



Review Paper / Derleme Makalesi

**REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATTER IN DRINKING WATERS
AND PREVENTION OF TRIHALOMETHANES FORMATION**

Dilek GÜMÜŞ^{*1}, Feryal AKBAL²

¹*Sinop Üniversitesi Rektörlüğü, Yapı İşleri ve Teknik Daire Başkanlığı, SINOP*

²*Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, SAMSUN*

Received/Geliş: 17.05.2013 Revised/Düzeltilme: 23.08.2013 Accepted/Kabul: 25.09.2013

ABSTRACT

Natural waters contain natural organic matter (NOM) ubiquitously as a result of the interactions between the hydrological cycle and the biosphere and geosphere. During the chlorination of raw water, chlorine reacts with natural organic matter to produce disinfection by-products (DBPs), such as trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs), which are believed to be harmful to human health. Among the most commonly formed DBPs are the THMs. Many countries have focused on DBPs and promulgated regulations and they have regulated THMs. Because of concerns over the health effects of these organic by-products, treatment of drinking waters contain NOM have become inevitable. Natural organic matter in drinking water treatment are removed by conventional coagulation/flocculation, activated carbon adsorption, ozonation, MIEX resin and membrane filtration.

Keywords: Natural organic matter (NOM), disinfection by-products (DBPs), trihalomethanes (THMs), NOM removal methods.

İÇME SULARINDA DOĞAL ORGANİK MADDE GİDERİMİ VE TRİHALOMETAN OLUŞUMUNUN ÖNLENMESİ

ÖZET

Doğal sular, jeosfer, biyosfer ve hidrolojik döngü arasındaki etkileşimin sonucu olarak doğal organik madde (DOM) içerirler. İçme sularına dezenfeksiyon amacıyla klorlama işlemi uygulandığında, klor doğal organik maddelerle reaksiyona girerek trihalometan (THM) ve haloasetik asit (HAA) gibi kanserojen olduğu ve insan sağlığına zarar verdiği bilinen çeşitli dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturur. Bunlar arasında en tehlikeli ve en yaygın olanlar THM'lerdir. İçme sularındaki THM'ler birçok ülkede potansiyel sağlık etkileri nedeniyle denetim altına alınmıştır. Doğal sularda bulunan organik maddelerin yol açtığı problemlerin ortaya çıkmasıyla, bu maddelerin giderimine yönelik proseslerin geliştirilmesi de kaçınılmaz olmuştur. İçme sularında organik madde gideriminde kullanılan yöntemler arasında koagülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ozonlama, MIEX reçine ile giderim ve membran filtrasyon gibi teknolojiler etkili olmakta ve kullanım alanları yaygınlaşmaktadır.

Anahtar Sözcükler: Doğal Organik Madde (DOM), Dezenfeksiyon Yan Ürünleri (DYÜ), Trihalometanlar (THM), DOM giderim yöntemleri.

*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: dilek.gumus@gmail.com, tel: (368) 271 57 71 / 6304

1. GİRİŞ

Sudaki organik maddeler, su kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Yüzeysel ve yeraltı su kaynaklarında doğal olarak bulunan organik maddeler, birçok durumda istenmeyen problemlere neden olmaktadır. Bunlardan en önemlisi dezenfeksiyon amacı ile suya ilave edilen klorun, suda bulunan humik maddeler veya diğer antropojenik bileşiklerle reaksiyonu sonucunda dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ) olarak adlandırılan trihalometan (THM) bileşiklerini ve diğer halojenli organik bileşiklerini oluşturmaktadır.

Su kaynaklarının işlenerek içilmeye hazır hale getirilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmakla birlikte, temel prensip kullanılan su kaynağının bakteriyolojik kirliliğe karşı korunmasıdır. Bunun için çeşitli dezenfektanlar kullanılmakla beraber klor içerikli dezenfektanlar ekonomik ve kolay uygulanabilir olmasının yanı sıra, suyun işlendiği tesisten kullanıcıya ulaştığı noktaya kadar sürekli dezenfeksiyon sağlayan tek yöntem olduğu için en yaygın kullanılan dezenfektanlardır. Ancak içme sularına dezenfeksiyon amacıyla klorlama işlemi uygulandığında, klor doğal organik maddelerle reaksiyona girerek trihalometan (THM) ve haloasetik asit gibi (HAA) gibi kanserojen olduğu ve insan sağlığına zarar verdiği bilinen çeşitli dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturur. Bunlar arasında en tehlikeli ve en yaygın olanlar THM'lerdir.

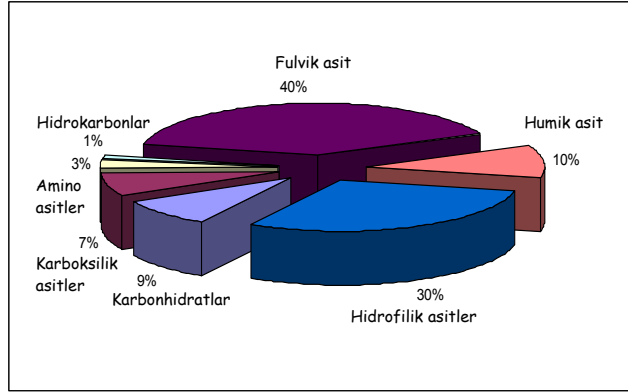
Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu artırma sürecinde klorlama sırasında olduğundan, oluşumlarını önlemek ya da oluşumlarının miktarını azaltmak klorlamadan önce DOM giderimi ile mümkün olmaktadır. Günümüzde tüketiciye ulaştırılan su kalitesini artırmak için, DYÜ oluşumundaki en büyük faktör olan DOM türlerinin giderimine yönelik etkin ve verimli teknolojiler geliştirmek adına yürütülen çalışmalar oldukça önem kazanmıştır.

2. DOĞAL ORGANİK MADDELER

Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunan, doğal organik maddeler, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur. DOM, makro moleküllü humik maddeler, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbohidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Aiken ve Cotsaris, 1995).

Yüzeysel sularda bulunan organik maddeler bitkisel, toprak, evsel ya da endüstriyel kökenlidir. Doğal olarak meydana gelen kararlı toprak organik maddesi genellikle humik madde olarak bilinmekte ve toprak organik maddesinin yaklaşık % 35- 65'ini oluşturmaktadır. Bu oran renkli yüzeysel sularda % 80'lere kadar çıkabilmektedir. Doğal organik madde (DOM) farklı büyüklükte ve farklı fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerin karışımından meydana gelmektedir (Teksoy, 2006). DOM'un bileşimi ve fizikokimyasal karakteri hem zaman hem de konum açısından çok çeşitlilik gösterebilir. DOM'un doğal sularda en çok bulunan bileşeni çözünmüş organik maddedir (ÇOM).

DOM'un fizikokimyasal bileşimi su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden etkilenir. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından tutulması, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, ısıtılı kullanılarak bozunma (fotodegradasyon) ve oksidasyon gibi süreçler etkilidir. Bunlara ilaveten, toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ve yüzeysel akış ile taşınımı, sedimentten difüzyon ve canlı veya çürümüş bitkiler de doğal sulardaki organik madde içeriğine katkıda bulunurlar. DOM'un biyolojik olarak parçalanabilen kısmı organizmaların büyüme ihtiyaçları için hızla tüketildiğinden, su ortamında bulunan DOM'ların çoğu daha ziyade farklı kaynaklı kararlı bileşenlerden oluşmaktadır. Ancak, mikrobiyal prosesler ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalar da yavaş olsa da DOM'un kimyasal reaktivitesi ve yapısı değişebilir.



Şekil 1. Ortalama 5 mg/L ÇOK İçeren Yüzeysel Suyunun Kompozisyonu (Schafer,2001)

DOM'ların varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM'ların proton alıcı ve/veya verici olması, pH tamponlayıcı olması, kirlenmelerin bozunması ve taşınmaları üzerindeki etkileri, çökelme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar DOM'lar tarafından kontrol edilir. DOM'lar, yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, besin maddelerinin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar. DOM'lar, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabilir. DOM'lar, hidrofobik organiklerin (örn., pestisitler), metallerin (örn., kurşun, kadmiyum, bakır ve civa), radyonükleoitlerin (örn., plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını artırır. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar, yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir. Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Aiken ve Cotsaris, 1995).

2.1. Doğal Organik Maddelerin Sınıflandırılması

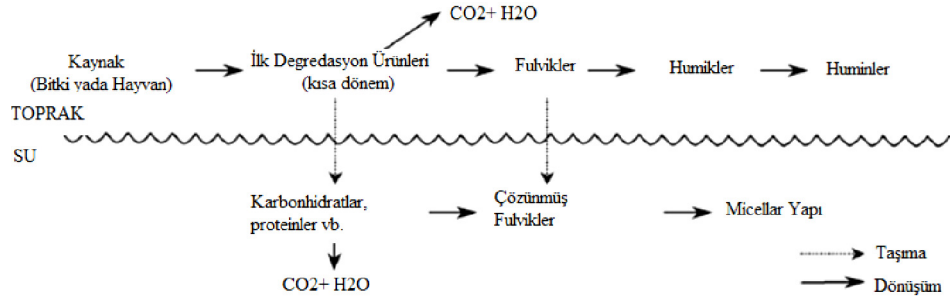
DOM'lar kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olduğu için, sınıflandırılmasında çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve kullanılmıştır. Su ortamındaki DOM'lar boyutlarına göre sınıflandırılabilir. Partiküler kısım toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık %10-20'si, çözülmüş fraksiyon (ÇOM) ise, TOK'un kalan %80-90'ıdır (Gaffney vd., 1996). Çözülmüş fraksiyon, DOM bileşenlerinin 0.45-µm.lik filtreden geçen kısmı olarak tanımlanır. Doğal sularda ise, bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz. Çözülmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi koloidal fraksiyondur. Koloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hücre salgılarından oluşur, ve minerallerle bağlı olarak bulunabilir (Kaplan,2005).

Yaklaşımların bir diğesinde ise, DOM'un hümkik fraksiyon ve hümkik olmayan fraksiyon olarak ikiye ayrılmıştır. Organik maddenin baskın bir gurubu hümkik maddelerden geri kalan kısmı ise reçine, bal mumu ve organik asitler gibi çözünmez ve dekompoze olmamış organik maddeler olan hümkik olmayan maddelerden oluşur (Çelik, 2003).

2.1.1. Hümkik Maddeler

Hümkik yapılar genel olarak şu şekilde tanımlanır: Doğal olarak meydana gelen, biyogenik, renk olarak sarıdan siyaha değişebilen, yüksek molekül ağırlıklı ve kararlı heterojen organik yapılardır.

Hümik maddelerin bileşiminin son derece kompleks ve değişken olması ve günümüzde mevcut analitik tekniklerin hümik maddelerin tam olarak tanımlanmasında yetersiz kalmasından dolayı yapılan bu tanım çok geneldir ve açık değildir. Ayrıca, onlarca yıldır çalışılmasına rağmen hümik maddelerin oluşumundaki mekanizmaların çoğu tam olarak bilinmemektedir (Gaffney vd., 1996). Şekil 2. humik maddelerin oluşumuyla ilgili genel bir bilgi vermektedir.



Şekil 2. Humik Maddelerin Oluşum mekanizması (Khrasheh, 2010).

Humik maddeler doğal organik maddeler için iyi bir model bileşik olduğu için mühendislik çalışmalarında oldukça popülerdir. Hümik maddeler belirli (özgün) veya genel bir yapıya sahip olmadıkları için, pH fonksiyonlarına bağlı sudaki çözünürlükleri temel alınarak sınıflandırılırlar:

Humik maddeler 3 farklı bileşikten oluşmaktadır: Fulvik asit (Tüm pH aralıklarında çözünen); Humik asit (pH 1-2) asidik ortamda pıhtılaşan ve çökelen, bazik ortamda çözünen) ve Humin (Hiç bir pH aralığında çözünmeyen, asit veya baz ile ekstraksiyonu yapılamayan) (Schafer, 2001).

2.1.2. Düşük Molekül Ağırlıklı Hidrofilik Asitler

Düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, yüzeysel sularda ve yeraltı sularındaki çözünmüş organik karbonun (ÇOK) sırasıyla yaklaşık %20-30 ve %50'sini oluşturur. RAK (reçine adsorpsiyon kromatografisi) tekniğinde kullanılan XAD-4 reçinesiyle elde edilen ÇOM fraksiyonu düşük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler olarak tanımlanır. Fakat, bu asitler hakkında hala bilinmeyen birçok nokta vardır. Bu asitlerin DYÜ'lerinin oluşumuna çok katkıda bulunabileceği düşünülmektedir. Hidrofilik asitlerin az dallanmış, fonksiyonel grupların bağlı olduğu ve hafif derecede renkli ÇOM'lar olduğu tahmin edilmektedir. Sucul fulvik asitlere göre moleküler ağırlıkları düşüktür, ancak her bir karbon atomu başına daha fazla asidik fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu hidrofilik asitler, sucul hümik maddelerin oluşumunda ilk aşama olan organik poliasitleri içerebilirler (Kaplan,2005).

2.2. Doğal Sulardaki DOM İçerikleri ve Miktarları

Su ekosisteminin büyük çoğunluğu, 0,5 ile 50 mg C/L arasında ÇOK (çözünmüş organik karbon) konsantrasyonuna sahiptir. ABD'de yaklaşık 100 doğal su kaynağından alınan numunelerde ÇOK'un ortalama değerinin 5 mg/L, konsantrasyon aralığının da 1,5-20 mg/L olduğu görülmüştür. Genelde ÇOK içeriği 3-6 mg/L olan renksiz tatlı su kaynaklarında, ÇOK'un %40-50 fulvik asitlerden ve %4-10 hümik asitlerden oluştuğu bulunmuştur. Organik maddelerce zengin ve renkli doğal sularda (Kanada, İskandinavya ve Kuzey Rusya gibi) ÇOK konsantrasyonunun artmasıyla hümik maddelerin yüzdesi de artar ve hümikler ÇOK'un %60-80'ini oluşturur (Malcolm, 1991).

Kısaca hümik maddeler, hidrofilik nötraller ve düşük molekül ağırlıklı asitler DOM'un önemli bileşenleridir ve DYÜ oluşturmada dikkate alınmaları gerekir.

3. DOĞAL ORGANİK MADDE GİDERİM YÖNTEMLERİ

Klorlanmış içme suyundaki dezenfeksiyon yan ürünlerinin, özellikle içme suyu standartlarında sınırlamaya tabi tutulan THM'lerin, bir kere oluştuktan sonra azaltılması veya giderilmesi diğer stratejilere göre tercih edilebilecek bir yöntem değildir. Çünkü THM konsantrasyonunu istenilen sınırlara indirebilmek yüksek maliyet gerektirmektedir. Böyle bir durumda bu bileşiklerin oluşumuna etki eden faktörlerin ortadan kaldırılması daha ekonomik ve etkili bir kontrol sistemi olacaktır. Daha önce de bahsedildiği gibi DYÜ'lerin oluşmasında en büyük rol suda bulunan doğal organik maddelerdir.

İçme sularındaki THM'ler birçok ülkede potansiyel sağlık etkileri nedeniyle denetim altına alınmıştır. Ülkemizde kabul edilen içme suyu standardı ise TS-266'dır. Ülkemizde TS 266'da söz konusu bileşiklerin sınırlandırılması için henüz bir çalışma başlatılmamış olsa da, 29 Haziran 2012 tarihli resmi gazetede yayınlanan "İçme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair yönetmelik" kapsamında sulardaki TOK miktarı 5 mg/L'den az ise basit fiziksel arıtma ve dezenfeksiyon ile içilebileceği, bu değer üzerindeki suların çeşitli fiziksel, kimyasal ve ileri arıtma tabi olacağı belirtilmiştir. Kaliteli içme suyu sağlanması için suyun içerisindeki organik madde konsantrasyonunun sınır değerlerin altına düşürülmesi gerektiği açıkça belirtilmiştir. Dolayısıyla son yıllarda ülkemizde de TOK giderimine yönelik proseslerin geliştirilmesi kaçınılmaz olmuş ve daha fazla DOM giderim verimi elde etmek amacıyla su arıtma teknolojilerindeki gelişmeler hız kazanmıştır. Dezenfeksiyondan önce dezenfeksiyon yan ürünlerini minimize etmek için DOM giderimi yapılarak dağıtım sistemlerindeki bakteriyolojik büyümeyi engellemek için bırakılan dezenfektan kalıntıları azaltılmaktadır. Bu durumda tüketiciye ulaştırılan su kalitesi artırılmış olmaktadır (Korbutowicz, 2005).

İçme sularından organik madde gideriminde kullanılan yöntemler arasında koagülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ozonlama, MİEX reçine ile giderim ve membran filtrasyon gibi teknolojiler etkili olmakta ve kullanım alanları yaygınlaşmaktadır.

3.1. İçme Sularında DOM'ların Koagülasyon Yöntemiyle Giderilmesi

Koagülasyonla doğal organik madde giderimiyle ilgili yapılan çalışmalarda DOM'un özellikleri, yapısı, koagülantın tipi, dozu ve pH gibi parametreler oldukça etkilidir. Eskiden kullanılan çoğu koagülasyon prosesi öncelikli olarak bulanıklık ve partikül gideriminde kullanılmak üzere dizayn edilmekteydi. Ancak son yıllarda bazı tesisler özellikle organik madde gidermek ve yüksek renk içeriğine sahip suları arıtmak için dizayn edilmektedir (Tomaszewska ve ark., 2004).

Bu amaçla yapılan koagülasyon uygulamasının öncelikli hedefi yeterli miktarda ÇOK giderimi yaparak, oksidasyon ve dezenfeksiyon işlemlerinde gerekli klor miktarının azaltılmasına olanak sağlamak ve içme suyu şebekesinde oluşacak THM miktarını minimize etmektir.

USEPA zenginleştirilmiş koagülasyon ve granül aktif karbon adsorpsiyonunu dezenfektan/dezenfeksiyon yan ürünü (D/DBP_R stage 1) tüzüğünün birinci aşaması altında geleneksel su arıtma tesislerinde dezenfeksiyon yan ürünü öncülerinin giderimi için uygulanabilen en iyi teknik olarak belirlemiştir. D/DBP_R koşullarına göre TOK giderimi alkalinite arttıkça azalmakta ancak TOK içeriği arttıkça artmaktadır (Uyak vd., 2007).

Çeşitli araştırmalarda, DOM koagülasyonunda inorganik koagülantlar sentetik organik polimerlerden daha verimli bulunmuştur. Ayrıca, demir (III) klorür DOM gideriminde alümden iki kat daha aktif uçlara sahiptir. Polimerik koagülantlarda pH azalmasını temin etmek için asit ilavesine gerek duyulurken inorganik koagülantlarda asit ilavesine gerek yoktur. Bulanıklık giderimi ve flok oluşumunun engellenmemesi için asit ilavesi kontrol edilmelidir. Koagülasyon

için ihtiyaç duyulan koagülant konsantrasyonu, çözeltideki humik ve fülvik asitlerin konsantrasyonuna göre ayarlanmalıdır. Değişik araştırmacılara göre bulanıklık gideriminden önce, koagülant madde humik ve fülvik asitleri stabilize edecek şekilde dozlanmalıdır. Koagülasyonda suyun pH'ı, kolloid destabilizasyonu için koagülasyonun verimliliğini önemli bir şekilde etkiler. pH, organik makromoleküllerin yükünün yanı sıra inorganik koagülantların özelliklerini de kontrol eder (Uyak, 2006).

Metal hidroksitlerin oluşumu esnasında demir klorür ile tüketilen alkalinite alümin ile tüketilen alkaliniteden iki kat fazladır. Bunun sonucunda aynı koagülant dozunda demir klorür pH'yı alüminden daha fazla düşürecektir. pH'nın düşük olması humik maddelerin pozitif yükünü artırarak koagülant dozunu azaltır ve metal hidroksitler üzerindeki organiklerin adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Tek başına inorganik koagülantlar kullanılarak maksimum TOK giderimi için optimum pH değerleri elde etmek mümkündür. Koagülant ile birlikte asit ilavesi aynı miktarda TOK giderimi sağlayarak koagülant dozunda azalma sağlar. Optimum pH suda bulunan organik madde tarafından etkilenir. Yüksek organik madde içeren sularda optimum pH daha asidik pH değerlerindedir ve pH humik maddelerin iyonizasyon derecesini kontrol eder (Özer,2008).

Optimum koagülasyon pH'sı koagülant türüne ve ham suyun özelliklerine bağlı olarak büyük değişim göstermektedir. Bursa ili'nin içme suyu ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan Doğançlı Barajı'ndan temin edilen suda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda optimum koagülasyon pH'sı alümin için 6, FeCl₃ ve FeSO₄ için ise 5,5 olarak belirlenmiştir (Alkan vd., 2006). Düşük pH değerlerinin doğal organik madde gideriminde daha etkili olduğu daha önce yapılan pek çok çalışmada da belirtilmiştir.

Gregor ve ark. (1997), çözünmüş organik maddeler ile askıda partiküllerin maksimum gideriminin farklı pH'larda sağlandığını, organik maddelerin giderim veriminin pH 5,6'da maksimum olduğunu vurgulamışlardır. Davis ve Cornwell (1998), alümin ile doğal organik madde gideriminde en uygun pH aralığının 5,5-6,5 olduğunu bildirmişlerdir.

Volk ve diğerleri (2000), farklı yüzeysel sularla yapmış oldukları çalışmada alümin ve FeCl₃ için optimum pH aralıklarını sırasıyla 4,4-6,7 ve 5,6-7,1 olarak belirlemişlerdir. Vaezi ve arkadaşları (2005), organik madde gideriminde düşük pH'larda FeCl₃ kullanımının doğal organik madde gideriminde etkili bir yöntem olduğunu vurgulamışlardır. İçme suyu arıtımında primer koagülant veya koagülant yardımcı olarak kullanılan, suda çözündüklerinde anyonik, katyonik ve noniyonik özellik gösterebilen polimerler suyun pH'sından etkilenmemekte ve pH ayarlamasına ihtiyaç duyulmamaktadır (Özer,2008).

Genel olarak koagülasyon humik maddeleri ve yüksek molekül ağırlıklı organik maddeleri, humik olmayan ve düşük molekül ağırlıklı organik maddelerden daha iyi gidermektedir (Uyak ve ark., 2007a).

Son yıllarda zenginleştirilmiş koagülasyon adı verilen bu uygulama ile koagülasyon koşulları bulanıklık gideriminden ziyade toplam organik karbon giderimine bağlı olarak belirlenmektedir. Volk ve ark. (2000), klasik koagülasyon ile ortalama %29 ÇOK giderimi elde ederken zenginleştirilmiş koagülasyon ile ortalama %43 ÇOK giderimi elde etmişlerdir. Ayrıca nehir suyu ile yapılan bir çalışmada alümin ile %47, demir sülfat ile %65 TOK giderimi elde edildiğini belirtmişlerdir. Uyak ve Toroz (2006), FeCl₃ ile %69 TOK giderimi elde ederken alümin ile %49 TOK giderimi elde ettiklerini vurgulamışlardır.

Bu uygulamada maksimum organik karbon gideriminin elde edildiği koagülasyon dozu ve pH'sı optimum olarak seçilmektedir. Yapılan çalışmalarda, zenginleştirilmiş koagülasyon ile dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunun önemli oranda kontrol altına alındığı ve FeCl₃ ile zenginleştirilmiş koagülasyon koşullarında alüminden daha yüksek oranda organik madde giderildiği belirtilmiştir (Uyak ve Toröz, 2006;Uyak, 2006).

Leiknes ve ark. (2004), poli alüminyum klorür (PAC) kullanarak mikrofiltrasyondan (MF) önce yaptıkları ön-koagülasyon işleminde UV absorplayan bileşiklerin gideriminde ve renk gideriminde önemli oranda iyileştirme olduğunu rapor etmişlerdir. Yan ve ark. (2006) AlCl₃, FeCl₃ gibi geleneksel koagülantlarla poli alüminyum klorürden üretilen ve özellikle yüksek

alkalinite ve pH değerlerine sahip sular için geliştirilen %10 Al₂O₃ içeren özel bir kompozit koagülantı (HPAC) karşılaştırmışlar ve bu kompozit koagülantın özellikle yüksek molekül ağırlığında organik madde içeren, hidrofobik ve yüksek spesifik UV absorpsiyon (SUVA) değerlerine sahip sularda geleneksel koagülantlardan çok daha etkin olduğunu kanıtlamışlardır. Ayrıca, sadece hidrofobik ve yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin gideriminde değil, bazı hidrofilik ve orta molekül ağırlıklı DOM gideriminde de etkin olduğunu bulmuşlardır.

Çizelge 1. Koagülasyonla DOM gideriminde Yapılan Çalışmalar

	Uygulama	Giderim verimi	Kaynak
Koagülasyon	FeSO ₄	%43 ÇOK Giderimi %65 TOK Giderimi	Volk ve ark.,2000
	FeCl ₃	45% FeCl ₃ >Alüm	Uyak ve Toroz,2007a Uyak ve Toroz,2007
	Alüm	%60 ÇOK Giderimi %17 TOK Giderimi	Alkan ve ark.,2006
	FeCl ₃	%75 ÇOK Giderimi %59 TOK Giderimi	
	FeSO ₄	%45 ÇOK Giderimi %64 TOK Giderimi	
	PAC (polialüminyum klorür)	%75 ÇOK Giderimi %87 UV254 Giderimi	Leiknes ve ark.,2004
HPAC (Özel kompozit koagülant)	Geleneksel koagülantlardan daha etkin	Yan ve ark., 2006	

3.2. İçme Suyu Arıtımında DOM'ların Adsorpsiyonla Giderimi

Doğal organik maddelerin arıtımında kullanılan alternatif proseslerden bir diğeri aktif karbon adsorpsiyonudur. Günümüzde su kalite standartlarının daha yüksek kalitede çıkış suyu gerektirmesi sebebiyle adsorpsiyon prosesinin kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Su arıtımında adsorbentler organik kirleticilerin gideriminde (özellikle biyolojik olarak ayrışmayan maddelerde, koku ve tat problemlerinde) yaygın olarak kullanılırlar. Organik madde gideriminde en sık kullanılan adsorban aktif karbondur(Sundstrom ve Klei, 1979).

Toz aktif karbon çoğu içme suyu arıtma tesisinde başarılı bir şekilde koku ve tat problemini gidermek için kullanılmaktadır (Tomaszewska vd., 2004). Genellikle yüksek molekül ağırlıklı organik maddeler ve humik maddeler koagülasyon ile, düşük molekül ağırlıklı maddelere göre daha iyi giderilmektedir. Dolayısıyla doğal organik maddenin humik olmayan kısmı adsorpsiyon prosesleriyle giderilebilmektedir.

Uyak ve arkadaşları (2007_a) yaptıkları bir çalışmada zenginleştirilmiş koagülasyonla demir (III) klorürle yapılan koagülasyonda negatif yüklü fonksiyonel guruplara sahip büyük moleküllü organiklerde giderim sağlarken, toz aktif karbonla düşük moleküllü organik madde giderimi de sağlandığı için daha fazla giderim verimi elde etmişlerdir.

Benzer şekilde granül aktif karbon (GAK) da içme suyu arıtımında yaygın olarak kullanılan etkili bir adsorbandır. GAK'ın esas kullanım alanı pestisitlerin, endüstriyel kimyasalların, tat, koku ve alg toksinlerinin giderimidir. GAK'a bileşiklerin adsorpsiyonu karbon yüzeyinin kimyasal özelliği ve yapısı ile ilgilidir. DOM'un adsorpsiyon davranışını anlamak bu bileşiklerin heterojen yapısından dolayı oldukça zordur. Humik maddelerin adsorpsiyon derecesi toplam karboksilli guruplar arttıkça azalmaktadır. Çoğu çalışmada, boyut dışlama etkisinden

dolayı, adsorpsiyon için düşük molekül ağırlıklı maddelerin (LMM) yüksek molekül ağırlıklı maddelerden daha uygun olduğu belirtilmiştir (McCreay ve Snoeyink, 1980).

DOM'un adsorpsiyonu ağırlıklı olarak DOM'un moleküler boyut dağılımı (MSD) ve karbonun gözenek boyu dağılımına bağlıdır (Newcombe, 2002). GAK filtre yatağının ömrü karbonun reaktivasyonuna bağlıdır, termal reaktivasyon uygulaması yakma etkisinden dolayı karbon gözeneklerinin genişlemesiyle sonuçlanabilir ve yüksek molekül ağırlıklı maddelerin gideriminin artmasına rağmen düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin giderimi azalabilir (Matilainen vd., 2006).

Aritma tesislerinde klordioksit (ClO₂) ön oksidant ve dezenfektan olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. ClO₂, DOM ve GAK arasındaki etkileşimden dolayı organik yan ürünler oluşabilir. Swietlik, (2002) ClO₂'in büyük moleküllerin kırılmasını sağladığını ve daha küçük moleküllere doğru DOM'un moleküler boyut dağılımını değiştirdiğini belirtmiştir. Aksine ClO₂'in küçük bir dozajıyla oksidasyon bazı organik madde moleküllerinin molar kütlelerini artırabilir.

Swietlik ayrıca ClO₂'in küçük bir dozajıyla dahi DOM'un GAK'a adsorpsiyonunu önemli ölçüde etkilediğini belirtmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı DOM ClO₂ oksidasyonundan sonra okside edilmemiş organik maddeye kıyasla çok daha yüksek seviyede GAK filtresine adsorplandığı sonucuna varılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı DOM 'un adsorpsiyonu (<500g/mol) ClO₂ oksidasyonundan sonra azalmış ve düşük molekül ağırlıklı DOM 'un oksidantla etkilendiği anlaşılmıştır. Bu durum ise organik maddenin bu kısmının nispeten polar olduğu ve karbon yüzeyine adsorplanmadığı şeklinde açıklanmıştır.

Matilainen ve arkadaşları (2006) yaptıkları bir çalışmada dört farklı aktif karbon filtresini bir yıllık periyot boyunca izlemişler ve rejenerasyona bağlı olarak bir dereceye kadar filtrenin etkili olduğunu ve organik maddenin en küçük molar kütleli kısmını önemli ölçüde gidermediğini ancak, orta derecede molar kütleli bileşikleri (1000-4000 g/mol) etkin bir şekilde giderdiğini belirtmişlerdir. Karbonun rejenerasyonu ile giderim kapasitesi gelişmiş ancak birkaç ay içinde tekrar eski haline dönmüştür.

ÇOK giderimi için yeraltı suyu (renk: 21 mg/l Pt, ÇOK: 2,4 mg/l, UV₂₅₄:12 m⁻¹) kullanılarak yapılan bir çalışmada demir oksit (DARCO), granüler aktif karbon (ROW0,85), ve iyon değiştirici reçine (A860) olmak üzere 3 farklı adsorbant ile ÇOK giderimi araştırılmış ve maliyet karşılaştırılması yapılmıştır. Adsorpsiyon prosesinin yanısıra, her rejenerasyon sonrası her bir adsorbent için organik madde giderimi ölçülerek rejenerasyon verimleri karşılaştırılmış ve üç adsorbent için yapılan rejenerasyon maliyeti eşit ancak kapasiteleri biraz farklı bulunmuştur (Heijman vd., 2001).

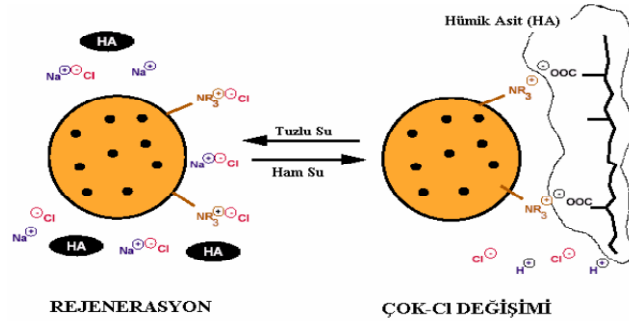
Kaplan ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, pomza partikülleri granül destek malzemesi olarak kullanılıp, yüzeylerinin demirle kaplanması sonucu DOM'lar için uygun bir adsorban haline getirilmiş ve yüksek SUVA değerlerine sahip sulardan DOM giderimi ve DYÜ kontrolü araştırılmıştır. Doğal pomzaların demirle oksitle kaplanması hem birim adsorban kütle hem de birim yüzey alanına göre tüm pomza tane boyut fraksiyonlarında pomzaların DOM adsorpsiyon kapasitesini önemli miktarda arttırmıştır. Nötral pH değerlerinde bile yüksek DOM adsorpsiyon kapasitelerine sahip olması, yüksek miktarlarda UV absorplayan DOM fraksiyonlarını tercihen gidermesi ve klorlama sonucu THM oluşumunu önemli miktarlarda azaltması, demir oksitle kaplı pomzanın sulardan DOM gideriminde ve DYÜ kontrolünde umut verici yeni bir adsorban olabileceğini göstermiştir.

Çizelge 2. Adsorpsiyon Prosesiyle DOM gideriminde Yapılan Çalışmalar

Uygulama		Giderim verimi	Kaynak
Adsorpsiyon	Toz Aktif Karbon	76%	Uyak ve Toroz,2007a
	Demir oksit	renk giderimi ekonomik değil.	Heijman ve ark, 2001
	GAK	rejenerasyon yapılırsa renk giderimi mümkün olabilir. rejejerasyon maliyeti diğerleriyle aynı, ancak 50 kez rej. edilebilir(4 yıl).	
	İyon değişt. Reçine	%77 ÇOK giderimi %96 UV ₂₅₄ azalma %94 TTHMOP azalma	Kaplan ve ark.,2007

3.3. İçme Suyu Arıtımında DOM'ların İyon Değiştirici Reçineler Kullanılarak Giderilmesi

İyon değiştirme yüksek kalitede su elde edilebilen oldukça seçici ve kararlı bir DOM giderim prosesidir. Doğal sularda bulunan DOM'un birçoğunun negatif yüklü karakteristiğinden dolayı anyon değiştirici reçineler kullanılarak DOM giderimi sağlanabilir.



Şekil 3. ÇOK değişim mekanizması (Harman, 2006)

İyon değiştirme ile DOM adsorpsiyonunun hidrofilik reçinelerde daha etkin olduğu bulunmuştur (Bolto ve ark., 2002). Bazı humik maddeler anyon değişim prosesi ile giderilirken, humik maddelerin bir kısmı ise pozitif yüke sahip olmadıkları asidik ortamlarda Van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu yüzey adsorpsiyonu ile giderilebilir.

Zayıf bazik anyon değiştirme reçineleri üçüncül amin grupları içerir, bu gruplar fonksiyonel grupların protonlaştığı sadece asidik pH aralıklarında etkindirler. Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler geniş pH değerlerinde pozitif yüklü dördüncül amin grupları içerirler ve bu gruplar negatif yüklü organik bileşiklerin çoğunu giderirler. Nötral pH değerlerinden bazik pH değerlerine doğru negatif yüklü anyonları barındıran DOM'un çoğu, anyon değiştiriciler tarafından giderilmeyebilir.

Kuvvetli bazik reçineler zayıf bazik reçinelere göre DOM tutma oranları, kapasiteleri ve rejenerasyon verimlilikleri bakımından daha üstündür. Reçine iskeleti ve por yapısı DOM gideriminde önemli parametrelerdir. Akrilik iskelet yapısına sahip reçinelerin polistiren, katı ve aromatik yapılu reçinelere göre daha fazla organik madde gidermektedirler (Fu ve Symons 1990).

Anyon değişim reçinelerinin por yapıları, jel içeren veya porlu olarak sınıflandırılabilir. Makroporlu reçineler jel fazına eklendiğinde gerçek gözeneklere sahip iken, jel içeren reçineler

hemen hemen hiç pora sahip değildir. Bu yüzden makroporlu reçineler iç yüzey alanlarına sahiptir ve jel içeren reçinelere göre daha çok organik moleküllere erişebilmektedirler (Fu ve Symons 1990). Bu da reçine yapılarına bakılmaksızın yüksek su içeren ve porlu reçinelerin DOM gideriminde daha etkin rol oynadıklarını göstermektedir (Bolto ve ark., 2002).

Diğer çalışmalar, iyon değişiminin DYÜ oluşumuna sebep olan DOM gideriminde etkin bir metod olduğunu göstermiştir. Poliakrilik iskelete, dördüncül amin fonksiyonel gruplara ve makroporlu yapılara sahip kuvvetli bazik reçineler DOM gideriminde en etkin reçinelerdir. İyon değiştirici reçinelerin DOM giderimi ile ilgili literatürde yer alan genel yargılar şu şekildedir; İyon değiştiricinin por büyüklüğü ve büyüklük dağılımı, büyük molekül ağırlıklı DOM fraksiyonlarının giderimi için oldukça önemlidir, küçük çaplı reçine partikülleri DOM gideriminde daha etkindir Poliakrilik iskelete sahip reçineler, DOM gideriminde stiren yapıları reçinelerden daha üstündür, daha esnek akrilik iskeletli reçineler, daha fazla su adsorblanmasına ve şişmesine izin vermekte olduğunu ve tıkanmaya karşı daha az eğilimli olduğu sonucuna varılmıştır. Bunlara ek olarak akrilik iskelet, hidrofobik organik asitlerin yanında hidrofilik organik asitlerin de giderimlerini kolaylaştırdığı varsayılmaktadır. Aynı zamanda yüksek poroziteye sahip makroporlu reçineler, jel içeren reçinelerle karşılaştırıldığında sürekli proseslerdeki baskılara karşı daha dayanıklıdır: Makroporlu reçinelerin, hidrolik basınç ve klor içeren agresif şartlarda jel içeren reçinelerden daha fazla fiziksel kararlılığa sahip oldukları bilinmektedir. Manyetik içeriğe sahip reçinelerin, reçine ayırım tanklarında geri kazanımları daha etkilidir: Manyetik içeriğe sahip reçineler, reçine ayırım ünitesinde reçinelerin geri kazanılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu özellik dikkate alınarak MIEX® reçinesi ve prosesi üretilmiştir.

Hüyük maddeler gibi DOM'un anyonik bileşenlerini gidermek için, Avustralya'da Orica ve Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) ile Australian Water Quality Centre (AWQC) tarafından yapılan ortak araştırmalar sonucu MIEX® (Manyetik İyon Değiştirici) Reçine üretilmiştir.

Diğer konvansiyonel reçinelere göre 2 ila 5 kat daha küçüktürler. Küçük MIEX® reçineleri, daha geniş dış spesifik yüzey alanına ve taneciklerin yüzeyinde daha fazla aktif değişim bölgelerine sahip olduklarından, değişim kapasiteleri daha yüksektir ve adsorpsiyon kinetikleri daha hızlıdır. Bu da, ÇOK kinetik değişimlerine ve tıkanmaya karşı dirence olumlu yönde katkıda bulunmaktadır.

MIEX® reçinesinin polimerik yapısında bulunan demir oksitler sayesinde reçine manyetik bir içerik kazanmaktadır. Böylelikle her bir reçine tanesi küçük bir mıknatıs gibi davranarak karışımın durdurulmasıyla kolayca yığınlar oluşturmaktadır. Oluşan bu yığınlar reçinenin geri dönüşümünü kolaylaştırır ve rejenerasyon ünitelerinde rejenerasyon edilerek yeniden kullanımları sağlanır.

MIEX® reçinesi sadece DOM'un anyonik iyonlarını değil aynı zamanda Bromür, Sülfat, Sülfür ve Arsenat gibi negatif yüklü inorganik iyonları da giderebilmektedir (Brouke vd., 2001, Singer ve Bilyk 2002). Bromür giderimi ile sağlık açısından oldukça zararlı olan bromür içeren DYÜ'nin oluşum potansiyelinde azalma sağlanır. Bu yüzden MIEX® prosesi, su arıtımında geniş bir uygulama alanına sahiptir (Harman,2006).

Singer ve Bilyk (2002), MIEX® reçinesi ile arıtım sonucu THM ve HAA oluşum potansiyeli sadece alüminyum ile yapılan koagülasyona göre daha az olduğunu bulmuşlardır. MIEX® prosesi ile ÇOK'nun önemli bir kısmı giderildiği için, MIEX®'den bir sonraki arıtma aşaması olan koagülasyonda kullanılan koagülant miktarında azalmalar sağlanmaktadır.

Kullanılan koagülant miktarındaki azalma ile çamur atığı da daha az oluşmakta ve bertaraf maliyetini de oldukça düşürmektedir. Ayrıca MIEX® prosesi koagülasyonda ve dezenfeksiyonda kullanılan kostik soda (pH ayarlamaları için) ve dezenfeksiyon kimyasallarının kullanımlarını da azaltır (Delphos ve ark., 2001).

Bolto ve ark. (2002) koagülantların ve iyon değiştiricilerin farklı DOM bileşiklerini giderebildiğini göstermişlerdir. Bu yüzden koagülasyon ve iyon değişim proseslerinin birlikte uygulanması ile DOM giderim verimi artırılabilir. Koagülantlar tercihen daha büyük molekülleri

giderirken reçinler genellikle daha küçük ve yüklü bileşenleri etkin olarak giderebilirler. MIEX® ve koagülasyonun birlikte kullanımı ile organik maddenin azaltımı sonucu klorür ihtiyacı azalır ve artırılmış sudaki bakiye klorun kararlılığı artar.

Çalışılan farklı pilot ölçekli tesislerde koagülasyon ve MIEX + Koagülasyon prosesleri sonrasında ÇOK ve UV₂₅₄ giderimleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, çalışmaların tümünde koagülasyondan önce uygulanan MIEX prosesi konvansiyonel koagülasyon ile karşılaştırıldığında, MIEX + Koagülasyon prosesi ÇOK ve UV giderim verimlerini artırmıştır.

Günümüzde MIEX® prosesi, sadece Avustralya'da iki tane gerçek ölçekli arıtma tesisinde uygulanmaktadır: 112,5 ML/gün (30 MGD) kapasiteli Batı Avustralya'da bulunan Wanneroo Arıtma Tesisi (Lange, 2001 ve Smith ark., 2002) ve 2,5 mL/ gün (0,66 MGD) kapasiteli Güney Avustralya'da bulunan MT. Pleasant Arıtma Tesisi'nde uygulanmaktadır (Harman, 2006).

3.4. İçme Suyu Arıtımında DOM'ların Membran Teknolojiler Kullanılarak Giderilmesi

Membran filtrasyon teknolojisi son yıllarda kullanılan avantajlı su arıtma teknolojilerinden biridir. Son yirmi yılda geliştirilen membran prosesleri sayesinde düşük kalite suların güvenilir, emniyetli ve ekonomik olarak kullanımının mümkün olduğu kanıtlanmıştır (Malgorzata, 2005).

Mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz gibi membran prosesler içme suyu arıtımında DOM ve partikül gideriminde kullanılmaktadır. NF ve ters osmoz membranlar yüksek bir giderim sağlarken, MF ve UF membranlar küçük boyutlarda (özellikle <8 kDa) düşük giderim oranı verirler (<%10) ancak koagülant ve adsorban eklenmesi bu membranların giderim verimini artırmaktadır. NF ve ters osmoz membranlar daha fazla enerji tüketimi ve yüksek basınç gerektirirler ve membran kirliliğine elverişlidirler (Choo ve ark., 2008).

MF, UF ve düşük basınçlı membran teknolojileri doğal sulardan bakteri, bulanıklık ve partiküllerin gideriminde etkilidir. Ancak yalnız başına kullanıldıklarında DYÜ öncülüleri olan DOM'ları gidermek için yeterli değildirler ayrıca yeteri kadar renk gideriminde etkili olmadığı ve organik kirlilik problemiyle karşı karşıya oldukları bilinmektedir. Bu membranlarla, üretilen su kalitesi kadar membran performansını da artırmak, herhangi bir organik kirliliği azaltmak ve DOM'ları etkili bir şekilde gidermek için toz aktif karbon (TAK)-UF, koagülasyon-UF-MF, demir oksit adsorpsiyonu-UF ve membranlarla kombine edilmiş çeşitli fotokatalitik sistemler gibi çok çeşitli hibrit membran prosesleri içeren fiziksel ve kimyasal teknikler uygulanmaya başlanmıştır (Korbutowicz, 2005).

Tomaszewska ve Mozia (2002), TAK-UF sistemin hem düşük hem de yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikleri gidermede oldukça etkili olduğunu belirtmişlerdir ve düşük molekül ağırlıklı humik asit gibi UF ile yalnız başına giderilemeyen organiklerin giderilebilmesi için toz aktif karbon kullanılmıştır.

Demir oksit kaplı-UF membran sistemler de organik maddelerin gideriminde denenmiş bir diğer prostestir. Ultrafiltrasyona eklenen demir oksit hem DOM giderimi sağlamak hem de membranı koruyarak demir oksit adsorpsiyonu ile membran akışına katkıda bulunmaktadır. DOM ve demir oksit partikülleri arasındaki bağlar geri yıkama ile kolaylıkla ayrılabilir ve alkali pH'da kolaylıkla rejenere edilebilmektedir. Demir oksit partiküllerinin çok fazla eklenmediği sürece membran yüzeyinde birikerek kalmak ya da sulu çözültide askıda kalmak gibi problemlere yol açmadığı belirtilmektedir (Yaoa ve arkadaşları, 2009).

Membran filtrasyondan önce koagülant kullanmak partiküler DOM giderimi için iyi bir seçenektir. Koagülasyon ön arıtımı flok boyutunu azaltır dolayısıyla kek geçirgenliği artar. Bu etkiler tamamen koagülasyon koşullarına bağlı olmakla beraber adsorbent ve koagülantla birleşmiş membran sistemlerde harcanan adsorbentler, rejenerantlar ve kimyasal çamur gibi artık materyaller mevcuttur bu durum da ayrıca çözümlenmesi gereken bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır.

Membranlarla kombine edilmiş heterojenlenmiş fotokatalitik degradasyon prosesler de DOM gideriminde bir diğer alternatif olarak kullanılabilirlerdir. TiO_2 partikülleri yüksek fotokatalitik aktivitelerinden ve toksik olmayışından dolayı fotokatalizör olarak yaygın olarak kullanılmaktadır ve organik maddeler etkili bir şekilde CO_2 ve H_2O 'ya mineralize olmaktadır.

Yaoa ve arkadaşları, (2009) çeşitli seviyelerde ÇOK ve kolloid içeren yüzey suları için yaptıkları bir çalışmada membran vasıtasıyla reaktörün içine yerleştirilmiş fotokatalitik membran reaktörleri başarılı bir şekilde kullanmışlardır. Yüksek adsorplama kapasitesine sahip demir oksit kaplı MF membran ve TiO_2 ile fotokataliz membran performanslarını ve membran kirliliğini karşılaştırmışlar, demir oksit kaplı membran sistemin nispeten büyük boyutlu partiküllerden kaynaklanan membran kirliliğini kontrol altına aldığını tespit etmişler ve küçük boyutlu kolloidlerin membran yüzeyinde yarattığı tabakalaşmanın da geri yıkamayla neredeyse tamamen geri çevrildiğini rapor etmişlerdir.

Fotokataliz arıtımdan önce bir ön arıtımla kolloidlerin giderilmesiyle demir oksit partikülleriyle kaplı katmanın özellikle ÇOK seviyesi çok yüksekken membran kirliliğini azaltmaya yardımcı olduğunu ve bu durumun demir oksit partikülleri katmanlarının sorpsiyonla organikleri gidermesinden ve fotokatalitik membran sistem boyunca sürekli olarak rejenere edilmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ancak kolloid içeren gerçek yüzey sularının arıtımında demir oksit kaplı membranların her zaman etkin olmayacağı, bu sistemlerin etkinliğinin tamamen kolloid partiküllerinin boyut dağılımı gibi karakteristiklere bağlı olarak değişim gösterebileceği not edilmiştir.

Choo ve ark. (2008), batık fotokatalitik membran reaktör kullanarak DOM giderimi ve membran kirliliği kontrolü çalışmaları yapmışlardır. Batık fotokatalitik membran reaktörde ferrihidrit ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$) ve TiO_2 yüzeyindeki DOM ve humik asitlerin adsorpsiyon ve desorpsiyonu araştırılmıştır. Ferrihidrit partiküllerinin eklenmesinin TiO_2 'den salınan DOM'un sorpsiyon mekanizmasıyla giderilmesine yardımcı olduğu belirtilmiştir. Herhangi bir fotokatalitik aktivite olmaksızın ferrihidritin UV ışığı ile dağılmasını engellemek için, ferrihidrit partikülleri batık mikro filtrasyona eklenmiştir. Batık fotokatalitik membran reaktördeki ferrihidritin ve TiO_2 'in sinerjik etkisinden dolayı DOM gideriminin arttığı belirtilmiştir. Fotokatalitik dekompozisyon olduğu sürece, 25 l/m^2 saat'ten daha daha büyük akış hızlarında hiçbir membran kirliliği oluşmamıştır.

Rubai ve ark. (2008), tarafından yapılan bir çalışmada DOM ve trihalometan oluşum potansiyeli (THMOP) giderimi UF ve NF membranla değerlendirilerek farklı materyallerden oluşan beş tip membran ve on farklı doğal su kaynağı çalışılmış, ÇOK, UV_{254} , ve THMOP ölçümleri yapılarak, analiz edilen suyun hidrofobitesini değerlendirmek için de SUVA değerleri kullanılmıştır. DOM ve THMOP gideriminin boyut dışlama kromatografisi (SEC) ile belirlenen DOM'un molekül ağırlığı ile ilişkili olduğu, akış azalmasının ise katyon konsantrasyonu ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. SEC (ortalama 922 g/mol) ile belirlenen ortalama molekül ağırlığı ile ilişkili olduğu belirtilerek UF membranda farklı su kaynaklarında DOM giderimi (%30-85), NF90 ve NF270 membranlara kıyasla düşük bulunmuştur. Tüm su kaynakları için DOM gideriminin NF90 ve NF270 membran ile %70-95 civarında olduğu belirtilmiş ve THMOP gideriminin membranın geçirgenliği ve hidrofobitesini ile ilişkili olduğu ve NF270 membran ile çok daha hidrofobik suların THMOP gideriminin neredeyse %100'e ulaştığı rapor edilmiştir.

Lee ve Cho. (2004), doğal sulardan organik madde gideriminde seramik membranlarla polimerik membranları karşılaştırmışlardır. Seramik membranlar, polimerik membranlara göre daha yüksek geçirgenlik sergilemiş ve DYÜ öncülerini gidermede çok daha etkili oldukları belirtilmiştir.

NF membran teknolojisi de yeraltı ve yer üstü kaynaklarından içme suyu eldesinde, DOM gideriminde son on yılda artarak uygulanmaya başlanmıştır. UF membranlar bir süzme mekanizması ile DOM giderimi sağlarken bu prosesle beraber uygulanan ön koagülasyon arıtımı membran dayanımını ve DOM giderimini iyileştirmektedir.

NF membranlar adsorpsiyon ve elektrostatik itme gibi fiziksel-kimyasal etkileşim ve boyut farkı kombinasyonu ile DOM giderimini etkili bir şekilde gerçekleştirebilmektedir. Bu proses kaliteli ve sürekli içmesuyu elde etmek için kullanılabilir. Düşük kimyasal ihtiyacı, yüksek geri kazanım (85-90%) ve yaklaşık 300g/mol molekül ağırlığına kadar olan maddeleri tutan NF membranlar ile neredeyse (>90%) DOM giderimi/rejeksiyonu gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca NF membranlar sadece yüzey sularından DOM gidermekle kalmaz mikro boyutta tehlikeli kirleticileri (pestisitler, toksinler, endokrin kesiciler vb) ve çok değerlikli iyonları da tutarlar.

DOM; DOM'un yükünü etkileyen çeşitli fonksiyonel guruplara sahip makro moleküllerden oluşmaktadır. Sistemlerdeki olumsuz etkilerin azaltılması ve membranların optimizasyonu için sadece giderilen DOM'ların miktarı değil DOM'un karakteristiği (Molekül Ağırlığı (MA) ve hidrofobitesi) de göz önünde bulundurulmalıdır. MA ve MA dağılımı DOM'larda önemli bir faktördür, çünkü DYÜ oluşumuyla yakından ilişkilidir (Rubai ve ark. (2008).

Kombine MF sistemler son zamanlarda gittikçe yaygınlaşmaktadır. Ancak tüm membran prosesler akışın azalmasına ve proses maliyetinin artmasına sebep olan konsantrasyon polarizasyonu ve kirlilik gibi problemlerle karşı karşıya kalmaktadır. Bunları azaltmak için besleme çözeltisi ön arıtımı, hidrodinamik yöntemler, membran modifikasyonları, temizleme ve elektrik kuvveti uygulama gibi çeşitli metotlar önerilmektedir.

Besleme çözeltisinin ön arıtımı ya kum filtrasyonu gibi fiziksel ya da pH ayarlaması, koagülasyon ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi kimyasal yöntemler uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Hidrodinamik metotla membran yüzeyinde türbilans yaratarak geri taşınım hafifletilebilir ve kirlilik önlenebilir. Membrana elektrik gibi dış güçler uygulanarak çözelti ve membran yüzeyi arasında yük etkileşimi yaratıldığında konsantrasyon polarizasyonu ve kirliliği azaltmak mümkün olmaktadır. Yukarıdaki yaklaşımlar membran yüzeyine humik maddelerin bağlanmasını engelleyerek kirliliği azaltmak yönündedir.

Humik maddelerin yük özellikleri ve membran yüzeyi membran kirliliğinde anahtar rolü oynamaktadır. Sonuç olarak bir elektrik alanı uygulaması humik maddeler tarafından oluşturulan membran kirliliğini azaltmak için potansiyel bir çözüm sağlayabilmektedir. Weng ve ark. (2006), laboratuvar ölçekli bir elektro-mikrofiltrasyon modülü kullanarak yaptıkları bir çalışmada humik madde giderimi sağlamışlar ve nükleer manyetik rezonans analizlerinde aromatik ve alifatik fonksiyonlu guruplarda önemli oranda azalma olduğunu belirlemişlerdir. MF ile elektrik kuvvetinin kombinasyonu humik madde giderimini artırarak membran da akış azalmasını azaltmıştır.

Günümüzde içme suyu üretiminde membran teknolojiler arasında UF gittikçe cazip bir hal almaktadır ve daha güvenilir bir arıtma alternatifi olarak ilgi sürekli artmaktadır. UF'nin tam kapasiteli uygulamaları Avrupa'da ve Amerika'da çok yaygındır. Gelişmiş ülkelerin haricinde gelişmekte olan ülkelerde de içme suyu üretiminde UF önemli bir paya sahiptir.

NF, UF ile ters osmozun arasında molekül ağırlığı limitindedir. Daha az işletme basıncı gerektirdiği için ters osmozdan, çok değerlikli iyonları ve daha küçük organikleri tuttuğu için UF'dan daha etkilidir. NF teknolojisinin doğal organik maddelerin gideriminde oldukça etkili olduğu kanıtlanmıştır. NF membranla çeşitli mikrokirleticilerin tutulduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Owen ve ark. 1995).

Daha düşük maliyet, nispeten daha az membran kirliliği ve basit işletme koşulları gibi avantajları nedeniyle NF çeşitli geleneksel yöntemlerin yerini almaktadır. Bazı araştırmacılar membran maliyetinin 20.000 m³/gün'den küçük kapasiteli tesisler için geleneksel yöntemlerden daha az olduğunu belirtmişlerdir. Ancak halen günümüzde NF membranın giderim mekanizmasıyla ilgili bilinmeyen çok şey vardır. Hidrofobite, membran yükü, membran gözenek boyutu, kirlilik potansiyeli ve sıcaklık dayanımı gibi birçok membran özellikleri filtrasyon prosesini etkileyen önemli faktörlerdendir. Dipol momenti, hidrofobite gibi çözeltinin özellikleri de membran yüzeyindeki etkileşim ya da adsorplamayla ayrılma verimliliğinde etkilidir.

Çözeltide boyut ve yük gibi iki ana alıkonma mekanizmasının etkileri membran bilim ve teknolojisinde tartışılan en önemli konulardandır. Yüklü membran yüzeyi ve elektrostatik süzüntü arasındaki etkileşimle, yüksüz çözeltilerde membran gözenek boyutu ve süzüntü (permeate) gözenek boyutu arasındaki ilişkiye dayanan boyut farkına dayalı ayırma ana mekanizmadır. Ancak bu iki mekanizmanın NF membran teknolojisine katkısı içerilen parametrelerin belirsizliği sebebiyle tam anlamıyla değerlendirilemez. NF ayırma performansı genellikle çoğu araştırmacı tarafından ancak çeşitli modellerle tanımlanarak değerlendirilir (Lin ve ark., 2007).

Lin ve ark. (2007), iki ticari nanofiltrasyon membranla çalışma yapmışlardır (NF70 ve NF270). Küçük THM öncüsü olarak resorcinol, phloroglucinol ve 3-hydroxybenzoik asit gibi üç model bileşik ve karşılaştırma yapabilmek amacıyla da DYÜ öncüsü olarak tannik asiti seçmişlerdir. Farklı pH değerlerinde membran yüzey yükü değerlerini hesaplamak için akış potansiyelini ölçmüşlerdir. Genel olarak NF270 membranın NF70 membrana göre daha iyi akış oranına sahip olduğu görülmüştür.

Chang ve ark. (2009), NF membran performansını belirlemek için ham su, UF ile ön arıtmadan geçmiş su ve koagülasyon ve sedimentasyondan sonra kum filtresiyle arıtılmış su olmak üzere üç farklı numuneyle çalışma yapmışlardır. Kum filtrasyonu-NF kombinasyonu, arıtma prosesi olarak önerilmiştir, çünkü UF-NF kombinasyonundan daha az enerji tüketimi olduğu ve daha çok DOM giderimi gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. ÇOK giderim veriminin çapraz akış hızından etkilenmediği ancak, daha düşük çapraz akış hızında ($0,15 \text{ ms}^{-1}$) organik maddenin gideriminin, daha yüksek çapraz akış hızına ($0,30 \text{ ms}^{-1}$) göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar birleştirildiğinde, 690 kPa trans membran basıncında ve $0,30 \text{ ms}^{-1}$ çapraz akış hızında %94 ile oldukça yüksek bir ÇOK giderimi gerçekleştirildiği belirtilmiştir.

Çizelge 3. Membran Proseslerle DOM gideriminde Yapılan Çalışmalar

	Uygulama	Giderim verimi	Kaynak
Membran Teknoloji	TAK-UF	%90 humik madde giderimi	Tomaszewska ve Mozia, 2002
	Demir oksit kaplı membran TiO ₂ kaplı fotokatalitik membran	nispeten büyük moleküllü partiküllerden kaynaklanan membran kirliliği kontrol altına alınmıştır.	Yao ve arkadaşları, 2009
	UF NF90-NF270 NFT50	%30-85 DOM giderimi (THMOP) %90 DOM giderimi ~%100 DOM giderimi	Rubai ve ark., 2008
	Seramik-UF polimerik membran	(MWC0) 1000-8000 Da arasındaki DOM gid. Başarılıdır.	Lee ve Cho., 2004
	Elektro-mikrofiltrasyon	THMOP ve UV ₂₅₄ 'de yapılan ölçümlerde %50 giderim verimi	Weng ve ark. (2006)
	NF270 NF70	pH'ya daha hassas, daha iyi akış oranı, yüksek pH'da verimli yüksek pH'da verimli	Lin ve ark. (2007)
	UF-NF	nispeten daha fazla enerji	Chang ve ark.,2009
	Kum filtrasyonu-NF	%94 ÇOK giderimi ve daha az enerji	

3.5. İçme Suyu Arıtımında DOM'ların Ozonlama Prosesiyle Giderilmesi

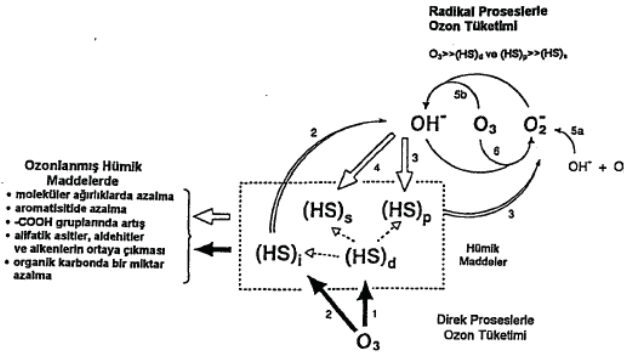
Ozon hemen hemen bütün organik maddelerle reaksiyona girecek kadar güçlü bir oksidandır. Ozon bu güçlü oksitleme kabiliyetini sıvı çözeltilerde de muhafaza eder. Ozonun sulara oksitleme gücü pH ve reaksiyon süresine bağlıdır. Ozon organik maddelerin karbon bağlarını kolayca parçalar hatta aromatik halkayı kırar. Bazı organik maddeleri ise kısmen oksitleyebilir ancak oksitlenen ara ürünler ozonla daha fazla okside olamazlar. (Sevimli, 2000).

Ozonlama ile hümitik maddeler ihtiva eden sulardan etkili şekilde renk gidermek mümkündür. Ancak hümitik maddeler ozonlamaya karşı dirençlidir ve küçük miktarlarda asetik, oksalik, formik ve tereftalik asit, karbondioksit ve fenolik bileşiklerin meydana gelmesi için yüksek ozon dozları ve uzun temas süreleri gereklidir (EPA, 1986). Sadece ozonlama ile bileşenin matriksinde küçük kırılmalar olmaktadır, dolayısıyla ozonlamanın giderme etkisi de oldukça sınırlıdır.

Fulvik asit (FA) gibi sulara bulunan uçucular ozonlamadan önce oksijenli türler ihtiva ederler. FA'nın ozonlanması ile ürün olarak alifatik aldehitler ve kısa zincirli alkilbenzoik asitler ortaya çıkmaktadır. Fulvik asit oksidasyona karşı oldukça dirençlidir. Hem HA hem de FA'nın ozonla olan reaksiyonları pH, hümitik maddeler ve ozonun konsantrasyonu ile değişmektedir.

Ozon hümitik maddelerle aşağıdaki iki tür prosesle reaksiyon verir (Şekil 4) :

- Ozonun davranışından kaynaklanan direk proses:
 - Nükleofilik merkezlerde (HS)_a (örnek olarak: aromatik çekirdek, diğer doymamış kısımlar)
 - Mevcut olan ya da ozonlama sırasında oluşan ve radikal oluşumunu başlatan nükleofilik kısımlarda (HS)_i, (örnek olarak: organik asitler, hidrojen peroksit)
- Hidroksil radikalinin davranışına ve aşağıda verilen bazı faktörlere bağlı olan radikal tip proses.
 - radikal sistemin reaksiyonu başlatma kapasitesi - pH, (HS)_i
 - uygulanan ozonun miktarı - [O₃]/[HS]_d
 - başlatma ve sürdürme kısımlarının özellikleri



Şekil 4. Ozonun hümitik maddelerle olan reaksiyonu (Langlais ve ark., 1991)

Su arıtma proseslerinden dezenfektan olarak ozonun kullanıldığı durumlarda suda eğer brom varsa brom, DOM ile organobromin bileşiklerini oluşturur. Bu bileşiklerin oluşumu bromun ve DOM'in sudaki konsantrasyonlarına bağlı olarak gelişir (Sevimli, 2000).

İçme suyu arıtımında ozon (O₃) ve kombinasyonlarının uygulaması ozonun dezenfektan ve oksidasyon (koku ve tat kontrolü, renk giderimi, mikrokirleticilerin giderimi) özelliklerinden

dolayı oldukça yaygındır. İçme suyundaki potansiyel kirleticilerin giderilmesi için uygulanan ozonlama daha çok diğer arıtma metodlarıyla kombine edilerek uygulama alanı bulmaktadır (Şen, 2004).

Ozon başlangıçta su kalitesini iyileştirmek için kullanılmaktaydı, günümüzde THM ve HAA gibi klorlama yan ürünlerinin engellenmesine karşı artan ilgiyle koagülasyondan önce ön-oksüdant olarak klor yerine uygulanması gündeme gelmiştir. Ön-ozonlama tat, koku, renk ve belirli mineral bileşikleri elimine etmektedir. Ayrıca doğal organik maddelerin gideriminde ve mikroorganizmaların inaktivite edilmesinde de kullanılmaktadır (Yan ve ark., 2007).

Genellikle oksidasyon prosesleri organik bileşiklerin tamamını karbodioksit ve suya dönüştürmek için yani toplam oksidasyon için değil, sonraki arıtma proseslerinin verimliliğini artırmak için ön-oksüdasyon prosesleri olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle oksidasyon proseslerinin etkinliği genellikle oksidasyon adımını takip eden diğer proseslerle beraber değerlendirilmelidir (Bekbolet ve ark., 2005).

Ön-ozonlama daha sonraki arıtma proseslerinde özellikle ön-ozonlama için tamamlayıcı bir proses olan koagülasyonda çok önemli bir etkiye sahiptir. Ozonlamanın pratik geleneksel arıtma tesislerinde kullanılan dozajda ($<1 \text{ mg ÇOK mg}^{-1} \text{O}_3$) düşük bir ÇOK giderimi ($<10\%$) sağladığı görülmektedir. Ancak, bu dozajlar doğal organik maddenin yapısını ve partikülleri değiştirebilmektedir. Ozonun doğal organik maddenin doymamış çift bağlarına, aromatik türevli asitler, yağ asitleri, kısa zincirlerle bağlı karboksilik asitler, aldehit ve ketonlara dönüşümle sonuçlanan bir atak yapmasıyla reaksiyon verdiğine inanılmaktadır. Ozonlamadan sonra ozon dozuna ve organik maddenin karakteristiğine bağlı olarak DOM özellikle yüksek molekül ağırlıklı maddelerden düşük molekül ağırlıklı maddelere dönüşmektedir (Yan ve ark.,2007).

Yan ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada koagülasyonda ön-ozonlamanın etkisi araştırılmıştır. Ön-ozonlama ile birlikte yeni bir kompozit flokülant (HPAC) ve geleneksel demir (III) klorür (FeCl_3) karşılaştırılmış ve sonuçlar koagülasyonda ön-ozonlamanın etkisinin ozon dozajıyla, koagülantın tipiyle ve su kirleticilerinin karakteristiğiyle ilişkili olduğunu göstermiştir.

FeCl_3 için ön-ozonlama düşük dozajda ($1,0 \text{ mg/l O}_3$) bulanıklık ve UV_{254} giderimi için koagülasyona yardımcı olmuştur. Yüksek dozajda ise ($2,0 \text{ mg/l O}_3$) bulanıklık giderimine katkıda bulunmasına rağmen UV_{254} için zararlı olmuştur.

Kompozit flokülant HPAC için ön-ozonlama bulanıklık ve UV_{254} gideriminin her ikisinde de ihmal edilebilir bir etki göstermiştir. Ozon, eş zamanlı olarak, küçük partikülleri birleştirerek büyük olanları kırmakta, bu durum da daha kolay mineralize olabilme yani daha iyi bir giderim sağlamaktadır (Yan ve ark.,2007).

Selçuk ve ark. (2007) yaptıkları bir çalışmada alüminyum sülfat (alum) ve poli alüminyum klorit (PAC) koagülasyonları, ozonlama ve bunların kombinasyonlarını farklı merkezli sularda çalışmışlar ve yalnız başına ön-ozonlamanın etkisi ve koagülasyonla kombine edilmiş şekilde DOM gideriminde TOK ve UV_{254} ölçümlerini değerlendirmişlerdir. DYÜ oluşum potansiyelini belirlemişlerdir. TOK giderimi için optimum alüminyum dozu 80 mg/L bulunmuş ve en düşük TTHMOP (toplam THM oluşum potansiyeli) elde edilmiştir.

Chang ve ark. (2002) DYÜ oluşumunu önlemek için bir ön arıtım metodu olarak ön-ozonlama kullanmışlar ve ön-ozonlamanın DYÜ öncülerini azalttığını ve özellikle de TTHMOP'nin azaltılmasında etkili olduğunu rapor etmişlerdir. Humik asitlerin oksidasyonu için ardışık bir sistemde ön-ozonlama ve fotokatalitik oksidasyonu içeren iki oksidasyon sistemi birden uygulanmış ve ön-ozonlamanın birinci derece kinetikle açıklanan fotokatalitik degradasyon oranında kayda değer bir artışla katkıda bulunduğu belirtilmiştir (Şen, 2008).

Organik maddenin ön-ozonlama ile değişikliğe uğraması iki ana etkenle ortaya çıkmaktadır. Birincisi, buharlaşma ve stripping (sıyırılma) reaksiyonu ve mineralizasyon ile direkt olarak organik maddenin giderilmesidir. Diğer taraftan, İkincisi, ön-ozonlamanın metal tuzlarıyla koagülasyondan sonra oluşan flokların yüzey yükünü azaltarak ve flok yüzeyi tarafından anyonik organik bileşiklerin adsorpsiyonla giderimini engelleyerek stabilize flok oluşumunu

desteklemesidir. Uçucu organik maddenin yüksek konsantrasyonlarda olduğu çoğu su arıtma tesislerinde ön-ozonlama dozu $0,7 \text{ mg O}_3 \text{ mg}^{-1} \text{ TOK}$ 'nin üzerindedir.

Schender ve Tobiason (2000) tarafından koagülant, partiküller ve DOM arasındaki etkileşime ön-ozonlamanın etkisi araştırılmıştır. Koagülant olarak alum kullanıldığında ön-ozonlamanın bulanıklığı engellediği ve test edilen koşullarda çözünmüş organik maddenin giderildiği belirlenmiştir. Koagülant olarak katyonik polimer kullanıldığında DOM ve bulanıklığın gideriminde ön-ozonlama küçük fakat istatistik olarak önemli bir artış sağlamıştır. Koagülant olarak polialüminyum klorür kullanıldığında ön-ozonlama bulanıklık ve DOM giderimine yardımcı olmuştur. Ön-ozonlama partiküllerin yüzey yükünü azaltarak yük nötralizasyonu ile daha iyi bir koagülasyon sağlamaktadır (Şen, 2004).

UF ve MF membran tekniklerinin en önemli dezavantajlarından biri olan membran kirliliğini azaltmanın yollarından biri de ön ozonlamadır. Ön-ozonlama arıtılan suyun kalitesini artırır ve çözeltideki bileşikler ve membran yüzeyi arasındaki etkileşimden kaynaklanan membran kirliliğini kontrol etmeye yardımcı olur. UF/toz aktif karbon adsorpsiyonu ve ön ozonlamanın beraber kullanılmasında ozonlama yan ürünlerini içeren bileşiklerin giderilmesinde etkinliği kanıtlanmıştır.

Moza ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada UF ve TAK/UF proseslerinde ön-ozonlamanın etkisini araştırmışlardır. Özellikle akış azalması ve organik madde giderim verimliliği değerlendirilmiştir. UF sistem olarak selülözden üretilen düz bir membran kullanılmıştır. Model çözeltinin ozonlaması UF'den önce organik madde giderimine katkıda bulunmuştur. Sisteme 100 mg/l toz aktif karbon eklenerek tüm organik türlerin tamamen giderimi sağlanmıştır. UF prosesinin yalnız başına gideremediği düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin adsorpsiyonuyla sonuçlanan, TAK/ UF prosesi ile daha fazla organik madde giderimi elde edilmiştir.

Ozonlamada hidroksil radikallerinin oluşumu ve ozonun dekompozisyonunu artırmak için çeşitli katalizörler de kullanılmaktadır. Böylece katalitik ozonlama, organik kirleticilerin daha hızlı degradasyonunu ayrıca DOM ve mikrokirleticilerinin etkili bir şekilde mineralizasyonunu sağlamaktadır (Nawrocki ve ark., 2010).

Wang ve ark. (2009) yaptıkları bir katalitik ozonlama çalışmasında Rutenyum/Aktif karbonu (Ru/AC) katalizör olarak kullanmışlar ve katalitik ozonlamanın yalnız başına ozonlamaya göre daha etkili olduğunu belirtmişlerdir. Horder ve ark. (2006)'nın yaptığı diğer bir çalışmada katalizör olarak alüminyum oksit kullanılmış ve yalnız başına ozonlamaya göre daha fazla ÇOK giderimi sağlandığı belirtilmiştir. Benzer çalışmalarda da (Legube and Vel Leitner, 1999; Zhang ve ark., 2006) DOM gideriminde katalitik ozonlamanın, ozonlamaya göre iki katı daha etkili olduğu kanıtlanmıştır (Matilainen ve Sillanpää; 2010). Lee ve ark. (2005), yaptıkları çalışmada MnO_2 , Fe/SiO_2 , $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$, Fe/ZrO_2 ve Fe/MgO şeklinde 5 farklı katalizör denemiler ve en fazla UV_{254} ve TOK düşüşünü Fe/MgO katalizörü ile elde etmişlerdir.

3.6. İçme Suyu Arıtımında DOM'ların Diğer İleri Oksidasyon Prosesleri Kullanılarak Giderilmesi

İleri oksidasyon prosesleri farklı reaksiyon sistemlerini kullanmasına rağmen hepsi benzer kimyasal özellik göstererek hidroksil radikallerinin (OH^\cdot) üretimini gerçekleştirir. Hidroksil radikaller sıradışı reaktif türler olup, organik maddelerin birçoğuna karşı atağa geçmekte ve organik maddeleri parçalamak için saldırılmaktadır (Birgül, 2006).

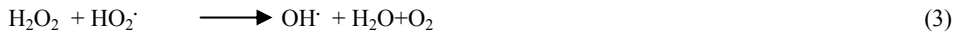
Ticari olarak uygulanan ileri oksidasyon prosesleri (İOP) büyük oranda UV veya görünür ışık kullanılarak hidroksil radikalinin üretimini yapmaktadır. İleri oksidasyon teknolojileriyle arıtma işlemlerinde, hedef organik kirleticilerin parçalanmasının yanı sıra tam mineralizasyonun sağlanması için yeterli zaman elde edilmektedir (Bolton, 2001b).

Fotokimyasal proseslerin gerçekleşmesi için gerekli olan temel iki parametreden birincisi ışık diğeri de bu ışıkla radikal oluşturacak veya radikale dönüşecek maddedir. Fotokimyadaki

genel dalga boyu aralığı 100-1000 nm'dir. 1000 nm'den daha fazla dalga boyuna sahip olan fotonların enerjisi absorplandığında kimyasal değişime sebep olamayacak kadar düşüktür ve 100 nm'den düşük dalga boyundaki fotonların enerjisi de iyonizasyona ve radyasyona neden olacak kadar yüksektir (Bolton 2001b).

Çizelge 4. Ozonlama Prosesiyle DOM gideriminde Yapılan Çalışmalar

	Uygulama	Giderim verimi	Kaynak
OZONLAMA	Ön-ozonlama/koagülasyon	TOK gideriminde artış	Selçuk ve ark.,2007
	Koagülasyon Koagülasyon+ön ozonlama	%33 UV ₂₅₄ %59 UV ₂₅₄	Bekbölet ve ark.,2005
	Ön-ozonlama	%71 fulvik asit giderimi %53 humik asit giderimi	Chang ve ark., 2002
	ön-ozonlama+fotokatalitik degradasyon	%50 fotodegradasyonda artış	Şen., 2008
	ön-ozonlama/Toz aktif karbon/UF	%96 TOK giderimi ve ~%100 UV ₂₅₄ giderimi	Mozia ve ark., 2006
	Katalitik Ozonlama (Ru/AC)	%75 TOK giderimi	Wang ve ark., 2009
	Ozonlama	1,5-3 saat %12-%24 ÇOK giderimi	Hordern ve ark., 2006
	Katalitik Ozonlama (Al ₂ O ₃)	1,5-3 saat %38-%50 ÇOK giderimi	



Bir diğer ileri arıtım yöntemi olan fotokataliz, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı organik maddelerin zararsız formlara dönüşmesi yoluyla giderilmesi için kullanılan bir yöntemdir. Fotokatalitik bir sistem bir çözücünde süspansiyon halinde bulunan yarı iletken partiküllerden meydana gelmektedir. Birçok metal oksit yarı iletken olduğu bilinmektedir. Bir yarı iletken elektronlarla dolu olan valans bantı (VB) ve boş enerji seviyelerini ihtiva eden iletim bantından (İB) meydana gelmektedir. Yarı iletkenler sulu ortamda ışınlama altında etkili olan katalizörlerdir.

Yarı iletkenler içerisinde (SnO₂, WO₃, ZnO, ZnS, SrTiO₃) en yüksek fotokatalitik verim giderimine sahip olan TiO₂ geniş bant aralığı olan yarı iletkenidir. Ucuzdur, toksik değildir, suda

çözünmez. Geniş pH aralığında yüksek fotokimyasal kararlılığı nedeniyle fotokatalizör olarak kullanılmaktadır.

Liu ve ark. (2009) Avustralya'da iki farklı yüzey suyunda TiO_2 fotokataliziyle DOM giderim verimliliğini moleküler ağırlık dağılımı ve UV absorbanası ile değerlendirilmiştir. Fotokatalizden sonra iki yüzey suyunda da benzer reaksiyon yoluyla benzer ürün dağılımı gözlemlenmiş, 254-260 nm dalga boyunda düşük molekül ağırlıklı hidrofilik bileşikler artırılmış ve UV/ TiO_2 teknolojisi hidrofobik fraksiyonların arıtılmasında başarıyla uygulanmıştır.

Huang ve ark. (2008), DOM kaynaklı UF ve MF membran kirliliğini engellemek için TiO_2 /UV fotokatalitik oksidasyon potansiyeli çalışmışlar ve DOM'u ticari bir TiO_2 katalizör kullanılarak başlangıç TOK konsantrasyonunu ve TiO_2 dozajını içeren çeşitli deneysel parametrelerle değerlendirmişlerdir. TiO_2 'in artışıyla reaksiyon kinetiğinin arttığı ve başlangıç TOK konsantrasyonuyla arttığı bulunmuştur. TOK gideriminin nispeten düşük olmasına rağmen, TiO_2 /UV prosesi DOM tarafından oluşturulan membran kirliliğinin azaltılmasında oldukça etkili olmuştur. 0,5 g/L TiO_2 konsantrasyonunda 20 dakikalık bir arıtmadan sonra UF ve NF membran kirliliğini neredeyse tamamen engellendiği görülmüştür. SUVA analizinden Doğal organik maddenin moleküler ağırlık dağılımı yapısındaki değişikliğin membran kirliliğini etkilediğini ortaya çıkarmıştır. Bu proses büyük hidrofobik bileşiklerin taşınımı ve dağılımını sağlandığından dolayı membran kirliliğini engellemektedir. Bu nedenle, TiO_2 /UV prosesinin UF ve NF sistemden önce etkili bir ön arıtım prosesi olduğu söylenebilir.

Espinozo ve ark. (2009) tarafından Almanya'da bir gölde DOM'ların fotokatalitik degradasyon çalışmaları UV₂₅₄, ÇOK ve boyut dışlama kromatografisi ile ölçülerek yapılmıştır. Zengin humik içeriği olan doğal suyun 0,5 g/L TiO_2 varlığında fotokatalitik degradasyonu gerçekleştirilmiş ve öncelikli olarak daha yüksek molekül ağırlıklı ÇOK fraksiyonunun degrades olduğu görülmüştür. Degradasyona katkıda bulunan bu durum, TiO_2 yüzeyine büyük molekül ağırlıklı DOM'un adsorpsiyonu şeklinde açıklanmıştır.

Sarathy ve Mohseni (2007), DOM'un boyut dağılımında (OH^\cdot) hidroksil radikallerinin etkisi araştırılmıştır. Hidroksil radikalleri hidrojen peroksitin 254 nm'de UV radyasyonu ile ışınlanmasıyla elde edilmiştir. Ayrıca DOM'un kombine membran ve UV/ H_2O_2 prosesi ile arıtımı da çalışılmıştır. DOM'un kromatografik boyut dağılımını belirlemek için yüksek performans boyut dışlama kromatografisi (HPSEC) kullanılmıştır. Sudaki kromatografik DOM'un %33 'ünün 1400 Dalton'dan (Da) daha büyük olduğu ve % 5 'inin daha düşük ortalama molekül ağırlığına (450 Da) sahip olduğu bulunmuştur. İleri oksidasyon koşulları altında tam olarak mineralizasyon elde edilmemiştir ancak, aromatik yapıda önemli miktarda azalmaya neden olan kısmi oksidasyon sağlanmıştır. Hidroksil radikalleri kısmi olarak daha yüksek molekül ağırlıklı DOM'larla reaksiyona girmiş ve daha küçük molekül ağırlıklı yapılara dönüşmüştür. UF prosesi 1400 Da'dan daha büyük molekül ağırlıklı organik maddelerin tamamını gidermiştir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin ortamda olmayışıyla hidroksil radikalleri daha hızlı reaksiyona girmiştir. Reaksiyon oranının OH^\cdot ve kromatografik DOM arasındaki moleküler boyut dağılımına bağlı olduğu görülmüştür.

Çizelge 5. İleri Arıtma Prosesleriyle (İOP) DOM gideriminde Yapılan Çalışmalar

	Uygulama	Giderim verimi	Kaynak
İOP	UV O ₃ /aktif karbon UV/H ₂ O ₂	yalnız UV ışınlamasına göre O ₃ /Aktif karbon, UV/H ₂ O ₂ prosesleri daha etkilidir.	Polo ve ark.,2007
	UV/H ₂ O ₂	%94 UV ₂₅₄ giderimi ve %78 ÇOK giderimi	Goslan ve ark., 2006.
	UV/H ₂ O ₂	30 dakikada %90 ÇOK mineralizasyonu ve THMOP 'de düşme	Wang ve ark., 2006.
	fenton reaktifleri/UVA	%80'den fazla ÇOK giderimi ve %90'dan fazla UV ₂₅₄ giderimi	Sanly ve ark. (2007)
	H ₂ O ₂ /güneş ışığı	filtrasyondan önce %68 UVA ₂₅₄ giderimi ve %55 TOK giderimi	Moncayo-Lasso ve ark., 2008.
		filtrasyondan sonra %80 UVA ₂₅₄ giderimi ve %62 TOK giderimi	
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /güneş ışığı	%90 UVA ₂₅₄ ve %70 TOK giderimi.		

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

İçme sularının renksiz ve berrak olması, hastalık yapıcı organizmaları ve zararlı kimyasal maddeleri ihtiva etmemesi ve agresif olmaması gerekmektedir. Sularında bu şartları sağlamak ve suda bulunması arzu edilmeyen maddeleri belirli bir seviyenin altında tutmak için çeşitli standartlar geliştirilmiştir. Bunlar arasında dikkate değer olanı Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından verilen standartlardır. WHO tarafından temel adımların tanımlandığı bir çerçeve oluşturulmuştur.

Bu konuda ülkemizde kabul edilen içme suyu standardı ise TS-266'dır. Ülkemizde TS 266'da söz konusu bileşiklerin sınırlandırılması için henüz bir çalışma başlatılmamış olsa da, "İçme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair yönetmelik" gereği kaliteli içme suyu elde edilebilmesi için suyun içerisindeki organik madde konsantrasyonunun sınır değerlerin altına düşürülmesi gerektiği açıkça ortadadır. Dolayısıyla ülkemizde de TOK giderimine yönelik proseslerin geliştirilmesi kaçınılmaz olmuştur.

Doğal sulardaki DOM içeriği birçok arıtma prosesi ile doğrudan ya da dolaylı olarak, DOM'un miktarına, karakteristiğine ve işletme koşullarına bağlı olarak değişen verimlerle giderilebilmektedir. Doğal organik maddeler, moleküler ağırlıklarına, yük yoğunluklarına, polaritelerine, çözünürlüklerine, moleküler özelliklerine ve arıtım koşullarına bağlı olarak çeşitli yöntemlerle arıtılabilmektedirler. Koagülasyon prosesleriyle DOM'un sadece bir kısmı (% 40-60) çoğunlukla da hidrofobik (yüksek moleküler ağırlıklı) kısmı giderilebilmektedir. Daha düşük moleküler ağırlıklı DOM'lar ise geniş yüzey alanına sahip aktif karbon adsorpsiyonuyla veya son dönemde yüzeyleri modifiye edilmiş çeşitli adsorbanlarla giderilebilmektedirler. Bununla birlikte,

doğal sulara bulunan DOM bileşiklerinin birçoğunun negatif yüklü karakteristiğinden dolayı, anyon değiştirici reçineler ve MİEX reçineler etkin DOM giderimi sağlayabilmektedir. Ozonlama DOM gideriminde kullanılmakla beraber yalnız başına ozonun DOM ile reaksiyonu oldukça seçici ve yavaştır. Özellikle düşük ozon dozlarında DOM'un tam mineralizasyonu sağlanamamaktadır. Bu noktada katalitik ozonlama çalışmaları devreye girmiş ve hidroksil radikalleri oluşumuna dayanarak ve ozonun bozunmasını hızlandırarak yüksek DOM giderimleri sağlamıştır. Ozonlama veriminin artmasıyla, yüksek ozonlama maliyetinin düşeceği öngörülmüş olsa da henüz ozonlama ve katalitik ozonlamanın maliyet açısından karşılaştırıldığı bir çalışma yoktur. Öte yandan DOM giderimine yönelik tüm bu yöntemler arasında membranlar gözenek boyutuna bağlı olmakla beraber çok yüksek (% 80-90) giderim verimleri sağlarlar. Ancak membran gözeneklerinin çabuk tıkanması membranın ekonomik ve etkin kullanımı açısından bir dezavantajdır.

Özet olarak sulardaki organik maddeler ile klorun etkileşmesi sonucunda THM bileşikleri ortaya çıkmaktadır. Özellikle bitkisel kökenli hüyük maddeler THM'lere sebep olmaktadır. Yüksek THM içeren suların insanlarda mesane ve mide kanserine neden olduğu bilinmektedir. Çeşitli arıtma metotları ile yüksek kalitede su elde etmek mümkündür, fakat içme suyunun ucuz olduğu yerlerde bu ekstra bir maliyet demektir. DOM'ların giderim mekanizmasını anlamak bu bileşiklerin karmaşık ve heterojen yapısından dolayı oldukça zordur. Hem ekonomik hemde etkin arıtma proseslerinin seçimi bu noktada önem kazanmaktadır. Doğal sular DOM içeriğinin değişken yapısı ve farklı moleküler boyut dağılımından dolayı değişen özelliklerine bağlı olarak özgün olarak değerlendirilmelidir. Özellikle son dönemde daha çok, çeşitli arıtma tekniklerinin kombine edilerek kullanılması gündeme gelmekte ve yalnız başına kullanılan sistemlerin dezavantajları ortadan kaldırılarak çok daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Aiken, G., Cotsaris E., Soil and hydrology: their effect on NOM, J. Of AWWA, 87(1), 36-45., 1995.
- [2] Akçay M.U., İnan, H., Yiğit, Z., "İçme Suyunda Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Ve Kontrolü" TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, İZMİR, 2007.
- [3] Alkan, U., Teksoy, A., Başkaya, S., "Yüzeysel Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Gideriminde Uygun Koagülasyon Şartlarının Belirlenmesi " Ekoloji Dergisi, 15, 59, 18-26s., 2006.
- [4] Alkan, U., Teksoy A., Ateşli A., "Hüyük Madde İçeren Yüzeysel Suların UV/H₂O₂ ile Dezenfeksiyonu" Ekoloji Dergisi, 21-28s., 2007.
- [5] Angeles de la Rubia, Manuel Rodríguez, Victor M. Leon, Daniel Prats, "Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water", Water Research 42 , 714 – 722s., 2008.
- [6] Bekbolet, M. C.S. Uyguner, H. Selcuk, L. Rizzo, A.D. Nikolaou d, S. Meri, V. Belgiomo, "Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products" Desalination 176, 155-166s., 2005.
- [7] Birgül, A., "Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtımında İleri Oksidasyon Proseslerinin Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa., 2006.
- [8] Bolto B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. ve Linge, K. Removal of Natural Organic matter by Ion Exchange, Water Research 36 (20), 5057-5065., 2002.
- [9] BOLTON, J.R. Ultraviolet Applications Handbook, Bolton Photosciences Inc., Edmonton, Canada., 2001b p.40.
- [10] Çapar, G., Yetiş Ü., "Ankara İçme Suyunda Aktif Karbon ile Doğal Organik Madde ve Trihalometan Giderimi" Turk J Engin Environ Sci. 25, 527 - 535. TUBİTAK, 2000.

- [11] Chang, E.-E. Yu-Wen Chen, Yi-Li Lin, Pen-Chi Chiang, "Reduction of natural organic matter by nanofiltration process" *Chemosphere* 76, 1265–1272s., 2009.
- [12] Choo, K., H., Tao, R., M., J., Kim, "Use of a photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water: Effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption", *Journal of Membrane Science* 322, 368–374s., 2008.
- [13] Çelik, C., İZOTAR A.Ş.Hasad Dergisi, <http://www.ogchumicacid.com.>, 2003.
- [14] Davis, M.L., Cornwell, D.A., *Introduction to Environmental Engineering*. Mc. Graw-Hill, Boston., 1998.
- [15] EPA, "Design Manual, Municipal Wastewater Disinfection, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, EPA/ 625/1-86/021, Washington" Espinoza, L., A., T., Eike ter Haseborg, Matthias Weber, Fritz H. Frimmel, 2009, "Investigation of the photocatalytic degradation of brown water natural organic matter by size exclusion chromatography" *Applied Catalysis B: Environmental* 87, 56–62s., 1986.
- [16] Fu P. L. K. ve Symons J. M., "Removing Aquatic Substances by Anion Exchange Resins, *Journal of the American Water Works Association*", 82 (10), 70-77s., 1990.
- [17] Gaffney J. S., Marley N. A., ve Clark S. B. Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, eds., J. S. Gaffney, N. A. Marley, and S. B. Clark, ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, pp. 2-16, Washington, DC., 1996.
- [18] Goslan, E.H., Gurses, F., Banks, J., Parsons, S.A., "An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes". *Chemosphere* 65, 1113–1119s., 2006.
- [19] Gregor, J.E., Nokes, C.J., Fenton. E., "Optimising Natural Organic Matter Removal From Low Turbidity Waters By Controlled pH Adjustment of Aluminium Coagulation", *Water Res.* 31, 12, 2949-2958s., 1997.
- [20] Harman, B.İ., "MIEX® Reçinesi İle İçme Sularından Doğal Organik Madde Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2006.
- [21] Heijman, S.G.J., Van Paassen, A.M., Vander Mer, W.G.J., Hopman.R., "Adsorptive Removal Organic Matter during Drinking Water Treatment", IWA 2nd World Water Congress, Berlin, 15-19s., 2001.
- [22] Hordern-Kasprzyk B., Raczyk-Stanislawiak U., J. wietlik S, Nawrocki J., "Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina" *Applied Catalysis B: Environmental* 62 345–358s., 2006.
- [23] Huang,X., Marlen Lealc, Qilin Lia, "Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes" *Water Research* 42, 1142 – 1150s., 2008.
- [24] Hüseyin Aksel EREN Pervin ANIŞ, *Tekstil Boyama Atıksularının Ozonlama ile Renk Giderimi Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 11, Sayı 1, 2006.
- [25] Hüseyin Selcuk, Luigi Rizzob, Anastasia N. Nikolaouc, Sureyya Mericb, Vincenzo Belgiornob, Miray Bekboletd, "DBPs formation and toxicity monitoring in different origin water treated by ozone and alum/PAC coagulation" *Desalination* 210, 31–43s., 2007.
- [26] Hoigne, J., Bader, H., "Rate Consant of Reaction of Ozone with Organic and İnorganic Compounds in water-I; Non-Dissociating Organic Compounds," *Water Research*, 17, 173-183s., 1983a.
- [27] Kaplan, Ş.Ş. "Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Yüzeyleri Demirle Kaplanmış Çeşitli Pomza Taşları Kullanılarak Adsorpsiyon Süreciyle Giderimi" Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2005.

- [28] Kaplan, S.Ş., Mehmet Kitiş, Tanju Karanfil, “Yüksek Suva Değerlerine Sahip Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Yüzeyleri Demir Oksitlerle Kaplanmış Pomzularla Adsorptif Giderimi”, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknoloji, 2007.
- [29] Karim, Z., Mumtaz M., Kamal T., “Evaluation of Trihalomethanes in Tap Water Samples of Karachi City (Pakistan)” *Journal of Basic and Applied Sciences* Vol. 7, No. 1, 7-10, 2011.
- [30] Kerç, A., “Oxidation of Aquatic Humic Substances By Ozonation” Doktora Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [31] Khraisheha, M., A. Al-Ghoutib M., Andrea Stanforde C., “The application of iron coated activated alumina, ferric oxihydroxide and granular activated carbon in removing humic substances from water and wastewater: Column studies” *Chemical Engineering Journal* 161 114–121s., 2010.
- [32] Kitis, M., Probing chlorine reactivity of DOM for DBP formation: Relations with SUVA and development of the DBP reactivity profile, Ph.D.Dissertation, Clemson University, Clemson, ABD., 2001.
- [33] Korbutowicz, Malgorzata Kabsch- “Effect of Al coagulant type on natural organic matter removal efficiency in coagulation/ultrafiltration process”, *Desalination* 185, 327–333s., 2005.
- [34] Korkut, Ş., “Kimyasal oksidasyonla atıksulardan fenol giderimi” Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu 4, Gebze-Kocaeli 2003.
- [35] Langais, B., Reckhow, D.A. and Brink D.R., “Ozone in water Treatment, Application, and Engineering, Lewis Publisher, Michigan, USA”, 1991.
- [36] Lee, S., Cho, J., “Comparison of ceramic and polymeric membranes for natural organic matter (NOM) removal” *Desalination* 160, 223-232s., 2004.
- [37] Lee, J.E., Byung-Suk Jin, Sung-Hoon Cho, Sung-Hwan Han, Oh-Shim Joo and Kwang-Deog Jung, “Catalytic Ozonation of Humic Acids with Fe/MgO”, *Korean J. Chem. Eng.*, 22(4), 536-540S., 2005.
- [38] Leiknes, T., Ødegaard, H., Myklebust, H., 2004” Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation/Microfiltration using metal membranes” *Journal of Membrane Science* 242 47–55s., 2004.
- [39] Legube, B., Vel Leitner, N.K., Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal. Today* 53, 61–72s., 1999.
- [40] Lin, Y., L., Chiang^a, P., C., E., Changb, E. “Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration” *Journal of Hazardous Materials* 146, 20–29s. 2007.
- [41] Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Drikas M., Amal, R., “Comparison of photocatalytic degradation of natural organic matter in two Australian surface waters using multiple analytical techniques”, *Organic Geochemistry.* , 2009.
- [42] Malcolm R. L. “Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances, In: Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment”, eds., B. Allard, H. Boren, and A. Grimvall, pp. 9- 36, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [43] Moncayo-Lasso, A., Pulgarin, C., Benítez, N. “Degradation of DBPs’ precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in solar CPC reactor”. *Water Res.* 42, 4125–4132s., 2008.
- [44] Matilainena A., Sillanpää, M., “Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes” *Chemosphere* 80 351–365s., 2010.
- [45] Matilainen A., Vieno, N. Tuhkanen, T., “Efficiency of the activated carbon filtration in the natural organic matter removal” *Environment International* 32, 324 – 331s., 2006.
- [46] Mozia, S., Maria Tomaszewska, Antoni W. Morawski, “Application of an Ozonation–adsorption–ultrafiltration system for surface water treatment” *Desalination* 190 308–314s., 2006.

- [47] Jacek Nawrockia, Barbara Kasprzyk-Hordernb, “The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation” *Applied Catalysis B: Environmental* 99 27–42s., 2010.
- [48] Newcombe, G, Morrison J, Hepplewhite C. “Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: I. Characterization of system and NOM adsorption. *Carbon*”, 40:2135-46., 2002.
- [49] Owen D. M., Amy G. L., Chowdhury Z. K., Paode R., McCoy G. and Viscosil K. (1995) NOM characteriz- ation and treatability. *J. AWWA* 87 (1), 46±63
- [50] Özer, S., “Sivas İçme Suyunda Zenginleştirilmiş Koagülasyonla Organik Madde Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2008.
- [51] Öztürk, F. , “Fotodegradasyon ile lineer alkil benzen sülfonat (LAB) ve fenol giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun,1994.
- [52] Polo, M.S., J. Rivera-Utrilla, J.D. Mendez-Diaz, S. Canonica, U. von Gunten “Photooxidation of naphthalenesulfonic acids: Comparison between processes based on O₃, O₃/activated carbon and UV/H₂O₂” *Chemosphere* 68, 1814–1820s., 2007.
- [53] Rubia, A., de la, Rodriguez, M., Leo’ n, V.M. Prats, D. “Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra and nanofiltration of surface water” *Water Research* 42, 714 – 722s., 2008.
- [54] Sanly, Lim, M., Chiang, K., Amal, R., Fabris, R., Chow, C., Drikas, M. A “study on the removal of humic acid using advanced oxidation process”. *Sep. Sci. Technol.* 42, 1391–1404s., 2007.
- [55] Sarathyand, S., Madjid Mohseni, “The Impact of UV/H₂O₂ Advanced Oxidation on Molecular Size Distribution of Chromophoric Natural Organic Matter” *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8315–8320s., 2007.
- [56] Sevimli, F., “Tekstil Endüstrisi Atıksularından Ozonlama İle Renk Giderimi Ve Ozonlamannın Biyolojik Arıtılabilirliğe Etkisi”, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2000.
- [57] Schafer, A.I., “Natural Organics Removal Using Membranes”, School of Civil And Environmental Engineering University of New South Wales, AUSTRALIA, 2001, 5-39s.
- [58] Singer, P., C., Bilyk, K., “Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin”, *Water Research* 36 4009–4022s., 2002.
- [59] Sulaymon, A., H., Abdul-Fattah M. Ali, Saadi K. Al-Nasiri, “Natural organic matter removal from Tigris River water in Baghdad, Iraq”, *Desalination* 245, 155–168s., 2009.
- [60] Sundstrom, W.D., Klei, E.H., “Wastewater Treatment”, Department of Chemical Engineering The University of Connecticut 241,270 s., 1979.
- [61] Swietlik J, Raczek-Stanislawiak U, Bilozor S, Ilecki W, Nawrocki J. “Adsorption of natural organic matter oxidized with ClO₂ on granular activated carbon.” *Water Res*;36:2328– 36s., 2002.
- [62] Şen, S., “Effects of Ozonation photocatalytic Oxidation, and Sequential Oxidation On Coagulation Of Humic Acids” Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
- [63] Teksoy, A., “İçme Sularından Organik Madde Giderimi Ve Trihalometan Oluşumunun Önlenmesi İçin Arıtma Proseslerinin Optimizasyonu” Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006.
- [64] Tomaszewska, M., Mozia, S., “Removal of organic matter from water by PAC/UF system” *Water Research* 36. 4137–4143, 2002.
- [65] Tomaszewska, M., Mozia, S., Morawski, A. W.,”Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC”, *Desalination* 16. 79 87s., 2004.
- [66] USEPA “Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water” Office of Research and Development, Washington DC 20460, 2001.

- [67] USEPA. "Integrated Risk Information System. Office of Research and Development (ORD), National Center for Environmental Assessment" <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/search.htm>, 2002.
- [68] Uyak, V., Toröz, İ., "İçme suyu kaynaklarındaki doğal organik maddelerin zenginleştirilmiş koagülasyon yöntemi ile giderilmesi", İTÜ Dergisi, Su Kirlenmesi Kontrolü, Cilt:16, Sayı:1-3, 115-122s., 2006.
- [69] Uyak, V., Yavuz, S. Toroz, I. Ozaydin, S. Genceli E. A., "Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption", Desalination 216, 334-344s., 2007.
- [70] Uyak, V., "Removal Of Disinfection By Products Precursors With Enhanced Coagulation In İstanbul Water Supplies", Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul, 2006.
- [71] Uyguner, C. S., "Trace-Level Metals and Natural Organic Matter Interactions: Oxidative/Adsorptive Removal Pathways" The Degree of Master of Sciences, Boğaziçi University, İstanbul, 1997.
- [72] Vaezi, F., Mohagheghian, A., Nouri, J., Eshraghian, M.R., Ghasri, A., "Improvement of NOM Removal from Water Recourses by Modifying the Coagulation Process". Iranian J Env. Health Sci. Eng. 2, 1, 43-49, 2005.
- [73] Volk, C., Kimberley, B., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G., Lechevallier, M., "Impact of Enhanced and Optimised Coagulation on Removal of Organic Matter and Its Biodegradable Fraction in Drinking Water". Water Research 34, 12-19s., 2000.
- [74] Vergili, İ., "Sulardan Adsorpsiyonla Organik Madde Gideriminin Spektral Adsorpsiyon Katsayısı (SAK₂₅₄) Parametresiyle İzlenmesi" Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [75] Wang J., Zhou Y., Zhu W., He X., "Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC" Journal of Hazardous Materials 166 502-507s. 2009.
- [76] Wang, G.-S., Liao, C.-H., Chen, H.-W., Yang, H.-C., "Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment" Environ. Technol. 27, 277-287., 2006.
- [77] Wenga, Y.H. Lia, K.C., Chung-Hsieha, L.H., C.P. Huangb, "Removal of humic substances (HS) from water by electro-microfiltration (EMF)" Wat Er Research 40, 1783 - 1794s. 2006.
- [78] Yan, M., Wang, D., You, S., Qu, J., Tang H., "Enhanced coagulation in a typical North-China water treatment plant" Water Research 40, 3621 - 3627s. 2006.
- [79] Yan, M., Wang .D., Shi, B., Wang, M., Yan Y., "Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North China source water" Chemosphere 69, 1695-1702s., 2007.
- [80] Yao, P., Choo, K., H., Kim, M. H., "A hybridized photocatalysis-microfiltration system with iron oxide-coated membranes for the removal of natural organic matter in water treatment: Effects of iron oxide layers and colloids" water research 43, 4238 - 4248 s., 2009.
- [81] Zhang, T., Ma, J., Lu, J., Chen, Z., Li, C., Jiang, J., "Catalytic ozonation with metal oxides: an option to control THM formation potential". Water Sci. Technol.: Water Supply 6 (3), 63-70s., 2006.

Bioengineering Article
/
Biyomühendislik Makalesi