



SU KAYNAKLARINDA HÜMİK MADDELERİN REÇİNE ADSORPSİYON KROMATOĞRAFI TEKNİĞİ İLE İZOLASYONU

Sezen KÜÇÜKÇONGAR¹, Mehmet Faik SEVİMLİ², Esra YEL³

^{1,2,3} Selçuk Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak., Çevre Müh. Bölümü, Kampüs-KONYA

¹ ssari@selcuk.edu.tr, ² mfsevimli@selcuk.edu.tr, ³ etarlan@selcuk.edu.tr

ÖZET: Doğal organik maddeler (DOM) tüm yüzeysel sularda ve yeraltı sularında kompleks reaksiyonların bir sonucu olarak bulunduğundan oldukça heterojen bir bileşimdedir. DOM'in yaklaşık %90'ı sularda çözünmüş formda bulunmaktadır ve bu çözünmüş organik maddeler (ÇOM) içerisinde sucul hümitik maddeler (SHM) en yüksek miktarda bulunan fraksiyondur. Su kaynaklarına yönelik çalışmalarda SHM'lere ilginin artmasındaki temel nedenlerden birincisi, içme suyu arıtımında kullanılan farklı oksidan ve dezenfektanlarla verdikleri reaksiyonlar sonucu insan sağlığı için zararlı olan dezenfeksiyon yan ürünlerini (trihalometanlar, haloasetik asitler vd.) oluşturmalarıdır. İkinci neden ise su ortamlarında organik ve inorganik pek çok kirletici ile kompleks oluşturması veya sorplayarak suda taşımaya eğilimli olmasıdır.

SHM'lerin sulardan izolasyonunda çok farklı yöntemler uygulanabilmektedir. Farklı reçineler kullanarak uygulanan reçine adsorpsiyon kromatografi (RAK) tekniği, yüksek hacimlerdeki sulardan SHM'leri gidermek ve konsantrasyon haline getirmek için sıklıkla kullanılan bir metottur.

Bu çalışmada RAK yönteminde Amberlite XAD-8, Bio-Rad AG-MP-50 ve Duolite A-7 reçineleri kullanılarak ÇOM fraksiyonlarına ayırma yöntemi uygulanmıştır. Reçineler, literatürde geliştirilen metotlar ve bazı modifikasyonlarla temizleme ve şartlandırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Farklı yüzeysel su kaynaklarından alınan numunelere RAK yöntemi uygulanarak hidrofobik ve hidrofilik özelliklerine göre altı farklı fraksiyon elde edilmiştir. Bu fraksiyonların farklı yüzeysel su kaynakları için yüzde dağılımları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Doğal organik madde, fraksiyonlama, reçine adsorpsiyon kromatografi.

Isolation of Aquatic Humic Matter by Resin Adsorption Chromatography Technique

ABSTRACT: Natural organic matter (NOM) in surface waters and ground waters are heterogeneous compositions as a result of complex reactions. Approximately 90% of NOM is dissolved form in waters and aquatic humic matter (AHM) is the highest fraction of dissolved organic matter (DOM). The first of the main reasons for increased interest of AHM's in water resources studies is the formation of disinfection by-products (trihalomethanes, halo acetic acids etc.) that are harmful for human health reacting with different oxidant and disinfectant used in drinking water treatment. The second reason is formation complex with organic and inorganic pollutants or sorption for transportation in water.

There are many different methods for isolation of AHM's from waters. Resin adsorption chromatography (RAC) technique used different resins, is a method widely used for the removal of AHMs from waters and to concentrate of AHMs.

In this study, RAC method with using Amberlite XAD-8, Bio-Rad AG-MP-50 and Duolite A-7 resins was applied for fractionation of DOM in water. Resins were cleaned and conditioned with according to methods and modifications in the literature. RAC method was applied to different surface water samples and six different fractions were obtained according to the hydrophobic and hydrophilic

properties for each water sample. Percentage distributions of these fractions of these fractions were determined for different surface water sources.

Key words: Natural organic matter, fractionation, resin adsorption chromatography.

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Çözünmüş Organik Maddeler (Dissolved Organic Matter)

Su kaynaklarındaki ÇOM toprağın yıkanmasından, alg, hayvan ve bitki yan ürünlerinin mevcudiyeti halinde suda meydana gelen biyolojik, kimyasal ve fotokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır (Bezbarua, 1997; Andersen, 2000). Bitkisel ve hayvansal maddelerin biyolojik parçalanması, bitkilerin biyopolimer bozunması, yoğunlaşma-polimerizasyon reaksiyonları, ligninin biyolojik parçalanması, algler ve sucul bitkiler tarafından karbonun fiksasyonu, aminoasit ve şeker etkileşimleri, fotodegradasyon ve oksidasyon bu reaksiyonlar arasında sayılabilir. Bununla birlikte toprak ve bitki kalıntılarından yüzeysel akış ve fırtına gibi nedenlerle organik madde yıkanması, sedimentlerden difüzyon ve yaşayan veya çürümüş vejetasyon da doğal sulardaki organik madde matrislerinin temel sebepleri olarak sıralanabilir. Hümfikasyon, biyolojik aktivite, toprak yapısı ve vejetasyon, hava ve mevsimsel değişimler, yer altı suları, göl ve tatlı su girişimleri ve insan aktiviteleri organik maddelerin içeriğindeki değişikliklere etki eden temel nedenlerdir (Schafer, 2001). Bu nedenle ÇOM; hümfik maddeler, daha küçük molekül ağırlıklı hidrofilik asitler, proteinler, yağlar, karboksilik asitler, amino asitler, karbonhidratlar ve hidrokarbonları içine alan organik maddelerin heterojen bir karışımıdır (Kitiş, 2001).

Sucul hümfik maddeler sulardaki ÇOM içerisinde en yüksek miktarda bulunan fraksiyondur ve toprak humusu, karasal ve sucul bitkiler ile planktonlar tarafından türetilen renkli, polar ve hidrofobik organik asitlerdir (Marhaba ve Van, 2000). Doğal sulardaki hümfik maddeler oldukça farklı şekil ve büyüklükte moleküllerin kompleks bir karışımı olarak heterojen bir kompozisyona sahiptir. Bu nedenle tek bir yapısal formül ile ifade etmek mümkün değildir (Chen, 2003). Bu durum da doğal

sulardaki hümfik maddelerin, yapısal olarak ve klor ile verdikleri reaksiyonlar açısından ticari hümfik maddelerden farklılık göstermesine neden olmaktadır (Kim ve diğ., 2006).

Hümfik maddeler genel olarak asidik çözeltilerdeki çözünürlüklerine bağlı olarak hümfik asitler, fülvik asitler ve hüminler olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır. Hümfik asitler hümfik maddelerin asidik şartlar altında (pH<2) su içerisinde çözünemeyen, fakat daha yüksek pH değerlerinde suda çözünebilir forma gelen fraksiyonunu ifade etmektedir. Fülvik asitler, hümfik maddelerin tüm pH şartları altında suda çözünebilir formdaki fraksiyonudur. Bu fraksiyon hümfik asitlerin asidifikasyon işlemiyle giderimi sonrasında çözültide kalan kısımdır. Hüminler ise hümfik maddelerin tüm pH değerlerinde suda çözünemeyen formda bulunan fraksiyonudur.

ÇOM'in su ortamlarında mevcudiyetinin hem doğal ortamlar hem de arıtma tesisleri üzerinde önemli etkileri mevcuttur. Bunlar dezenfeksiyon yan ürünlerinin (DYÜ) oluşumu, dağıtım sistemlerinde biyolojik olarak yeniden büyüme için substrat olarak kullanımı, metaller ve hidrofobik organik kimyasallarla bağ kurarak onların su arıtma tesisleri ve dağıtım sistemleri boyunca taşınımı, kullanılan koagülan ve dezenfektan/oksidan madde ihtiyacını artırması, aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinde kirleticilerin tutulmasına engel teşkil etmesi ve membranların bozulmasına neden olarak arıtma proseslerinin etkinliğini azaltması ve geniş bir aralıkta fotokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde rol almasıdır.

ÇOM'in doğal sulardan izole edilmesinde uygulanan konsantre etme metodları; reçine adsorpsiyon kromatografi, vakum evaporasyon, çöktürme, çözücü ile ekstraksiyon, ultrafiltrasyon, dondurarak konsantre etme, dietilaminoetil (DEAE) selüloz ile adsorpsiyon ve ters osmozdur (Thurman ve Malcolm, 1981; Serkiz ve Perdue, 1990; Crum ve diğ., 1996; Cho ve diğ., 2000; Ma ve diğ., 2001; Kilduff ve diğ., 2004). Bunlar içerisinde iyonik olmayan

sorplayıcı katılar ile (XAD reçineleri ve analogları) uygulanan kolon kromatografi tekniği, yüksek hacimlerdeki sulardan hüyük maddeleri gidermek ve konsantre hale getirmek için sıklıkla kullanılan tek metottur.

Reçine Adsorpsiyon Kromatografi (RAK) Tekniği (Resin Adsorption Chromatography (RAC) Technique)

Leenheer tarafından geliştirilen metot, organik maddelerin iyonik olmayan reçineler ve iyon değiştirme reçineleri üzerinde adsorplanması esasına dayanmakta ve hidrofobik bazik, asidik ve nötral fraksiyonlar ve hidrofilik bazik, asidik ve nötral fraksiyonlar olmak üzere altı fraksiyona ayrılabilmesini sağlamaktadır. Hidrofobik asidik fraksiyon da hüyük ve fülvik asitlere fraksiyonlanmaktadır. ÇOM'in iyonik olmayan makroporoz bir reçine üzerinde özellikle akrilik-ester XAD-8 reçinesinde adsorplanması, ÇOM'in sadece izolasyonunu sağlamamakta, aynı zamanda hüyük maddelerin fraksiyonlanmasını da sağlamaktadır. Asiditenin organik asitlerin ve bazların iyonizasyon ve çözünürlüğü üzerindeki etkisi iyonik olmayan reçine üzerinde tutulmayı sağlamaktadır (Peuravuori ve Pihlaja, 1997).

Bu çalışmada farklı büyük şehirlerde su temini amacıyla kullanılan üç önemli yüzeysel su kaynağından alınan su numunelerinin, RAK tekniği kullanılarak organik madde fraksiyonlarına ayrılması ve her bir fraksiyonun yüzde dağılımının belirlenmesi hedeflenmiştir.

MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

Su numuneleri Konya Altınapa Barajı, İstanbul Ömerli Barajı ve Ankara Çamlıdere Barajı'ndan alınmıştır. Su numunelerinin genel özellikleri Çizelge 1'de verilmektedir. Alınan numuneler ters osmoz membranından geçirilerek doğal organik maddelerin konsantre edilmesi sağlanmıştır. Kullanılan ters osmoz membranı Filmtec firmasından temin edilmiştir. Laboratuvar ölçekli membran sistemi, 1 adet ters osmoz membranı, 1 adet nanofiltrasyon membranı, ön filtrasyon elemanları, düşük basınç besleme hidroforu, yüksek basınç pompası, konsantre su ve süzüntü suyu debimetreleri, giriş su deposu ve ürün su deposundan oluşmaktadır. Sistem paslanmaz çelikten üretilmiş bir iskelet üzerinde bulunmaktadır ve basınç ayar vanaları ve basınç izleme göstergeleri de bu sistem üzerinde monte edilmiştir.

Çizelge 1 Altınapa Barajı, Ömerli Barajı ve Çamlıdere Barajı ham su numuneleri ölçüm parametreleri
(*Altınapa Dam, Ömerli Dam and Camlıdere Dam raw water samples measurement parameters*)

| Parametre | Altınapa Barajı | Ömerli Barajı | Çamlıdere Barajı |
|--|-----------------|---------------|------------------|
| TOK (mg/L) | 2.48 | 3.40 | 12.92 |
| pH | 8.26 | 7.15 | 7.52 |
| İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | 367 | 280 | 368 |
| Bulanıklık (NTU) | 5.48 | 4.0 | 5.0 |
| Br, $\mu\text{g}/\text{L}$ | <20 | 50 | <20 |
| UV ₂₅₄ , cm^{-1} | 0.033 | 0.067 | 0.080 |
| SUVA ₂₅₄ , L/mg.m | 1.546 | 1.97 | 0.006 |

Supelite DAX-8 reçinesi (XAD-8-4004), Supelco firmasından temin edilmiştir. Reçine polaritesi 150,000 MW değerinden daha yüksek olan bileşikler için ayarlanmış olan bir adsorpsiyon reçinesidir. Bu makroporoz metilmetakrilat kopolimer, akrilik ester reçinenin partikül çapı 40-60 mesh, 225 Å gözenek çapındadır ve 1 g reçine yaklaşık 0.79 mL hacmindeir. Yüzeysel alanı 160 m²/g olan

reçinenin yoğunluğu 25 °C'de 1.09 g/mL'dir. Duolite A-7 anyonik reçine (32610-77-8) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Zayıf bazik, makroporoz, fenol-formaldehit yapıdaki reçine amin işlevselliğine sahiptir. Bio-Rad AG-MP-50 katyonik reçine (53025-53-9), Bio-Rad Laboratories Inc. firmasından temin edilmiştir. Kuvvetli asit, sulfonlanmış, polistiren makroporoz reçine analitik saflıktadır ve toplam

kapasitesi, 1 g kuru reçine için 3.5 meq ve 1 mL reçine yatağı için 1.5 meq'dir. Hidrojen formulu reçinenin tanecik çapı 100-200 mesh, 75-150 μm 'dir. Ağırlıkça % 44-50 nem oranına sahip reçinenin yoğunluğu 0.8 g/mL'dir. Deneylerde kullanılan ultra saf su New Human Power I Scholar-UV marka saf su cihazı ile üretilmiştir.

Toplam organik karbon (TOK) ölçümleri Standart Metot 5310 B'de (APHA, 2005) verilen yüksek-sıcaklıkta yakma metoduna uygun olarak Shimadzu marka ASI-V otomatik örnekleyici ile donatılmış Shimadzu marka TOC-V_{CPH} analizörde gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz sudaki toplam karbon (TC) ve inorganik karbon (IC) miktarlarının ölçümünün yapılmasını sağlamaktadır. TC ve IC analizlerinin her biri için 1-50 mg/L konsantrasyon aralığında 5 noktalı kalibrasyon yapılmıştır.

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

XAD-8 reçinesinin temizlenmesi amacıyla öncelikle reçine 0.1 N NaOH çözeltisi ile sulandırılmış ve süzülerek küçük boyutlu taneler giderilmiştir. 24 saat 0.1 N NaOH çözeltisi içerisinde bekletilmiş ve sırasıyla 24 saat aseton ve hekzan ile Soxhlet ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Reçine ile kolon hazırlanmasında metanol kullanılmıştır. AG-MP-50 reçinesine 24 saat metanol ile Soxhlet ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Reçine ile kolon hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır. Duolite A-7 reçinesi saf su ile sulandırılmış ve süzülerek ince kısmı giderilmiştir. 24 saat aseton ile Soxhlet ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Kolonun hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

Tüm reçineler 1 cm iç çapında ve 60 cm yüksekliğinde cam kolonlara yerleştirilmiştir. Her bir reçineden farklı hacimlerde kullanılmıştır ve reçine hacimlerinin belirlenmesinde Leenheer (1981) ve Thurman ve Malcolm (1981) tarafından geliştirilmiş

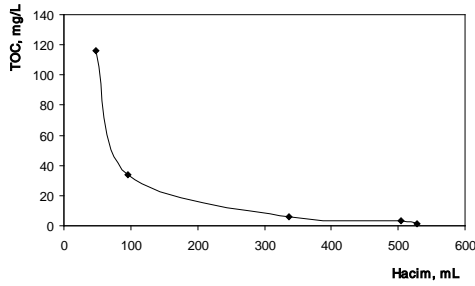
metotlardan faydalanılmıştır. Reçineler kolonda alt ve üst kısımlarından cam yünü ile desteklenmiştir. Reçinelerin şartlandırılması ve fraksiyonlama çalışmalarında minimum 0.3 mL/dk debi geçirebilecek hassasiyette bir peristaltik pompa kullanılmıştır. Uygun debi aralığını belirleyebilmek için Heidolph marka 5201 model pompa ve SP quick model pompa başlığı kullanılmıştır. Peristaltik pompa hortumu olarak, asit, baz ve kullanılan çözücülere dayanıklı Pharmed hortumlar kullanılmıştır. Uygun debinin sağlanabilmesi için iç çapı 0.8 mm, dış çapı 4 mm ve duvar kalınlığı 1.6 mm olan hortum tercih edilmiştir. Tüm bu şartların sağlanması halinde 0.3-8.0 mL/dk debi aralığında akış sağlanabilmektedir. Kolonların giriş ve çıkışlarında muhtemel girişimlere engel olmak için cam veya teflon bağlantılar kullanılmasına özen gösterilmiştir.

Temizlenmiş XAD-8 reçinesi ile oluşturulmuş kolonun şartlandırılması işleminde, önce hekzanı gidermek amacıyla kolona metanol verilmiştir. Kolon çıkışında TOK değeri 2 mg/L'den daha düşük düzeye gelinceye kadar kolona saf su pompalanmıştır. Zamana karşılık elde edilen TOK değerleri Şekil 1'de verilmiştir. Saf suyun ardından kolon sırasıyla 0.1 N NaOH, 0.1 N HCl ve saf su ile yıkanmıştır. Şartlandırılmış XAD-8 kolonuna 250 mL su numunesi 1.0 mL/dk debide verilmiştir. Su numunesinin hacmi suyun organik madde miktarına göre belirlenmiştir (Thurman ve Malcolm, 1981). Numunenin ardından kolona saf su verilmiştir. Bu işlemin ardından kolondan sırasıyla 0.1 N ve 0.01 N HCl ile hidrofobik baz fraksiyonu eluata geçirilmiştir. Su numunesinin pH değeri HCl ile 2'ye ayarlanarak kolondan tekrar geçirilmiştir. Bu işlemin ardından 0.1 N NaOH ile hidrofobik asit fraksiyonu yıkanarak ayrılmıştır. XAD-8 kolonu hava ile kurutularak 15 saat oda sıcaklığında alüminyum folyo tabakaları arasında bekletilmiştir. Soxhlet ekstraksiyon işlemi ile reçineden hidrofobik nötral fraksiyonu metanole çekilmiştir.

Oluşturulan AG-MP-50 reçinesi kolonuna öncelikle 3 N NH₄OH ve hidrojene doyması için 2 N HCl pompalanmıştır. Spesifik iletkenliği kontrol edilerek ilk kolondan alınan çıkış numunesi ikinci kolona verilmiştir. Kolona verilen saf su hacmine karşılık spesifik iletkenlik

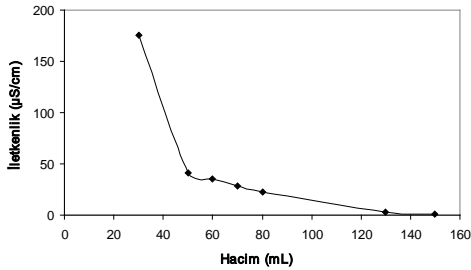
değeri değişimi Şekil 2’de görülmektedir. 1 N NH_4OH ile hidrofilik baz fraksiyonu kolondan yıkanarak ayrılmıştır.

Duolite A-7 reçinesi ile hazırlanan kolon çıkışta TOK konsantrasyonu 2 mg/L’den daha düşük düzeye gelinceye kadar 1 N HCl ile temizlenmiş ve hidroklorit formuna dönüştürülmüştür. TOK konsantrasyonunun zamana karşı değişimi Şekil 3’de verilmektedir. Ardından reçine serbest baz formuna dönüşüncüye kadar kolona 3 N NH_4OH verilmiştir. Kolon çıkışında spesifik iletkenlik 10 μmho değerine gelinceye kadar kolona saf su verilmiştir. Verilen su hacmine karşılık iletkenlik değeri değişimi Şekil 4’de gösterilmiştir. İkinci kolonun çıkışında elde edilen su numunesi bu kolona verilmiştir. 3 N NH_4OH ile hidrofilik asit fraksiyonu kolondan yıkanarak ayrılmıştır. Kolon çıkışındaki fraksiyon ise hidrofilik nötral fraksiyonudur.



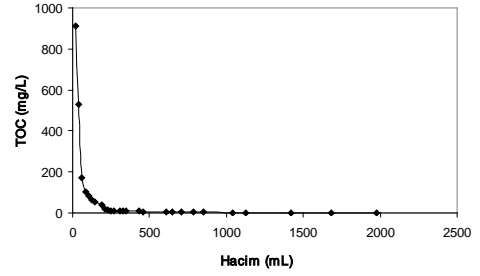
Şekil 1 XAD-8 kolonu şartlandırma işleminde TOK değişimi

(Change of TOC at XAD-8 column conditioning procedure)



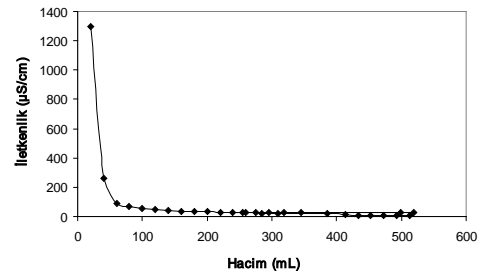
Şekil 2 AG-MP-50 kolonu şartlandırma işleminde iletkenlik değeri değişimi

(Change of conductivity at AG-MP-50 column conditioning procedure)



Şekil 3 Duolite A-7 kolonu şartlandırma işleminde TOK değişimi

(Change of TOC at Duolite A-7 column conditioning procedure)



Şekil 4 Duolite A-7 kolonu şartlandırma işleminde iletkenlik değeri değişimi

(Change of conductivity at Duolite A-7 column conditioning procedure)

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Altınapa Barajı, Ömerli Barajı ve Çamlıdere Barajı'ndan alınan su numuneleri ters osmoz membranından geçirilerek doğal organik maddeler konsantre edilmiş, elde edilen izolat fraksiyonlama işlemi ile altı farklı fraksiyona ayrılmıştır. Her bir su numunesi için elde edilen fraksiyonlar ve yüzdeleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Hidrofobik fraksiyonlar toplam TOK içerisinde % 77 oranı ile Ömerli Barajı'nda en yüksek düzeyde elde edilmiştir. Bunu % 61.2 ile Çamlıdere Barajı ve % 45.1 ile Altınapa Barajı izlemiştir. Literatürde doğal sularda hidrofobik bileşenler % 34-76 aralığında bulunmaktadır (Day ve diğ., 1991; Croue ve diğ.,1993; Leenheer, 1981). Hümik maddeleri içerisinde bulunduran hidrofobik asit fraksiyonu en yüksek Çamlıdere Barajı'nda ve sonra sırasıyla Ömerli ve Altınapa Barajları'nda tespit edilmiştir.

Çizelge 2 Su numunelerinde TOK'un fraksiyonel dağılımları (*Fractional distribution of TOC for water samples*)

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

Dezenfektanlarla verdikleri reaksiyonlar açısından doğal organik maddelerin içme suyu arıtma tesislerinde belirli düzeyde giderimlerinin yapılması gerekmektedir. Bu arıtma işlemi organik maddenin konsantrasyonunun yanı sıra hümik içeriği ile de doğrudan ilişkilidir. Yaygınlıkla uygulanan koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon gibi arıtma proseslerinin suyun hümik içeriğine de bağlı olarak modifiye edilmesi gerekebilmektedir. Çizelge 2'de de görüldüğü üzere farklı bölgelerde bulunan üç yüzeysel su kaynağındaki hidrofobik asit fraksiyonu oldukça değişken düzeylerde olabilmektedir. Bu nedenlerle sularda ÇOM'in tespit edilmesi suyun bu

özelliklerini ifade etmek açısından tek başına yeterli olmamakta, fraksiyon dağılımları (Hidrofobik, hidrofilik ve hümik içerik) ÇOM'lerin giderim metodunun belirlenmesinde ve dezenfektanlarla verdikleri reaksiyonların kontrol altına alınabilmesinde önemli olmaktadır.

Katkı Belirtme (Acknowledgments)

Bu çalışmaya destek veren TÜBİTAK (1041123 no.lu Kariyer Projesi) ve S.Ü. BAP Koordinatörlüğü'ne (05101022 no.lu Tez Projesi) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Andersen, D.O., Alberts, J.J., Takacs, M., 2000, "Nature of Natural Organic Matter (NOM) in Acidified and Limed Surface Waters", *Water Res.*, Vol. 34, No. 1, pp. 266-278.
- APHA/AWWA/WEF, 2005, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Ed.; American Public Health Association, Washington D.C., USA.
- Bezbarua, B. K., 1997, *Modeling Reactions of Ozone with Natural Organic Matter*, Ph.D. Thesis, University of Massachusetts Amherst.
- Chen, K.-C., 2003, *Ozonation, Ultrafiltration and Biofiltration for the Control of NOM and DBP in Drinking Water*, Ph.D. Thesis, Michigan State University.
- Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J., 2000, "Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Factors and Mechanisms Affecting Rejection and Flux Decline With Charged Ultrafiltration (UF) Membrane", *Membrane Sci.*, Vol. 164, pp. 89-110.
- Croue, J.P., Martin, B., Simon, P. and Legube, B., 1993, "Les matieres hydrophobes et hydrophiles des eaux de retenue- extraction, caracterisation et quantification", *Water Supply*, Vol. 11, pp. 79-90.
- Crum, R.H., Murphy, E.M., Keller, C.K., 1996, "A Non-Adsorptive Method for the Isolation and Fractionation of Natural Dissolved Organic Carbon", *Water Res.*, Vol. 30, No. 5, pp. 1304-1311.
- Day, G.M., Beckett, R., Hart, B. and McKelvie, I., 1991, "Characterization of natural organic matter from four Victorian freshwater systems", *Aust J Mar Freshwater Res.*, Vol. 42, pp. 675-687.
- Kilduff, J.E., Mattaraj, S., Wigton, A., Kitis, M., Karanfil, T., 2004, "Effects of Reverse Osmosis Isolation on Reactivity of Naturally Occuring Dissolved Organic Matter in Physicochemical Processes", *Water Res.*, Vol. 38, pp. 1026-1036.

- Kim, H.-C., Yu, M.J., Han, I., 2006, "Multi-Method Study of Characteristic Chemical Nature of Aquatic Humic Substances Isoalted From the Han River, Korea", *Applied Geochemistry*, Vol. 21, pp. 1226-1239.
- Kitiş, M., 2001, *Probing Chlorine Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product (DBP) Formation: Relations with Specific Ultraviolet Absorbance (SUVA) and Development of the DBP Reactivity Profile*, Ph.D. Thesis, Clemson University.
- Leenheer, J.A., 1981, "Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters", *Environmental Science & Technology*, Vol. 15, No. 5, pp. 578-587.
- Ma, H., Allen, H.E., Yin, Y., 2001, "Characterization of Isolated Fractions of Dissolved Organic Matter From Natural Waters and a Wastewater Effluent", *Water Res.*, Vol. 35, No. 4, pp. 985-996.
- Marhaba, T.F., Van, D., 2000, "The Variation of Mass and Disinfection By-Product Formation Potential of Dissolved Organic Matter Fractions Along A Conventional Surface Water Treatment Plant", *J. Hazard. Mater.*, Vol. A74, pp. 133-147.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1997, "Isolation and Characterization of Natural Organic Matter From Lake Water: Comparison of Isolation With Solid Adsorption and Tangential Membrane Filtration", *Environ. Int.*, Vol. 23, No. 4, pp. 441-451.
- Schafer, A.I., 2001, *Natural Organics Removal Using Membranes, Principles, Performance and Cost*, Technomic Publishing, Pp: 365.
- Serkiz, S.M., Perdue, E.M., 1990, "Isolation of Dissolved Organic Matter from the Suwannee River Using Reverse Osmosis", *Water Res.*, Vol. 24, pp. 911-916.
- Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczek-Stanislawiak, U., Nawrocki, J., 2004, "Reactivity of Natural Organic Matter Fractions with Chlorine Dioxide and Ozone", *Water Res.*, Vol. 38, pp. 547-558.
- Thurman, E.M., Malcolm, R.L., 1981, "Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances", *Environmental Science & Technology*, Vol. 15, No. 4, pp. 463-466.