

**FOTOKATALİTİK ARITMANIN DOĞAL ORGANİK  
MADDE KARAKTERİZASYONU VE  
DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİNE ETKİSİ**

Zehra YİĞİT

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

AĞustos– 2008

**“Bu tez çalışması Devlet Planlama Teşkilatı tarafından desteklenmiştir.  
Proje No: 2005K120110”**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Zehra Yiğit**'in "**Fotokatalitik Arıtmanın Doğal Organik Madde Karakterizasyonu ve Dezenfeksiyon Yan Ürünlerine Etkisi**" başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 18 Temmuz 2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı)	: Yard. Doç. Dr. Hatice İNAN	.....
Üye	:Doç. Dr. Hüseyin SELÇUK	.....
Üye	:Doç. Dr. Erdem Ahmet ALBEK	.....

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun**  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **FOTOKATALİTİK ARITMANIN DOĞAL ORGANİK MADDE KARAKTERİZASYONU VE DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİNE ETKİSİ**

**Zehra YİĞİT**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman : Yard. Doç. Dr. Hatice İNAN**

**2008, 82 sayfa**

Fotokatalitik proseste Anataz, Anataz-Rutil karışımı ve Degussa P-25 Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) kullanılarak hümik asit (HA) çözültüsinden ve Porsuk Baraj suyundan doğal organik madde (DOM) giderimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. 4 adet 36W black blue lambalar (BLB) ile ışınım yapılarak laboratuvar ölçekli fotokatalitik reaktörde 25 mg/L hümik asit çözültüsünde farklı miktarlarda (0,1–0,2–0,5–1 g/L) Anataz-nano TiO<sub>2</sub> ve farklı pH’larda (3, 5, 6, 9) deneyler yapılmıştır. Fotokatalitik reaktörde Porsuk Baraj suyunda 0,1 g/L Anataz TiO<sub>2</sub> kullanılarak deney yapılmıştır. Aynı şekilde 4 adet ve 2 adet 36W BLB ile ışınım yapılarak laboratuvar ölçekli fotokatalitik reaktörde 25 mg/L hümik asit çözültüsünde ve Porsuk Baraj suyunda farklı miktarlardaki (0,1–0,5 g/L) Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> kullanılarak deneyler yapılmıştır. UV<sub>254</sub>, spesifik ultraviyole absorbanası (SUVA), çözülmüş organik karbon (ÇOK), VIS<sub>400</sub>, Trihalometan Oluşum Potansiyeli (THMOP) ve Haloasetik Asit Oluşum Potansiyeli (HAAOP) gibi parametreler ölçülerek karşılaştırma yapılmıştır.

Anataz çalışması sonucunda, aromatikliğin göstergesi olan UV<sub>254</sub> ve Çözülmüş Organik Karbonun (ÇOK) en iyi 1 g/L dozda ve pH 5’te giderildiği gözlenmiştir. Degussa P-25 deneyleri sonucunda en iyi giderimin 0,5 g/L TiO<sub>2</sub> eklendiğinde olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler :** Fotokatalitik, TiO<sub>2</sub>, hümik asit, DOM, THMOP, HAAOP

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****EFFECT OF PHOTOCATALYTIC TREATMENT ON THE NATURAL  
ORGANIC MATTER CHARACTERIZATION AND DISINFECTION  
BY-PRODUCT****Zehra YİĞİT****Anadolu University****Graduate School Of Sciences****Environmental Engineering Program****Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hatice İNAN****2008, 82 pages**

This study aimed to removal of dissolved organic matter (DOC) from humic acid (HA) solution and Porsuk Lake Water. Slurry (Anatase, Anatase-Rutil Mixture, Degussa P-25) (Titanium Dioxide) TiO<sub>2</sub> nano particles used in the photocatalytic reactor. Bench scale experimental studies were conducted at constant humic acid concentration (25 mg/L), different anatase-nano TiO<sub>2</sub> dosage (0.1-0.2-0.5-1 g/L) and different pHs (3, 5, 6, 9) in photocatalytic reactor which includes 2x36W and 4x36W Black Light Blue (BLB) lamp aiming humic acid degradation. Same processes were replicated at constant TiO<sub>2</sub> (0.1 g/L) dosage in Porsuk Lake Water. These experiments were conducted with 0.1 and 0.5 g/L Degussa P-25 dosages for humic acid solution and Porsuk Lake Water. The results were evaluated UV<sub>254</sub>, SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance at 254 nm), DOC that specify organic matter, VIS<sub>400</sub>, THMFP (Trihalomethane Formation Potential) and HAAFP (Haloacetic acid Formation Potential) and. The anatase experimental results show that UV<sub>254</sub> and DOC removal is the highest at 1 g/L anatase nano-TiO<sub>2</sub> and at pH 5. The Degussa P-25 experimental results show that the highest oxidation of organic matter removal efficiency at 0.5 g/L Degussa P-25 nano-TiO<sub>2</sub>.

**Keywords :** Photocatalytic, TiO<sub>2</sub>, humic acid, NOM, THMFP, HAAFP

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin başlangıcından bitimine kadar, birikimleri ve deneyimleriyle bu çalışmayı gerçekleştirmemde büyük katkısı bulunan, bilimsel desteğinin yanı sıra hiçbir zaman için benden manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam **Sn. Yard. Doç. Dr. Hatice İNAN'a**,

Çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, keyifli çay sohbetleriyle beni motive eden sevgili arkadaşım Yüksek Lisans Öğrencisi **M.Uğur AKÇAY'a**

Manevi yönden desteklerini hiç unutamıyacağım arkadaşlarım **Berna TUNÇ, Tamer ERER, Özlem ÖZDEN ve Akif ARI'ya**

Tez çalışmam ve hayatım boyunca yanımda olduklarını hep hissettiğim kardeşlerim **M. Kazım Yiğit ve M. Ebrar Yiğit'e**

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zehra YİĞİT

Ağustos 2008

*Anneme ve Babama.....*

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. DOĞAL ORGANİK MADDELER (DOM)</b> .....	<b>6</b>
2.1. Humik Maddeler .....	7
2.2. Organik Maddelerin Kaynakları .....	10
2.3. Organik Maddelerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler .....	11
2.3.1. Renk.....	12
2.3.2. Ultraviyole Absorbansı.....	12
2.3.3. Toplam Organik Karbon.....	13
2.3.4. Gaz Kromatografisi (GK).....	13
2.3.5. Spesifik Ultraviyole Absorbansı (SUVA).....	14
<b>3. İÇME SUYU DEZENFEKSİYONU</b> .....	<b>17</b>
<b>4. DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ (DYÜ) VE KONTROLÜ</b> .....	<b>18</b>
4.1. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Öncüleri .....	19
4.2. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	19
4.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Kontrolü .....	20
4.3. Trihalometanlar (THM) .....	21
4.4.1. Kloroform.....	24
4.4.2. Dibromoklorometan .....	25
4.4.3. Bromodiklorometan .....	26

4.4.4. Bromoform.....	26
4.5. Trihalometanların Giderim Metotları.....	27
4.6. Haloasetik Asitler (HAA) .....	29
4.6.1. Klor Dozu Etkisi .....	30
4.6.2. pH Etkisi .....	30
4.6.3. Sıcaklık ve Mevsimsel Etki.....	31
4.6.4. Bromür Konsantrasyonu Etkisi.....	31
4.6.5. Temas Süresi Etkisi.....	32
4.7. THM ve HAA Arasındaki İlişki.....	32
<b>5. FOTOKATALİTİK ARITMA.....</b>	<b>33</b>
5.1. Fotokatalitik Sistem .....	33
5.2. Fotokatalizör Olarak TiO <sub>2</sub> .....	34
5.2.1. TiO <sub>2</sub> nin Genel Kullanımı ve Özellikleri .....	36
5.2.1. Kristal Yapı ve Özellikleri .....	37
5.3. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması.....	39
<b>6. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>41</b>
6.1. Numuneler.....	41
6.2. Kullanılan Malzemeler.....	41
6.3. Deneysel Prosedürler .....	43
6.4. Analitik Metotlar .....	43
<b>7. BULGULAR .....</b>	<b>46</b>
7.1. Farklı TiO <sub>2</sub> Tipi ile DOM Oksidasyonu ve DYÜ'ne Etkisi.....	46
7.2. Anataz TiO <sub>2</sub> 'in DOM Oksidasyonu ve DYÜ'ne Etkisi .....	52
7.3. Anataz TiO <sub>2</sub> Üzerindeki Adsorbsiyon ve Fotokatalitik Oksidasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması.....	67
7.4. Porsuk Baraj Suyunun Anataz TiO <sub>2</sub> Kullanarak Fotokatalitik Oksidasyonu.....	69
7.5. Degussa P-25 TiO <sub>2</sub> 'in DOM Okisdasyonu ve DYÜ'ne Etkisi .....	70

7.5.1. Humik Asitin Yatay Reaktörde Degussa P-25 TiO <sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu.....	70
7.5.2. Porsuk Baraj Suyunun Yatay Reaktörde Degussa P-25 TiO <sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu.....	72
7.5.3. Humik Asitin Dikey Reaktörde Degussa P-25 TiO <sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu.....	73
7.5.4. Porsuk Baraj Suyunun Dikey Reaktörde Degussa P-25 TiO <sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu.....	75
<b>8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>78</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Hümik maddelerin kimyasal özellikleri .....	9
2.2.	Hümik asitlere ait model yapısı.....	10
5.1.	Bir küresel yarı iletken partikülü.....	34
5.2.	Çeşitli metal oksitlerin valens band boşluklarının enerji değerleri.....	36
5.3.	(a) Rutil (b) Brokit (c) Anataz.....	38
5.4.	Bir TiO <sub>2</sub> molekülünün model kristal yapısı .....	38
6.1.	Yatay Reaktör A) BLB lambası(UV lambası(2x36W)), B) Oksijen Kaynağı C) Manyetik Karıştırıcı D) Fotokatalitik Reaktör .....	42
6.2.	Dikey Reaktör A) BLB lambası(UV lambası(4x36W)), B) Fotokatalitik Reaktör, C) Oksijen Kaynağı.....	43
7.1.	25 mg/L humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> tiplerine göre UV <sub>254</sub> absorbanlarının karşılaştırılması .....	46
7.2.	25 mg/L humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> tiplerine göre SUVA <sub>254</sub> değerlerinin karşılaştırılması .....	47
7.3.	25 mg/L humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> tiplerine göre VIS <sub>400</sub> absorbanlarının karşılaştırılması .....	48
7.4.	25 mg/L humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> tiplerine göre UV <sub>254</sub> ve DYÜ değerlerinin karşılaştırılması.....	49
7.5.	25 mg/L humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> tiplerine göre fotokatalizi sonucu oluşan THM türlerinin karşılaştırılması.....	50
7.6.	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> tiplerine göre fotokatalizi sonucu oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması.....	51
7.7.	25 mg/L humik asitin farklı dozlardaki anataz TiO <sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyonun UV <sub>254</sub> açısından karşılaştırılması .....	52
7.8.	25 mg/L humik asitin farklı dozlardaki anataz TiO <sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyonun ÇOK açısından karşılaştırılması .....	53
7.9.	25 mg/L humik asitin farklı dozlardaki anataz TiO <sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyonun VIS <sub>400</sub> açısından karşılaştırılması .....	54
7.10.	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> dozlarına göre UV <sub>254</sub> absorbanlarının karşılaştırılması .....	55

<b>7.11.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> dozlarına göre ÇOK'larının karşılaştırılması.....	56
<b>7.12.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> dozlarına göre SUVA değerlerinin karşılaştırılması.....	57
<b>7.13.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> dozlarına göre VIS <sub>400</sub> absorbanlarının karşılaştırılması .....	58
<b>7.14.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> dozlarına göre UV <sub>254</sub> ve DYÜ değerlerinin karşılaştırılması.....	59
<b>7.15.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO <sub>2</sub> dozlarına göre fotokatalizi sonucu oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması.....	60
<b>7.16.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre UV <sub>254</sub> absorbanlarının karşılaştırılması.....	61
<b>7.17.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre ÇOK'larının karşılaştırılması.....	62
<b>7.18.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre SUVA'larının karşılaştırılması .....	63
<b>7.19.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre VIS <sub>400</sub> absorbanlarının karşılaştırılması .....	64
<b>7.20.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre UV <sub>254</sub> ve DYÜ değerlerinin karşılaştırılması.....	64
<b>7.21.</b>	25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre fotokatalizi sonucu oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması.....	66
<b>7.22.</b>	Anataz TiO <sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyon ve fotokatalitik oksidasyon süreçlerinin a) UV <sub>254</sub> açısından karşılaştırılması, b)VIS <sub>400</sub> açısından karşılaştırılması .....	67
<b>7.23.</b>	Anataz TiO <sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyon ve fotokatalitik oksidasyon süreçlerinin ÇOK açısından karşılaştırılması.....	68
<b>7.24.</b>	Porsuk Baraj suyunun Anataz TiO <sub>2</sub> üzerindeki fotokatalitik oksidasyon süreçlerinin a) UV <sub>254</sub> açısından karşılaştırılması, b) SUVA açısından karşılaştırılması .....	69

- 7.25.** Porsuk Baraj suyunun Anataz  $TiO_2$  üzerindeki fotokatalitik oksidasyon süreci sonucu oluşan DYÜ oluşturma potansiyelinin değişimi a) THMOP açısından karşılaştırılması, b) HAAOP açısından karşılaştırılması ..... 69
- 7.26.** a) Yatay reaktörde HA ve Degussa P-25  $TiO_2$  ile yapılan çalışmada değerlerin  $VIS_{400}$ ,  $UV_{254}$  ve ÇOK açısından değerlendirilmesi b) aynı reaktörde uzaklaştırılan  $UV_{254}$  değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması ..... 70
- 7.27.** a) Farklı  $TiO_2$  dozunda oluşan THM türlerinin karşılaştırılması b) Farklı  $TiO_2$  dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması..... 70
- 7.28.** Yatay reaktörde Porsuk ve Degussa P-25  $TiO_2$  ile yapılan çalışmada değerlerin  $VIS_{400}$ ,  $UV_{254}$  açısından değerlendirilmesi b) aynı reaktörde uzaklaştırılan SUVA değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması ..... 72
- 7.29.** a) Farklı  $TiO_2$  dozunda oluşan THM türlerinin karşılaştırılması b) Farklı  $TiO_2$  dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması..... 72
- 7.30.** Dikey reaktörde HA ve Degussa P-25  $TiO_2$  ile yapılan çalışmada değerlerin  $VIS_{400}$ ,  $UV_{254}$  ve ÇOK açısından değerlendirilmesi b) aynı reaktörde uzaklaştırılan  $UV_{254}$  değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması ..... 73
- 7.31.** Farklı  $TiO_2$  dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması ..... 73
- 7.32.** a) Dikey reaktörde Porsuk ve Degussa P-25  $TiO_2$  ile yapılan çalışmada değerlerin  $VIS_{400}$ ,  $UV_{254}$  ve ÇOK açısından değerlendirilmesi b) aynı reaktörde uzaklaştırılan  $UV_{254}$  değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması ..... 75
- 7.33.** a) Farklı  $TiO_2$  dozunda oluşan THM türlerinin karşılaştırılması b) Farklı  $TiO_2$  dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması..... 75

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>4.1.</b>	Klorlama Yan Ürünleri .....	23
<b>4.2.</b>	Trihalometan Türleri .....	23
<b>4.3.</b>	Haloasetik Asit Yapıları .....	29
<b>6.1.</b>	Deneylerde kullanılan su numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri .....	41
<b>6.2.</b>	Degussa P-25 TiO <sub>2</sub> 'in fizikokimyasal karakteristikleri .....	42

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b>ABD</b>	Amerika Birleşik Devletleri
<b>BDKM</b>	Bromodiklorometan
<b>BET</b>	Spesifik Yüzey Alanı
<b>ÇOK</b>	Çözünmüş Organik Karbon
<b>ÇOM</b>	Çözünmüş Organik Maddeler
<b>DBAA</b>	Dibromoasetik asit
<b>DBKM</b>	Dibromoklorometan
<b>DCAA</b>	Dikloroasetik asit
<b>DOM</b>	Doğal Organik Madde
<b>DSS</b>	Deiyonize Saf Su
<b>DYÜ</b>	Dezenfeksiyon Yan Ürünü
<b>GK</b>	Gaz Kromatografisi
<b>HA</b>	Humik Asit
<b>HAA</b>	Haloasetik Asit
<b>HAAOP</b>	Haloasetik Asit Oluşum Potansiyeli
<b>ICR</b>	Information Collection Rule
<b>MBAA</b>	Monobromoasetik asit
<b>MCAA</b>	Monokloroasetik asit
<b>MTHML</b>	Maksimum Trihalometan Konsantrasyonu Seviyesi
<b>NTP</b>	National Toxicology Program
<b>SUVA</b>	Spesifik Ultraviyole Absorbansı
<b>THM</b>	Trihalometan
<b>THMOP</b>	Trihalometan Oluşum Potansiyeli
<b>TCAA</b>	Trikloroasetik asit
<b>TOK</b>	Toplam Organik Karbon
<b>TTHM</b>	Toplam Trihalometan
<b>USEPA</b>	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü
<b>UV</b>	Ultraviyole

## 1. GİRİŞ

Su, insanlar ve diğer canlılar için vazgeçilmez bir ihtiyaç olup, insan sağlığını ilgilendiren en önemli fiziksel etmendir. İçme sularının kimyasal ve mikrobiyolojik standartlara uygun olması, halk sağlığı açısından çok büyük önem taşımaktadır. İçme suyu amaçlı kullanılacak olan sular; zararlı kimyasallar ve organik maddeler içermemeli ve ayrıca içerisinde hastalık yapıcı mikroorganizmalar barındırmamalıdır. Bu özellikleri suya kazandırabilmek için, içme suyunun temin edildiği kaynağın karakterine göre su, belirli arıtma işlemlerinden geçirildikten sonra tüketiciye ulaştırılmalıdır.

Sulardaki doğal organik madde (DOM) farklı büyüklükte ve farklı fonksiyonel gruplara sahip organik moleküllerin karışımından meydana gelmektedir. Bunlar içerisinde humik maddeler önemli bir yer tutmaktadır. Humik maddeler humik asit, fulvik asit ve huminlerden meydana gelmektedir. Büyük molekül ağırlıklı organik maddelerden oluşan bu gruplar sucul sistemde suya kahverengi–sarı renk verdikleri, metaller ve pestisidlerle kompleks oluşturdukları ve klorlamadan sonra mutajenik halojenli bileşiklerin kaynağı oldukları için çok önemlidirler (Eggins ve ark. 1997).

Humik ve fulvik asitler dezenfeksiyon sırasında dezenfeksiyon türüne bağlı olarak biyoparçalanabilir formlara ya da dezenfeksiyon yan ürünlerine dönüşebilmektedir. Organik maddelerin biyoparçalanabilen organik kısmı bakteriler tarafından enerji ve karbon kaynağı olarak kullanılmaktadır ve dağıtım sisteminde bakteriyel yeniden çoğalma ile mikroorganizma varlığını arttırmaktadır. Ayrıca dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu da önemli ölçüde etkilemektedir. Humik maddelerin çok küçük bir kısmı biyoparçalanmaya uğrayabilmektedir. Fakat büyük molekül ağırlığına sahip oldukları için bunların biyoparçalanmaları hızlı değildir (Bekbölet ve ark. 1996).

Sulardaki DOM'un varlığı içme suyu arıtma işlemlerinde birçok probleme neden olur. Örneğin, DOM'lar koagülant ve oksidant ihtiyacını artırır, filtre

ömrünü kısaltırlar, suya renk verirler ve şebeke sistemlerinde bakterilerin tekrar büyümesine yardımcı olurlar. Ayrıca, halk sağlığı açısından en önemli husus, DOM'ların klor gibi oksidantlar/dezenfektanlar ile reaksiyonu sonucu mutajenik ve kanserojenik olmalarından şüphelenilen dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturmasıdır (Reckhow ve ark. 1990).

İçme sularının arıtımı sırasında kullanılan başlıca dezenfeksiyon yöntemleri klor, kloramin, klor dioksit, ozon ve UV ışınıdır. Klor tüm dünyada en fazla kullanılan kimyasal dezenfektan maddedir. Maliyetinin düşük olması, taşınması, depolanması ve kullanım sonrasında sudaki analizinin kolay olması klorla dezenfeksiyonu cazip hale getirmesine rağmen, sudaki organik madde miktarına bağlı olarak meydana getirdikleri klorlu yan ürünler toksik etkiye sahiptir (Oxenford 1996).

Kloramin kullanımıyla klorlu yan ürünlerin oluşumu engellenir ve kloramin fenollerle reaksiyona girmediği için koku ve tat oluşturan bileşikler meydana gelmez. Fakat bazı virüs ve kistlerin inaktivasyonu için gerekli dezenfektan miktarı oldukça fazladır çünkü monokloramin klordan 6 ile 31 kez daha az biyosidal etkiye sahiptir (Oxenford 1996).

Ön dezenfeksiyonda klordioksit ( $\text{ClO}_2$ ) kullanımı da klorlu yan ürünlerin oluşumunu azaltmaktadır. Fakat doğal organik madde ile reaksiyona girerek klorit ( $\text{OCl}_2$ ) gibi yan ürünleri meydana getirmektedir. Kloritin suda maksimum bulunabileceği miktar 1 mg/L olduğu için yüksek dezenfeksiyon ihtiyacı olan sularda klordioksit kullanımı sınırlıdır (Rook 1974).

Dezenfeksiyon işlemi yanı sıra tat ve koku gideriminde kullanılan ozon çok güçlü bir oksidanttır. Doğal organik maddenin aromatik gruplarıyla reaksiyona girerek hidroksilli organik bileşikleri meydana getiren ozon çift bağların ve aromatikliğin azalmasına neden olmaktadır. Doğal organik madde içeren suların ozonlanmasıyla aldehit ve ketoasitler meydana gelmektedir. Formaldehit, asetaldehit, glioksal ve metilglioksal gibi bazı aldehitler toksik

özelliğ göstermektedir. Ozonun en önemli özelliği ise büyük moleküllü doğal organik maddeyi okside ederek biyoparçalanabilen organik karbonu arttırmasıdır. Ozonlama işleminin arıtılmış suda trihalometan miktarını önemli oranda azaltmaktadır (Rook 1974).

İçme sularının arıtımında UV ışınının kullanımı humik bileşikleri düşük molekül ağırlıklı formlara dönüştürmektedir. Fotonların humik makromoleküller tarafından absorbe edilmesi ile bazı fotokimyasal organik bileşiklerde bazı transformasyonlar gerçekleşmektedir. Oksalik asit, süksinik asit, formik asit ve asetik asit mikrobiyal yeniden büyümei etkileyen, degradasyon ürünü olarak belirlenmiş bazı organik karboksilik asitlerdir (Rook 1974).

Sudaki organik maddeleri tespit etme imkanı sağlayan kütle spektrometresiyle bağlantılı gaz kromatografisi gibi analitik metotların 1970'li yıllarda geliştirilmesiyle birlikte, sularda düşük seviyelerde de olsa yüzlerce doğal ve sentetik organik bileşiğe rastlanmıştır. Bu organiklerin bir kısmının dezenfeksiyon işleminin sırasında kullanılan klorla reaksiyona girerek; yeni, kompleks, genelde zararlı ve dezenfeksiyon yan ürünleri olarak bilinen bileşiklerin oluşumuna neden oldukları fark edilmiştir. İlk olarak Ren Nehri suyundan arıtılarak, klorla dezenfeksiyonu yapılmış içme suyunda dezenfeksiyon yan ürünleri olarak tanımlanan kloroform ve diğer trihalometanlar tespit edilmiştir (Rook 1974).

Pek çok araştırma, DYÜ'nin kanserojenik etkilerinin olduğunu ve yüzey sularının dezenfeksiyonu sonucu oluşmasında en büyük rolü doğal organik maddelerin büyük bir kısmını oluşturan humik maddelerin (humik asit ve fulvik asit) aldığını ortaya koymuştur. Bunun yanında bazı çalışmalar ile de alg ve bakteri hücrelerinin, hücre içi faaliyet ürünleri ile bunların bozunmasıyla ortaya çıkan ürünlerin de DYÜ oluşumunda humik maddeler kadar etkili oldukları sonucuna varılmıştır (Graham ve ark. 1998).



Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (USEPA) Kasım 1979'da kabul ettiği bir talimata göre kloroformun kanserojen olduğunu belirtmiş ve içme suyunda kabul edilebilir maksimum Trihalometan konsantrasyonu seviyesini (MTHML) 100 µg/L olarak kabul etmiştir. 1998 yılında yayınlanan yeni bir talimata göre bu değer 80 µg/L olarak yeniden düzenlenmiş ve gelecekte bu değer 40 µg/L yapılacağını belirtilmiştir (Çapar, 1998). Japon Sağlık Bakanlığının Mart 1981'de kabul ettiği değer MTHML 100 µg/L iken bu değer Kanada'da 350 µg/L, Almanya'da ise 25 µg/L olmaktadır (Galapete ve ark. 1997).

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

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

İçme suyunun organik içeriğinin bilinmesi ve arıtım sırasında bunların giderilmesine yönelik uygun sistemlerin seçilmesi suyun dağıtım sisteminde mikrobiyal stabilitesini sağlamada ve kanserojenik yan ürünlerin oluşumunu önlemede çok önemli bir faktördür.

1976 yılından başlayarak, sulardan organik kirleticileri uzaklaştırmak için literatürde yeni bir yöntem önerilmektedir (Bahnemann ve ark. 1994; Pichat 1997). Bu yöntem, “Fotokatalitik Degradasyon” dur. Yöntem, düşük enerjili UV-A ışığının ve yarı iletkenlerin, suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesine dayanır. Yeryüzündeki nehir, dere, göl, havuz gibi su sistemlerinde doğal arıtma güneş ışığı tarafından gerçekleştirilir. Güneş ışınları, büyük organik moleküllerin daha küçük ve basit moleküllere parçalanma reaksiyonlarını başlatır ve reaksiyon sonunda CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve diğer bazı moleküler ürünlerin oluşmasını sağlar (Matthews 1993). Fotokatalitik Degradasyon da bu doğal olaya dayanılarak geliştirilmeye başlanmıştır.

Fotokatalitik Degradasyon sistemlerinde, yarı iletken fotokatalizör olarak ,metal oksitlerin kullanımı tercih edilmektedir. Bunun nedeni, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletkenler arasında, Fotokatalitik Degradasyon sistemleri için en uygun fotokatalizörün TiO<sub>2</sub> olduğu kabul edilmektedir (Bahnemann ve ark. 1991). TiO<sub>2</sub> nin valens band boşluğunun diğer yarı iletkenlere göre daha pozitif olması, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının çok fazla olması, toksik özelliğinin bulunmaması ve de maliyetinin düşük olması bu kabulü destekleyen önemli parametrelerdir.

## 2. DOĞAL ORGANİK MADDELER (DOM)

Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen doğal organik maddeler, kompleks biyotik ve abiyotik reaksiyonlar sonucu oluşur. DOM, makro moleküler hümik yapılar, küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonlar gibi organik maddeleri içeren heterojen bir karışımdır (Hayes ve ark. 1989; McKnight ve Aiken 1998). DOM'un kompozisyonu ve fizikokimyasal karakteri hem zamansal hem de yersel açıdan çok çeşitlilik gösterebilir. DOM'un doğal sularda en çok bulunan bileşeni 0.45-µm filtreden geçen çözünmüş ve kolloidal kısmıdır (diğer bir deyimle çözünmüş organik madde: ÇOM) (Malcolm 1991; Gaffney ve ark. 1996).

DOM'nin fizikokimyasal kompozisyonu su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden etkilenir. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından sabitlenmesi, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılım, ışığı kullanarak bozunma (fotodegradasyon) ve oksidasyon gibi süreçler etkilidir (Aiken ve Cotsaris 1995). Bunlara ilaveten, toprak ve bitki kalıntılarındaki organik maddelerin yağmur ve yüzeysel akım ile taşınımı, sedimentten difüzyon, ve canlı veya çürümüş bitkilerde doğal sulardaki organik madde içeriğine katkıda bulunurlar (Schnitzer ve Khan 1972; Krasner ve ark. 1996b). DOM'un biyolojik olarak parçalanabilen kısmı organizmaların büyüme ihtiyaçları için hızla tüketildiğinden, su ortamında bulunan DOM'ların çoğu daha ziyade farklı kaynaklı kararlı bileşenlerden oluşmaktadır (Krasner ve ark. 1996b). Ancak, mikrobiyal prosesler ve fotokimyasal reaksiyonlar gibi bazı mekanizmalarda yavaşta olsa DOM'un kimyasal reaktivitesi ve yapısı değişebilir.

Doğal organik maddelerin varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM'ların proton alıcı ve/veya verici olması, pH tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınımları üzerindeki etkileri, presipitasyon reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından

dolayı, su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar DOM'lar tarafından kontrol edilir. DOM'lar, yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, nütriyentlerin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler, ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar (Thurman 1985a; Aiken ve Cotsaris 1995). DOM'lar, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabilir (Steinberg ve Muenster 1985). DOM'lar, hidrofobik organiklerin (örn., pestisitler), metallerin (örn., kurşun, kadmiyum, bakır ve civa ), radyonükleoitlerin (örn., plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını artırır. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar, yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir (Aiken ve Cotsaris 1995). Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Steinberg and Muenster 1985).

## 2.1. Humik Maddeler

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

Geçmişte yapılan çalışmalarda, akuatik hümik maddelerin baskın yapılarının esas olarak aromatik olduğunun kabul edilmesine rağmen, son zamanlarda yapılan <sup>13</sup>C NMR çalışmaları fark edilir miktarda alifatik yapıların da mevcut olduğunu göstermiştir (Malcolm 1985; Frimmel ve Abbt-Braun 1989). Aromatik bileşenler tek halkalı yapılardır, ve halka üzerinde 3. ve 5. konumlardaki hidrojenler diğer gruplarla yer değiştirebilir; böylelikle makromolekülün genişlemesi için gerekli bağlar kurulabilir (Hayes ve ark. 1989).

Bu yer değiştiren gruplar: metoksi grupları, eterler, ve/veya hidroksil gruplarıdır. Halkanın 1. konumu üzerindeki grup karboksil grubu, aldehit veya keton grubu, bir fenilpropan yapısı, veya fenilpropan birimlerinden oluşan bir yapı olabilir. Bu tür yapıların kaynağının lignin olduğu düşünölmektedir. Aromatik halkaya bağlı gruplar yan zincirler veya poli-aromatik yapılar arasında köprüler şeklinde bulunabilir. Bu yapılar doymamıştır, ve genelde bazı polar fonksiyonel grupları içerirler. Aromatik yapılar aromatik eterlerle, alifatik aromatik eterlerle, ve alifatik hidrokarbonlarla bağlanırlar (Hayes ve ark. 1989).

Toprak, sediment ve sularda bulunan doğal organik maddeler, değişik yapılardaki organik bileşiklerden oluşurlar. Bu organik bileşikleri de esas olarak iki ana bölüme ayırmak mümkündür:

- Hümik maddeler
- Hümik olmayan maddeler

Hümik olmayan maddeler; karbonhidrat, protein, peptit, aminoacid, yağ ve alkan içeren basit bir kimyasal yapıya sahip olan düşük moleköl ağırlıklı organik asitlerdir. Bu yapıdaki organik maddeler, mikroorganizmalar tarafından kolayca parçalanabildiklerinden akuatik ortamlardan ve topraktan çok kısa sürelerde yok olabilirler.

Hümik maddeler, topraklardaki ve sulardaki organik maddelerin esas kısmını oluştururlar. Hümik maddeler hidrofilik, asidik, kısmen aromatik, amorf ve kimyasal olarak oldukça kompleks yapıdadırlar. Yüksek moleköl ağırlığına sahiptirler. Koyu renklidirler (Khan ve Schnitzer 1978).

Yüzeysel sulardaki organik yapının bir göstergesi olan çözünmüş organik karbon(ÇOK) içeriğinin, yaklaşık %50'sini hümik maddeler oluşturmaktadır. Bu oran yüzeysel suyun özelliğine göre %80'e kadar çıkabilmektedir (Singer 1989; Bolto ve ark. 2002).

Hümik maddeler, alkali ve asidik ortamlardaki çözünürlüklerine bağlı olarak üç ana fraksiyona ayrılırlar.

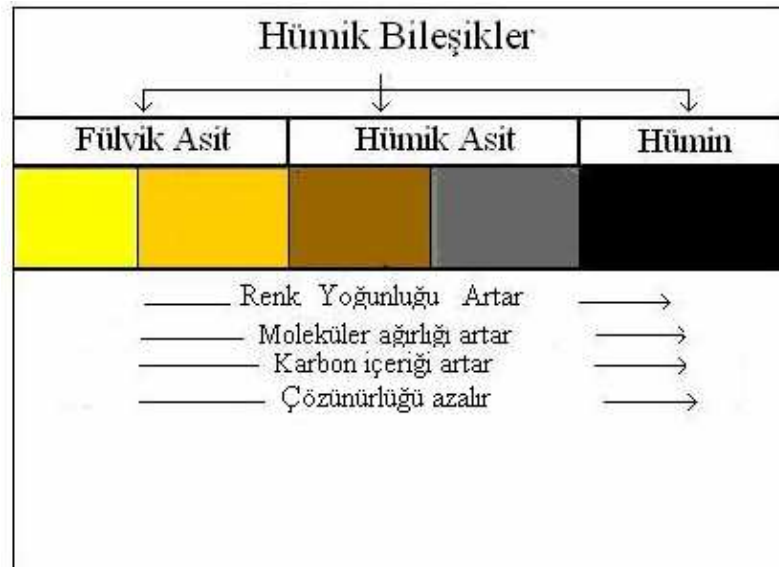
*Hümik asitler(HA)*; asidik şartlardaki sularda( $\text{pH} < 2$ ) çözünemeyen ancak yüksek  $\text{pH}$  değerlerinde çözünebilir hale gelen hümik madde fraksiyonudur. Hümik asitler, topraktan daha kolay ekstrakte edilebilirler. Koyu kahverengi-siyah renktedirler.

*Fülvik asitler(FA)*; her  $\text{pH}$  değerindeki sularda çözünebilirler. Sarı-kahverengi bir renge sahiptirler.

*Hümin(H)*; hiçbir  $\text{pH}$  değerinde çözünemeyen koyu siyah renkli hümik madde fraksiyonudur.

Hümik ve fülvik asitlerin aquatik ortamlarda ve topraklardaki dağılımları birçok etkene bağlı olarak değişebilmektedir. Ortalama bir yüzeysel suda bulunan organik bileşiklerin; %40'ı fülvik asitlerden, %10'u hümik asitlerden, %30'u hidrofilik asitlerden, %10'u karbonhidratlardan, %6'sı karboksilik asitlerden ve %4'ü de aminoasitlerden oluşur (Bolto ve ark. 2002).

Şekil 2.1'de hümik madde fraksiyonları arasındaki ilişkiler gösterilmektedir. Buna göre; karbon ve oksijen içeriği, asidite ve polimerizasyon derecesi molekül ağırlığının artışı ile sistematik olarak değişmektedir (Malcolm 1985).

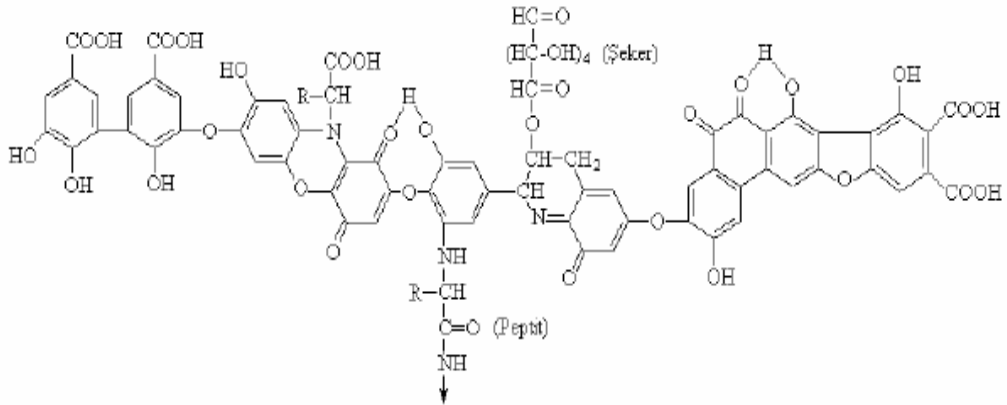


**Şekil 2.1.** Hümik Maddelerin Kimyasal Özellikleri (Malcolm 1985).

Hümik asitlerin toplam asiditeleri (400-870 meq/100g) dır. Hümik asitlerdeki oksijen moleküllerinin büyük bir bölümü çekirdeğin yapısal bileşiminde bulunmaktadır (Malcolm 1985).

Hümik asitler, Şekil 2.2. de yer alan kuramsal model yapısında da gösterildiği gibi serbest ve bağlı fenolik OH grupları, kuin yapıları, köprü görevi gören nitrojen ve oksijen bileşikleri ve aromatik zincirlerde bulunan COOH gruplarından oluşmaktadırlar (Malcolm 1985).

Hümik maddeler; mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençlidirler, metal iyonlarıyla suda çözünen ve çözünemeyen bileşikler oluştururlar, kil mineralleri ve alkanlar, yağ asitleri, pestisitler gibi hidrofobik organik bileşikler ile etkileşime girebilmektedirler (Malcolm 1985).



Şekil 2.2. Hümik Asitlere Ait Model Yapısı (Malcolm 1985).

## 2.2. Organik maddelerin Kaynakları

Sudaki organik bileşikler, akuatik organikler olarak bilinmektedirler ve bu organiklerin ortaya çıkmasında iki esas unsur bulunmaktadır. Bunlar doğal ve antropojenik kaynaklardır. Bitki ve hayvan artıklarının doğal olarak bozunmasıyla ortaya çıkan organikler doğal kaynaklara; endüstriyel, evsel ve zirai kullanımlarla oluşanlar ise antropojenik kaynaklar olarak nitelendirilebilirler. Bu organik maddeler ister doğal yollarla, isterse insan kaynaklı olsun doğrudan su ortamına verilebildiği gibi, bitki ve hayvan

artıklarının toprak gövdesinde ayrışma ile toprakta varolan organiklerin (humus) birleşerek, yağışların da etkisi ile yüzey akışlarla durgun halde bulunan yüzey sularına yada sızmalarla yer altı sularına karışabilmektedirler.

Tarım alanlarında, THM oluşumuna sebep olan ve THM öncüleri olarak adlandırılan organik maddeler esas olarak sulama sırasında yüzey akışından ve sızıntılardan meydana gelmektedir. Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan katı ve sıvı atıklara ilave olarak aynı zamanda endüstriyel emisyonlar ve taşıtlardan çıkan egzoz, atmosfer kaynaklı kirleticiler olarak yağışlarla yeryüzüne düşmekte ve bunlar da THM öncülerinin oluşumuna neden olabilmektedirler (Galapete ve ark. 1997).

Suda doğal olarak oluşan organik maddelerin diğer iki kaynağı ise mikroorganizmalar ve petrol artıklarıdır. Alg, bakteri ve aktinomisitler yüzeysel su kaynaklarında aynı zamanda bulunabilirler. Bu organizmaların bulunduğu su ortamlarında, hücre materyalleri suyun toplam organik karbon içeriğine önemli ölçüde katkıda bulunurlar. Hücre materyallerine ilave olarak pek çok çeşitte bitki ve mikroorganizma aktif salgılama prosesi boyunca metabolizma ürünlerini akuatik ortama bırakırlar. Biyolojik kaynaklı maddelerin tam aksine petrol kaynaklı kimyasallar nadiren yüzeysel sularda bulunmaktadır.

### **2.3. Organik Maddelerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler**

Su ortamındaki organik maddelerin tespitinde bir çok yöntem geliştirilmiş ve bazı parametrelerle arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Spesifik ve spesifik olmayan iki çeşit ölçüm yöntemi en çok kullanılanlarıdır. Spesifik olmayan ölçüm yönteminde, su içerisinde bulunan organik maddelerin bir kısmı veya tamamı ölçülür. Spesifik ölçüm yönteminde ise su içerisinde bulunan organik maddelerin her biri ayrı ayrı ölçülür. Spesifik olmayan ölçüm yöntemleri renk, ultraviyole absorbansı, toplam organik karbon ve floresansdır.



### 2.3.1. Renk

İlk zamanlarda arıtma tesisi operatörleri, renkle sadece estetik sebeplerden dolayı ilgilenmiş olmalarına rağmen, organik maddelerin varlığına işaret etmesi nedeniyle kalite değerlendirme parametresi olarak ele alınmaya başlamıştır. Renk, standart kloroplatinit çözeltisinden hazırlanarak renk skalasını oluşturan konsantrasyonu belli olan bir seri çözeltinin numune rengiyle karşılaştırılması esasına dayanır. Standart kloroplatinit ile renge sebep olan organik madde arasında renk tonu benzerliğinden başka hiçbir ilişki yoktur.

### 2.3.2. Ultraviyole absorbansı

Spesifik organik maddeler, doymamış yapılarını veya aromatik bileşiklerini akseden belli UV absorbans bantları gösterebilirler. Basit alifatik moleküller UV ışığını absorbe etmeye eğilimli değildirler. Kompleks multiaromatik, çift bağlı organik ve humik maddeler yüksek oranda UV ışığını absorbe edebilmektedirler (Montgomery 1985). Ham sudaki toplam organik karbon (TOK) ve UV-A (254 nm) arasında pozitif bir 0.93 korelasyon katsayısı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu korelasyonun 0.9 korelasyon katsayısıyla THMOP (trihalometan oluşturma potansiyeli) ve UV-A (254 nm) arasında da olduğu tespit edilmiştir (Edzwald ve ark. 1985).

Ancak diğer ölçüm yöntemlerinde olduğu gibi bu yöntem de de bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Basit alifatik asitler, alkoller ve şekerler gibi organik bileşikler UV ışığını absorblamamaktadırlar. Bunun yanında nitrit ve brom gibi inorganiklerin varlığında ise, organiklerin UV ile izlenmesi engellenmektedir. Böylece UV-A ile organik maddeler arasında varolan ilişki lineer olmaktan uzaklaşmaktadır (Edzwald ve ark. 1985).

### **2.3.3. Toplam Organik Karbon**

İçme suyunda bulunan organik içeriğin büyük bir kısmını çözülmüş organik maddeler (ÇOM) oluştururlar ve genellikle toksik olmadıkları kabul edilir. Çözülmüş organik maddeler suda mevcut organik karbonun %90'dan fazlasını içeren TOK olarak ölçülür. Partikül haldeki organik maddeler ise %10 gibi küçük bir bölümü oluşturmakta ve üstelik bu rakama oldukça ötrofik kaynaklarda rastlanmaktadır. Kalan kısımlar çözülmüş organikler olarak kabul edilirler (Edzwald ve ark. 1985).

Doğal su kaynaklarında organik karbon ölçümü, kirliliğin izlenmesinde, ekolojik çalışmalarda hızlı ve basit bir yöntemdir. Organik ve inorganik ölçümleri karbon çevrimi ve doğal su gövdelerinde üretim hakkında sayısal bilgi verir. Halk sağlığı çalışmalarında, organik karbon ölçümleri, içme suyu kaynaklarında potansiyel toksik organik maddelerin ve TOC azalmasının izlenmesinde kesin olmayan bir değerlendirme sağlar. Fakat azalmanın biyodegradasyon, biyokimyasal ve kimyasal reaksiyonlarla olup olmadığı ayırt edilmez. Ayrıca TOK ölçümleri çıkış suyunda THMOP ile organik madde arasındaki ilişkinin gözlemlenmesini sağlar. Düşük TOK değerlerinde, kloroform oluşumunun TOK'un lineer bir fonksiyonu ve aralarındaki katsayının 0,65 olduğu belirlenmiştir. Yüksek TOK konsantrasyonlarında ise, birim (mg) organik karbon başına, kloroform miktarı, reaksiyon süresi boyunca bakiye klor olmasına rağmen bu lineer ilişkinin oluşmadığı gözlemlenmiştir (Singer 1989).

### **2.3.4. Gaz Kromatografisi (GK)**

Gaz kromatografisi 1951'li yıllardan beri geliştirilen çok yönlü enstrümantal bir analiz metodudur. Günümüzde çevre mühendisliği uygulamalarında yaygın olarak, çok zaman gerektiren ve zor analizlerde kullanılmaktadır. Bu metot; sıvı numunelerin buharlaştırılmasını takiben gaz bileşikleri birbirinden bireysel olarak ayırmayı ve miktarını belirlemeyi içerir. Gaz analizleri için genellikle sıcaklık iletken detektör bulunan bir ekipman içerir

ve gaz numunesi taşıyıcı bir gaz yardımıyla detektöre iletilir. Bu gaz genellikle helyumdur. Yaklaşık olarak analiz için 1-2 ml numune analiz için yeterlidir. Numune cihaza bir şırınga ile enjekte edilir ya da bugün çoğu gaz kromatografında bulunan otomatik gaz enjekte ekipmanı ile numune cihaza verilir. Pek çok cihaz bugün verilen bir sıcaklıkta ve gaz akış hızında gaz kromatogram pik yüksekliği ile konsantrasyon arasında kararlı bir sonuç verir (Sawyer ve McCarty 1978).

### 2.3.5 Spesifik Ultraviyole Absorbansı(SUVA)

Sulardaki DOM'lar çözünmüş organik karbon (ÇOK) ve UV absorbansı gibi basit ve spesifik olmayan parametrelerle tanımlanabilir. DOM çözeltilerinin 254-280 nm aralığında UV absorbansının ölçümü ile sulardaki aromatik bileşiklerin (doymamış çift bağların ve  $\pi$ - $\pi$  elektron etkileşimlerin) miktarı genel absorbans değeri ile indirek olarak tespit edilir (Reckhow ve ark. 1990).

<sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi araştırmalarına göre DOM'daki karbonun yaklaşık %10-30'u aromatik halkalarda bulunur (Malcolm 1985; Hayes ve ark. 1989). Bazı araştırmacılar, DOM'ların UV 254-280 nm absorbansı ile aromatik karbon içeriği arasında güçlü korelasyonlar olduğunu bildirmişlerdir (Edzwald ve ark. 1985). Bununla birlikte, belirli dalga boyunda, absorbansın büyüklüğü çözeltide bulunan organik karbon miktarının bir fonksiyonudur.

Dolayısıyla, sulardaki farklı DOM karakteristiklerini karşılaştırmak için, belirli bir dalga boyundaki UV absorbansı ÇOK konsantrasyonuna göre normalize edilir. Elde edilen bu normalize değere absorptivite veya spesifik UV absorbansı (SUVA) denir ve denklem 2.1'de gösterilmiştir.

$$SUVA_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{\text{ÇOK}} \quad (2.1)$$

$UV_{\lambda}$ :  $\lambda$  dalga boyundaki absorbans (1/cm)

ÇOK: Çözünmüş Organik Karbon Konsantrasyonu (mg/L)

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

SUVA, DOM içindeki doymamış çift bağlar ve/veya aromatikliğin yarı-nicel ölçümünü sağlar. DOM farklı organik bileşiklerin heterojen bir karışımı olduğundan, ölçülen SUVA, DOM'daki kromoforların (çift bağlar ve/veya aromatik yapılar) dağılımını gösteren ortalama bir değerdir. Sularda SUVA değerinin artması genellikle DOM'un daha fazla hümfikasyona uğradığı, daha aromatik ve hidrofobik olduğu anlamına gelir. Doğal sularda yüksek SUVA değerleri (örneğin, >4 L/mg.m) hümik ve fulvik asitlerdeki gibi nispeten yüksek hidrofobik içerikli, aromatik ve yüksek molekül ağırlıklı DOM'ların mevcut olduğunu gösterir (Edzwald ve ark. 1985).

Suların DOM kompozisyonunu tanımlamak için kullanılan farklı parametreler arasında, DYÜ oluşumuyla hemen hemen en güçlü korelasyonlarla bağlantılı olan parametrenin 254-280 nm arasındaki UV absorbansı ve SUVA olduğu bildirilmektedir (Edzwald ve ark. 1985; Singer ve Chang 1989; Reckhow ve Singer 1990; Najm ve ark. 1994; Galapate ve ark. 1999). Örneğin, SUVA<sub>254</sub> ve TOX/ÇOK, ve SUVA<sub>254</sub> ve kloroform/ÇOK arasında güçlü doğrusal korelasyonlar bulunmuştur. Benzer şekilde, farklı sulardan izole edilmiş hidrofobik asit fraksiyonlarının SUVA'sıyla ozon tüketimleri arasında iyi korelasyonlar gözlenmiştir (Reckhow ve Singer 1990).

Böyle iyi korelasyonların sebebi, aktifleşmiş aromatik yapıların (oksijen ve azot içeren fonksiyonel gruplara sahip: fenolikler ve aromatik aminler gibi), klor ve diğer oksidantlar tarafından atak edilen ilk bölgeler olması olarak açıklanabilir (Singer ve Chang 1989).

Reckhow ve Singer (1990) fulvik asit fraksiyonları için klor tüketimi ve aromatik karbon yüzdesi, ile klor tüketimi ve aktif aromatik halka konsantrasyonu arasında güçlü doğrusal ilişkileri tespit etmiştir. Aktif aromatik halka konsantrasyonu, <sup>13</sup>C NMR ve karboksilik ve fenolik asidik grup titrasyon verileri ile tahmin edilmiştir. Bu tahminde, klorla reaktivite açısından, sadece OH ve azot bağlı aromatiklerin önemli olduğu, ve elektron alıcı veya verici olsun diğer aromatlara bağlı grupların önemli olmadığı varsayılmıştır. Her bir aktifleşmiş

aromatik bölge için ortalama 7.9 klor molekülü tepkimeye girmiştir. Diğer çalışmalarda klor ile OH ve NH<sub>2</sub> içeren aktifleşmiş aromatikler arasında gözlenen stokiyometri ile bu deger uyum göstermektedir (Reckhow ve Singer 1990).

Li ve ark. (2002) parçalanmış her bir aktifleşmiş aromatik halka başına DOM'a 1.6-4.1 arasında klor atomu bağlandığını bulmuştur. İncelenen sularda klor tüketimi ve THM ve HAA oluşumu ile DOM'un aromatik ve fenolik içeriği arasında bağıntılar bulunmuştur (Reckhow ve Singer 1990). Fenolik karbon içeriği, klor ile DOM arasındaki reaktivite için en iyi indikatör olarak tespit edilmiştir. Tüm bu literatür bulguları DOM karışımında DYÜ oluşumuna sebep olan temel yapıların SUVA ile ölçülebilen DOM'un aromatik (fenolik yapılar ve aromatik aminler gibi) bileşikleri olduğunu göstermektedir.

Bu bulgular basit ve ölçümü kolay bir parametre olan SUVA'nın DYÜ oluşumunu tahmin etmekte çok yararlı bir parametre olduğunu göstermektedir. SUVA'nın pratik uygulamaları bağlamındaki önemli avantajları; ölçümü çok basit olması, kısa sürede belirlenebilmesi, küçük hacimlerde numune kullanımı, ve numuneler için karmaşık ön şartlandırma gerektirmemesidir. SUVA'nın tayini için gerekli UV ve ÇOK ölçüm cihazları su arıtma tesislerinde mevcut olabilir, arıtma tesisi operatörler tarafından kolaylıkla kullanılabilir. SUVA diğer DOM karakterizasyon parametrelerine göre DYÜ oluşumuyla daha güçlü bağıntılar göstermektedir. Dolayısıyla, SUVA'yı son yıllarda gelişmiş ülkelerdeki içme suyu arıtma araştırmacıları ve arıtma tesisi işletmecileri DOM giderme verimini ve DYÜ oluşumunu izlemede sık kullanmaya başlamışlardır. Ayrıca, UV absorbansı (UV<sub>254</sub>) ve toplam organik karbon (TOK) parametreleri, USEPA tarafından anket amaçlı 'Information Collection Rule (ICR)' çalışmasına eklenmiştir. Çok yakın bir süre önce de SUVA<sub>254</sub> USEPA tarafından alternatif uygulanabilir bir kriter olarak D/DYÜ mevzuatının 1.aşamasına dahil edilmiştir. Bu mevzuata göre, eğer hem ham suyun hem de çıkış suyunun SUVA<sub>254</sub> degerleri 2'den düşük ise, mevzuatdaki sudan TOK giderme şartı gerekmemektedir.

### 3. İÇME SUYU DEZENFEKSİYONU

İçme sularının arıtımında mikrobiyal patojenlerin inaktive edilmesi için dezenfeksiyon işlemi yapılmaktadır. Koagülasyon, durultma ve filtrasyon prosesleri mikrobiyal patojenlerin sayısını önemli ölçüde azaltmakla beraber suyun tamamen hijyen olması için yeterli olmamaktadır. Bu işlemler sonunda uygulanan dezenfeksiyon ile suyun mikrobiyal kalitesi standartlara uygun hale getirilmekte ve dezenfeksiyon kalıntısı ile dağıtım sisteminde mikroorganizmaların gelişimi engellenebilmektedir. Sıcaklık ve pH dezenfeksiyon proseslerinde çok önemli rol oynayan iki fiziksel faktördür. Mikroorganizmaların tutunmasına olanak sağladığı için bulanıklık ve partikül içeriği de dezenfeksiyon verimini etkileyen diğer fiziksel faktörlerdir. Bakterilerin endospor protozoaların kist oluşturmaları kimyasal dezenfeksiyon verimini etkileyen biyolojik faktörlerdir. Patojen inaktivasyonunda dezenfektanlar hücre duvarları ve yarı geçirgen membranlara zarar vermekte, enzim substrat yapılarında girişimlere neden olarak enzimlerin fonksiyonelliğini bozmakta, protein, nükleik asit ve diğer sentez ürünlerinin oluşumunu etkilemektedirler. Patojen giderimi yanı sıra dezenfektanlar dezenfeksiyon yan ürünlerinin minimizasyonu, demir ve manganez oksidasyonu, sonradan büyümenin önlenmesi ve biyolojik stabilitenin sağlanması, kimyasal oksidasyon ile koku ve renk giderimi, koagülasyon ve filtrasyon etkinliğinin artırılması, sedimentasyon tanklarında ve filtrelerde algal büyümenin engellenmesi gibi farklı amaçlar içinde kullanılmaktadır. Dağıtım sisteminde biyolojik stabilitenin sağlanması ve sonradan büyümenin önlenmesi halk sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Arıtılmış içme suyundaki biyobozunabilir organik bileşikler ve amonyak dağıtım sisteminde sonradan mikrobiyal büyümeye neden olmaktadır. Suda biyolojik büyümeyi destekleyecek herhangi bir koşulun bulunmaması olarak tanımlanan biyolojik stabilitenin sağlanması için, nutrientler suyun arıtılması sırasında dezenfeksiyondan önce giderilmeli ve arıtılmış suda dezenfektan kalıntısının sürekliliği sağlanmalıdır (USEPA 2002).

#### 4. DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ VE KONTROLÜ

Arıtım sırasında uygulanan dezenfeksiyon türüne bağlı olarak içme suyunda meydana gelen dezenfeksiyon yan ürünleri dezenfektan kalıntıları, inorganik yan ürünler, organik oksidasyon yan ürünleri ve halojenli organik yan ürünler olarak dört gruba ayrılmaktadır.

Rook (1974)'ın yaptığı çalışmalarda suya klor ilave edildiğinde sağlık etkisi olan THM'leri keşfetmiştir. THM'ler sudaki organik maddelerin bromür ve klorür halojenleri ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda içme suyunda düşük seviyede bulunan THM'lere uzun süreli maruz kalınması ile insanların bağırsak ve mesane kanserine yakalanma risklerinin artmasında önemli bir etken olabileceği sonucuna varılmıştır. ABD Çevre Koruma Örgütü (USEPA) Ulusal Birincil İçme Suyu Kirletici Standartları'nda THM'lerin kanserojen oldukları ve karaciğer, böbrek ve sindirim sistemi üzerinde olumsuz etkileri olduğu belirtilmektedir. Bu olumsuz etkiler düşünülerek birçok gelişmiş ülkede DYÜ'ler için yasal sınırlamalar getirilmiştir. Mesela; THM'ler ve HAA'ler için maksimum kirletici seviyesi (MKS) sırasıyla USA'de 80 µg/L ve 60 µg/L, çoğu Avrupa Birliği Ülkeleri'nde 30-100 µg/L THM iken Türkiye'de Sağlık Bakanlığı çok yeni olarak 150 µg/L THM standardını uygulamaya koymuş ancak henüz HAA standardı belirlenmemiştir (İTATS 2005).

Son yıllarda tüm dünya ülkeleri, sudan kaynaklanan hastalıkların ortadan kalkması için uygulanan dezenfeksiyon sistemleri üzerinde araştırma yapmaktadırlar. Çünkü dezenfeksiyondan önce suda bulunmayan bazı toksik maddeler dezenfeksiyon sonrasında ortaya çıkarak insan sağlığını zararlı yönde etkilemektedirler.

Klorlama ve dezenfeksiyonun diğer şekillerinde kullanılan maddelerin yüksek konsantrasyonda kullanımında, halk sağlığını riske atan bazı dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluştuğu gözlemlenmektedir. Bu yan ürünler

arasında en çok tehlikeli olanlar Trihalometan (THM) ve Haloasetik asit (HAA<sub>5</sub>) diye adlandırılan kanserojen maddelerdir.

#### **4.1. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Öncüleri**

Yapılan pek çok araştırmada organik dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunda doğal organik maddenin öncü olduğunu belirtilmiştir. Sulardaki doğal organik maddeler daha çok humik materyal içeren yapılmış hidrofobik fraksiyon ve daha çok fulvik materyal içeren hidrofilik fraksiyon olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Bu fraksiyonların tamamı basit yöntemlerle ölçmek çok zor olduğu için daha kolay ölçülebilen ancak sınırlı olan temsili yöntemlerle belirlenir. Arıtma tesisinin işletilmesi ve performansının izlenmesinde doğal organik maddenin miktarının belirlenmesi için toplam organik karbon ve çözülmüş organik karbon tayinleri, UV absorbansı yapılmaktadır.

#### **4.2. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Oluşumunu Etkileyen Faktörler**

Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumu etkileyen en önemli faktörler pH, sıcaklık, temas süresi, doğal organik maddenin konsantrasyonu ve özellikleri, klor ve kalıntı klor konsantrasyonu, dezenfektan tipi ve dozu ile bromür konsantrasyonudur. pH artışı ile trihalometanların oluşumu artmakta trikloroasetik asit, dikloroasetonitril ve trikloropropanon gibi haloasetik asitlerin oluşumu azalmaktadır. Artan pH'larda (pH>8) hemen hemen tümü hidroliz oldukları için TOX (toplam organik halojenürler) miktarı azalmaktadır.

Klordioksit ve kloraminler, suda kloro benzer şekilde reaksiyon gösterdikleri için yan ürünleri de pH değişimlerinden klorunkine benzer şekilde etkilenmektedir. Bromür iyonu içeren suların yüksek pH değerlerinde ozonlanması ile bromat iyonu, düşük pH değerlerinde ozonlanması ile bromlu organik yan ürünler oluşmaktadır.



İçme suyu kaynağındaki doğal organik madde miktarı arttıkça dezenfeksiyon yan ürün oluşumu da artmaktadır. Doğal organik maddenin yapısı, dağılımı ile hidrofobik ve hidrofilik materyal içermesi bu oluşumu etkileyen faktörlerdendir.

Dezenfeksiyon sırasında klor dozu ve kalıntısı arttırıldığında haloasetik asitlerin oluşumu trihalometanların oluşumundan daha fazla meydana gelmektedir. Dolayısı ile mono ve dihalojenik formlara göre daha fazla trihalojenik formlar, bromlu formlara göre daha fazla klorlu formlar oluşmaktadır.

Suda bromür iyonunun bulunması daha fazla bromlu organiklerin oluşumuna ve daha fazla aynı anda klor ve bromu içeren organik bileşiklerin meydana gelmesine yol açmaktadır.

#### **4.3. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Kontrolü**

İçme suyu standartlarında istenen maksimum kontaminant seviyesini sağlamak için suyun arıtımı sırasında belirli teknolojiler, arıtım teknikleri ve tesis modifikasyonları kullanılmaktadır. En yaygın modifikasyonlar klorlama noktasının tesis içindeki yerinin değiştirilmesi, dezenfeksiyon yan ürünlerini gidermek için koagülasyon proseslerinin güçlendirilmesi ve kloramin kullanımınıdır (Singer 1989).

Arıtım prosesinde ön klorlama yerine alternatif dezenfektanlarla ön oksidasyon yapılması da klorlu yan ürünlerin oluşumunu azaltmada bir başka seçenektir. Bunların dışında su kaynağının kontrolü, dezenfeksiyon yan ürün öncülerinin giderilmesi ve farklı dezenfeksiyon stratejilerinin seçilmesi dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu kontrol etmede etkilidir. Ham suda dezenfeksiyon yan ürün öncüleri hem çözülmüş hem de partiküler halde bulunmaktadır. Klasik arıtma yöntemleriyle çözülmüş olanlar partiküler hale dönüştürülüp, çöktürme ve filtrasyon prosesleri ile giderilmektedir. Koagülasyon ve çöktürme işlemleri ile THM oluşum potansiyeli % 50 oranında azalmaktadır. Daha fazla giderim elde etmek için güçlendirilmiş koagülasyon, GAK

adsorbsiyonu veya dezenfeksiyondan önce membran filtrasyonu gibi prosesler uygulanmalıdır. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin kontrolünde uygulanan dezenfeksiyon stratejileri şunlardır:

- Daha az yan ürün oluşturan kloramin veya klordioksit gibi dezenfektan veya oksidantların kullanılması
- TTHM oluşumunu önlemek için klorlama noktasının değiştirilmesi ve gerektiğinde kloramin, klordioksit veya potasyum permanganatın ön oksidant olarak kullanılması
- Eğer dezenfeksiyon yan ürün öncüleri hala yüksek miktarda ise dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunu engellemek için arıtma tesisinin farklı noktalarında iki dezenfektan veya oksidant kullanılması
- Trihalometan öncülerini veya toplam trihalometanı gidermek için mevsimsel olarak veya belli aralıklarla toz aktif karbon kullanılması
- Arıtma tesisinin farklı noktalarında ozon gibi güçlü oksidantların kullanılması.

Sonuçta, ham içme suyu kaynaklarındaki çeşitli DOM türlerini etkin ve fizibil olarak gidermek için ve dezenfeksiyon sonucu oluşan DYÜ'leri en aza indirmek için yeni arıtma teknolojilerinden olan fotokatalitik degradasyon literatürde çalışılan yeni arıtım teknolojilerinden birisidir.

#### **4.4. Trihalometanlar (THM)**

Metan türevi olarak adlandırılan THM'lar, metandaki (CH<sub>4</sub>) hidrojen atomlarının yerine klor, brom, ve iyot halojenlerinden birinin bağlanmasıyla oluşmaktadırlar. THM'lar kimyasal formülle CHX<sub>3</sub> olarak gösterilebilmektedirler. Buradaki X yerine halojenler gelmekte olup, klor ve brom ve iyot bilinen THM içeriğindeki halojenler olarak sayılabilir. Genellikle klorun anılmasının nedeni; dünyada yaygın olarak kullanımınıdır. Humik ve fulvik asitlerin klorlanması sonucu oluşan ve dezenfeksiyon yan ürünleri denilen THM'ların oluşumunda kullanılan dezenfektanın çeşidi, miktarı, suda bulunan asitlerin kompozisyonu ve miktarı, su sıcaklığı, mineral tuzların miktarı, brom iyonu konsantrasyonu, mevsim durumu, dezenfeksiyon süresi birer etkidir (Najm 1994)

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

Arıtılmış suda trihalometanların bulunmasının insan sağlığı için risk oluşturduğu ve kansere sebep olduğu bir çok çalışmayla ortaya konmuştur. USEPA tarafından listelenen ve kansere sınıflandırması yapılan organik kirleticiler içinde THM'lardan Kloroform, Bromodiklorometan ve Bromoform B grubuna dahil edilmekte, yani muhtemel kanserojen madde olarak sınıflandırılmakta, Dibromoklorometan ise C grubuna, yani kansere sebep olma ihtimali bulunan madde olarak sınıflandırılmıştır (Pontius 1990). Bu kanserojen maddelerin etkilerinin nasıl meydana geldiği günümüzde daha iyi bilinmektedir. Vücut hidrokarbonları elimine etmek için onları yükseltger ve suda çözünebilir hale getirir. Bu şekilde hidrokarbonlar vücuttan dışarı atılabilirler. Yükseltgenme sırasında oluşan ara ürünler esas kansere neden olan maddelerdir. Ara ürünler hücrese DNA ile tepkimeye girerek, hücrelerin normal şekilde üremelerini önler ve mutasyona sebep olurlar. (Craun 1986).

Humik maddelerin klorla reaksiyonu sonucunda THM'ların yanında pek çok klorlu organik bileşik oluşmaktadır. Reaksiyonun tamamlanmasıyla temel karbonlu reaksiyon ürünü olarak CO<sub>2</sub> oluşmaktadır. Klor ile reaksiyona giren humik maddeler ve oluşan reaksiyon ürünleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Tamamlanmış reaksiyon şartlarında ise; klor akuatik humusları düşük molekül ağırlıklı humik ve fulvik asitlere dönüştürmektedir (Reckow ve Singer 1990).

**Çizelge 4.3.** Klorlama yan ürünleri (Montgomery 1985)

Reaksiyona Girenler	Reaksiyon Sonucu Oluşan Ürünler
<ul style="list-style-type: none"><li>• Humik Maddeler</li><li>• Br<sup>-</sup></li><li>• NH<sub>3</sub></li><li>• Cl<sub>2</sub></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Küçük Humikler</li><li>• N<sub>2</sub></li><li>• Cl<sup>-</sup></li><li>• CO<sub>2</sub></li><li>• Trihalometanlar, yeni organikler, dihaloasetonitriller</li><li>• Halojenli karbonik asitler, aminler, fenoller, ketonlar, aromatikler, humikler</li><li>• Aldehitler</li><li>• Aromatikler</li><li>• Ftaletler</li></ul>

Suyun klorlanmasında en yaygın yan ürün THM'lardır ve bugünlerde kullanılan analitik tekniklerle belirlenebilmesi daha kolaylaşmıştır. Ayrıca diğer halojenli kirleticilere oranla daha yüksek miktarlarda oluşmaktadırlar (Montgomery 1985).

Dezenfeksiyon sonucu, organik maddelerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların halojenlerle (brom, klor, iyot) yer değiştirmesi sonucu esas olarak 10 adet organik bileşik THM'lar olarak sayılabilmektedirler (Pontius 1990). Bunlardan ilk dördü en fazla bilinenleri ve dünyada en fazla kısıtlamalara tabi tutulanlarıdır

**Çizelge 4.4.** Trihalometan Türleri

Kloroform	CHCl <sub>3</sub>
Bromodiklorometan	CHBrCl <sub>2</sub>
Dibromoklorometan	CHBr <sub>2</sub> Cl
Bromoform	CHBr <sub>3</sub>
Dikloroiyodometan	CHCl <sub>2</sub> I
Bromodikloroiyodometan	CHBrClI – CHClBrI
Klorodiiyodometan	CHClI <sub>2</sub>
Dibromoiyodometan	CHBr <sub>2</sub> I
Bromodiiyodometan	CHBrI <sub>2</sub>
İyodoform	CHI <sub>3</sub>

Yapılan tüm araştırmalar ve standartlar bahsedilen ilk dört bileşik üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bunun nedeni ise yüzey sularında iyot elementinin çok bulunmamasıdır.

#### **4.4.1. Kloroform**

Kloroform, su arıtımı sırasında çeşitli organiklerin klorla reaksiyonu sonucu oluşan uçucu az çözünür bir bileşiktir. Ayrıca soğurucu ve aerosol itici olarak ve yapışkanlar, pestisitler, yağlar, petrol yağlarında, kauçuklar, alkaloidler ve reçineler için genel bir solvent olarak kullanılır. Önceden ksrk şurubunun, diş macununun, romatizma ve diş ağrısı ilaçlarının bir bileşeni olarak kullanılmaktaydı.

1970'lerin ortasında USEPA tarafından yürütülen araştırmalar, ABD'de çıkış sularının %95-100'nde ortalama 21  $\mu\text{g/L}$ , maksimum 311  $\mu\text{g/L}$  olmak üzere kloroform bulunduğunu göstermiştir. İnsanlarda, 30-100 ml kloroform içeren çözelti zararlı etkiye neden olmakta, ancak öldürücü olmamaktadır. Kobaylar üzerinde yapılan kronik toksite testleri, kandaki albumin oranını ve kan kataliz aktivitesini düşürdüğünü göstermektedir. Bazı ölümlerin, karaciğer çürümesi ve sirozu, yağ dejenerasyonu ve kalp kaslarındaki dokularda hücre çoğalmasıyla meydana geldiği anlaşılmıştır.

Tavşanlarda yürütülen aynı testlerde sadece refleks hareketlerinde zayıflama meydana geldiği grlmştir. Sonraki 90 günlük kısa dönemde ve 2 yıllık uzun dönemde tavşan, fare ve köpeklerde yapılan kronik testlerde, kan enzimlerinde ve karaciğer ağrılığı ve yağında düşük seviyeli ters etkiler gözlemlenmiştir. Kloroformun, "S.Typhimurium" zerinde yapılan mutajenik testlerde negatif olduğu, bira mayalarında ise pozitif bir etki oluşturdukları grlmştir (Pontius 1990).

Kloroformun kanserojen olduğunu gösteren testler ilk olarak 1945'te ortaya konmuştur. Pek çok araştırmacı içme suyundan başka, mısır yağında, diş

macununda, arachis yağında, zeytin yağında veya suda bulunan emülsiyonlarda kloroformun kanserojenik etkisini araştırmışlardır. 1986'da mısır yağı kullanılarak yapılan testler, kloroformun karaciğerde toksik etkileri arttırdığını göstermektedir. Jorgenson ve arkadaşlarının kloroform bulunan içme suyu ile fareler ve tavşanlar üzerinde bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada 104 hafta boyunca 0-160 mg/kg (tavşanlara) ve 0-263 mg/kg (farelere) dozlama yapılmıştır. Yüksek dozlar erkek tavşanlarda, böbrek tüplerinde lenf bezlerinin büyümesine ve lenf bezlerinde kanserli hücrelerin oluşma oranının artmasına neden olmuştur. Yine tavşanlar ve fareler üzerinde mısır yağı kullanılarak yapılan ilk çalışmalarda 111 hafta sonra tavşanlarda böbrek tümörlerine rastlanma oranlarının ve 92-93 hafta sonra da fareler de kanserli karaciğer hücrelerinin önemli şekilde arttığı görülmüştür (Pontius 1990).

İçme suyunda THM'lerin varlığı ile birçok örnekte insanlarda kanser oluşumu arasında bağlantı kurulmaktadır. İçinde 0,1 mg/L kloroform bulunan sudan günde 2 L olmak üzere 70 yıl su tüketilmesi sonucu, 10 000 kişide kanser olma ihtimali 3-4 arasındadır (Pontius 1990).

#### **4.4.2. Dibromoklorometan (DBKM)**

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

Farelerin akut maruz kalmalarının etkileri, karaciğer yağ sızması, soluk böbrekler, yatıştırma ve adrenalin salgılanması olarak ortaya çıkmaktadır. Kronik maruz kalmalarda herhangi bir etkiye rastlanmamıştır. Dibromoklorometanın, "S.Typhimurium" üzerindeki mutagenik denemeleri pozitifdir (Pontius 1990).

İki yıllık kanserojenik denemeleri NTP (National Toxicology Program) tarafından yürütülmüştür. 104-105 hafta süren deneme boyunca tavşanlara ve farelere mısır yağı verilmiştir. Tavşanlara 0-80 mg/kg doz, fareler ise 0-100 mg/kg doz uygulanmıştır. Tavşanlarda dozaja bağlı olarak karaciğer toksisitesi görülmüş, ancak dişi ve erkek farelerin he iki cinsinde de karaciğerde herhangi bir doku değişikliğine rastlanmamıştır. USEPA bu maddeyi kansere sebep olma ihtimali düşük madde (Grup C) olarak sınıflandırmıştır (Pontius 1990).

#### **4.4.3. Bromodiklorometan (BDKM)**

Dibromoklorometan gibi bu bileşik de yakın zamanda bulunmuş, suda çözünmeyen bir dezenfeksiyon yan ürünüdür. Bromodiklorometanla ilgili sağlığa zararlı etkileri hakkında çok az veri bulunmaktadır. Bu bileşiğin bazı etkileri, akut dozaja maruz kalan farelerde karaciğerin içine yağ sızması, soluk böbrek oluşumu ve adrenalin salgılanmasıdır. Bromodiklorometanın "S.Typhimurium" üzerindeki mutajenik denemeleri olumludur. Tek kanserojenik deneme, farelerde karın zarının içine 8 haftanın üzerinde toplam 2 400 mg/kg doz uygulanmış, ancak hiçbir şekilde akciğer tümörüne rastlanmamıştır. İlave kanserojenik test yapılmamış ve kanserojen risk ihtimali bulunmamıştır. USEPA bu maddeyi muhtemel kanserojen madde (Grup B2) olarak sınıflandırmıştır (Pontius 1990).

#### **4.4.4. Bromoform**

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

Deri altına bromoform enjekte edilen fare ve insan kobayların maruz kaldığı akut etkileri böbrek ve karaciğerde doku hastalığı olarak ortaya

çıkmaktadır. Tavşanlarda yapılan deneylerde solunum yoluyla alınması sonucu kronik etkileri böbrek ve karaciğer fonksiyonlarında düzensizlik olarak görülmektedir. “Salmonella” üzerinde yapılan haftalık testlerde mutajenik olarak olumlu sonuçlar alınmıştır. Bromoformun kanserojen etkileri farelerde karın zarının içine enjekte edilmesiyle test edilmiştir. 7.5 hafta boyunca haftada üç enjeksiyon, 48 mg/kg olacak şekilde uygulanmış, sonuç olarak akciğer tümöründe önemli artış görülmüştür. 100 mg/kg dozda akciğer tümöründe bir sonuç alınamamıştır. Kanserojenik risk ihtimali bulunamamıştır. USEPA bu maddeyi muhtemel kanserojen madde olarak (Grup B2) sınıflandırmıştır (Pontius 1990).

#### **4.5. Trihalometanların Giderim Yöntemleri**

Bazı durumlarda, serbest klor kabul edilmeyen konsantrasyonlarda THM oluşmasına rağmen, uygulama noktasının değiştirilmesi veya klor dozunun azaltılması ile büyük miktarda suda daha düşük seviyelere indirilebilir ya da THM oluşumuna etkisi olmaması sağlanabilir. THM’ların 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 THM oluşumuna etki eden faktörlerin ortadan kaldırılması daha ekonomik ve etkili bir kontrol sistemi olacaktır (Singer 1989).

Daha önce de bahsedildiği gibi THM’ların oluşmasında en büyük rol suda bulunan humik asit, fulvik asit ve organik maddelerindir. Suda THM öncülerinin niteliği ve miktarı artırılmamış suyun klor ihtiyacına bağlıdır. Çünkü su kalitesindeki herhangi bir değişiklik, artırılmamış suyun klor ihtiyacının belirlenmesi için oldukça önemlidir. THM oluşumunu önleyen etkili bir yöntem amonyak kullanımınıdır. Zamandan bağımsız THM oluşumunda, serbest klor uygulanmasından sonra suya amonyak verilir. Bu sistemde, ardışık olarak klor-amonyak dozlamaları arasındaki zaman aralığı 10-20 dakikadır. Böylece HOCl’nin germicidal etkisinden yararlanırken, amonyak THM oluşumunu engellemektedir. Üstelik çıkış suyunda amonyak kullanımı dağıtım sisteminde su kalitesinin kontrolünde uzun yıllardır kullanılmaktadır. İlk klor uygulama



noktasından sonra amonyak eklenmesiyle THM seviyesinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde tutulabileceği veya aktif karbon filtresini takiben serbest klor kullanılması ve klor yerine öncelikle 2 mg/L ozon uygulanması ile TOK içeriğinin, THM öncülerinin önemli ölçüde azaltıldığı bilinmektedir (Pontius 1990).

THM oluşumunu azaltmak için yapılan ilk çalışmalar THM öncülerinin optimum seviyede uzaklaştırılması ve ön klorlama uygulama noktasının değiştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar koagülasyon ve çökeltme ile rengin uzaklaştırılmasında optimum şartların bulanıklık için uygulanan şartlarla aynı olmasını gerektirmemektedir. Rengin neden olduğu organiklerin giderilmesini içeren arıtma işlemi öncelikle nötralizasyon işlemidir. Klorlama noktasının değiştirilmesi ile, son çökeltme ve ön filtrasyon yapılmasının dağıtım şebekesinde kloroform oluşumunda %40, sadece klorlama noktasının değiştirilmesiyle ise THM'da % 10-15 azalma sağlanabilmektedir (Singer 1989).

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

- Flokülasyon ve çökeltme tanklarında alg büyümesi meydana gelebilmektedir,
- Filtrelerin operasyon sürelerini kısaltmakta ve geri yıkama sıklığını arttırmaktadır,
- Oksidantın mikroorganizmaların, renge sebep olan bileşiklerin ve/veya demir ve mangan üzerinde etkili olabilmesi için gerekli temas süresi yetersiz ya da kısa olabilmektedir,
- Çıkış suyunda bulanıklık artmaktadır,
- Filtrelerde şartların değişmesi ile demir ve mangan gibi oksitlenmiş maddeler yeniden suda çözünmektedir.

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

#### 4.6. Haloasetik Asitler

Haloasetik asitler, klorlama yan ürünleri olan trihalometanlardan sonra ikinci önemli dezenfeksiyon yan ürünleridir. HAA lar monohaloasetik asit, dihaloasetik asit ve trihaloastik asit olmak üzere üç ana grupta incelenebilir (Çizelge 4.3).

**Çizelge 4.3.** Haloasetik asit yapıları (http-1)

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

HAA'lar sucul ekosistemlerde diğer DYÜ'ler gibi oluşmaktadırlar. HAA'ların oluşmasına sebep olan öncüler doğal organik maddeler ve Br- iyonudur. Sucul sistemlerde dokuz adet halojenli asetik asit bulunmuştur ve bunlar sırasıyla, Monokloroasetik asit (MKAA), Dikloroasetik asit (DKAA), Trikloroasetik asit (TKAA), Monobromoasetik asit (MBAA), Dibromoasetik asit (DBAA), Tribromoasetik asit (TBAA), Bromokloroasetik asit (BKAA), Bromodikloroasetik

asit (BDKAA) ve son olarak Dibromoasetik asit (DBKAA) olarak sayılabilir. DCAA and TCAA bileşiklerinin kanserojen etkiye sahip olmaları nedeniyle EPA sudaki DCAA ve TCAA miktarlarını sırasıyla 0 ve 0.3 mg/L sınırlamıştır. 5 HAAs (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA and DBAA) toplam seviyesini ise 0.06 mg/L olarak sınırlamıştır (http-1).

Haloasetik asitler polar ve içme suyu şartlarında ( $pH > 6$ ) büyük oranda haloasetat iyonuna dönüşerek kuvvetli bir asit özelliği göstermektedirler. Haloasetik asitler suda çözeltiye karboksilik asit gibi daha küçük monomerlerine ayrılmazlar. Suda yüksek çözünürlükleri ve düşük buhar basınçlarından dolayı doğada uçucu değildirler. Dojlido ve ark. 1999'da yaptıkları çalışmada kaynatma ile HAA'ların çok küçük bir kısmının buharlaştığını ortaya koymuşlardır (http-1).

DOM içeren suların klorlanmasında HAA oluşumunu klor dozu, pH, sıcaklık ve mevsimsel etki, bromür konsantrasyonu ve temas süresi gibi faktörlerinin etkili oldukları ortaya konmuştur (http-1).

#### **4.6.1. Klor Dozu Etkisi**

Artan klor dozu HAA oluşumunda artı etki göstererek, HAA miktarını artırır ve klor miktarı arttıkça tek ve çift klorlu türlerden daha çok üç klorlu yapılar oluşmaktadır. Yine artan klor dozu bromlu türlerden daha çok klorlu türlerin oluşmasına sebep olur (http-1).

#### **4.6.2. pH Etkisi**

Xie (2004), yaptığı çalışmada DYÜ oluşumuna sebep olan DOM ve klor arasındaki reaksiyonun pH'a duyarlı olduğunu rapor etmiştir. Fakat literatürde tam tersi görüşte birçok yayın bulunmaktadır. Örneğin Paull ve Barron (2004) yaptıkları çalışmada pH arttıkça HAA oluşumunun azaldığını, buna karşın THM oluşumunun arttığını belirtmişlerdir. Yüksek pH değerlerinde OH<sup>-</sup> iyonunun C-Cl

arasındaki bağı kırarak oluşturduğu hidroliz reaksiyonu ile HAA oluşum hızı düşmektedir. pH arttıkça TKAA oluşumunda azalma olmakla birlikte, dikloroasetik asit oluşumunda anlamlı bir değişme görülmemektedir (http-1).

#### **4.6.3. Sıcaklık ve Mevsimsel Etki**

Konu üzerine yapılan çalışmalar sıcaklığın artmasıyla oluşan HAA miktarının arttığını göstermektedir. Yapılan çalışmada düşük su sıcaklığında (0-3 °C) oluşan HAA miktarını 13 µg/L iken su sıcaklığı 20 °C'nin üstüne çıktığında bu miktarın 120 µg/L olduğunu belirtmişlerdir (http-1). Yaz aylarında oluşan HAA miktarının sıcaklık ve DOM miktarındaki artışa bağlı olarak kış aylarındakine göre daha fazla olduğu da çalışmalarda görülmektedir. DKAA kış ve ilkbahar aylarında TKAA'dan daha fazla miktarda oluşurken, yaz ve sonbahar aylarında tam tersi bir durum söz konusudur. Fakat sıcaklık artışı TKAA oluşumunu DKAA oluşumuna nazaran daha fazla tetiklemektedir. Bu iki açıklama arasındaki tezatlık TKAA ve DKAA oluşumlarında rol alan reaksiyonlar ile açıklanabilir. Düşük pH TKAA oluşumunu tetiklerken, DOM karakterizasyonundaki değişim ve DKAA'nın biodegradasyonu bu iki türün oluşumundaki mevsim etkisinin anlaşılmasında yardımcı olmaktadır (http-1).

#### **4.6.4. Bromür Konsantrasyonu Etkisi**

Suda bromür iyonu varlığında bromlu ve brom-klor karışimli asetik asitlerin oluşumu artmaktadır. Bromür konsantrasyonu 0 dan 20 mg/L'ye artmasıyla MBAA, DBAA, BCAA ve DBCAA artarken bromsuz türlerin oluşumunda azalma görülmüştür. Bu durum Br- iyonunun Cl<sub>2</sub> ve HOCl ile yaptığı ve hipobromur asit oluşturan reaksiyonunun daha hızlı olmasıyla ilişkilendirilebilir. HOBr'nin bromlu yan ürünler oluşturan DOM ile reaksiyonu, hipoklorik asitin yaptığı reaksiyon ile aynı özelliktedir ve ondan 25 kat hızlıdır. HOBr/HOCl oranı HAA türlerinin oluşumunu ve dağılım yüzdesini etkiler. Heller-Grossman ve arkadaşlarının 1993'te yaptıkları çalışmada, bromürce zengin

sularda TBAA ve klorlubrom karışımını içeren türlerin (DKBAA, DBCAA) önemli miktarda (>%90) oluştuğunu ortaya koymuşlardır (http-1).

#### **4.6.5. Temas Süresi Etkisi**

Temas süresi sularda DYÜ oluşumunu etkileyen çok önemli bir faktördür. Laboratuvar şartlarında bromlu türleride içeren HAA'ların çok hızlı bir şekilde oluştukları görülmüştür. Sudaki HAA derişiminin dağıtım şebekesi boyunca sürekli bir azalış gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Buda arıtma tesisindeki HAA derişiminin dağıtım şebekesindekinden fazla olduğu sonucunu ortaya koyar. Bu azalmanın sebebi biodegradasyonla açıklanabilir. Ortamda kalma zamanı arttıkça kalıntı klor derişimi azalmakta ve buda gözlemlenen HAA miktarının daha düşük olmasına yol açmaktadır (http-1).

#### **4.7. THM ve HAA Arasındaki İlişki**

HAA ve THM kanserojen olan ve klorlama sonucu oluşan iki yan üründür. Su sistemlerinde bu iki DYÜ'nün farklı miktarlarda oluşması, klorlama ile birlikte DYÜ oluşumuna sebep olan DOM'un hidrofobik ve hidrofilik yapısıyla ilişkilendirilebilir. Sularda DOM'un hidrofilik fraksiyonlarının olması durumunda THM'mi yoksa HAA'nınmi oluşacağı konusunda bir çok tartışma vardır. HAA'lar genelde THM'lerden daha hızlı oluşmakla birlikte bazı koşullar altında (pH ve dezenfektan türü) THM oluşumu ön plana çıkmaktadır. THM'lerin ve HAA'ların kimyasal yapıları ve özellikleri farklılıklar göstermektedir. Bazı çalışmalarda THM ve HAA oluşumu arasında kuvvetli bir korelasyon var sonucu elde edilmişken bazı çalışmalarda bu sonucun aksine iki DYÜ türünün oluşumu arasında bir bağıntı kurulamamıştır. Bu iki farklı görüş, su kaynağının gösterdiği farklı özellikler ile açıklanabilir (http-1).

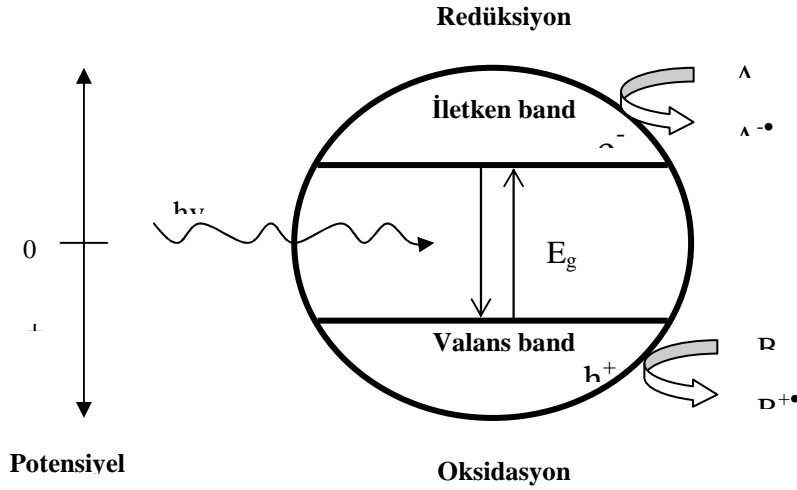
## 5. FOTOKATALİTİK ARITMA

‘‘Fotokatalitik degradasyon’’, organik kirleticilerin CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve HCl gibi inorganik asitlere parçalanarak suların arıtılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin esası; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için ultraviyole ışığın ve yarı iletkenlerin bir arada kullanılmasına dayanır.

Laboratuvar çalışmaları, organik asitler, aminler, fenol türevleri, klorlu alkan ve alkenler ve aromatik bileşikler gibi bir çok organik maddenin yakın ultraviyole ışık ve TiO<sub>2</sub> yarı iletkeni bir arada kullanılarak degrade edilebileceğini göstermiştir (Selcuk 2003; Selcuk 2004a; Selcuk 2004b; Selcuk 2004c).

### 5.1. Fotokatalitik Sistem

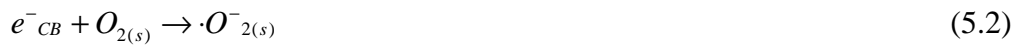
Fotokatalitik bir sistem; sıvı fazda asılı bulunan yarı iletken partiküllerden ve bu suspansiyonu aydınlatmak için kullanılan bir ışık kaynağından oluşur. Bir yarı iletken, elektronlar ile dolu olan bir valens bandına (VB) ve boş enerji düzeylerini içeren bir iletkenlik bandına (CB) sahiptir. Şekil 5.1’de küresel bir yarı iletken partikül gösterilmiştir. Kullanılan ışığın  $h\nu$  enerjisi yarı iletkenin valens bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı,  $E_g$  den daha büyük olduğunda, yarı iletken partikülü foton ( $h\nu$ ) ile etkileşerek valens bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasını ve geride pozitif bir boşluk ( $h^+_{VB}$ ) bırakarak partikül içinde elektron/boşluk,  $e^-_{CB}/h^+_{VB}$ , çiftlerinin oluşmasını sağlar (Denklem 5.1).



**Şekil 5.1.** Bir küresel yarı iletken partikülü



Oluşan bu elektron/boşluk çiftleri, yarı iletken yüzeyinde redoks reaksiyonlarının başlamasına neden olur. Adsorplanmış hidroksil iyonlarının  $OH^-$  veya  $H_2O$  moleküllerinin oluşan pozitif boşluklar ile oksidasyon reaksiyonları, farklı organik bileşiklerin bozunmasını sağlayacak hidroksil radikallerini ( $OH^\cdot$ ) oluşturur (Denklem 5.2–5.3). Şekil 5.2’ de çeşitli metal oksitlerin valens band boşluklarının enerji değerleri görülmektedir. Hidroksil radikallerinin oksitleme gücü 2.80 eV dur.



## 5.2. Fotokatalizör Olarak $TiO_2$

$TiO_2$  ucuz, stabil olması ve sudaki zararlı organik bileşikleri UV ışınlaması altında oksijen, su ve  $CO_2$  gibi zararsız bileşiklere dönüştürmesi nedeniyle literatürde en çok kullanılan yarı iletken madde olup Avrupa ve ABD’nde içme

suyunda dezenfeksiyon ve organik madde arıtımı amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Titanyum dioksit su dezenfeksiyonunda ileri oksidasyon süreçlerinde katalizör olarak kullanılır.  $TiO_2$ 'in tehlikeli organik kimyasalları ve bazı inorganik kirleticileri azaltımı araştırılmıştır.  $TiO_2$  anataz, rutil ve brokit olmak üzere üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Optik özellikleri, donukluk, dayanıklılıktan dolayı anataz ve rutil yapıda olanlar fotokatalitik amaçlarda kullanılmaktadırlar.

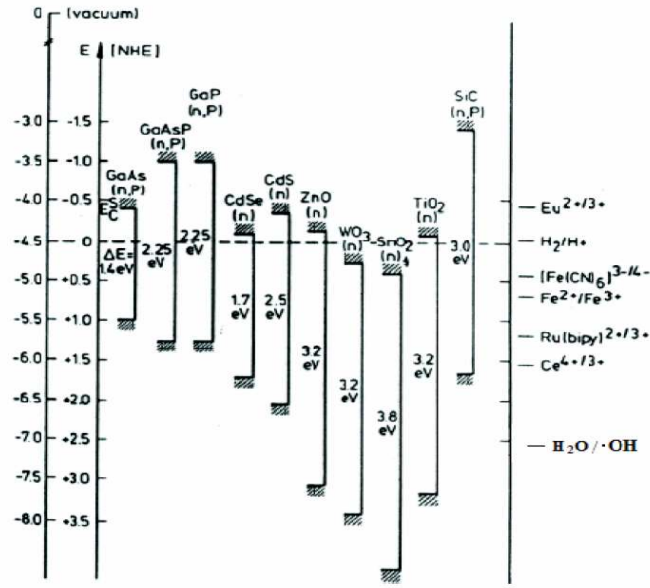
Titanyum dioksit özellikle anataz formundadır ve ultraviyole ışık altında fotokatalizör olarak davranır. Titanyum dioksitin pozitif hollerinin güçlü yükseltgeyici potansiyeli suyu oksitleyerek hidroksil radikalini oluşturur. Aynı zamanda, direk olarak organik maddeyi ve oksijeni oksitleyebilir.

Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak genellikle metal oksit bileşikleri kullanılır. Bunun nedeni, aşağıdaki şekil den de açıkça görüldüğü gibi, metal oksitlerin valens bandlarının diğer yarı iletken maddelere kıyasla daha pozitif olmasıdır. Yarı iletken metal oksitlerin  $h^+_{VB}$  nin tamamıyla pozitif oksidasyon potansiyeline sahip oluşu ve bütün kimyasal maddeleri oksitleyici bir özellikleri vardır. Suyun bir elektronlu oksidasyonu sonucunda  $OH\cdot$  radikalleri meydana gelir (Denklem 5.4)



Fotokatalitik degradasyon yöntemi için en uygun fotokatalizör  $TiO_2$  dir. Fotokatalizör olarak  $TiO_2$  nin tercih edilmesinde birçok faktör etkilidir. Bu faktörler şu şekilde sıralanabilir;  $TiO_2$  nin kimyasal ve fotokimyasal kararlılığı, zehirsiz olması, valens band boşluğunun kuvvetli oksitleyici özelliğe sahip olması ve ucuz olması.





Şekil 5.2. Çeşitli metal oksitlerin valens band boşluklarının enerji değerleri

### 5.2.1. TiO<sub>2</sub> nin Genel Kullanımı Ve Özellikleri

Titanyum dioksit geçiş metal oksit ailesine ait bir üyedir. 20.yy' nin başlarında beyaz boya için pigment olarak zehirli kurşun oksitlerin yerine kullanılmaya başlaması endüstriyel önemini arttırmıştır. Titanyum dioksitin yıllık üretimi 4 milyon tondan fazladır (Natura ve ark. 1998). TiO<sub>2</sub> boya (toplam üretimin %51'i), plastik (%19), kağıt (%17) endüstrileri başta olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Zararsız olması nedeniyle gıda, deri, eczacılık, kozmetik (UV korumalı güneş kremleri v.b. ürünlerde) sektörlerinde ve değişik titanat pigmentleri yapımında kullanılır.

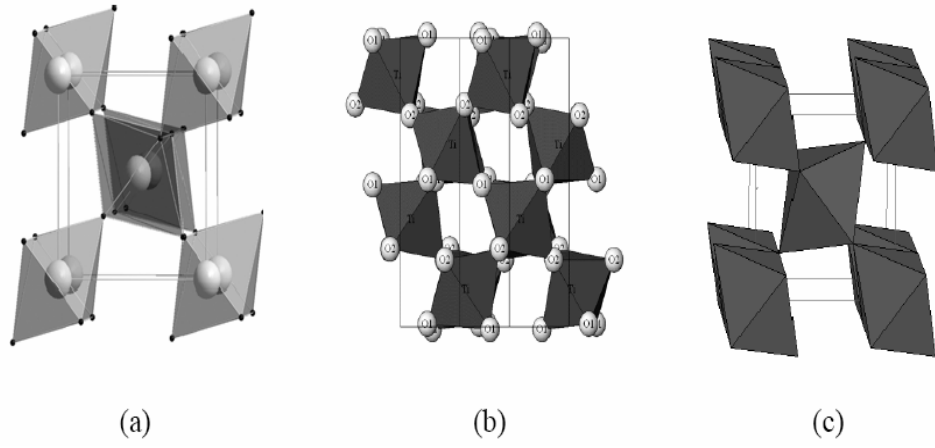
Titanyum dioksitin kimyasal maddelere dayanıklılığı çok fazladır, toksik özelliği yoktur, maliyeti düşüktür ve daha birçok olumlu özellikleriyle kullanımı gittikçe artmaktadır. Işığı çok iyi kırma özelliği nedeniyle silikonlu güneş pillerinde, yansımayı engellemesi nedeniyle de ince-film optik aletlerde kullanılır. Gaz sensörü olarak (elektrik iletkenliğinden dolayı) yüksek sıcaklıklarda oksijen ve CO konsantrasyonlarının, aynı zamanda CO/O<sub>2</sub> ve CO/CH<sub>4</sub> oranlarının belirlenmesinde kullanımı oldukça başarılıdır. TiO<sub>2</sub> insan vücuduyla da uyumlu

bir maddedir, bu nedenle biomalzeme (kemik bileşeni ve mekanik destekleyici) olarak kullanılır.

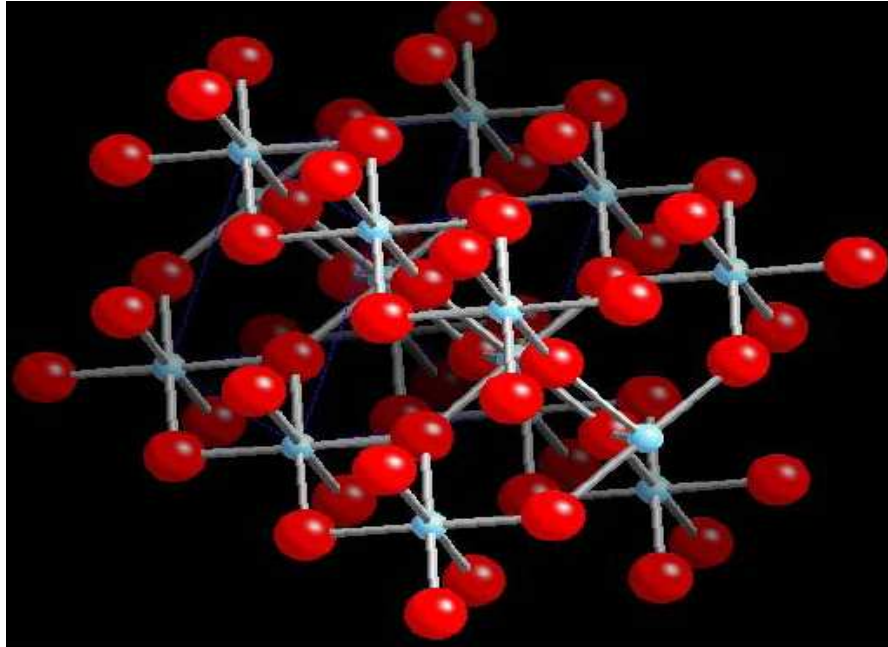
TiO<sub>2</sub> yarı iletkeninin diğer yarı iletkenlerden üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, fotokatalitik aktivitesini sınırlayan iki önemli eksikliği mevcuttur. İlk olarak, TiO<sub>2</sub> yarı iletken fotokatalizörü yaklaşık olarak 3,0-3,2 eV band boşluğuna sahiptir ve düşük enerjili UV-A ışık ( $\lambda < 387\text{nm}$ ) veya görünür ışık ile uyarılabilir, bu da tüm güneş tayfının yalnızca % 4-5'lik bir kısmını kapsamaktadır. Nitekim bu durum güneş ışığının ve görünür ışığın kullanımını kısıtlamaktadır. İkincil olarak, TiO<sub>2</sub> partiküllerindeki elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşme hızlarının yüksek olması fotokatalizör etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, organik kirleticilerin TiO<sub>2</sub> katalizörü yüzeyinde oldukça düşük miktarlarda tutunması, fotokatalitik verimliliğin düşmesine neden olmaktadır.

### 5.2.2. Kristal Yapı Ve Özellikleri

TiO<sub>2</sub> üç farklı polimorfik yapıda bulunur. Anataz tetragonal, brokit ortorombik, rutil tetragonal yapıda bulunur. Rutil, anataz ve brokit yapıları farklı (TiO<sub>2</sub><sup>6-</sup>) yapılarına sahiptirler (Şekil 5.3). Bu nedenle bu yapıların oktahedral zincirlerindeki bükülmeler farklılık gösterir. Üç faz arasındaki Gibbs serbest enerjileri küçük farklılıklar gösterir (4-20 kJ.mol<sup>-1</sup>). Tanecik boyutunun yüzey-enerji etkileri nedeniyle yeterli düşük değerlere ulaştığında faz kararlılığının değiştiği görülür. Eğer üç kristalin tanecik boyutu eşit ise anatazın boyutları 11 nm' den daha düşük, brokit 11-35 nm arasında, rutil 35 nm' den daha büyük olduğunda termodinamik olarak en kararlı yapılara sahiptirler (Selcuk 2003; Selcuk 2004a; Selcuk 2004b; Selcuk 2004c). Şekilde anataz, rutil ve brokitin kristal yapıları, Şekil 5.4'de ise bir TiO<sub>2</sub> molekülünün model kristal yapısı gösterilmiştir.



**Şekil 5.3.** (a) Rutil (b) Brokit (c) Anataz



**Şekil 5.4.** Bir TiO<sub>2</sub> molekülünün model kristal yapısı

Anatazın rutile dönüşüm entalpisi oldukça düşüktür. Literatürden elde edilen verilere göre bu aralık  $-1,3$  ile  $-0,6 \pm 0,8$  kJ/mol dür. Kinetik olarak anataz daha kararlıdır ve oda sıcaklığında anatazın rutile dönüşümü söz konusu değildir. Monotropik anatazın rutile dönüşümü hem mekaniksel hem de uygulamalı olarak çalışılmıştır. Bu dönüşüm sıcaklık veya basınç artışı ile gerçekleştirilebilir.

### 5.3. Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

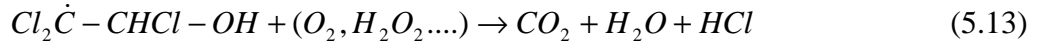
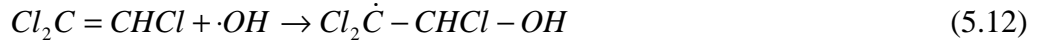
Fotokatalitik degradasyon sistemlerinde, yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Birinci grup aktif taneciklerin oluştuğu reaksiyonlardan meydana gelir. İlk aşamada yarı iletken yüzeyinde foton absorpsiyonu ile elektron-boşluk( $e^-/h^+$ ) çiftleri oluşturulur (Denklem 5.5).



İkinci aşamada yarı iletken yüzeyinde oluşan  $e^-/h^+$  çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Oluşan boşluklar ( $h^+$ )  $H_2O$  molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş  $OH^-$  iyonları ile reaksiyona girerek aktif  $OH\cdot$  radikallerini oluşturur. İletkenlik bandındaki elektronlar ise, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde ( $Ti^{3+}$ ) hapsolür ve ortamda bulunan  $O_2$  molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar (Selcuk 2003; Selcuk 2004a; Selcuk 2004b; Selcuk 2004c).



İkinci grup organik bileşiklerin parçalandığı reaksiyonları içerir. Bu grupta yer alan reaksiyonlar esas olarak organik bileşiğin  $CO_2$  ve  $H_2O$ 'ya oksitlenmesi ile ilgilidir. İkinci grupta yer alan organik bileşik önce hidroksil radikali ile hidroksillenme reaksiyonu meydana getirerek bir aktif hidroksil radikali oluşturur (Denklem 5.6-5.13).



Üçüncü grup ise radikal reaksiyonlarını içermektedir. Mekanizmanın üçüncü aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar, yöntem açısından oluşması istenmeyen reaksiyonlardır (Denklem 5.14-5.18). Bu aşamadaki reaksiyonlarda fotokatalitik sistemin aktif oksitleyici taneciği olan  $\cdot OH$  radikallerinin harcanması sonucunda sistemdeki konsantrasyonları azalır ((Selcuk 2003; Selcuk 2004a; Selcuk 2004b; Selcuk 2004c).).



## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

### 6.1. Numuneler

Eskişehir'in içme ve kullanma suyu ihtiyacını karşılayan yüzeysel su (Porsuk) ve deiyonize saf su ile sentetik olarak hazırlanan humik asit çözeltisi fotokatalitik deneylerinde iki farklı DOM (Doğal Organik Madde) kaynağı olarak kullanılmıştır. Porsuk nehri, kaynağından çıktıktan sonra Kütahya ilinden geçmekte ve Kütahya ili evsel atıksu arıtma tesisi ile birlikte bölgedeki sanayilerin arıtma tesislerinin deşarjları bu nehre dökülmektedir. Porsuk baraj gölü ötrofik bir su kaynağıdır. Çizelge 6.1.'de deneylerde kullanılan suların karakteristikleri verilmiştir. Farklı kimyasal özelliklere sahip DOM'lerin nano-TiO<sub>2</sub> katalizörü kullanılarak fotokatalitik giderimini değerlendirmek amacıyla Porsuk düşük, humik asit ise yüksek SUVA'yı (spesifik UV absorbansı) temsil ettiği için DOM kaynakları olarak seçilmiştir. Basit bir su parametresi olan SUVA, doymamış çift bağları veya  $\pi$ - $\pi$  elektron etkileşimlerini, dolayısıyla DOM'nin aromatik türlerinin yarı-nicel ölçümünü sağlar.

**Çizelge 6.1.** Deneylerde kullanılan su numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri

Parametre	Porsuk Baraj Suyu	Humik Asit Çözeltisi
ÇOK (mg/L)	5,587	6,244
UV <sub>254</sub> Abs.	0,147	0,514
SUVA (L/mgC.m)	2,63	8,23
pH	7,93	6,81

### 6.2. Kullanılan Malzemeler

Yapılan deneysel çalışmalarda ultra saf su kullanılmıştır. Deneylerde fotokatalizör olarak fotokatalitik reaksiyonlar için aktif bileşenler içeren, yüksek saflıkta, Degussa şirketinden satın alınan Degussa P-25 TiO<sub>2</sub>, Sigma-aldrich

marka Anataz ve Anataz-rutil karışımı TiO<sub>2</sub> kullanılmıştır. Özellikleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

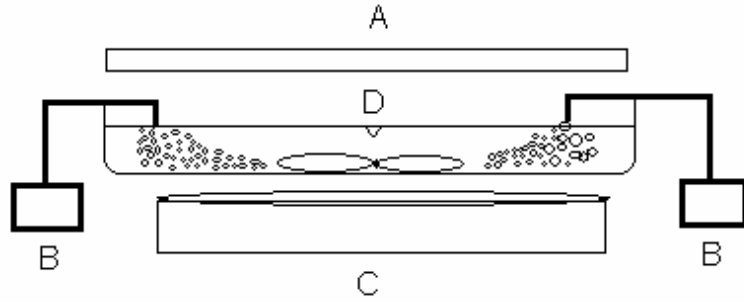
**Çizelge 6.2.** TiO<sub>2</sub>’in fizikokimyasal karakteristikleri

Özellikler	Birim	Degussa	Anataz	Anataz-Rutil
Spesifik Yüzey Alanı(BET)	m <sup>2</sup> /g	50±15	200±20	
Ortalama Partikül Boyutu	nm	21	25	100
Yoğunluk (yaklaşık değer)	g/L	130	50	
pH (%4 dağılımda)		3,5-4,5		
Titanyum dioksit	% ağırlıkça	≥ 99,50	≥ 99,70	≥ 99,90

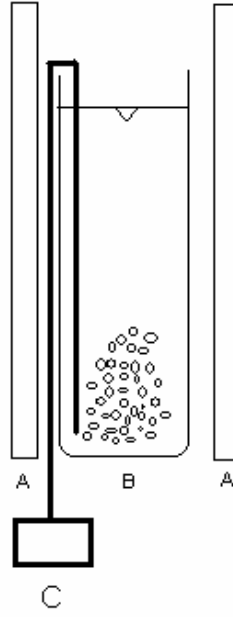
Deneylerde UV ışınması için iç kılıfı uzun dalga UV radyasyonu yayan, her biri 36 W’lık floresan tozuyla kaplı düşük basınçlı civa ampulleri kullanılmıştır.

### 6.3. Deneysel Prosedürler

Deneylerde kullanılmak üzere 100 mg/L stok humik asit (HA) çözeltisi ultra saf su ile hazırlanmış, çözelti 25 mg/L olacak şekilde seyreltilerek 0,45 µm Millipor membran filtreden süzülerek çalışmalarda kullanılmıştır. Deneylerde yatay (2x36W) ve dikey (4x36W) olmak üzere farklı iki tip reaktör kullanılmıştır.



**Şekil 6.1.** Yatay Reaktör A) BLB lambası(UV lambası(2x36W)), B) Oksijen Kaynağı C) Manyetik Karıştırıcı D) Fotokatalitik Reaktör,



**Şekil 6.2.** Dikey Reaktör A) BLB lambası(UV lambası(4x36W)), B) Fotokatalitik Reaktör, C) Oksijen Kaynağı

#### 6.4. Analitik Metotlar

Suların DOM içeriğini gösteren parametrelerden biri olan ÇOK ölçümleri Standart Metod 3510 B'ye göre Shimadzu marka VCPH-5000 model TOK analizöründe otomatik örnekleyici kullanılarak uçurulamayan organik karbon (NPOC) esasına 0,45µm'lik filtreden süzöldükten sonra yapılmıştır. ÇOK ölçümlerinde kullanılan cam malzemelerin temizliğine çok özen gösterilmiş, vialler kullanılmadan önce 1 gün 0,5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde bekletilmiş, daha sonra kaynar su, çeşme suyu ve ultra safsu ile yıkayıp ve etüvde kurutularak kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltisi hazırlamada kullanılan balon jöjeler kesinlikle başka hiçbir işlem esnasında kullanılmamıştır.

UV<sub>254</sub> ve VIS<sub>400</sub> ölçümleri Standard Metod 5910 B metoduna göre, Hach-Lange marka DR 5000 model spektrofotometrede yapılmıştır. Ölçümlerden önce numuneler 0,45 µm'lik naylon filtrelerden süzölerek askıda katıların girişim yapmaları engellenmiş ve spektrofotometrenin sıfırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.



SUVA aromatiklik göstergesi olup  $UV_{254}/\text{ÇOK}$  (L/mg.m) olarak ifade edilir.

THMOP Standart Metod 5710 B ve EPA 551 metoduna göre, fotokatalitik işleme tabi tutulmuş su numuneleri 0.45 µm lik naylon filtrelerden süzülerek 111 mL'lik çam şişelere alınıp,  $H_2SO_4$  ve NaOH kullanılarak, pH 7 ye ayarlandıktan sonra fosfat tamponu eklenmiş, klorlama işlemi yapıldıktan sonra ve 25 °C' de, karanlıkta 7 günlük inkübasyona bırakılmıştır. İnkübasyon sonrasında yine EPA Metod 551.1 metoduna göre toplam THM (TTHM) miktarı 4 THM türü olarak (kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform) Agilent 6810N marka gaz kromatografi (GC) cihazında belirlenmiştir. Klorlanmış numunelerden 35 ml alınarak, 8 gr  $Na_2SO_4$  eklenmiş ve 3 ml n-pentan eklenerek sıvı-sıvı ekstraksiyon yapılmıştır. Kalibrasyon için karışım halindeki standart kullanılmıştır (AccuStandard, Ine. New Haven, CT). Her bir çözelti ekstraksiyon işleminden sonra gaz kromatografi cihazında ECD dedektöründe analizlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum, make-up gazı olarak nitrojen kullanılmış ve splitless enjeksiyon yapılmıştır.

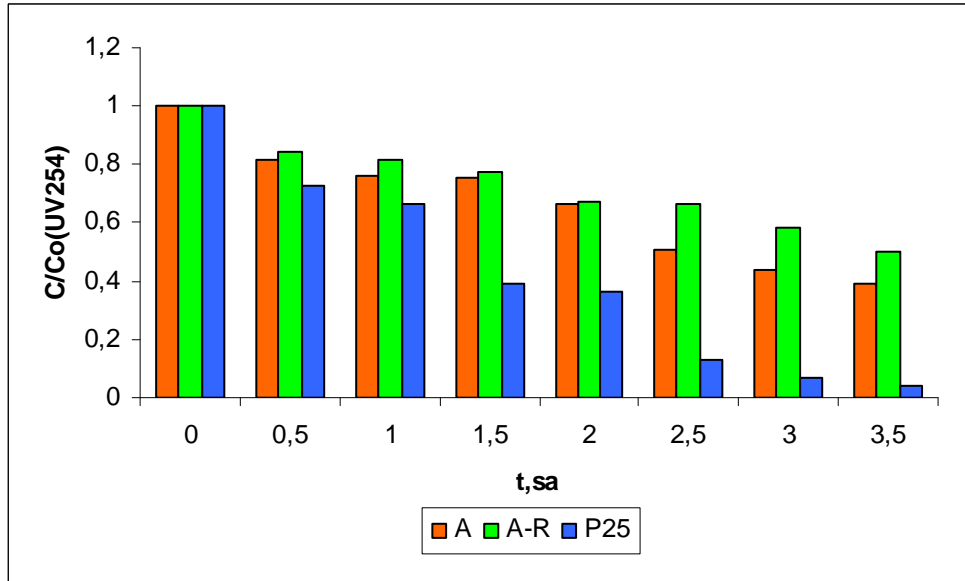
HAAOP benzer şekilde Standart Metod 5710 B metoduna göre aynı klorlama ve inkübasyon işlemlerine tabi tutulan örnekten alınan numunelerin EPA 551.2 metoduna göre ekstraksiyonu ile yapılmıştır. HAA numunelerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için 25 ml örnek alınmış, 2 ml  $H_2SO_4$  eklendikten sonra, 8 gr şartlandırılmış sodyum sülfat eklenmiş ve 4 ml MTBE eklenip 3 dakika çalkalanarak üst kısımda organik fazın oluşması beklenmiştir. Oluşan organik fazdan alınan 3 örnek başka bir vialle aktarılarak üzerine 3 ml asidik metanol (%10  $H_2SO_4$  - %90 Metanol) eklenerek 2 saat 50°C su banyosunda bekletilmiştir. 2 saatin sonunda oda sıcaklığına gelen numuneler üzerlerine 7 ml 150 mg/L'lik sodyum sülfat ve 2 ml doymuş sodyum bikarbonat çözeltisi eklenerek hafifçe çalkalanmış ve üst fazdan enjeksiyon yapılmıştır. Kalibrasyon için karışım halindeki standart kullanılmıştır (AccuStandard, Ine. New Haven, CT)

HAA ve THM analizlerinde kullanılan cam malzemelerinde temizliklerine büyük önem gösterilmiş işlem sonrasında çıkan kirli vialler hemen kaynar suda 1-2 saat bekletilmiş, daha sonra deterjanlı suda iyice yıkanıp, çeşme suyu ve saf su ile durulandıktan sonra metanolden geçirilip son olarak saf su ile durulanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum, make-up gazı olarak nitrojen kullanılmış ve splitless enjeksiyon yapılmıştır.

## 7. BULGULAR

### 7.1. Farklı TiO<sub>2</sub> Tiplerinin DOM karakterizasyonu ve DYÜ'ne etkisi

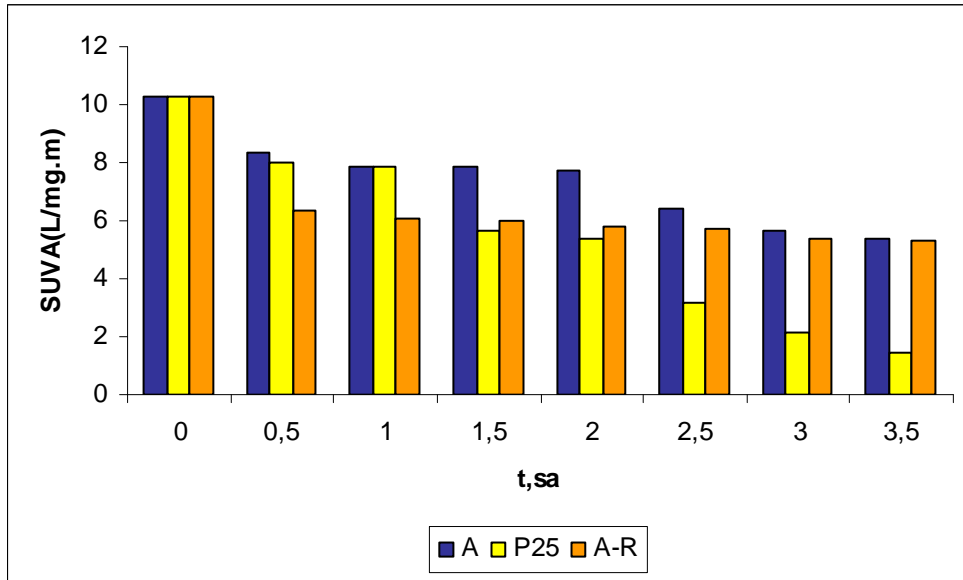
Fotokatalitik reaktörde humik asitin oksidasyonunda farklı TiO<sub>2</sub> tiplerinin etkisini görebilmek için deneyler yapılmıştır. Şekil 6.1'de görülen (2x36W)'lık BLB lamba kullanılarak yapılan yatay reaktörde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sabit humik asit konsantrasyonunda, Anataz (A), Anataz-Rutil karışımı (A-R) ve Degussa P-25 (P25) gibi üç farklı TiO<sub>2</sub> tipinde ve sabit TiO<sub>2</sub> dozunda (0.1 g) yapılan deneylerde DOM'u simgeleyen UV<sub>254</sub> ve ÇOK ölçülmüş bunun sonucunda SUVA (UV<sub>254</sub>/ÇOK) değerleri hesaplanmıştır. Sularda görünür bölge absorbansı olarak bilinen VIS<sub>400</sub> ölçülmüş ve sudaki görünür bölgedeki rengin giderimine bakılmıştır. Sulardaki DOM'un dezenfeksiyon yan ürünlerine etkisini görebilmek için yüksek miktarda oluşan THMOP ve HAAOP ölçülmüştür.



Şekil 7.1. 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> tiplerine göre UV<sub>254</sub> absorbanslarının karşılaştırılması

254 nm dalga boyunda ölçülen absorbans değeri (UV<sub>254</sub>, cm<sup>-1</sup>) sulardaki organik maddelerin aromatik yapısının değişimini ifade eden bir gösterge parametre olarak kullanılabilir. Şekil 7.1'de Anataz, Anataz-Rutil karışımı

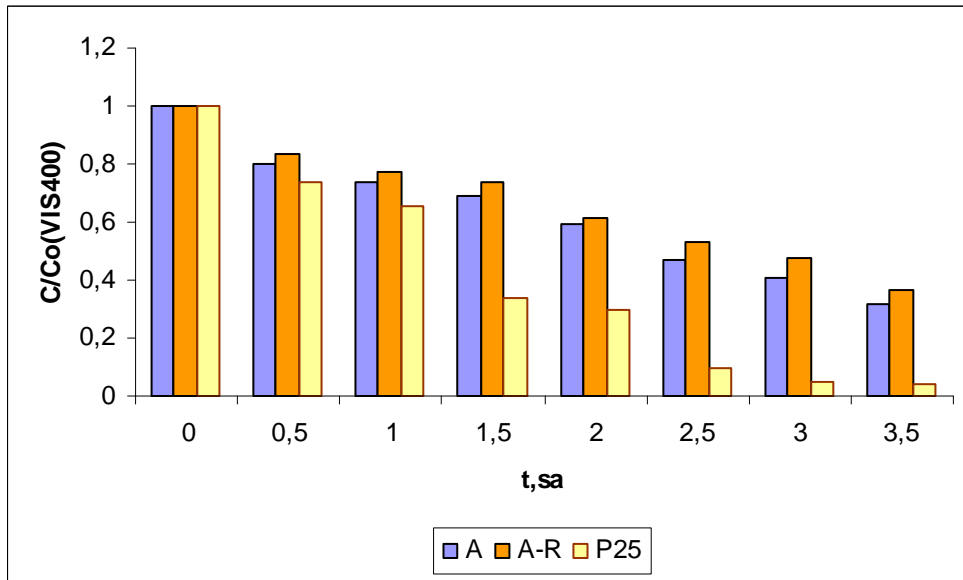
ve Degussa P-25 gibi farklı TiO<sub>2</sub> tiplerinin sudaki organik maddenin sebep olduğu UV absorbansı incelenmiştir. 3.5 saat sonunda aromatik yapının bozunması incelendiğinde en iyi bozunmanın %96 ile Degussa P-25 (P25) kullanıldığında gerçekleştiği görülmektedir. Anataz (A) TiO<sub>2</sub> kullanıldığında aromatik yapının bozunması %60 olurken, Anataz-Rutil karışımı (A-R) titantum dioksit kullanıldığında %50'ye düşmüştür. Başlangıç UV<sub>254</sub> değeri 0,552 cm<sup>-1</sup> iken 2.5 saat sonunda Anataz kullanıldığında % 50 bozunma ile 0,279 cm<sup>-1</sup>'e, Anataz-Rutil karışımı kullanıldığında aromatik yapının yaklaşık %35 azalarak 0,368 cm<sup>-1</sup>'e düştüğü görülmektedir. Fakat Degussa P-25 ortamdaki aromatikliğin %88'ini uzaklaştırarak 0,071 cm<sup>-1</sup>'e düşmüştür.



**Şekil 7.2.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> tiplerine göre SUVA<sub>254</sub> değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.2'de 25mg/L'lik humik asit ve Deiyonize Saf Su (DSS) ile hazırlanan çözeltide farklı TiO<sub>2</sub> tiplerinin SUVA üzerindeki etkisi görülmektedir. SUVA değerleri suyun hidrofilik (suyu seven) yada hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğunu saptamakta kullanılır. SUVA değerleri 2 L/mg.m'den küçük ise bu suyun hidrofilik, 2-4 L/mg.m arasında ise her iki özelliğide koruyan yani hem hidrofobik hem de hidrofilik ve 4 L/mg.m'den büyük ise hidrofobik bir yapıya sahip olduğunu gösterir (Kitiş ve ark. 2001). Başlangıç değeri 10,3 L/mg.m olan

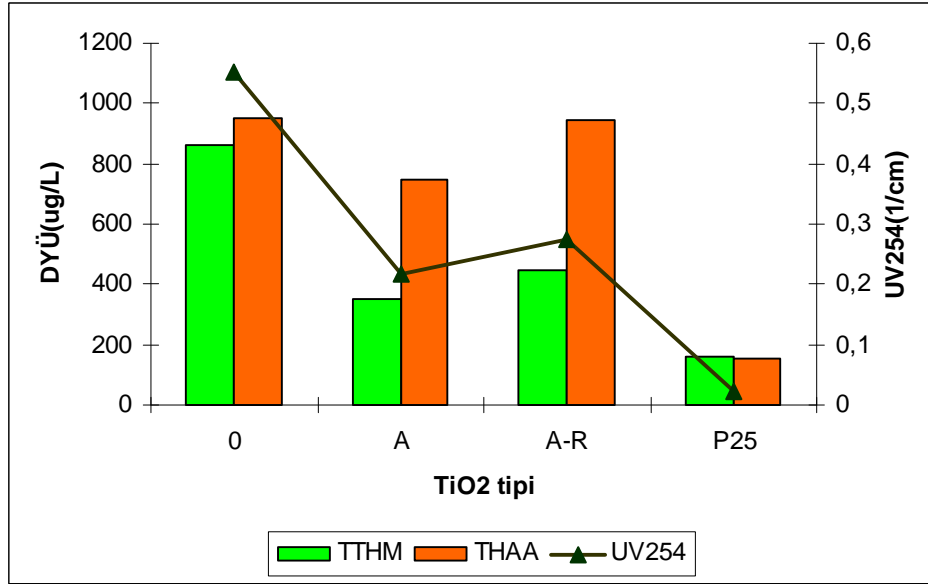
humik asit ve DSS ile hazırlanan hidrofobik özellikte olan suda farklı tip  $TiO_2$ 'ler kullanıldığında SUVA değeri farklı oranlarda azalmıştır. Anataz ve Anataz-Rutil  $TiO_2$  karışımı kullanıldığında SUVA değerlerinin sırasıyla 5,38 L/mg.m ve 5,30 L/mg.m olduğu ve suyun hidrofobik özelliğini gideremediği ancak Degussa P-25  $TiO_2$  kullanıldığında SUVA değerinin 1,42 L/mg.m'ye düştüğü ve suyun hidrofilik özellik kazandığı görülmektedir. Bu durumda sudaki aromatik yapının bozunmasının en iyi Degussa P-25  $TiO_2$  kullanıldığında olduğu görülmektedir. USEPA tarafından çok yakın bir süre önce  $SUVA_{254}$  alternatif uygulanabilir bir kriter olarak D/DYÜ mevzuatınının 1.aşamasına dahil edilmiştir. Bu mevzuata göre, eğer ham suyun  $SUVA_{254}$  değeri 2'den küçük ise, mevzuatdaki sudan TOK giderme şartı gerekmemektedir.



**Şekil 7.3.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı  $TiO_2$  tiplerine göre  $VIS_{400}$  absorbanslarının karşılaştırılması

Humik asitle hazırlanan suların, 350 nm'den sonra belirgin bir absorbans değerinin bulunamaması bu suların renk içermedikleri anlamına gelmektedir (Kitiş ve ark. 2001). 400 nm dalga boyunda 3.5 saatlik fotokatalitik işlemde geçen sularda yaptığımız UV/vis ölçümlerinde Anataz kullanıldığında %70'lik, Anataz-Rutil karışımı  $TiO_2$  kullanıldığında %63'lük ve Degussa P-25 kullanıldığında %96'lık bir giderim elde edilmiştir. Degussa P-25 ile yaptığımız

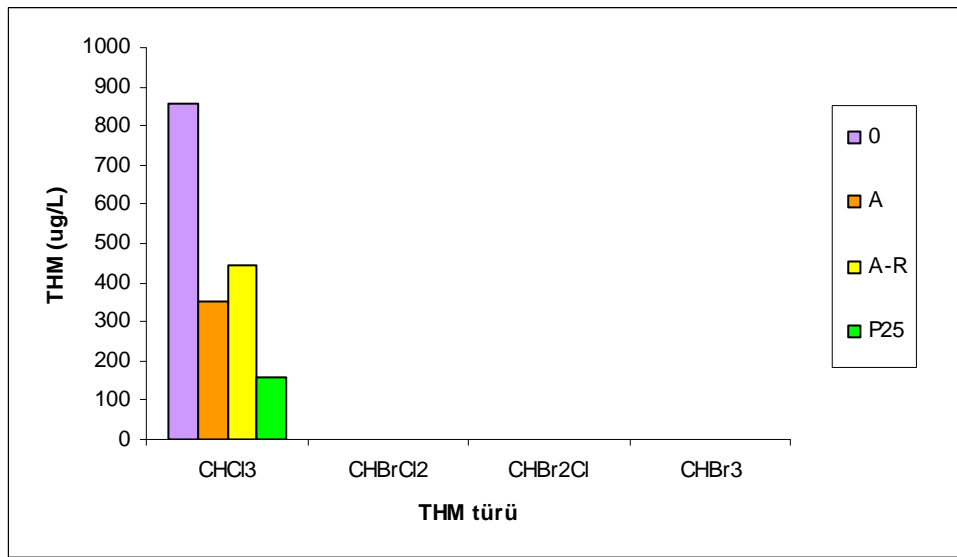
çalışmada 3. saatten itibaren ölçülen  $VIS_{400}$  değerinin sıfır değerine çok yakın olduğunu göz önüne alarak bu suyun artık renk içermediğini söyleyebiliriz.



**Şekil 7.4.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> tiplerine göre UV<sub>254</sub> ve DYÜ değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.4.'de 3.5 saatlik fotokatalitik reaksiyon süresi sonunda UV<sub>254</sub> absorbanslarına karşılık toplam THM ve toplam HAA değerleri görülmektedir. UV<sub>254</sub> absorbans değeri sudaki aromatik yapının bir göstergesidir ve eğer sudaki UV<sub>254</sub> değeri yüksekse aromatik yapının oldukça fazla olduğu söylenebilir bu durumda dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu daha yüksek olmaktadır. UV<sub>254</sub>'ün su ortamından giderilmesiyle dezenfeksiyon yan ürünlerinde de azalma görülmektedir. Başlangıç UV<sub>254</sub> değeri 0,552 cm<sup>-1</sup> olan humik asit çözeltisinin oksidasyonunda Anataz TiO<sub>2</sub> kullanıldığında UV<sub>254</sub> değeri %61 azalarak 0,217 cm<sup>-1</sup>'e düşmüştür. Buna bağlı olarak, başlangıç THMOP değeri 859 µg/L iken %60 azalarak 352 µg/L'ye düşmüştür. Aynı şekilde HAAOP değerleri incelendiğinde, Anataz TiO<sub>2</sub> kullanıldığında başlangıç HAAOP değeri 953 µg/L iken %22 azalarak 749 µg/L'ye düşmüştür. Farklı bir fotokatalizör olarak Anataz-Rutil TiO<sub>2</sub> kullanıldığında UV<sub>254</sub> 0,552 cm<sup>-1</sup>'den %50 azalarak 0,276 cm<sup>-1</sup>, THMOP %49 azalarak 445 µg/L ve HAAOP değerlerinde önemli bir değişim görülmemiştir. Ticari bir fotokatalizör olan Degussa P-25 kullanıldığında başlangıç UV<sub>254</sub> 0,552'den % 96 giderim ile 0,023 cm<sup>-1</sup>'e düşmüştür. Bu durum

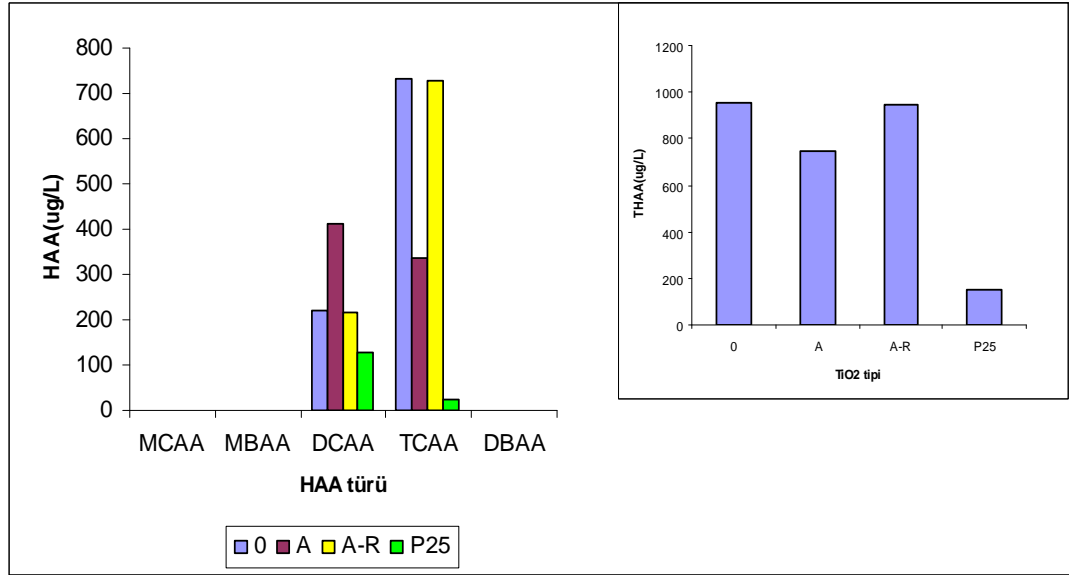
bize ortamdaki aromatik yapının büyük bölümünün bozunduğunu göstermektedir. Bu sebepten, başlangıç THMOP 859  $\mu\text{g/L}$  iken % 82'lik azalma ile 157 $\mu\text{g/L}$ 'ye ve HAAOP 953  $\mu\text{g/L}$ 'den % 84 giderimle 153  $\mu\text{g/L}$ 'ye inmiştir. Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  dezenfeksiyon yan ürünlerini (THM, HAA) aynı oranda giderirken, Anataz ve Anataz-Rutil karışımı  $\text{TiO}_2$  ortamdan THM'i daha iyi giderirken HAA'yı uzaklaştıramamıştır. Görüldüğü üzere en iyi dezenfeksiyon yan ürünü giderimi Degussa P-25 kullanıldığında olmaktadır. Anataz-Rutil karışımının dezenfeksiyon yan ürünü gideriminde çok da etkin olmadığı görülmektedir.



**Şekil 7.5.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı  $\text{TiO}_2$  tiplerine göre fotokatalizi sonucu oluşan THM türlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.5.'de humik asit ve DSS ile hazırlanan model suyun klorlanması sonucu oluşan THM formları incelenmiştir. 25 mg/L 'lik HA çözeltisine 5 mg/mL'lik klor içeren çözeltilerden 7 günlük inkübasyon sonrası numune içerisinde 2-5 mg/L kalıntı klor kalacak şekilde ÇOK miktarına göre hesaplama yapılarak klorlama yapılmıştır. Kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve bromoform türlerinden, hazırlanmış model çözeltilerde bromlu yapıların oluşumuna sebep olacak Br- bulunmadığı için sadece kloroform türü oluşmaktadır. Kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), su arıtımı sırasında çeşitli organiklerin klorla reaksiyonu sonucu oluşan uçucu az çözünür bir bileşiktir. Şekil 7.5.'den de görüldüğü gibi,

Degussa P-25 kullanıldığında THMOP değeri Anataz kullanımına göre % 22, Anataz-Rutil kullanımına göre %33 daha iyi azalttığı görülmüştür.



**Şekil 7.6.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> tiplerine göre fotokatalizi sonucu oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.6.'da humik asit ve DSS ile hazırlanan model suda HAA türlerinin değişimi görülmektedir. Bu model suda beş HAA türünden (Monokloroasetik asit, Monobromoasetik asit, Dikloroasetik asit, Trikloroasetik asit ve Dibromoasetik asit) sadece Dikloroasetik asit ve Trikloroasetik asit oluşmaktadır. Başlangıçta toplam HAAOP değeri 953 µg/L iken bunun %75'ini TKAA %25'ini DKAA oluşturmaktadır. Anataz TiO<sub>2</sub> kullanıldığında başlangıçta oluşan TKAA değeri %30 azalmış ve DKAA'de aynı oranda artmıştır. Bunun sebebi TKAA türünün oksidasyon sırasında DKAA'ya dönüşmesidir. Anataz-Rutil karışımı TiO<sub>2</sub> kullanıldığında başlangıç HAAOP türlerinde bir değişme gözlenmemiştir. Degussa P-25 kullanıldığında ise HAAOP 953 µg/L'den toplam %84'lük bir giderim ile 153 µg/L'ye düşmüştür. Bunun içinde, TKAA türü %97'lik azalmayla 23 µg/L'ye DKAA ise %42'lik azalmayla 129 µg/L'ye düşmüştür. EPA'nın gelecekte getireceği bireysel standartlara göre su ortamında DKAA 0 µg/L TKAA 30 µg/L olmalıdır (USEPA 2002).

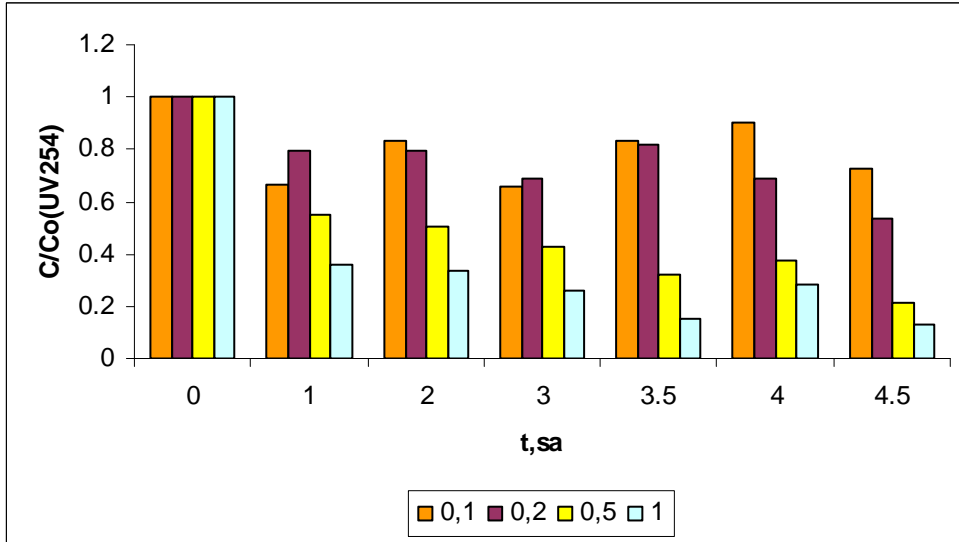


## 7.2. Anataz TiO<sub>2</sub>'in DOM karakterizasyonu ve DYÜ'ne etkisi

Fotokatalitik çalışmalarda titanyum dioksit nanopartiküllerinin çok geniş bir kullanım alanı vardır. Titanyum dioksitin anataz fazı, yüksek yüzey alanı ve elektronik yapısından dolayı mükemmel bir fotokatalizördür ( McCormick 2006). İlk olarak, mükemmel bir fotokatalizör olan Anataz nano titanyum dioksitin adsorbsiyon etkisini görebilmek için farklı dozlarda humik asit adsorbsiyonuna bakılmış daha sonra humik asit gideriminde fotokatalitik oksidasyonun farkını ortaya koymak için farklı dozlarda ve farklı pH'larda fotokatalitik reaktörde denemeler yapılmıştır. Bulunan değerler doğal organik maddenin göstergesi olan UV<sub>254</sub>, ÇOK, SUVA ve ayrıca VIS<sub>400</sub> parametreleri ile değerlendirilmiştir. Fotokatalitik oksidasyon deneylerinde oluşan THMOP ve HAAOP UV<sub>254</sub> değeri ile karşılaştırılmıştır. Son olarak Anataz-Nano TiO<sub>2</sub>'in gerçek bir su olan Porsuk içme ve kullanma suyu oksitleme kapasitesine bakılmıştır.

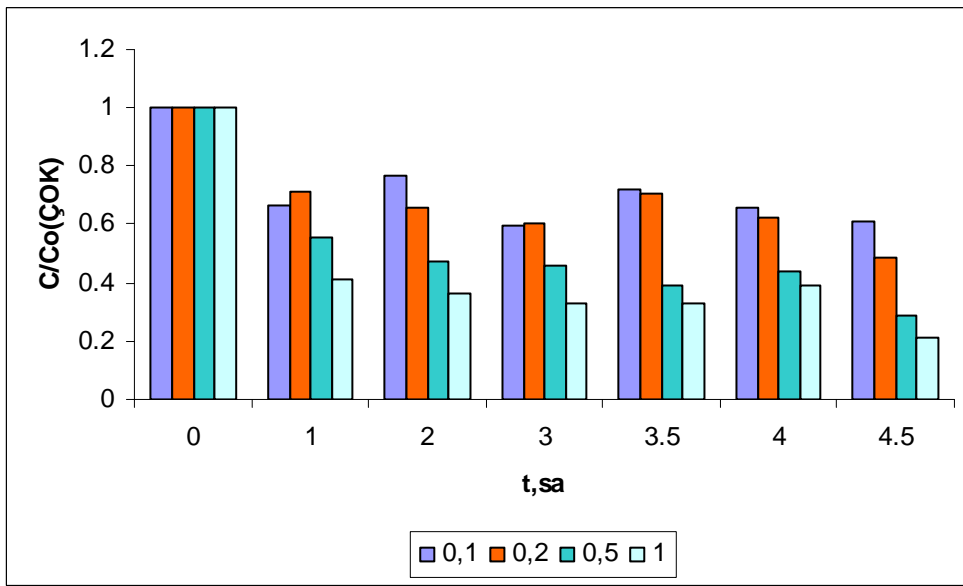
### *Adsorbsiyon Etkisi:*

Anataz TiO<sub>2</sub>'in adsorbsiyon kapasitesini ortaya çıkarmak için karanlık ortamda 25°C'de humik asit ve deiyonize saf su ile hazırlanan 25 mg/L'lik model çözeltide çalışmalar yapılmıştır.



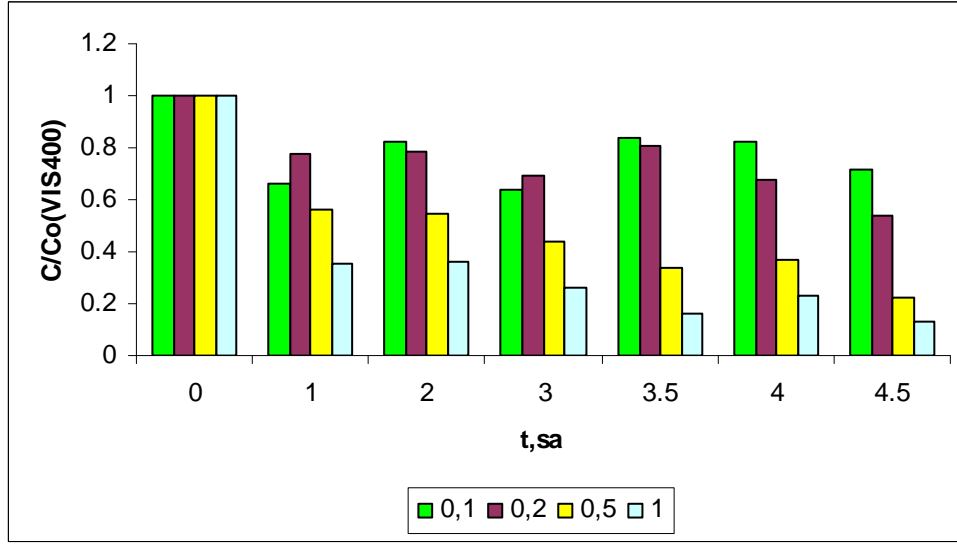
**Şekil 7.7.** 25 mg/L humik asitin farklı dozlardaki anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyonun UV<sub>254</sub> açısından karşılaştırılması

Şekil 7.7'den de görüldüğü üzere, 4.5 saatlik reaksiyon süresi boyunca ortamdaki aromatikliği gösteren UV<sub>254</sub> giderimi TiO<sub>2</sub> dozu arttıkça artmaktadır. İlk bir saatte en yüksek adsorbsiyon % 65'lik olarak 1g katalizör kullanıldığında gerçekleşmektedir. 0,1 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında adsorbsiyon etkisi %34'e düşmektedir. Ayrıca adsorbsiyon çalışmalarında TiO<sub>2</sub> ortamdan 1. saatte humik asiti daha iyi giderirken 2. saatte daha kötü gidermektedir ve bu durum saatler bazında bu şekilde sürmektedir. Bunun sebebinin TiO<sub>2</sub>'in yüzeyindeki adsorbsiyon ve desorpsiyonla humik asiti bırakması olarak açıklanabilir.



**Şekil 7.8.** 25 mg/L humik asitin farklı dozlardaki anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyonun ÇOK açısından karşılaştırılması

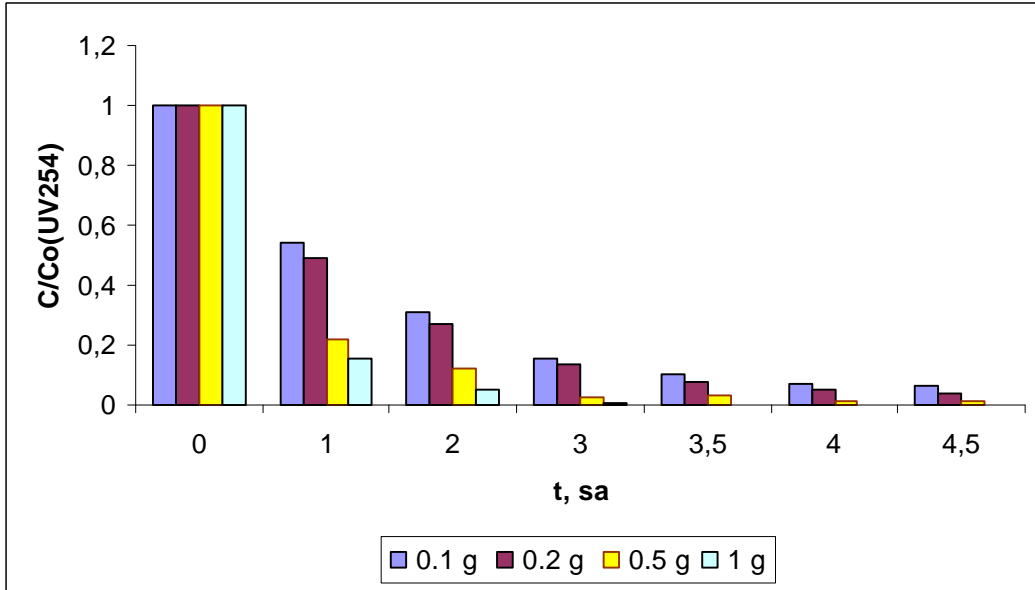
Sularda 0.45 um'den geçen bileşikler olarak tanımlanan çözülmüş organik karbonun farklı dozlardaki TiO<sub>2</sub> yüzeyindeki adsorbsiyonu şekil 7.8'de görülmektedir. UV<sub>254</sub> grafiğinde görüldüğü gibi en yüksek ÇOK adsorbsiyonu doz arttıkça gerçekleşmektedir. 1. saat sonunda UV<sub>254</sub> giderimine benzer bir giderim görülmesine rağmen 4.5 saatlik süre sonunda ÇOK giderimi UV<sub>254</sub> giderimine göre daha düşük olmaktadır.



**Şekil 7.9.** 25 mg/L humik asitin farklı dozlardaki anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyonun VIS<sub>400</sub> açısından karşılaştırılması

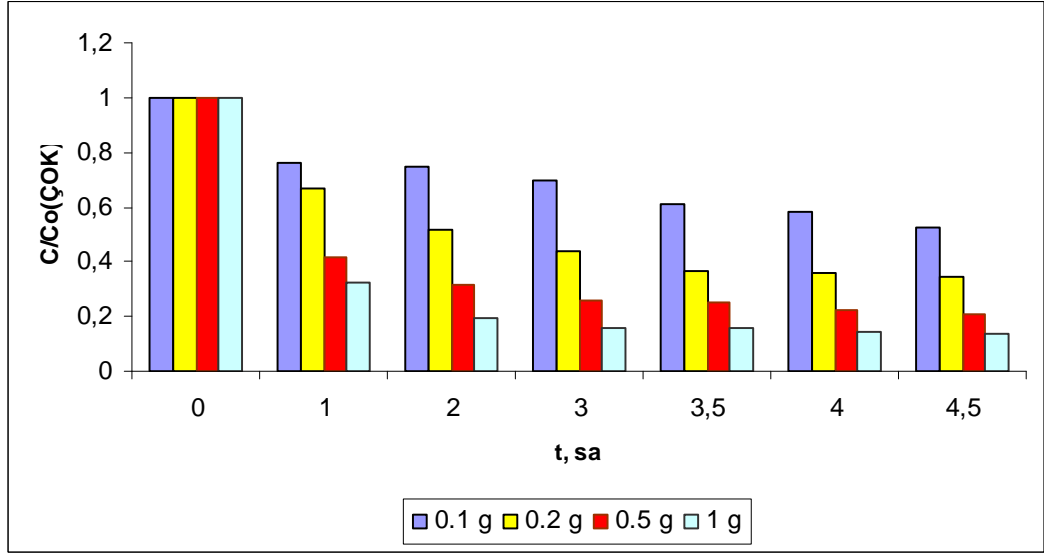
Şekil 7.9'da Anataz TiO<sub>2</sub>'in farklı miktarlarda kullanıldığı zaman 4.5 saatlik adsorbsiyon süresi sonunda ortamda bulunan rengin giderimi görülmektedir. VIS<sub>400</sub> giderimi UV<sub>254</sub> giderimi ile paralellik göstermektedir. En iyi giderimin 1 g TiO<sub>2</sub>'le % 87 olduğu şekil 7.9'dan görülmektedir. UV<sub>254</sub> değerleri UV bölgedeki suyun aromatiklik yani hidrofobik yapısını giderirken VIS<sub>400</sub> değerleri görünür bölgedeki rengi gidermektedir. UV<sub>254</sub>'de karşılaşılan adsorpsiyon-desorpsiyon olayı burada da karşımıza çıkmaktadır.

### Doz Etkisi:



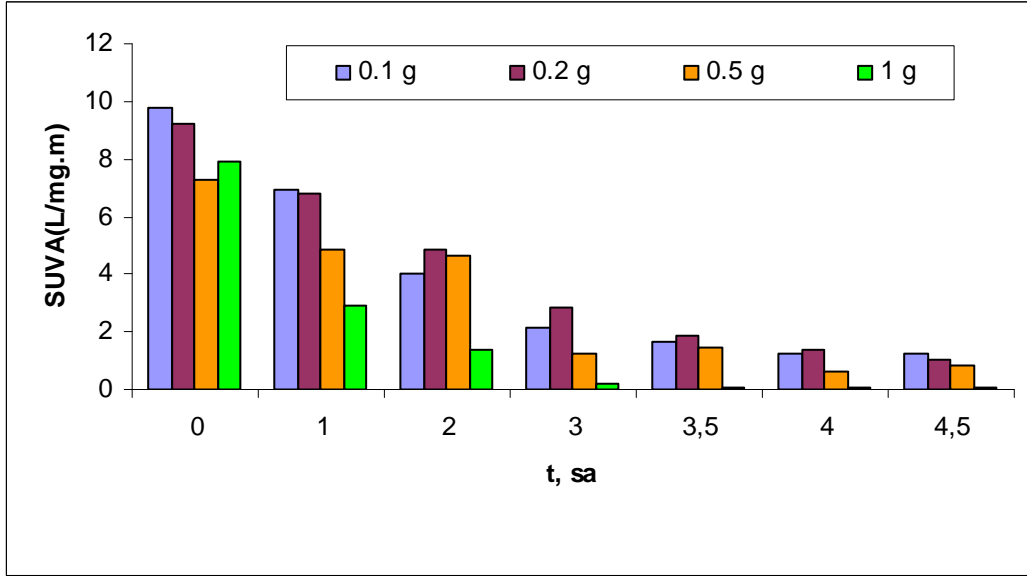
**Şekil 7.10.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> dozlarına göre UV<sub>254</sub> absorbanslarının karşılaştırılması

UV<sub>254</sub> absorbans değeri suyun aromatik içeriğini tanımlanmasında kullanılan bir parametredir. Şekil 7.10 farklı TiO<sub>2</sub> dozlarında elde edilen UV<sub>254</sub> seviyelerini göstermektedir. Anataz-nano TiO<sub>2</sub> kullanılarak UV<sub>254</sub> değerlerinin 4.5 saat reaksiyon sonunda 0,1 g/L dozajda 0,037 cm<sup>-1</sup>'e, 0,2 g/L dozajda 0,031 cm<sup>-1</sup>'e, 0,5 g/L dozajda 0,017 cm<sup>-1</sup> ve 1 g/L dozajda ise 0,008 cm<sup>-1</sup> değerlerine ulaştığı belirlenmiştir. TiO<sub>2</sub> dozunun artışı ile UV<sub>254</sub> giderimlerinin arttığı, en iyi giderimin 1 g/L TiO<sub>2</sub> dozlamasında ulaşıldığı Şekil 7.10'da görülmektedir. 1 g/L TiO<sub>2</sub> dozunda 1 saat gibi kısa bir sürede UV<sub>254</sub> değerinde % 84 civarında bir giderim sağlanmaktadır. Çözeltideki aromatik yapının anlamlı bir şekilde bozulduğu anlaşılmaktadır.



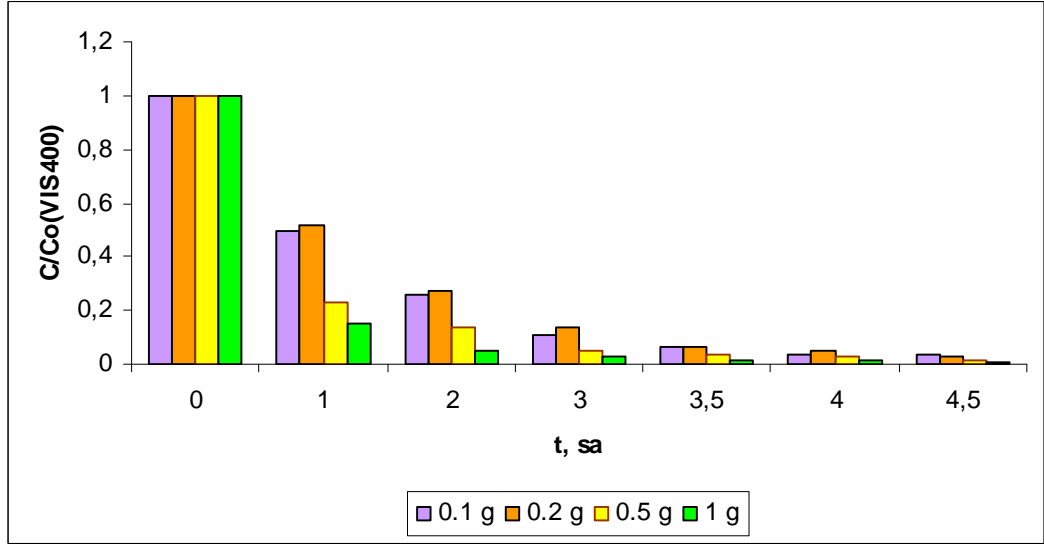
**Şekil 7.11.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> dozlarına göre ÇOK'larının karşılaştırılması

Şekil 7.11'de görüldüğü üzere en yüksek çözünmüş organik karbon giderimi 4,5 saat reaksiyon süresi sonunda %88 giderim verimi ile 1 g/L TiO<sub>2</sub> eklendiğinde gözlenmiştir. Aynı şartlarda 0,1 g/L TiO<sub>2</sub> eklendiğinde %47, 0,2 g/L TiO<sub>2</sub> eklendiğinde %65, 0,5 g/l TiO<sub>2</sub> eklendiğinde ise %86 ÇOK giderimleri izlenmiştir. 1 g/L TiO<sub>2</sub> dozunda toplam giderimin %90'a yakın kısmı ilk 1-1,5 saat içinde gerçekleşmektedir.



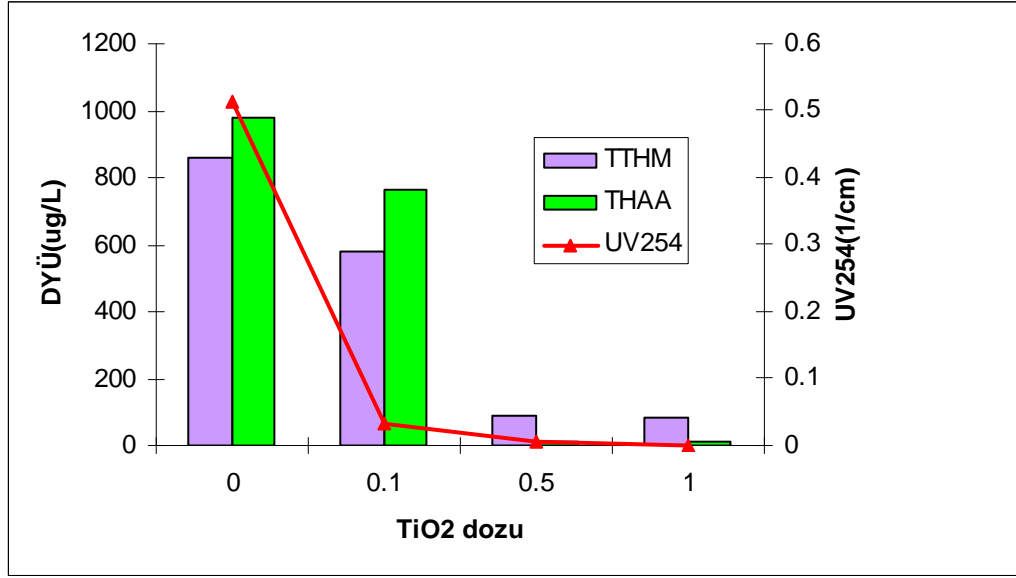
**Şekil 7.12.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> dozlarına göre SUVA değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.12’de görüldüğü gibi sudaki doğal organik maddenin yapısı ile ilgili bilgi veren SUVA (spesifik ultraviyole absorban), organik madde giderimine bağlı olarak her uygulama sonunda farklı oranlarda azalmıştır. SUVA değerleri aynı zamanda suyun hidrofilik (suyu seven) yada hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğunu saptamakta kullanılır. SUVA değeri 2 L/mg.m’den küçük ise bu suyun hidrofilik, 2–4 L/mg.m arasında ise her iki özelliğide koruyan yani hem hidrofobik hem de hidrofilik ve 4 L/mg.m’den büyük ise hidrofobik bir yapıya sahip olduğunu gösterir. 1 g/L’lik TiO<sub>2</sub> dozlamalarında çözünmüş olan organik karbondaki aromatik yapı 7,14 L/mg.m’den 0,12 L/mg.m’ye düşmüştür. Buda suyun hidrofilik bir yapı kazandığının göstergesidir. Burdan yola çıkılarak deney sonunda her dozlamada suyun hidrofobik yapısının kırılarak hidrofilik yapıya dönüştüğü görülmektedir. En iyi arıtım 1 g/L’lik TiO<sub>2</sub> dozlamasında görüldüğü rahatlıkla söylenebilir. Bütün dozlamalarda 3.5 saat sonunda suyun hidrofilik yapı sergilediği grafikten de görülmektedir. SUVA değerini dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu için bir öncü parametre olarak düşündüğümüzde 3.5 saat sonunda dezenfeksiyon yan ürünü oluşumunda azalacağı söylenebilir.



**Şekil 7.13.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> dozlarına göre VIS<sub>400</sub> absorbanslarının karşılaştırılması

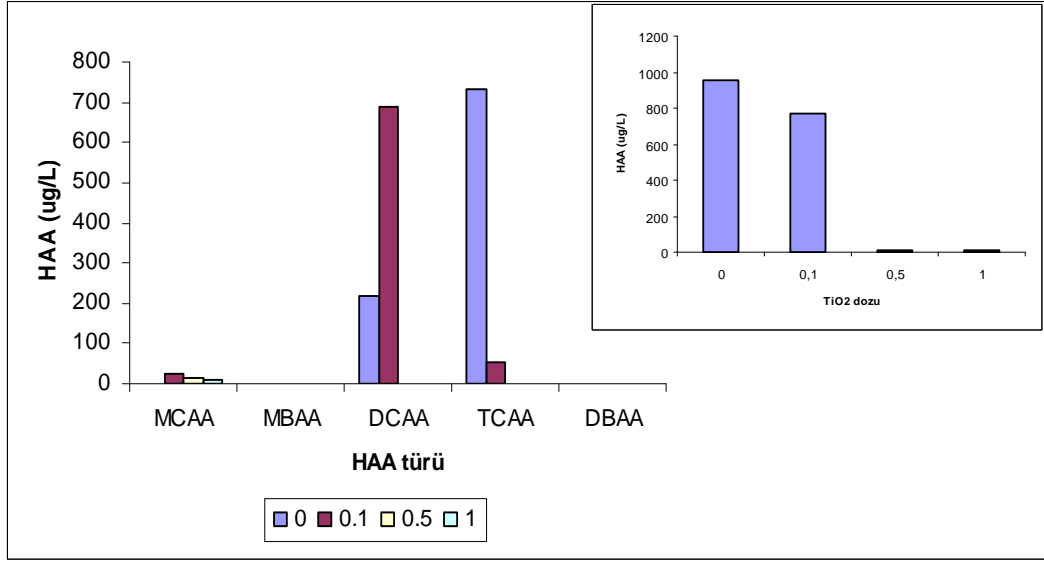
Şekil 7.13 farklı TiO<sub>2</sub> dozlarında elde edilen VIS<sub>400</sub> seviyelerini göstermektedir. VIS<sub>400</sub> gideriminde UV<sub>254</sub>'dekine benzer bir giderim gözlenmiştir. Fakat VIS<sub>400</sub> değerleri UV<sub>254</sub>'e göre daha iyi giderilmiştir. 1 g/L TiO<sub>2</sub> eklendiğinde UV<sub>254</sub> değeri 0,008 cm<sup>-1</sup> iken VIS<sub>400</sub> değeri 0,001 cm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Şekilde görülen VIS<sub>400</sub> değerindeki azalmalar renk giderimini göstermektedir ve bundan yola çıkılarak en iyi ve en hızlı renk gideriminin 1 g/l lik TiO<sub>2</sub> dozlamalarında olduğu söylenebilir.



**Şekil 7.14.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> dozlarına göre UV<sub>254</sub> ve DYÜ değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.14.'de 4.5 saatlik fotokatalitik reaksiyon süresi sonunda UV<sub>254</sub> absorbanslarına karşılık toplam THM ve toplam HAA değerleri görülmektedir. UV<sub>254</sub> absorbans değeri sudaki aromatik yapının bir göstergesidir ve eğer sudaki UV<sub>254</sub> değeri yüksekse aromatik yapının oldukça fazla olduğu söylenebilir bu durumda dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu daha yüksek olmaktadır. UV<sub>254</sub>'ün su ortamından giderilmesiyle dezenfeksiyon yan ürünlerinde de azalma görülmektedir. Başlangıç UV<sub>254</sub> değeri 0,514 cm<sup>-1</sup> olan humik asit çözeltisinin oksidasyonunda 0,1 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında UV<sub>254</sub> değeri %94 azalarak 0,034 cm<sup>-1</sup>'e düşmüştür. Buna bağlı olarak, başlangıç THMOP değeri 859 µg/L iken %33 azalarak 580 µg/L'ye düşmüştür. Aynı şekilde HAAOP değerleri incelendiğinde, 0.1 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında başlangıç HAAOP değeri 953 µg/L iken %20 azalarak 767 µg/L'ye düşmüştür. 0.5 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında UV<sub>254</sub> 0.514 cm<sup>-1</sup>'den %98 azalarak 0,007 cm<sup>-1</sup>, THMOP %90 azalarak 92 µg/L ve HAAOP değeri de %98 azalarak 12 µg/L'ye düşmüştür. 1 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında UV<sub>254</sub> 0,514'den yaklaşık % 100'e yakın bir giderimle 0,001 cm<sup>-1</sup>'e düşmüştür. Bu durum bize ortamdaki aromatik yapının büyük bölümünün bozunduğunu göstermektedir. Bu sebepten, başlangıç THMOP 859 µg/L iken % 92'lik azalma ile 85 µg/L'ye ve HAAOP 953 µg/L'den % 98 giderimle 10 µg/L'ye inmiştir.

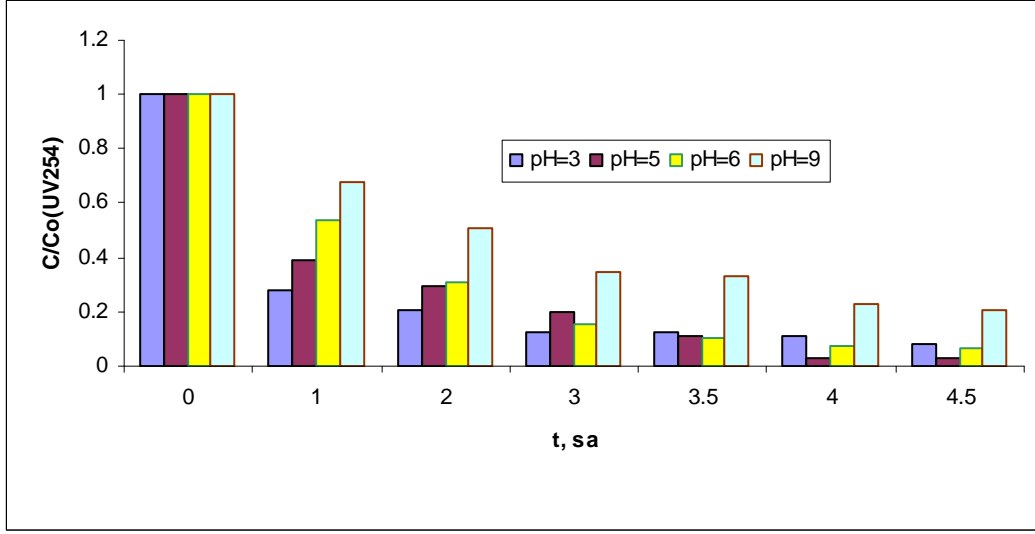




**Şekil 7.15.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı TiO<sub>2</sub> dozlarına göre fotokatalizi sonucu oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması

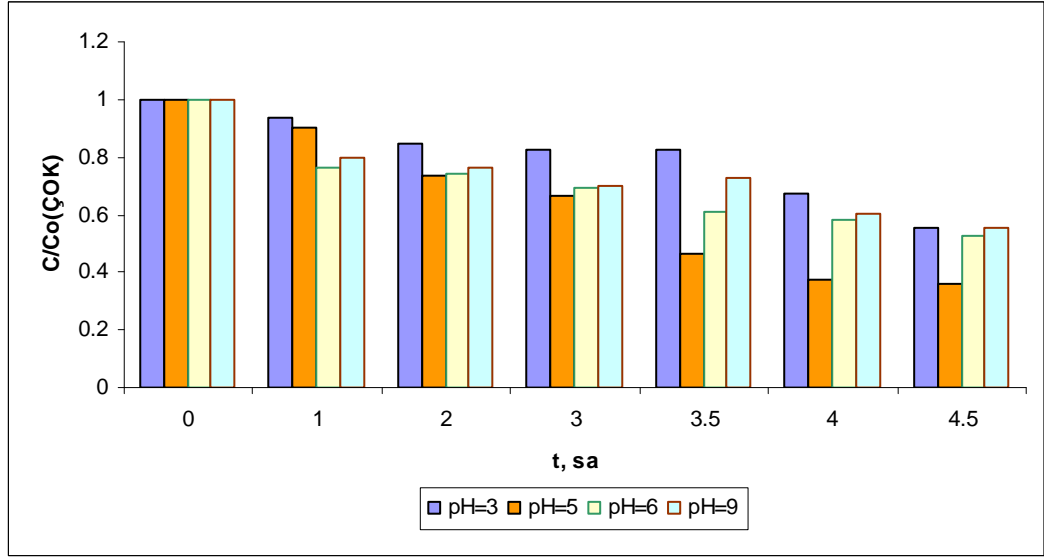
Şekil 7.15’de humik asit ve DSS ile hazırlanan model suda HAA türlerinin değişimi görülmektedir. Bu model suda beş HAA türünden (Monokloroasetik asit, Monobromoasetik asit, Dikloroasetik asit, Trikloroasetik asit ve Dibromoasetik asit) Monokloroasetik asit, Dikloroasetik asit ve Trikloroasetik asit oluşmaktadır. Bromlu HAA türlerinin oluşmamasının sebebi suda bromürün bulunmamasıdır. Başlangıçta toplam HAAOP değeri 953 µg/L iken bunun %75’ini TKAA %25’ini DKAA oluşturmaktadır. 0.1 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında başlangıçta oluşan TKAA değeri %93 azalmış ve DKAA’da 2 kat artmıştır. Bunun sebebi TKAA türünün oksidasyon sırasında DKAA’ya dönüşmesidir. 0,5 g ve 1 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında ise HAAOP 953 µg/L’den yaklaşık %99’luk bir giderim ile 12 µg/L’ye ve 10 µg/L’ye düşmüştür. 0,5 ve 1 g TiO<sub>2</sub> kullanıldığında DKAA ve TKAA türü ortamdan tamamen giderilirken 12 ve 10 µg/L kadar MKAA türü ölçülmüştür.

### *pH Etkisi:*



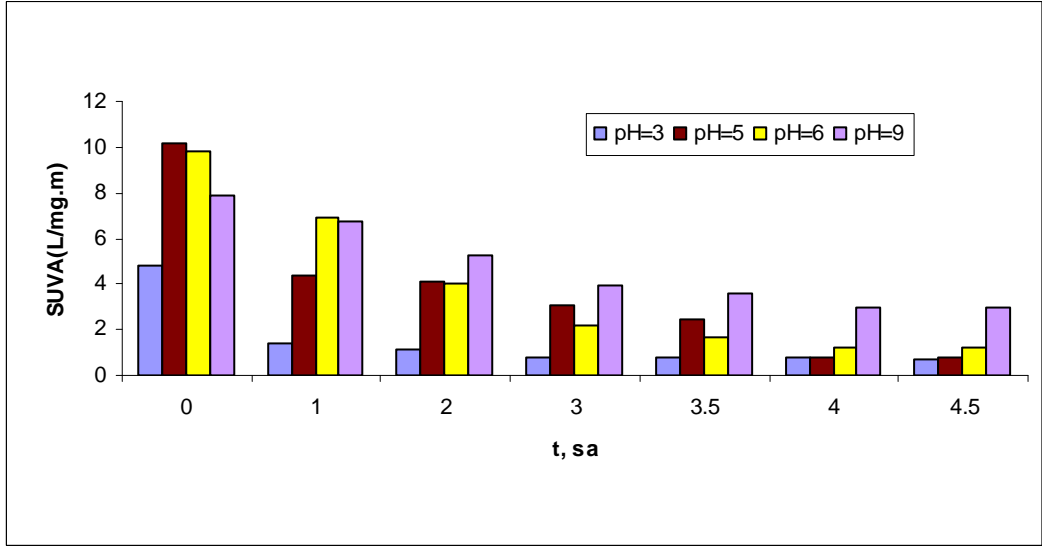
**Şekil 7.16.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre UV<sub>254</sub> absorbanslarının karşılaştırılması

25 mg/L'lik hümik asit çözeltisi üzerinde farklı pH'larda yapılan deneyler sonucunda farklı oranlarda giderimler gözlenmiştir. pH'ın 3'e düşürülmesiyle 2. saatte elde edilen % 80'lik giderim çözeltinin pH'ı 5 ve 6 iken 3. saatte, çözeltinin pH'ı 9 iken ancak 4.5 saatlik deney sonrasında elde edilmiştir. Bu da bize pH in 3'e düşürülmesinin en hızlı giderimi sağladığını göstermektedir. En iyi UV<sub>254</sub> giderimi ise şekil 7.16'dan da görüldüğü üzere pH 5'te 4.5 saat sonunda gerçekleşmiştir. Yapılan 4.5 saatlik çalışmalar sonunda UV<sub>254</sub> giderim verimleri 3, 5, 6, 9 pH'larında sırasıyla %92, %97, %93 ve %79 çıkmıştır. Bu deneysel verilerden yola çıkılarak pH'ı 3'e düşürdüğümüzde diğer pH değişikliklerinin deney sonunda elde ettikleri artımlar çok daha kısa sürede elde edilmiştir. Burdan yola çıkılarak optimum pH değerinin 3 olduğu söylenebilir.



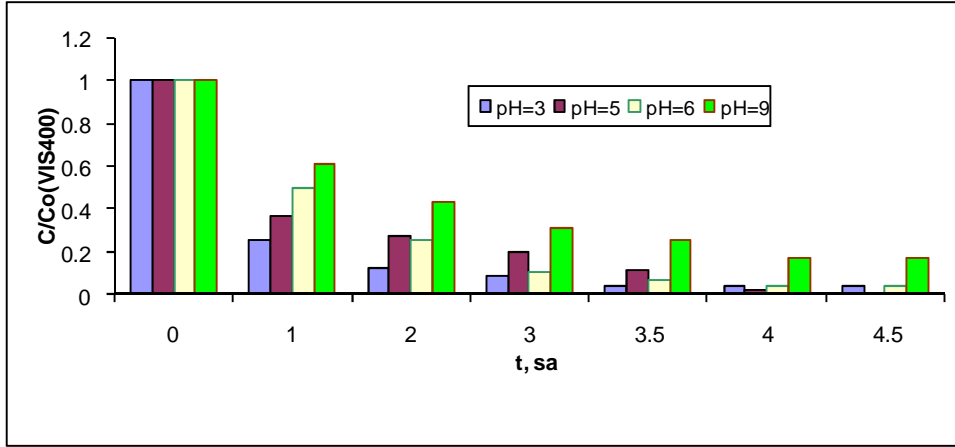
**Şekil 7.17.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre ÇOK'larının karşılaştırılması

Şekil 7.17 deneyler esnasında farklı pH'larda görülen çözünmüş organik karbon giderimlerini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü üzere en yüksek çözünmüş organik karbon giderimi 4.5 saat reaksiyon süresi sonunda %64 giderim verimi ile pH 5 koşullarında olduğu görülmektedir. Aynı  $TiO_2$  dozlamalarında (0,1 g/L) pH 3'te %44, pH 6'da %47 ve pH 9'da %44 lük çözünmüş organik karbon giderimleri gözlenmektedir.



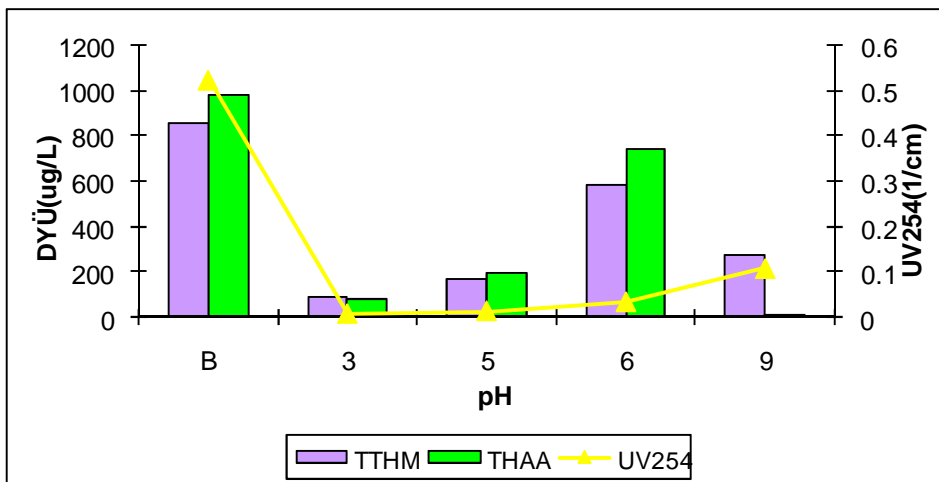
**Şekil 7.18.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre SUVA'larının karşılaştırılması

Şekil 7.18'de farklı pH'lardaki SUVA giderim değerleri görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi SUVA değerleri pH 3,5,6 ve 9 değerlerinde sırasıyla 1,4, 4,4, 6,9, 7,4 olarak bulunmuştur. pH'ın 3'e düşürülmesiyle elde edilen hızlı giderimle 1. saat sonunda SUVA değeri 7,9 dan 1,4'e düşmektedir. Bu da aromatik yapının kırıldığını ve suyun hidrofilik bir yapı kazandığını göstermektedir. Diğer pH'larda nerdeyse deney sonunda elde edilen aromatik yapı kırılımı pH 3' te 1. saat sonunda elde edilmiştir. Burdan yola çıkılarak optimum pH'ın 3 olduğu söylenebilir.



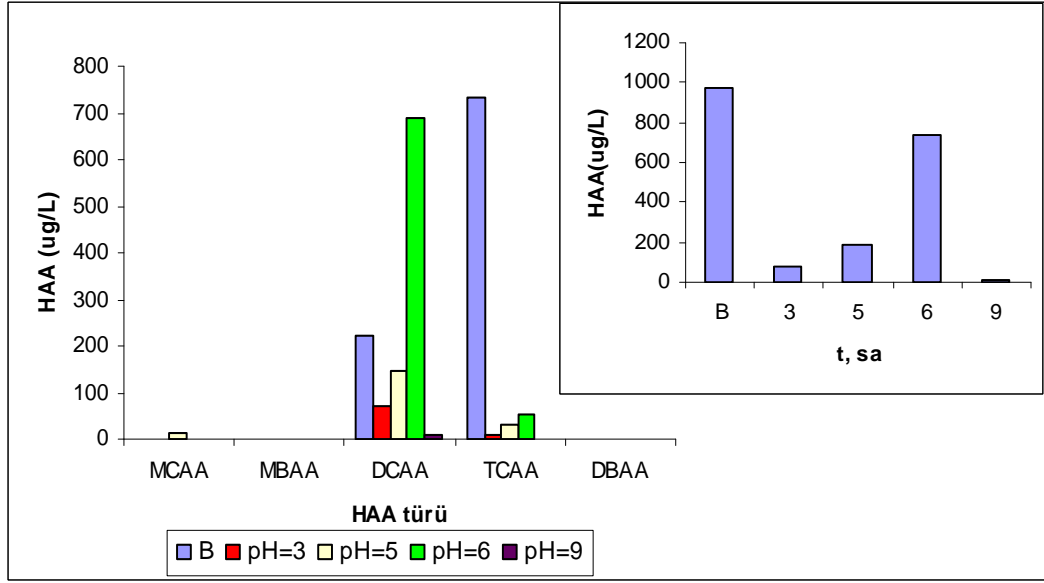
**Şekil 7.19.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre VIS<sub>400</sub> absorbanlarının karşılaştırılması

Şekil 7.19'da pH değişimlerine bağlı olarak VIS<sub>400</sub> giderimleri incelenmektedir. VIS<sub>400</sub> giderim değerleri UV<sub>254</sub> giderim değerleriyle çok benzerlik göstermektedir. En hızlı giderim UV<sub>254</sub>'te olduğu gibi pH 3'te saptanmıştır. Bu parametreler giderim verimi olarak yüzdeye döküldüklerinde pH 3'te % 96, pH 5'te neredeyse % 100, pH 6'da % 96 ve pH 9'da % 83'lük verimler karşımıza çıkacaktır. pH'ı 3'e düşürdüğümüzde çok hızlı bir VIS<sub>400</sub> giderimi karşımıza çıkmaktadır. Diğer pH değişikliklerinin deney sonunda elde ettikleri arıtım verimleri 3 saat sonunda elde edilmiştir. Bundan dolayı optimum pH'ın 3 olduğu söylenebilir.



**Şekil 7.20.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre UV<sub>254</sub> ve DYÜ değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.20.'de 4.5 saatlik fotokatalitik reaksiyon süresi sonunda  $UV_{254}$  absorbanlarına karşılık toplam THM ve toplam HAA değerleri görülmektedir.  $UV_{254}$  absorban değeri sudaki aromatik yapının bir göstergesidir ve eğer sudaki  $UV_{254}$  değeri yüksekse aromatik yapının oldukça fazla olduğu söylenebilir bu durumda dezenfeksiyon yan ürünü oluşumu daha yüksek olmaktadır.  $UV_{254}$ 'ün su ortamından giderilmesiyle dezenfeksiyon yan ürünlerinde de azalma görülmektedir. Humik asitin asidik ortamlarda çözünürlüğü düşmektedir. Dolayısıyla hazırlanan stok çözeltinin pH'ı 6'dan 3'e düşürüldüğünde başlangıç  $UV_{254}$  değeri  $0,514 \text{ cm}^{-1}$ 'den  $0,101 \text{ cm}^{-1}$ 'e azalmaktadır. Bunun sebebi de çözeltinin asitliği arttıkça çözünmüş haldeki humik asitin çökmesidir. pH'ı 3 olan humik asit çözeltisinin oksidasyonunda  $UV_{254}$  değeri %93 azalarak  $0,008 \text{ cm}^{-1}$ 'e düşmüştür. Buna bağlı olarak, başlangıç THMOP %91 azalarak  $85 \mu\text{g/L}$  değerine düşmüştür. Aynı şekilde HAAOP değerleri incelendiğinde, %92 azalarak  $82 \mu\text{g/L}$ 'ye düşmüştür. pH 5'de humik asitin çözünürlüğü pH 3'e göre daha fazla olduğu için başlangıç  $UV_{254}$  değeri  $0,522 \text{ cm}^{-1}$ 'den 4.5 saatlik fotokatalitik işlem sonrasında %97 azalarak  $0,014 \text{ cm}^{-1}$  ve dolayısıyla THMOP %81 azalarak  $164 \mu\text{g/L}$  ve HAAOP değeri de aynı oranda azalarak  $191 \mu\text{g/L}$ 'ye düşmüştür. Humik asit ve DSS ile hazırlanan çözeltinin pH'ı 5.9 ile 6.1 arasında değişmektedir. Bu pH'da yapılan çalışmalarda  $UV_{254}$   $0,514$ 'den yaklaşık % 95 azalarak  $0,034 \text{ cm}^{-1}$ 'e düşmüştür. Bu sebepten, başlangıç THMOP  $859 \mu\text{g/L}$  iken % 33'lük azalma ile  $580 \mu\text{g/L}$ 'ye ve HAAOP  $953 \mu\text{g/L}$ 'den % 25 giderimle  $742 \mu\text{g/L}$ 'ye inmiştir. pH'ı 9 olan humik asit çözeltisinin oksidasyonunda  $UV_{254}$  değeri  $0,515 \text{ cm}^{-1}$ 'den %80'lik azalarak  $0,107 \text{ cm}^{-1}$ 'e düşmüştür. Buna bağlı olarak, başlangıç THMOP %69 azalarak  $270 \mu\text{g/L}$  değerine düşmüştür. Humik asitle hazırlanan çözeltinin pH'ı bazik ortama çekildiğinde humik asit çözünmesi en yüksek oranda olmaktadır. Bu da çalışmalar sırasında elde edilen en yüksek ÇOK değerinin bu pH'da karşımıza çıkmasına sebep olmaktadır.  $UV_{254}$  değerinin pH 6 ve pH 9'da birbirlerine çok yakın olması çözünmüş haldeki karbonun arttığını fakat organik maddenin içindeki aromatikliğinin değişmemesi ile açıklanabilir.

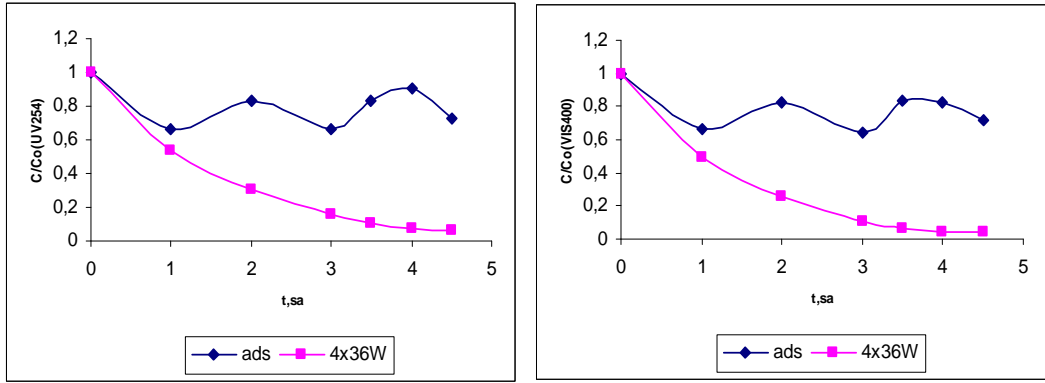


**Şekil 7.21.** 25 mg/L Humik asit içeren suyun farklı pH'lara göre fotokatalizi sonucu oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.21'de humik asit ve DSS ile hazırlanan model suda HAA türlerinin değişimi görülmektedir. Bu model suda beş HAA türünden (Monokloroasetik asit, Monobromoasetik asit, Dikloroasetik asit, Trikloroasetik asit ve Dibromoasetik asit) Monokloroasetik asit, Dikloroasetik asit ve Trikloroasetik asit oluşmaktadır. Bromlu HAA türlerinin oluşmamasının sebebi suda bromürün bulunmamasıdır. Başlangıçta toplam HAAOP değeri 953 µg/L iken bunun %75'ini TKAA %25'ini DKAA oluşturmaktadır. pH 3'te başlangıçta oluşan TKAA değeri yaklaşık %99 ve DKAA ise %67 azalmıştır. pH 5'te başlangıçta oluşan TKAA değeri yaklaşık %95 ve DKAA ise %36 azalmıştır. pH 6'da başlangıçta oluşan TKAA değeri yaklaşık %93 azalırken ve DKAA değeri ise 3 kat artmıştır. pH 9'da başlangıçta oluşan TKAA türü tamamen ortamdaki uzaklaşırken DKAA ise yaklaşık %100 azalmıştır.

### 7.3. Anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyon ve fotokatalitik oksidasyon süreçlerinin karşılaştırılması

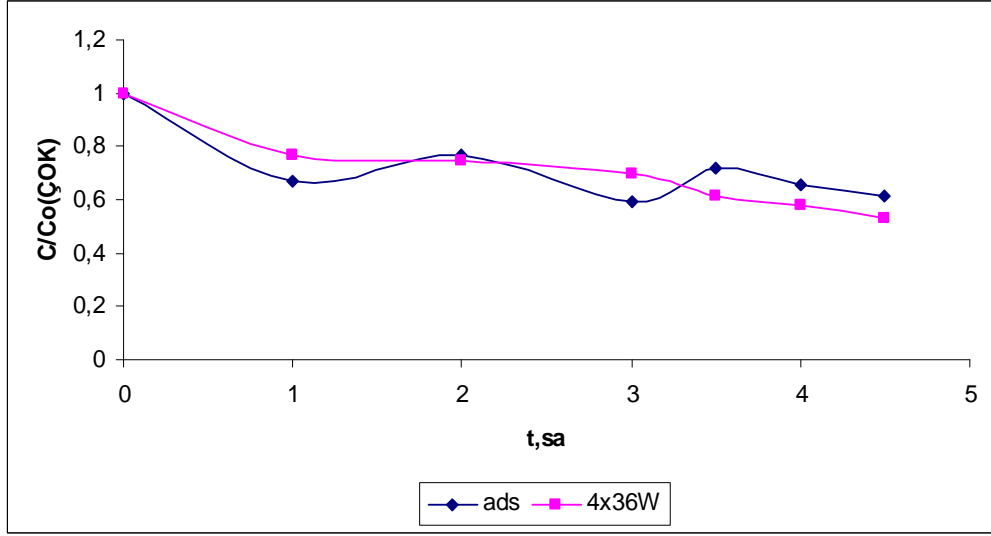
Yüksek yüzey alanı ve mükemmel bir fotokatalizör özelliği olan TiO<sub>2</sub>'in yüzeyinde birçok fiziksel ve kimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Yüksek yüzey alanı sayesinde adsorban olarak çalışırken, yüksek oksitleme kapasitesi sayesinde ortamdaki organik kirleticileri oksitlemektedir. Dolayısıyla Titanyum oksitin kullanılacak olan proseste oksitleme kapasitesi ortaya konmadan önce adsorpsiyon deneylerinin yapılması ve malzemenin adsorpsiyon kapasitesinin ortaya konması gerekmektedir. Fotokatalizör olarak kullanımında ışık etkisini ortaya koymak için 0,1 g/L dozunda adsorpsiyon ve fotokatalitik deneyler yapılmıştır.



**Şekil 7.22.** Anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyon ve fotokatalitik oksidasyon süreçlerinin a) UV<sub>254</sub> açısından karşılaştırılması, b) VIS<sub>400</sub> açısından karşılaştırılması

Şekil 7.22 a'da ortamdaki UV<sub>254</sub> gideriminde ışık etkisi adsorpsiyon etkisine göre %66 daha fazla olmuştur. Bu da ortamdaki aromatik yapının ışık etkisiyle çok daha iyi bozunduğunu göstermektedir. Şekil 7.22 b'de görülen görünür bölgedeki rengi ifade eden VIS<sub>400</sub> değeri de UV<sub>254</sub> değeri ile paralellik göstermektedir. Adsorpsiyon verilerine bakıldığı zaman TiO<sub>2</sub>'in adsorplama kapasitesinin yanında belli bir süre işlem devam ettirildiğinde desorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir.

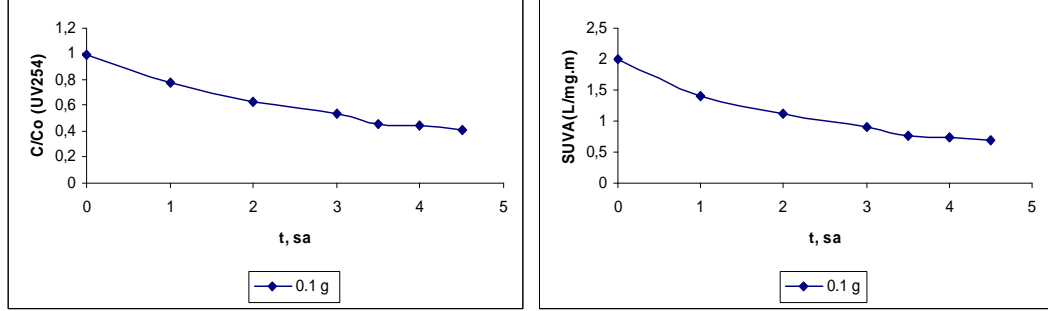




**Şekil 7.23.** Anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki adsorbsiyon ve fotokatalitik oksidasyon süreçlerinin ÇOK açısından karşılaştırılması

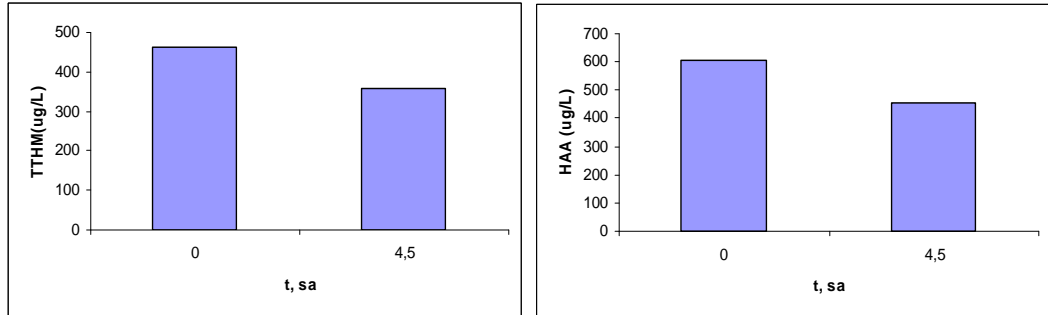
Şekil 7.23'ten görüldüğü üzere ÇOK parametresinde adsorpsiyon ve oksidasyon prosesi arasında çok büyük fark görülmemektedir. Bunun sebebi ise ÇOK parametresini oluşturan organiklerin daha küçük moleküler yapıya sahip olması ve TiO<sub>2</sub> yüzeyindeki gözeneklerin tamamının adsorban yüzey olarak kullanılabilmesi ile açıklanabilmektedir. UV<sub>254</sub> ölçümlerinde gördüğümüz fark ise, UV<sub>254</sub> değeri ile gösterilen aromatikliğin daha büyük moleküler yapıya sahip olması ve bu moleküllerin gözenekleri kapatarak adsorban yüzeyde azalmaya sebep olmasıdır.

#### 7.4. Porsuk Baraj Suyunun Anataz TiO<sub>2</sub> Kullanarak Fotokatalitik Oksidasyonu



**Şekil 7.24.** Porsuk Baraj suyunun Anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki fotokatalitik oksidasyon süreçlerinin a) UV<sub>254</sub> açısından karşılaştırılması, b) SUVA açısından karşılaştırılması

Porsuk baraj suyunda 0,1 g sabit TiO<sub>2</sub> dozu kullanılarak yapılan çalışmalarda aromatikliği gösteren UV<sub>254</sub> değeri yaklaşık % 60 ortamdandan uzaklaştırılmıştır. SUVA değeri de yaklaşık %31 giderilerek 1,99 L/mg.m değerinden 0,69 L/mg.m değerine düşmüştür.

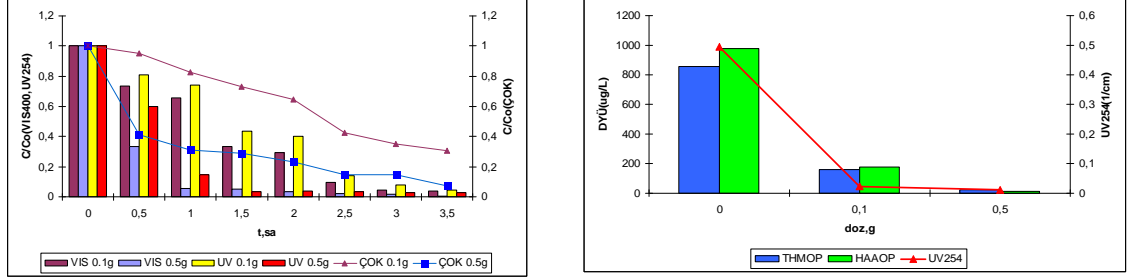


**Şekil 7.25.** Porsuk Baraj suyunun Anataz TiO<sub>2</sub> üzerindeki fotokatalitik oksidasyon süreci sonucu oluşan DYÜ oluşturma potansiyelinin değişimi a) THMOP açısından karşılaştırılması, b) HAAOP açısından karşılaştırılması

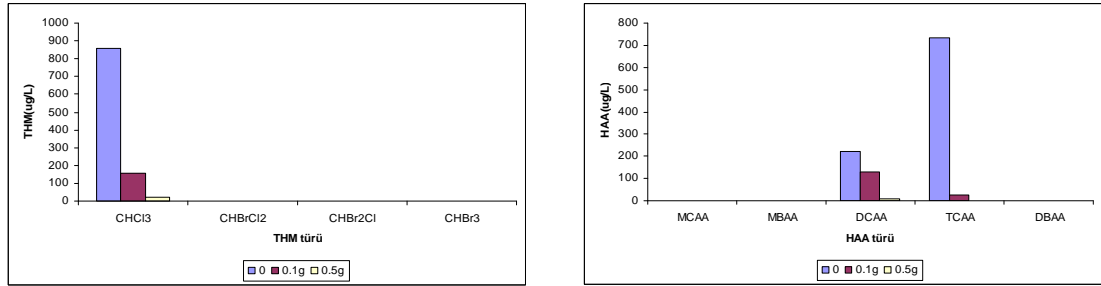
Fotokatalitik reaktörde Anataz TiO<sub>2</sub> kullanılarak yapılan deneyler sonucunda THMOP ve HAAOP ölçülmüştür. 4.5 saatlik işlem sonucunda THMOP yaklaşık % 30, HAAOP %25 ortamdandan uzaklaştırılmaktadır.

## 7.5. Degussa P-25 TiO<sub>2</sub>'in DOM karakterizasyonu ve DYÜ'ne etkisi

### 7.5.1. Humik Asitin Yatay Reaktörde Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu



Şekil 7.26. a) Yatay reaktörde HA ve Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> ile yapılan çalışmada değerlerin VIS<sub>400</sub>, UV<sub>254</sub> ve ÇOK açısından değerlendirilmesi b) aynı reaktörde uzaklaştırılan UV<sub>254</sub> değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması

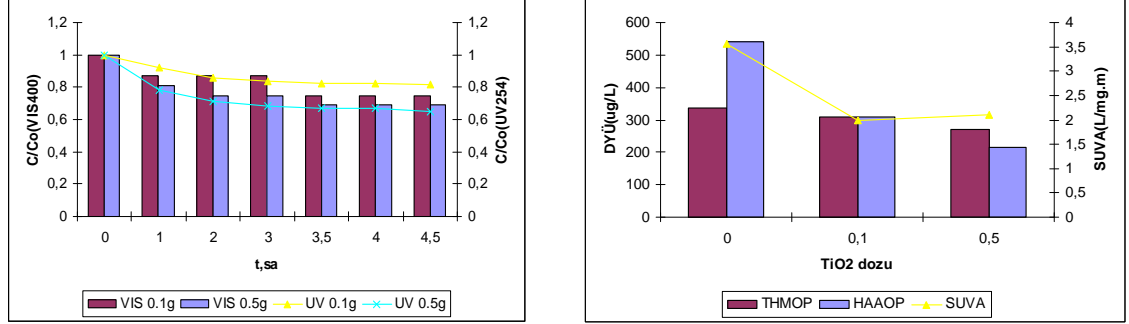


Şekil 7.27. a) Farklı TiO<sub>2</sub> dozunda oluşan THM türlerinin karşılaştırılması b) Farklı TiO<sub>2</sub> dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması

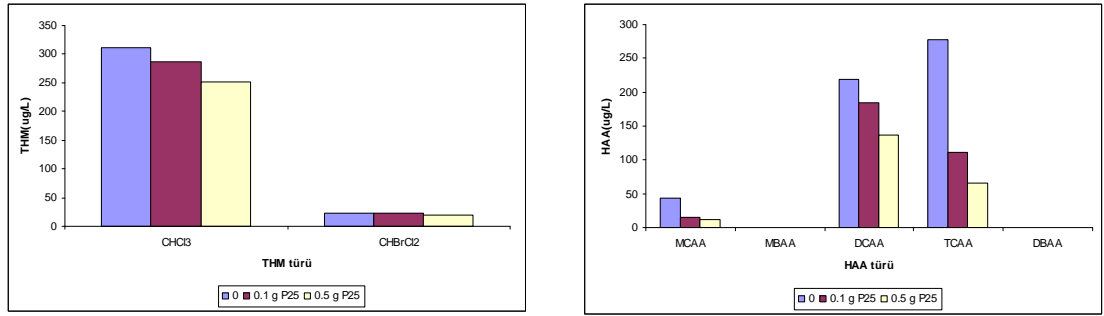
Yatay reaktörde 2x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak VIS<sub>400</sub> giderimine bakılmıştır. 3.5 saatlik toplam reaksiyon süresi sonunda 0,1 g Degussa P-25 kullanıldığında % 96'lık bir verim, 0,5 g Degussa P-25 kullanıldığında ise % 100'e yakın bir verim elde edilmiştir. İlk bir saatte 0,1 g Degussa P-25 eklendiğinde % 35'lik bir giderim olurken, 0,5 g Degussa P-25 eklendiğinde % 95'lik giderim olmuştur ve 0,5 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde 1. saatten itibaren değerlerin sabitlendiği fakat 0,1 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde değerlerin 2.5 saatten sonra sabitlendiği görülmektedir. Yatay reaktörde 2x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak UV<sub>254</sub> giderimine bakılmıştır. 3.5 saatlik

toplam reaksiyon süresi sonunda 0,1 g Degussa P-25 kullanıldığında % 96'lık bir verim, 0,5 g Degussa P-25 kullanıldığında ise % 98'lik bir verim elde edilmiştir. İlk bir saatte 0,1 g Degussa P-25 eklendiğinde % 26'lık bir giderim olurken, 0,5 g Degussa P-25 eklendiğinde %86'lık giderim olmuştur ve 0,5 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde bir buçuk saatten sonra değerlerin sabitlendiği fakat 0,1 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde değerlerin 3. saatten itibaren sabitlendiği görülmektedir. Yatay reaktörde 2x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak ÇOK giderimine bakılmıştır. 3.5 saatlik toplam reaksiyon süresi sonunda 0,1 g Degussa P-25 kullanıldığında %70'lık bir verim, 0,5 g Degussa P-25 kullanıldığında ise %93'lik bir verim elde edilmiştir. Yatay reaktörde 2x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak TTHM değişimine bakılmıştır. 25 mg/L HA ile hazırlanan model suda SUVA değeri 9.41 iken oluşan THM değeri 859 µg/L'dir. 0,1 g Degussa P-25 kullanıldığında Toplam THM değeri %80 giderim ile 157 µg/L'ye 0,5 g Degussa P25 kullanıldığında ise, %98'lik giderim ile 21 µg/L'ye düşmektedir. Burada oluşan THM'in tamamı kloroformdan oluşmaktadır. Diğer üç formun humik asitle yapılan deneylerde oluşmadığı gözlenmiştir. MCAA, MBAA ve DBAA oluşmamıştır. Suda en yüksek miktarda TCAA oluşmuştur. Fakat 0,1 g Degussa P-25 eklendiğinde % 97 lik giderimle 23 µg/L'ye ve 0,5 g Degussa P-25 eklendiğinde ise yaklaşık %100'lük giderimle ortamdan uzaklaştığı görülmektedir.

## 7.5.2. Porsuk Baraj Suyunun Yatay Reaktörde Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu



**Şekil 7.28.** Yatay reaktörde Porsuk ve Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> ile yapılan çalışmada değerlerin VIS<sub>400</sub>, UV<sub>254</sub> açısından değerlendirilmesi **b)** aynı reaktörde uzaklaştırılan SUVA değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması

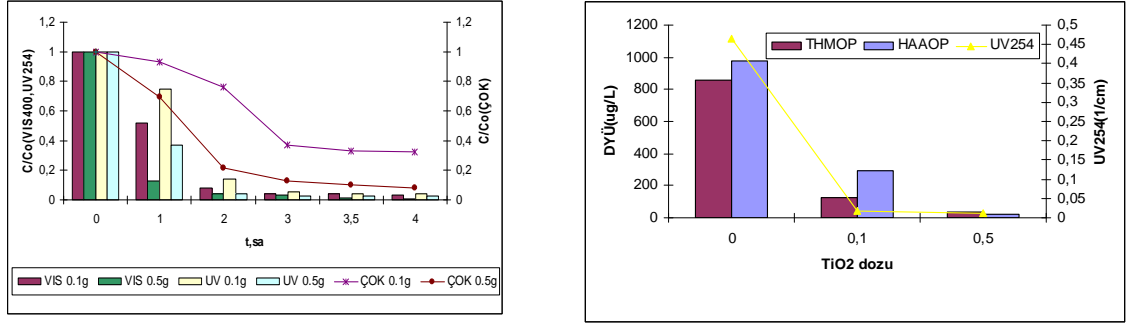


**Şekil 7.29. a)** Farklı TiO<sub>2</sub> dozunda oluşan THM türlerinin karşılaştırılması  
**b)** Farklı TiO<sub>2</sub> dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması

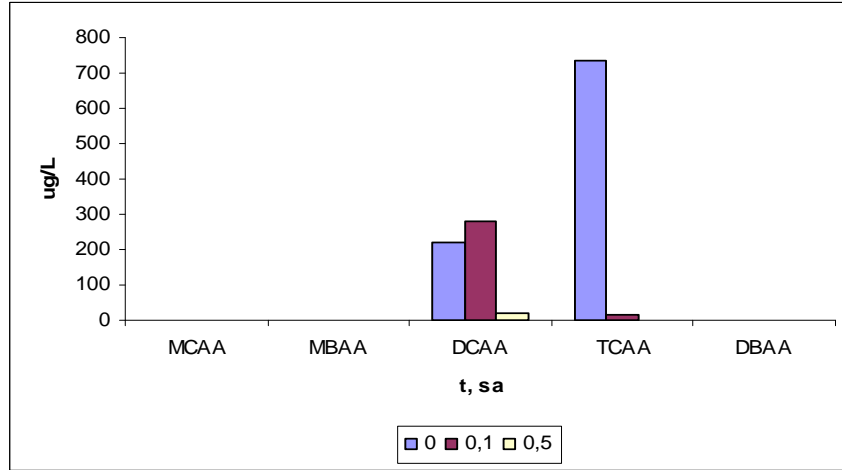
Porsuk suyunda yapılan çalışmalarda aromatikliği gösteren UV<sub>254</sub> değeri 0,1 g TiO<sub>2</sub> eklenmesiyle % 20 azalırken 0,5 g eklendiğinde % 35 azalmıştır. Başlangıçta oluşan toplam THM miktarı 335 µg/L iken 0,1 g P-25 eklenmesiyle % 8'lik bir giderim olmuş ve 309 µg/L'ye, 0,5 g P-25 eklenmesiyle % 20 lik giderimle 269 µg/L'ye düşmüştür. Porsuk suyunda dibromoklorometan ve bromoform oluşmamaktadır. Yüksek miktarda kloroform oluşmaktadır. Ham suda HAA 539 µg/L iken 0,1 g P-25 eklenmesiyle %43'lük bir giderim ile 309 µg/L'ye, 0,5 g P-25 eklenmesiyle % 60 lık bir giderim ile 216 µg/L'ye düşmüştür. THAA giderimi TTHM giderimine göre çok daha iyi olmuştur. Porsuk suyunda MBAA monobromoasetik asit ve DBAA Dibromoasetik asit oluşmamıştır buda

bize suda serbest Br iyonlarının olmadığını göstermektedir. Yüksek miktarda DCAA Dikloroasetik asit ve TCAA Trikloroasetik asit oluşmaktadır. En yüksek miktarda oluşan TCAA daki giderim diğer türlere göre en yüksek olmaktadır.

### 7.5.3. Humik Asitin Dikey Reaktörde Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu



**Şekil 7.30.** Dikey reaktörde HA ve Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> ile yapılan çalışmada değerlerin VIS<sub>400</sub>, UV<sub>254</sub> ve ÇOK açısından değerlendirilmesi b) aynı reaktörde uzaklaştırılan UV<sub>254</sub> değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması

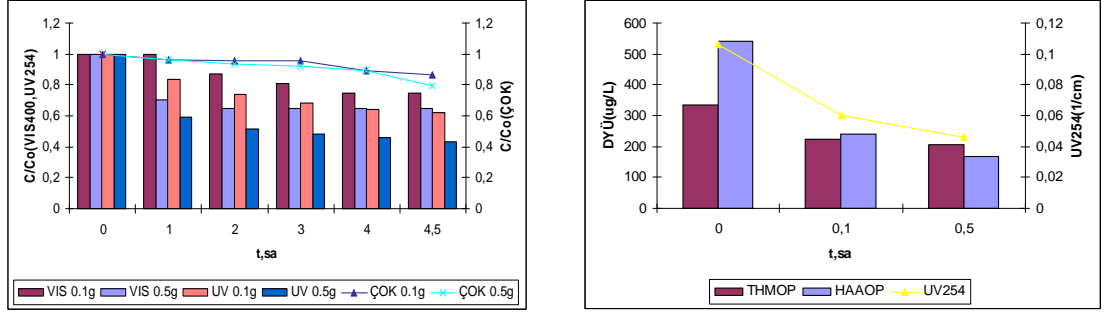


**Şekil 7.31.** Farklı TiO<sub>2</sub> dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması

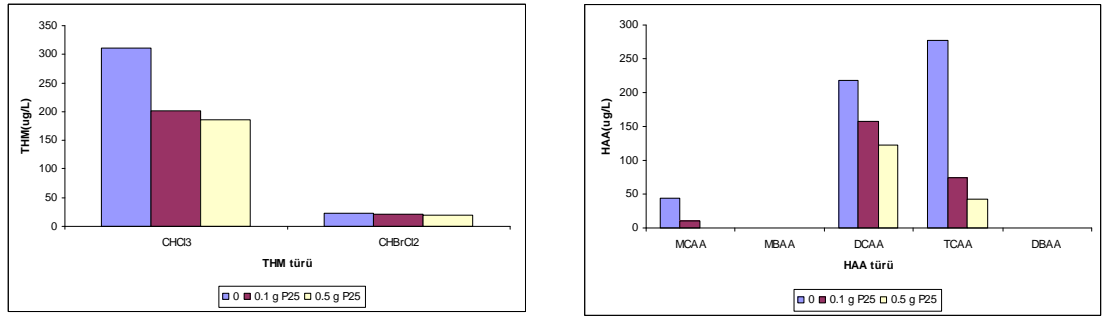
Dikey reaktörde 4x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak VIS<sub>400</sub> giderimine bakılmıştır. 4 saatlik toplam reaksiyon süresi sonunda 0,1 g Degussa P-25 kullanıldığında % 97'lık bir verim, 0,5 g Degussa P-

25 kullanıldığında ise % 100'e yakın bir verim elde edilmiştir. İlk bir saatte 0,1 g Degussa P-25 eklendiğinde % 48'lik bir giderim olurken, 0,5 g Degussa P-25 eklendiğinde % 88'lik giderim olmuştur ve 0,5 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde 1. saatten itibaren değerlerin sabitlendiği fakat 0,1 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde değerlerin 2.5 saatten sonra sabitlendiği görülmektedir. Dikey reaktörde 4x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak UV<sub>254</sub> giderimine bakılmıştır. 4 saatlik toplam reaksiyon süresi sonunda 0,1 g Degussa P-25 kullanıldığında % 98'lik bir verim, 0,5 g Degussa P-25 kullanıldığında da aynı verim elde edilmiştir. İlk bir saatte 0,1 g Degussa P-25 eklendiğinde % 26'lik bir giderim olurken, 0,5 g Degussa P-25 eklendiğinde %63'lik giderim olmuştur ve 0,5 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde bir buçuk saatten sonra değerlerin sabitlendiği fakat 0,1 g TiO<sub>2</sub> eklendiğinde değerlerin 3. saatten itibaren sabitlendiği görülmektedir. Dikey reaktörde 4x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak ÇOK giderimine bakılmıştır. 4 saatlik toplam reaksiyon süresi sonunda 0,1 g Degussa P-25 kullanıldığında % 68'lik bir verim, 0,5 g Degussa P-25 kullanıldığında ise % 98'lik bir verim elde edilmiştir. Dikey reaktörde 4x36W ışına yapılarak 0,1 ve 0,5 g Degussa P-25 kullanılarak TTHM değişimine bakılmıştır. 25 mg/L HA ile hazırlanan model suda SUVA değeri 9,41 iken oluşan THM değeri 859 µg/L'dir. 0,1 g Degussa P25 kullanıldığında Toplam THM değeri 128 µg/L'ye 0,5 g Degussa P25 kullanıldığında ise, 37 µg/L'ye düşmektedir. Burada oluşan THM'in tamamı kloroformdan oluşmaktadır. Diğer üç formun humik asitle yapılan deneylerde oluşmadığı gözlenmiştir. MCAA, MBAA ve DBAA oluşmamıştır. Suda en yüksek miktarda TCAA oluşmuştur. Fakat 0,1 g Degussa P-25 eklendiğinde 13 µg/L'ye ve 0,5 g Degussa P-25 eklendiğinde ise yaklaşık %100'lük giderimle ortamdaki uzaklaştığı görülmektedir.

#### 7.5.4. Porsuk Baraj Suyunun Dikey Reaktörde Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> Üzerindeki Fotokatalitik Oksidasyonu



**Şekil 7.32. a)** Dikey reaktörde Porsuk ve Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> ile yapılan çalışmada değerlerin VIS<sub>400</sub>, UV<sub>254</sub> ve ÇOK açısından değerlendirilmesi **b)** aynı reaktörde uzaklaştırılan UV<sub>254</sub> değeri ile DYÜ oluşturma potansiyellerinin karşılaştırılması



**Şekil 7.33. a)** Farklı TiO<sub>2</sub> dozunda oluşan THM türlerinin karşılaştırılması **b)** Farklı TiO<sub>2</sub> dozunda oluşan HAA türlerinin karşılaştırılması

Porsuk Baraj suyunda farklı TiO<sub>2</sub> dozunda yapılan çalışmalarda UV<sub>254</sub> değeri 0,1 g P-25 kullanıldığında %40, 0,5 g P-25 kullanıldığında %60 oranında giderim sağlanmıştır. 2. saatte 0,1 g P-25 kullanıldığında %25 giderim olurken 0,5 g P-25 kullanıldığında %50 giderim olmaktadır. SUVA değeri 0,1 g P-25 kullanıldığında %28 , 0,5 g P-25 kullanıldığında %46 azalmaktadır. Hamsudaki(Porsuk) SUVA değerinin 3,09 L/mg.m olması Kitiş ve ark. yaptığı çalışmaya göre suyun içindeki organik bileşenlerin çoğunluğunun fulvik asitten oluştuğunu gösteriyor. Ham suda başlangıç THMOP 335 µg/L iken 0,1 g P-25 katalizör olarak kullanıldığında 222 µg/L'ye 0,5 g P-25 kullanıldığında bu değer 204 µg/L'ye düşmüştür.



Ham suda HAAOP 539  $\mu\text{g/L}$  iken 0,1 g P-25 katalizör olarak kullanıldığında 242  $\mu\text{g/L}$  0,5 g P-25 kullanıldığında bu değer 166  $\mu\text{g/L}$ 'ye düşmüştür. Porsuk suyunda dibromoklorometan ve bromoform oluşmamaktadır. Ham suda oluşan kloroform % 44 iken bu 0,1 g P-25 eklendiğinde % 29'a ve 0,5 g P-25 eklendiğinde % 27'ye düşmüştür. Porsuk suyunda MBAA monobromoasetik asit ve DBAA Dibromoasetik asit oluşmamıştır buda bize suda serbest Br iyonlarının olmadığını göstermektedir. Yüksek miktarda DKAA (Dikloroasetik asit) ve TKAA (Trikloroasetik asit) oluşmaktadır. 0,5 g P-25 eklenmesiyle MKAA (Monokloroasetik asit) tamamen ortamdan uzaklaştırılmakta, DKAA % 44 ve en yüksek oluşan TKAA türü ise ortamdan %84 oranında uzaklaşmaktadır.

## 8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Fotokatalitik sistemlerde Nano boyutlu titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ )'in solüsyonda süspanse şekilde su ve atıksu arıtımı alanında kullanımları artan bir oranda denenmektedir. Bu tür sistemlerde enerji ihtiyacını güneşten karşılama şansının olmasının az alan ihtiyacı ve basitliği nedenleri ile gelecek vaad eden arıtma seçenekleri olduğu düşünülmektedir. Özellikle yoğun güneş alan bölgelerimizde elektrik enerjisini güneş enerjisinden sağlayan teknolojilerin kullanılması yaygınlaşmaktadır. İleriye yönelik yeni teknolojilerin öğrenilmesi ve bu konudaki araştırmaların ülkemizde çeşitli alanlarda uygulanabilirliğinin belirlenmesi ileriye yönelik enerji politikalarının geliştirilmesi için çok önemlidir.

Humik asit çözeltisi ve Porsuk suyu, kurulan deney sistemlerinde fotokatalitik parçalanmaya tabi tutulmuş ve ham sudan DYÜ öncü bileşiklerini temsil eden ÇOK,  $\text{UV}_{254}$  ve  $\text{VIS}_{400}$  ile dezenfeksiyon yan ürünü olan THMOP ve HAAOP parametreleri izlenmiş ve aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır. Fotokatalitik arıtma prosesinde katalizör olarak fotokatalitik özelliği çok fazla olan anataz-nano ve degussa P-25  $\text{TiO}_2$  partikülleri kullanılmıştır. Ayrıca anataz-Rutil karışımı  $\text{TiO}_2$  ile deneyler yapılmıştır. Farklı  $\text{TiO}_2$  tipine göre yapılan çalışmalarda bütün parametrelerde en iyi giderimin Degussa P-25  $\text{TiO}_2$  kullanıldığında olduğu görülmüştür. Fotokatalitik prosesinin amacı sudaki ÇOK miktarını azaltarak, içme suyu şebekesindeki THM konsantrasyonu kontrol etmek ve azaltmaktır. Fotokatalitik çalışmanın sonucunda anataz  $\text{TiO}_2$  dozunun artışı ile THMOP'nin azaldığı ve en iyi THMOP gideriminin 0,5 g/L  $\text{TiO}_2$  dozunda olduğu saptanmıştır.  $\text{VIS}_{400}$  ve  $\text{UV}_{254}$  gideriminin birbirine benzediği ve ÇOK giderimine göre daha iyi olduğu görülmüştür. Anataz  $\text{TiO}_2$  dozunun artmasıyla  $\text{VIS}_{400}$ ,  $\text{UV}_{254}$ , ÇOK, THMOP gibi parametrelerde azalma çok daha belirgin olmuştur. Porsuk suyunda  $\text{UV}_{254}$  gideriminin olması fakat ÇOK miktarının değişmemesi aromatik yapının gittiği fakat daha küçük molekül yapıları organik bileşiklerin ortamda kaldığını göstermektedir. Buna rağmen Anataz  $\text{TiO}_2$  kullanıldığında THMOP değerlerinde %33 giderim gözlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., ve MacCarthy, P. (1985), "An introduction to humic substances in soil, sediment, and water, In: humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, Isolation, and Characterization," *John Wiley & Sons*, New York, NY, 1-9.
- Aiken, G. ve Cotsaris, E. (1995), "Soil and hydrology: their effect on NOM," *J. Of AWWA*, **87** ,1, 36–45.
- Bahnemann, D., Cunnigham, J., Fox, M.A., Pelizetti, E., Pichat, P. ve Serpon, N. (1994), *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis, Baco Raton, F.L., 261
- Bekbolet, M. ve Özkösem, G. (1996), "A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid," *Water Science Research*, **33**, 189-194
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. ve Linge, K. (2002), "Removal of Natural Organic Matter by Ion Exchange," *Water Research* 36 (20), 5057-5065.
- Craun, G.F., (1986), "Epidemiologic Considerations for Evaluating Associations Between the Disinfection of Drinking Water and Cancer in Humans," *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, **5**, 229-236.
- Çapar, G., Tokmak, B., Baydar, Z., Demirer, G.N., Dilek, F.B., ve Yetiş, Ü. (1999), "Ankara İçme Suyu Dağıtım Şebekesinde Oluşan Dezenfeksiyon Yan Ürünleri," *Proje Raporu*, İstanbul, 141–147.
- Edzwald, J.K., Becker, W.C., ve Wattier, K.L. (1985), "Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter an THM Precursors," *Journal of American Water Works Association* **77**, 122-132.
- Eggins, B.R., Palmer, F.L., ve Byrne, J.A., (1997), "Photocatalytic Treatment of Humic Substances in Drinking Water," *Water Research*, **31**, 1223-1226.
- Frimmel, F. H. ve Abbt-Braun, G. (1989), *Comparison of aquatic humic substances of different origin, In: Humic Substances in the Aquatic and*

- Terrestrial Environment*, (Ed: Allard B., Boren H., ve Grimvall A.), 33 of Lecture Notes in Earth Sciences, 37-46.
- Gaffney, J.S., Marley, N.A., ve Clark, S.B., (1996), *Humic and fulvic acids and organic colloidal materials in the environment*, In: *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, (Ed: Gaffney, J. S., Marley, N. A., ve Clark S.B.), ACS Symposium Series 651, American Chemical Society, Washington, DC, 2-16,
- Galapete, R.P., Shoto, E., Okada, M., Mukai, T., Kitanaka, A., ve Ito, K. (1997), "Origin of Trihalomethane Precursors in Kurose River. Hiroshima," *Water Science Thecnology*, **35**, 15-27.
- Graham, N.J.D., Perry, R., Jiang, J.Q. ve Wardlaw, V.E. (1998), "The Significance of Algae as Trihalomethane Precursors," *Water Science*, **37**, 83-89.
- Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R. L. ve Swift R. S. (1989), *Structures of humic substances: the emergence of forms*, In: *Humic Substances II: In Search of Structure*, (Ed: Michael, H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., ve Swift, R.S.) John Wiley & Sons, New York, NY, 689-733.
- İTATS, "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği", (2005), T.C. Sağlık Bakanlığı, Resmi Gazete, No:25730, Ankara
- Krasner, S.W., Croue, J.P., Buffle, J. ve Perdue, E.M. (1996), "Three approaches for characterizing NOM," *Jour. of AWWA*, **88**, 66-79.
- Kitis, M., Karanfil, T., Kilduff, J.E. ve Wigton A. (2001), "The reactivity of natural organic matter to disinfection byproducts formation and its relation to specific ultraviolet absorbance," *Water Science and Technology*, **43**, 9–16.
- Li, X.Z., Li, F.B., Fan, C.M. ve Sun, Y.P., (2002), "Photoelectrocatalytic degradation of humic acid in aqueous solution using a Ti/TiO<sub>2</sub> mesh photoelectrode," *Water Research*, **36**, 2215–2224
- Malcolm, R.L., (1985), *Geochemistry of stream fulvic and humic substances*, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Eds: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L, ve MacCarthy, P.), John Wiley & Sons, New York, NY, 181-209.

- Malcolm, R.L. (1991), *Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances*, In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment* Ed: Allard, B., Boren, H., ve Grimvall, A., Springer-Verlag, Berlin, 9-36.
- Matthews, R.W., Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. (1993), "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," *Elsevier Science Publishers*, 121-138
- McKnight, D.M. ve Aiken, G.R. (1999), *Sources and age of aquatic humus*, In: *Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry*, (Ed: Hessen, D.O. ve Tranvik, L. J.) Ecological Studies, Springer-Verlag, Berlin, 133, 9-39.
- Mehos, M.S., Turchi, C.S. (1993), "Field Testing Solar Photocatalytic Detoxification on TCE-Contaminated Groundwater," *Environ. Prog.* **12**, 194-199
- Mikula, M., Blecha, J. ve Ceppan, M. (1992), "Photoelectrochemical properties of anodic TiO<sub>2</sub> layers prepared by various current densities" *Electrochem. Soc.* 139: 3470-3474
- Montgomery, J.M. (1985), *Water Treatment Principles and Design*, John Wiley ve Sons Inc., USA.
- Morrow, C.M., and Minear, R.A. (1987), "Use of Regression Models to Link Raw Water Characteristics to Concentrations in Drinking Water," *Water* **21** 1: 41-48.
- Najm, I.N., Patania, N.L., Jacangelo, J.G., ve Krasner, S.W. (1994), "Evaluating Surrogates for Disinfection by-Products," *American Water Works Association*, **86**: 98-106.
- Oxenford, J.L. (1996), *Disinfection by-products: Current practices and future directions*, in: *Disinfection by-products in water treatment: The chemistry of their formation and control* (Ed: Minear, R.A. ve Amy G.L.), , Lewis Publishers, FL, 3-16
- Pichat, P. (1997), "Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: By-products, pathways and mechanisms", *Water Science Technology*, **35**, 73-78

- Pontius, F.W. (1990), *Water Quality and Treatment*, Fourth Edition, McGraw Hill Inc.
- Reckhow, D.A. ve Singer P.C. (1990), "Chlorination by-products in drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations," *Journal of AWWA*, **82**, 173–180.
- Rook, J.J. (1974), "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters," *Water Treatment and Examination* **23**, 234–243.
- Sawyer, C.N., ve McCarty, L.P. (1978), *Chemistry for Environmental Engineering*, Third Edition, McGraw-Hill. Inc.
- Schnitzer, M. ve Khan, S. U. (1972), *Humic Substances in the Environment*, (Ed: Marcel, D.), New York, NY.
- Selcuk, H., Sene, J.J. ve Anderson, M.A. (2003), "Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of pH, applied potential and inorganic anions," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **78**, 979-984.
- Selcuk, H., Sene, J.J., Bekbolet, M., Sarikaya, H.Z., ve Anderson, M.A. (2004a), "Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Performance of 1% Pt Doped TiO<sub>2</sub> for the Detoxification of Water," *Journal of Applied Electrochemistry*, **34**, 653–658
- Selcuk, H., Sene, J.J., Sarikaya, H.Z., Bekbolet, M. ve Anderson, M.A. (2004b), "An Innovative Photocatalytic Technology in The Treatment of River Water Containing Humic Substances" *Water Science and Technology*, **49**, 153 – 158.
- Selcuk, H., Sene, J.J., Zanoni, M.V.B., Sarikaya, H.Z. ve Anderson, M.A. (2004c) "Behavior of bromide in the photoelectrocatalytic (PEC) process and bromine generation using nanoporous TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes," *Chemosphere*, **54**, 9-974.
- Singer, P.C. (1989), "Complying with trihalometan reduction requirements in water treatment facilities," *Pollution Technology Review*, 167
- Singer, P.C. ve Chang S.D. (1989), "Correlations between trihalomethanes and total organic halides formed during water treatment," *Journal of AWWA*, **81**, 61-65.

- Steinberg, C. ve Muenster, U. (1985), *Geochemistry and ecological role of humic substances in lakewater*, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water Geochemistry, Isolation, and Characterization*, (Ed: Aiken, G.R., McKnight, D. M., Wershaw R.L., ve MacCarthy P.), John Wiley & Sons, New York, NY, 105-145
- Thurman, E.M. (1985a), "Organic Geochemistry of Natural Waters", *Martinus Nijhoff* Dr. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Thurman, E.M. (1985b), *Humic substances in groundwater*, In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization* (Ed: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw R.L., MacCarthy, P.), John Wiley&Sons, New York, NY, 87-103.
- U.S. EPA. (2002), "Integrated risk information system". *Office of Research and Development (ORD)*, National Center for Environmental Assessment.
- [http-1: www. Hc-sc.gc.ca/ahc-asc/public-consult](http://www.Hc-sc.gc.ca/ahc-asc/public-consult)