

**OZON ve BİYOFİLTRASYONLA DOĞAL ORGANİK  
MADDE GİDERİMİ ve DEZENFEKSİYON YAN  
ÜRÜNLERİ OLUŞUM POTANSİYELLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

Mutlu Uğur AKÇAY

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım– 2008

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

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Mutlu Uğur Akçay**'ın “**Ozon ve Biyofiltrasyonla Doğal Organik Madde Giderimi ve Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Oluşum Potansiyellerinin Belirlenmesi**” başlıklı **Çevre Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 31.10.2008 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>
<b>Üye (Tez Danışmanı):</b>	<b>Yard. Doç. Dr. HATİCE İNAN</b>	.....
<b>Üye :</b>	<b>Prof. Dr. MİRAY BEKBÖLET</b>	.....
<b>Üye :</b>	<b>Doç. Dr. ERDEM A. ALBEK</b>	.....

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

**OZON ve BİYOFİLTRASYONLA DOĞAL ORGANİK MADDE  
GİDERİMİ ve DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ OLUŞUM  
POTANSİYELLERİNİN BELİRLENMESİ**

**Mutlu Uğur AKÇAY**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

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

**2008, 117 sayfa**

Ozonlama prosesinde farklı ozon dozları kullanılarak hümik asit (HA) çözültisinden ve Porsuk Baraj suyundan doğal organik madde (DOM) giderimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Laboratuvar ölçekli ozonlama reaktöründe 10, 25, 50 mg/L hümik asit çözültisinde farklı dozlarda deneyler yapılmıştır. Ozonlama reaktöründe aynı işlemler Porsuk Baraj suyunda yedi farklı ozon dozunda gerçekleştirilmiştir. Üç farklı dolgu malzemesinden (Kum, granüler aktif karbon ve zeolit) oluşturulan biyofiltreler ham porsuk baraj suyu ve ozonlanmış porsuk suyu ile beslenerek iki farklı temas süresinde (15, 30 dakika) doğal organik madde (DOM) giderimleri ve dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) oluşum potansiyeline etkisi incelenmiştir.  $UV_{254}$ , spesifik ultraviyole absorbansı (SUVA), toplam organik karbon (TOK), çözülmüş organik karbon (ÇOK),  $VIS_{400}$ , Trihalometan Oluşum Potansiyeli (THMOP) ve Haloasetik Asit Oluşum Potansiyeli (HAAOP) gibi parametreler ölçülerek karşılaştırma yapılmıştır.

Biyofiltre sisteminde DOM ve DYÜ gideriminin de ozonlanmış porsuk suyu ozonlanmamış porsuk suyuna göre daha iyi sonuç vermiştir. Ancak, aradaki farkın çok küçük olmasından dolayı, DOM ve DYÜ gideriminin de sadece biyofiltrasyon işlemi yeterli olmaktadır.

**Anahtar Kelimeler** :Ozonlama, Biyofiltrasyon, humik asit, DOM, THMOP, HAAOP

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****EFFECT OF OZONATION AND BIOFILTRATION ON THE NATURAL  
ORGANIC MATTER REMOVAL AND DETERMINE THE  
DISINFECTION BY-PRODUCT FORMATION POTENTIAL****Mutlu Uğur AKÇAY****Anadolu University  
Graduate School Of Sciences  
Environmental Engineering Program****Supervisor : Assist. Prof. Dr. Hatice İNAN****2008, 117 pages**

This study aimed to removal of dissolved organic matter (DOC) from humic acid (HA) solution and Porsuk Lake Water by ozonation and ozonation-biofiltration processes. Bench scale experimental studies were conducted at different humic acid concentration (10, 25, 50 mg/L) and different ozone dosages in ozonation reactor, aiming humic acid degradation. Same processes were replicated in Porsuk Lake Water at seven ozone dosages. Raw and Ozonated Porsuk lake water were fed to biofiltration column which have three different pack material ( sand, granular activated carbon and zeolite) at two different contact times (15, 30 minutes) and were investigated effect on removal of natural organic matter (NOM) and disinfection by product (DBP). The results were evaluated  $UV_{254}$ , SUVA (Specific Ultraviolet Absorbance at 254 nm), DOC that specify organic matter,  $VIS_{400}$ , THMFP (Trihalomethane Formation Potential) and HAAFP (Haloacetic acid Formation Potential).

Ozonated porsuk water is better than raw porsuk water at the removal of NOM and DBP in biofiltration system. However, because of the small differences of these system, only biofiltration system is sufficient in removal of NOM and DBP.

**Keywords** : Ozonation, Biofiltration, humic acid, NOM, THMFP, HAAFP

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında, 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 gerek deneylerimde gerekse bunaltıcı laboratuvar günlerinde hep yanımda olup maddi ve manevi desteğini hissettiğim sevgili arkadaşım **Araş.Gör. Zehra YİĞİT'e**

Deneylerim sırasında bana yardımcı olan; **Araş. Gör. Akif ARI, Emre AKSU, Güven SEYDİOĞLU, Volkan ALTUĞ, Tefik TEZCAN** ve mola vaktinin geldiğini hatırlatan **Gökhan ÖZTÜRK** ve **İbrahim DOĞAN'a**

Tez çalışmam boyunca geç saatlere kadar beni laboratuvarında bekleyen, maddi-manevi ve daha da önemlisi her zaman sevgisini hissettiğim biricik arkadaşım **Mine OĞHAN'a**

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem, babam, ablam ve küçük yiğenime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Mutlu Uğur AKÇAY

Kasım 2008

*Aileme.....*

## 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>xi</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. DOĞAL ORGANİK MADDELER (DOM)</b> .....	<b>6</b>
2.1. DOM' un Sınıflandırılması .....	7
2.2. Hümik Maddeler .....	9
<b>3. KLORLAMA DEZENFEKSİYON ÜRÜNLERİ</b> .....	<b>12</b>
3.1. Klorlama.....	14
3.2. Trihalometanlar (THM) .....	15
3.2.1. Kloroform.....	18
3.2.2. Dibromoklorometan .....	19
3.2.3. Bromodiklorometan .....	19
3.2.4. Bromoform.....	19
3.3. Trihalometan Oluşumunu Etkileyen Faktörler.....	19
3.4. Trihalometanların Giderim Metotları.....	21
3.5. Haloasetik Asitler (HAA) .....	23
3.5.1. Klor Dozu Etkisi .....	24
3.5.2. pH Etkisi .....	25
3.5.3. Sıcaklık ve Mevsimsel Etki.....	25
3.5.4. Bromür Konsantrasyonu Etkisi .....	26
3.5.5. Temas Süresi Etkisi.....	26
3.6. THM ve HAA Arasındaki İlişki.....	26

3.7. Dezenfeksiyon Yan Ürünlerinin Kontrolü .....	27
<b>4. OZONLAMA .....</b>	<b>28</b>
4.1. Giriş .....	28
4.2. Ozonun Tarihçesi .....	29
4.3. Ozonun Reaksiyon Kapasitesi.....	31
4.4. Ozonun Organik Bileşiklere Etkisi .....	32
4.5. Ozonun İçme Suyu Arıtımındaki Kullanımı .....	33
4.6. Ozonun Avantajları ve Dezavantajları .....	34
4.7. Ozonlama Sonucu Oluşan Yan Ürünler.....	35
<b>5. İÇME SUYU ARITIMINDA BİYOFİLTRASYON .....</b>	<b>37</b>
5.1. Biyolojik Bozunmaya Biyokütlenin Etkisi .....	37
5.2. Temas Süresinin Biyodegradasyon Üzerindeki Etkisi.....	39
5.3. Ozonlamanın Biyofiltre Üzerine Etkisi.....	41
<b>6. MATERYAL METOD .....</b>	<b>43</b>
6.1. Ham Su Özellikleri.....	43
6.2. Kullanılan Malzemeler.....	44
6.2.1. Biyofiltrasyon Kolonu ve Dolgu Malzemeleri.....	44
6.2.2. Hümik Asit.....	48
6.3. Deneysel Prosedür.....	49
6.3.1. Ozonlama Sistemi .....	49
6.3.2. TOK ve ÇOK Ölçümleri .....	51
6.3.3. VIS <sub>400</sub> ve UV <sub>254</sub> Ölçümleri ve SUVA Hesaplaması .....	51
6.3.4. THMOP ve HAAOP Ölçümleri .....	52
<b>7. BULGULAR .....</b>	<b>55</b>
7.1. Ozonlamanın Hümik Asit Üzerine Etkisi .....	55
7.2. Ozonlamanın Porsuk Suyu Üzerine Etkisi.....	66
7.3. Biyofiltrasyon ve Ozon+Biyofiltrasyon ile DYÜ Değişimi .....	72

7.3.1. Granüler Aktif Karbon Dolgulu Biyofiltrede DOM ve DYÜ Değişimi .....	73
7.3.2. Kum Dolgulu Biyofiltrede DOM ve DYÜ Değişimi .....	80
7.3.3. Zeolit Dolgulu Biyofiltrede DOM ve DYÜ Değişimi .....	86
7.3.4. Biyofiltrasyon Dolgu Malzemesinin Biyofiltre Verimi ve DYÜ Oluşumu Üzerine Etkisi.....	92
<b>8. SONUÇ, TARTIşMA VE ÖNERİLER .....</b>	<b>101</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>105</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

4.1.	Sulu çözeltilerde ozon reaktivitesi .....	32
6.1.	Bir biyofiltre kolonu.....	45
6.2.	Biyofiltre sistemi.....	45
6.3.	Kurulan üç farklı malzemeye sahip biyofiltre sistemlerinin ortak şeması .....	46
6.4.	Kum elek analizi.....	47
6.5.	Zeolit elek analizi.....	47
6.6.	Ozonlama düzeneği.....	49
6.7.	Ozon jeneratörü ve Reaktörü.....	50
7.1.	Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde renk giderimi üzerine etkisi.....	55
7.2.	Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde UV <sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi.....	56
7.3.	Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde TOK giderimi üzerine etkisi tiplerine göre .....	57
7.4.	Ozon dozunu farklı hümik asit derişimlerinde ÇOK giderimi üzerine etkisi.....	58
7.5.	Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde SUVA giderimi üzerine etkisi.....	59
7.6.	Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde TTHM giderimi üzerine etkisi.....	60
7.7.	Ozon dozunu farklı hümik asit derişimlerinde THAA giderimi üzerine etkisi.....	61
7.8.	Ozon dozunun 10 mg/L hümik asit derişiminde THM türleri üzerine etkisi.....	62
7.9.	Ozon dozunun 10 mg/L hümik asit derişiminde HAA türleri üzerine etkisi.....	63
7.10.	Ozon dozunun 25 mg/L hümik asit derişiminde THM türleri üzerine etkisi.....	64
7.11.	Ozon dozunun 25 mg/L hümik asit derişiminde HAA türleri üzerine etkisi.....	64

7.12.	Ozon dozunun 50 mg/L hümik asit derişiminde THM türleri üzerine etkisi.....	65
7.13.	Ozon dozunun 50 mg/L hümik asit derişiminde HAA türleri üzerine etkisi.....	65
7.14.	Ozon dozunun doğal sudaki renk giderimi üzerine etkisi.....	66
7.15.	Ozon dozunun doğal sudaki UV <sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi .....	67
7.16.	Ozon dozunun doğal sudaki TOK giderimi üzerine etkisi.....	68
7.17.	Ozon dozunun doğal sudaki ÇOK giderimi üzerine etkisi.....	68
7.18.	Ozon dozunun doğal sudaki SUVA giderimi üzerine etkisi .....	69
7.19.	Ozon dozunun doğal sudaki THM türleri giderimi üzerine etkisi .....	70
7.20.	SUVA, ozon dozu ve THM arasındaki ilişki .....	71
7.21.	Ozon dozunun doğal sudaki HAA türleri üzerine etkisi .....	72
7.22.	Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin TOK giderimi üzerine etkisi.....	73
7.23.	Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin ÇOK giderimi üzerine etkisi .....	74
7.24.	Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin VIS <sub>400</sub> giderimi üzerine etkisi.....	75
7.25.	Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin UV <sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi .....	76
7.26.	Ozonlama öncesi GAK dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi .....	76
7.27.	Ozonlama sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi.....	77
7.28.	Ozonlama öncesi GAK dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi.....	78
7.29.	Ozonlama sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi.....	80
7.30.	Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulu biyofiltrenin TOK giderimi üzerine etkisi.....	80
7.31.	Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulu biyofiltrenin ÇOK giderimi üzerine etkisi .....	81

7.32.	Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulu biyofiltrenin VIS <sub>400</sub> giderimi üzerine etkisi.....	82
7.33.	Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulu biyofiltrenin UV <sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi.....	82
7.34.	Ozonlama öncesi kum dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi.....	83
7.35.	Ozonlama sonrası kum dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi.....	84
7.36.	Ozonlama öncesi kum dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi.....	85
7.37.	Ozonlama sonrası kum dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi.....	86
7.38.	Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin TOK giderimi üzerine etkisi.....	86
7.39.	Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin ÇOK giderimi üzerine etkisi.....	87
7.40.	Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin VIS <sub>400</sub> giderimi üzerine etkisi.....	88
7.41.	Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin UV <sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi.....	88
7.42.	Ozonlama öncesi zeolit dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi.....	89
7.43.	Ozonlama sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi.....	90
7.44.	Ozonlama öncesi zeolit dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi.....	91
7.45.	Ozonlama sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi.....	91
7.46.	Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin TOK giderimi üzerine etkisi.....	93
7.47.	Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin ÇOK giderimi üzerine etkisi.....	94

7.48.	Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin UV <sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi .....	95
7.49.	Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin THM giderimi üzerine etkisi .....	95
7.50.	Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin HAA giderimi üzerine etkisi .....	96
7.51.	Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin TOK giderimi üzerine etkisi .....	97
7.52.	Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin ÇOK giderimi üzerine etkisi.....	98
7.53.	Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin UV <sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi .....	98
7.54.	Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin THM giderimi üzerine etkisi .....	99
7.55.	Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin HAA giderimi üzerine etkisi .....	100

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

3.1.	Klorlama sonucu oluşan önemli dezenfeksiyon yan ürünleri .....	15
3.2.	Klorlama yan ürünleri .....	17
3.3.	Trihalometan türleri .....	18
3.4.	Haloasetik asit yapıları .....	23
4.1.	Ozonun fizikokimyasal özellikleri .....	29
4.2.	İçme suyu arıtma tesislerinde ozonlama süresince iz organiklerin giderim derecesi .....	33
4.3.	Ozonlama sonucu oluşan yan ürünler .....	36
6.1.	Ham su özellikleri .....	44
6.2.	Aktif karbon fiziko-kimyasal özellikleri .....	48
6.3.	10, 25 ve 50 mg/L'lik hümik asit çözeltileri başlangıç özellikleri .....	48
6.4.	THM ve HAA ölçümlerinde kullanılan kolonun özellikleri .....	52
6.5.	THM ölçümleri için kullanılan sıcaklık programı .....	53
6.6.	HAA ölçümleri için kullanılan sıcaklık programı .....	53
6.7.	THM ve HAA bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri .....	54

## 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 YanÜrünü
<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 Birlesik Devletleri Çevre Koruma Örgütü
<b>UV</b>	Ultraviyole

## 1. GİRİŞ

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

İçme ve kullanma suyu arıtımının en önemli proseslerinden birisi, suda salgın hastalık yapma riski olan mikrobiyal kirliliğin giderimi için kullanılan dezenfeksiyon basamağıdır. Dezenfeksiyon prosesi ile kaynaktan alınan ham su içerisindeki tüm patojen mikroorganizmaların giderimi hedeflenmektedir. Ancak kullanılan dezenfektan suda sadece patojen mikroorganizmalar ile etkileşimde bulunmaz ve su içerisinde bulunan diğer bazı organikler ve zararsız mikroorganizmalar ile de reaksiyon verebilmektedir. Bu sebeple dezenfektan olarak en yaygın kullanıma sahip klorun dezenfeksiyon süreci sonunda sudaki diğer bileşikler ile yaptığı reaksiyonlar ve oluşturduğu yeni ürünler üzerine birçok araştırma vardır. Bu araştırmalar sularda özellikle doğal organik madde (DOM) bulunması durumunda klorun bu bileşikler ile reaksiyona girerek halk sağlığını olumsuz yönde etkileyecek birçok yeni bileşiğin oluştuğunu ortaya koymuşlardır.

Dezenfeksiyon, içme ve kullanma sularında muhtemel bulaşıcı hastalıkları önleyerek halk sağlığını koruyabilmek için gerekli su arıtım sürecidir. Bu amaçla dünyada ilk olarak ucuz ve mikroorganizmalar üzerinde oldukça etkili olan klor kullanılmaya başlanmıştır. Ancak ilerleyen zamanlarda klorun Giardia ve Cryptosporidium gibi hastalık yapan tüm mikroorganizmalar üzerinde etkili olamadığı ve klorlama süreci sonrasında kanserojen olduğu varsayılan Trihalometan (THM), Haloasetikasit (HAA) gibi insan sağlığı açısından çok tehlikeli dezenfeksiyon yan ürünleri (DYÜ)'lerin oluştuğu saptanmıştır.

Günümüzde birçok gelişmiş ülkeler DYÜ'lerin halk sağlığı üzerindeki etkilerini en aza indirmek için bu konuda mevzuatlar daha da sıkı hale getirilmektedir. Örneğin; 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 iken Türkiye'de Sağlık Bakanlığı çok yeni olarak 150 µg/l THM standardını uygulamaya koymuş ancak henüz HAA standardı belirlenmemiştir (İTATS, 2005). Ayrıca, önümüzdeki yıllarda yapılacak mevzuat düzenlemelerinde DYÜ grupları yerine her bir DYÜ türü için bireysel olarak çıkış suyu standartları konulması planlanmaktadır. Çünkü yapılan yeni toksikolojik çalışmalar DYÜ türlerinin her birinin sağlık üzerinde etkisinin farklı olduğunu göstermektedir.

Doğal organik madde (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 (Aiken ve ark., 1985). Sulardaki DOM'un varlığı içme suyu arıtma işlemlerinde birçok probleme neden olur. Örneğin, DOM'lar koagülant ve oksidant ihtiyacını artırır, filtre ömrünü kısaltır, 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 karsinojenik olmalarından şüphelenilen THM ve HAA gibi dezenfeksiyon yan ürünlerini (DYÜ) oluşturmasıdır. (Bellar ve ark., 1974; Reckhow ve ark., 1990; Oxenford, 1996).

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



Bu gelişmeler ışığında son yıllarda alternatif dezenfektan olarak ozon kullanılmaya başlanmıştır. Ozon, klorla nazaran daha pahalı ve işletiminin daha zor olmasına karşın hastalık yapıcı Giardia, ve Cryptosporadium protozoalarına karşın etkin olması ve THM, HAA bileşiklerinin kontrolünü sağlamasındaki başarısından dolayı tercih edilmeye başlanmıştır. Buna karşılık ozon kullanımı sırasında suda bromür varlığında da bromat gibi kanserojen başka bir DYÜ oluşumu söz konusudur. Her bir dezenfeksiyon yönteminin kendine has yan ürünleri oluşmakta ve bu nedenle de DYÜ kontrolü büyük önem taşımaktadır.

Ozonlamanın, klorlama ve diğer dezenfektanlara karşı dirençli mikroorganizmalar üzerinde etkili olması ve klorlama yan ürünlerini azaltmasının yanı sıra, içme suyu arıtım tesislerinde organik maddeleri parçalayarak bu organiklerin kurulacak bir biyofiltre sistemi ile organik madde gideriminin de etkili olabilmesi bir diğer avantajıdır. Ozonlamanın birincil dezenfektan olarak kullanımında, oksitleme kapasitesinin yüksek olmasından dolayı, büyük moleküler ağırlıklı organiklerdeki bağlar kırılır ve daha küçük moleküler ağırlığa sahip organikler oluşur. Ön ozonlamadan sonra kurulacak bir biyolojik arıtım, biyofiltre, prosesi ile bu küçük boyutlu organiklerin kontrolü daha etkin bir şekilde sağlanabilir. Çünkü ozonlama sonrası organiklerin biyolojik olarak bozundurulabilen kısımları artar ve bu durum da şebekede mikroorganizma üremesinin önüne geçilmesi ve de DYÜ kontrolü için biyofiltre uygulaması su kalitesinin artırılması için uygun bir yöntem olabilmektedir.

Bunlara ek olarak biyofiltre sistemindeki filtre malzemesinin yüzey alanının daha etkin biçimde kullanılması, ozonlama ile sağlanabilir. Geleneksel olarak biyofiltre malzemesi için kullanılan granüler aktif karbon (GAK), kum, ve antrasit malzemeler yüzey alanı bakımından farklı özellikler gösterirler. GAK sahip olduğu yüksek yüzey alanı nedeniyle diğer malzemelere göre daha avantajlıdır. Ancak bu yüzey alanının etkin bir şekilde kullanılabilmesi için bu aralıklara hem substratın (organik madde), hem de mikroorganizmaların geçebilmesi gerekir. Ozonlama büyük moleküler yapıları daha küçük boyutlara

parçalayarak malzeme yüzeyinde tutunan mikroorganizmaların bu organikleri daha kolay parçalamasını, DOM giderimini arttırmaktadır.

Yukarıda açıklandığı gibi klorlama DYÜ'lerinin oluşabilmesindeki en büyük rol DYÜ öncüsü olan organik maddelerdir. İşletmeye kurulabilecek bir ön ozonlama-biyofiltrasyon sistemiyle nihai klorlama sonrasında oluşabilecek DYÜ'ler, hem doğal organik maddelerin giderimi sağlanarak elde edilebilir.

Yapılan çalışma basamaklar halinde;

- Ozonlamanın hümik asit çözeltisi ile hazırlanmış model çözeltide DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyelleri üzerine etkisinin incelenmesi,
- Ozonlamanın Eskişehir ili içme ve kullanma suyu kaynağı olarak kullanılan Porsuk nehri suyunda DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyelleri üzerine etkisinin incelenmesi,
- Tek başına biyofiltre sisteminin Porsuk suyundan DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyellerine etkisinin incelenmesi,
- Ozonlama+biyofiltre sisteminin Porsuk suyundan DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyellerine etkisinin incelenmesi,

olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada ozonlamanın DOM giderimi üzerine tek başına etkisi, DOM'un fraksiyonlarından olan ve DYÜ ile direk olarak ilişkilendirilen hümik maddeler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmalara ek olarak ozonlamanın, üç farklı filtrasyon malzemesi ile kurulmuş olan 3 adet biyofiltre sisteminin verimliliği üzerine etkisi ve bu ozonlama+biyofiltre sisteminin DYÜ oluşumuna etkisi gözlemlenmiştir. Ayrıca bu çalışma Eskişehir içme ve kullanma suyu arıtım tesisin de DOM giderimi ve DYÜ oluşumunun azaltılması açısından bir alternatif olup olmayacağı bakımından irdelenmiştir. Ozonlama çalışmaları hem model suda, hem de Eskişehir ili içme ve kullanma suyu kaynağı olarak kullanılan Porsuk baraj gölü suyunda tekrarlanmıştır. Çalışmada önce tek başına biyofiltre denemesi yapılmış, daha sonra ise ozonlama+biyofiltrasyon sistemi

birlikte denenerek hangi sistemin mevcut tesise eklenmesi ile DOM giderimi DYÜ oluşumunun önüne geçilebileceğinin hem ekonomik açıdan hem de su kalitesi açısından optimum sistem olacağı irdelenmiştir. Bu çalışmalar mevcut tesise alternatif olabilecek ve doğal su üzerindeki etkisinin görülebilmesi amacı ile sadece doğal su kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Amaca yönelik olarak, DOM miktarı tayini için toplam organik karbon (TOK), çözünmüş organik karbon (ÇOK), UV<sub>254</sub> (254 nm deki absorbans) ölçümleri yapılmış, DYÜ miktarları için trihalometan oluşum potansiyel (THMOP) ve haloasetik asit oluşum potansiyeli (HAAOP) deneyleri yapılmıştır. Ozonlamanın renk-koku-tad giderimi üzerine etkisi bilindiği için renk giderimindeki yüzdeyi belirleyebilmek amacıyla VIS<sub>400</sub> (400 nm deki absorbans) ölçümleri yapılmıştır.

## 2. DOĞAL ORGANİK MADDELER

Tüm yüzeysel ve yeraltı sularında hatta yağmur suyunda bile bulunabilen DOM'lar, 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 (Aiken ve ark.,1985).

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 koloidal kısmıdır (diğer bir deyimle çözünmüş organik madde: ÇOM) (Malcolm, 1991; Gaffney ve ark., 1996).

DOM'un fizikokimyasal kompozisyonu su ortamında meydana gelen bazı biyojeokimyasal süreçlerden etkilenir. Örneğin, karbonun alg ve sudaki bitkiler tarafından bağlanması, organik maddelerin biyolojik olarak bozunması ve dönüşümü, sıvı ve katı fazlar arasındaki 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 ( 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.

DOM'ların varlığı, doğada ve mühendislik sistemlerindeki su kalitesi üzerinde önemli etkilere sahiptir. DOM'ların proton alıcı ve/veya verici olması, pH tamponlayıcı olması, kirleticilerin bozunması ve taşınımları

üzerindeki etkileri, çökme reaksiyonları ve minerallerin çözünmesinde yer almasından dolayı, su sistemlerindeki jeokimyasal reaksiyonlar DOM'lar tarafından kontrol edilir. DOM'lar, yüzeysel sularda ışık bölgesinin derinliğini kontrol eder, besin maddelerinin biyolojik kullanılabilirliğini etkiler, ve mikrobiyal büyüme için karbon kaynağı sağlar (Thurman, 1985a; Aiken ve Cotsaris, 1995).

DOM'lar, karbonhidratlar ve proteinler gibi önemli mikrobiyal substratları da yapılarına bağlayabilir, hidrofobik organiklerin (örn., pestisitler), metallerin (örn., kurşun, kadmiyum, bakır ve civa ), radyonükleitlerin (örn., plutonyum ve uranyum) hareketini ve taşınımını artırır. Böylece, su ortamında hemen hemen hareketsiz kabul edilen bu kimyasallar, yapı ve aktivite ilişkileri kullanılarak tahmin edilen mesafelerden daha uzaklara taşınabilir (Aiken ve Cotsaris, 1995). Ayrıca, DOM ile kompleks oluşturduktan sonra bu kimyasalların biyolojik kullanılabilirlikleri ve jeokimyasal dönüşümleri de değişebilir (Steinberg ve Muenster, 1985).

Doğal sularda DOM'ların bulunması içme suyu arıtımında ve dağıtım sistemlerinde oldukça fazla problemler oluşturur. DOM'un sebep olduğu problemler arasında; DYÜ oluşturabilmesi, dağıtım sistemlerinde substrat olarak mikrobiyolojik yeniden büyümeye sebep olabilmesi, metalleri ve hidrofobik sentetik organikleri yapısına bağlayarak onları arıtılması zor hale getirmesi, içme suyunda tat ve koku oluşturmaları, arıtma proseslerinin etkinliğine zarar vermesi (örn; membranların ve aktif karbonların tıkanması), ve daha fazla koagülant ve dezenfektan/oksidant gereksinimine sebep olması sayılabilir (Owen ve ark., 1995; Krasner ve ark., 1996b, Kitis, 2001).

## **2.1. DOM' un Sınıflandırılması**

DOM'lar kompleks organik maddelerin heterojen bir karışımı olduğu için, sınıflandırılmasında çeşitli yaklaşımlar önerilmiş ve kullanılmıştır. Yaklaşımların birinde, DOM hümik fraksiyon ve hümik olmayan fraksiyon

olarak ikiye ayrılmıştır. Hümik fraksiyon daha hidrofobiktir ve fenolik ve karboksilik bileşikler içeren fulvik asit ve hümik asitten oluşmaktadır. Diğer taraftan hümik olmayan fraksiyon daha hidrofiliktir ve polisakkaritler, proteinler, peptitler, amino asitler, daha düşük molekül ağırlıklı asitler, yağlar ve karbonhidratlar gibi biyokimyasal olarak iyi belirlenmiş bileşikleri içerir (Thurman ve Malcolm, 1983; Amy, 1993; Owen ve ark., 1995).

Hümik maddeler belirli (özgün) veya genel bir yapıya sahip olmadıkları için, pH fonksiyonlarına bağlı sudaki çözünürlükleri temel alınarak şu şekilde sınıflandırılırlar: (Aiken ve ark., 1985; MacCarthy ve Suffet, 1989; Gaffney ve ark., 1996)

1. Fulvik asit fraksiyonu tüm pH aralıklarında çözünürdür.
2. Hümik asit fraksiyonu alkali-çözünürdür ve çok düşük pH değerlerinde (pH=1-2) pıhtılaşır ve çöker.
3. Hümin fraksiyonu tüm pH değerleri için çözünmezdir ve asit veya baz ile ekstraksiyonu yapılamaz. Ayrıca hümik fraksiyonları kaynaklarına bağlı olarak iki gruba da ayırmak mümkündür: (Thurman, 1985a)
4. Pedojenik (toprak) kararlı organik madde (PKOM) toprak ve karasal bitki kaynaklıdır ve yüksek derecede aromatik bileşiklerin (lignin gibi) bir karışımıdır. Su ortamına vejetasyonca zengin karasal su havzasından girerler (Aiken ve Cotsaris, 1995). Doğal sulardaki DOM'ların çoğu su havzalarındaki topraktan kaynaklanır, akıntı ve sığ yeraltı suyu ile yüzey sularına taşınır.
5. Akuajenik (sucul kaynaklı) kararlı organik madde (AKOM), su kaynaklıdır ve çoğunlukla alifatik organik maddeleri içerir. Genellikle alifatik yapıda, ve fenolik ve aromatik içerikleri az olan alg ve cyanobakteri türleri ve bunların bozunması sonucu açığa çıkan hücre içi bileşenleri AKOM'un temel kaynaklarıdır (Rashid, 1985; Aiken ve Cotsaris, 1995). AKOM'un alglerden kaynaklanan kısmı algojenik madde olarak tanımlanır. Akuajenik hümik maddelerin üretimi, genellikle enzimler (fenolaz gibi) ile koordine edilen oksidasyon tepkimeleriyle

oluşur (Martin ve Pierce, 1975). Akuajenik hümik maddelerin oluşmasını sağlayabilecek diğer bir mekanizma, şekerlerle amino asitler arasındaki Brownian reaksiyonlarıdır (Stuermer, 1975).

Su ortamındaki DOM'lar boyutlarına göre de sınıflandırılabilir. Partiküler kısım toplam organik karbonun (TOK) yaklaşık %10-20'si, çözülmüş fraksiyon (ÇOM) ise, TOK'un kalan %80-90'ıdır (Malcolm, 1991; Gaffney ve ark., 1996). Çözülmüş fraksiyon, DOM bileşenlerinin 0.45-µm'lik filtreden geçen kısmı olarak tanımlanır. Doğal sularda ise, bu iki fraksiyon arasında bir ayırım yapılamaz. Çözülmüş ve partiküler fraksiyonların kesişimi kolloidal fraksiyondur. Kolloidal fraksiyon, canlı ya da bozunmuş organizmalardan kaynaklı askıda katı maddeler ve hücre salgılarından oluşur, ve minerallerle bağlı olarak bulunabilir (Ranville ve ark., 1991; Aiken ve Cotsaris, 1995).

## **2.2. Hümik Maddeler**

Hümik yapılar genel olarak şu şekilde tanımlanır: Doğal olarak meydana gelen, biyojenik, renk olarak sarıdan siyaha değişebilen, yüksek molekül ağırlıklı ve kararlı heterojen organik yapılardır (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; Hayes ve ark., 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 düşünülmektedir. Aromatik halkaya bağlı gruplar yan zincirler veya poli-aromatik yapılar arasında köprüler şeklinde bulunabilir. Bu yapılar doymamıştır ve genelde bazı polar fonksiyonel grupları içerirler. Aromatik yapılar aromatik eterlerle, alifatik-aromatik eterlerle, ve alifatik hidrokarbonlarla bağlanırlar (Hayes ve ark., 1989).

Yağ asiti ve uzun zincirli hidrokarbon yapıları gibi grupların olması, hümik maddelerin hidrofobik özelliğine katkıda bulunur. Hümik maddeler başlıca oksijen ve azot içeren gruplarla çapraz bağlı alkil/aromatik iskeletlerden oluşur. Bu yapılardaki temel fonksiyonel gruplar: karboksilik asit, fenolik ve alkolik hidroksil, metoksil, karbonil, metil, keton ve kinon (Thurman ve Malcolm, 1983; Malcolm, 1985; Steinberg ve Muenster, 1985; Hayes ve ark., 1989). Bu polar fonksiyonel grupların mevcut olması hümiklerin sudaki çözünürlüklerini sağlar (Gaffney ve ark., 1996). GC/MS kullanılarak yapılan detaylı bir çalışmada (metillenmiş permanganat oksidasyonu ile) akuatik hümik ve fulvik asitlerin yapılarında benzen karboksilik asitlerin metil esterleri, furan karboksilik asitler, alifatik bir, iki ve üç bazlı asitler, ve karboksifenil (glioksilik) asitler bulunmuştur (Liao ve ark., 1982). Fourier transform solüsyon 1H-NMR spektrometre kullanılarak birçok su örneklerinde yapılan bir çalışmada hümiklerin düşük moleküler ağırlıkta bileşenleri olarak, suksinat, asetat, metanol, format, laktat, ve bazı aril metoksiller tespit edilmiştir (Wilson ve ark., 1988).

Hümik maddelerin yaklaşık element kompozisyonu şöyledir: %40-60 karbon, %30- 45 oksijen, %4-5 hidrojen, %1-4 azot, %1-2 sülfür, ve %0-0.3 fosfor (Riffaldi ve Schnitzer, 1972; Gjessing, 1976; Eberle ve Beuerstein, 1979; Huffman ve Stuber, 1985; McKnight ve ark., 1985; MacCarthy ve Suffet, 1989;



Malcolm, 1990; Aiken ve ark., 1992; Croue ve ark., 1996; Wu ve ark., 1998). Genellikle hümik asitler, fulvik asitlerden daha fazla hidrojen, karbon, azot, sülfür ve daha az oksijen içerir. Hüminler ise hümik asitlere benzer özellikler gösterir. Ancak hüminler hümik asitlerden farklı olarak daha büyüktürler ve metallerle ve killerle daha güçlü bağlanırlar, bu da onları suda çok az çözünür kılar (Schnitzer ve Khan, 1972).

Hümik maddelerin tam boyutlarını, reaktivitelerini oldukça etkilemesine rağmen, belirlemek hemen hemen imkansızdır (Cabaniss ve ark., 2000). Sulardaki çoğu hümik maddelerin boyutunun kolloidal aralıkta olduğu varsayılmaktadır (Leenheer ve Huffman, 1976; Stevenson, 1982; Thurman, 1985a; Gaffney ve ark., 1996). Hümik maddelerin halkalı, uzun zincirli ve elektriksel yüklerin tanecikler üzerinde farklı biçimde dağıldığı üç boyutlu dallanmış makromoleküllerden meydana geldiği düşünülmektedir. İyonlaşabilen asidik gruplardan dolayı oluşan yüklü bölgeler karşılıklı itme oluşturur ve moleküllerin maksimum genişlemesine neden olur. Akuatik fulvik asitlerin tahmini moleküler ağırlığı 1000 dalton civarındadır, ve sulu film tabakasının yarı çapı 15 Å'dan küçüktür (5-14 Å aralığında değişir). Akuatik hümik asitlerin moleküler ağırlığı ise biraz daha büyüktür ve yaklaşık 3000 daltondur (sulu film tabakasının yarı çapı 10-20 Å) (Malcolm, 1985; Hayes ve ark., 1989). Bununla birlikte, bazı hümik asitlerin agregasyonu sonucu oluşmuş kolloidal organik maddelerin moleküler boyutları 20 ile 500 Å arasındadır. Hümik maddelerin boyutları ve konformasyonu (moleküllerin biçimleri ve değişmelerin sebep olduğu izomerleşme), suyun kimyasına (pH, iyonik şiddet, divalent katyonların bulunması), hümik maddenin kimyasal kompozisyonuna (fonksiyonel gruplar üzerindeki yüzeysel yükler), molekül içinde ve moleküller arası hidrojen bağlarına ve hümik maddelerin konsantrasyonuna bağlıdır.

### 3. KLORLAMA DEZENFEKSİYON YAN ÜRÜNLERİ

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 2001).

Sulardaki doğal ve insan kaynaklı organik madde ile klorun reaksiyonu sonucu DYÜ olarak bilinen potansiyel mutajenik ve kanserojenik halojenlenmiş yan ürünler oluşur (Cognet ve ark., 1986; Meier ve ark., 1986; Glaze ve ark., 1993b; Watt ve ark., 1996; Kitis ve ark., 2001). DOM'lardan DYÜ'nün oluşumu kompleks kimyasal reaksiyonlar içerir ve DOM' un karakteristikleri ve konsantrasyonu, su kalite parametreleri (örneğin, pH, ortamdaki inorganik matriks, özellikle brom konsantrasyonu) ve klorlama şartları (örneğin, sıcaklık, klor dozu ve klorun temas süresi) gibi birçok faktöre bağlıdır. Klor DOM ile reaksiyonlarında hem oksidant hem de halojenlendiren madde olarak rol alır. Moleküler klorun suda ayrışması sonucu oluşan hipoklorit asit (HOCl) ve hipoklorit iyonu (OCl<sup>-</sup>) DYÜ oluşumuna sebep olan reaktif halojenlendirici maddelerdir (Morris, 1975; Reinhard ve Stumm, 1980; White, 1992; Larson ve Weber, 1994). Bromür iyonunun yokluğunda, HOCl güçlü bir oksidanttır, ama zayıf bir halojenlendiricidir. Halojenlendirme reaksiyonları tarafından klor tüketimi genellikle toplam klor tüketiminin %10'undan azdır. Oksidasyon ile klor tüketimi ise %60'dan fazladır (Symons ve ark., 1993,1996).

Moleküler klor ve ayrışma türleri (HOCl, OCl<sup>-</sup>) elektrofiliktir ve böylece DOM'un elektronca zengin bölgeleriyle reaksiyona girer. Organik yapıların elektronca zengin bölgelerine örnek olarak aktif aromatik halkalar, amino azotlar ve alifatik dikarboksiller verilebilir (Reckhow ve ark., 1990; Hanna ve ark., 1991; Harrington ve ark., 1996). Hümiklerdeki aromatik halkaların kırılması veya yan zincirlerin oksidasyonu ve müteakip halojenlendirme ile klorlu alifatik yan ürünler oluşur. Ayrıca DOM'un klorlanmasından sonra bazı halkalı klorlanmış aromatik bileşenler oluşabilir (Seeger ve ark., 1985; De Leer ve ark., 1985). Klor ile DOM'un oksidasyonundan sonra klorlanmamış yan ürünler de oluşabilir. Norwood ve ark.,(1983), fulvik asitlerin klorlanmasından sonra oluşan DYÜ'lerin çoğunun aromatik olduğunu bulmuştur. Bu yapılar, hümik maddelerdeki birleşmiş çoklu halkaların oksidasyonu sonucu olabilir. Benzer şekilde Christman ve ark.,(1980) de klorlanmamış aromatik yan ürünlerin hümik asitlerin klorlanmasından sonra oluştuğunu bulmuşlardır. Klorlanmamış alifatik asitler, hümiklerin halkalarının kırılmasından oluşabilirler (Johnson ve

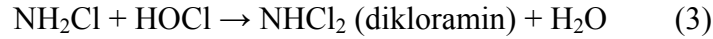
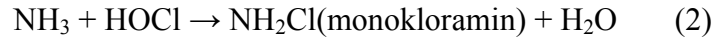
ark., 1982). Klorlanmış içme sularında tespit edilen ilk halojenli yan ürünler THM'lerdir (Rook, 1974).

### 3.1. Klorlama

Su arıtımında dezenfeksiyon amaçlı klor kullanımı 1900'lü yıllara dayanmaktadır. Klor suya genellikle sıvı (Sodyum Hipoklorit), gaz (Saf Klor) formunda dozlanmaktadır ve suya karıştığında (1) nolu eşitlikteki reaksiyon gerçekleşerek güçlü bir oksidant olan Hipoklorit asit (HOCl) oluşturur.



Hipoklorit asitin sudaki amonyak ile reaksiyonu sonucu denklem (2)-(4)'deki kloraminler oluşur. Hipoklorit asit ve Kloraminlerin oluşumu pH, sıcaklık, temas süresi ve klor/amonyak oranına çok bağlıdır.



Bugüne kadar kullanıla gelen klor'un en önemli avantajı ucuz olması, uygulanabilirliğinin kolay olması E.Coli mikroorganizmalarını kolayca yok etmesi ve aynı zamanda su kalitesini bozan demir ve sülfat bakterilerini de etkin şekilde giderebilmesidir.

Rook (1974)'ın yaptığı çalışmalarda suya klor ilave edildiğinde sağlık etkisi olan THM'lerin oluştuğunu 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. Haloasetik asitler, klorlama yan ürünleri olan trihalometanlardan sonra ikinci önemli dezenfeksiyon yan ürünleridir. HAA'lar sucul ekosistemlerde diğer DYÜ'ler gibi oluşmaktadırlar. HAA'ların oluşmasına sebep olan öncüler doğal organik maddeler ve Br- iyonudur (Liu ve ark., 2004; Xie, 2004; Qi ve ark., 2004). Sucul sistemlerde dokuz adet halojenli asetik asit bulunmuştur. 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'lar 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). Çizelge 3.1'de klorlama sonucu oluşan ve kanser yapma riski taşıyan DYÜ'ler görülmektedir.

**Çizelge 3.1.** Klorlama sonucu oluşan önemli dezenfeksiyon yan ürünleri

THM	Kloroform (CHCl <sub>3</sub> )
	Bromodiklorometan (CHCl <sub>2</sub> Br)
	Dibromodiklorometan (CHClBr <sub>2</sub> )
	Bromoform (CHBr <sub>3</sub> )
HAA	Monokloroasetik asit (CH <sub>2</sub> ClCOOH)
	Dikloroasetik asit (CHCl <sub>2</sub> COOH)
	Trikloroasetik asit (CCl <sub>3</sub> COOH)
	Monobromoasetik asit (CH <sub>2</sub> BrCOOH)
	Dibromoasetik asit (CHBr <sub>2</sub> COOH)

### 3.2. 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 kullanımındadır. Humik ve fulvik asitlerin klorlanması sonucu oluşan ve dezenfeksiyon yan ürünleri denilen THM'lerin oluşumunda kullanılan dezenfektanın çeşidi, miktarı, suda bulunan asitlerin kompozisyonu ve miktarı, su sıcaklığı, mineral tuzların miktarı, brom iyonu konsantrasyonu, mevsim durumu, dezenfeksiyon süresi birer etkindir (Najm, 1994).

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

Arıtılmış suda trihalometanların bulunmasının insan sağlığı için risk oluşturduğu ve kansere sebep olduğu 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 hücrel DNA ile tepkimeye girerek, hücrelerin normal şekilde üremelerini önler ve mutasyona sebep olurlar (Craun, 1986).

Hümik maddelerin klorla reaksiyonu sonucunda THM'lerin 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 3.2.'de verilmiştir. Tamamlanmış reaksiyon şartlarında ise; klor akuatik humusları düşük molekül ağırlıklı humik ve fulvik asitlere dönüştürmektedir (Reckow ve Singer, 1985).

Çizelge 3.2. 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 (Çizelge 3.3) THM'lar olarak sayılabilmektedirler (Pontius 1990). Bunlardan ilk dördü en fazla bilinenleri ve dünyada en fazla kısıtlamalara tabi tutulanlarıdır.

**Çizelge 3.3.** Trihalometan türleri

Kloroform	$\text{CHCl}_3$
Bromodiklorometan	$\text{CHBrCl}_2$
Dibromoklorometan	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$
Bromoform	$\text{CHBr}_3$
Dikloroiodometan	$\text{CHCl}_2\text{I}$
Bromodikloroiodometan	$\text{CHBrClI} - \text{CHClBrI}$
Klorodiiyodometan	$\text{CHClI}_2$
Dibromoiodometan	$\text{CHBr}_2\text{I}$
Bromodiiyodometan	$\text{CHBrI}_2$
İyodoform	$\text{CHI}_3$

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

### **3.2.1. 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, alkoloidler ve reçineler için genel bir solvent olarak kullanılır. Önceden öksürük şurubunun, diş macununun, romatizma ve diş ağrısı ilaçlarının bir bileşeni olarak kullanılmaktaydı. İçme suyunda THM'ların varlığı ile bir çok 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).

### **3.2.2. 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).

### **3.2.3. 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 adrenalın salgılanmasıdır.

### **3.2.4. Bromoform**

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

## **3.3. THM Oluşumunu Etkileyen Faktörler**

THM oluşum potansiyelini etkileyen birçok faktör vardır. Daha önce yapılmış araştırmalar THM oluşumunu etkileyen ana etkenleri; klor dozu, NOM derişimi, temas süresi, pH, suyun sıcaklığı ve bromür gibi inorganik iyonların varlığı olarak sıralanabilir (Amy ve ark., 1987). Genellikle, bu parametrelerin artmasıyla THM olum potansiyelinin arttığı yönündedir. Klor dozunun artması ile DYÜ yüzdesinde artış olduğu rapor edilmiştir. Aynı durum sıcaklık ve DOM artışı ile de doğrudur. Bromür iyonunun suda bulunması DYÜ türlerinden bromlu yapıların daha fazla miktarda oluşmasına sebep olmaktadır. pH artışı bazı DYÜ türlerinin artışıyla fazlalaştırırken, haloasetonitril ve haloetonlar gibi türlerin azalmasına sebep olmaktadır (Nikolau ve ark., 2004).

Klor dozu: DYÜ oluşumu üzerine dezenfektan konsantrasyonunun etkisini inceleyen çalışmalar, dezenfektan derişimi arttıkça DYÜ oluşumunun arttığını göstermektedir (Montgomery, 1993; Rahtbun, 1996). Singer ve ark. (1995) Amerika'da yaptıkları çalışmada 8geleneksel arıtma sürecine sahip tesisteki klor dozlarına karşılık DYÜ oluşumunu incelemiştir. Sonuçlar, en yüksek klor dozunda oluşan TTHM miktarını 52 µg/L, THAA miktarını 80 µg/L olarak belirlemişler iken en küçük klor dozunda TTHM ve THAA miktarları sırasıyla 19 µg/L ve 39 µg/L olarak belirlenmiştir. Kalıntı klor ve klor dozu artışı ile HAA oluşumu THM oluşumundan daha büyük olmaktadır. Bununla birlikte üç halojenli yapıların tek ve çift halojenli yapılara nazaran ve klorlu yapıların bromlu yapılara nazaran daha çok oluştuğu görülmüştür (Singer, 1994).

DOM Yapısı ve Derişimi: *DOM'ların* özelliği DYÜ oluşumu artışında çok önemli bir rol oynamaktadır (Reckow ve ark., 1990). Singer (1999)'da yaptığı çalışmada hümik asit fraksiyonlarının artması ve dolayısıyla aromatik yapı artışı ile birlikte DYÜ miktarında artış olduğunu ortaya koymuştur. Aynı çalışmada DOM göstergesi olarak kullanılan TOK miktarı artışı ile birlikte THM ve HAA oluşum miktarında artış olduğu ortaya konmuştur. TOK konsantrasyonu 5,4 mg/L iken oluşan TTHM miktarı 106 µg/L olarak oluşmuş, TOK miktarı 2,4 mg/L olduğunda TTHM miktarı 39 µg/L olarak ortaya konmuştur.

Temas Süresi: Temas süresinin DYÜ oluşumu üzerine etkisini inceleyen çalışmalar uzayan temas süresi ile DYÜ oluşumunun arttığını ortaya koymuşlardır. Fakat haloasetonitril ve haloketonlar gibi DYÜ'lerin artan temas süresi ile azaldığı görülmektedir (Singer, 1994; Rodriguaz ve Serodes, 2001). Chen ve Weisel (1998)'de geleneksel arıtım kullanan arıtma tesisinde temas süresi ve oluşan DYÜ miktarlarını gözlemlemiştir. 4 grupta 100 örnekte temas süresi ile DYÜ arasındaki ilişki irdelenmiştir. TTHM'in ortalama konsantrasyonlarının 0, 1, 2 ve 3 günlük temas süreleri sonunda 39 µg/L, 36 µg/L, 34 µg/L ve tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak temas süresi artışıyla birlikte reaksiyon süresinin arttığı ve klor dozu sınırlaması olmaksızın, TTHM miktarında artış olması olarak ortaya konmuştur.

Sıcaklık ve Mevsimsel Etki: Yeterli seviyede klor dozu olması durumunda sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artmakta ve DYÜ oluşumu daha fazla olmaktadır. Bunun sonucu olarak doğal sularda yaz aylarında oluşan DYÜ miktarı kış aylarına göre daha fazla olmaktadır.

pH: pH'ın DYÜ oluşumu üzerine etkisini inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır ve bu çalışmalar pH'ın artmasıyla birlikte DYÜ oluşumunun arttığı görülmektedir. Artan pH ile birlikte THM oluşumu artmakla birlikte HAA oluşumu azalmaktadır (Krasner ve ark., 1989). Yüksek pH seviyelerinde birçok halojenli DYÜ'nün hidrolizi gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, toplam organik Halit (TOX) konsantrasyonları pH>8 durumunda daha az oluşmaktadır.

Bromür Konsantrasyonu Etkisi: Bromür konsantrasyonu artışı ile birlikte bazı THM türleri oluşumunda azalma olurken bazı THM türleri oluşumunda artış görülmektedir. Bu değişim, bromür iyonu varlığında 3 klorlu yapı oluşumu sabit kalırken, tek ve çift bromlu yapıların derişimlerinde artış olduğu görülmektedir. Sonuç olarak bromür konsantrasyonu artışı ile TTHM miktarında özellikle bromlu yapılarda artış görülmektedir.

### **3.4. Trihalometanların Giderim Yöntemleri**

Bazı durumlarda, serbest klor kabul edilmeyen konsantrasyonlarda THM oluşturmasına rağmen, uygulama noktasının değiştirilmesi veya klor dozunun azaltılması ile büyük miktarda suda daha düşük seviyelere indirilebilir ya da THM oluşumuna etkisi olmaması sağlanabilir. THM'ların bir kere oluşuktan sonra azaltılması veya giderilmesi diğer stratejilere göre tercih edilebilecek bir yöntem değildir. Çünkü; THM konsantrasyonunu istenilen sınırlara indirebilmek yüksek maliyet gerektirmektedir. Böyle bir durumda THM oluşumuna etki eden faktörlerin ortadan kaldırılması daha ekonomik ve etkili bir kontrol sistemi olacaktır (Singer 1989).

Daha önce de bahsedildiği gibi THM'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 kullanımımıdır. Zamandan bağımsız THM oluşumunda, serbest klor uygulanmasından sonra suya amonyak verilir. Bu sistemde, ardısıık olarak klor-amonyak dozlamaları arasındaki zaman aralığı 10-20 dakikadır. Böylece HOCl'nin germicidal etkisinden yararlanırken, amonyak THM oluşumunu engellemektedir. Üstelik çıkış suyunu 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 alışmalar THM öncülerinin optimum seviyede uzaklaştırılması ve ön klorlama uygulama noktasının değiştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yapılan alışmalar koagölasyon 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, 1990).

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

- Flokülasyon ve çökeltme tanklarında alg büyümesi meydana gelebilmektedir,

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

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

### 3.5. 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 3.4'te haloasetik asit yapılarında bazıları görülmektedir.

Çizelge 3.4. Haloasetik asit yapıları (Xie, 2004)

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 (Liu ve ark., 2004; Xie, 2004; Qi ve ark., 2004). Sucul sistemlerde dokuz adet halojenli asetik asit bulunmuştur ve bunlar sırasıyla, Monokloroasetik asit (MKAA), Dikloroasetik asit (DKAA), Trikloroasetik asit (TKAA), Monobromoasetik asit (MBAA), Dibromoasetik asit (DBAA), Tribromoasetik asit (TBAA), Bromokloroasetik asit (BKAA), Bromodikloroasetik asit (BDKAA) ve son olarak Dibromoasetik asit (DBAA) olarak sayılabilir. DCAA and TCAA bileşiklerinin kanserojen etkiye sahip olmaları nedeniyle EPA sudaki DCAA ve TCAA miktarlarını sırasıyla 0 ve 0.3 mg/L sınırlamıştır. 5 adet HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA and DBAA) toplam seviyesini ise 0.06 mg/L olarak sınırlamıştır.

Haloasetik asitler polar ve içme suyu şartlarında ( $pH > 6$ ) büyük oranda haloasetat iyonuna dönüşerek kuvvetli bir asit özelliği göstermektedirler (Urbansky, 2000). Haloasetik asitler sucul çözeltilerde karboksilik asit gibi daha küçük monomerlerine ayrılmazlar (Bowden ve ark., 1998). Suda yüksek çözünürlükleri ve düşük buhar basınçlarından dolayı doğada uçucu değildirler (http-1). Dojlido ve arkadaşları 1999'da yaptıkları çalışmada kaynatma ile HAA'ların çok küçük bir kısmının buharlaştığını ortaya koymuşlardır.

DOM içeren suların klorlanmasında HAA oluşumunu klor dozu, pH, sıcaklık ve mevsimsel etki, bromür konsantrasyonu ve temas süresi gibi faktörlerinin etkili oldukları ortaya konmuştur (Xie, 2004; Serodes ve ark., 2003; Singer, 1994).

### **3.5.1. 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 (Liu ve ark., 2004; Serodes ve ark., 2003). Yine artan klor

dozu bromlu türlerden daha çok klorlu türlerin oluşmasına sebep olur (Liu ve ark., 2004).

### **3.5.2. 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 değişim görülmemektedir (Heller-Grossman ve ark., 1993).

### **3.5.3. Sıcaklık ve Mevsimsel Etki**

Konu üzerine yapılan çalışmalar sıcaklığın artmasıyla oluşan HAA miktarının arttığını göstermektedir. Dojlido ve arkadaşları (1999) yaptıkları 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. Yaz aylarında oluşan HAA miktarının sıcaklık ve DOM miktarındaki artışa bağlı olarak kış aylarındakine göre daha fazla olduğu da çalışmalarda görülmektedir (Rodriguez ve ark., 2004). 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 (Rodriguez ve ark., 2004).

### 3.5.4. Bromür Konsantrasyonu Etkisi

Suda bromür iyonu varlığında bromlu ve brom-klor karışimli asetik asitlerin oluşumu artmaktadır (Nikolaou ve ark., 1999). Bromür konsantrasyonu 0 dan 20 mg/L'ye artmasıyla MBAA, DBAA, BCAA ve DBCAA artarken bromsuz türlerin oluşumunda azalma görülmüştür (Qi ve ark., 2004). Bu durum Br-iyonunun Cl<sub>2</sub> ve HOCl ile yaptığı ve hipobromur asit oluşturan reaksiyonunun daha hızlı olmasıyla ilişkilendirilebilir (Urbansky, 2000). HOBr'nin bromlu yan ürünler oluşturan DOM ile reaksiyonu, hipoklorik asitin yaptığı reaksiyon ile aynı özelliktedir ve ondan 25 kat hızlıdır (Urbansky, 2000). 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.

### 3.5.5. Temas Süresi Etkisi

Temas süresi sularda DYÜ oluşumunu etkileyen çok önemli bir faktördür. Laboratuvar şartlarında bromlu türleri de içeren HAA'ların çok hızlı bir şekilde oluştukları görülmüştür (Xie, 2004). Chen ve Weisel (1998) sudaki HAA derişiminin dağıtım şebekesi boyunca sürekli bir azalış gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Buda arıtma tesisindeki HAA derişiminin dağıtım şebekesindekinden fazla olduğu sonucunu ortaya koyar (Baribeau ve ark., 2005). Bu azalmanın sebebi biodegradasyonla açıklanabilir. Ortamda kalma zamanı arttıkça kalıntı klor derişimi azalmakta (Speight ve Singer, 2005) ve buda gözlemlenen HAA miktarının daha düşük olmasına yol açmaktadır.

### 3.6. 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 (Liang ve Singer, 2003). Sularda DOM'un hidrofilik fraksiyonlarının olması durumunda THM'mi yoksa HAA'nın mı oluşacağı konusunda bir çok tartışma vardır. HAA'lar genelde THM'lerden daha hızlı oluşmakla birlikte bazı koşullar altında (pH ve dezenfektan türü) THM oluşumu ön plana çıkmaktadır (Liang ve Singer, 2003). 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 (Malliarou ve ark., 2005).

### **3.7. Dezenfeksiyon Yan Ürünleri Kontrolü**

Dezenfeksiyon toplum sağlığını korumak için vazgeçilemez bir yöntem olmakla birlikte kullanılan dezenfektanlara bağlı olarak da insan sağlığı için kronik etkileri olan dezenfeksiyon yan ürünleri oluşmaktadır. Bu nedenle dezenfeksiyon yan ürünlerin kontrolü önemli bir konudur. Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumunu azaltmada doğal organik maddelerin etkin bir şekilde sulardan uzaklaştırılması gereklidir. Bu yolla THM, HAA gibi DYÜ'lerinin minimizasyonu sağlanabilecektir. Bu amaçla koagülasyonun kullanılan verimlerinin artırılması, sistemde ilave granüler aktive karbon filtreler kullanılması veya membran filtrasyonun yapılması uygulanabilir yöntemlerdir. Ön klorlama yerine ozonlamanın yapılması ve nihai dezenfeksiyon amacıyla klor uygulanabilir. Klorlama yerine klordioksit veya kloramin gibi alternatif dezenfektanlar kullanılabilir. Ozonlama ile oluşabilen bromat kontrolü, ozon dozu, pH vb. parametreleri kontrol etmek ve/veya amonyak eklemek yoluyla sağlanabilir.

## 4. OZONLAMA

### 4.1 GİRİŞ

Klorun dezenfeksiyon sırasında THM ve HAA oluşturma tehlikesi ve klor, klordioksit, kloramin gibi dezenfektanların ciddi bulaşıcı hastalıklara sebep olan *Giardia* ve *Cryptosporidium* protozoalarının giderimindeki yetersizliği, klorlama yerine alternatif dezenfektan olarak ozonun yaygınlaşmaya başlamasına sebep olmuştur. Güçlü bir oksidant olan ve hidroksil radikalleri oluşturan ozon, *Giardia* ve *Cryptosporidium* gibi diğer dezenfektantlara dayanıklı protozoaları inaktive etmede demir, sülfür ve manganın oksitlenip daha kolay çökmesinde ve böylelikle sudan filtrelenmesinde, etkin tad ve koku kontrolünde klordan çok daha üstündür. Ancak bromür bulunan suların ozonlanmasıyla insanlar için kansorejen olma potansiyeli yüksek olan bromat gibi dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşmasına neden olmaktadır. EPA bromat için 10 µg/L limit değerini uygulamaya koymuştur. Dezenfeksiyon ajanı olarak ozon, dağıtım sisteminde bakteri büyümesi problemine yol açabilme potansiyeli olan parçalanabilir organik madde miktarının artmasına da sebep olur (Yavich et al. 2004). Bu yüzden dağıtım sisteminde bakteriyel büyümeyi önlemek için ozonlama ile basit yapılarla dönüştürülmüş organik maddelerin biyofiltrede azaltılması ve nihai klorlama yapılması uygun olur. Öte yandan ozon üretimi pahalı bir süreçtir, elektrik enerjisi gerekir ve acil durumlardaki güç düşüşü sırasında sistem çalışmaz.

Ozon O<sub>3</sub> formülü ile gösterilen, üç adet oksijen atomunun birbirlerine açılı ve simetrik bir şekilde bağlanması sonucunda oluşan, oksijenin modifikasyonu olan, son derece yüksek enerjili, stabil olmayan bir gazdır. Bu nedenle ozon kullanılacağı zaman üretilir. Havadaki oksijenin çok yüksek voltajda (7000 - 15000 V) elektrik akımına maruz bırakılmasıyla elde edilir. Bulanıklığı giderilmiş ve filtrelenmiş suların dezenfeksiyonu için 0.5-1 mg/L arası ozon yeterlidir.

Ozon gazı yüksek oksidasyon gücü sebebiyle diğer dezenfektanlardan daha etkindir. Örneğin hipoklorik asitten (HOCl) 25 kat, hipokloritten (OCl) 2500 kat, kloraminden (NH<sub>2</sub> Cl) 5000 kat daha etkilidir. Ayrıca yeterli dozaj sağlandığında sudaki virüsleri öldürebilir. En büyük dezavantajı ise suda bakiye kalmadığı için, iletim hatlarındaki enfeksiyon tehlikesidir. Ozon gazının fizikokimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Ozonun fizikokimyasal özellikleri

<b>Özellik</b>	<b>Ozon (O<sub>3</sub>)</b>
Renk (gaz)	Açık mavi
Koku	0,02 ppm’den sonra keskin
Moleküler Ağırlık, g/mol	48
Kaynama Noktası, °C	-111,9
Erieme Noktası, °C	-192,5
Gaz yoğunluğu, 0 °C g/L	2,144
Bağıl yoğunluk (havada), kg/m <sup>3</sup>	1,7
0°C’de suda çözünürlük	0,64
Elektrokimyasal potansiyel, V	2,08
Kritik sıcaklık, °C	-12,1
Kritik Basınç, atm	54,6
Kritik hacim, cc/mol	147,1
Bağlanma derecesi	116 °
Çözünürlük (20 °C), g/L	0,003
Enerji, KJ/mol	142,3

## 4.2 Ozonun Tarihçesi

Ozon, neredeyse bir asırdır suyu dezenfekte etmede kullanılmaktadır. Etimolojik olarak Yunanca’daki “kokan” anlamına gelen “ozein” kelimesinden gelmektedir. 1781 yılında Van Marum adındaki bir kimyager elektrik kıvılcımları

geçen havada ozon kokusunu fark etmiştir. Alman kimyacı Christian Friedrich Schönbein de 1840 yılında elektroliz ve elektrik kıvılcımları deneyleri esnasında oluşan özel kokuyu keşfederek bu kokunun şimşek çakması sonrasında duyduğu kokuyla aynı olduğunu fark etmiş ve Yunanca koklamak anlamına gelen "ozein" kelimesinden esinlenerek bu maddeye "ozon" adını vermiştir. İlk defa laboratuarda 1860'ta J.L.Soret tarafından elde edilmiştir. Birkaç yıl sonra Alman firması Siemens & Halske tarafından imal edilen elektriksel ekipmanlarla içme suyu dezenfeksiyonunda ozon uygulanması testlerine başlanmıştır. Böylece Martinikenfelde, Almanya'da pilot bir tesis kurulmuştur ve yapılan deneylerde Frolecich'in 1891'deki raporuyla ozonun bakterilere karşı etkin olduğu bildirilmiştir.

1889 yılında Fransız kimyacı Marius Paul Otto, Paris Sorbonne Üniversitesi'nde ozon çalışmalarına başlamıştır ve aynı zamanda 1897'de ozonlama ekipmanlarının imal edilmesini ve kurulumunu gerçekleştiren ilk özel şirket olan Compagnie Provençale de l'Ozone 'u kurmuştur. Ozonun içme suyu arıtımındaki ilk tam ölçek uygulamaları 1893 yılında Oudshoorn (Hollanda) 'da gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sırasıyla Paris, Fransa (1898); Wiesbaden, Almanya (1901); Paderborn, Almanya (1902); Niagara Falls, N.Y.(1903); Saint - Petersburg (Leningrad), USSR (1905), Nice ,Fransa (1906), Chartres, Fransa (1908), Paris/St. Maur, Fransa (1909) ve Madrid, İspanya 'de arıtma tesisleri inşa edilmiştir. (Langlais et. al. 1991)

Ozonu dezenfektan olarak kullanan bu tüm ilk kuşak tesislerin büyük bir kısmı Fransa'da bulunmaktaydı. Buna ek olarak tat ve kokudaki gelişmeler suyun ozonla dezenfeksiyonuna eşlik etmiştir. (Vosmaer 1916). Böylece ozon uygulamalarının çoğu dezenfeksiyonla birlikte tat ve koku kontrolü de yapılmıştır. Bununla birlikte dezenfeksiyon, tat ve koku kontrolü dışındaki 1.Dünya Savaşı'ndan önceki dönem süresince ortaya çıkmıştır. Ozon kullanımındaki bu gelişme zamanla yavaşlama göstermiş, zehirli gazlarla ilgili araştırmalardan dolayı 1. Dünya Savaşı süresince bu durum ucuz olan klor kullanımının

yaygınlaşmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, yeni ozon tesislerinin yapımı özellikle Fransa'da düşük bir hızla da olsa devam etmiştir.

Aynı zamanda başka yerde bazı ozon tesislerinin yapımı devam etmiştir. Örneğin Belçika Kongo'da 1939'dan önce 11 tesis yapılmıştır. 1936 yılına kadar Fransa'da 100, dünyanın çeşitli bölgelerinde 30-40 kadar ozon tesisi kurulmuştur.(Evans, 1972) Yine de ozon tesislerinin yapım oranı 2.Dünya Savaşı'ndan sonraki döneme kadar önceki dönemlerin seviyesine ulaşamamıştır. 1940'larda ozon, içme suyu arıtımında tekrar kullanılabilir hale gelmiştir. Ancak, o sırada ozon üretimi hala zor ve pahalı bir yöntemdi. 60'lı yıllardan itibaren o zamana kadar arıtmanın son aşamalarında kullanılan ozon, arıtmanın ilk aşamalarında kullanılmaya başlanmıştır. Bu yıllarda aynı zamanda ozonun koagülasyon etkisi keşfedilmiştir. 1980'lere gelindiğinde ozon kullanımı, teknolojinin gelişmesiyle, daha da yayılmış ve kullanım alanları çoğalmıştır.

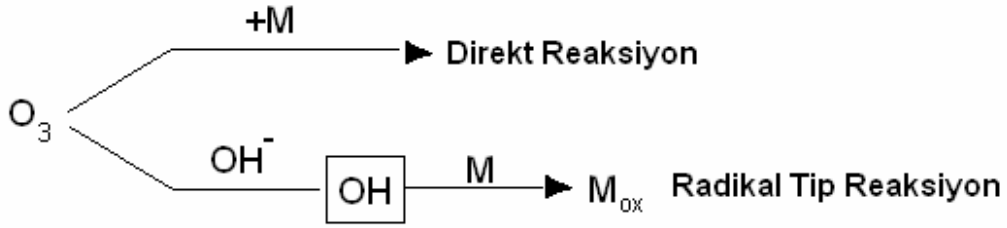
Günümüzde EPA İçme Suyu Güvenlik Yönetmeliği'ne göre, ABD'de ozon kullanan içme suyu arıtma tesisleri 250'den fazladır ve hızla artmaktadır. EPA yönetmeliğine bağlı olarak 10000'den fazla küçük içme suyu arıtma tesisi, ozon oksidasyon prosesi ilavesi yapmışlardır.

### **4.3. Ozonun Reaksiyon Kapasitesi**

Ozonun kuvvetli elektrofilik yapısı, pek çok organik ve organometalik fonksiyon gruplarıyla reaksiyon vermesini sağlar. Ozonlama reaksiyonları 2 şekilde gerçekleşir. 1)Direkt ozon oksidasyonu 2) İndirekt serbest hidroksil radikal oksidasyonudur. İki reaksiyon da eş zamanlı olarak gerçekleşir. (Hoigne and Bader, 1976) Ozon reaksiyonlarının çoğu karbon-karbon çift bağının parçalanması şeklinde gerçekleşir. Ozon bu reaksiyonlarda çeşitli yollarla etkisini göstermektedir. Direkt reaksiyon etkisi oksijen atomunun reaktivitesi ile ortaya çıkar. Ozonun dolaylı reaksiyonlarında molekül yapısının bozunarak OH<sup>-</sup> gibi serbest radikaller oluşturması ve bu

radikallerin organik ve inorganik bileşikleri yüksek hızla okside etmesi şeklinde görülür.

Sulu çözeltilerde ozon çeşitli bileşiklerle 2 şekilde reaksiyona girer. (Hoigné and Bader, 1977a, 1977b,1978): 1) Moleküler ozonla direkt reaksiyon, 2) Ozon suda bozduğunda radikal türlerle indirekt reaksiyon. Ozonun suda iki ana reaksiyonu Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Sulu çözeltilerde ozon reaktivitesi (Langlais et al.; 1991)

Ozon gazı düşük sıcaklıkta yüksek konsantrasyonlara ulaşırken, nemli ve yüksek ısıda üç atomlu oksijene parçalanır ve her oksijen molekülü yüksek aktiviteye sahiptir

#### 4.4. Ozonun Organik Bileşiklere Etkisi

Bütün su kaynaklarında doğal organik maddeler (DOM) farklı konsantrasyonlarda (genellikle çözünmüş organik karbon olarak; 0,2-10 mg/L aralığında bulunurlar) bulunur ve renk ve koku oluşturmaları nedeniyle direkt su kalitesi problemi oluştururlar. Ancak önemli olan indirekt problemlerdir.( Dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşması gibi). Doğal organik bileşikler; hümitik bileşenler, karbohidratlar, aminoasitler, hidrokarbonlar, karboksilik asitler eser bileşikler gibi bileşiklerden oluşurlar. Hümitik bileşikler, birçok kimyasal özelliğe sahip vejetatif indirgenme ve polimerizesyonu sırasında kimyasal, fotokimyasal ve mikrobiyolojik reaksiyonlarla oluşurlar. Hümitik bileşikler ozonla hızla reaksiyona girerler ve molekül ağırlığında düşüş, karboksil gruplarında artış, biyolojik ayrışabilirlikte artış görülür.

Hümik bileşiklerin ozonlanması sonucu asitliğin yükseldiği, alifatik/aromatik proton artışı ve karboksilik grupların artışı görülmüş; 1-3 mg O<sub>3</sub>/mgC için renk gideriminin tamama yakın oranda gerçekleştiği bildirilmiştir. (Langlias et. al.,1991)

Ayrıca TOK değerinde 1 mg O<sub>3</sub>/mgC için yaklaşık %10'luk bir düşüş olduğu belirtilmiştir. Çizelge 4.2.'de içme suyu arıtma tesislerinde ozonlama süresince iz organiklerin giderim derecesi belirtilmiştir.

**Çizelge 4.2.** İçme suyu arıtma tesislerinde ozonlama süresince iz organiklerin giderim derecesi (Langlias et. al.,1991)

<b>Organik Madde</b>	<b>Giderim Derecesi, %</b>
Alkanlar	< 10
Aklenler	10-100
Aromatikler, kloroaromatikler	30-100
Aldehitler, alkoller, karbonik asitler	Düşük
N içeren alifatikler ve aromatikler	0-50
Pestisitler	0-80
Poliaromatik hidrokarbonlar	Yüksek, 100'e yakın

#### **4.5. Ozonun İçme Suyu Arıtımındaki Kullanımı**

İçme suyu arıtımında ozon kullanımı, gelişmiş ülkelerde getirilen yeni standartlar, çıkarılan yeni yasalar ve suda bulunan Cryptosporidium ve Giardia gibi sağlığa zararlı mikroorganizmaların neden olduğu sağlık problemlerinden dolayı gittikçe artış göstermektedir. Ozon; çok yüksek oksidasyon potansiyeline (2,07V) sahip bir gaz olduğundan, içme suyu arıtımında önemli bir yer tutmaktadır. Ozonun koagülasyon üzerine etkileri hamsu özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. İçme suyunda bulunan çeşitli inorganik maddeler, hümik bileşikler ve toksik bileşiklerin oksidasyonunu gerçekleştirir. (Rice,1980) Ozon içme suyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon,

oksidasyon, renk giderimi, tat ve koku kontrolü, mikrokirleticilerin eliminasyonu gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. (Von Gunten, 2003a; Hoigne,1998). Ozon hemen etki etmesi, klordan 3125 kat daha etkili olması, kimyasal madde gerektirmemesi, bakteri, küf, spor, jerm ve mantarları anında okside etmesi, oksijene dönüşerek kaybolması sebebiyle bakiye bırakmaması ve zararlı yan ürün oluşumu minimum olması sebebiyle tercih sebebi olmaktadır.

#### **4.6. Ozonun Avantajları ve Dezavantajları**

İçme suyu arıtımında ozon kullanımının pek çok avantajı olduğu gibi bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

##### **Ozonun Avantajları**

- Ozon, diğer oksidantlara göre çok yüksek oksidasyon potansiyeline sahiptir.
- Oksidasyon ve dezenfeksiyon için gerekli temas süresinin kısadır.
- Tat ve koku gideriminde etkilidir.
- Klorlamayla oluşan klorlu hidrokarbonlar, kloraminler, klorofenoller gibi zararlı yan ürünlerin oluşmaz.
- Her türlü mikroorganizmaya karşı hızlı ve yüksek dereceli bir etkiye sahiptir.
- Virüsler üzerine etkisi çok yüksektir.
- Giardia ve Cryptosporidium mikroorganizmalarına karşı etkindir.
- Uygun şartlarda suyun bulanıklığını azaltması, flokülant ihtiyacını azaltır.
- Bakiye ozon kısa sürede oksijene dönüşerek artık madde bırakmaması, suyun oksijen konsantrasyonunu artırır.
- Suyun pH'sını etkilemez.
- Çok çabuk etki eder.
- Ozon ihtiyaç duyulduğu kadar üretilip kullanıldığı için depolama problemi yoktur.



#### Ozonun Dezavantajları

- Kalıntı koruma sağlamaz. (Kalıntı koruma; arıtılmış su sisteme verildikten sonra mikrobiyolojik kirlenmeler sonunda suya geçebilecek mikroorganizmaların üremesinin engellenmesi için suda dezenfektan madde bulundurulmasıdır.)
- Kurulum maliyeti ve prosesin işletme maliyeti yüksekliği olduğundan diğer sistemlere göre daha karmaşık olduğundan küçük işletmeler için uygun değildir.
- Ozonlama sonucu bazı yan ürünler (aldehitler, ketonlar, peroksitler, karboksilik asitler, ortamda bromid varsa bromat, kuinolonlar) meydana gelir.
- Ozon kararlı olmadığı için hızla oksijene dönüşme eğilimindedir. Bu yüzden suda bakiye bırakmadığından son klorlamaya ihtiyaç vardır.
- Dezenfeksiyon yan ürünlerinin giderilmesi için ilave filtrelemeler (granüler aktif karbon filtreleri gibi) yapmaya ihtiyaç vardır.
- Yüksek pH ve ısıda hızla bozunur.

#### 4.7. Ozonlama Sonucu Oluşan Yan Ürünler

Ozonun sulu çözeltilerdeki kimyası ve oluşan yan ürünlerin sağlığa etkileri komplekstir. Sudaki maddelerle ozonun reaksiyonları sonucu bazı dezenfeksiyon yan ürünleri meydana gelir (Çizelge 4.3.). Yapılan pek çok çalışmada ozonlama reaksiyonları yan ürünlerinin, klorlama sonucu açığa çıkan yan ürünlere göre daha az toksik olduğu bildirilmiştir. Ozonlamayla meydana gelen bir çok reaksiyon dozlama ve pH'ya bağlıdır ve bu sebeple farklı şartlarda farklı sonuçlar ortaya çıkmaktadır. (Langlais et al.1991).

**Çizelge 4.3.** Ozonlama sonucu oluşan yan ürünler (Gottschalk, et.al., 2000)

<b>Aldehitler</b>	<b>Asitler</b>	<b>Aldo-Ketoasitler</b>	<b>Brom Bileşikleri</b>
Formaldehit	Oksalik Asit	Pirüvik Asit	Bromat İyonu
Asetaldehit	Formik Asit	Hidrojenperoksit	Bromoform
Glioksal	Asetik Asit	Diğer	Bromopikrin
Metilglioksal	Süksinik Asit		Bromlu asetikasit

## 5. İÇME SUYU ARITIMINDA BİYOFİLTRASYON

Biyolojik süreçler, kararsızlığa bağlı olarak sularda sağlık, estetik ve kısmi olarak kanserojenik organik ve inorganik kirleticilerin giderimi kapasitesine sahiptirler. Biyolojik kararsızlık yaratan bileşiklerin giderimi yoluyla, dağıtım şebekelerinde mikrobiyal büyüme oluşumunu engelleme gibi suyu kararlı hale getirebilirler. Buna ek olarak, klor ihtiyacını arttıran ve DYÜ oluşumunda rol alan öncülerin giderimini de sağlarlar. (Ritmann ve Sinoeyink, 1984; Namkung ve Ritman, 1987). Aynı grup kirleticilerin giderimin de kullanılan aktif karbon adsorpsiyonu ve iyon değişimi gibi prosesler ile karşılaştırıldıklarında, biyolojik proseslerin inşaatı ve işletimi daha basit ve genellikle de daha ucuzdurlar (Ritmann ve Huck, 1989). Mikroorganizmaların parçalanma reaksiyonlarında enzimleri kullanmaları ve arıtım boyunca fazladan pH ve sıcaklık gibi parametrelerin ayarlanması gerekliliğinin olmaması bu süreçlerin basitlik ve ucuzluğunu mümkün kılmaktadır. Bu avantajlarında dolayı, biyolojik arıtma birçok arıtım tesisinde kullanım alanına sahiptir.

### 5.1 Biyolojik Bozunmaya Biyokütlenin Etkisi

Biyolojik arıtımın anahtarı, istenen reaksiyonları sağlayabilecek kadar çok miktarda biyolojik kütle birikiminin sağlanmasıdır. Teorik olarak, daha çok biyokütle reaksiyonu, daha verimli bir biyolojik arıtım sağlar. Biyolojik arıtımda hücreleri tutma, büyük miktarda biyokütle birikimini sağlar. İçme sularında olduğu gibi substrat derişimi az olduğunda, biyokütle gelişimi daha az miktardadır. Hücre tutma genellikle iki yöntemle sağlanmaktadır. Bunlardan birincisi atık su arıtımında yaygın bir şekilde kullanılan aktif çamur sistemlerinde olduğu gibi askıda olan mikroorganizmaların önce flokleştirildiği ve daha sonra çöktürülerek tekrar prosesin başından beslendiği tekniktir. İkinci yöntem ise katı bir yüzeye biyofilm şeklinde doğal tutunmadır. Katı yüzeye tutunma daha kolay ve daha güvenlidir. Dolayısıyla içme suyu arıtımı için kullanılan birçok biyolojik arıtımda biyofilm tekniği seçilmektedir. Bu teknik, yavaş kum filtrelerini, hızlı

biyofiltrasyonu ve biyolojik olarak aktive edilmiş granüler aktif karbon (GAK) süreçlerini kapsar (Ritmann ve Huck, 1989).

Atık suyun biyolojik arıtımında biyokütlenin etkisi birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. (Albagnac, 1990; Jewell, 1990; Senthilnathan ve Ganczarczyk, 1990; Valentis ve Lesavre, 1990; Koch ve ark., 1991). Bu araştırmalar atık su arıtımında yüksek biyokütle oluşumu daha yüksek biyolojik parçalanma hızına sebep olduğunu göstermiştir. Atık su arıtım esaslarına göre GAK filtrelerinin daha fazla hücreyi tutabildikleri için, kum filtrelerine veya antrasit filtrelerine göre daha iyi bir performans gösterebilecekleri söylenebilir. Son yirmi yıldır, GAK filtrelerinin içme suyu arıtımındaki etkinliği üzerine bir çok araştırmacı çalışmalar yapmışlardır (Miller ve Rice, 1978; Maloney ve ark., 1982; Li ve DiGiano, 1983; Bablon ve ark., 1988; Prevost ve ark., 1989, 1991; Servais ve ark., 1991; Miltner ve Summers, 1992; LeChevallier ve ark., 1992).

Eberhardt 1976 yılında yaptığı çalışmada, yatışkın koşullardaki granüler aktif karbon ve kum filtresindeki TOK giderimlerini karşılaştırmıştır. Granüler aktif karbon filtresindeki giderim verimi kum filtresine göre çok daha fazla olmuştur. Bu sonuçtan yola çıkarak aktif karbon üzerindeki biyoaktivitenin çok daha hızlı olduğu ortaya konmuştur. Bablon ve ark. (1988) ile LeCevallier ve ark. (1992) yaptıkları çalışmalarda aynı sonuca ulaşmışlardır. Biyolojik olarak aktive edilmiş aktif karbon filtrelerindeki biyodegradasyon hızındaki artış daha fazla yüzey alanı ve dolayısıyla daha çok birikim yüzeyiyle ilişkilendirilmektedir (AWWA, 1981; Li ve DiGiano, 1983).

Fakat, Maloney ve ark. (1982)' yaptıkları çalışmada GAK filtrelerinin konvansiyonel içme suyu arıtımındaki kullanımlarında biyolojik degradasyonun oluşmadığını göstermişleridir. Miltner ve Summers (1992), içme suyunda kum, çift malzemeli (antrasit/kum), ve üç GAK filtresinden oluşan pilot ölçekli bir içme suyu biyolojik arıtımı çalışması yapmışlar ve aynı temas süresinde GAK filtresinin kum ve kum-antrasit karışımından daha iyi olduğunu ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte altı ay sonra aradaki bu farkın çok önemli bir

seviyede kalmadığı ve her üç filtre veriminin birbirine yaklaştığını rapor etmişlerdir.

## **5.2 Temas Süresinin Biyolojik Parçalanma Üzerindeki Etkisi**

İçme suyunun biyolojik arıtımında biyofiltre temas süresi en önemli faktörlerden biridir. Yapılan biyolojik filtre çalışmalarında temas süresi, filtre hacmine bağlı olarak ifade edilir ve belli süre boyunca sabit debide filtreden geçen su miktarı yatak hacminin kaç katı olduğuyla ilişkilendirilir. Bu sebepten dolayı grafiksel yorumlamalarda temas süresinin yanında yatak hacmi (BV, Bed volume) ifadesi ile de karşılaşmak mümkündür. İçme sularının biyolojik olarak tam bir arıtım sağlayabilmesi için, biyolojik sistemin su ortamıyla istenen reaksiyonları gerçekleştirecek olan mikroorganizmaların birikmesine, bu mikroorganizmaların faaliyet gösterebilecek ortamın hazırlanmasına ve bu reaksiyonları tamamlayabilecek zamanın yaratılmasına ihtiyaç vardır (Rittmann ve Huck, 1989). Daha uzun temas süresi daha fazla tamamlanmış reaksiyon sonucunu doğurur.

Temas süresinin DOM giderimi üzerine etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Sontheimer ve Hubele (1987) GAK kolanlarıyla yaptıkları çalışmada temas süresinin 5 dakikadan 20 dakikaya çıkarılması ile biyofiltre kolanlarındaki biyolojik aktivitenin ÇOK giderimi olarak % 27'den %41'e çıktığını rapor etmişlerdir. Buna ek olarak filtreleme hızı veya filtre malzemesinden bağımsız olarak temas süresinin ÇOK giderimin de önemli bir parametre olduğunu ortaya koymuşlardır. LeChevallier ve ark (1992) yaptıkları çalışmada benzer olarak temas süresinin 5 dakikadan 20 dakikaya çıkması ile toplam asimile edilebilir organik karbon (AOK) seviyesinin ortalama 82 µg/L seviyesinden 47 µg/L seviyesine düştüğünü ortaya koymuşlar ve TOK giderimin de ise bu verim artışı %29'dan %51 olarak ortaya çıkmıştır.

Buna karşın Swertfeger ve arkadaşları (1993) biyofiltre de ÇOK gideriminin ilk birkaç dakikada gerçekleştiğini, bu ilk birkaç dakikadan sonra

süreyi arttırmanın veya anlamlı bir etki yaratmadığını sonuçlarında vermişlerdir. Wang ve Summers 1993'te yaptıkları çalışmada biyofiltrede ÇOK gideriminin hem temas süresi hem de biokütle miktarıyla ilişkili olduğunu göstermişlerdir.

Ancak, sularda bulunan DOM çok farklı organik bileşiklerden oluşmaktadır. Bazı DOM türleri ilk birkaç dakikada biyofiltrede biyolojik bozunmaya uğrarken bazı DOM türleri için çok daha fazla zaman gerekmektedir. Bazı bileşikler AOK analizi ile ölçülebilmektedir. Bazıları ise biodegradasyona daha dirençlidir. Tüm bu kolay biyobozundurulabilen ve daha dirençli olan organiklerin ölçümü BDOC (biyolojik parçalanabilir çözünmüş organik karbon) yöntemiyle test edilebilir.

Temas süresi biyokütlenin dağılımı, mikrobiyal aktivitesi ve biyofiltredeki mikrobiyal yapı üzerinde de etkilidir. Akış hızı ve kesit alanı ile verilen filtrede temas süresinin artması demek filtre uzunluğunun artması demektir. Artan biyofiltre uzunluğu ile, biyofiltre kolonunun en üst kısmındaki mikroorganizma popülasyonu artışı ile birlikte parçalanabilen ÇOK'un biyofiltrenin ilk kısımlarda giderilmesiyle bağlı olarak, bakteri popülasyonunu azaldığını ortaya koyan çalışmalar vardır (Servais ve ark., 1991; Swerfeger ve ark., 1993). Swerfeger ve ark. (1993) organik maddelerin biyodegradasyonun biyofiltre derinliğine bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır. ÇOK ve THMOP'nin filtrenin giriş kısmında büyük bölümünün giderildiğini ve biyokütle birikiminin bu kısımda gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Aldehit ve ketoasitler gibi kolay bozunabilen organiklerin tamamı filtrenin giriş kısmında ve az bir derinlikte giderilebilir. Kolay bozundurulabilen organiklerin bu bölgede giderilebilmesinin sebebi, mikrobiyal aktiviteyi ve bakteri popülasyonu türünü etkileyen mikroorganizmalara ulaşan substrat miktarının filtre derinliği (veya filtre hacmi) ile değişmesidir. Genellikle biyokütle dağılımı, mikrobiyal faaliyet ve oluşan mikroorganizma türleri ile ilgili çok sayıda kaynak bulunamamaktadır.

### 5.3 Ozonlamanın Biyofiltre Üzerine Etkisi

Ozonlama bu yüzyılın başından beri su kaynaklarının dezenfeksiyonu için kullanılmaktadır. Bugün ise ozonlama özellikle avrupada birçok farklı amaç için kullanılmaktadır (Langlais ve ark., 1991). Bunlardan karşımıza en çok çıkan örnek ise ozonlamanın birincil dezenfektan olarak kullanılarak, organik madde giderimindeki verimi de arttırması amacıyla kullanımudur. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ön ozonlamanın, organiklerdeki bağları kırarak sudaki bu organiklerin biyodegradasyonunu ve biyofiltrelerin mikrobiyal aktivitesini arttırdığını göstermişlerdir (Langlais ve ark., 1991). Hümik bileşikler içindeki organiklerin ozonlanması sonucu bu halkalar kırılır ve daha kolay biyolojik olarak bozundurulabilen düşük moleküler ağırlıklı karboksilik asit oluşur (Gilbert, 1983).

Colorado'da yapılan plot ölçekli bir çalışmada, ozonlama sonrası 15 dakikalık temas süresi ile GAK kolonunda elde edilen maksimum verimin ön ozonlamasız sisteme göre %57 daha iyi bir verim oluşturduğu ortaya koyulmuştur (Wayne ve ark., 1984). Hubele (1986) ÇOK giderimin de ozonlamanın benzer bir etkisini göstermiştir. Benzer olarak ozonlamanın asimile edilebilir organik karbonu (AOK) arttırdığı birçok araştırmacı tarafından çalışmalar sonucu ortak bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır (Reasoner ve Rice, 1989; Huck ve ark., 1989; van der Kooil ve ark., 1989; Miltner ve ark., 1991). Buna rağmen, Malleviale ve Cournairie (1982) yaptıkları çalışmada yavaş kum ve GAK filtrasyonun da ön ozonlamanın filtrasyon veriminde herhangi bir artışa neden olmadığını rapor etmişlerdir. Ozonlamanın organik maddelerin biodegradasyonu ve organik maddeler ile girmiş olduğu reaksiyon mekanizmaları Langlais ve ark., (1991) yaptıkları çalışmada incelenmiştir. Ozonlamanın AOK ve biyobozundurulabilen ÇOK konsantrasyonlarını arttırması sonucu bu parametrelerin içme suyu arıtım tesisinde kontrol altına alınmaması durumunda dağıtım şebekelerinde mikrobiyal büyümeye sebep olması gibi olumsuz etkileri baş göstermektedir.

Ozon dozunun organik maddelerin biodegradasyonu üzerine yapılan çalışmalardan; Jago ve Stanfield (1984) yaptıkları çalışmada maksimum AOK oluşumunun 1 mg/L ozon dozunda gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır.

Ön ozonlamanın güçlü bir oksitleyici olarak kullanımının biofiltre verimini arttırmasına rağmen, organikler ile verdiği reaksiyonlar sonucu ozonlama yan ürünleri oluşabilir. Bilinen ozonlama yan ürünleri aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, keto asitler ve bromattır. Bu ozonlama yan ürünlerinden bromat, ketonlar ve aldehitler için USEPA tarafından sınırlama getirilmiştir. Bromür içeren sularda, ozonlama bromür iyonunu oksitleyerek bromat iyonu oluşumuna sebep olur (Haag ve Hoigne, 1983).

Geçmiş yıllarda ozonlama yan ürünlerinin biodegradasyonu hakkında birçok çalışma yapılmıştır (Glaze ve ark., 1989; Shukairy ve Summers, 1993). Shukairy ve Summers (1993) yaptıkları çalışmada birçok ozonlama yan ürününün kolay bir şekilde biyolojik olarak parçalandığını ortaya koymuşlardır.



## 6. MATERYAL METOD

Yapılan çalışma; basamaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Ozonlamanın hümik asit çözeltisi ile hazırlanmış model çözeltide DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyelleri üzerine etkisinin incelenmesi,
- Ozonlamanın Eskişehir ili içme ve kullanma suyu kaynağı olarak kullanılan Porsuk nehri suyunda DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyelleri üzerine etkisinin incelenmesi,
- Tek başına biyofiltre sisteminin Porsuk suyundan DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyellerine etkisinin incelenmesi,
- Ozonlama+biyofiltre sisteminin Porsuk suyundan DOM giderimi ve klorlama sonrası DYÜ oluşum potansiyellerine etkisinin incelenmesi.

### 6.1 Ham Su Özellikleri

Eskişehir İli içme ve kullanma suyu kaynağı olarak, Kütahya İli sınırlarında doğup Sakarya nehrine bağlanan Porsuk nehri kullanılmaktadır. Kütahya ilinin evsel ve endüstriyel atıksuları aynı nehre deşarj edilmektedir. Porsuk nehrinin aşırı ötröfik bir yüzeysel su kaynağı olduğu bilinmektedir (Çevre Durum Raporu, 2006). Mevcut arıtma tesisi ızgaralar, önklorlama, kimyasal arıtım, çöktürme ve nihai klorlama basamaklarından oluşmaktadır. Deneyler de kullanılan Porsuk suyu içme suyu arıtma tesisi girişinden, kaba ızgaraların hemen önünden alınan sular ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.1'de çalışmada kullanılan Porsuk nehrinin özellikleri verilmiştir.

**Çizelge 6.1** Ham su özellikleri

<b>Parametre</b>	<b>Porsuk Baraj Suyu (ortalama)</b>
ÇOK (mg/L)	5,587
UV <sub>254</sub> Abs. (cm <sup>-1</sup> )	0,147
SUVA (L/mgC.m)	2,63
pH	7,93
THMOP (µg/L)	462,3
HAAOP (µg/L)	606,7
Alkalinite (mg/L)	326,8

## **6.2 Kullanılan Malzemeler**

### **6.2.1 Biyofiltrasyon Kolonu ve Dolgu Malzemeleri**

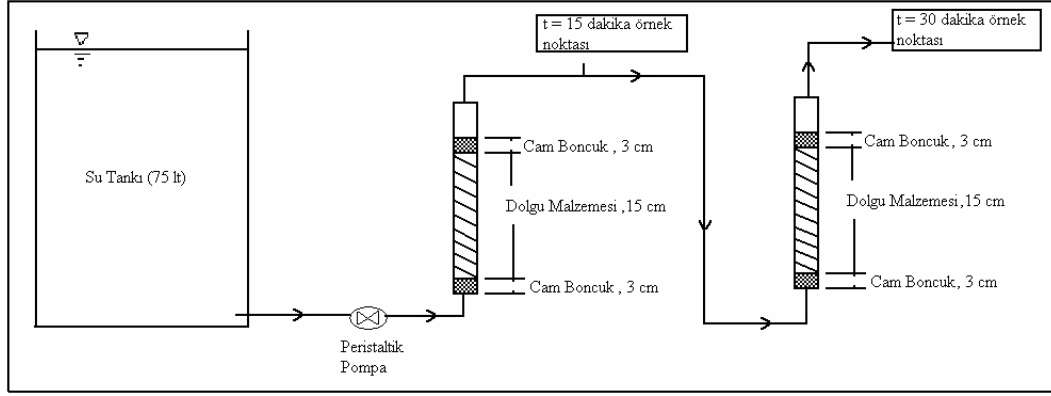
Biyofiltrasyon çalışmasında Porsuk suyuna hiçbir arıtma işlemi yapılmadan DOM ve DYÜ değişimleri zamana bağlı olarak incelenmiş daha sonra ise aynı çalışmalar ön ozonlamanın biyofiltrasyon verimine etkisi incelenerek 2 birbirini takip eden basamak kullanılmıştır. Bu amaçla 3 farklı malzemedan yapılmış ve her bir filtre malzemesi birbirine seri bağlı iki kolon düzeneği kurulmuştur. Böylece her filtrasyon malzemesi için iki farklı temas süresi deneyleri yapılmıştır. Hazırlanan biyofiltre kolonları 2.5cm çapında cam kolon içine konulan 15 cm yatak yüksekliğinde malzeme ile doldurulmuştur. Yatak malzemesinin alt ve üst kısmına 3 cm'lik cam boncuk konularak kolonda üniform bir akış elde edilmeye çalışılmıştır.. Yatak malzemesi içinde kalmış olabilecek hava kabarcıkları kanallanmaya yol açacağı için kolonlar hazırlanırken yatak malzemesi içinde hiçbir hava kabarcığı kalmamasına özen gösterilmiştir Şekil 6.1 de hazırlanan bir kolon ve Şekil 6.2'de biyofiltre sisteminin tamamı görülmektedir. Çalışma laboratuvar şartlarında (T = 20°C) kesintisiz olarak yapılmıştır.



Şekil 6.1 Bir biyofiltre kolonu



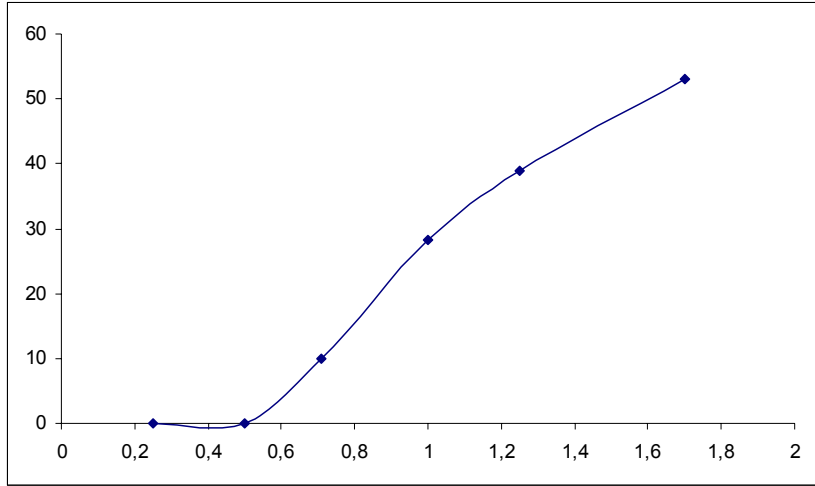
Şekil 6.2 Biyofiltre sistemi



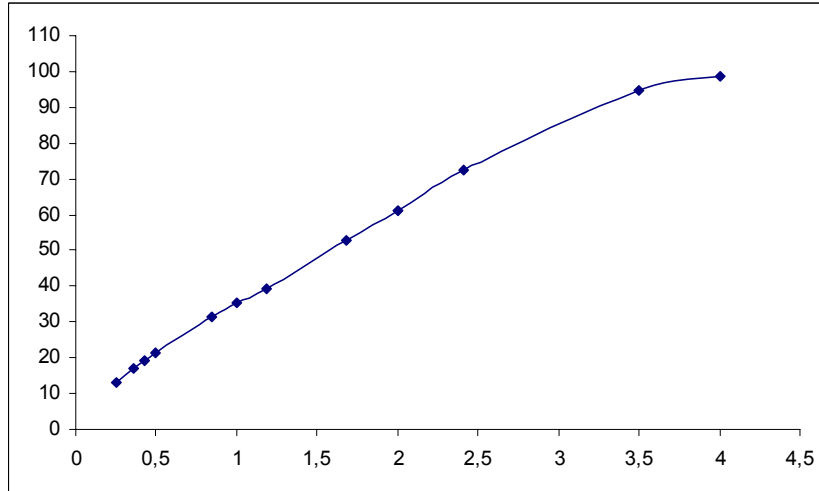
**Şekil 6.3** Kurulan üç farklı malzemeye sahip biyofiltre sistemlerinin ortak şeması

Hazırlanan kolonlardan 2 ay boyunca ham su ile beslenerek malzemeler üzerinde mikroorganizma üremesi sağlanmıştır. 2 ay boyunca 184320 yatak hacminde (BV) ham su filtrele beslenmiştir.

Oluşturulan kolonlarda biyofiltre malzemesi olarak kum, ticari aktif karbon ve zeolit kullanılmıştır ve her malzeme için 2 kolon seri şekilde bağlanarak 15 ve 30 dakikalık temas süresi gözlemlenmiştir. Şekil 6.3'te tek bir malzeme için kurulan biyofiltre sisteminin bir şeması görülmektedir ve her üç dolgu malzemesi için aynı sistem ayrı ayrı kurulmuştur. Her malzeme için ayrı bir peristaltik pompa ile akış sağlanmış ve bu pompalar ile 6 aylık çalışma süresince 5mL/dak debiyle su beslenmiştir. Şekil 6.2'de sırasıyla kum, aktif karbon ve zeolit biyofiltre düzeneklerini oluşturan 2 şer kolonlu sistemin tamamı görülmektedir. Şekilde üç farklı biyofiltre sistemi bir arada görülmekle birlikte, aslında her sistemin (kum, aktif karbon ve zeolit) kendine ait bir peristaltik pompası, giriş çıkış boru bağlantıları ve numune alma muslukları bulunmaktadır. Zeolit ve kum malzemeleri kolonlara doldurulmadan önce elek analizinden geçirilmiş, uniformluk katsayısı ve  $d_{10}$  etkin boyut özellikleri belirlenmiştir. Sırasıyla Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'te kum ve zeolit için yapılan elek analizi grafikleri görülmektedir.



Şekil 6.4 Kum elek analizi



Şekil 6.5 Zeolit elek analizi

Aktif karbon (Lungi- Hydroflin 30S) ticari olarak temin edildiği için herhangi bir elek analizine tabi tutulmamış ve üretici firma tarafından Çizelge 6.2'de gösterilen özellikler esas alınarak filtre kolonu oluşturmada kullanılmıştır.

**Çizelge 6.2** Aktif Karbon Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0,45-0,5
Nemlilik (%)	2-8
Kül İçeriği (%)	4-6
Sertlik (%)	90-100
İyodür İçeriği (mg/g)	1000-1100
Spesifik Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	1050-1150
Etkin Boyut (mm)	0,6-2,36
Üniformluk Katsayısı	< 1,5

### 6.2.2 Hümik Asit

Çalışmada 10, 25 ve 50 mg/L'lik derişimlerde hazırlanan hümik asit (H.A) çözeltileri model çözelti olarak ozonlama deneylerinde kullanılmıştır. Çözeltiler Fluka marka 500 gr'lık hümik asitin ultra saf su ile belli miktarlarının çözülmesi ile elde edilmiştir. Çözelti hazırlama işleminde herhangi bir asit veya baz kullanılmamış ve çözelti uzun süre karıştıktan sonra filtre kağıdından süzülerek öyle kullanılmıştır. Çizelge 6.3'te üç farklı derişimdeki hümik asit çözeltilerinin başlangıç değerleri verilmiştir.

**Çizelge 6.3.** 10, 25 ve 50 mg/L'lik hümik asit çözeltileri başlangıç özellikleri

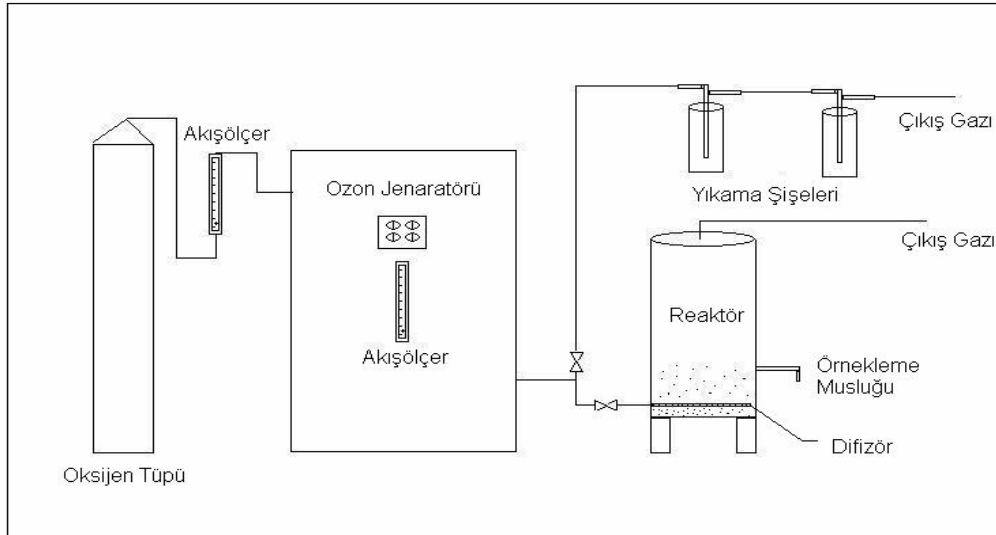
Hümik Asit Parametre	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L
UV <sub>254</sub> cm <sup>-1</sup>	0,16	0,51	1,01
VİS400	0,04	0,13	0,26
TOK, mg/L	2,25	5,96	14,01
ÇOK, mg/L	2,12	4,74	8,78
SUVA, L/mg.m	7,41	10,70	11,53
THMFP, µg/L	197,83	725,11	1415,98
HAAFP, µg/L	334,07	943,83	1943,93

### 6.3 Deneysel Prosedür

Ozonlamanın biyofiltrasyon verimi üzerine ve DYÜ oluşumu üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada doğal kaynak olarak Porsuk suyu, ve yine ozonlamanın NOM parçalanması ve giderimi üzerine etkisinin incelendiği bölümde model çözelti olarak hümik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ozonlama ve NOM arasındaki etkileşimi ve klorlama sonrasında DYÜ oluşumundaki değişimi irdeleyebilmek için deneyler esnasında  $VIS_{400}$ ,  $UV_{254}$ , TOK, ÇOK ölçümleri yapılmış ve SUVA hesaplamasına geçilmiştir.

#### 6.3.1 Ozonlama Sistemi

Ozonlama deneylerinde oksijen kaynağı olarak oksijen tüpü, Ozone Safe marka ozon jeneratörü ile 23,5 cm çapında, 71,5 cm yüksekliğindeki krom-nikel reaktör kullanılarak 25L su hacmi ozonlanmıştır. Gaz fazdaki ozonun, sıvı ortama daha iyi geçebilmesi için reaktörde poröz yapıya sahip difizör kullanılmış ve tüp-jeneratör-reaktör arasındaki bütün bağlantılarda teflon hortumlar kullanılmıştır. Şekil 6.6'te ozonlama düzeneği ayrıntılı biçimde temsili olarak, Şekil 6.7'te ise kullanılan düzenek görülmektedir.



Şekil 6.6 Ozonlama düzeneği



Şekil 6.7 Ozon jeneratörü ve reaktörü

Ozon jeneratöründe oluşturulan ozon gazı miktarı Standart Metod 2350 E metoduna göre belirlenmiştir. Metoda göre 200 ml'den az olmamak kaydıyla KI (potasyum iyodür) ile doldurulan yıkama şişelerine belli süre ozon gazı uygulanmış daha sonra yıkama şişesinden alınan örneğe 10 ml 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenerek 0,005 N sodyum tiosülfat ile titre edilmiş ve dönüm noktasına yaklaşıldığı zaman 1-2ml kadar nişasta çözeltisi eklenerek titrasyon tamamlanmıştır. Buradan üretilen ozon gazı miktarı denklem 6.1'deki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\text{mg O}_3/\text{dak} = \frac{N * V * 2400}{t} \quad (6.1)$$

Burada;

$N$  = Sodyum Tiyosülfat Normalitesi (N)

$V$  = Harcanan titrant hacmi (ml)

$T$  = Ozonlama yapılan süre (dak)

Sisteme verilen ozon miktarının artırılması veya azaltılması beslenen oksijen miktarı ayarlanarak yapılmıştır.



### 6.3.2 TOK ve ÇOK Ölçümleri

Suların NOM içeriğini gösteren parametrelerden ikisi olan TOK ve ÇOK parametreleri alınan bütün numunelerde ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler Standart Metod 3510 B metoduna göre Shimadzu marka VCPH-5000 model TOK analizöründe otosampler kullanılarak uçurulamayan organik karbon (NPOC) esasına göre yapılmıştır. ÇOK ölçümleri ise aynı metoda göre numuneler 0,45µm'lik filtreden süzildükten sonra gerçekleştirilmiştir. TOK ve 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 saf su ile yıkanıp ve etüvde kurutularak kullanılmıştır. Kalibrasyon çözeltisi hazırlamada kullanılan balon jojeler kesinlikle başka hiçbir işlem esnasında kullanılmamıştır.

### 6.3.3 VIS<sub>400</sub>, UV<sub>254</sub> Ölçümleri ve SUVA Hesaplaması

Arıtma tesislerinde kullanılan ozonlama sisteminin dezenfektan ve organikleri oksitleme kapasitesinin yanında çok iyi bir renk-koku giderici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Çalışmada ozonlama sonrası renkteki değişimleri gözlemleyebilmek için Hach-Lange DR-5000 marka spektrofotometrede 400nm de VIS<sub>400</sub> ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sularında DOM göstergesi olarak kullanılan UV<sub>254</sub> ölçümleride aynı spektrofotometrede Standard Methods 5910 B metoduna göre yapılmıştır. Spektrofotometre ölçümlerinden önce numuneler 0,45µm'lik filtreden süzülerek askıda katıların girişim yapmaları engellenmiştir.

SUVA ise suyun hidrofilik ve hidrofobik karakteristiği hakkında yön gösteren bir parametredir. Bu parametre UV<sub>254</sub> miktarının ÇOK'a bölünmesi ile elde edilir ve L/mg.m birimiyle ifade edilir. Bu işlemde anlaşılacağı üzere SUVA sudaki çözünmüş organiklerin aromatikliğinde gösterir.

### 6.3.4 THMOP ve HAAOP Ölçümleri

NOM içeren sularda klorla dezenfeksiyon sonrası oluşan yan ürünlerden ikisi THM ve HAA'dır. Çalışmada ozonlama yapılmış suların THM ve HAA oluşturma potansiyelleri belirlenmiştir. Çizelge 6.4'te bu analizler için kullanılan kolonun özellikleri ve analiz şartları görülmektedir .

**Çizelge 6.4** THM ve HAA ölçümlerinde kullanılan kolonun özellikleri

Marka	Agilent
Model	DB - 5.625
Maksimum Sıcaklık	325 °C
Normal Uzunluk	30 m
Çap	250 µm
Film kalınlığı	0,25 µm
Mod	Sabit Akış

THMOP, Standart Metod 5710 B metoduna göre yapılmıştır. Klorlaması yapılacak ozonlanmış numuneler 111ml'lik şişelerin yarısına kadar doldurulmuş fosfat tamponu eklenerek pH 7 ayarlandıktan sonra örnek hacmine göre 7 gün sonra içinde 2 mg/L'lik kalıntı klor kalacak şekilde hesaplanan sodyum hipoklorit ile klorlanmış ve hiç boşluk kalmayacak şekilde doldurularak ağzı kapatılmıştır. 7 günlük inkübasyon süresi, arıtma tesisi çıkışından şebekenin en ucundaki kullanıcı noktasına su gelinceye kadarki süreyi temsil etmektedir. 7 Gün boyunca 25°C'de karanlıkta bekletilmiştir. 7 günün sonunda kalıntı kloru sodyum sülfat ile giderilen numuneler EPA 551.1 metoduna göre sıvı-sıvı ekstraksiyon ile Agilent 6810N marka Gaz Kromatografide µ-ECD dedektör kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

EPA metoduna göre 35 ml alınan numuneye 400°C'de 3 saat şartlandırılan sodyum sülfat eklenmiş ve karışımaya kadar çalkalanmıştır. Bütün sodyum sülfat çözüldükten sonra 3 ml n-pentan eklenerek 1 dakika hızlı bir şekilde çalkalanmış ve örnek içindeki kloroform, bromodiklorometan, dibromoklorometan ve

bromoform gibi THM türleri çözücü içine alınarak GC'ye enjekte edilmiştir. Kalibrasyon için karışım halindeki standart kullanılmıştır (AccuStandard, Ine. New Haven, CT). Çizelge 6.5'te THM ölçümlerinde kullanılan sıcaklık programı görülmektedir. Fırının başlangıç sıcaklığı 40 °C olarak 5 dakikalık bekleme süresi olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 6.5** THM ölçümleri için kullanılan sıcaklık programı

<b>Hız</b>	<b>Son Sıcaklık</b>	<b>Bekleme Süresi</b>
5 °C	80 °C	0 dak.
20 °C	150 °C	3,5 dak

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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 ml örnek başka bir vialle aktarılmış ve üzerine 3 ml asidik metanol (%10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - %90 Metanol) eklenerek 2 saat 50°C su banyosunda bekletilmiştir. 2 saatin sonunda oda sıcaklığına gelen numuneler üzerlerine 7 ml 150mg/L'lik Sodyum sülfat ve 2 ml doymuş sodyum bi karbonat çözeltisi eklenerek hafifçe çalkalanmış ve üst fazdan enjeksiyon yapılmıştır. Kalibrasyon için karışım halindeki standart kullanılmıştır (AccuStandard, Ine. New Haven, CT). Çizelge 6.6'te HAA ölçümlerinde kullanılan sıcaklık programı görülmektedir. Fırının başlangıç sıcaklığı 40 °C olarak 10 dakikalık bekleme süresi olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 6.6** HAA ölçümleri için kullanılan sıcaklık programı

<b>Hız</b>	<b>Son Sıcaklık</b>	<b>Bekleme Süresi</b>
2,5 °C	65 °C	0 dak.
10 °C	85 °C	0 dak.
20 °C	205 °C	0 dak.

Kalibrasyon kontrollerinin ardından THM ve HAA bileşikleri için GC cihazının dedeksiyon limiti belirlenmiştir. Dedeksiyon limitini belirleyebilmek amacıyla cihazda her bileşik için Sinyal / Gürültü (S/N) oranları hesaplanmış, daha sonra Sinyal / Gürültü oranının 3'e eşit olduğu derişimler belirlenmiştir. Bu noktalar THM ve HAA bileşikleri için Dedeksiyon Limitleri'ni (LOD) vermektedir. LOQ değerleri ise kabul edilebilir doğrulukta ve tekrarlanabilirlikte ölçülebilen en düşük derişimler olarak ifade edilmekte, analitik olarak Sinyal / Gürültü oranının 10'a eşit olduğu derişimlerin belirlenmesiyle hesaplanmaktadır (Karakaş, 2006). Hesaplanan metod dedeksiyon limitleri (LOD'ler) ve metod hesaplama limitleri (LOQ'lar) Çizelge 6.7'da gösterilmektedir.

Çizelge 6.7. THM ve HAA bileşikleri için hesaplanan LOD ve LOQ değerleri

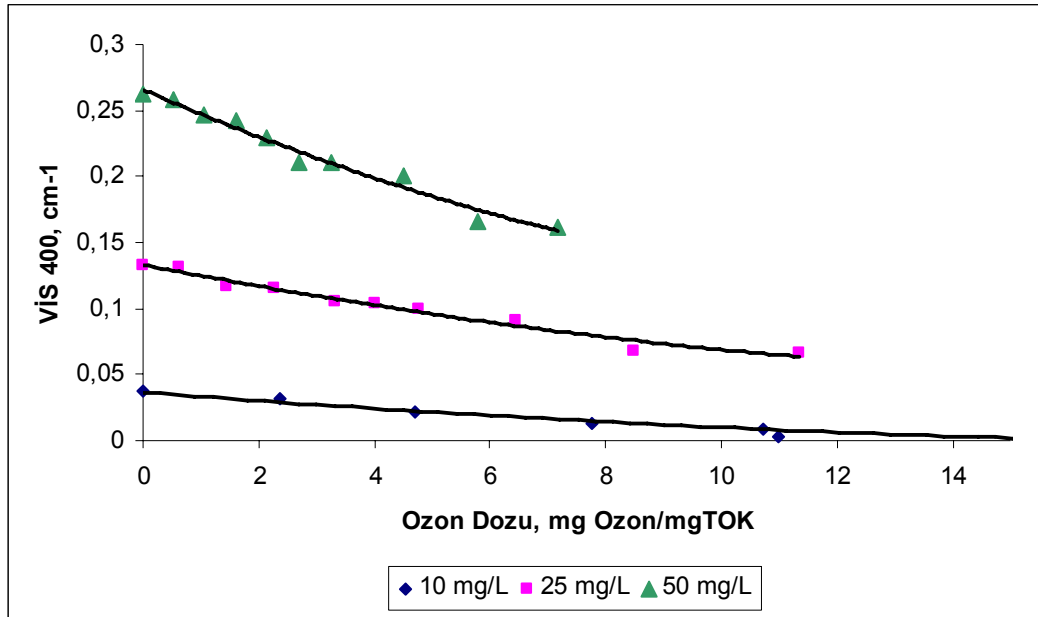
	DYÜ'ler	S/N	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )
<b>HAA</b>	Monokloroasetik Asit	1632,5	0,0138	0,0459
	Monobromoasetik Asit	984,8	0,0152	0,0508
	Dikloroasetik Asit	2198,2	0,0102	0,0341
	Trikloroasetik Asit	393,9	0,0190	0,0635
	Dibromoasetik Asit	283,8	0,0264	0,0881
<b>THM</b>	Kloroform	57,5	0,8348	2,7826
	Bromodiklorometan	908,3	0,0528	0,1762
	Dibromoklorometan	860,2	0,0558	0,1860
	Bromoform	336,4	0,1427	0,4756

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.

## 7. BULGULAR

### 7.1 Ozonlamanın Hümik Asit Üzerine Etkisi

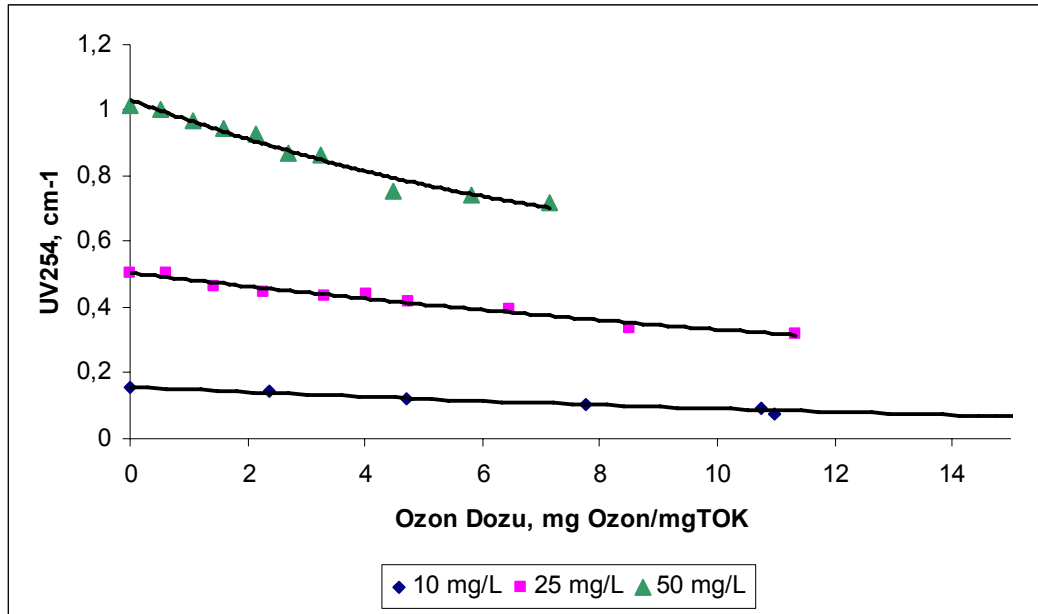
Ozonlamanın DOM karakterizasyonu ve DYÜ oluşumuna etkisinin anlaşılabilmesi için öncelikle üç farklı derişimde hazırlanan hümik asit model çözeltileriyle çalışmalar yapılmıştır. Burada amaç deiyonize saf su ve sadece hümik asit içeren çözeltide ozonlamanın ne tür bir etki yarattığı ve diğer parametreler olmaksızın sadece içinde hümik asit olan suda DOM giderimi üzerinde ne kadar etkin olduğunu ortaya koyabilmek ve bu DOM giderimi ile klorlama sonrası ne kadar DYÜ oluşumunun engellendiğini ortaya çıkarabilmek amaçlı yapılmıştır. Üç farklı konsantrasyonda hümik asit çözeltisi hazırlanarak DOM içeriği olarak farklı karakterizasyona sahip yüzeysel sularda DOM miktarı arttıkça veya azaldıkça ozonlamanın nasıl bir tepki vereceği ortaya koyulmaya çalışılmıştır.



Şekil 7.1 Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde renk giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.1’de 10, 25 ve 50 mg/L derişimindeki hümik asit çözeltilerinin ozonlanması sonucu VIS<sub>400</sub> değerindeki değişim görölmektedir. Görünür bölgede 400 nm dalga boyundaki absorbans rengin bir göstergesidir ve 350 nm’den daha

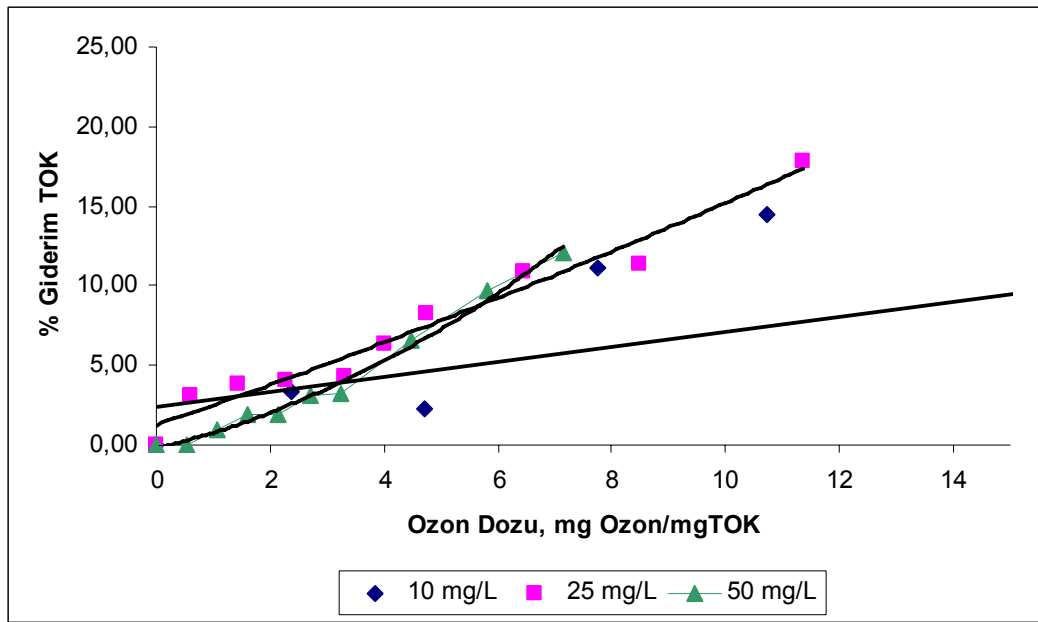
büyük dalga boylarında belirgin bir absorbansın alınmaması bu suyun renk içermediği anlamına gelmektedir (Kitiş ve ark., 2001). 50 mg/L hümik asit çözeltisinde 60 dakikada elde edilen maksimum ozon dozu olan 7,2 mgO<sub>3</sub>/mgTOK değerinde başlangıç VIS<sub>400</sub> değeri olan 0,26 ‘dan %38 lik giderim ile 0,16 değerine düştüğü gözlemlenmiştir. 25 mg/L hümik asit çözeltisinde aynı oksijen gazı debisinde 60 dakika sonunda elde edilen maksimum ozon dozu 11,3 mgO<sub>3</sub>/mgTOK olmuş ve burada başlangıç VIS<sub>400</sub> değeri 0,132 Abs’dan 0,066 Abs’ye düşürülerek %55 giderim elde edilmiştir. 10 mg/L derişimindeki hümik asit çözeltisinde ise 17mgO<sub>3</sub>/mgTOK değerinde %100 giderim sağlanarak VIS<sub>400</sub> değerine göre renksiz bir su elde edilmiştir. Çalışmada ozon üretmek için kullanılan oksijen gazı debisinin ve ozon jeneratörünün aynı olmasına rağmen aynı temas süresinde farklı ozon dozlarının elde edilmesi çözeltideki hümik asit miktarıyla değişen TOK değerine bağlıdır. Dolayısıyla yüksek konsantrasyonda TOK içeren sularda aynı ozonlama temas süresinde daha düşük TOK içeren sulara göre birim TOK başına daha düşük miktarlarda ozon dozu elde edilmektedir.



Şekil 7.2 Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi

Literatürde 254 nm dalga boyunda ölçülen UV<sub>254</sub> değerinin suların aromatik yapısının bir göstergesi olarak geçmektedir. Dolayısıyla UV<sub>254</sub> değeri ne kadar yüksek ise sudaki aromatik yapı o kadar fazla ve dolayısıyla DOM içeriği o

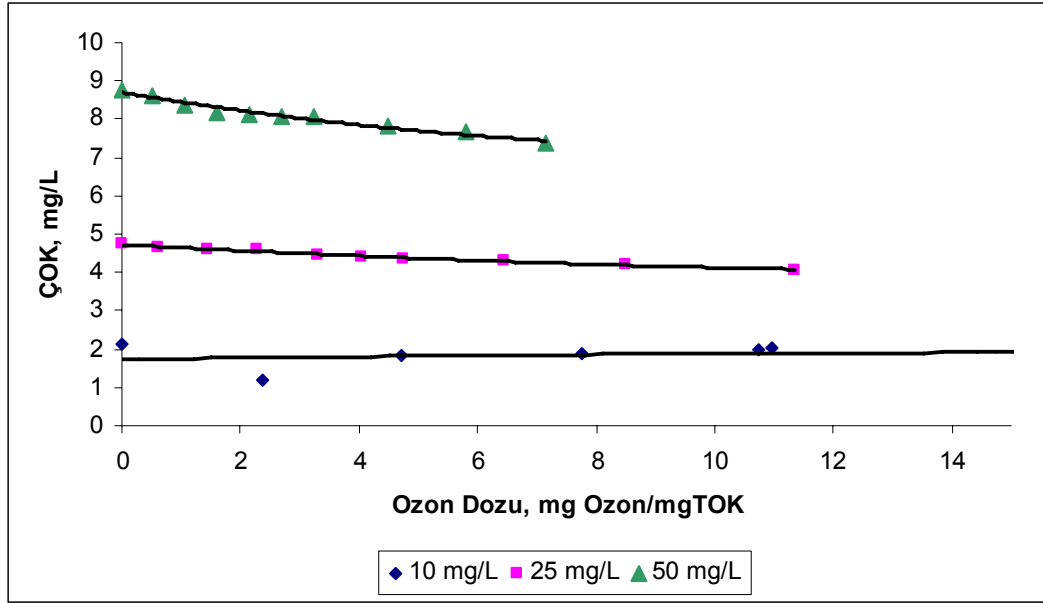
kadar yüksek anlamına gelmektedir. 10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L derişimindeki hümik asit çözeltilerinde farklı ozon dozlarında bu çözeltilerdeki UV<sub>254</sub> değişimi Şekil 7.2’de görölmektedir. Şekilden görüldüğü üzere en hızlı giderim 50 mg/L hümik asit çözeltisinde 7,2 mgOzon/mgTOK ozon dozunda %30’luk giderim ile gerçekleşmiştir. 25 mg/L ve 10 mg/L’lik hümik asit çözeltilerinde bu doza yakın ozon dozlarında sırasıyla yaklaşık olarak %22 ve %29 olarak görölmektedir. Bu sonuçlar ışığında ozonlama ile aromatik yapının parçalanması esnasında kirletici derişiminin çok önemli bir role sahip olmadığı söylenebilir.



Şekil 7.3 Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde TOK giderimi üzerine etkisi

TOK miktarı su içindeki organik maddenin niceliği hakkında bilgi sahibi olunmak için kullanılan bir parametredir. TOK analizinde asit ve yüksek sıcaklık sağlayan bir fırında organiklerin tamamının parçalanarak CO<sub>2</sub> son ürünün çıktığı yanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Dolayısıyla TOK değeri sudaki organik maddelerin miktarını göstermektedir. Literatürde genel olarak ozonlama ile farklı su kaynaklarında ve model çözeltilerde %10 civarında bir verim elde edilmek ile beraber Teksoy A. ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları çalışmada %15 ile %29 arasına değişen TOK giderimi elde etikleri görölmektedir. Şekil 7.3'ten görüldüğü üzere bu çalışmada yapılan 10mg/L, 25mg/L ve 50 mg/L’lik çözeltilerde sırasıyla elde edilmiş olan maksimum ozon dozları olan 32

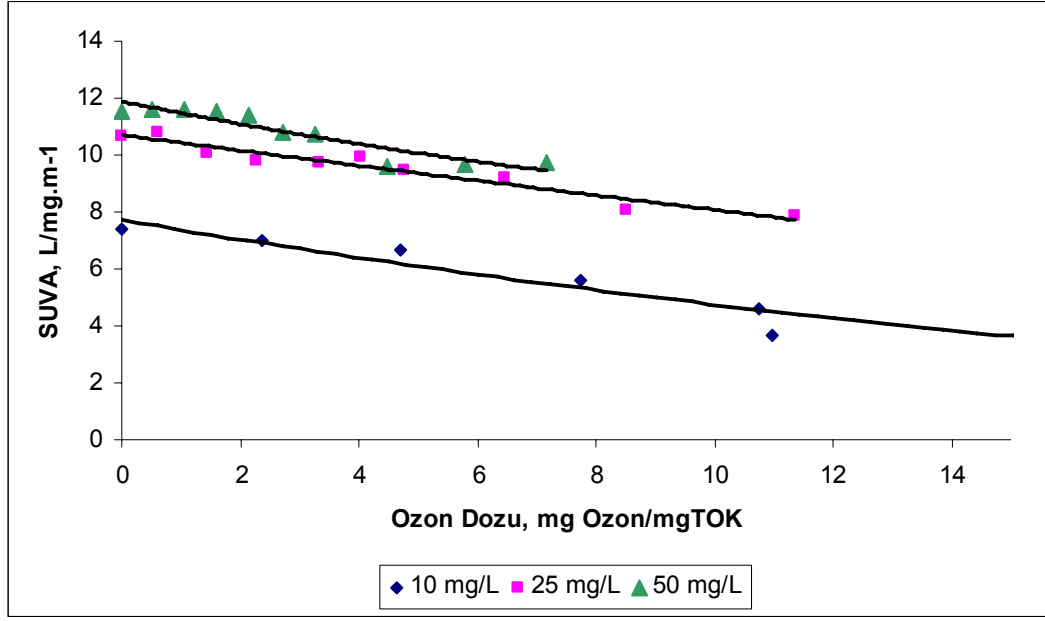
mgozon/mgTOK, 11 mgozon/mgTOK ve 7 mgozon/mgTOK dozlarındaki TOK giderimleri sırasıyla %16, %18 ve %12 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 7.4 Ozon dozunun farklı hümitik asit derişimlerinde ÇOK giderimi üzerine etkisi

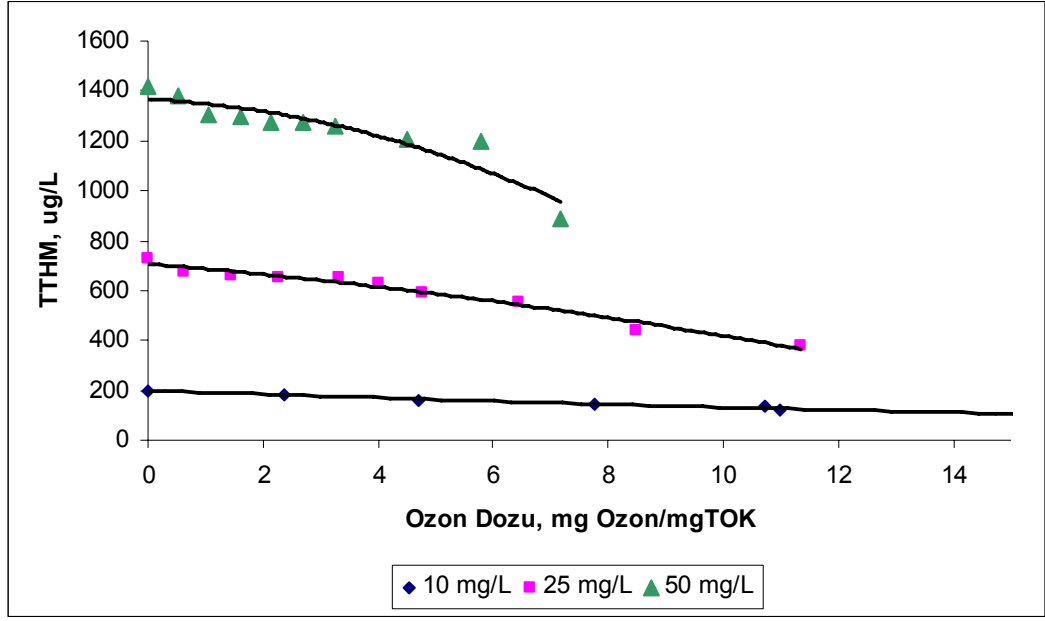
Şekil 7.4'te farklı ozon dozlarında ÇOK giderimleri görülmektedir. ÇOK parametresi numunelerin 0,45 µm gözenek çapına sahip filtreden süzülerek elde edilen suların TOK cihazında analizi ile elde edilen bir parametredir. Bu parametre sudaki çözünmüş halde bulunan organik yapının bir göstergesi olması sebebiyle ozonlama sonrası biyofiltre çalışmalarında büyük önem taşımaktadır. Genel olarak ÇOK miktarı TOK miktarının %85-%90'ı kadarlık bir kesri oluşturmaktadır. Şekilde yine küçükten büyüğe hümitik asit derişimlerinde maksimum ozon dozlarında sırasıyla %16, %15 ve %16'lık giderimler elde edilmiştir. Ozon dozu arttıkça TOK ve ÇOK miktarlarındaki azalmada orantılı olarak artacaktır. Ancak burada önemli olan hem ekonomik hem de uygulanabilirlik açısından amaca yönelik olarak organik madde gideriminin ne kadar olması gerektiği ve buna bağlı olarak uygulanması gereken ozon dozunun belirlenmesi gerekliliğidir.





Şekil 7.5 Ozon dozunun farklı hümkik asit derişimlerinde SUVA giderimi üzerine etkisi

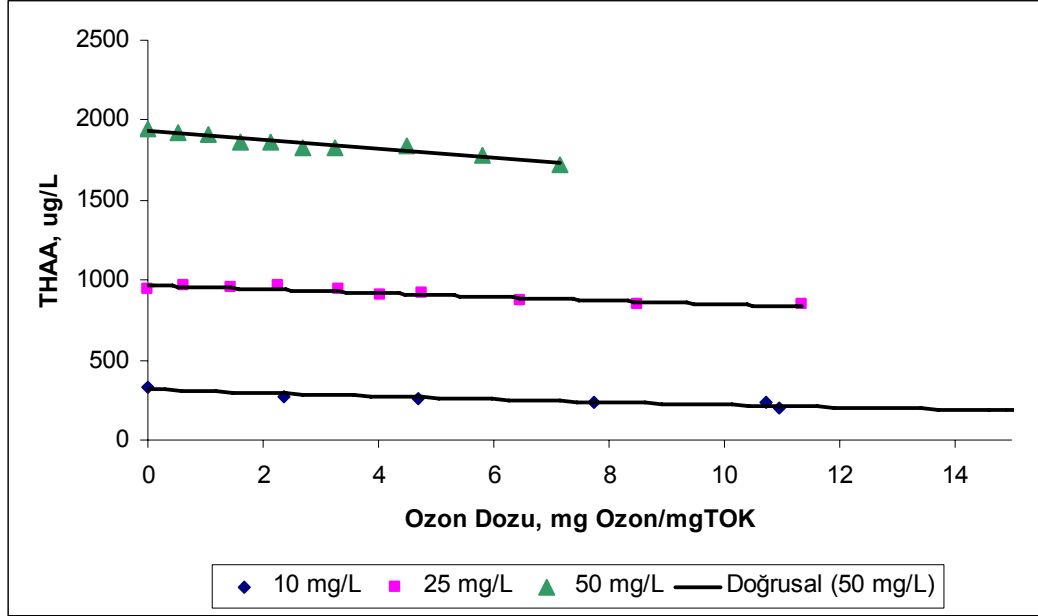
Şekil 7.5'te ozonlama ile SUVA parametresindeki değişim görölmektedir. SUVA değerleri suyun hidrofilik (suyu seven) yada hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğunu saptamakta kullanılır. SUVA değerleri 2 L/mg.m'den küçük ise bu suyun hidrofilik, 2-4 L/mg.m arasında ise her iki özelliği de koruyan yani hem hidrofobik hem de hidrofilik ve 4 L/mg.m'den büyük ise hidrofobik bir yapıya sahip olduğunu gösterir (Kitiş ve ark. 2001). Hazırlanan her üç hümkik asit çözeltilisinde SUVA değeri çok yüksektir ve hidrofilik yapıları çok kuvvetlidir. 10 mg/L'lik hümkik asit çözeltilisinde başlangıç SUVA değeri 7,4 L/mg.m iken ozon dozunun 16 mgozon/mgTOK değerine artması ile birlikte SUVA değeri 3,5 L/mg.m değerine düşerek hidrofilik yapı , yarı hidrofilik yarı hidrofobik yapıya dönüştürölmüştür. 25 mg/L ve 50 mg/L hümkik asit çözeltilerinde başlangıç SUVA değerleri sırasıyla 10,6 L/mg.m ve 11,5 L/mg.m değerlerinden uygulanan maksimum ozon dozlarında ancak 7,8 L/mg.m ve 9,7 L/mg.m değerlerine indirgenebilmiştir. Bu sonuçta bu yoğunluktaki hümkik asit çözeltililerindeki hidrofobik yapının kırılmadığını görölmektedir.



Şekil 7.6 Ozon dozunun farklı hümik asit derişimlerinde TTHM giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.6'da ozon dozuna karşılık farklı derişimlerdeki hümik asit çözeltilerinde oluşan THM miktarındaki değişim görölmektedir. 50 mg/L'lik hümik asit çözeltilisinin önceki grafiklerden hatırlanacağı üzere yüksek olması, bu çözeltili hem hidrofobik bir yapıya, hem de yüksek oranda aromatik yapı içerdiğini göstermektedir. Aynı çözeltilde başlangıç THM derişimi 1415 µg/L iken ozon dozunun 7,2 mgozon/mgTOK seviyesine çıkması ile %37 giderim sağlanarak 887 µg/L seviyesine düşürölmüştür. 25mg/L'lik hümik asit çözeltilisinde ise başlangıç THM derişimi 725 µg/L'den %48'lik giderim ile 376 µg/L olarak ölçölmüştür. 10 mg/L'lik çözeltilde ise 197 µg/L başlangıç THM derişim % 66'lık giderim ile 67 µg/L seviyesine inmiştir. THM ve HAA çeşitli Avrupa mevzuatlarında ve USEPA tarafından sınırlama getirilmiş olan önemli iki DYÜ'dür. İçme ve kullanma sularında klorlama sonrası oluşan bu yan ürünlerin artık kansorejen yapıya sahip oldukları bilinmekte ve arıtma tesislerinde bu bileşiklere karşı önlemler alınmaktadır. Ozonlamada yukarıdaki grafikten göröldüğü üzere bu amaca yönelik olarak kullanılabilir bir alternatif olduğunu göstermiştir. Zaten hali hazırda Amerika'da ve Avrupa'da bu amaç için ozonlama kullanımı söz konusudur. DYÜ oluşumunda pH önemli bir parametredir ve yapılan çalışmada ozonlama süreci sonrasında ozon dozu arttıkça her üç çözeltilinde pH değerinde düşme görölmüştür. Örneğin 25 mg/L'lik hümik asit

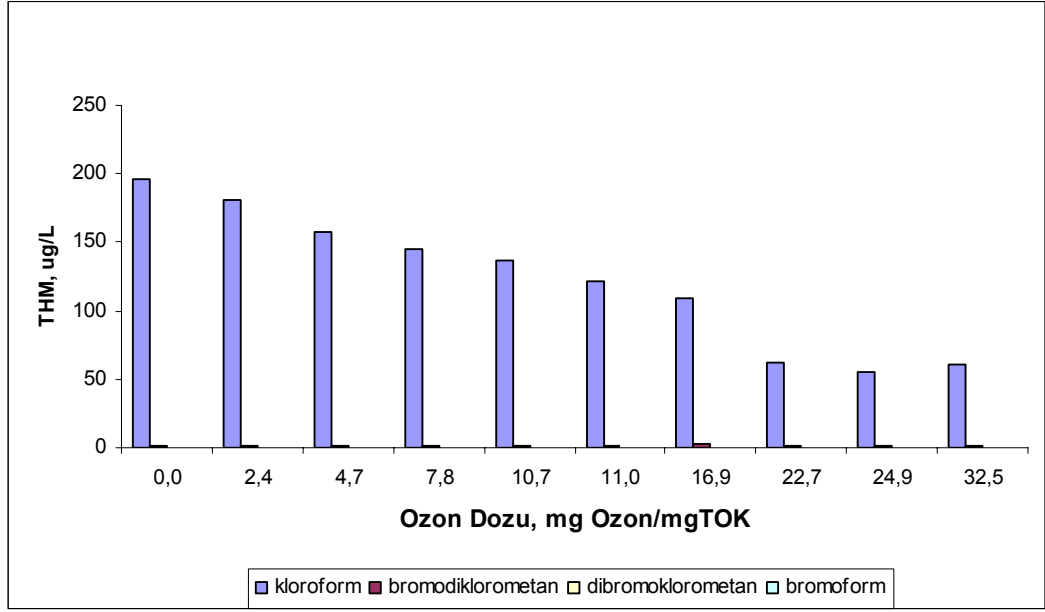
çözeltisinde başlangıç pH değeri 7,3 iken ozon dozunun 11,3 mgozon/mgTOK olması ile pH 6'ya kadar düşmüştür.



Şekil 7.7 Ozon dozunun farklı hümkik asit derişimlerinde THAA giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.7'da ozon dozuna karşılık farklı derişimlerdeki hümkik asit çözeltilerinde oluşan HAA miktarındaki değişim görölmektedir. 50 mg/L'lik hümkik asit çözeltilisinin önceki grafiklerden hatırlanacağı üzere yüksek olması, bu çözeltilinin hem hidrofobik bir yapıya, hem de yüksek oranda aromatik yapı içerdiğini göstermektedir. Aynı çözeltilde başlangıç HAA derişimi 1943 µg/L iken ozon dozunun 7,2 mgozon/mgTOK seviyesine çıkması ile %11 giderim sağlanarak 1722 µg/L seviyesine düşürölmüştür. 25mg/L'lik hümkik asit çözeltilisinde ise başlangıç HAA derişimi 943 µg/L'den %10'lik giderim ile 845 µg/L olarak ölçölmüştür. 10 mg/L'lik çözeltilide ise 334 µg/L başlangıç THM derişim % 60'lık giderim ile 134 µg/L seviyesine inmiştir.

Hem HAAOP, hem de THMOP deneylerinde 25 mg/L ve 50 mg/L hümkik asit çözeltilerinde oluşan DYÜ derişimleri çok yüksektir. Bu çözeltiler model su oldukları ve yoğun biçimde hümkik asit içerdikleri için bu sonuç normaldir. Ancak ozonlamanın özellikle THM gideriminde yüksek bir verim sağlaması DYÜ giderimi açısından bir çözüm olmasını ortaya koymaktadır.

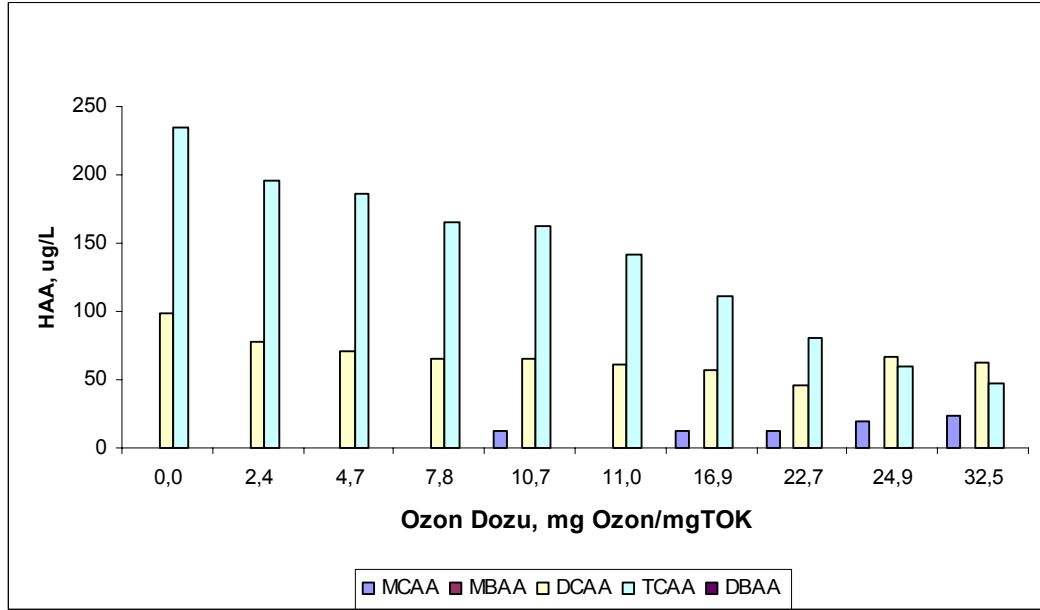


Şekil 7.8 Ozon dozunun 10 mg/L hümik asit derişiminde THM türleri üzerine etkisi

Şekil 7.8'te 10 mg/L hümik asit çözeltisinin THMOP deneyleri sonucu oluşan ve ozonlama ile giderilebilen THM türleri görülmektedir. Ultra saf su ve hümik asit ile hazırlanan model çözeltide bromür iyonu olmamasından dolayı sadece üç klorlu yapı olan kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) oluşmakta, bromodiklorometan ( $\text{CHBrCl}_2$ ) yok denecek kadar az, dibromoklorometan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) ve bromoform ( $\text{CHBr}_3$ ) hiç oluşmamaktadır. Ozon dozu arttıkça kloroform miktarında %66 giderim ortaya çıkmış ve model suda 66  $\mu\text{g/L}$ 'lik derişim ile karşı karşıya kalınmıştır. 22,7 mgozon/mgTOK ozon dozundan sonra doz arttıkça anlamlı bir değişim ortaya çıkmamıştır.

Şekil 7.9'da ise oluşan HAA türleri görülmektedir. THM türlerindeki benzer şekilde sadece klorlu yapılar oluşmuş ve ozonlanın oksitleme kapasitesi ile bu yapılarda değişim görülmüştür. Oluşan HAA türlerinden en büyük kesri trikloroasetik asit (TKAA) oluşturmakta, yine belirgin bir oranda dikloroasetik asit (DKAA) oluşmaktadır. Ham model suda başlangıçta hiç monokloroasetik asit (MKAA) oluşmamıştır. Ozonlamanın etkisiyle TKAA parçalanarak, belli miktarda DKAA ve MKAA oluşmuştur. MKAA ilk olarak 10,7 mgozon/mgTOK ozon dozundan sonra oluşmaya başlamıştır. TKAA'nın başlangıç derişimi 235  $\mu\text{g/L}$  iken ozon dozu 32,5 mgozon/mgTOK olduğunda bu değer %80 lik giderim

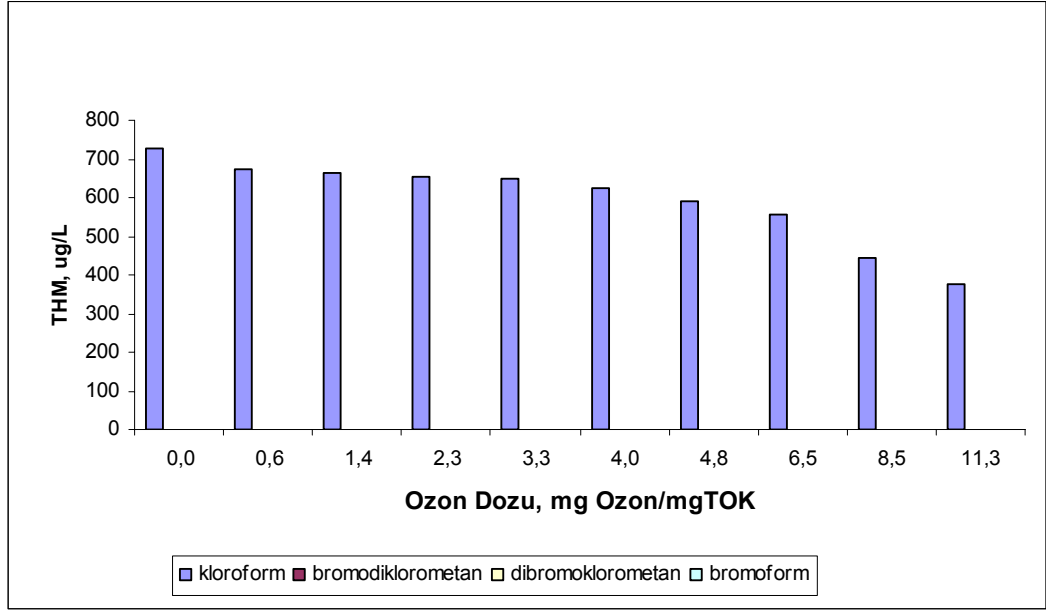
ile 47 µg/L seviyesine düşmüştür. Ancak az öncede belirtildiği üzere ozon dozu arttıkça en son ozon dozu derişimde MKAA derişimi 27 µg/L olarak ölçülmüş, DKAA ise ozon dozu artımı ile birlikte salınım göstermiştir. Bu sonuçlar ışığında ozonlama ile TKAA'nın belli kısmının tamamen parçalandığını ve belli kısmında DKAA ve MKAA'ya dönüştüğünü söyleyebiliriz.



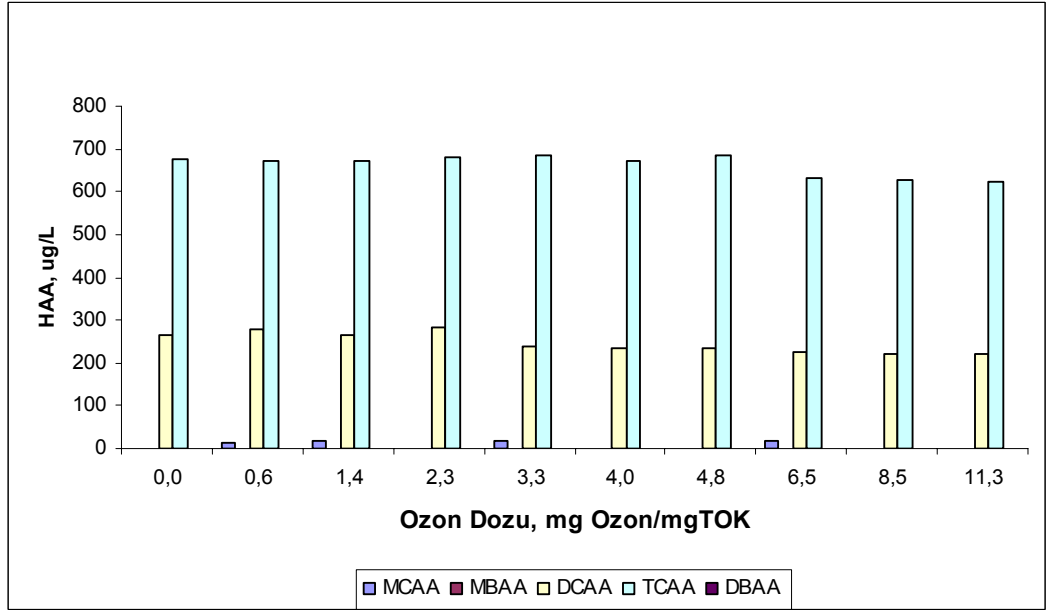
Şekil 7.9 Ozon dozunun 10 mg/L hümik asit derişiminde HAA türleri üzerine etkisi

25 mg/L hümik asit çözeltisi ile oluşan DYÜ türleri Şekil 7.10'da THM türleri olarak ve Şekil 7.11'de HAA türleri olarak verilmiştir. Şekil 7.10'da yine sadece kloroformun oluştuğu ve başlangıç kloroform derişiminin 724 µg/L'den ozonlama ile 375 µg/L seviyesine düşerek % 48'lik bir verim elde edildiği görülmektedir. Bu verim toplam THM giderim verimine eşittir.

Şekil 7.11'de 25 mg/L hümik asit çözeltisinde oluşan ve ozonlama ile giderimi sağlanan HAA türleri görülmektedir. 10 mg/L hümik asit çözeltisine benzer olarak burada da TKAA'in en büyük kesre sahip olduğu ve ozonlama ile daha az klorlu yapılar olan DKAA ve MKAA'ya dönüştüğü, belli kısmında tamamen ortamdaki uzaklaştırıldığı görülmektedir. Başlangıç TKAA derişimi 677 µg/L iken ozon dozunun 11,3 mg ozon/mg/TOK olması ile yaklaşık %9'luk giderim ile 621 µg/L seviyesine düşmüştür.

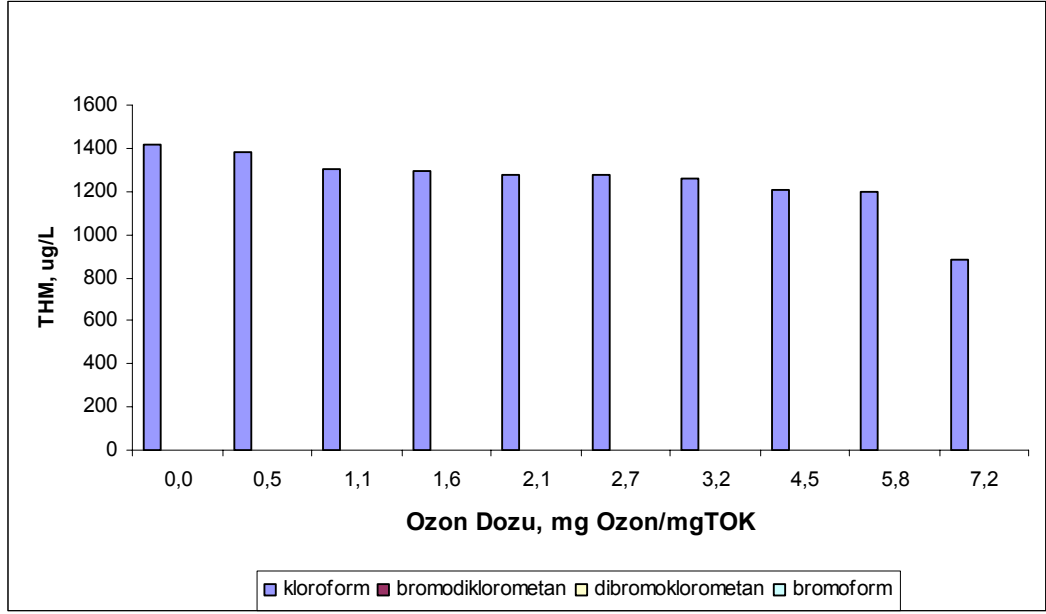


Şekil 7.10 Ozon dozunun 25 mg/L hümik asit derişiminde THM türleri üzerine etkisi



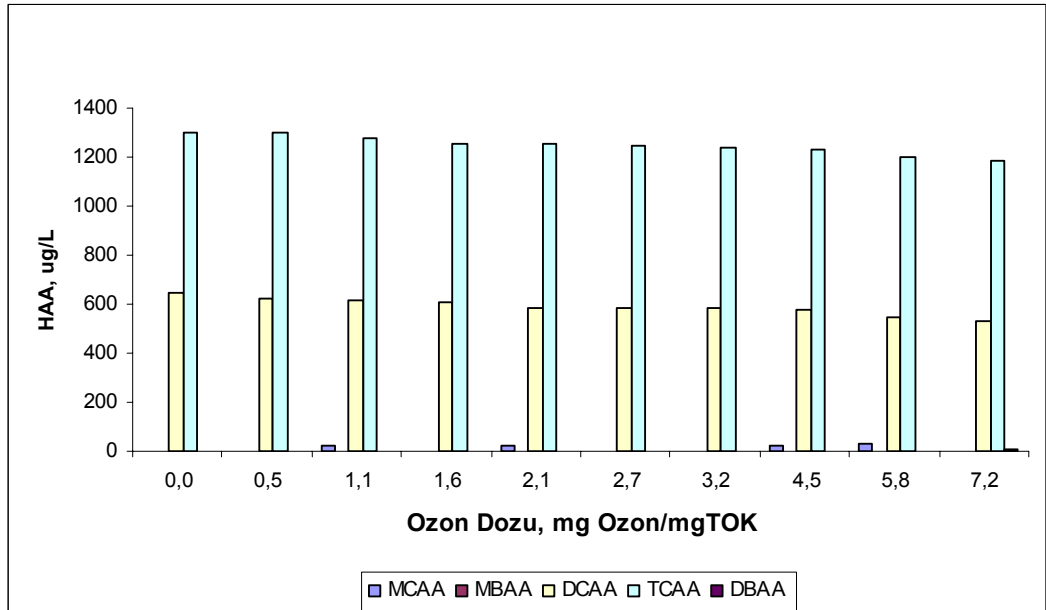
Şekil 7.11 Ozon dozunun 25 mg/L hümik asit derişiminde HAA türleri üzerine etkisi

Şekil 7.12’de 50 mg/L lik hümik asit çözeltilisinde oluşan THM türleri görülmekte ve yukarıdaki grafiklerde olduğu gibi yine sadece kloroform oluşmaktadır. Başlangıç kloroform miktarı 1415 µg/L iken ozon dozunun 7,2 mgozon/mgTOK olmasıyla %37 giderim elde edilerek kloroform derişim 886 µg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.12 Ozon dozunun 50 mg/L hümik asit derişiminde THM türleri üzerine etkisi

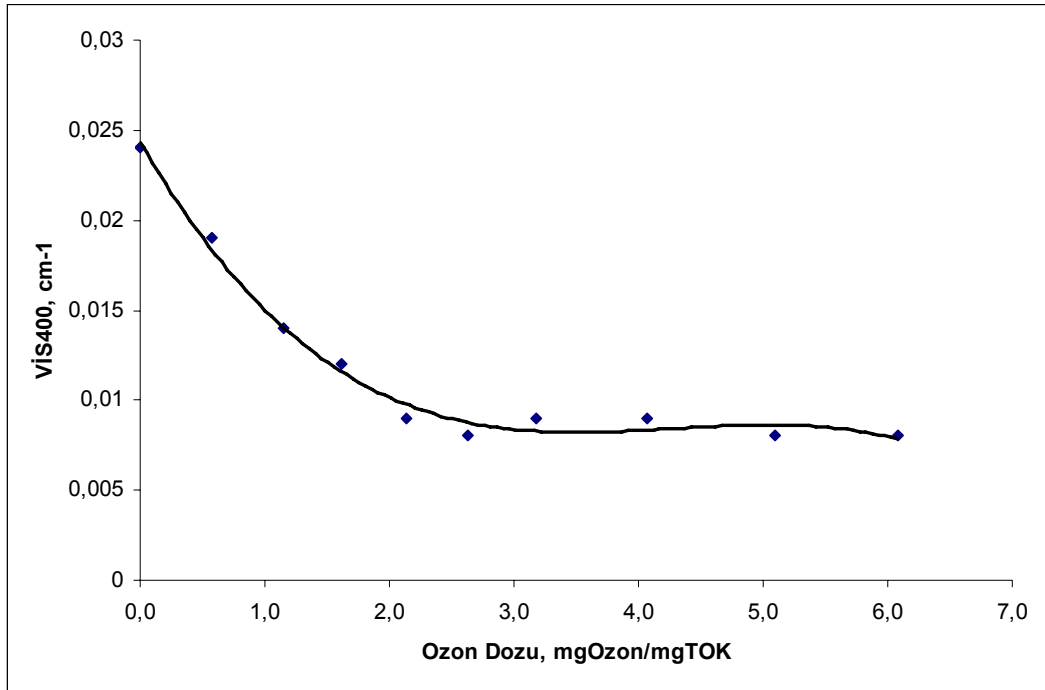
Şekil 7.13'te 50 mg/L hümik asit çözeltisinde oluşan ve ozonlama ile giderimi sağlanan HAA türleri görülmekte ve diğer hümik asit çözeltilerindeki durum ortaya çıkmaktadır. Başlangıç TKAA derişimi 1298 µg/L iken ozon dozunun 7,2 mgozon/mg/TOK olması ile yaklaşık %9'luk giderim ile 1184 µg/L seviyesine düşmüştür.



Şekil 7.13 Ozon dozunun 50 mg/L hümik asit derişiminde HAA türleri üzerine etkisi

## 7.2 Ozonlamanın Porsuk Suyu Üzerine Etkisi

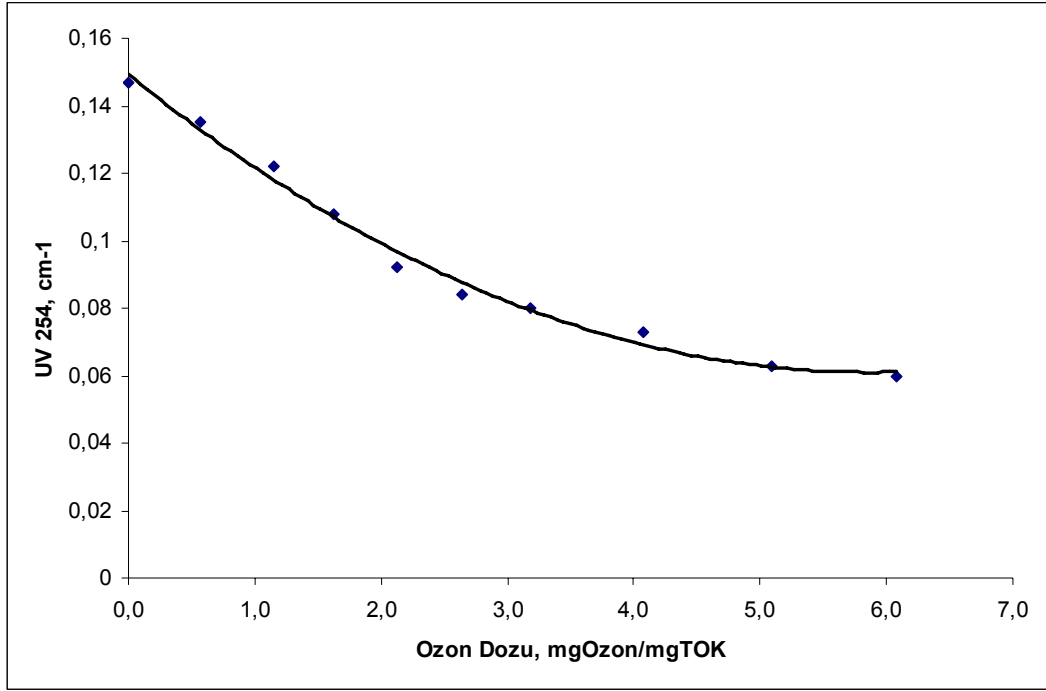
Porsuk baraj gölü Eskişehir içme ve kullanma suyu olarak kullanılmaktadır. Var olan sistemde ozonlama yapılmamaktadır. Bu çalışma ile ozonlamanın Porsuk suyu üzerinde etkisi araştırılmış ve ön dezenfektan olarak klora alternatif olarak kullanımında DOM giderimi ve DYÜ oluşum potansiyellerindeki değişimi görebilmek amacıyla farklı ozon dozlarında Porsuk suyu ozonlanmıştır.



Şekil 7.14 Ozon dozunun doğal sudaki renk giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.14'te porsuk suyunun ozonlanması sonucu renk değerindeki azalma görülmektedir. Ozon dozu 2.1 mgO<sub>3</sub>/mgTOK değerine ulaştığında VIS<sub>400</sub> değerinde %63 lük bir giderim elde edilerek başlangıç VIS<sub>400</sub> değeri 0,021 'den 0,009 a kadar düşmüştür. Bundan sonra artan ozon dozlarında anlamlı bir değişim olmamıştır. Ozonlamanın oksidasyon kapasitesi ve dezenfektan olarak kullanımının yanı sıra renk koku ve tad problemlerine karşın içme sularında etkin şekilde kullanıldığıda literatürde vurgulanmaktadır (Von Gunten 2003a).

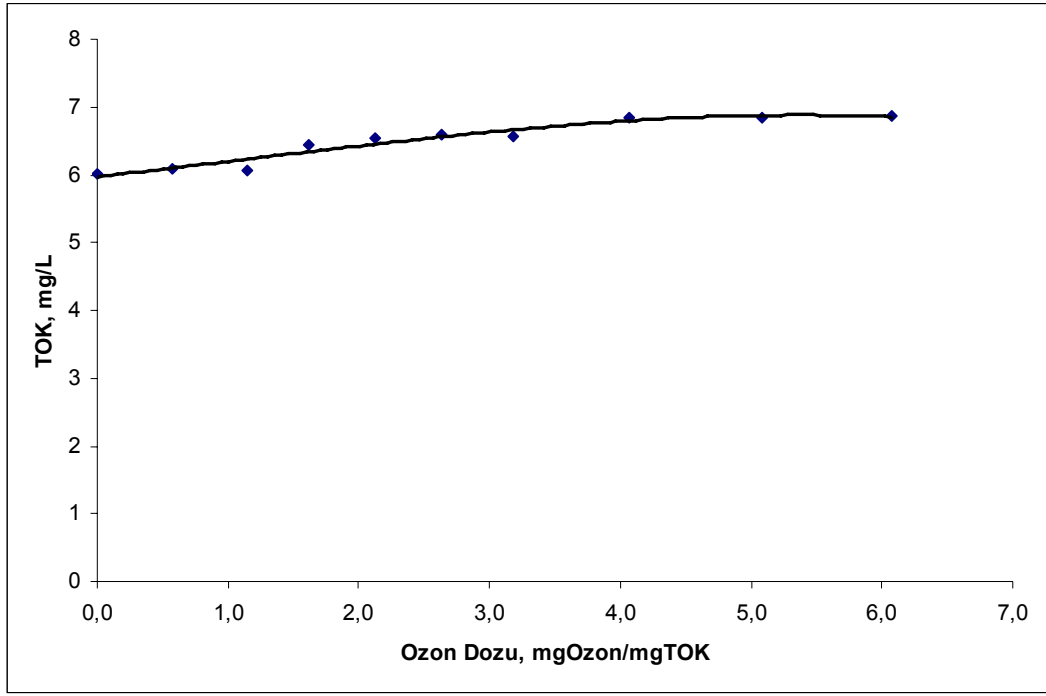




Şekil 7.15 Ozon dozunun doğal sudaki UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi

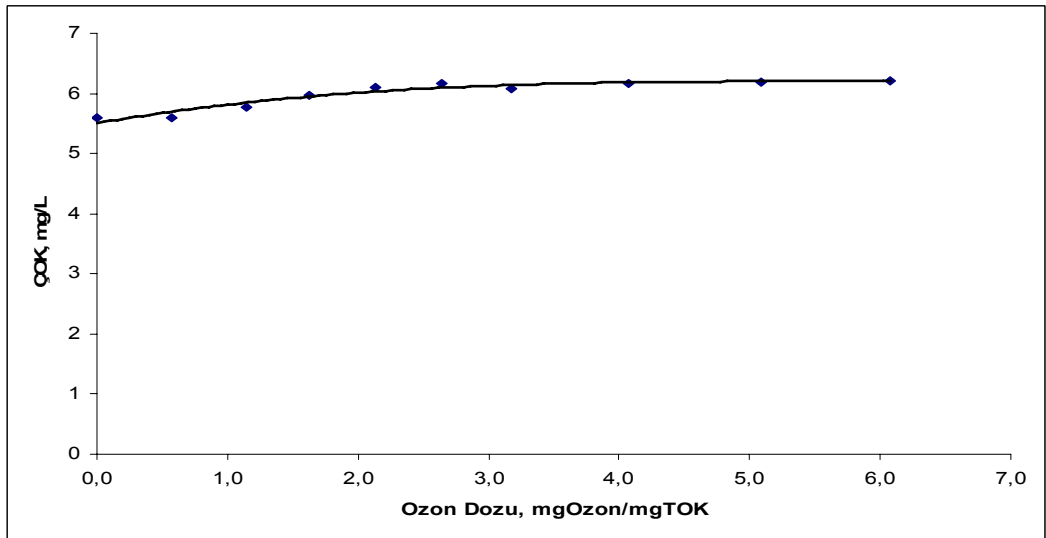
Şekil 7.15 'te ozonlamanın UV<sub>254</sub> üzerine olan etkisi görülmektedir. Başlangıç UV<sub>254</sub> değeri 0,147 cm<sup>-1</sup> iken 6,1 mgO<sub>3</sub>/mgTOK ozon dozunda %59 giderim ile 0,06 cm<sup>-1</sup> değeri elde edilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere 2,1 mgozon/mgTOK değerine kadar giderim hızı daha yüksektir. Bu dozdan sonra yine UV<sub>254</sub> değerinde azalma görülmekte ancak ilk kısım kadar hızlı olmadığı dikkati çekmektedir.

Şekil 7.16'da Porsuk suyunun ozonlanması sonucu TOK değerindeki değişim görülmektedir. Bu grafikte ozon dozu arttıkça TOK miktarında da artış olduğu ortaya çıkmıştır. Suyun başlangıç TOK değeri olan 6 mg/L'den ozon dozu 6,1 mgozon/mgTOK olduğunda yaklaşık %13 artış göstererek 6,8 mg/L seviyesine ulaşmıştır. Ozonlama ile suların TOK miktarında %10'a kadar artış olduğu literatürdeki çalışmalarda görülebilmektedir (Glaze ve ark., 1989).

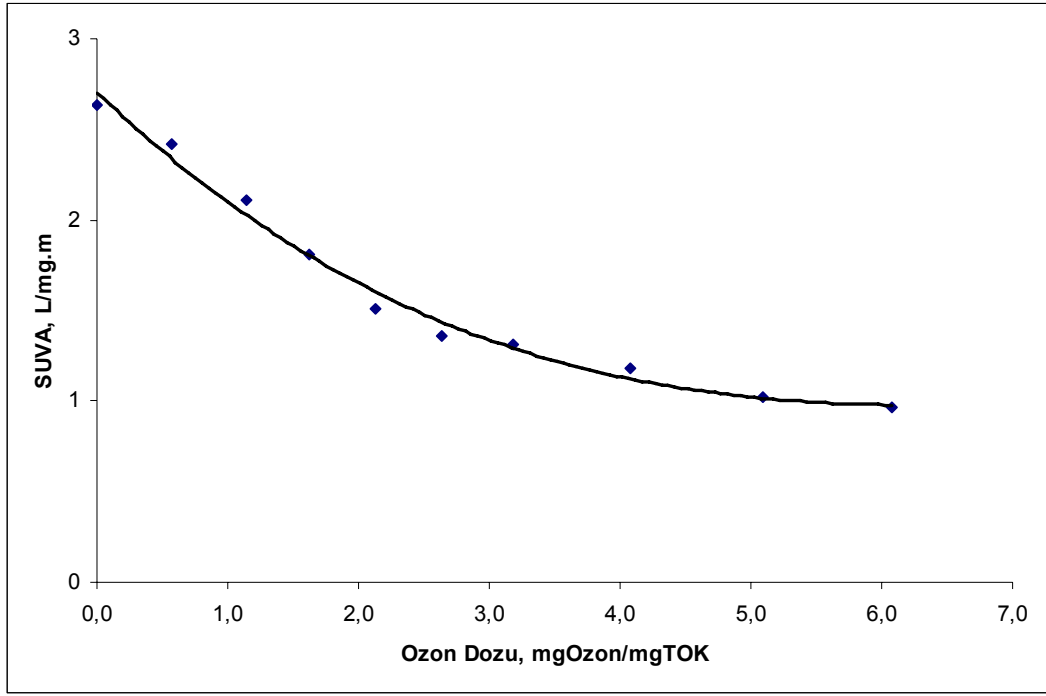


Şekil 7.16 Ozon dozunun doğal sudaki TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.17'de ozonlama ile ÇOK miktarındaki değişim görülmektedir. Burada da TOK ölçümlerine benzer bir durum ortaya çıkmış ve ozon dozu arttıkça ÇOK miktarında artış gerçekleşmiştir. Başlangıç ÇOK derişimi 5,6 mg/L'den %10'luk bir artışla 6,1 mg/L olmuştur. Aynı açıklama burada da geçerlidir.

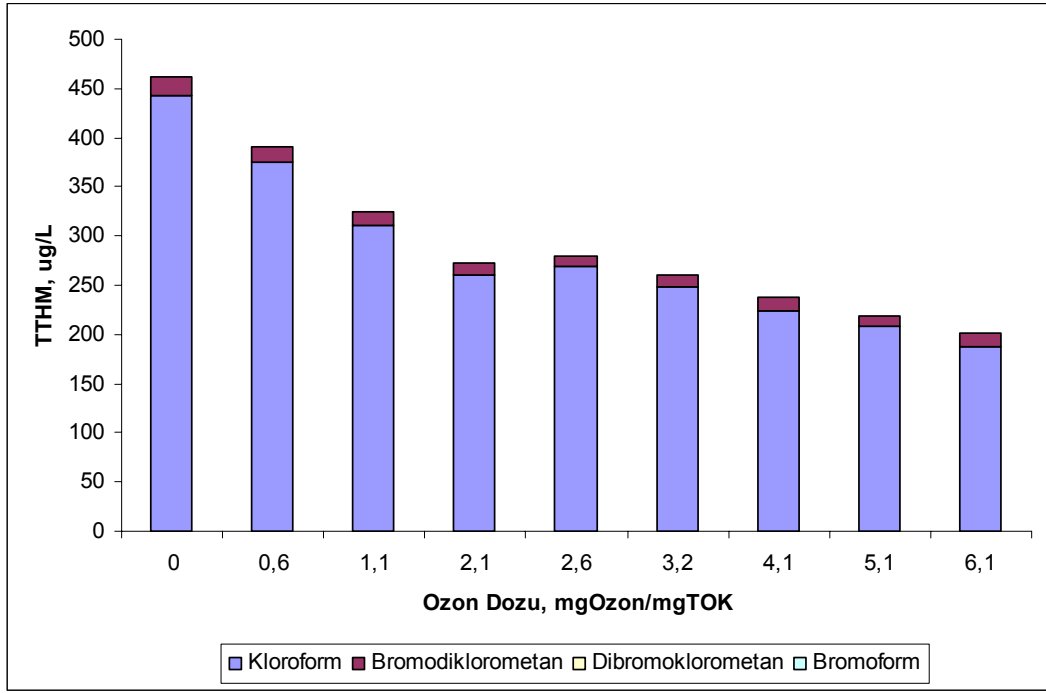


Şekil 7.17 Ozon dozunun doğal sudaki ÇOK giderimi üzerine etkisi



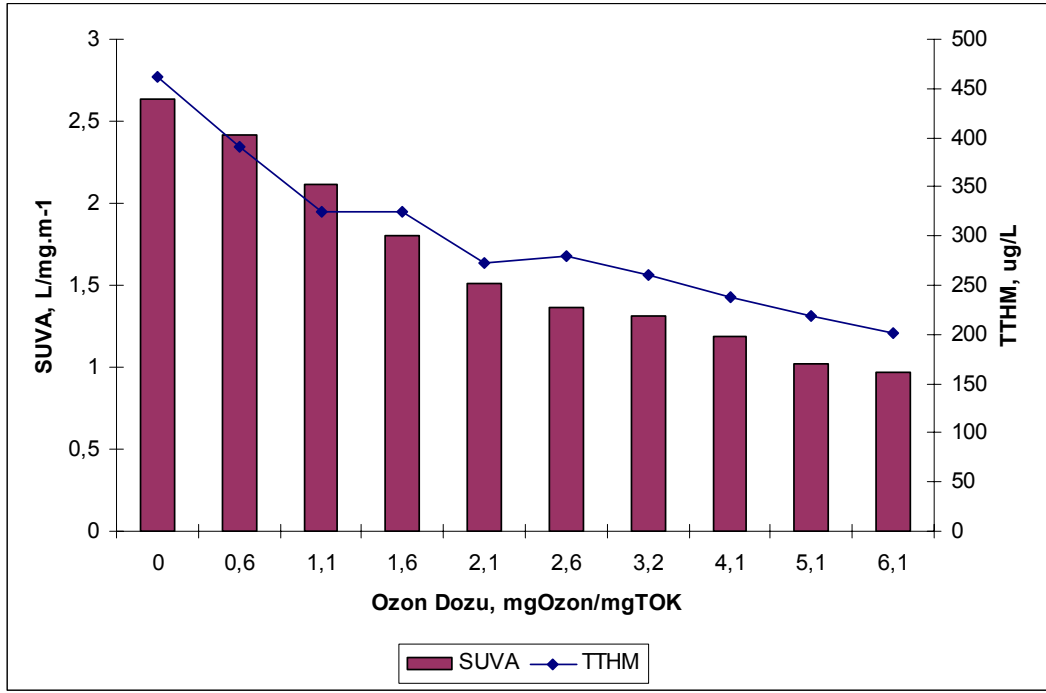
Şekil 7.18 Ozon dozunun doğal sudaki SUVA giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.18'te ozonlama ile SUVA parametresindeki değişim 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). Suyun başlangıç SUVA değeri 2,63 L/mg.m'dir ve buda suyun yarı hidrofobik, yarı hidrofilik yapı göstermektedir. Ozon dozu 6,1 mgozon/mgTOK olduğunda bu değer %64'lük giderim ile 0,94 L/mg.m değerine düşmüş ve suyun tüm hidrofobik yapısı kırılarak hidrofilik yapıya sahip olması sağlanmıştır. Ozon dozu 2,6 mgozon/mgTOK değerine kadar SUVA'daki giderim yine çok daha hızlı olmaktadır ve bu ozon dozunda SUVA değeri 1,4 L/mg.m ile %50'lik bir giderim görülmektedir.



Şekil 7.19 Ozon dozunun doğal sudaki THM türleri giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.19’da Porsuk suyunun ozonlanması sonucu THM oluşumundaki değişim ve oluşan türler görülmektedir. Ozonlanmamış suyun THMOP 462 µg/L iken artan ozon dozlarıyla bu konsantrasyon düşmeye başlamış ve maksimum ozon dozu olan 6,1 mgOzon/mgTOK değerinde %56 giderim ile 201 µg/L değerine düşmüştür. Yine 2,1 mgOzon/mgTOK değerine kadar olan düşüşün hızlı olduğu bu değerden sonra ise giderim verimi hızının azaldığı görülmekte ve bu sayısal olarak 2,1 mgOzon/mgTOK ozon dozunda %41 olarak ortaya çıkmaktadır. Oluşan THM türlerine bakıldığında hümik asit deneylerindeki gibi bir durum ile karşı karşıya kalınmakta ve kloroformun toplam THM miktarının %95’i gibi çok büyük bir kısmını oluşturduğu görülmektedir. Kalan %5’lik kısmı ise bromodiklorometan oluşturmaktadır. Ancak ozonlama ile bromodiklorometan miktarında herhangi bir giderim sağlanamazken, toplam THM miktarında elde edilmiş olan %56’lık giderim kloroformun ortamdan uzaklaştırılması yolu ile gerçekleştirilmiştir. Porsuk suyunun ozonlanması sonucu DYÜ oluşumu açısından önemli bir parametre olan pH değerindeki değişim; başlangıç pH’ı 7,7 iken ozon dozunun 2,1mgOzon/mgTOK olması ile 7,55’e düşmüştür.

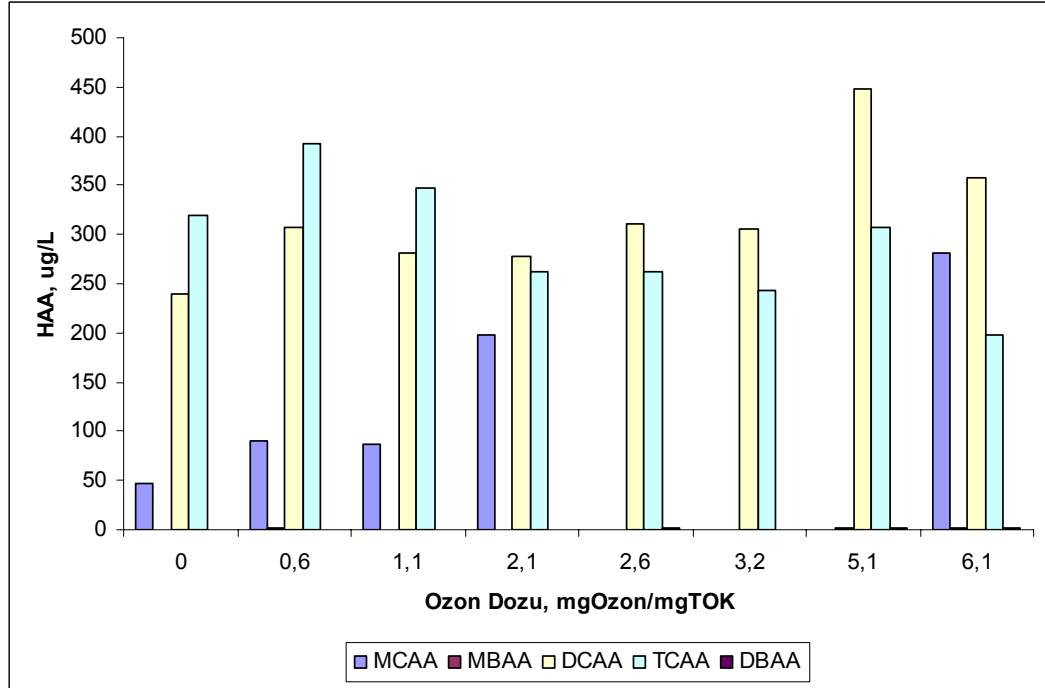


Şekil 7.20 SUVA, ozon dozu ve THM arasındaki ilişki

Şekil 7.20’de SUVA, ozon dozu ve THM arasındaki ilişki ortaya konmuştur. Grafikten görüldüğü üzere, artan ozon dozu miktarı ile birlikte THM ve SUVA değerlerinde benzer bir giderim söz konusudur. SUVA değeri,  $UV_{254}$  değerinin  $\text{ÇOK}$  miktarına bölünmesi ile elde edilen bir parametredir. Dolayısıyla çözülmüş organikler içindeki aromatikliği gösterdiği söylenebilir. DYÜ lerin oluşumunda organik yapının özellikle aromatik yapıların etkin olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla grafikte görülen SUVA ve THM arasındaki ilişkinin aynı ozon dozunda görülmesi beklenen bir sonuçtur. Sonuçta THM oluşmasını tetikleyen ve neden olan yapının göstergesi bir nevi SUVA değeri olarak ortaya çıkarılabilir.

Şekil 7.21’de ozonlama ile HAA derişimindeki değişim ve oluşun HAA türleri görülmektedir. Oluşun türlere bakıldığında yine bromlu yapıların oluşmadığı, oluşun türlerin klor içeren türler olduğu görülmektedir. Artan ozon dozları ile birlikte oluşun türlerde bir salınım olduğu görülmektedir. Düşük ozon dozlarında en fazla miktarda oluşun TKAA iken ozon dozu arttıkça DKAA ve MKAA derişimlerinin arttığı görülmüştür. Buda TKAA türünün parçalanarak

DKAA ve MKAA türlerine dönüştüğü tezini kuvvetlendirmektedir. Ozonlama ile THAA konsantrasyonunda belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



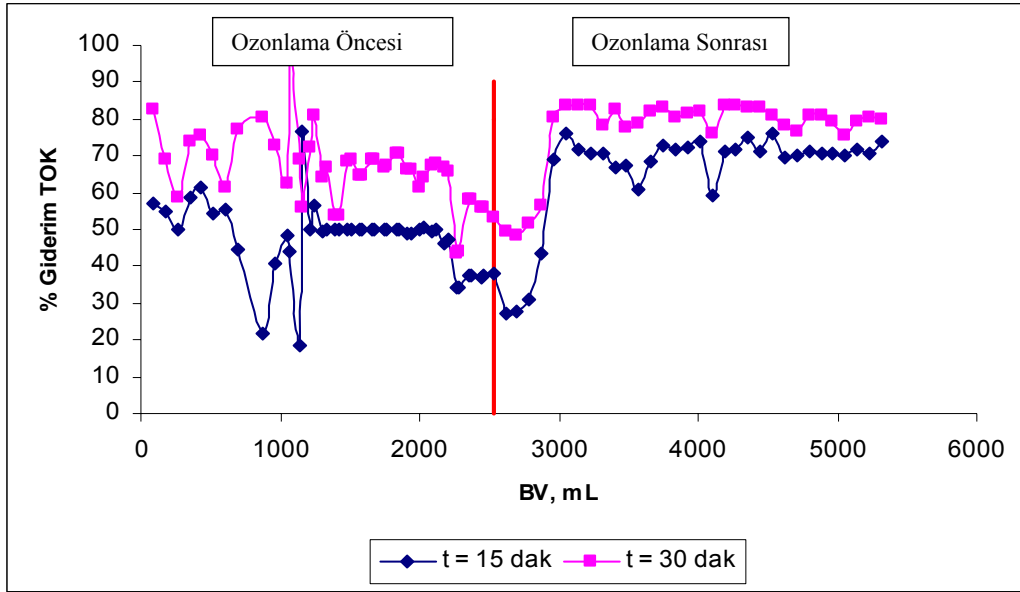
Şekil 7.21 Ozon dozunun doğal sudaki HAA türleri üzerine etkisi

### 7.3 Biyofiltrasyon ve Ozon+Biyofiltrasyon ile DYÜ Değişimi

Ön ozonlamanın, organiklerdeki bağları kırarak sudaki bu organiklerin biyodegradasyonunu ve biyofiltrelerin mikrobiyal aktivitesini arttırdığı literatürde yapılan biyofiltre çalışmalarında ortak bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır. (Gerval ve Bablon, 1987; Langlais ve ark., 1991). Hüyük bileşikler içindeki organiklerin ozonlanması sonucu bu halkalar kırılır ve daha kolay biyolojik olarak bozundurulabilen düşük moleküler ağırlıklı karboksilik asit oluşur (Gilbert, 1983). Porsuk suyunda klorlama sonrası oluşa DYÜ'lerin azalması amacı ile biyofiltrelere birbirini takip eden zamanlarda ozonlanmamış ve ozonlanmış su beslenerek DOM giderimi ve DYÜ oluşumu gözlemlenmiştir. Biyofiltrelere ozonlamaya tabii tutulmuş su beslemeden önce uygun ozon dozunun belirlenmiş olması ve uygun görülen dozda ozonlama yapılarak biyofiltre beslenmesi

gerekmektedir. Bu yüzden ozonlama dozuna karar verilirken ozonlamanın Porsuk suyu üzerine yaptığı etkiyi inceleyen çalışma baz alınmış ve bu çalışma da ortaya çıkan 2,1 mgozon/mg/TOK uygun görülen doz olarak belirlenmiştir. Uygun görülen doz belirlemede  $UV_{254}$ , SUVA ve THMOP parametrelerinden elde edilen veriler kullanılmıştır. Daha öncede bu üç parametrenin incelendiği grafiklerde Porsuk suyunun ozonlanması sonucunda 2,1 mgozon/mgTOK değerine kadar olan giderimlerin daha hızlı olduğu bu dozdan daha sonra giderimin olmaya devam etmekte birlikte daha yavaş gerçekleştiği ortaya konmuştur. Uygun görülen dozun ortaya konularak bu çalışmanın yapılması hem ekonomik açıdan hem de işletme açısından çok büyük yararlar sağlayacaktır.

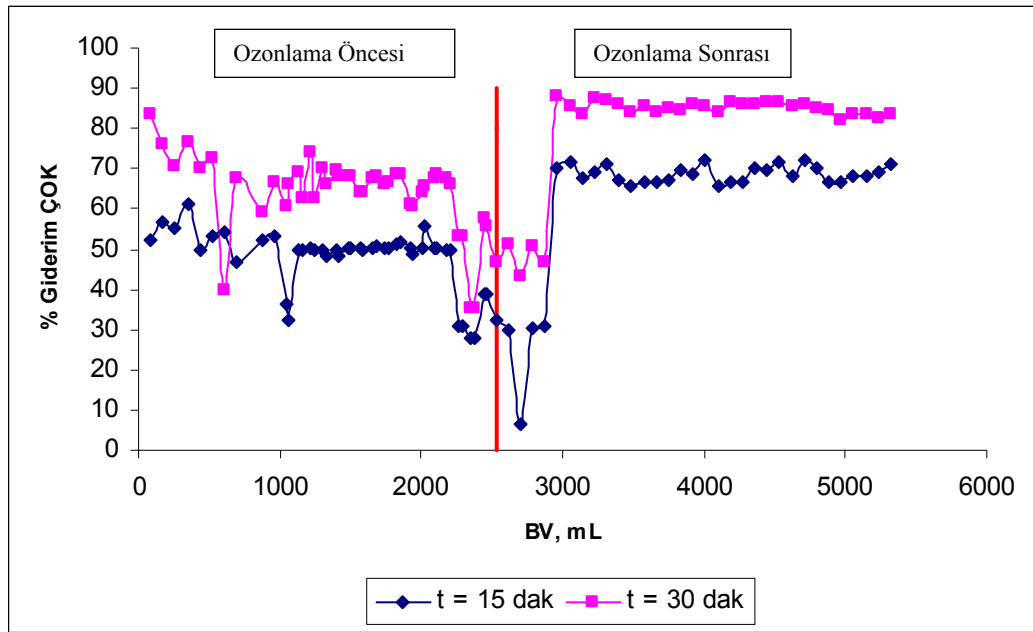
### 7.3.1 Granüler Aktif Karbon Dolgulu Biyofiltrede DOM ve DYÜ Değişimi



Şekil 7.22 Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.22'de ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltredeki TOK giderimi görülmektedir. Grafikte 15 ve 30 dakikalık 2 ayrı temas süresi birlikte verilmektedir. Ozonlama öncesi 15 dakikalık temas süresinde TOK giderimi %45 civarında, ve 30 dakikalık temas süresinde ise %68 civarında olarak ortaya çıkmıştır. LeChevallier ve ark (1992) yaptıkları çalışmada benzer olarak TOK gideriminin de temas süresi artışı ile %29'dan %51 olarak ortaya koymuşlardır.

Biyofiltrelerde gereken mikroorganizma üreyebilmesi için çalışmadan önce biyofiltrelere yeraltı suyu beslenmiştir ve Porsuk suyu beslenmeye başlanmasıyla mikroorganizmalar 1100-1250 BV kadar bir alışma süresi geçirmişlerdir. Grafikte bu BV de görülen salınımlar bu alışma sürecinin bir göstergesidir. Ozonlama sonrası biyofiltre verimi 15 dakikalık temas süresinde %45 den %65 civarına çıkmıştır. Bu literatürde birçok kez ortaya konmuş bir durumdur. Ozonlama büyük moleküler yapıya sahip organikleri daha küçük yapıdaki organiklere oksitleyerek, bu organiklerin biyobozundurulabilirliklerini arttırmaktadır. Yine ozonlanmış suyun beslendiği 30 dakikalık temas süresinde giderim %80 civarında olarak ortaya çıkmış ve ozonlanmamış suya göre %yaklaşık %12 artış göstermiştir.

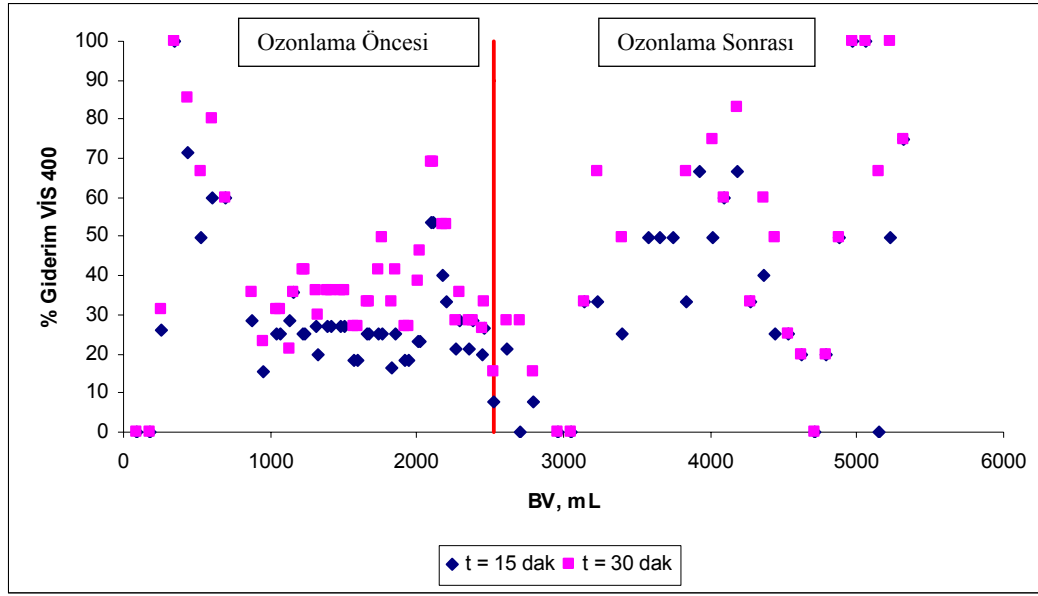


Şekil 7.23 Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulu biyofiltrenin ÇOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.23'te ozonlamanın iki farklı temas süresinde ÇOK giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Ozonlama ile birlikte 15 dakikalık temas süresinde ÇOK giderimi %50'den %70 çıkararak %20'lik bir fark oluşturmuştur. Benzer olarak 30 dakikalık temas süresinde ozonlama ile giderim verimi %70 den %90 civarına çıkararak %20'lik bir verim artışı sağlamıştır. Colorado'da yapılan plot ölçekli bir çalışmada, ozonlama sonrası 15 dakikalık temas süresi ile GAK kolonunda elde

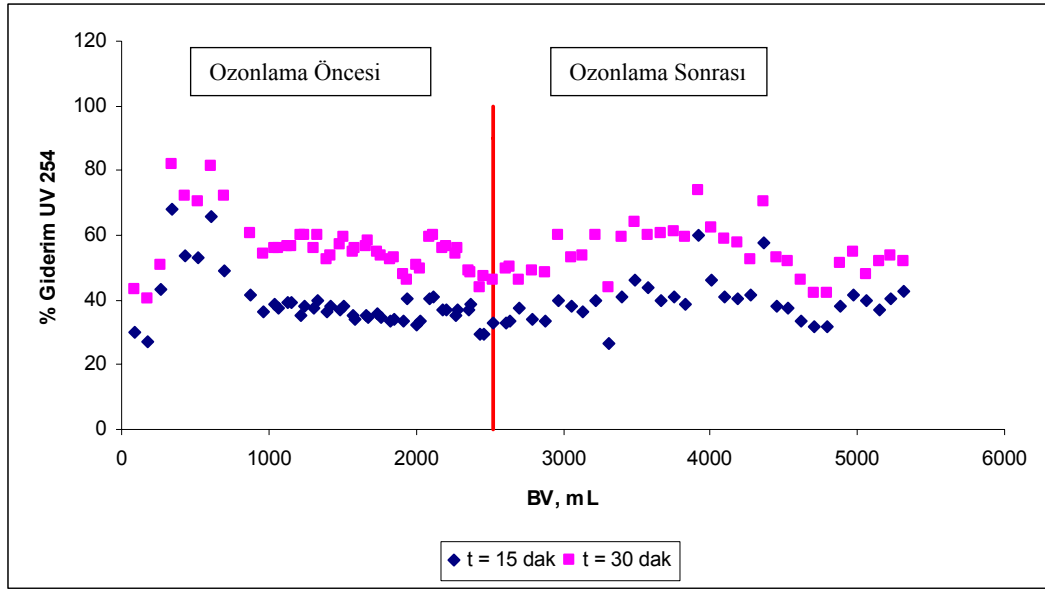


edilen maksimum verimin ön ozonlamasız sisteme göre %57 daha iyi bir verim oluşturduğu ortaya konmuştur (Wayne ve ark., 1984).



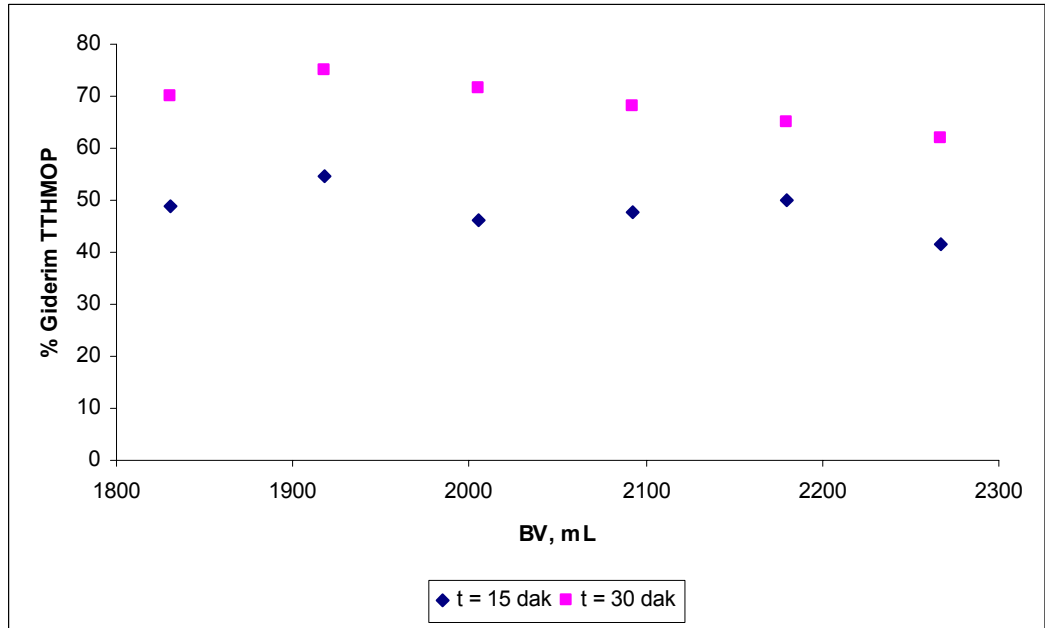
Şekil 7.24 Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulı biyofiltrenin  $VIS_{400}$  giderimi üzerine etkisi

Ozonlamanın renk göstergesi olarak kullanılan  $VIS_{400}$  parametresi üzerindeki etkisi şekil 7.24'te görülmektedir. Ozonlama öncesi renk giderimi 15 ve 30 dakikalık temas sürelerinde sırasıyla yaklaşık olarak %20 ve %30 civarında olmuştur. Ozonlama sonrası genel bir trendin yakalanamamasının sebebi ise ozonlamanın tek başına renk gideriminde çok etkili olmasıdır. Porsuk suyunun  $VIS_{400}$  deki absorbansı 0,024 Abs civarındayken, ozonlama ile bu değer 0,004 civarlarına kadar düşmüştür. Dolayısıyla ozonlanmış suyun biyofiltre çıkışında renk giderimine bakıldığında grafiğin ikinci bölümünde görülen dağınık haldeki noktalar ortaya çıkmaktadır. Çünkü başlangıç absorbans değeri 0,004 civarında iken absorbansın 0,001 veya 0,002 değerine düşmesi yüzde olarak çok büyük fark yaratmaktadır. Dolayısıyla ozonlama + biyofiltrasyon sisteminin renk giderimi hakkında tam kesin bir yorumda bulunmak doğru olmayabilir.



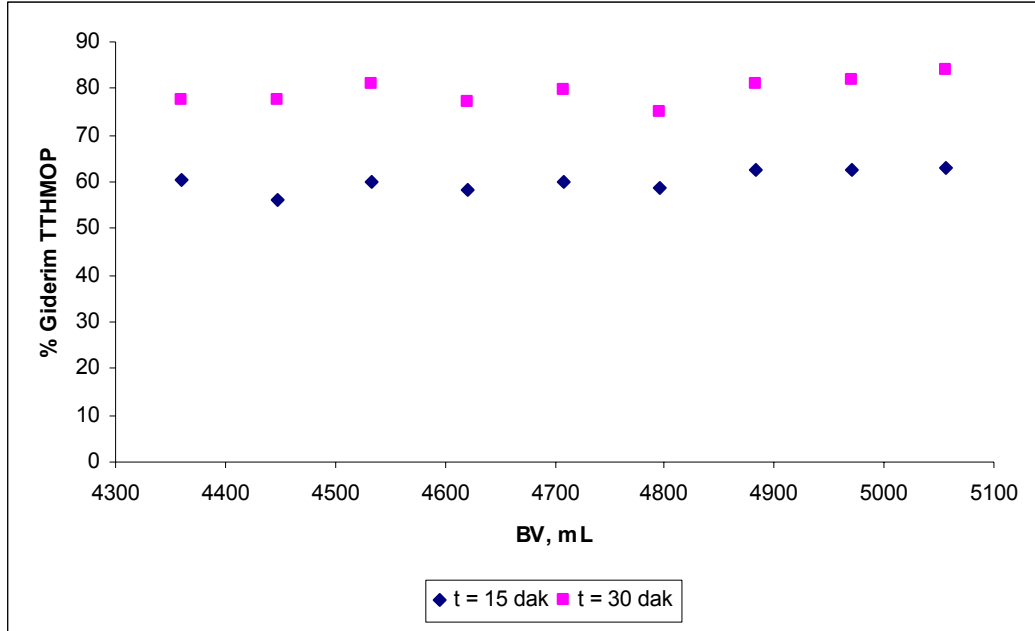
Şekil 7.25 Ozonlama öncesi ve sonrası GAK dolgulı biyofiltrenin UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.25'te ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltrede UV<sub>254</sub> giderimi görülmektedir. Yapılan çalışmada biyofiltrasyon öncesinde özonlama yapılmasının UV<sub>254</sub> değeri için ek bir fayda sağlamadığı görülmektedir. Ozonlama öncesi 15 ve 30 dakikalık temas sürelerinin UV<sub>254</sub> giderim verimleri sırasıyla %40 ve %55 iken ozonlama sonrası bu verimlerde anlamlı herhangi bir değişim görülmemiştir.



Şekil 7.26 Ozonlama öncesi GAK dolgulı biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi

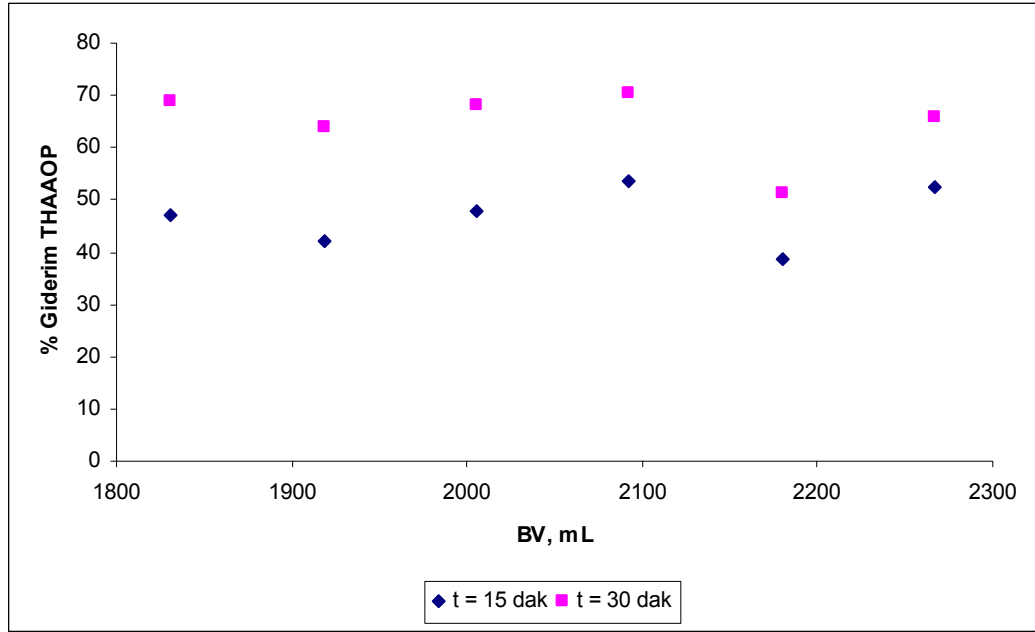
Şekil 7.26’da ozonlama öncesi 15 ve 30 dakikalık temas süresi sonrasında biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Biyofiltrede mikroorganizmalar DYÜ öncüsü olan organikleri biyolojik olarak parçaladıkları için biyofiltre sonrası DYÜ oluşumunda azalma görülmesi beklenen bir sonuçtur. Biyofiltreden 15 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi elde edilen UV<sub>254</sub> verimi %40 ve ÇOK verimi %50 olarak daha önceki grafiklerde açıklanmıştır. DYÜ oluşumunda önemli rol oynayan bu iki parametredeki azalış DYÜ oluşmasının azalmasında da baş rolü oynamaktadır. 15 dakikalık temas süresinde %50 THM giderim verimi sağlanmıştır. Temas süresi 30 dakikaya çıktığında ise bu verim %20’lik bir artış göstererek %70 civarında olmaktadır. Porsuk GAK ile filtrelenmesi ile oldukça yüksek BİR giderim elde edilmiştir.



Şekil 7.27 Ozonlama sonrası GAK dolgululu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.27’de ise ozonlama sonrası biyofiltrede THM giderimi görülmektedir. Ozonlama ile büyük moleküler yapıdaki organiklerin daha küçük moleküler yapılara parçalanması, biyofiltre verimini arttırmış ve dolayısıyla biyofiltredeki ÇOK giderimi artmıştır. Bunun sonucu olarak biyofiltre çıkışında DYÜ öncüsü olan organiklerin daha miktarda olması THMOP deneylerinde klorlamadan sonra daha az THM oluşmasına yol açmıştır. 15 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi THM giderimi % 50 iken, ozonlama+biyofiltrasyon

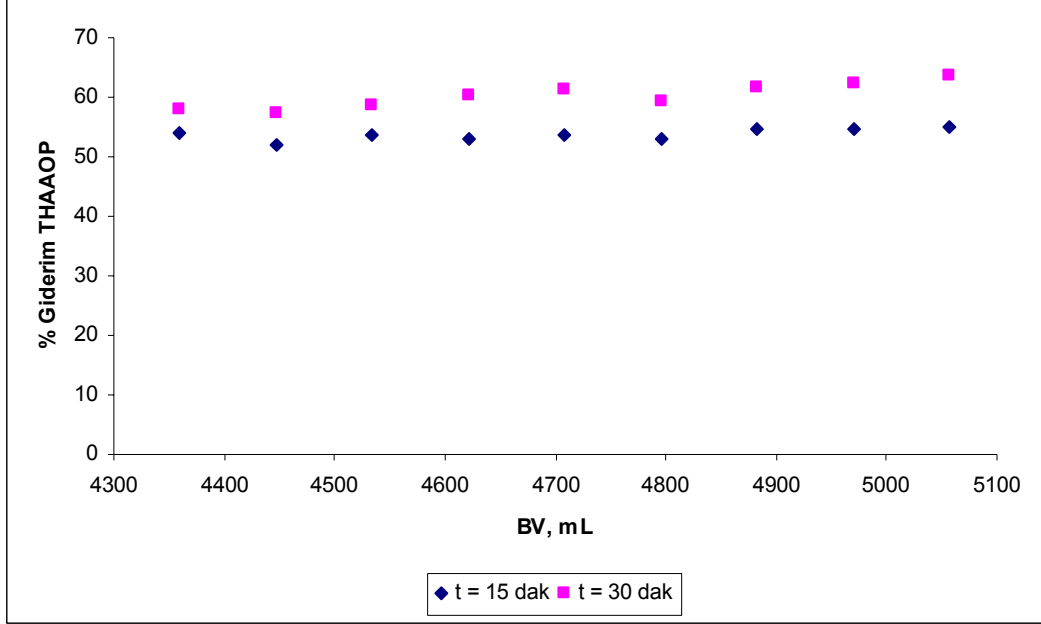
sisteminde THM giderim verimi %10 artarak %60 olmuştur. Bu artışta ötesinde oluşan THM miktarlarına bakıldığında genel olarak 50 µg/L derişiminden küçük THM konsantrasyonları elde edilmiştir. 30 dakikalık temas süresinde ise benzer olarak ozonlama öncesi giderim %70 iken ozonlama sonrasında %10'luk bir artışla %80 seviyelerine çıkmıştır. Ozonlama + biyofiltrasyon sisteminde 30 dakikalık temas süresi sonunda oluşan THM miktarları ise konulması planlanan 150 µg/L seviyesinin çok altında 20 µg/L civarındadır.



Şekil 7.28 Ozonlama öncesi GAK dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.28'de ozonlama öncesi GAK malzemeli biyofiltredeki iki farklı temas süresinde HAA giderimi görülmektedir. THM giderimine benzer olarak burada da diğer bir önemli DYÜ olan HAA derişimde önemli bir oranda giderim verim görülmektedir. 15 dakikalık temas süresinde ortalama olarak %45 lik bir giderim elde edilirken temas süresinin 30 dakikaya çıkması ile birlikte bu giderim ortalama %65 olarak görülmektedir. Biyofiltredeki DOM giderimi bu verimlerin elde edilmesinde rol almaktadır. Genel olarak 15 dakikalık temas süresi sonunda biyofiltre çıkışından alınan numunelerin HAAOP deneyleri sonunda oluşan HAA miktarı 170 µg/L civarında, 30 dakikalık temas süresinde ise bu değer 110 µg/L seviyesinde olmaktadır. Bu değerler sadece biyofiltre sistemi için, gün geçtikçe

bir çok ülke mevzuatınca kısıtlamalar getirmekte olan, HAA giderimi için oldukça olumlu görülmekle birlikte istenen seviyede değildir.

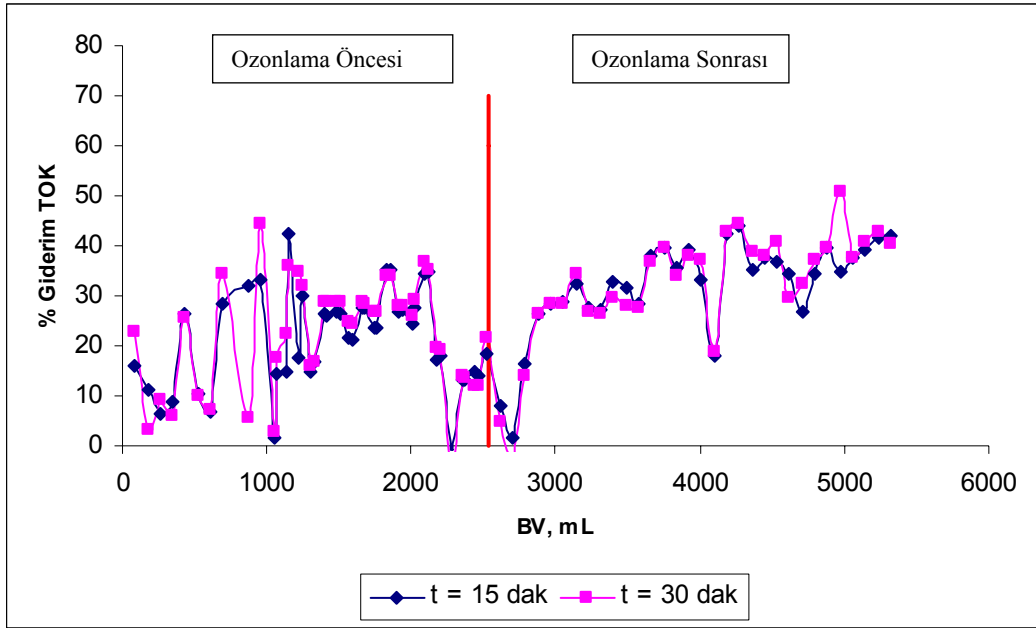


Şekil 7.29 Ozonlama sonrası GAK dolgulı biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.29’da ise ozonlama sonrası GAK malzemeli biyofiltrede HAA giderimi görülmekte ve 15 dakikalık temas süresi sonunda HAA gideriminin % 10 civarında artarak % 55 olduğu görülmektedir. 30 dakikalık temas süresinde ise biyofiltrenin HAA gideriminde bir artış olmamış ve ortalama olarak % 65 civarında olduğu görülmüştür. Biyofiltreye beslenen suyun ön ozonlamaya tabii tutularak oksitlenmesi sonucu biyofiltrede HAA için giderim veriminde çok büyük artış görülmemekle birlikte oluşan HAA miktarına bakıldığında ozonlamanın faydası açıkça görülebilmektedir. Ozonlama sonrası suyun biyofiltreye beslenmesi ile 15 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen HAA miktarı ortalama 125 µg/L seviyesinde iken 30 dakikalık temas süresi sonunda bu değer 100 µg/L seviyesine kadar düşmektedir. Buda getirilmek istenen 80 µg/L sınırına oldukça yakın bir değerdir.

### 7.3.2 Kum Dolgulu Biyofiltrede DOM ve DYÜ Değişimi

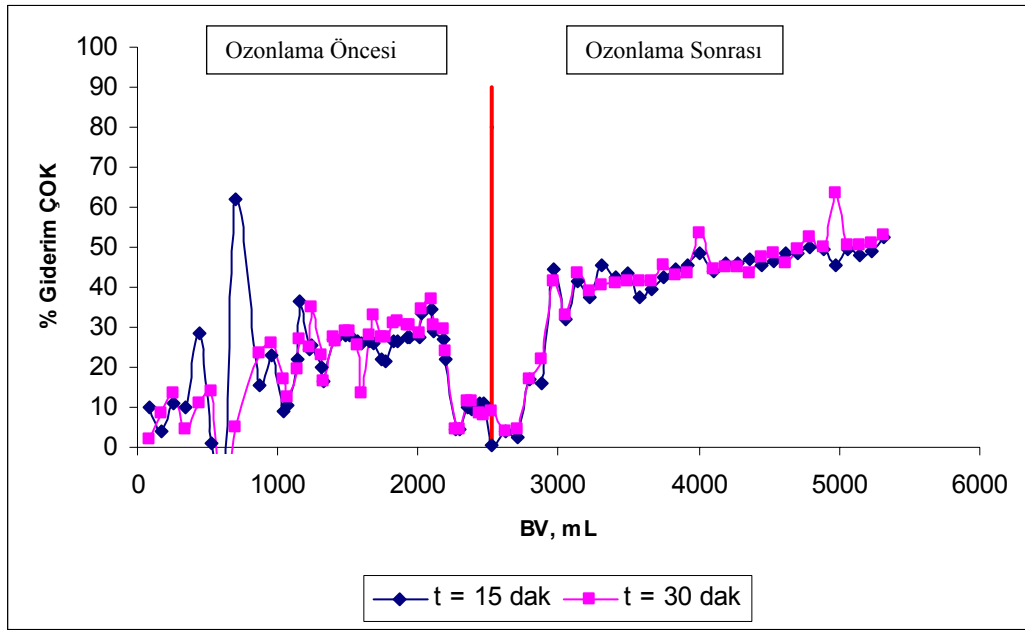
Kum biyofiltre malzemesi olarak kullanılan ikinci biyofiltre malzemesidir. GAK ile kum arasındaki temel ve en büyük fark; GAK'ın gözenekli yapıya sahip olması ve buna bağlı olarak kum malzemesine göre çok daha fazla yüzey alanına sahip olmasıdır. Yüzey alanı mikroorganizma üremesinde etkili olan önemli etmenlerden biridir. Atıksu arıtım esaslarına göre GAK filtrelerinin daha fazla hücreyi tutabildikleri için, kum filtrelerine veya antrasit filtrelerine göre daha iyi bir performans gösterebilecekleri söylenebilir. Son yirmi yıldır, GAK filtrelerinin içme suyu arıtımındaki etkinliği üzerine bir çok araştırmacı çalışmalar yapmışlardır (Eberhardt, 1976; Miller ve Rice, 1978; DiGiano, 1980). Dolayısıyla biyofiltre çalışmaları boyunca takip edilen TOK, ÇOK, UV<sub>254</sub>, VİS<sub>400</sub>, THMOP ve HAAOP parametrelerinin irdelenmesinde bu husus muhakkak dikkat edilmesi gereken bir konudur.



Şekil 7.30 Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulu biyofiltrenin TOK giderimi üzerine etkisi

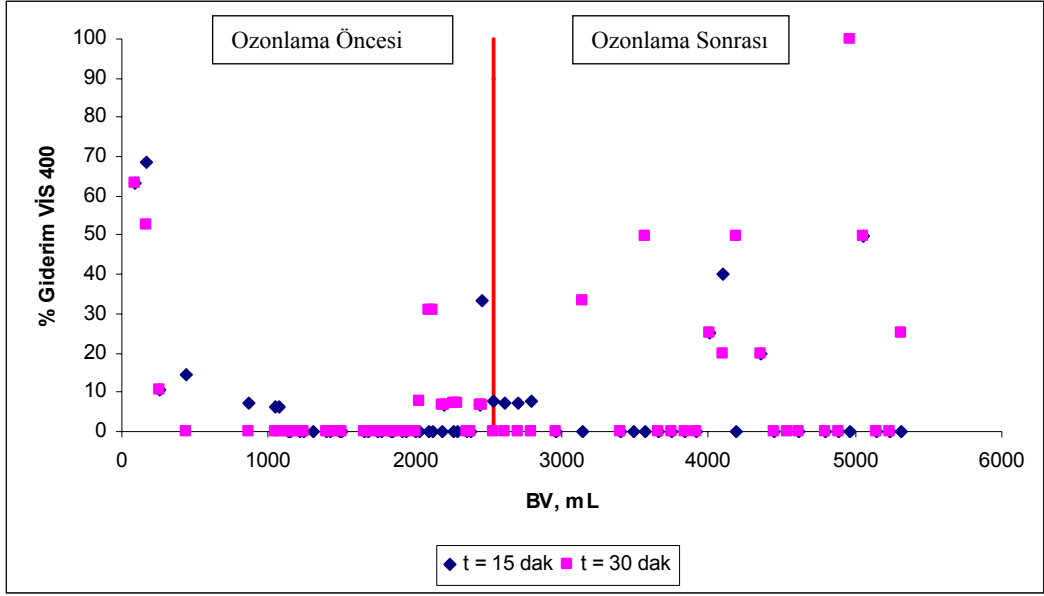
Şekil 7.30'de ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltredeki TOK giderimi görülmektedir. Grafikte 15 ve 30 dakikalık 2 ayrı temas süresi birlikte verilmektedir. Ozonlama öncesi 15 dakikalık temas süresinde TOK giderimi %25 civarında, ve 30 dakikalık temas süresinde de %25 civarında olarak ortaya

çıkıştır. Kum malzemeli biyofiltredeki TOK gideriminin GAK malzemeli filtreye göre daha az verime sahip olması bu iki malzemenin yapısıyla ilgilidir. GAK kum malzemesine göre gözenekliliği çok daha fazla olan bir malzemedir ve buda dolaylı olarak malzeme üzerinde gelişip çoğalan mikroorganizma miktarını arttırmaktadır. Dolayısıyla kum malzemesinin daha az yüzey alanına sahip olması üzerindeki mikroorganizma popülasyonunun daha az olmasına ve TOK giderim veriminin düşmesine sebep olmaktadır.



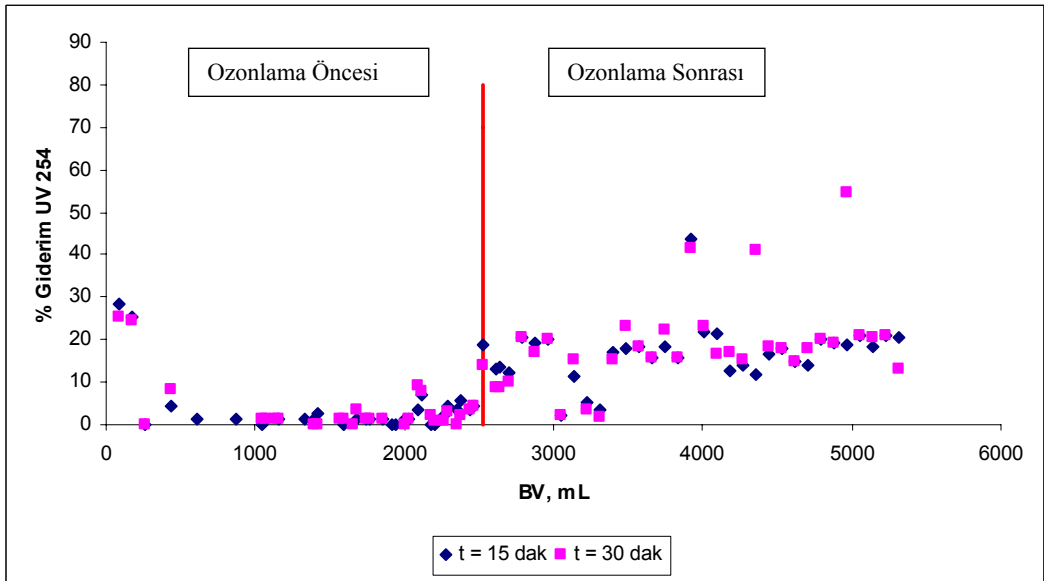
Şekil 7.31 Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulı biyofiltrenin ÇOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.31’te ozonlamanın iki farklı temas süresinde ÇOK giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Ozonlama ile birlikte 15 dakikalık temas süresinde ÇOK giderimi %25’den %40 çıkararak %15 lik bir fark oluşturmuştur. Benzer olarak 30 dakikalık temas süresinde ozonlama ile giderim verimi %25 den %40 civarına çıkararak %15’lik bir verim artışı sağlamıştır



Şekil 7.32 Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulu biyofiltrenin  $VIS_{400}$  giderimi üzerine etkisi

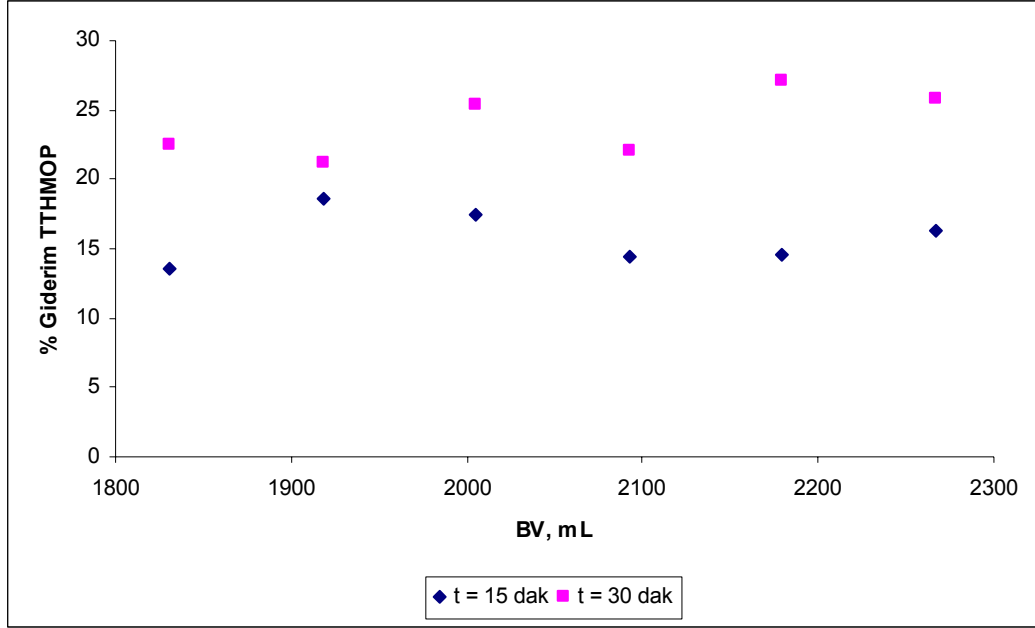
Ozonlama+biyofiltre sisteminin ve sadece biyofiltre sisteminin tek başına  $VIS_{400}$  parametresi üzerindeki etkisi Şekil 7.32’te görülmektedir. Ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltre çıkışında renk giderimi adına bir giderimden söz etmek pek mümkün değildir. GAK malzemesinde ortalama %25 olarak görülen  $VIS_{400}$  gideriminin, kum malzemesinde 0 değerine yakın olması, GAK ile kumun renk yapıcı pigmentleri adsorplama kapasiteleriyle açıklanabilir.



Şekil 7.33 Ozonlama öncesi ve sonrası kum dolgulu biyofiltrenin  $UV_{254}$  giderimi üzerine etkisi

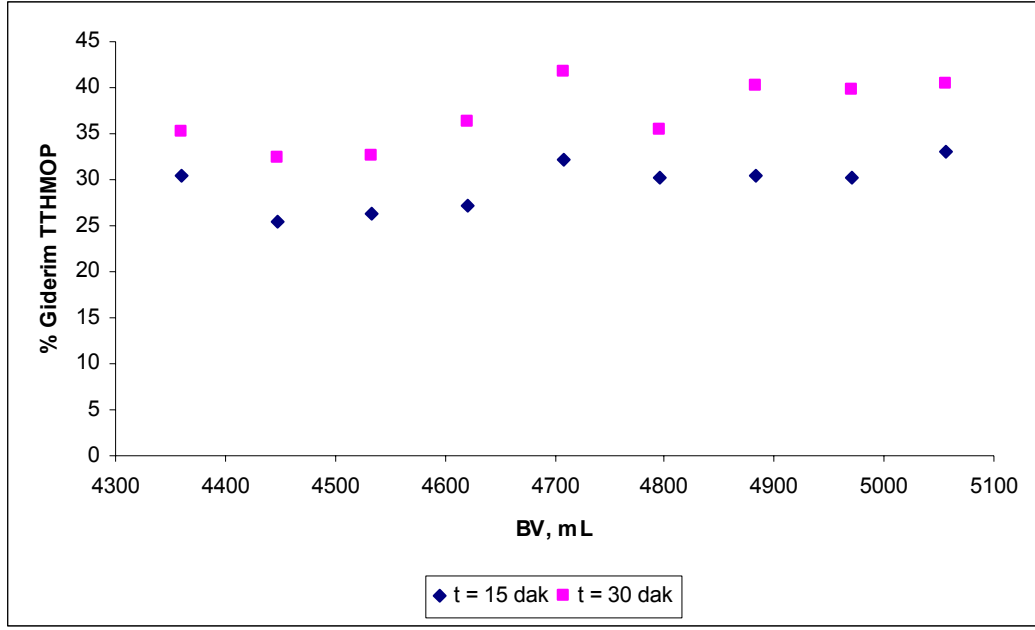


Şekil 7.33'te ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltrede UV<sub>254</sub> giderimi görülmektedir. Yapılan çalışmada biyofiltrasyon öncesinde önozonlama yapılmadan önce bir giderimin sağlanamadığı ancak önozonlama yapılması ile 15 ve 30 dakikalık temas sürelerinin UV<sub>254</sub> giderim verimleri yaklaşık olarak %15 civarında gerçekleştiği görülmektedir.



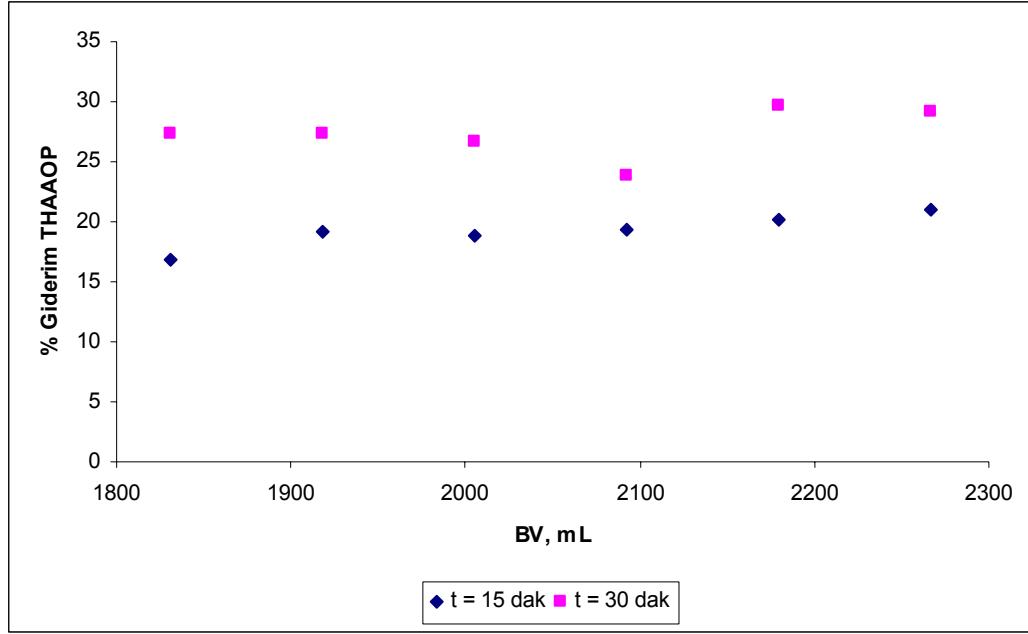
Şekil 7.34 Ozonlama öncesi kum dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.34'da ozonlama öncesi 15 ve 30 dakikalık temas süresi sonrasında biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Biyofiltrede mikroorganizmalar DYÜ öncüsü olan organikleri biyolojik olarak parçaladıkları için biyofiltre sonrası DYÜ oluşumunda azalma görülmesi beklenen bir sonuçtur. Biyofiltreden 15 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi elde edilen ÇOK verimi %25 olarak görülmüş ve bu da 15 dakikalık temas süresinde %15 THM giderim verimi sağlanmıştır. Temas süresi 30 dakikaya çıktığında ise bu verim %10'lık bir artış göstererek %25 civarında olmaktadır.



Şekil 7.35 Ozonlama sonrası kum dolgulı biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi

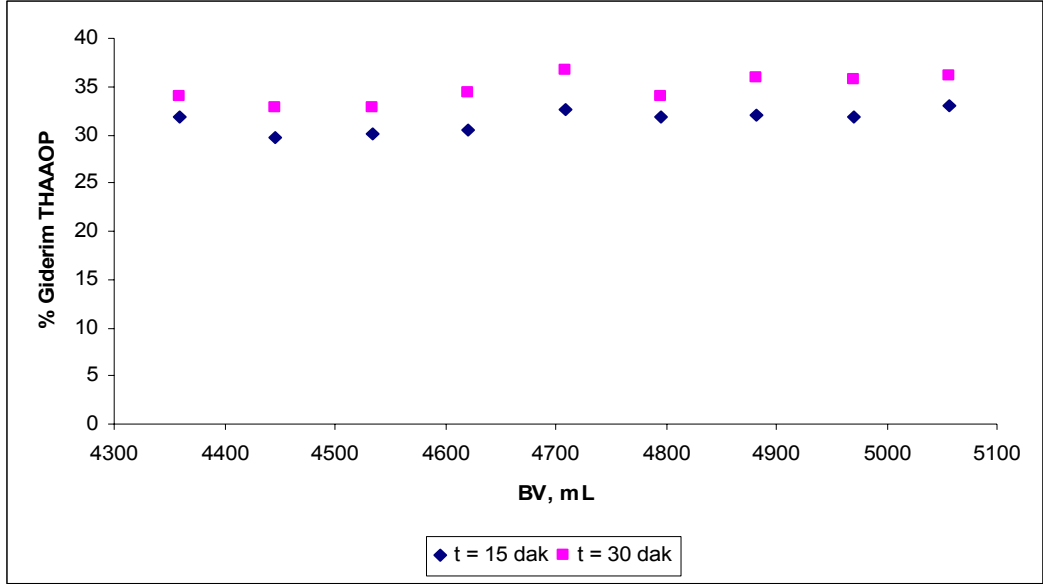
Şekil 7.35’de ise ozonlama sonrası biyofiltrede THM giderimi görülmektedir. Ozonlama ile büyük moleküler yapıdaki organiklerin daha küçük moleküler yapılara parçalanması, biyofiltre verimini arttırmış ve dolayısıyla biyofiltredeki ÇOK giderimi artmıştır. Bunun sonucu olarak biyofiltre çıkışında DYÜ öncüsü olan organiklerin daha az miktarda olması THMOP deneylerinde klorlamadan sonra daha az THM oluşmasına yol açmıştır. 15 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi THM giderimi % 15 iken, ozonlama+biyofiltrasyon sisteminde THM giderim verimi %10 artarak %25 olmuştur. Oluşan THM miktarlarına bakıldığında genel olarak 120 µg/L derişiminden küçük THM konsantrasyonları elde edilmiştir. 30 dakikalık temas süresinde ise benzer olarak ozonlama öncesi giderim %25 iken ozonlama sonrasında %10’luk bir artışla %35 seviyelerine çıkmıştır. Ozonlama + biyofiltrasyon sisteminde 30 dakikalık temas süresi sonunda oluşan THM miktarları 100 µg/L civarındadır.



Şekil 7.36 Ozonlama öncesi kum dolgulı biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.36’de ozonlama öncesi kum malzemeli biyofiltredeki iki farklı temas süresinde HAA giderimi görülmektedir. 15 dakikalık temas süresinde ortalama olarak %17 lik bir giderim elde edilirken temas süresinin 30 dakikaya çıkması ile birlikte bu giderim ortalama %27 olarak görülmektedir. Genel olarak 15 dakikalık temas süresi sonunda biyofiltre çıkışından alınan numunelerin HAAOP deneyleri sonunda oluşan HAA miktarı 270  $\mu\text{g/L}$  civarında, 30 dakikalık temas süresinde ise bu değer 220  $\mu\text{g/L}$  seviyesinde olmaktadır.

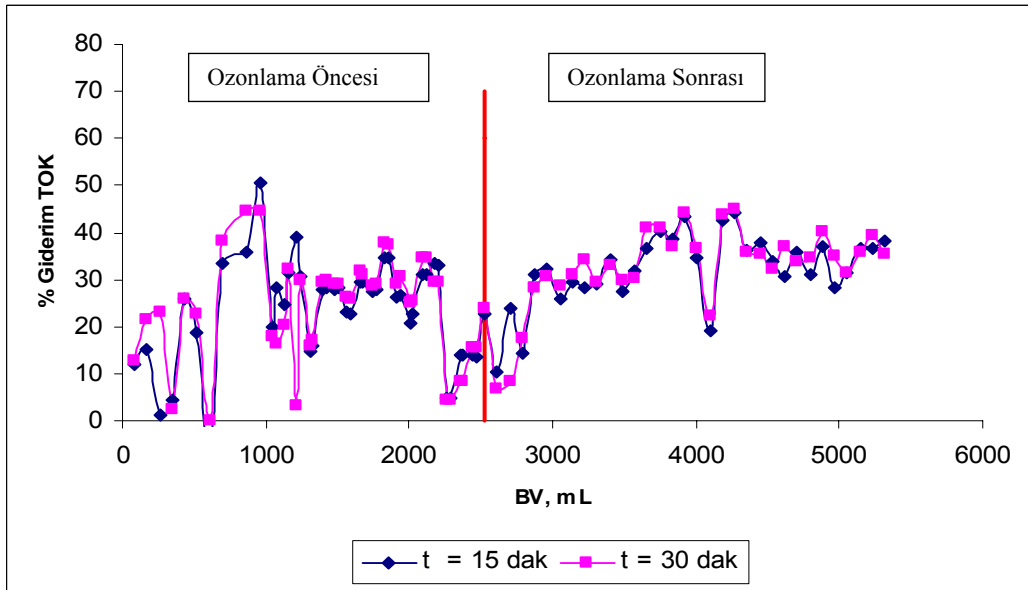
Şekil 7.37’de ise ozonlama sonrası kum malzemeli biyofiltrede HAA giderimi görülmekte ve 15 dakikalık temas süresi sonunda HAA gideriminin % 13 civarında artarak % 30 olduğu görülmektedir. 30 dakikalık temas süresi sonunda HAA gideriminin % 8 civarında artarak % 35 olduğu görülmektedir. Ozonlama sonrası suyun biyofiltreye beslenmesi ile 15 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen HAA miktarı ortalama 180  $\mu\text{g/L}$  seviyesinde iken 30 dakikalık temas süresi sonunda bu değer 170  $\mu\text{g/L}$  seviyesine kadar düşmektedir.



Şekil 7.37 Ozonlama sonrası kum dolgulı biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi

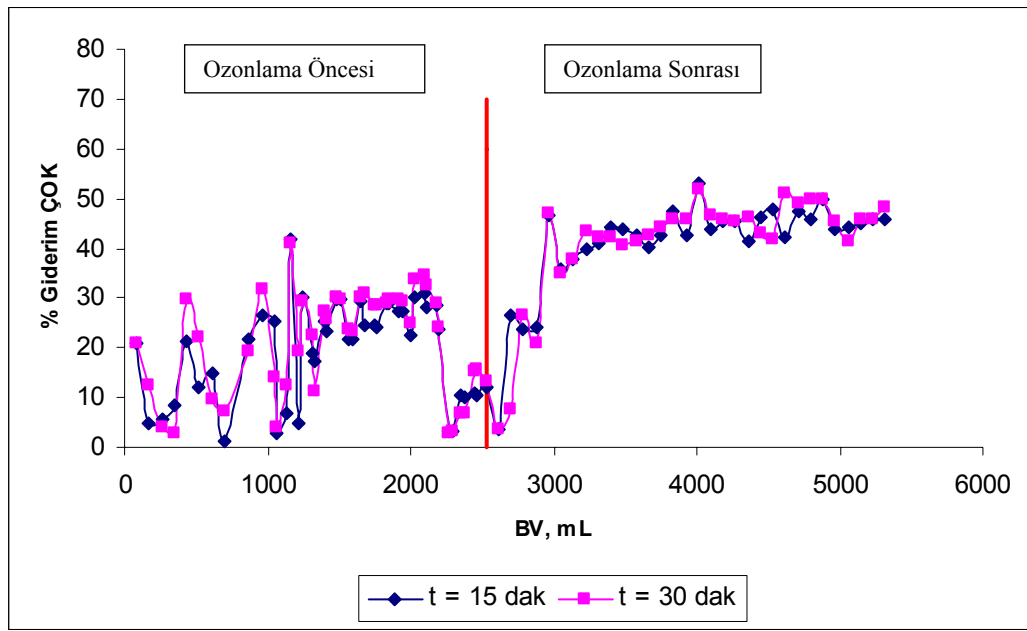
### 7.3.3 Zeolit Dolgulı Biyofiltrede DOM ve DYÜ Değişimi

Çalışmada Biyofiltre malzemesi olarak kullanılan bir diğer dolgu maddesi ise zeolittir. Zeolitın kum ve aktif karbona göre yüzey alanı ve mikroorganizma gelişmesi için sahip olduğu yüzey alanına göre karşılaştırılacak olursak büyükten küçüğe doğru GAK > zeolit > kum olarak sıralanabilir.



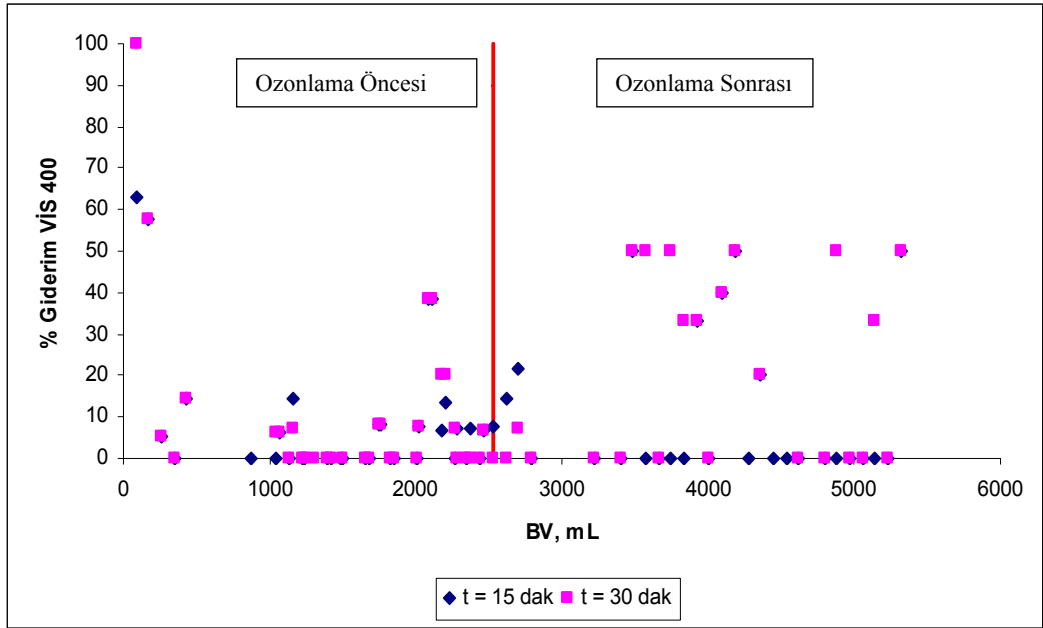
Şekil 7.38 Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulı biyofiltrenin TOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.38’de ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltredeki TOK giderimi görülmektedir. Grafikte 15 ve 30 dakikalık 2 ayrı temas süresi birlikte verilmektedir. Ozonlama öncesi 15 dakikalık temas süresinde TOK giderimi %30 civarında, ve 30 dakikalık temas süresinde de %30 civarında olarak ortaya çıkmıştır. Zeolit malzemeli biyofiltredeki TOK gideriminin GAK malzemeli filtreye göre daha az verime ancak kuma göre daha fazla verime sahip olması bu malzemelerin yapısıyla ilgilidir. Burada da malzemenin gözenekliliği rol oynamaktadır.



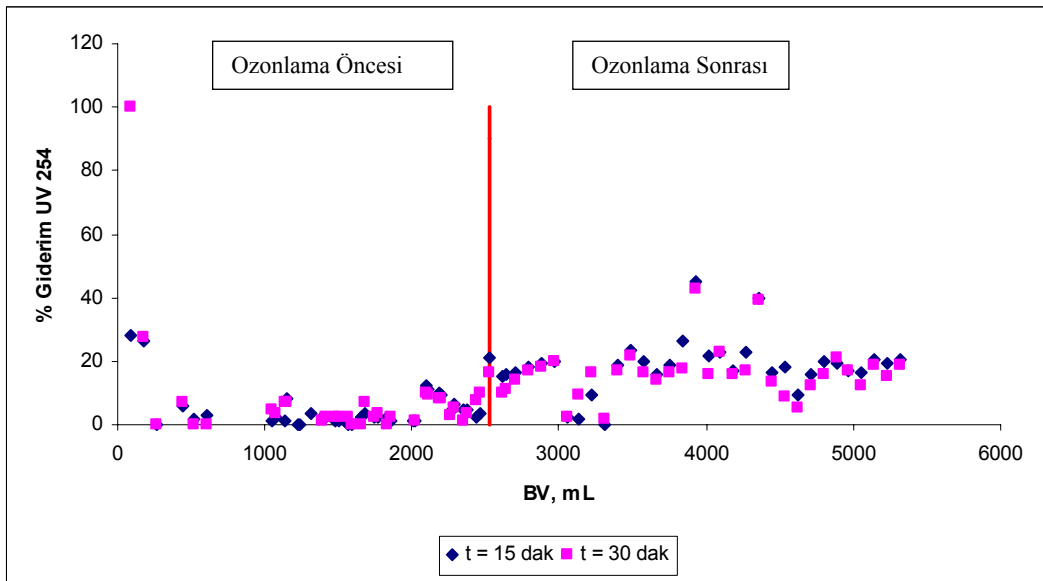
Şekil 7.39 Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulı biyofiltrenin ÇOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.39’te ozonlamanın iki farklı temas süresinde ÇOK giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Ozonlama ile birlikte 15 dakikalık temas süresinde ÇOK giderimi %25’den %45 çıkararak %20’lik bir fark oluşturmuştur. Benzer olarak 30 dakikalık temas süresinde ozonlama ile giderim verimi %25 den %45 civarına çıkararak %20’lik bir verim artışı sağlamıştır



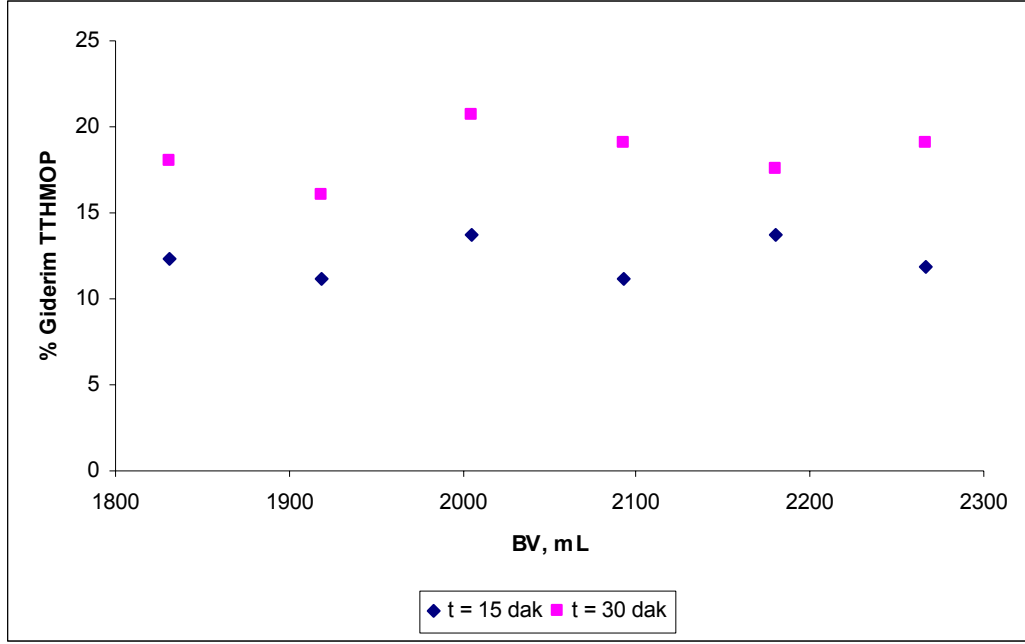
Şekil 7.40 Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulı biyofiltrenin VİS<sub>400</sub> giderimi üzerine etkisi

Ozonlama+biyofiltre sisteminin ve sadece biyofiltre sisteminin tek başına VİS<sub>400</sub> parametresi üzerindeki etkisi Şekil 7.40’te görülmektedir. Ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltre çıkışında ,kum biyofiltresinde olduğu gibi, renk giderimi adına bir giderimden söz etmek pek mümkün değildir.



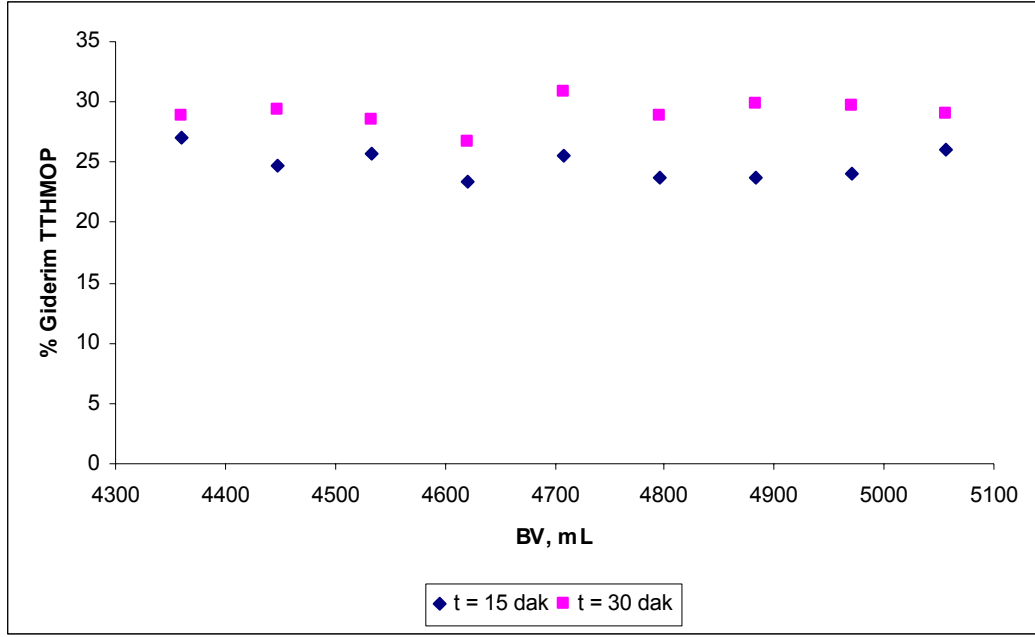
Şekil 7.41 Ozonlama öncesi ve sonrası zeolit dolgulı biyofiltrenin UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.41'te ozonlama öncesi ve sonrası biyofiltrede  $UV_{254}$  giderimi görülmektedir. Yapılan çalışmada biyofiltrasyon öncesinde özozonlama yapılmadan önce bir giderimin sağlanamadığı ancak özozonlama yapılması ile 15 ve 30 dakikalık temas sürelerinin  $UV_{254}$  giderim verimleri yaklaşık olarak %20 civarında gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 7.42 Ozonlama öncesi zeolit dolgulı biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.42'da ozonlama öncesi 15 ve 30 dakikalık temas süresi sonrasında biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Biyofiltrede mikroorganizmalar DYÜ öncüsü olan organikleri biyolojik olarak parçaladıkları için biyofiltre sonrası DYÜ oluşumunda azalma görülmesi beklenen bir sonuçtur. Biyofiltreden 15 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi %13 THM giderim verimi sağlanmıştır. Temas süresi 30 dakikaya çıktığında ise bu verim %5'lik bir artış göstererek %18 civarında olmaktadır.



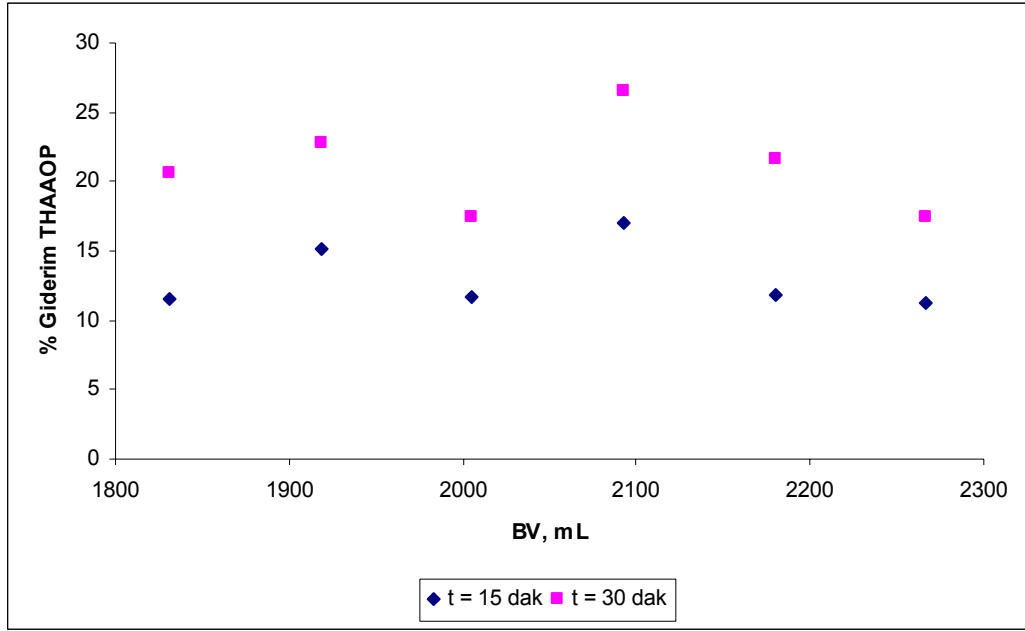
Şekil 7.43 Ozonlama sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin THMOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.43'de ise ozonlama sonrası biyofiltrede THM giderimi görülmektedir. Ozonlama ile büyük moleküler yapıdaki organiklerin daha küçük moleküler yapılara parçalanması, kum ve GAK filtrelerinde karşımıza çıkan sonucun benzerini ortaya koymuştur. 15 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi THM giderimi % 13 iken, ozonlama+biyofiltrasyon sisteminde THM giderim verimi %10 artarak %23 olmuştur. Oluşan THM miktarlarına bakıldığında genel olarak 125 µg/L derişiminden küçük THM konsantrasyonları elde edilmiştir. 30 dakikalık temas süresinde ise benzer olarak ozonlama öncesi giderim %18 iken ozonlama sonrasında %12'luk bir artışla %30 seviyelerine çıkmıştır. Ozonlama + biyofiltrasyon sisteminde 30 dakikalık temas süresi sonunda oluşan THM miktarları 110 µg/L civarındadır.

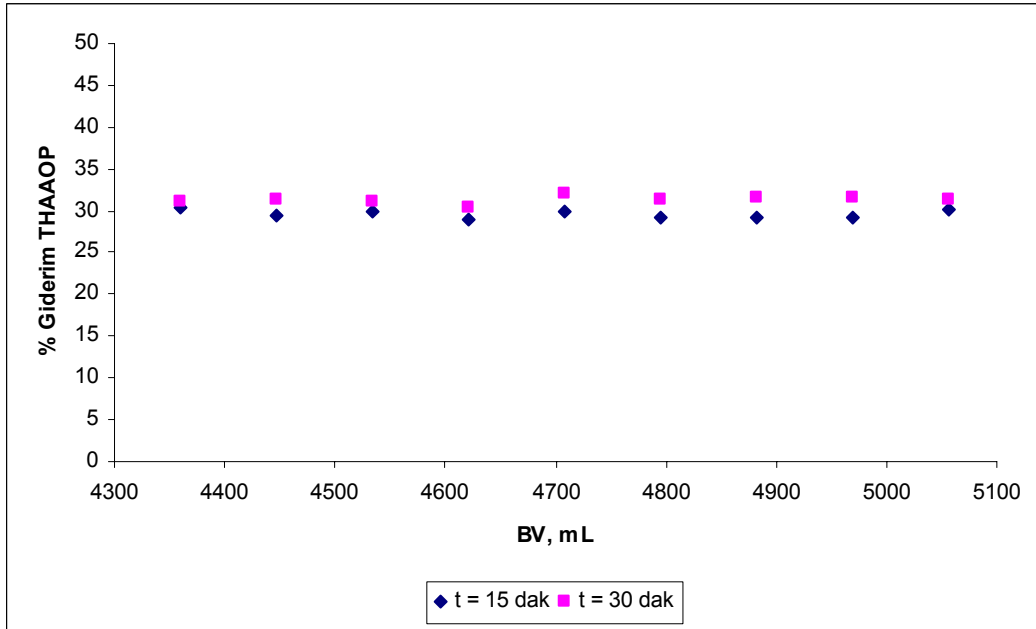
Şekil 7.44'de ozonlama öncesi zeolit malzemeli biyofiltredeki iki farklı temas süresinde HAA giderimi görülmektedir. 15 dakikalık temas süresinde ortalama olarak %14 lik bir giderim elde edilirken temas süresinin 30 dakikaya çıkması ile birlikte bu giderim ortalama %22 olarak görülmektedir. Genel olarak 15 dakikalık temas süresi sonunda biyofiltre çıkışından alınan numunelerin



HAAOP deneyleri sonunda oluşan HAA miktarı 290 µg/L civarında, 30 dakikalık temas süresinde ise bu değer ortalama 240 µg/L seviyesinde olmaktadır.



Şekil 7.44 Ozonlama öncesi zeolit dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi



Şekil 7.45 Ozonlama sonrası zeolit dolgulu biyofiltrenin HAAOP giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.45’de ise ozonlama sonrası zeolit malzemeli biyofiltrede HAA giderimi görülmekte ve 15 dakikalık temas süresi sonunda HAA gideriminin % 16

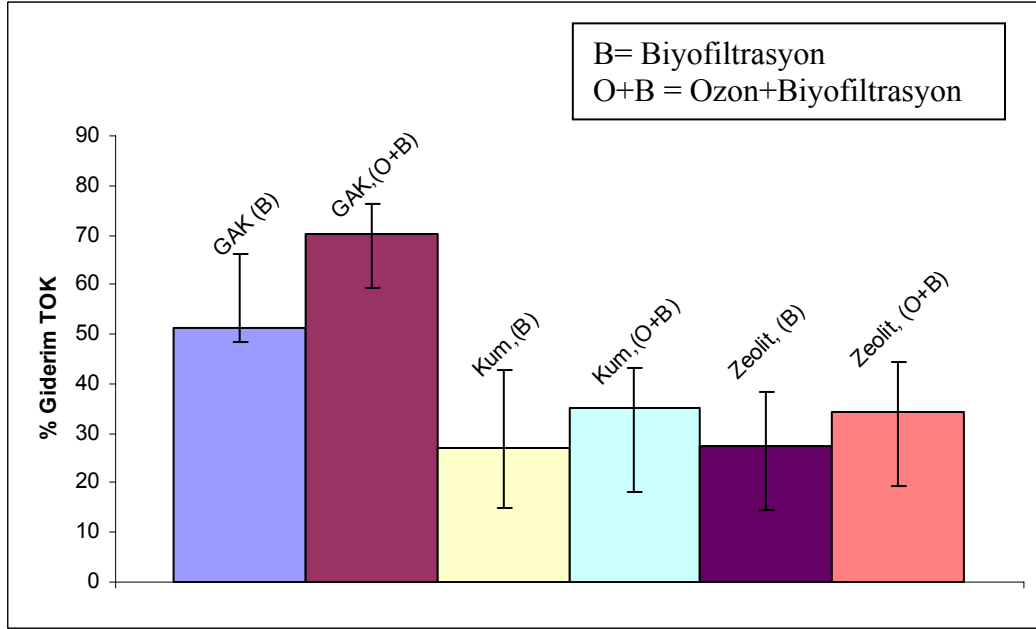
civarında artarak % 30 olduğu görülmektedir. 30 dakikalık temas süresi sonunda HAA gideriminin % 8 civarında artarak % 30 olduğu görülmektedir. Ozonlama sonrası suyun biyofiltreye beslenmesi ile 15 ve 30 dakikalık temas süresi sonunda elde edilen HAA miktarı ortalama 190 µg/L seviyesinde olduğu ortaya çıkmaktadır.

#### **7.3.4 Biyofiltrasyon Dolgu Malzemesinin Biyofiltre Verimi ve DYÜ Oluşumu Üzerine Etkisi**

Biyofiltrasyon çalışmalarında temas süresi, biyokütle miktarı gibi etkenler ile birlikte bir diğer önemli unsur seçilecek biyofiltrasyon malzemesidir. Biyofiltre dolgu malzemesinin seçiminde ucuzluk, yeterli miktarda mikroorganizma büyümesine olanak sağlayacak gözeneklilik ve bu hammaddenin üretimi ve temini gibi özellikler ön plana çıkmaktadır. Bir çok araştırmacı biyofiltre malzemesi olarak kum ve GAK kullanımı arasında oluşan farkları ortaya koymuşlardır. Eberhardt 1976 yılında yatışkın koşullardaki granüler aktif karbon ve kum filtresindeki TOK giderimlerini karşılaştırdığı çalışmada, granüler aktif karbon filtresindeki giderim veriminin kum filtresine göre çok daha fazla olduğunu ortaya koymuş ve bunu aktif karbon üzerindeki biyoaktivitenin çok daha hızlı olduğu ile açıklamıştır. Bablon ve ark. (1988) ile LeCevallier ve ark (1992) yaptıkları çalışmalarda aynı sonuca ulaşmışlardır. Biyolojik olarak aktive edilmiş aktif karbon filtrelerindeki biyodegradasyon hızındaki artış daha fazla yüzey alanı ve dolayısıyla daha çok birikim yüzeyiyle ilişkilendirilmektedir (AWWA, 1981; Li ve DiGiano, 1983).

Bu çalışmada Porsuk suyundan DOM giderimi sağlamak ve DYÜ oluşumunu en aza indirmek için kullanılacak olan kum, GAK ve zeolit filtre malzemeleri denenmiştir. Kum birçok içme suyu arıtma tesisinde yaygın olarak kullanılan bir filtrasyon malzemesidir. Bu çalışmada da Eskişehir ilindeki mevcut olan içme suyu arıtma tesisindeki kum malzemesinden alınan örneklerle denemeler yapılmıştır. GAK ise pahalı olması ve doğal olarak bulunmadan belli işlemler sonrası çeşitli hammaddelerin asitle yakılması sonucu elde edilen ve literatürde

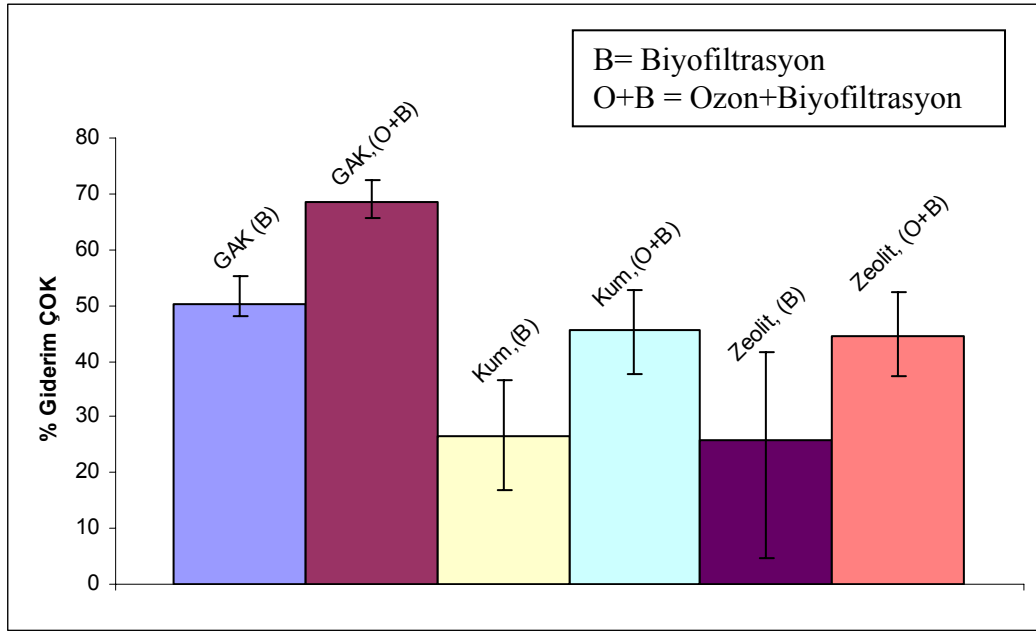
kum ile birlikte en çok çalışılan maddedir. Kum ile karşılaştırıldığında yüzey alanı ve gözenekliliği çok daha fazladır. Zeolit ise ülkemizde oldukça bol miktarda bulunan çeşitli yörelerde çıkarılan bir mineraldir. Gözenekliliği aktif karbon kadar çok olmamakla birlikte kumdan daha fazladır. Bu üç malzemenin denenmesinde ise içme suyu arıtma tesislerinde yaygın olarak kullanılan kum, DOM giderim verimi çok yüksek olan GAK ve ülkemizde oldukça çok miktarda bulunan zeolitin, Eskişehir içme ve kullanma suyu kaynağı olarak kullanılan Porsuk nehrinden DOM giderimi ve DYÜ oluşum potansiyeli bakımından farklılıklarını ortaya koyabilmek ve mevcut tesise alternatif olarak önerilebilecek olan malzemeye karar verebilmektir.



**Şekil 7.46** Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin TOK giderimi üzerine etkisi

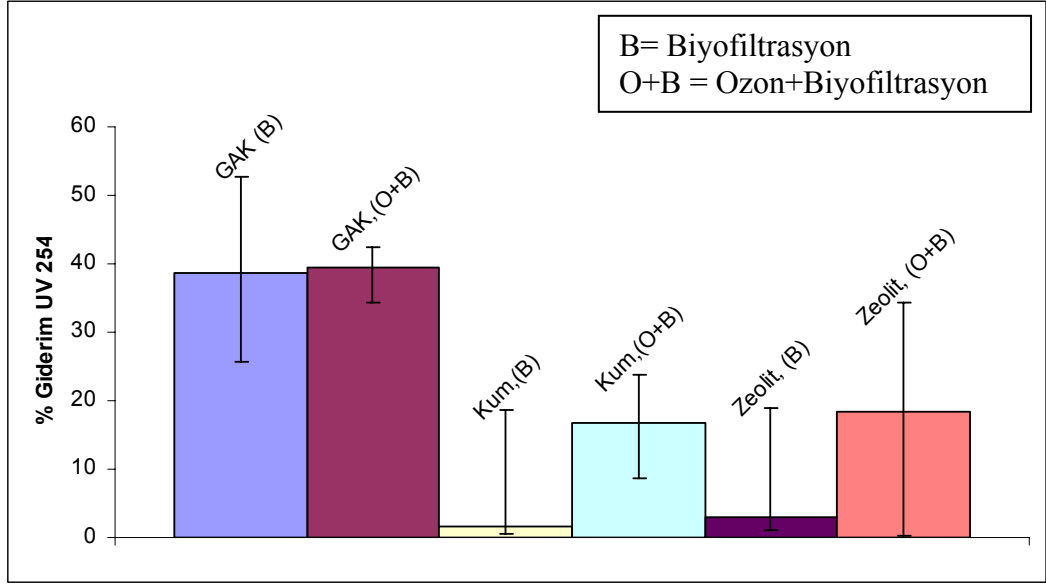
Şekil 7.46’da 15 dakikalık temas süresi sonrasında kum, GAK ve zeolit malzemeli biyofiltrelerin TOK giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Ozonlama öncesi GAK malzemeli biyofiltredeki TOK giderimi %52 iken kum ve zeolit malzemeli biyofiltrelerde bu giderim %30’dur. GAK ve kum-zeolit filtreleri arasında oluşmuş olan %22’lik fark GAK’nun diğer filtre malzemelerine göre daha fazla gözenekli yapıya sahip olmasındandır. Bu gözeneklilik yüzey alanını arttırmakta ve mikroorganizmaların yetişip büyümesi için daha fazla alanın

oluşmasını sağlamaktadır. Ozonlama sonrası ise GAK filtresinde TOK giderimi %20'lik bir artış göstererek %72 olmuştur. Kum ve zeolit malzemeli filtrelerde ise yaklaşık %10'luk bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebi önceki yorumlarda açıklandığı gibi ozonlama sonrası büyük moleküler yapıdaki DOM'ların daha küçük moleküler yapılara parçalanması ve mikroorganizmaların bu daha küçük moleküler yapıdaki organikleri tüketmesidir.



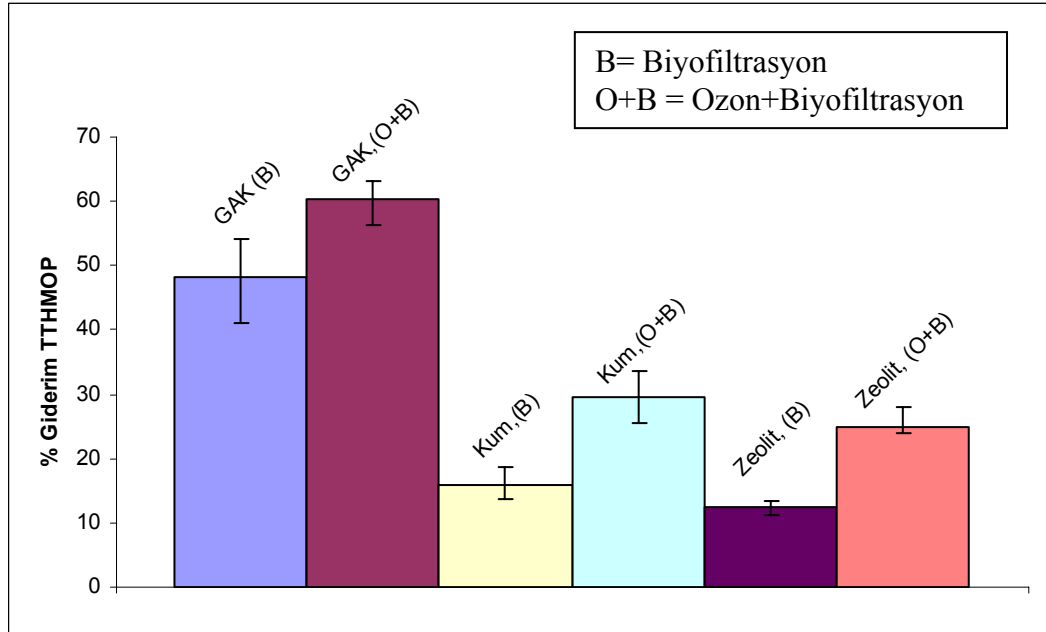
Şekil 7.47 Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin ÇOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.47'da 15 dakikalık temas süresi sonrasında yine kullanılan üç malzemeli biyofiltrelerin ÇOK giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Ozonlama öncesi GAK malzemeli biyofiltredeki ÇOK giderimi %50 iken kum ve zeolit malzemeli biyofiltrelerde bu giderim %25'dur. Ozonlama sonrası ise GAK filtresinde ÇOK giderimi %20'lik bir artış göstererek %70 olmuştur. Kum ve zeolit malzemeli filtrelerde ise yaklaşık %20'lik bir artış ile %45 olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 7.48 Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi

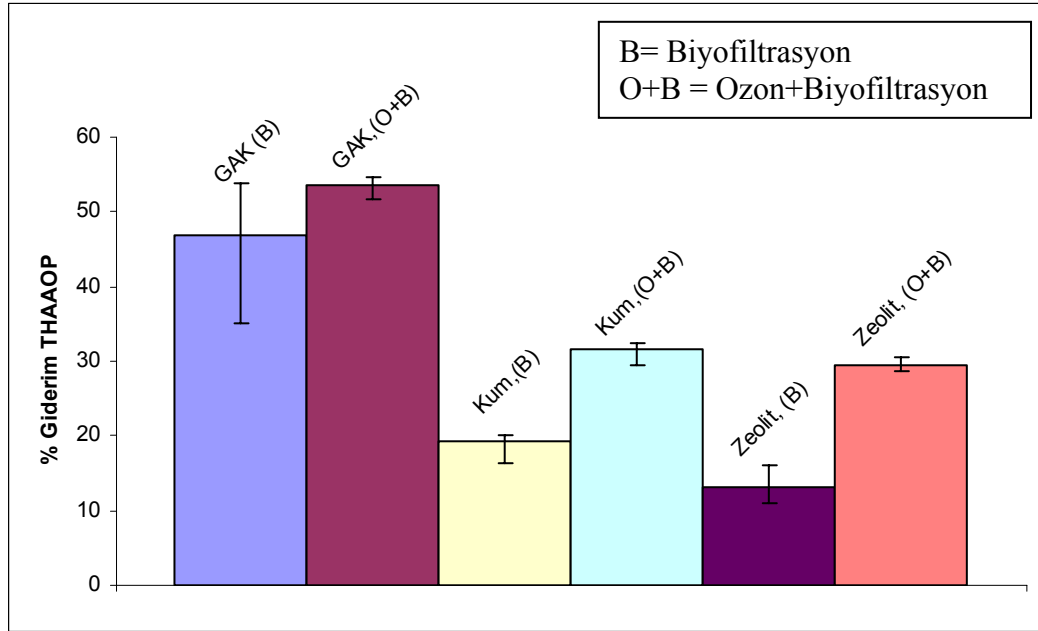
Şekil 7.48’de 15 dakikalık temas süresi sonrasında biyofiltrelerin UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Ozonlama öncesi GAK malzemeli biyofiltredeki UV<sub>254</sub> giderimi %40 iken ozonlama sonrası verimde herhangi bir değişim olmamıştır. Kum ve zeolit malzemeli biyofiltrelerde ise ozonlama öncesi herhangi bir giderim gözlenemezken ozonlama sonrası giderim %15 civarına kadar artmıştır.



Şekil 7.49 Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin THM giderimi üzerine etkisi

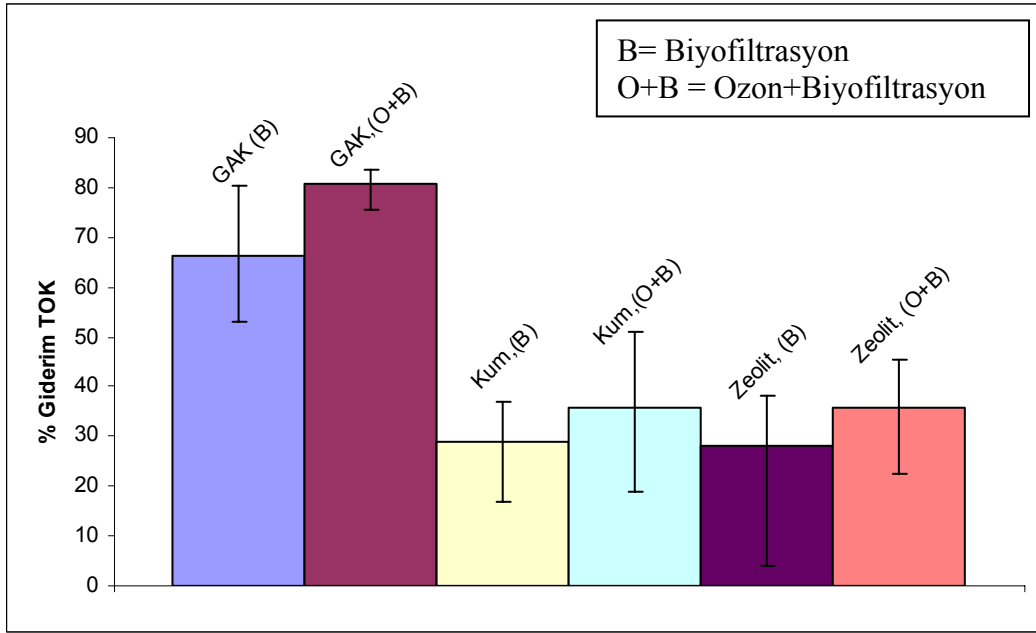
15 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi ve sonrası her üç filtrasyon malzemesinin THMOP giderimleri Şekil 7.49'da görülmektedir. TOK, ÇOK ve UV<sub>254</sub> ölçümlerine benzer şekilde GAK kolonundaki giderim diğer iki filtrasyon malzemesininkine göre çok daha fazladır. Bu giderimler GAK kolonunda ortalama %48 civarı iken, kum kolonunda %15, zeolitte ise %14'dür.

Ozonlama sonrası filtrelerdeki DOM gideriminin artmasıyla bağıntılı olarak THMOP giderimide artmıştır. GAK kolonunda %12'lik bir artış gerçekleşerek %60 olan giderim, kum ve zeolit kolonlarında ortalama 12'lik bir artış göstererek %27 olmuştur. Daha önceki kısımlarda değinildiği üzere doğal organik maddeler DYÜ oluşumuna sebep olurlar. Ozonlama sonrası artan DOM giderimi ile DYÜ oluşumunda azalma sağlanmıştır.



Şekil 7.50 Ozonlama öncesi ve sonrası 15 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin HAA giderimi üzerine etkisi

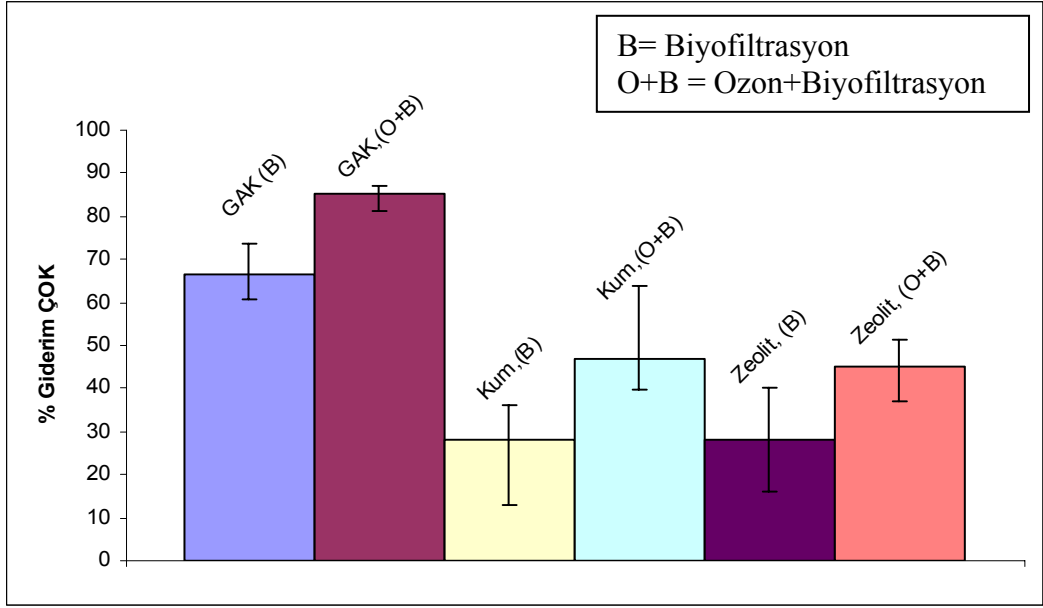
Ozonlama öncesi HAAOP giderimine bakıldığı zaman (Şekil 7.50) yine aktif karbon kolonunda %45 gibi bir giderim olurken kum ve zeolit kolonlarında sırasıyla %18 ve %15'lik bir verim elde edildiği görülmektedir. Ozonlama ile GAK kolonunda %10'luk bir artış gerçekleşerek %55 civarında bir verim elde edilmiş, kum ve zeolit kolonlarında ise bu verim %30 civarında olmuştur.



**Şekil 7.51** Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin TOK giderimi üzerine etkisi

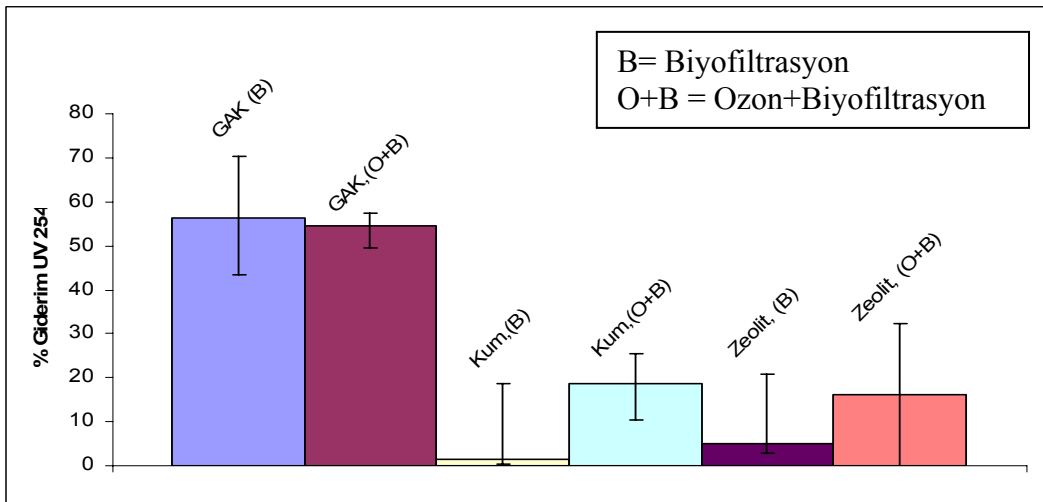
Bütün filtrasyon kolonlarında ikinci bir temas süresi olarak 30 dakika denenmiştir. Şekil 7.51’te 30 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi ve ozonlama sonrası her 3 kolondaki TOK giderimleri görülmektedir. Ozonlama öncesi GAK kolonundaki giderim ortalama olarak %68 civarı iken ozonlanmış suyun filtreye beslenmesi ile bu giderim %12 artarak %80 olmuştur. Kum ve zeolit kolonlarında aktif karbon kolonuna benzer şekilde bir artış olmamış ve ozonlama öncesi giderim %30 civarı iken ozonlama sonrası da sadece %5’lik bir artış ile %35 olduğu belirlenmiştir.

Şekil 7.52’te 30 dakikalık temas süresi sonrasında ÇOK giderimi görülmektedir. TOK giderimine benzer olarak aktif karbon kolonunda ozonlama öncesi giderim %65 civarı iken ozonlama sonrası bu verim %85 olmuştur. Kum ve zeolit kolonlarında ozonlama öncesi verim %30 iken, ozonlama sonrası ÇOK giderimi artarak %45 olmuştur.



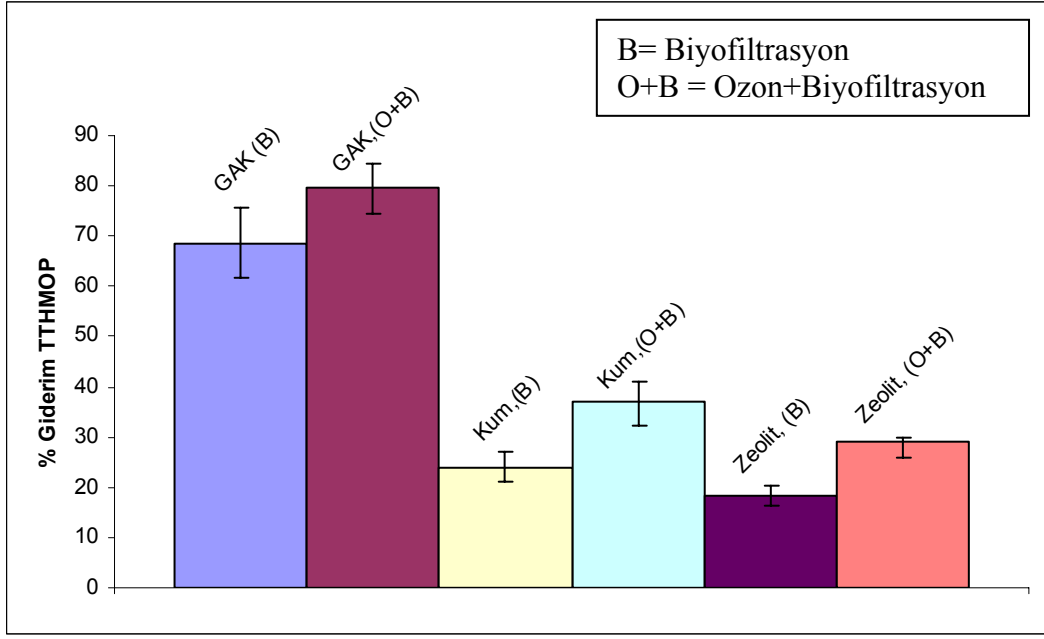
Şekil 7.52 Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin ÇOK giderimi üzerine etkisi

Şekil 7.53'te 30 dakikalık temas süresi sonrasında biyofiltrelerin UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi görülmektedir. Ozonlama öncesi GAK malzemeli biyofiltredeki UV<sub>254</sub> giderimi %55 iken ozonlama sonrası verimde herhangi bir değişim olmamıştır. Kum ve zeolit malzemeli biyofiltrelerde ise ozonlama öncesi herhangi bir giderim gözlenemezken ozonlama sonrası giderim %15 civarına kadar çıkmıştır.



Şekil 7.53 Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin UV<sub>254</sub> giderimi üzerine etkisi

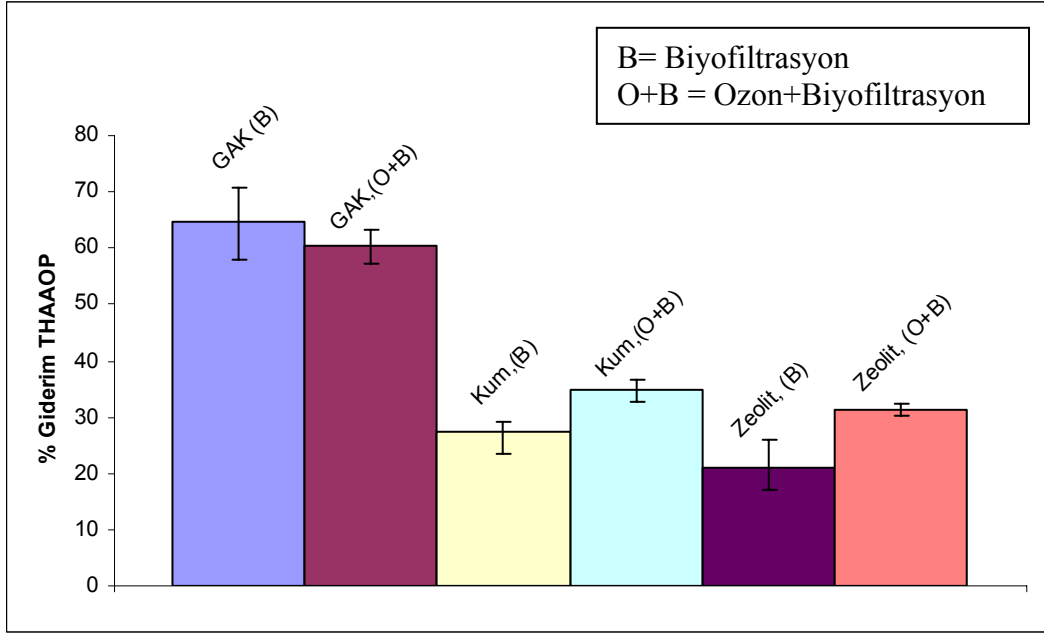




**Şekil 7.54** Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin THM giderimi üzerine etkisi

30 dakikalık temas süresinde ozonlama öncesi ve sonrası her üç filtrasyon malzemesinin THMOP giderimleri Şekil 7.54’da görülmektedir. TOK, ÇOK ve UV<sub>254</sub> ölçümlerine benzer şekilde GAK kolonundaki giderim diğer iki filtrasyon malzemesininkine göre çok daha fazladır. Bu giderimler GAK kolonunda ortalama %70 civarı iken, kum kolonunda %23, zeolitte ise %19’dür.

Ozonlama sonrası filtrelerdeki DOM gideriminin artmasıyla bağıntılı olarak THMOP giderimide artmıştır. GAK kolonunda %10 artarak %80, kum ve zeolit kolonlarında ortalama 10’luk bir artış göstererek sırasıyla %32 ve %29 olmuştur. Daha önceki kısımlarda değinildiği üzere doğal organik maddeler DYÜ oluşumuna sebep olurlar. Ozonlama sonrası artan DOM giderimi ile DYÜ oluşumunda azalma sağlanmıştır.



**Şekil 7.55** Ozonlama öncesi ve sonrası 30 dakikalık temas süresinde kum, GAK ve zeolitin HAA giderimi üzerine etkisi

Ozonlama öncesi ve sonrası HAAOP giderimine bakıldığı zaman (Şekil 7.55) yine aktif karbon kolonunda %65 gibi bir giderim olurken kum ve zeolit kolonlarında sırasıyla %28 ve %20'lik bir verim elde edildiği görülmektedir. Ozonlama ile GAK kolonunda %5'lik bir düşüş gerçekleşerek %60 civarında bir verim elde edilmiştir. Kum malzemesinin 30 dakikalık temas süresi ve ozonlanmış su ile beslenmesi sonrasında %7'lik bir artış gerçekleşerek %35'lik bir verim elde edilmiş zeolit kolonunda ise %10'luk bir artış ile toplamda %30'luk bir verim elde edilmiştir.

## 8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Ozonlamanın DOM giderimi ve DYÜ oluşumu üzerine literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Aynı şekilde ozonlama+biyofiltrasyon sisteminin DYÜ gideriminde çok daha etkin bir yöntem olduğu literatür çalışmalarında ortaya konmuştur. Bu tez çalışmasında ise literatürde ortaya konmuş olan bu faydaların Eskişehir içme ve kullanma suyu kaynağı olarak kullanılan Porsuk suyu üzerinde etkisi incelenmiştir. Çalışma genel olarak; ozonlamanın model su üzerine, ozonlanın Porsuk suyu üzerine, biyofiltrenin Porsuk suyu üzerine ve ozonlama+biyofiltrasyon sisteminin Porsuk suyu üzerine etkisi olarak dört basamaktan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk basamağı olan ozonlamanın, hümik asit ve ultra saf su ile hazırlanmış olan model su üzerinde DOM giderimi ve DYÜ oluşumuna etkisinin incelendiği ilk bölümde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Üç farklı derişimde (10 mg/L, 25 mg/L ve 50 mg/L) hazırlanan hümik asit çözeltilisinde ozonlamanın etkin bir şekilde DOM'un göstergesi olan TOK parametresinde ortalama %15 giderimi sağladığı görülmüş,
- Yine sudaki aromatik yapının göstergesi olan UV<sub>254</sub> değerinde 7,2 mgozon/mgTOK dozunda her üç derişimde de %25 lik bir giderim sağlanarak sudaki aromatik yapının kırıldığı görülmüş,
- DYÜ oluşumunun değerlendirilmesin de önemli bir parametre olan ve suyun hidrofilik veya hidrofobik yapısının göstergesi olarak literatürde kullanılan SUVA değerinde ozonlama ile özellikle yüzeysel su kaynaklarında bulunan SUVA değerine yakın başlangıç SUVA değeri olan 10 mg/L'lik hümik asit derişimde suyun hidrofobik yapısının kırıldığı görülmüş,
- Ozonlamanın THMOP üzerine etkisine bakıldığında ise, 7,2 mgozon/mgTOK ozon dozunda 50 mg/L, 25 mg/L ve 10 mg/L hümik asit derişimlerinde sırasıyla %37, %48 ve %66'lık bir giderim elde edilmiştir.
- Benzer şekilde ozonlamanın HAAOP üzerine etkisine bakıldığında yine büyük derişimden küçüğe doğru %11, %10 ve %60 giderim elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise ozonlamanın tek başına Porsuk suyu üzerine etkisi incelendiğinde şu sonuçlar elde edilmiştir;

- Başlangıç  $UV_{254}$  değeri  $0,147 \text{ cm}^{-1}$  iken  $6,1 \text{ mgO}_3/\text{mgTOK}$  ozon dozunda %59 giderim ile  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  değeri elde edilmiştir. Grafikten görüldüğü üzere  $2,1 \text{ mgozon}/\text{mgTOK}$  değerine kadar giderim hızı daha yüksektir. Bu dozdan sonra yine  $UV_{254}$  değerinde azalma görülmekte ancak ilk kısım kadar hızlı olmadığı dikkati çekmektedir.
- Porsuk suyunun ozonlanması sonucu TOK değerindeki değişimde ise dozu arttıkça TOK miktarında da artış olduğu ortaya çıkmıştır.
- Porsuk suyunun SUVA değeri  $2,63 \text{ L}/\text{mg.m}$ 'dir ve buda suyun yarı hidrofobik, yarı hidrofilik yapı göstermektedir. Ozon dozu  $6,1 \text{ mgozon}/\text{mgTOK}$  olduğunda bu değer %64'lük giderim ile  $0,94 \text{ L}/\text{mg.m}$  değerine düşmüş ve suyun tüm hidrofobik yapısı kırılarak hidrofilik yapıya sahip olması sağlanmıştır. Ozon dozu  $2,6 \text{ mgozon}/\text{mgTOK}$  değerine kadar SUVA'daki giderim yine çok daha hızlı olmaktadır ve bu ozon dozunda SUVA değeri  $1,4 \text{ L}/\text{mg.m}$  ile %50'lik bir giderim olduğu görülmüştür.
- Ozonlanmamış suyun THMOP  $462 \mu\text{g}/\text{L}$  iken artan ozon dozlarıyla bu konsantrasyon düşmeye başlamış ve maksimum ozon dozu olan  $6,1 \text{ mgozon}/\text{mgTOK}$  değerinde %56 giderim ile  $201 \mu\text{g}/\text{L}$  değerine düşmüştür. Yine  $2,1 \text{ mgozon}/\text{mgTOK}$  değerine kadar olan düşüşün hızlı olduğu bu değerden sonra ise giderim verimi hızının azaldığı görülmekte ve bu sayısal olarak  $2,1 \text{ mgozon}/\text{mgTOK}$  ozon dozunda %41 olarak ortaya çıkmıştır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında Porsuk suyundan DOM giderimi ve DYÜ oluşumunu en aza indirmede biyofiltre sisteminin tek başına etkisi gözlemlenmiştir. Bu çalışma boyunca kum, aktif karbon ve zeolit dolgulu üç ayrı biyofiltre sistemine Porsuk nehrinden getirilen su hiçbir işleme tabii tutulmadan beslenmiştir. Biyofiltre sistemine Porsuk suyunda herhangi bir işlem yapılmadan beslenmesi çalışmasında 15 dakikalık temas süresinde kum kolonunda TOK,

ÇOK, UV<sub>254</sub>, THMOP ve HAAOP giderim verimleri sırasıyla %30, %25, %5, %15 ve %18 olmuştur. Zeolit dolgulu biyofiltre kolonunda da hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. Her iki malzemeli filtrelerdeki temas süresinin 30 dakikaya çıkarılması ile verimlerde ortalama %15'lik bir artış gerçekleşmiştir. GAK dolgulu biyofiltre sisteminde ise TOK giderimi 15 dakikalık temas süresinde %52 iken temas süresinin 30 dakikaya çıkması ile verim %68 olmuştur. Yine temas süresi 15 dakika iken ÇOK ve UV<sub>254</sub> giderimi sırasıyla %50 ve %40 iken temas süresinin 30 dakikaya çıkması ile %15 lik bir artış ile sırasıyla %65 ve %55'lik verimler elde edilmiştir. THMOP sonuçlarına bakıldığında 15 dakikalık temas süresi sonrasında ortalama 80µg/L civarlarına, 30 dakikalık temas süresinde ise 45µg/L derişiminde kirletici suda kaldığı tespit edilmiştir. HAAOP ölçümlerinde ise 15 ve 30 dakikalık temas süreleri sonucunda suda oluşan kirletici konsantrasyonları 165µg/L ve 105µg/L olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, ozonlama + biyofiltrasyon sistemi birlikte kullanılarak DOM giderimi ve DYÜ oluşumuna etkisi gözlemlenmiştir. Bu çalışmada 3 farklı filtrasyon malzemesi eş zamanlı kullanılarak farklı filtrasyon malzemelerinde oluşan giderimin bulunması ve en iyi performansı sağlayacak dolgu malzemesine karar verilmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda her filtrasyon malzemesinde 15 ve 30 dakikalık 2 farklı temas süresi denenerek optimum temas süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Filtrelere beslenecek suyun ozon dozuna karar vermede 2. aşamadaki sonuçlar baz alınmış ve hem ekonomik hemde giderim açısından optimum doz olarak ortaya çıkan 2 mgozon/mgTOK seçilmiştir. Ozonlanmış suyun biyofiltrelere beslenmesi sonucu ortaya çıkan sonuçlara göre granüler aktif karbonun filtrasyon malzemesi olarak kullanımı, kum ve zeolite göre çok daha verimli olarak görülmektedir. GAK kolonlarında 15 ve 30 dakikalık temas sürelerinde %70 ve %90 lık TOK giderimi, %40 ve %55 UV<sub>254</sub> giderimi, %60 ve %80'lik THM giderimi ve son olarak ta %55 ve %65'lik HAA giderimi elde edilmiştir. Bu sonuçların yanı sıra ozonlanmış suyun GAK malzemeli biyofiltrelere beslenmesi ile THMOP ve HAAOP derişimlerinin konulması planlanan 150µg/L THM ve 100µg/L HAA standartlarının çok altında olması,

DYÜ gideriminde bu sistemin verimli bir şekilde kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında biyofiltrasyon sisteminin DOM giderimi ve DYÜ oluşumunu engellemede etkin olduğu görülmüştür. Biyofiltre sisteminden önce bir ozonlama ünitesinin konulması ile DOM giderimi verimlerinin arttığı ve DYÜ oluşum potansiyellerinde azalma olduğu görülmektedir. Ancak ozon+biyofiltrasyon sisteminin, tek başına biyofiltre sisteminden çok büyük farkla verimlerde yarar sağlayamadığı sonuçlarda görülmektedir. Sonuçlar dikkatlice incelendiğinde Porsuk suyu için kurulabilecek GAK dolgu malzemeli bir biyofiltre sisteminin DOM giderimi ve DYÜ oluşumunu engelleme açısından istenen sonuçları verebildiği rahatlıkla görülebilmektedir. Eskişehir içme ve kullanma suyu olarak kullanılan Porsuk nehrinin bu sistemler olmaksızın nihai klorlama sonrası THMOP ve HAAOP oldukça yüksektir. Bu bileşiklerin kanserojen oldukları ve halk sağlığı açısından çok büyük risk yarattıkları literatürde ortaya konmaktadır. Eskişehir içme suyu arıtım tesisinde yapılan bu yüksek lisans çalışmasının pilot ölçekli olarak denenmesinden sonra biyofiltrasyon sisteminin DOM giderimi ve DYÜ oluşumunu engellemede kullanılabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır.

## 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.
- Albagnac, G., (1990), ‘*Biomass retention in advanced anaerobic reactor,*” Water Sci. Tech., **22:1/2**:17.
- Amy G. L., (1992), “*Using NOM characterization for the evaluation of treatment*” Proc. of NOM Workshop sponsored by Lyonnaise des Eaux-Dumez and AWWA Research Foundation, Chamonix, France.
- Amy, G. L., (1993), ‘*Using NOM characterization for evaluation of treatment,*” presented at the NOM workshop, sponsored by Lyonnaise des Eaux-Dumez and AWWA Research Foundation, Chamonix, France.
- AWWA Committee Report, (1981), “*Assessing microbial activity on GAC,*” Journal of AWWA, **73**:8.
- Bablon, G., C. Ventresque and R. B. Aim, (1988), ‘*Developing a sand-GAC filter to achieve high-rate biological filtration,*” Journal of AWWA, **80:12**:47.
- Barrett, Sylvia; Hwang, Cordelia; et al. (2003). “*Occurrence of NDMA in Drinking Water: A north American Survey*”, 2001-2002. American Water Works Association Annual Conference.
- Barron L., Paul B., (2004), “*Determination of haloacetic acids in drinking water using suppressed micro-bore ion chromatography with solid phase extraction*” Analytica Chimica Acta, **522, 2**, Pages 153-161
- Cabaniss S. E., Zhou Q., Maurice P. A., Chin Y-P. ve Aiken G. R., (2000), “*A log-normal distribution model for the molecular weight of aquatic fulvic acids*”, Environmental Science and Technology, **34(6)**, 1103-1109.

- Christman R. F., Johnson J. D., Pfaender F. K., Norwood D. L., ve Webb M. R., (1980), "*Chemical identification of aquatic humic chlorination products*, In: *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*", eds., R. L. Jolley et al., **3**, pp. 75-83, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Cognet L., Courtois Y. ve Mallevalle J., (1986), "*Mutagenic activity of disinfection by-products*", *Environmental Health Perspectives*, **69**, 165-175.
- 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.
- Croue J. P., Labouyrie-Rouillier L., Violleau D., Lefebvre E. ve Legube B., (1996). "*Isolation and characterization of natural organic matter from surface water: comparison of resin adsorption and membrane filtration isolation procedures*", Proc. of IHSS Natural Organic Matter Workshop: Influence of NOM Characteristics on Drinking Water Treatment and Quality, Poitiers, France.
- De Leer E. W. B., Sinninghe D. J. S., Erkelens C. ve De Galan L., (1985). "*Identification of intermediates leading to chloroform and C4 diacids in the chlorination of humic Acid*", *Environmental Science and Technology*, **19**, 512-522.
- Dojlido J., Zbie E., Swietlik R., (1999), "*Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland)*" *Water Research*, **33**, **14**, Pages 3111-3118
- Eberle S. H. ve Beuerstein W., (1979). "*On the pK spectrum of humic acid from natural waters*", *Naturwissenschaften*, **66**, 572-573.
- Evans ,F.L., (1972), "*Ozone in Water and Water and Wastewater* ", Ann Arbor Science Publishers Inc.,Ann Arbor, Mich.
- 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,
- Gerecke, A. C. and David L. Sedlak. (2003). "*Precursors of N-nitrosodimethylamine in natural waters*". Environ. Sci. Technol. **37**, 1331-1336
- Gjessing E. T., (1976). "*Physical and Chemical Characteristics of Aquatic Humus*", Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Glaze, W. H., M. Koga and D. Cancilla, (1989), "*Ozonation by-products 2: improvement of an aqueous phase derivatization method for the detection of formaldehyde and other carbonyl compounds formed by the ozonation of drinking water,*" Environ. Sci. & Technol., **23**:7:838.
- Gottschalk, C. et. al., (2000), "*Ozonization of Water and Waste Water . Ed. Wiley-VCH*", Weinheim, Germany,.
- Graham JE, Andrews SA, Farquhar GJ, Meresz O (1996) "*Factors affecting NDMA formation during drinking water treatment*". In: Proceedings of the 1995 Water Quality Technology Conference. Denver, CO, American Water Works Association.
- Graham, N.J.D., Perry, R., Jiang, J.Q. ve Wardlaw, V.E. (1996), "*The Significance of Algae as Trihalomethane Precursors,*" Water Science, **37**, 83-89.
- Griffiths W.D., Bennett A., Speight S., Parks S., (2005), "*Determining the performance of a commercial air purification system for reducing airborne contamination using model micro-organisms: a new test methodology*" Journal of Hospital Infection, **61, 3**, Pages 242-247
- Haag, W. R. And J. Hoigne, 1983, "*Ozonation of bromide-containing waters, kinetics of formation of hypobromous acid and bromate,*" Environ. Sci. & Technol., **17**:5:261.

- Hanna J. V., Johnson W. D., Quezada R. A., Wilson M. A. ve Xiao-Qiao L., (1991). “*Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination*”, Environmental Science and Technology, **25(6)**, 1160-1164.
- Harrington G. W., Bruchet A., Rybacki D., ve Singer P.C., (1996). “*Characterization of natural organic matter and its reactivity with chlorine, In: Water Disinfection and Natural Organic Matter: Characterization and Control*”, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 138-158, Lewis Publishers, FL.
- 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.
- Heller-Grossman L., Manka J., Limoni-Relis B., Rebhun M., (1993), “*Formation and distribution of haloacetic acids, THM and tox in chlorination of bromide-rich lake water*” Water Research, **27**, 8, Pages 1323-1331
- Hoigne and Bader, H.,(1976). “*The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Process in Aqueous Solutions*”.
- Hubele, C, (1986), “*Design of fixed bed adsorbers using mathematical models,*” Water Supply, **4**:197.
- Huck, P. M., P. M. Fedorak and W. B. Anderson, (1989), “*Effect of water treatment processes on concentrations of assimilable organic carbon,*” Proceedings,12th Intl. Symp. On Wastewater Treatment; 1st Canadian Workshop on Drinking Water, Nov. 20, Montreal, Quebec, Canada.
- Huffman E. W. D. Jr. ve Stuber H. A., (1985). “*Analytical methodology for elemental analysis of humic substances, In: Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*”: Geochemistry, Isolation, and Characterization, eds., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, pp. 433-455, John Wiley & Sons, New York, NY.
- İTATS, (2005), *İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği*, , T.C. Sağlık Bakanlığı, Resmi Gazete, No:25730, ANKARA

- Jago, p. H. and G. Stanfield, (1984), "*Application of ATP determination to measurement of growth potential in water,*" Research Report, Water Research Center, medmenham, UK.
- Johnson J. D., Christman R. F., Norwood D. L. ve Millington D. S., (1982). "*Reaction products of aquatic humic substances with chlorine*", *Envir. Heath Perspectives*, **46**, 63-71.
- Jwell, W. J., (1990), "*Fundamentals and advances in expanded bed reactors for wastewater treatment,*" Chapter 9 in *Wastewater Treatment by Immobilized Cells*.
- 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.
- Koch, B., M. Ostermann, H. Hoke and D. C. Hempel, (1991) "*Sand and activated carbon as biofilm carriers for microbial degradation of phenols and nitrogen-containing aromatic compounds,*" *Water Research*, **25**:1:1.
- Krasner, S.W., Croue, J.P., Buffle, J. ve Perdue, E.M. (1996), "*Three approaches for characterizing NOM,*" *Jour. of AWWA*, **88**, 66-79.
- Langlais, B, D. A. Reckhow and D. R Brink, (1991), "*Ozone in Water Treatment: application and engineering,*" Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Larson R. A. ve Weber E. J., (1994). "*Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*", Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- LeChevallier, M. W., W. C. Becker, P. Schorr and R. G. Lee, (1992), "*Evaluating the performance of biologically active rapid filters,*" *Journal of AWWA*, **84**:4:136.
- Leenheer J. A. ve Huffman E. W. D. Jr., (1976). "*Classification of organic solutes in water by using macroreticular resins*", *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, **4**, 737-751.
- Li, A. Y. and F. A. DiGiano, (1983), "*Availability of sorbed substrate for microbial degradation on granular activated carbon,*" *J. WPCF*, **55**:392.

- Liang X., Fuller B., Singer J. D., (2000), "*Ethnic differences in child care selection: the influence of family structure, parental practices, and home language*" *Early Childhood Research Quarterly*, **15, 3**, Pages 357-384
- Liao W., Christman R. F., Johnson J. D., ve Millington D. S., (1982). "*Structural characterization of aquatic humic material*", *Environmental Science and Technology*, **16**, 403-410.
- Liu Y., Mou S., Chen D.; (2004), "*Determination of trace-level haloacetic acids in drinking water by ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry*" *Journal of Chromatography A*, **1039**, 1-2, Pages 89-95
- MacCarthy P. ve Suffet I. H., (1989). "*Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants, In: Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of Pollutants*", eds., I. H. Suffet and P. MacCarthy, American Chemical Society, Advances in Chemistry Series 219, pp. xvii-xxx, Washington DC.
- 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.
- 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.
- Mallevalle, J. and J. C. Cournaire, (1982), "*Contribution of ozone to the removal of organic materials in a process including a slow filtration through sand and activated carbon,*" *Ozone: Science and Engineering*, **4**, pp. 33-44.
- Malliarou E., Collins C., Graham N., Nieuwenhuijsen M. J., (2005), "*Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom*" *Water Research*, **39, 12**, Pages 2722-2730
- Maloney, S. W. et. al., (1982), "*Bacterial TOC removal on sand and GAC,*" *Proceedings, National Conference on Environmental Engineering, ASCE, Minneapolis, MN, July 14-16, 1982.*

- Martin D. F. ve Pierce R. A., (1975). "*A convenient method of analysis of humic acids in freshwater*", Environment Letters, **1**, 49-52.
- McKnight D. M., Klein J. ve Wissmar R. C., (1985). "*Changes in the organic material in lakes in the blast zone of Mt. St. Helens*", Washington, U.S. Geol. Surv. Circ., 850
- Meier J. R., Ringhand H. P., Coleman W. E., Schenck K. M., Munch J. W., Streicher R. P., Kaylor W. H. ve Kopfler F. C., (1986). "*Mutagenic by-products from chlorination of humic acid*", Environmental Health Perspectives, **69**, 101-107.
- Miller, G. W. and R G. Rice, (1978), '*European water treatment practices - the promise of biological activated carbon*,' Civil Engineering-ASCE, No **2**, pp. 81-83.
- Miltner, R. J. and R S. Summers, (1992). "*A pilot-scale study of biological treatment*,"*Proceedings*", Water Quality, AWWA Annual conference, Vancouver, Canada.
- Miner R.A., Amy G.A., Eds., (1996), "*Disinfection by-products in water treatment*". The chemistry of their formation and control, Lewis Publishers, Boca Raton, FL,.
- Montgomery, J.M. (1985), "*Water Treatment Principles and Design*", John Wiley ve Sons Inc., USA.
- Morris J. C., (1975). "*Formation of Halogenated Organics by Chlorination of Water Supplies*", EPA 600/1-75-002, Cincinnati, OH.
- 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.
- Namkung, E. and B. E. Rittmann, (1987), '*Removal of taste- and odor-causing compounds by biofilm grown on humic substances*,' Journal AWWA, **79**:7.
- Norwood D. L., Johnson J. D., Christman R. F. ve Millington D. S., (1983). "*Chlorination products from aquatic humic material at neutral pH*, *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*", eds., R. L. Jolley et al., **4**, pp. 191-200, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.

- Owen, D. M., G. L. Amy and Z. K. Chowdhury, (1995), *'Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability'*, AWWA Research Foundation.
- 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
- Peclaris G. M., Koutsotolis K., Seferiadis K., Mantzios A., Nikolaou E., Kolios G., (1999), *"Effect of monensin and progesterone priming on ram-induced reproductive performance of boutsiko mountain breed ewes"* Theriogenology, **51**, 3, Pages 531-540
- Pontius, F.W. (1990), *"Water Quality and Treatment, Fourth Edition"*, McGraw Hill Inc.
- Prevost, M. et. al. (1989). *"Full-scale evaluation of biological activated carbon filtration for the treatment of drinking water"*. Proceedings of WQTC-AWWA, Philadelphia, 1989.
- Prevost, M., R. Desjardins, D. Duchesne, H. Baribeau, J. Coallier and A. Gadbois, (1991). *"Optimization of short term chlorine demand removal by biological activated carbon filtration,"* submitted to Water Research.
- Qi Y., Shang C., Irene M. C. Lo, (2004), *"Formation of haloacetic acids during monochloramination"* Water Research, **38**, **9**, Pages 2375-2383
- Ranville J. F., Harnish R. A. ve McKnight D. M., (1991). *"Particulate and colloidal organic material in Pueblo Reservoir, Colorado: Influence of autochthonous source on chemical composition"*, In: Organic Substances and Sediments in Water, Vol:1 Humics and Soils, ed., R. A. Baker, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Rashid M. A., (1985). *"Geochemistry of Marine Humic Compounds"*, Springer-Verlag, New York, NY.
- Reasoner, D. J. and E. W. Rice, (1989), *'USEPA experience with AOC and coliform growth response assays,'* presented at the workshop on Measurement of AOC in the Field of Drinking Water Treatment, Karlsruhe, Germany

- Reckhow D. A. ve Singer P. C., (1985). "*Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation*", In: *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, eds., R. L. Jolley et al., **5**, pp. 1229-1257, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- 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.
- Reinhard M. ve Stumm W., (1980). "*Kinetics of chlorination of p-xylene in aqueous solution*," In: *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, eds., R. L. Jolley et al., **3**, pp. 209-218, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- Rice, R.G., (1980), "*The Use of Ozone to Control Trihalomethanes in Drinking Water Treatment*, **2-2-75**.
- Richardson D.Susan, (2003), "*Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, Trends in Analytical Chemistry*", **22** No.10-668,
- Riffaldi R. ve Schnitzer M., (1972). "*Effects of 6 N HCl hydrolysis on the analytical characteristics and chemical structure of humic acids*", *Soil Science*, **115**, 349-356.
- Rittmann, B. E. and P. M. Huck, (1989). "*Biological treatment of public water supplies*," *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, **19**:2:119.
- Rittmann, B. E. and V. L. Snoeyink, (1984), "*Achieving biologically stable drinking water*," *Journal of AWWA*, **76**:106.
- Rodriguez M. J., Sérodes Jean-B., Levallois P., (2004), "*Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system*" *Water Research*, **38, 20**, Pages 4367-4382
- Rook, J. J. (1974). "*Formation of Haloforms During the Chlorination of Natural Water*." *Water Treatment and Examination*(**23**), 234-243.
- Schnitzer, M. ve Khan, S. U. (1972), "*Humic Substances in the Environment*", (Ed: Marcel, D.), New York, NY.

- Seeger D. R., Moore L. A. ve Stevens A. A., (1985). "Formation of acidic trace organic by-products from chlorination of humic acids", In: Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects, eds., R. L. Jolley et al., **5**, pp. 859-873, Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Sérodes Jean-B., Rodriguez M. J., Li H., Bouchard C., (2003), "Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada)" *Chemosphere*, **51**, **4**, Pages 253-263
- Serthilnathan, PR. and Ganczarzyk, J. J., (1990), "Application of biomass carriers in activated sludge process," Chapter 5, Wastewater Treatment by Immobilized Cells.
- Servais, P., G. Billen, C. Ventresque and G. P. Bablon, (1991), "Microbial activity in GAC filters at the Choisy-le-Roi treatment plant," *Journal of AWWA*, February, 1991
- Shukairy, H. and R. S. Summers, (1993), "Biological treatment for the control of disinfection by-products: a new," in Strategies and technologies for Meeting SDWA Requirements, edited by R. M. Clark and R S. Summers, technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, PA.
- 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.
- Sontheimer, H. and C. Hubele, 1987, "The use of ozone and granular activated carbon in drinking water treatment," *Treatment of Drinking Water for Organic Contaminants*, edited by P. M. Huck and P. Toft, Pergamon Press, New York.
- 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



- Stevenson F. J., (1982). "*Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*", Wiley, New York, NY.
- Stuermer D. H., (1975). "*The characterization of humic substances in seawater*", Ph.D. Dissertation, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, MA.
- Swertfeger, J. et al, (1993), "*The control of ozonation by-products by biological filtration*," Proceedings, AWWA Annual Conference.
- Symons J. M., Krasner S. W., Scilimenti M. J., Simms L. A., Sorensen H. W. Jr., Spietel G. E. Jr., ve Diehl A. C., (1996). "*Influence of bromide ion on trihalomethane and haloacetic acid formation, In: Disinfection By-products in Water Treatment*": The Chemistry of Their Formation and Control, eds., R. A. Minear and G. L. Amy, pp. 91-130, Lewis Publishers, FL.
- Symons J. M., Krasner S. W., Simms L. A. ve Scilimenti M., (1993). "*Measurement of THM and precursor concentrations revisited: The effect of bromide ion*," J. of AWWA, **85(1)**, 51-62.
- Thurman E. M. and R. L. Malcolm, (1983), '*Preparative isolation of aquatic humic substances*,' Environ. Sci. Tech., 15:463.
- 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. (2001), "*Integrated risk information system*". Office of Research and Development (ORD), National Center for Environmental Assessment.
- U.S. EPA. (2002). "*Integrated Risk Information System*". Office of Research and Development (ORD), National Center for Environmental Assessment; <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/search.htm>

- Urbansky E. T., Magnuson M. L., Kelty C. A., Brown S. K., (2000), "*Perchlorate uptake by salt cedar (Tamarix ramosissima) in the Las Vegas Wash riparian ecosystem*" *The Science of The Total Environment*, **256**, 2-3, Pages 227-232
- Valentis, G and J. Lesavre, (1990), "*Wastewater treatment by attached-growth microorganisms on a geotextile support*," *Water Sci. Tech.*, **2:1/2**: 43.
- Van der Kooij, D., W. A. M. Hijnen, and J. C. Kruithof, (1989), "*The effects of ozonation, biological filtration, and distribution on the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water*," *Ozone Sci. & Engrg.*, **11:3**:297.
- Von Gunten, U., (2003a). "*Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*". *Water Research* **37**, 1443-1467.
- Vosmaer, A., (1916), "*Ozone: Its Manufacture, Properties and Uses*". New York: Van Nostrand Publisher,
- Wang, J. Z. and R. S. Summers, (1993), "*The evaluation of organic matter and disinfection by-product control in biofilters with biomass and bioactivity analyses*," *Proceedings, AWWA-WQTC Conference, Miami, Florida.*
- Wayne, F. L. et al., (1984), "*Ozone enhanced biological activated carbon in Denver, Colorado: a pilot plant study*," *Ozone: Science and Engineering*, **6:7** 1.
- White, D. C., (1992), "*Quantitative physicochemical characterization of bacterial habitats*," pp 177-203 in J. S. Poindexter and E. R. Leadbetter, ed. *Bacteria in Nature*, Plenum Press, New York.
- Wilson M. A., Collin P. J., Malcolm R. L., Perdue E. M., ve Cresswell P., (1988). "*Low molecular weight species in humic and fulvic fractions*", *Organic Geochemistry*, **12(1)**, 7-12.
- Wu W. W., Chadik P. A., Davis W. M., Delfino J. J., ve Powell D. H., (1998). "*Using chemical characterization of humic substances to predict disinfection by-product formation*", *Proc. of AWWA Annual Conference, Dallas, TX.*
- Xie Y., (2001), "*Analyzing Haloacetic Acids Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry*" *Water Research*, **35**, **6**, Pages 1599-1602

Yavich A.A., Lee K.-H., Chen K.-Ch., Pape L., Masten S.J., (2004) “*Evaluation of biodegradability of NOM after ozonation*”, *Wat. Res.* 38 2839-2846.

http-1: [www. Hc-sc.gc.ca/ahc-asc/public-consult](http://www.Hc-sc.gc.ca/ahc-asc/public-consult)