

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İÇMESULARINDA ÖN KLORLAMA İLE THM OLUŞUMU VE
ENGELLEYİCİ ALTERNATİF ÖN DEZENFEKSİYON YÖNTEMLERİ**

Nuray GÖK

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2007

Doç. Dr. Sinan UYANIK danışmanlığında, Nuray GÖK'ün hazırladığı “İçmesularında Ön Klrlama İle THM Oluşumu Ve Engelleyici Alternatif Ön Dezenfeksiyon Yöntemleri” konulu bu çalışma 06/09/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sinan UYANIK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Elif ŞAHİN IŞGIN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Feridun DEMİR

Bu Tezin Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	6
2.1. Doğal Organik Madde Özellikleri ve Kaynakları	6
2.2. Dezenfeksiyon	7
2.2.1. Dezenfeksiyonun tanımı ve tarihi	7
2.2.2. Dezenfeksiyonun amacı	8
2.2.3. En geniş kullanım alanına sahip dezenfektan; klor ve klorun kimyası	9
2.3.1. Trihalometanlarla ilgili literatür özeti	12
2.3.2. Trihalometanların oluşumunu etkileyen faktörler	13
2.3.3. Trihalometanların oluşumu	15
2.3.4. Trihalometanların en bilinen türleri ve sağlığa etkileri	16
2.4. THM Oluşumuna Karşı Alternatif Ön Dezenfeksiyon Yöntemleri	19
2.4.1. Fiziksel yöntemler	19
2.4.2. Kimyasal yöntemler	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM	25
3.1. Materyal	26
3.1.1. Cam malzemelerin hazırlanışı	26
3.1.2. Çözeltilerin hazırlanması	27
3.1.3. Numune hazırlanması	28
3.1.4. Standartlar	28
3.2. Yöntem	29
3.2.1. Numunelerin hazırlanması ve ekstraksiyonu	29
3.2.2. Yapılan analizler	30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	33
4.1. Ön Değerlendirme	33
4.2. THM Değerlendirmesi	34
4.2.1. Farklı pH'larda dezenfektan karşılaştırmalı TTHM oluşum miktarı	34
4.2.2. Halojen (brom) ihtiva eden numunelerin TTHM açısından değerlendirilmesi	38
4.2.3. Halojen (brom) ihtiva eden numunelerdeki THM'lerin tür bazında değerlendirilmeleri	41
4.2.4. TTHM'lerin istatistiksel değerlendirilmesi	43
4.3. TOC Değerlendirmesi	46
4.3.1. Farklı pH'larda dezenfektan karşılaştırma amaçlı hazırlanan numunelerin TOC parametresinin değerlendirilmesi	46
4.3.2. Halojen (brom) ihtiva eden numunelerin TOC parametresi açısından değerlendirilmesi	49
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	50
5.1. Sonuçlar	50
5.2. Öneriler	51
KAYNAKLAR	52
ÖZGEÇMİŞ	55
ÖZET	56
SUMMARY	58

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

İÇMESULARINDA ÖN KLORLAMA İLE THM OLUŞUMU VE ENGELLEYİCİ ALTERNATİF ÖN DEZENFEKSİYON YÖNTEMLERİ

Nuray GÖK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sinan UYANIK
Yıl: 2007, Sayfa: 59

Trihalometanlar (THM) metanın türevidir. Yapılarındaki dört hidrojen atomunun üçü klor, brom ve iyot gibi halojenlerin üç atomu ile yer değiştirir. Bu çalışmada THM olduğu bilinen dört bileşik (kloroform (CHCl_3), bromodiklorometan (CHBrCl_2), dibromoklorometan (CHBr_2Cl) ve bromoform (CHBr_3)) ele alınarak farklı organik madde miktarlarına karşın, artan konsantrasyonlarda eklenen dezenfektanlarla ortaya çıkan THM oluşum potansiyeli gözlenmiştir. Ayrıca bu maddelerin oluşumunun engellenmesi amacıyla, eklenmesi gereken optimum klor miktarı ya da klora alternatif dezenfektan araştırılmıştır. Oluşum potansiyeli incelenen THM'lara etki eden pH, dezenfektan miktarı, ham suyun içerdiği organik madde ve halojen (brom) konsantrasyonu gibi bazı faktörler de dikkate alınmış, bu faktörlerin etkilerinin hangi yönde olduğu araştırılmıştır.

Deneylerde organik madde olarak hümitik asit seçilmiş, dezenfektan olarak ise klor, potasyum permanganat, hidrojen peroksit ve ozon kullanılmıştır. Oluşan THM'lar; hem tür bazında, hem de toplam trihalometanlar (TTHM) olarak değerlendirilmeye alınmışlardır. Ayrıca çalışma sırasında deneylerde kullanılan dezenfektanların hamsudaki organik madde giderim verimi de değerlendirilmiştir.

Deneyler sonunda elde edilen veriler, istatistiksel anlamda SPSS programında değerlendirmeye alınmıştır.

Bu çalışma neticesinde içme suyu olarak kullanılabilen ham sularda organik maddelerin varlığının dezenfeksiyon yan ürünleri ortaya çıkarabileceği bir kez daha kanıtlanmıştır. Yan ürün oluşumunu etkileyen faktörlerin ise dezenfektan (klor) konsantrasyonu ve organik madde konsantrasyonunun kullanılan dezenfektana oranı olduğu görülmüştür. Ayrıca, kullanılan dezenfektanların organik madde giderimindeki etkilerinin çok farklı olmadığı, THM oluşumunu en aza indirmek için ön klorlamada klor dezenfektanı yerine, ozon kullanımının olumlu sonuçlar ortaya çıkarabileceği bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: Organik madde, Dezenfeksiyon, Trihalometanlar, Bromür

ABSTRACT

MSc Thesis

IN DRINKING WATER THM FORMATION WITH PRECHLORINATION AND ALTERNATIVE PRECHLORINATION METHODS

Nuray GOK

**Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sinan UYANIK
Year: 2007, Page: 59**

Trihalomethanes (THMs) are chemical compounds in which three of the four hydrogen atoms of methane (CH₄) are replaced by halogen atoms such as chlorine, bromine, and iodine. Trihalomethanes (THMs) are a by product of the water treatment process. In this study, four compounds (Chloroform, CHCl₃, Dibromochloromethane, CHClBr₂, Bromodichloromethane, CHCl₂Br, Bromoform, CHBr₃), known as THMs were investigated. Increasing concentrations of disinfectants were added into water with increasing concentration of organic content, and consequently THM formation was observed. In addition, in order not to form THM, optimum concentration of chlorine and alternative disinfectants have also been investigated. The effects of some factors such as pH, halogen concentration, organic matter content, disinfectant quantity have also been investigated.

During the experiments, humic acid as organic matter, chlorine, potassium permanganate hydrogen peroxide and ozone as disinfectant were used. Total and individual THM formation were analysed. In addition, the capacity of disinfectants for organic matter removal were also studied.

The observed data were statistically analysed by SPSS program.

As a result of the study, it was seen that THMs were formed when natural organic material, such as the decaying vegetation commonly found in lakes and reservoirs, reacted with chlorine used to treat the water. This reaction produces "disinfection by-products". The factors effecting THM formation were disinfectant concentrations, the ratio of organic matter concentration and used disinfectant quantity. In addition, there was not any significant differences between used disinfectants with regard to organic matter removal. However, it was found that ozone usage instead of chlorine in the prechlorination process can result in positive results.

KEY WORDS: Organic matters, Disinfection, Trihalomethanes, Bromide

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince, akademik anlamdaki yardım ve desteklerinden dolayı danışmanım Doç. Dr. Sinan UYANIK'a, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme ve başta Zeynep YILMAZ, Veysel GÜMÜŐ ve Mustafa ÖZEN olmak üzere tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarımnda deneyim ve bilgilerini benden esirgemeyen Sayın Vedat UYAK'a da teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca gerek tez çalışmamda, gerekse ihtiyaç hissettiğim her zaman maddi-manevi destek ve yardımlarını yanımda hissettiğim kardeşim M.Salih GÖK ve dayım Kasım YENİGÜN'e de teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Hümik maddelerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Temiz sudaki kırılma noktası grafiği	11
Şekil 2.3. Organik madde içerikli sudaki kırılma noktası grafiği.....	11
Şekil 2.4. Klorlu ve bromlu haloformların reaksiyon yolları	16
Şekil 2.5. THM'nin şematik gösterimi	17
Şekil 3.4. A ve B bileşenleri içeren bir karışımın kromatografik ayrılmasının şematik gösterimi ve numunenin kromatogramı	31
Şekil 3.5. Gaz kromatografisinin şematik diyagramı	32
Şekil 4.1. pH 5'te farklı organik madde ve farklı dezenfektan konsantrasyonlarında oluşan TTHM miktarları	34
Şekil 4.2. pH 7'de farklı organik madde ve farklı dezenfektan konsantrasyonlarında oluşan TTHM miktarları	35
Şekil 4.3. pH 9'da farklı organik madde ve farklı dezenfektan konsantrasyonlarında oluşan TTHM miktarları	35
Şekil 4.4. pH 5'te belli konsantrasyondaki organik maddeye klor eklemesiyle TTHM'ndeki değişim	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 4.5. pH 7'de belli konsantrasyondaki organik maddeye klor eklenmesiyle TTHM'ndeki Değişim	37
Şekil 4.6. pH 9'da belli konsantrasyondaki hümik maddeye klor eklemesiyle TTHM'ndeki değişim	37
Şekil 4.7. 0.1 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu	38
Şekil 4.8. 0.5 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu	39
Şekil 4.9. 1 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu.....	39
Şekil 4.10. 2 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu.....	40
Şekil 4.11. 5 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu.....	40
Şekil 4.12. Brom artışıyla kloroformdaki artış-azalış hareketi	41
Şekil 4.13. Brom artışıyla bromodiklorometandaki artış-azalış hareketi	42
Şekil 4.14. Brom artışıyla klorodibromometandaki artış-azalış hareketi	42
Şekil 4.15. Brom artışıyla bromformdaki artış-azalış hareketi	43
Şekil 4.16. TTHM-Cl ₂ arasındaki ilişkinin SPSS'teki grafiği	44
Şekil 4.17. TTHM-TOC/Cl ₂ arasındaki ilişkinin SPSS'teki grafiği	45
Şekil 4.18. Ozon uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri	47
Şekil 4.19. Hidrojen peroksit uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri.....	47
Şekil 4.20. Potasyum permanganat uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri	48
Şekil 4.21. Klor uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri	48
Şekil 4.22. Farklı brom içeren numunelerdeki karşılaştırmalı TOC çıkış değerleri	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. THM öncü maddelerinin kaynakları	7
Çizelge 2.2. İçme ve Kullanma Sularının Dezenfeksiyonunda Klorun Kullanımı İle İlgili Başlıca Gelişmeler	8
Çizelge 2.3. Çeşitli pH değerlerinde HOCl ve OCl ⁻ oranı	10
Çizelge 2.4. En Yaygın Kullanılan Dezenfektanların Temel Özelliklerinin Karşılaştırılması	24
Çizelge 3.1. Numunelerin etiketlenmesi	26
Çizelge 4.1. TTHM'ların TOC/Cl ₂ oranına bağlı istatistiksel açıdan parametrik korelasyonu	43
Çizelge 4.2. TTHM'ların TOC/Cl ₂ oranına bağlı istatistiksel açıdan nonparametrik korelasyonu	44

SİMGELER DİZİNİ

B	Bromoform
BDKM	Bromodiklorometan
DOM	Doğal organik madde
DYÜ	Dezenfeksiyon yan ürünü
HAA	Haloasetik asit
IARC	International Agency fo Research onCancer (Uluslar arası Kanser Araştırma Enstitüsü)
IC	İnorganik karbon
K	Kloroform
KDBM	Klorodibromometan
THM	Trihalometan
TOC	Toplam organik karbon
TC	Toplam karbon
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Amerika Çevre Koruma Ajansı)
WHO	World Health Organization (Dünya Sağlık Teşkilatı)

1. GİRİŞ

İnsan hayatının vazgeçilemez ihtiyaçlarından olan su, tarih boyunca çeşitli sebeplerle kirlenmiştir. Bu yüzden insanların içmesuyu ihtiyacını karşılaması amacıyla, arıtmaya ihtiyaç duyulmuştur. Herhangi bir yüzey suyundan temin edilen içme ve kullanma amaçlı suların halk sağlığı açısından tehdit edici unsurlardan arındırılması gerekir. Bundan yola çıkılarak çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. Bu arıtma yöntemleri en basit haliyle, havalandırma, klasik koagülasyon-flokülasyon, çöktürme, filtrasyon ve dezenfeksiyondur. Bu akım profiline sahip bir sistemle doğal sular arıtılarak insanların kullanımına sunulabilmektedir. Akım profilinde adı geçen ünite dezenfeksiyonda, asıl amaç sudaki zararlı mikroorganizmaları yok etmektir. Bunun yanında, uygulanan dezenfektan çeşidine bağlı olarak suyun başka parametreleri de (koku, tat, organik madde konsantrasyonu, v.b.) etkilenebilmektedir.

Dezenfeksiyonda klor, kalıcı etkiye sebep olması ve maliyetinin diğerlerine göre daha uygun olması dolayısıyla içmesuyu arıtımında en yaygın kullanılan dezenfektandır (Stevens ve ark., 1989). Klordan başka ozon, potasyum permanganat, hidrojen peroksit, (ultraviyole radyasyonu) UV ve başka bazı kimyasallar da dezenfektan olarak kullanılabilir.

Arıtımı yapılacak hamsulardaki doğal organik maddeler (DOM), genelde hümitik olan ve hümitik olmayan maddelerden oluşmaktadır. Hümitik maddeler; hümitik asit, fülvik asit ve hümitinlerden oluşan, amorf, asidik, aromatik, hidrofobik yapıda yüksek molekül ağırlıklı kompleks bileşiklerdir (Alkan ve ark., 2006).

Yapılan araştırmalar, arıtma tesislerinde dezenfeksiyon amaçlı kullanılan kimyasal maddelerin (dezenfektanların) birçoğunun organik maddelerle (hümitik ve fülvik asitler) birleşmesi sonucu dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) meydana getirdiğini göstermektedir (Rook, 1974; Pontius 1990; Batterman ve ark., 1999).

Yaygın bir şekilde kullanılan klor dezenfektanı ile organik maddelerin birleşmesi sonucu da DYÜ olarak, klorlu organik bileşiklerden olan haloasetik asitler (HAA) ve trihalometanlar (THM) meydana gelmektedir (Reckhow ve ark., 1990; Uyak ve Toröz, 2007) ki bunlardan THM'lar DYÜ'leri arasında en önemli olanlarıdır (Montgomery, 1985).

THM'lar dezenfeksiyon yan ürünleri arasında en çok araştırılan bileşikler olmuştur. Bunun nedenleri:

1. Kimyasal oluşumlarının iyi bilinmesi,
2. Oluşum kolaylığı ve sağlık üzerine etkileriyle ilgili verilerin mevcudiyeti,
3. Ölçüm kolaylığıdır.

Metan türevi olarak adlandırılan THM'lar metandaki (CH_4) hidrojen atomlarının yerine klor, brom ve iyot halojenlerinden bir veya birkaçının bağlanması ile oluşmaktadır (Najm, 1994). En sık rastlanan THM bileşikleri; kloroform ($CHCl_3$), bromodiklorometan ($CHBrCl_2$), dibromoklorometan ($CHBr_2Cl$) ve bromoform ($CHBr_3$) olup, genellikle toplam (TTHM) olarak ifade edilmektedirler. Kloroform, içmesuyunda en sık rastlanan ve miktarca en çok bulunan THM formudur (Vogt ve Regli, 1982). Bromür içeren hamsuların klorlanmasıyla ise diğer THM türleri de oluşmaktadır (Chellam, 2000). THM'ların oluşumunda, dezenfektanın çeşidi ve miktarı, suda bulunan organik asitlerin kompozisyonu ve miktarı, su sıcaklığı, mineral tuzların miktarı, brom iyonu konsantrasyonu, mevsim durumu, dezenfeksiyon süresi birer etkendir (Graham ve ark., 1998).

Çoğu zaman klor dağıtım sisteminde artılmış suyun tüketicilere ulaşması sürecinde, suya sonradan karışması muhtemel bakteriyel kirliliklere karşı klor miktarı, kalıntı klor kalacak şekilde eklenir. Ancak su klorlamasının 1974'ten bu yana söz konusu olan DYÜ'lerini oluşturduğu bilindiğinden (Rook, 1974) olabilecek olumsuz sağlık etkileri için büyük bir endişe oluşmuş, başta Amerika'da olmak üzere bu konuyla ilgili araştırma çalışmalarına yön verilmiştir (Simpson ve Hayes, 1998) ve günümüzde konuyla ilgili çalışmalar Dünya'nın birçok yerinde devam etmektedir.

1976'da Amerikan Kanser Enstitüsü tarafından açıklanan bir bilgi içmesularında yüksek konsantrasyonlardaki THM'lerin kanserojenik etkiye sahip olduklarını onaylamıştır (Özbelge, 1999). Ayrıca bu bileşiklerin, anaerobik çamur çürütme ünitesinde performans düşüklüğüne veya yüksek derecede inhibisyona neden olduğu belirtilerek, nihayetinde bu bileşiklerin ünite faaliyetinin durmasına yol açmalarıyla insan hayatını dolaylı olarak olumsuz etkiledikleri de Swanwick ve Foulkes tarafından ortaya konmuştur (Swanwick ve Foulkes, 1971).

Yapılan araştırmalarla THM'lerin mesane, bağırsak kanserine (Hileman, 1992), gebelikte düşük doğum kilosu gibi olumsuz etkilere (Gallagher ve ark., 1998), üreme-gelişmeyle ilgili olumsuz etkilere (Batterman ve ark., 1999), ve karaciğer, böbrek ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere sahip oldukları (Pontius, 1998) ortaya konmuştur. İnsanlar klorla dezenfekte edilen musluk sularını sadece içmesuyu olarak değil, yemek pişirme, el-yüz yıkama, duş alma, çamaşırları yıkama, temizlik v.s. amaçlı da kullanırken THM'lara daha fazla maruz kalmaktadırlar (Wang ve ark., 2006). Söz konusu DYÜ'leri bilinen olumsuz sağlık etkilerinden dolayı gelişmiş ülkelerde kontrol altına alınmaya çalışılmış ve içmesuyu standartlarında Avrupa Birliği'nin 1995 yılında hazırladığı yönergeyle, kloroform değerinin 40, ve bromodiklorometan değerinin 15 µg/l olması uygun görülmüştür (Kuivinen ve Johnson, 1999). USEPA, 1998 yılında içmesuyu kalite standardı olarak TTHM değerinin ilk kademede 80 µg/l olmasını, ikinci kademede 40 µg/l'ye düşürülmesini öngörmüş, (USEPA, 1999), ilerleyen yıllardaki yasal düzenlemelerde ise söz konusu yan ürünlerin tür bazında değerlendirilmesi ve bunlardan bazıları için yeni sınır değerler getirilmesi konularında çalışmalar yapmıştır. Bu THM türlerinden kloroform için 70 µg/l değeri uygun görmüştür. (USEPA, 2003). Türkiye ise, 17 Şubat 2005 tarihinde 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanan "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik"te TTHM'lar için sınır değer 2012 yılına kadar 150 µg/l olarak kabul ettiğini, sonraki yıllarda bu değeri 100 µg/l'ye düşüreceğini belirtmiştir (Şahinkaya ve ark., 2005).

Türkiye'deki içmesuyu kaynaklarının çoğunluğu yüzeysel nitelikte olup, organik madde içeriği oldukça yüksektir. Su kaynaklarında bulunan bu organik

maddeler genelde su havzaları etrafında bulunan ot, çimen ve diğer yeşil tabaklarda oluşan çürümelerin yanı sıra sulara karışabilecek diğer hayvansal veya insan kaynaklı kirliliklerden gelmektedir. Bu suların arıtma tesislerine ilk geldiği yerlerde klor gazı ile ön klorlama uygulamaları, yaklaşık olarak içmesuyu arıtma tesislerinin tümünde bulunmaktadır. Bunun başlıca nedeni Türkiye'deki içmesuyu arıtma tesislerinin yabancı müteşebbisler tarafından inşa edilmesi ve Türk kontrol mühendislerinin trihalometanlar hakkında yeterli bilgiye sahip olmamasıdır. Yabancı firmaların ön klorlamada ısrarlı olmalarının nedeni ise, ön klorlama ile sistemdeki yosunlaşmaları gidermeleri, dolayısıyla görsel olarak tesisin iyi çalıştığı imajını oluşturmak istemeleridir.

THM'ların içmesuyunda kontrollerinde dört temel strateji bulunmaktadır.

- Kaynak kontrolü,
- Dezenfeksiyon yan ürünleri öncü bileşiklerinin giderimi,
- Alternatif oksidantlar ve dezenfektanlar,
- Oluşan THM'ların uzaklaştırılması.

Hem giderim sırasında kullanılan yöntemin etkinliği bakımından, hem de maliyet bakımından, bir kez oluşan THM'ların uzaklaştırılmaları önerisine pek sıcak bakılmamaktadır. Bunun yerine kanserojenik yan ürünler oluşturmayan dezenfektanlar kullanılarak THM oluşumunun engellenmesi gerekir.

Bu çalışmanın amacı, yukarıdaki bilgiler ışığında içmesuyu arıtma tesislerinde, gerek Türkiye, gerekse başka ülkelerin arıtma tesisi işletmecilerine ışık tutacak, hamsu kaynaklarındaki organik maddelerin klorlama işlemi sırasında açığa çıkarabileceği zararlı yan ürünlerin tür ve miktarca incelenmesidir. Böylece klorun hamsudaki zararlı mikroorganizmalara, organik maddeye ve diğer parametrelere tesir sırası göz önünde bulundurularak optimum konsantrasyonu belirlenebilecek ve en az THM oluşacak şekilde kullanımı gerçekleştirilebilecektir.

Bununla birlikte sulardaki organik kirlilikler giderilmeden yapılan son klorlama da ön klorlama ile aynı riski taşır. Bu çalışmada, insan sağlığı açısından bu

denli önemli bir risk taşıyan THM'ların oluşumuna etki eden bazı faktörler de ele alınarak oluşum potansiyeli incelenmiş ve alınması gereken tedbirler ortaya konulmaya çalışılmıştır.

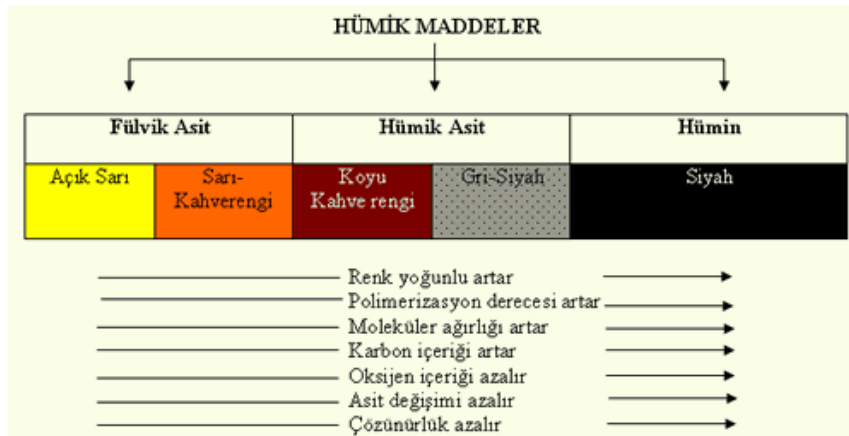
Ayrıca, dezenfeksiyon işleminde klor dışındaki dezenfektanlar da incelenerek alternatif dezenfeksiyon yöntemleri sunulmuştur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Doğal Organik Madde Özellikleri ve Kaynakları

Yüzeysel sulardaki doğal organik maddeler (DOM) vejetatif, toprak, evsel ya da endüstriyel kaynaklı olup hümik ve hümik olmayan maddelerden meydana gelmektedir (Singer ve ark., 2003). Aiken ve arkadaşları hümik maddeleri sıcağa dayanıklı, yüksek molekül ağırlıklı ve hidrofobik maddeler olarak, hümik olmayan maddeleri ise daha az hidrofobik olarak açıklamıştır (Aiken ve ark., 1985; Chaib, 2003). Sudaki organik maddenin miktar ve bileşimi kaynağına, yaşına ve organik maddenin geçtiği yola bağlıdır. Çünkü DOM toprak ve su içerisinde taşınır ve fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerce değişime uğrar. Biyolojik ayrışmayla hümik olmayan kısım azalır, ısıya dayanıklılık ve hümik olan kısım artar.

Hümik asitler, hümik maddelerin bir kısmını teşkil eder ki; bunlar suda asidik ortamda ($\text{pH} < 2$) çözünmezler, ancak daha yüksek pH'larda çözünürler. Bunların renkleri koyu kahverengidir. Hümik maddelerin geri kalan kısmını ise hümin ve fülvik asitler teşkil eder. Hümik maddeler şekil 2.1 de gösterilmiştir (Chaib, 2003).



Şekil 2.1. Hümik maddelerin sınıflandırılması (İZOTAR, 2007)

Hümitik asitler, dezenfeksiyon işleminde herhangi bir halojenle reaksiyon verince halometanların oluşumuna sebep olan öncüler olarak nitelendirilmektedir. Bu öncüler farklı kaynaklardan meydana gelmektedir. Söz konusu kaynaklarla ilgili bilgi çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. THM öncü maddelerinin kaynakları (Özdemir, 2002)

Kaynaklar	Örnekler
Bitkiler	Hümitik ve fulvik asitlerin bozunma ürünleri (rezorsinol, vanilik asit, siyringik asit, 3.5-Dihidroksibenzoik asit) Bitki pigmentleri (Klorofil, floroasetofenon)
Algler	Algli biyomaddeler Amino asitler ve primidinler (triptofan, prolin, urasil) Çok hücreli canlılar ve proteinler
Endüstriyel	Fenolik maddeler

2.2. Dezenfeksiyon

2.2.1. Dezenfeksiyonun tanımı ve tarihi

Bir suyun içerdiği patojenik mikroorganizmaların elimine edilerek güvenle içilebilecek hale getirilmesi işlemine suyun dezenfeksiyonu denir (Şengül ve Küçükgül, 1995). Dezenfeksiyonun ana gayesi içmesuyu sistemlerinde ve arıtılan suların çıkışında rastlanan ve hastalık yapan mikroorganizmaların giderilmesi ve bulaşmasının önlenmesidir. İçmesuyunun yüzeysel sulardan temin edildiği durumlarda kolera, tifo, paratifo v.b. hastalıklara rastlanılmıştır. 1892 yılında Hamburg’da ortaya çıkan kolera salgını (epidemi) buna bir örnek olarak verilebilir. (Samsunlu, 2005).

İnsanların tüketmesi için su hazırlamak başlı başına bir endüstridir. Önceleri içmesuyu elde etmek için kaynağından suyu almak ve basit işlemlerden geçirmek yeterliyken günümüzde su saflaştırma amaçlı arıtma sistemleri kullanılmaktadır. Bu sistemler dahilinde dezenfeksiyon proses olarak, klor ise dezenfektan olarak geçmişten günümüze geniş kullanıma sahip olmuştur. Bugün klor, Amerika’da en yaygın kullanılan dezenfektandır (Simpson ve Hayes, 1998).

Dezenfeksiyon işleminde klorun geniş bir kullanım alanı bulmasının ana nedeni ucuz olması ve garantili netice alınmasıdır. Klorlama, 1850 yılından beri su arıtımında kullanılmakta olup salgın hastalıklara mani olmak için hipoklorit ile klorlama yoluna gidilmiştir.

1870 yılından bu yana klorun kullanımıyla ilgili süreç aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir:

Çizelge 2.2. İçme ve kullanma sularının dezenfeksiyonunda klorun kullanımı ile ilgili başlıca gelişmeler (Oğur ve ark., 2004)

Yıl	Gelişme
1870-1880'li yıllar	Mikroorganizmaların hastalıklara neden olabileceği bilimsel olarak ispatlandı.
1896	Klor il olarak ABD'nde Louisville şehrinde kullanıldı.
1897	Klor içmesularının dezenfeksiyonunda kullanıldı.
1905	İngiltere içmesuları düzenli olarak klorlanmaya başlandı.
1908	Klor ABD'nin New Jersey (Boonton) ve Chicago şehirlerinde içmesularının dezenfeksiyonunda sürekli olarak kullanılmaya başlandı.
1909	Sıvı klor ticari olarak üretilmeye başlandı.
1912	Sıvı klor ilk kez Niagara şelalelerinden elde edilen suyun klorlanmasında kullanılmaya başlandı.
1915	ABD ilk içmesuyu bakteriyel standardını yayınladı.
1917	Kloraminli bileşikler ilk olarak ABD ve Canada'da kullanılmaya başlandı.
1918	Klor kullanımı ABD'nin 1000'den fazla şehrinde kullanılmaya başlandı.
1920'li yıllar	Sıvı klor, su dezenfeksiyonunda diğer klor formalarının yerini aldı.
1925	İçmesuyu bakteriyel standartları netleştirildi ve ABD'nde yasal olarak kullanılmaya başlandı.
1932	Ülkemizde ilk olarak Terkos içme ve kullanma suyu tesislerinin Kağıthane'deki istasyonunda kireç kaymağı ile klorlama işlemi başladı.
1936	Ankara'da Çubuk Barajı'ndan getirilen içme ve kullanma suyu Ziraat Fakültesi'nin arkasındaki arıtma tesislerinde (süzgeç) gaz klorla sistematik olarak klorlanmaya başlandı.
1940'lı yıllar	Türkiye çapında klorlama işlemi yaygınlaşmaya başladı.
1960'lı yıllar	Başta gelişmiş ülkeler olmak üzere dünya genelinde klorla su dezenfeksiyonu yaygın hale geldi.
1970	Klordioksit içme ve kullanma sularının dezenfeksiyonunda diğer klorlu bileşiklere göre daha yaygın olarak kullanılmaya başlandı.
1974	Klorla su dezenfeksiyonu sonucu sularda halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri oluştuğu saptandı.
1991	Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu klorla bağlı gelişen halojenli bileşiklerin insanlar için kanserojen olmadığını açıkladı.

2.2.2. Dezenfeksiyonun amacı

İçmesularının herhangi bir yöntem ile dezenfeksiyonu, su vasıtası ile yayılan bulaşıcı hastalıkların önlenmesini amaçlamaktadır. 14. yüzyılda bulaşıcı hastalıkların yoğunluğu dolayısıyla veba (kara ölüm) adıyla bilinen salgın gerçekleşmiştir.

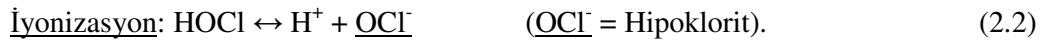
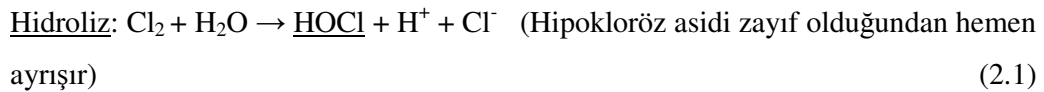
1854'te Avrupa'da kolera salgını görülmüştür. Kolera salgınının İngiltere'de baş göstermesiyle John Snow bir araştırma yapmış ve neden olarak içmesularına karışan kanalizasyon sularını hedef göstermiştir. 1892'de Hamburg'daki kolera salgınına ise nehir suları ile kanalizasyon sularının karışıp bulaşıcı hastalıklara elverişli ortam oluşturmasının sebep olduğu görülmüştür (Şengül ve Küçükgül, 1995).

2.2.3. En geniş kullanım alanına sahip dezenfektan; klor ve klorun kimyası

Klor 1774'te Scheele tarafından bulunmuştur. Klor gazı sıkıştırılarak sıvı hale getirilmiştir ve basınçlı tüplerde saklanmaktadır. Bu tüplerden çekilen sıvılaştırılmış klor gazı dezenfeksiyon amacı ile kullanılmaktadır. Su klorlaması işlemini ilk kullanan Carl Darnall olmuştur (Şengül ve Küçükgül, 1995).

Klor ve klorlu bileşiklerin dezenfektan etkisi daha çok organizmaların yapısındaki organik bileşiklerin oksidasyonu şeklinde olur. Genel olarak dezenfektanların organizmaları tahribi ve etkisiz hale getirmeleri, başlıca hücre duvarlarının tahribi, hücre zarı geçirgenliğinin bozulması, plazmanın yapısının değiştirilmesi ve enzim inhibisyonu şeklinde kendini gösterir (Yalçın ve Gürü, 2002).

Klor gazı suya ilave edildiğinde arka arkaya iki reaksiyon gerçekleşir. Bunlar hidroliz ve iyonizasyon olarak tanımlanır.

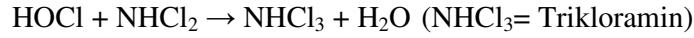
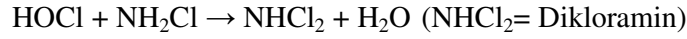
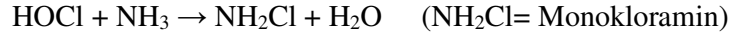


Hipokloröz asit olarak zayıf olmasına karşın kuvvetli bir dezenfektandır. Hipoklorit ise zayıf bir dezenfektandır. Hipokloröz, hipokloritten 80 kat daha kuvvetli bir dezenfektandır. Bu nedenle hidroliz reaksiyonunun sağa doğru, iyonizasyon reaksiyonunun ise sola doğru olması istenir. Bu özellikler ise ortamın pH aralığı ile ilgilidir. Bununla ilgili çizelge aşağıda verilmiştir (Şengül ve Küçükgül, 1995).

Çizelge 2.3. Çeşitli pH değerlerinde HOCl ve OCl⁻ oranı (Şengül ve Küçükgül, 1995)

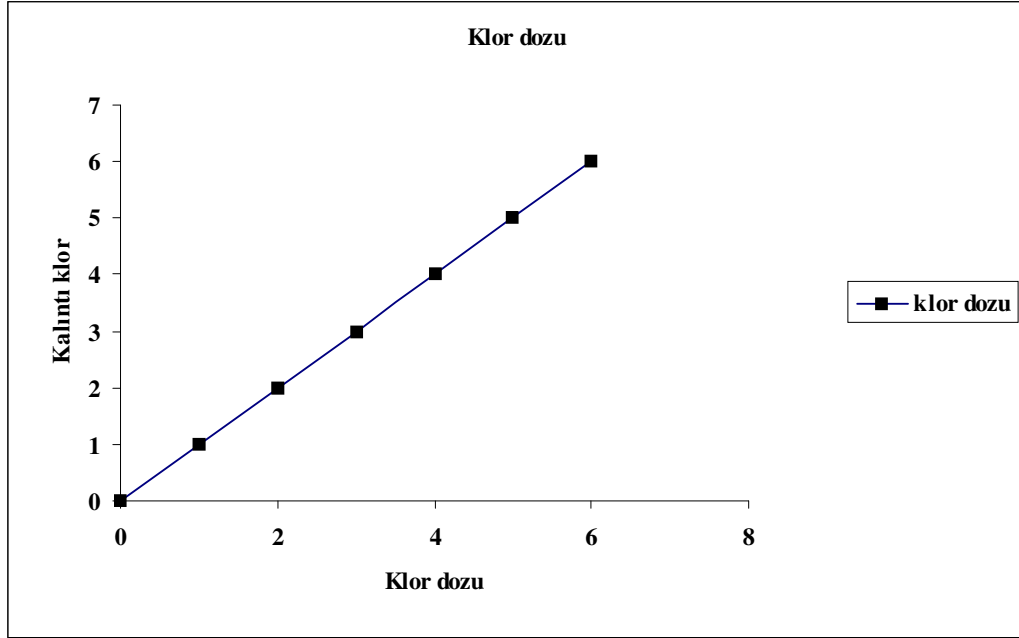
pH	Toplam Serbest Klor yüzdesi (%)	
	HOCl	OCl ⁻
6	96.8	3.2
7	75.2	24.8
7.5	49.1	50.9
8	23.2	76.8
9	2.9	97.1

Klorun amonyakla reaksiyonunda ise; klorun amonyak içeren bir suya verilmesi neticesinde bir dizi reaksiyonlar gerçekleşir. Hipokloröz asidinin (HOCl) amonyakla reaksiyonu sonucu kloraminler daha ileri oksidasyon kademelerinde (ortama klor eklenmeye devam edilmesi halinde) gaz halde N₂ ve azot oksitler oluşur.



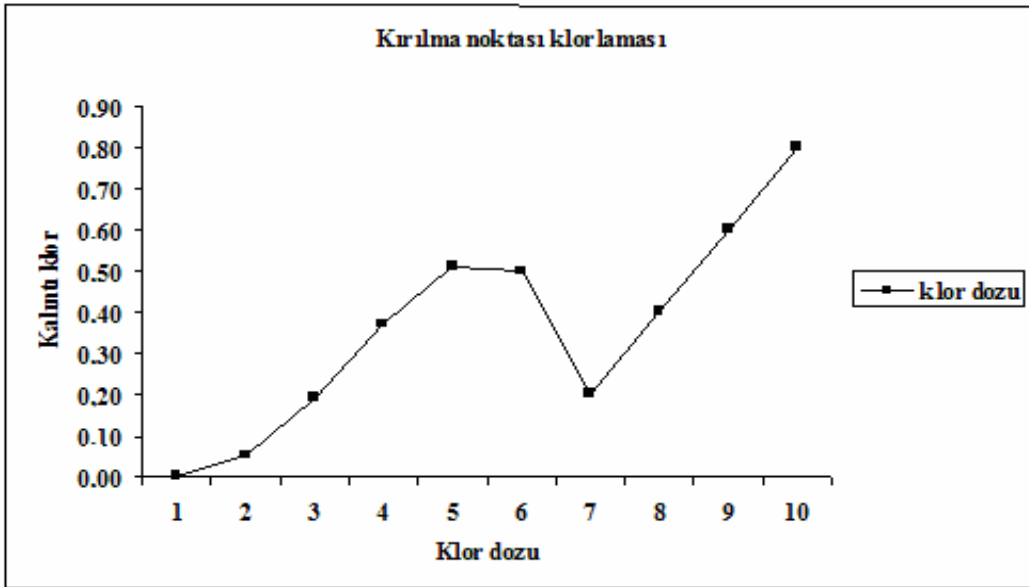
Trikloraminlerin oluşmasından sonra klor dozlanmaya devam edilirse ortamdaki artık klor, yani kullanılmayan serbest ve bağlı klorlar azalmaya başlar. Bunun nedeni kloraminlerin klorla veya kendileriyle oluşturdukları reaksiyonlardır.

Eğer klorlanacak su temizse suya verilen klor “serbest kalıntı klor” olarak su içerisinde birikir. Yani hiçbir indirgen madde içermeyen sulara klor dozuna karşı, kalıntı klor eğrisi 45°lik açı oluşturur.



Şekil 2.2. Temiz sudaki kırılma noktası grafiği

Oysa indirgen maddeler ve amonyak içeren bir suya klor ilave edildiğinde “kırılma noktası klorlaması” denen eğri elde edilir. Uygulanan klor dozunun sularda oluşturduğu kalıntı klor değişimini izleyerek suların klor ihtiyacını belirlemek bu eğri yardımıyla olur (Şengül ve Küçükgül, 1995).



Şekil 2.3. Organik madde içerikli sudaki kırılma noktası grafiği

2.3. Trihalometanlar (THM)

2.3.1 Trihalometanlarla ilgili literatür özeti

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

Rook, bir başka çalışmasında, içmesuyu arıtma tesislerinde dezenfektan olarak kullanılan klorun, baraj sularında bulunan doğal organik maddelerle reaksiyona girerek dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturduğunu ve bu klorlu organik maddelerin kanserojen ve toksik olduklarını belirtmiştir (Rook, 1974). Buna rağmen klor, diğer dezenfektanlara oranla daha ucuz olması ve dağıtım şebekesinde olası kirlilik bulaşmasına karşı bakiye bırakması sebebiyle tercih edilmiş ve edilmeye devam etmektedir.

Sayılan nedenlerden dolayı, su kaynaklarının günümüze kadar kirliliğinin hayli artmasıyla, kullanılan klor seviyesinde yükseltme yoluna gidilmiştir (Chang ve ark., 2000). Böylece sağlığa zararlı olan DYÜ'nde artış meydana gelmiştir. Bunlardan THM'lar üzerine oldukça fazla sayıda araştırma yapılmış ve yapılan çalışmalar sonucunda söz konusu maddelerin sağlığa etkileri daha net bir şekilde ortaya konmuştur.

1974'te Rook ile Bellar ve arkadaşları, su dezenfeksiyon ünitesinde klor kullanıp, o zamana kadar asıl yan ürün olarak bilinen THM türlerinden kloroforma

ilaveten diklorobromometan, dibromoklorometan ve bromoform gibi yan ürünlerin de oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Bu süreç itibariyle araştırmacılar bromlu THM'lerin da kaynağını ve reaksiyon mekanizmalarını aydınlatmak için yoğun çalışmalar yapmışlardır (Rook, 1974; Bellar ve ark., 1974).

Zaman içerisinde THM'lerin, sağlığa etkisi üzerine yapılan bazı çalışmalarla mesane, bağırsak kanserine (Hileman, 1992), gebelikte düşük doğum kilosu gibi olumsuz etkilere (Gallagher ve ark., 1998), üreme-gelişmeyle ilgili olumsuz etkilere (Batterman ve ark., 1999), ve karaciğer, böbrek ve sinir sistemi üzerinde olumsuz etkilere sahip oldukları (Pontius, 1998) ortaya konmuştur. Ayrıca sonraki çalışmalarda insanların THM'lara maruz kalışları daha geniş çaplı ele alınmıştır. Sonuçta insanların klorla dezenfekte edilen musluk sularını sadece içmesuyu kullanımında değil, yemek pişirmede, el-yüz yıkamada, banyoda, duş alırken, çamaşırlar için, temizlik v.s. için de kullanarak THM'lara daha fazla maruz kaldıklarını ortaya koymuştur (Wang ve ark., 2006).

Sağlığa bu kadar etkisi olduğu görülen THM'lerin daha fazla zararlı olmalarının engellenmesi amacıyla yasal düzenlemelerle sınırlamalar getirilmiştir.

2.3.2. Trihalometanların oluşumunu etkileyen faktörler

Dezenfeksiyon yan ürünü oluşumuna etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar; doğal organik madde miktar ve kalitesi, klor konsantrasyonu, pH, temas süresi, sıcaklık ve mevsimsel değişim, brom konsantrasyonu ve amonyak konsantrasyonudur (Chaib, 2003). Bunlar arasında belirleyiciler klorinasyon boyunca hamsu kalitesi ve kullanılan klorun dozudur. Yüzeysel sular farklı organik maddeler (özellikle hümitik asitler) içerirler. Yan ürünlerin oluşumu için asıl kaynak organik maddedir. En düşük konsantrasyonlardaki klorla reaksiyonda yüzlerce farklı yan ürün oluşur. Ön arıtıma tabi tutulacak suyun yan ürün oluşumu, klor dozunun etkili olup aşırıya kaçmayacak (optimum) seviyede belirlenmesi ve bu şekilde kullanılmasıyla azaltılabilir. Yer altı suyu genelde organik madde içermez ve yer altı

suyundan hazırlanan klorlanmış su çok az klorlu yan ürün içerir. Eğer hamsu brom iyonu içerirse, klorinasyon boyunca bromlu yan ürün oluşur (Komulainen, 2004).

Organik Madde Miktar ve Kalitesi: Aşırı klorun bulunması ve hümik asit öncü konsantrasyonlarının yükselişi, THM oluşumunun da yükselmesine sebep olur (Kıdak, 1997).

Klor Konsantrasyonu: Klorlu yan ürünlerin tür bazında dağılımı klor dozuna oldukça bağlıdır. Yüksek klor dozu THM türlerinden kloroform oluşumunu artırır (Chaib, 2003). Ayrıca klor, organik madde tükenene kadar tepkime vermeye devam etmesi sebebiyle THM oluşumuna pozitif bir etki yapmaktadır (Kıdak, 1997).

pH ve Temas Süresi: Daha etkin dezenfeksiyon bileşikleri (hipoklorit asit ve dikloramin) düşük pH'lı ortamda daha baskın olduğundan, dezenfeksiyon verimi, düşük pH'larda daha yüksektir (Kıdak, 1997). Yüksek pH değerlerinde ise halojenli birçok yan ürünün hidrolizi gerçekleşir. Dolayısıyla THM oluşumu pH'nın artışıyla artar. Sonuç olarak 8>pH'da toplam organik halojenür konsantrasyonu nispeten düşüktür.

Temas süresinin artışıyla da THM oluşumunun arttığı gözlenmiştir (Chaib, 2003).

Sıcaklığın Etkisi: Yapılan birçok çalışma THM'lerin oluşumunda sıcaklık yükselmesinin pozitif bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Bu sebeple THM'lerin oluşum hızında ve dolayısıyla miktarında artış olduğu görülür (Kıdak, 1997).

Hamsudaki Bromür Seviyesi: Bromür iyonu (Br^-) birçok içmesuyu kaynağında doğal yollarla oluşur. Bromür yoksa DOM içerikli suyun klorlanmasıyla sadece klorlu DYÜ'leri oluşur, bromürün klorla oranı iyice yükselince ise karışık ya da ağırlıklı olarak bromlu THM'lar oluşur (Chaib, 2003). Halojenlerin oksidasyon potansiyelleri sırasıyla $F_2 > Cl_2 > Br > I_2$ şeklindedir. Bromlu THM bileşikleri olarak bilinen ve THM konsantrasyonundaki yükselişler bu yolla oluşur (Kıdak, 1997).

Mevsimsel Etki: THM oluşumu üzerine sıcaklık değişiminin etki etmesi yanında, su kaynaklarındaki DOM konsantrasyonunun mevsimsel değişiyor olması da etki etmektedir. Nitekim birçok çalışmayla belirli bir su kaynağındaki DOM bileşimi ve miktarının mevsimsel olarak veya daha kısa süreli olarak, hidrolojik koşullara da bağlı olarak, değiştiği belirtilmiştir (Chaib, 2003).

2.3.3. Trihalometanların oluşumu

THM'ler metanın türevleri olarak adlandırılan organohalojen bileşikleridir. Dört hidrojen atomunun üçü klor, brom ve iyot gibi halojenlerin üç atomu ile yer değiştirir. Bir hidrojen atomu ve bir karbon atomu ile üç halojenli atomların olası kombinasyonları sonucunda on farklı bileşik oluşabilir. Ancak bu bileşiklerden dördü içmesuyunda sık oluşan THM'lerdir. Temel halojenli DYÜ'leri aşağıda verilmiştir (Najm ve ark., 1994).

Temel halojenli dezenfeksiyon yan ürünleri:

Trihalometanlar (THM'ler)

Kloroform
Diklorobromometan
Dibromoklorometan
Bromoform

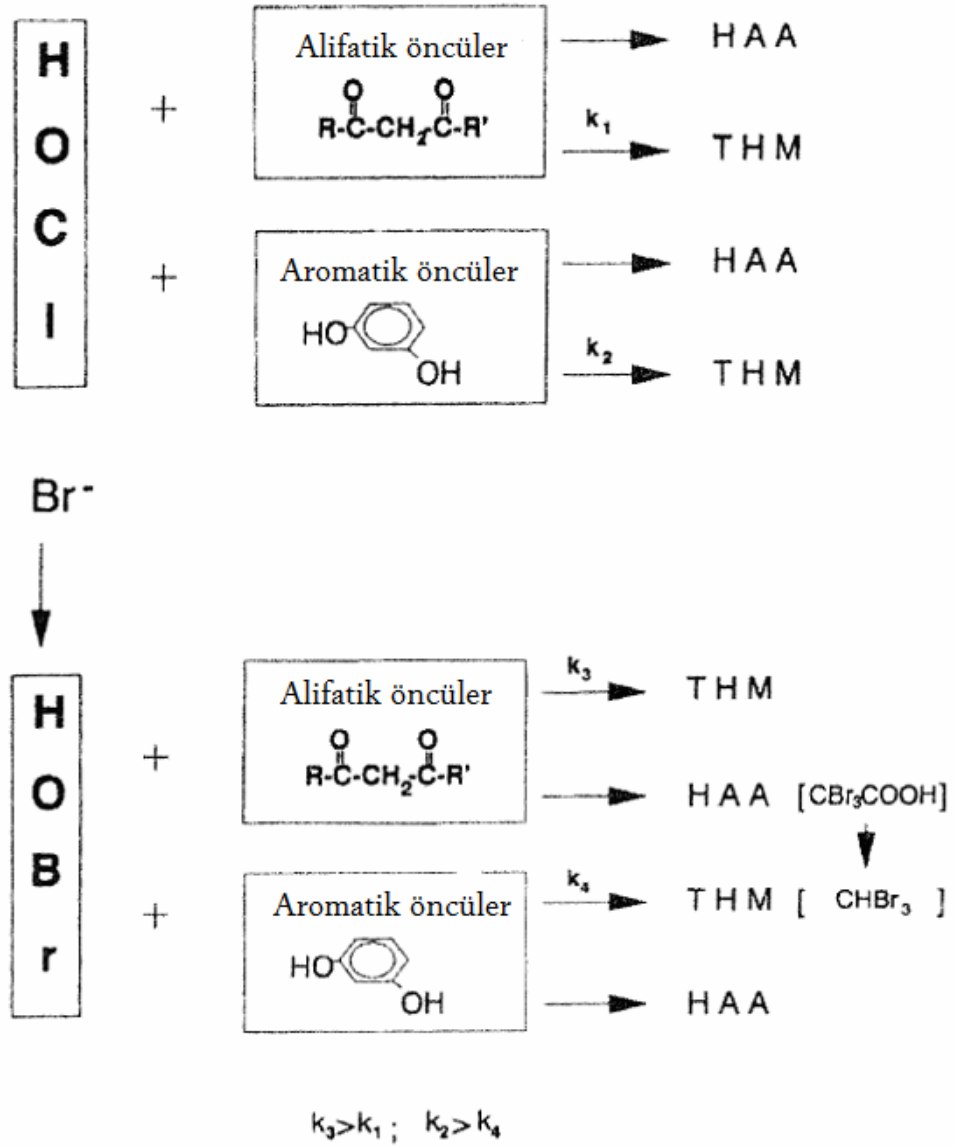
Haloasetonitriller (HAN'ler)

Dikloroasetonitril
Trikloroasetonitril
Dibromoasetonitril
Tribromoasetonitril

Haloasetikasitler (HAA'ler):

Monokloroasetikasit
Dikloroasetikasit
Trikloroasetikasit
Monobromoasetikasit
Dibromoasetikasit

Tribromoasetikasit
Bromokloroasetikasit
Diklorobromoasetikasit
Dibromokloroasetikasit



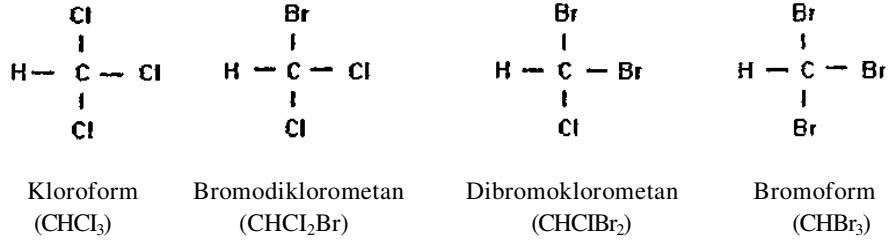
Şekil 2.4. Klorlu ve bromlu haloformların reaksiyon yolları (Chaib, 2003)

2.3.4. Trihalometanların en bilinen türleri ve sağlığa etkileri

İçmesuyunda oluştuğu ve insan sağlığına en zararlı olduğu bilinen THM'ler dört tanedir. Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Bunlar:

- ✓ Kloroform(CHCl₃)
- ✓ Diklorobromometan(CHCl₂Br)
- ✓ Klorodibromometan(CHClBr₂)

✓ Bromoform(CHBr₃)



Şekil 2.5. THM'nin şematik gösterimi (Kıdak, 1997)

Klorlanmış sularda oluşan DYÜ'leri arasında 1970'lerden bu yana HAA ve THM'lar, üzerlerinde en fazla çalışılan ve kanserojen yapabilme özelliği açısından en şüpheli görülen DYÜ'leridir (Uyak ve Toröz, 1995). Bu bileşiklerin toksikolojik özellikleri iyi bilinmemektedir, ancak gelişim, üreme ve hepatik toksisite ile ilgili olduğu tahmin edildiğinden dolayı halk sağlığıyla alakalı olduğu düşünülmektedir (Uyak ve Toröz, 2007). Ayrıca yapılan çalışmalar sonucunda THM'ların kanserojen oldukları ve karaciğer, böbrek ve sinir sistemi üzerinde de olumsuz etkilere sahip oldukları belirtilmektedir (Pontius, 1998).

Kloroform: Kloroform içmesuyunda en yaygın ve en çok bulunan THM türü olarak bilinmektedir (Vogt ve Regli, 1981). Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan birçok çalışmada, THM çeşitleri arasında kanserojen etkisi en fazla olan THM türü olarak da kloroform belirtilmiştir (Komulainen, 2004). Ancak bir tanesi de İstanbul'da yapılan son epidemiyolojik çalışmalarla ise dermal kanser riski açısından dibromoklorometanın (DBKM)'ın diğer 3 THM'dan daha riskli olduğunu desteklemiştir (Uyak ve Toröz, 2007). Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC) deneysel hayvanlarda kloroform bulunmasının kanserojenik anlamda yeterli bir kanıt olduğunu, insanlarda ise ihtimal olduğunu belirtmiştir (Komulainen, 2004).

Kloroform, farelerin iki cinsinde karaciğer tümörü, erkek fare ve sıçanlarda böbrek tümörü, dişi sıçanlarda da karaciğer tümörü oluşturmaktadır. Bulgular kloroformun kanser oluşum şeklinin karaciğer ve böbrekte tümör oluşumuna neden olacağı yönünde olduğunu göstermekte ve bu durumun sözü edilen dokularda

kanserle ilgili anahtar bir bileşen olarak hücre çoğalmasına neden olduğunu göstermektedir.

Önceki deneysel çalışmalar yüksek doz verilen fare ve sıçanlarda mekanistik bir etkiyle kloroformun kanserojen göstergesi olduğunu açıklamıştır. Ancak sonradan yapılan analizler (THM'ların karaciğer üzerindeki toksisitesiyle ilgili), diğer mekanizmaların da bu mekanizmalara destek olabileceğini göstermiştir. THM'ların karaciğer kanserine sebep oluşu sadece hücre çoğalmasına bağlanmamaktadır. (Melnick ve ark., 1998; Coffin ve ark., 2000). Buradan da teknik ve daha düşük dozlarla yapılan daha fazla mekanistik çalışmanın bu konuyu aydınlatacağı düşünülmektedir (Komulainen, 2004).

Klorodibromometan: Kloroforma oranla daha az bilinen bir THM türüdür ve etkisi sadece birkaç çalışmayla belirlenmiştir. KDBM erkek ve dişi farelerde karaciğer tümörüne sebep olmakta, ancak Fisher 344 sıçanlarında kanserojen etki göstermemektedir.

Karaciğer ve böbrek hedef organlardır ancak toksisitesi ve kanserojen özelliklerinin histopatolojik analizle kloroformda olduğu gibi benzer korelasyonda olmadığı gözlenmiştir. Dişi fare karaciğerinde KDBM'in kloroform gibi karaciğerin ağırlaşması, hücre çoğalmasının artması ve c-myc-hipometilasyona sebep olduğu gibi karaciğer toksisitesine de neden olmaktadır.

Son IARC değerlendirmelerine göre, deney hayvanlarındaki kanserojenik belirtiler dikkate alınarak sınırlandırılmış ve KDBM insanlar için kanserojen olarak sınıflandırılmıştır (Komulainen, 2004).

Bromodiklorometan: Yapılan çalışmalarda BDKM, hem sıçan, hem de farelerde kanserojenik olarak rapor edilmiştir. Sıçanlarda dozlama yapıldıktan sonra büyük bağırsak ve böbreklerde 2 cinste de tümör oluşmuş ve içmesuyuyla verildiğinde ise sadece erkek sıçanlarda karaciğer tümörü oluşmuştur.

IARC'nın son değerlendirmesinde BDKM'nın kanser belirtilerinin hayvanlar üzerinde yeterli olduğu, insanlarda ise ihmal dahilinde olduğu belirtilmiştir (Komulainen, 2004)

Bromoform: Kloroform kadar iyi bilinen bir THM çeşidi olmamakla birlikte, bromoformun, BDKM gibi sıçanların büyük bağırsaklarında tümör, adenomatus, polip, adenokarsinom oluşturduğu belirtilmiş, karaciğerin her iki tür için de toksisitenin hedef organı olduğu tespit edilmiştir.

IARC'nın son değerlendirmesinde bromoformun kanser belirtisinin hayvanlarda kısmen olduğu belirtilmiş, insanlarda ise sınıflandırılmamıştır (Komulainen, 2004).

2.4. THM Oluşumuna Karşı Alternatif Ön Dezenfeksiyon Yöntemleri

Dezenfeksiyon yöntemleri temel olarak fiziksel ve kimyasal olarak iki sınıfa ayrılır:

2.4.1. Fiziksel yöntemler

Isı ile dezenfeksiyon ve ultraviyole ışık ile dezenfeksiyon olmak üzere iki çeşit fiziksel yöntem vardır.

UV yöntemi ile dezenfeksiyon ilk kez 1910 yılında Fransa'da Baker tarafından uygulanmıştır. Daha sonra 1916 yılında A.B.D' de uygulanmaya başlanmıştır. Almanya ve İngiltere'de içmesuyu temin edilen yerlerde çok sonra uygulamaya başlanan bir yöntemdir. UV radyasyonu suyun fiziksel ve kimyasal karakterine etki etmez, suda tat ve koku oluşturmaz, amonyaktan etkilenmez, temas süresi kısadır. UV ışımalarının aşırı dozları, zararlı etki yapmaz. UV ışığı, virüsler ve bakteriler için verimli bir dezenfektandır. Suyu her hangi bir madde ilave edilmediği için kanserojen etkisi olan zararlı bileşikler meydana gelmez. UV ile dezenfeksiyon en etkili ve en güvenli dezenfeksiyon yöntemidir. Buna karşılık, bu yöntemin bazı

dezavantajları da vardır. Aşırı elektrik enerjisi ve pahalı ekipman gerektirir. Bakiye dezenfektan oluşturmadığı için ön dezenfektan amaçlı kullanıma uygun değildir. Ayrıca bulanık sularda verimi düşüktür.

Bir kuvars-civa buharlı lambanın yayınladığı UV ışınması ile bakteri sporları, mantar, mantar sporları, virüs ve diğer mikroorganizmaların yok edilmesi mümkün olmaktadır. UV ışınması 200-365 nm dalga boyları arasında olmakla beraber öldürücü UV radyasyonu 200-295 nm arasında özellikle de 254 nm' de yoğunlaşmıştır. (Pontius, 1990; Taylor ve ark., 1993).

2.4.2. Kimyasal yöntemler

Aşağıda ismi yazılı kimyasalların kullanılmasıyla su içindeki zararlı mikroorganizmaların giderilmesine kimyasal dezenfeksiyon denir. Başlıca kimyasal dezenfektanlar:

- Sabun ve deterjanlar,
- Asit ve bazlar,
- Halojenler (brom, iyot...),
- Ozon,
- Hidrojen peroksit(H_2O_2),
- Potasyum permanganat($KMnO_4$).

İdeal Bir Dezenfektanın Özellikleri:

1. Kısa zamanda patojenik mikroorganizmaları yok etmelidir,
2. Suyu renk, koku, tat ve zehirli yan ürünler vermemelidir,
3. Fiyatı ucuz olmalıdır,
4. Kullanımı kolay olmalıdır,
5. Kalıcı dezenfeksiyon etkisi olmalıdır,
6. Suyu verilmeden önceki ve suya verildikten sonraki konsantrasyonu kolayca tayin edilebilir olmalıdır.

Bu faktörlere göre en çok kullanılan yöntemler UV, Cl₂, ClO₂, kloraminler, ozon ve KMnO₄'tır. Ancak, elementel klor kullanımının organohalojen bileşiklerinin en büyük kaynağı olduğu gözlenmiştir (Vidic, 1994).

Ozon: Ozon, 1783'de Van Marum tarafından keşfedilmiş ve 1840'ta Schonbein tarafından da isimlendirilmiştir. İlk elektrik akımıyla ozon üretim cihazı Siemens tarafından yapılmış ve bu tip cihazlarla ilk ticari uygulamaları 1893'te başlamıştır. Ozon, ilk olarak aynı yılda, içmesuyu dezenfeksiyonunda Hollanda'da kullanılmıştır. Birleşik devletlerde ise 1906 yılında, koku ve tat kontrolü için, New York' ta Jeroma Park kaynağında kullanılmıştır (Pontius, 1990; Taylor ve ark., 1993).

Ozon, oksijenin allotropik bir şeklidir ve özel bir oksidasyon maddesidir. Bir oksijen molekülünün iki oksijen atomundan ibaret olmasına karşın, ozon, üç oksijen atomundan oluşur. Ozon, açık mavimsi renkli, keskin kokulu, stabil olmayan bir gazdır. Bu nedenle, kullanılacağı zaman imal edilir. Bugün Fransa' da 70 kadar kentin içmesuları ozonla dezenfekte edilmektedir. Ozon, çok kuvvetli bir dezenfeksiyon maddesidir. Ozon sadece dezenfektan olarak değil, suyun rengini ve kokusunu gidermek üzere oksidasyon maddesi olarak da kullanılır. Bulanıklığı giderilmiş ve filtrelenmiş suların dezenfeksiyonu için 0.5 -1 mg/l ozon yeterlidir. Bakteri ve virüsleri öldürmek için gerekli doz 0.3-1.0 mg/l arasında değişmekte ve birkaç dakikalık temas süresi yeterli olmaktadır. Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından bakteri ve virüslerin giderilmesi için 0.4 mg/l ozon dozu ve asgari 4 dakikalık bekleme süresi tavsiye edilmektedir. Ozonun, suya görünüş ve koku yönünden ve içilebilirliği açısından bir zararı yoktur. Ozon, THM'ları (trihalometan) azaltmak için oldukça etkilidir, fakat çöktirmeden sonra ozonlamanın yapılması, ham suya ozon uygulanmasından daha etkili olmaktadır.

Ozonla Dezenfeksiyonun Avantajları:

- Tat ve koku problemlerini tamamen giderir.

- Güçlü bir oksidasyon maddesidir. Organik kirlilikleri hızlı bir şekilde oksitler.
- Su arıtma pratiğinde kullanılan en verimli oksidant ve dezenfektandır.
- En düşük temas süresi değerlerine sahiptir.
- Ham suyun pH'sından etkilenmez.
- Askıda katı madde giderimi ve mikroflokülasyonu olumlu yönde etkiler.
- Geniş pH ve sıcaklık sınırlarında dezenfeksiyon faaliyeti yapılabilir.
- Bakterisidal ve sporisidal faaliyeti hızlıdır.
- Koku yaratmaz ve sağlık açısından tehlikeli değildir.

Ozonla Dezenfeksiyonun Dezavantajları:

- Moleküler ozon kararsızdır ve kalıcı dezenfeksiyon faaliyeti sağlanamaz.
- Elektrik enerjisi ihtiyacı kapital ve işletme maliyeti yüksektir. Bu miktar, klor kullanımına oranla 10-15 kat daha fazladır.
- Prosesin kontrolü ve verimi açısından, analitik teknikler yeterli değildir.
- Kolloidal maddeleri içeren sularda, dezenfeksiyon için daha yüksek dozlara ihtiyaç vardır.
- Suda brom olması durumunda ve doğal suların ozonlanması sırasında, HOBr (hipobromis asit) ve OBr⁻ (hipobromit), BrO₃⁻ (bromat) ve bromlu organik yan ürünler ortaya çıkmaktadır (bromofom, bromlu asetik asitler, bromlu aseto nitriller).
- Biyolojik olarak ayrışmayan diğer oksidasyon yan ürünlerini de oluşturur (formaldehit, asetaldehit, klorlu olmayan aldehitler, karboksilik asitler, hidrojen peroksit) (Şengül ve Küçükgül, 1995).

Potasyum permanganat: Potasyum permanganat, içmesularının arıtımında tat ve koku kontrolü, anorganik bileşiklerin (demir, manganez ve hidrojen sülfür) giderilmesi için kullanılır. Potasyum permanganat, kuvvetli bir oksidasyon maddesidir. Permanganat, belli dezenfeksiyon özelliklerine sahiptir. Ancak, permanganatın E-koli giderme hızı, ozona ve klora kıyasla daha düşüktür. Bu nedenle, içmesuyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon amacı ile kullanımı çok nadirdir. Permanganat, klordan çok daha pahalıdır. Çoğunlukla düşük derişimlerde kullanılır. Ozon gibi, potasyum permanganat ta suda tat, koku ve toksik etki yapmadığından klora göre avantajlıdır (Şengül ve Küçükgül, 1995).

Kloraminler: Oda sıcaklığında sarı-yeşil renkli zehirli bir gaz olan klor, suya eklendiği zaman suyla birlikte hipokloriz asit ve daha sonra iyonlarına ayrışarak hipoklorit iyonuna dönüşür. Eğer suda amonyak varsa klor suya eklendiği zaman inorganik bileşik olan kloraminleri (monokloramin, dikloramin, trikloramin) oluşturur. Monokloramin ilk önce oluşan kloramindir ve tek başına dezenfektan olarak kullanılabilir. İnsanlarda yapılan gözlemler sonucu, içmesuyu dezenfeksiyonunda monokloramin kullanılması ile hemodiyaliz hastalarında olumsuz sağlık etkileri azaltılmaktadır. Diyaliz küvetlerinde kloraminler hemoglobini metahemoglobine okside etmekte ve hemoglobinin denaturasyonuna sebep olmaktadır. Bunlara ek olarak, monokloramin heksozmonofosfatın dönüşünü engelleyerek kırmızı kan hücrelerinin oksidatif hasardan korunmalarına yardımcı olurlar. Laboratuar hayvanlarında yapılan bir araştırmada, 90 gün boyunca farelere ve tavşanlara içinde 100 mg/L'den fazla kloramin bulunan su verilmiştir. Düşük dozları hiçbir etkiye sebep olmamıştır. Yüksek dozda (10-100 mg/L) ise 3 ay sonra yapılan ölçümlerde kırmızı kan hücreleri sayısında azalma olduğu tespit edilmiştir.

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 (Kırıkçı, 2006).

Klordioksit ve diğer kloroksitler: Klordioksit ilk defa 1811 yılında Davy tarafından potasyumkloratla hipoklorit asitin reaksiyonundan üretilmiştir. Klordioksit kağıt ve selüloz üretiminde ağartıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bir oksidant ve dezenfektan olarak ilk araştırmalar klordioksit üzerine olmasına rağmen, içmesuyu ve atık sudaki uygulamaları yavaş geliştirilmiştir.

Klordioksit sarı-yeşil renkte bir gaz olup çabuk ayrışmakta ve patlayıcı özellik göstermektedir. Bu yüzden daha çok kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılmasına rağmen son zamanlarda, içmesuyunda fenollerin kontrollerinde, demir ve manganın oksidasyonunda, koku ve tat kontrolünde, THM'lerin azaltılması amaçlı dağıtımdan önce son dezenfeksiyonda kullanımları artmıştır. Araştırmalar, klordioksit kullanılmasıyla oluşan toplam organik halojenin klor kullanılmasıyla oluşan sadece %1-25'i arasında olduğunu göstermektedir.

Klordioksitin bakiye klorit ve klorata katkısından başka toksik etkiler gösterme özelliği vardır. Gönüllü insanlara verilen 40 mg/l ClO₂ 5 dakika içerisinde baş ağrısı, mide bulantısı ve baş dönmesine neden olmuştur. Laboratuvar hayvanlarında yüksek dozlarda kanda, tiroide ve sinir sistemlerinde anormallikler görülmüştür (Kırıkçı, 2006).

Çizelge 2.4. En yaygın kullanılan dezenfektanların temel özelliklerinin karşılaştırılması (Oğur ve ark., 2004)

Dezenfektanlar	Rezidüel koruma	Dezenfeksiyon yan ürünleri	Renk gidericiliği	Koku gidericiliği
Klor	İyi	Normal miktarda	İyi	İyi
Kloraminler	İyi	Az miktarda	Yok	Yetersiz
Klor dioksit*	Yok	Normal miktarda	İyi	İyi
Ozon	Yok	Az miktarda	Mükemmel	Mükemmel
Ultraviyole	Yok	Yok	Yok	Yok

* Klor dioksit Avrupa'da rezidüel koruma için kullanılmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

THM'ların oluşum potansiyelinin belirlenmesi ve alternatif dezenfektanların THM oluşumuna etkilerini araştırmak için deneyler özetle şu şekilde yapılmıştır:

- Hümik asit ve saf suyla hazırlanan yapay organik madde içerikli numuneler farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır (10, 50, 100 mg/l).
- Hazırlanan bu numunelere farklı konsantrasyonlarda farklı dezenfektanlar eklenerek reaksiyon vermeleri sağlanmıştır (Kullanılan dezenfektanlar; klor, potasyum permanganat, hidrojen peroksit ve ozon olup, her birinden 1, 5, 10 mg/l konsantrasyonlarında ekleme yapılmıştır).
- Bu numuneler için içmesuyu pH aralığı olarak genelde kabul edilen 5-9 aralığı belirlenerek pH 5-7-9 (± 0.3) değerlerinde, her biri ayrı bir deney set olacak şekilde hazırlanarak değerlendirme yapılmıştır.
- 5-7-9 pH'larında hazırlanan numunelerde ham bir şekilde (ekstraksiyon yapılmadan önce) toplam organik karbon (TOC), ekstraksiyonları yapıldıktan sonra THM analizleri yapılmıştır.
- Farklı dezenfektanlarla karşılaştırılması yapıp klorla THM oluştuğu görülen numunelerin benzerleri hazırlanmış ve bu kez THM oluşumu hakkında daha geniş bilgi elde etmek amacıyla suya farklı konsantrasyonlarda bromür eklemesi yapılmıştır (0.1, 0.5, 1, 2, 5 mg/l).
- Bu kez bromür ihtiva eden numunelere yukarıda belirtilen konsantrasyonlarda klor ilavesi yapıldı ve diğer numunelerde olduğu gibi TOC ve THM analizleri yapılmıştır.
- Son olarak da analiz sonuçları yorumlanarak değerlendirilmiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. Cam malzemelerin hazırlanışı

Deneyler esnasında kullanılacak cam malzemelerin temizliğine, analizi yapılacak parametrelerin sonuçlarında etkili olacağından, büyük önem verilmiştir. Özellikle cam malzemeler içerisinde organik kirlilik veya herhangi bir bulaşığın kalmamasına dikkat edilmiştir. Bu kapsamda öncelikle cam malzemeler deterjanlı suda birkaç saat bekletilmiş, içi temizlemeye uygun fırça ya da bulaşık bezi kullanılarak temizliği yapılmıştır. Daha sonra musluk suyuyla durulanıp saf sudan geçirilmiştir. Saf su sonrasında alkolden geçirilip etüvde 103-105 °C’de yaklaşık dört saat kurumaya bırakılmıştır. Bu şekilde içindeki organik madde veya kirlilik kalmadığı düşünülen cam malzemeler ağızları kapalı halde soğumaya bırakılıp kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Söz konusu malzemeler düzenleme amaçlı adlandırılmıştır. Öncelikle numuneler sınıflandırılmış ve cam malzemelerin üzerine buna uygun etiketleme yapılmıştır. Buna göre iki ayrı isimlendirme yapıldı. Birincisi, dezenfektan karşılaştırması yapmak amaçlı hazırlanan numuneler için olan çizelge 3.1’de örnek olarak gösterilmiştir. İkincisi ise brom ihtiva eden numunelerde dezenfektan olarak sadece klor kullanımıyla THM oluşum potansiyeli ve türlerini gözlemek amaçlı hazırlanan etiketlere de brom miktarına göre eklenerek benzer şekilde etiketlenmiştir.

Çizelge 3.1. Numunelerin etiketlenmesi

1. 10H 1K	10. 10H 1P	19. 10H 1H'	28. 10H 1O
2. 10H 5K	11. 10H 5P	20. 10H 5H'	29. 10H 5O
3. 10H 10K	12. 10H 10P	21. 10H 10H'	30. 10H 10O
4. 50H 1K	13. 50H 1P	22. 50H 1H'	31. 50H 1O
5. 50H 5K	14. 50H 5P	23. 50H 5H'	32. 50H 5O
6. 50H 10K	15. 50H 10P	24. 50H 10H'	33. 50H 10O
7. 100H 1K	16. 100H 1P	25. 100H 1H'	34. 100H 1O
8. 100H 5K	17. 100H 5P	26. 100H 5H'	35. 100H 5O
9. 100H 10K	18. 100H 10P	27. 100H 10H'	36. 100H 10O

Burada kullanılan harflerden;

H: Hümik asit (Organik maddeyi temsil etmektedir).

K: Klor

P: Potasyum Permanganat

H¹: Hidrojen Peroksit

O: Ozon anlamındadır.

3.1.2. Çözeltilerin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan çözeltiler; stok hümik asit çözeltisi, bromlu stok hümik asit çözeltisi, sodyum tiyosülfat çözeltisidir. Bunlardan başka dezenfektan olarak kullanılan klor, potasyum permanganat ve hidrojen peroksit de çözelti halinde hazırlanıp bu şekilde kullanılmıştır.

Stok Hümik Asit Çözeltisi: Çözelti hazırlanırken Fluka'nın hazırlamış olduğu 10 g'lık toz haldeki hümik asit kullanılmıştır. İlk olarak konsantrasyonu 100 ppm olan bir stok çözelti hazırlanıp, 50 ve 10 ppm olacak şekilde seyreltilmiştir. Stok için toz hümik asit 0.2 gram olacak şekilde tartılıp, 2 litrelik balon jodelerde saf su kullanılarak NaOH yardımıyla çözülmüştür. Daha sonra çözülen hümik asitin kalıntılarının giderilmesi amacıyla numuneler süzölmüş ve diğer numuneler için de seyreltmeye hazır hale getirilmiştir.

Bromlu Stok Hümik Asit Çözeltisi: Kullanılacak brom konsantrasyonu aşağıdaki tepkime dikkate alınarak belirlenmiştir. Buna göre stok hazırlanmış, her numuneye olması istenen konsantrasyon miktarınca eklenmesi yapılmıştır.



Hesaplar sonucunda KBr'den 0.1543 gram alınıp 1 litrelik balon jodede saf suya tamamlanmıştır.

Sodyum Tiyosülfat Çözeltisi: Numunelere THM oluşum reaksiyonunun kesilmesi amacıyla 0.1 N olarak eklenen söz konusu çözelti için 3.1 gram $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sodyum tiyosülfat) saf suda çözülmüş, 6N'lik NaOH'ten 1.5 ml eklenmiş ve 1 litrelik balon jodede saf suyla tamamlanmıştır.

3.1.3. Numune hazırlanması

Numuneler öncelikle stok halde, oda sıcaklığında hazırlanmış, daha sonra seyrelmeleri yapılarak gerekli konsantrasyonlar elde edilmiştir. Bu konsantrasyonlar 10, 50 ve 100 ppm olarak belirlenmiş ve bunlara göre bir deney seti hazırlanmıştır. Ancak bu set pH çalışma değerleri olarak 5-7-9 için ayrı ayrı hazırlanmıştır. Çalışma, ilk olarak dezenfektan karşılaştırması yapılacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunun için önceden belirlenen konsantrasyonlardaki hümitik asit çözeltileri hazırlanıp (yukarıda çizelge 3.1'de gösterilmiştir), dezenfektanlar 1, 5, 10 ppm olacak şekilde eklenmiştir. Dezenfektan eklemesi biter bitmez THM oluşum reaksiyonunun kesilmesi amacıyla 0.1 N'lik sodyum tiyosülfat çözeltisi 2/100 ml olacak şekilde eklenmiştir. Bu numunelerden, öncelikle TOC analizi için gereken miktar ayrılmış, geri kalan numune ise THM analizi ön çalışması olan ekstraksiyonda kullanılmıştır.

Dezenfektan karşılaştırma amaçlı hazırlanan numune setinden sonra bromür içerikli numune setine geçilmiştir. Bu kez dezenfektan olarak sadece klor kullanılmış, pH ise içmesuyu için genelde istenen pH 7.5 (± 0.3) olacak şekilde sabitlenerek THM analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları ise hem TTHM olarak, hem de tür bazında ele alınmıştır.

3.1.4. Standartlar

TOC ve THM analizlerinin yapıldığı cihazlarda, cihazların kalibre edilmesi amacıyla bazı standartlar kullanılmıştır. Bunlardan THM ölçümü için gaz kromatografisi için, seyreltilmek suretiyle piyasada hazır olarak satılan standartlar, TOC içinse ayrı ayrı IC ve TC standartları hazırlanmıştır.

IC Standardının Hazırlanışı: 3.5 gr sodyum hidrojen karbonat 2 saat süreyle içerisinde silika jel bulunan desikatörde kurutulur. 4.41 gr sodyum karbonat 1 saat 280-290 °C'de kurutulur ve desikatörde soğutulur. Bunlar tek balon jøjeye alınarak saf suyla 1 lt'ye tamamlanır. Bu çözelti 1000mg/lt'lik IC standart stoğu olur ve bundan seyrelme yapılarak farklı konsantrasyonlar elde edilir.

TC Standardının Hazırlanışı: 2.125 gr potasyum hidrojen fitalat 105 °C'deki etüvde 1 saat kurutulur, desikatörde soğutularak balon jøjede 1 lt'ye tamamlanır. Bu çözelti 1000mg/lt'lik TC standart stoğu olur ve bundan seyrelme yapılarak farklı konsantrasyonlar elde edilir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Numunelerin hazırlanması ve ekstraksiyonu

Tüm numunelerin hazırlanmasında kullanılan saf su, Human saf su cihazıyla üretilmiştir.

Saf su ve hümik asitle yapay olarak elde edilen numunelere dezenfektan ve sodyum tiyosülfat eklemesi yapıldıktan sonra TOC analizi için gereken miktar ayrılmıştır ve ardından THM için ön çalışma olan ekstraksiyona geçilmiştir. Ekstraksiyon yöntemi ilk olarak hekzanla denenmiş ancak bu kimyasalın gaz kromatografisindeki pik verme zamanı kloroformla çok yakın olması dolayısıyla pentan tercih edilmiştir.

Ekstraksiyon yaparken öncelikle 10 ml numune alınmış, üzerine 2 ml pentan eklenmiş ve bir dakika karıştırılarak faz ayırımının gerçekleşmesi için beş dakika beklenmiştir. Süre sonunda üst üste iki faz oluşmuş, bu fazlardan üstte kalan içine THM'ların geçtiği pentan fazıdır (USEPA_1989). Pentan fazı otomatik pipetle alınarak cam viallere konmuştur ve ağzı sıkıca kapatılarak analizi yapılmak üzere muhafaza edilmiştir. Tüm numuneler aynı şekilde ekstrakte edildikten sonra

viallerdeki ekstrakte edilmiş numuneler mümkün olan en kısa zamanda gaz kromatografisinde analiz edilmiştir.

3.2.2. Yapılan analizler

3.2.2.1. pH

Stok olarak hazırlanan hümik asit çözeltisinin pH ayarlaması sodyum hidoksit (NaOH) ve sülfirik asit (H₂SO₄) kimyasalları kullanılarak, WTW-MultiOXİ cihazıyla yapılmıştır.

3.2.2.2. Toplam organik karbon (TOC) analizi

Numune içerisindeki toplam organik maddeyi temsil eden TOC parametresi, çalışma sırasında bilinen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Dezenfektan ilavesi ve dezenfektanın organik maddeyle teması sonucu değişen bu parametrenin konsantrasyonu Shimadzu TOC-V_E cihazıyla yapılmıştır. Cihazın çalışma prensibine göre öncelikle numunenin toplam karbon (TC) değeri ölçülmüş, ardından inorganik karbon değeri (IC) ölçülmüştür. Bu iki değer arasındaki farkın alınmasıyla ise asıl istenen parametre, yani toplam TOC değeri elde edilmiştir.

3.2.2.3. Trihalometan (THM) analizi

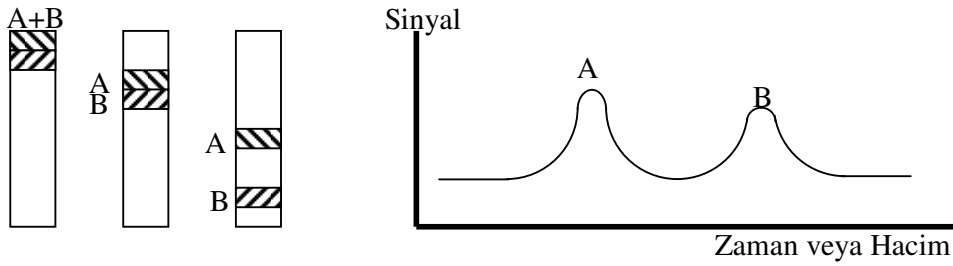
Yapılan çalışmada asıl analizi yapılması gereken ve en önemli olan parametre THM'dir. Bunun ölçümü için GC-HP 6890 cihazı kullanılmıştır. Cihaza takılı olup THM'lerin ölçümünde etkili olan dedektör tipi ECD (Electron Capture Dedector)'dir.

Gaz kromatograflarının çalışma prensipleri kısaca şu şekilde özetlenebilir:

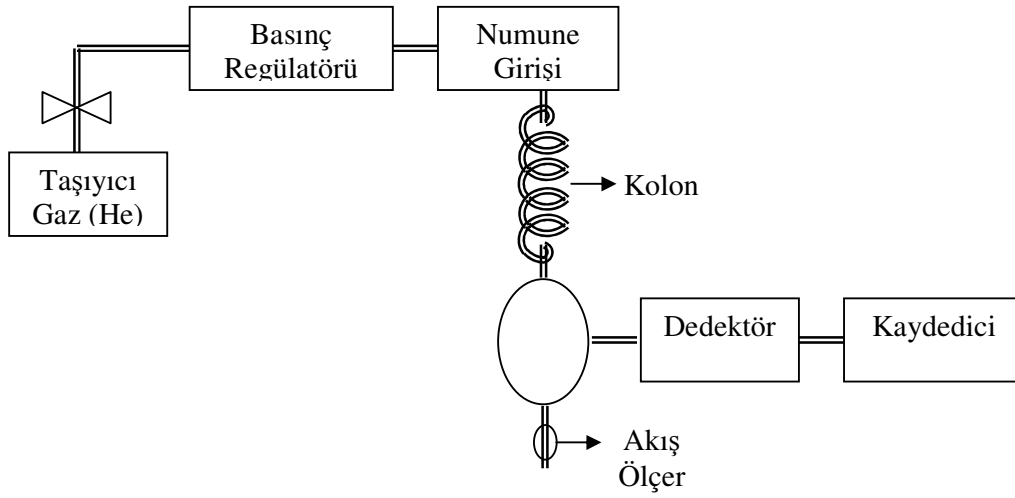
Gaz kromatografisi, uçucu gaz karışımların ayrılması ve analizi için büyük bir kolaylıkla uygulanabilen basit bir tekniktir. Gaz kromatografisi için az miktarda numune yeterlidir. Bu metotla büyük bir ayırıcılığa ulaşılır.

Gaz kromatografisinde “hareketli faz” veya “taşıyıcı faz” olarak adlandırılan hareketli faz akımı içine az miktarda numune enjekte edilir. Numune gaz akımı ile bir kolondan geçirilir. Kolonda daha çok tutunan bileşen kolondan daha geç çıkar. Her bir bileşen, numunedeki konsantrasyonuna bağlı olarak dedektörde bir sinyal oluşturur. Kolonda alıkonma süresine karşı sinyallerin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen grafiğe “kromatogram” denir. A ve B bileşenlerinden oluşan bir karışımın kromatograf ile ayrılması ve meydana gelen kromatogram Şekil 3.1.’de görülmektedir. Kromatografide her bileşenin kolondan geçmesi kolon dolgu malzemesinin aktivitesine, sıcaklığa ve taşıyıcı gaz hızına bağlı olarak belirli bir sürede oluşur ki bu süreye “alıkonma süresi” denir.

Tipik bir gaz kromatografisinin basitleştirilmiş blok diyagramı Şekil 3.2.’de gösterilmiştir. Cihaz, basınçlı taşıyıcı gaz tüpü, basınç regülatörü, numune giriş bölgesi, kolon, dedektör ve akış ölçerden ibarettir. Cihazda kolon, numune girişi ve dedektör ısıtılabilir. Bu üç bileşenin sıcaklığı ayrı ayrı kontrol edilir.



Şekil 3.1. A ve B bileşenleri içeren bir karışımın kromatografik ayrılmasının şematik gösterimi ve numunenin kromatogramı



Şekil 3.2. Gaz kromatografisinin şematik diyagramı

Bu bilgilere dayanarak her bir kimyasal maddenin ölçümü için cihaza farklı sıcaklıklardan oluşan metodlar uygulanır. Bu çalışmada kullanılan söz konusu metod şu şekilde uygulanmıştır:

Cihaz: ECD Dedektörlü HP 6890 Gaz Kromatografisi

Kolon: HP 19091 J-413 HP-5 Phenyl Methyl Siloxane Capillary (30m*320µm*0.5µm)

Fırın sıcaklığı 35°C ilk sıcaklıktan dakikada 2°C artarak (2°C/dk) 55°C'ye yükselerek şekilde ayarlanmıştır ve metod her bir numune için yaklaşık olarak 10 dk sürmüştür. Bunun dışında dedektör max sıcaklığı 300°C, kolon max sıcaklığı 325°C, taşıyıcı gaz değeri ise 80ml/dk olarak ayarlanarak kullanılmıştır.

İstatistiksel analizler Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) programı kullanılarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Ön Değerlendirme

Yapılan çalışmada bir su örneği içerisinde bulunabilecek farklı organik madde miktarlarına karşın, farklı konsantrasyonlarda eklenen dezenfektanlarla oluşan trihalometan (THM) oluşum potansiyeli gözlenmiştir. Oluşan THM miktarı ve organik madde giderimi esas alınarak yaygın bir şekilde kullanılan kloro alternatif olabilecek dezenfektan araştırması yapılmıştır. Ayrıca THM'lara etki eden pH, eklenen dezenfektan miktarı, ham suyun içerdiği organik madde miktarı ve halojen konsantrasyonu (brom) gibi bazı faktörler de dikkate alınmış, bu faktörlerin etkilerinin hangi yönde olduğu araştırılmıştır.

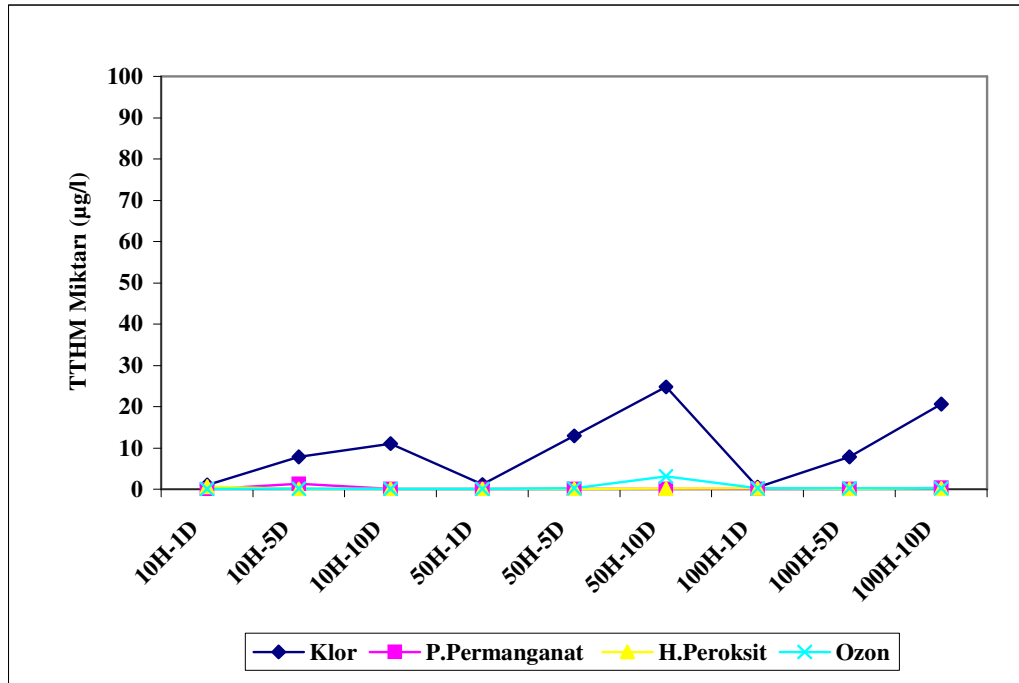
Organik madde olarak hümik asit seçilmiş, dezenfektan olarak ise klor, potasyum permanganat, hidrojen peroksit ve ozon kullanılmıştır. Kloroform, bromodikloroform, klorodibromometan ve bromoform olan THM türleri çalışmada genelde toplam trihalometanlar (TTHM) olarak değerlendirmeğe alınmışlardır. Numunelerin hazırlanması sırasında 100 ml'lik balon jöjeler kullanılmıştır. Dezenfektan eklemesi yapıldıktan sonra THM oluşum reaksiyonunun kesilmesi amacıyla sodyum tiosülfat kullanılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar sınıflandırılıp aşağıda açıklanmıştır.

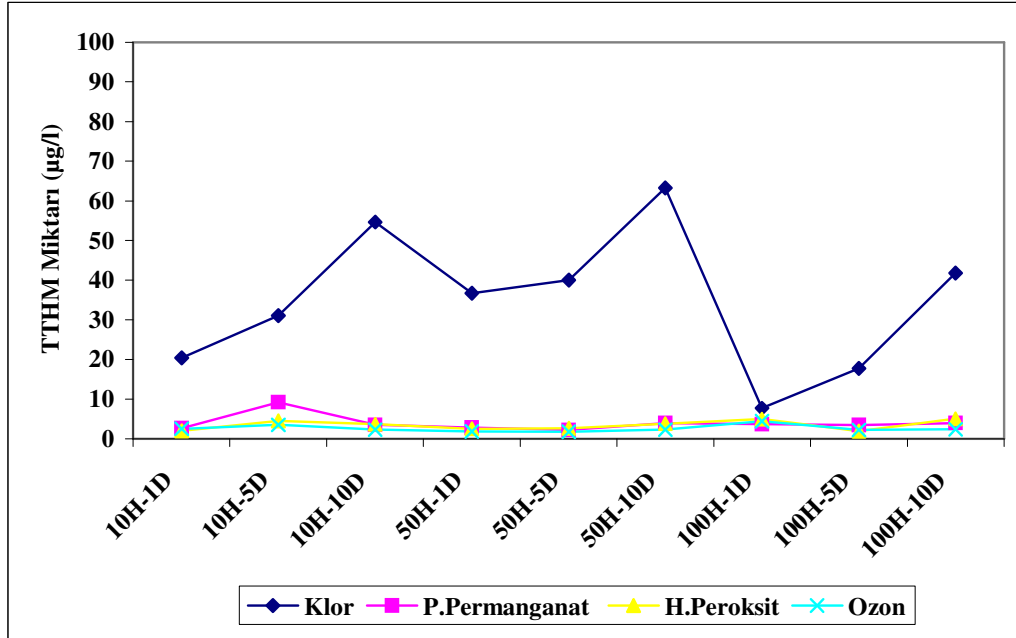
4.2. THM Değerlendirmesi

4.2.1. Farklı pH'larda dezenfektan karşılaştırmalı TTHM oluşum miktarı

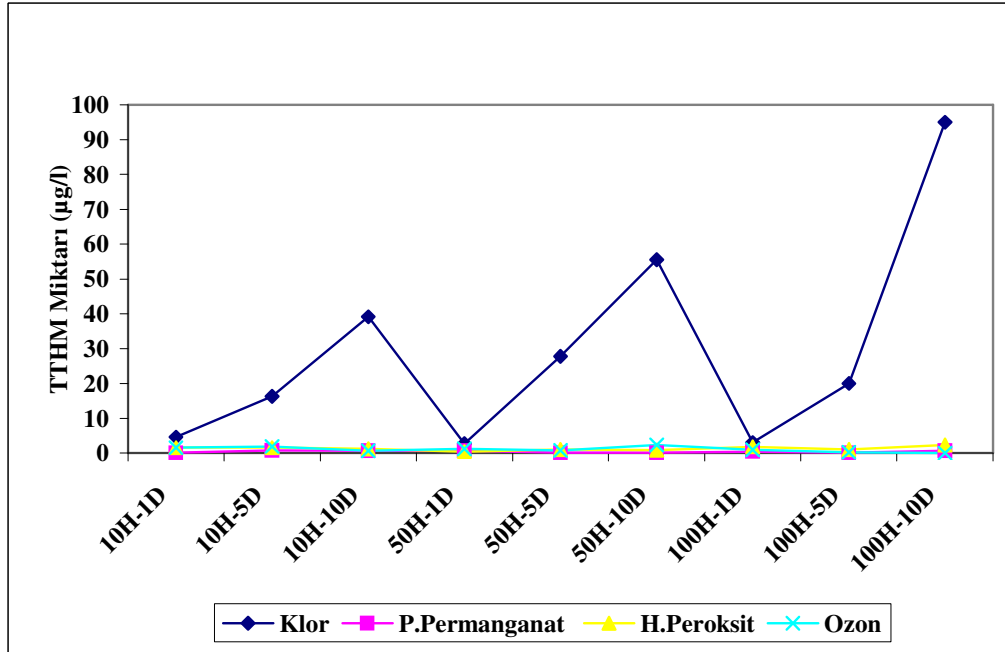
TTHM üzerine etki eden faktörlerden birisi pH'dır. Yapılan çalışma içmesuları dikkate alınarak yapıldığından pH aralığı 5-9 olarak belirlenip ± 0.3 yaklaşık değerle 5-7-9 olacak şekilde üç farklı pH da çalışılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre farklı pH'larda TTHM oluşum riski değişmekte, eğilim pH'nın artmasıyla TTHM'nin da artması şeklinde olmaktadır. Aşağıdaki grafiklerden de (Şekil 4.1, 4.2, 4.3) görüleceği üzere pH 9'da maksimum TTHM konsantrasyonu $100 \mu\text{g/l}$ 'ye yaklaşmış, pH 7'de $70 \mu\text{g/l}$ 'ye yaklaşmış, pH 5'te ise $30 \mu\text{g/l}$ 'yi bile bulmamıştır.



Şekil 4.1. pH 5'te farklı organik madde ve farklı dezenfektan konsantrasyonlarında oluşan TTHM miktarları



Şekil 4.2. pH 7'de farklı organik madde ve farklı dezenfektan konsantrasyonlarında oluşan TTHM miktarları

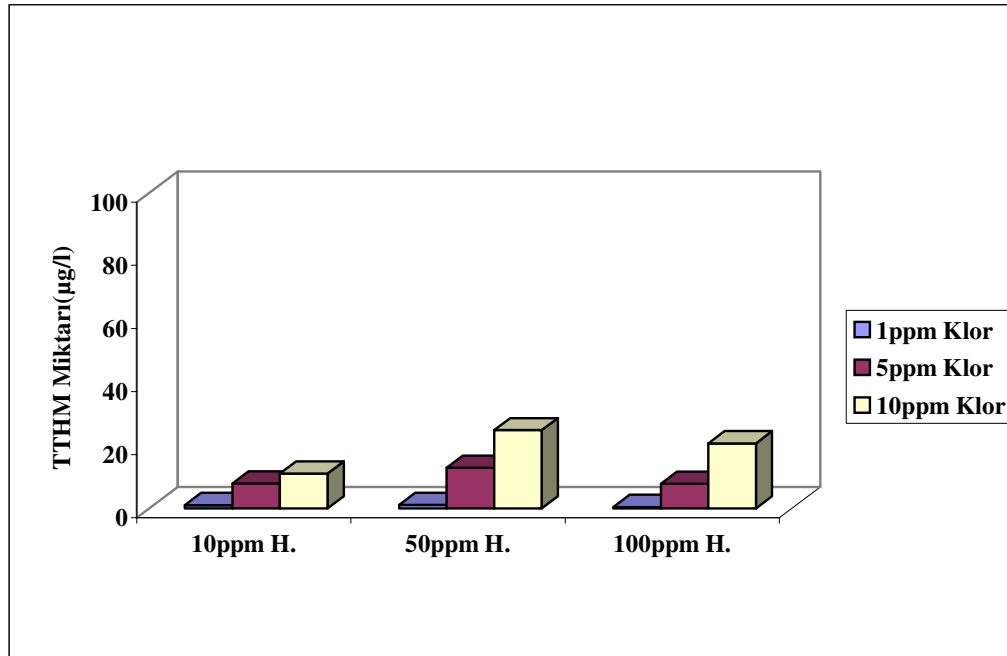


Şekil 4.3. pH 9'da farklı organik madde ve farklı dezenfektan konsantrasyonlarında oluşan TTHM miktarları

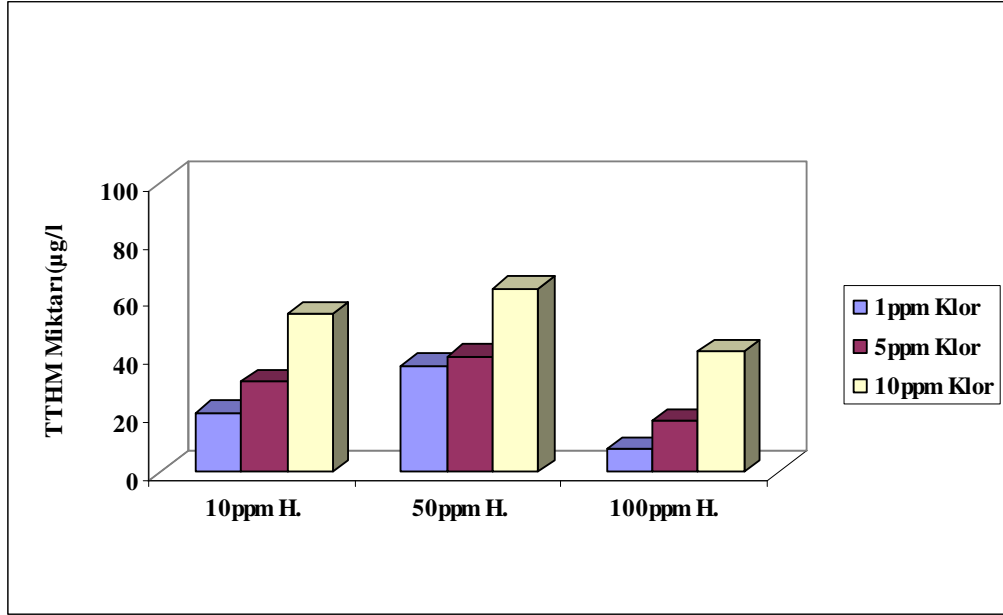
Yukarıdaki üç grafiğe göre elde edilen sonuçta; klor hariç diğer dezenfektanlarla THM oluşumunun 0'a yakın olduğu, gözlemlenmiştir. Kimyasal

yapıları itibariyle de klor dışındaki dezenfektanlarla THM oluşmaması doğal olan bir sonuçtur. Klorun organik maddeyle reaksiyon vermesi sonucu oluşan THM'lerin da artan klor ve organik madde (hüyük asit) miktarıyla genelde arttığı görülmüştür. Daha açık bir ifadeyle belirtilecek olursa organik madde konsantrasyonu olan 10, 50, 100 ppm'ler kendi aralarında değerlendirilmiştir: 10 ppm organik maddeye 1, 5, 10 ppm şeklinde artan miktarlarda dezenfektan eklemesi yapılmış ve kendi arasında bir artış olduğu görülmüştür. Aynı şekilde 50 ppm'lik numunelerde ve 100 ppm'lik numunelerde de artan klor miktarıyla TTHM miktarında bir artma olduğu gözlenmiştir.

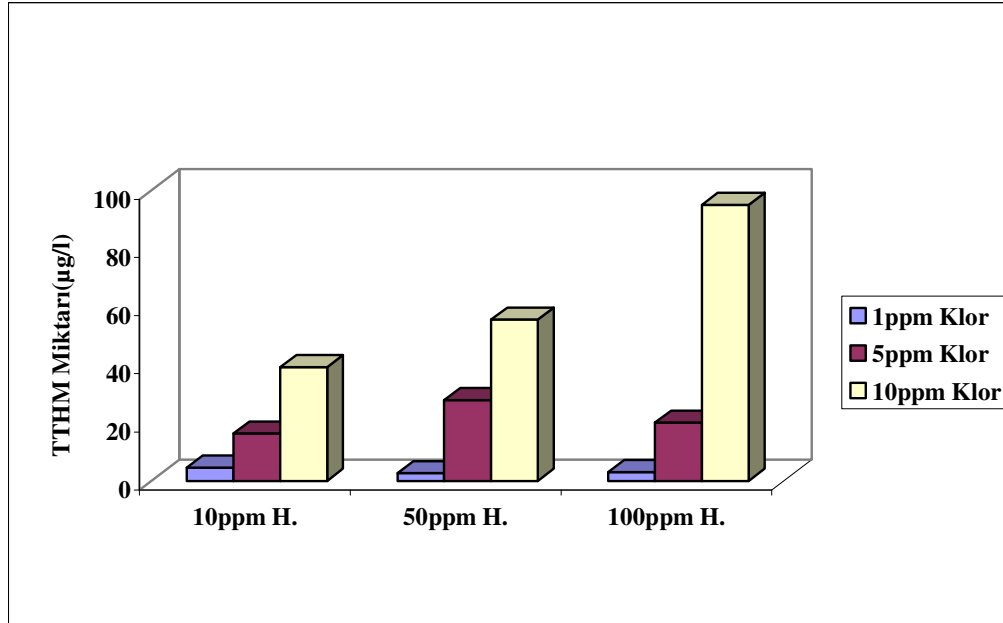
Bu durumun sadece klor için açıklanmış olduğu histogram grafikleri (aynı organik madde konsantrasyonlarına eklenen artan klor konsantrasyonlarıyla oluşan TTHM miktarlarını belirten grafikler) aşağıda gösterilmiştir (Şekil 4.4, 4.5, 4.6).



Şekil 4.4. pH 5'te belli konsantrasyondaki organik maddeye klor eklemesiyle TTHM'daki değişim



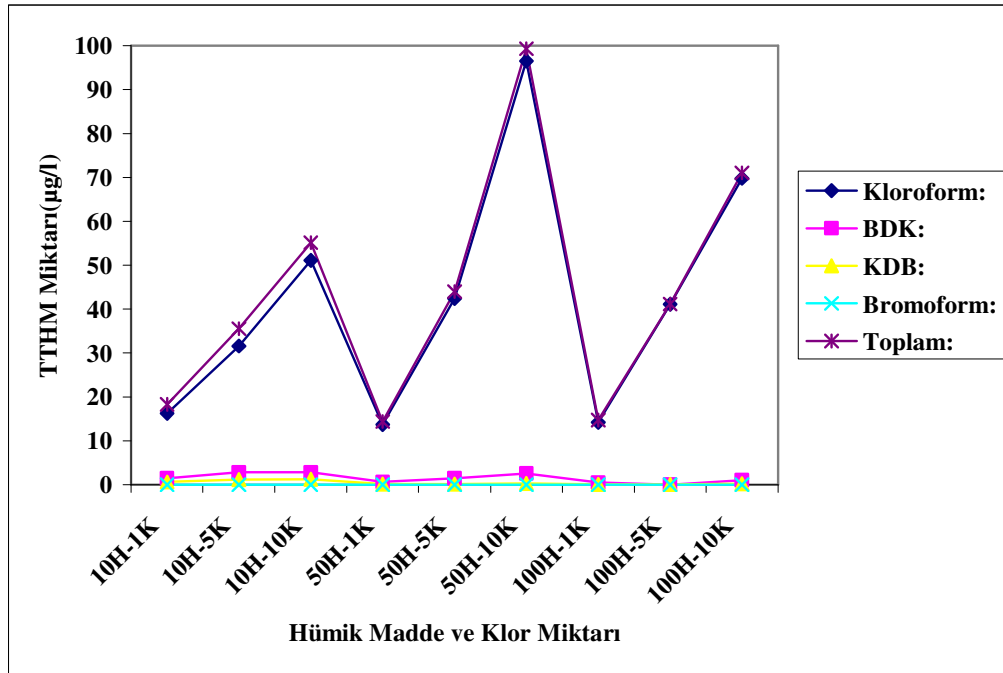
Şekil 4.5. pH 7’de belli konsantrasyondaki organik maddeye klor eklenmesiyle TTHM’ndeki değişim



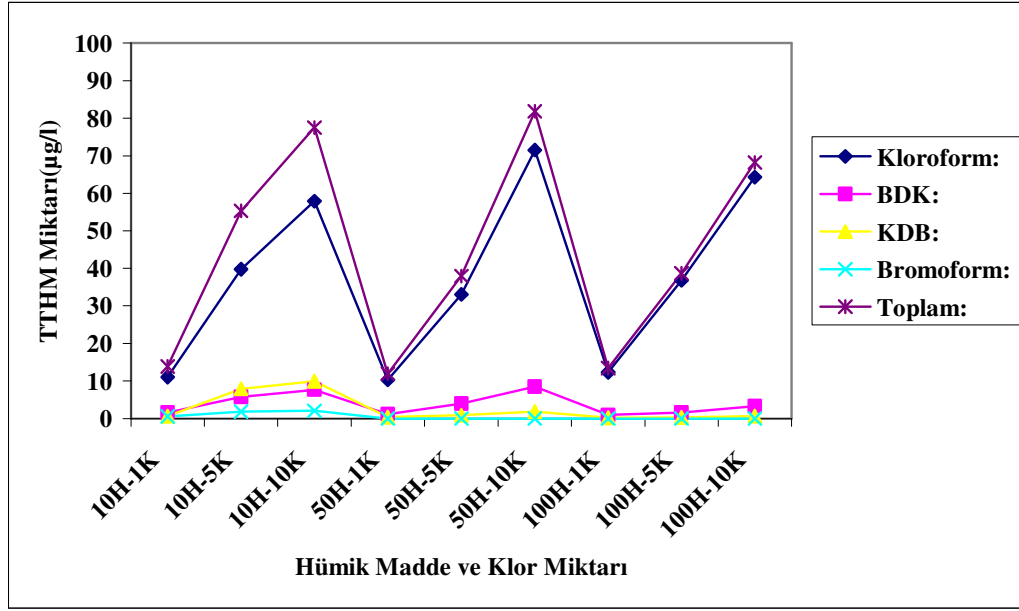
Şekil 4.6. pH 9’da belli konsantrasyondaki hüyük maddeye klor eklenmesiyle TTHM’ndeki değişim

4.2.2. Halojen (brom) ihtiva eden numunelerin TTHM açısından değerlendirilmesi

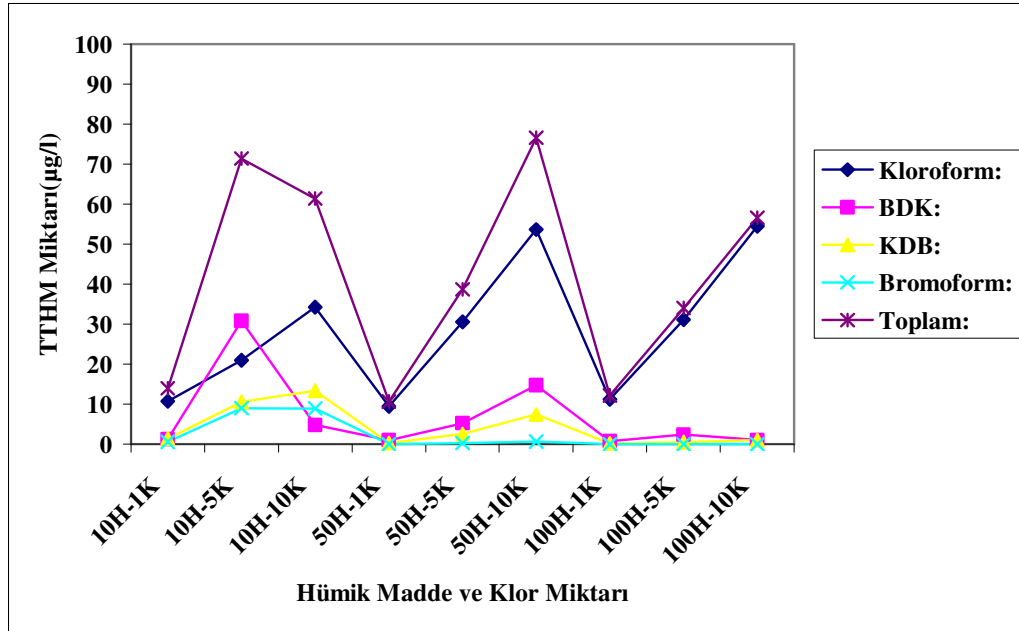
Bilindiği gibi TTHM'lar kloroform, bromodiklorometan, klorodibromometan, ve bromoformun toplamı şeklinde değerlendirilmektedir. Suda fazla klor dışında başka halojen bulunmadığında TTHM'ların oluşumu daha çok kloroformla meydana gelmektedir. Yapılan bu çalışmada öncelikle brom ihtiva etmeyen numunelerin benzerleri hazırlanarak suya belirli oranlarda brom ilavesi de yapılmış ve TTHM'ların oluşumu bir de bu şekilde gözlenmiştir. Ayrıca TTHM oluşumunun yanı sıra bunların toplamını oluşturan dört maddenin yaptığı etki de değerlendirilmiştir. Bununla ilgili grafikler şekil 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11'de verilmiştir.



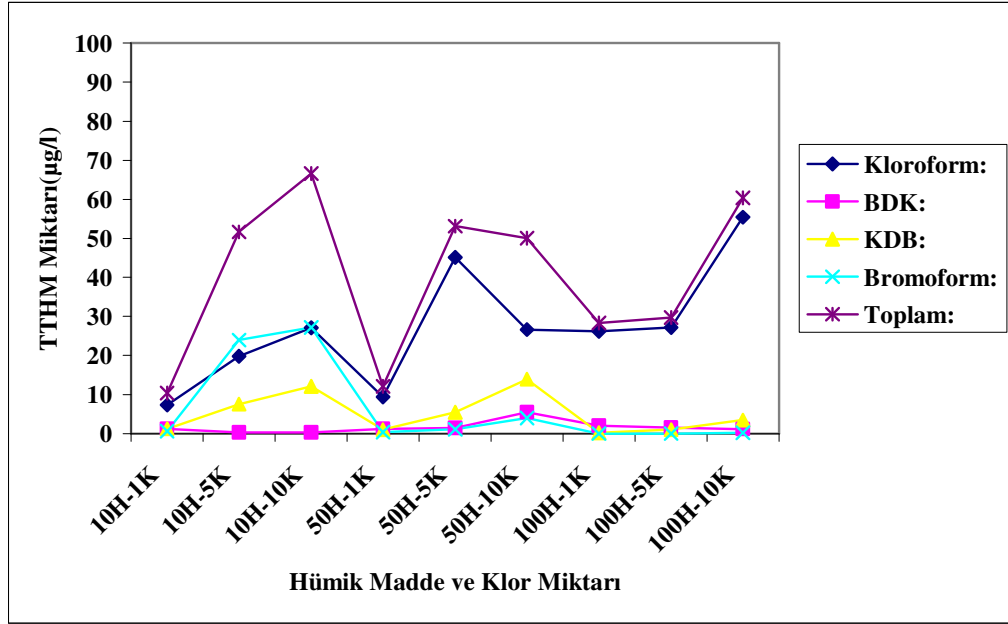
Şekil 4.7. 0.1 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu



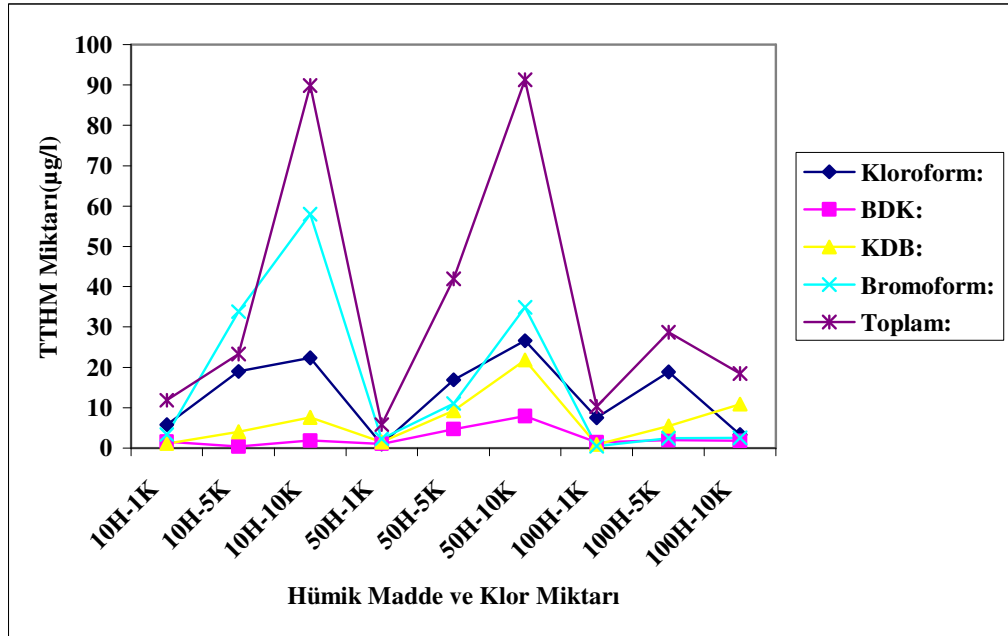
Şekil 4.8. 0.5 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu



Şekil 4.9. 1 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu



Şekil 4.10. 2 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu



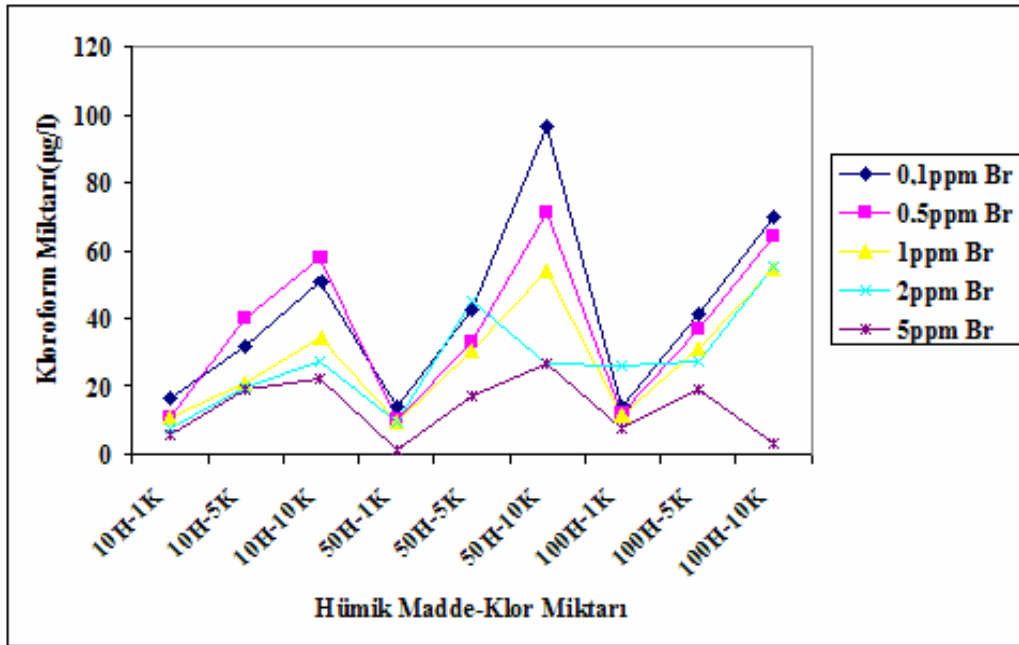
Şekil 4.11. 5 ppm brom içeren numunelerdeki TTHM oluşumu

Şekil 4.7'deki grafikten de anlaşıldığı üzere numunelerdeki brom konsantrasyonu düşük olduğunda TTHM miktarını belirleyen madde daha çok kloroformdur. Şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11'de brom miktarının 0.1 ppm'den sırasıyla 0.5-1-2-5 ppm'e artmasıyla ise TTHM'ı oluşturan maddelerden yapısında, brom

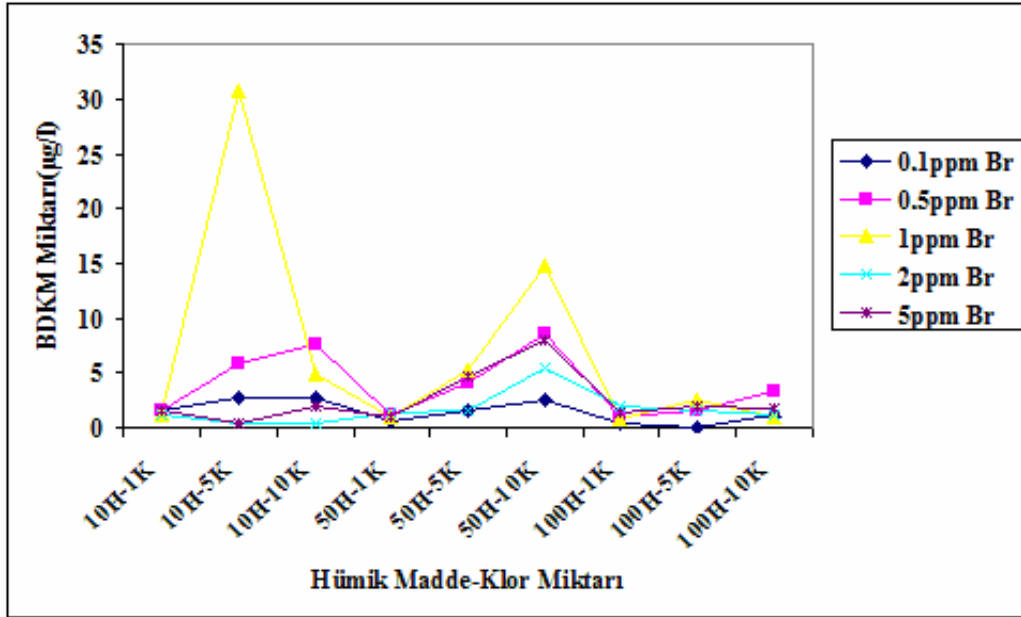
içeren maddelerin artması yönünde bir eğilim gözlenmiştir. Özellikle bromoformun bu durumu brom konsantrasyonunun artışıyla şekil 4.10 ve şekil 4.11’de çok rahat bir şekilde gözlenebilmektedir.

4.2.3. Halojen (brom) ihtiva eden numunelerdeki THM’ların tür bazında değerlendirilmeleri

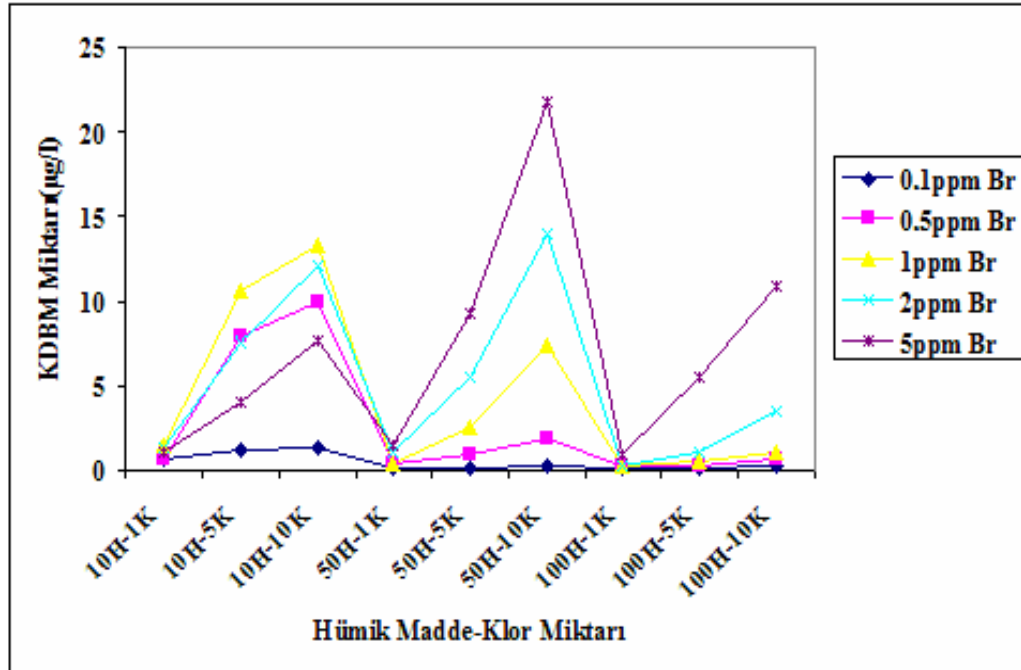
TTHM’ları oluşturan her bir maddenin brom varlığındaki artma-azalma eğilimleri aşağıdaki grafiklerde (şekil 4.12, 4.13, 4.14, 4.15) daha ayrıntılı bir şekilde gözlenebilmektedir.



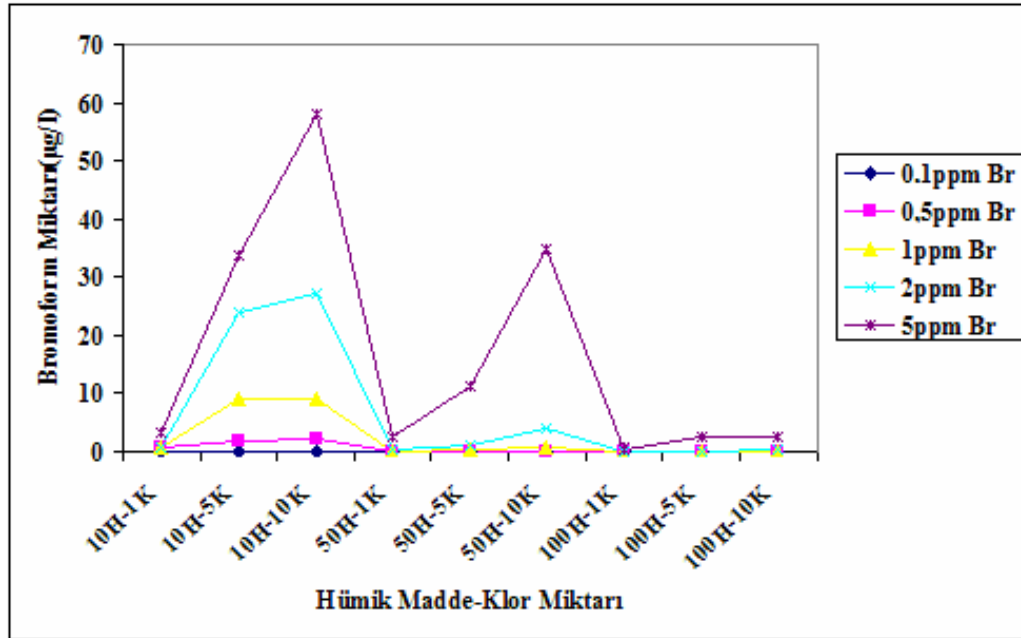
Şekil 4.12. Brom artışıyla kloroformdaki artış-azalış hareketi



Şekil 4.13. Brom artışıyla bromodiklorometandaki artış-azalış hareketi



Şekil 4.14. Brom artışıyla klorodibromometandaki artış-azalış hareketi



Şekil 4.15. Brom artışıyla bromformdaki artış-azalış hareketi

4.2.4. TTHM'ların istatistiksel değerlendirilmesi

TTHM'ların oluşum potansiyeli incelendiğinde; THM oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerin klor dezenfeksiyonda kullanılan klor konsantrasyonu ve hamsudaki organik maddenin klora oranı olduğu görülmüştür. Bu çerçevede elde edilen veriler istatistiksel olarak ele alınmış, Pearson, Kendall's tau_b, Spearman's rho korelasyonları incelenmiş ve bu sonucu doğrulayan aşağıdaki tablolar elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. TTHM'ların TOC/Cl₂ oranına bağlı istatistiksel açıdan parametrik korelasyonu

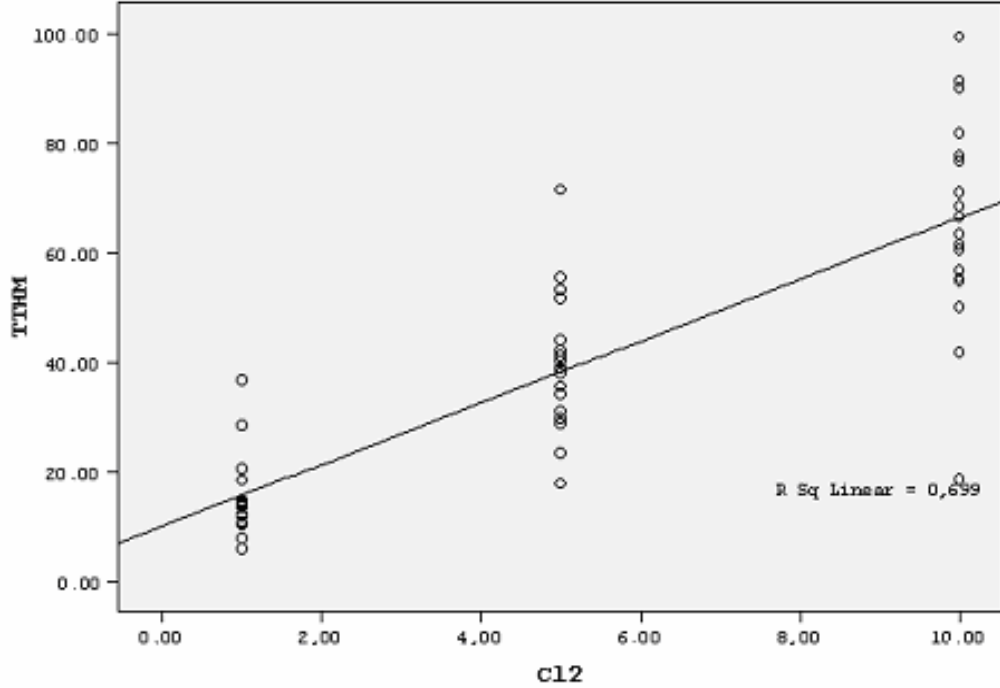
		Cl ₂	Oran	TTHM
Cl ₂	Pearson Correlation	1	-.621(**)	.836(**)
	Sig. (2-tailed)		.000	.000
	N	54	54	54
Oran	Pearson Correlation	-.621(**)	1	-.564(**)
	Sig. (2-tailed)	.000		.000
	N	54	54	54
TTHM	Pearson Correlation	.836(**)	-.564(**)	1
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	
	N	54	54	54

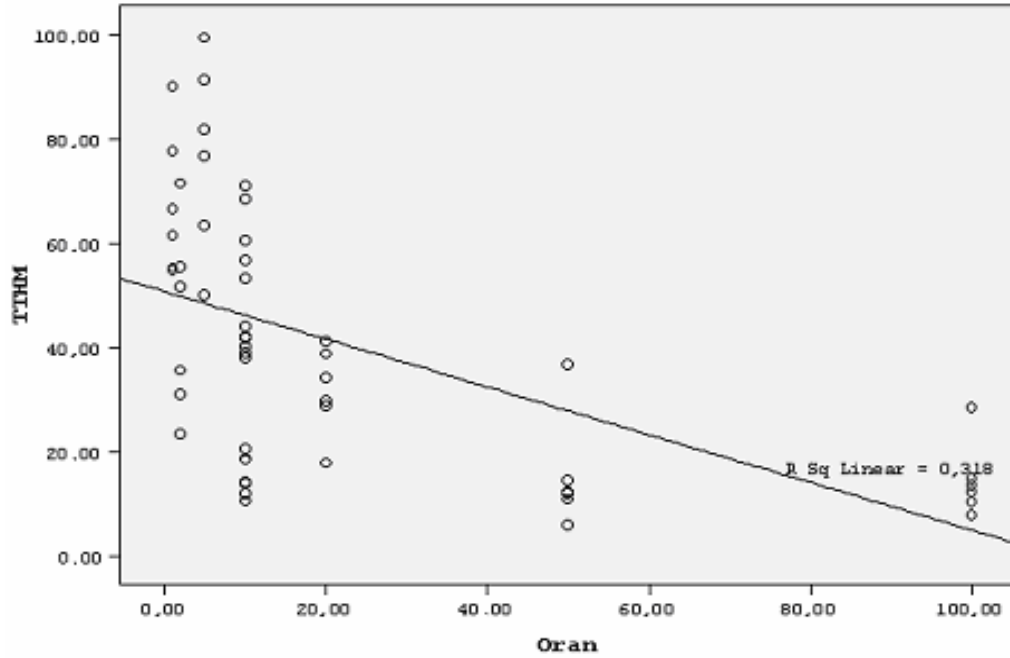
** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Çizelge 4.2. TTHM'ların TOC/Cl₂ oranına bağlı istatistiksel açıdan nonparametrik korelasyonu

			Cl2	Oran	TTHM
Kendall's tau_b	Cl2	Correlation Coefficient	1.000	-.603(**)	.736(**)
		Sig. (2-tailed)	.	.000	.000
		N	54	54	54
	Oran	Correlation Coefficient	-.603(**)	1.000	-.549(**)
		Sig. (2-tailed)	.000	.	.000
		N	54	54	54
	TTHM	Correlation Coefficient	.736(**)	-.549(**)	1.000
		Sig. (2-tailed)	.000	.000	.
		N	54	54	54
Spearman's rho	Cl2	Correlation Coefficient	1.000	-.697(**)	.863(**)
		Sig. (2-tailed)	.	.000	.000
		N	54	54	54
	Oran	Correlation Coefficient	-.697(**)	1.000	-.711(**)
		Sig. (2-tailed)	.000	.	.000
		N	54	54	54
	TTHM	Correlation Coefficient	.863(**)	-.711(**)	1.000
		Sig. (2-tailed)	.000	.000	.
		N	54	54	54

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

Şekil 4.16. TTHM-Cl₂ arasındaki ilişkinin SPSS'teki grafiği



Şekil 4.17. TTHM-TOC/Cl₂ arasındaki ilişkinin SPSS'teki grafiği

Korelasyon tabloları ve grafikler birlikte ele alındığında;

THM-Klor grafiğine göre bu iki değer arasında lineer bir ilişki olduğu, korelasyon tablosundaki değerlere göre de hem parametrik, hem de nonparametrik korelasyon değerlerinin iyi derecede anlamlı oldukları görülmektedir.

(Parametrik: 0.836-Pearson, Nonparametrik: 0.736- Kendall's tau_b, 0.863-Spearman's rho)

THM-Oran (klor konsantrasyonu/organik madde konsantrasyonu) grafiğine göre ise THM-Oran değerleri arasında ters lineer bir ilişki olduğu görülmektedir. Öyle ki; korelasyon tablolarındaki negatif değerler de bunu doğrulamaktadır. Ayrıca korelasyon değerlerinin sayısal değerleri de bu iki değer arasında anlamlı derecede ilişki olduğu görülmektedir.

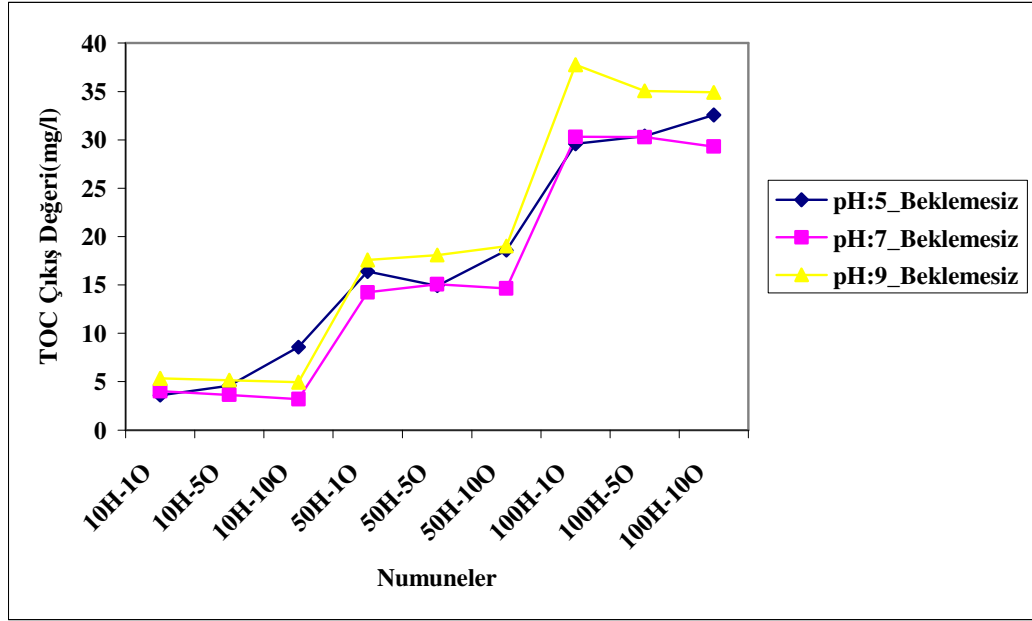
(Parametrik: -0.564-Pearson, Nonparametrik: -0.549- Kendall's tau_b, -0.711-Spearman's rho)

4.3. TOC Değerlendirmesi

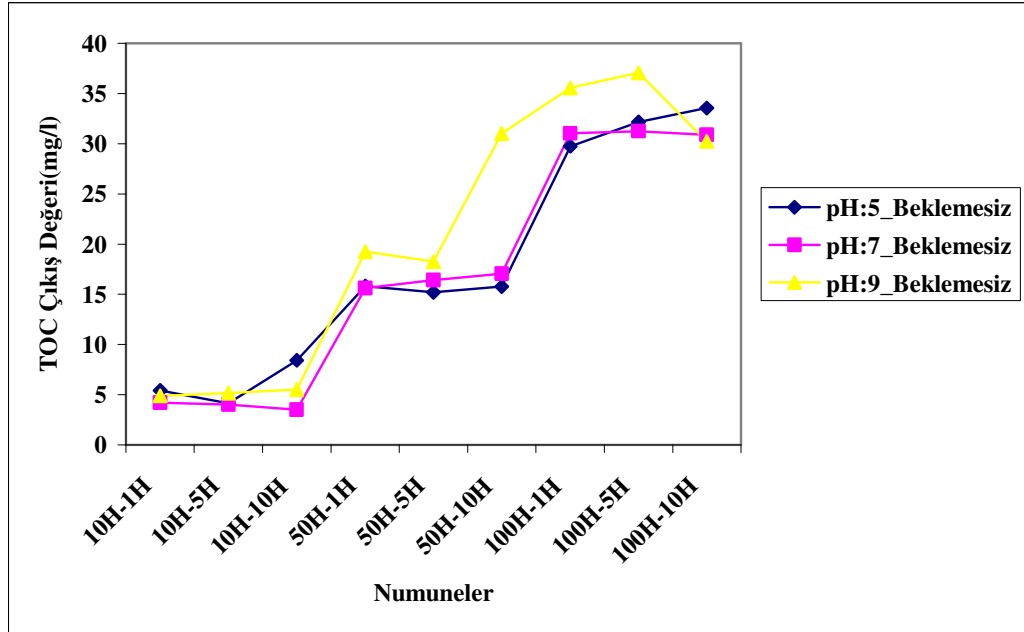
4.3.1. Farklı pH'larda dezenfektan karşılaştırma amaçlı hazırlanan numunelerin TOC parametresinin değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada farklı dezenfektanlar kullanılarak TTHM miktarı karşılaştırılmasının yanında, TOC ölçümü de yapılarak organik madde giderimi açısından alternatif dezenfektanlar değerlendirilmiştir. Bu alışma dahilinde hazırlanan numunelerin başlangıç organik madde konsantrasyonu bilindiğinden çıkış konsantrasyonları ölçülmüş ve hangi dezenfektanın daha çok TOC giderme verimi olduğu konusunda yorum yapılmıştır. Ayrıca TOC verimleri TTHM parametresinde olduğu gibi farklı pH'larda çalışılmış ve değerlendirme yapılırken bu durum da göz önüne alınmıştır.

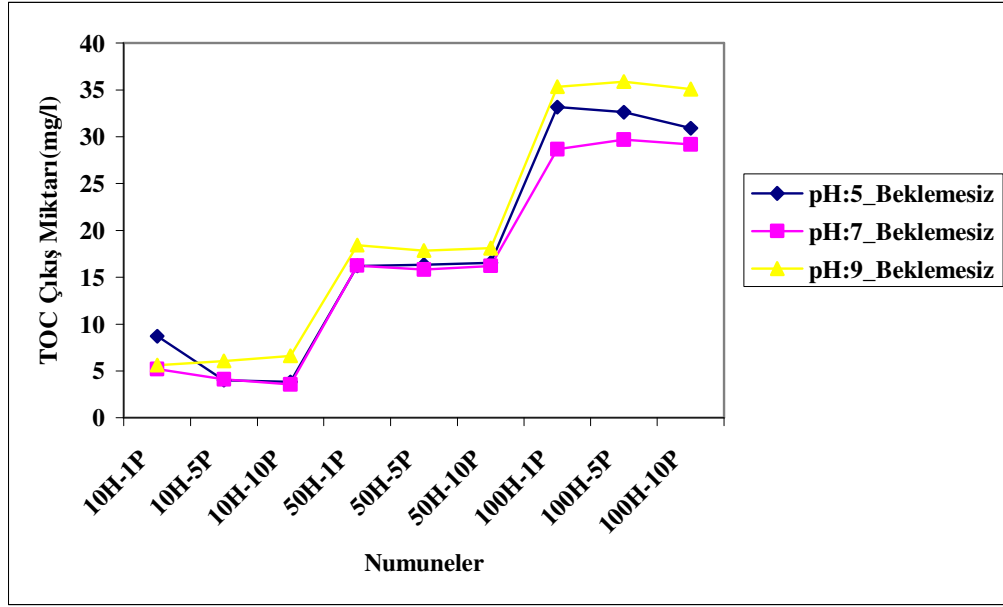
Kullanılan dezenfektanlar klor, potasyum permanganat, hidrojen peroksit ve ozondur. Bu dezenfektanlardan her birinin uygulandığı numunenin TOC ıkış değerine bakıp, en düşük TOC ıkış değerine sahip olan numunede kullanılan dezenfektanın daha yüksek verime sahip olduğu kanısına varılmıştır. Buna göre sonuçlar incelendiğinde değerlerin hemen hemen birbirine yakın olduğu, ancak genel itibariyle en yüksek TOC giderim veriminin ozona ait olduğu görülmüştür. Bununla ilgili grafikler şekil 4.18, 4.19, 4.20, 4.21'de mevcuttur.



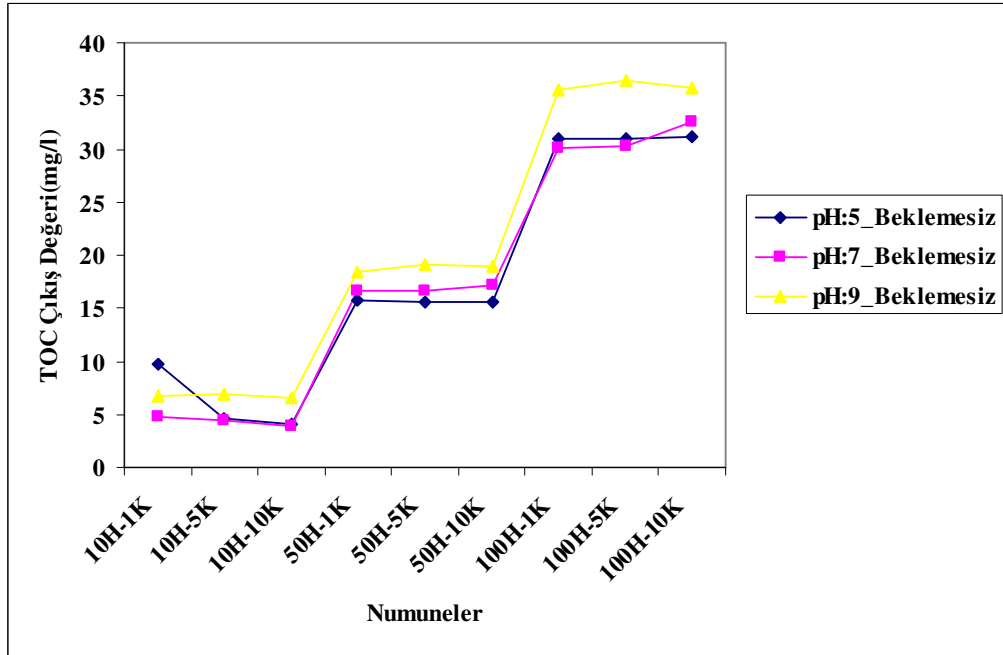
Şekil 4.18. Ozon uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri



Şekil 4.19. Hidrojen peroksit uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri



Şekil 4.20. Potasyum permanganat uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri



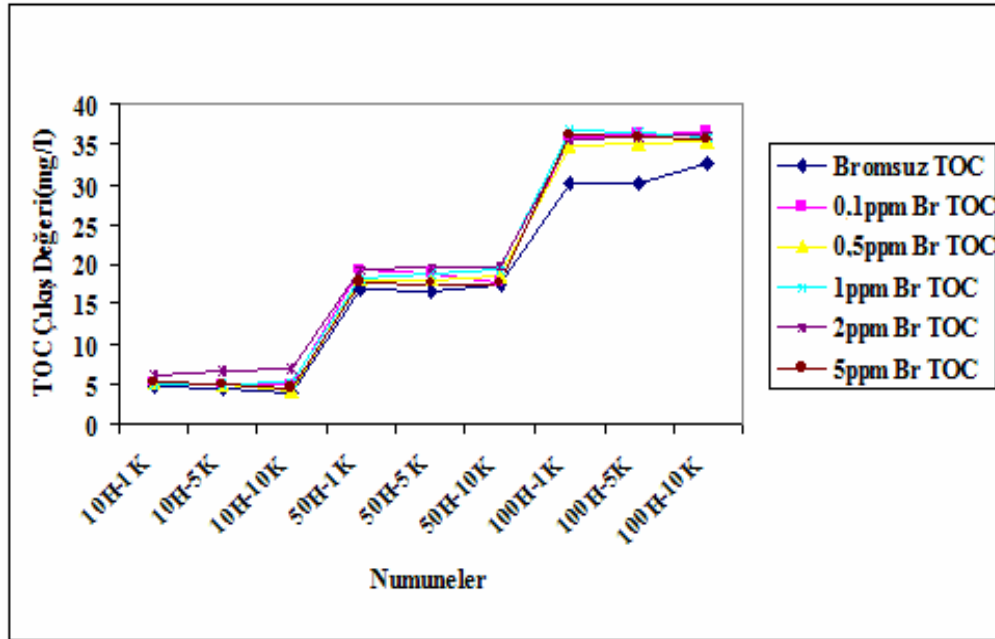
Şekil 4.21. Klor uygulanan numunelerdeki TOC çıkış değerleri

Çalışmada farklı pH'larda değerlendirme yapılmış ve beklendiği gibi düşük pH'larda TOC çıkış değerleri nispeten daha düşük (Aklan ve ark., 2006) çıkmıştır. Bu da giderim veriminin düşük pH'larda daha yüksek olduğu sonucunu

göstermektedir. Bu sonucun, şekil 4.18, 4.19, 4.20, 4.21'deki grafiklerden de görüldüğü üzere tüm dezenfektanlar için geçerli olduğu anlaşılmaktadır.

4.3.2. Halojen (brom) ihtiva eden numunelerin TOC parametresi açısından değerlendirilmesi

Alternatif dezenfektan çalışması için yapılan numunelerin aynı bir de farklı konsantrasyonlarda brom eklemesi yapılarak analiz edilmiş ve THM araştırmasının yanı sıra TOC değeri açısından da değerlendirilmiştir. Bunun için yine başlangıç konsantrasyonu bilinen bromlu numunelerin TOC çıkış değerleri okunmuş ve sudaki brom içeriğinin organik madde giderimi üzerinde herhangi bir etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Buna göre yaklaşık değeri pH 7-7.5 olan bromlu numunelerin TOC çıkış değerlerinin grafiği ve açıklaması aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı brom içeren numunelerdeki karşılaştırmalı TOC çıkış değerleri

Şekil 4.22'deki grafiğe bakıldığında TOC çıkış değerinin brom içeriğiyle orantılı olarak artıp azalmadığı, yani brom içeriğinin TOC değerini etkilemediği, bu değere daha çok sudaki organik madde ve dezenfektan konsantrasyonunun etki ettiği görülmektedir. Özellikle dezenfektan miktarının artması TOC giderimini belirgin bir şekilde etkilemiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmayla, suların dezenfeksiyonu sürecinde kullanılan kimyasal maddelerin (dezenfektanların) birçoğunun organik maddeyle (hümik ve fülvik asitler) birleşmesi sonucu dezenfeksiyon yan ürünü (DYÜ) oluştuğu bir kez daha kanıtlanmıştır. Bunlardan metan türevi olarak adlandırılan THM'ların, TTHM ve THM'ların her bir türünün ayrı ayrı araştırılması üzerine yapılan bu çalışmada; bir su örneği içerisinde bulunabilecek farklı organik madde miktarlarına karşın, farklı konsantrasyonlarda eklenen dezenfektanlarla oluşan trihalometan (THM) oluşum potansiyeli gözlenmiştir.

Buna göre THM oluşumunda, su içerisindeki organik madde miktarıyla birlikte suya eklenen klor miktarının çok etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuç, verilerin değerlendirilmesi amaçlı kullanılan istatistik programı olan SPSS'te de ortaya konmuş ve etkileyen faktör sıralaması yapıldığında, en etkili faktörün klor konsantrasyonu olduğu ortaya konmuştur. Aynı programla THM oluşumu klor ve organik madde konsantrasyonunun birbirlerine oranlarıyla da değerlendirmeye alınmış ve bu oranın THM oluşumuyla anlamlı derecede etkili olduğu görülmüştür. Bu sonuç, arıtma tesislerindeki hamsuyun ihtiva ettiği organik madde miktarına karşılık THM oluşumunun önüne geçilmesi amacıyla eklenebilecek optimum klor miktarını tahminde faydalı bir bilgi olmuştur.

THM oluşumu tür bazında ele alındığında, brom ihtiva etmeyen sularda daha çok klor içerikli, brom ihtiva eden sularda ise brom konsantrasyonuna göre brom içeriği artan THM türlerinin oluştuğu görülmüştür.

Bu çalışmada THM oluşumunun gözlenmesi dışında, çeşitli dezenfektanlar kullanılarak hangi dezenfektanın TOC giderim verimi üzerinde daha etkili olduğu ortaya konmuştur. Çalışmadan elde edilen verilere göre en etkili dezenfektanın ozon olduğu belirlenmiştir. Bunun dışında farklı pH'larda çalışılmış ve giderim veriminin düşük pH'larda daha yüksek olduğu sonucu bir kez daha kanıtlanmıştır.

5.2. Öneriler

Arıtma tesislerinde klor kullanıldığında sağlığa oldukça zararlı olan THM oluşumunun kaçınılmaz olduğu görülmektedir. Bu amaçla yapılabilecekler arasında ilk olarak dezenfektan değiştirilebilir; ki bu mümkün olarsa ön ve son dezenfeksiyon ünitelerinin her ikisinde de kullanılabilir ya da imkanlar dahilinde sadece ön dezenfeksiyon ünitesinde değiştirilebilir. Ancak dezenfektan seçimi yapılırken tesise gelen hamsuyun TOC değerine de bakılmalıdır. Bunun için bu çalışmadaki TOC giderim verimi değerleri de göz önüne alınabilir.

Eğer ekonomik şartlar dolayısıyla veya başka çeşitli sebeplerle dezenfektan değiştirilemeyecekse, bu çalışmayla elde edilen sonuçlar da kullanılarak en az THM miktarı oluşturacak, optimum klor miktarı belirlenebilir.

Hatta yapılan bu çalışma baz alınarak arıtma tesislerine faydalı olabilecek klor miktarı ayrıca hesaplanıp, belli organik miktarlar içeren sulara, eklenmesi gereken klor miktarının hesabı üzerine, ayrıca bir çalışma yapılabilir.

KAYNAKLAR

- AIKEN, G., and COTSARIS, E., 1995. Soil and Hydrology: Their Effect on NOM. *Journal of American Water Works Association* . 79 (7): 89-38.
- AKLAN, U., TEKSOY A. ve BAŞKAYA H.S., 2006. Yüzeysel Sulardaki Doğal Organik Maddelerin Gideriminde Uygun Koagülasyon Şartlarının Belirlenmesi. *Ekoloji*, 15: 18-26.
- BATTERMAN, S., ZHANG, L. and WANG, S., 2000. Quenching of Chlorination Disinfection By-Product Formation In Drinking Water By Hydrogen Peroxide. *Pergamon*. 34(5): 1652-1658.
- BELLAR, T.A., LICHTENBERG, J.J. and KRONER, R.C., 1974. Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Waters. *J. Am. Wat. Wks. Ass.* 66: 703-706.
- CHAIB, E., 2003. Modeling Brominated Trihalomethane Compounds and Carcinogenic Ris From Drinking Water. Chicago, Illinois. 271p.
- CHANG, C., HSIEH, Y., HSU, S., HU, P. and WANG, K., 2000. The Formation of Disinfection By-Products in Water Treated With Chlorine Dioxide . *Journal of Hazardous Materials*, 21:89-102.
- CHELLAM, S.K., 2000. Effects of Nanofiltration on Trihalomethane and Haloacetic Acid Precursor Removal and Speciation in Waters Containing Low Concentrations of Bromide Ion. *Environmental Science and Technology*, 34(9): 1813-1820.
- GALLAGHER, M.D., NUCKOLS, J.R., STALLONES, L. and SAVITZ, D.A., 1998. Exposure to Trihalomethanes and Adverse Pregnancy Outcomes. *Epidemiology* 9(5): 484-489.
- GRAHAM, N.J.D., PERRY, R., JIANG, J.Q., and WARDLAW, V.E., 1998. The Significance of Algae as Trihalomethane Precursors. *Water Science* 37(2): 83-89.
- HILEMAN, B., 1992. Cancer Risk Found From Water Chlorination, *Chemical and Engineering News*, 70:7-8.
- İZOTAR WEB SİTESİ, 2007. www.izotar.com/bitkidil5.htm.
- KIDAK, R., 1997. THM (Trihalomethane) Formation and Prevention in Drinking Water. Marmara Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi, 66s.
- KIRIKÇI, A., 2006. Şanlıurfa ili İçmesuyunda Trihalometan Oluşum Potansiyelinin Belirlenmesi, 62s.
- KOMULAINEN, H., 2004. Experimental Cancer Studies o Chlorinated By-Products. *Toxicology*, 198: 239-248.
- KUIVHEN, J., and JOHNSON, H., 1999. Determination of Trihalomethanes and Some Chlorinated Solvents in Drinking Water By Headspace Technique With Capillary Column Gas-Chromatography. *Wat. Res.* 33:1201-1208.
- MONTGOMERY, J.M., 1985. *Water Treatment Principles and Design*. John Wiley and Sons Inc., 712p.
- NAJM, I.N., PATANIA, N.L., JACANGELO, J.G., and KRASNER, S.W., 1994. Evaluating Surrogates for Disinfection by-Products. 86(6): 98-106.
- OĞUR R., TEKBAŞ Ö.F. ve HASDE M., 2004. Klorlama Rehberi (İçme ve Kullanma Sularının Klorlanması). Gülhane Asker Tıp Akademisi. 1:1-64.
- ÖZBELGE, T.A., 1999. A Study for Chloform Formation in Chlorination of Resorcinol. *Turk J.Engin Environ. Sci.* 25: 289-298.

- ÖZDEMİR, C., 2002. Konya Ana Tahliye Kanalında Trihalometan Potansiyeli. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi. 4(3):1-12.
- PONTIUS, F.W., 1990. Water Quality and Treatment. Fourth Edition, McGraw Hill Inc.,1022p.
- PONTIUS, F.W., 1998. New Horizons in Federal Regulation . J.AWWA, 80:38-50.
- PONTIUS, F.W., 1999. New Horizons in Federal Regulation. J. AWWA, 91:46-58.
- RECKHOW, D.A., SINGER, P.C., and MALCOLM, R.L., 1990. Chlorination of Humic Materials: By-Product Formation and Chemical Interpretations. Environmental Science and Technology, 24(11):1655-1664
- ROOK, J.J. 1974., Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. Water Treat. Exam. 23: 234-243.
- ROOK, J.J., 1974. Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters, J. Water Treat. Exam., 23: 234-243.
- SAMSUNLU, A., 2005. Çevre Mühendisliği Kimyası. Birsen Yayınevi, İstanbul. 396s.
- SIMPSON, K.L. and HAYES, K.P., 1989. Drinking Water Disinfection By-Products: An Australian Perspective. Water Res. 32(5): 1522-1528.
- SINGER, P.C., ARLOTTA, C., SNİDER-SADJAK, N. and MILTNER, R., 2003. Effectiveness of Pre-and Intermediate Ozonation in the Enhanced Coagulation of Disinfection By-Product Precursors in Drinking Water. Ozon Sci. And Eng. 25(6):453-471.
- STEVENS, A.A., MOORE, L.A., SLOCUM, C.J., SMITH, B.L., SEEGER, D.R. and IRELAND, C.J., 1989. Chlorinated Humic Acid Mixture, Criteria for Detection of Disinfection By-Products in Drinking Water, In: Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants, eds., I.H. Suffet and MacCharty, American Chemical Society, Advances in Chemistry Series, 219:681-695.
- ŞAHİNKAYA, E., ATEŞ, N., ATLI, E., TOKMAK, B., ÇAPAR, G., SANİN F.D., CELTEMEN, P., BALTACI, F., YETİŞ, Ü. ve DİLEK, F.D., 2005. İçmesuyu Amaçlı Baraj Göllerinde Trihalometan Oluşum Potansiyeli. 6. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 1:63-71.
- ŞENGÜL, F. ve KÜÇÜKGÜL, E.Y., 1995. Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler. DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir, 253s.
- TAYLOR, G.S., HILLIS, P., and WALKER, I., 1993. Pilot-Plant Trials on River Dee Water at Huntinton. Journal of the Institution of Water and Environment Management 7(4):333-343.
- USEPA, 1989. Supplement to the Fifteenth Edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Prepared and Published by:APHA,AWWA,WPCF,1:93-106.
- USEPA, 1999. Microbial and Disinfection By-Product Rules Simultaneous Compliance Guidance Manual, United States Environmental Protection Agency, 815:99-015.
- USEPA, 2003. Stage 2 Disinfectants and Disinfection By-Products Rule (Stage 2DBPR) Implementation Guidance, 847p.
- UYAK, V. ve TORÖZ, İ., 2006. İçmesuyu Kaynaklarındaki Doğal Organik Maddelerin Zenginleştirilmiş Koagülasyon Yöntemi İle Giderilmesi . İTÜ Dergisi. 16(1):115-122.

- UYAK, V. ve TORÖZ, İ., 2007. Investigation of Bromide Ion Effects on Disinfection By-Products Formation and Speciation in an İstanbul Water Supply. *Journals of Hazardous Materials*, 698:7.
- VIDIC, R.D., 1994. Control of BDPs in Drinking Water. *Case Studies of Alternative Disinfection Technologies. New Technologies for Large Water Supply Systems*. 593:9
- VOGT, C., and REGLI, S., 1981. Controlling Trihalomethanes While Attaining Disinfection. *Journal of American Water Works Association*, 73(1), 33-40.
- WANG, W., YE, B., YANG, L., YANGUHA, L. and YANGUHA, W., 2006. Risk Assessment on Disinfection By-Products of Drinking Water of Different Water Sources and Disinfection Processes. 527:7.
- YALÇIN, H. ve GÜRÜ, M., 2002. *Su Teknolojisi*. Palme Yayıncılık. Ankara, 262s.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Mardin’de doğdu. İlköğretimini Mardin’de, ortaöğrenimini Şanlıurfa’da tamamladı. 2004 yılında Harran Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Hemen arkasından Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitime başladı. 2004-2005 öğretim döneminin bahar yarıyılında aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans eğitime devam etmekte, görevine ise Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji İşleri Genel Müdürlüğü’nde Çevre Mühendisi olarak devam etmektedir.

ÖZET

Bu yüksek lisans tez çalışması, dezenfeksiyon sürecinde içmesularında meydana gelen THM'lerin oluşum potansiyelini incelemek ve zararlı olduğu bilinen bu maddelerin oluşumunu engelleyici alternatif dezenfektan araştırmasını içermektedir. Söz konusu maddeler hem toplam, hem de tür bazında ele alınmış olup, tür bazında 4 ana madde üzerinde durulmuştur. Bu maddeler K, BDKM, KDBM ve B'dur. Ayrıca çalışma, THM oluşum potansiyelini etkileyen faktörlerden bazılarının hangi yönde etki ettiklerini de kapsamaktadır.

Tez çalışmasının laboratuvar aşamasında saf suya hümik asit eklenerek farklı konsantrasyonlarda numuneler elde edilmiştir. Bu numuneler THM oluşum potansiyeli, halojenlerin THM oluşumu üzerine etkisi, kullanılan dezenfektanların TOC giderim verimine etkisi ve klora alternatif dezenfektan araştırılması amaçlı değerlendirilmek üzere gerekli işlemlere tabi tutulmuşlardır.

Bu doğrultuda hazırlanan numunelerin, organik madde açısından gerçekteki arıtma tesislerine hamsu olabilecek suyu temsil edebileceği varsayılmıştır. Kullanılan numunelere dezenfektanların eklenerek reaksiyon vermeleri ise dezenfeksiyon sürecini temsil etmiştir.

Sonuçların değerlendirilmesiyle hamsularda bulunabilecek organik maddelerin dezenfeksiyon yan ürünleri meydana getirebileceği bir kez daha kanıtlamış, bu yan ürünlerden özellikle THM'lerin oluşum potansiyeli belirlenmiş, ve bunların engellenmesi için ozon kullanımının daha olumlu sonuçlar verebileceği ortaya konmuştur.

Ayrıca klorla birlikte diğer dezenfektanların da TOC giderim verimi üzerine etkilerinin yaklaşık olarak aynı olduğu, dolayısıyla dezenfektan seçiminde asıl belirleyici özelliğin "seçilecek dezenfektanın dezenfeksiyon yan ürünü oluşturmaması" olması gerektiği vurgulanmıştır.

Bu çalışma sonuçlarıyla; imkanlar dahilinde ilk olarak dezenfektanın değiştirilebileceği, daha sonra klor kullanımının tek alternatif olduğu durumlara karşın THM oluşumunu engelleyecek şekilde klor miktarlarının belirlenebileceği ortaya konmuştur. Bu sonuçlarla birlikte THM'lerin oluşumuna katkıda bulunan klor dışındaki faktörlerin yaptıkları etkiler hakkında değerlendirme yapılmış, buna dayanarak dezenfeksiyon ortamının nasıl olması gerektiğiyle ilgili de bilgi verilmiştir.

SUMMARY

This graduate thesis study, includes the potential of being formed of THM's during the disinfection of drinking water and includes the research of alternative disinfectant items to prevent these components which are known as harmful to get formed. The mentioned components are dealt with in a total case and also in the case of 4 main substances. These components are C, BDCM, CDBM and B. Moreover, the study covers also the impact way of some causes of THM forming potential.

In the laboratory phase of the thesis study, humic acid is poured into pure water and samples of different concentrations are obtained. These samples are subjected to necessary processes in order to research the THM forming potential, the effect of halogens on THM forming, the effect of the used disinfectants on TOC removal product, and to research alternative disinfectants for chlorine.

The samples that are formed of this aim are assumed to be subject as unrefined water to the real refining foundations. Addition of the disinfectants onto the samples that are used and the reactions represent the disinfection process.

After the evaluation of the results, the fact that the organic components that can be found in unrefined water could yield disinfection by-products is proved again, and the forming potential of these by-products, especially THMs, are determined and in order to prevent these to get formed it is shown that the usage of ozone would result in better outcomes.

Further, it is emphasized that other disinfectants other than chlorine have approximately the same effect on TOC removal product, thus, the most important quality of a disinfectant to be selected should be that "the disinfectant to be selected not to form disinfection by-products".

With the results of this study; it is shown that, within the opportunities, firstly it is possible to substitute the disinfectant with others and later for the cases when chlorine is the only option; it is possible to determine the amount of chlorine to be

used in order to prevent THM forming. Using these results, an evaluation has been made about the effects of the factors other than chlorine, and according to this, the information about how the disinfection medium should be is given within the study.