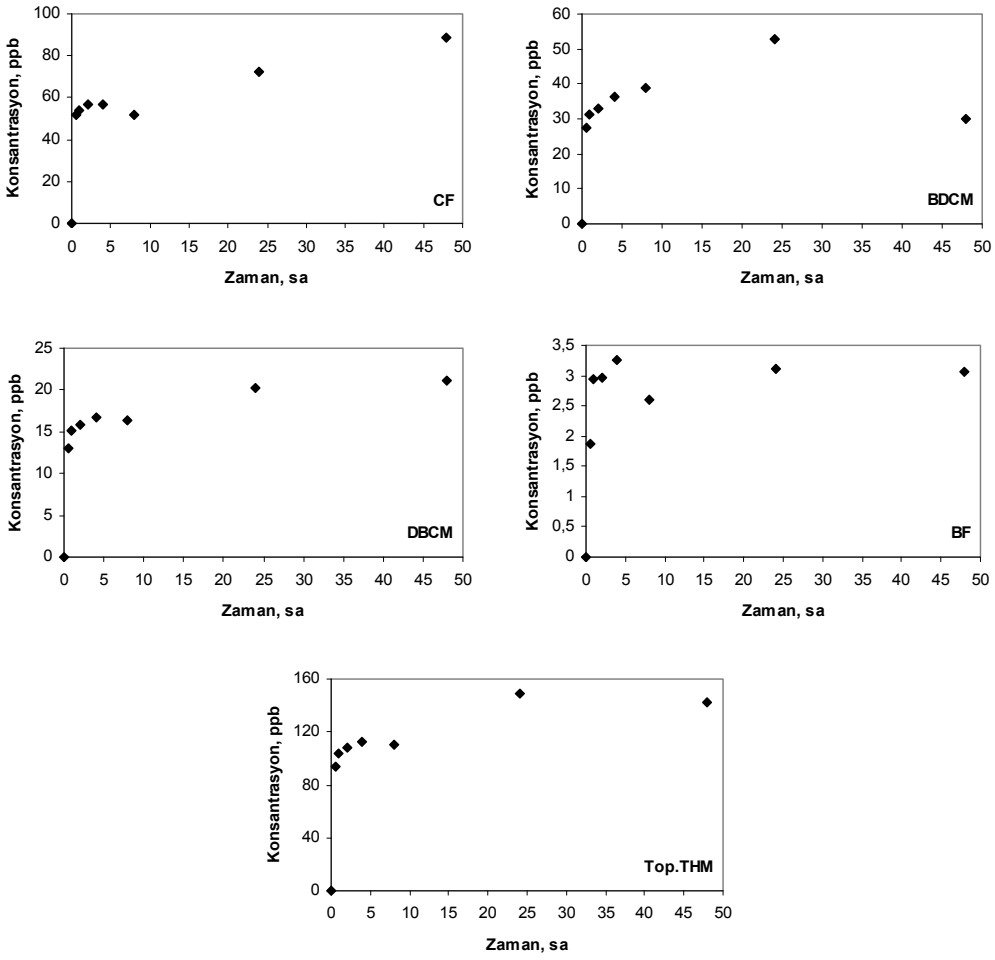
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L ve pH değerinin 8 olduğu numunelerde yapılan deneyler sonucu elde edilen CF, BDCM, DBCM, BF ve TTHM bileşiklerinin değerleri Şekil 4.37'de sunulmuştur. THM bileşiklerinin 24 saat sonrasındaki konsantrasyonları ve zamana bağlı olarak konsantrasyon değişimleri, daha düşük TOK içeren numunlerde gözlemlendiği gibi, pH 7.2 değerinde elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

4.1.2.2. İstanbul Ömerli Barajı İçin HAA Analiz Sonuçları

TOK = 2 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA,

BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.38'de görülmektedir. Bu kategorideki numunelerin tamamında MBAA, CDBAA ve TBAA bileşikleri tespit limitinin altında bulunmuştur. pH değeri 7.2 olan numunelerde her bir HAA bileşiği ve buna bağlı olarak da toplam HAA bileşiklerinin bazılarının konsantrasyonları zamana bağlı olarak artan bir eğilim göstermekle beraber bazılarında ilk saatlerde ulaşılan konsantrasyonlarını korumuşlardır. Toplam HAA konsantrasyonu 24 saat sonrasında 160 ppb düzeyindedir ve bu değerin büyük bir kısmını MCAA ve BCAA bileşikleri oluşturmaktadır. Klorlamadan sonraki ilk 30. dakikada 24 ssat sonrası oluşan HAA konsantrasyonunun % 75'lik kısmına ulaşılmıştır.



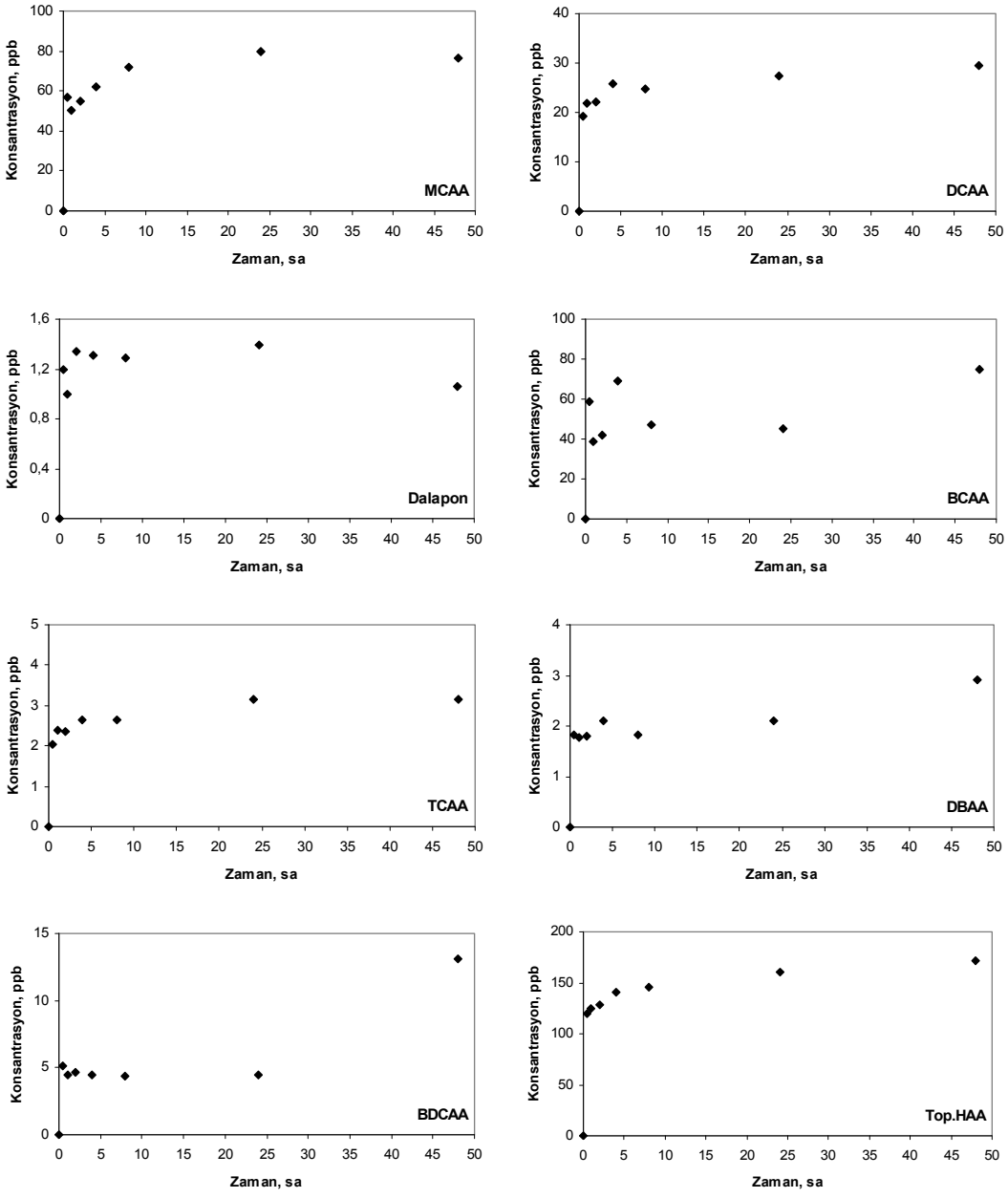
Şekil 4.37 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 4.6 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

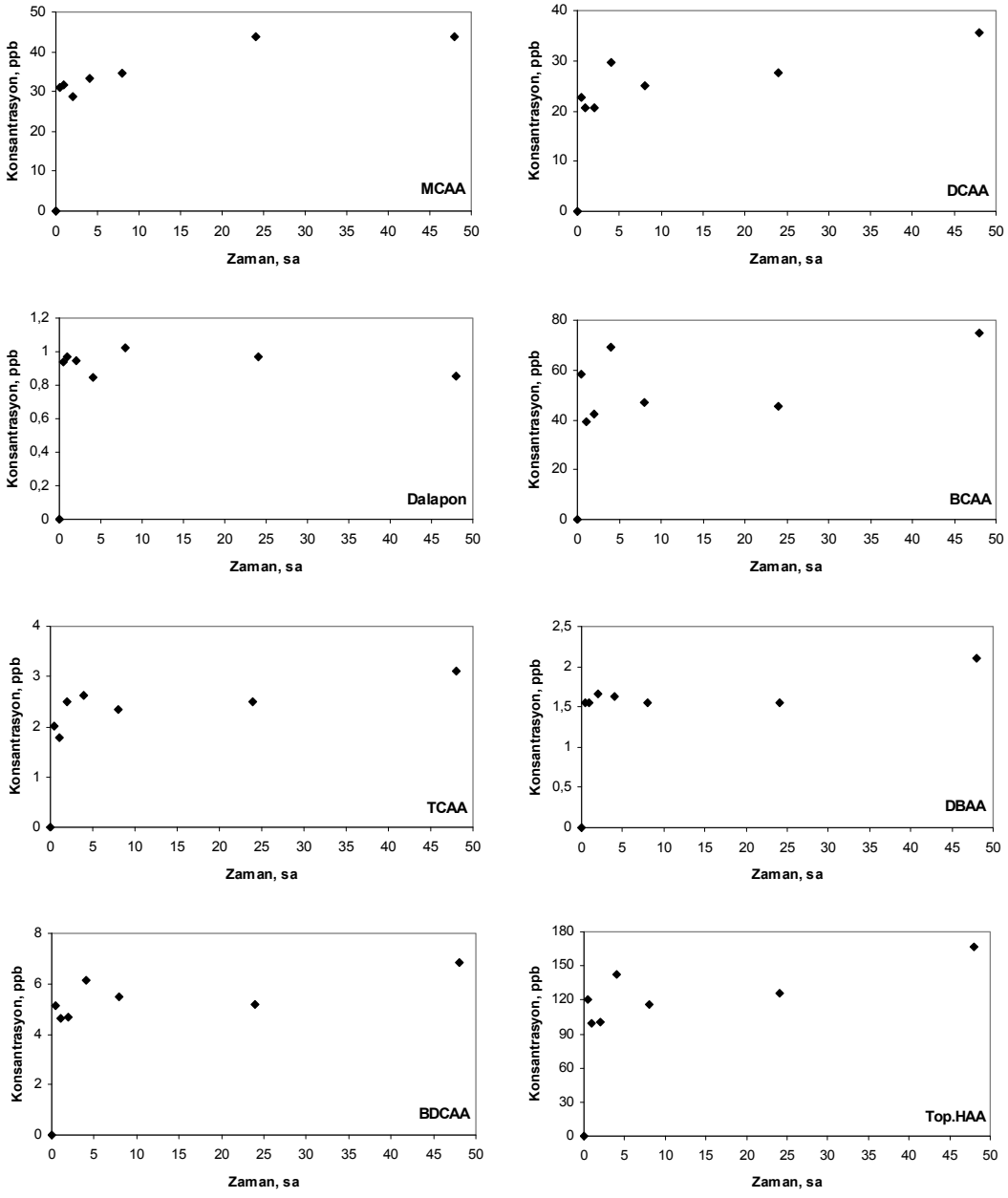
TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.39'da görülmektedir. pH değerinin 7.2'den 6'ya düşürülmesi klorlamadan sonraki ilk 8 saat içerisinde HAA bileşiklerinin konsantrasyonlarında THM bileşiklerine benzer şekilde salınımlara neden olmuştur. Ancak pH 6 değerinde 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonunda, pH 7.2'de oluşan konsantrasyona göre yaklaşık 35 ppb düzeyinde bir azalma gözlenmiştir. Bu durum öncelikli olarak MCAA bileşiğinin konsantrasyonunda meydana gelen azalmadan kaynaklanmaktadır.

TOK = 2 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

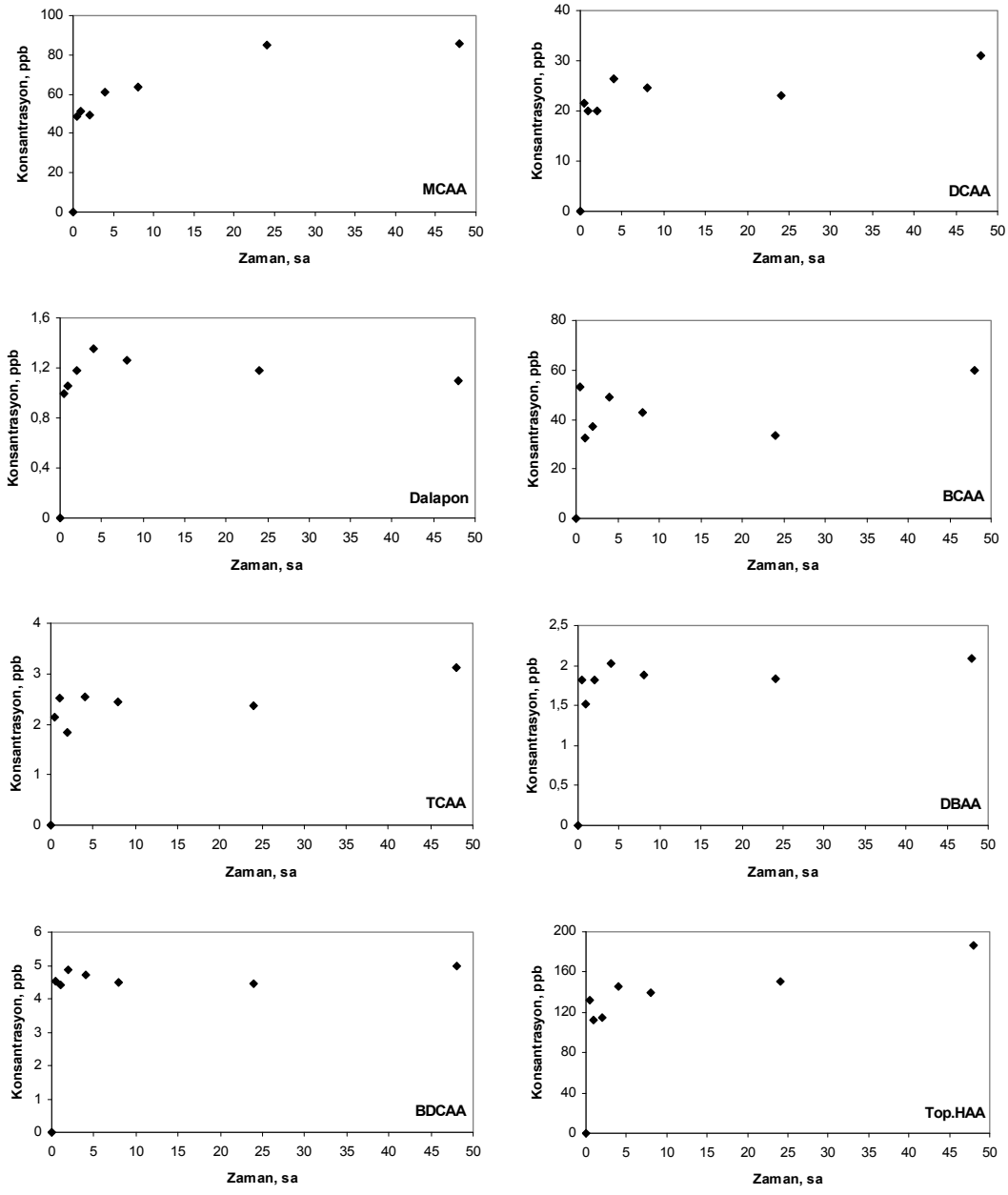
TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.40'da görülmektedir. Her bir HAA bileşiği için pH 7.2 değerinde elde edilen sonuçlara benzer konsantrasyonlar ve zamana bağlı konsantrasyon değişimleri gözlemlenmiştir. pH değerindeki değişim 2 mg/L TOK içeren numunelerde belirgin bir değişime neden olmamıştır.



Şekil 4.38 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 2.9 mg/L).



Şekil 4.39 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 2.9 mg/L).



Şekil 4.40 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 2.9 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, MBAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.41'de

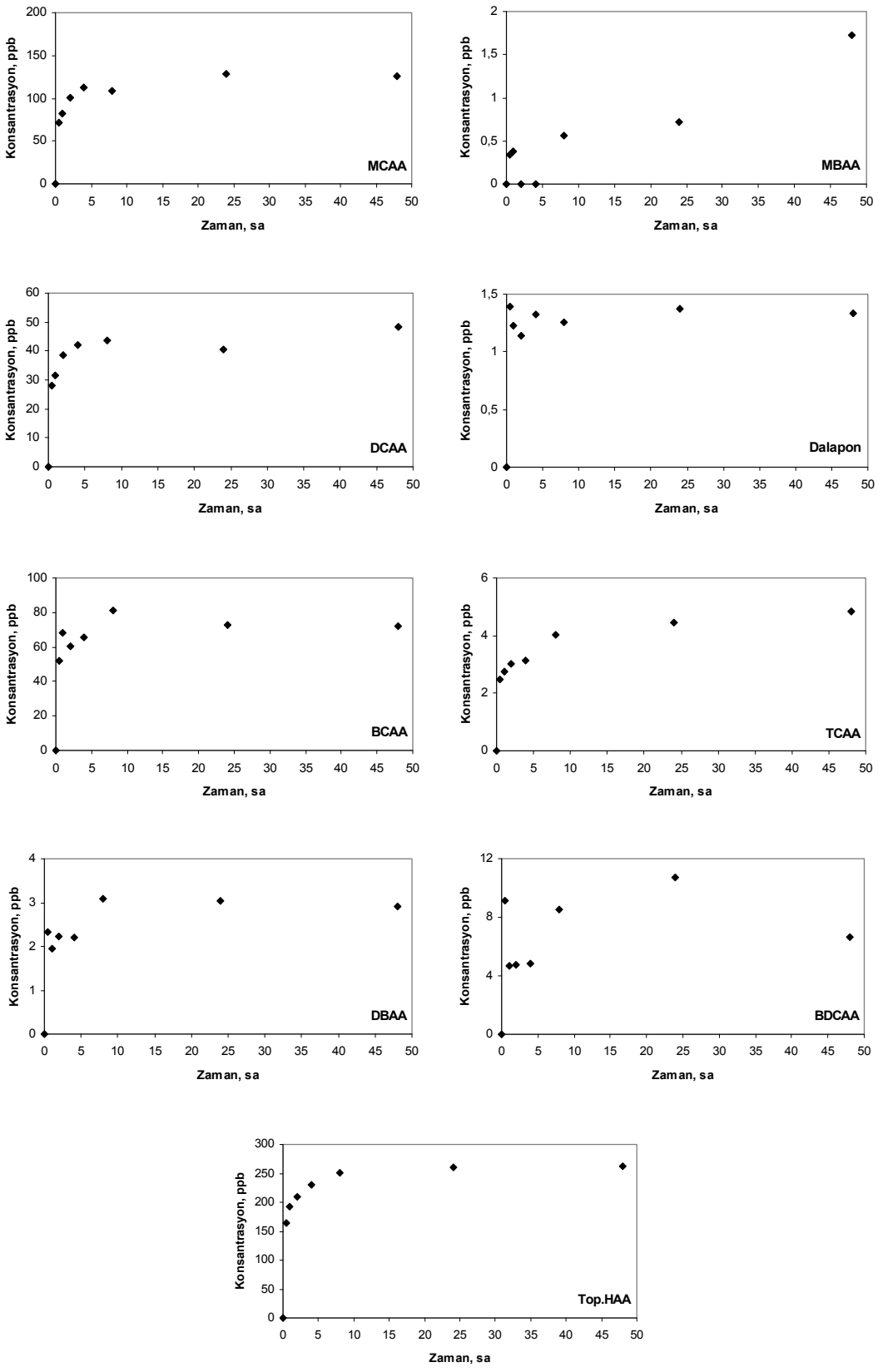
görülmektedir. TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'den 3 mg/L'ye yükseltilmesi MBAA bileşiğinin çok düşük miktarlarda olsa da oluşumuna neden olmuştur. Tüm HAA bileşikleri 2 mg/L'de oluşan konsantrasyonlara göre daha yüksek konsantrasyonlarda oluşmuştur ve zamana bağlı olarak genel eğilimleri de benzerdir. 24 saat sonrasında 2 mg/L TOK içeren numunede 160 ppb düzeyinde oluşan HAA bileşikleri, TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye yükseltilmesi ile yaklaşık 260 ppb düzeyine ulaşmıştır.

TOK = 3 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

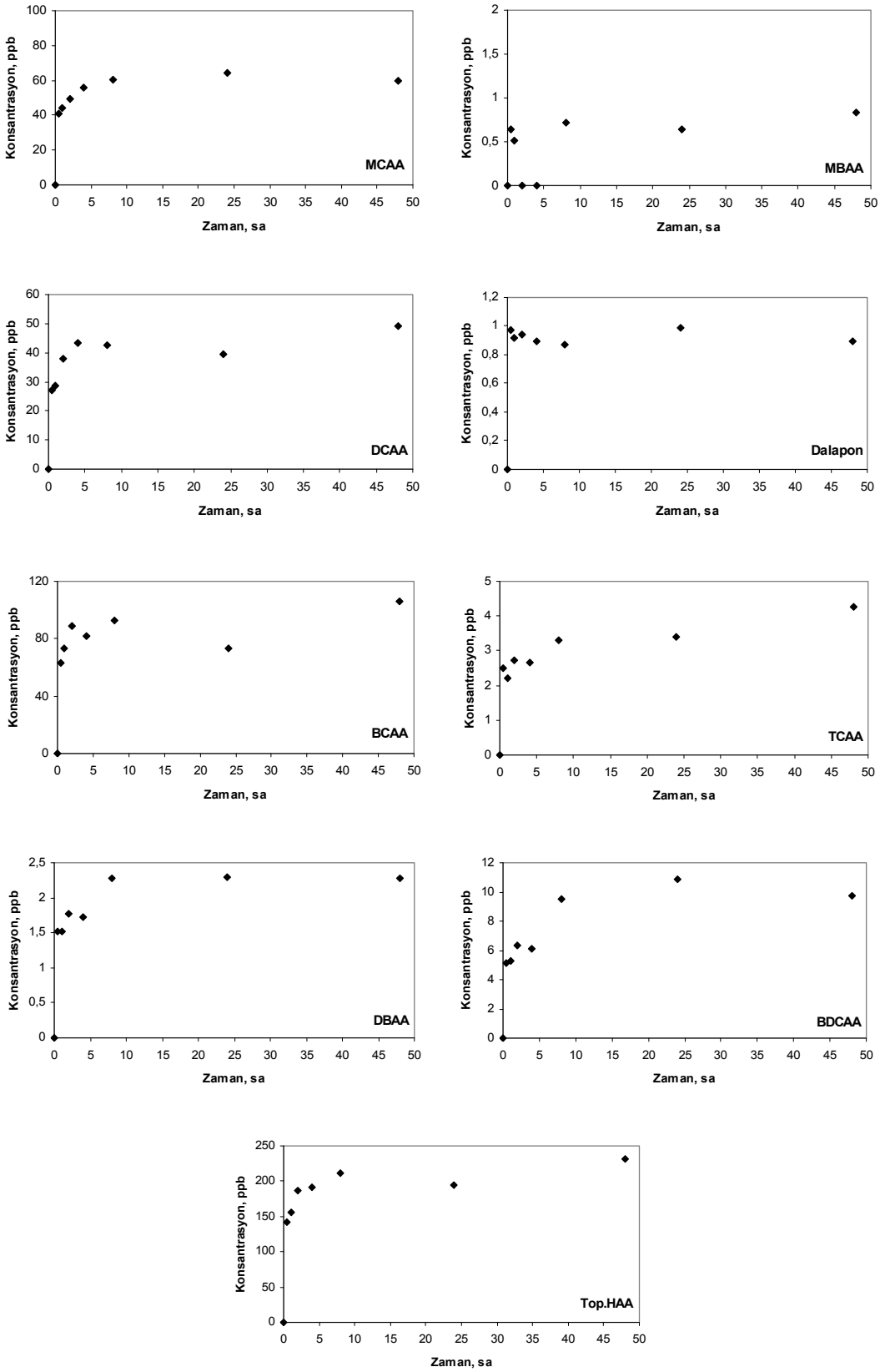
TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, MBAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.42'de görülmektedir. pH değerinin 6'ya düşürülmesi, pH 7.2'de oluşan konsantrasyona göre, 2 mg/L TOK içeren numunede de görüldüğü şekilde özellikle MCAA bileşiğinin konsantrasyonunda bir azalmaya neden olmuş ve MCAA toplam HAA bileşikleri içerisinde yüksek bir orana sahip olduğu için de toplam HAA bileşiklerinin konsantrasyonunda pH 7.2 değerine oranla bir düşüş gözlemlenmiştir. Diğer bileşiklerde genel eğilim ve oransal olarak belirgin bir değişiklik olmamıştır.

TOK = 3 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

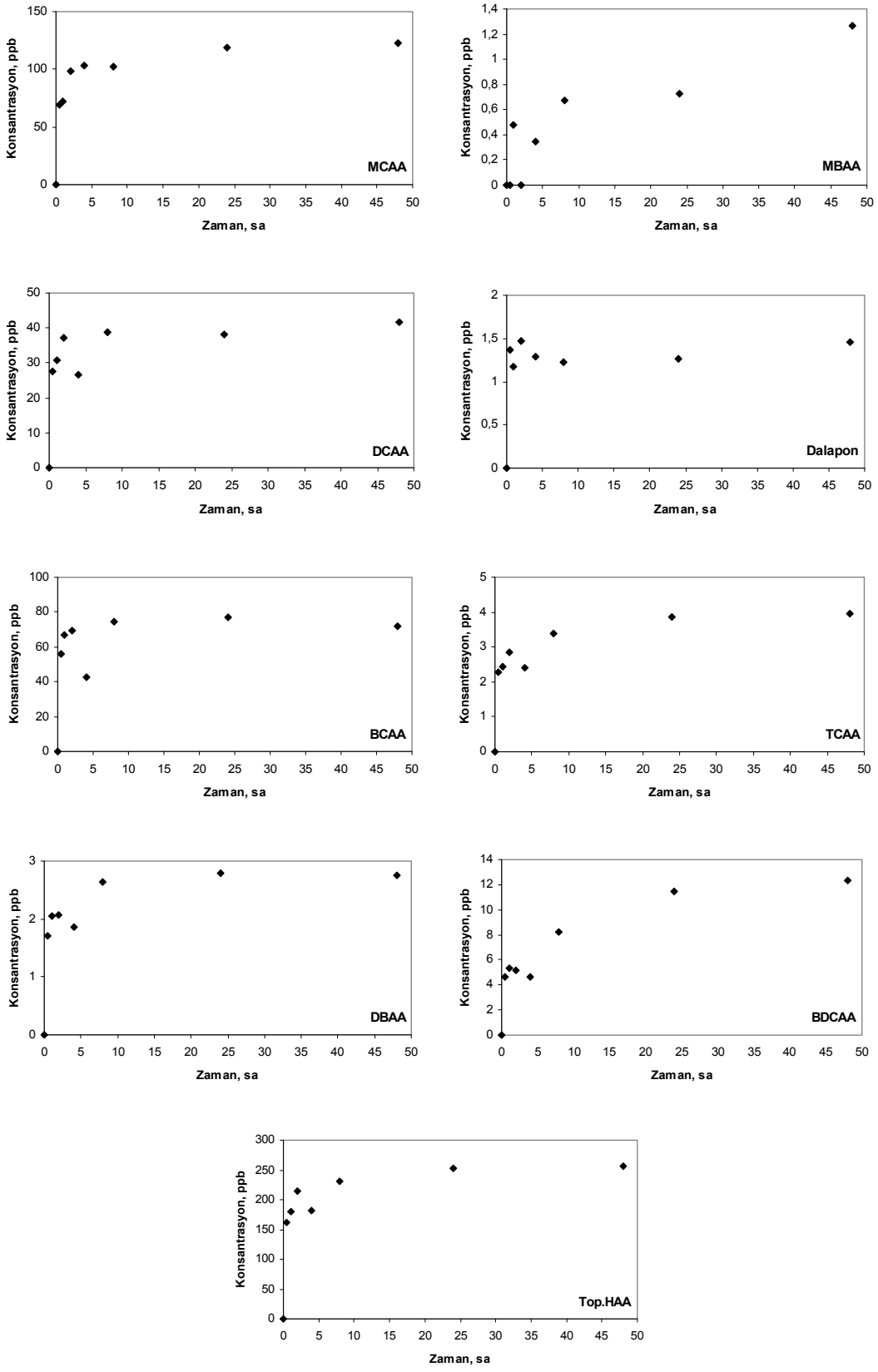
TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, MBAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.43'de görülmektedir. pH değerinin 8'e yükseltilmesi numunenin orijinal pH değeri olan 7.2 değerinde elde edilen sonuçlara göre belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır. Her bir HAA bileşiği ve buna bağlı olarak da toplam HAA konsantrasyonları birbirine oldukça yakın değerlerdedir.



Şekil 4.41 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.7 mg/L).



Şekil 4.42 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.7 mg/L).



Şekil 4.43 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.7 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

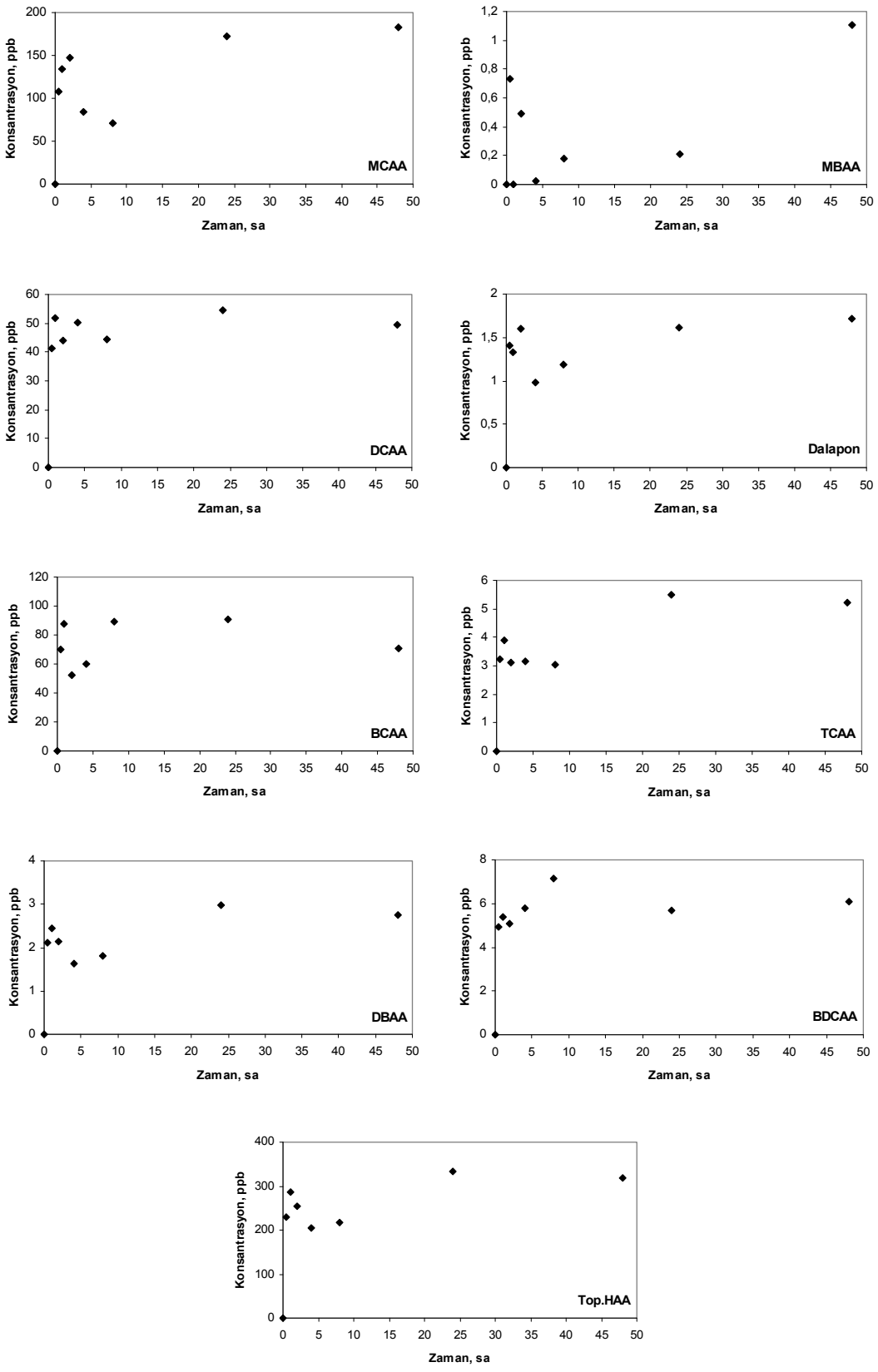
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, MBAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.44'de görülmektedir. Tüm HAA bileşiklerinin konsantrasyonları TOK içeriği 3 mg/L olan numunelere göre artış göstermiştir ve 24 saat sonrasındaki toplam HAA konsantrasyonu da 330 ppb düzeyine yükselmiştir.

TOK = 4 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

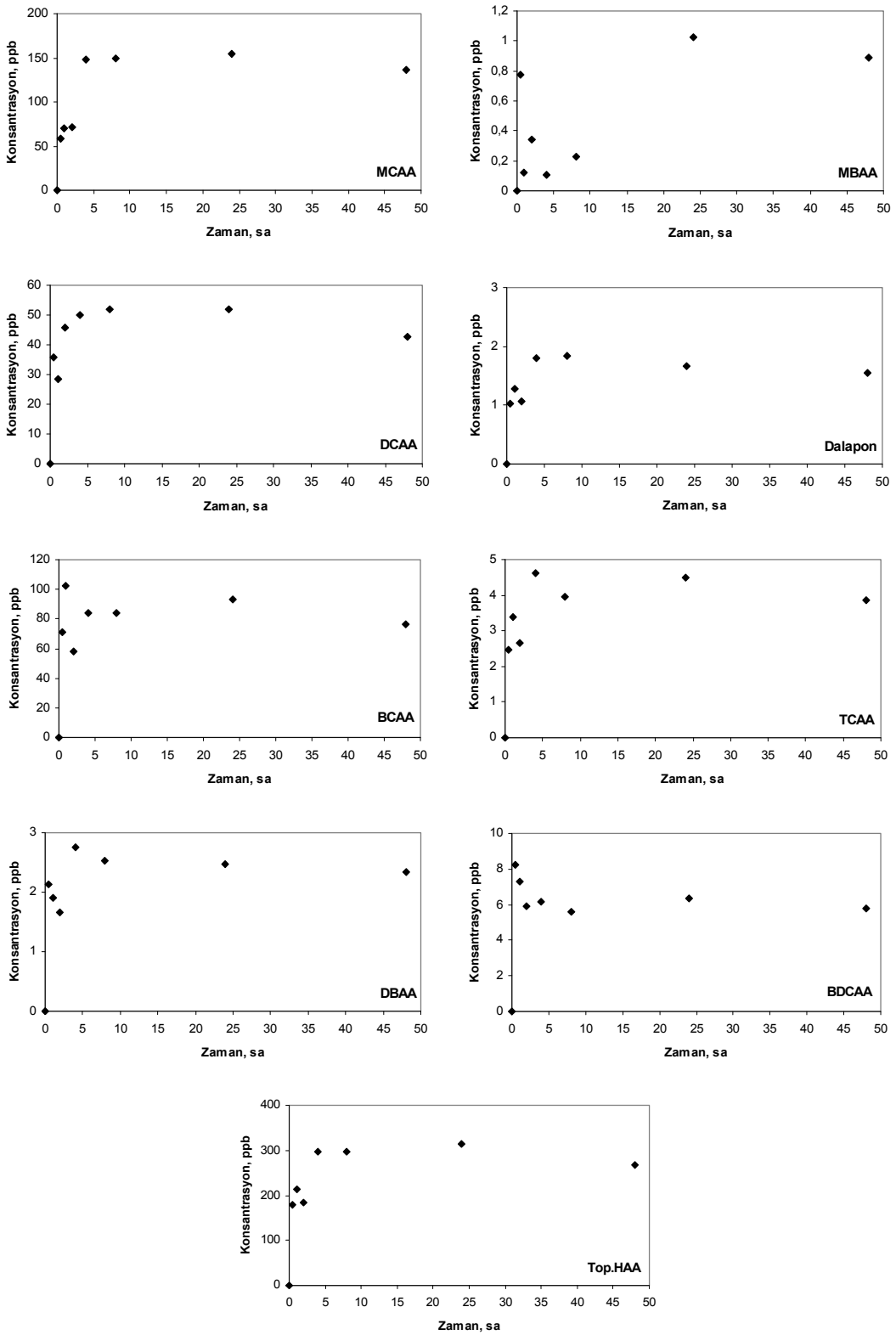
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, MBAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.45'de görülmektedir. 2 ve 3 mg/L TOK içeren numunelerde toplam HAA miktarı pH değerinin 6'ya düşürülmesi ile azalmaktaydı, ancak TOK'un 4 mg/L'ye yükseltilmesi bu aradaki farkın azalmasına neden olmuştur. Yani toplam konsantrasyonda bir azalma gözlemlenmiştir ve bunun sebebi MCAA bileşiğidir; ancak daha düşük konsantrasyonlara göre bu fark daha az belirgindir.

TOK = 4 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

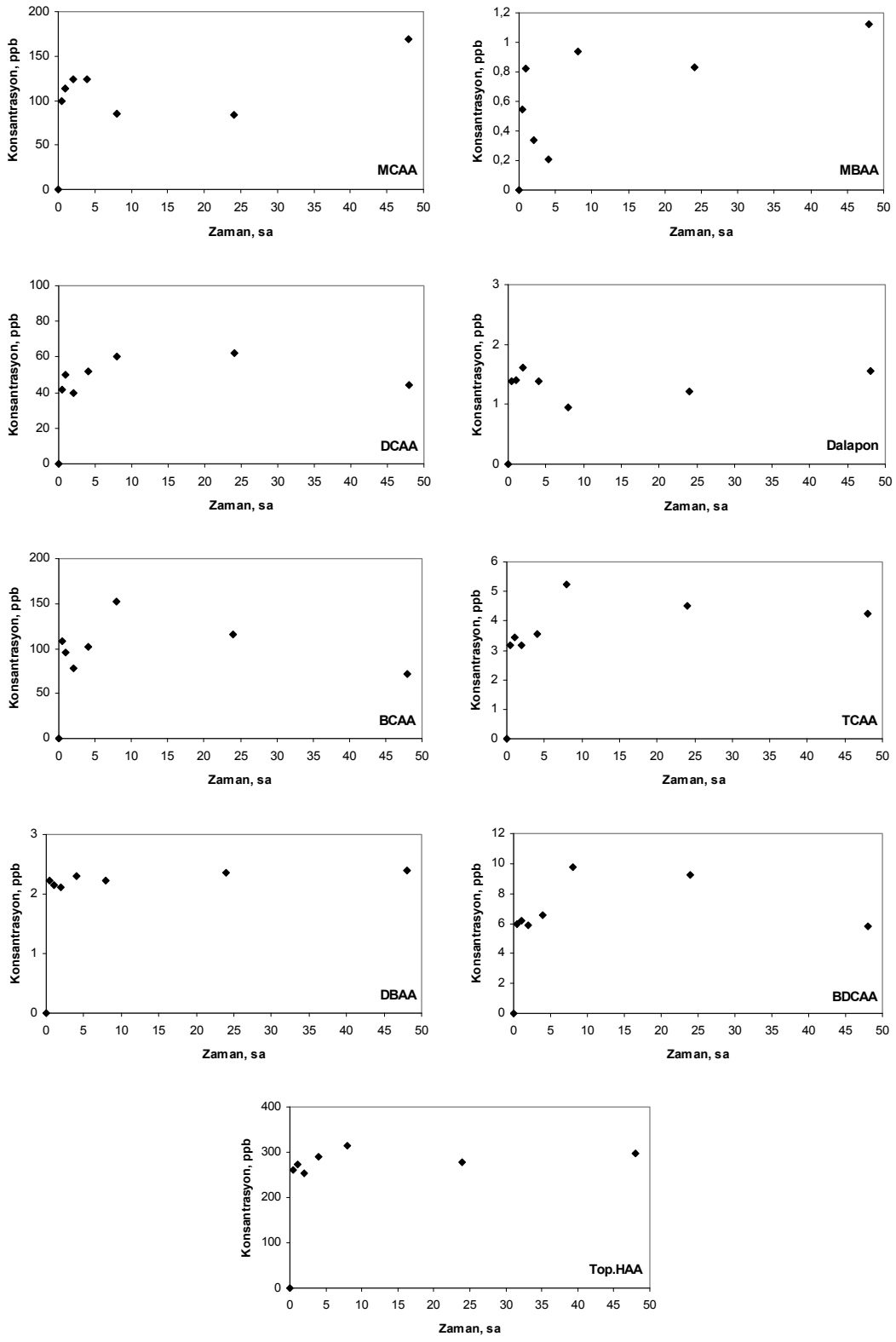
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen MCAA, MBAA, DCAA, Dalapon, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.46'da görülmektedir. pH'ın hafif bazik düzeye getirilmesi, daha düşük TOK konsantrasyonlarında da görüldüğü şekilde HAA bileşiklerinin oluşumu nötr pH değerindeki sonuçlara göre belirgin değişikliklere neden olmamıştır. Tüm bileşiklerde zamana bağlı olarak genel bir artış eğilimi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.44 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 4.6 mg/L).



Şekil 4.45 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 4.6 mg/L).



Şekil 4.46 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 4.6 mg/L).

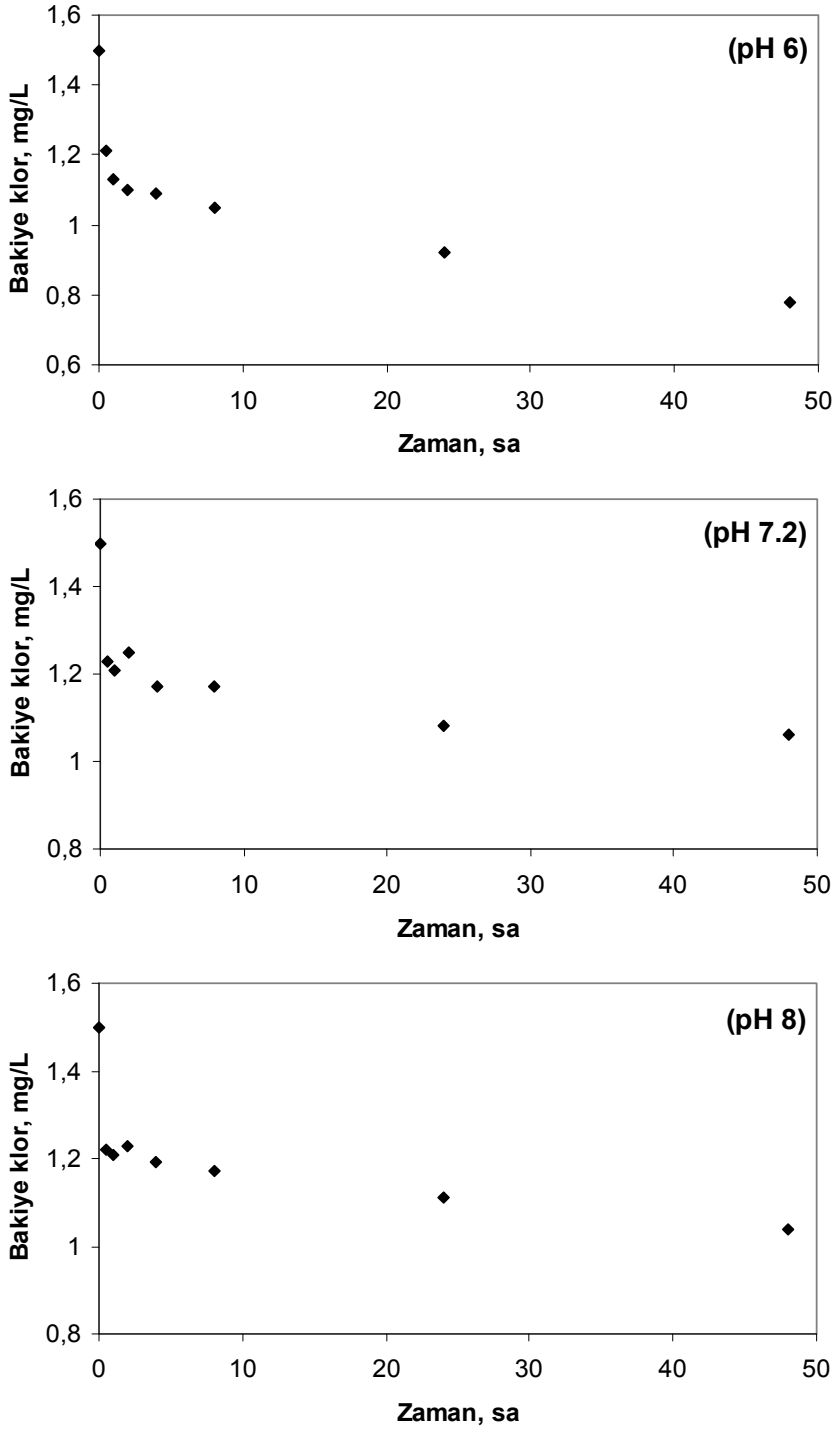
4.1.2.3. İstanbul Ömerli Barajı İçin Alternatif Dezenfektan İle Yapılan Çalışmalar

Alternatif dezenfektan madde olarak kloramin ile çalışmalar yapılmıştır. Kloramin çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde THM ve HAA oluşturma potansiyelinin daha düşük olduğu düşünülerek, numunelerin TOK konsantrasyonu 4 mg/L olacak şekilde izolat saf su ile seyreltilmiştir. Numunenin gerçek pH değeri 7.2'dir. Tampon çözeltiler yardımıyla pH'ın 6 ve 8'e ayarlandığı numunelerde de aynı işlemler tekrarlanmıştır. 24 saat sonrasında 1.0 ± 0.4 mg/L bakiye klor konsantrasyonunu sağlayan kloramin dozları DPD kolorimetrik yöntemine göre belirlenmiştir.

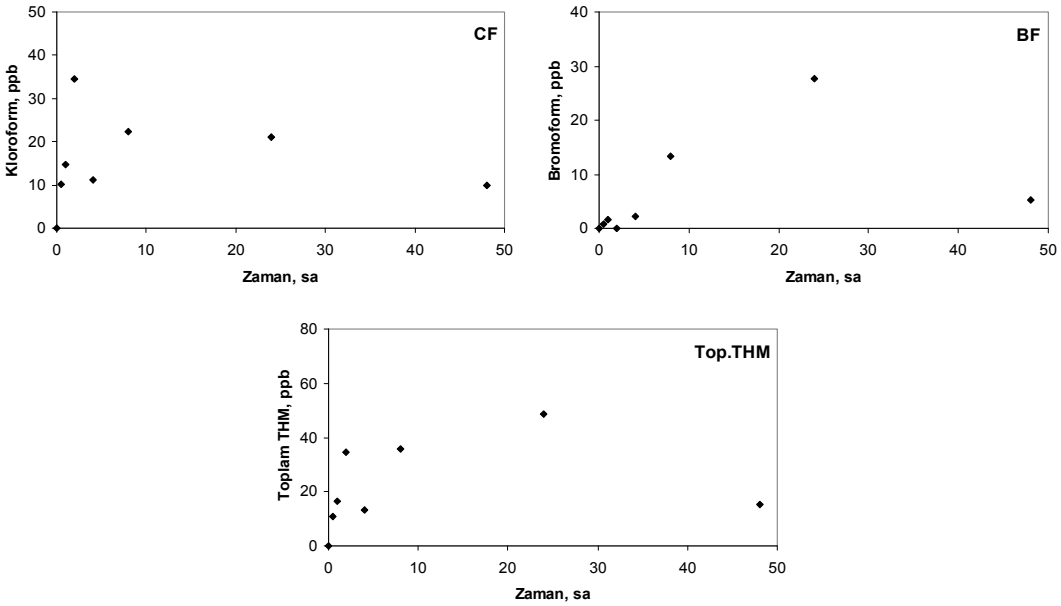
Kloramin çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde 4 mg/L TOK içeren numunelere 1.3-2.8 mg/L aralık değerlerinde kloramin çözeltisi dozlanmış ve 24 saat sonrasında uygun kloramin dozu 1.5 mg/L olarak belirlenmiştir. Tampon çözeltiler ile pH 6 ve 8'e ayarlanan numunelerde de aynı işlemler tekrarlanmış ve istenilen bakiye klor konsantrasyonunun elde edildiği kloramin dozu tespit edilmiştir. Farklı pH değerlerinde bakiye klor değerlerinin zamana bağlı olarak değişimi Şekil 4.47'de görülmektedir. Aynı özelliklerdeki su numunesine klora göre daha düşük dozlarda kloramin verilmesi ile 24 saat sonrasında istenilen bakiye klor dozuna ulaşılmıştır. Tüm pH değerlerinde ilk 30 dakikada verilen kloramin miktarının yaklaşık % 17-19'luk kısmı harcanmıştır. 24 saat sonrasında ise bu değer ortalama % 26-38 aralığında kalmıştır.

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu pH 7.2 değerindeki numunede zamana bağlı olarak THM bileşiklerinin değişimi Şekil 4.48'de gösterilmiştir. THM bileşiklerinden sadece CF ve BF oluşmuştur ve 24 saatlik reaksiyon sonunda yaklaşık 50 ppb olarak en yüksek THM konsantrasyonu gözlenmiş, reaksiyonun 48. saatinde TTHM konsantrasyonu 15 ppb değerinde kadar düşmüştür. TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu pH 6 değerindeki numunede zamana bağlı olarak THM bileşiklerinin değişimi Şekil 4.49'da gösterilmiştir. pH değerinin 6'ya düşürülmesi düşük miktarlarda da olsa diğer THM türlerinin oluşumuna da neden olmuş, ancak toplam THM miktarı 24. saatte en yüksek düzey olarak 30 ppb'ye kadar yükselmiş ve 48. saatte tekrar azalmıştır. TOK konsantrasyonunun 4 mg/L

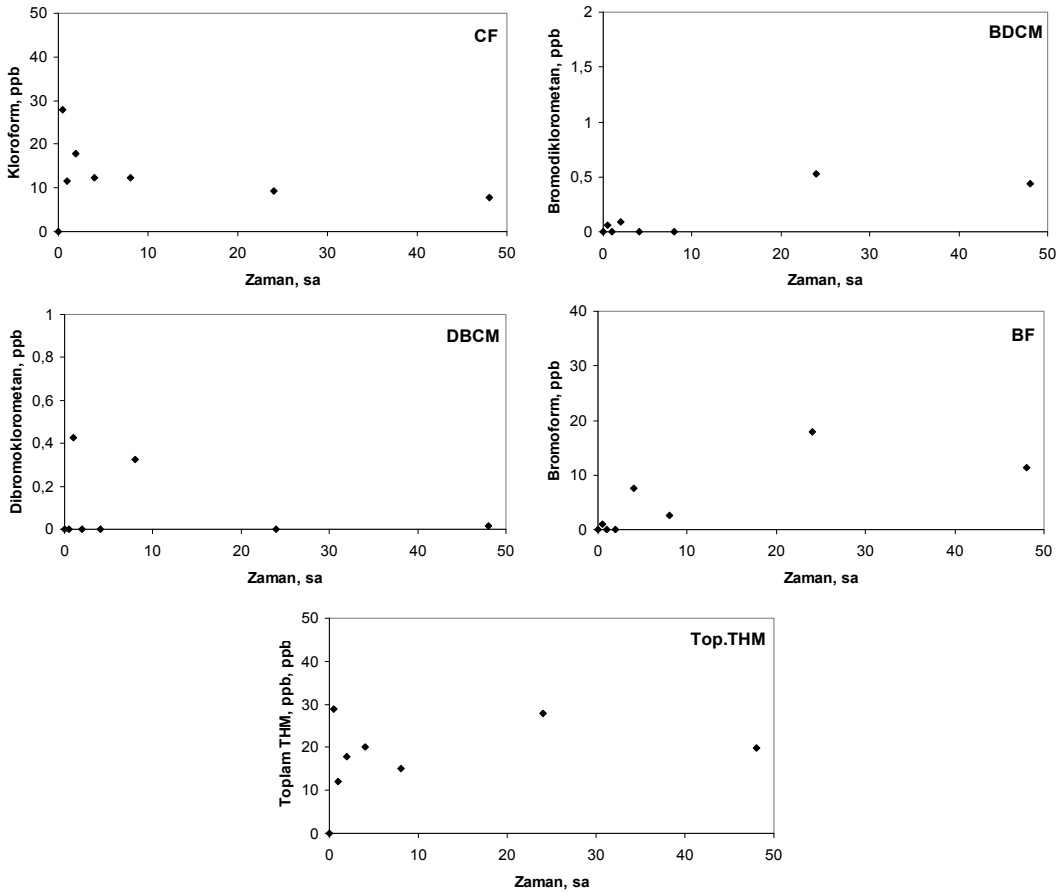
olduğu pH 8 değerindeki numunede zamana bağlı olarak THM bileşiklerinin değişimi Şekil 4.50'de gösterilmiştir. THM bileşiklerinin oluşumu pH 6 ve 7.2 değerinde gözlemlenen eğilime benzerlik göstermektedir. 24. saatte maksimum düzeye (30 ppb) ulaşmış, 48. saatte tekrar bir miktar azalma görülmüştür.



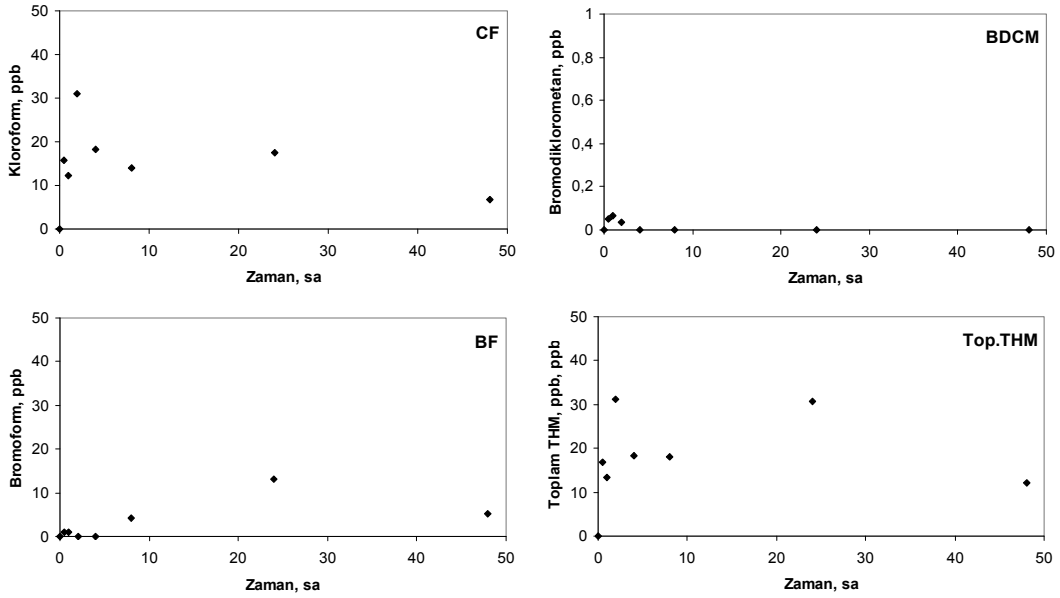
Şekil 4.47 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, kloramin dozu: 1.5 mg/L).



Şekil 4.48 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, kloramin dozu: 1.5 mg/L).



Şekil 4.49 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, kloramin dozu: 1.5 mg/L).

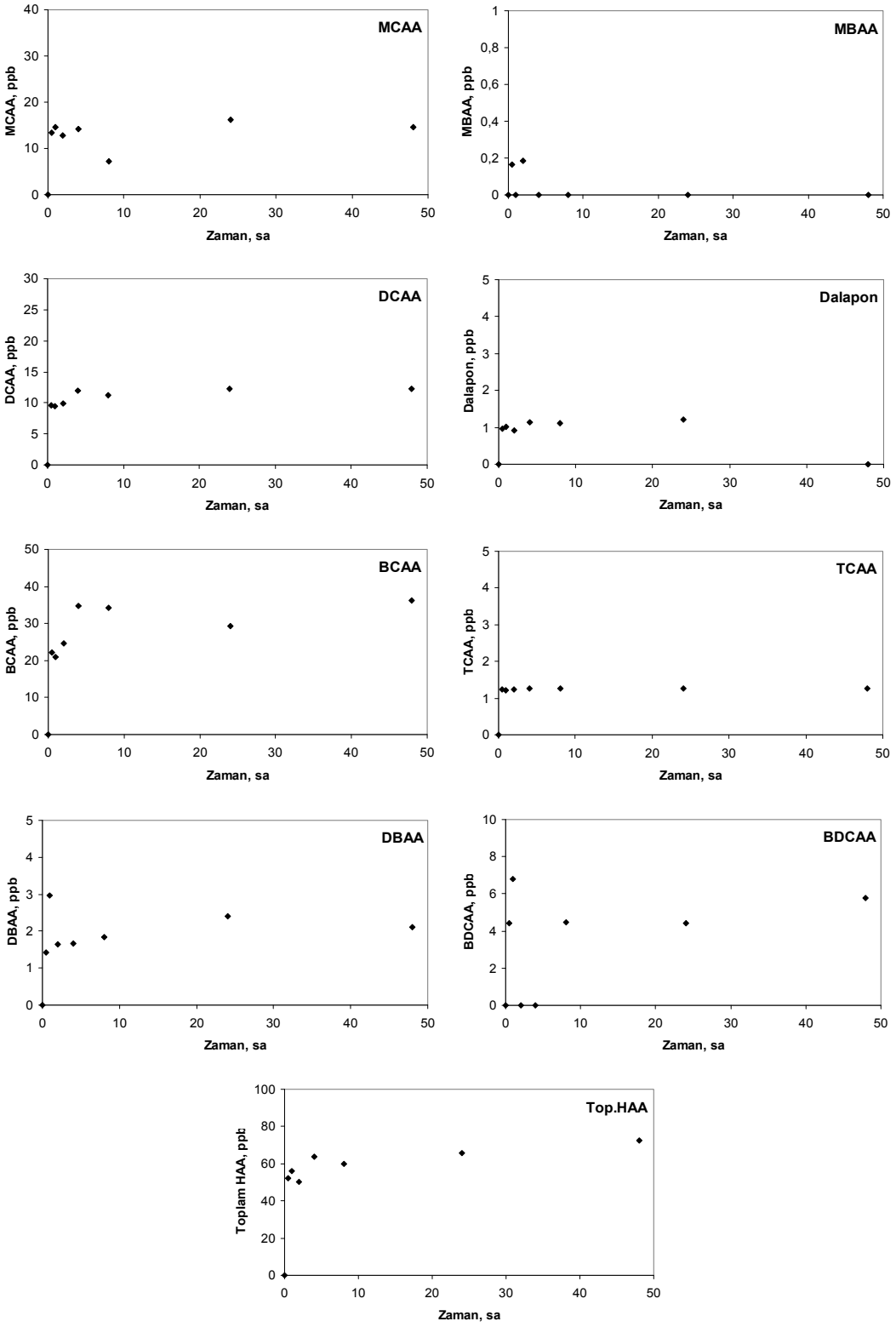


Şekil 4.50 THM konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, kloramin dozu: 1.5 mg/L).

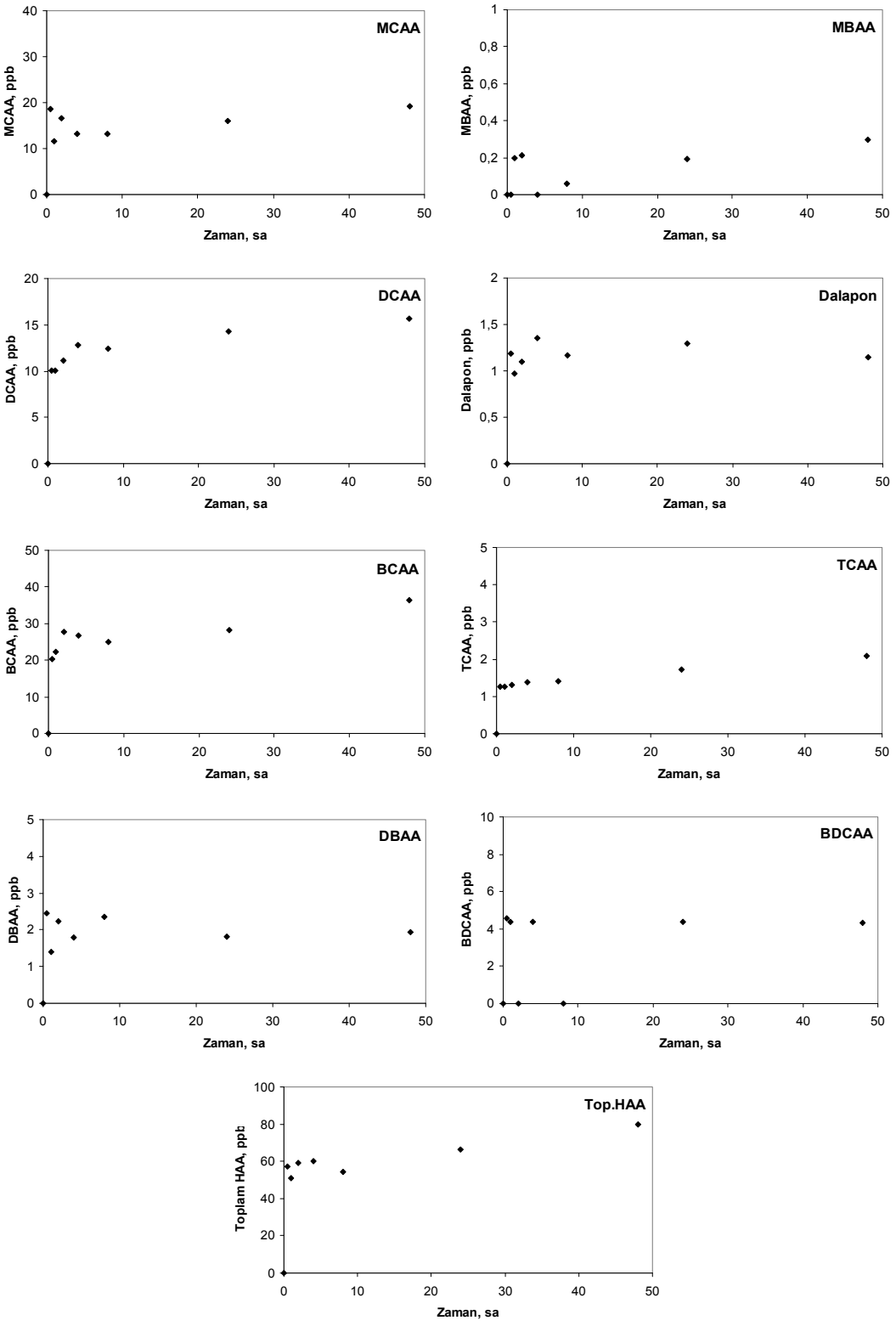
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu pH değerinin 7.2 olduğu numunelerde zamana bağlı olarak HAA bileşiklerine ait elde edilen sonuçlar Şekil 4.51'de görülmektedir. Dezenfektan olarak kloramin kullanılması, klor kullanılması halinde oluşan miktarlardan daha düşük konsantrasyonlarda HAA bileşiklerinin oluşumuna neden olmuştur. Bu bileşikler içerisinde önemli bir kısmını MCAA, DCAA ve BCAA oluşturmaktadır. 24 saatlik bir reaksiyon sonucu yaklaşık 65 ppb düzeyinde toplam HAA bileşiği oluşumu tespit edilmiştir.

TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu pH değerinin 6 olduğu numunelerde zamana bağlı olarak HAA bileşiklerine ait elde edilen sonuçlar Şekil 4.52'de görülmektedir. Tüm HAA bileşiklerinde pH 7.2 değerinde elde edilen eğilime benzer bir eğilim gözlenmiştir ve toplam HAA konsantrasyonu da 24 saat sonrasında 66 ppb düzeyindedir.

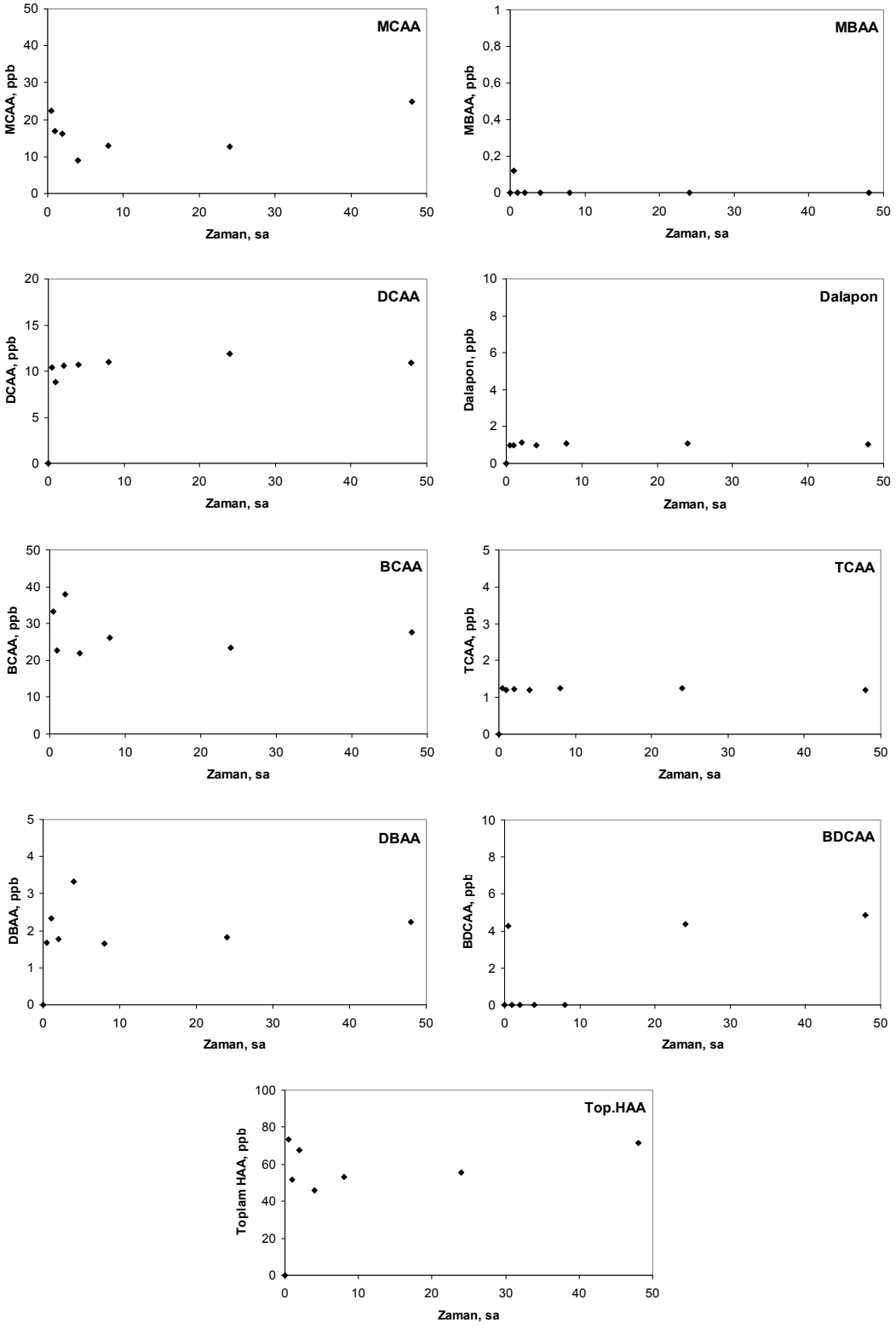
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L olduğu pH değerinin 8 olduğu numunelerde zamana bağlı olarak HAA bileşiklerine ait elde edilen sonuçlar Şekil 4.53'de görülmektedir. pH değerinin 8'e yükseltilmesi diğer pH değerlerine göre tüm HAA bileşiklerinde buna bağlı olarak da toplam HAA miktarında bir azalmaya neden olmuştur.



Şekil 4.51 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, kloramin dozu: 1.5 mg/L).



Şekil 4.52 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, kloramin dozu: 1.5 mg/L).



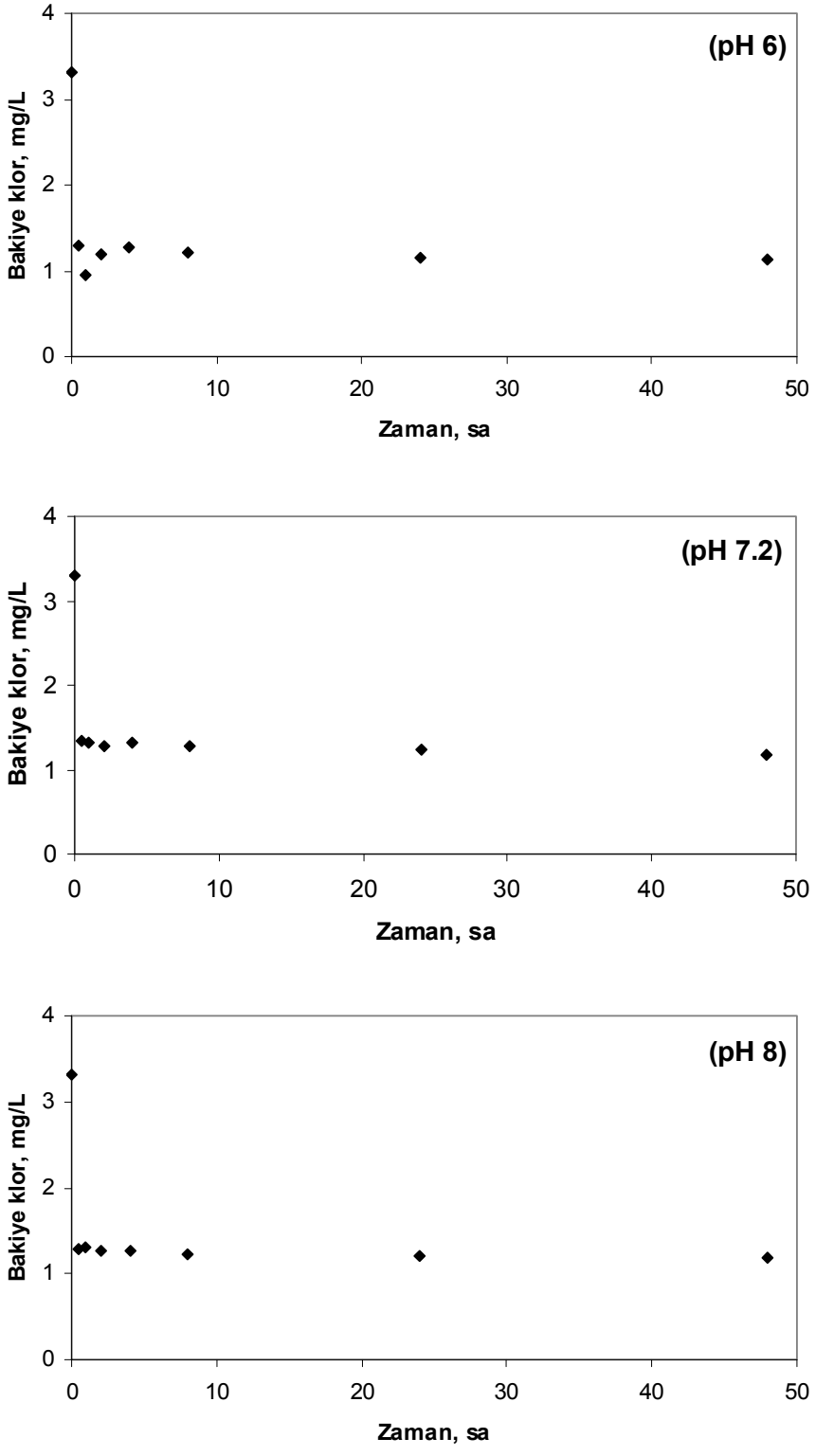
Şekil 4.53 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Ömerli Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, kloramin dozu: 1.5 mg/L).

4.1.3. Ankara Çamlıdere Barajı İzolatı

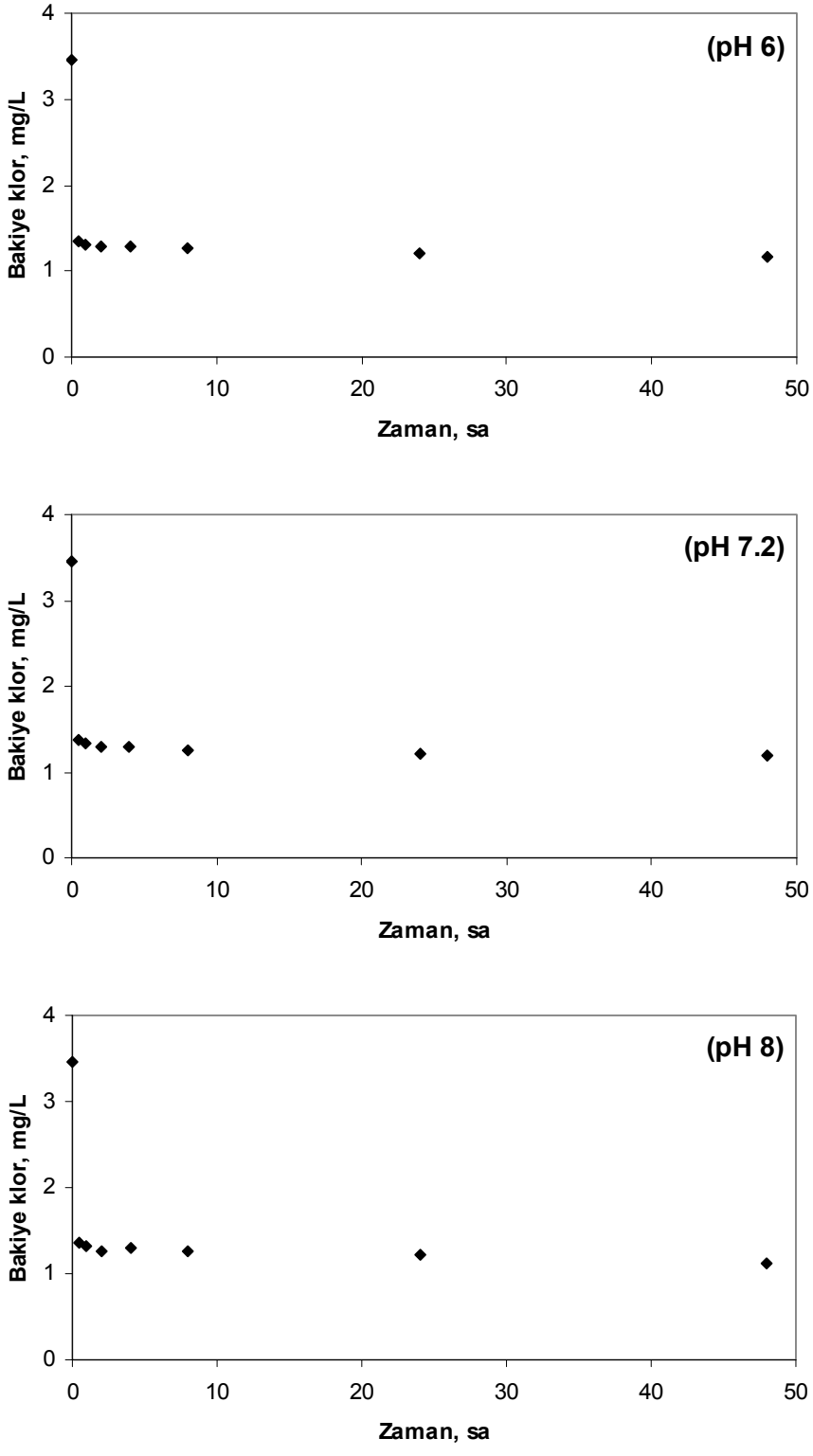
Çamlıdere Barajı'ndan alınan su numunesi, diğer izolatlarla aynı işlemlerden geçirilerek aynı denemeler yapılmıştır. Farklı TOK değerleri için yapılan klorlama çalışmalarında tampon çözelti ile pH 6 ve pH 8 değerler için pH ayarlamaları yapılmıştır. pH 6 ve pH 8 için de uygun klor dozları belirlenmiş ve tüm işlemler bu pH değerleri için de uygulanmıştır.

TOK değerinin yaklaşık 2 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 2.5-3.5 mg/L aralığında, TOK değerinin yaklaşık 3 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 3.0-3.6 mg/L aralığında ve TOK değerinin 4 mg/L'ye ayarlandığı izolat için 3.3-3.8 mg/L aralığında klor dozlamaları yapılmıştır. UFC protokolüne göre uygun klor dozları 2, 3 ve 4 mg/L TOK içeren numunelerde sırasıyla 3.3, 3.5 ve 3.6 mg/L olarak belirlenmiş ve bu klor dozlarının uygulandığı numunelerde 48 saat boyunca bakiye klor, TOK, UV-254 ve UV-280 değerleri izlenmiştir. Aynı işlemler pH'ın tampon çözeltilerle 6 ve 8'e ayarlandığı numunelerde de uygulanmıştır.

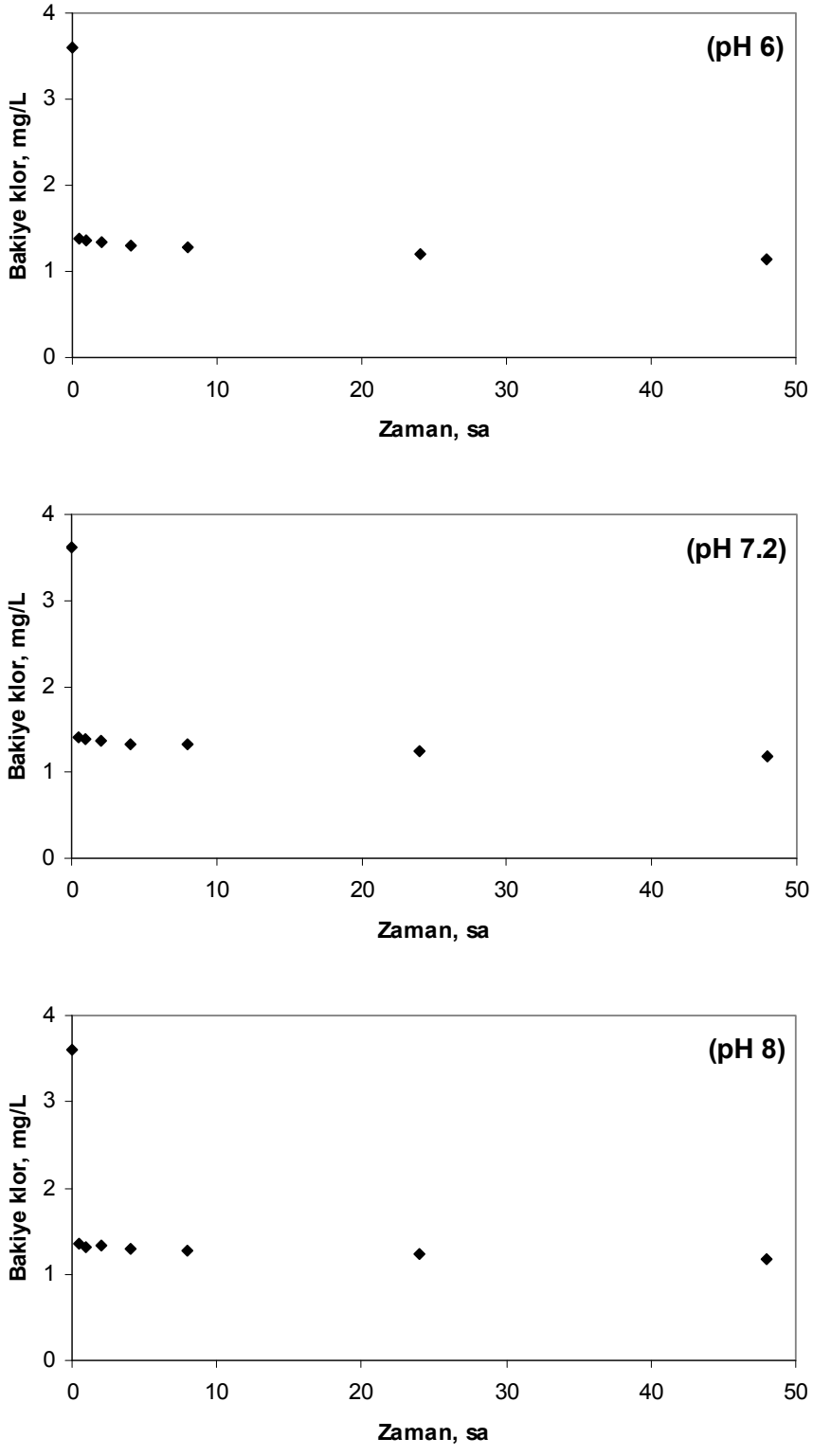
TOK konsantrasyonunun 2, 3 ve 4 mg/L'lik olduğu izolat numunelerinin pH 6, 7.2 ve 8 değerlerinde bakiye klorun zamana karşı değişimi sırasıyla Şekil 4.54, 4.55 ve 4.56'da verilmiştir.



Şekil 4.54 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, klor dozu: 3.3 mg/L).



Şekil 4.55 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, klor dozu: 3.5 mg/L).



Şekil 4.56 Bakiye klor konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, klor dozu: 3.6 mg/L).

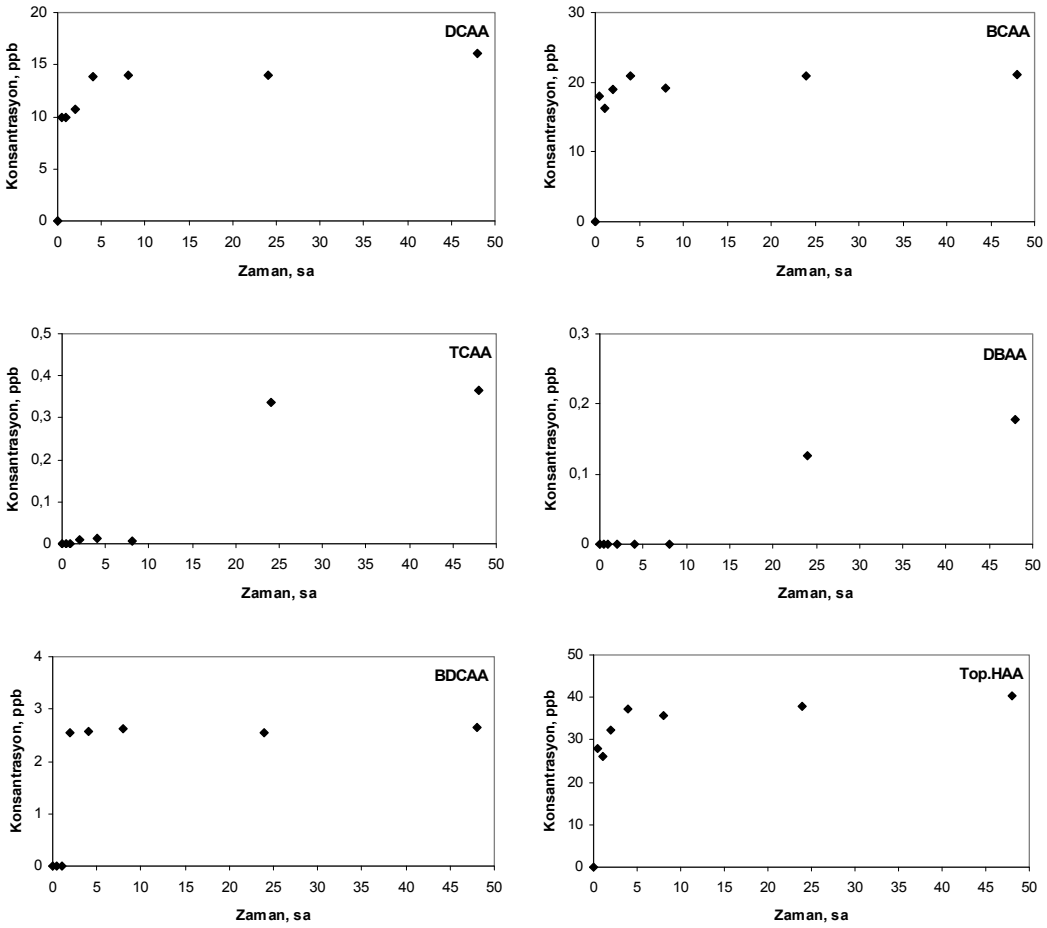
4.1.3.1. Ankara Çamlıdere Barajı İçin THM Analiz Sonuçları

Çamlıdere Barajı izolatı için 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonlarında diğer izolatlarda uygulandığı şekilde THM analizleri yapılmış, ancak tüm TOK konsantrasyonları ve pH değerlerinde THM bileşikleri tespit limitlerinin altında bulunmuştur. İzolattan 6 mg/L TOK konsantrasyonunda seyreltmeler hazırlanmış ve çalışılan tüm pH değerlerinde (6, 7.2 ve 8) THM bileşikleri tespit limtlerinin altında bulunmuştur.

4.1.3.2. Ankara Çamlıdere Barajı İçin THM Analiz Sonuçları

TOK = 2 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

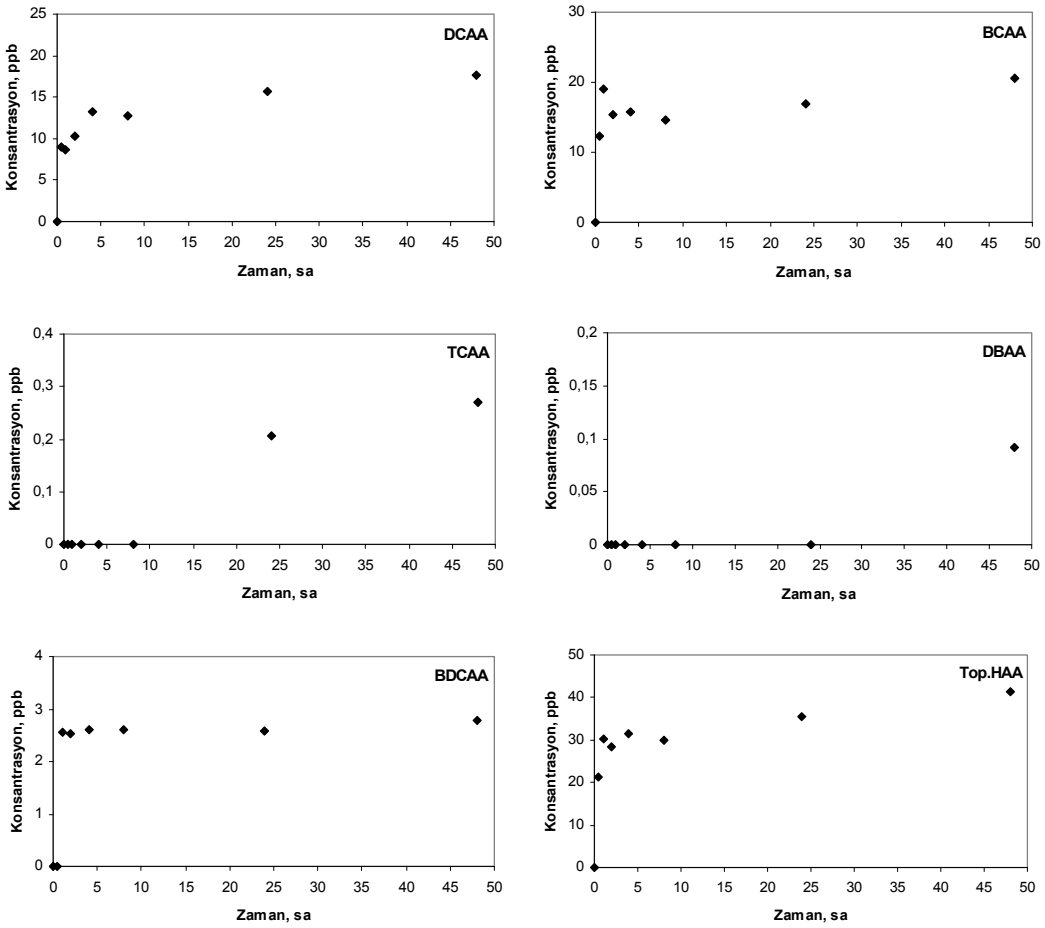
TOK konsantrasyonun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.57'de görülmektedir. pH değeri 7.2 olan numunelerde her bir HAA bileşiği ve buna bağlı olarak da toplam HAA bileşiklerinin konsantrasyonları zamana bağlı olarak artan bir eğilim göstermiştir. Toplam HAA konsantrasyonu 24 saat sonrasında 38 ppb düzeyindedir ve bu değerin büyük bir kısmını DCAA ve BCAA bileşikleri oluşturmaktadır.



Şekil 4.57 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.3 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

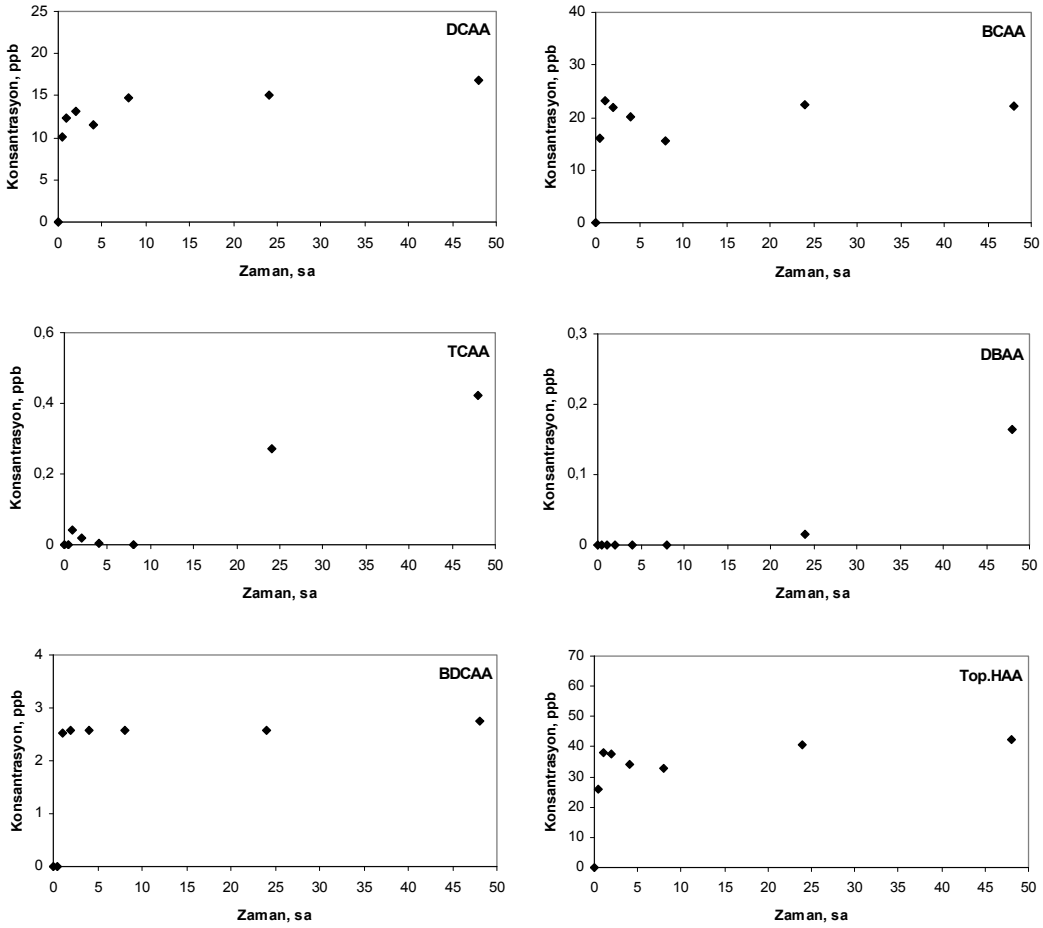
TOK konsantrasyonun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.58'de görülmektedir. pH'ın 7.2'den 6 değerine düşürülmesi HAA bileşikleri, toplam HAA konsantrasyonları ve bu bileşiklerin zamana bağlı eğilimlerinde belirgin bir değişikliğe neden olmamıştır.



Şekil 4.58 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.3 mg/L).

TOK = 2 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

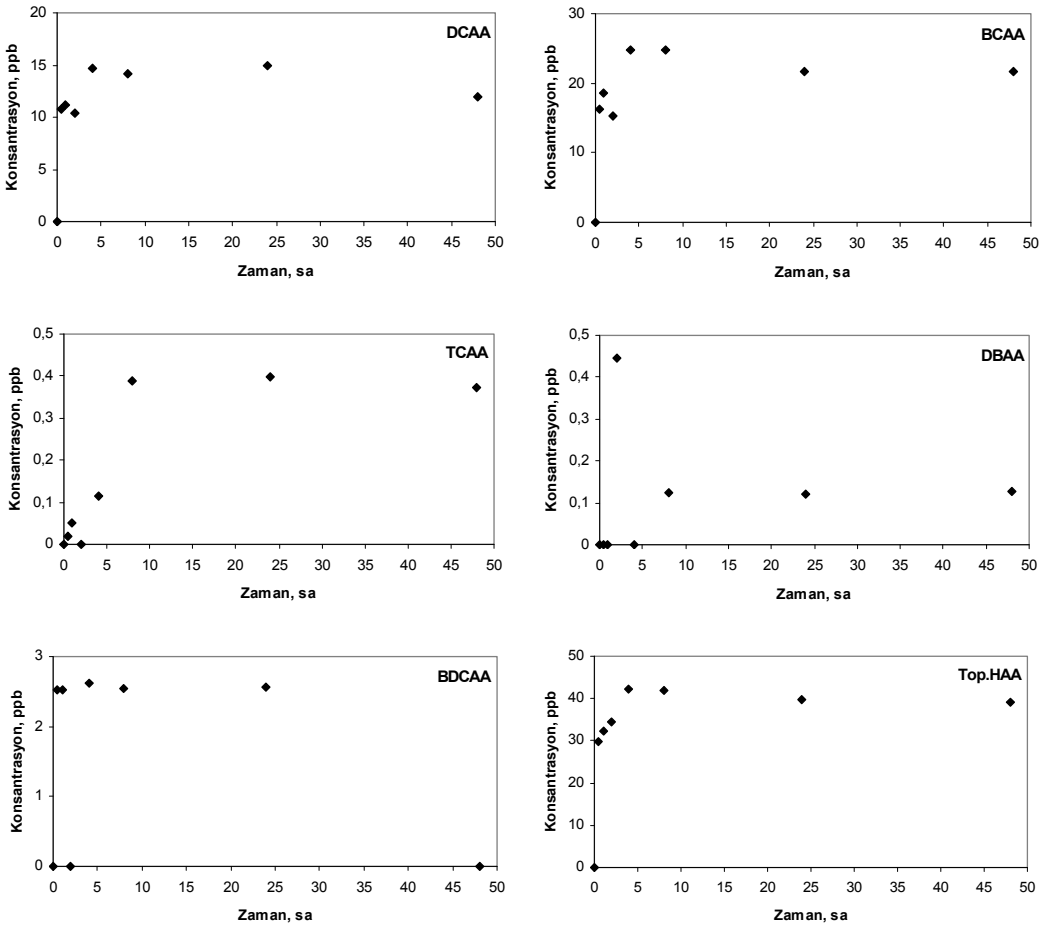
TOK konsantrasyonunun 2 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 8 olduğu numuneler için elde edilen DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.59'da görülmektedir. Tüm HAA bileşiklerinde diğer pH değerlerinde elde edilen konsantrasyonlarla uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Toplam HAA konsantrasyonu da 24 saat sonrasında yaklaşık 40 ppb düzeyindedir. TOK konsantarsyonunun 2 mg/L olduğu numunede tüm pH değerlerinde sadece 8. saatte hafif bir azalma gözlenmiş ve bunun dışında genel eğilim 48 saat boyunca konsantrasyonun artması şeklinde olmuştur.



Şekil 4.59 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 2 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.3 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 7.2 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.60'da görülmektedir. 2 mg/L TOK içeren numuneye göre BCAA ve TCAA konsantrasyonlarında az miktarda artış gözlenmiştir, ancak genel eğilim ve oluşan toplam konsantrasyonlar iki TOK'da oldukça yakındır.



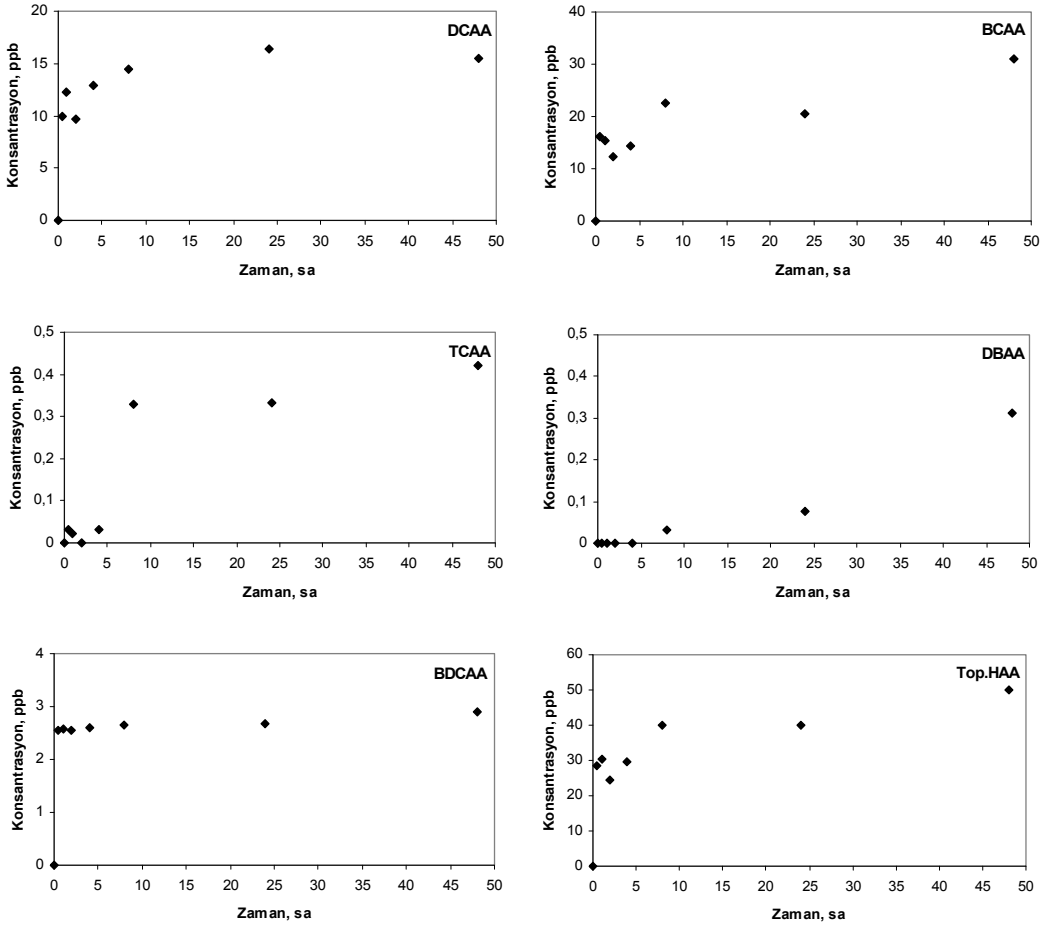
Şekil 4.60 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 3 mg/L, pH 6 için HAA oluşumu

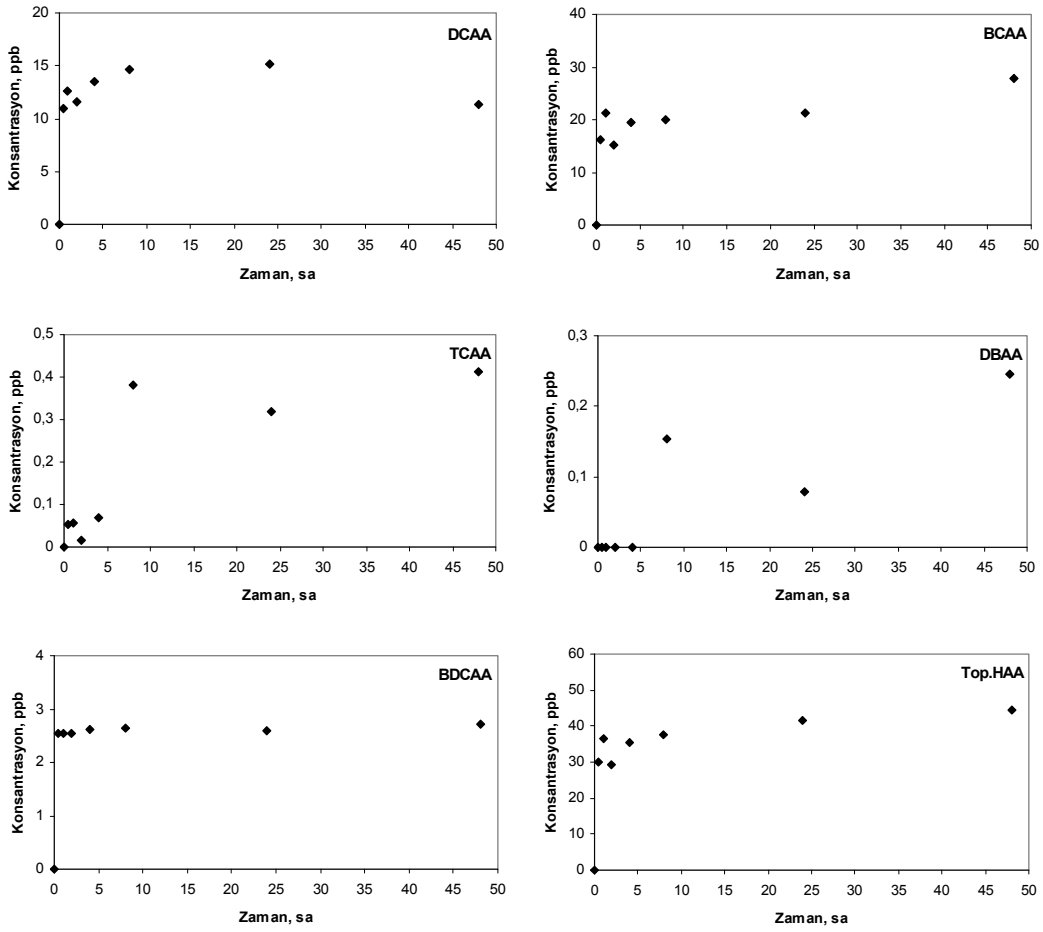
TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.61'de görülmektedir. pH 6 değerinde de pH 7.2 değerinde oluşan HAA bileşikleri konsantrasyonları ve eğilimleri benzerlik göstermektedir.

TOK = 3 mg/L, pH 8 için HAA oluşumu

TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 6 olduğu numuneler için elde edilen DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.62'de görülmektedir. pH 8 değerinde de pH 7.2 değerinde oluşan HAA bileşikleri konsantrasyonları ve eğilimleri benzerlik göstermektedir.



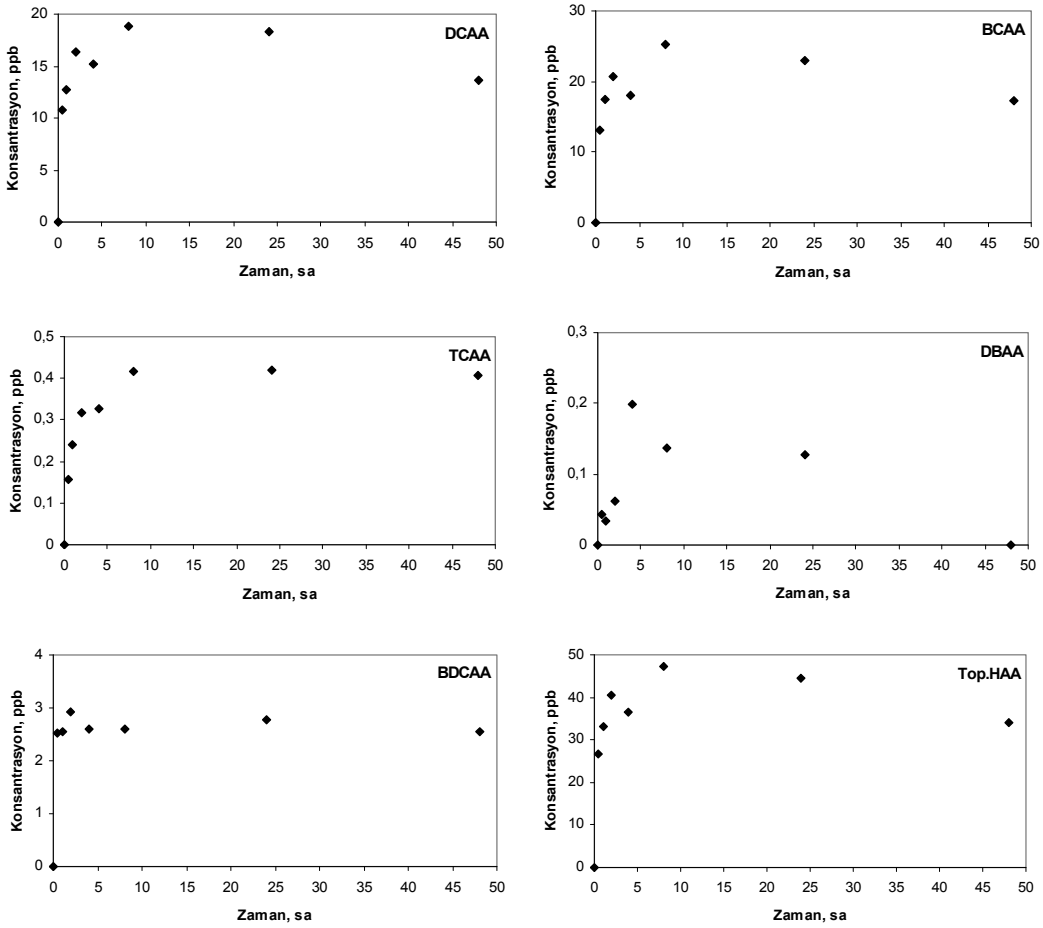
Şekil 4.61 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.5 mg/L).



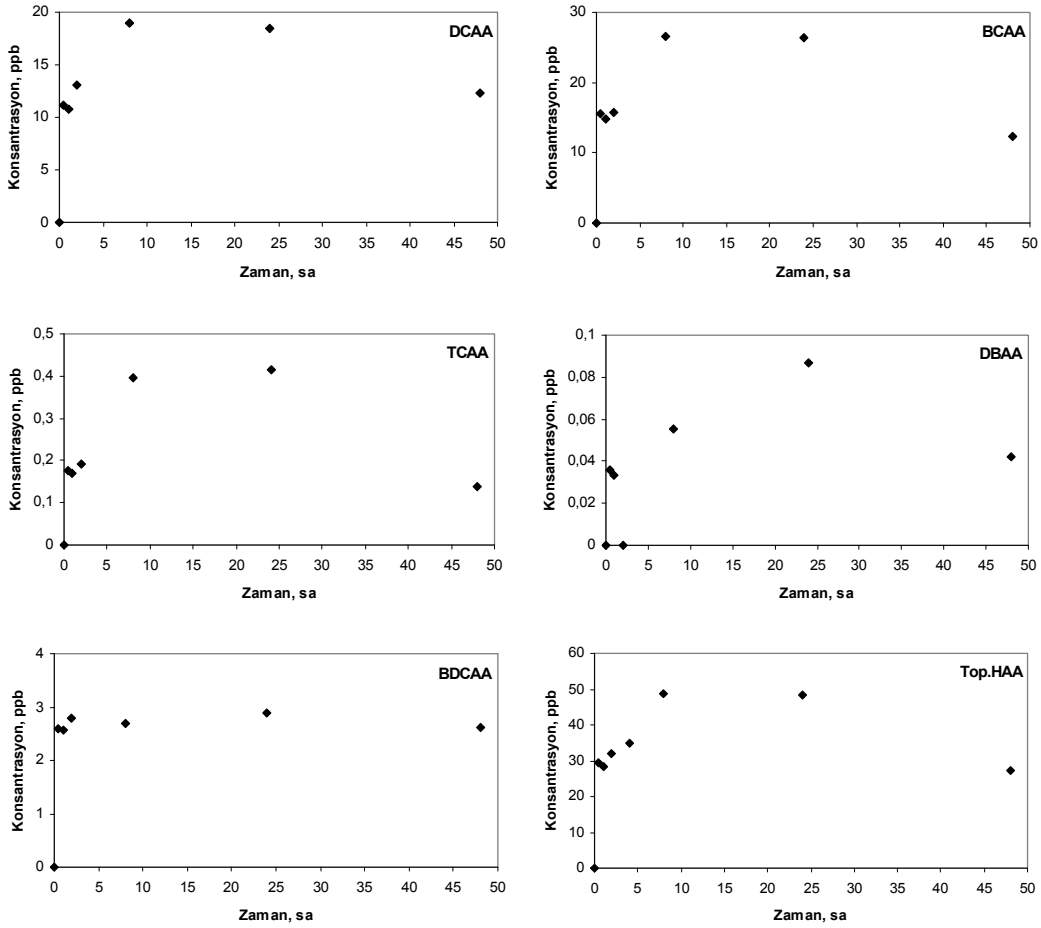
Şekil 4.62 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 3 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.5 mg/L).

TOK = 4 mg/L, pH 6, 7.2, 8 için HAA oluşumu

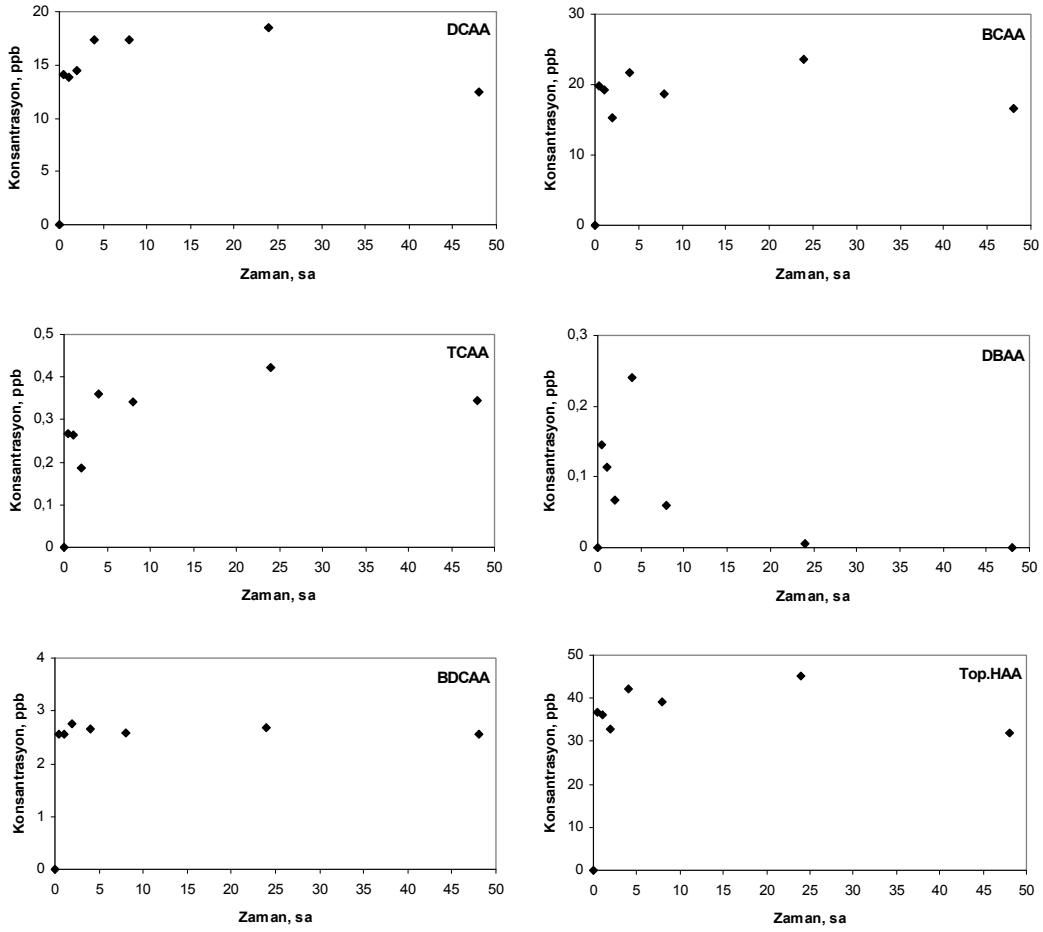
TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye ayarlandığı pH değerinin 7.2 olduğu numuneler için elde edilen DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, BDCAA ve toplam HAA bileşiklerine ait grafikler Şekil 4.63'de görülmektedir. pH değeri 6 olan numune için grafikler Şekil 4.64'de ve pH değeri 8 olan numune için grafikler Şekil 4.65'de görülmektedir. TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye yükseltilmesi tüm pH değerlerinde toplam HAA miktarında 4-5 ppb düzeyinde bir yükselmeye neden olmuş, ancak genel eğilimi ve HAA türleri arasındaki oranları değiştirmemiştir.



Şekil 4.63 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 7.2, klor dozu: 3.6 mg/L).



Şekil 4.64 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 6, klor dozu: 3.6 mg/L).



Şekil 4.65 HAA konsantrasyonlarının zamanla değişimi (Çamlıdere Barajı izolatından başlangıç TOK: 4 mg/L, pH: 8, klor dozu: 3.6 mg/L).

4.2. ÇOM Fraksiyonlama Sonuçları

Konya Altınapa Barajı, İstanbul Ömerli Barajı ve Ankara Çamlıdere Barajı'ndan alınan su numuneleri ters osmoz membranından geçirilerek doğal organik maddeler konsantre edilmiş, elde edilen izolat fraksiyonlama işlemi ile altı farklı fraksiyona ayrılmıştır. Her bir su numunesi için elde edilen fraksiyonlar ve yüzdeleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Su numunelerinin fraksiyonlarına ait TOK'un fraksiyonal dağılımları

Fraksiyonlar	TOK (%)		
	Altınapa Barajı	**Ömerli Barajı**	**Çamlıdere Barajı**
Hidrofobik bazik fraksiyon	5.9	1	1
Hidrofobik asidik fraksiyon	16.5	33	52
Hidrofobik nötral fraksiyon	22.7	43	8.2
Hidrofilik bazik fraksiyon	7.1	7.6	6.2
Hidrofilik asidik fraksiyon	15.6	9	14
Hidrofilik nötral fraksiyon	29.7	4.7	17
Toplam	97.5	98.3	98.4

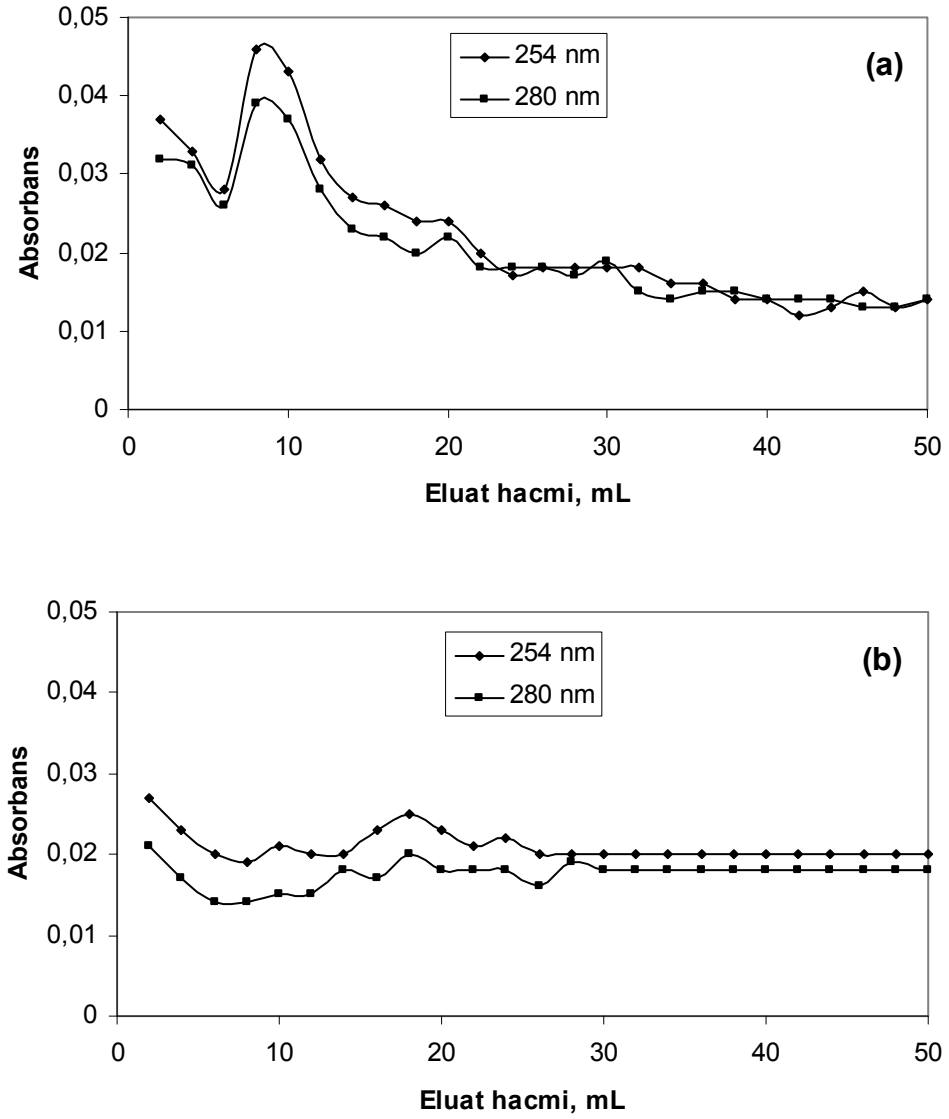
Hidrofobik fraksiyonlar toplam TOK içerisinde % 77 oranı ile Ömerli Barajı'nda en yüksek düzeyde elde edilmiştir. Bunu % 61.2 ile Çamlıdere Barajı ve % 45.1 ile Altınapa Barajı izlemiştir. Hümik maddeleri içerisinde bulunduran hidrofobik asit fraksiyonu en yüksek Çamlıdere Barajı'nda ve sonra sırasıyla Ömerli ve Altınapa Barajları'nda tespit edilmiştir.

4.3. İzolat ve Fraksiyonlarda Molekül Ağırlıkları Dağılımları

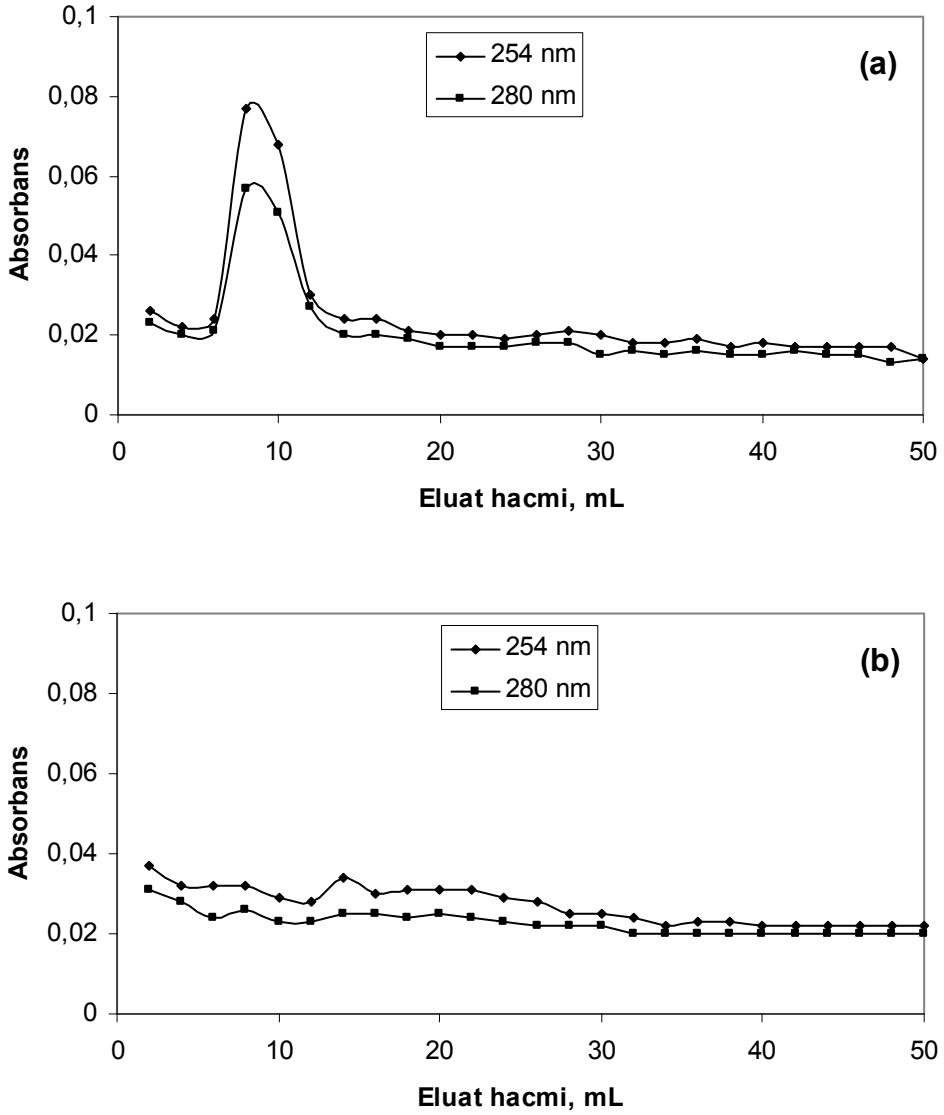
Altınapa, Ömerli ve Çamlıdere Barajları'ndan alınan su numunelerinin izolat ve toplam hidrofilik fraksiyonlarının molekül ağırlık dağılımları sırasıyla Şekil 4.66, 4.67 ve 4.68'de verilmiştir.

Sephadex G-25 jelin fraksiyonlama aralığı 1000-5000 daltondur. 12 mL'den daha küçük hacimler molekül ağırlığı 5000'den daha yüksek olan kısmı ifade

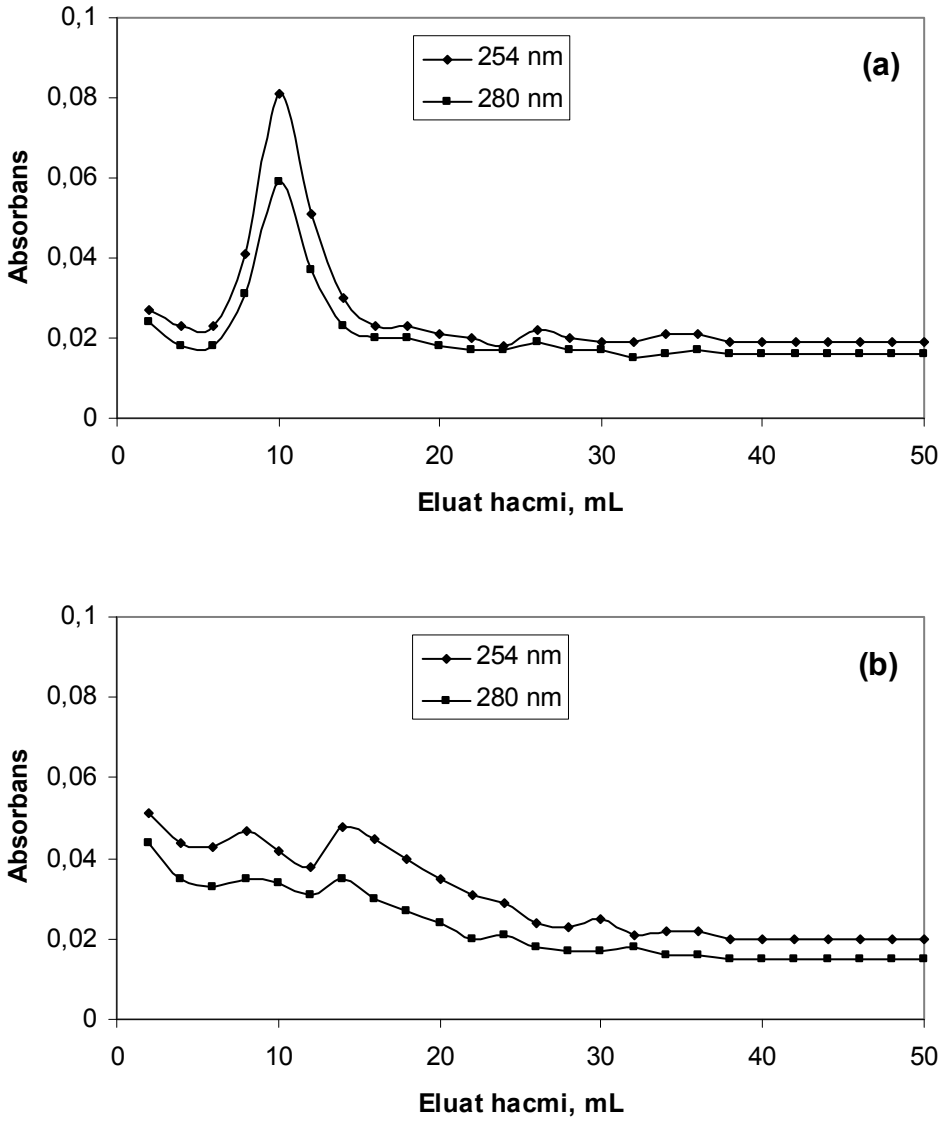
etmektedir. Şekillerde de görüldüğü üzere Altınapa ve Ömerli Barajı izolatlarında pikler 8 mL hacminde, Çamlıdere Barajı'nda ise 10 mL hacminde oluşmuştur. Bu nedenle her üç izolatta da organik maddelerin molekül ağırlığının 5000 daltondan daha yüksek olduğu söylenebilir. Hidrofilik fraksiyonlarda ise her üç izolatta da pikler 12 mL hacminin hemen sonrasında oluşmuştur. Bu nedenle hidrofilik fraksiyonların da 5000 daltondan daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu, ancak çıkış hacmi göz önüne alındığında hidrofilik fraksiyonların izolat içerisinde daha düşük molekül ağırlıklı bileşikler olduğu sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 4.66 Altınapa Barajı su numunesinin (a) izolat ve (b) toplam hidrofilik fraksiyonları molekül ağırlık dağılımı.



Şekil 4.67 Ömerli Barajı su numunesinin (a) izolat ve (b) toplam hidrofilik fraksiyonları molekül ağırlık dağılımı.



Şekil 4.68 Çamlıdere Barajı su numunesinin (a) izolat ve (b) toplam hidrofilik fraksiyonları molekül ağırlık dağılımı.

5. TARTIŞMA

5.1. THM ve HAA Oluşumuna pH'nın Etkisi

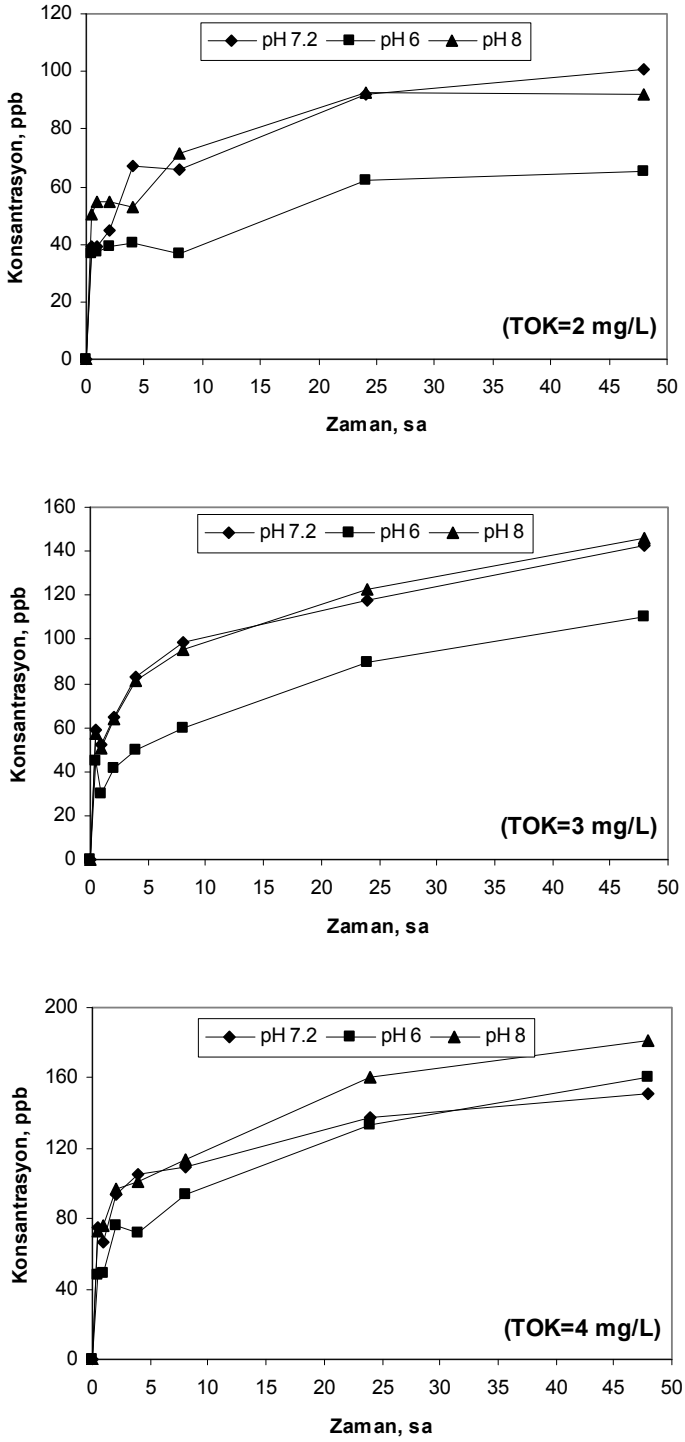
THM Oluşumuna pH'nın Etkisi

Altınapa Barajı izolatından farklı ÇOK seviyelerine seyreltilerek klorlanan numunelerde elde edilen toplam THM konsantrasyonlarının pH değerlerine ve zamana bağlı değişimi Şekil 5.1'de görülmektedir. En yüksek konsantrasyonlar pH değerinin 8 olduğu numunelerde elde edilmiştir (TOK 2 mg/L için 100 µg/L, 3 mg/L için 140 µg/L ve 4 mg/L için 170 µg/L). TOK konsantrasyonu 2 ve 3 mg/L olan numunelerin pH 7.2 için elde edilen eğrileri ve pH 8 için elde edilen eğri çok farklı değildir ve pek çok noktada çakışmaktadır. TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye yükseltildiği durumda ise pH 8 ve pH 7.2 arasındaki ayrım daha belirgin hale gelmiştir. Literatürde de THM bileşiklerinin oluşumunun pH ile artışı belirtilmektedir (EPA, 1999; Xie, 2004). TOK 2 ve 3 mg/L değerlerinde en düşük oluşum pH'ın 6'ya düşürüldüğü numunelerde görülmüştür (TOK 2 mg/L için 62 µg/L ve TOK 3 mg/L için 90 µg/L). TOK değerinin 4 mg/L'ye yükseltilmesi ise daha önce de belirtildiği üzere pH 6 ve 7.2 eğrilerini birbirine yaklaştırmıştır.

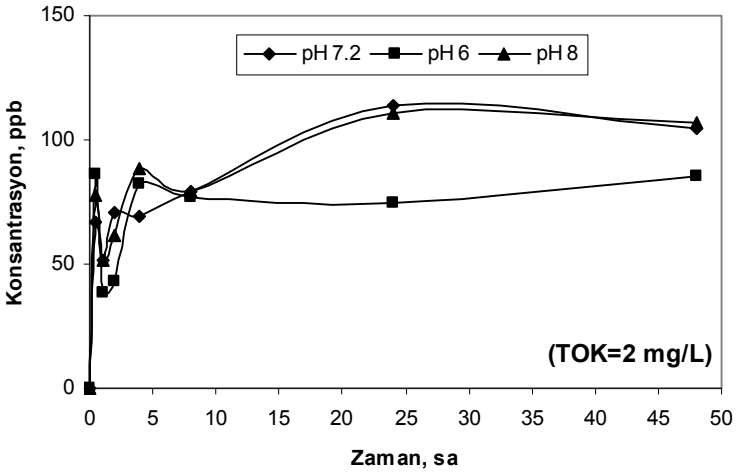
Ömerli Barajı izolatında benzer bulgular elde edilmiş (Şekil 5.2), her üç TOK konsantrasyon seviyesinde de en düşük konsantrasyonlar pH değerinin 6 olduğu numunede elde edilmiştir (TOK 2 mg/L için 75 µg/L, 3 mg/L için 84 µg/L ve 4 mg/L için 113 µg/L). TOK konsantrasyonunun 2 ve 3 mg/L olduğu numunelerde pH 7.2 ve 8 için benzer konsantrasyonlar ve zamana bağlı konsantrasyon değişimleri gözlemlenmiştir, ancak TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye yükseltilmesi sonucu pH 7.2'de daha fazla THM elde edilmiştir.

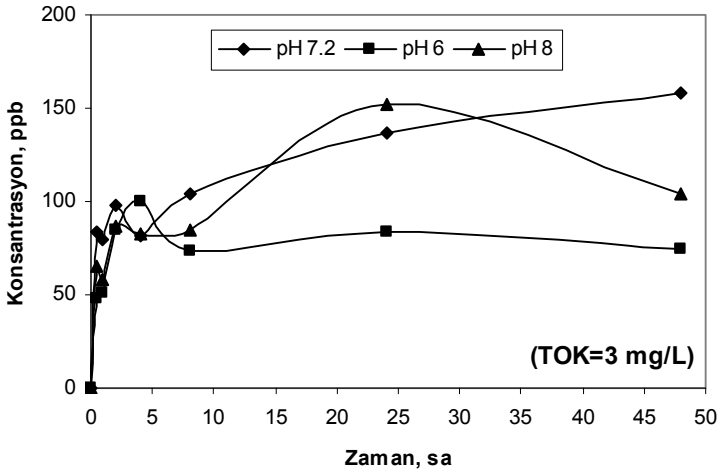
Her iki izolat için de en düşük THM konsantrasyonları pH 6 değerinde elde edilmiş, 7.2 ve 8 pH değerleri daha yüksek konsantrasyonlarda THM oluşumuna neden olmuştur, ancak bu değerlerde TOK konsantrasyonu ile doğrusal şekilde ilişkilendirilebilecek bir THM oluşumundan söz edilmemektedir. Literatürde pH etkisi üzerinde yapılan çalışmalarda genellikle 4-9 gibi geniş aralıklar çalışılmıştır (Xie, 2001). pH 5, 7 ve 9.4 değerlerinde yapılan bir çalışmada (Stevens ve ark.,

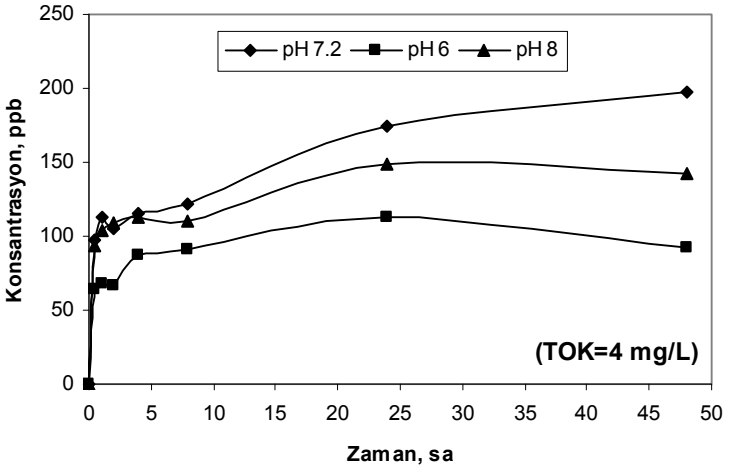
1989) en düşük THM değerleri pH 5'te elde edilmiş ve pH'nın 9.4'e yükseltilmesi ile oluşan THM miktarı artmıştır.



Şekil 5.1 Altınapa Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonları için pH değerine bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.







Şekil 5.2 Ömerli Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.

Diğer taraftan pH 6-8 aralığı içme suyunda nötr aralık olarak görüldüğünden fazla irdelenmemiştir. Oysa bu çalışmada elde edilen bulgularla bu aralığın kendi içinde THM oluşumuna az da olsa etkisi olduğu ortaya konmuştur.

Altınapa ve Ömerli izolatlarındaki diğer bir ortak bulgu ise çalışılan TOK koşullarında her üç pH değerinde de ilk 10 saatte THM seviyelerindeki artışın daha hızlı olması, 24 saate kadar nispeten yavaşlamakla birlikte artışın devam etmesi, 24-48 saat arasında ise dikkate değer bir değişimin olmamasıdır.

Çamlıdere izolatında THM oluşumu gözlenmediğinden burada yer verilmemiştir.

HAA Oluşumuna pH'nın Etkisi

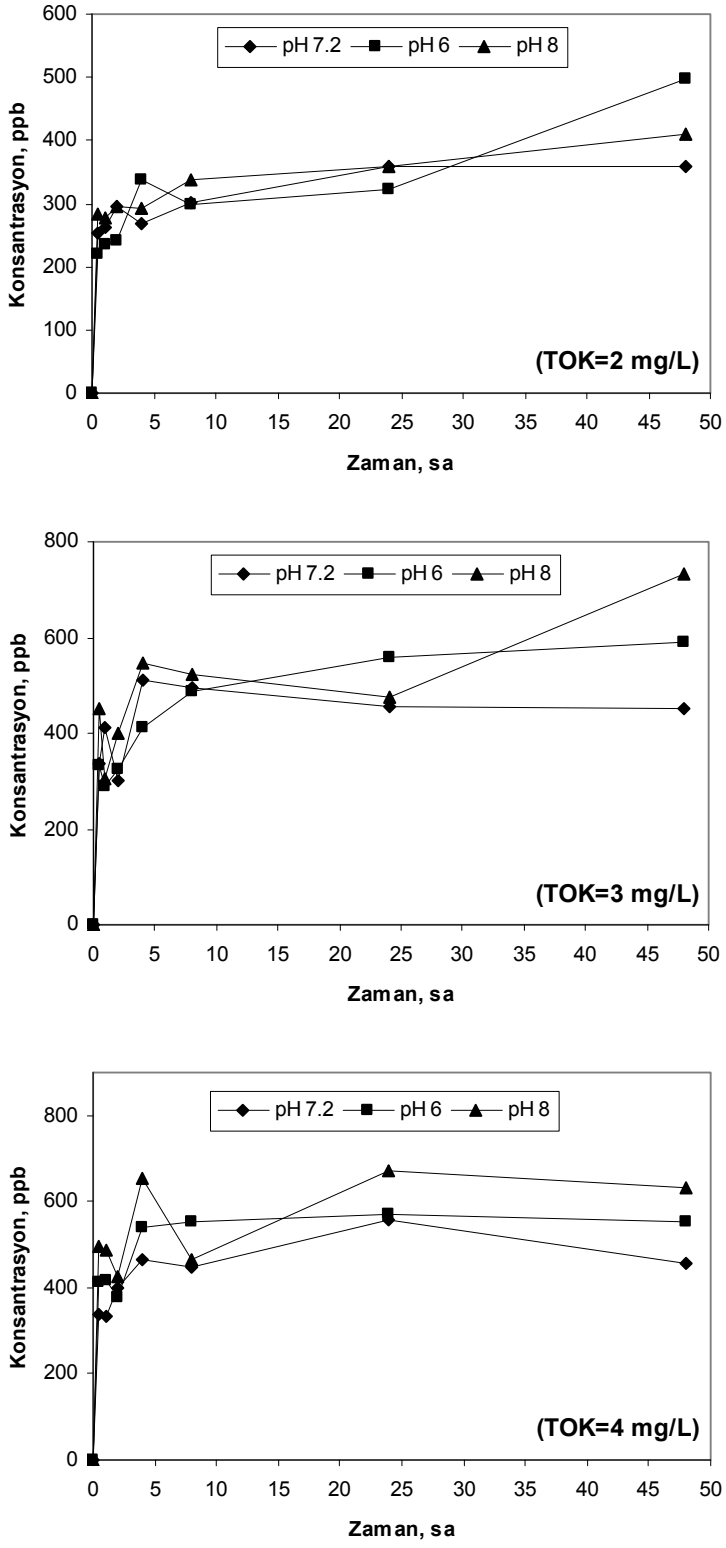
Altınapa Barajı izolatından farklı ÇOK seviyelerine seyreltilerek klorlanan numunelerde elde edilen toplam HAA konsantrasyonlarının pH değerlerine ve zamana bağlı değişimi Şekil 5.3'de görülmektedir. pH değeri 6-8 aralığında olan farklı miktarda TOK içeren tüm numunelerde 24 saat sonraki değerler baz alındığında pH'nın HAA oluşumu üzerinde çok etkili olmadığı görülmüştür.

Ömerli Barajı izolatında (Şekil 5.4) 2 ve 3 mg/L TOK konsantrasyonlarında en düşük miktarlarda HAA pH 6 değerinde oluşmuştur (TOK 2 mg/L için 127 µg/L ve 3 mg/L için 196 µg/L) ve pH 7.2 ve 8 değerlerinde birbirine benzer bir eğilim gözlemlenmiştir. TOK 4 mg/L için tüm pH değerlerinde benzer sonuçlar elde edilmiştir.

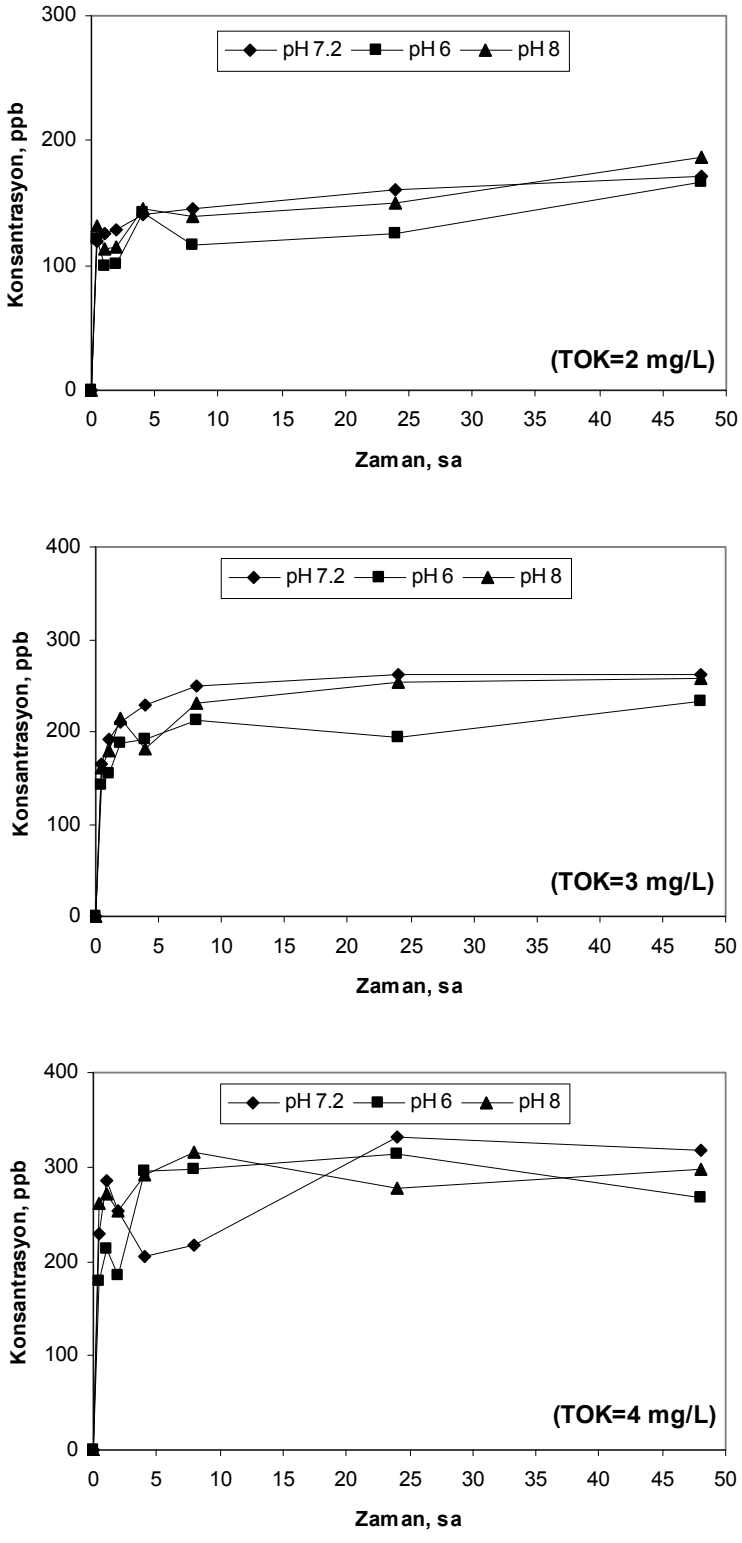
Çamlıdere Barajı izolatında ise tüm TOK konsantrasyonlarında pH'nın, HAA oluşumu üzerinde net bir etkisi görülmemiştir (Şekil 5.5).

Her üç izolat için de pH değerinin 6-8 aralığında değiştirilmesi HAA oluşumunda önemli bir farklılığa neden olmamıştır. THM oluşumları ile kıyaslandığında en hızlı artış daha kısa sürede (ilk 5 saatte) gözlenmiştir. Stevens ve ark. tarafından yapılan çalışmada (1989) pH'nın 5, 7 ve 9.4'e ayarlanması sonucu, HAA bileşikleri içerisinde en yaygın rastlanan DCAA ve TCAA bileşiklerinin oluşumları gözlenmiştir. Sonuçta TCAA bileşiği için pH 5 ve 7'de benzer sonuçlar elde edilmiş, pH'nın 9.4'e yükseltilmesi oluşumu azaltmıştır. Ancak DCAA bileşiğinde pH değerine bağlı bir değişim gözlenmemiştir. Özellikle pH değerinin 6-

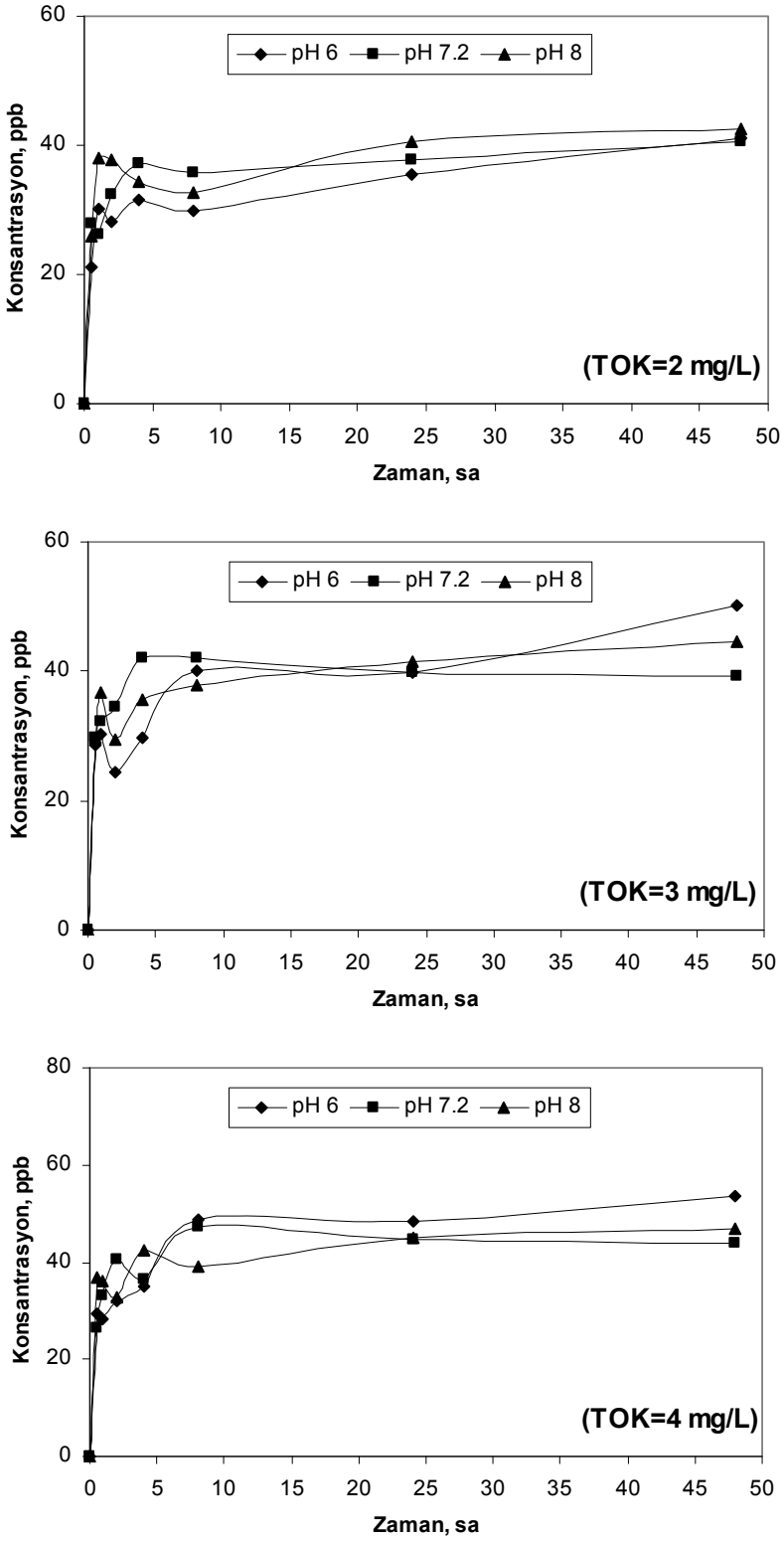
8 aralığında değiştirilmesi HAA bileşiklerinin oluşumunu THM oluşumundaki kadar önemli bir düzeyde etkilememektedir.



Şekil 5.3 Altınapa Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.



Şekil 5.4 Ömerli Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.



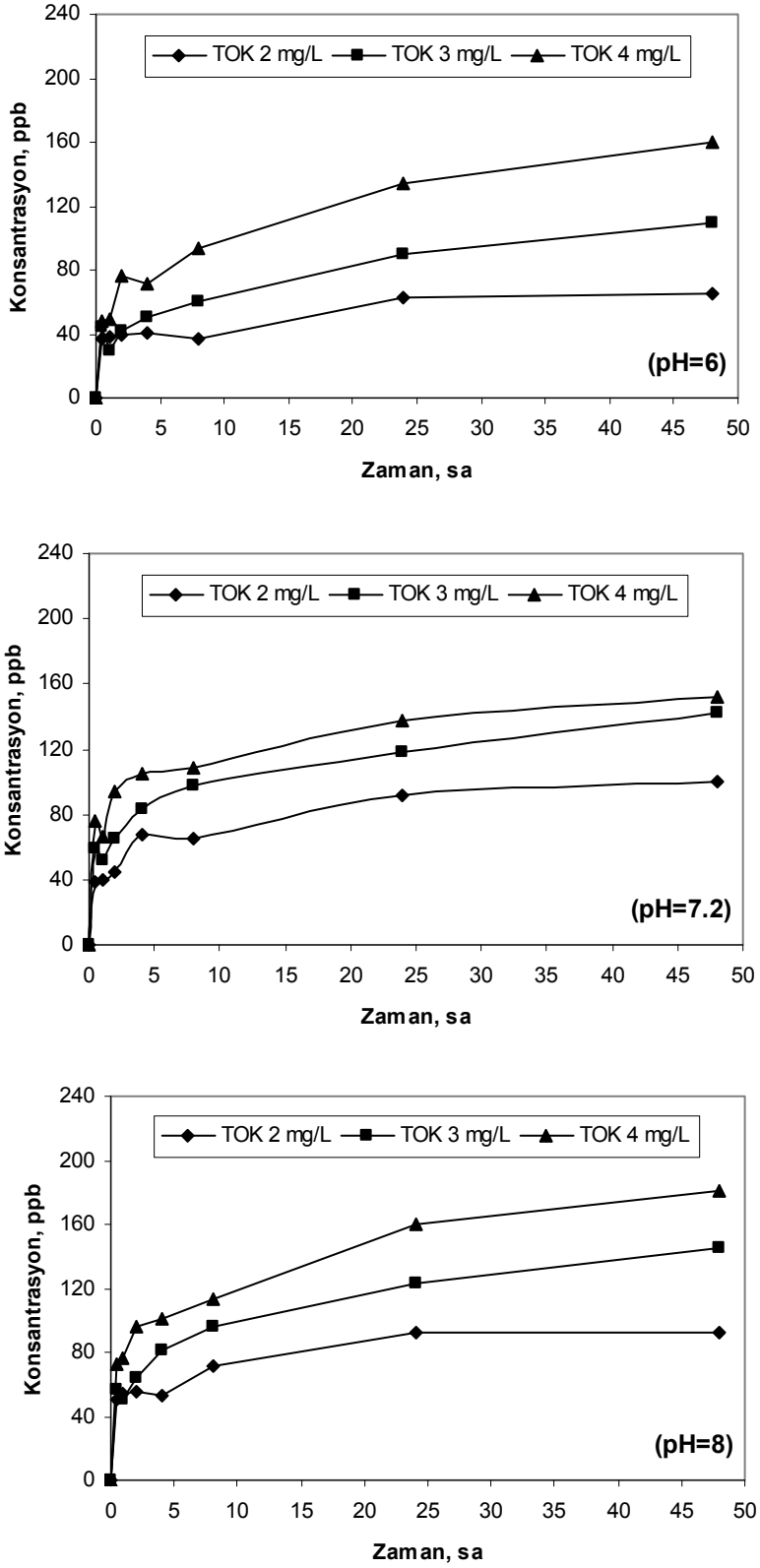
Şekil 5.5 Çamlıdere Barajı izolatı için farklı başlangıç TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.

5.2. THM ve HAA Oluşumuna Organik Madde Konsantrasyonunun Etkisi

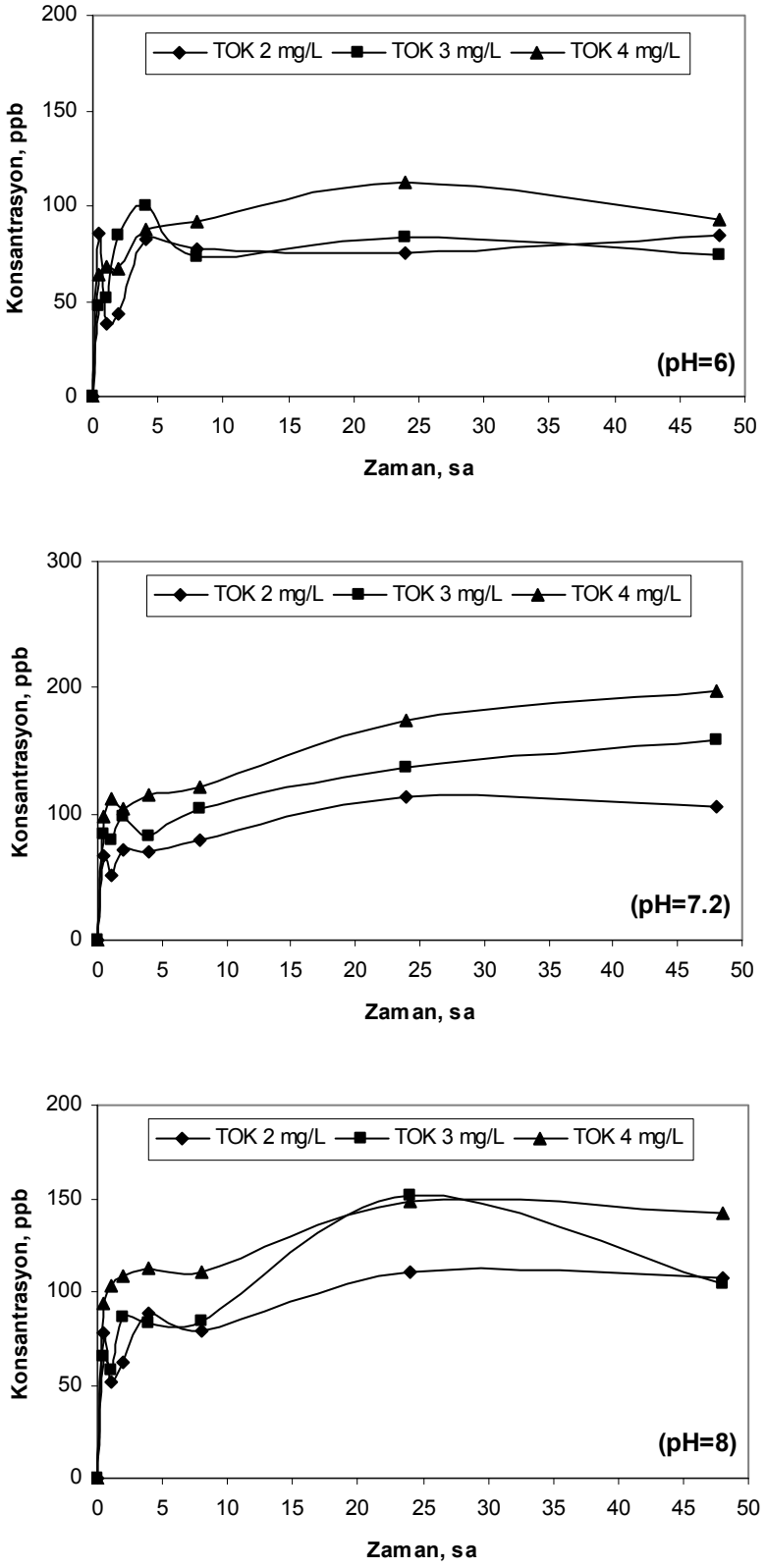
THM Oluşumuna Organik Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Tüm deneylerde organik madde konsantrasyonu konvansiyonel bir parametre olan TOK ile tanımlanmıştır. Altınapa Barajı izolatından farklı TOK seviyelerine seyreltilerek klorlanan numunelerde elde edilen toplam THM değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere zamana bağlı toplam THM miktarı organik madde arttıkça düzenli olarak artmıştır.

Ömerli Barajı izolatında da durum benzer şekildedir (Şekil 5.7). Her iki izolat için de TOK konsantrasyonunun artırılması tüm pH değerleri için oluşan THM konsantrasyonunu artırmakla birlikte aynı TOK ve pH değerinde Ömerli Barajı'nda diğerine kıyasla daha fazla THM oluşmuştur. Örneğin, 2 mg/L TOK konsantrasyonunda pH 7.2 iken klorlamadan 24 saat sonrasında Ömerli Barajı'nda 114 µg/L toplam THM gözlenirken, Altınapa Barajı'nda bu değer 92 µg/L seviyesindedir. Tüm koşullar aynı olmasına rağmen bu farklılık organik maddenin farklı karakteri ile izah edilebilir. Nitekim organik madde seviyesi TOK ile belirlenmesine rağmen, SUVA oluşumla ilgili daha anlamlı bir parametredir. Zira Ömerli Barajı pH 6 ve 7.2 numunelerinde görüldüğü üzere, SUVA değeri yüksek olursa THM oluşumu daha fazla olmaktadır.



Şekil 5.6 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının değişimi.



Şekil 5.7 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam THM konsantrasyonlarının değişimi.

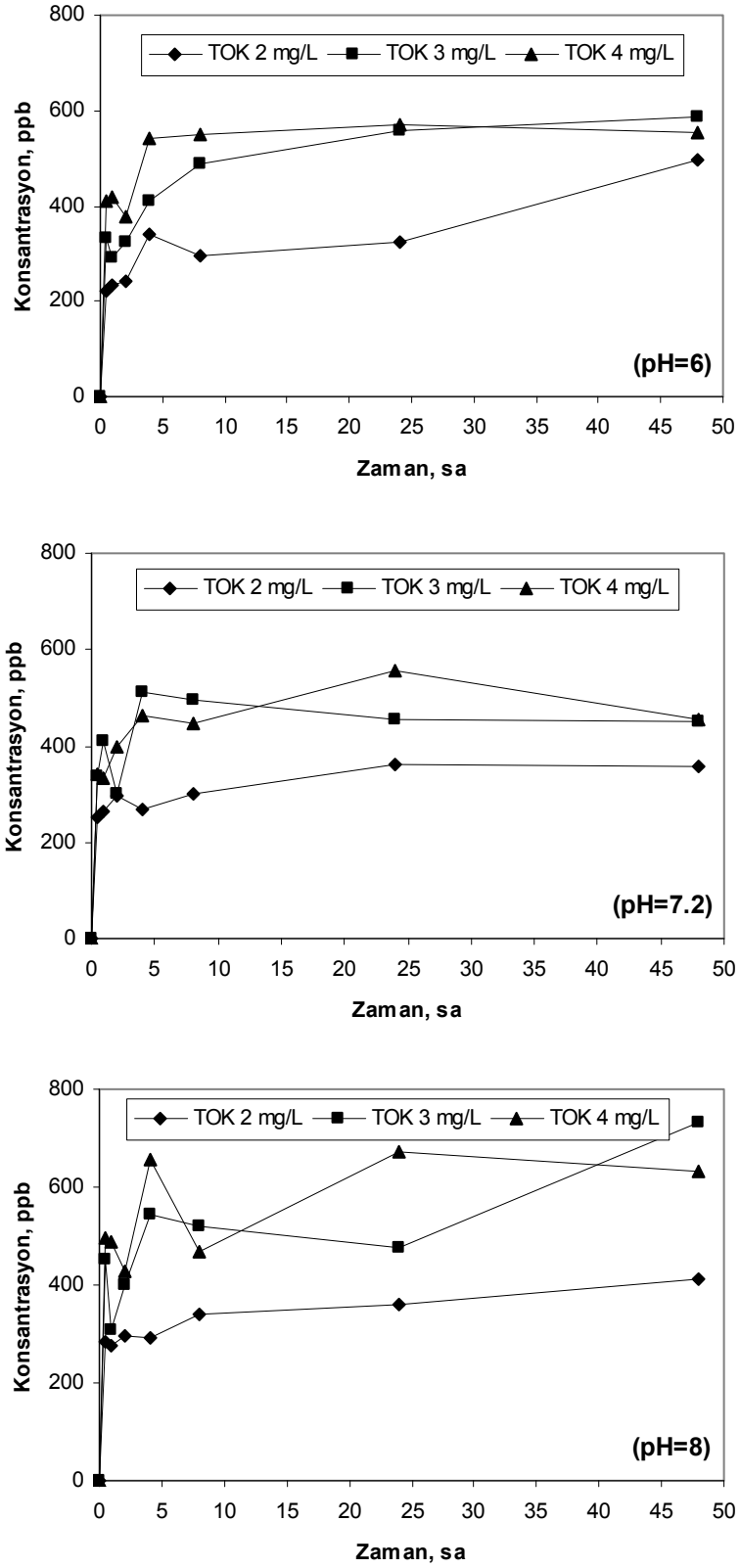
HAA Oluşumuna Organik Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Altınapa Barajı izolatından farklı ÇOK seviyelerine seyreltilerek elde edilen numunelerin toplam HAA değerlerinin farklı pH değerlerinde zamana bağlı değişimi Şekil 5.8'de görülmektedir. Tüm pH değerlerinde en düşük miktarda HAA bileşiklerinin oluşumu 2 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip numunelerde görülmüş, TOK konsantrasyonunun artırılması HAA bileşiklerinin oluşumunu artırmıştır. Ancak 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonları arasında çok fazla fark görülmemiştir ve bu iki konsantrasyona ait eğriler belirli zaman aralıklarında çakışmıştır.

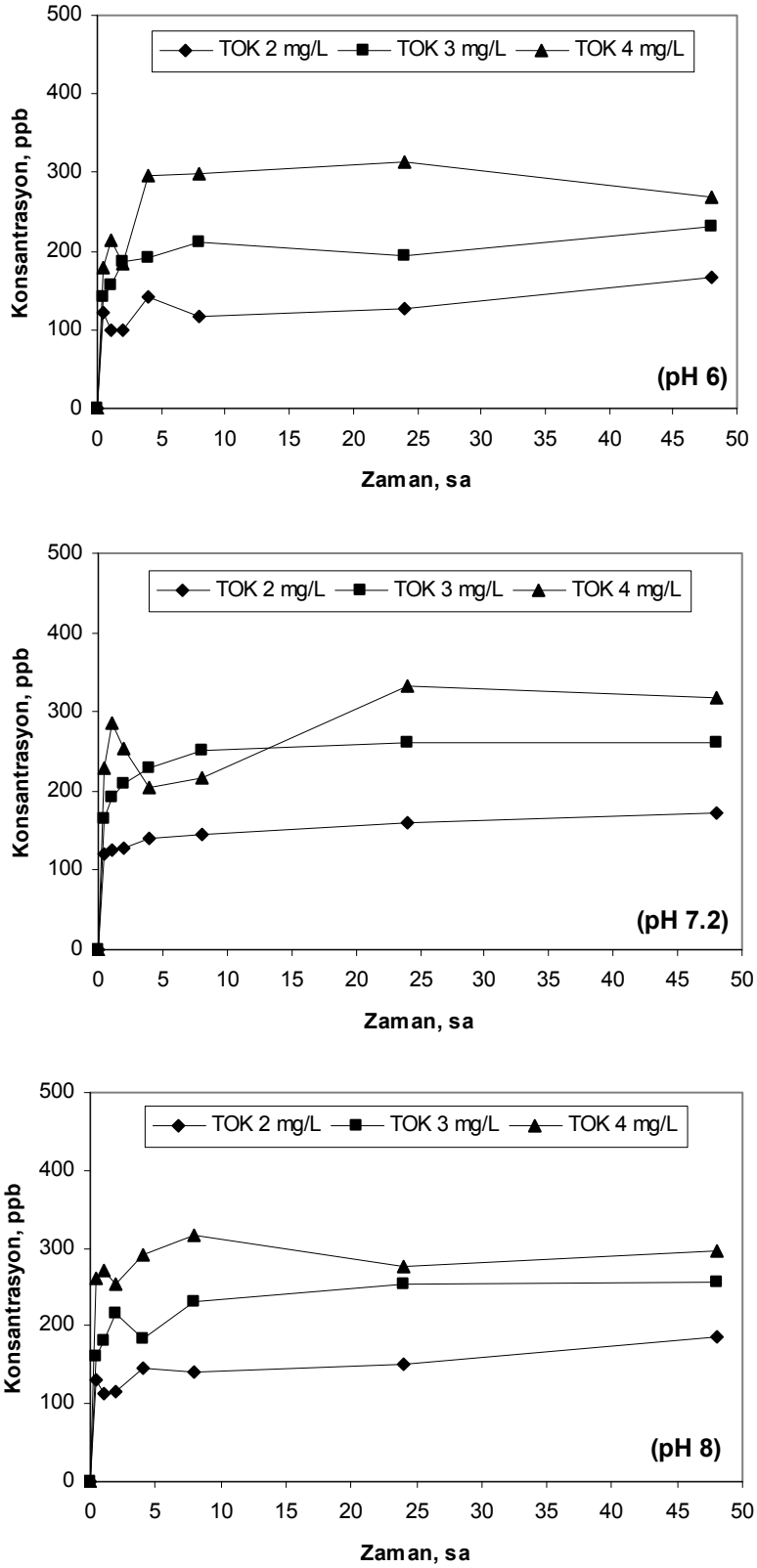
Ömerli Barajı izolatı için benzer şekilde bir eğilim elde edilmiş olup, Şekil 5.9'da görüldüğü üzere TOK konsantrasyonunun artması oluşan HAA konsantrasyonunun da artmasına neden olmuştur. Altınapa ve Ömerli Barajları'nın izolatlarında yapılan deneylerden elde edilen sonuçların genel eğilimi ve oluşan HAA miktarları birbirlerine benzerlik göstermektedir.

Çamlıdere Barajı izolatı ile yapılan çalışmalarda (Şekil 5.10) diğer barajlardan farklı olarak TOK miktarı HAA bileşiklerinin oluşumunu daha az düzeyde etkilemiştir. Ulaşılan değerler birbirine daha yakındır. Bu farklılığın bu barajdaki organik maddelerin yapısal farklılığından ileri geldiği düşünülmektedir. Bölüm 5.6'da bu durum irdelenecektir.

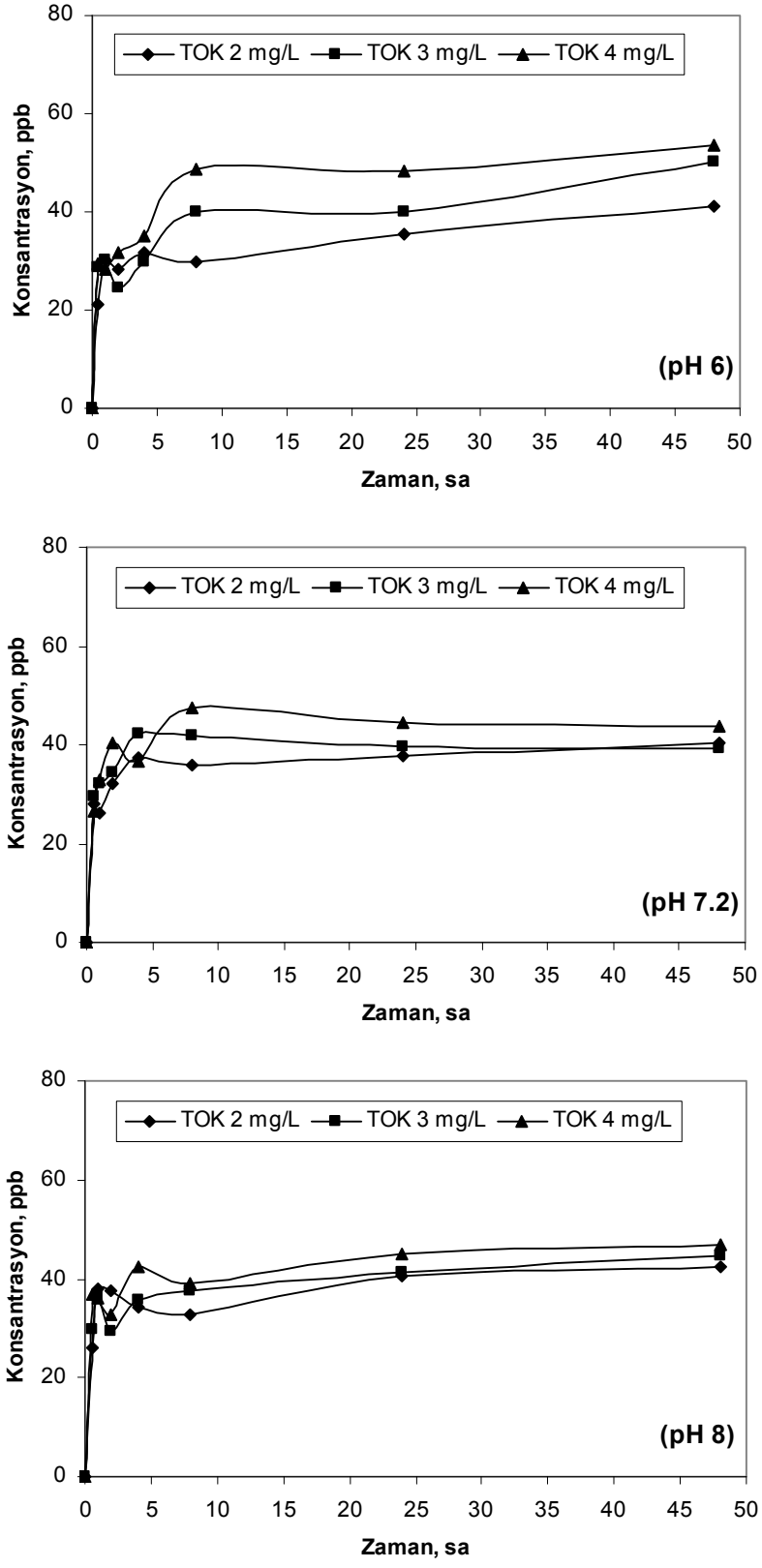
Her üç izolat için de TOK konsantrasyonunun artırılması oluşan HAA konsantrasyonunun da artmasına neden olmuştur. Hem HAA, hem de THM için bu beklenen bir durumdur (Xie, 2004). TOK miktarındaki artışa bağlı olarak, UFC protokolünde istenilen bakiye klor dozunu sağlayabilmek için, izolatın klor ihtiyacı artmakta ve bunun yanısıra DBP oluşumunu sağlayan öncü bileşenlerin miktarı da artmaktadır (Xie, 2004). Bu durumun da doğal olarak DBP oluşumunu artırması beklenmektedir. Suda mevcut TOK ve brom konsantrasyonları doğrudan DBP oluşumunu etkilemektedir, ancak klor/brom, brom/TOK oranı oluşan DBP türlerinin dağılımları üzerinde etkili olmaktadır (Krasner ve ark., 1996).



Şekil 5.8 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının değişimi.



Şekil 5.9 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının değişimi.

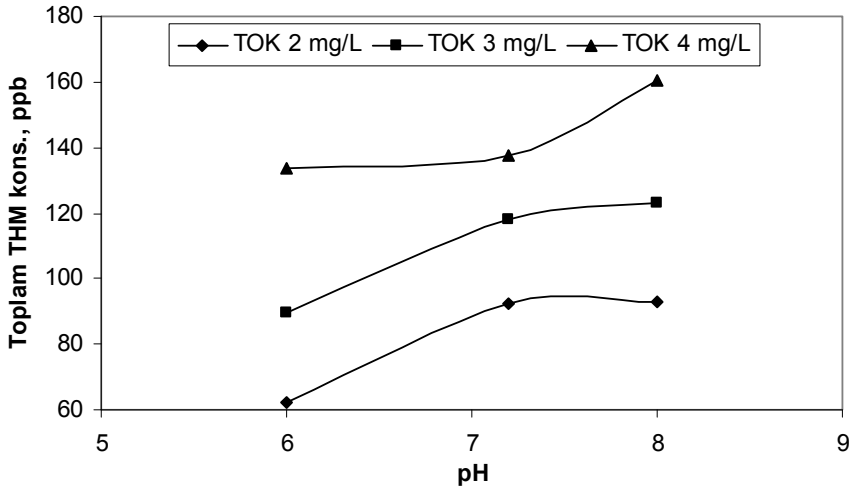


Şekil 5.10 Çamlıdere Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde TOK miktarına bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonlarının değişimi.

5.3 24 Saat Temas Süresinde pH ve Organik Madde Konsantrasyonun Etkisi

THM Konsantrasyonu ve Türlerinin Değişiminde pH ve TOK Konsantrasyonun Etkisi

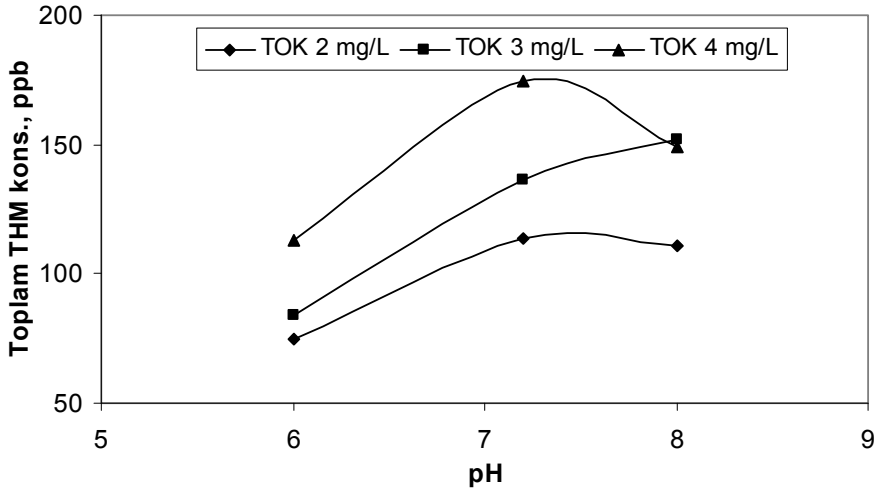
Altınapa Barajı izolatı için 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonunda yapılan deneylerde 24 saat sonrasında oluşan toplam THM konsantrasyonlarının pH ile değişimi Şekil 5.11'de görülmektedir. TOK konsantrasyonunun 2 mg/L olduğu numunelerde pH değerinin 6'dan 7.2'ye artışı ile birlikte THM bileşiklerinin oluşumu da artmaktadır. Literatürde de belirtildiği üzere pH değerinin 7'den daha yüksek değerlere ulaşması bu bileşiklerin oluşumunu artırmaktadır (Xie, 2004; EPA, 1999). TOK konsantrasyonunun 3 mg/L'ye yükselmesi eğrinin genel eğilimini değiştirmemiştir. Ancak 4 mg/L TOK içeren numunelerde pH 6 değerindeki azalma, 2 ve 3 mg/L TOK içeren numunelere göre daha az, pH 8'deki artış ise daha fazla olmuştur.



Şekil 5.11 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam THM konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi.

Ömerli Barajı izolatı için pH 6-8 aralığında farklı TOK konsantrasyonuna sahip numunelerde klorlamadan 24 saat sonrasında oluşan toplam THM bileşiklerinin değişimi Şekil 5.12'de gösterilmiştir. Tüm TOK konsantrasyonlarında pH değerinin

6'ya düşürülmesi THM bileşiklerinin oluşumunu azaltmıştır. pH 6 ve 7.2'de TOK arttıkça toplam THM oluşumunun arttığı gözlenmiştir. En düşük THM değerleri pH 6'da olup pH'ın yükselmesi THM oluşumunu arttırmıştır. Ancak pH 8'e gelindiğinde TOK düzeyi ile THM oluşumunun paralelliği bozulmuş ve sonuç THM değerleri TOK'un 3 mg/L seviyesinde elde edilen değere düşmüştür.



Şekil 5.12 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam THM konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi.

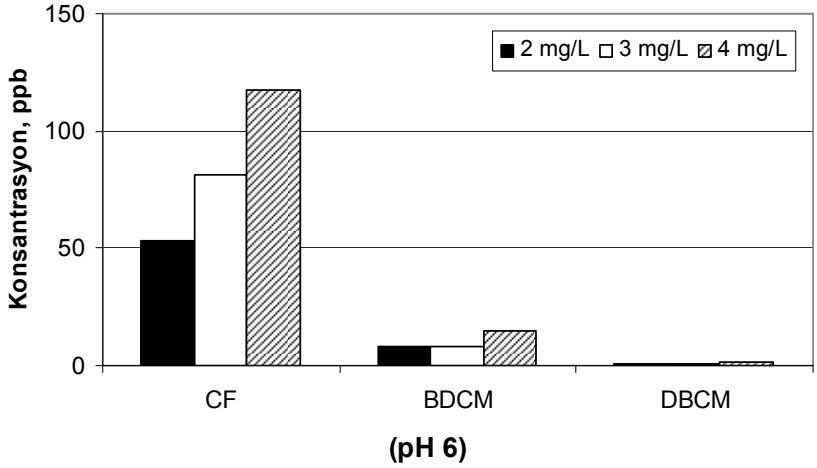
2 ve 3 mg/L TOK içeren her iki izolatta da pH değerinin 6-8 aralığında değiştirilmesi benzer bir eğilime neden olmuştur. Bu durumda en düşük THM oluşumu pH 6 değerinde elde edilmiş, pH değerinin 8'e yükseltilmesi ise THM konsantrasyonunun daha da artmasına neden olmuştur. TOK konsantrasyonunun 4 mg/L'ye yükseltilmesi her iki izolatta da pH 6 ve 7.2 değerlerinde daha düşük TOK konsantrasyonlarına göre benzer eğilimin oluşmasını sağlamış, ancak pH 8 değerinde pH 7.2'ye göre daha düşük THM oluşumuna neden olmuştur. Bu durumda en düşük miktarda THM'in pH 6 değerinde oluştuğu, pH değerinin 7.2 değerine yükseltilmesinin oluşan THM konsantrasyonunu artırdığı, ancak pH değerinin 8'e yükseltilmesi halinde TOK konsantrasyonunun da THM oluşumunda pH ile birlikte etkili olduğu söylenebilir.

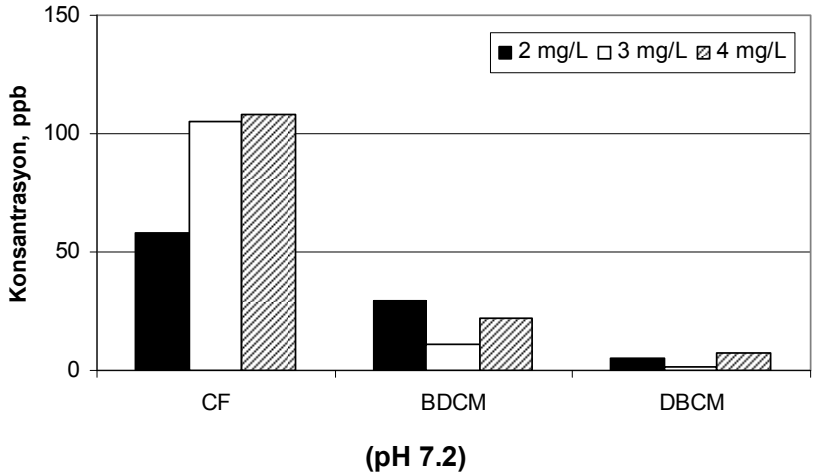
Altınapa Barajı izolatında farklı TOK konsantrasyonlarında pH 6, 7.2 ve 8 değerleri için 24 saat sonrasında oluşan her bir THM bileşiğinin dağılımı Şekil

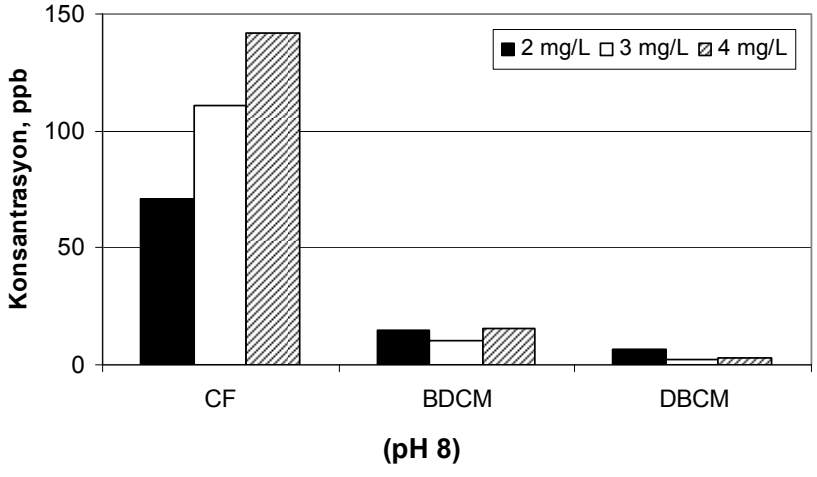
5.13'de görülmektedir. BF bileşiği tespit limitlerinin altında bulunmuştur. CF bileşiği tüm pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna bağlı olarak düzenli bir şekilde artmaktadır. pH 6'da BDCM ve DBCM türlerinin oluşumu daha az iken, artan pH değerleriyle birlikte bu türlerin konsantrasyonları da artmaktadır. Tüm pH değerlerinde ve farklı TOK konsantrasyonlarında en yüksek konsantrasyonlarda oluşan tür CF olurken (53-142 µg/L aralığında), BDCM ve DBCM bileşikleri (7.9-29 µg/L ve 0.5-7 µg/L aralığında) buna kıyasla çok düşük seviyelerde kalmıştır.

Ömerli barajı izolatında, Şekil 5.14'de görüldüğü gibi, baskın tür olan CF bileşiğinin oluşumu pH 6 ve 7.2 değerlerinde TOK konsantrasyonuna bağlı olarak düzenli bir şekilde artmaktadır. Tüm konsantrasyonlar için en düşük CF pH 6 değerlerinde oluşmuştur. Tüm pH değerlerinde ve farklı TOK konsantrasyonlarında CF'u BDCM, DBCM ve BF takip etmektedir ve miktarları artan TOK konsantrasyonu ile birlikte düzenli olarak artmaktadır. Bu üç bileşik için en düşük konsantrasyonlar pH 6 değerinde elde edilmiştir.

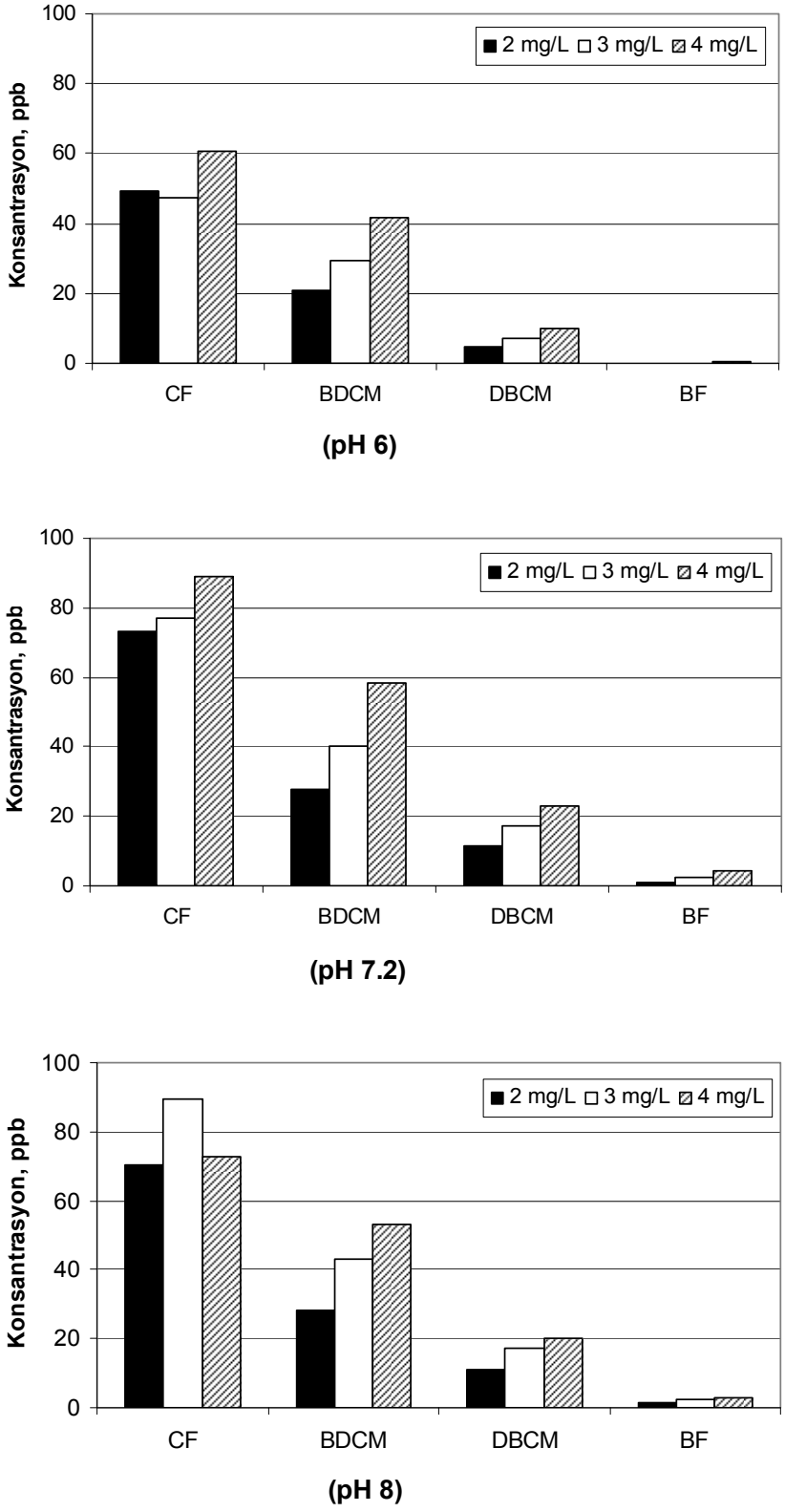
Her iki izolat için de THM türleri içerisinde en yüksek konsantrasyonda oluşan CF'dur; en düşük pH 6 değerinde oluşmakta ve pH'ın yükseltilmesi oluşumu artırmaktadır. Bunu takip eden tür BDCM ve ardından DBCM'dir. BF sadece Ömerli Barajı izolatında oluşmuştur. Ömerli Barajı izolatında brom konsantrasyonunun fazla olması (50 µg/L) BF oluşumunu sağlamış ve DBCM konsantrasyonunun artmasına ve CF ile BDCM miktarlarının azalmasına neden olmuştur. Türkiye'de baraj suları düşük TOK konsantrasyonu ve brom içeriğine sahiptir (Ates ve ark, 2007). Bu çalışmada Ömerli Barajı 50 µg/L brom içermesi nedeniyle, 20 µg/L'den daha düşük brom içeriğine sahip olan Altınapa ve Çamlıdere Barajları'ndan farlılık arzetmektedir. BF sadece Ömerli Barajı izolatında yapılan klorlama çalışmalarında oluşmuş ve diğer iki izolatta tespit limitlerinin altında bulunmuştur. Literatürde de belirtildiği üzere sularda bromun mevcut olması halinde, suya ilave edilen klor bromu hipobromöz aside okside etmekte ve hipobromöz asit de NOM ile bromlu yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır (Heller-Gorssman ve ark.,1993; Krasner ve ark., 1996b; Singer, 1999; Minear ve Amy, 1996; Xie, 2004).





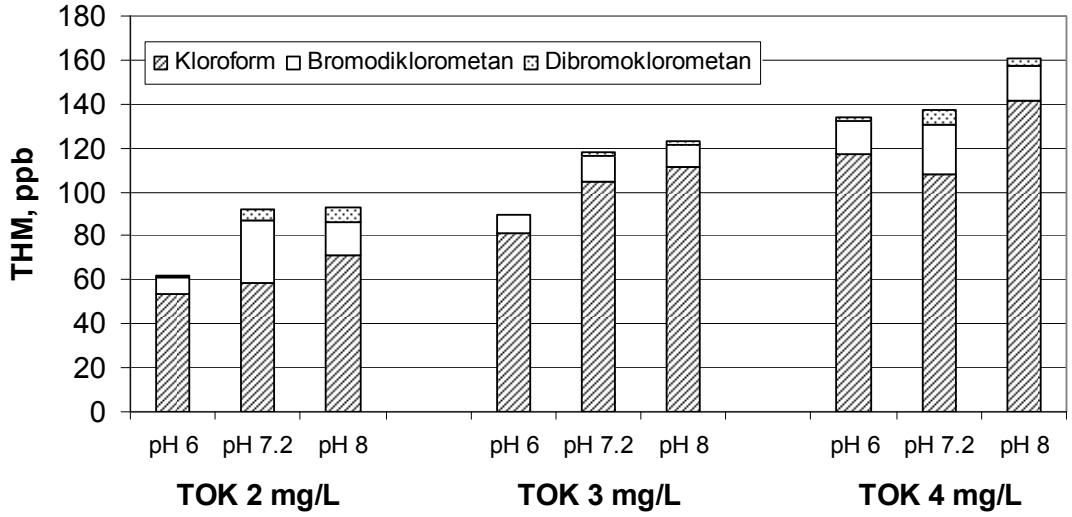


Şekil 5.13 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan THM bileşiklerinin dağılımı.



Şekil 5.14 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan THM bileşiklerinin dağılımı.

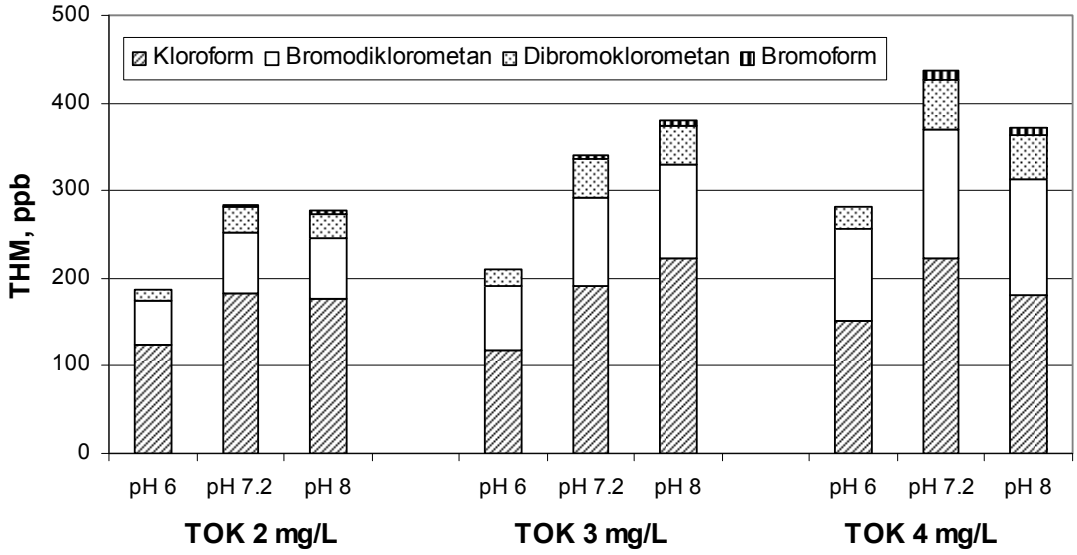
Altınapa Barajı izolatında 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonunda farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde 24 saat sonrasında oluşan toplam THM bileşiklerinin dağılımı eklenik olarak Şekil 5.15'de görülmektedir. CF THM türleri içerisinde en baskın olarak oluşan türdür (Sung ve ark., 2000; Ates ve ark., 2007) ve Şekil 5.15'te de görüldüğü üzere farklı pH değerleri ve TOK konsantrasyonlarında CF toplam THM konsantrasyonunun % 63-90'lık kısmını oluşturmaktadır. TOK konsantrasyonu arttıkça oluşan CF konsantrasyonu da artmaktadır. En yüksek CF konsantrasyonları pH değerinin 8'e yükseltildiği numunelerde görülmektedir. BDCM konsantrasyonu düşük pH değerlerinde daha düşük konsantrasyonlarda oluşmakta, en yüksek miktarlar pH 7.2 değerlerinde oluşmaktadır ve düşen pH değeri ile birlikte azalmaktadır. Toplam THM miktarı da düşük pH değerlerinde azalmakta ve pH'a bağlı olarak artmaktadır. TOK konsantrasyonunun artışı da toplam THM konsantrasyonunda artmaya neden olmaktadır.



Şekil 5.15 Altınapa Barajı izolatında farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında THM türlerinin dağılımı.

Ömerli Barajı izolatında 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonunda farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde 24 saat sonrasında oluşan toplam THM bileşiklerinin dağılımı eklenik olarak Şekil 5.16'da görülmektedir. Burada da CF

THM türleri içerisinde en baskın olarak oluşan türdür. Farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında oluşan CF toplam THM içerisinde % 49-66'lık kısmı oluşturmaktadır. Bunu BDCM izlemektedir. Tüm TOK konsantrasyonlarında en düşük THM oluşumu pH 6 değerinde görülmüştür. Ömerli Barajı'nda Altınapa Barajı'na göre daha yüksek miktarda brom bulunması, CF'un toplam THM bileşikleri içerisindeki oranını azaltımış ve daha yüksek miktarlarda bromlu THM bileşiklerinin oluşumuna neden olmuştur. Bu sebeple toplam THM miktarı da Ömerli Barajı'nda daha yüksektir.

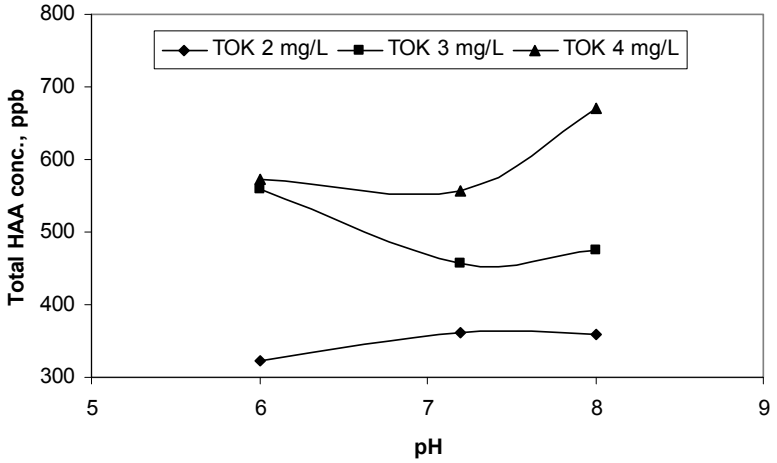


Şekil 5.16 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında THM türlerinin dağılımı.

HAA Konsantrasyonu ve Türlerinin Değişiminde pH ve Organik Madde Konsantrasyonun Etkisi

Altınapa Barajı izolatı için 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonunda yapılan deneylerde 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının pH değerlerine göre değişimi Şekil 5.17'de görülmektedir. HAA bileşiklerinin oluşumu pH 6 değerinde, 3 mg/L TOK konsantrasyonuna kadar artmış ancak 4 mg/L TOK seviyesinde değişiklik göstermemiştir. Nötre yakın pH değerlerinde TOK

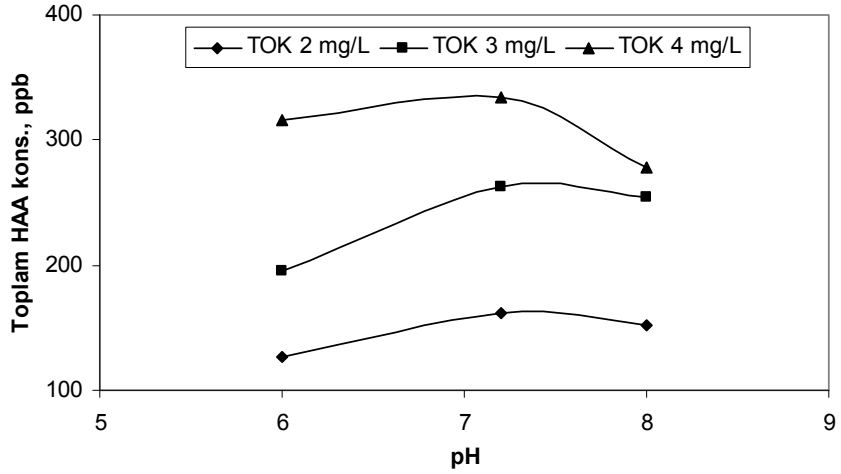
konsantrasyonu arttıkça HAA oluşumu da artmıştır. pH değerinin 8'e yükseltilmesi ile elde edilen sonuçlara göre de TOK konsantrasyonunun artırılması oluşan HAA bileşiklerinin miktarını artırmıştır.



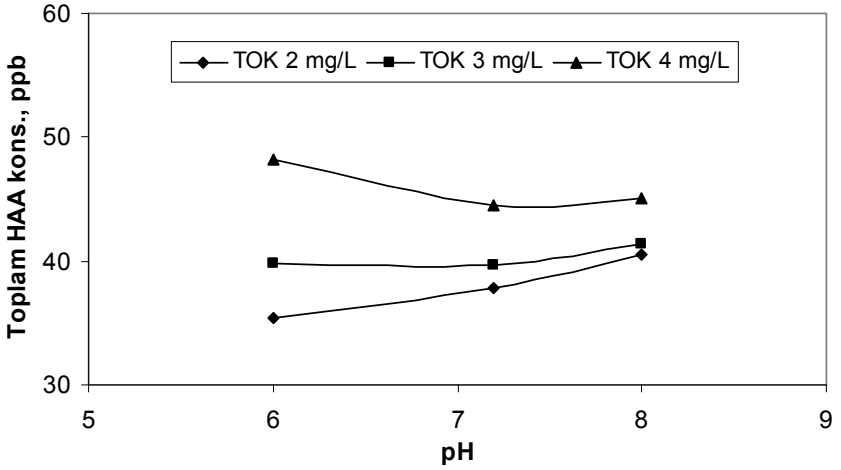
Şekil 5.17 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi.

Ömerli Barajı izolatı için Şekil 5.18'de görüldüğü gibi, HAA oluşumunun pH ve TOK ile değişim profili THM ile oldukça benzerdir. Ancak HAA profilleri farklı TOK'lar için daha tutarlıdır. Tüm TOK konsantrasyonlarında en yüksek HAA oluşumuna pH'nın 7.2 değerinde ulaşılmıştır (2 mg/L TOK için 162 µg/L, 3 mg/L TOK için 262 µg/L ve 4 mg/L TOK için 334 µg/L).

Çamlıdere Barajı izolatında ise tüm TOK konsantrasyonlarında ve tüm pH değerlerinde elde edilen toplam HAA konsantrasyonu 35-48 ppb aralığındadır, yani bu su numunesi için oldukça düşük düzeylerde HAA oluşumu gözlenmiştir (Şekil 5.19). Bu nedenle konsantrasyon ve pH değerine bağlı değişimde belirgin farklılıklar gözlemlenememiştir.



Şekil 5.18 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi.

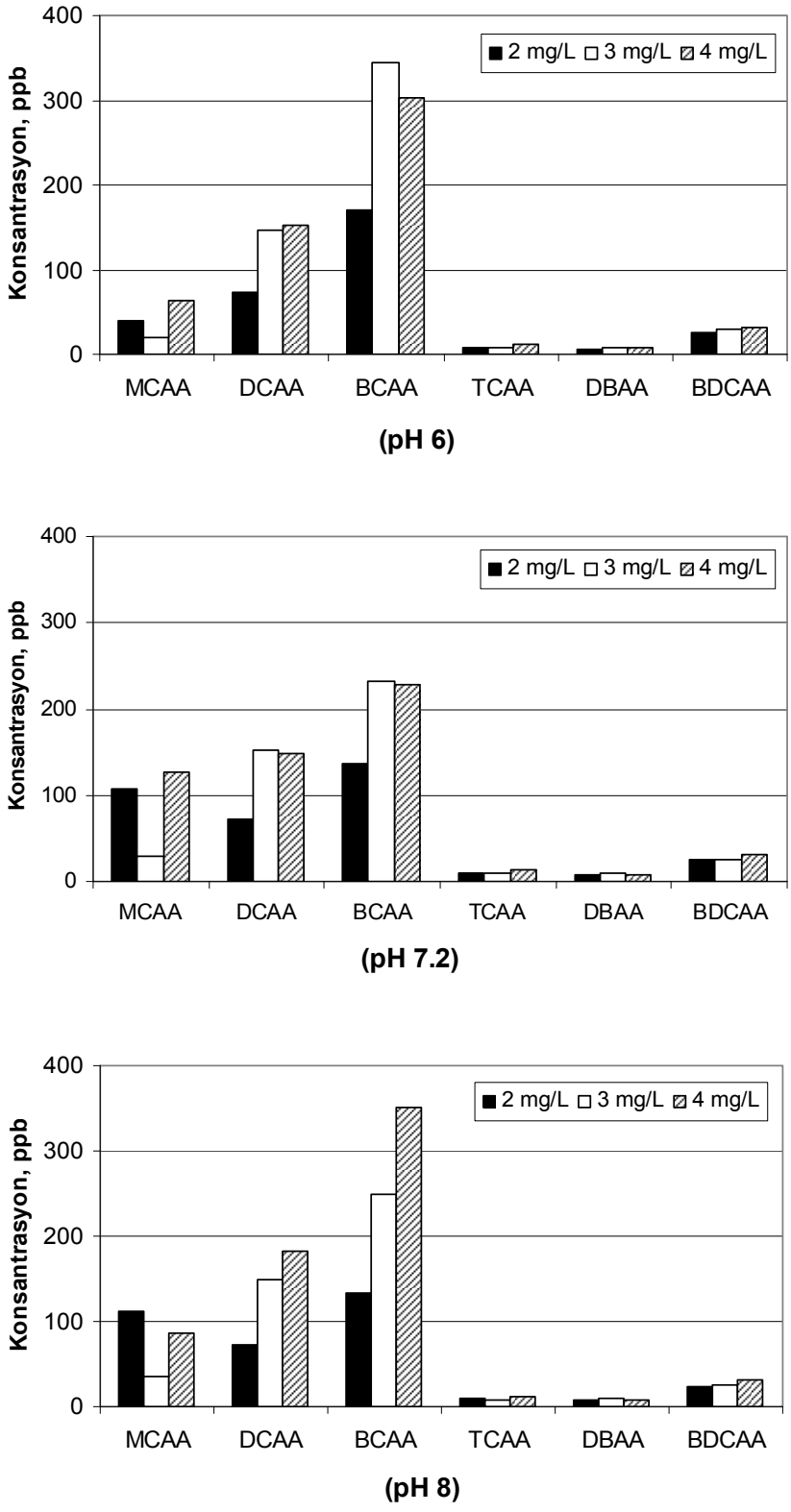


Şekil 5.19 Çamlıdere Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerine bağlı değişimi.

Şekil 5.17, 5.18 ve 5.19 birlikte değerlendirildiğinde her üç izolatta da farklı TOK konsantrasyonlarında pH değerlerinin 6-8 aralığında değiştirilmesinin farklı eğilimlerin oluşmasına neden olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle pH değerinin 6-8 aralığında değiştirilmesinin HAA oluşumu üzerinde her su kaynağı için farklı trendler oluşturacağı söylenebilir. Aynı TOK değerine sahip numunede aynı pH koşulunda en yüksek HAA Altınapa Barajı'nda gözlenmiş (360 µg/L), bunu Ömerli

Barajı (162 µg/L) izlerken, Çamlıdere Barajı izolatında ise en düşük (38 µg/L) HAA oluşumu gerçekleşmiştir.

Altınapa Barajı izolatında farklı TOK konsantrasyonlarında pH 6, 7.2 ve 8 değerleri için 24 saat sonrasında oluşan her bir HAA bileşiğinin dağılımı Şekil 5.20'de görülmektedir. MCAA bileşiği en düşük miktarda pH 6 değerinde oluşmuş ve artan pH değerleriyle birlikte bu bileşiğin oluşumu da artmıştır. Diğer monohaloasetik asit bileşiği olan MBAA türü tüm numunelerde tespit limitinin altında kalmıştır. Dihaloasetik asit bileşiklerinden DCAA bileşiğinin oluşumu farklı pH değerlerinde değişiklik göstermemiştir, ancak TOK konsantrasyonun artması ile birlikte artmaktadır. BCAA bileşiği tüm HAA bileşikleri içerisinde en yüksek oranda oluşmuş bileşiktir ve TOK konsantrasyonunun 2 mg/L olduğu numunelerde pH ile birlikte değişmemiş, ancak TOK konsantrasyonunun artması bu bileşiğin oluşumunu da artırmıştır. DBAA bileşiği tüm pH değerlerinde ve farklı TOK konsantrasyonlarında benzer miktarlarda oluşmuştur. Trihaloasetik asit bileşiklerinde üç klorlu TCAA ve iki klorlu BDCAA bileşikleri oluşmuş ve tüm pH değerlerinde ve farklı TOK konsantrasyonlarında benzer miktarlarda oluşum gözlenmiştir. İki ve üç brom içeren CDBAA ve TBAA bileşikleri ise tespit limitlerinin altındadır.

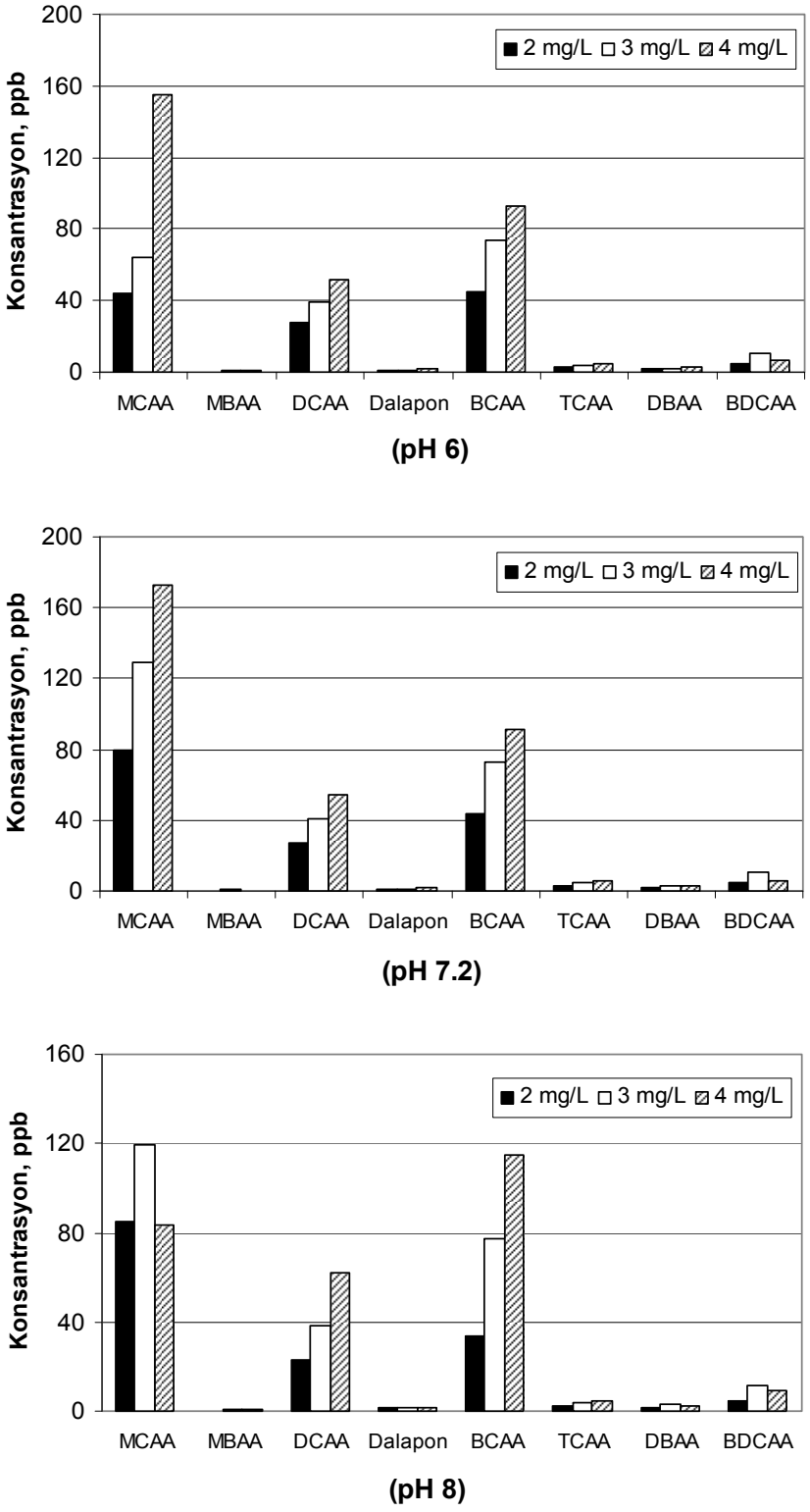


Şekil 5.20 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı.

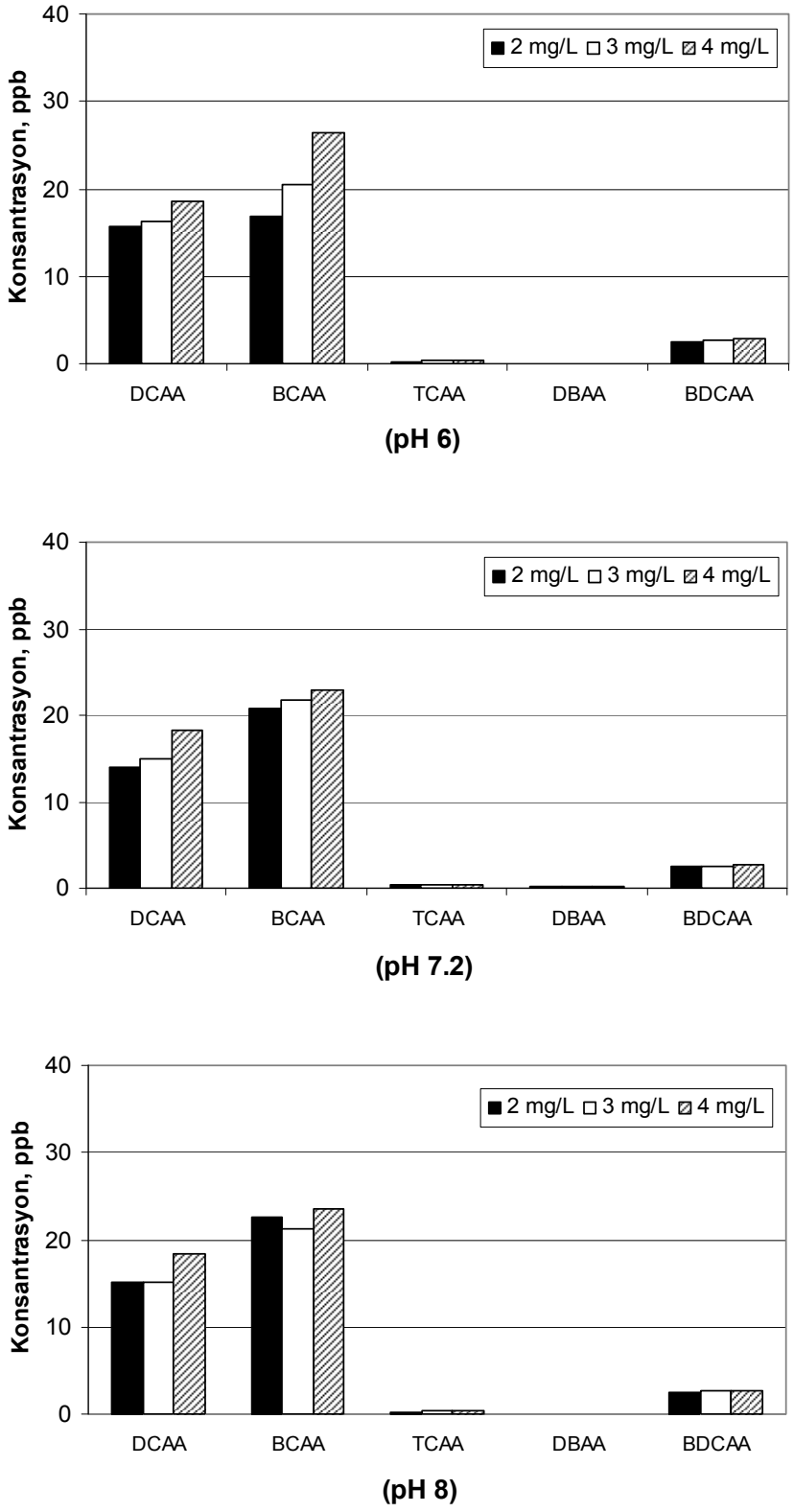
Ömerli Barajı izolatında farklı TOK konsantrasyonlarında pH 6, 7.2 ve 8 değerleri için 24 saat sonrasında oluşan her bir HAA bileşiğinin dağılımı Şekil 5.21'de görülmektedir. Tüm pH değerlerinde oluşan HAA bileşikleri içerisinde sırasıyla MCAA, BCAA ve DCAA bileşikleri en yüksek konsantrasyona sahiptir. BDCAA ve pH 8'de MCAA bileşiklerinin dışında tüm HAA bileşikleri artan TOK konsantrasyonu ile birlikte artma eğilimi göstermektedir. BDCAA bileşiği için ise tüm pH değerlerinde en yüksek konsantrasyona 3 mg/L TOK içeren numunede ulaşılmıştır.

Çamlıdere Barajı izolatında oluşan tüm HAA bileşiklerinin seviyesi organik madde konsantrasyonu ile birlikte artmaktadır, ancak pH'nın HAA bileşikleri üzerindeki etkisi görülememiştir (Şekil 5.22).

BCAA ve DCAA bileşikleri tüm izolatlarda oluşan iki türdür. Altınapa ve Çamlıdere Barajları izolatlarında en yüksek konsantrasyonlarda oluşan tür BCAA'dır, ancak Ömerli Barajı izolatında MCAA bir miktar daha yüksek konsantrasyonlarda oluşmuştur. MCAA bileşiği sadece Çamlıdere Barajı izolatında oluşmamıştır. Bunları takip eden tür ise BDCAA'dır. TCAA ve DBAA türleri tüm izolatlarda düşük konsantrasyonlarda oluşmuş; MBAA ise sadece diğer izolatlara göre yüksek konsantrasyonlarda brom içeren Ömerli Barajı izolatında düşük miktarlarda olsa da oluşmuştur. Bu durumun da baraj sularındaki organik bileşimin yapısal farklılıklarından ileri geldiği düşünülmektedir.

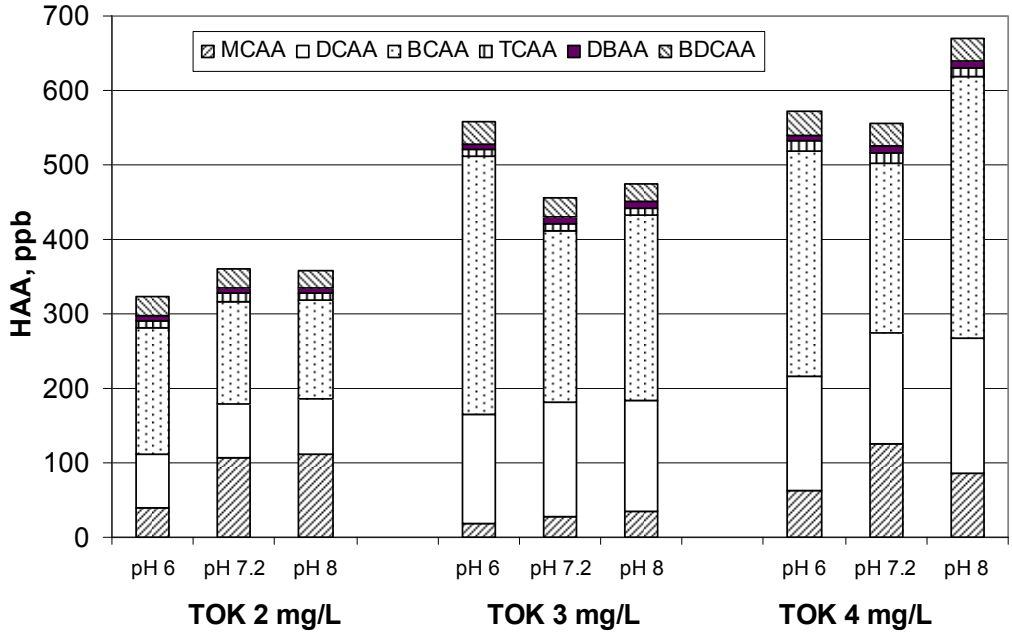


Şekil 5.21 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı.



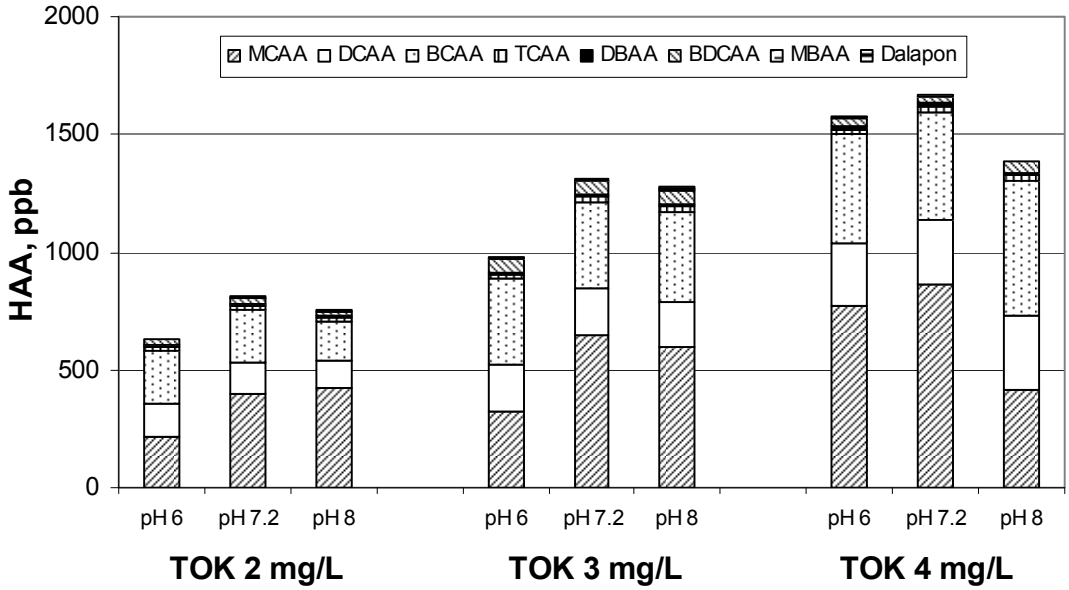
Şekil 5.22 Çamlıdere Barajı izolatı için 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde TOK konsantrasyonuna göre oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı.

Altınapa Barajı izolatında 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonunda farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA bileşiklerinin dağılımı eklenik olarak Şekil 5.23'de görülmektedir. TOK konsantrasyonunun artması HAA bileşiklerinin oluşumunu da artırmaktadır. pH 6 değerinde toplam HAA miktarı, TOK konsantrasyonu 3 mg/L'ye kadar yükselmiş ve daha yüksek konsantrasyonlardaki artışı çok sınırlı kalmıştır. pH değerinin 7.2 ve 8 olması halinde TOK konsantrasyonu ile birlikte oluşan HAA miktarı da artmıştır. Oluşan son ürünler olarak bildiğimiz ve diğer HAA ve THM bileşiklerine dönüşmeyen MCAA ve DCAA bileşiklerinin toplamı düşük pH değerlerinde daha azdır. Ancak pH değerinin 7.2 ve 8 olduğu numunelerde konsantrasyonları artmıştır. Üç klorlu TCAA bileşikleri düşük miktarlarda oluşmuştur ve artan TOK konsantrasyonuna bağlı olarak bir miktar artmıştır. BCAA bileşiği tüm pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında oluşan baskın türdür. BCAA bileşiği düşük pH değerlerinde daha yüksek konsantrasyonlarda oluşmuştur ve artan TOK konsantrasyonuna bağlı olarak da artmaktadır. Diğer dihaloasetik asit bileşiği olan DBAA pH 6 değerinde daha yüksek konsantrasyonlarda oluşmaktadır. BDCAA bileşiği düşük pH değerlerinde daha yüksek konsantrasyonlarda oluşmaktadır ve artan TOK konsantrasyonu ile birlikte artmaktadır.



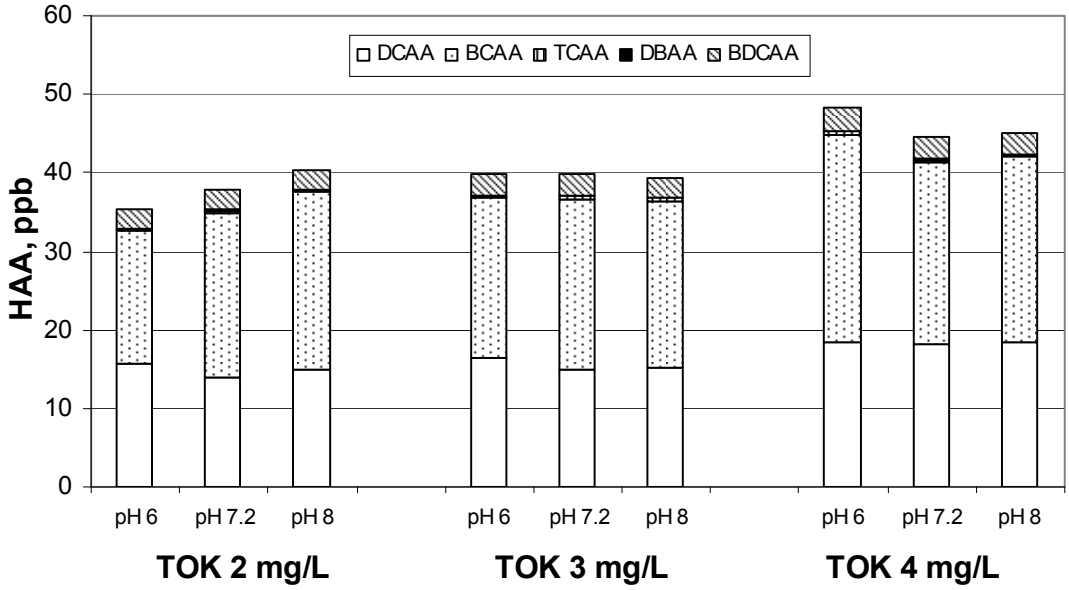
Şekil 5.23 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında HAA türlerinin dağılımı.

Ömerli Barajı izolatında TOK konsantrasyonu arttıkça oluşan HAA konsantrasyonu da artmış ve en yüksek miktarlar her bir TOK için pH değerinin 7.2 olduğu numunelerde oluşmuştur (Şekil 5.24). En baskın HAA bileşiği MCAA olarak gözlenmiş, bunu BCAA izlemiştir.



Şekil 5.24 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında HAA türlerinin dağılımı.

Çamlıdere Barajı izolatında ise, Şekil 5.25'de görüldüğü gibi, HAA bileşiklerinin yaklaşık % 80-85'lik kısmını DCAA ve BCAA bileşikleri oluşturmaktadır. Önceki bulgularda olduğu gibi burada da Çamlıdere Baraj suyunun farklılığı belirgin şekilde görülmektedir.

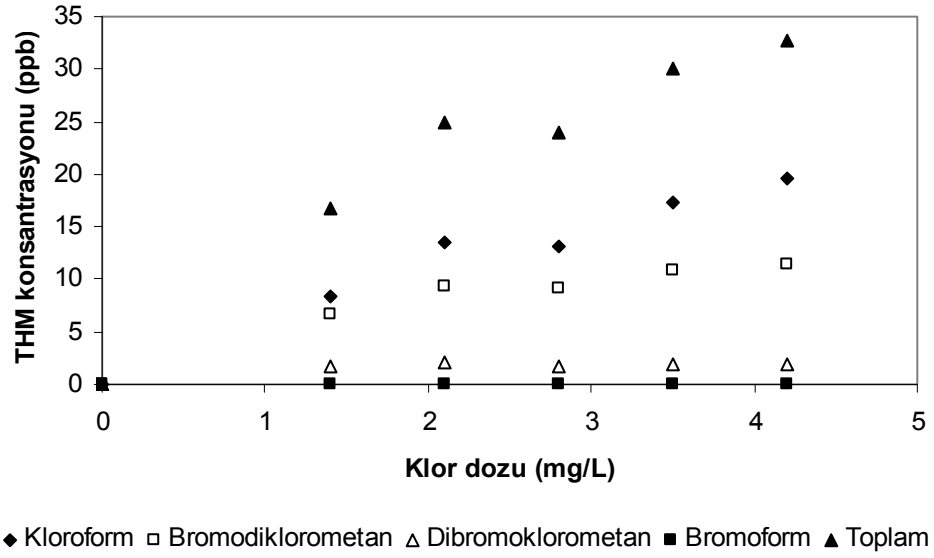


Şekil 5.25 Çamlıdere Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde ve TOK konsantrasyonlarında HAA türlerinin dağılımı.

5.4. THM ve HAA Oluşumuna Klor Dozunun Etkisi

TOK = 2 mg/L, pH 7.2 için klor dozunun THM oluşumuna etkisi

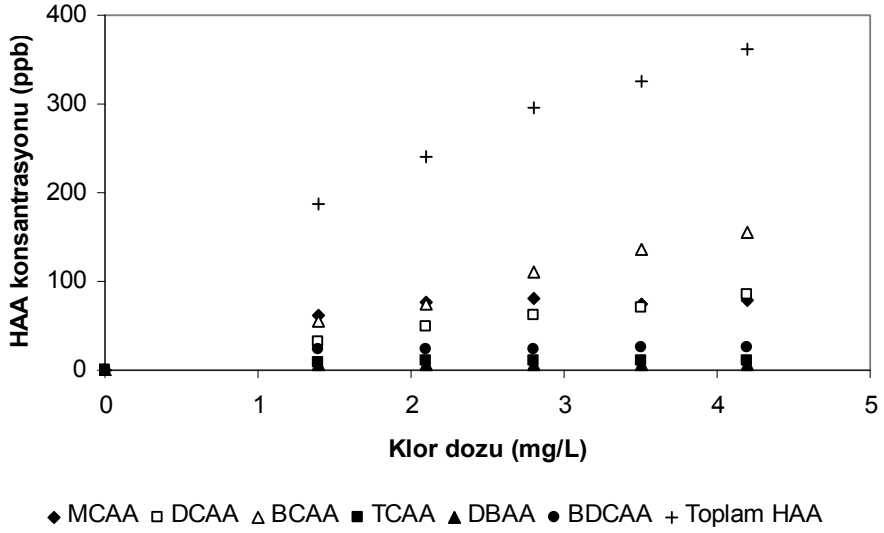
Farklı klor dozlarının DBP oluşumuna etkisini görmek amacıyla Altınapa Barajı izolatından hazırlanan 2 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip numunelere 1.4, 2.1, 2.8, 3.5 ve 4.2 mg/L'lik klor dozlarında dezenfeksiyon uygulamaları yapılmıştır. THM için elde edilen sonuçlar Şekil 5.26'da verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere klor dozunun artması ile birlikte her bir THM bileşiği konsantrasyonunda farklı düzeylerde de olsa bir artış olduğu gözlemlenmektedir, buna bağlı olarak toplam THM miktarında da klor dozu ile orantılı bir artış görülmüştür. Artan klor dozları ara ürün olarak oluşan DBP'lerin son ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır (Xie, 2004). THM bileşikleri tipik son ürünler olarak bilinmektedir, bu nedenle klor dozunun artışı doğrudan THM konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır.



Şekil 5.26 Altınapa Barajı izolatı için 2 mg/L TOK konsantrasyonunda farklı klor dozlarında THM bileşiklerinin oluşumu.

TOK = 2 mg/L, pH 7.2 için klor dozunun HAA oluşumuna etkisi

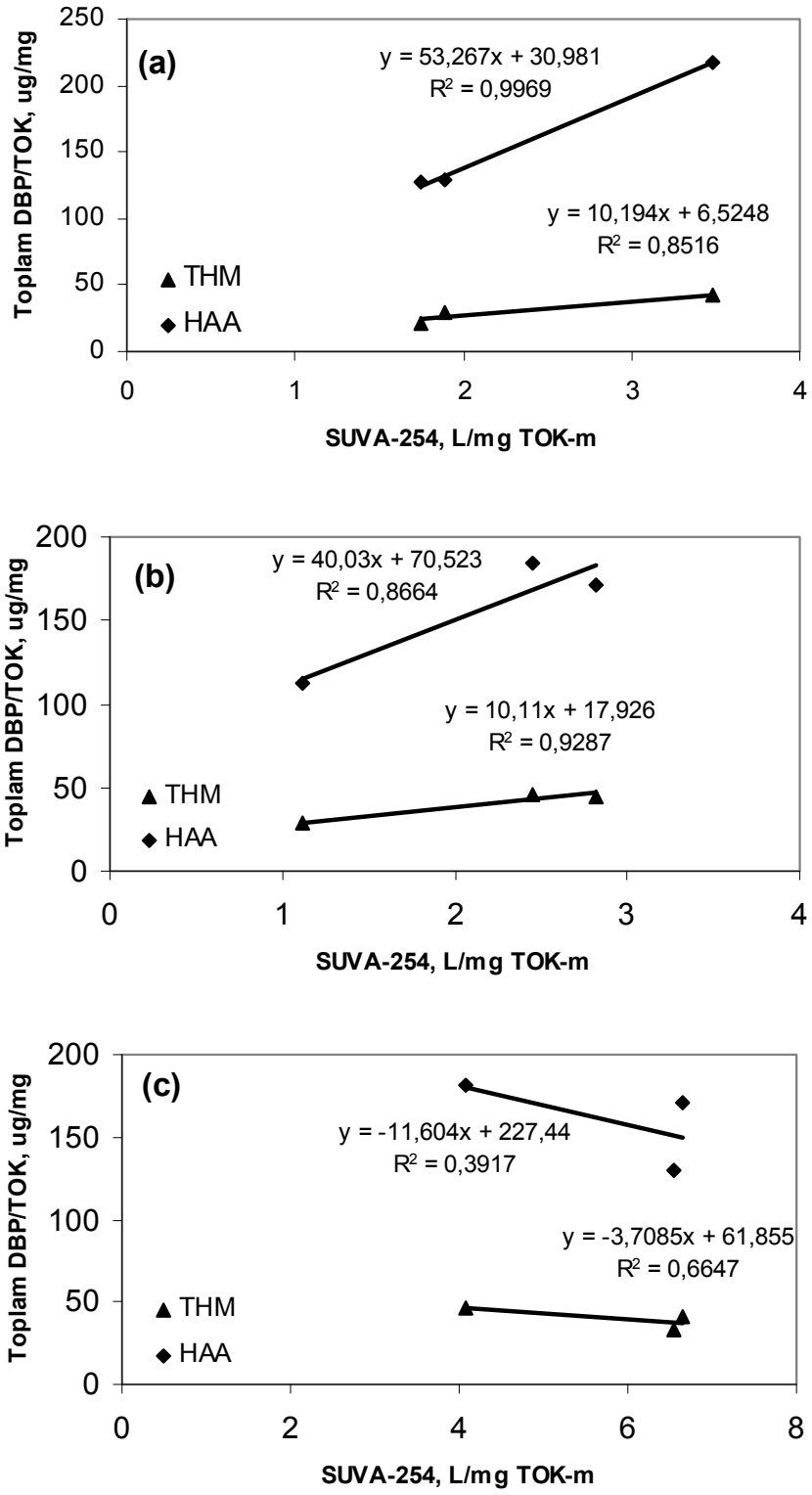
Farklı klor dozlarında yapılan dezenfeksiyon uygulamalarının HAA için elde edilen sonuçları Şekil 5.27'de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere klor dozunun artması ile birlikte her bir HAA bileşiği konsantrasyonunda ve buna bağlı olarak toplam HAA konsantrasyonunda da bir artış olduğu tespit edilmiştir. Mono- ve dihaloasetik asitler son ürünler olarak bilinmektedir ve Altınapa Barajı'nda klorlama çalışmalarında özellikle bu türlerde HAA bileşikleri oluşmaktadır; MBAA, Dalapon, CDBAA ve TBAA bileşikleri tespit limitlerinin altında bulunmuştur.



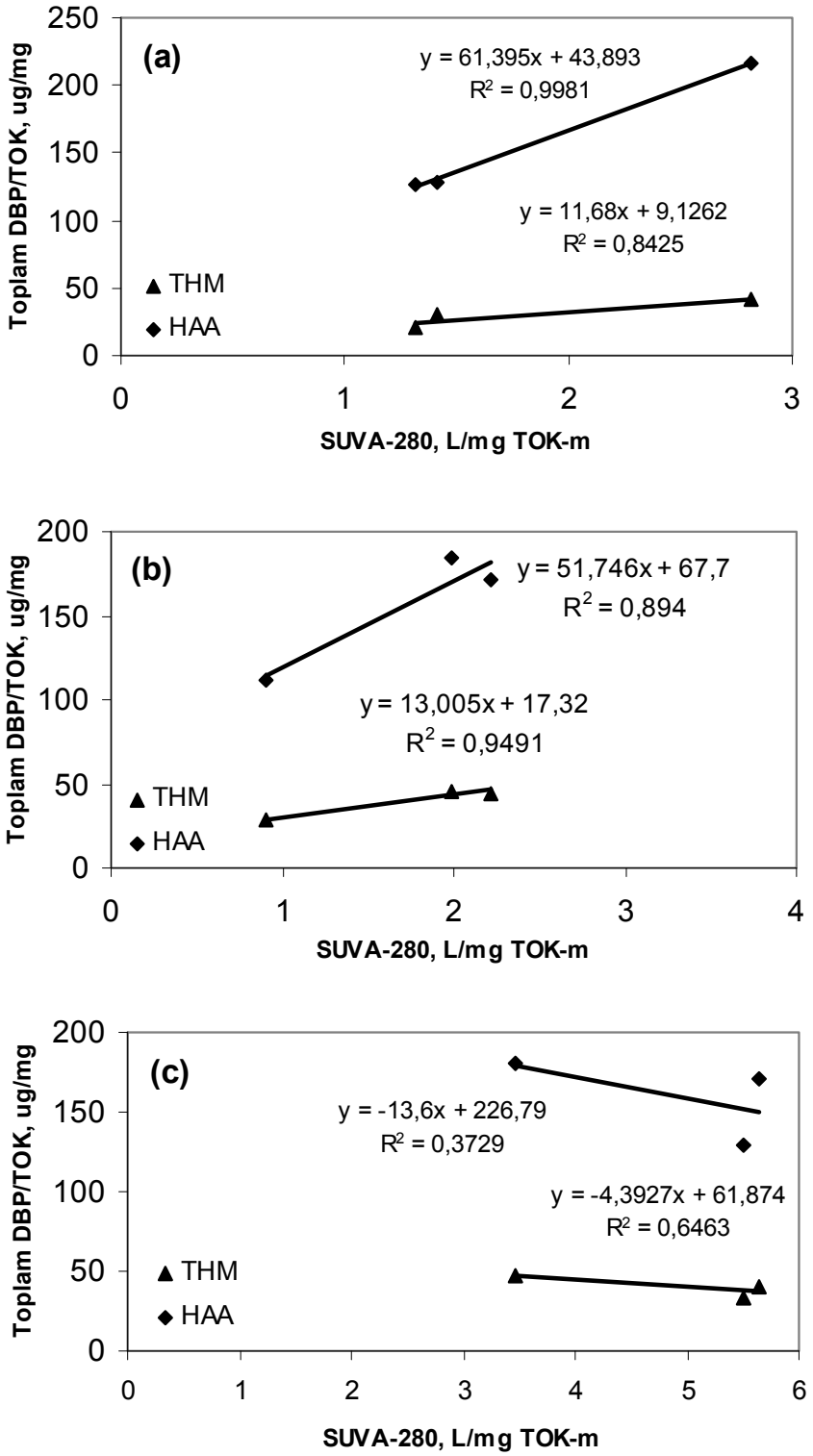
Şekil 5.27 Altınapa Barajı izolatı için 2 mg/L başlangıç TOK konsantrasyonunda farklı klor dozlarında HAA bileşiklerinin oluşumu.

5.5. SUVA'nın THM ve HAA Oluşumuna Etkisi

Altınapa Barajı izolatında 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonlarında farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde 24 saat sonrasında oluşan THM ve HAA bileşikleri ile SUVA-254 ve SUVA-280 arasındaki ilişki Şekil 5.28 ve 5.29'da verilmiştir. pH 6 değerinde 24 saat sonra oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri için hem SUVA-254 hem de SUVA-280 değerlerine karşılık, HAA bileşikleri için R^2 değerleri sırasıyla 0.9969 ve 0.9981, THM bileşikleri için R^2 değerleri sırasıyla 0.8516 ve 0.8425 olarak elde edilmiştir. pH 7.2 değerinde HAA bileşikleri için R^2 değerleri sırasıyla 0.8664 ve 0.894, THM bileşikleri için ise R^2 değerleri sırasıyla 0.9287 ve 0.9491 olarak elde edilmiştir. pH 8 için ise bu değerler 0.7'nin altına düşmüştür. Bu durumda R^2 değerlerinin yüksek olması nedeniyle, pH 6 ve 7.2 için SUVA-254 ve SUVA-280 değerleri ile hem THM hem de HAA bileşiklerinin oluşum potansiyelleri arasında iyi bir korelasyon elde edildiği söylenebilir. pH 6 ve 7.2'de SUVA'nın artışı DBP oluşumunu artırırken, pH 8'de SUVA'nın artışının DBP oluşum potansiyelini azalttığı görülmektedir. Ancak elde edilen korelasyonun zayıflığı bu yorumu zayıflatmaktadır.



Şekil 5.28 Altınapa Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-254 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8.

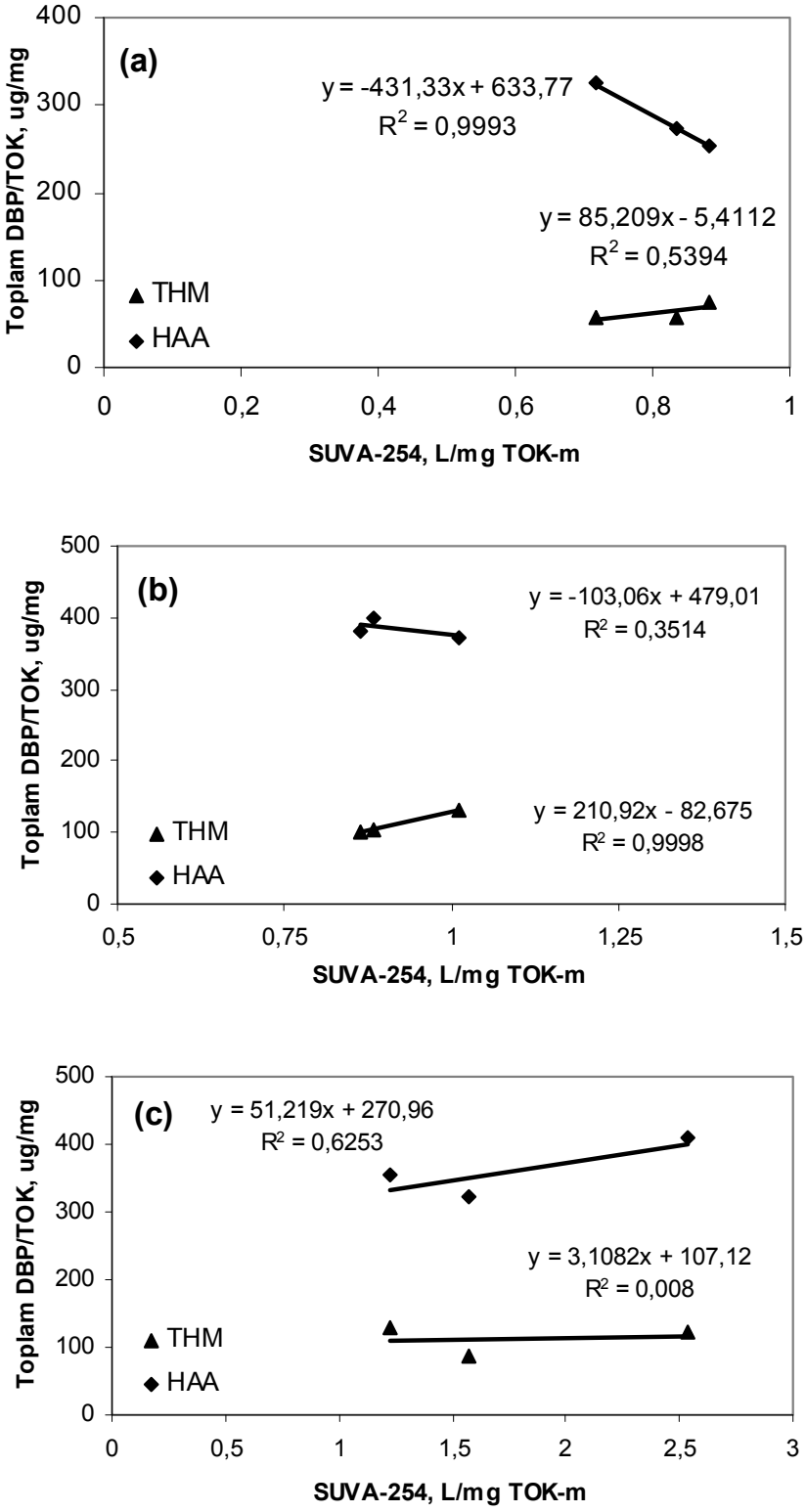


Şekil 5.29 Altınapa Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-280 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8.

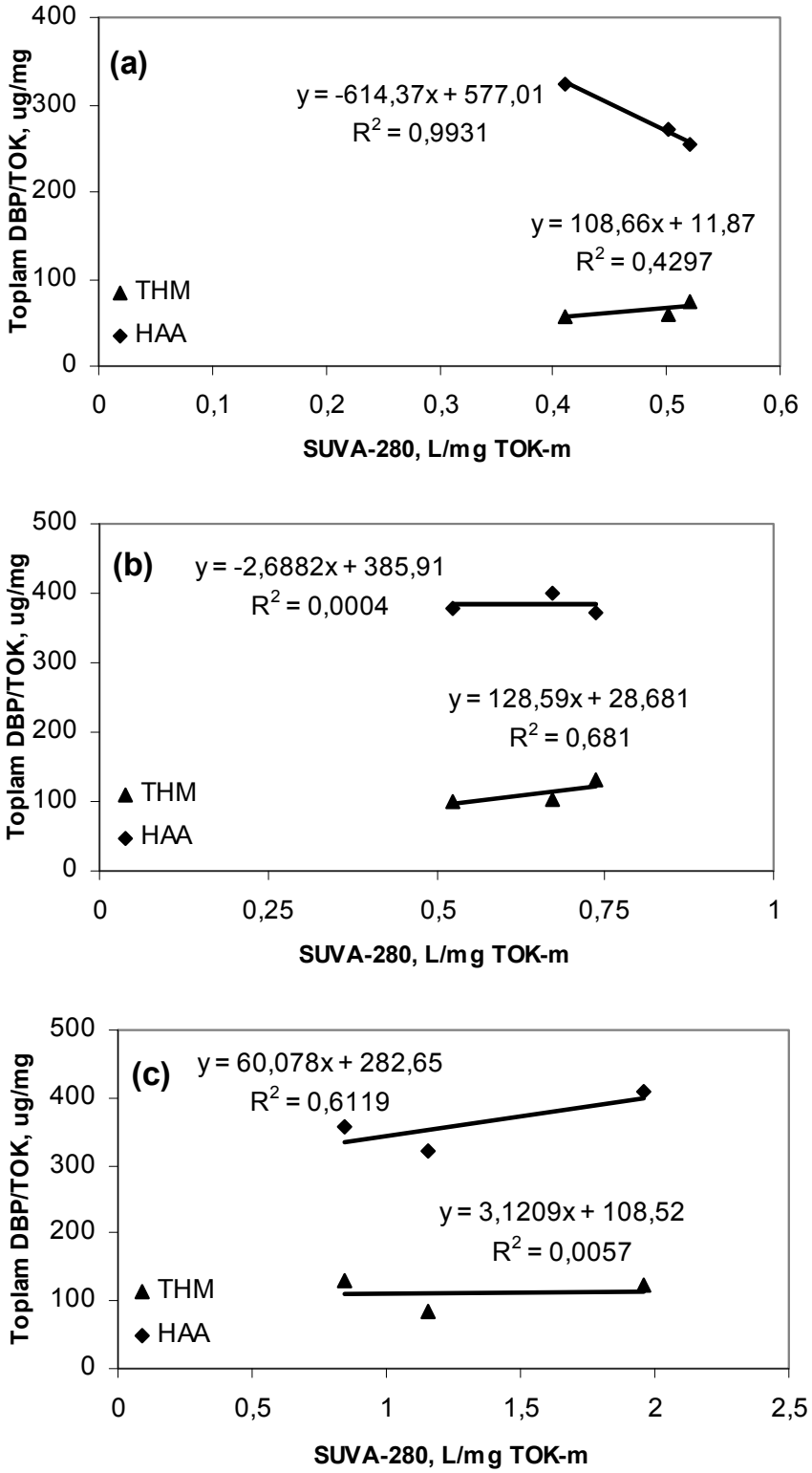
Ömerli Barajı izolatında 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonlarında farklı pH değerlerinde yapılan deneylerde 24 saat sonrasında oluşan THM ve HAA bileşikleri ile SUVA-254 ve SUVA-280 arasındaki ilişki Şekil 5.30 ve 5.31'de verilmiştir. Bu çalışmada Ömerli Barajı'ndan alınan su numunelerinde tüm pH değerlerinde 24 saat sonrasında oluşan dezenfeksiyon yan ürünleri için hem SUVA-254 hem de SUVA-280 değerlerine karşılık, THM ve HAA bileşikleri için anlamlı korelasyonlar elde edilememiştir.

Birbirine yakın TOK ve SUVA değerlerine sahip olan iki baraj suyunda tamamen farklı korelasyonlar elde edilmesi göstermiştir ki, SUVA ile THM ve HAA oluşum potansiyelleri arasında her yüzeysel su kaynağı için iyi bir korelasyon elde edilemeyebilir. Ates ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada da düşük ÇOK içeriğine ve düşük SUVA değerine sahip iki baraj suyunda SUVA değerinin THM ve HAA oluşumunda sağlıklı bir ifade yöntemi olmayacağı belirtilmiştir.

Ancak SUVA sulardaki organik maddelerin miktarları ve aromatisitesi için önemli bir surrogate olarak kullanılmaktadır. Doğal organik maddelerin DBP oluşturma potansiyelinin belirlenmesinde son yıllardaki bazı çalışmalarda SUVA değeri kullanılmaktadır (Li, 1998; Edzwald ve Tobiason, 1999; Kitiş, 2001; Korshin ve ark., 2002; Lee ve ark., 2005). SUVA suların aromatik karbon içeriği için önemli bir surrogate analizdir. Ayrıca organik maddelerin aromatisitesinin klorla reaktivitesi ve DBP oluşturma potansiyeli arasında bir ilişki olduğu literatürde belirtilmektedir (Li, 2000; Wu ve ark, 2000). Hümik maddeler hümik olmayan fraksiyonlara göre daha daha yüksek aromatik karbon içeriğine sahip olduğu için, SUVA DBP oluşumunda önemli bir yere sahiptir (Singer, 1999). Farklı su kaynakları içerisinde en yüksek SUVA değerine sahip ve en fazla aromatik yapı içeren su kaynağı, birim TOK kütlesine karşı en düşük THM oluşturma potansiyeline sahip olabilmektedir. Ayrıca UV absorbanstaki değişimin THMFP ve suyun aktif aromatik karbon içeriğinden bağımsız olabileceği belirtilmiştir (Bergamaschi ve ark., 2000). Bu çalışmada kullanılan Altınapa ve Ömerli Barajları düşük ÇOK ve SUVA değerlerine sahip sulardır. Ancak THM ve HAA oluşumu ve SUVA arasında sadece Altınapa Barajı'nda iyi bir korelasyon elde edilebilmesi nedeniyle, düşük ÇOK ve SUVA içeriğine sahip olan sularda bu bulgunun bölgeye ve su kaynağına özel olduğu söylenebilir.



Şekil 5.30 Ömerli Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-254 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8.

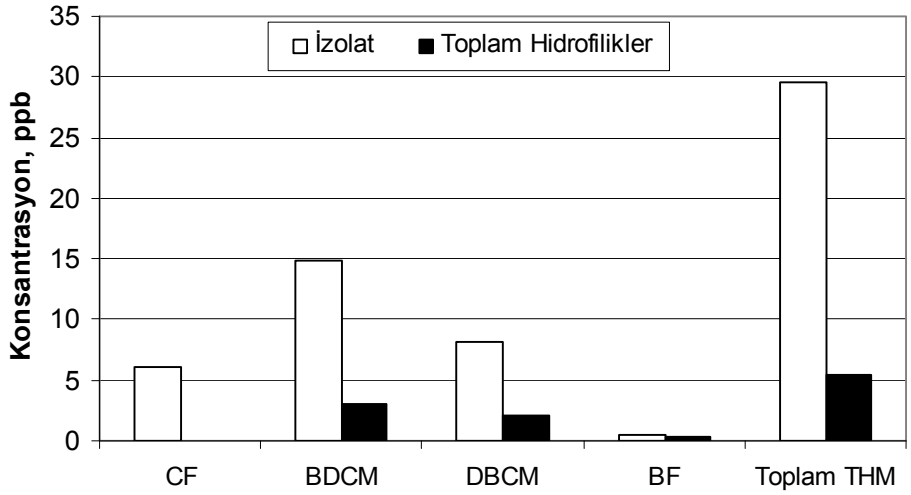


Şekil 5.31 Ömerli Barajı izolatı için (a) pH 6, (b) pH 7.2 ve (c) pH 8 değerlerinde SUVA-280 değerlerinin oluşan THM ve HAA bileşiklerine etkisi, pH 6, 7.2, 8.

5.6. THM ve HAA Oluşumuna NOM Fraksiyonlarının Etkisi

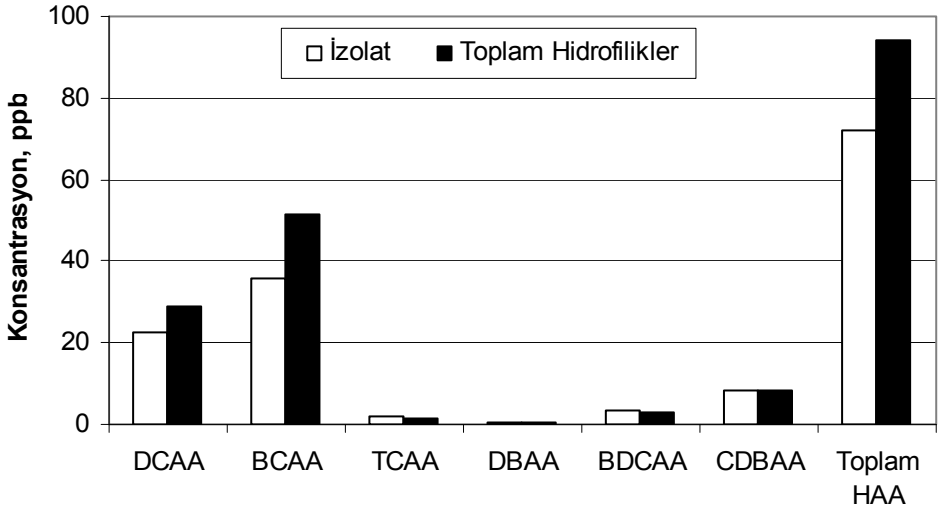
Konya-Altınapa Barajı İzolatı

Konya Altınapa Barajı izolatı TOK konsantrasyonu 2 mg/L olacak şekilde saf su ile seyreltilmiş ve Bölüm 3.2.3'de ayrıntılı olarak belirtildiği üzere fraksiyonlarına ayrılmıştır. İzolat ve toplam hidrofilik fraksiyonu Bölüm 3.2.4'te belirlenen dozda klorlanmış, 24 saat reaksiyon süresinden sonra sodyum sülfit ile klorun aktivitesi durdurulmuştur. Her iki numunede de THM ve HAA analizleri yapılmıştır. İzolat ve toplam hidrofilik fraksiyonunun oluşturduğu her bir THM bileşiği ve TTHM Şekil 5.32'de verilmiştir. Daha önce Altınapa Barajı'nda yapılan çalışmaların aksine en yüksek konsantrasyonda CF yerine BDCM bileşiği oluşmuş ve düşük miktarlarda olsa da BF oluşumu da gözlenmiştir. Bu bölümde kullanılan baraj suyu Bölüm 4.1.1'de kullanılan sudan daha sonraki bir dönemde alınmış olunduğundan mevcut değişikliğin Altınapa Barajı'ndaki NOM'in mevsimsel değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Toplam hidrofilik bileşikleri hidrofobik bileşiklerin bulunmadığı ortamda, izolata göre çok daha düşük konsantrasyonlarda THM bileşiklerini oluşturmaktadır, özellikle CF konsantrasyonu oldukça düşüktür ve TTHM konsantrasyonu izolatta oluşan miktarın % 18'i düzeyindedir.



Şekil 5.32 Altınapa Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun THM oluşumuna etkisi.

İzolat ve toplam hidrofilik fraksiyonunun oluşturduğu her bir HAA bileşiği ve toplam HAA Şekil 5.33'de verilmiştir. İzolat ve fraksiyonlarda baskın olarak oluşan HAA türleri BCAA ve DCAA'dır. Hidrofobik fraksiyonların bulunmadığı ortamda, toplam hidrofilik fraksiyon izolatta oluşan konsantrasyondan % 30 daha yüksek konsantrasyonlarda HAA oluşumuna neden olmuştur. Bu artış sadece BCAA ve DCAA türlerinde oluşmuştur. Altınapa Barajı izolatının % 45'lik kısmını toplam hidrofilik fraksiyonu oluşturmaktadır ve bu oran diğer izolatlara göre daha yüksektir. Hidrofilik fraksiyonların oluşturduğu HAA bileşiklerinin diğer izolatlara göre farkının daha fazla olmasının bununla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Bu durumda hidrofilik fraksiyonların THM'den ziyade HAA oluşturma eğilimi olduğu söylenebilir. Hwang ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada da hümik madde içeriği az olan sularda hidrofilik fraksiyonların THM ve HAA oluşumunda etkili olabildiği belirtilmiştir.

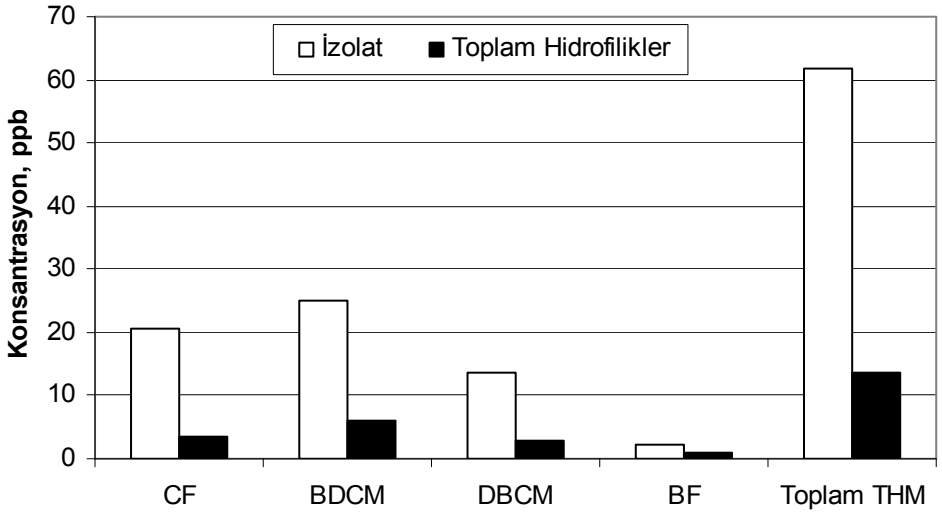


Şekil 5.33 Altınapa Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun HAA oluşumuna etkisi.

İstanbul-Ömerli Barajı İzolatı

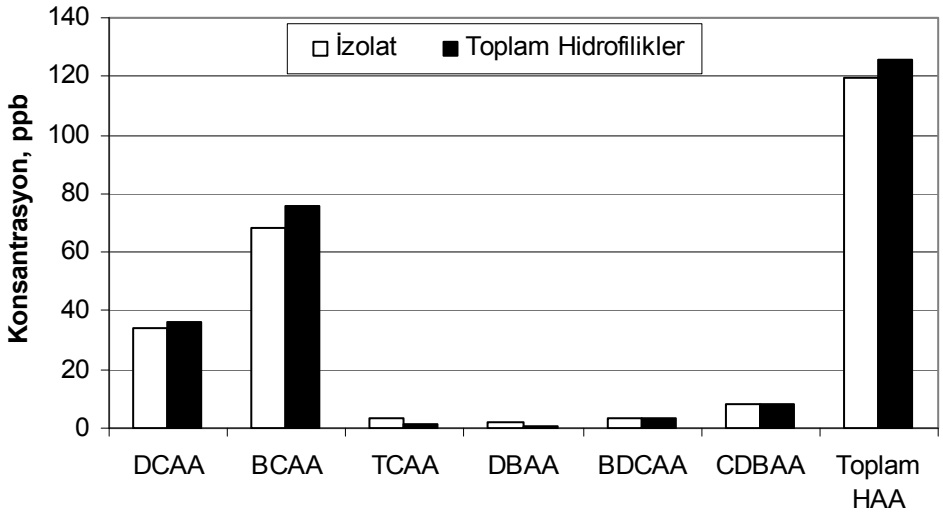
İstanbul Ömerli Barajı izolatı (TOK konsantrasyonu 2 mg/L) ve toplam hidrofilik fraksiyonunun oluşturduğu her bir THM bileşiği ve TTHM Şekil 5.34'de verilmiştir. İzolat ve hidrofilik fraksiyonun her ikisinde en yüksek miktarda BDCM

oluşmuş, bunu CF ve DBCM izlemiştir. Çok düşük konsantrasyonlarda olsa da BF oluşumu da görülmüştür. Altınapa Barajı izolatında görülen duruma benzer şekilde, izolattaki toplam hidrofilikler çok daha düşük miktarlarda THM oluşumuna neden olmaktadır. Altınapa Barajı izolatında bulunan % 18 oranına benzer şekilde, hidrofilik fraksiyonlar izolatın oluşturduğu TTHM'in % 22'sini oluşturmuştur.



Şekil 5.34 Ömerli Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun THM oluşumuna etkisi.

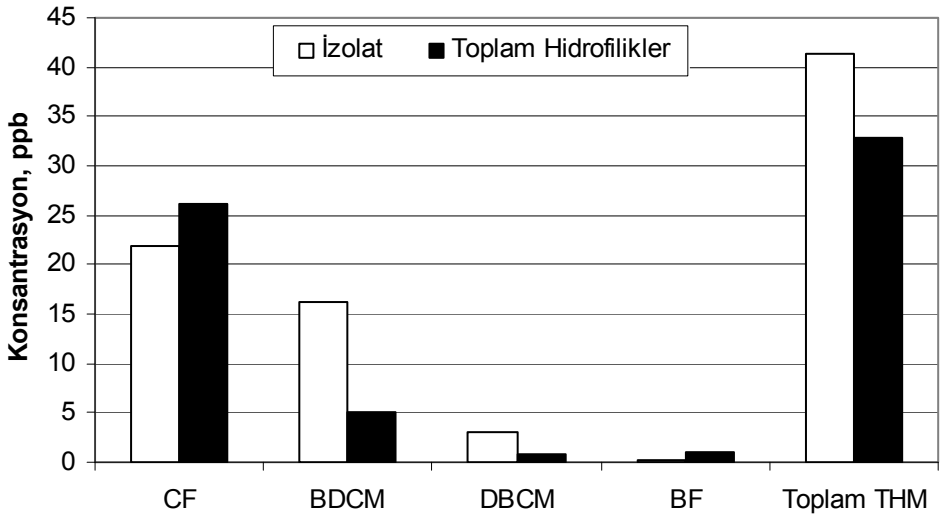
İzolat ve toplam hidrofilik fraksiyonunun oluşturduğu her bir HAA bileşiği ve toplam HAA Şekil 5.35'te verilmiştir. İzolat ve fraksiyonlarda baskın olarak oluşan HAA türleri BCAA ve DCAA'dır. Hidrofobik fraksiyonların bulunmadığı ortamda, toplam hidrofilik fraksiyon izolatta oluşan konsantrasyondan % 5 daha yüksek konsantrasyonlarda HAA oluşumuna neden olmuştur. Bu artış Altınapa Barajı izolatındakine benzer şekilde sadece BCAA ve DCAA türlerinde oluşmuş, diğer türlerde bir miktar azalma görülmüştür. Ancak artışın daha düşük düzeylerde kalmasının, Ömerli Barajı'ndaki hidrofilik fraksiyonların oranının toplam TOK içerisinde % 21'lik kısmını oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Ömerli Barajı izolatında hidrofilik baz fraksiyonu Altınapa Barajı izolatı ile biribirine yakın değerlerdedir, ancak hidrofilik asit ve nötral oranı daha yüksektir.



Şekil 5.35 Ömerli Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun HAA oluşumuna etkisi.

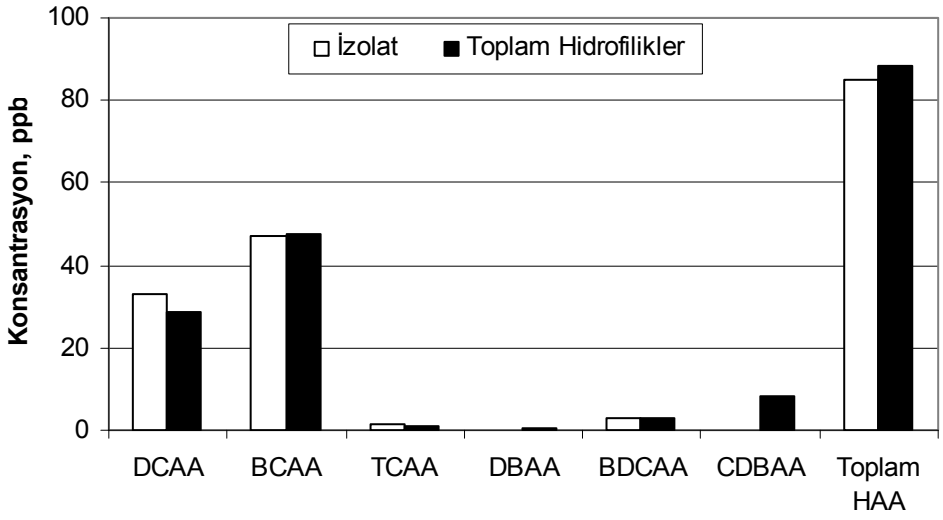
Ankara-Çamlıdere Barajı İzolatı

Ankara Çamlıdere Barajı izolatı TOK konsantrasyonu 10 mg/L olacak şekilde saf su ile seyreltilmiş ve fraksiyonlarına ayrılmıştır. Diğer izolatlara göre daha yüksek konsantrasyonların kullanılmasının sebebi klorlama çalışmalarında diğer fraksiyonlara göre oldukça düşük düzeylerde HAA oluşumuna neden olması ve THM bileşiklerinin tespit limitinin altında kalmasıdır. İzolat ve bunun % 37.2'si olan toplam hidrofilik fraksiyonunun oluşturduğu her bir THM bileşiği ve TTHM Şekil 5.36'da verilmiştir. BDCM ve DBCM bileşikleri hidrofilik fraksiyonlarda izolata göre daha düşük düzeylerde oluşmuştur. Düşük miktarlarda da olsa BF oluşumu da gözlenmiştir. Ancak CF bileşiği hidrofilik fraksiyonlarda izolata göre daha yüksek miktarlarda oluşmuştur.



Şekil 5.36 Çamlıdere Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun THM oluşumuna etkisi.

İzolat ve toplam hidrofilik fraksiyonunun oluşturduğu her bir HAA bileşiği ve toplam HAA Şekil 5.37'de verilmiştir. İzolat ve fraksiyonlarda baskın olarak oluşan HAA türleri BCAA ve DCAA'dır. Hidrofobik fraksiyonların bulunmadığı ortamda, toplam hidrofilik fraksiyon izolatta oluşan konsantrasyondan % 4 daha yüksek konsantrasyonlarda HAA oluşumuna neden olmuştur. Bu durum diğer iki izolatta da elde edilen bir bulgudur, çalışılan tüm sularda hidrofilik fraksiyonlar hidrofobik fraksiyonların bulunmadığı ortamda, farklı oranlarda olsa da HAA oluşumunu artırmaktadır.



Şekil 5.37 Çamlıdere Barajı izolatı ve toplam hidrofilik fraksiyonunun HAA oluşumuna etkisi.

Hidrofobik asit fraksiyonu, içerisindeki hümik ve fülvik asitler nedeniyle en önemli DBP öncü bileşenleri olarak bilinmektedir. Hümik maddelerin içerisindeki fenolik, metoksil ve ketonik yapıların da THM ve HAA oluşumunda etkili olduğu pek çok çalışmada incelenmiştir (Thurman ve Malcolm, 1981; Amy, 1987; Reckhow ve Singer, 1990; Harrington ve ark., 1996; Pomes ve ark., 1999; Gallard ve Gunten, 2002; Page, 2002; White ve ark., 2003; Nikolaou ve ark., 2004b). Ancak Hwang ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada hümik madde içeriği az olan sularda THM ve HAA oluşumunda hidrofilik asidik, bazik ve nötral fraksiyonların da etkili olabildiği belirtilmiştir. Ayrıca hidrofobik nötral fraksiyonu HAA oluşumunda, hidrofilik asit fraksiyonları da THM oluşumunda etkili bir fraksiyon olarak belirlenmiştir (Marhaba, 2000; Marhaba ve Van, 2000a). Azotlu türde yapıların ağırlıklı olduğu hidrofilik fraksiyonlar, yüksek DCAA oluştuma potansiyeline sahip olduğu için klor ihtiyacının büyük bir kısmına sebep olabilmektedir (Croue ve ark., 2000). Bu nedenle sulardaki hidrofobik ve hidrofilik fraksiyonlar DBP oluşturma potansiyellerinin doğrudan göstergesi olarak kabul edilmemelidir. Su kaynağında mevcut olan aromatik grupların genel yapısı ve içerisinde aktif ve aktif olmayan halkaların bulunması NOM'in klor ile reaktivitesini etkileyen temel parametrelerden birisidir (Reckhow ve ark., 1990). Bu çalışmada Altınapa ve Ömerli Barajları düşük TOK içeriği ve SUVA değerleri bakımından birbirine benzerlik göstermektedir.

Hidrofobik asit içerikleri toplam TOK'un sırasıyla % 16.5 ve 33'lük kısmını oluşturmaktadır. Ancak her iki baraj suyu izolatı için de hidrofilik fraksiyonların klorlanması sonucu benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. Çamlıdere Barajı en yüksek hidrofobik asit içeriğine sahip olmasına karşın, klorlama çalışmalarında THM oluşumları tespit limitlerinin altında elde edilmiş ve HAA bileşikleri diğer iki izolata göre çok daha düşük düzeylerde oluşmuştur. Bu duruma hidrofobik fraksiyon içerisindeki aromatik grupların büyük bir kısmının, düşük DBP oluşturma potansiyeline sahip aktif olmayan yapılardan oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu da ancak mevcut su örneklerine ait fraksiyonların elemental kompozisyonlarının da incelenmesi ile yorumlanabilir. Çamlıdere Barajı'nda yüksek TOK konsantrasyonu olmasına rağmen, SUVA değeri oldukça düşük düzeylerdedir.

5.7. THM ve HAA Oluşumuna Molekül Ağırlık Dağılımının Etkisi

Bölüm 4.3'de belirtildiği üzere her üç izolatta da organik maddelerin molekül ağırlığının 5000 daltondan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hidrofilik fraksiyonların da 5000 daltondan daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu, ancak çıkış hacmi göz önüne alındığında hidrofilik fraksiyonların izolat içerisinde daha düşük molekül ağırlıklı bileşikler olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Farklı kaynaklarda sucul ortamlardaki NOM, hümik ve fülvik asitler için birbirinden oldukça farklı molekül ağırlık dağılımları verilmiştir. Harrington'a (1997) göre hümik asitler için 5,000-100,000 dalton, fülvik asitler için 5,000-50,000 dalton verilmiş olmasına rağmen, bazı kaynaklarda bu değerler 5000 daltonun altına düşmektedir (Chen, 2003; Otto, 1996). Ancak bu çalışmada kullanılan su kaynakları için G-25 yerine 5000 daltondan daha yüksek molekül ağırlıklarını ayırabilen türde Sephadex kolonların kullanılması, molekül ağırlık yüzdelerinin dağılımı hakkında daha net bilgiler verecektir.

Bölüm 5.6'da da belirtildiği üzere bu üç baraj suyu izolatı için de, hidrofilik fraksiyonun HAA oluşumunda daha etkili, ancak hidrofobik fraksiyonun da THM oluşumunda daha etkili bir fraksiyon olduğu belirlenmişti. Dolayısıyla Bölüm 4.3'de

şekillerde görüldüğü üzere, bu üç su izolatı için daha düşük molekül ağırlıklı NOM fraksiyonlarının HAA oluşumunda, daha yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonların ise THM oluşumunda etkili olduğu sonucuna varılabilir.

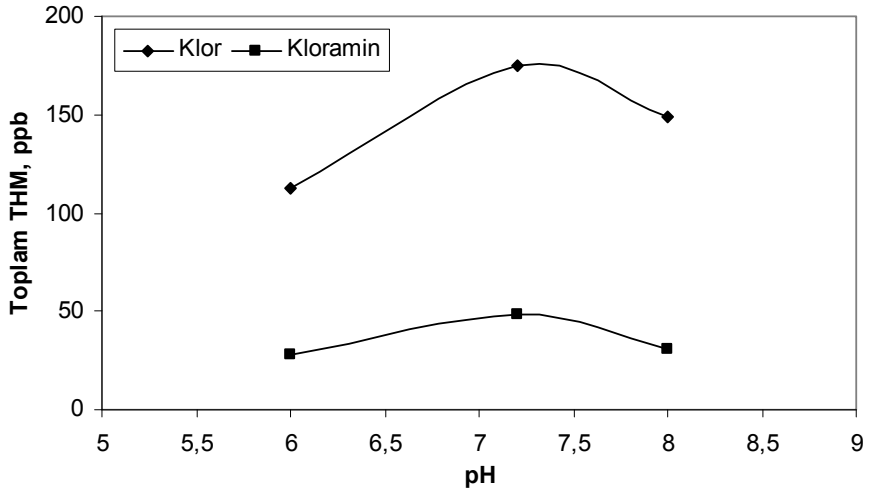
Literatürde yapılan çalışmalarda ÇOM fraksiyonlarının molekül ağırlıkları farklı yöntemlerle belirlenmiş ve DBP oluşturma potansiyelleri ile ilişkileri incelenmiştir (Oliver ve Visser, 1980; Amy ve ark., 1991; Teng ve Veenstra, 1996). Ancak yapılan çalışmalarda ÇOM'in molekül ağırlıkları ile DBP oluştuma potansiyelleri arasında net bir trend belirlenmemiştir, bu nedenle DBP oluşumunda ÇOM'in kimyasal kompozisyonunun molekül ağırlıklarından daha önemli bir faktör olduğu söylenebilir.

5.8. THM ve HAA Oluşumuna Kloramin Kullanımının Etkisi

Kloramin Kullanımının THM Oluşumuna Etkisi

Konya Altınapa Barajı ve Ankara Çamlıdere Barajı izolatlarında kloramin kullanılması halinde tüm THM bileşikleri tespit limitlerinin altında bulunmuştur.

Ömerli Barajı izolatında klor ve kloramin kullanılması halinde pH 6-8 aralığında 4 mg/L TOK içeren numune için 24 saat sonrasında toplam THM bileşiklerinin oluşumu Şekil 5.38'de görülmektedir. En yüksek konsantrasyona her iki dezenfektan maddede de nötr pH'da ulaşılmış ve pH değerinin hafif asidik ve bazik duruma getirilmesi THM konsantrasyonlarının bir miktar düşmesine neden olmuştur. Farklı pH değerlerinde klor kullanılması halinde kloramin ile elde edilen THM konsantrasyonun 3.6-5 katı aralığında oluşum gözlenmiştir.



Şekil 5.38 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam THM konsantrasyonunun pH değerine bağlı değişimi.

Ömerli Barajı izolatında 4 mg/L TOK içeren numune için dezenfektan olarak klor ve kloramin kullanılması halinde 24 saat sonrasında farklı pH değerlerinde oluşan THM bileşikleri kıyaslamalı olarak Şekil 5.39'da verilmiştir. Klor kullanılması halinde tüm pH değerlerinde THM bileşikleri içerisinde en yüksek miktarda CF oluşmakta ve bunu sırasıyla BDCM, CDBM ve BF takip etmektedir. Kloramin kullanılması halinde ise oluşan THM bileşikleri CF ve BF'dir. Kloramin kullanımında oluşan BF miktarı diğer THM bileşiklerinin aksine tüm pH değerlerinde, klor kullanımında oluşan miktarlara oranla daha yüksek elde edilmiştir. Kloramin kullanımı sonucu tüm pH değerlerinde oluşan THM konsantrasyonları, klor kullanımı sonucu oluşan değerlerin % 20-28'i düzeyindedir.

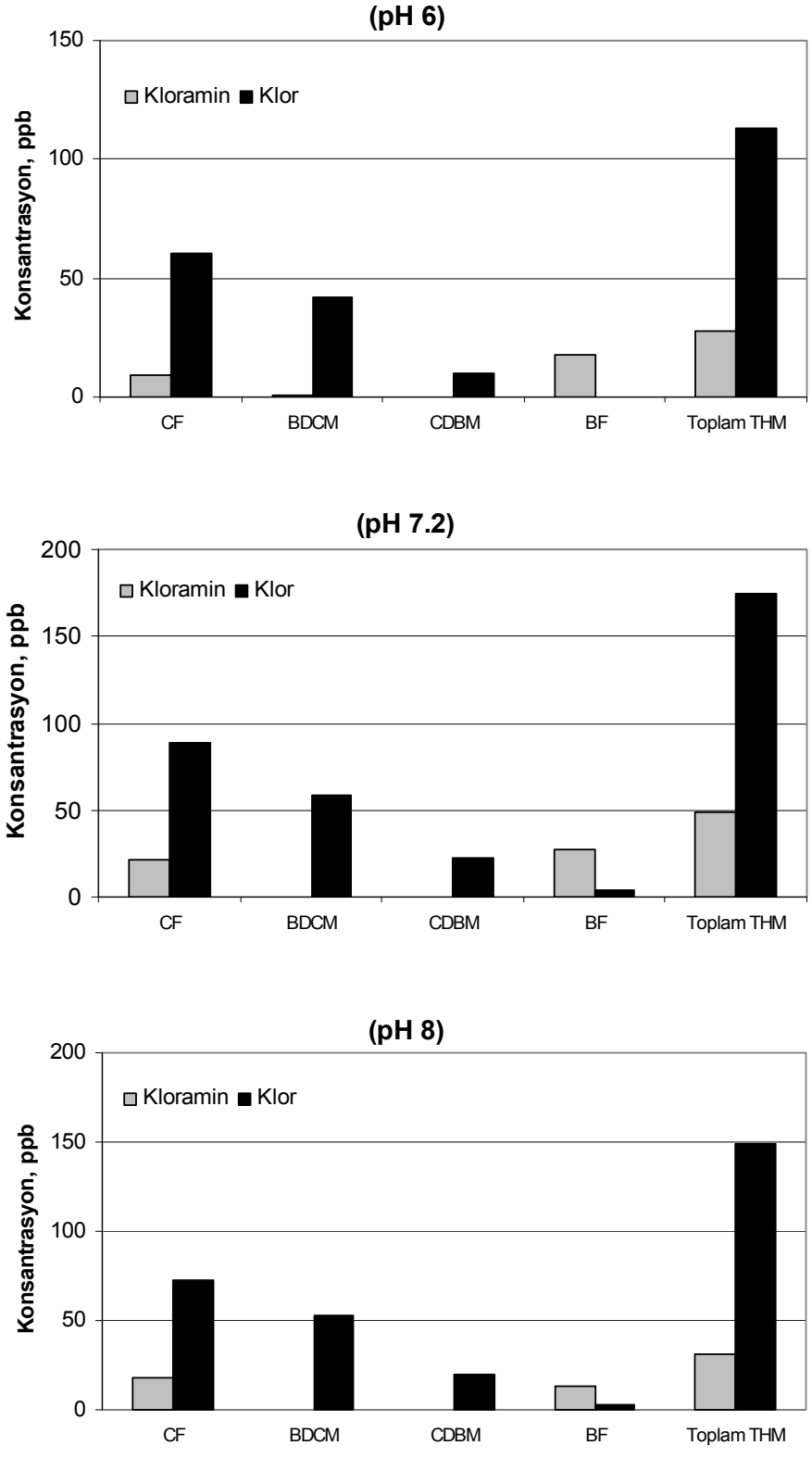
Kloramin Kullanımının HAA Oluşumuna Etkisi

Altınapa Barajı izolatında 4 mg/L TOK konsantrasyonunda yapılan klor ve kloramin deneylerinde 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonlarının pH değerlerine göre değişimi Şekil 5.40'da görülmektedir. HAA bileşiklerinin oluşumu en yüksek pH 7.2 değerinde gözlenmekte, pH 8 ve 6 değerlerinde 25-30 µg/L kadar düşmektedir.

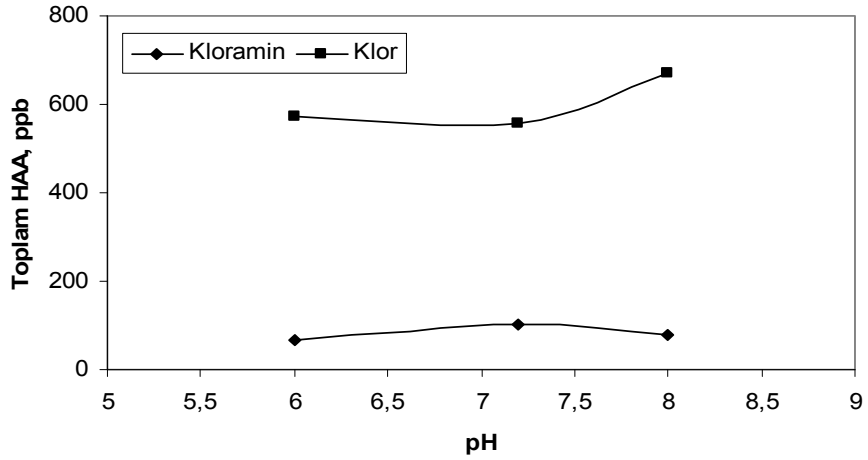
Ömerli Barajı izolatında klor ve kloramin kullanılması halinde pH 6 ve 7.2 değerleri için birbirine yakın HAA konsantrasyonları elde edilirken, pH değerinin 8'e yükseltilmesi bu konsantrasyonların bir miktar düşmesine neden olmuştur (Şekil 5.41).

Her iki izolat için de farklı pH değerlerinde kloramin kullanılması halinde kendi içerisinde birbirine oldukça yakın değerler elde edilmiştir. Ömerli Barajı izolatında farklı pH değerlerinde klor kullanımı ile oluşan HAA konsantrasyonları kloramin kullanılması halinde oluşan konsantrasyonların 4.8-5.1 katı kadarken, Altınapa Barajı izolatında bu değer 5.5-8.7 aralığına çıkmaktadır.

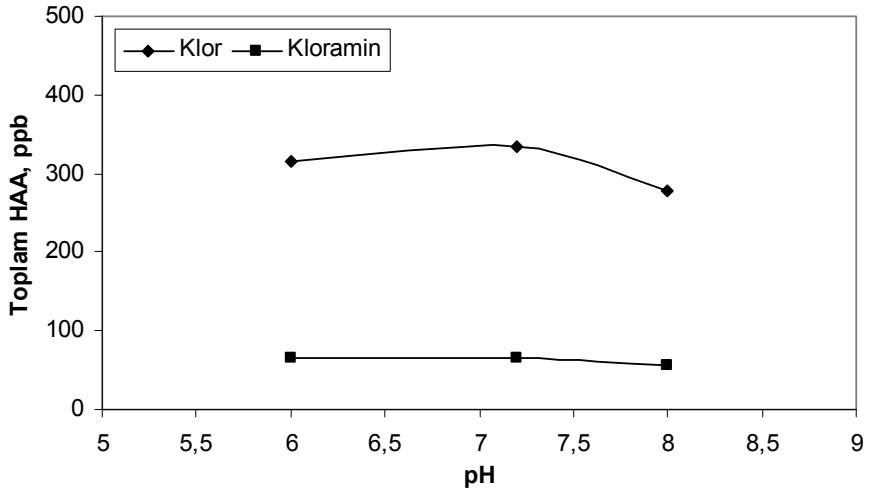
Altınapa Barajı izolatında 4 mg/L TOK konsantrasyonuna sahip numunelere klor ve kloramin dozlanması halinde oluşan HAA bileşikleri kıyaslamalı olarak farklı pH değerleri için Şekil 5.42'de sunulmuştur. Kloramin çalışmalarında klor çalışmalarında uygulanan en yüksek TOK konsantrasyonu kullanılmış olup, 24 saat sonrasında tüm pH değerlerinde 100 µg/L'den daha düşük miktarlarda toplam HAA bileşiği oluşmuştur. pH değerinin düşürülmesi çok düşük miktarlarda dalapon oluşumuna neden olmuştur. Kloramin uygulamasında BDCAA bileşiğine hiçbir pH değerinde rastlanmamıştır.



Şekil 5.39 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde klor ve kloramin uygulanması halinde oluşan THM bileşiklerinin dağılımı.



Şekil 5.40 Altınapa Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonunun pH değerine bağlı değişimi.

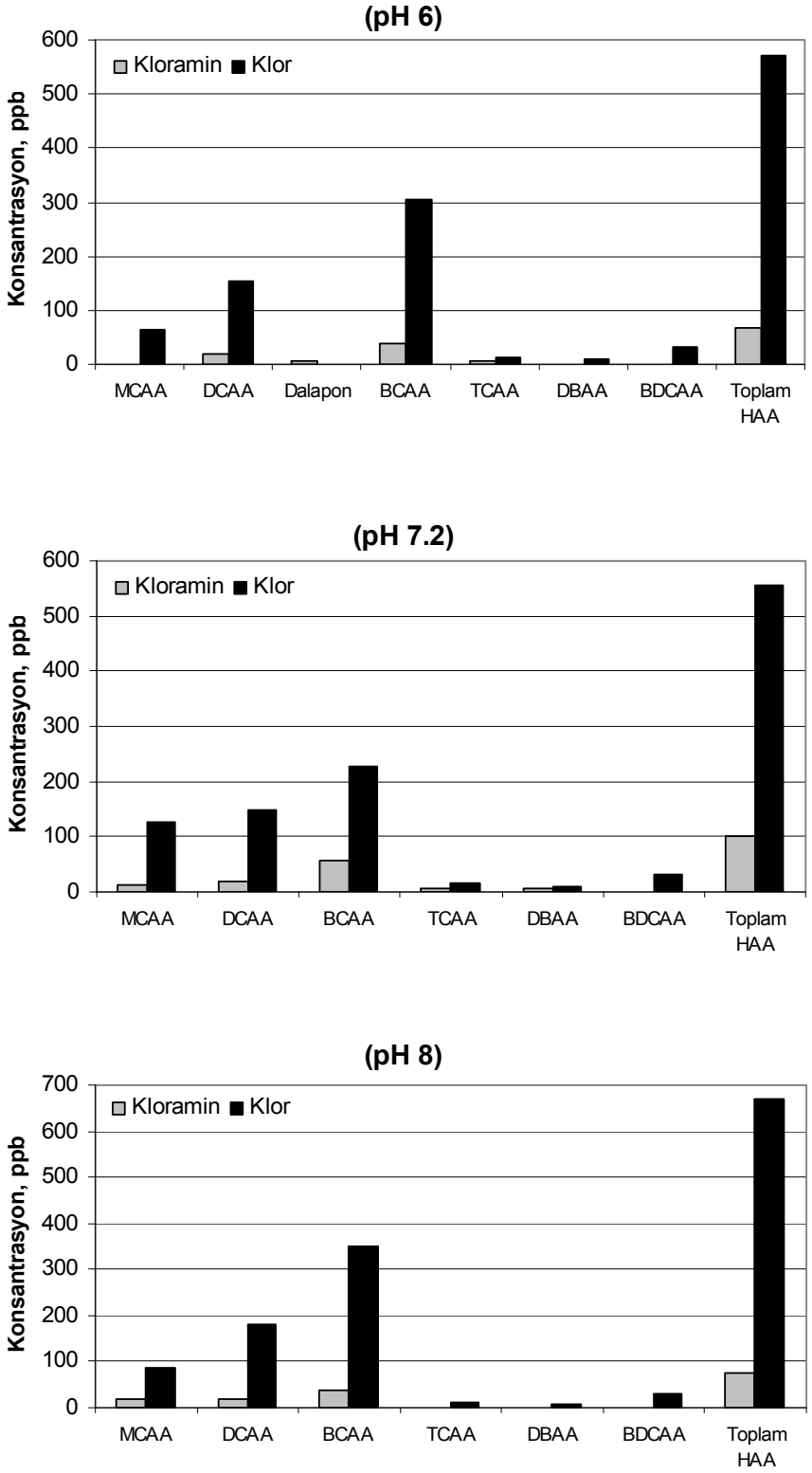


Şekil 5.41 Ömerli Barajı izolatı için 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonunun pH değerine bağlı değişimi.

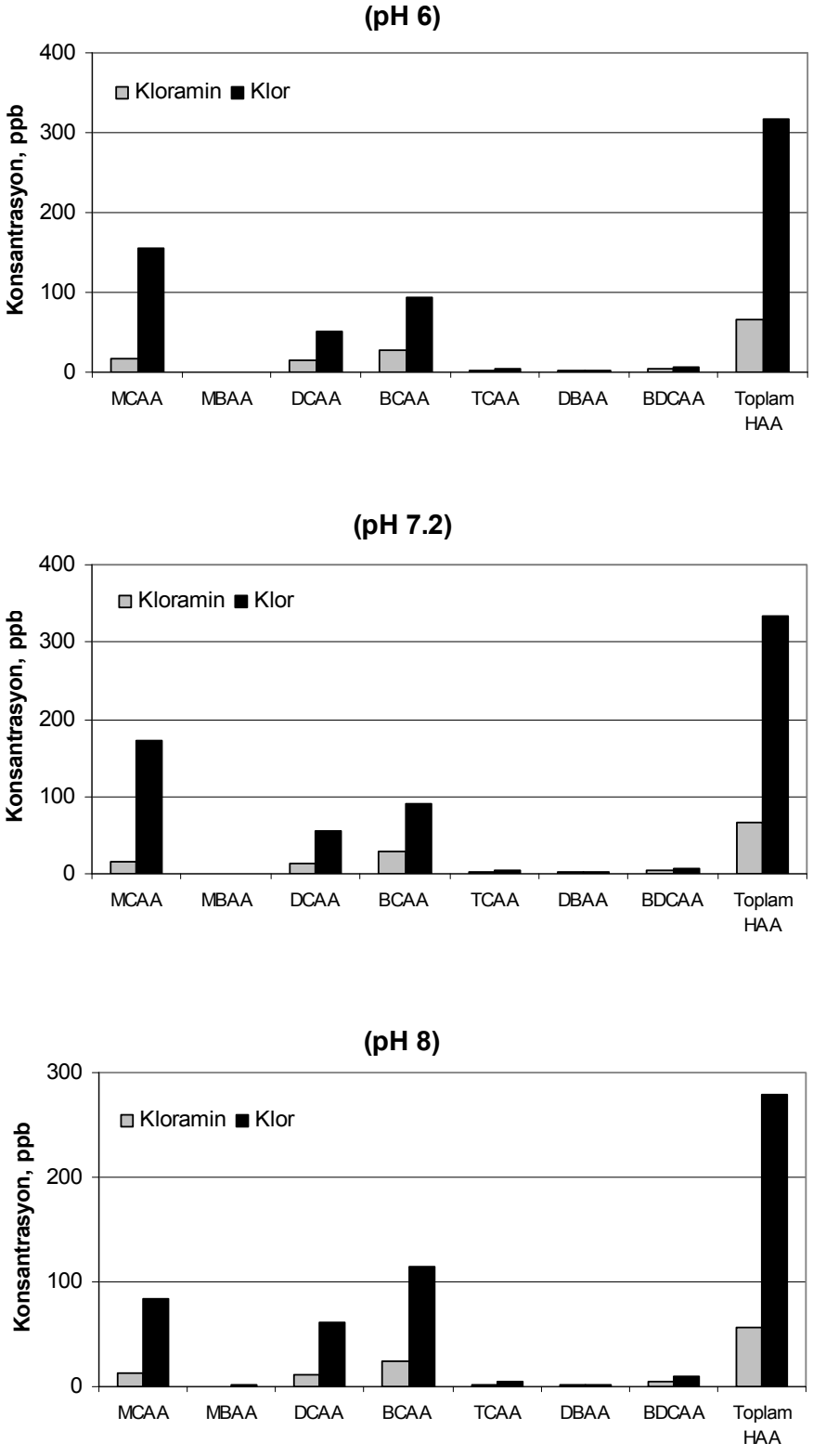
Ömerli Barajı izolatında 4 mg/L TOK içeren numune için dezenfektan olarak klor ve kloramin kullanılması halinde 24 saat inkübasyon süresi sonrasında farklı pH değerlerinde oluşan HAA bileşikleri Şekil 5.43'de verilmiştir. Kloramin kullanımında 24 saat sonrasında oluşan toplam HAA konsantrasyonu tüm pH değerlerinde, klor kullanımı sonucu elde edilen değerlerin % 20-21'i düzeyindedir. Her iki izolatta da kloramin kullanılması halinde oluşan HAA bileşiklerinin büyük bir kısmını MCAA, DCAA ve BCAA oluşturmaktadır. Bu izolatlarda dezenfektan

olarak klor kullanılması halinde de baskın olan aynı HAA türleridir. Literatürde klor kullanımı halinde di- ve trihalojenli HAA türlerinin oluşan toplam HAA içerisinde yaklaşık % 95'lik bir kısmı oluşturduğu; kloramin kullanımında ise dihalojenli türlerin baskın türler olduğu ve trihalojenli türlerin de oldukça düşük miktarlarda oluştuğu belirtilmiştir (Cowman ve Singer, 1996). Altınapa ve Ömerli Barajları izolatlarında hem klor hem de kloramin kullanımında ağırlıklı olarak dihalojenli HAA türleri oluşmuştur.

Alternatif dezenfektan olarak kloramin kullanılması halinde klora oranla çok daha düşük miktarlarda THM ve HAA bileşikleri oluşmaktadır (Norman ve ark., 1980; Krasner ve ark., 1989; Hwank ve ark., 2000; Zhang ve ark., 2000). Ancak klor ve kloramin kullanımında oluşan türler birbirine benzerlik göstermektedir (Richardson ve ark., 1999). Kloramin kullanımının en büyük dezavantajı siyanojen klorit oluşumudur (Krasner ve ark., 1989).



Şekil 5.42 Altınapa Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde klor ve kloramin uygulanması halinde oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı.



Şekil 5.43 Ömerli Barajı izolatı için farklı pH değerlerinde klor ve kloramin uygulanması halinde oluşan HAA bileşiklerinin dağılımı.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada su numunesi alınan üç baraj (Altınapa, Ömerli ve Çamlıdere Barajları) gerek konumları gerekse bölgesel koşulları sebebiyle farklı su yapılarına sahiptir. Bu sebeple literatürle de uyumlu olarak her suyun DBP oluşturma düzeyleri değişmektedir. Buna rağmen çalışılan sularda önemli farklılıkların yanı sıra DBP oluşumunda bazı ortak yönlerin de mevcut olduğu ortaya konmuştur.

Çalışmada sudaki organik madde, uygulanan klor ve oluşan DBP (THM ve HAA) üçgeni esas alınmıştır. Sulardaki organik maddeler klor ile reaksiyona girerek DBP'leri oluşturmaktadır. Çalışılan baraj suyu izolatlarındaki organik maddenin miktarı arttıkça oluşan DBP konsantrasyonları da artmaktadır. Bunun temel nedeni organik madde miktarındaki artışın suların klor ihtiyacını artırması ve suya eklenen daha yüksek dozdaki klorun ise daha fazla miktarda DBP oluşturmasıdır. Ancak TOK artışı ile klor ihtiyacı arasında doğrusal bir ilişki mevcut değildir ve klor ihtiyacı TOK artış oranından daha az veya fazla oranda olabilmektedir. Bu durumun da klor ile reaksiyona giren maddelerin her su kaynağında değişiklik göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ortam koşulları organik madde-klor reaksiyonları ve oluşan ürünler (DBP) açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmada en önemli ortam şartı olarak 6-8 aralığında pH incelenmiştir. Literatürde genelde geniş pH aralığında çalışılıp bu pH değerlerinin DBP oluşumuna etkisi üzerinde çalışmalar yapılmışken, 6-8 aralığı nötr kabul edilerek detaylandırılmamıştır. Oysa bu çalışmada bu aralık dahilinde de farklılıklar olabileceği ortaya konmuştur. THM konsantrasyonları için pH 6'da en düşük değerler bulunmuş, ancak pH'daki artışa paralel bir eğilim gözlenmemiştir. HAA oluşumuna ise pH değerinin 6-8 aralığında değiştirilmesi düzenli bir etkiye neden olmamış, bazı durumlarda pH 7.2'de diğerlerinden daha yüksek HAA oluşmuştur.

Oluşan DBP'lerin konsantrasyonları ve türlerinin dağılımında sulardaki organik maddelerin konsantrasyonu ve yapısı önemli olmaktadır. Altınapa Barajı izolatında 2 mg/L TOK konsantrasyonunda pH 6, 7.2 ve 8 değerlerinde 62-93 µg/L aralığında THM oluşumu bulunmuş, Ömerli Barajı izolatında bu değer 75-114 µg/L tespit edilmiştir. Aynı TOK değerlerinde Çamlıdere Barajı'nda bileşikler tespit limitlerinin

altında kalmıştır. TOK konsantrasyonun pH 6-8 aralığında 3 ve 4 mg/L'ye yükseltilmesi Altınapa Barajı için TTHM değerinin sırasıyla 90-123 µg/L ve 134-161 µg/L değerlerine yükselmesine neden olmuştur. Ömerli Barajı izolatı için ise aynı koşullarda bu aralık değerler sırasıyla 84-152 µg/L ve 113-175 µg/L aralığında bulunmuştur. Altınapa Barajı izolatı için pH 6-8 aralığında, 2, 3 ve 4 mg/L TOK konsantrasyonu içeren numunelerde oluşan toplam HAA bileşikleri sırasıyla 324-360 µg/L, 456-558 µg/L ve 556-670 µg/L aralıklarında tespit edilmiştir. Ömerli Barajı izolatı için ise aynı koşullarda elde edilen HAA konsantrasyonları sırasıyla 127-162 µg/L, 196-262 µg/L ve 279-334 µg/L aralıklarında bulunmuştur. Çamlıdere Barajı için aynı koşullarda tespit edilen değerler 36-41 µg/L, 40-41 µg/L ve 45-48 µg/L aralığındadır. Altınapa ve Ömerli Barajı izolatlarında artan TOK konsantrasyonu ile birlikte THM ve HAA bileşiklerinin konsantrasyonlarının arttığı belirlenmiştir. Çamlıdere Barajı izolatında ise oluşan HAA miktarı oldukça düşüktür, ancak TOK konsantrasyonunun artması çok düşük düzeylerde olsa bile bir artışa neden olmuştur. Altınapa ve Ömerli Barajı izolatlarında baskın olarak oluşan THM türü tüm koşullarda CF'dur. Bunu BDCM ve DBCM takip etmiştir. BCAA ve TCAA türleri ise tüm izolatlarda ortak olarak oluşan HAA türleridir. Ancak diğer ikisinden farklı olarak Ömerli Barajı'nda en baskın tür MCAA bileşiğidir.

Ortamda bromun varlığı, bromlu DBP türlerinin oluşumunu artırmaktadır. Ömerli Barajı'nda çalışılan diğer iki barajdan çok daha yüksek brom bulunması, bromlu türlerin konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur.

Tüm izolatlarda aynı TOK konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmış, organik maddelerin fraksiyonlanması bulgularının DBP oluşumunun irdelenmesinde yardımcı olabileceği öngörülmüş ve reçine adsorpsiyon kromatografi yöntemi ile fraksiyonlama çalışmaları yapılmıştır. Hümik ve fülvik asitlerin DBP oluşumu üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Bu açıdan bakıldığında Altınapa ve Ömerli Barajı izolatlarında hidrofobik fraksiyonların THM oluşumuna çok etkili olduğu, ancak HAA oluşumunda hidrofilik fraksiyonların etkili olduğu tespit edilmiştir. Ama bunun yanında Çamlıdere Barajı izolatında hümik ve fülvik asitleri de içeren hidrofobik asit fraksiyonuna ait oran diğer izolatlara göre daha yüksek bulunmuş olmasına karşın, klorlama çalışmaları sonucunda TTHM tespit limitlerinin altında bulunmuş, toplam HAA konsantrasyonu ise oldukça düşük düzeylerde kalmıştır. Bu

durumda yapılabilecek çıkarım hidrofobik asit fraksiyonunun yüksek oranda olması, suyun DBP oluşum potansiyelinin tek göstergesi değildir. Hidrofobik asit fraksiyonunda fonksiyonel grupların farklılaşmasının da DBP oluşumunu etkilemekte olduğu söylenebilir. Bu yaklaşım SUVA bulgularıyla da desteklenmiştir. Hidrofobik fraksiyonun oranının yüksek, ancak SUVA değerinin düşük olması, aromatik yapıdaki organik maddelerin daha düşük düzeylerde olduğunu, hümik ve fülvik asitler dışındaki maddelerin de ağırlıkta olduğunu göstermekte ve buna bağlı olarak da THM ve HAA oluşumu azalmaktadır.

Molekül ağırlık dağılımı suda moleküllerin davranışı üzerinde etkili olan bir parametredir. Çalışılan her üç izolatta da molekül ağırlıkları 5000 daltondan daha yüksek çıkmıştır. İzolat içerisinde bulunan toplam hidrofilik fraksiyonların ise hidrofobik fraksiyonlara göre daha düşük molekül ağırlıklarına sahip oldukları bulunmuştur.

Klorun yanı sıra alternatif dezenfektan olarak kloramin ile denemeler yapılmıştır. Aynı bakiye kloru sağlayan kloramin dozu klor dozunun 1/3-1/4'ü kadardır. Kloramin kullanımı halinde klor kullanımı sonucu oluşan DBP'lerin % 20-28'i oluşmaktadır. Bu durumda DBP oluşumu ve dezenfektan dozu açısından kloraminin kullanımı daha avantajlı gibi görünmekle birlikte stabil olmaması ve yeterince kuvvetli olmaması gibi sorunlar da göz önüne alınmalıdır.

Bu çalışmanın devamında yapılacak çalışmalarda sulardan organik madde giderim mekanizmaları ile ilgili çalışmalar yapılabilir. Fraksiyonların her biri üzerine çalışmalar detaylandırılabilir. Molekül ağırlık dağılımı daha geniş aralıkta çalışabilen reçineyle detaylandırılıp molekül ağırlık dağılımı-fraksiyon ilişkilendirilmesi giderim çalışmaları ile entegre edilebilir.

7. REFERANSLAR

Abbt-Braun, G., Frimmel, F.H., 1999, Basic Characterization of Norwegian NOM Samples – Similarities and Differences, Environ. Int., 25, 2/3, 161-180.

Abdullah, P., Yew, C.H., Ramli, M.S., 2003, Formation, Modeling and Validation of Trihalomethanes (THM) in Malaysian Drinking Water: A Case Study in the Districts of Tampin, Negeri Sembilan and Sabak Bernam, Selangor, Malaysia, Water Res., 37, 4637-4644.

Adin, A., Katzhendler, J., Alkaslassy,D., Acha, R.,1991, Trihalomethane Formation in Chlorinated Drinking Water: A Kinetic Model, Water.Res., 25, 7, 797-805.

Afcharian, A., Levi, Y., Kiene, L., Scribe, P., 1997, Fractionation of Dissolved Organic Matter From Surface Waters Using Macroporous Resins, Water Res., 31, 12, 2989-2996.

Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A., Thurman, E.M., 1992, Isolation of Hydrophilic Organic Acids From Water Using Non-Ionic Macroporous Resins, Org. Geochem., 18, 4, 567-573.

Amon, R.M.W., 2002, The Biogeochemistry of Dissolved Organic Matter in Aquatic Ecosystems-An Overview, The Vienna School of Marine Biology: A Tribute to Jörg Ott. Facultas Universitatsverlag, 1-18.

Amy, G.L., Chadik, P.A., Chowdhury, Z.K., 1987, Developing Models for Predicting Trihalomethane Formation Potential and Kinetics, J. Am. Water Work Ass., 79, 89-97.

Amy, G.L., Tan, L., Davis, M.K., 1991, The Effects of Ozonation and Activated Carbon Adsorption on Trihalomethane Speciation, Water Res., 25, 2, 191-202.

Andersen, D.O., Alberts, J.J., Takacs, M., 2000, Nature of Natural Organic Matter (NOM) in Acidified and Limed Surface Waters, Water Res., 34, 1: 266-278.

Assemi, S., Newcombe, G., Hepplewhite, C., Beckett, R., 2004, Characterization of Natural Organic Matter Fractions Seperated by Ultrafiltration Using Flow Field-Flow Fractionation, Water Res., 38: 1467-1476.

Ates, N., Kaplan, S.S., Sahinkaya, E., Kitis, M., Dilek, F.B., Yetis, U., 2007, Occurence of Disinfection By-Products in Low DOC Surface Waters in Turkey, Journal of Hazardous Materials, 142, 526-534.

Ates, N., Kitis,M., Yetis, U., 2007, Formation of Chlorination By-Products in Waters With Low SUVA-Correlations With SUVA and Differential UV Spectroscopy, Water Res., 41, 4139-4148.

Barber, L.B., Leenheer, J.A., Noyes, T.I., Stiles, E.A., 2001, Nature and Transformation of Dissolved Organic Matter in Treatment Wetlands, Environ Sci Technol, 35, 4805-4816.

Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., 1974, Determining Volatile Organics at Microgram-per-liter Levels by Gas Chromatography, J. Am. Water Work Ass., 66, 739-744.

Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Aiken, G.R., Kendall, C., Silva, R., 2000, Trihalomethanes Formed from Natural rganic Matter Isolates: Using Isotopic and Compositional Data to Help Understand Sources, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, 206-222, American Chemical Society, Washington, DC.

Bezbarua, B. K., 1997, Modeling Reactions of Ozone with Natural Organic Matter, (Ph.D.), University of Massachussets Amherst.

Cabaniss, S.E., Zhou, Q., Maurice, P.A., Chin, Y.-P., Aiken, G.R., 2000, A Log-Normal Distribution Model for the Molecular Weight of Aquatic Fulvic Acids, Environ. Sci. Technol., 34: 1103-1109.

Chang, E.E., Chiang, P.C., Chao, S.H., Lin, Y.L., 2006, Relationship Between Chlorine Consumption and Chlorination By-Products Formation for Model Compounds, Chemosphere, 64, 119-1203.

Chang, E.E., Chiang, P.-C., Ko, Y.-W., Lan, W.-H., 2001a, Characteristics of Organic Precursors and Their Relationship With Disinfection By-Products, Chemosphere, 44: 1231-1236.

Chang, E.E., Lin, Y.P., Chiang, P.C., 2001b, Effects of Bromide on the Formation of THMs and HAAs, Chemosphere, 43, 1029-1034.

Chen, K.-C., 2003, Ozonation, Ultrafiltration and Biofiltration for the Control of NOM and DBP in Drinking Water, (Ph.D.), Michigan State University.

Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J., 2000, Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Factors and Mechanisms Affecting Rejection and Flux Decline With Charged Ultrafiltration (UF) Membrane, Membrane Sci., 164: 89-110.

Chowdhury, S., Champagne, P., McLellan, P.J., 2009, Models for Prediction Disinfection Byproduct (DBP) Formation in Drinking Waters: A Chronological Review, Science of The Total Environment, 407, 4189-4206.

Cowman, G.A., Singer, P.C., 1996, Effect of Bromide Ion on Haloacetic Acid Speciation Resulting from Chlorination and Chloramination of Aquatic Humic Substances, Environ. Sci. Technol., 30, 1, 16-24.

Croue, J.-P., Violleau, D., Labouyrie, L., 2000, Disinfection By-Product Formation Potentials of Hydrophobic and Hydrophilic Natural Organic Matter Fractions: A Comparison Between A Low- and High-Humic Water, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, 139-153, American Chemical Society, Washington, DC.

Crum, R.H., Murphy, E.M., Keller, C.K., 1996, A Non-Adsorptive Method for the Isolation and Fractionation of Natural Dissolved Organic Carbon, Water Res., 30, 5: 1304-1311.

Diehl, A.C., Speitel, G.E., Symons, J.M., Krasner, S.W., Hwang, J.W., Barrett, S.E., 2000, DBP Formation During Chloramination, J. Am. Water Work Ass., 92, 6, 76-90.

Dojlido,J., Zbiec, E., Swietlik, R., 1999, Formation of the Haloacetic Acids During Ozonation and Chlorination of Water in Warsaw Waterworks (Poland), Water Res., 33, 14, 3111-3118.

DPT, 2005, Türkiye'de İçmesuyu Kaynaklarının Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ) Oluşturma Potansiyellerinin Belirlenmesi ve Oluşan DYÜ'lerin Kontrolü, DPT Üniversitelere Ait İleri Araştırma Projesi, ODTÜ Çevre Müh. - SDÜ Çevre Müh., Proje Yöneticisi: Prof.Dr. Ülkü Yetiş.

Duirk, S.E., Valentine, R.L., 2006, Modeling Dichloroacetic Acid Formation From the Reaction of Monochloramine with Natural Organic Matter, Water Res., 40, 2667-2674.

Edzwald, J.K., Tobiason, J.E., 1999, Enhanced Coagulation: US Requirements and A Broader View, Water Sci. Technol., 40, 9: 63-70.

El-Shafy, M.A., Grünwald, A., 2000, THM Formation in Water Supply in South Bohemia, Czech Republic, Water Res., 34, 13, 3453-3459.

EPA, 1990, Technologies for Upgrading Existing or Designing New Drinking Water Treatment Facilities, Office of Drinking Water, Cincinnati.

EPA, 1995, Method 551.1, Determination of Chlorination Disinfection By-Products, Chlorinated Solvents and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron-Capture Detection, Office of Research and Development, Ohio.

EPA, 1999, Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual, Office of Water.

EPA, 2001, Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water, Office of Research and Development, Washington DC.

EPA, 2003, Method 552.3, Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Microextraction, Derivatization and Gas Chromatography with Electron Capture Detection, Office of Ground Water and Drinking Water, Ohio.

Exall, K. N., 2001, Examination of the Behaviour of Aluminum-Based Coagulants During Organic Matter Removal in Drinking Water Treatment, (Ph.D.), Queen's University.

Fawell, J., 2000, Risk Assessment Case Study-Chloroform and Related Substances, Food and Chemical Toxicology, 38, 91-95.

Fawell, J.K., 1999, The Risks of DBPs in Perspective, Fielding, M, Farrimond, M. (ed.), Disinfection By-Products in Drinking Water, Current Issues, 157-164, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Forss, K.G., Steunlund, B.G., Sagfors, P.-E., 1976, Determination of the Molecular-Weight Distribution of Lignosulfonates and Kraft Lignin, Applied Polymer Symposium No: 28, 1185-1194.

Frimmel, F.H., Hesse,S., Kleiser,G., 2000, Technology-Related Characterization of Hydrophilic Disinfection By-Products in Aqueous Samples, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, 85-95, American Chemical Society, Washington, DC.

Gallard, H., Gunten, U., 2002, Chlorination of Natural Organic Matter: Kinetics of Chlorination and of THM Formation, Water Res., 36: 65-74.

Gang, D., Clevenger, T.E., Banerji, S.K., 2003a, Relationship of Chlorine Decay and THMs Formation to NOM Size, Hazard. Materi. A, 96: 1-12.

Gang, D.D., Segar, R.L., Clevenger, T.E., Banerji, S.K., 2002, Using Chlorine Demand To Predict TTHM and HAA9 Formation, J. Am. Water Work Ass., 94, 10, 76-86.

Gang, D.D., Segar, R.L., Clevenger, T.E., Banerji, S.K., 2003b, Using Chlorine Demand to Predict TTHM and HAA9 Formation, J. Am. Water Work Ass., 94, 10, 76-86.

Gjessing, E., Lee, G.F., 1967, Fractionation of Organic Matter in Natural Waters on Sephadex Columns, Environmental Science and Technology, 1, 8, 631-638.

Golfinopoulos, S.K., Nikolaou, A.D., 2005, Survey of Disinfection By-Products in Drinking Water in Athens, Greece, Desalination, 176, 13-24.

Haley, J.A., 1999, Chloramination: The Background to its Introduction and The Management of Nitrite Formation in a Water Distribution System, Fielding, M, Farrimond, M. (ed.),Disinfection By-Products in Drinking Water, Current Issues, 78-87, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Harrington, G.W., 1997, Characteristics of Natural Organic Matter and Their Influence on Alum Coagulation, (Ph.D.), University of North Carolina.

Harrington, G.W., Bruchet, A., Rybacki, D., Singer, P.C., 1996, Characterization of Natural Organic Matter and Its Reactivity with Chlorine, Minear, R.A., Amy, G.L. (ed.)., Water Disinfection and Natural Organic Matter Characterization and Control, 138-158, American Chemical Society, Washington, DC.

Heller-Grossman, L., Manka, J., Limoni-Relis, B., Rebhun, M., 1993, Formation and Distribution of Haloacetic Acids, THM and TOX in Chlorination of Bromide-Rich Lake Water, Water Res., 27, 8, 1323-1331.

Hu, J.Y., Ong, S.L., Shan, J.H., Kang, J.B., Ng, W.J., 2003, Treatability of Organic Fractions Derived From Secondary Effluent by Reverse Osmosis Membrane, Water Res., 37: 4801-4809.

Hu, J.Y., Wang, Z.S., Ng, W.J., Ong, S.L., 1999, Disinfection By-Products in Water Produced by Ozonation and Chlorination, Environmental Monitoring and Assessment, 59, 81-93.

Huang, W.-J., Yeh, H.-H., 1997, The Effect of Organic Characteristics and Bromide on Disinfection By-Products Formation By Chlorination, J. Environ. Sci. Heal. A, 32, 8: 2311-2336.

Hwang, C.J., Sclimenti, M.J., Krasner, S.W., 2000, Disinfection By-Product Formation Reactivities of Natural Organic Matter Fractions of a Low-Humic Water, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, 173-187, American Chemical Society, Washington, DC.

Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.H., 2001, Fractionation and Characterization of Dissolved Organic Matter in A Shallow Eutrophic Lake, Its Inflowing Rivers and Other Organic Matter Sources, Water Res., 35, 17: 4019-4028.

Karanfil, T., Kitis, M., Kilduff, J.E., Wigton, A., 2000, The Use of Granular Activated Carbon Adsorption for Natural Organic Matter Control and Its Reactivity to Disinfection By-Product Formation, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, 190-205, American Chemical Society, Washington, DC.

Karanfil,T., Schlautman, M.A., Erdogan, I., 2002, Survey of DOC and UV Measurement Practices with Implications for SUVA Determinations, J. Am. Water Work Ass., 94, 12, 68-80.

Kilduff, J.E., Mattaraj, S., Wigton, A., Kitis, M., Karanfil, T., 2004, Effects of Reverse Osmosis Isolation on Reactivity of Naturally Occuring Dissolved Organic Matter in Physicochemical Processes, Water Res., 38, 1026-1036.

Kim, H.-C., Yu, M.J., Han, I., 2006, Multi-Method Study of Characteristic Chemical Nature of Aquatic Humic Substances Isoalted From the Han River, Korea, Applied Geochemistry, 21, 1226-1239.

Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., Lee, D., 2002, Chlorination By-Products in Surface Water Treatment Process, Desalination, 151, 1-9.

Kitiş, M., 2001, Probing Chlorine Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product (DBP) Formation: Relations with Specific Ultraviolet Absorbance (SUVA) and Development of the DBP Reactivity Profile, (Ph.D.), Clemson University.

Kitiş, M., Karanfil, T., 2003, İçme Suyu Arıtımında Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşumunun Suyun Spesifik Ultraviole Absorbansı İle Tesbiti, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu IV, 9-10 Ekim 2003, Gebze-Kocaeli, 323-328.

Kitiş, M., Karanfil, T., Wigton, A., Kilduff, J.E., 2002, Probing Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-product Formation Using XAD-8 Resin Adsorption and Ultrafiltration Fractionation, Water Res., 36: 3834-3848.

Kitiş, M., Kilduff, J.E. , Karanfil, T., 2001, 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 Res., 35, 9: 2225-2234.

Korshin, G.V., Li, C.-W., Benjamin, M.M., 1997a, Monitoring the Properties of Natural Organic Matter Through UV Spectroscopy: A Consistent Theory, Water Res., 31, 7: 1787-1795.

Korshin, G.V., Li, C.-W., Benjamin, M.M., 1997b, The Decrease of UV Absorbance as an Indicator of TOX Formation, Water Res., 31, 4: 946-949.

Korshin, G.V., Li, C-W., Benjamin, M.M., 1996, Use of UV Spectroscopy to Study Chlorination of Natural Organic Matter, Minear, R.A., Amy, G.L. (ed.)., Water Disinfection and Natural Organic Matter Characterization and Control, 182-195, American Chemical Society, Washington, DC.

Korshin, G.V., Wu, W.W., Benjamin, M.M., Hemiingway, O., 2002, Correlations Between Differential Absorbance and the Formation of Individual DBPs, Water Res., 36, 3273-3283.

Krasner, S.W., McGuire, M.J., Jacangelo, J.G., Patania, N.L., Reagen, K.M., Aieta, E.M., 1989, The Occurrence of Disinfection By-Products in US Drinking Water, J. Am. Water Work Ass., 41-53.

Krasner, S.W., Owen, D.M., Cromwell, J.E., 1996a, Regulatory Impact Analysis of the Disinfectants-Disinfection By-Products Rule, Minear, R.A., Amy, G.L. (ed.)., Water Disinfection and Natural Organic Matter Characterization and Control, 10-23, American Chemical Society, Washington, DC.

Krasner, S.W., Sclimenti, M.J., Chinn, R., Chowdhury, Z.K., Owen, D.M., 1996b, The Impact of TOC and Bromide on Chlorination By-Products Formation, Minear, R.A. and Amy, G.L. (ed.), Disinfection By-Products in Water Treatment-The Chemistry of Their Formation and Control, 59-90, Lewis Publishers, Florida.

Lee, S., Kwon, B., Sun, M., Cho, J., 2005, Characterization of NOM Included in NF and UF Membrane Permeates, Desalination, 173, 131-142.

Lee, S.C., Guo, H., Lam, S.M.J., Lau, S.L.A., 2004, Multipathway Risk Assessment on Disinfection By-Products of Drinking Water in Hong Kong, Environmental Research, 94, 47-56.

Leenheer, J.A., 1981, Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters, Environmental Science & Technology, 15, 5, 578-587.

Leenheer, J.A., 2004, Comprehensive Assessment of Procursors, Diagenesis and Reactivity to Water Treatment of Dissolved and Colloidal Organic Matter, Water Science and Technology: Water Supply, 4, 9, 1-9.

Leenheer, J.A., Croue, J.-P., Benjamin, M., Korshin, G.V., Hwang, C.J., Bruchet, A., Aiken, G.R., 2000, Compherensive Isolation of Natural Organic Matter from Water for Spectral Characterization and Reactivity Testing, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, 68-83, American Chemical Society, Washington, DC.

Leenheer, J.A., Huffmann, E.W.D., 1976, Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins, Journal of Research of the US Geological Survey 4, 6, 737-751.

Leenheer, J.A., Huffmann, E.W.D., 1979, Analytical method for dissolved organic carbon fractionation. US Geol. Survey Water Resour. Invest., 79, 4, 1–16.

Lekkas, T.D., Nikolaou, A.D., 2004, Degradation of Disinfection By-Products in Drinking Water, Environmental Engineering Science, 21, 4, 493-506.

Li, C., Benjamin, M.M., Korshin, G.V., 2000, Use of UV Spectroscopy to Characterize the Reaction Between NOM and Free Chlorine, Environ. Sci. Technol., 34: 2570-2575.

Li, C., Benjamin, M.M., Korshin, G.V., 2002, The Relationship Between TOX Formation and Spectral Changes Accompanying Chlorination of Pre-concentrated or Fractionated NOM, Water Res., 36: 3265-3272.

Li, C.-W., 1998, Characterizing the Properties and Reactions of Natural Organic Matter by UV Spectroscopy: Adsorption of NOM and Formation of Disinfection By-Products, (Ph.D.), University of Washington.

Li, C.-W., Korshin, G.V., Benjamin, M.M., 1998, Monitoring DBP Formation With Differential UV Spectroscopy, J. Am. Water Work Ass., 90, 8, 88-100.

Liang, L., Singer, P.C., 2001, Factors Influencing The Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethane Under Controlled Chlorination Conditions, Proceedings of the American Water Works Association and Water Quality Technology Conference, Tennessee.

Lifongo, L.L., Bowden, D.J., Brimblecombe, P., 2004, Photodegradation of Haloacetic Acids in Water, Chemosphere, 55, 467-476.

Lin, C.-F., Huang, Y.-J., Hao, O.J., 1999, Ultrafiltration Processes for Removing Humic Substances: Effect of Molecular Weight Fractions and PAC Treatment, Water Res., 33, 5: 1252-1264.

Liu, W., Cheung, L-M., Yang, X., Shang, C., 2006, THM, HAA and CNCl Formation from UV Irradiaiton and Chlor(am)ination of Selected Waters, Water Res., 40, 2033-3043.

Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y., 2001, Characterization of Isolated Fractions of Dissolved Organic Matter From Natural Waters and a Wastewater Effluent, Water Res., 35, 4: 985-996.

Malliarou, E., Collins, C., Graham, N., Nieuwenhuijsen, M.J., 2005, Haloacetic Acids in Drinking Water in the United Kingdom, Water Res., 39, 2722-2730.

Marhaba, T.F., 2000, A New Look Disinfection By-Products in Drinking Water, Water Engineering & Management, 30-34.

Marhaba, T.F., Pu, Y., Bengraine, K., 2003, Modified Dissolved Organic Matter Fractionation Technique for Natural Water, Journal of Hazard. Mater., B101: 43-53.

Marhaba, T.F., Van, D., 2000a, The Variation of Mass and Disinfection By-Product Formation Potential of Dissolved Organic Matter Fractions Along A Conventional Surface Water Treatment Plant, J. Hazard. Mater., A74: 133-147.

Marhaba, T.F., Van, D., Lippincott, R.L., 2000b, Changes in NOM Fractions Through Treatment: A Comparison of Ozonation and Chlorination, Ozone Sci Eng, 22, 249-266.

Maurice, P.A., Pullin, M.J., Cabaniss, S.E., Zhou, Q., Namjesnik-Dejanovic, K., Aiken, G.R., 2002, A Comparison of Surface Water Natural Organic Matter in Raw Filtered Water Samples, XAD and Reverse Osmosis Isolates, Water Res., 36: 2357-2371.

McClellan, J.N., Reckhow, D.A., Tobiason, J.E., Edzwald, J.K.,Hess, A.F., 1996, Empirical Models for Chlorination By-Products: Four Years of Pilot Experience in Southern Connecticut, Minear, R.A., Amy, G.L. (ed.)., Water Disinfection and Natural Organic Matter Characterization and Control, 26-47, American Chemical Society, Washington, DC.

Minear, R.A., Amy, G.L., 1996, Water Disinfection and Natural Organic Matter: History and Overview, ACS Symposium Series 649, American Chemical Society, Washington DC.

Nikolaou, A.D., Golfinopoulos, S.K., Arhonditsis, G.B., Kolovoyiannis, V., Lekkas, T.D., 2004a, Modeling the Formation of Chlorination By-Products in River Waters with Different Quality, Chemosphere, 55: 409-420.

Nikolaou, A.D., Golfinopoulos, S.K., Lekkas, T.D., Kostopoulou, M.N., 2004b, DBP Levels in Chlorinated Drinking Water: Effect of Humic Substances, Enviromental Monitoring and Assessment, 93, 301-319.

Nissinen, T.K., Miettinen, I.T., Martikainen, P.J., Vartiainen, T., 2002, Chem., 48, 9-20.

Nokes, C.J., Fenton, E., Randall, C.J., 1999, Modelling the Formation of Brominated Trihalomethanes in Chlorinated Drinking Waters, Water Res., 33, 17, 3557-3568.

Norman, T.S., Harms, L.L., Looyenga, R.W., 1980, The Use of Chloramines to Prevent Trihalomethanes Formation, J. Am. Water Work Ass., 82, 176-180.

Odegaard, H., Eikebrokk, B., Storhaug, R., 1999, Processes for the Removal of Humic Substances from Water – An Overview Based on Norwegian Experiences, Water Sci. Technol., 40, 9: 37-46.

Oliver, B.G., Thurman, E.M., 1983, Influence of Aquatic Humic Substance Properties on Trihalomethane Potential, Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effecets, vol.4, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich.

Oliver, B.G., Visser, S.A., 1980, Chloroform Production from the Chlorination of Aquatic Humic Material: The Effect of Molecular Weight, Environment and Season, Water Res., 14, 1137-1141.

Otto, W., 1996, Investigation of the Metal Complexation and Intermolecular Interactions of Humic Substances by NMR Spectroscopy, (Ph.D.), University of Kansas.

Oxenford, J.L., 1996, Disinfection By-Products: Current Practices and Future Directions, Minear, R.A. and Amy, G.L. (ed.), Disinfection By-Products in Water Treatment-The Chemistry of Their Formation and Control, 3-16, Lewis Publishers, Florida.

Özdemir, K., Uyak, V. ve Toröz, İ.,2008, İçme Suyu Kaynaklarında Klorlama Yan Ürünlerinin Diferansiyel UV Spektroskopu Yöntemi ile İzlenmesi, Kent Yönetimi, İnsan ve Çevre Sorunları'08 Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 629-638, İstanbul.

Page, D.W., Leeuwen, J.A., Spark, K.M., Drikas, M., Withers, N., Mulcahy, D.E., 2002, Effect of Alum Treatment on the Trihalomethane Formation and Bacterial Regrowth Potential of Natural and Synthetic Waters, Water Res., 36: 4884-4892.

Peuravuori, J., Pihlaja, K.,1997, Isolation and Characterization of Natural Organic Matter From Lake Water: Comparison of Isolation With Solid Adsorption and Tangential Membrane Filtration, Environ. Int., 23, 4: 441-451.

Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1998, Multimethod Characterization of Lake Aquatic Humic Matter Isolated With Sorbing Solid and Tangential Membrane Filtration, Anal. Chim. Acta, 364: 203-221.

Peuravuori, J., Pihlaja, K., Valimaki, N., 1997, Isolation and Characterization of Natural Organic Matter From Lake Water: Two Different Adsorption Chromatographic Methods, Environ. Int., 23, 4: 453-464.

Pomes, M.L., Green, W.R., Thurman, E.M.,Orem, W.H., Lerch, H.E., 1999, DBP Formation Potential of Aquatic Humic Sustances, J. Am. Water Work Ass., 91, 3, 103-115.

Pomes, M.L., Larive, C.K., Thurman, E.M., Green, W.R., Orem, W.H., Rostad, C.E., Coplen, T.B., Cutak, B.J., Dixon, A.M., 2000, Sources and Haloacetic Acid/Trihalomethane Formation Potentials of Aquatic Humic Substances in the Wakarusa River and Clinton Lake near Lawrence, Kansas, Environ. Sci. Technol., 34, 4278-4286.

Qi, Y., Shang, C., Lo, I.M.C., 2004, Formation of Haloacetic Acids During Monochloramination, Water Res., 38, 2375-2383.

Reckhow, D.A., Singer, P.C., 1990, Chlorination By-Products in Drinking Waters: From Formation Potentials to Finished Water Concentrations, J. Am. Water Work Ass., 173-180.

Reckhow, D.A., Singer, P.C., Malcolm, R.L., 1990, Chlorination of Humic Materials: By-Product Formation and Chemical Interpretations, Environ.Sci.Technol., 24, 11, 1655-1664.

Regli, S., Cox, M., Grubbs, T., McLain, J., 1999, DBP Standards and Regulations: The North American Situation, Fielding, M, Farrimond, M. (ed.), Disinfection By-Products in Drinking Water, Current Issues, 121-130, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Richardson, S.D., Caughran, T.V., Thruston, A.D., Collette, T.W., 1999, Identification of Drinking Water Disinfection By-Products From Ozone, Chlorine Dioxide, Chloramine and Chlorine, Fielding, M, Farrimond, M. (ed.), Disinfection By-Products in Drinking Water, Current Issues, 46-53, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Rodriguez, M.J., Serodes, J.-B., Levallois, P., 2004, Behavior of Trihalomethanes and Haloacetic Acids in a Drinking Water Distribution System, Water Res., 38, 4367-4382.

Rook, J.,J., 1974, Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters, Water Treatment Examination, 23, 234-243.

Rossman, L.A., Brown, R.A., Singer, P.C., Nuckols, J.R., 2001, DBP Formation Kinetics in a Simulated Distribution System, Water Res., 35, 3483-3489.

Sadiq, R., Rodriguez, M.J., 2004, Disinfection By-Products (DBPs) in Drinking Water and Predictive Models for Their Occurence: A Review, Science of The Total Environment, 321, 21-46.

Samios, S., Kousouris, L., Tzoumerkas, P., Lekkas, T., Golfiopoulos, S., Nikolaou, A., 2007, A Kinetics Study of THMs Formation in Surface Waters Supplying Athens, Desalination, 213, 253-262.

Schafer, A.I., 2001, Natural Organics Removal Using Membranes, Principles, Performance and Cost, Technomic Publishing, Pp: 365.

Schmidt, W., Böhme, U., Sacher, F., Brauch, H.-J., 1999, The Impact of Natural Organic Matter (NOM) on the Formation of Inorganic Disinfection By-Products: Chlorite, Chlorate, Bromate and Iodate, Fielding, M, Farrimond, M. (ed.), Disinfection By-Products in Drinking Water, Current Issues, 32-45, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Serkiz, S.M., Perdue, E.M., 1990, Isolation of Dissolved Organic Matter from the Suwannee River Using Reverse Osmosis, Water Res., 24, 911-916.

Serodes, J.-B., Rodriguez, M.J., Li, H., Bouchard, C., 2003, Occurence of THMs and HAAs in Experimental Chlorinated Waters of the Quebedc City Area (Canada), Chemosphere, 523-263.

Shurrock, J., Bauer, M., Holmes, M., Rachwal, A., 1999, The Use of Advancec Water Treatment Processes For The Reduction of Background Organics and Disinfection By-Products, Fielding, M, Farrimond, M. (ed.), Disinfection By-Products in Drinking Water, Current Issues, 183-190, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Simpson, K.L., Hayes, K.P., 1998, Drinking Water Disinfection By-Products: An Australian Perspective, Water Res., 32, 5, 1522-1528.

Singer, P.C., 1999, Humic Substances as Precursors for Potentially Harmful Disinfection By-Products, Water Sci. Technol., 40, 9: 25-30.

Singer, P.C., Chang, S.D., 1989, Correlations Between Trihalomethanes and Total Organic Halides Formed During Water Treatment, J. Am. Water Work Ass, 81, 8: 61-65.

Singer, P.C., Obolensky, A., Greiner, A., 1995, DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters, J. Am. Water Work Ass., 87, 83-92.

Sirotkina, I.S., Varshall, G.M., Lure, Y.Y., Stepanova, N.P., 1974, Zh. Anal. Khim., 29, 1626-1632.

Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Lee, Y., Yoon, Y., 2004, Disinfectant Decay and Disinfection By-Products Formation Model Development: Chlorination and Ozonation By-Products, 38, 2461-2478.

Sohn, J., Gatel, D., Amy,G., 2001, Monitoring and Modeling of Disinfection By-Products (DBPs), Environmental Monitoring and Assessment, 70, 211-222.

Stevens, A.A., Moore, L.A., Miltner, R.J., 1989, Formation and Control of Non-Trihalomethane Disinfection By-Products, J. Am. Water Work Ass., 54-60.

Summers, R.S., Hooper S.M., Shukairy, H.M., Solarik, G., Owen, D., 1996, Assessing DBP Yield: Uniform Formation Conditions, J. Am. Water Work Ass., 88, 6, 80-93.

Sung, W., Matthews, R., P., O'Day, K., Horrigan, K., 2000, Modeling DBP Formation, J. Am. Water Work Ass., 92, 5, 53-63.

Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczyk-Stanislawiak, U., Nawrocki, J., 2004, Reactivity of Natural Organic Matter Fractions with Chlorine Dioxide and Ozone, Water Res., 38, 547-558.

Symons, J.M., Fu, P.L.K., Dressman, R.C., Stevens A.A., 1987, The Influence of Bromide Ion on Organic Chlorine and Organic Bromine Formation During Free Chloination, J. Am. Water Work Ass., 114-118.

Symons, J.M., Krasner, S.W., Sclimenti, M.J., Simms, L.A., Sorensen, H.W., Speitel, G.E., Diehl, A.C., 1996, Influence of Bromide Ion on Trihalomethane and Haloacetic Acid Formation, Minear, R.A. and Amy, G.L. (ed.), Disinfection By-Products in Water Treatment-The Chemistry of Their Formation and Control, 91-130, Lewis Publishers, Florida.

Teng, H., Veenstra, J.N., 1996, A Study of Disinfection By-Products Formed Using Four Alternative Disinfectants as a Function of Precursor Characteristics, Minear, R.A. and Amy, G.L. (ed.), Disinfection By-Products in Water Treatment-The Chemistry of Their Formation and Control, 371-392, Lewis Publishers, Florida.

Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981, Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances, Environmental Science & Technology, 15, 4, 463-466.

Upton, J.E., Drage, B.E., Purvis, M., 1999, On-Line Monitoring of the River Trent-To Reduce the Level of THM Formation, Fielding, M, Farrimond, M. (ed.), Disinfection By-Products in Drinking Water, Current Issues, 108-117, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Uyak, V., 2006, Multi-Pathway Risk Assessment of Trihalomethanes Exposure in Istanbul Drinking Water Supplies, Environment International, 32, 12-21.

Uyak, V., Toroz, İ., Meriç, S., 2005, Monitoring and Modeling of Trihalomethanes (THMs) for a Water Treatment Plant in Istanbul, Desalination, 176, 91-101.

Via, S.H., Dietrich, A.M., 1996, Impact of Bromide Ion Concentration and Molecular Weight Cutoff on Haloacetonitrile, Haloketone and Trihalomethane Formation Potentials, Minear, R.A., Amy, G.L. (ed.)., Water Disinfection and Natural Organic Matter Characterization and Control, 282-295, American Chemical Society, Washington, DC.

Vikesland, P.J., Özekin, K., Valentine, R.L., 2001, Monochloramine Decay in Model and Distribution System Waters, Water Res., 35, 7, 1766-1776.

Wallace, B., Purcell, M., Furlong, J., 2002, Total Organic Carbon Analysis As A Precursor to Disinfection By-Products in Potable Water: Oxidation Technique Considerations, J. Environ. Monitor., 4: 35-42.

Wang, W., Ye, B., Yang, L., Li, Y., Wang, Y., 2007, Risk Assessment on Disinfection By-Products of Drinking Water Sources and Disinfection Processes, Environment International, 33, 219-225.

Westerhoff, P., Chao, P., Mash, H., 2004, Reactivity of Natural Organic Matter With Aqueous Chlorine and Bromide, Water Res., 38: 1502-1513.

Westerhoff, P., Debroux, J., Amy, G.L., Gatel, D., Mary, V., Cavard, J., 2000, Applying DBP Models to Full-Scale Plants, J. Am. Water Work Ass., 92, 3, 89-102.

White, D.M., Garland,D.S., Narr, J., Woolard, C.R., 2003, Natural Organic Matter and DBP Formation Potenatial in Alaskan Water Supplies, Water Res., 37, 939-947.

Wu, W.W., Benjamin, M.M., Korshin, G.V., 2001, Effects of Thermal Treatment on Halogenated Disinfection By-Products in Drinking Water, Water Res., 35, 15, 3545-3550.

Wu, W.W., Chadik, P.A., Davis, W.M., Delfino, J.J., Powell, D.H., 2000, The Effect of Structural Characteristics of Humic Substances on Disinfection By-Product Formation in Chlorination, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, 109-121, American Chemical Society, Washington, DC.

Xie, Y.F., 2001, Analyzing Haloacetic Acids Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Water Res., 35, 1599-1602.

Xie, Y.F., 2004, Disinfection Byproducts in Drinking Water, Formation, Analysis and Control, Lewis Publishers, Pp: 154.

Yapsaklı, K., 2008, Application of Biological Activated Carbon (BAC) in Drinking Water Treatment, , (Ph.D.), Boğaziçi Üniversitesi.

Yapsaklı, K., Çeçen, F., Aktaş, Ö., Can, Z.S., 2009, Impact of Surface Properties of Granular Activated Carbon and Preozonation on Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter, Environmental Engineering Science, 26, 3, 489-500.

Yapsaklı, K., Çeçen, F., 2008, Optimization of Ozonation for the Production of Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) in Ömerli Reservoir Water, Proceedings of the IWA Conference: NOM: From Source to Tap, 331-337, England.

Yetiş, Ü., Ataberk, Ş., Gökçay, C.F., Şahin, Ş.M., 1997, Characterization of Effluents from Chlorine Dioxide Substitution Bleaching and Oxygen-Reinforced Extraction, Water Sci. Technol., 36, m2-3, 353-360.

Yoon, J., Choi, Y., Cho, S., Lee, D., 2003, Low Trihalomethane Formation in Korean Drinking Water, The Science of the Total Environment, 302, 157-166.

Yuan, W., 2001, Fouling by Humic Acids During Ultrafiltration and Microfiltration for Water Treatment, (Ph.D.), University of Delaware.

Zhang, X., Echigo, S., Minear, R.A., Plewa, M.J., 2000, Characterization and Comparison of Disinfection By-Products of Four Major Disinfectants, Barrett, S.E., Krasner, S.W., Amy, G.L. (ed.), Natural Organic Matter and Disinfection By-Products-Characterization and Control in Drinking Water, American Chemical Society, Washington, DC.

ÖZGEÇMİŞ

Sezen (SARI) KÜÇÜKÇONGAR 1979 yılında Konya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Konya'da tamamladı. Lisans öğrenimini 2000 yılında Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde tamamladı ve bu bölümde aynı yıl Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2003 yılında Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'ını tamamladı. Doktora öğrenimine 2003 yılında başladı.